

**METAN KURU REFORM REAKSİYONUNUN KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Selen ÖZKOÇER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2009
ANKARA**

Selen ÖZKOÇER tarafından hazırlanan METAN KURU REFORM REAKSİYONUNUN KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Sena YAŞYERLİ

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doç. Dr. Nail YAŞYERLİ

Ortak Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Prof.Dr. Timur DOĞU

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniv.

Doç.Dr. Sena YAŞYERLİ

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Üniv.

Doç.Dr. Nail YAŞYERLİ

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Üniv.

Prof.Dr. Gülşen DOĞU

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Üniv.

Doç.Dr. Nuray OKTAR

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Üniv.

Tarih: 02/07/2009

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

Prof. Dr. Nail ÜNSAL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Selen ÖZKOÇER

**METAN KURU REFORM REAKSİYONUNUN KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Selen ÖZKOÇER

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2009**

ÖZET

Metanın kuru reform reaksiyonu, küresel ısınmaya neden olan sera gazlarının değerli hammaddelere ve alternatif yakıtlara dönüştürülmesinde önem taşımaktadır. Bu çalışmada, metanın karbondioksit reformu ile hidrojen üretiminde kullanım potansiyeli olabilecek aktif, uzun ömürlü, H₂ seçiciliği ve verimi yüksek katalizörlerin geliştirilmesi ve reaksiyon şartlarının araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, MCM-41 destekli Ni katalizörler sentezlenmiş ve katalitik özelliklerin iyileştirilebilmesi amacıyla yapıya soy metal (Ru) ve yükseltgeyici (Mg) ilavesi yapılmıştır. Yüksek yüzey alanına ve ısıl kararlılığa sahip MCM-41 malzemesi, katalizör destek maddesi olarak kullanılmıştır. Ni-MCM-41 katalizörler, Ni/Si molar oranı 0,2 olacak şekilde hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmıştır. Katalitik aktiviteyi yükseltebilmek amacıyla katalizör yapısına emdirme yöntemi ile ağırlıkça %0,5, %1,0 ve %3,0 rutenyum (sırasıyla Ru/Si molar oranları 0,004, 0,011 ve 0,036) ilave edilmiştir. Katalizörlerin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için XRD, BET yüzey alanı, N₂ adsorpsiyon, EDS ve TGA analizleri yapılmıştır. Ni-MCM-41 malzemesi üzerine rutenyum eklenmesinin katalizör gözenek hacmini ve yüzey alanını azalttığı belirlenmiştir. Geliştirilen katalizörlerin katalitik test çalışmaları dolgu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Aynı şartlarda yürütülen aktivite testlerinin sonrasında en iyi aktivite gösteren ağırlıkça %1,0 rutenyum içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 (Ru/Si: 0,011) katalizörü ile farklı

reaksiyon sıcaklıklarında (500-600°C) ve besleme gazı bileşimlerinde (CH₄/CO₂: 0,5-2) reaksiyon çalışmaları yürütülmüştür. Çalışmanın son aşamasında 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörüne emdirme yöntemi ile ağırlıkça %1,0 ve %5,0 oranlarında magnezyum yükseltgeyici olarak ilave edilmiş ve hazırlanan Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörleri ile katalitik testler gerçekleştirilmiştir. 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörünün yapısına Mg yükleyerek H₂ seçiciliğinin önemli ölçüde geliştirilebileceği görülmüştür.

Bilim Kodu : 912.1.080
Anahtar Sözcükler : Metanın kuru reform reaksiyonu, Ni, Ni-Ru, Ni-Ru-Mg katalizörler, MCM-41
Sayfa Numarası : 153
Tez Yöneticisi : Doç.Dr. Sena YAŞYERLİ
Doç.Dr. Nail YAŞYERLİ

INVESTIGATION OF METHANE DRY REFORMING REACTION KINETICS

(M. Sc. Thesis)

Selen ÖZKOÇER

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

July 2009

ABSTRACT

Methane dry reforming process is being considered as a promising reaction system for conversion of greenhouse gases to valuable raw materials and alternative fuels. In this work, development of catalysts for long term use with high activity and H₂ selectivity was aimed. To this end, Ni-MCM-41 catalysts were synthesized by hydrothermal method, and noble metal (Ru) and promoter (Mg) were added to Ni-MCM-41 catalysts to improve catalytic activity. MCM-41 with high surface area and thermal stability was used as a support for the catalysts. Ni-MCM-41 (Ni/Si:0,2 molar) catalysts were prepared by hydrothermal synthesis method. In order to increase the catalytic activity, Ru@Ni-MCM-41 catalysts were prepared by impregnation Ru into Ni-MCM-41 materials with the different Ru/Si molar ratios (Ru/Si molar ratios: 0,004, 0,011 ve 0,036). XRD, BET surface area, N₂ adsorption, EDS and TGA analyses were performed to determine structural and physical properties of the prepared catalysts. It was observed that pore volume and surface area of the catalyst had decreased by increasing Ru/Si ratios in Ni-MCM-41 catalyst. Reaction tests using different ruthenium containing Ni-MCM-41 catalysts were performed in a packed bed reactor system with online GC analysis. After performing at the same catalytic reaction conditions, 1,0Ru@Ni-MCM-41 catalyst showed highest activity in the prepared catalysts. Dry reforming reaction experiments using 1,0Ru@Ni-MCM-41 (Ru/Si: 0,011) were repeated in a temperature interval of

500-600°C and feed ratio of CH₄/CO₂: 0,5-2. In the last part of the study, magnesium containing 1,0Ru@Ni-MCM-41 catalysts were prepared by the impregnation. Catalytic reaction tests were repeated using magnesium containing 1,0Ru@Ni-MCM-41 catalysts (1 and 5 % (w/w)). Significant enhancement in H₂ selectivity was observed when the 1,0Ru@Ni-MCM-41 catalysts were modified by addition of magnesium as a promoter into catalyst structure.

Science Code : 912.1.080

Key Words : Methane Dry Reforming, Ni, Ni-Ru and Ni-Ru-Mg catalysts, MCM-41

Page Number: 153

**Adviser : Assoc. Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Assoc. Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ**

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesinde ve sonlandırılmasında benden hiçbir zaman desteğini ve tecrübesini esirgemeyen değerli danışman hocalarım Sayın Doç.Dr.Sena YAŞYERLİ'ye ve Sayın Doç.Dr.Nail YAŞYERLİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında bilgisiyle bana ışık tutan, değerli fikirleri ile bana yol gösteren Sayın Prof.Dr. Gülşen DOĞU ve Sayın Prof.Dr. Timur DOĞU hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her konuda yanımda olan, fikirlerime saygı duyan, büyük emek ve özveriyle beni yetiştiren annem Selma ÖZKOÇER'e ve babam Hüseyin ÖZKOÇER'e, beni yalnız bırakmamak adına yaz tatilini bile benimle birlikte okulda geçiren, geç biten laboratuvar çalışmaları sonrasında beni almaya gelen canım kardeşim Özkan ÖZKOÇER'e, ayrıca tez çalışmalarımı rahatlıkla sürdürebilmem için birlikte yapmamız gereken tüm işlerin sorumluluğunu üstüne alan ve bunun için bana hiç sitem etmeyen nişanlım Mehmet FİLİZGÖK'e ve ikinci annem ve babam olarak kabul ettiğim Fatma FİLİZGÖK ve Necmi FİLİZGÖK'e teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Hiçbir zaman yardımını benden esirgemeyen, tüm soru ve sıkıntılara sabırla çözüm bulan Hüseyin ARBAĞ ve Özge AKTAŞ arkadaşlarıma, rapor hazırlarken odasını işgal etmemize anlayış gösteren D.Dolunay ESLEK KOYUNCU arkadaşşıma ve kinetik laboratuvarında bana gösterdikleri sabır ve anlayış için Esra SARIER, Nalan ÖZBAY ve Levent DEĞİRMENCİ arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışmaya yaptıkları maddi destekten dolayı TÜBİTAK (Proje No: 107M066) ve Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne, Kimya Mühendisliği Kimya Laboratuvarı çalışanlarına ve tüm asistan arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1. Hidrojen Üretimi	4
2.2. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu ile İlgili Çalışmalar	7
2.3. MCM-41 ile İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar	20
3. DENEYSEL YÖNTEM	31
3.1. Sentez Çalışmaları	31
3.1.1. Ni-MCM-41 katalizörlerinin hazırlanması	31
3.1.2. Ru içerikli Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin hazırlanması	34
3.1.3. Mg içerikli Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin hazırlanması	36
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	39
3.2.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD)	39
3.2.2. BET (Brunauer, Emmett, Teller) yüzey alanı	41
3.2.3. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)	41

	Sayfa
3.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	42
3.2.5. Termogravimetrik (TGA) analiz	42
3.3. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu Deneyleri	44
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	47
4.1. Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları	47
4.1.1. Saf MCM-41	47
4.1.2. Nikel esaslı Ni-MCM-41 katalizörleri	49
4.1.3. Rutenyum içerikli Ru@Ni-MCM-41 katalizörleri	55
4.1.4. Magnezyum içerikli Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörleri	64
4.2. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu Katalitik Test Sonuçları	70
4.2.1. Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin aktivite sonuçları	76
4.2.1.1. Reaksiyon sonrasında Ru@Ni-MCM-41 katalizörleri	81
4.2.2. Farklı besleme bileşimlerinde ağırlıkça %1,0 Ru içeren Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin aktivite sonuçları	87
4.2.3. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında ağırlıkça %1,0 Ru içeren Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin aktivite sonuçları	99
4.2.4. Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin aktivite sonuçları	105
5. SONUÇLAR	112
KAYNAKLAR	114
EKLER	118
EK-1 BET (Brunauer, Emmett, Teller) yüzey alanı	119
EK-2 Ürün ve reaktant gazlarının gaz kromatografi cihazıyla kalibrasyonu	121
EK-3 Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri	124
EK-4 Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD analizleri ve d-değeri sonuçları	126
EK-5 İndirgenmiş Ni-MCM-41-i katalizörlerinin EDS analizi grafikleri	128
EK-6 İndirgenmiş Ni-MCM-41-i katalizörlerinin XRD analizleri ve d-değeri sonuçları	129

	Sayfa
EK-7 Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri	130
EK-8 EDS analiz sonuçlarının SiO ₂ yapısı esas alınarak hesaplanması	134
EK-9 Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD analizleri ve d-değeri sonuçları	135
EK-10 İndirgenmiş Ni-MCM-41(0,2)-İ numunesinin SEM fotoğrafları	137
EK-11 Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri	138
EK-12 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörünün XRD analizi ve d-değeri sonuçları	140
EK-13 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41 numunesinin SEM fotoğrafları	141
EK-14 Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen reaktant dönüşümleri (CH ₄ ve CO ₂) ve ürün (CO ve H ₂) seçicilikleri ve verimleri için örnek hesaplama	142
EK-15 Metanın kuru reform reaksiyonu için denge dönüşümlerinin hesaplanması	147
EK-16 Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analizleri ve d- değeri sonuçları	150
EK-17 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 numunesinin reaksiyon sonrası SEM fotoğrafları	152
ÖZGEÇMİŞ	153

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Hazırlanan katalizörler ve karakterizasyon çalışmaları	43
Çizelge 4.1. Saf MCM-41 malzemesinin XRD analizi ve d-değerleri sonuçları	48
Çizelge 4.2. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS ve BET yüzey alanı analiz sonuçları	49
Çizelge 4.3. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 numunesi için XRD analizi ve d-değeri sonuçları	51
Çizelge 4.4. İndirgenmiş Ni-MCM-41-i katalizörlerinin EDS ve BET yüzey alanı analiz sonuçları	52
Çizelge 4.5. İndirgenmiş Ni-MCM-41-i numunesinin XRD analizi ve d değeri sonuçları	53
Çizelge 4.6. İndirgenmiş Ni-MCM-41-T1-i malzemesinin N ₂ adsorpsiyon analiz sonuçları	55
Çizelge 4.7. Ni-MCM-41-T1-i ve Ru@Ni-MCM-41 numunelerinin EDS ve BET yüzey alanı analiz sonuçları	56
Çizelge 4.8. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 numunesinin (Ru/Si: 0,011) XRD analizi ve d değeri sonuçları	59
Çizelge 4.9. Ni-MCM-41-T1-i ve Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	62
Çizelge 4.10. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 ve Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 numunelerinin EDS ve BET yüzey alanı analiz sonuçları	65
Çizelge 4.11. 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 numunesinin XRD analizi ve d değeri sonuçları	66
Çizelge 4.12. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 ve Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 numunelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	69
Çizelge 4.13. Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler ve reaksiyon koşulları (Toplam besleme akış hızı= 60 ml/dak)	75

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.14. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 numunesinin reaksiyon sonrası XRD analizi ve d-değeri sonuçları (Reaksiyon; T: 600°C, CO ₂ /CH ₄ /Ar: 1/1/1 ve t: 4saat)	84
Çizelge 4.15. Ni-MCM-41-T1-i, 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 ve Ru@Ni-MCM-41-T1-R katalizörlerinin TGA analiz sonuçları	87

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. MCM-41'in oluşum mekanizması	23
Şekil 2.2. Kalsine edilmiş MCM-41'in X-ışını kırınım deseni	24
Şekil 3.1. Ni-MCM-41'in hidrotermal sentez yöntemi ile üretiminin şematik gösterimi	34
Şekil 3.2. Ru@Ni-MCM-41 katalizörünün emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi	36
Şekil 3.3. Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörünün emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi	38
Şekil 3.4. MCM-41 gözenek yapısı	40
Şekil 3.5. Metanın kuru reform reaksiyonu deney sisteminin şematik gösterimi	46
Şekil 4.1. Saf MCM-41 malzemesinin X-ışını kırınım desenleri	48
Şekil 4.2. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri	50
Şekil 4.3. İndirgenmiş Ni-MCM-41-i katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri	53
Şekil 4.4. İndirgenmiş Ni-MCM-41-T1-i numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	54
Şekil 4.5. Ni-MCM-41-T1-i katalizörünün BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı	55
Şekil 4.6. Ni-MCM-41-T1-i ve ağırlıkça %0,5, %1,0 ve %3,0 rutenyum içeren Ru@Ni-MCM-41 numunelerinin XRD desenleri	58
Şekil 4.7. Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi a) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 c) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3, d) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1	60
Şekil 4.8. Ni-MCM-41-T1-i ve Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinin azot adsorpsiyon izotermi	61

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. Ni-MCM-41-T1-i ve Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımları	62
Şekil 4.10. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 ve Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinin XRD desenleri	66
Şekil 4.11. Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinin azot adsorpsiyon /desorpsiyon izotermi a) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2, b) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2	67
Şekil 4.12. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 ve Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinin azot adsorpsiyon izotermi	68
Şekil 4.13. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 ve Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımları	68
Şekil 4.14. Metanın kuru reform reaksiyonu termodinamik denge eğrisi	74
Şekil 4.15. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümünün zaman ile değişimi (T= 600°C, CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1) a) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, c) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1	76
Şekil 4.16. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümünün zaman ile değişimi (T= 600°C, CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1) a) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, c) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1	77
Şekil 4.17. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen H ₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (T= 600°C, CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1) a) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, c) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1	78
Şekil 4.18. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (T= 600°C, CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1) a) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, c) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1	78

Şekil	Sayfa
Şekil 4.19. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H ₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (T= 600°C, CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1) a) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, c) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1	79
Şekil 4.20. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (T= 600°C, CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1) a) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, c) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1	79
Şekil 4.21. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için H ₂ veriminin zaman ile değişimi (T= 600°C, CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1) a) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, c) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1, d) Ni-MCM-41(0,2)-İ	80
Şekil 4.22. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için CO veriminin zaman ile değişimi (T= 600°C, CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1) a) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, c) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1, d) Ni-MCM-41(0,2)-İ	81
Şekil 4.23. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinin XRD desenleri (a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XRD desenleri (b) Farklı miktarlarda rutenyum içeren Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD desenleri (Reaksiyon; T:600°C, CH ₄ /CO ₂ /Ar:1/1/1, t: 4 saat)	83
Şekil 4.24. Ni-MCM-41-T1-i, 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 ve Ru@Ni-MCM-41-T1-R katalizörlerinin TGA analiz sonuçları	86
Şekil 4.25. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümünün zaman ile değişimi (600°C, v _{CH₄} : 20ml/dak, v _{CO₂} : 10-40ml/dak)	89
Şekil 4.26. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümünün zaman ile değişimi (600°C, v _{CH₄} : 20ml/dak, v _{CO₂} : 10-40ml/dak)	89

Şekil	Sayfa
Şekil 4.27. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen H ₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (600°C, v_{CH_4} : 20ml/dak, v_{CO_2} : 10-40ml/dak)	90
Şekil 4.28. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (600°C, v_{CH_4} : 20ml/dak, v_{CO_2} : 10-40ml/dak)	91
Şekil 4.29. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H ₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (600°C, v_{CH_4} : 20ml/dak, v_{CO_2} : 10-40ml/dak)	91
Şekil 4.30. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (600°C, v_{CH_4} : 20ml/dak, v_{CO_2} : 10-40ml/dak)	92
Şekil 4.31. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için H ₂ veriminin zaman ile değişimi (600°C, v_{CH_4} : 20ml/dak, v_{CO_2} : 10-40ml/dak)	93
Şekil 4.32. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için CO veriminin zaman ile değişimi (600°C, v_{CH_4} : 20ml/dak, v_{CO_2} : 10-40ml/dak)	93
Şekil 4.33. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümünün zaman ile değişimi (600°C, v_{CO_2} : 20ml/dak, v_{CH_4} : 10-40ml/dak)	94
Şekil 4.34. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümünün zaman ile değişimi (600°C, v_{CO_2} : 20ml/dak, v_{CH_4} : 10-40ml/dak)	95
Şekil 4.35. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen H ₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (600°C, v_{CO_2} : 20ml/dak, v_{CH_4} : 10-40ml/dak)	96

Şekil	Sayfa
Şekil 4.36. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (600°C, v_{CO_2} : 20ml/dak, v_{CH_4} : 10-40ml/dak)	96
Şekil 4.37. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H ₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (600°C, v_{CO_2} : 20ml/dak, v_{CH_4} : 10-40ml/dak)	97
Şekil 4.38. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (600°C, v_{CO_2} : 20ml/dak, v_{CH_4} : 10-40ml/dak)	97
Şekil 4.39. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için H ₂ veriminin zaman ile değişimi (600°C, v_{CO_2} : 20ml/dak, v_{CH_4} : 10-40ml/dak)	98
Şekil 4.40. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için CO veriminin zaman ile değişimi (600°C, v_{CO_2} : 20ml/dak, v_{CH_4} : 10-40ml/dak)	99
Şekil 4.41. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümünün zaman ile değişimi (CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1)	100
Şekil 4.42. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümünün zaman ile değişimi (CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1)	101
Şekil 4.43. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen H ₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1)	102
Şekil 4.44. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1)	102

Şekil	Sayfa
Şekil 4.45. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H ₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1)	103
Şekil 4.46. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1)	103
Şekil 4.47. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için H ₂ veriminin zaman ile değişimi (CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1)	104
Şekil 4.48. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için CO veriminin zaman ile değişimi (CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1)	105
Şekil 4.49. Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümünün zaman ile değişimi a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2, c) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 (T= 600°C, CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1)	106
Şekil 4.50. Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümünün zaman ile değişimi a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2, c) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 (T= 600°C, CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1)	106
Şekil 4.51. Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen H ₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (T= 600°C, CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1) a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2, c) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2	107
Şekil 4.52. Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (T= 600°C, CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1) a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2, c) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2	108

Şekil	Sayfa
Şekil 4.53. Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H ₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (T= 600°C, CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1) a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2, c) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2	108
Şekil 4.54. Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (T= 600°C, CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1) a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2, c) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2	109
Şekil 4.55. Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için H ₂ veriminin zaman ile değişimi a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2, c) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 (T= 600°C, CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1)	110
Şekil 4.56. Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için CO veriminin zaman ile değişimi a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2, c) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 (T= 600°C, CO ₂ /CH ₄ /Ar:1/1/1)	110

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Düzenli hekzagonal yapıda 4 nm gözenek çapına sahip MCM-41'in TEM görüntüsü	25
Resim 4.1. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 numunesinin SEM fotoğrafı (A) 3 000 büyütme (B) 5 000 büyütme (C) 10 000 büyütme	63
Resim 4.2. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 ve 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 numunelerinin SEM fotoğrafları (5000 büyütme) (A) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3, B) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2	70
Resim 4.3. 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları (5 000 büyütme) (A) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 (reaksiyon öncesi) (B) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1-R (reaksiyon sonrası)	85

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
$S_{H_2} (CH_4)$	Metan dönüşümüne göre hidrojen seçiciliği
$S_{H_2} (CO_2)$	Karbondioksit dönüşümüne göre hidrojen seçiciliği
$S_{CO} (CH_4)$	Metan dönüşümüne göre karbon monoksit seçiciliği
$S_{CO} (CO_2)$	Karbondioksit dönüşümüne göre karbon monoksit seçiciliği
X_{CH_4}	Metan dönüşümü
X_{CO_2}	Karbondioksit dönüşümü
V_{H_2}	Hidrojen verimi
V_{CO}	Karbon monoksit verimi
v	Besleme akış hızı, ml/dak
λ	XRD analizlerindeki X-ışını dalga boyu, Å ⁰
θ	XRD analizlerindeki kırınım açısı

Kısaltmalar	Açıklama
BET	"Brunauer-Emmett-Teller"
BJH	"Barret-Joiner-Halenda"
CTMABr	Setiltrimetil amonyum bromür
EDS	Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
IUPAC	"International Union of Pure and Applied Chemistry"
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Birçok kimyasal bileşiğin sentezi için önemli bir hammadde olan hidrojen, sanayide, evlerde ve taşıtlarda yakıt olarak kullanılabildiği ve atık olarak da sadece su ürettiği için diğer enerji kaynaklarına göre avantajlıdır. Günümüzde hidrojen, petrolün rafine edilmesinde, amonyak ve metanol üretiminde, metalürji ve gıda sektörleri ile uzay mekiği roketlerinin yakıtı olarak kullanılabilmektedir [1]. Ancak, hidrojen dünyada saf halde kullanıma hazır olarak bulunmamaktadır. Bu durum, hidrojenin bileşik halinde bulunduğu maddelerden üretilmesini gerektirmektedir. Hidrojen çok farklı tekniklerle üretilebilir ancak ticari olarak üretiminde en çok kullanılan hammadde doğalgazdır. Doğalgazın içerisinde bulunan metanın, karbondioksit ile aktivasyonu sonucu hidrojen elde edilebilir. Metanın kuru reform reaksiyonu olarak bilenen bu reaksiyonda CH_4 ve CO_2 tepkimeye girerek H_2 ve CO oluşturur. Böylece sera gazı etkisi yapan gazların (CH_4 ve CO_2) emisyonu azaltılmış olurken kullanılabilir kimyasal ürün olan sentez gazı da (H_2 ve CO) üretilebilmektedir. Bu reaksiyonun endüstriyel alanda ilgi çekmesinin sebebi, metanın CO_2 reformuyla elde edilen sentez gazının düşük H_2/CO oranında ($\text{H}_2/\text{CO} \sim 1$) olması ve bu oranın Fischer-Tropsch sentezi ile sıvı hidrokarbonların üretilmesi için tercih edilmesidir. Reaksiyon sonucunda oluşan hidrojen enerji deposu olarak kullanılabilmektedir [2].

Katalitik bir reaksiyon olan metanın kuru reform reaksiyonunda en önemli problem istenmeyen yan reaksiyonların oluşabilmesidir. Bu reaksiyonlardan olan CH_4 parçalanması ($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) ve "Boudouard" ($\text{CO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) reaksiyonları sonucunda oluşan elementel karbonun birikimi nedeniyle katalizörün aktivitesi azalmaktadır [3]. Ayrıca metanın kuru reform reaksiyonunun gerçekleşmesi için gereken sıcaklıklarda metal sinterleşebilir. Bunun sonucunda artan metal parçacık boyutları katalizör üzerinde biriken karbon miktarını artırabilir [4]. Bu nedenle metanın kuru reform reaksiyonu için karbon oluşumunu önleyen, uzun ömürlü ve düşük maliyetli katalizörler geliştirilmesi amaçlanır. Literatürde metan kuru reformu reaksiyonu için yoğunlukla VIII B metalleri (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd ve Pt) ile çalışmalar yürütülmektedir. Yapılan çalışmalarda VIII B metalleri arasında özellikle Rodyum (Rh) ve Rutenyum (Ru) içeren katalizörlerin metanın

kuru reform reaksiyonunda yüksek aktivite gösterdiği belirtilmektedir. Soy metallerin doğada az bulunmaları ve maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle metanın kuru reform reaksiyonu çalışmalarının çoğu diğer bir VIII B metali olan nikel esaslı katalizörlerin geliştirilmesi yönünde yoğunlaşmaktadır. Nikel, kuru reform reaksiyonu için yüksek aktiviteye sahip bir metal olmasına rağmen yüksek sıcaklıkta sinterleşen ve kok oluşumuna karşı dirençsiz bir yapıdadır [5]. Literatürde yapılan çalışmalarda nikelin katalizör özelliklerini iyileştirmek amacıyla farklı destek malzemeleri (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) ve yükseltgeyiciler (CeO_2 , MgO , La_2O_3) kullanılmıştır [3-5].

Yüksek yüzey alanına sahip gözenekli malzemeler adsorbent, katalizör ve/veya katalizörün destek maddesi olarak kullanılmaktadırlar. 1992 yılında "Mobil Araştırma ve Geliştirme Grubu" tarafından M41S adı verilen bir grup mezogözenekli malzeme keşfedilmiştir. M41S ailesi, tek boyutlu hegzogonal gözenek yapısına sahip MCM-41, üç-boyutlu kübik gözenek yapısına sahip MCM-48 ve kararlı olmayan ince tabakalı yapıya sahip MCM-50 malzemelerden oluşmaktadır. MCM-41 diğerlerine göre daha kolay sentezlenebilen, yüksek yüzey alanı ve düzgün gözenek boyutu dağılımına sahip ve daha kararlı yapıda olan bir malzemedir. Ancak silisli gözenekli malzemelerin yeterli aktivite gösterebilmesi için yapılarına metal ilave edilerek modifiye edilmeleri gerekmektedir [6].

Bu çalışmada, metanın kuru reform reaksiyonu için aktif, uzun ömürlü, düşük maliyetli, H_2 seçiciliği ve verimi yüksek katalizörlerin geliştirilmesi ve reaksiyon şartlarının araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla MCM-41 malzemesi destekli nikel, rutenyum ve magnezyum içeren katalizörler hazırlanmıştır. Çalışmada nikel içerikli MCM-41 katalizörü (Ni-MCM-41 ; $\text{Ni}_{\text{mol}}/\text{Si}_{\text{mol}}$ oranı:0,2) hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. Katalitik aktiviteyi yükseltebilmek amacıyla katalizör yapısına emdirmeye yöntemi ile farklı oranlarda (Ru/Si molar oranları 0,004, 0,011 ve 0,036) rutenyum ilave edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları XRD, BET yüzey alanı, N_2 adsorpsiyon, EDS ve TGA analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörler ile metanın kuru reform reaksiyon çalışmaları dolgu kolon reaktör sisteminde yürütülmüştür. Aynı şartlarda

gerçekleştirilen katalitik testlerin sonrasında en iyi aktivite gösteren 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörü (Ru/Si: 0,011) ile farklı reaksiyon sıcaklıkları (500-600°C) ve besleme gazı bileşimlerinde (CO₂/CH₄: 0,5-2) reaksiyon çalışmaları yürütülmüştür. Çalışmanın son aşamasında 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörüne yükseltgeyici olarak emdirme yöntemi ile magnezyum ilave edilerek katalizörler hazırlanmış ve katalitik testler gerçekleştirilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatür araştırması üç genel başlık halinde verilmiştir. Birinci bölümde, hidrojen üretimi ve hidrojen üretimi için kullanılan yöntemler, ikinci bölümde; metanın kuru reform reaksiyonu ile ilgili çalışmalar ve bu çalışmalarda kullanılan katalizörler, üçüncü bölümde ise, bu çalışmada katalizöre destek maddesi olarak kullanılan MCM-41 malzemesinin sentez ve karakterizasyon çalışmaları özetlenmektedir.

2.1. Hidrojen Üretimi

Hidrojen; 1500'lü yıllarda keşfedilmiş, 1700'lü yıllarda yanma özelliğinin farkına varılmış, evrendeki en basit ve bileşikleri halinde en bol bulunan elementtir. Renksiz, kokusuz, havadan yaklaşık 14 defa daha hafif ve zehirsiz bir gazdır [1]. Evrenin temel enerji kaynağı olan hidrojen, aynı zamanda güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeyle vermiş olduğu ısının da kaynağıdır.

Birçok kimyasal bileşiğin sentezi için önemli bir hammadde olan hidrojen, sanayide, evlerde ve taşıtlarda yakıt olarak kullanılabilir. Enerji kaynağı olarak kullanıldığında atık olarak da su ürettiği için diğer enerji kaynakları karşısında avantajlı bir hale gelmiştir. Son yıllarda yoğunlaşan çalışmalar ile piyasaya sürülen çok sayıdaki hidrojen esaslı ürünlerin ticari kullanımı giderek artmakta ve hidrojen ve hidrojen esaslı ürünlerin pazarı hızla gelişmektedir [1].

Hidrojen ile ilgili yapılan araştırmaların büyük bir kısmı hidrojenin, ulaşımda, sanayide ve ısınma amaçlı yakıt olarak kullanılmasını sağlamaya yöneliktir. Hidrojenin taşıtlarda yakıt olarak kullanılması yönünde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir ve bunun önemli avantajlar sağlayacağı literatürde yapılan çalışmalarda belirtilmektedir [1]. Çünkü hidrojenin ısı değeri diğer yakıtlardan fazladır ve hidrojen bir elektrik santralinde, içten yanmalı motorda veya bir yakıt hücresinde kullanıldığında yan ürün olarak suyu vermektedir [7].

Bilinen tüm yakıtlar içerisinde, birim kütle başına evrendeki en bol bulunan element olmasına karşın, hidrojen dünyada saf halde bulunmamaktadır. Hidrojen, suda, fosil yakıtlarda ve hidrokarbon bileşiklerde, oksijen, karbon veya diğer elementlerle bileşik halde bulunmaktadır [7]. Bu durum hidrojenin üretilmesini gerektirmektedir. Hidrojen üretim yöntemleri kullanılacak hammaddeye ve hidrojenin kullanım amacına göre değişmektedir. Hidrojen üretimi için kullanılan yöntemler aşağıda özetlenmiştir.

Doğalgazın buhar reformu

Hidrojen zengin gazlar üretmek için en çok kullanılan yöntem buhar reformudur. Genellikle nikel esaslı katalizörler üzerinde doğalgazın buhar ile tepkimeye girmesi sonucunda gerçekleşen buhar reform reaksiyonu aşağıda verilmektedir [8].



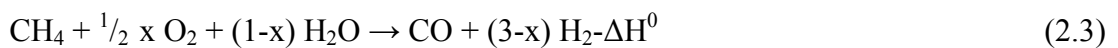
Kısmi oksidasyon

Naftadan daha ağır olan hidrokarbonlardan hidrojen üretmek amacıyla ve yakıt pilinin kullanıldığı motorlu taşıtlar gibi küçük çaplı dönüşüm gerektiren durumlar için kısmi oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır. Kısmi oksidasyon reaksiyonu aşağıda verilmektedir [8-9].



Ototermal reform

Kısmi oksidasyon tepkimesinin buhar reformu ile birleştirildiği bir yöntem olup genel reaksiyon (Eş. 2.3) ekzotermiktir [7].



Son yıllarda kısmi oksidasyon tepkimesinin metanın kuru reformu reaksiyonu ile birleştirildiği ototermal prosesler ile ilgili çalışmalar da yapılmaktadır [10].

Gazlaştırma ve piroliz

Kömürün gazlaştırma işleminde (Koppers-Totzek işlemi) toz halindeki kömür, atmosferik basınçta, oksijen ve buhar kullanılarak, kısmi oksidasyona tabi tutulur. Elde edilen gaz, çeşitli oranlarda CO, CH₄, H₂, CO₂, su buharı ve N₂ içerir [8, 11].

Elektroliz

Suyun doğru akım kullanılarak hidrojen ve oksijenlerine ayrılması işlemine elektroliz denmektedir. Elektriksel potansiyel uygulandığında, uygun bir elektrolit (KOH veya NaOH maddelerinin sulu çözeltisi) ile doldurulan elektroliz hücresinin elektrotlarında gerçekleşen reaksiyonlar ile H₂ üretilir [8]:

Direk termal veya katalitik su ayrıştırma

Direk termal su ayrıştırma prosesinde 3000K üzerindeki bir sıcaklıkta su ayrıştırılabilmektedir. Reaksiyon sıcaklığının 800°C'nin altına düşürülmesi amacıyla devirli kimyasal prosesler ve katalizör kullanılmaktadır [9].

Termokimyasal çevrimler

Termoliz için gerekenden daha düşük sıcaklıklarda suyun kimyasal parçalanmasını gerçekleştirebilmek için termokimyasal çevrimlerden (sülfürik asit iyodin çevrimi, hibrid sülfürik asit çevrimi vb.) yararlanılabilmektedir.

Biyolojik hidrojen üretimi

Hidrojenin biyolojik yolla elde edilebilmesi için mikroorganizmalardan veya fotosentez yapan bakterilerden yararlanılmaktadır. Tatlı veya tuzlu sularda yetişen

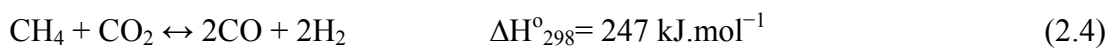
yeşil algler ve mavi yeşil algler ışık enerjisini kullanarak suyu parçalarlar ve hidrojeni açığa çıkarırlar. Fotosentez yapan bakteriler ise azotsuz ve oksijensiz ortamda büyütüldüklerinde, ışık enerjisini kullanıp ortamdaki organik bileşikleri parçalayarak hidrojen üretebilmektedir [12].

Fotoliz

Sudan hidrojen üretmek için enerji kaynağı olarak yalnız güneş ışığının kullanıldığı fotoliz prosesleri; fotobiyolojik işlemler, fotokimyasal bileşimler veya fotoelektrokimyasal hücreler sayesinde gerçekleştirilebilir [8].

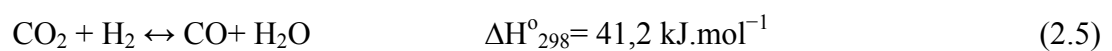
2.2. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu ile İlgili Çalışmalar

Metanın kuru reform reaksiyonu, sera etkisine yol açan gazların ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) emisyonlarını azalttığı için önemli bir proses olmakla birlikte bu iki düşük maliyetli hammaddenin değerli ürünlere dönüştürülmesi açısından da önemlidir. Bu reaksiyonun endüstriyel alanda ilgi çekmesinin sebebi, metanın CO_2 reformuyla elde edilen sentez gazının düşük H_2/CO oranında ($\text{H}_2/\text{CO} \sim 1$) olması ve bu oranın Fischer-Tropsch sentezi için tercih edilmesidir. Bu reaksiyonun bir başka önemi ise reaksiyon sonucunda oluşan hidrojenin enerji deposu olarak da kullanılabilmesidir [2]. Endotermik bir tepkime olan metanın kuru reform reaksiyonu Eş. 2.4'de görüldüğü üzere gerçekleşir.

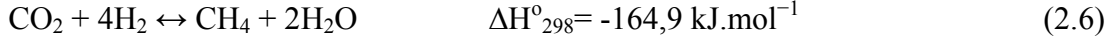


Metanın kuru reform reaksiyonu sonucunda oluşan hidrojen ile bazı yan reaksiyonlar gerçekleşebilir [13]. Bu yan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

Ters su gazı reaksiyonu:

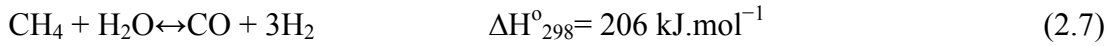


Metanlaşma:



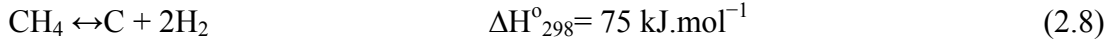
Ters su gazı ve metanlaşma reaksiyonları sonucunda oluşan su ise metanın buhar reformu reaksiyonunun gerçekleşmesine sebep olur [13].

Buhar reformu:

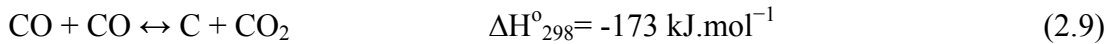


Katalitik bir reaksiyon olan metanın kuru reformu reaksiyonunda en önemli problem CH_4 parçalanması (Eş. 2.8) ve "Boudouard" reaksiyonları (Eş. 2.9) sonucunda oluşan elementel karbonun birikimi nedeniyle katalizörün aktivitesinin azalmasıdır [3].

CH_4 parçalanması:



Boudouard reaksiyonu:



CH_4 parçalanması reaksiyonu yüksek sıcaklık ve düşük basınçta gerçekleşirken, "Boudouard" reaksiyonu düşük sıcaklık ve yüksek basınçta gerçekleşir [14]. Literatürde bu reaksiyonlar sonucunda katalizör yüzeyinde aktif ve grafit karbonun meydana gelebileceği belirtilmektedir [15]. Oluşan karbon katalizörün yüzeyini kaplayıp aktifliğinin düşmesine, katalizörün bozulmasına ve reaktörün tıkanmasına sebep olur. Ayrıca metanın kuru reform reaksiyonunun gerçekleşmesi için gereken sıcaklıklarda katalizörün aktivitesinin kaybına sebep olabilecek metal sinterleşmesi de gerçekleşebilir [16]. Yapılan çalışmalar metanın kuru reform reaksiyonu için

karbon oluşumunu önleyebilen, uzun ömürlü ve düşük maliyetli katalizörler geliştirilmesi yönünde yoğunlaşmaktadır.

Literatürde metanın kuru reformu reaksiyonu çalışmaları çoğunlukla 800-1500K sıcaklık aralığında, atmosferik basınçta, destekli metal katalizörler kullanılarak ve sabit veya akışkan yataklı reaktörler ile yürütülmüştür [14]. Katalizör aktif metali olarak çoğunlukla VIII B (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd ve Pt) metalleri kullanılmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda, VIII B metalleri arasında özellikle Rodyum (Rh) ve Rutenyum (Ru) içeren katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonunda yüksek aktiviteye sahip ve kok oluşumuna karşı dirençli oldukları belirtilmektedir. Ancak soy metallerin doğada az bulunmaları ve maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle metanın kuru reform reaksiyonu çalışmalarının çoğu nikel ve kobalt katalizörlerin geliştirilmesi yönünde yoğunlaşmaktadır. Ancak kobalt katalizörlerle yapılan çalışmalar Ni katalizörler ile yapılan çalışmalardan daha kısıtlıdır. Kobalt katalizörler Fischer-Tropsch sentezi için oldukça aktif katalizörlerdir. Bu nedenle metanın kuru reform reaksiyonu sonrasında elde edilecek ürünlerin doğrudan Fischer-Tropsch sentezinde kullanılması durumunda Co metalinin kullanılması uygundur [17].

Nikel, metanın kuru reform reaksiyonu için yüksek aktivite gösteren bir metal olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda sinterleşebilir ve kok oluşumuna karşı dirençsiz bir yapıya sahiptir [5]. Literatürde yapılan çalışmalarda kok oluşumunu önlenmek, katalitik performans ve kararlılığı artırmak için farklı destek malzemeleri (MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 gibi) ve yükseltgeyiciler (alkali metal ve alkali metal oksitleri) kullanılmıştır. Araştırmalar, güçlü bazikliğe sahip oksitlerin CO_2 kemisorpsiyonunu artırarak metan parçalanmasından kaynaklanan karbon birikimini önlediğini göstermiştir. Ancak incelenen çalışmalardan, bazı yükseltgeyicilerin (CaO gibi) karbon oluşumunu önlerken reaksiyon verimini önemli ölçüde düşürdüğü, bazılarının ise (CeO_2 , La_2O_3 , K_2O gibi) metan dönüşümünü düşürmeksizin katalizör kararlılığını ve etkinliğini artırdığı belirlenmiştir [3]. Literatürde metanın kuru reform reaksiyonu ile yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmektedir.

Rezaei ve ark. (2008), emdirme metoduyla sentezledikleri yüksek ısı kararlılığına sahip zirkonyum oksit destekli nikel katalizörleri metanın kuru reform reaksiyonunda test etmişlerdir. %5 Ni içerikli katalizörleri 80°C’de kurutmuş ve 700°C’de 2 saat kalsine etmişlerdir. Reaksiyondan önce katalizörler 650°C’de H₂ gazı ile (30ml/dak) indirgenmiş ve daha sonra sıcaklık 500°C’ye indirilerek katalizörün üzerinden argon gazı geçirilmiştir. Reaksiyon çalışmaları 500-700°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Sıralı emdirme metodu kullanılarak yükseltgeyici (CeO₂, La₂O₃ ve K₂O) içeren katalizörler hazırlanırken yapıya önce yükseltgeyici daha sonra Ni yüklenmiştir. Yapıya yüklenen yükseltgeyicinin Ni/ZrO₂ katalizörünün bazikliğini artırdığı ve bunun sonucunda CO₂ aktivasyonu artarak CH₄ dehidrasyonu sonucu yüzeyde oluşan CH_x (x=0-3) partiküllerinin eliminasyonunun hızlandığı belirtilmiştir. Yükseltgeyici yüklenmesi ile birlikte metan ve karbondioksit dönüşümünün geliştirildiği, kok oluşumuna karşı direnç sağlandığı ve nikel katalizörlerde aktivite ve kararlılığın geliştirildiği belirtilmektedir. Potasyum içeren katalizörlerde CO₂’nin daha fazla adsorplandığı belirlenmiş ancak sıcaklık programlı indirgeme (TPO) analizleri bu katalizörde daha çok karbon oluşumu olduğunu göstermiştir. Bu duruma düşük dağılımlı Ni metalinin yol açtığı belirtilmiştir [3].

Therdthianwong ve ark. (2008), farklı sentez yöntemleri kullanarak hazırladıkları ZrO₂ içerikli Ni/Al₂O₃ katalizörler ile metanın kuru reform reaksiyonu çalışmalarını yürütmüşlerdir. ZrO₂ yükseltgeyicisini Ni/Al₂O₃ katalizörüne emdirme ve birlikte emdirme yöntemleri ile yükleyip, katalizör hazırlama metodunun katalizör aktivitesi ve kok oluşumu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Kok birikimine bağlı katalizör deaktivasyonunun, sıralı emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde birlikte emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlere göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Birlikte emdirme yöntemi ile yapısına ZrO₂ yüklenen katalizörde, ZrO₂’in katalizör kararlılığını çok etkilemediği belirtilmiştir. Sıralı emdirme yöntemi ile yapısına %7 ZrO₂ katılan katalizörlerin ise metanın kuru reform reaksiyonunda yüksek kararlılıkta dönüşüm verdiği belirtilmektedir [18].

Araujo ve ark. (2008), LaNi_(1-x)Ru_xO₃ (x = 0, 0,1, 0,2 ve 1) katalizörlerini hazırlayarak metanın kuru reform reaksiyonunda test etmişlerdir. Reaksiyon 1 atm ve

750°C’de gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin düşük yüzey alanı ve farklı indirgenme davranışları gösterdiği belirtilmiştir. Tüm $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ katalizörleri üzerinde filament karbon oluştuğunu ancak karbon birikiminin katalizör aktivitesine zarar vermediğini gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmada, rutenyumun kok oluşumunu azaltarak katalizörün kararlılığını geliştirdiği belirtilmektedir. Nikel esaslı katalizörlerdeki kok oluşumunun büyük bir kısmının Ru varlığında azaldığını belirlemişlerdir. $\text{LaNi}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$ katalizörünün kok oluşumuna karşı en dirençli katalizör olduğu belirtilmiştir. Bu durum bu tip katalizörlerin yüksek oksijen taşıyıcı ve yüksek yapısal kararlılığa sahip özelliklerinin olması ile açıklanmıştır [19].

Corthals ve ark. (2008), metanın kuru reform reaksiyonunda kullanılmak üzere $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , ZrO_2 ve MgAl_2O_4 destekli Ni katalizörlerini ıslak emdirme metoduyla hazırlamışlardır. Kullanılan desteğe göre nikel katalizörlerin aktivite sıralaması $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgAl}_2\text{O}_4 > \text{ZrO}_2 > \text{CeO}_2$ olarak verilmiştir. MgAl_2O_4 ’in $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ’e göre çok az daha düşük aktiviteye sahip olduğu belirtilmektedir. MgAl_2O_4 ’in bazikliğinin asidik olan CO_2 ’in katalizör yüzeyine adsorblanmasını sağladığı belirtilmiştir. Böylece MgAl_2O_4 destekli Ni katalizörlerde, ters Boudouard reaksiyonu sonucu daha az karbon birikimi olduğu açıklanmıştır. Bu nedenle destek olarak MgAl_2O_4 malzemesini seçmişler ve katalizörün aktivitesi üzerine Ni aktif metalinin ve yükseltgeyicilerin (ZrO_2 ve CeO_2) etkilerini incelemişlerdir. Ni miktarındaki artışın, dönüşümü ve H_2/CO oranını artırırken Ni parçacık boyutunu da arttırdığı böylece daha fazla karbon birikimine sebep olduğu bulunmuştur. Belirli bir kompozisyon aralığı içinde CeO_2 ve ZrO_2 yükseltgeyicilerinin eşzamanlı olarak yapıya yüklenmesinin, kok oluşumunu azalttığı ve katalizör ömrünü uzattığı belirlenmiştir. Ni metali üzerindeki elektron yoğunluğunun artırılmasının CH_4 parçalanmasını ve buna bağlı karbon birikimini azalttığı belirtilmiştir. Ayrıca CeO_2 ’in geniş oksijen tutma kapasitesinin, oluşan hidrokarbon ile oksijenin reaksiyona girmesini sağladığı ve katalizör yüzeyindeki kok oluşumunu azalttığı belirlenmiştir. Ayrıca ZrO_2 ’in de katalizör üzerindeki CO_2 adsorblanmasını geliştirerek Boudouard reaksiyonu sonucu oluşan karbonun önüne geçtiği belirtilmektedir [4].

Jeong ve ark. (2005), Mg, Mn, K ve Ca yükseltgeyici içeren HY zeolit destekli katalizörler hazırlamış ve bu katalizörleri metanın karbondioksit reformu ile sentez gazı üretimi reaksiyonunda test etmişlerdir. Metanın kuru reform reaksiyonu atmosferik basınçta, sürekli akışlı sabit yataklı reaktörde, CH_4/CO_2 oranı 1 iken ve 700°C 'de gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, Ni-Mg/HY katalizörlerinin hem karbon oluşumuna karşı en iyi direnci gösterdiği hem de en kararlı katalitik performansa sahip olduğu bulunmuştur. Yapılan çalışma sonucunda katalitik performanstaki düşme sırası; Ni-Mg/HY < Ni-Mn/HY < Ni-Ca/HY < Ni/HY < Ni-K/HY olarak verilmiştir. Katalitik reaksiyon çalışmalarının yürütüldüğü 72 saat sonunda Ni-Mg/HY katalizörlerinin aktivitesinde önemli bir düşme olmadığı, metan dönüşümünün %85'den fazla olduğu belirtilmiştir. Yapılan çalışmada yükseltgeyici olarak Mg metalinin kullanılmasının, Ni parçacık boyutunu azalttığı, Ni dağılımını arttırdığı, katalitik performansı daha kararlı hale getirdiği ve karbon deaktivasyonunu ciddi bir biçimde önlediği belirtilmektedir. Çalışmanın ikinci aşamasında katalizör kararlılığını test etmek amacıyla %5 Mg yükseltgeyici içeren katalizör ile 720 saat süresince katalitik test çalışmaları yürütülmüştür. Yapılan test çalışmaları sonucunda CH_4 ve CO_2 dönüşümlerinin birbirlerine yaklaştığı belirlenmiştir. Reaktant dönüşümlerin birbirine yaklaşması, Mg metalinin ters su gazı reaksiyonunu önlediğinin bir göstergesi olarak yorumlanmıştır [20].

Aparicio ve ark. (1998), Ru içerikli katalizörler hazırlamış ve bu katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonunda katalitik test çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Katalizör destek maddesi olarak yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon (AC) kullanmışlardır. Ru/AC katalizörlerinin katalitik özelliklerini geliştirmek için farklı miktarlarda magnezyum oksidi emdirme yöntemi ile yapıya yüklemişlerdir. Hazırladıkları katalizörleri atmosferik basınçta ve 823 K 'de metanın kuru reform reaksiyonunda test etmişlerdir. Yapılan katalitik test çalışmaları sonucunda Ru/ Al_2O_3 katalizörlerinin aktivitesinin tüm AC destekli katalizörlerin aktivitesine göre en az iki kat fazla olduğu belirlenmiştir. Ru/AC katalizörlerinin tersine Ru/ Al_2O_3 katalizörlerinin oldukça kararlı dönüşüm ve yüksek CO ve H_2 seçiciliği gösterdiği belirtilmiştir. Katalitik davranıştaki bu farklılık, ters su gazı gibi ikincil reaksiyonlar

sonucu gerçekleşen oluşumların destek üzerine adsorplanması ile açıklanmıştır. MgO eklenerek katalizör yüzeyinin geliştirilebileceği belirtilmiştir [21].

Safariamin ve ark. (2009), alüminyum oksit, seryum ve seryum/alüminyum oksit destekli Ru katalizörlerini metanın karbondioksit ile reform reaksiyonunda test etmişlerdir. Destek olarak kullanılan Al_2O_3 ; yüksek yüzey alanı ve ısı kararlılığı nedeniyle, CeO_2 ; oksijen değişimi yapabilme özelliği nedeniyle seçilmiştir. Fiziko-kimyasal özellikleri nedeniyle karbon oluşumunu azaltmasını bekledikleri seryumu farklı oranlarda kullanarak, seryum miktarının katalizör aktivitesi üzerine etkisini incelemişlerdir. Ru esaslı katalizörler, hazırlanan destekler üzerine kütlece % 5 rutenyumun emdirilmesi ile hazırlanmıştır. Reaksiyon, 400-800°C sıcaklık aralığında, atmosferik basınçta, $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar} = 5/5/90$ besleme akış oranında ve sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrasında Ru/ Al_2O_3 katalizörlerinde kok oluşumu olmadığı ancak Ru/ Al_2O_3 katalizörünün seryum içeren katalizörlerden daha az aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Ru esaslı katalizörlere seryum eklenmesinin aktiviteyi geliştirdiği, rutenyumun destek üzerine daha iyi dağılmasını ve kolay indirgenmesini sağladığı belirtilmiştir [22].

Wang (2007), mezogözenekli silika (MCM-41) destekli Ni katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarını ve bu katalizörlerin metanın karbondioksit reformu reaksiyonunda katalitik test çalışmalarını gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada destek malzemesi olarak kullanılan SiO_2 , MCM-41 ve La-MCM-41 yapısına Ni, emdirme yoluyla yüklenmiştir. Hazırlanan malzemeler 500°C'de 4 saat hava ile kalsine edilmiştir. Desteklere emdirilen Ni miktarı arttırıldıkça katalizörlerin yüzey alanının düştüğü belirlenmiştir. La eklenmesinin ise yüzey alanını ve gözenek hacmini daha da küçülttüğü belirtilmiştir. Hazırlanan Ni/MCM-41 ve Ni/La-MCM-41 katalizörleri metanın kuru reform reaksiyonunda 800°C'de test edilmiş ve her iki katalizörün de başlangıçta yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Ancak, Ni/La-MCM-41 katalizörünün reaksiyon boyunca deaktivasyona uğradığı, Ni/MCM-41 katalizörünün ise başlangıçta deaktivasyona uğrayıp sonra kararlılığını devam ettirdiği belirtilmiştir. Ni/MCM-41 katalizörünün başlangıçtaki deaktivasyonunun katalizörün sinterleşmesinden kaynaklandığı açıklanmıştır. Ni/La-MCM-41 katalizörünün

reaksiyon boyunca aktivitesini yitirmesinin sebebi ise karbon birikimi olarak açıklanmıştır. Ni/La-MCM-41 katalizöründe, Ni/MCM-41 katalizörüne göre çok daha fazla karbon birikimi olduğu belirtilmiştir. Katalizör yüzeyinde oluşan bu grafit karbonun düşük oksidasyon aktivitesinin La/MCM-41 katalizörünün aktivitesini düşürdüğü belirtilmektedir [23].

Liu ve ark. (2009), hidrotermal sentez veya emdirme yöntemi ile hazırladıkları, farklı Si/Ni oranları içeren Ni-MCM-41 katalizörlerinin metanın karbondioksit ile reform reaksiyonunda katalitik test çalışmalarını yürütmüşlerdir. Katalizörlerin karakterizasyonu için X-ışını kırınımı (XRD), H_2 ile sıcaklık programlı indirgeme (H_2 -TPR), N_2 adsorpsiyon, mor ötesi-Raman spektroskopisi (UV-Raman), H_2 kemisorpsiyonu ve termogravimetrik (TGA) analiz yöntemlerini kullanmışlardır. Reaksiyon çalışmalarını sabit yataklı reaktörde ve atmosferik basınçta gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonda kullandıkları beslemenin $CH_4/CO_2/He$ oranı 1/1/2 ve reaksiyon sıcaklığı $750^\circ C$ 'dir. Reaksiyon sonrasında ürünlerin analizi için Propak Q kolonu ve termal iletkenlik dedektörü (TCD) içeren sisteme doğrudan bağlı gaz kromatografisi kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörler içerisinde en yüksek ve kararlı aktiviteyi gösteren katalizör, hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmış kütlece % 3,9 Ni içeren Ni-MCM-41 katalizörü olarak belirlenmiştir. Hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan indirgenmiş veya indirgenmemiş Ni-MCM-41 katalizörlerin, emdirme yöntemi ile hazırlanan Ni-MCM-41 katalizörlerine göre çok daha yüksek katalitik aktivite ve kararlılık gösterdiği belirtilmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Ni-MCM-41 ve Ni-SiO₂ katalizörlerinin başlangıçta yüksek aktivite gösterdikleri ancak zamanla katalizörlerin hızla deaktivasyona uğradığı belirtilmektedir [15].

Xu ve ark. (2001), Ni esaslı katalizörler ile gerçekleştirdikleri metanın karbondioksit reformu reaksiyonunda, katalizör aktivitesi üzerine destek ve bazik maddelerin etkisini incelemişlerdir. Ni/ γ -Al₂O₃ katalizörler ıslak emdirme metoduyla hazırlanmış ve bu katalizöre bazik La₂O₃, MgO, K₂O ve Li₂O maddeleri emdirme yöntemiyle yüklenmiştir. Ayrıca MgO ve La₂O₃ maddelerinin alüminyum okside emdirilmesi ile hazırlanan kompozit destekli Ni katalizörler ile de katalitik test çalışmaları

yürütülmüştür. Katalizörler iki farklı sıcaklık için (873 K ve 1173 K), 0,1 MPa basınçta ve beslemedeki CO_2/CH_4 oranı 2 iken test edilmiştir. Ni/TiO₂ katalizörü hariç tüm katalizörlerin yüksek aktivite gösterdiği belirtilmiştir. Ni/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü yapısına La₂O₃ ve MgO katıldığında, katalizörün çalışılan iki sıcaklık içinde çok iyi aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Metalin aktif fazının, metal ve destek etkileşimine büyük oranda bağlı olduğu belirtilmiştir. Ni/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ içindeki NiAlO₄ formundaki yapının, kok ve sinterleşmeye karşı direnç sağlayarak yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Bunun sebebi, yüksek kalsinasyon sıcaklığı ve düşük nikel yüklemelerinde oldukça iyi yayılmış aktif faz ve geniş aktif yüzey alanı olarak açıklanmıştır [24].

İtkulova ve ark. (2005), farklı miktarlarda paladyum içeren Al₂O₃ destekli Co-Pd bimetalik katalizörlerini metanın kuru reform reaksiyonunda test etmişlerdir. Reaksiyon 0,1-2,0 MPa basınç, 200-1200°C sıcaklık ve 500-2000 h⁻¹ temas süresi aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Beslemedeki CO_2/CH_4 oranı 1/1 olarak sabit tutulmuş ve besleme gaz karışımı içerisindeki her bir gaz %10 argonla karıştırılmıştır. Kütlece %5 metal içerikli Co-Pd/Al₂O₃ katalizörler, toplam metal içeriğinin kütlece % 2-50'si Pb metali olacak şekilde emdirme metoduyla hazırlanmıştır. Tek metalli ve iki metalli katalizörleri karşılaştırmak amacıyla %2,5 Co/Al₂O₃ ve %2,5 Pb/Al₂O₃ katalizörlerini aynı yöntemle sentezlemişlerdir. Hazırlanan tüm Co-Pb/Al₂O₃ katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonunda, atmosferik basınçta ve 400-450°C'de belirgin şekilde aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Sıcaklık 600°C'ye çıkarıldığında katalizörlerin aktivitelerinde büyük miktarda artış gözlemlemişlerdir. Hazırladıkları tüm Co-Pd/Al₂O₃ katalizörlerinin, 700-800°C'de %100 metan dönüşümü gösterdiğini, Pd içermeyen Co/Al₂O₃ katalizörünün ise 1060°C'de %100 metan dönüşümü gösterdiğini belirtmişlerdir. Metanın kuru reform reaksiyonu için 1200°C sıcaklığa kadar tüm katalizörleri test etmişler ve hiçbir katalizörde %100 karbondioksit dönüşümü elde edememişlerdir. Bunun nedeni yan reaksiyonlar sonucu oluşan karbondioksit olarak açıklanmıştır. Karbon analizi için reaksiyon sonrasında katalizörün TPR analizi gerçekleştirilmiştir. Sadece Co içerikli katalizörlerde artan basınçla birlikte oldukça yüksek miktarda karbon oluşumu olduğu belirtilmiştir. Katalizördeki Pd miktarı arttıkça karbon oluşumunun azaldığı

açıklanmıştır. Elektron mikroskobu verilerine dayanarak, Co/Al₂O₃ katalizörüne Pd eklenmesinin hem Pb metalinin hem de Co metalinin dağılımını arttırdığı belirlenmiştir. Ayrıca Pb eklenmesinin Co metalinin indirgenme sıcaklığını düşürdüğü belirtilmiştir. Katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrasında yüzey alanları ölçülmüş ve yüksek Pd içerikli Co-Pd/Al₂O₃ katalizörlerde ve sadece Pb metali içeren Pb/Al₂O₃ katalizörlerde reaksiyon sonrasında yüzey alanlarının değişmediği belirlenmiştir. Ayrıca yüksek basınçlarda gerçekleştirilen metanın kuru reform reaksiyonunda katalizör aktivitesinin düştüğü belirtilmiştir [17].

Cheng ve ark. (2001), emdirme yöntemiyle hazırladıkları %10Ni/ γ -Al₂O₃ katalizörlerini metanın kuru reform reaksiyonunda test etmişler ve katalizörün indirgenme sıcaklığının katalizör aktivitesi üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda sadece indirgenmiş katalizörlerin iyi aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. CH₄ parçalanmasının yapıdaki nikelin sadece Ni⁰ formunda olduğu durumda gerçekleştiği belirtilmektedir. Ancak indirgenme derecesinin reaksiyon aktivitesini çok etkilemediğini gözlemlemişlerdir. CO₂ parçalanmasının Ni partiküllerinin indirgenme derecesinden etkilenmediğini ve metanın kuru reform reaksiyonunda hız belirleyen basamak olduğunu belirlemişlerdir [25].

Juan-Juan ve ark. (2009), metanın kuru reform reaksiyonunda kullanılmak üzere emdirme metoduyla hazırlanan Ni/Al₂O₃ katalizörünün aktivitesine kalsinasyon ve indirgeme işlemlerinin etkisini incelemişlerdir. Kalsinasyon ve indirgeme işlemleri iki farklı sıcaklıkta (773 ve 973K) gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon CH₄:CO₂:Ar = 10:10:80 besleme oranında, 60ml/dak akış hızında ve 773 ve 973K sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrasında ürünlerin analizi için 13X moleküler elek ve Porapak Q kolonları ve termal iletkenlik dedektörü içeren gaz kromatografi kullanılmıştır. Katalizörün kalsinasyon ve indirgeme işlemlerinin nikelin partikül boyutunu ve yapısını önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. 873K' den yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda metan ile NiO hızla indirgenebildiği için Ni/Al₂O₃ katalizörünün reaksiyondan önce indirgenmesi gerekmezken, 873K'den daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonların öncesinde katalizörün

indirgenmesi gerektiği belirtilmektedir. 973K’de indirgenen katalizörlerin ise kalsinasyona gerek kalmaksızın aktivite gösterdiği belirtilmektedir [26].

Zhang ve ark. (2008), metanın kuru reform reaksiyonu için kullanılan Ni-Co içerikli katalizörlerin, kok oluşumu üzerine etkisini incelemişlerdir. Çöktürme metoduyla hazırladıkları farklı Ni-Co içerikli Ni-Co-Al-Mg-O katalizörleri, sabit yataklı reaktörde, 750°C ve 1 atm reaksiyon şartlarında metanın kuru reform reaksiyonu için test etmişlerdir. Düşük Ni-Co içerikli katalizörlerde metal dağılımının daha iyi ve metal partikül boyutlarının daha küçük olduğunu gözlemlemişlerdir. Metal partikül boyutunun küçük olmasının kok oluşumunu önlediği ve buna bağlı olarak katalizörlerin daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir [27].

Nagaoka ve ark. (2003), ıslak emdirme metoduyla hazırladıkları kütlece % 0,5 Co içeren TiO₂ destekli katalizörleri, metanın kuru reform reaksiyonunda test ederek farklı indirgeme sıcaklıklarının katalizör aktivasyonu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Reaksiyon testleri 2 MPa basınç ve 1023K’de, 50ml/dak toplam akış hızında ve CH₄/CO₂= 1 besleme oranı ile yürütülmüştür. Reaksiyon sırasında oluşan su, buz içeren bir aparat "ice-cold trap" yardımı ile uzaklaştırılmıştır. Reaksiyon sonrasında çıkan ürünlerin analizi, 5A moleküler elek ve Porapak Q kolonlarını ve termal iletkenlik dedektörünü içeren “online” gaz kromatografında gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin aktivitelerinin, katalizörlerin indirgenme sıcaklıklarına ve buna bağlı TiO₂ faz değişimine göre farklılık gösterdiği belirtilmektedir. 1123K’den daha düşük sıcaklıklarda indirgenen Co/TiO₂ katalizörlerinde fazla miktardaki kok oluşumu nedeniyle hızlı deaktivasyon gözlemlendiği belirtilmektedir. 1123 K ve üzerindeki sıcaklıklarda indirgenen katalizörlerde ise çok az miktarda kok oluştuğu ve bu katalizörlerin göreceli olarak daha kararlı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca birlikte emdirme metodu ile hazırladıkları Ru esaslı (Ru/Co=0,05) Ru-Co/TiO₂ katalizörler, daha yüksek kararlılık ve kok oluşumuna karşı daha yüksek direnç göstermişlerdir [28].

Wisniewski ve ark. (2005), iridyum (Ir) yüklenmiş Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}(Ir/CGO) katalizörleri farklı sıcaklık (600-800°C) ve farklı besleme oranları için (CH₄/CO₂

oranı 2-0,66) metanın kuru reform reaksiyonunda test etmişlerdir. Düşük reaksiyon sıcaklıklarında metan dönüşümünün de düştüğü ancak tüm sıcaklıklar için metan dönüşümünün CH_4/CO_2 oranı 1 iken maksimum olduğu belirtilmiştir. Farklı sıcaklıklarda beslemedeki CH_4/CO_2 oranı arttıkça CO_2 dönüşümünün arttığı ve elde edilen ürünlerin oranının (H_2/CO oranı) 1'e yaklaştığı belirtilmektedir. Ancak düşük sıcaklıklarda bu etkinin daha az olduğunu gözlemlemişlerdir. Araştırmacılar bu durumu ters su gazı reaksiyonu ile açıklamışlardır. Ters su gazı reaksiyonu sonucu üretilen su ile buhar reformunun gerçekleştiğini, sıcaklık artınca buhar reform reaksiyonunun ters su gazı reaksiyonundan daha hızlı gerçekleştiğini ve buhar reformu sonucu suyun tüketilerek H_2 üretildiğini belirtmektedirler. Metan konsantrasyonu arttıkça da buhar reform reaksiyonunun arttığı ve böylece H_2/CO oranının 1'e ulaştığı belirtilmiştir. Araştırmacılar, 800°C 'de CH_4/CO_2 oranı 2 iken buhar reform reaksiyonunun ters su gazı reaksiyonundan daha hızlı gerçekleştiğini, suyun oluşur oluşmaz tükendiğini ve böylelikle H_2/CO oranının maksimuma ulaşip 1'e eşit olduğunu düşünmektedirler [13].

Nagaoka ve ark. (2001), emdirme yöntemiyle hazırladıkları SiO_2 , TiO_2 , MgO ve Al_2O_3 destekli rutenyum (Ru) katalizörleri, 0,1 MPa ve 2 MPa basınç şartlarında metanın CO_2 ile reform reaksiyonunda test etmişlerdir. 0,1 MPa basınçta tüm katalizörler 25 saat boyunca kararlı aktivite göstermişlerdir. Aktivite sıralaması; $\text{Ru}/\text{MgO} > \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/\text{TiO}_2 > \text{Ru}/\text{SiO}_2$ olarak verilmiştir. Bu sıralamanın, desteklerin baziklik derecesi ile uyum gösterdiği belirtilmiştir. 2MPa basınçta gerçekleştirilen reaksiyon testleri sonucunda aktivite sıralaması $\text{Ru}/\text{SiO}_2 > \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/\text{MgO} > \text{Ru}/\text{TiO}_2$ olarak bulunmuştur. Bu sıralamanın 0,1 MPa için verilen aktivite sıralamasından farklı olduğu ve desteklerin baziklik derecesine bağlı olmadığı belirtilmektedir. Ayrıca 2MPa basınçta belirlenen en yüksek aktivitenin 0,1 MPa'da belirlenenden (Ru/MgO katalizörü hariç) daha yüksek olduğu belirtilmektedir. Ancak, 0,1 MPa'da hiçbir katalizörde karbon birikimi gözlemlenmezken, 2 MPa'da SiO_2 , MgO ve Al_2O_3 destekli katalizörlerde karbon oluşumu gözlemlendiği belirtilmiştir. Bunun sebebi yüksek basınçlarda gerçekleşen CO parçalanması ile açıklanmıştır. Metan parçalanmasından kaynaklanan kok oluşumunun ise termodinamik olarak daha düşük basınçlarda gerçekleştiği

belirtilmiştir. Bu farklı durumun CH_4 ve CO 'in kısmi basınçlarındaki farklılıktan kaynaklandığı belirtilmektedir. Destek bazikliğine bağlı aktivitenin gelişimi ise güçlü Lewis bazikliğine sahip metal oksit ile desteklenmiş metalin karbon birikimini önlediği şeklinde açıklanmıştır. Asidik bir molekül olan CO_2 'in katalizörün asidik sitelerine karbonat olarak bağlanmasının katalitik aktiviteyi geliştirdiği belirtilmektedir [16].

Chen ve ark. (2005), emdirme yoluyla hazırladıkları $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri sabit ve akışkan yataklı reaktörlerde metanın kuru reform reaksiyonu için test etmişlerdir. Reaksiyon çalışmaları farklı sıcaklıklarda (997-1173K) ve farklı besleme akış oranlarında (CO_2/CH_4 oranı 1,0-2,5) gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar, hem metan hem de karbondioksit dönüşümünün akışkan yataklı reaktörde sabit yataklı reaktöre göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca akışkan yataklı reaktörler ile yapılan çalışmalarda karbon oluşumunun azaldığı belirtilmektedir. Akışkan yataklı reaktörde, katalizörlerin karbondioksitçe zengin yükseltgen ve karbon monoksit ve hidrojen zengin indirgen bölgelerden geçtiği belirtilmiştir. Yükseltgen bölgelerin C- CO_2 reaksiyonunu geliştirerek katalizör yüzeyindeki karbon miktarını azaltırken, indirgen bölgelerin katalizörün indirgenmesini desteklediği belirtilmektedir. Araştırmacılar farklı boşluk hızlarında yürüttükleri reaksiyonlarda boşluk hızı arttıkça hem sabit hem de akışkan yataklı reaktörde metan ve CO_2 dönüşümünün azaldığını gözlemlemişlerdir [29].

Verykios (2003), emdirme yoluyla hazırladığı La_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve CaO destekli Ni katalizörleri metanın karbondioksit reformu ile sentez gazı üretimi reaksiyonunda test etmiştir. $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ ile gerçekleştirilen reaksiyon çalışmasında diğer Ni esaslı katalizörlerin aksine reaksiyonun gerçekleştiği ilk 2-3 saatlik zaman diliminde reaksiyon hızının arttığı ve reaksiyonun ilerleyen zamanlarında katalizörün oldukça kararlı bir aktivite gösterdiği belirtilmektedir. Katalizörün yapısını belirlemek amacıyla reaksiyondan önce ve sonra X-ışını kırınımı (XRD), hidrojen ve karbon monoksit kemisorpsiyonu, yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HR-TEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (Fourier Transform Infrared, FT-IR) analizleri yapılmıştır.

Karakterizasyon çalışması sonuçları, CO_2 ile La_2O_3 etkileşimi sonucunda Ni partiküllerinin kısmen $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ile kaplandığını ve katalitik aktivitenin Ni- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ara yüzeyinde gerçekleştiğini göstermiştir. Biriken karbon ile oksikarbonat parçacıklarının reaksiyona girmesi sonucu ara yüzeydeki nikel sitelerinin aktivitelerinin yenilendiği belirlenmiştir. Nikel siteleri üzerindeki metan parçalanması ve ara yüzeydeki oksikarbonat ile biriken karbonun gerçekleştirdiği reaksiyonlar, toplam reaksiyonun hız belirleyen basamakları olarak ifade edilmektedir. Ayrıca reaktantların farklı kısmi basınçları için $650\text{--}750^\circ\text{C}$ 'de reaksiyon kinetiği incelenmiştir. Yapılan çalışmada, nikel aktif siteleri üzerinde gerçekleştiği kabul edilen metan parçalanmasının yavaş basamak ve $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ oluşum reaksiyonunun hızlı basamak olduğu kabul edilerek bir kinetik model önerilmiştir [2].

2.3. MCM-41 ile İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar

Yüksek yüzey alanına sahip gözenekli katılar adsorbent, katalizör veya katalizörün destek maddesi olarak kullanılmaktadırlar. "IUPAC" (International Union of Pure and Applied Chemistry) tanımlamasına göre katalizörler gözenek boyutlarına göre aşağıda verildiği gibi sınıflandırılırlar [6]:

- Mikro gözenekler (gözenek çapı <2 nm),
- Mezo gözenekler (gözenek çapı $2\text{--}50$ nm),
- Makro gözenekler (gözenek çapı >50 nm).

Mikro gözenekli ailesinin en bilinen üyesi, üstün katalitik özelliklere sahip olan zeolitlerdir. Ancak zeolitlerin gözenek açıklıklarının küçük olması onların kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle daha geniş gözenekli malzemeler araştırılmıştır. Bunun sonucunda M41S ailesi, "Mobil Araştırma ve Geliştirme Grubu" araştırmacıları tarafından 1992 yılında keşfedilmiştir. MCM-41 ve MCM-48 bu ailenin en çok bilinen üyeleridir. MCM-41 tek boyutlu hegzogonal gözenek yapısında iken, MCM-48 üç-boyutlu kübik gözenek yapısına sahiptir. Bu ailenin bir başka üyesi olan MCM-50 kararlı olmayan ince tabakalı bir yapıya sahiptir. Sentez

yöntemlerindeki değişiklikler ile mezogözenekli silika yapısında farklılık yaratılması mümkündür. Yüzey aktif maddenin özelliklerine, konsantrasyonuna, yüzey aktif madde/silika oranına ve sıcaklığa bağlı olarak altıgen, kübik veya tabakalı yapılar oluşturulabilir [6]. MCM-41 diğerlerine göre daha kolay sentezlenebilen ve daha kararlı yapıdaki bir malzemedir. MCM-41'in keşfi ile düzenli gözenek dağılımına sahip mezogözenekli katılar sentezlenmiş ve çalışmalar, karakterizasyon, oluşum mekanizması, MCM-41 sentez içeriğini esas alan yeni malzeme sentezi, yapı kontrolü ve MCM-41 ve mezogözenekli malzemelerin teknik uygulamaları gibi alanlarda sürdürülmüştür [6,30].

M41S malzemesinin sentezi

Orijinal MCM-41 sentezleri alkali koşullar altında su içerisinde gerçekleştirilmiştir. Zeolit sentezine benzer olarak MCM-41 sentezinde de düzenli organik-inorganik kompozit malzeme oluşturmak için yüzey aktif madde kullanılmaktadır. Mobil araştırma grubu M41S türü malzemelerin sentezini 4 ana bileşen ile gerçekleştirmiştir [30]. Bunlar;

- yapı yönlendirici yüzey aktif maddeler,
- silika kaynağı,
- çözücü,
- katalizör (bir asit veya baz)'lerdir.

Yüzey aktif madde olarak alkalitrimetil amonyum halojen tuzları ve silikat kaynağı olarak sodyum silikat, tetra etil orto silikat (TEOS), toz silika ve Ludox kullanılmıştır. Sodyum hidroksit ve tetraetilamonyum hidroksit sentez çözeltisine bazik katkı maddeleri olarak ilave edilmiştir. Sentez çözeltisi 100-150°C sıcaklık aralığında 24-144 saat tutulmuştur. Daha sonra elde edilen ürün süzölmüş, yıkanmış ve kurutulmuştur. Son olarak elde edilen malzeme 540 °C' de azot ve hava gazı akışı ile kalsine edilerek gözenekli malzeme elde edilmiştir [30]. Kalıbın yapıdan uzaklaştırılarak gözenekli malzemenin elde edilmesinde malzemenin morfolojisine

ve ısı kararlılığına bağlı olarak farklı metotlar kullanılabilmektedir. Standart kalsinasyon işlemi kalıbın tamamen uzaklaştırılması için uygun bir işlemdir fakat yüksek sıcaklıklarda çalışmak yapının bozunmasına neden olabilmektedir [6].

Zeolitlerden farklı olarak yüzey aktif madde tek bir organik madde olarak değil kendiliğinden birleşen sıvı kristal moleküller halindedir. Organik-inorganik kompozit yapının oluşmasında pozitif yüklü yüzey aktif madde ile negatif yüklü silika arasındaki elektrostatik bağlar etkilidir. Mezogözenekli malzemelerin sentezinde yüksüz yüzey aktif madde ve silikatlar da kullanılmaktadır. Bu durumda organik-inorganik kompozit yapının oluşması, hidrojen bağı ve hidrofilik/hidrofobik etkileşimler ile gerçekleşmektedir. MCM-41 malzemesini sentezleyebilmek için yüzey aktif madde konsantrasyonunun kritik misel konsantrasyonu (critical micelle concentration) kadar olması gerekmektedir. Yüzey aktif madde konsantrasyonu oldukça seyreltik olduğunda ($\sim 10^{-3} - 10^{-2}$ ml/l) küresel miseller elde edilebilir [6]. Yüzey aktif madde konsantrasyonu ve diğer iyonların varlığı reaksiyonu etkilemektedir. Kullanılan yüzey aktif madde ve konsantrasyonuna bağlı olarak kübik ya da tabaka halinde dizilmiş miseller elde edilebilmektedir. Böylece kübik ya da tabakalı gözenekli malzemelerin sentezi gerçekleştirilebilmektedir.

Araştırmacılar tarafından, MCM-41 yapısını geliştirmeye yönelik olarak sentez metodunda bazı değişiklikler önerilmiştir. Bunlar;

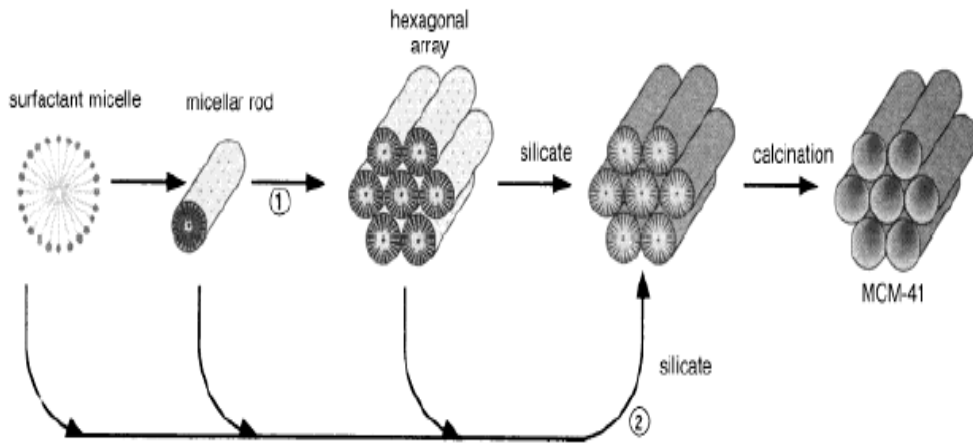
- sentez sırasında asit ekleme,
- sentez çözeltisinin pH optimizasyonu,
- florür iyonları ekleme,
- ikinci bir yüzey aktif madde ekleme,
- malzemelerin hidrotermal olarak yeniden yapılandırılması gibi değişiklikleri içerir [30].

Bu kapsamda yapılan çalışmaların biri de malzemenin gözenek çapını geliştirmeye yöneliktir. Mobil araştırmacılar yüzey aktif maddenin karbon zincir uzunluğu

arttıkça MCM-41'in gözenek çapının arttığını göstermişlerdir. Farklı karbon zincir uzunluklarına sahip yüzey aktif madde kullanılarak gözenek çapı 15 Å ile 45 Å arasında kontrol edilebilmektedir. Bunun dışında iki yüzey aktif madde kullanımı ile gözenek çapı 55 Å'a kadar çıkartılabilirken, trimetil benzen gibi genişletici moleküllerin yapıya katılması ile gözenek boyutu yaklaşık 100 Å değerine ulaşabilmektedir [30].

MCM-41 Malzemesinin Oluşum Mekanizması

Beck ve ark. (1992), M41S olarak tanımlanan mezogözenekli malzemelerin oluşumu için "LCT" (Liquid Crystal Template) olarak adlandırdıkları bir mekanizma önermişlerdir. Bu mekanizmaya göre MCM-41 oluşum basamakları aşağıda verilmiştir (Şekil 2.1) [31].



Şekil 2.1. MCM-41'in oluşum mekanizması [31]

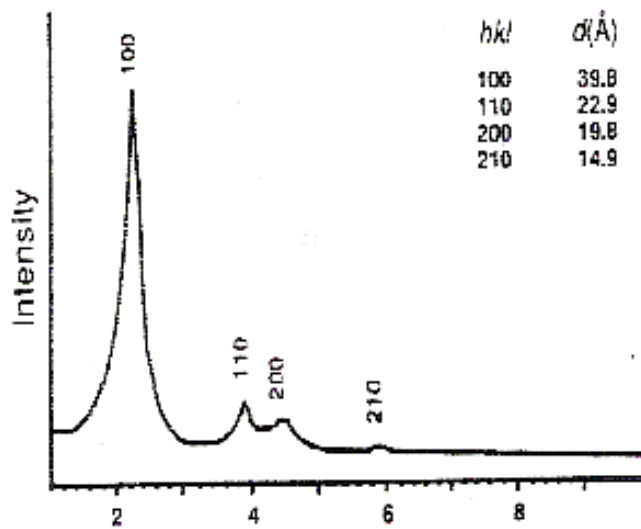
LCT mekanizmasına göre MCM-41 yapısının oluşumu için 2 yol olasıdır. I.yolda; yüzey aktif misellerin birleşmesiyle misel çubuklar oluşur ve bu çubuklar altıgen şekilde dizilir. Daha sonra silika molekülleri bu çubuk yapıya bağlanır. II yolda ise; silika molekülleri çubuk oluşumu sırasında kalıba bağlanır ve daha sonra altıgen yapı oluşur. Her iki yolda da kalsinasyon sonrası altıgen yapı oluşur [31]. Yüzey aktif

maddenin özellikleri ve su içerisindeki yüzey aktif madde konsantrasyonu ve diğer iyonların varlığı reaksiyon mekanizmasını belirlemektedir [6].

MCM-41 Malzemesinin Karakterizasyonu

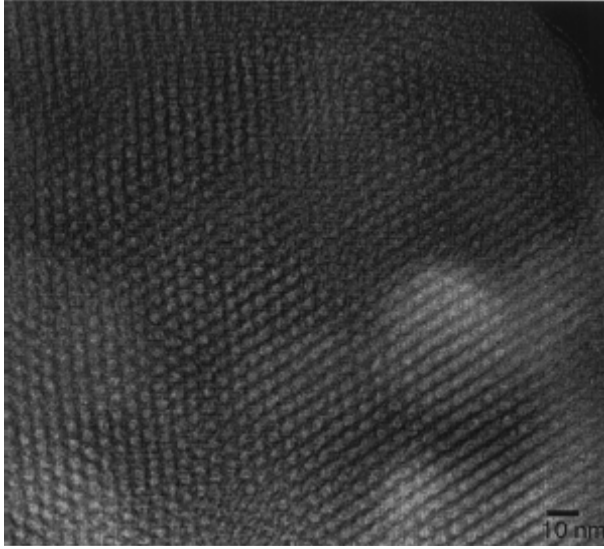
Gözenekli altıgen yapının belirlenebilmesi için karakterizasyon çalışmalarına ihtiyaç vardır. Bunlardan X-ışını kırınımı, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve adsorpsiyon analizleri mezogözenekli yapıyı tam olarak belirleyebilmek için en çok kullanılan analiz yöntemleridir. XRD, malzemelerin gözenek yapısı ve kristallliği hakkında doğrudan bilgi vermektedir. Gözenekli malzemelerin kırınım desenleri sadece düşük açı aralığı ($2\theta < 10$) içinde yansıma piki vermektedir. Farklı kafes yapısına göre düşük açı kırınım pikleri şekillenmektedir. Bu durum malzemenin gözenek duvarının amorf yapıda olmasından kaynaklanmaktadır [30].

Kresge ve ark. (1992), hidrotermal sentez yöntemiyle hazırladıkları MCM-41'in X ışını kırınım (XRD) desenini almış ve MCM-41'in düzgün altıgen yapıda olduğunu göstermişlerdir. Yapılan çalışmada MCM-41'e ait "dört" karakteristik pik (2θ : 2,22, 3,86, 4,86, 5,93) belirlenmiştir (Şekil 2.2) [32].



Şekil 2.2. Kalsine edilmiş MCM-41'in X-ışını kırınım deseni [32]

MCM-41 gözenek yapısını belirlemek için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılabilmektedir. Resim 2.1’de MCM-41’in TEM görüntüsü verilmektedir. TEM görüntüsü ile MCM-41’in gözeneklerinin düzenli altıgen yapıda olduğu desteklenmektedir [6].



Resim 2.1. Düzenli hekzagonal yapıda 4 nm gözenek çapına sahip MCM- 41’in TEM görüntüsü [6]

Katı katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımını belirlemek amacıyla moleküler adsorpsiyon çok kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. "IUPAC" sınıflandırmasına göre, mezogözenekli malzemeler IV. Tip izoterme uygun adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi vermektedir. Bu izotermi iki belirgin özellik göstermektedir. Bunlardan ilki; 0,4 bağıl basınçta keskin kapiler yoğuşma olması, diğeri; azot ile yapılan analizlerde adsorpsiyon-desorpsiyon bölgeleri arasında dar histerisis olmasıdır. Histerisisin oluşumu ve büyüklüğü adsorbente, gözenek boyutuna ve sıcaklığa bağlıdır. 4nm’den daha büyük gözenekli bir malzeme ile veya farklı adsorbent ile (O_2 veya Ar) çalışılırsa IV. tip izoterme uygun ve histerisisin daha belirgin olduğu izotermi elde edilebilir.

Destek üzerine metal yükleme

Silisli mezogözenekli malzemeler, birçok amaç için yeterli aktiviteye sahip değildir. Bu nedenle bu malzemelerin katalitik aktiviteleri çoğunlukla metaller kullanılarak geliştirilir. Desteğe metal yükleme için farklı yöntemler vardır. Bu amaçla kullanılan yöntemler aşağıda verilmiştir [30].

- 1) Hidrotermal Sentez Yöntemi
- 2) Emdirme Yöntemi

Hidrotermal sentez yöntemi

Bu yöntemde, metal kaynağı sentez aşamasında MCM-41 sentez çözeltisine eklenmektedir. Metal kaynağı uygun bir çözücüyle çözülür ve önceden deiyonize suda çözülmüş yüzey aktif madde-silika karışımına damla damla eklenir. Bu aşamadan sonra saf MCM-41'in hidrotermal sentez yöntemindeki basamaklar sırasıyla uygulanır.

Emdirme yöntemi

Emdirme yönteminde, metal kaynağı hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen saf MCM-41'in üzerine eklenmektedir. Metal kaynağı uygun bir çözücüyle çözülür ve MCM-41 üzerine damla damla eklenir. Hazırlanan karışım sürekli karıştırılarak kurutulur.

MCM-41 sentezi ve karakterizasyonu için literatürde yapılan çalışmalar

Gaydhankar ve ark. (2005), farklı silika kaynakları (toz-fumed silika (FS), silika sol (SS), ve etil silikat (ES)) kullanarak hazırladıkları MCM-41 ve MCM-48 destekleri üzerine silika kaynağının etkisini incelemişlerdir. Katalizörlerin karakterizasyonunda X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve azot adsorpsiyon analiz yöntemlerini kullanmışlardır. SEM analizleri ile silika kaynağının MCM-41 ve

MCM-48 morfolojisine etkisini incelemişlerdir. Silika sol ve toz silika kaynaklarıyla üretilen MCM-41'in solucan şeklinde, etil silikatla üretilen MCM-41'in topaklanmış partiküller şeklinde olduğu belirtilmiştir [33].

Blanco ve ark. (2004), farklı silika kaynakları (toz silika veya sodyum silikat) kullanarak MCM-41 destekli Al katalizörleri sentezlemişlerdir. MCM-41'in hidrotermal sentezini, malzemeyi 423K'de, otoklav veya geri akımlı cam bir kap içerisinde 48 saat bekleterek gerçekleştirmişlerdir. Karakterizasyon çalışmalarında X-ışını kırınımı (XRD), enerji dağılımlı X-ışını (EDXRA) ve N₂ adsorpsiyon analizlerini kullanmışlardır. N₂ adsorpsiyon analizleri, hazırlanan tüm katalizörlerin yüksek yüzey alanına ve dar gözenek boyut dağılımına sahip olduklarını göstermiştir. Ancak, yapılarında her iki silika kaynağını (toz silika ve sodyum silikat) içeren ve hidrotermal işlemleri otoklavda gerçekleştirilen katalizörlerin daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirtilmiştir [34].

Malleswara ve ark. (2009), genişletilmiş gözenekli MCM-41 silika (PE-MCM-41) malzemelerini sentezlemişler ve hazırladıkları MCM-41 yapısını, krom okside destek malzemesi olarak etan dehidrojenasyonunda kullanmışlardır. Sentezde, gözenekleri genişletmek için dimetildesilamin (DMDA) varlığında 72 saat, 120°C'de hidrotermal işlem uygulamışlar daha sonra 100°C'de setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) varlığında MCM-41 malzemesini sentezlemişlerdir. Hazırlanan katalizörler için yapılan karakterizasyon çalışmalarında X-ışını kırınımı (XRD), N₂ adsorpsiyon, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizleri gerçekleştirilmiştir. N₂ adsorpsiyon verileri, katalizörün gözenek ve yüzey yapılarının katalizör hazırlama metoduna ve yüklenen krom miktarına bağlı olduğunu göstermiştir. PE-MCM-41 kullanılarak hazırlanan malzemelerde, PE-MCM-41 içeriğinde bulunan yüzey aktif madde (CTAB) ve gözenek genişletici madde (DMDA) sayesinde, su etkileşiminden kaynaklanabilecek bozulmaların olmadığı ve hazırlanan malzemelerin oldukça geniş gözenek yapısına sahip olduğu belirtilmiştir [35].

Cheng ve ark. (2007), geniş duvar kalınlığına ve yüksek hidrotermal kararlılığa sahip MCM-41 malzemelerinin sentez ve karakterizasyon çalışmalarını yürütmüşlerdir.

Sentez çalışmalarında yüzey aktif madde olarak tetrametil amonyum hidroksit (TMAOH) ve setiltrimetil amonyum bromür (CTABr), silika kaynağı olarak ise toz silika kullanılmıştır. Hazırlanan MCM-41 malzemelerinin hidrotermal kararlılığını belirlemek için ise kalsine edilmiş örneklerden 0,5 g alınıp 50 g su ile karıştırılmış ve bu karışım kapalı cam bir kap içerisinde 110°C’de 1-28 gün tutulmuştur. Hazırlanan malzemelerin karakterizasyon çalışmaları için X-ışını kırınımı (XRD), N₂ adsorpsiyon, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), katı durum nükleer manyetik rezonans (solid state NMR) ve termogravimetrik (TGA) analiz yöntemleri kullanılmıştır. N₂ adsorpsiyon analizleri hazırlanan tüm malzemelerin düzenli bir yapıya ve dar gözenek boyut dağılımına sahip olduğunu göstermiştir. Hafif bazik koşullar altında, 165°C’de 7 gün tutulan MCM-41 malzemelerinin duvar kalınlıklarının 36Å’a kadar ulaştığı belirtilmektedir. 165°C’de 7 gün otoklavda tutulan ve 4 gün kaynayan suda hidrotermal işleme tabi tutulan MCM-41 katalizörü ise hidrotermal kararlılığı en yüksek katalizör olarak belirlenmiştir [36].

Özaydın ve ark. (2008), hidrotermal sentez ve emdirme yöntemiyle MCM-41 destekli Cu sorbentler hazırlamışlardır. Hidrotermal sentez yöntemi ile Cu-MCM-41 hazırlamak için silika ve yüzey aktif madde karışımına ısı işlem uygulamadan bakır nitrat çözeltisi eklenmiştir. Cu@MCM-41 katalizörleri ise kalsine edilmemiş MCM-41 üzerine bakır nitrat çözeltisinin emdirilmesi ile hazırlanmıştır. Katalizör karakterizasyonu için, X-ışını kırınımı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), BJH gözenek boyut dağılımı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve sıcaklık programlı indirgeme (TPR) teknikleri kullanılmıştır. Yapılan çalışmada MCM-41’e eklenen bakır miktarı arttıkça yüzey alanının küçüldüğü belirtilmiştir. Hazırlanan sorbentler ile yüksek sıcaklık desülfürizasyon çalışmaları dolgu kolon reaktör sisteminde yürütülmüştür [37].

Popova ve ark. (2009), MCM-41 destekli demir ve titanyum katalizörlerini sol jel ve ıslak emdirme yöntemleri ile hazırlamışlardır. Katalizör karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD), sıcaklık programlı indirgeme (TPR), dağılmış yansıma mor ötesi-görünür bölge spektroskopisi (Diffuse reflectance UV–vis), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve Mössbauer ve Fourier transform kızılötesi spektroskopisi

(Mössbauer ve FT-IR) teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS) ve yüzey aktif madde olarak N-heksadesiltrimetil amonyum bromür ($C_{16}TMABr$) kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin yüksek yüzey alanına ve oldukça düzenli gözenek boyut dağılımına sahip olduğu belirtilmektedir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Ti/Fe-MCM-41 katalizörlerinde ek olarak ince dağılmış "anastase" faz nano parçacıkların olduğu belirlenmiştir [38].

Li ve ark. (2005), emdirme (IMP) ve şablonlu iyon değişim (TIE) yöntemleriyle SiO_2 , MCM-41 ve SBA-15 destekli rutenyum ve nikel katalizörler sentezlemişlerdir. Her iki yöntemle de yüklenen nikelin, MCM-41 desteğinin yüzey alanını düşürdüğü belirtilmektedir. Emdirme yöntemiyle üretilen Ni/MCM-41(IMP) katalizörünün yüzey alanının ($860 \text{ m}^2/\text{g}$) şablonlu iyon değişim yöntemiyle üretilen Ni/MCM-41(TIE) katalizörünün yüzey alanından ($449 \text{ m}^2/\text{g}$) daha yüksek olduğu belirlenmiştir [39].

Güçbilmez ve ark. (2005), hidrotermal sentez yöntemiyle hazırladıkları V-MCM-41 katalizörlerinin karakterizasyon çalışmalarını yürütmüşlerdir. Vanadyum kaynağı olarak vanadil sülfat hidrat ($VOSO_4 \cdot xH_2O$) ve amonyum vanadat (NH_4VO_3) kullanılmıştır. Katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları için X-ışını kırınımı (XRD), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), BET (Brunauer-Emmett-Teller), atomik kuvvet mikroskobu (atomic force microscope, AFM), atomik absorpsiyon spektroskopisi ve helyum piknometri yöntemlerini kullanmışlardır. SEM ve AFM fotoğrafları, yapıya vanadyum eklenmesiyle MCM-41'in yapısında önemli bir değişim olmadığını göstermiştir. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm sonuçları ise vanadyum kaynağı olarak vanadyum sülfatın kullanıldığı V-MCM-41 katalizörlerinde vanadyum/silisyum oranının artışıyla BET yüzey alanı ve gözenek hacim değerlerinin azaldığını göstermiştir. XPS ve EDS sonuçları, vanadyum kaynağı olarak vanadil sülfat hidrat kullanıldığında vanadyumun MCM-41 yapısına başarılı bir şekilde yerleştirilebildiğini, amonyum vanadat kullanıldığında ise aynı başarının sağlanamadığını göstermiştir [40].

Wang ve ark. (2003), hidrotermal sentez ve şablonlu iyon değişim (Template Ion Exchange) yöntemleriyle Cr-MCM-41 katalizörlerini hazırlamışlardır. Katalizörlerin karakterizasyonunda X-ışını kırınımı (XRD), N₂ adsorpsiyon, dağılmış yansıma mor ötesi-görünür bölge spektroskopisi (Diffuse reflectance UV-vis), X-ışını absorpsiyon spektroskopisi (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES ve Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) ve mor ötesi-Raman (UV-Raman) analiz yöntemlerini kullanmışlardır. Hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan Cr-MCM-41 katalizörlerinde MCM-41'in duvarlarında monokromat türü belirlenirken, şablonlu iyon değişim yöntemiyle hazırlanan Cr-MCM-41 katalizörünün yapısında monokromat türünün yanı sıra büyük ölçüde polikromat türünün de bulunduğu belirlenmiştir [41].

Bu çalışmada, metanın kuru reform reaksiyonu için MCM-41 destek malzemeli, nikel esaslı, rutenyum ve magnezyum içeren katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler için yapılan karakterizasyon çalışmalarında XRD (X-ışını kırınım desenleri), BET yüzey alanı (single point ve multi point) ve gözenek dağılımı, EDS (Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi), TGA (Termogravimetrik analiz) ve SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analiz yöntemleri kullanılmıştır. Katalizörlerin reaksiyondaki aktivitelerinin belirlenebilmesi amacıyla katalitik test çalışmaları dolgu kolon reaktör sisteminde yürütülmüştür.

3. DENEYSEL YÖNTEM

Çalışma kapsamında, metanın kuru reform reaksiyonunda aktiviteleri test edilmek üzere farklı miktarlarda Ru ve Mg içeren Ni-MCM-41 katalizörleri sentezlenmiştir. Ni-MCM-41 katalizörler, sentez çözeltisindeki Ni/Si molar oranı 0,2 olacak şekilde hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmıştır. Ru@Ni-MCM-41 katalizörleri ise ağırlıkça %0,5, %1,0 ve %3,0 Ru içerecek şekilde Ni-MCM-41 katalizörlerinden emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. %1,0 Ru içeren 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörünün tekrar sentez çalışmaları yapılmış ve 1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizöründen ağırlıkça %1,0 ve %5,0 Mg içeren Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörleri emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Hazırlanan malzemelerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD (X-ışını kırınım desenleri), BET yüzey alanı (single point ve multi point) ve gözenek dağılımı, EDS (Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi), TGA (Termogravimetrik analiz) ve SEM (Taramalı elektron mikroskopu) analizleri yapılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin katalitik test çalışmaları dolgu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada araştırılan parametreler aşağıda özetlenmektedir;

- Katalizör yapısındaki rutenyum miktarının katalitik aktifliğe etkisi
- En iyi performansı gösteren katalizör ile farklı besleme gazı bileşimi
- En iyi performansı gösteren katalizör ile farklı reaksiyon sıcaklığı
- Katalitik aktiviteye Mg yükseltgeyicisinin etkisi

Yürütülen deneysel çalışmalar alt başlıklar halinde ayrıntılı olarak aşağıda verilmiştir.

3.1. Sentez Çalışmaları

3.1.1. Ni-MCM-41 katalizörlerinin hazırlanması

Hidrotermal sentez yöntemi ile Ni-MCM-41 malzemesinin hazırlanması, metal çözeltisinin MCM-41 sentez çözeltisine eklenmesini içerir. Hidrotermal sentez

basamakları ve kullanılan kimyasallar aşağıda verilmektedir.

Kullanılan kimyasallar

1. Yüzey aktif madde (surfactant): Setiltrimetil amonyum bromür (CTMABr, $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, %99 saflıkta, Merck),
2. Silika kaynağı: Sodyum silikat çözeltisi (%27 SiO_2 + %8 Na_2O + %65 H_2O , Merck)
3. Katalizör: Sülfürik asit (4N H_2SO_4 , Merck) veya sodyum hidroksit (1N $NaOH$, Merck)
4. Çözücü: Deiyonize su (euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse adlı cihazdan elde edilmiştir)
5. Metal kaynağı: Nikel nitrat hekza hidrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck)

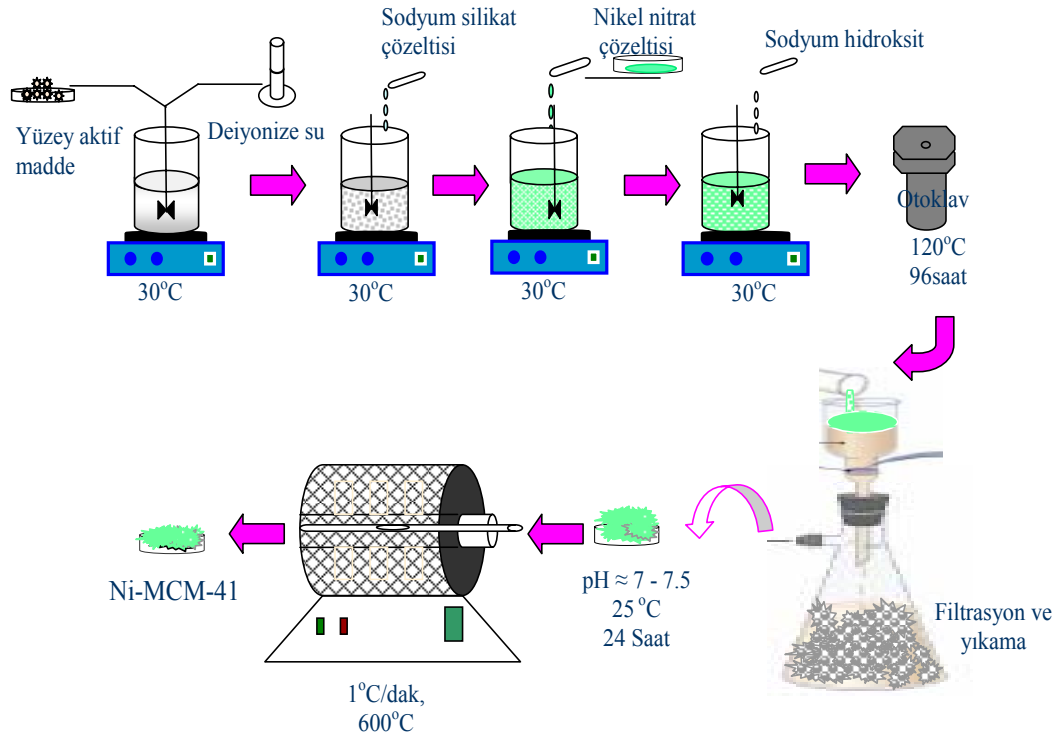
Sentez basamakları

Hidrotermal sentez yönteminin sentez basamakları aşağıda verilmiştir;

1. Yüzey aktif madde ve deiyonize su, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla 28-30°C sıcaklık aralığında sabit tutularak berrak bir çözelti elde edilinceye kadar sürekli karıştırılır.
2. Elde edilen berrak yüzey aktif madde çözeltisine aynı sıcaklıkta silika kaynağı belirli aralıklarla damla damla eklenir ve bu karışım jel halini alıncaya kadar karıştırılmaya devam edilir.
3. Jel karıştırılmaya devam edilirken, deiyonize suda çözülmüş nikel kaynağı ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) çözeltiye belirli aralıklarla damla damla eklenir.

4. Nikel kaynağı eklendikten sonra elde edilen jelin pH'ı ölçülür ve pH'ı 11'den yüksek ise sülfürik asit (H_2SO_4 , 4N), düşük ise sodyum hidroksit (NaOH, 1N) eklenerek pH 11-11,1'e ayarlanır.
5. pH'ı ayarlanan jel teflon kaba alınarak paslanmaz çelik otoklava yerleştirilir ve 120°C sıcaklıktaki etüvde 96 saat otoklav içerisinde bekletilir.
6. 96 saat sonunda otoklavdan çıkarılan ürün deiyonize su ile pH'ı 7-7,5 civarında sabitleninceye kadar yıkanır.
7. Elde edilen katı numune 24 saat oda sıcaklığında kurutulur.
8. Kurutulan numunenin (MCM-41) gözeneklerinde bulunan organik bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla numune oda sıcaklığındaki tüp fırına yerleştirilir. Tüp fırının sıcaklığı 1°C/dakika ısıtma hızıyla inert gaz (kuru hava) ortamında 600°C'ye getirilir ve bu sıcaklıkta numune 6 saat kalsine edilir. Daha sonra fırının ısıtıcısı kapatılarak, fırın sıcaklığı oda sıcaklığına gelinceye kadar numune üzerinden kuru hava geçirilmeye devam edilir.

Ni-MCM-41'in hidrotermal sentez yöntemi ile üretiminin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Ni-MCM-41'in hidrotermal sentez yöntemi ile üretiminin şematik gösterimi

Çalışmada Ni-MCM-41 katalizörler ile MCM-41 malzemesinin özelliklerinin karşılaştırılabilmesi amacıyla saf MCM-41 malzemesi hazırlanmıştır. Saf MCM-41 malzemesinin sentezinde, Ni-MCM-41 katalizör sentezinden farklı olarak nikel kaynağı ilave edilmemiştir.

3.1.2. Ru içerikli Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin hazırlanması

Ru@Ni-MCM-41 katalizörleri, hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen Ni-MCM-41 malzemesi üzerine rutenyum kaynağının deiyonize suda çözülerek ilave edilmesi ile sentezlenmiştir. Ni/Si molar oranı 0,2 olan Ni-MCM-41 katalizörüne katalizör yapısında ağırlıkça %0,5, %1,0 ve %3,0 olacak şekilde rutenyum emdirme yöntemi ile ilave edilerek Ru@Ni-MCM-41 katalizörleri hazırlanmıştır. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ru@Ni-MCM-41 malzemesinin hazırlanması için gereken kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda verilmektedir.

Kullanılan kimyasallar

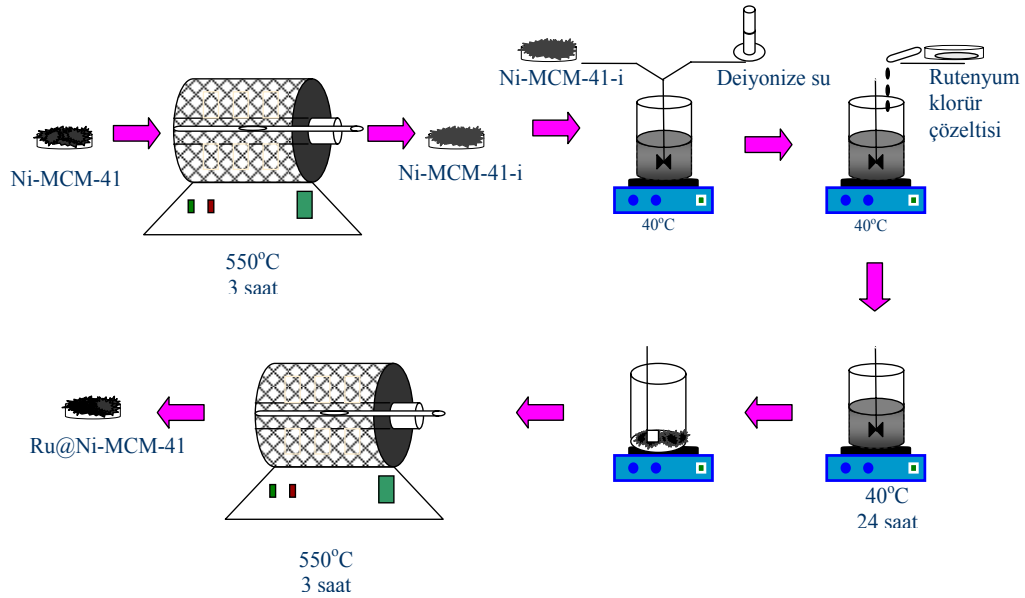
1. Ni-MCM-41 malzemesi: Hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen Ni-MCM-41 malzemesi
2. Rutenyum kaynağı: Rutenyum (III) klorür hidrat ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, %37,5 Ru, Merck)
3. Çözücü: Deiyonize su (euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse-Osmosis System adlı cihazdan elde edilmiştir)

Emdirme yöntemi sentez basamakları

Emdirme yönteminin sentez basamakları aşağıda verilmiştir;

1. Doğrudan sentez yöntemiyle hazırlanan Ni-MCM-41 katalizörü üzerinden 550°C 'de 3 saat süreyle 20 ml/dak akış hızında H_2 gazı geçirilerek katalizör indirgenir.
2. İndirgenmiş Ni-MCM-41 malzemesinden belli bir miktar alınarak deiyonize su ile 30-60 dakika sürekli karıştırılır.
3. Elde edilen deiyonize su-Ni-MCM-41 karışımına, deiyonize su ile hazırlanmış rutenyum çözeltisi 40°C 'de ve belirli zaman aralıklarıyla damla damla eklenir.
4. Elde edilen karışım 24 saat 40°C 'de sürekli karıştırılarak suyun uzaklaşması sağlanır.
5. Su uzaklaştırıldıktan sonra numune beherden kazınarak alınır ve oda sıcaklığında 24 saat bekletilir.
6. Elde edilen katı 550°C 'de 3 saat süreyle 20 ml/dak akış hızında H_2 gazı ile indirgenir.

Ru@Ni-MCM-41 katalizörünün emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Ru@Ni-MCM-41 katalizörünün emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi

3.1.3. Mg içerikli Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin hazırlanması

Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörleri, emdirme yöntemiyle sentezlenen Ru@Ni-MCM-41 malzemesi üzerine magnezyum kaynağının deiyonize suda çözülerek ilave edilmesi ile hazırlanmıştır. Ağırlıkça % 1,0 rutenyum içeren Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerden ağırlıkça % 1,0 ve %5,0 magnezyum içeren Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörleri sentezlenmiştir. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin hazırlanması için gereken kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda verilmektedir.

Kullanılan kimyasallar

1. Ru@Ni-MCM-41 malzemesi: Emdirme yöntemiyle hazırlanan % 1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 malzemesi

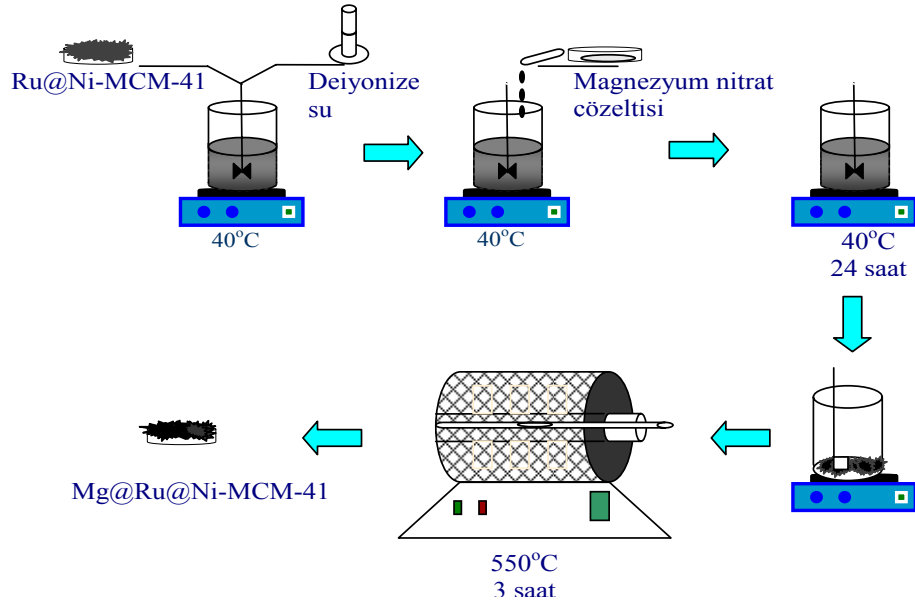
2. Magnezyum kaynağı: Magnezyum nitrat hekza hidrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %99 Mg, Merck)
3. Çözücü: Deiyonize su (euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse-Osmosis System adlı cihazdan elde edilmiştir)

Emdirme yöntemi sentez basamakları

Emdirme yönteminin sentez basamakları aşağıda verilmiştir;

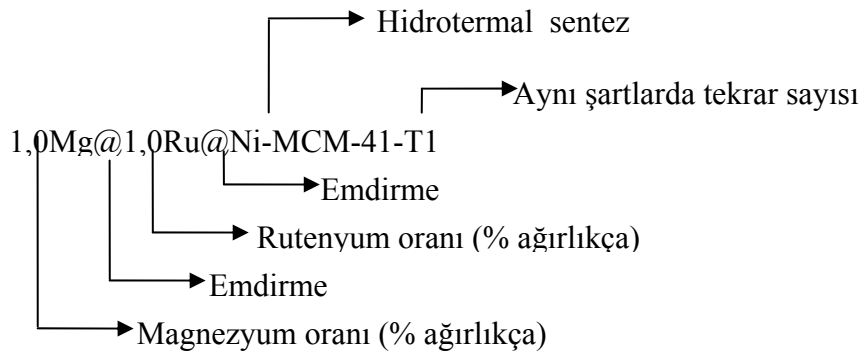
1. 1,0Ru@Ni-MCM-41 malzemesinden belli bir miktarda alınıp deiyonize su ile 30-60 dakika sürekli karıştırılır.
2. Elde edilen deiyonize su-1,0Ru@Ni-MCM-41 karışımına, deiyonize su ile hazırlanmış magnezyum çözeltisi 40°C 'de ve belirli zaman aralıklarıyla damla damla eklenir.
3. Elde edilen karışım 24 saat 40°C 'de sürekli karıştırılarak suyun uzaklaşması sağlanır.
4. Su uzaklaştırıldıktan sonra numune beherden kazınarak alınır ve oda sıcaklığında 24 saat bekletilir.
5. Elde edilen katı 550°C 'de 3 saat süreyle 20 ml/dak akış hızında H_2 gazı ile indirgenir.

Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörünün emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörünün emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi

Hazırlanan malzemelerden, Ni-MCM-41 malzemesi (Ni/Si: 0,2 molar) ile ağırlıkça %1,0 Ru içeren 1,0Ru@Ni-MCM-41 malzemesinin tekrar sentezleri gerçekleştirilmiştir. Aşağıda çalışmada kullanılan numune adlandırılması açıklanmaktadır:



3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışma kapsamında, sentezlenmiş olan saf MCM-41 ve metal içerikli MCM-41 (Ni-MCM-41, Ru@Ni-MCM-41 ve Mg@Ru@Ni-MCM-41) malzemelerinin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Gözenek yapısının ve katı yapının belirlenmesi amacıyla XRD (X-ışını kırınım desenleri), malzemelerin yüzey alanının, gözenek boyutunun ve dağılımının belirlenmesi amacıyla BET (Brunauer, Emmett, and Teller), metallerin konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla EDS (Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi), hazırlanan malzemelerin morfolojik yapısının incelenmesi amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve maddenin sıcaklığa bağlı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla TGA (termogravimetrik analiz) analizleri yapılmıştır.

3.2.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD)

Kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkında bilgilerin çoğu doğrudan XRD analizleri ile elde edilmektedir. Malzemelerin kırınım desenlerinden yararlanılarak tanımlanması, 2θ cinsinden pozisyonlarına ve bağlı şiddetlerine bağlıdır. Kırınım açısı 2θ belli grup düzlemler arası açıklık olarak belirlenir. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji Mühendisliği Bölümü'nde bulunan $\text{CuK}\alpha$ ışın kaynaklı Philips PW 3040 difraktometre ile 0,02 adım aralığında ve 0,15406 nm dalga boyunda elde edilmiştir. Mezogözenekli malzemelerde sadece 2θ 'da $1-10^\circ$ gibi düşük açı aralığında pikler görülmektedir. Bu nedenle MCM-41'in karakteristik piklerinin (kristal yapısının) belirlenmesi için numunelerin 2θ 'da $1-10^\circ$ arasında kırınım desenleri alınırken, yapıya yerleştirilen metal kaynağının MCM-41 içerisindeki farklı oluşumlarını belirlemek için numunelerin 2θ 'da $10-90^\circ$ arasında kırınım desenleri alınmıştır. Katalizörlerin XRD analizleri sonuçları Bragg ve Sherrer yasaları kullanılarak yorumlanmıştır.

Düzlemler arasındaki mesafeyi belirlemek için Bragg yasası (Eş. 3.1) kullanılmaktadır;

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

İki gözenek merkezi arasındaki uzaklığı ve gözenek duvar kalınlığını bulmak için aşağıdaki eşitlikler kullanılmaktadır.

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

$$\delta = a - 2 \times r \quad (3.3)$$

Burada;

λ : Dalga boyu (1,5406 Å)

d: Düzlemler arası mesafe

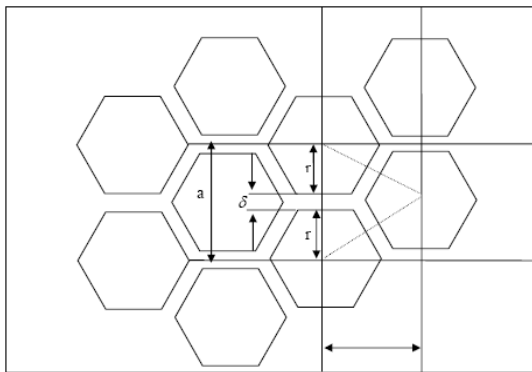
θ : Kırınım açısı

a: İki gözenek merkezi arasındaki uzaklık

δ : Gözenek duvar kalınlığı

2r: Gözenek çapı

d_{100} : Malzemenin X-ışını kırınım desenlerindeki karakteristik pikleri arasında ana pikin (100 kırınım piki) düzlemler arası mesafesi



Şekil 3.4. MCM-41 gözenek yapısı

Malzemenin kristal boyutunu belirlemek için Sherrer yasası (Eş. 3.4) kullanılmaktadır.

$$L = \frac{n\lambda}{B_{\text{gerçek}} \cdot \cos\theta} \quad (3.4)$$

Burada;

L: Kristal boyutu

λ : Dalga boyu (1,5406 Å)

n: Analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan bir sabit (0,89 olarak kabul edilmiştir.)

θ : Kırınım açısı

B: XRD desenindeki metale ait en yüksek pikin yarısının genişliği (“Full width at half maximum”, FWHM)

3.2.2. BET (Brunauer, Emmett, Teller) yüzey alanı

Brunauer, Emet ve Teller tarafından geliştirilen izoterm çok tabakalı tutunma için BET eşitliği olarak bilinir. BET izotermi, malzemenin sahip olduğu yüzey alanının, gözenek boyutunun ve dağılımının belirlenmesi amacıyla kullanılır. Bu yöntemin temeli gaz moleküllerinin katı yüzeyine adsorplanmasına dayanır. BET analizi ile ilgili ayrıntılı bilgi EK-1’de verilmiştir.

3.2.3. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)

Hazırlanan malzemelerin kalitatif olarak elementel analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji Mühendisliği Bölümü’nde bulunan “JSM Jeol 6060 Taramalı Elektron mikroskobu” aletine bağlı çalışan “Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi” kullanılarak yapılmıştır. EDS analizleri, hazırlanan katalizörlerin içerisindeki metalin atomik konsantrasyonunu belirlemek amacıyla kullanılmıştır.

3.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji Mühendisliği Bölümü'nde bulunan "JSM Jeol 6400" marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu, katı yüzeylerin morfolojik yapısının belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. SEM analizi gerçekleştirilirken katı yüzey yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır ve böylece yüzeyde sinyaller oluşturulur. Oluşturulan bu sinyaller ile katı yüzeyinin analizi yapılır.

3.2.5. Termogravimetrik (TGA) analiz

Sentezlenmiş numunelerdeki ısı davranışları, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji Mühendisliği Bölümü'nde bulunan "Perkin Emler Pyris 1" marka cihaz ile hava ortamında, 25-900°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında belirlenmiştir. TGA ile numunedeki sıcaklık artışıyla meydana gelen ağırlık kaybı ve enerji değişimleri belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında hidrotermal sentez ve emdirme yöntemleri ile hazırlanan malzemelerin adları, sentez yöntemleri, metal içerikleri ve kullanılan karakterizasyon yöntemleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Hazırlanan katalizörler ve karakterizasyon çalışmaları

Numune Adı	Sentez Yöntemi	Çözeltideki Ni/Si Molar Oranı	Çözeltideki % Ru (ağırlıkça)	Çözeltideki % Mg (ağırlıkça)	Reaksiyon öncesi											
					İndirgeme Öncesi				İndirgeme Sonrası							
					XRD	EDS	BET*	XRD	EDS	BET*	EDS	BET*	BET**	SEM	TGA	
MCM-41	Hidrotermal	0,2	-	-	✓	-	✓	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ni-MCM-41	Hidrotermal	0,2	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	
Ni-MCM-41-T1	Hidrotermal	0,2	-	-	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	✓	
Ni-MCM-41-T2	Hidrotermal	0,2	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-	-	
Ni-MCM-41-T3	Hidrotermal	0,2	-	-	-	-	✓	-	-	✓	-	-	-	-	-	
0,5Ru@Ni-MCM-41-T1	Endirme	0,2	0,5	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	
1,0Ru@Ni-MCM-41-T1	Endirme	0,2	1,0	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	
1,0Ru@Ni-MCM-41-T2	Endirme	0,2	1,0	-	-	-	-	✓	-	✓	-	✓	-	-	-	
1,0Ru@Ni-MCM-41-T3	Endirme	0,2	1,0	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	
3,0Ru@Ni-MCM-41-T1	Endirme	0,2	3,0	-	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	
1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2	Endirme	0,2	1,0	1,0	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	
5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2	Endirme	0,2	1,0	5,0	-	-	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	

*Quantachrome Monosorb cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

**QuantoChrome-Autosorb-1C cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

3.3. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu Deneyleri

Bu çalışmada, hazırlanan katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Katalitik test çalışmaları dolgulu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaktör olarak 6 mm iç çapında ve 85 cm uzunluğunda kuvars cam boru kullanılmaktadır. Reaksiyon sistemi üç ana kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda; metan, karbondioksit ve argon tüpleri bulunur ve istenilen besleme bileşimi bu gazlar karıştırılarak elde edilir. İkinci kısımda; reaktör ve reaksiyon sıcaklığını sağlayacak tüp fırın bulunur. Son kısımda; bir termal iletkenlik dedektörü ve "Carbosphere" kolonu içeren gaz kromatografi cihazı ile bu cihaza bağlı bir bilgisayar bulunmaktadır. Bu kısım, reaksiyon sonrasında çıkan ürünlerin analizinin gerçekleştirildiği bölümdür. Gaz kromatografi olarak Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan "Perkin Elmer marka autosystem XL Gaz Kromatografi" cihazı kullanılmıştır. Ürün analizini gerçekleştirebilmek amacıyla gaz kromatografinin fırın sıcaklığı 130°C, dedektör sıcaklığı 200°C olarak ayarlanmıştır. Katalitik test çalışmaları atmosferik basınçta, toplam akış hızı (60ml/dak) değiştirilmeden farklı sıcaklıklar ve besleme bileşimlerinde gerçekleştirilmiştir.

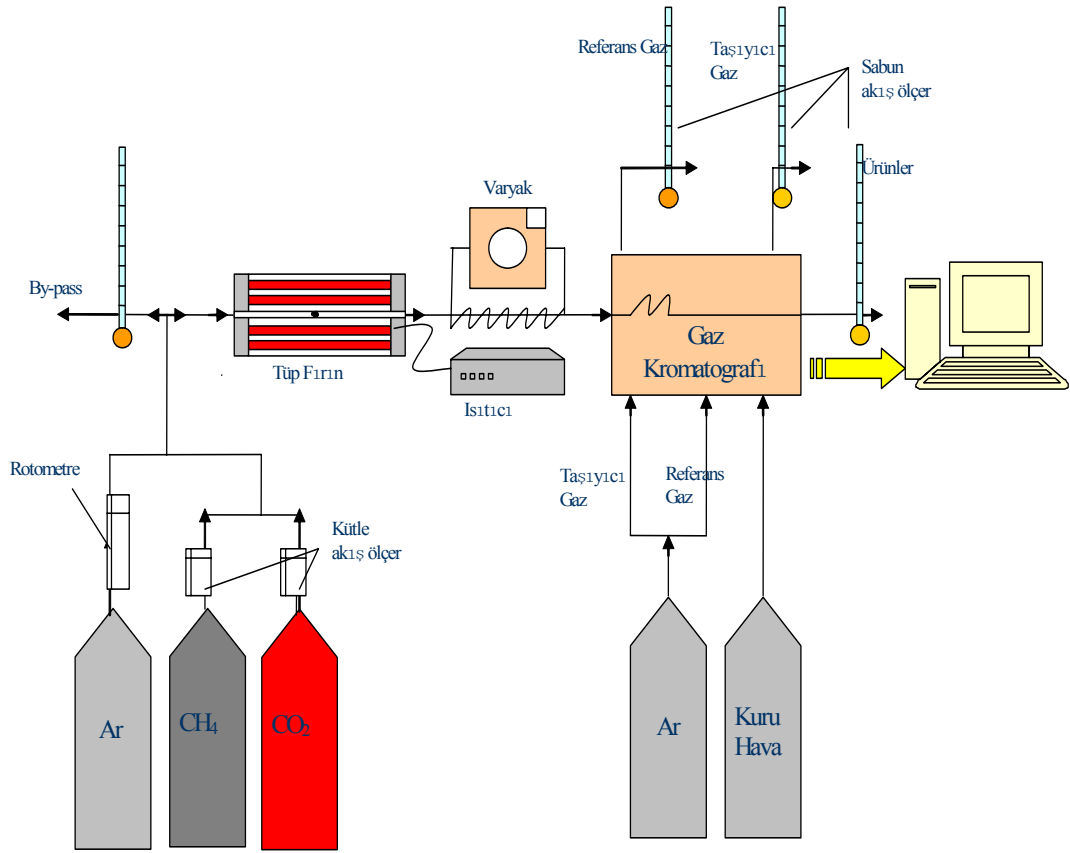
Metanın kuru reform reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin (CO ve H_2) ve reaktantların (CH_4 ve CO_2) miktarlarını belirlemek amacıyla gaz kromatografi kullanılmıştır. Gaz kromatografi kalibrasyon verileri EK-2'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Metanın kuru reform reaksiyonu deneyinin yapılışı aşağıda basamaklar halinde anlatılmaktadır;

- Metanın kuru reform reaksiyonu için hazırlanan katalizörlerden 0,25 g alınır ve katalizörü tablet haline getirmek için 30 sn 100 psia basınç uygulanır. Tablet haline gelen katalizör kırılıp, eleklerden geçirildikten sonra 1-2 mm büyüklüğünde partiküller elde edilir.

- Reaksiyonda kullanılmak üzere 0,1 g katalizör alınır ve iki cam yünü arasında kalacak şekilde kuvars cam reaktöre yerleştirilir.
- Reaktör, reaksiyon sıcaklığını sağlayacak olan tüp fırın içerisine yerleştirilir ve gerekli bağlantılar kurulur.
- Gaz kromatografi cihazının referans ve taşıyıcı gazları olarak kullanılan argon gazı açılır. Gaz akış hızı 30 ml/dak olarak ayarlandıktan sonra gaz kromatografi açılır. Gaz kromatografinin fırın sıcaklığı 130°C'ye, termal iletkenlik dedektörü sıcaklığı 200°C'ye ayarlanır.
- Reaksiyon sisteminin reaktör ile gaz kromatografi arasında kalan kısmı ısıtıcı şerit ile sarılmıştır. Bu şeridin sıcaklığı ~ 120°C olacak şekilde varyak ayarlanır. Böylece metanın kuru reform reaksiyonu esnasında gerçekleşen yan reaksiyonlar sonucunda oluşan su ortamdan uzaklaştırılmaktadır.
- Reaksiyona başlamadan önce tüp fırının sıcaklığı 150°C'ye (metanın kuru reform reaksiyonunun gerçekleşmeyeceği bir sıcaklığa) getirilir ve besleme akış hızları ayarlanır. İstenilen besleme bileşimi, gaz kromatografi cihazının çıkışında toplam akış hızı 60 ml/dak olacak şekilde ayarlanır.
- Besleme akış hızı ayarlandıktan sonra reaktantlar “by-pass” hattına verilir ve tüp fırının sıcaklığı istenilen reaksiyon sıcaklığına getirilir.
- Tüp fırının sıcaklığı sabitlendiğinde “by-pass” hattındaki gaz karışımı dolgulu kolon reaktöre gönderilerek analiz çalışmaları başlatılmış olur. Reaksiyon deneyi gerçekleştirilirken ürünlerin analizleri için belirli zaman aralıklarında gaz kromatografından kromatogramlar alınır.

Metanın kuru reform reaksiyonunda kullanılan reaksiyon sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. Metanın kuru reform reaksiyonu deney sisteminin şematik gösterimi

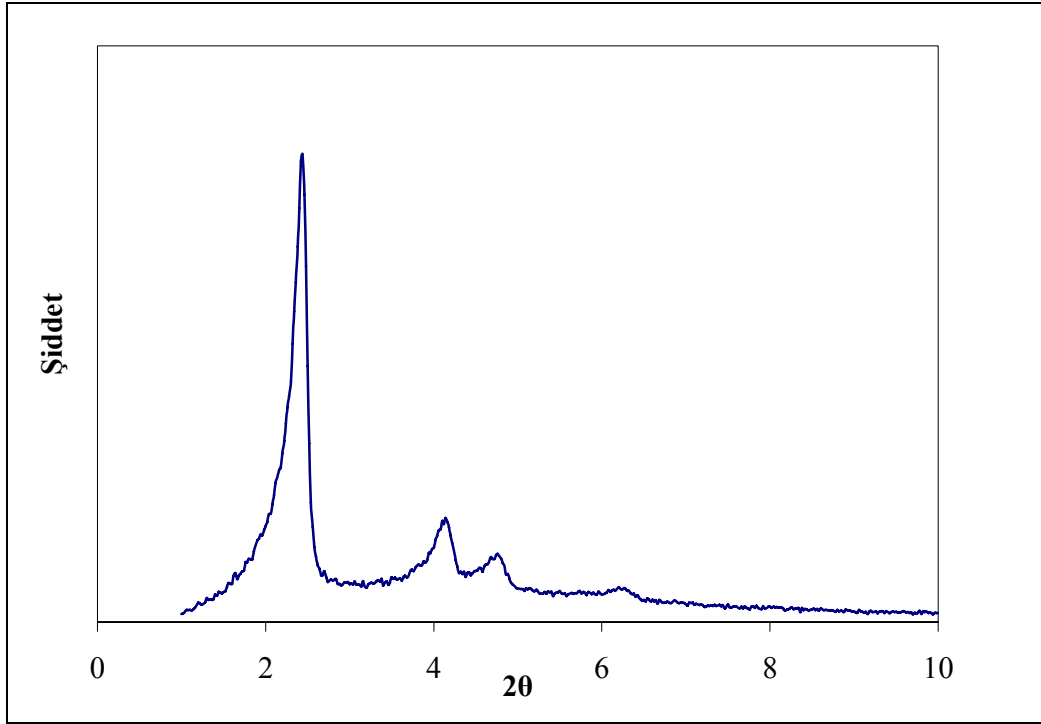
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapılan çalışmada, metanın kuru reform reaksiyonu için aktif, kararlı, düşük maliyetli, H_2 seçiciliği ve verimi yüksek katalizörlerin geliştirilmesi ve reaksiyon şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, yüksek yüzey alanına ve ısı kararlılığına sahip MCM-41 destekli Ni katalizörler sentezlenmiş ve katalitik özelliklerin iyileştirilebilmesi amacıyla yapıya soy metal (Ru) ve yükseltgeyici (Mg) ilavesi yapılmıştır. Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için karakterizasyon çalışmaları (N_2 -adsorpsiyon, XRD, EDS vb.) ve katalitik aktivitelerinin belirlenebilmesi için dolgu kolon reaktör sisteminde katalitik test çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca farklı sıcaklıklarda ve besleme bileşimlerinde metanın kuru reform reaksiyonunun katalitik davranışları incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar alt başlıklar halinde aşağıda verilmektedir.

4.1. Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. Saf MCM-41

Hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan saf MCM-41'in yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD (X-ışını kırınım) ve BET yüzey alanı (tek nokta) analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan MCM-41 malzemesinin X-ışını kırınım desenleri, MCM-41 malzemesinin mezogözenekli ve hekzagonal özelliğinden dolayı, 2θ 'da $1-10^\circ$ kırınım açısı aralığında alınmıştır (Şekil 4.1). Saf MCM-41 malzemesinin yapı tayini için yapılan X-ışını kırınım analizi sonucunda elde edilen veriler, MCM-41'in literatürde verilen karakteristik pikleri göz önüne alınarak değerlendirilmiştir [32]. Malzemede MCM-41 yapısına ait karakteristik dört pik gözlemlenmiştir. I/I_0 değerleri ve analiz verilerinden Bragg yasası kullanılarak elde edilen d-değerleri (düzlemler arası uzaklık) Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Saf MCM-41 malzemesinin X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.1. Saf MCM-41 malzemesinin XRD ve d-değerleri sonuçları

Numune Adı	XRD Analizi Sonuçları MCM-41 Bölgesi			Literatür Verileri (Kresge ve ark., 1992)		
	2θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
MCM-41	2,44	36,18	100	2,22	39,80	100
	4,14	21,33	13	3,86	22,90	8
	4,74	18,63	8	4,46	19,80	7
	6,20	14,24	2	5,93	14,90	5

BET yüzey alanı (tek nokta) analizi sonucunda saf MCM-41 malzemesinin yüzey alanı 1216 m²/g olarak belirlenmiştir.

4.1.2. Nikel esaslı Ni-MCM-41 katalizörleri

Metanın kuru reform reaksiyonu için Ni esaslı MCM-41 katalizörler hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Sentez çözeltisindeki Ni/Si molar oranı 0,2 olacak şekilde Ni-MCM-41 katalizörleri hazırlanmıştır. Aynı özellikte ürün elde edilebilmesi amacıyla sentez çalışması tekrarlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD, BET yüzey alanı, gözenek çapı, EDS, SEM ve TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Nikel içerikli katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları, katalizörler kalsine edildikten ve/veya indirgendikten sonra gerçekleştirilmiştir.

Kalsinasyon işleminden sonra Ni-MCM-41 katalizörleri

Ni-MCM-41 katalizörleri için EDS analizleri yapılarak MCM-41 yapısına yüklenen nikelin, atomik ve kütle konsantrasyonları belirlenmiştir. Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS ve BET yüzey alanı analiz sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Numuneler için elde edilen EDS analiz grafikleri EK-3’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS ve BET yüzey alanı analiz sonuçları

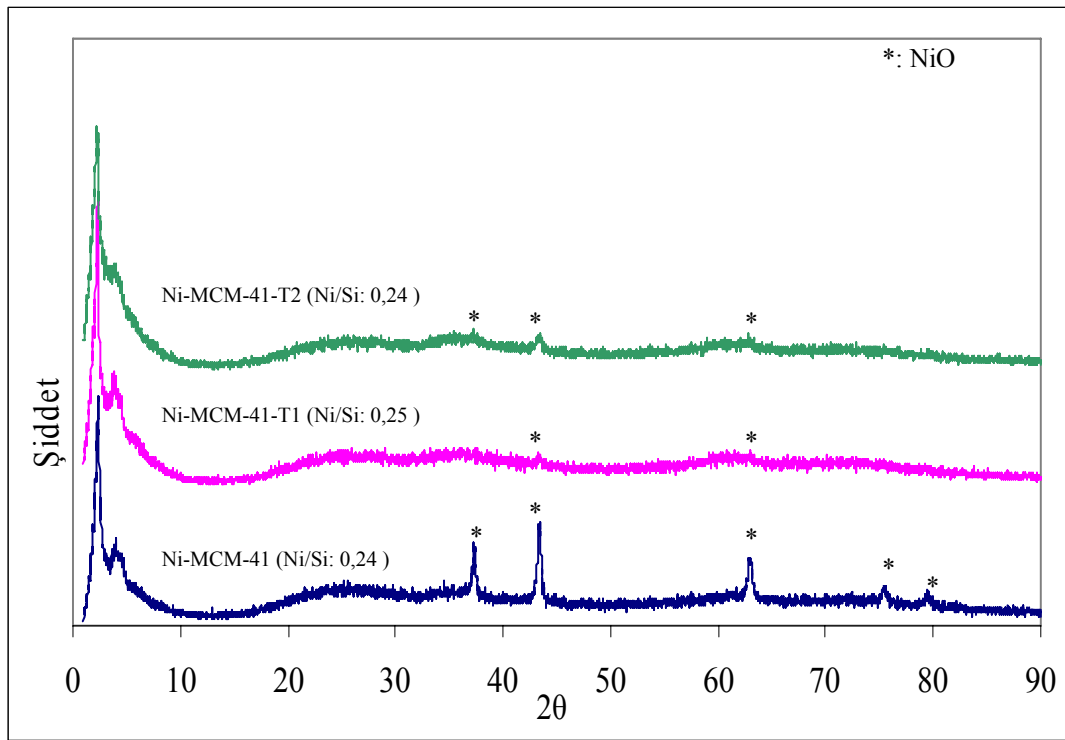
Numune Adı	Sentez Çözeltisindeki Ni/Si Molar Oranı	Ni/Si Molar Oranı (EDS)	BET Yüzey Alanı Tek Nokta*, m²/g
Ni-MCM-41	0,2	0,24	730
Ni-MCM-41-T1	0,2	0,25	805
Ni-MCM-41-T2	0,2	0,24	757

*Quantachrome Monosorb cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizleri ile belirlenen Ni/Si molar oranının, bu katalizörlerin sentez çözeltisindeki Ni/Si molar oranından daha yüksek olduğu görülmektedir. Katalizörlerin Ni/Si molar oranındaki bu artışın, hidrotermal sentez

basamaklarından biri olan yıkama işlemi esnasında silisyum kaybından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak bütün numuneler için EDS analizi sonuçlarına göre Ni/Si mol oranı birbirine yakın bulunmuştur.

Kalsinasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.2’de görülmektedir. Çizelge 4.3’de Ni-MCM-41 numunesinin XRD analiz sonuçlarına göre hesaplanmış d-değerleri ve I/I₀ değerleri verilmiştir. Diğer numuneler için gerçekleştirilen XRD analizleri EK-4’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri (Parantez içerisindeki Ni/Si mol oranları EDS analizi ile belirlenen değerlerdir.)

Çizelge 4.3. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 numunesi için XRD analizi ve d değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (20:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
2θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
2,38	37,09	100	2,22	39,80	100
3,98	22,18	16	3,86	22,90	8
4,50	19,62	12	4,46	19,80	7
-	-	-	5,93	14,90	5
NiO Pikleri (2 θ:30-90°)			Literatür NiO (File No=4-835)		
2θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2θ Derece	d değeri (Å)	I/I ₀
37,26	2,41	89	37,28	2,41	91
43,38	2,08	100	43,25	2,09	100
62,96	1,48	63	62,92	1,48	57
75,60	1,26	37	75,45	1,26	16
79,50	1,20	32	79,39	1,21	13

XRD analizlerinin yorumlanmasında MCM-41 bölgesi için 2θ'da 1-10° kırınım açısı aralığı, yapıdaki nikel için ise 30-90° kırınım açısı aralığı kullanılmıştır. MCM-41 bölgesi için Kresge ve arkadaşlarının 1992 yılında yaptıkları çalışmalarındaki MCM-41'in karakteristik pikleri göz önüne alınmıştır [32]. Her üç numunede MCM-41 yapısına ait ana pik (2θ: 2,22) X-ışını kırınım desenlerinde görülmektedir. Yapılan XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar ile literatür verileri karşılaştırıldığında, kalsinasyon işlemi sonrasında MCM-41 yapısındaki nikelin "NiO" formunda olduğu görülmüştür. Ni-MCM-41 numunesinin XRD desenindeki (Şekil 4.2) şiddetli pikler, yapıdaki NiO'ten kaynaklanmaktadır. Diğer katalizörlerde bu piklerin şiddetlerinin daha düşük olması bu katalizörlerde nikelin MCM-41'in yapısına daha iyi dağıldığının veya 5 nm'den daha küçük boyutta kristallere sahip olduğunun göstergesi olarak açıklanabilir. MCM-41 yapısına yüklenen metalin kristal boyutunun belirlenebilmesi amacıyla Sherrer eşitliği kullanılmıştır. Hazırlanan Ni-

MCM-41 ve Ni-MCM-41-T2 katalizörlerindeki nikel oksidin kristal boyutları sırasıyla 17,95 nm ve 13,81 nm olarak hesaplanmıştır.

İndirgeme işleminden sonra Ni-MCM-41 katalizörleri

Literatürde, metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörlerin aktivite gösterebilmesi için reaksiyondan önce yüksek sıcaklıkta hidrojen gazı ile indirgendiği belirtilmiştir. Bu sebeple, çalışma kapsamında hazırlanan katalizörler 550°C sıcaklıkta, 20ml/dak hidrojen akış hızında, 3 saat süreyle indirgenmişlerdir. İndirgenmiş Ni-MCM-41-i katalizörlerinin EDS ve BET yüzey alanı sonuçları Çizelge 4.4’de verilmiştir. Numuneler için elde edilen EDS analiz grafikleri EK-5’de verilmiştir. Bu bölümde hidrojen gazı ile indirgeme işleminden sonra karakterizasyonu yapılan numuneler için Ni-MCM-41-i isimlendirilmesi kullanılmıştır.

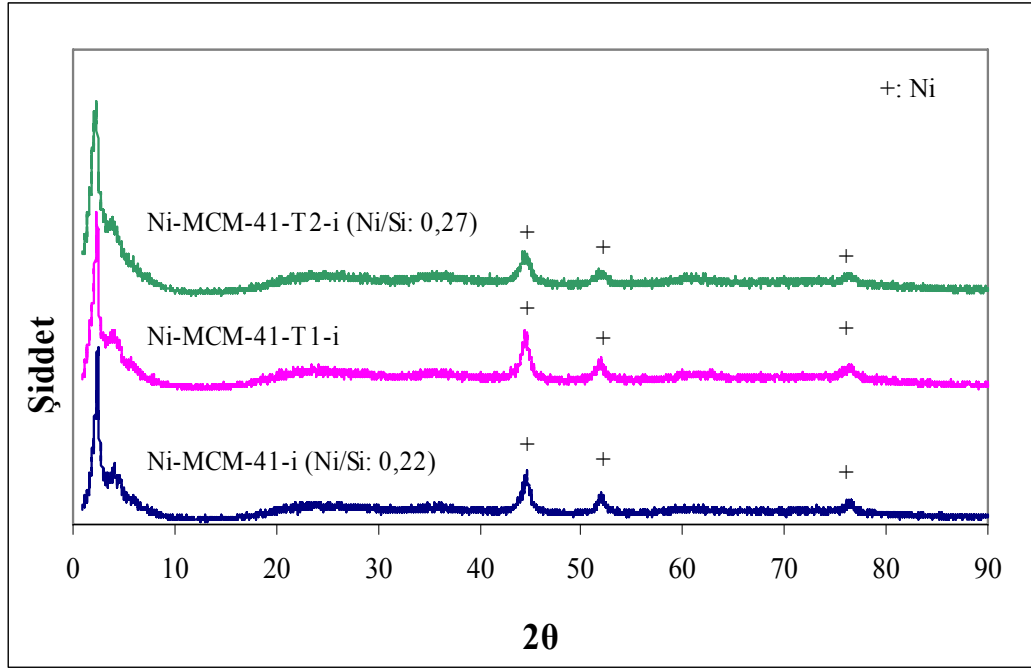
Çizelge 4.4. İndirgenmiş Ni-MCM-41-i katalizörlerinin EDS ve BET yüzey alanı analiz sonuçları

Numune Adı	Sentez Çözeltilisindeki Ni/Si Molar Oranı	Ni/Si Molar Oranı (EDS)	BET Yüzey Alanı Tek Nokta*, m ² /g
Ni-MCM-41-i	0,2	0,22	734
Ni-MCM-41-T1-i	0,2	-	728
Ni-MCM-41-T2-i	0,2	0,27	766

*Quantachrome Monosorb cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

İndirgenmiş Ni-MCM-41-i numunelerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.3’de verilmiştir. Çizelge 4.5’de Ni-MCM-41-i katalizörünün XRD analiz sonuçları verilmiştir. XRD analizlerinin yorumlanmasında yapıdaki nikel formunu belirlemek için 30-90° kırınım açısı aralığı kullanılmıştır. XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar ile literatür verileri karşılaştırıldığında indirgeme işlemi sonrasında MCM-41 yapısındaki nikelin elementel Ni formunda olduğu görülmüştür [43]. İndirgenmiş Ni-MCM-41-i numunelerinin XRD desenlerinde 30-90° kırınım açılarında görülen

şiddetli pikler yapıdaki nikelin elementel nikel formunda olduğunun göstergesidir (Şekil 4.3). Diğer numuneler için gerçekleştirilen XRD analizleri sonuçları EK-6’da verilmiştir.



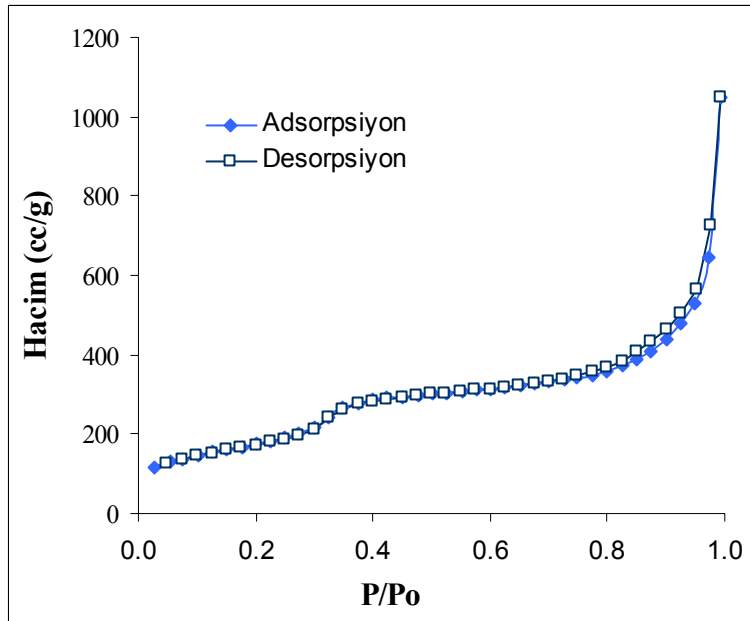
Şekil 4.3. İndirgenmiş Ni-MCM-41-i katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.5. İndirgenmiş Ni-MCM-41-i numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (2θ:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
2θ Derece	d Değeri (Å)	I/Io	2θ Derece	d Değeri (Å)	I/Io
2,44	36,18	100	2,22	39,80	100
4,18	21,12	30	3,86	22,90	8
4,66	18,95	26	4,46	19,80	7
-	-	-	5,93	14,90	5
Ni Pikleri (2θ:2-90°)			Ni(File No=4-850)		
2θ Derece	d Değeri (Å)	I/Io	2θ Derece	d Değeri (Å)	I/Io
44,60	2,03	100	44,60	2,03	100
51,96	1,76	43	51,91	1,76	40
76,58	1,24	24	76,08	1,25	20

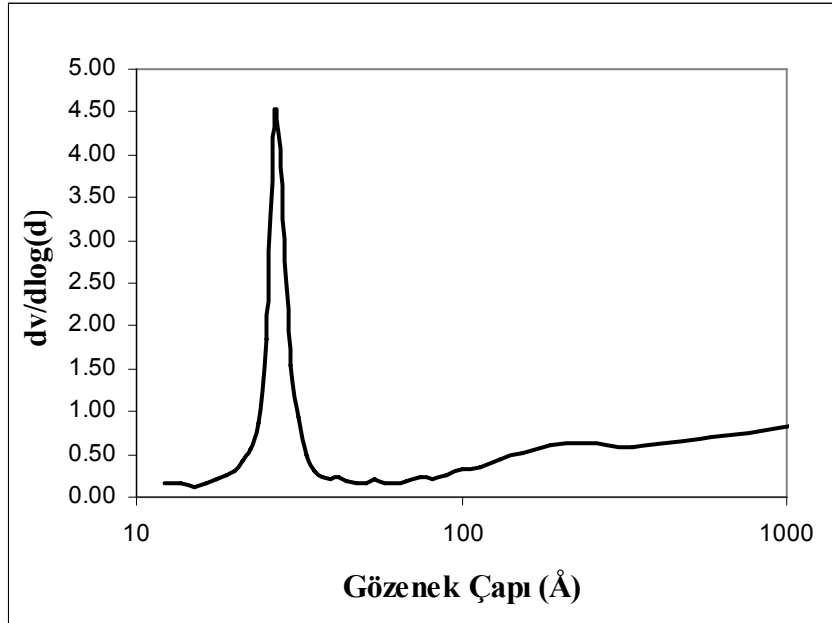
İndirgenmiş Ni-MCM-41-i, Ni-MCM-41-T1-i ve Ni-MCM-41-T2-i katalizörlerinin kristal boyutları "Sherrer" eşitliği kullanılarak sırasıyla 17,18 nm, 12,02 nm ve 9,74 nm olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.4'de indirgenmiş Ni-MCM-41-T1-i numunesinin 77 K azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi verilmiştir. Numune için elde edilen izoterm, IV. tip izotermle uyuşmaktadır. Numuneye ait izotermde yüksek kısmi basınç bölgelerinde desorpsiyon sırasında histerisis oluşumuna rastlanmıştır. Elde edilen histerisis yapıdaki mezogözenekliliğin bir göstergesidir.



Şekil 4.4. İndirgenmiş Ni-MCM-41-T1-i numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Şekil 4.5'de Ni-MCM-41-T1-i numunesinin BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon gözenek çap dağılımı verilmiştir.



Şekil 4.5. Ni-MCM-41-T1-i katalizörünün BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı

İndirgenmiş Ni-MCM-41-T1-i numunesinin BET yüzey alanı ve BJH yöntemiyle belirlenen ortalama adsorpsiyon gözenek çapı Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. İndirgenmiş Ni-MCM-41-T1-i malzemesinin N₂ adsorpsiyon analiz sonuçları*

Numune Adı	Sentez Çözeltilisindeki Ni/Si Molar Oranı	BET Adsorpsiyon Çoklu Nokta Yüzey Alanı, m ² /g	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi, cm ³ /g
Ni-MCM-41-T1-i	0,2	661	2,66	1,66

*QuantoChrome-Autosorb-1C cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

4.1.3. Rutenyum içerikli Ru@Ni-MCM-41 katalizörleri

Metanın kuru reform reaksiyonu sırasında istenmeyen yan reaksiyonlar (Boudouard ve metan parçalanması gibi) sonucunda elementel karbon oluşabilmektedir. Karbon oluşumu katalizör aktivitesini ve ömrünü azaltmaktadır. Bu çalışmada, katalizör

aktivitesinin yükseltilebilmesi için farklı miktarlarda rutenyum (ağırlıkça %0,5, %1,0 ve %3,0) içeren Ru@Ni-MCM-41 katalizörler emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Aynı özellikte ürün elde edilebilmesi amacıyla ağırlıkça %1,0 Ru içeren katalizörün sentez çalışması tekrarlanmıştır. Hazırlanan Ni-MCM-41-T1-i ve Ru@Ni-MCM-41 (0,5Ru@Ni-MCM-41-T1, 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, 1,0Ru@Ni-MCM-41-T2, 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 ve 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1) katalizörlerinin EDS ve BET yüzey alanı analiz sonuçları Çizelge 4.7’de verilmektedir. Ru@Ni-MCM-41 numuneleri için elde edilen EDS analizi grafikleri EK-7’de verilmiştir. EDS sonuçları yapıdaki silisyumu esas alarak kütle oranı vermektedir. Ancak yapının SiO₂ olması beklenmektedir. Yapının SiO₂ olması dikkate alınarak ağırlıkça % Ru tekrar hesaplanmıştır. Ayrıntılı hesaplama EK-8’de verilmektedir.

Çizelge 4.7. Ni-MCM-41-T1-i ve Ru@Ni-MCM-41 numunelerinin EDS ve BET yüzey alanı analiz sonuçları

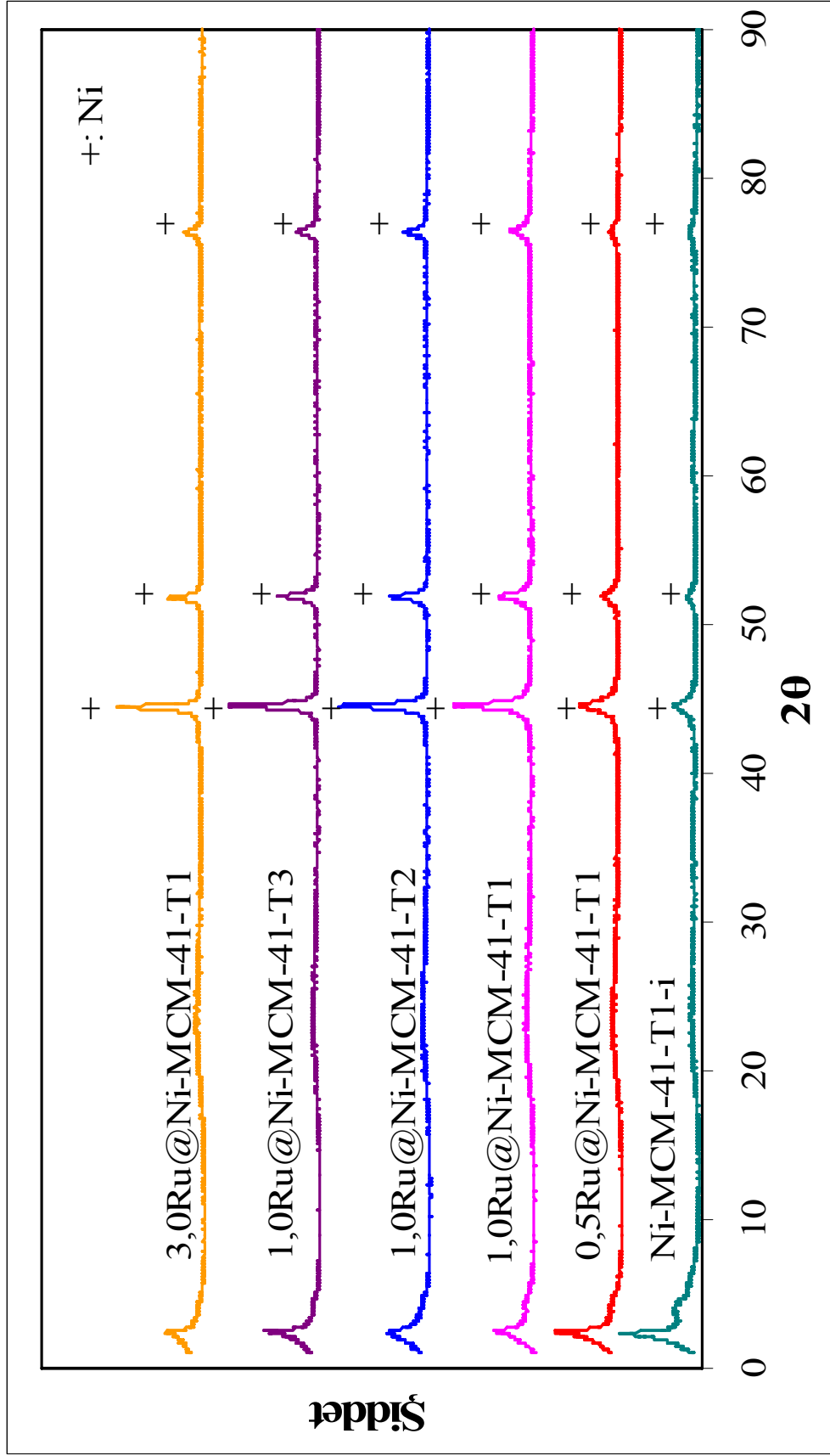
Numune	Ni/Si Molar Oranı (EDS)	Ru/Si Atomik (EDS)	Sentez aşamasında ağırlıkça % Ru	Ağırlıkça % Ru (SiO ₂) (EDS)	Ağırlıkça % Ru (Si) (EDS)	BET Yüzey Alanı Tek Nokta*, m ² /g
Ni-MCM-41-T1-i	-	-	0,0	-	-	728
0,5Ru@Ni-MCM-41-T1	0,24	0,004	0,5	0,59	1,04	646
1,0Ru@Ni-MCM-41-T1	0,26	0,011	1,0	1,48	2,54	623
1,0Ru@Ni-MCM-41-T2	0,24	-	1,0	-	-	688
1,0Ru@Ni-MCM-41-T3	0,24	0,010	1,0	1,32	2,30	630
3,0Ru@ Ni-MCM-41-T1	0,24	0,036	3,0	4,61	7,82	584

*Quantachrome Monosorb cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

Ni-MCM-41 yapısına eklenen rutenyum miktarındaki artış ile Ni-MCM-41 katalizörlerinin yüzey alanlarında düşme gözlenmiştir (Çizelge 4.7).

Şekil 4.6’da Ni-MCM-41-T1-i ve Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri verilmiştir. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörünün XRD analizi verilerinin Bragg yasası ile yorumlanmasından sonra elde edilen d-değeri sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Hazırlanan diğer Ru içerikli katalizörlerin (0,5Ru@Ni-MCM-41-

T1, 1,0Ru@Ni-MCM-41-T2, 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 ve 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1) XRD analizi ve d -değeri sonuçları EK-9'da verilmiştir. XRD analizlerinin yorumlanmasında MCM-41 malzemesi için düşük açılı bölge (2θ : 1-10°), yapıdaki nikelin belirlenmesi için 2θ 'da 30-90° kırınım açısı aralığı kullanılmıştır. İndirgenmiş Ni-MCM-41-T1-i numunesinin XRD desenindeki şiddetli piklerin (2θ : 44,66, 52,00 ve 76,54 kırınım açıları) metalik nikelin ait olduğu literatürden alınan veriler ile karşılaştırılarak belirlenmiştir. Ni-MCM-41-T1-i malzemesine emdirme yöntemiyle rutenyum ilave edilerek hazırlanan Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenlerinde rutenyuma ait pikler görülmemiş, 2θ 'da 30-90° kırınım açısı aralığındaki şiddetli piklerin nikelin ait olduğu belirlenmiştir. Ancak, katalizör yapısındaki rutenyum miktarı arttıkça MCM-41 malzemesinin karakteristik piklerinin şiddetleri düşmekte ve nikelin ait piklerin şiddetleri artmaktadır. Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD desenlerinde rutenyuma ait piklerin görülmemesinin rutenyumun kristal boyutunun çok küçük olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

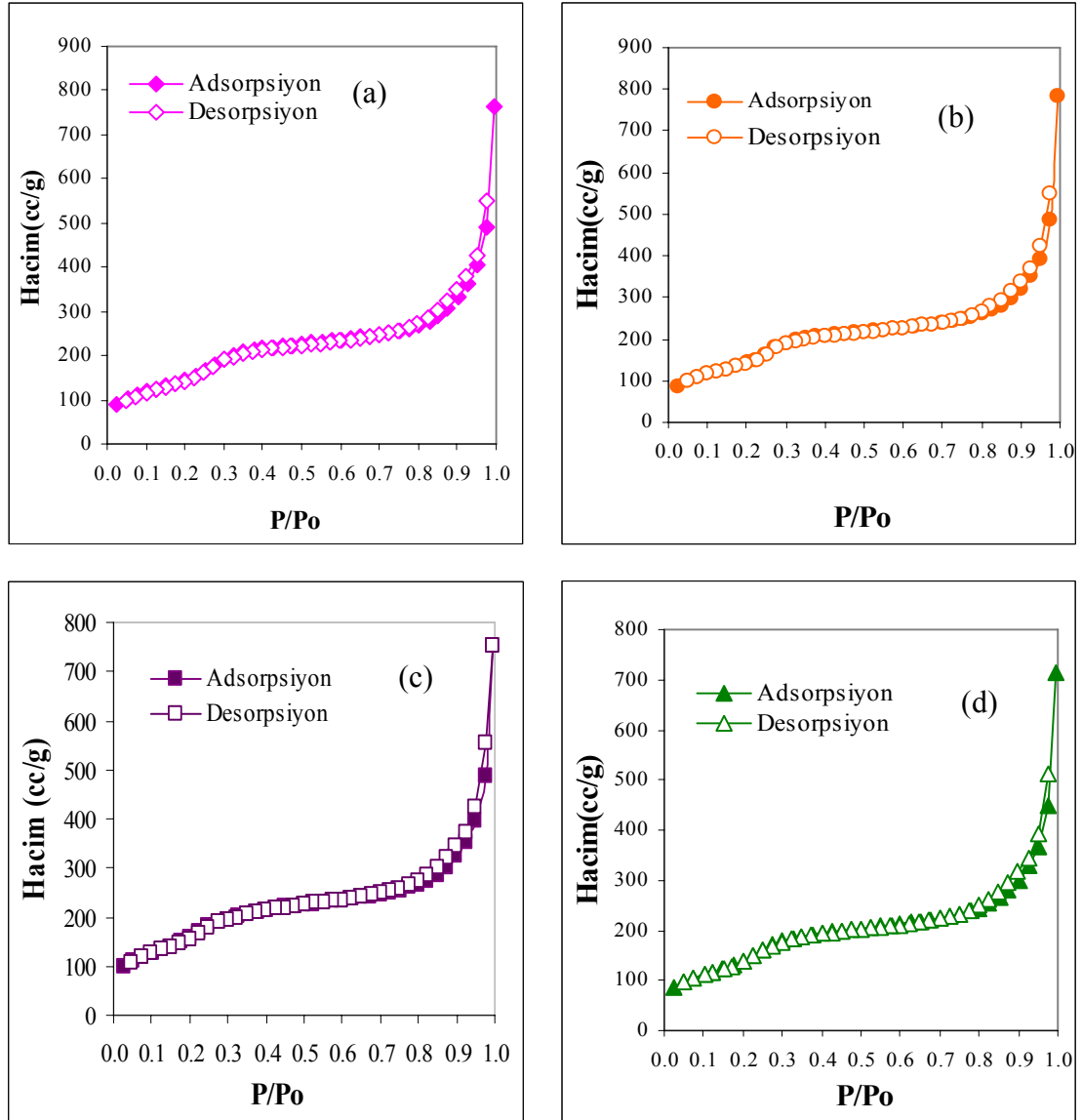


Şekil 4.6. Ni-MCM-41-T1-i ve ağırlıkça %0,5, %1,0 ve %3,0 Ru içeren Ru@Ni-MCM-41 numunelerinin XRD desenleri

Çizelge 4.8. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 numunesinin (Ru/Si: 0,011) XRD analizi ve d değeri sonuçları

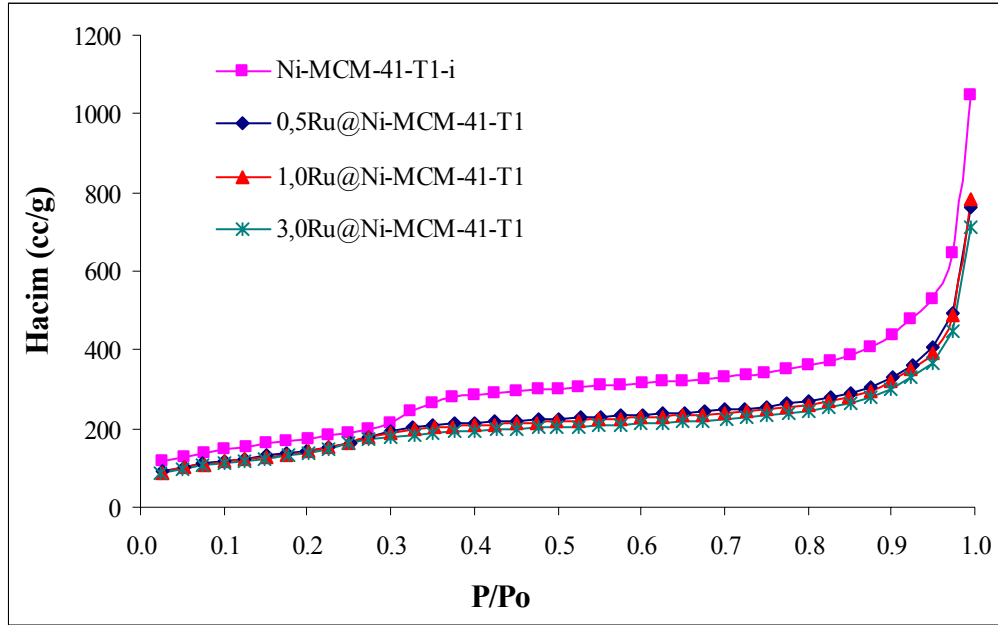
MCM-41 Bölgesi (20:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
20 Derece	d değeri (Å)	I/Io	20 Derece	d değeri (Å)	I/Io
2,56	34,48	100	2,22	39,8	100
4,22	20,92	9	3,86	22,9	8
4,96	17,80	6	4,46	19,8	7
-	-	-	5,93	14,9	5
Ni Pikleri (20:30-90°)			Ni(File No=4-850)		
20 Derece	d değeri (Å)	I/Io	20 Derece	d değeri (Å)	I/Io
44,58	2,03	100	44,60	2,03	100
51,94	1,76	38	51,91	1,76	40
76,48	1,24	23	76,08	1,25	20

Ru@Ni-MCM-41 numunelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.7’de verilmiştir. Numuneler için elde edilen izoterm IV. tip izotermle uyum içerisindedir. Tüm Ru@Ni-MCM-41 numunelerine ait izotermelerde yüksek kısmi basınç bölgelerinde desorpsiyon sırasında yapıdaki mezogözenekliliğin göstergesi olarak histeresis oluşumu görülmüştür.



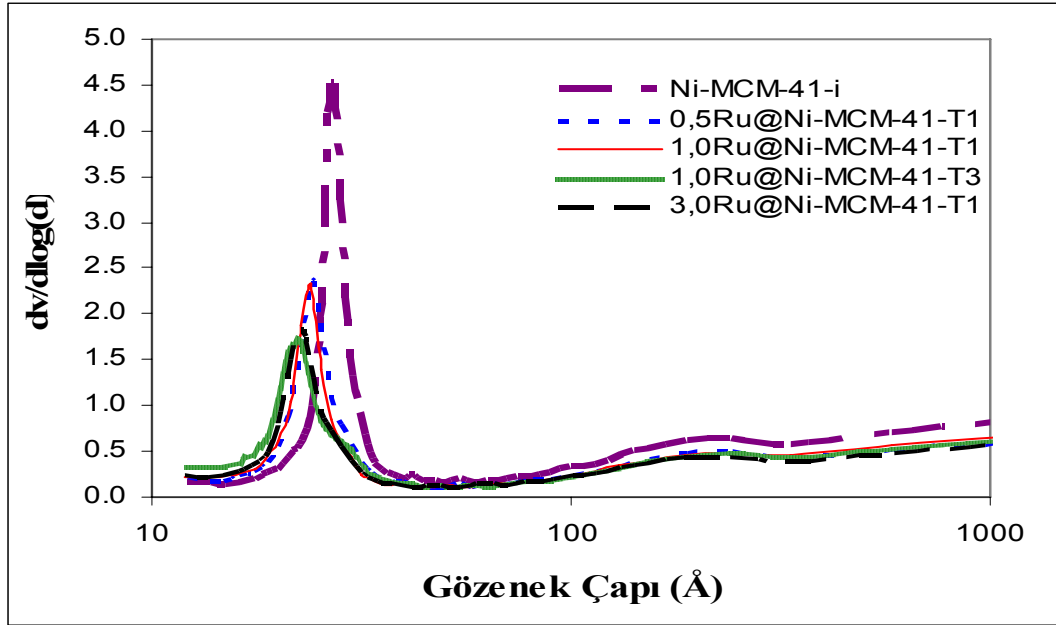
Şekil 4.7. Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi
 a) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1
 c) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3, d) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1

Ni-MCM-41-T1-i ve Ru@Ni-MCM-41-T1 numunelerinin azot adsorpsiyon izotermi Şekil 4.8’de verilmiştir. Adsorpsiyon izotermi incelendiğinde Ni-MCM-41 katalizörünün yapısına eklenen rutenyum miktarı arttıkça katalizör gözenek hacminin küçüldüğü belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Ni-MCM-41-T1-i ve Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin azot adsorpsiyon izotermi

Şekil 4.9’da verilen BJH gözenek çap dağılım grafiklerinden ağırlıkça %0,5 ve %1,0 Ru içeren Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinin BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çaplarının birbirlerine çok yakın olduğu belirlenmiştir. Aynı durum %1,0 Ru içeren 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 ve %3,0 Ru içeren 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörleri için de geçerlidir. Ancak Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin ortalama gözenek çaplarının yapısında rutenyum içermeyen Ni-MCM-41 katalizörünün ortalama gözenek çapından daha küçük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.9. Ni-MCM-41-T1-i ve Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımları

Hazırlanan Ni-MCM-41-T1-i ve Ru@Ni-MCM katalizörlerinin yüzey alanları, X-ışını kırınım desenleri ile elde edilen d değerleri, EDS sonuçları, gözenek çapları, iki gözenek merkezi arasındaki uzaklıklar ve gözenek duvar kalınlıkları Çizelge 4.9’da özetlenmiştir.

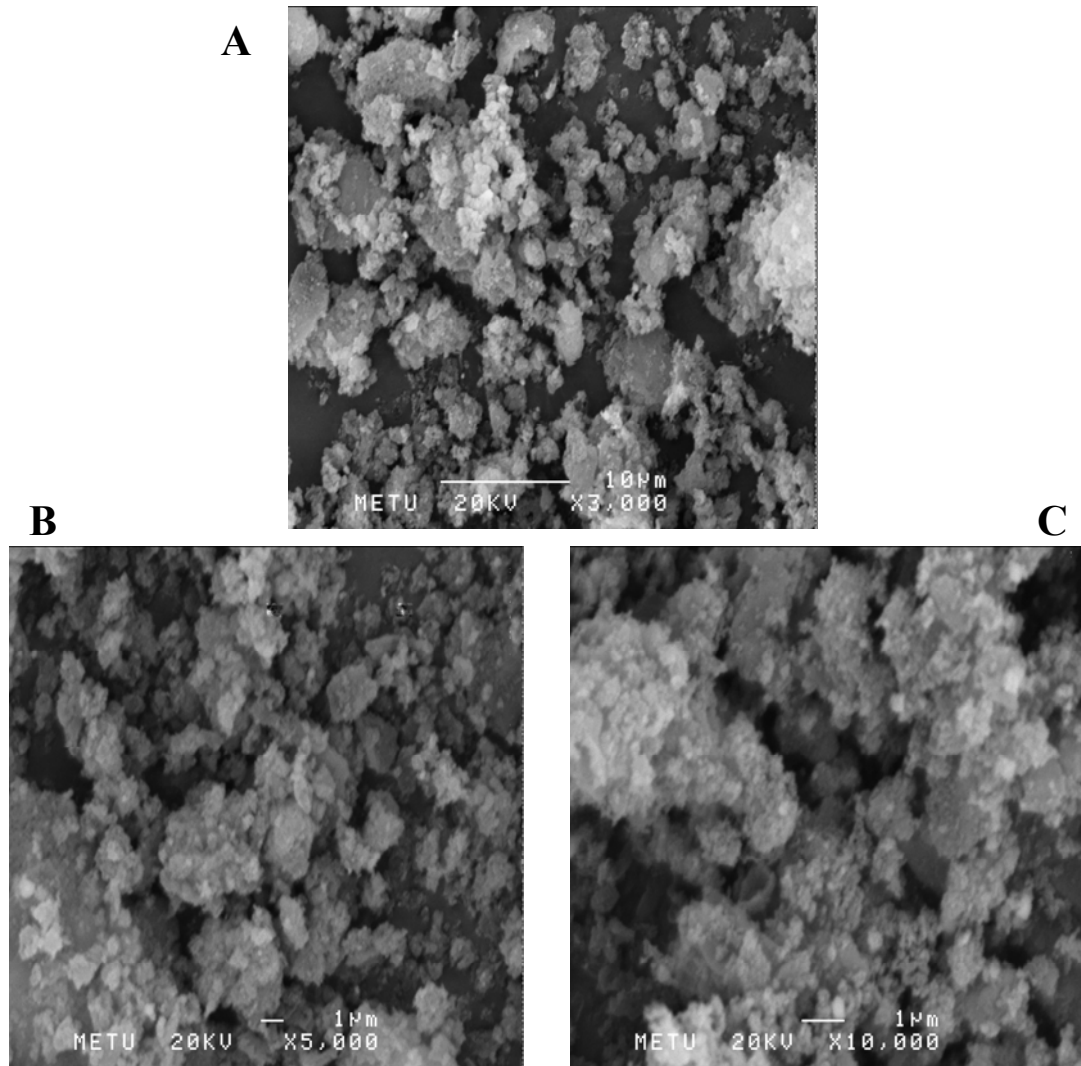
Çizelge 4.9. Ni-MCM-41-T1-i ve Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Numune	Ru/Si (EDS)	BET Adsorpsiyon Çoklu Nokta Yüzey Alanı*, m ² /g	d (100), nm	İki gözenek merkezi arası uzaklık a**, nm	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm	Gözenek duvar kalınlığı, nm	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi*, cm ³ /g
Ni-MCM-41-T1-i	0,00	661	3,74	4,32	2,66	1,66	1,66
0,5Ru@Ni-MCM-41-T1	0,004	622	3,59	4,15	2,38	1,77	1,22
1,0Ru@Ni-MCM-41-T1	0,011	610	3,45	3,98	2,38	1,60	1,25
1,0Ru@Ni-MCM-41-T3	0,010	634	3,56	4,11	2,25	1,86	1,20
3,0Ru@Ni-MCM-41-T1	0,036	572	3,59	4,15	2,26	1,89	1,14

*QuantoChrome-Autosorb-1C cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

** $a = 2 \times d_{100} / \sqrt{3}$

Ni-MCM-41-T3-i katalizörlerine rutenyum yüklenmesinden sonra katalizör yapısındaki morfolojik değişimin incelenebilmesi amacıyla numunenin SEM fotoğrafları alınmıştır. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 numunesinin SEM fotoğrafları Resim 4.1’de verilmiştir. Ni/Si molar oranı 0,2 olan, Ni-MCM-41-T3-i numunesi ile aynı şartlarda hazırlanmış Ni-MCM-41(0,2)-İ numunesinin SEM fotoğrafları EK-10’da verilmiştir [42]. Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörünün SEM fotoğrafları ile 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 katalizörünün SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında katalizör yapısına yüklenen rutenyumun Ni-MCM-41-i malzemesinin morfolojik yapısında bozulmalara sebep olduğu görülmektedir.



Resim 4.1. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 numunesinin SEM fotoğrafları (A) 3 000 büyütme (B) 5 000 büyütme (C) 10 000 büyütme

4.1.4. Magnezyum içerikli Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörleri

Metanın kuru reform reaksiyonunda kullanılan katalizörlerin özelliklerinin geliştirilebilmesi amacıyla katalizör yapısına çeşitli yükseltgeyicilerin (MgO, CeO₂, La₂O₃, K₂O) ilave edildiği literatürde belirtilmiştir. Katalizör yapısına bazik yükseltgeyici metaller eklenmesinin CO₂ kemisorpsiyonunu artırması ve C-CO₂ reaksiyonunu geliştirerek metan parçalanmasından kaynaklanan karbon birikimini önlemesi beklenmektedir [3-5, 29]. Bu çalışmada katalizörün katalitik aktivitesini iyileştirebilmek için yükseltgeyici olarak magnezyum kullanılmıştır. Mg içeren Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerini hazırlayabilmek amacıyla Ru@Ni-MCM-41 katalizörünün sentezi aynı şartlarda tekrarlanmıştır. Sentezlenen 1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinden ağırlıkça %1,0 ve %5,0 Mg içeren Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörleri emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan Mg@Ru@Ni-MCM-41 (1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 ve 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2) katalizörlerinin yapı ve fiziksel özelliklerini belirlemek için XRD (X-ışını kırınım), EDS (enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi), BET yüzey alanı, gözenek çapı ve SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizleri gerçekleştirilmiştir.

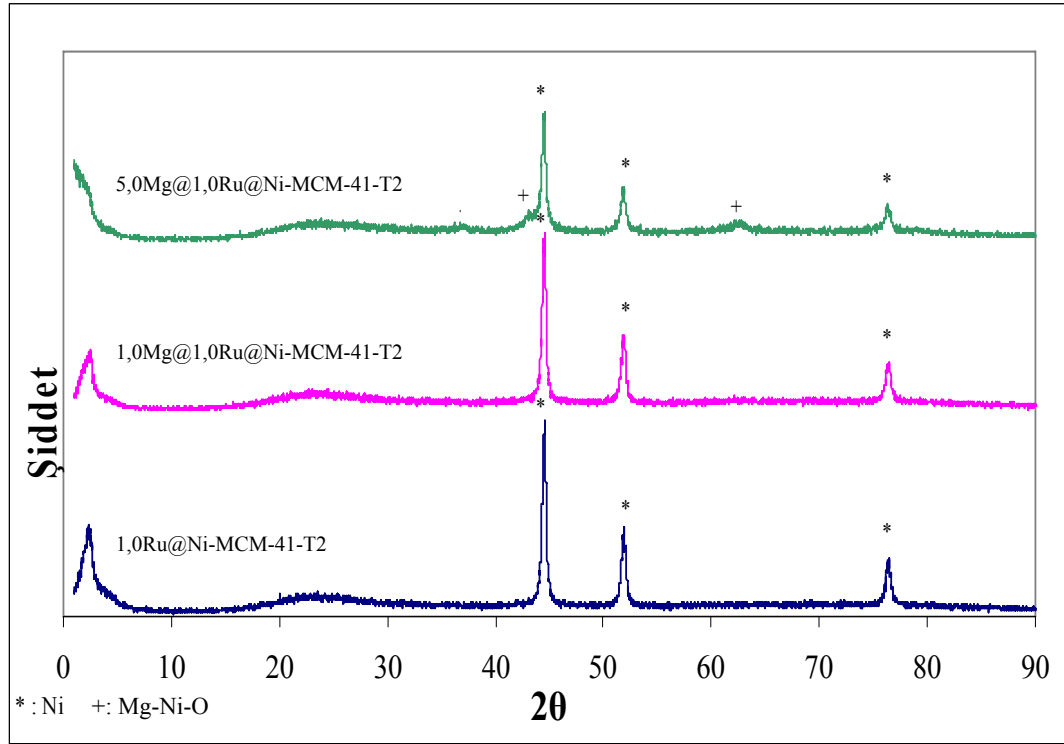
Ağırlıkça %1,0 ve %5,0 magnezyum içeren Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS ve BET yüzey alanı analiz sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir. Mg@Ru@Ni-MCM-41 numuneleri için elde edilen EDS analizi grafikleri EK-11'de verilmiştir. EDS sonuçları yapıdaki silisyumu esas alarak kütleli oranı vermektedir. Ancak yapının SiO₂ olması beklenmektedir. Yapının SiO₂ olması dikkate alınarak ağırlıkça % Ru ve % Mg miktarları tekrar hesaplanmıştır.

Çizelge 4.10. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 ve Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 numunelerinin EDS ve BET yüzey alanı analiz sonuçları

Numune Adı	Ni/Si Mol Oranı (EDS)	Ru/Si Mol Oranı (EDS)	Ağırlıkça % Ru (SiO ₂) (EDS)	Ağırlıkça % Ru (Si) (EDS)	Ağırlıkça % Mg (SiO ₂) (EDS)	Ağırlıkça % Mg (Si) (EDS)	Sentez aşamasında ağırlıkça % Mg	BET Yüzey Alanı Tek Nokta*, m ² /g
1,0Ru@Ni-MCM-41-T2	-	-	-	-	0,0	0,0	0,0	688
1,0Mg@1,0Ru@ Ni-MCM-41-T2	0,24	0,009	1,17	2,02	1,37	2,36	1,0	468
5,0Mg@1,0Ru@ Ni-MCM-41-T2	0,25	0,011	1,44	2,41	4,11	6,89	5,0	325

*Quantachrome Monosorb cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

Şekil 4.10’da emdirme yöntemiyle hazırlanan Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri verilmiştir. 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 (%1,0 Mg içerikli) katalizörünün XRD analizi verilerinin Bragg yasası ile yorumlanmasından sonra elde edilen d-değeri sonuçları Çizelge 4.11’de verilmiştir. 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörünün XRD analizi ve d-değeri sonuçları EK-12’de verilmiştir. 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 numunesinin XRD deseninde 2θ’da 30-90° açı aralığındaki şiddetli piklerin elementel nikel a ait olduğu ve numunede magnezyuma ait piklerin olmadığı XRD analizleriyle belirlenmiştir. Ancak, katalizör yapısındaki magnezyum miktarının artmasıyla MCM-41’e ait piklerin bozulduğu ve 30-90° açı aralığında Ni-Mg-O yapısına ait karakteristik 3 pikin bulunduğu belirlenmiştir (MgNiO₂; File No: 24-712 ve Mg_{0,4}Ni_{0,6}O; File No: 34-410)

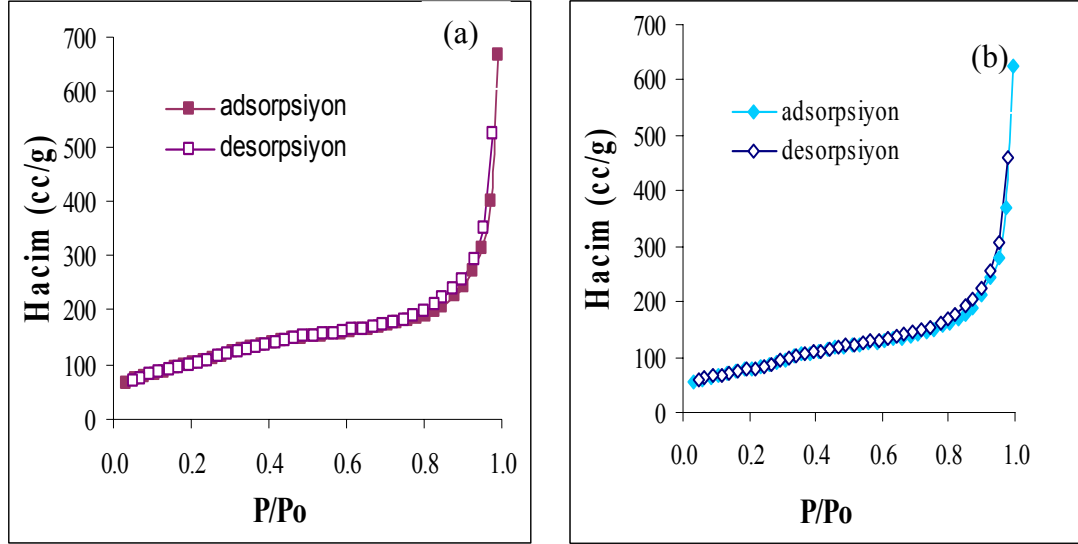


Şekil 4.10. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 ve Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinin XRD desenleri

Çizelge 4.11. 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

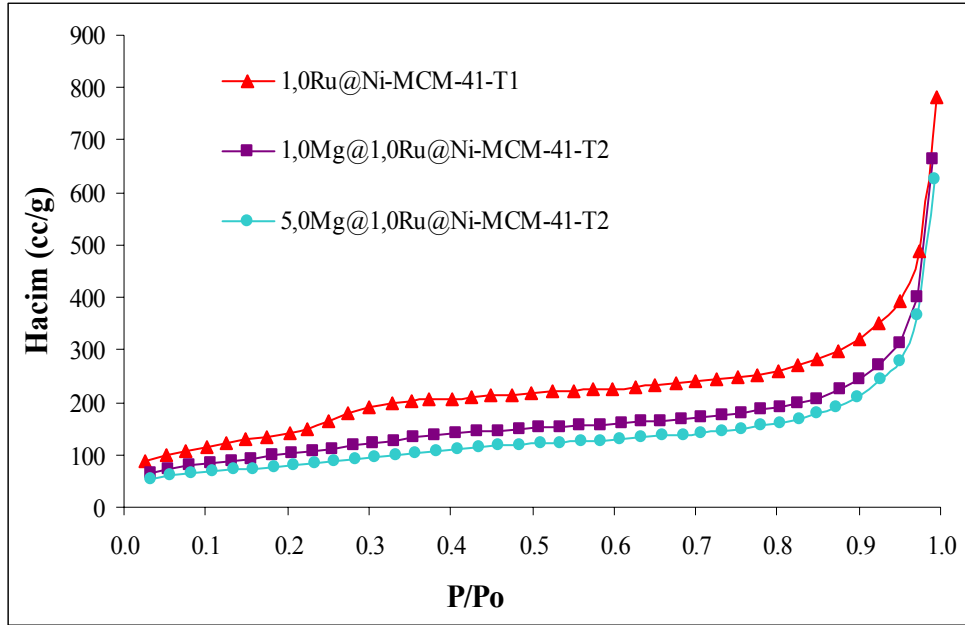
MCM-41 Bölgesi (2θ:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
2θ Derece	d değeri (Å)	I/Io	2θ Derece	d değeri (Å)	I/Io
2,58	34,22	100	2,22	39,8	100
-	-	-	3,86	22,9	8
-	-	-	4,46	19,8	7
-	-	-	5,93	14,9	5
Ni Pikleri (2θ:30-90°)			Ni(File No=4-850)		
2θ Derece	d değeri (Å)	I/Io	2θ Derece	d değeri (Å)	I/Io
44,56	2,03	100	44,60	2,03	100
51,96	1,76	40	51,91	1,76	40
76,50	1,24	23	76,08	1,25	20

Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 numunelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.11’de verilmiştir.



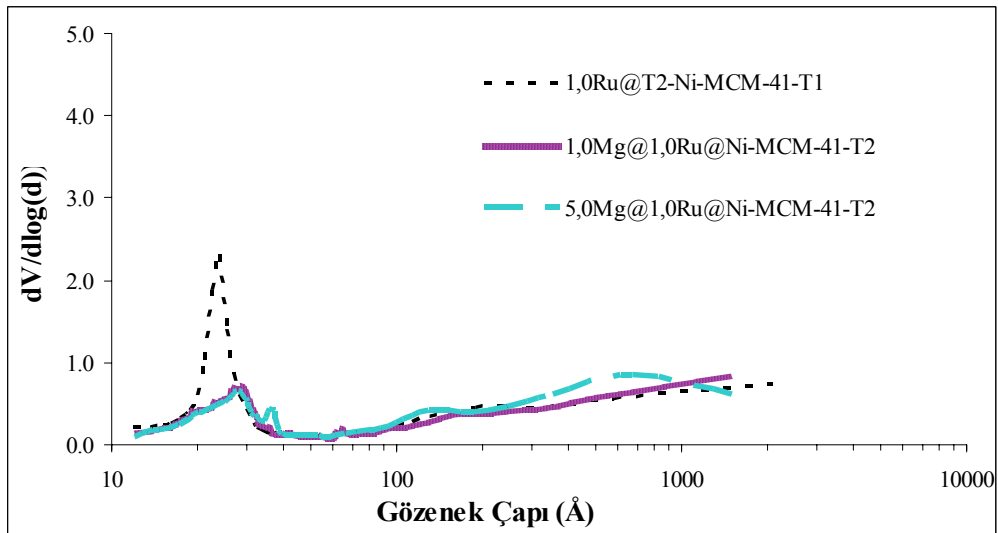
Şekil 4.11. Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinin azot adsorpsiyon / desorpsiyon izotermi a) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2, b) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2

1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 ve Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 numunelerinin azot adsorpsiyon izotermi Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.12’den Ru@Ni-MCM-41 katalizörü yapısına eklenen Mg miktarı arttıkça gözenek hacmini küçüldüğü görülmektedir.



Şekil 4.12. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 ve Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinin azot adsorpsiyon izotermeleri

Şekil 4.13’de verilen BJH gözenek çap dağılım grafiklerinden ağırlıkça % 1,0 ve % 5,0 Mg içeren Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinin BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çaplarının sırasıyla 2.70 ve 2.43 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.13. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 ve Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımları

Hazırlanan 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 ve Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinin yüzey alanları, X-ışını kırınım desenleri ile elde edilen d değerleri, EDS sonuçları, gözenek çapları, iki gözenek merkezi arasındaki uzaklıklar ve gözenek duvar kalınlıkları Çizelge 4.12’de özetlenmiştir.

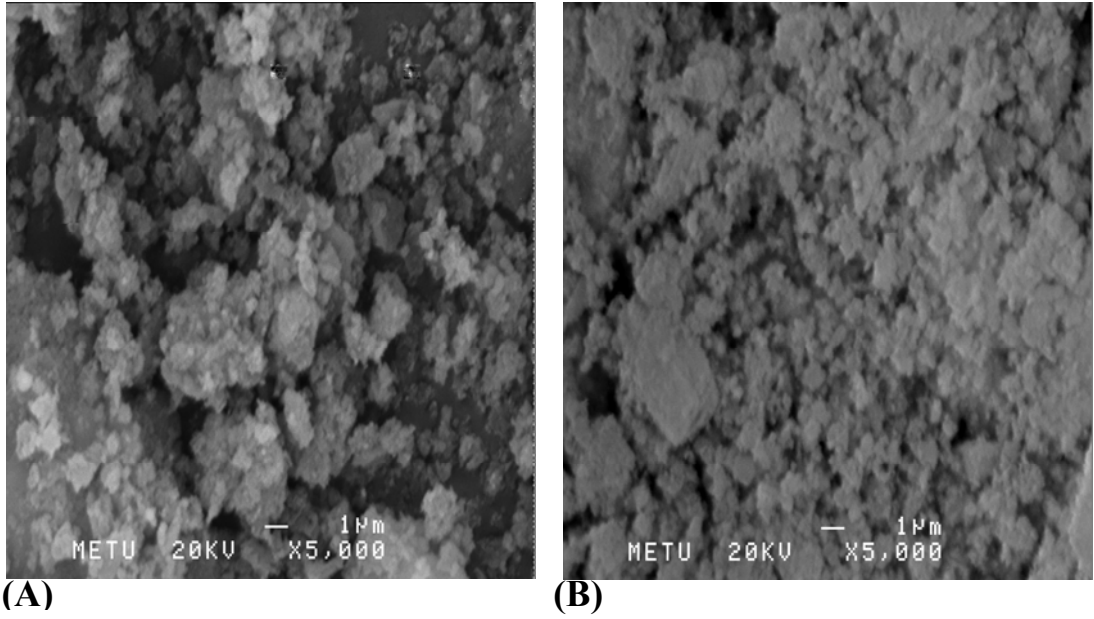
Çizelge 4.12. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 ve Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 numunelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Numune	Ağırlıkça % Mg (EDS)	BET Adsorpsiyon Çoklu Nokta Yüzey Alanı*, m ² /g	d (100), nm	İki gözenek merkezi arası uzaklık a^{**} , nm	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm	Gözenek duvar kalınlığı, nm	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi*, cm ³ /g
1,0Ru@Ni-MCM-41-T1	0,0	610	3,45	3,98	2,38	1,60	1,25
1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2	2,36	433	3,42	3,95	2,70	1,25	1,04
5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2	6,89	316	3,68	4,25	2,43	1,82	0,97

*QuantoChrome-Autosorb-1C cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

** $a = 2 \times d_{100} / \sqrt{3}$

1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlere magnezyum yüklenmesinden sonra katalizör yapısındaki morfolojik değişimin incelenbilmesi amacıyla numunenin SEM fotoğrafları alınmıştır. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 ve 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 numunelerinin SEM fotoğrafları Resim 4.2’de verilmiştir. Katalizöre Mg yüklemeyen önce ve sonra alınan SEM fotoğrafları, yüklenen magnezyumun 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörünün gözenekliliğini azalttığını ve morfolojik yapının bozulduğunu göstermiştir (Resim 4.2). Farklı büyütme ölçeklerinde alınan 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 numunesinin SEM fotoğrafları EK-13’de verilmiştir.

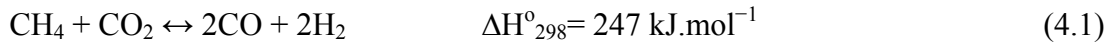


Resim 4.2. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 ve 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 numunelerinin SEM fotoğrafları (5000 büyütme)
(A) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3, (B) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2

4.2. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu Katalitik Test Sonuçları

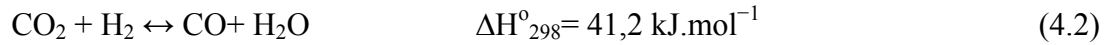
Çalışma kapsamında metanın kuru reform reaksiyonunda katalitik aktivitelerinin incelenebilmesi amacıyla MCM-41 destekli Ni-MCM-41, Ru@Ni-MCM-41 ve Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörleri hazırlanmıştır. Ni-MCM-41 katalizörünün aktivite ve kararlılığını arttırmak amacıyla katalizör yapısına emdirme yöntemiyle ağırlıkça %0,5, %1,0 ve %3,0 Ru (Ru/Si molar oranları 0,004, 0,011 ve 0,036) ilave edilmiştir. Hazırlanan saf MCM-41, Ni-MCM-41 ve Ru@Ni-MCM-41 katalizörler, 600°C’de ve atmosferik basınçta metanın kuru reform reaksiyonu için dolgu kolon reaktör sisteminde test edilmişlerdir. Reaktöre gönderilen beslemedeki CH₄/CO₂/Ar oranı 1/1/1’dir. Saf MCM-41, beklenildiği üzere, metanın kuru reform reaksiyonunda hiç aktivite göstermezken, en iyi metan dönüşümünü ve en kararlı aktiviteyi 1,0Ru@Ni-MCM-41 (Ru/Si: 0,011) katalizörü göstermiştir. Bu sebeple 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörünün tekrar sentezleri gerçekleştirilmiş ve hazırlanan katalizörler ile farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve farklı besleme bileşimlerinde metanın kuru reform reaksiyonu katalitik test çalışmaları yürütülmüştür. Ayrıca 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinden, ağırlıkça % 1,0 ve % 5,0 Mg içeren Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41

katalizörleri emdirme yöntemiyle hazırlanmış ve hazırlanan bu katalizörler de metanın kuru reform reaksiyonunda test edilmiştir. Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörleri ile yapılan reaksiyon çalışmaları, beslemedeki CH₄/CO₂/Ar oranı 1/1/1 iken, atmosferik basınçta ve 600°C’de gerçekleştirilmiştir. Metanın kuru reform reaksiyonunda aktiviteleri test edilecek olan katalizörler tablet haline getirilerek 1-2 mm çapındaki partiküller halinde kullanılmıştır. Reaksiyon sonrasında çıkan ürünlerin analizi, reaktör çıkışında bulunan termal iletkenlik dedektörü ile gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografına ait kalibrasyon grafikleri EK-2’de verilmiştir. Endotermik bir reaksiyon olan metanın kuru reform reaksiyonu aşağıda verilmiştir.

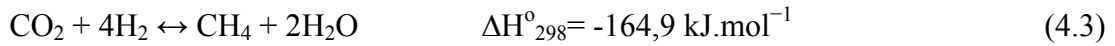


Metanın kuru reform reaksiyonu ile birlikte yan reaksiyonlar olarak ters su gazı, metanlaşma ve metanın su buharı reformu reaksiyonları da gerçekleşebilmektedir.

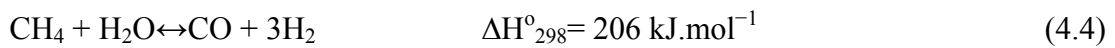
Ters su gazı reaksiyonu:



Metanlaşma:

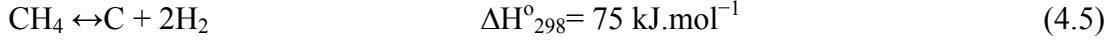


Buhar reformu:



Ayrıca metan parçalanması ve "Bouduard" reaksiyonları gibi katalizör üzerinde elementel karbon birikimine yol açan yan reaksiyonlar da gerçekleşebilmektedir.

CH₄ parçalanması:



Boudouard reaksiyonu:



Yapılan katalitik test çalışmalarının değerlendirilebilmesi amacıyla reaktantlar (metan ve karbondioksit) için dönüşüm, ürünler (hidrojen ve karbon monoksit) için seçicilik ve verim tanımlamaları yapılmıştır. Yapılan tanımlamalar aşağıda verilmiştir. Reaktant dönüşümleri (Eş. 4.7 ve Eş. 4.8), her bir reaktant için tüketilen miktarının başlangıçtaki miktarına oranı olarak tanımlanmıştır;

$$\text{CH}_4 \text{ dönüşümü:} \quad X_{\text{CH}_4} = \frac{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})}{\text{CH}_4 \text{ giren}} \quad (4.7)$$

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşümü:} \quad X_{\text{CO}_2} = \frac{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})}{\text{CO}_2 \text{ giren}} \quad (4.8)$$

Reaksiyon sonrasında oluşan hidrojen ve karbon monoksit için ise seçicilik ve verim tanımlaması yapılmıştır. Seçicilik tanımlaması hidrojen ve karbon monoksit için her bir reaktanta göre iki farklı şekilde ifade edilmiştir. Seçicilikler reaksiyon sonrasında elde edilen H₂ veya CO miktarlarının tüketilen metan veya karbondioksite oranı olarak ifade edilmektedir (Eş. 4.9-4.12).

Hidrojen seçicilikleri;

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CH}_4 \text{ 'e göre):} \quad S_{\text{H}_2 (\text{CH}_4)} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})} \quad (4.9)$$

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CO}_2 \text{ 'ye göre):} \quad S_{\text{H}_2 (\text{CO}_2)} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})} \quad (4.10)$$

Karbon monoksit seçicilikleri;

$$\text{CO seçiciliği (CH}_4\text{'e göre): } S_{\text{CO (CH}_4\text{)}} = \frac{\text{CO}}{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})} \quad (4.11)$$

$$\text{CO seçiciliği (CO}_2\text{'ye göre): } S_{\text{CO (CO}_2\text{)}} = \frac{\text{CO}}{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})} \quad (4.12)$$

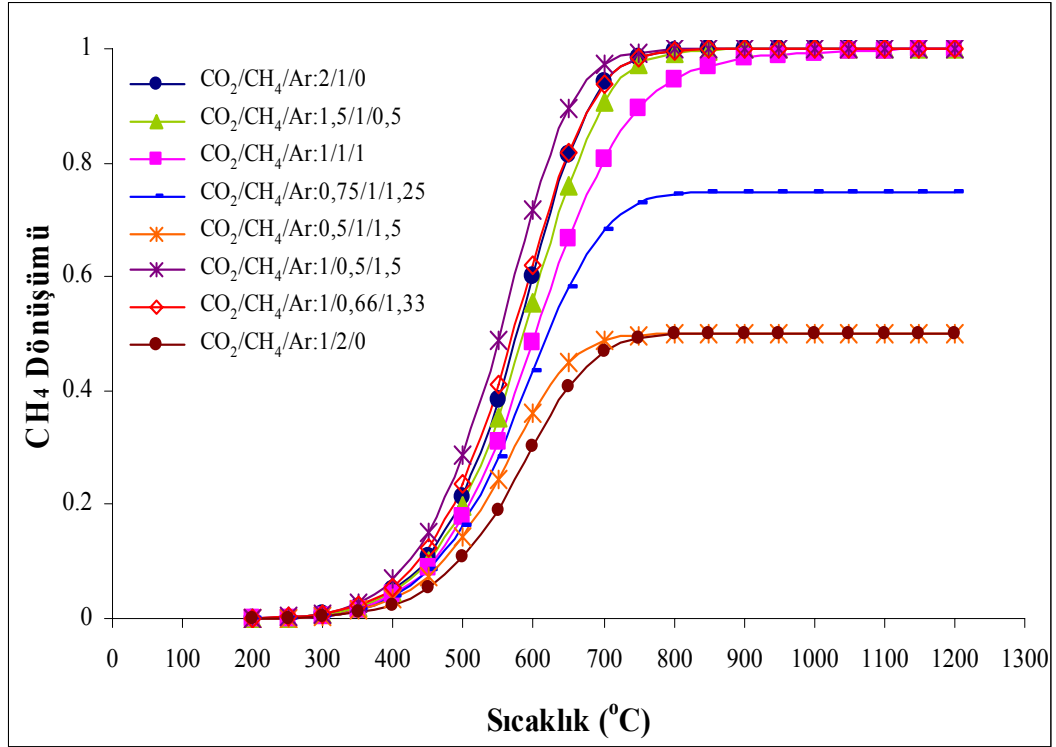
Ürünler için yapılan verim tanımlaması, reaksiyon sonucu oluşan H₂ veya CO miktarının başlangıçtaki metan miktarına oranı olarak ifade edilmiştir (Eş. 4.13 ve Eş. 4.14).

$$\text{H}_2 \text{ verimi: } V_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CH}_4 \text{ giren})} \quad (4.13)$$

$$\text{CO verimi: } V_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}}{(\text{CH}_4 \text{ giren})} \quad (4.14)$$

Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, H₂-CO seçiciliği ve verimi için yapılan örnek bir hesaplama EK-14'de verilmiştir.

Metanın kuru reform reaksiyonu için farklı sıcaklık ve besleme bileşimleri ile oluşturulan termodinamik denge dönüşümü grafikleri Şekil 4.14'de verilmiştir. Denge dönüşüm değerlerinin hesaplandığı örnek bir hesaplama EK-15 'de verilmiştir.



Şekil 4.14. Metanın kuru reform reaksiyonu termodinamik denge eğrisi

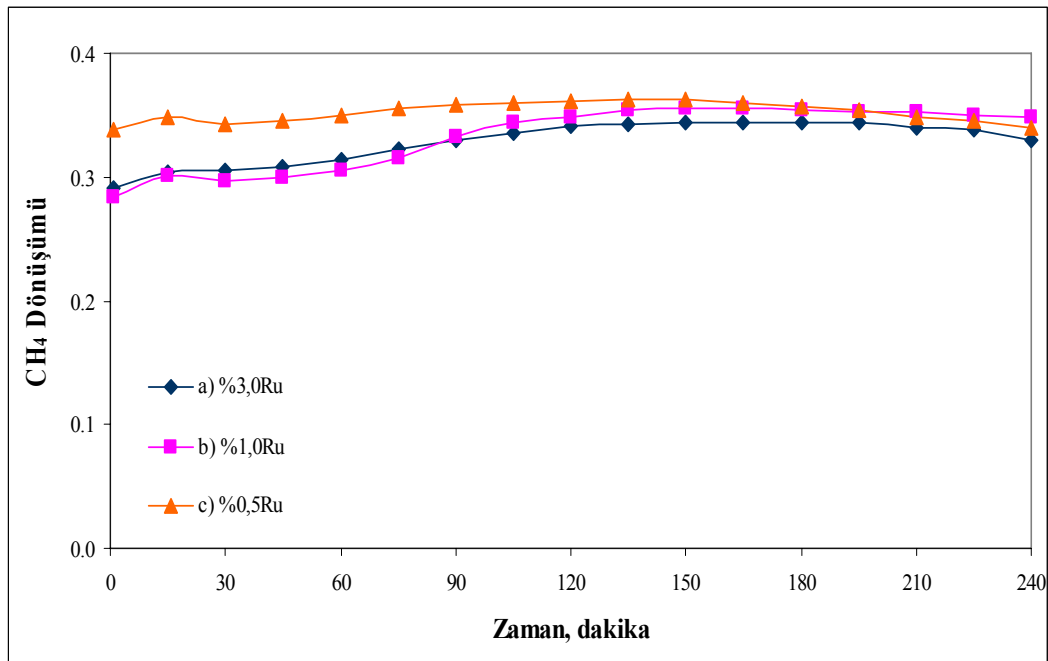
Metanın kuru reform reaksiyonunda katalitik aktiviteleri test edilen katalizörler ve reaksiyon koşulları Çizelge 4.13’de verilmektedir. Katalitik test çalışmaları sonuçları alt başlıklar halinde verilmektedir.

Çizelge 4.13. Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler ve reaksiyon koşulları (Toplam besleme akış hızı= 60 ml/dak)

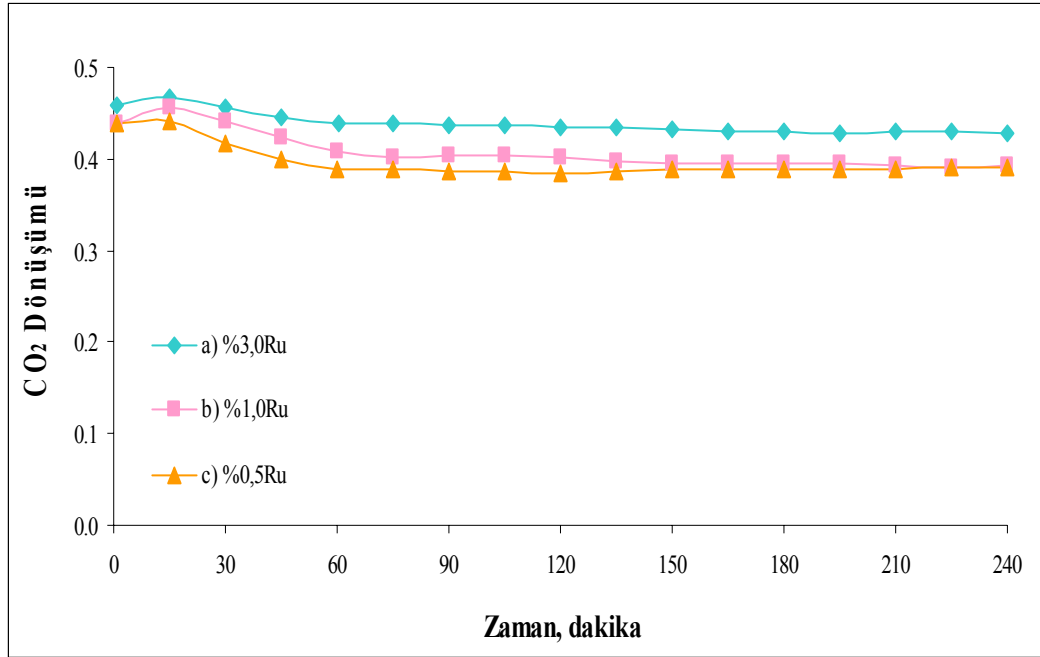
Numune Adı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Besleme Gazı Bileşimi (CO ₂ /CH ₄ /Ar)
MCM-41	600	1/1/1
0,5Ru@Ni-MCM-41-T1	600	1/1/1
1,0Ru@Ni-MCM-41-T1	600	1/1/1
3,0Ru@Ni-MCM-41-T1	600	1/1/1
1,0Ru@Ni-MCM-41-T3	600	2/1/0
1,0Ru@Ni-MCM-41-T3	600	1,5/1/0,5
1,0Ru@Ni-MCM-41-T3	600	0,75/1/1,25
1,0Ru@Ni-MCM-41-T3	600	0,5/1/1,5
1,0Ru@Ni-MCM-41-T3	600	1/0,5/1,5
1,0Ru@Ni-MCM-41-T3	600	1/0,66/1,33
1,0Ru@Ni-MCM-41-T3	600	1/2/0
1,0Ru@Ni-MCM-41-T3	500	1/1/1
1,0Ru@Ni-MCM-41-T3	530	1/1/1
1,0Ru@Ni-MCM-41-T3	575	1/1/1
1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2	600	1/1/1
5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2	600	1/1/1

4.2.1. Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin aktivite sonuçları

Ni-MCM-41 katalizörünün aktivitesini ve kararlılığını artırmak için katalizörün yapısına ağırlıkça %0,5, %1,0 ve %3,0 rutenyum içerek şekilde rutenyum emdirme yöntemi ile ilave edilmiştir. Hazırlanan Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörleri ile 600°C’de ve beslemedeki CH₄/CO₂/Ar oranı 1/1/1 iken metanın kuru reform reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin gösterdikleri metan ve karbondioksit dönüşümleri sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da verilmiştir.



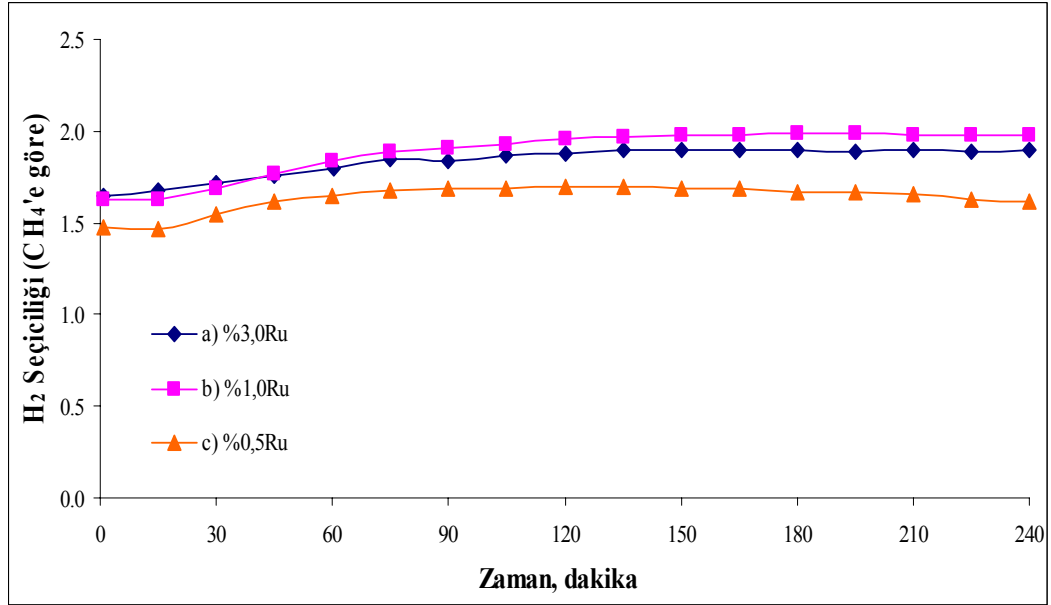
Şekil 4.15. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümünün zaman ile değişimi
(T= 600°C, CO₂/CH₄/Ar:1/1/1)
a) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1,
c) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1



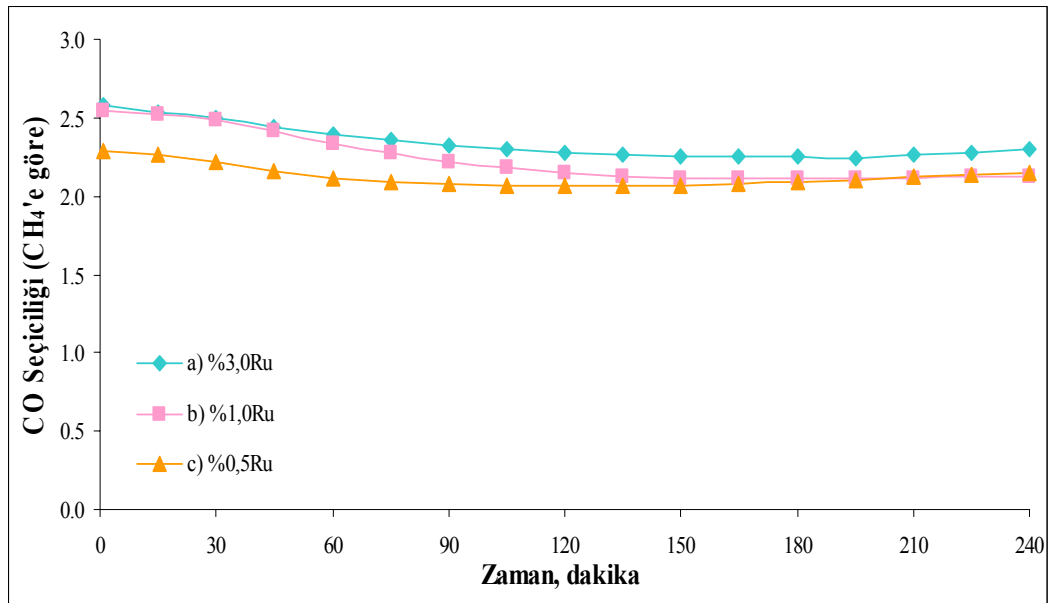
Şekil 4.16. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümünün zaman ile değişimi (T= 600°C, CO₂/CH₄/Ar:1/1/1)
a) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1,
c) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1

Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörleri ile gerçekleştirilen metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen tüm katalizörler için karbondioksit dönüşümlerinin metan dönüşümlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.15 ve Şekil 4.16). Karbondioksit dönüşümünün metan dönüşümünden fazla olması ters su gazı reaksiyonundan kaynaklanabilmektedir.

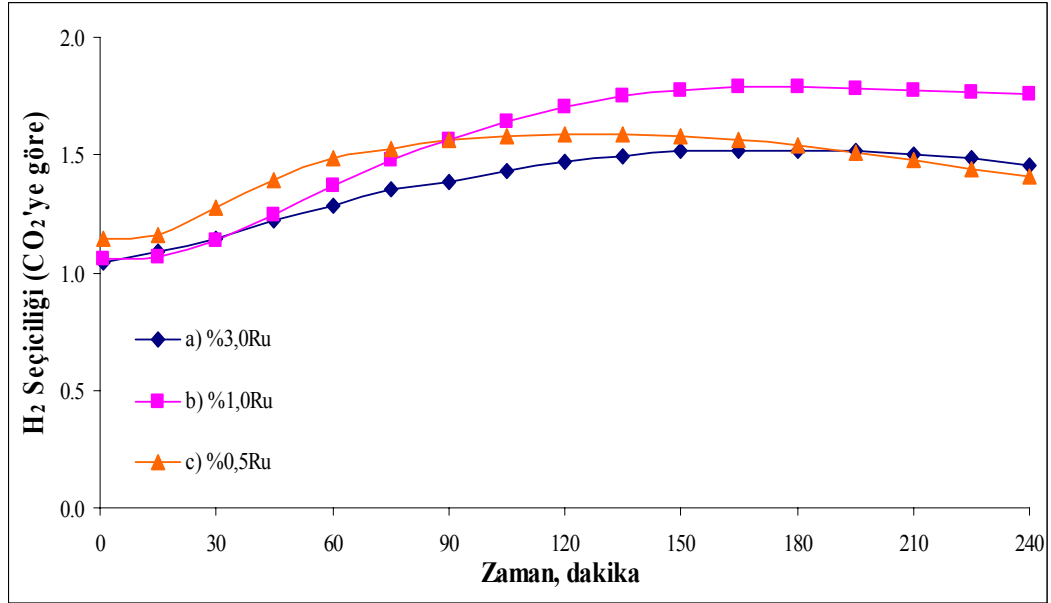
Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinin metana ve karbondioksit göre hesaplanmış hidrojen ve karbon monoksit seçicilik değerlerinin zaman ile değişimi Şekil 4.17-Şekil 4.20’de verilmiştir. Her iki reaktanta göre hesaplanmış seçicilik değerlerine göre H₂ seçiciliğinin CO seçiciliğinden düşük olduğu belirlenmiştir. En yüksek H₂ seçiciliğine sahip katalizörün ağırlıkça % 1,0 Ru içeren 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 (Ru/Si: 0,011) katalizörü olduğu belirlenmiştir.



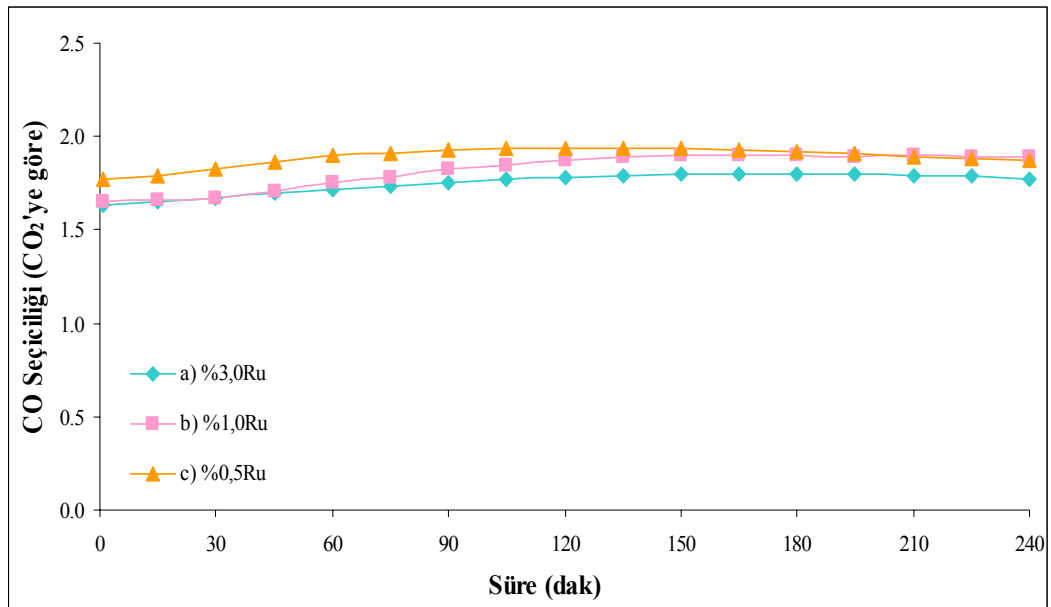
Şekil 4.17. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen H₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (T= 600°C, CO₂/CH₄/Ar:1/1/1)
a) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1,
c) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1



Şekil 4.18. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (T= 600°C, CO₂/CH₄/Ar:1/1/1)
a) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1,
c) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1

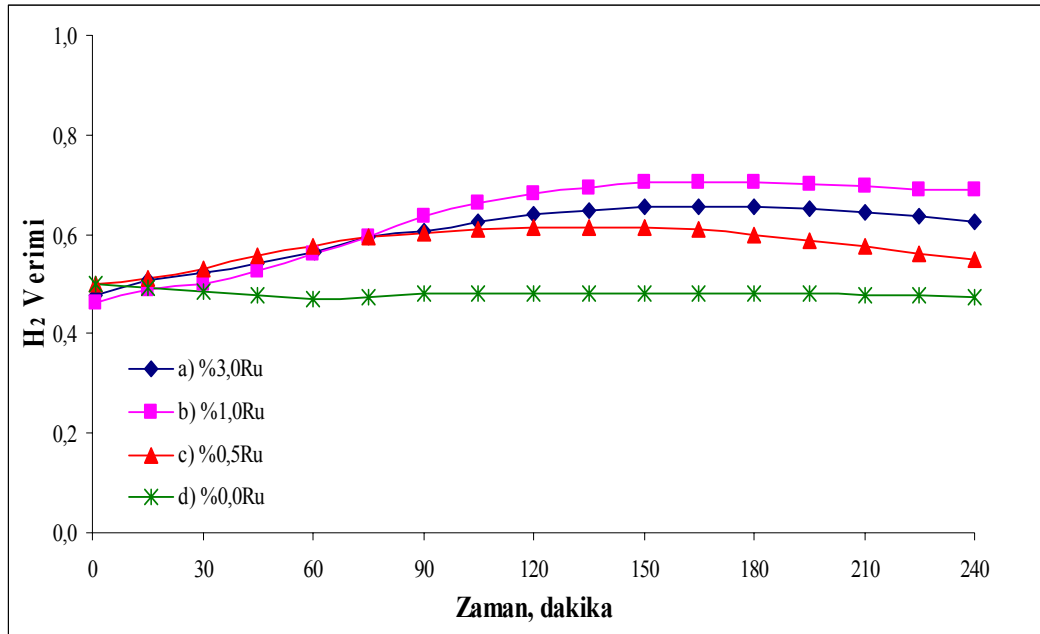


Şekil 4.19. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (T= 600°C, CO₂/CH₄/Ar:1/1/1)
a) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1,
c) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1

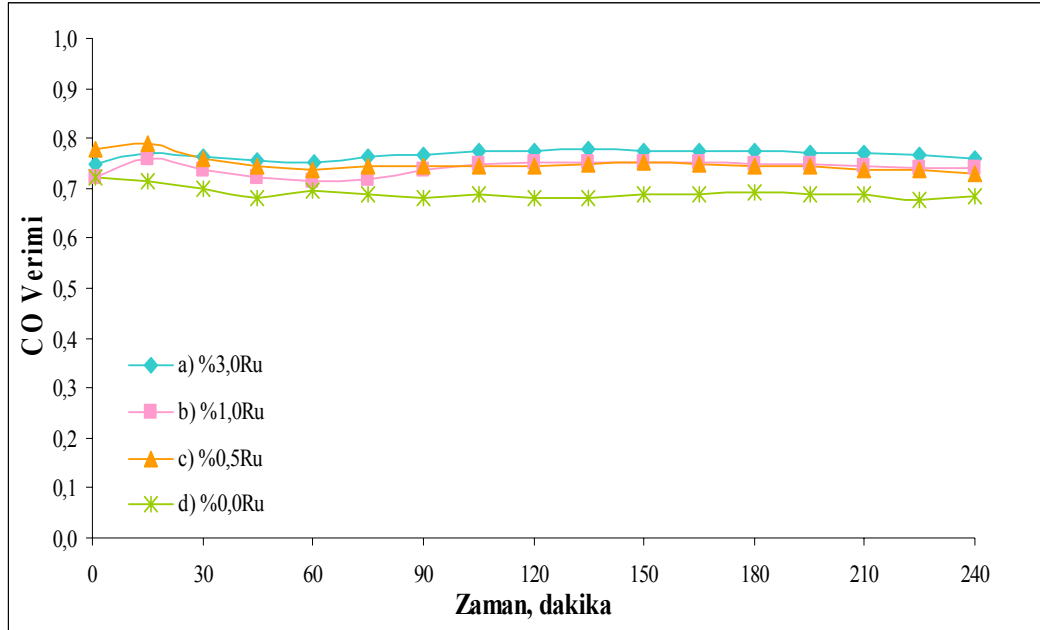


Şekil 4.20. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (T= 600°C, CO₂/CH₄/Ar:1/1/1)
a) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1,
c) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1

Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de metanın kuru reform reaksiyonunda aktiviteleri test edilen Ru@Ni-MCM-41-T1 ve Ni-MCM-41-T1 katalizörü ile aynı şartlarda hazırlanmış rutenyum içermeyen Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB [42] katalizörleri için belirlenen hidrojen ve karbon monoksit verim değerlerinin zaman ile değişimi verilmiştir. Şekil 4.21’de görüldüğü gibi en yüksek H₂ verimine sahip katalizör ağırlıkça % 1,0 rutenyum içeren katalizördür (1,0Ru@Ni-MCM-41-T1).



Şekil 4.21. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için H₂ veriminin zaman ile değişimi (T= 600°C, CO₂/CH₄/Ar:1/1/1)
a) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1,
c) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1, d) Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB [42]



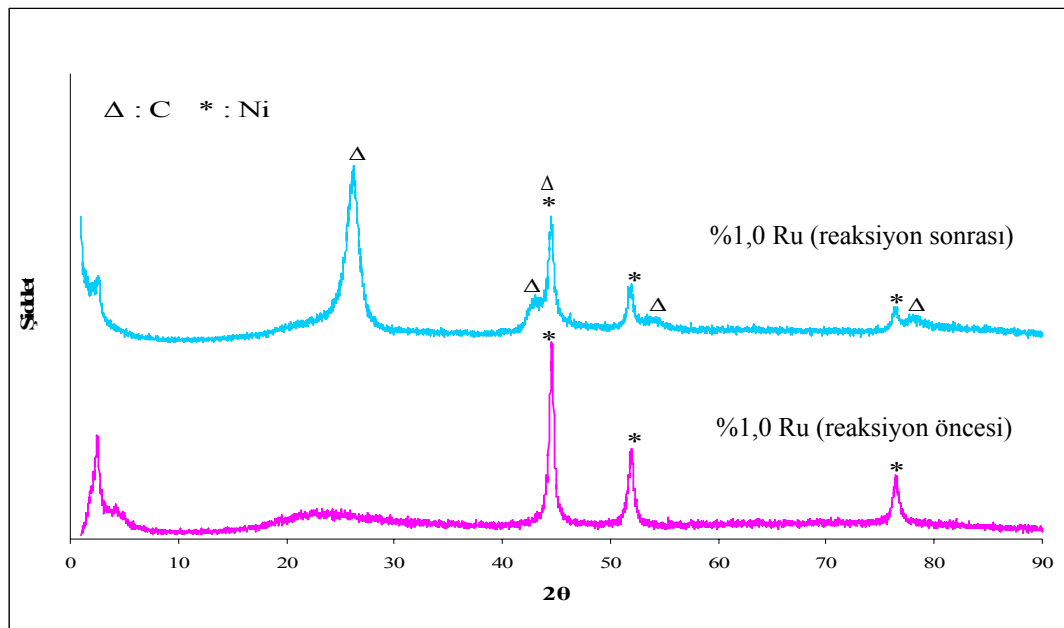
Şekil 4.22. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için CO veriminin zaman ile değişimi ($T = 600^{\circ}\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}: 1/1/1$)
a) 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1,
c) 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1, d) Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB [42]

Hazırlanan Ru içerikli katalizörler içerisinde ağırlıkça % 1,0 Ru içeren 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 (Ru/Si:0,11) katalizörü, reaksiyonun 240. dakikasında en yüksek metan dönüşümünü ve H_2 seçiciliğini göstermiştir. En kararlı aktiviteyi gösterdiği için farklı sıcaklık ve besleme gazı bileşimlerindeki metanın kuru reform katalitik reaksiyon çalışmalarına bu katalizör ile devam edilmiştir.

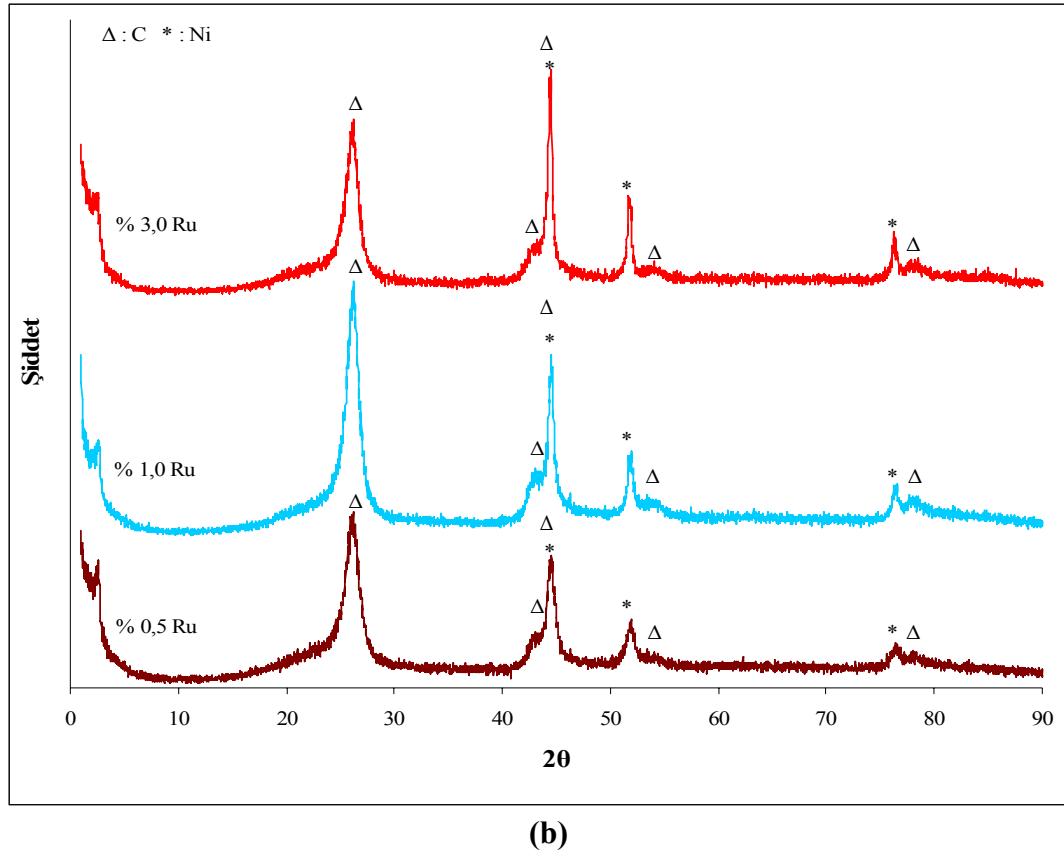
4.2.1.1. Reaksiyon sonrasında Ru@Ni-MCM-41 katalizörleri

Metanın kuru reform reaksiyonu gerçekleşirken bazı yan reaksiyonlar (CH_4 parçalanması ve Boudouard reaksiyonları) sonucu katalizör yüzeyinde karbon birikimi meydana gelmektedir. Karbon oluşumunu önlemek ve katalizör kararlılığını arttırmak amacıyla Ni-MCM-41-i katalizörlerinin yapısına emdirme yöntemiyle Ru yüklenmiştir. Ağırlıkça %0,5, %1,0 ve %3,0 rutenyum içeren (sırasıyla Ru/Si molar oranları: 0,004, 0,011 ve 0,036) Ru@Ni-MCM-41 katalizörleri ile metanın kuru reform reaksiyonunda katalitik test çalışmaları yürütülmüştür. Reaksiyon, beslemedeki $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}$ oranı 1/1/1 iken, atmosferik basınçta ve 600°C 'de

gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrasında katalizör yapısındaki değişiklikleri ve katalizör yüzeyinde oluşan karbon birikimini belirlemek amacıyla reaksiyonda 4 saat süresince test edilen Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve termogravimetrik (TGA) analiz çalışmaları yapılmıştır. Ağırlıkça %1,0 Ru içeren 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XRD desenleri Şekil 4.23a'da, yapısında farklı miktarlarda rutenyum içeren Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD desenleri Şekil 4.23b'de verilmiştir. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörünün (Ru/Si:0,011) reaksiyon sonrası XRD analizi verilerinin Bragg yasası ile yorumlanmasından sonra elde edilen d-değeri sonuçları Çizelge 4.14'de verilmiştir. Ağırlıkça %0,5 ve % 3,0 Ru içeren Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analizleri ve d-değeri sonuçları EK-16'da verilmiştir. XRD analizlerinin yorumlanmasında C ve Ni bölgeleri için 2θ 'da $20-90^\circ$ kırınım açısı aralığı kullanılmıştır. Yapılan XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar ile literatür verileri karşılaştırıldığında, 2θ 'da 26.3° kırınım açısında görülen şiddetli pikin karbona ait olduğu belirlenmiştir. Literatürde, reaksiyondan sonra katalizör yüzeyinde belirlenen karbonun metan parçalanması ve/veya CO parçalanması sonucu oluştuğu belirtilmiştir [18].



(a)



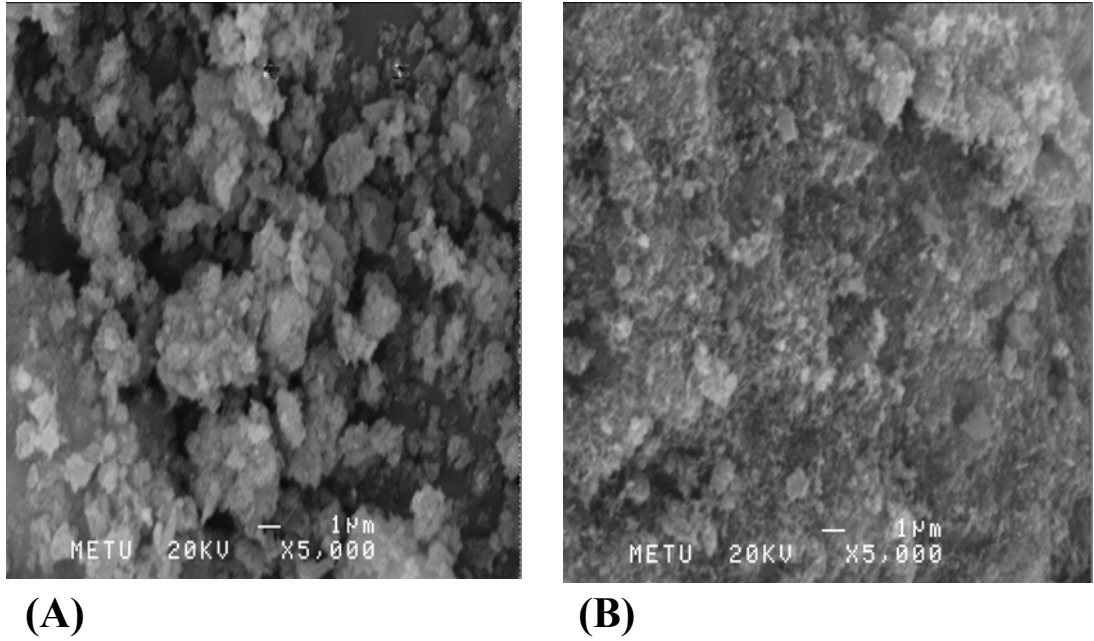
Şekil 4.23. Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinin XRD desenleri (a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XRD desenleri (b) Farklı miktarlarda rutenyum içeren Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD desenleri (Reaksiyon; T:600°C, CH₄/CO₂/Ar:1/1/1, t: 4 saat)

Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD desenleri karşılaştırıldığında, ağırlıkça %1,0 Ru içeren katalizörde karbona ait piklerin ağırlıkça %0,5 ve %3,0 Ru içeren katalizöre göre daha şiddetli olduğu görülmüştür. %1,0 Ru içerikli katalizörün diğer Ru içerikli katalizörlerden daha yüksek metan dönüşümü ve daha kararlı aktivite göstermesi, oluşan karbonun katalizörün aktivitesini olumsuz yönde etkilemediğini göstermektedir (Bkz. Şekil 4.15). Katalizör yüzeyinde oluşan karbonun gözenekli yapıda olmasının aktif metal bölgelerini kaplamadığı ve bunun sonucunda katalitik aktiviteyi düşürmediği literatürde belirtilmektedir [19].

Çizelge 4.14. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 numunesinin reaksiyon sonrası XRD analizi ve d-değeri sonuçları (Reaksiyon; T: 600°C, CO₂/CH₄/Ar: 1/1/1 ve t: 4saat)

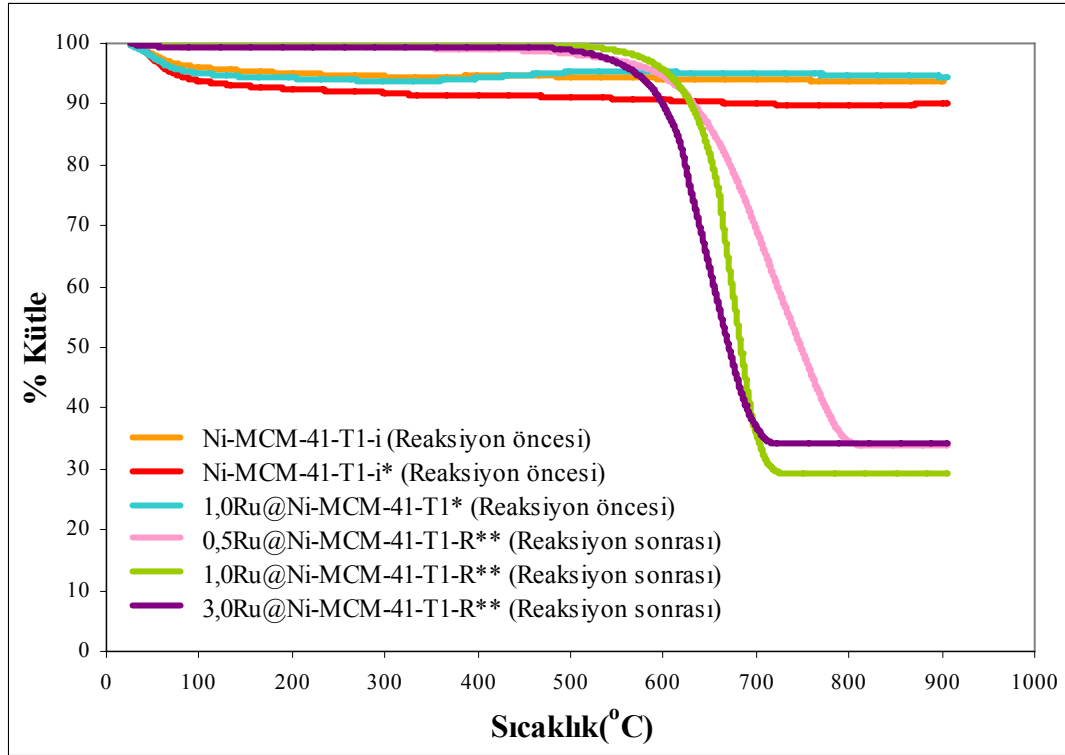
MCM-41 Bölgesi (20:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
20 Derece	d değeri (Å)	I/I ₀	20 Derece	d değeri (Å)	I/I ₀
2,64	33,44	100	2,22	39,8	100
-	-	-	3,86	22,9	8
-	-	-	4,46	19,8	7
-	-	-	5,93	14,9	5
Ni Pikleri (20:30-90°)			Ni (File No=4-850)		
20 Derece	d değeri (Å)	I/I ₀	20 Derece	d değeri (Å)	I/I ₀
44,50	2,03	100	44,60	2,03	100
51,96	1,76	38	51,91	1,76	40
76,58	1,24	22	76,08	1,25	20
C (20:30-90°)			Literatür C (File No=26-1076)		
20 Derece	D değeri (Å)	I/I ₀	20 Derece	D değeri (Å)	I/I ₀
26,26	3,39	100	26,59	3,35	100
44,50	2,03	77	44,61	2,03	10
43,47	2,08	22	43,47	2,08	10
53,98	1,70	11	54,93	1,67	10
-	-	-	46,28	1,96	10
77,62	1,23	9	77,54	1,23	10

Reaksiyondan sonra katalizör yapısındaki morfolojik değişimin incelenebilmesi amacıyla ağırlıkça %1,0 Ru içeren 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörünün reaksiyon sonrası SEM fotoğrafları alınmıştır (Resim 4.3). Farklı büyütmelerde alınan 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 numunesinin reaksiyon sonrası SEM fotoğrafları EK-17’de verilmiştir. Resim 4.3’den reaksiyon sırasında oluşan karbonun katalizör yüzeyinde biriktiği görülmektedir.



Resim 4.3. 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları (5 000 büyütme) (A) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 (reaksiyon öncesi) (B) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1-R (reaksiyon sonrası)

Reaksiyon sonrasında Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörleri yüzeyinde biriken karbon miktarını belirlemek amacıyla TGA analizleri yapılmıştır. Analizler, hava veya inert gaz (azot) ortamında, 25-900°C sıcaklık aralığında, 10°C/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Numunelerdeki sıcaklık artışıyla meydana gelen ağırlık kaybı Şekil 4.24’de gösterilmiştir. TGA analizleri sonucunda belirlenen katalizördeki ağırlık kayıpları Çizelge 4.15 verilmiştir.



Şekil 4.24. Ni-MCM-41-T1-i, 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 ve Ru@Ni-MCM-41-T1-R katalizörlerinin TGA analiz sonuçları

*TGA analizi inert gaz (azot) ile gerçekleştirilmiştir.

**Reaksiyon; 600°C sıcaklıkta, CO₂/CH₄/Ar oranı 1/1/1 iken 4 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

TGA analizlerinde 200°C'ye kadar olan kütle kayıpları, yapıdaki suyun, katalizör yüzeyine adsorplanmış karbondioksitin veya kolay oksitlenebilen karbon türlerinin katalizör yapısından uzaklaşmasından kaynaklanabilmektedir. TGA analizi sırasında elementel nikelin nikel oksit formuna geçmesi nedeniyle analiz sırasında katalizör kütlesinde çok az artış gözlemlenebilmektedir. 550-600°C civarında başlayan ve 900°C'ye kadar devam eden kütle kayıplarının reaksiyon sırasında katalizör yüzeyinde biriken karbondan kaynaklanabileceği literatürde belirtilmektedir [19].

Çizelge 4.15. Ni-MCM-41-T1-i, 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 ve Ru@Ni-MCM-41-T1-R katalizörlerinin TGA analiz sonuçları

Numune Adı	% Ru	Numune Özelliği	25-900°C arasında % kütle kaybı
Ni-MCM-41-T1-i	-	Reaksiyon öncesi	6,25
Ni-MCM-41-T1-i*	-	Reaksiyon öncesi	9,93
1,0Ru@Ni-MCM-41-T1*	1,0	Reaksiyon öncesi	5,74
0,5Ru@Ni-MCM-41-T1-R	0,5	Reaksiyonda test edilmiş**	66,19
1,0Ru@Ni-MCM-41-T1-R	1,0	Reaksiyonda test edilmiş**	70,65
3,0Ru@Ni-MCM-41-T1-R	3,0	Reaksiyonda test edilmiş**	65,68

*TGA analizi inert gaz (azot) ile gerçekleştirilmiştir.

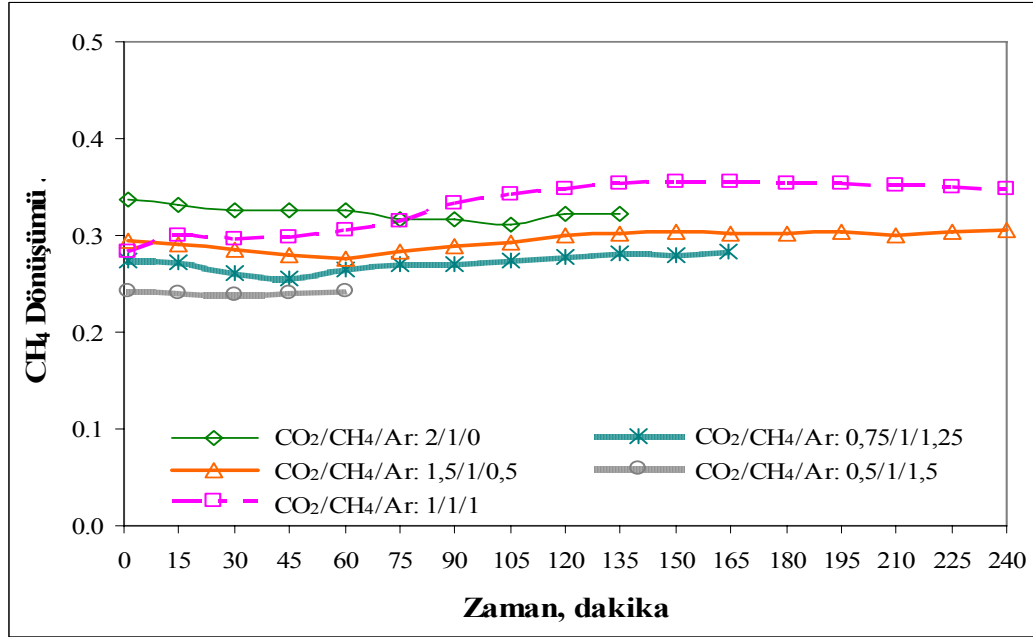
**Reaksiyon; 600°C sıcaklıkta, CO₂/CH₄/Ar oranı 1/1/1 iken 4 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

4.2.2. Farklı besleme bileşimlerinde ağırlıkça %1,0 Ru içeren Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin aktivite sonuçları

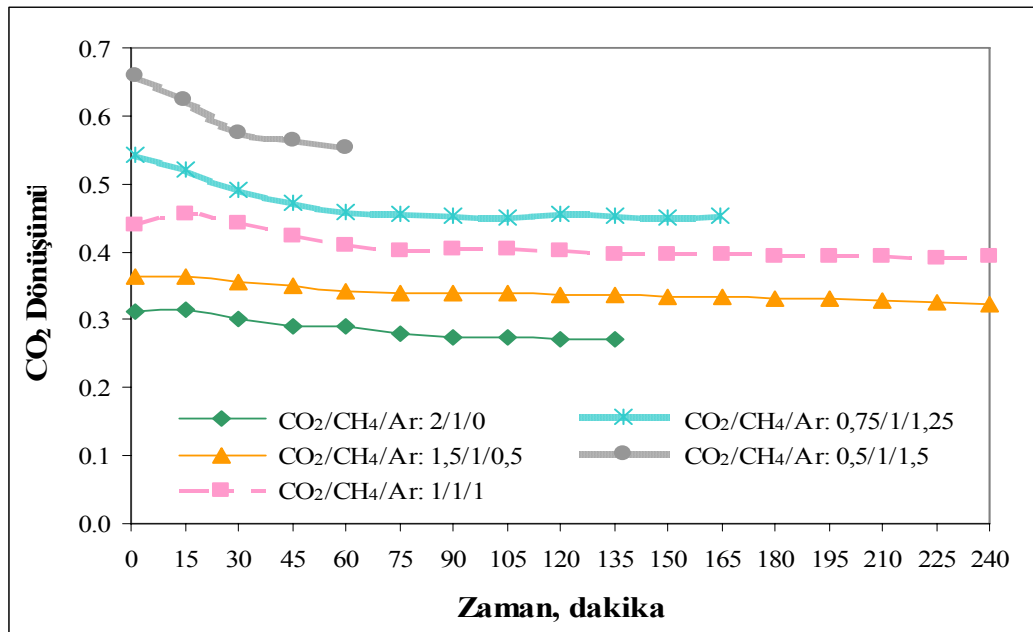
Yapısında ağırlıkça %1,0 Ru içeren 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 katalizörü, farklı besleme gazı bileşimleri için metanın kuru reform reaksiyonunda test edilmiştir. Yapılan çalışmada, reaktantlardan metanın akış hızı 20 ml/dak'da sabit tutularak diğer reaktant karbondioksitin akış hızı 10-40 ml/dak aralığında değiştirilmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında, karbondioksitin akış hızı 20 ml/dak'da sabit tutularak metanın akış hızı 10-40 ml/dak aralığında değiştirilmiştir. Toplam besleme akış hızı 60 ml/dak olacak şekilde argon gazının akış hızı ile ayarlanmıştır. Reaksiyon çalışmaları dolgu kolon reaktörde, atmosferik basınçta ve 600°C'de gerçekleştirilmiştir. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 katalizörü ile farklı besleme bileşimlerinde gerçekleştirilen katalitik test çalışmaları aşağıda bölümler halinde verilmiştir.

CH₄ akış hızı sabitken farklı besleme bileşimleri için yapılan reaksiyon çalışmaları:

Bu bölümde, CH₄ akış hızının 20ml/dak'da sabit tutulduğu CO₂ akış hızının 10-40 ml/dak aralığında değiştirildiği reaksiyon çalışmaları verilmiştir. Hazırlanan gaz bileşimlerinde CO₂/CH₄ oranları değiştirilmiş ve toplam besleme gazı akış hızı 60ml/dak olacak şekilde argon gazının akış hızı ile ayarlanmıştır. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörü ile CO₂/CH₄/Ar:1/1/1 besleme bileşiminde, 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 katalizörü ile farklı besleme bileşimlerinde katalitik test çalışmaları yürütülmüştür. Yapılan çalışmalardan elde edilen metan ve karbondioksit dönüşümleri sırasıyla Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilmiştir. Besleme gazı bileşimlerinde metanın kuru reform reaksiyonunun ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) stokiyometrik oranının altındaki CO₂/CH₄ oranlarında CO₂ dönüşümü artmış ve stokiyometrik oranın üstünde ise CO₂ dönüşümleri düşmüştür. Metan dönüşümleri ise besleme gazı bileşimlerinden CO₂ dönüşümleri kadar etkilenmemiş ancak 0,25 ve 0,35 arasında değişim göstermiştir. CH₄ dönüşümleri, besleme gazı bileşiminde CO₂/CH₄ oranının yükselmesi ile artmıştır. Sonuç olarak CO₂/CH₄ oranının yükselmesi ile CO₂ dönüşümü azalmış ve CH₄ dönüşümü yükselmiştir. Metan miktarının karbondioksit miktarına göre fazla olduğu besleme bileşimlerinde gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında zaman içerisinde reaktörde tıkanmaların olduğu ve buna bağlı olarak gaz akış hızının düştüğü gözlenmiştir. Bu gözlem sonrasında, yüksek CH₄ konsantrasyonlarında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarına uzun süre devam edilememiştir.

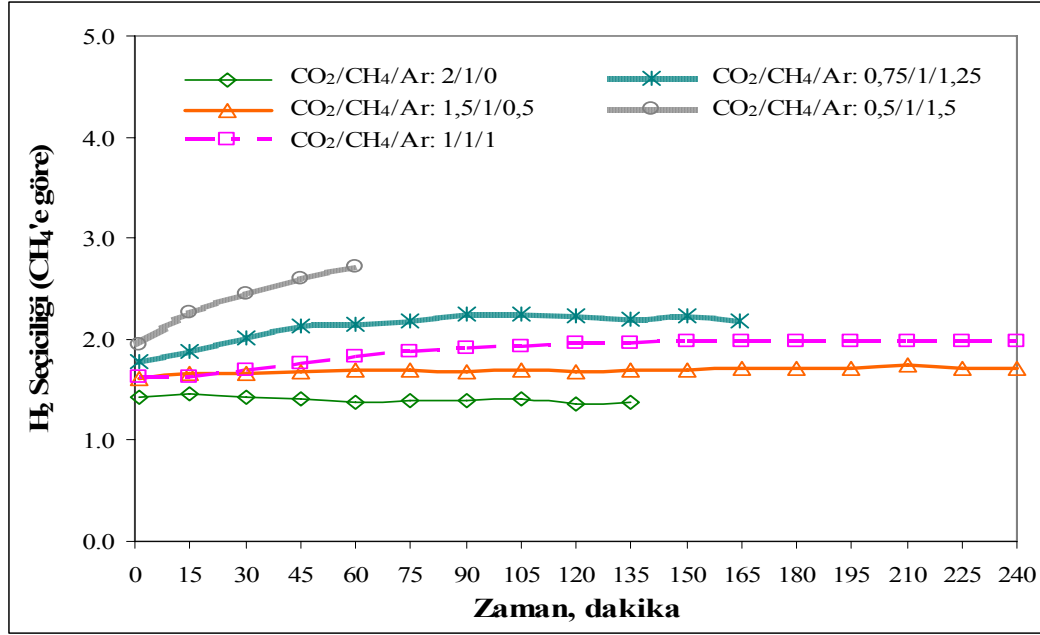


Şekil 4.25. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümünün zaman ile değişimi (600°C, v_{CH_4} : 20ml/dak, v_{CO_2} : 10-40ml/dak)

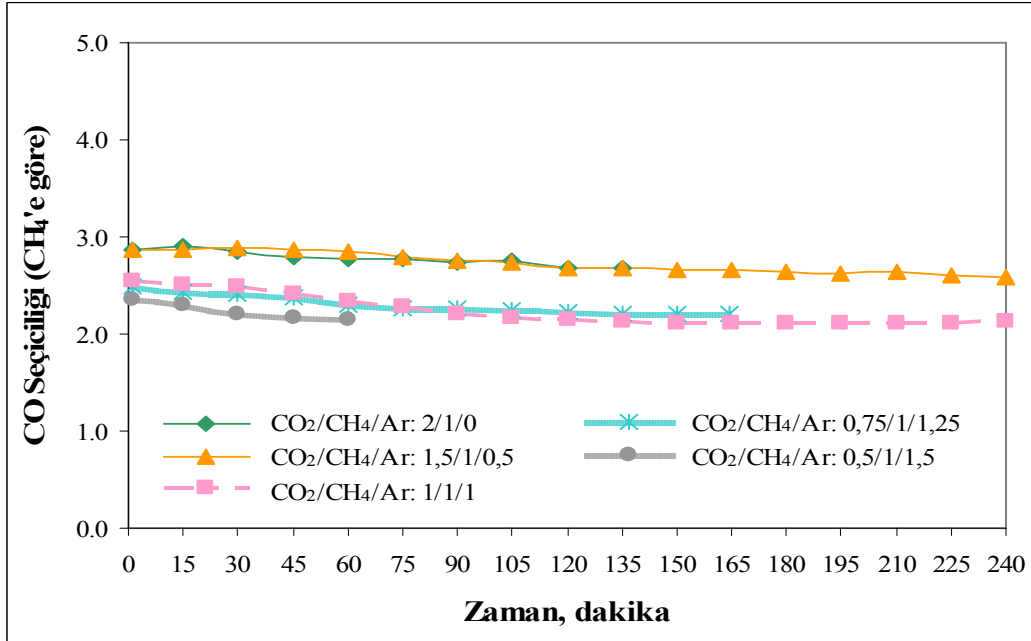


Şekil 4.26. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümünün zaman ile değişimi (600°C, v_{CH_4} : 20ml/dak, v_{CO_2} : 10-40ml/dak)

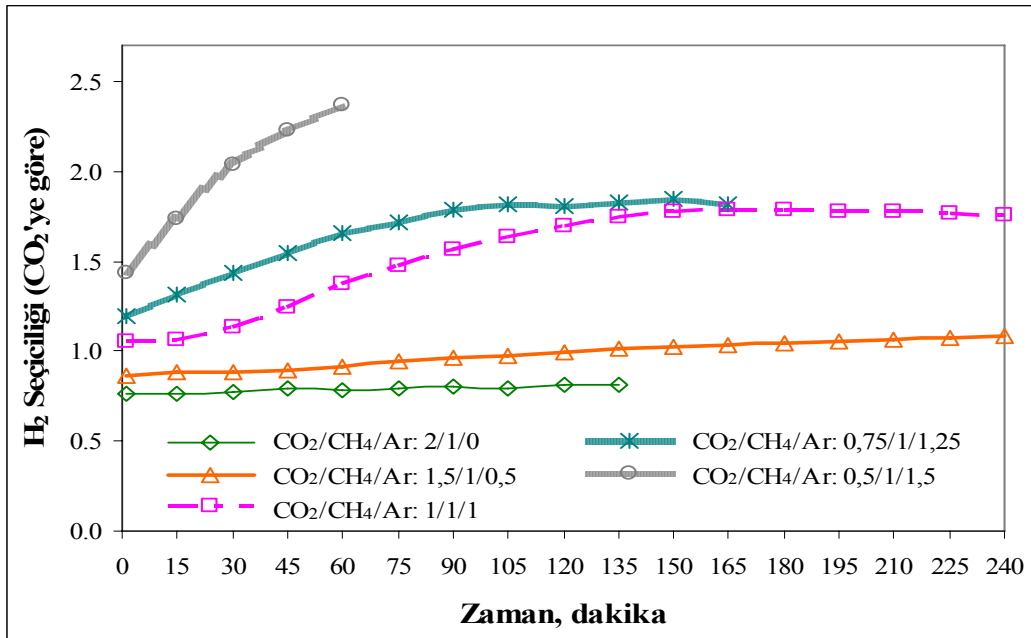
Ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörler ile farklı besleme bileşimlerinde gerçekleştirilen metanın kuru reform reaksiyonunda her bir reaktant dönüşümüne göre belirlenen H_2 ve CO seçicilik değerlerinin zaman ile değişimi Şekil 4.27-4.30'da verilmiştir.



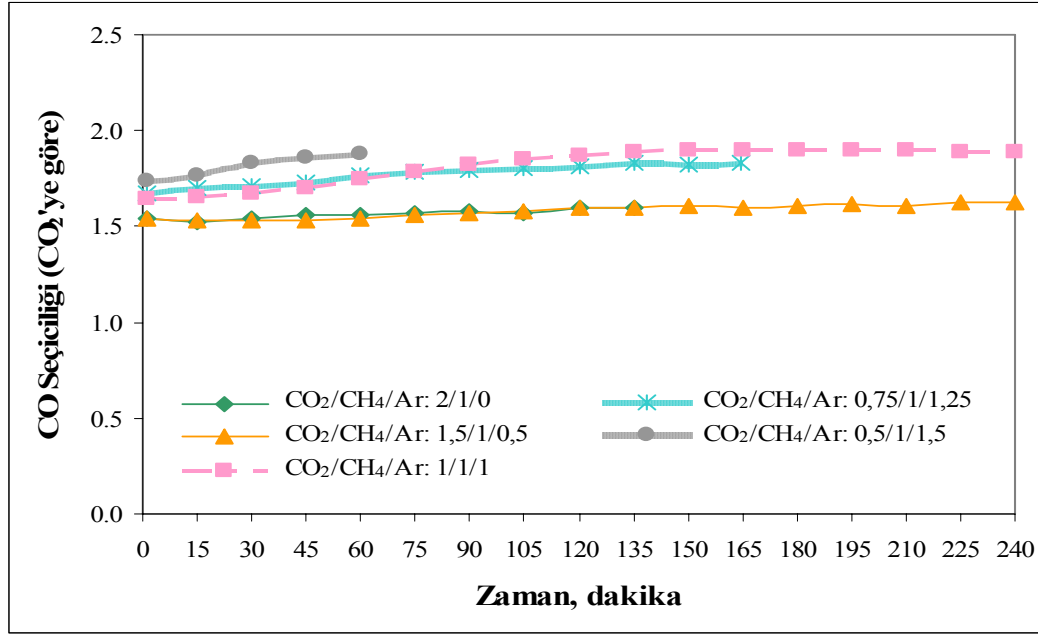
Şekil 4.27. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen H_2 seçiciliğinin zaman ile değişimi (600°C, v_{CH_4} : 20ml/dak, v_{CO_2} : 10-40ml/dak)



Şekil 4.28. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (600°C, v_{CH_4} : 20ml/dak, v_{CO_2} : 10-40ml/dak)

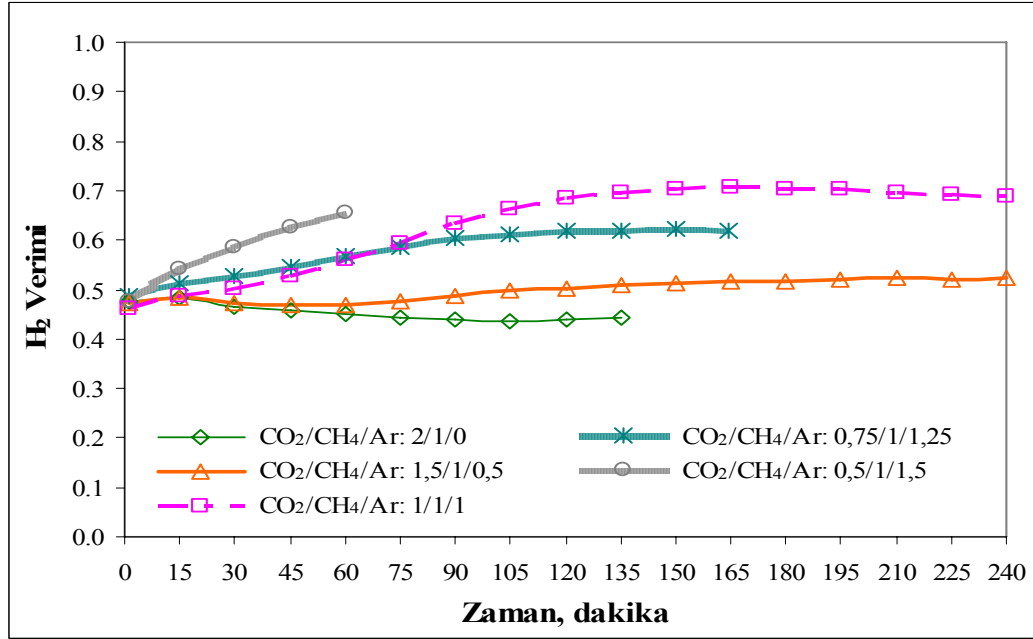


Şekil 4.29. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (600°C, v_{CH_4} : 20ml/dak, v_{CO_2} : 10-40ml/dak)

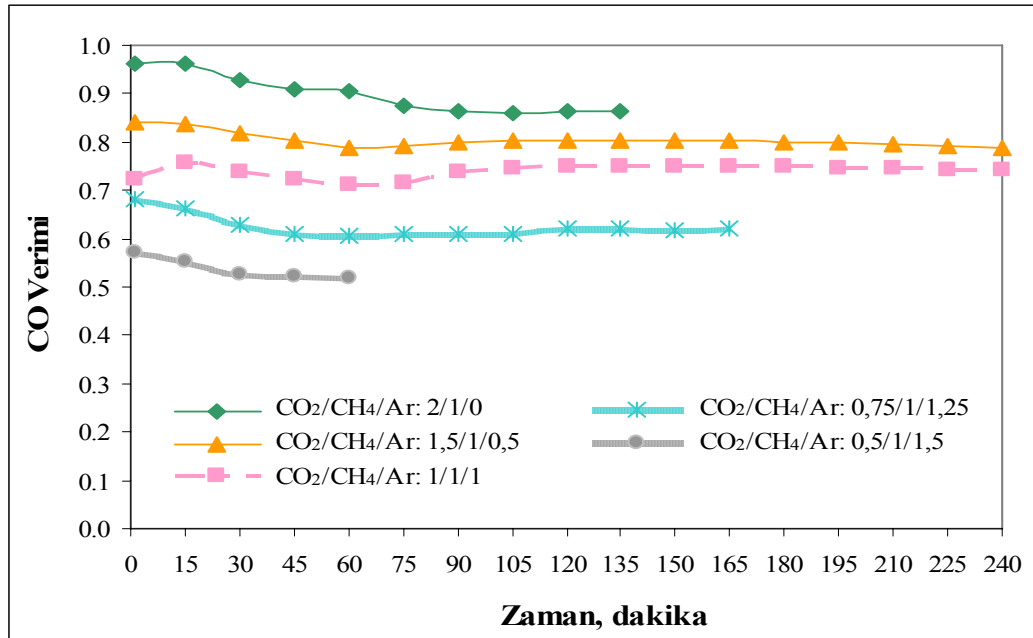


Şekil 4.30. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (600°C, v_{CH_4} : 20ml/dak, v_{CO_2} : 10-40ml/dak)

Metanın kuru reform reaksiyonunda sabit metan akış hızında (20ml/dak), farklı besleme bileşimlerinde test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörler için belirlenen hidrojen ve karbon monoksit verim değerlerinin zaman ile değişimi Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de verilmiştir.



Şekil 4.31. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için H₂ veriminin zaman ile değişimi (600°C, v_{CH_4} : 20ml/dak, v_{CO_2} : 10-40ml/dak)

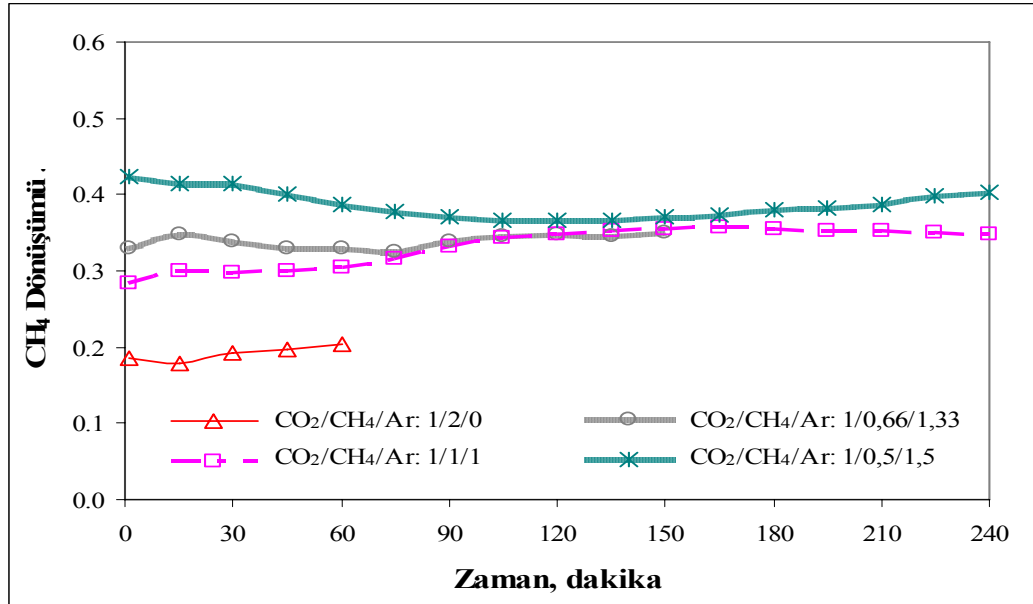


Şekil 4.32. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için CO veriminin zaman ile değişimi (600°C, v_{CH_4} : 20ml/dak, v_{CO_2} : 10-40ml/dak)

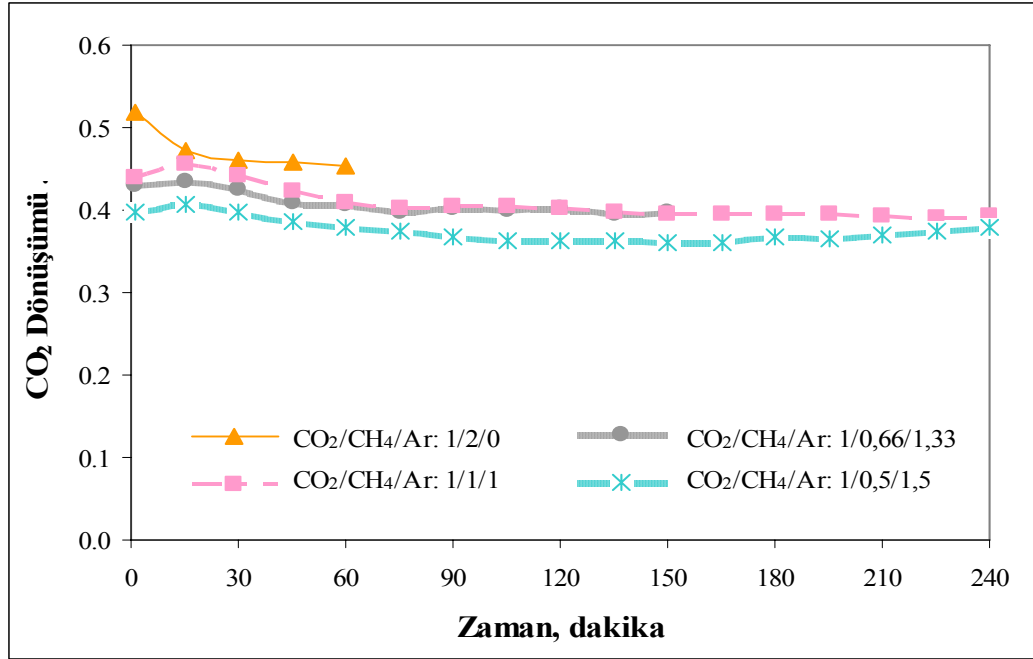
Beslemedeki CO_2/CH_4 oranındaki artış ile birlikte, H_2 veriminin azaldığı ve CO veriminin arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.31 ve Şekil 4.32). Bu durum beslemedeki CO_2/CH_4 oranı arttıkça ters su gazı reaksiyonun da arttığı şeklinde açıklanabilir.

CO_2 akış hızı sabit tutularak farklı besleme bileşimleri için yapılan reaksiyon çalışmaları:

Bu bölümde, CO_2 akış hızının 20ml/dak olduğu, CH_4 akış hızının 10-40 ml/dak aralığında değiştirildiği reaksiyon çalışmaları verilmiştir. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörü ile $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}:1/1/1$ besleme bileşiminde, 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 katalizörü ile farklı besleme bileşimlerinde katalitik test çalışmaları yürütülmüştür. Yapılan çalışmaların ilk bir saatlik süresi içinde elde edilen metan ve karbondioksit dönüşümleri sırasıyla Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’de verilmiştir. Sabit CO_2 akış hızında farklı besleme bileşimleri için verilen metan ve karbondioksit dönüşüm grafiklerinden, beslemedeki CO_2/CH_4 oranı arttıkça CH_4 dönüşümünün artarken CO_2 dönüşümünün azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.33 ve Şekil 4.34).

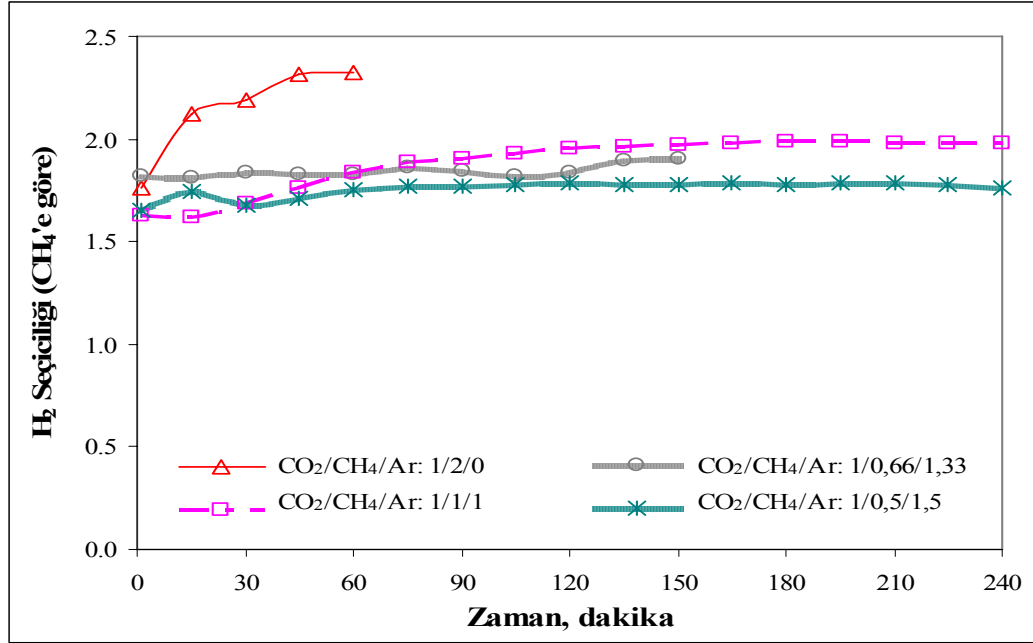


Şekil 4.33. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümünün zaman ile değişimi (600°C, ν_{CO_2} : 20ml/dak, ν_{CH_4} : 10-40ml/dak)

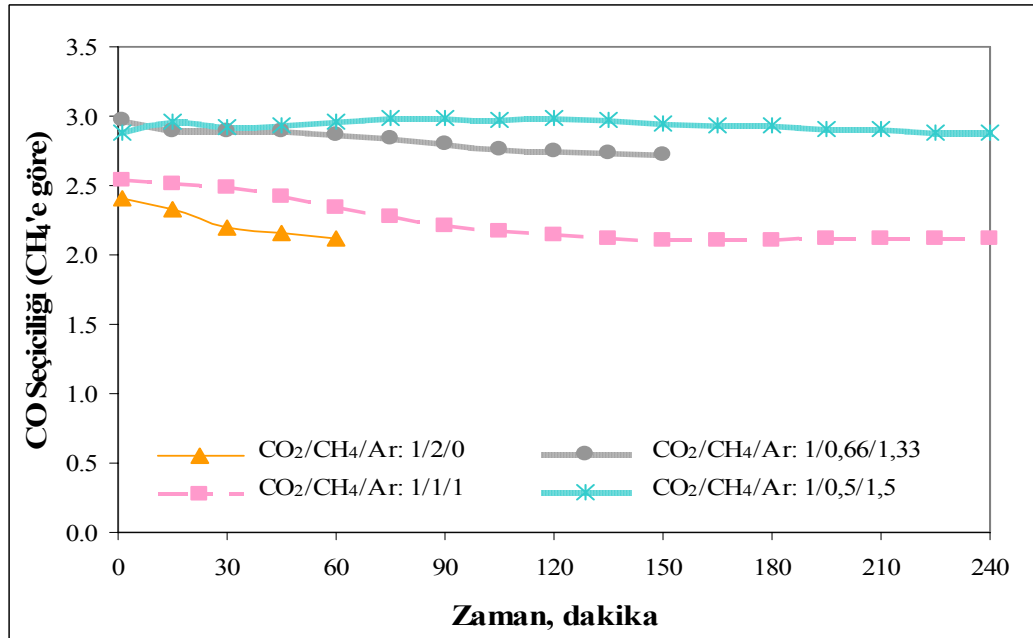


Şekil 4.34. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümünün zaman ile değişimi (600°C, v_{CO_2} : 20ml/dak, v_{CH_4} : 10-40ml/dak)

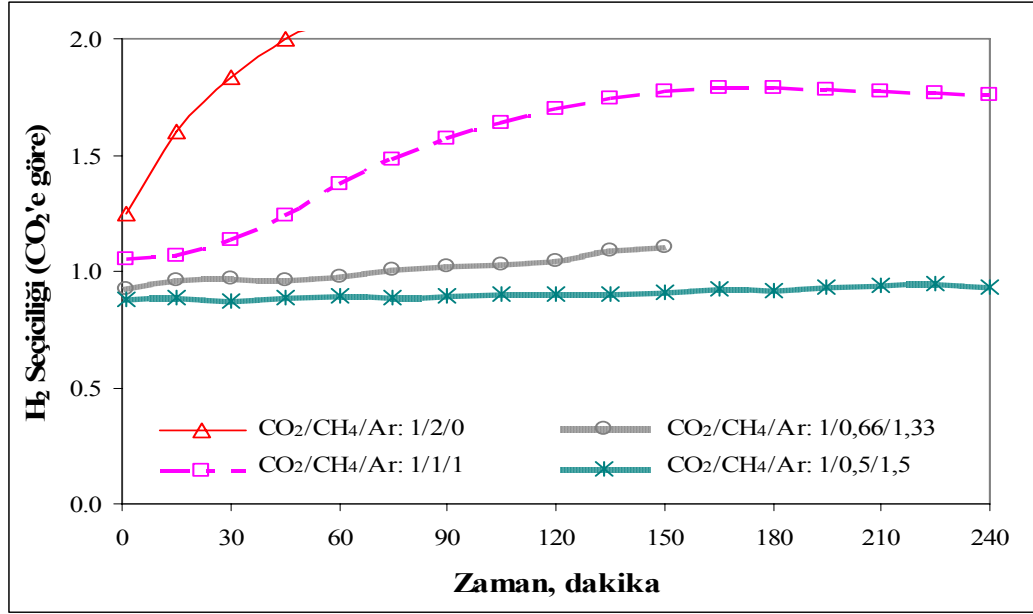
1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörler ile farklı besleme bileşimlerinde gerçekleştirilen metanın kuru reform reaksiyonunda, her bir reaktant dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilik değerlerinin zaman ile değişimi Şekil 4.35-4.38’de verilmiştir.



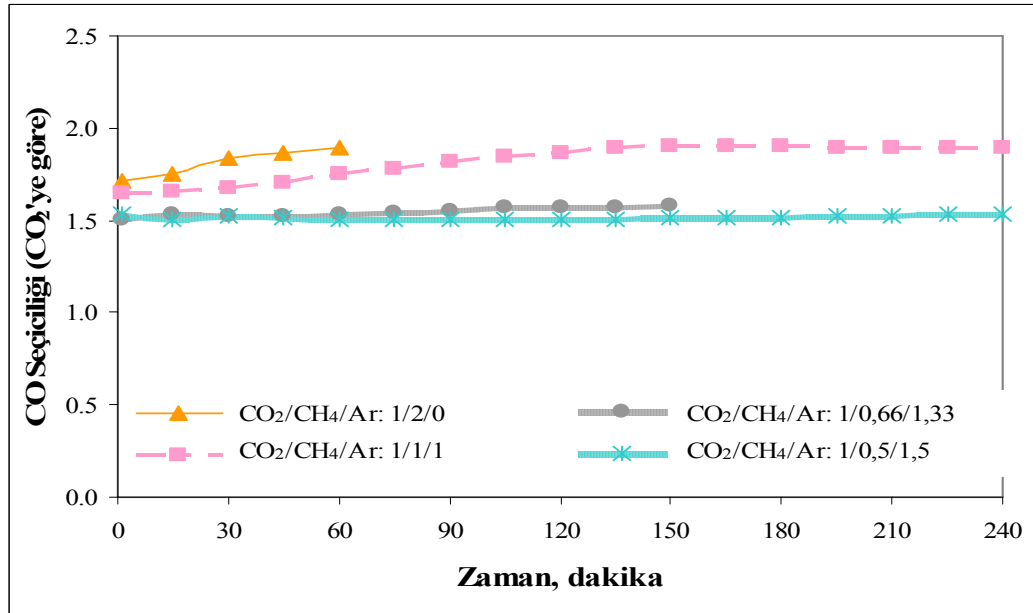
Şekil 4.35. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen H₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (600°C, v_{CO_2} : 20ml/dak, v_{CH_4} : 10-40ml/dak)



Şekil 4.36. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (600°C, v_{CO_2} : 20ml/dak, v_{CH_4} : 10-40ml/dak)



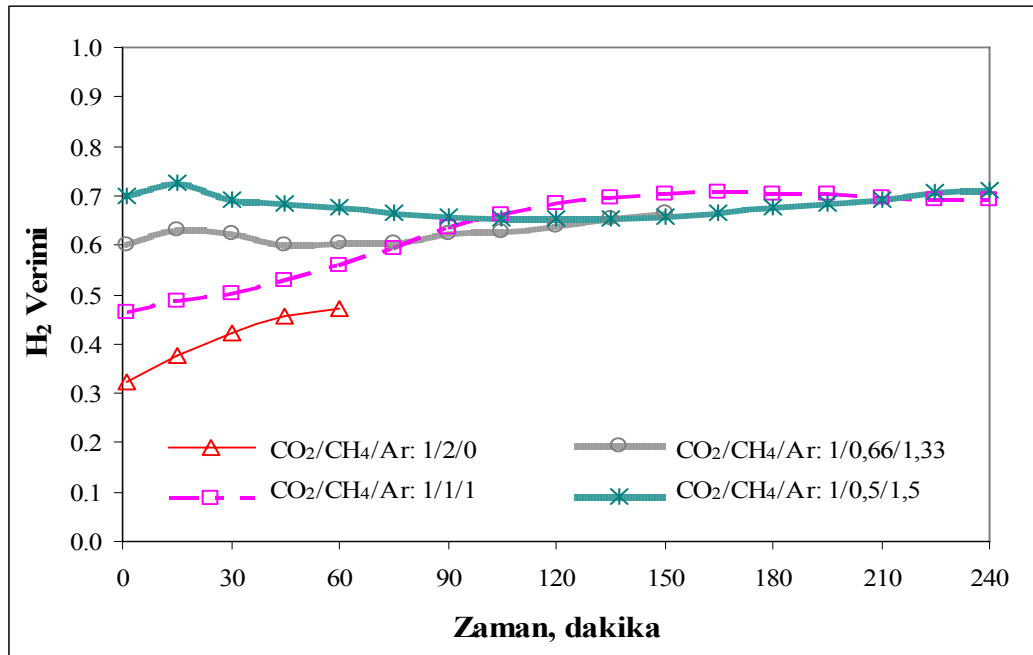
Şekil 4.37. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (600°C, v_{CO_2} : 20ml/dak, v_{CH_4} : 10-40ml/dak)



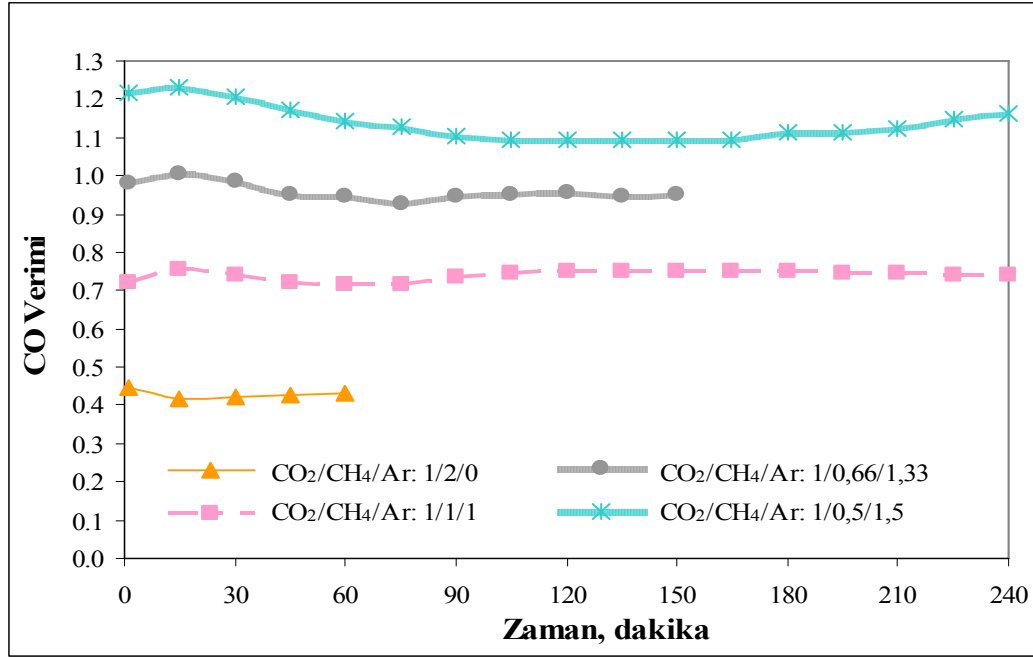
Şekil 4.38. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (600°C, v_{CO_2} : 20ml/dak, v_{CH_4} : 10-40ml/dak)

Beslemedeki CO_2/CH_4 oranının 1/0,66 ve 1/0,50 olduğu durumlarda hem metan hem de karbondioksit göre belirlenen CO seçiciliklerinin H_2 seçiciliklerinden yüksek olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.35-38). Stokiyometrik orandan (CO_2/CH_4 :1/1) yüksek CO_2/CH_4 oranlarında CO seçiciliğinin yüksek olmasının ters su gazı reaksiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Metanın kuru reform reaksiyonunda sabit karbondioksit akış hızında (20ml/dak) ve farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörler için belirlenen hidrojen ve karbon monoksit verim değerlerinin zaman ile değişimi sırasıyla Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'da verilmiştir.



Şekil 4.39. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için H_2 veriminin zaman ile değişimi (600°C , v_{CO_2} : 20ml/dak, v_{CH_4} : 10-40ml/dak)

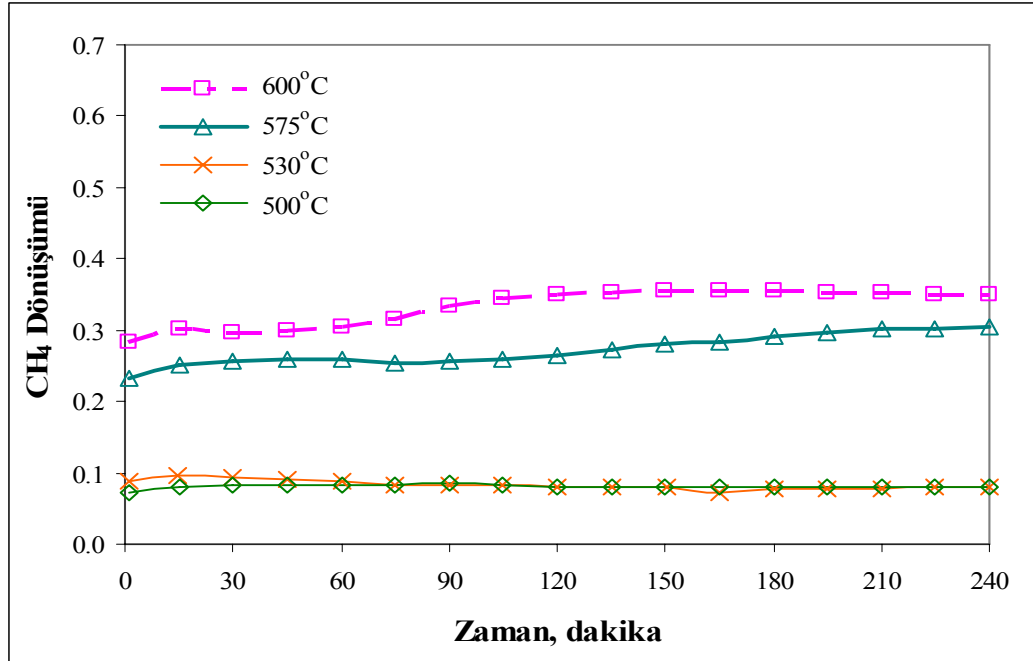


Şekil 4.40. Farklı besleme bileşimlerinde test edilen 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için CO veriminin zaman ile değişimi (600°C, v_{CO_2} : 20ml/dak, v_{CH_4} : 10-40ml/dak)

Beslemedeki CO₂/CH₄ oranındaki artış ile birlikte H₂ ve CO verimlerinin arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.39 ve Şekil 4.40). Özellikle karbon monoksit veriminde oldukça yüksek bir artış görülmektedir.

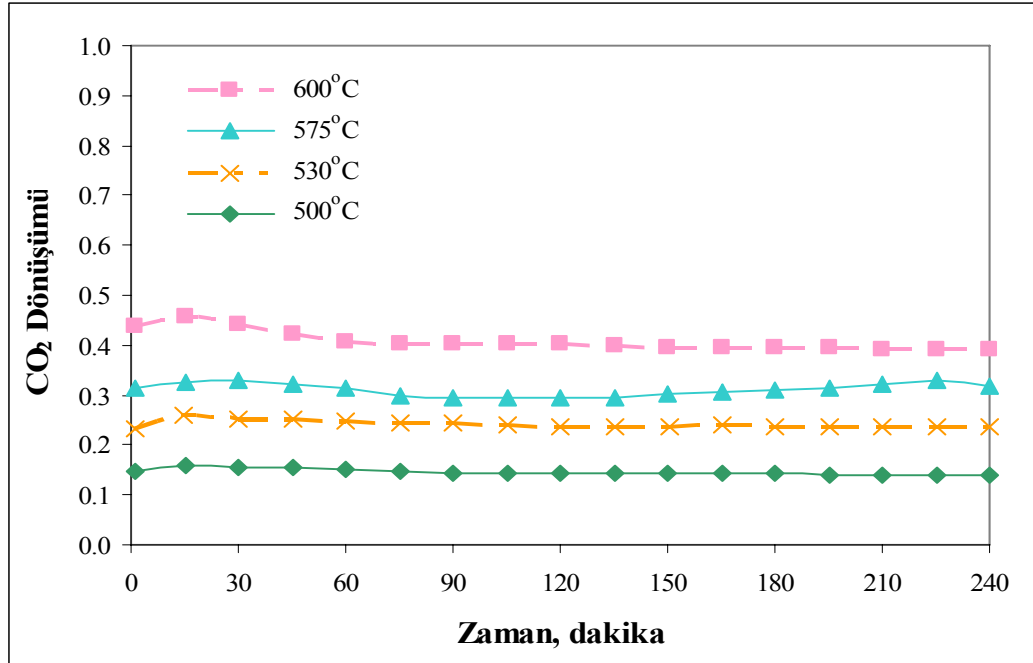
4.2.3. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında ağırlıkça %1,0 Ru içeren Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin aktivite sonuçları

Yapısında farklı miktarlarda rutenyum içeren katalizörler ile yapılan çalışmalar ağırlıkça % 1,0 rutenyum içeren 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörünün (Ru/Si:0,011) en yüksek H₂ verimine ve en kararlı aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörünün tekrar sentezleri gerçekleştirilerek hazırlanan katalizörler (1,0Ru@Ni-MCM-41-T3) ile farklı sıcaklıklarda (500, 530 ve 575°C) metanın kuru reform reaksiyonu için katalitik test çalışmaları yürütülmüştür. Toplam besleme akış hızı 60ml/dak olup beslemedeki CO₂/CH₄/Ar oranı 1/1/1'dir. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında yapılan katalitik test çalışmaları sonucunda elde edilen metan ve karbondioksit dönüşümleri sırasıyla Şekil 4.41 ve Şekil 4.42'de verilmiştir.



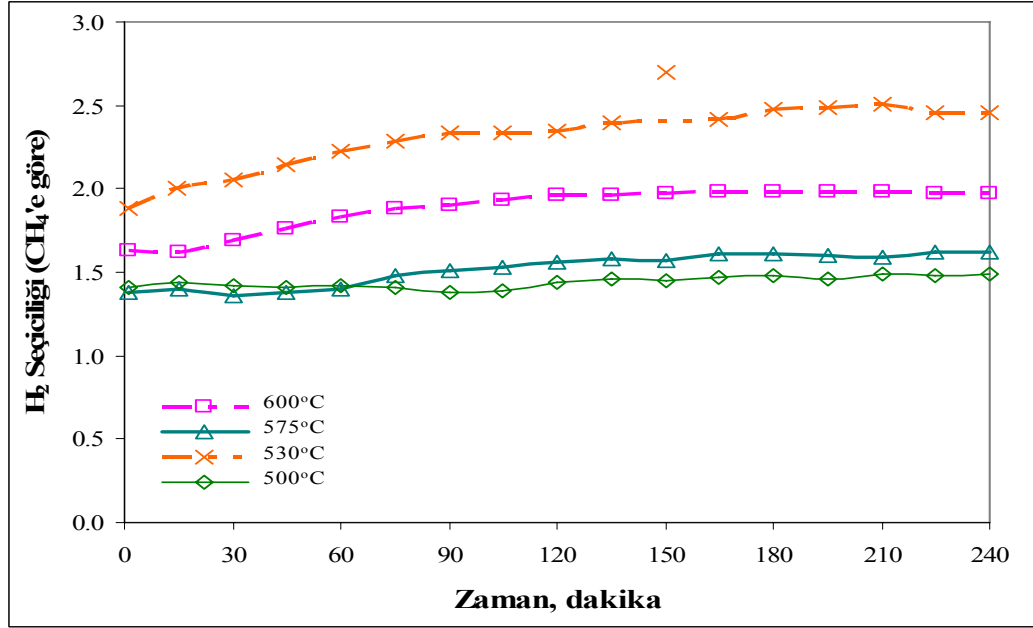
Şekil 4.41. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümünün zaman ile değişimi ($\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}:1/1/1$)

Endotermik bir reaksiyon olan metanın kuru reform reaksiyonundan beklenildiği üzere yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda metan ve karbondioksit dönüşümünün daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 4.41 ve Şekil 4.42). Çalışılan sıcaklık aralığı için denge dönüşüm değerlerine bakıldığında 500-600°C sıcaklık aralığında metan dönüşüm değerlerinin (0,149 ve 0,433) birbirinden oldukça farklı olduğu belirlenmiştir. Ancak 500 ve 530°C sıcaklıklarında gerçekleştirilen reaksiyon çalışması sonuçları karşılaştırıldığında, iki sıcaklık için elde edilen metan dönüşümlerinde belirgin bir fark gözlemlenmemiştir. Literatürde bu durum ters su gazı reaksiyonu ile açıklanmaktadır. Ters su gazı reaksiyonu ile üretilen su ile yüksek sıcaklıklarda buhar reformunun gerçekleştiği düşünülmektedir. Suyun buhar reformu reaksiyonunun daha düşük sıcaklıklarda ters su gazı reaksiyonundan daha yavaş gerçekleştiği ve bu nedenle düşük sıcaklıklarda metan dönüşümünün azaldığı belirtilmektedir [13].

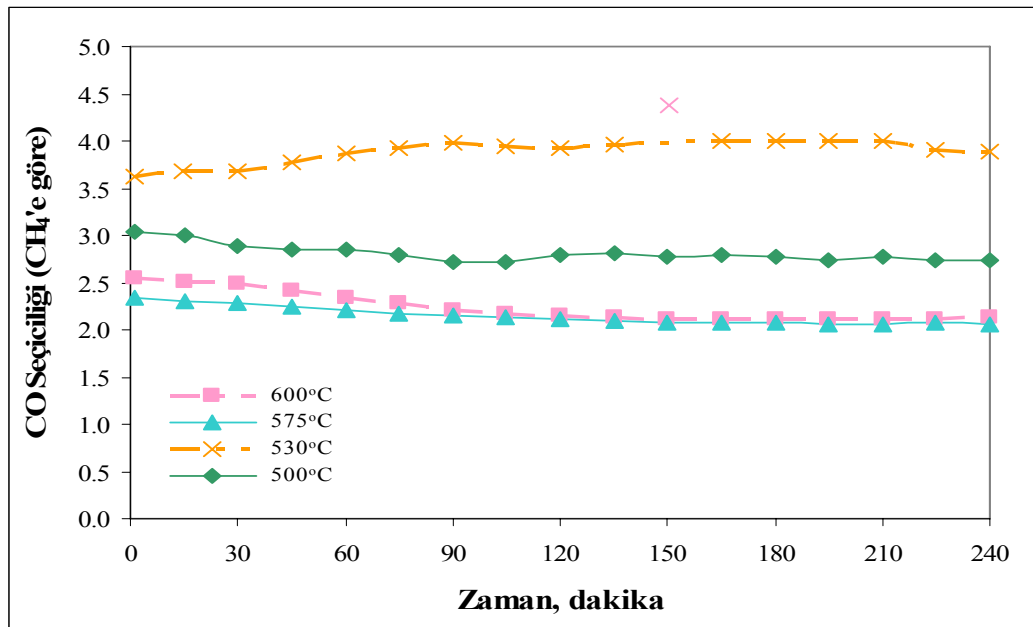


Şekil 4.42. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümünün zaman ile değişimi ($\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}:1/1/1$)

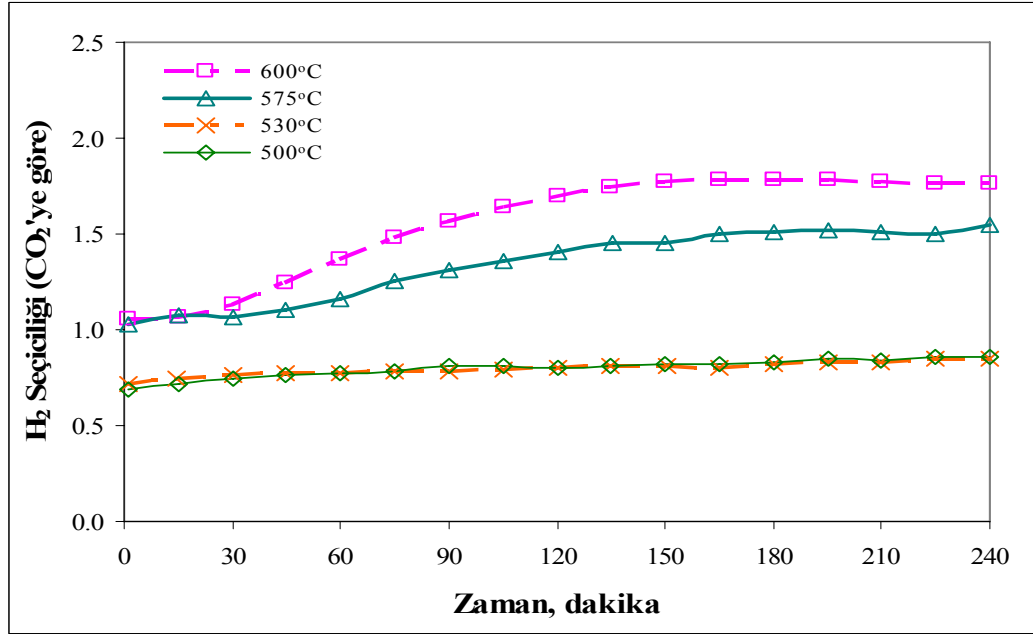
Ağırlıkça %1,0 Ru içerikli katalizör ile farklı reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen metanın kuru reform reaksiyonunda her bir reaktant dönüşümüne göre belirlenen H_2 ve CO seçicilik değerlerinin zaman ile değişimi Şekil 4.43-4.46'da verilmiştir. 530°C'de gerçekleştirilen reaksiyon için metana göre belirlenen H_2 seçiciliği tüm sıcaklıklar için metana göre belirlenen H_2 seçiciliğinden yüksek iken karbondioksit göre belirlenen H_2 seçiciliği düşüktür. Aynı sıcaklık için reaktantlara göre seçiciliklerin farklılık göstermesi, ters su gazı reaksiyonunun yanı sıra metanlaşma gibi ikincil reaksiyonların da gerçekleşebileceği şeklinde yorumlanmıştır.



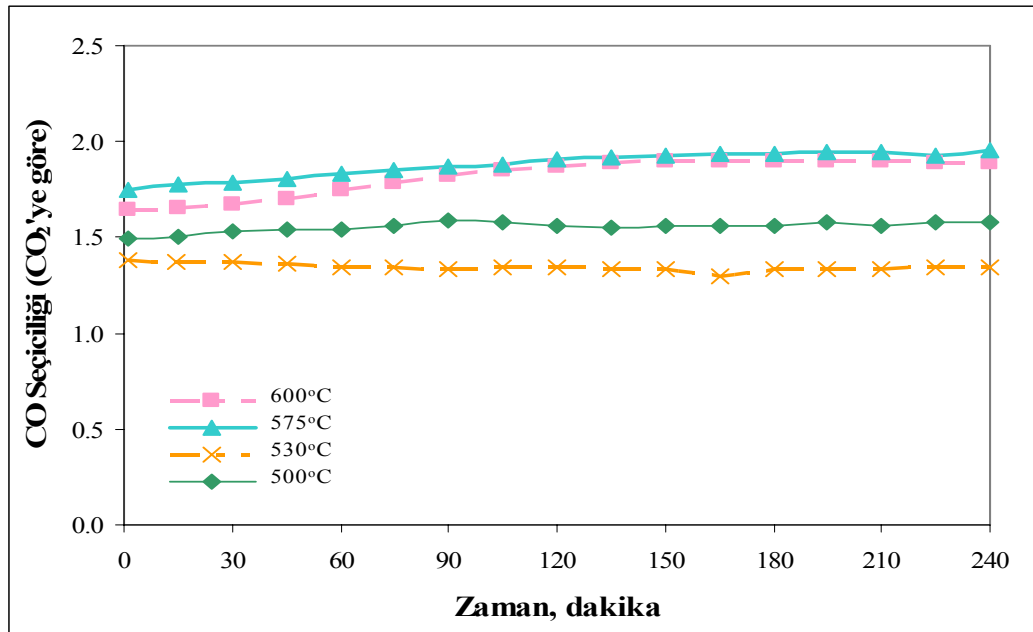
Şekil 4.43. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen H₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (CO₂/CH₄/Ar:1/1/1)



Şekil 4.44. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (CO₂/CH₄/Ar:1/1/1)

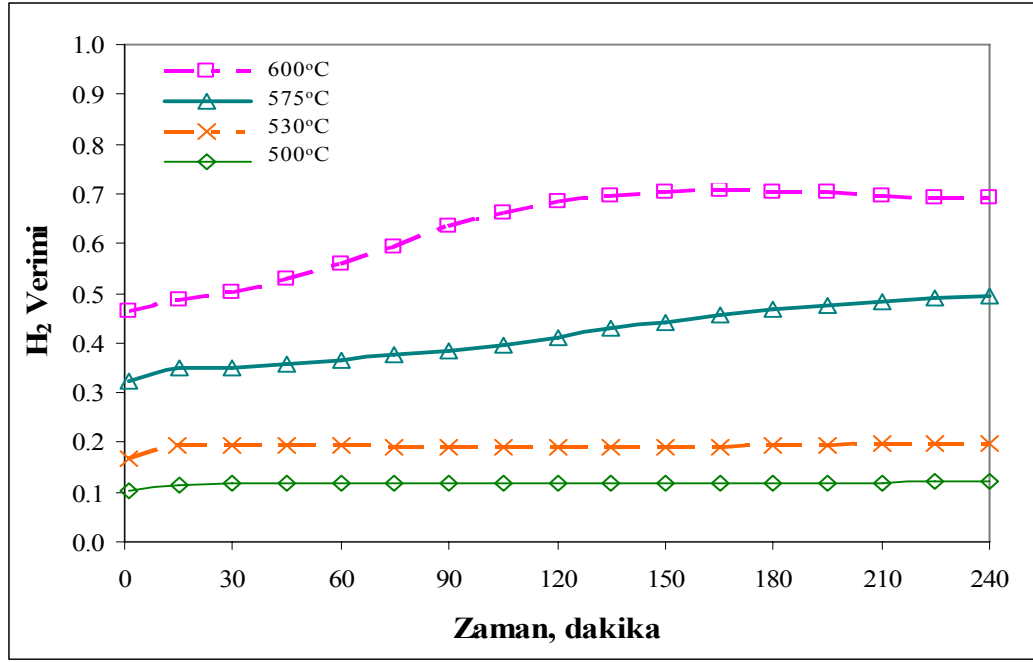


Şekil 4.45. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (CO₂/CH₄/Ar:1/1/1)

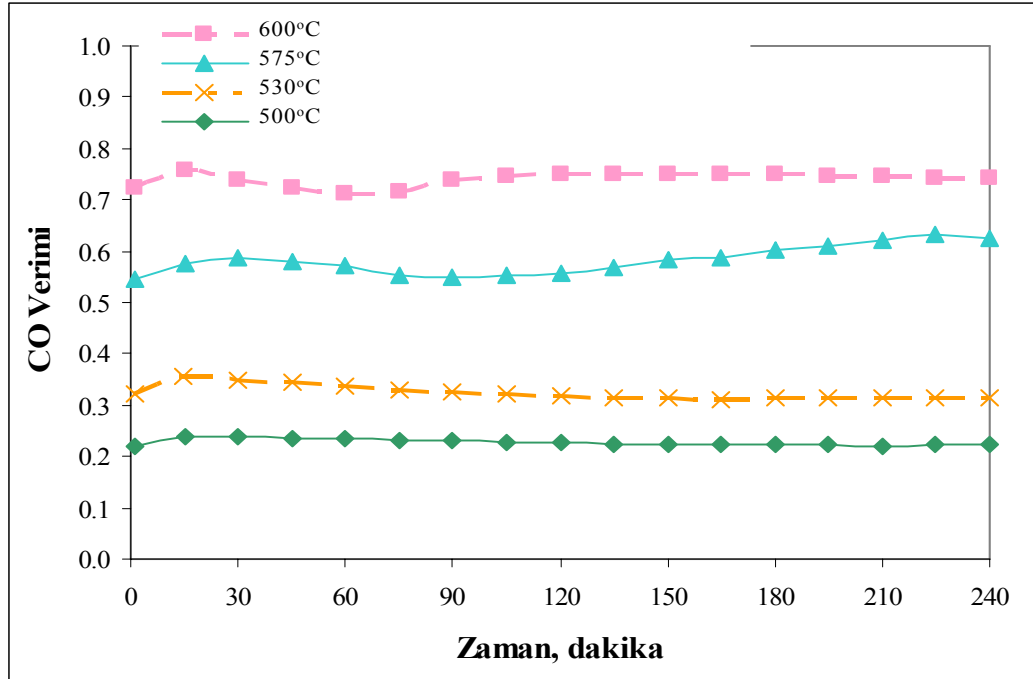


Şekil 4.46. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi (CO₂/CH₄/Ar:1/1/1)

Metanın kuru reform reaksiyonunda farklı reaksiyon sıcaklıklarında test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli katalizör için belirlenen hidrojen ve karbon monoksit verim değerlerinin zaman ile değişimi Şekil 4.47 ve Şekil 4.48’de verilmiştir. Artan sıcaklık ile birlikte beklenildiği gibi hem H₂ hem de CO verimi artmıştır.



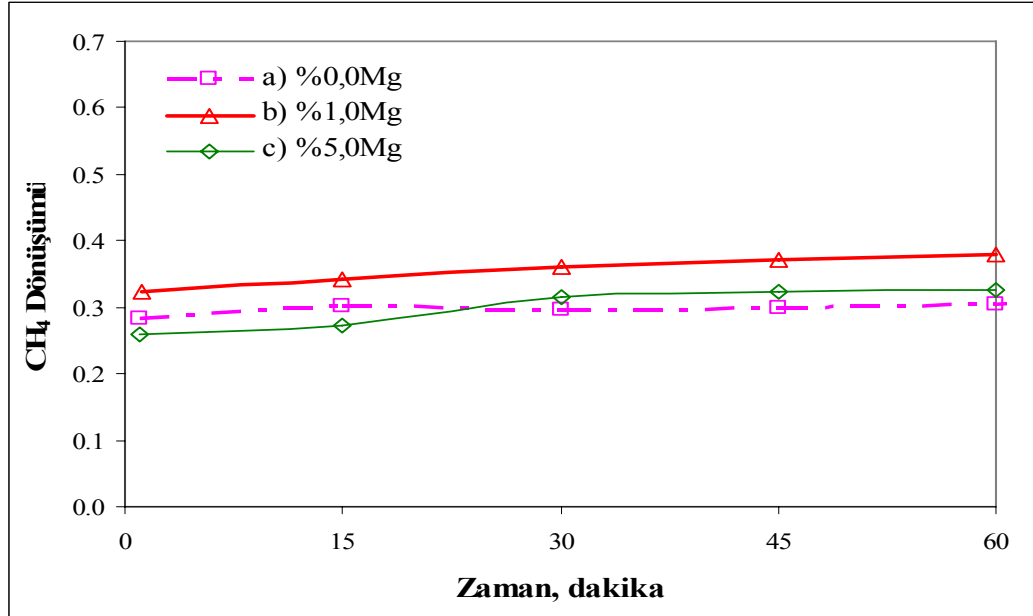
Şekil 4.47. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için H₂ veriminin zaman ile değişimi (CO₂/CH₄/Ar:1/1/1)



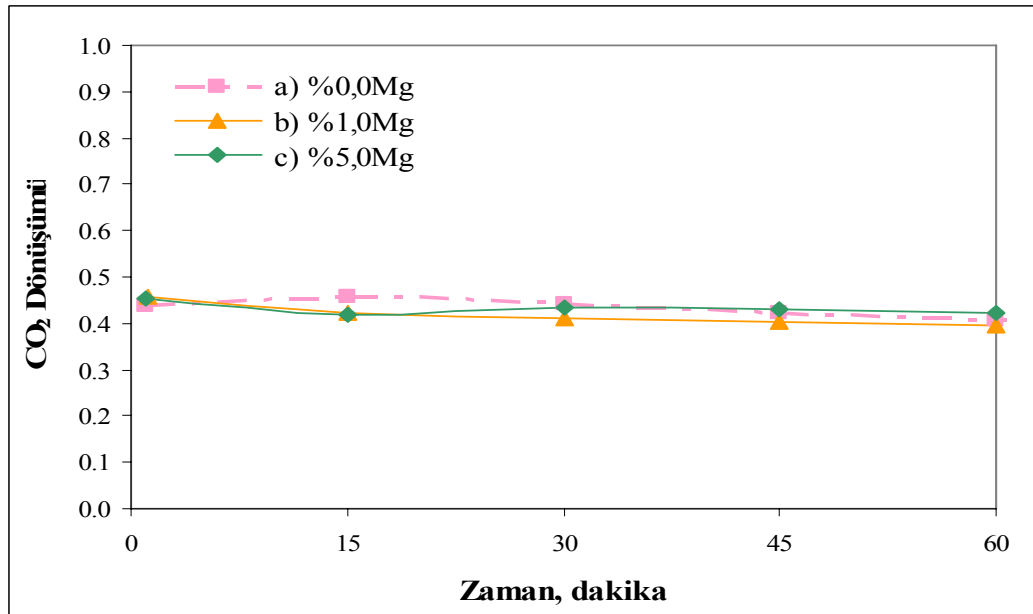
Şekil 4.48. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında test edilen ağırlıkça %1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için CO veriminin zaman ile değişimi ($\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}$:1/1/1)

4.2.4. Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin aktivite sonuçları

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, katalizör yapısına bazik yükseltgeyici metaller (alkali veya toprak alkali metal veya metal oksitleri gibi) eklenmesinin CO_2 aktivasyonunu arttırdığı ve CH_4 dehidrasyonu sonucu oluşan karbon birikimini önlediği görülmüştür. Katalizör yüzeyinde oluşan kok birikimini engellemek ve daha kararlı katalizörler geliştirmek amacıyla 1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörünün yapısına ağırlıkça %1,0 ve %5,0 Mg içerecek şekilde magnezyum emdirme yöntemiyle ilave edilmiştir. Hazırlanan Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörleri, 600°C’de, dolgu kolon reaktörde metanın kuru reform reaksiyonu için test edilmişlerdir. Toplam besleme akış hızı 60 ml/dak ve $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}$ oranı 1/1/1 olarak ayarlanmıştır. Reaksiyon çalışmaları sonucunda elde edilen metan ve karbondioksit dönüşümleri sırasıyla Şekil 4.49 ve Şekil 4.50’de verilmiştir.

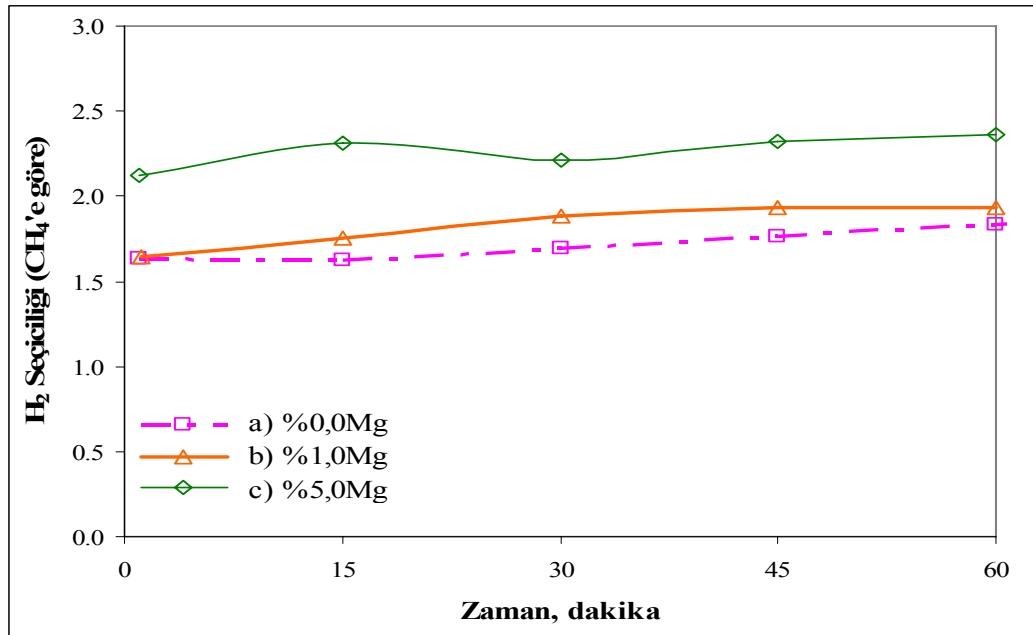


Şekil 4.49. Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümünün zaman ile değişimi (T= 600°C, CO₂/CH₄/Ar:1/1/1)
a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2, c) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2

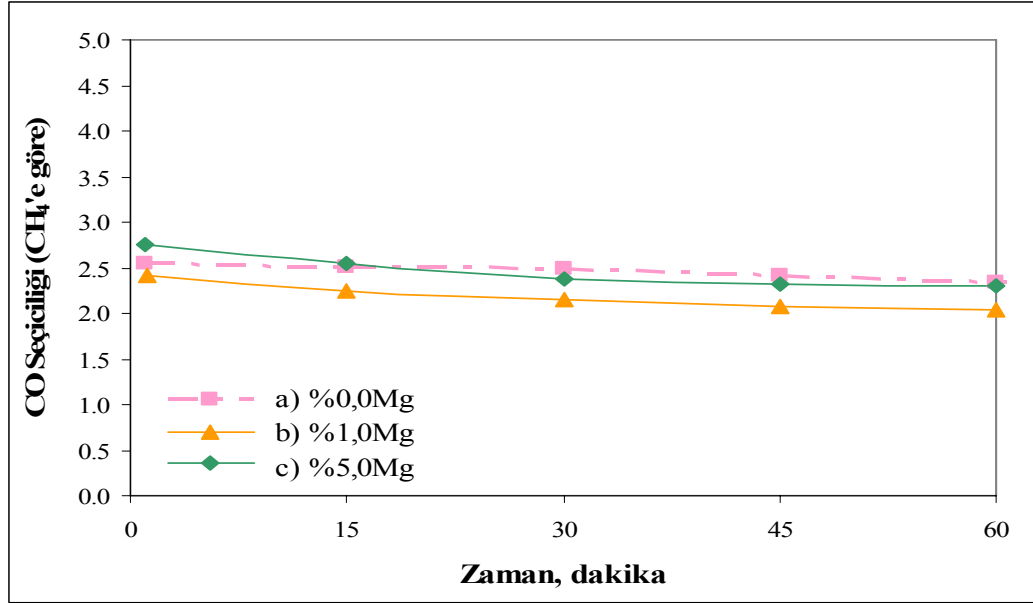


Şekil 4.50. Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümünün zaman ile değişimi (T= 600°C, CO₂/CH₄/Ar:1/1/1)
a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2, c) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2

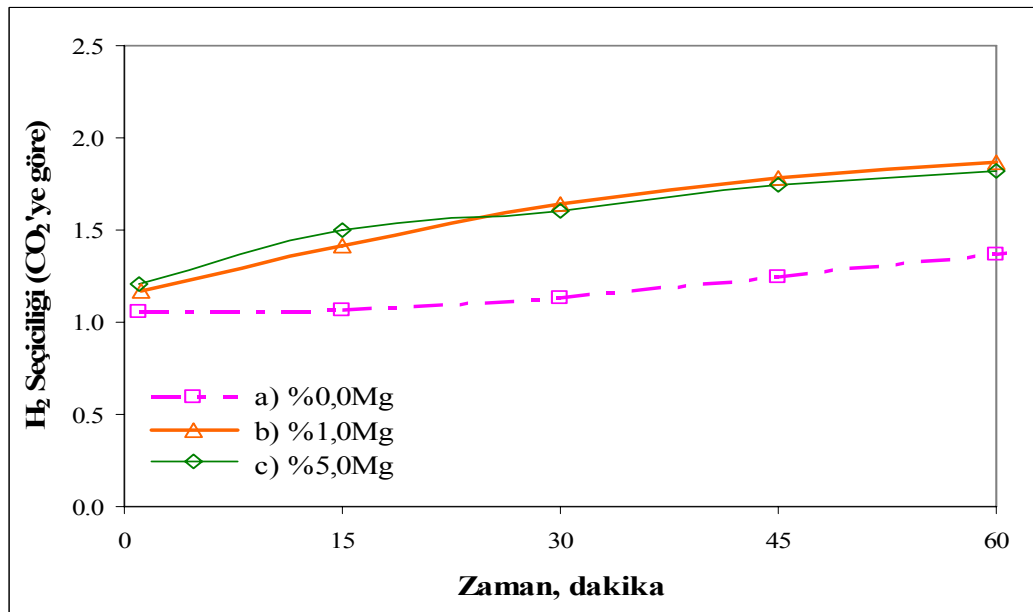
1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 ve 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörleri ile gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarının 45. dakikasında ilgili katalizörler için metan dönüşümünün sırasıyla 0,30 ve 0,37 olduğu, karbondioksit dönüşümünün ise 0,42 ve 0,40 olduğu belirlenmiştir. 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyon çalışmasının 45. dakikadaki metan ve karbondioksit dönüşümleri ise sırasıyla 0,32 ve 0,43 olarak belirlenmiştir. Mg içerikli katalizörler ile gerçekleştirilen katalitik test çalışmalarından katalizör yapısına magnezyum eklenmesinin karbondioksit dönüşümü üzerinde çok etkili olmadığı, ancak düşük miktarlardaki magnezyum (ağırlıkça % 1,0 Mg) yüklemesinin metan dönüşümünü artırdığı belirlenmiştir. Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinin metana ve karbondioksit göre hesaplanmış hidrojen ve karbon monoksit seçicilik değerlerinin zaman ile değişimi Şekil 4.51-4.54’de verilmiştir.



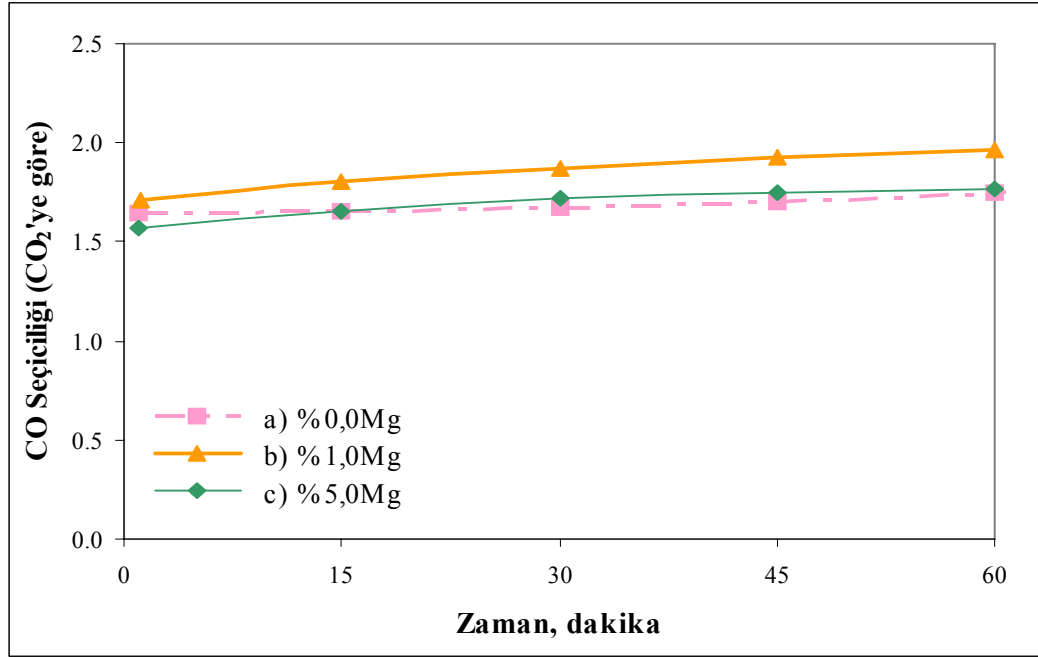
Şekil 4.51. Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen H₂ seçiciliğinin zaman ile değişimi (T= 600°C, CO₂/CH₄/Ar:1/1/1)
a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2,
c) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2



Şekil 4.52. Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi ($T = 600^{\circ}\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}:1/1/1$)
a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2,
c) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2



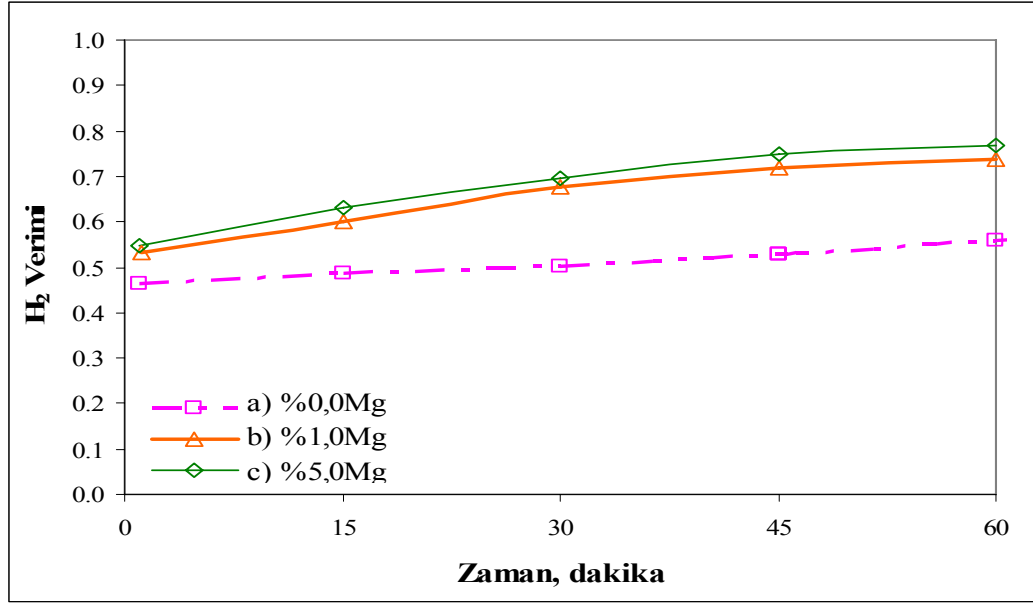
Şekil 4.53. Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H_2 seçiciliğinin zaman ile değişimi ($T = 600^{\circ}\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}:1/1/1$)
a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2,
c) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2



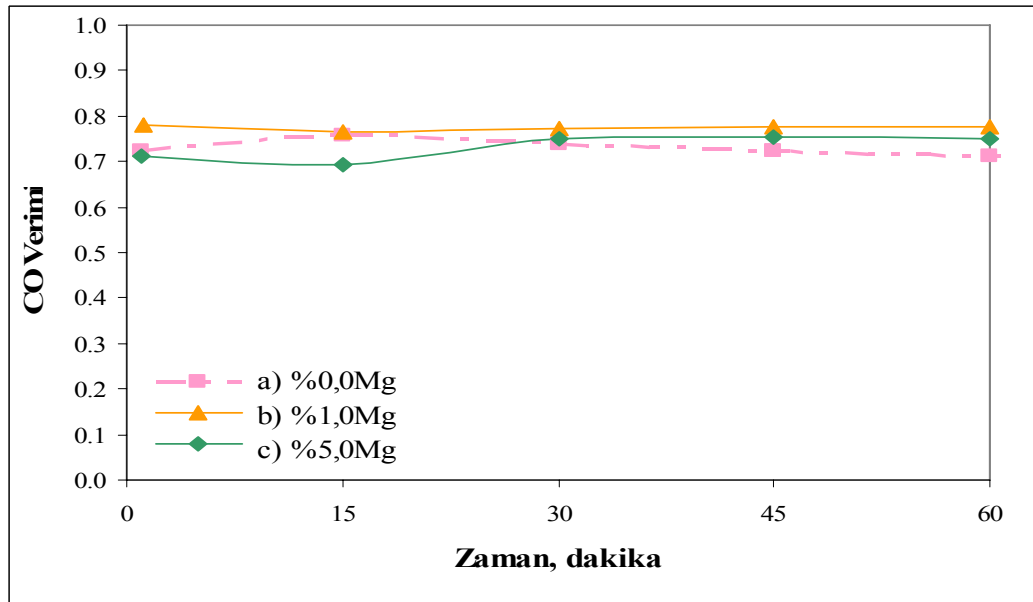
Şekil 4.54. Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin zaman ile değişimi ($T = 600^{\circ}\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}:1/1/1$)
a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2,
c) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2

Her iki reaktanta göre hesaplanmış seçicilik değerlerine göre Mg içerikli katalizörlerde zamanla H_2 seçiciliğinin artarak CO seçiciliğine yaklaştığı belirlenmiştir.

Şekil 4.55 ve Şekil 4.56’da metanın kuru reform reaksiyonunda aktivitesi test edilen Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörleri için belirlenen hidrojen ve karbon monoksit verim değerlerinin zaman ile değişimi verilmiştir. Şekil 4.55’den görüldüğü üzere Ru@Ni-MCM-41 katalizörünün yapısına magnezyum eklenmesi H_2 verimini önemli ölçüde geliştirmiştir. Ancak ağırlıkça %1,0 ve %5,0 Mg içeren katalizörlerin H_2 ve CO verimleri arasında önemli bir fark gözlemlenmemiştir (Şekil 4.55 ve Şekil 4.56).



Şekil 4.55. Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için H₂ veriminin zaman ile değişimi
(T= 600°C, CO₂/CH₄/Ar:1/1/1)
a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2,
c) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2



Şekil 4.56. Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için CO veriminin zaman ile değişimi
(T= 600°C, CO₂/CH₄/Ar:1/1/1)
a) 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1, b) 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2,
c) 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2

%5,0 Mg içerikli katalizörün H_2 ve CO verimlerindeki zamanla artış, bu katalizörün ters su gazı reaksiyonu sonucu olan suyu metanın buhar reformu reaksiyonu ile CO ve H_2 'e çevirdiğini desteklemektedir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, metanın kuru reform reaksiyonunda aktiviteleri test edilmek üzere farklı oranlarda Ru ve Mg içeren Ni-MCM-41 katalizörleri sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD, BET yüzey alanı, N₂ adsorpsiyon, EDS ve TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalitik test çalışmaları dolgulu kolon reaktör sisteminde yürütülmüştür. Ayrıca ağırlıkça %1,0 Ru içeren 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörünün aynı şartlarda tekrar sentezleri gerçekleştirilerek hazırlanan katalizörler ile farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve besleme gazı bileşimlerinde katalitik test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın son aşamasında, katalitik aktiviteye yükseltgeyicinin etkisini incelemek amacıyla 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörüne emdirme yöntemi ile magnezyum ilave edilmiş ve hazırlanan Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörleri ile katalitik testler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda kullanılan katalizörlerin yapılarındaki değişimi ve reaksiyon sırasında katalizör yüzeyinde oluşan karbon birikimini belirleyebilmek için reaksiyon sonrasında Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD, TGA ve SEM analizleri yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalar ile elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- Hazırlanan Ni-MCM-41 katalizörlerinin mezogözeneki yapıda olduğu, Ni-MCM-41 yapısına emdirme yöntemiyle Ru yüklenmesinin katalizör yüzey alanını ve gözenek çapını azalttığı N₂ adsorpsiyon analizleri ile belirlenmiştir.
- Ru@Ni-MCM-41 katalizörler ile aynı reaksiyon şartlarında, dolgulu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilen metanın kuru reform reaksiyonu çalışmaları sonrasında ağırlıkça %1,0 Ru içeren 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörünün (Ru/Si: 0,011) en iyi ve kararlı aktiviteyi verdiği belirlenmiştir.
- En iyi performansı gösteren 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörü ile farklı besleme gazı bileşimlerinde gerçekleştirilen katalitik test çalışmaları, besleme gazı bileşimindeki CO₂/CH₄ oranı arttıkça metan dönüşümünün arttığını ve karbondioksit dönüşümünün azaldığını göstermiştir.

- En iyi performansı gösteren 1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörü ile farklı reaksiyon sıcaklıklılarında yürütülen katalitik test çalışmaları reaksiyon sıcaklığı arttıkça reaktantların dönüşümlerinin de arttığını göstermiştir.
- Ru@Ni-MCM-41 yapısına yükseltgeyici olarak Mg ilave edilmesi ile H₂ veriminin önemli ölçüde arttırabileceği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Polat C., Kılınç N., "Dünya’da ve Türkiye’de yeni bir pazarın doğuşu, gelişimi ve paylaşımı: “Hidrojen enerjisi ve hidrojen teknolojisi ürünleri” pazarı", *İnsan Bilimleri*, 2: 1303-5134 (2007).
- [2] Verykios X. E., "Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen", *International Journal of Hydrogen Energy*, 28: 1045 – 1063 (2003).
- [3] Rezaei M., Alavi S.M., Sahebdehfar S., Bai P., Liu X., Yan Z., "CO₂ reforming of CH₄ over nanocrystalline zirconia-supported nickel catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 77: 346–354 (2008).
- [4] Corthals S., Nederkassel J. V., Geboers J., Winne H. D., Noyen J. V., Moens B., Sels B., Jacobs P., "Influence of composition of MgAl₂O₄ supported NiCeO₂ZrO₂ catalysts on cokeformation and catalyst stability for dry reforming of methane", *Catalysis Today*, 138: 28-32 (2008).
- [5] Gallego G. S., Batiot-Dupeyrat C., Barrault J., Florez E., Mondrago’n F., "Dry reforming of methane over LaNi_{1-y}B_yO_{3-δ} (B = Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor", *Applied Catalysis A: General*, 334: 251–258 (2008).
- [6] Ciesla U., Schüth F., "Ordered mesoporous materials", *Microporous and Mesoporous Materials*, 27: 131–149 (1999).
- [7] Aslan Ö., "Hidrojen ekonomisine doğru", *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 11: 283-298 (2007).
- [8] Deriş N., "Geleceğin yakıtı hidrojen" *Birsan Yayınevi*, İstanbul, Cilt 1, 7-76 (2006).
- [9] Sorensen B., "Hydrogen and fuel cells: emerging technologies and applications", *Elsevier Academic Press*, Amsterdam, Boston, 5-55 (2005).
- [10] Gao ve ark., "Catalytic conversion of methane and CO₂ to synthesis gas over a La₂O₃-modified SiO₂ supported Ni catalyst in fluidized-bed reactor", *Catalysis Today*, 131: 278-284 (2008).
- [11] Caner M., "Kömürün gazlaştırılması", *Madencilik*, 25: 35-42 (1986).
- [12] Erdener H., "Sürdürülebilir enerji ve hidrojen", *ODTÜ Yayıncılık*, Ankara, Cilt 1, 5-87 (2007).
- [13] Wisniewski M., Bore’ave A., Ge’lin P., "Catalytic CO₂ reforming of methane over Ir/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}", *Catalysis Communications*, 6: 596–600 (2005).

- [14] Haghighi M., Sun Z., Wu J., Bromly J., Wee H. L., Ng E., Wang Y., Zhang D., "On the reaction mechanism of CO₂ reforming of methane over a bed of coal char", *Proceedings of the Combustion Institute*, 31: 1983–1990 (2007).
- [15] Liu D., Lau R., Borgna A., Yang Y., "Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 358: 110–118 (2009).
- [16] Nagaoka K., Okamura M., Aika K., "Titania supported ruthenium as coking-resistant catalyst for high pressure dry reforming of methane", *Catalyst Communication*, 2: 255-260 (2001).
- [17] Itkulova Sh. S., Zhunusova K.Z., Zakumbaeva G.D., "CO₂ rearming of methane over Co-Pd/Al₂O₃ Catalysts", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 26: 2017-2020 (2005).
- [18] Therdtthianwong S., Therdtthianwong A., Siangchin C., Yongprapat S., "Synthesis gas production from dry reforming of methane over Ni/Al₂O₃ stabilized by ZrO₂", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 991-999 (2008).
- [19] Araujo G. C., Lima S. M., Assaf J. M. ; Fierro J. L. G., Rangel M. C., "Catalytic evaluation of perovskite-type oxide LaNi_{1-x} Ru_xO₃ in methane dry reforming", *Catalysis Today*, 133: 129-135 (2008).
- [20] Jeong H., Kim K. I., Kimb D., Songa I. K., "Effect of promoters in the methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/HY catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246: 43–48 (2005).
- [21] Aparicio P. F., Garcia M. F., Ruiz A. G., Ramos I. R., "Evaluation of the Role of the Metal-Support Interfacial Centers in the Dry Reforming of Methane on Alumina-Supported Rhodium Catalysts", *Journal of Catalysis*, 190: 296–308 (1998).
- [22] Safariamin M., Tidahy L., Abi-Aad E., Siffert S., Aboukais A., "Dry reforming of methane in the presence of ruthenium-based catalysts", *C. R. Chimie*, 20: 1-6 (2009).
- [23] Wang S. "Mesoporous silica supported Ni catalysts for CO₂ reforming of methane", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 165: 795-798 (2007).
- [24] Xu Z., Li Y., Zhang J., Chang L., Zhou R., Duan Z., "Bound-state Ni species - a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming", *Applied Catalysis A: General*, 210: 45–53 (2001).
- [25] Cheng Z. X., Zhao X. G., Li J. L., Zhu Q. M., "Role of support in CO₂ reforming of CH₄ over a Ni/g-Al₂O₃ catalyst", *Applied Catalysis A: General*, 205: 31–36 (2001).

- [26] Juan-Juan J., Roman-Martinez M.C., Illan-Gomez M.J., "Nickel catalyst activation in the carbon dioxide reforming of methane effect of pretreatments", *Applied Catalysis A: General*, 355: 27-32 (2009).
- [27] Zhang J., Wang H., Dalai A.K., "Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO₂ reforming of CH₄", *Applied Catalysis A: General*, 339: 121-129 (2008).
- [28] Nagaoka K., Takanabe K., Aika K., "Influence of the reduction temperature on catalytic activity of Co/TiO₂ (anatase-type) for high pressure dry reforming of methane", *Applied Catalysis A: General*, 255: 13-21 (2003).
- [29] Chen X., Honda K., Zhang Z., "A comprehensive comparison of CH₄-CO₂ reforming activities of NiO/Al₂O₃ catalysts under fixed- and fluidized-bed operations", *Applied Catalysis A: General*, 288: 86-97 (2005).
- [30] Øye. G., Sjoblom J., Stocker M., "Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range", *Advances in Colloid and Interface Science*, 89-90: 439-466 (2001).
- [31] Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T-W., Olson, D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L., "A New Of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates", *J.Am.Chem. Soc.*, 114:10834-10843 (1992).
- [32] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., "Ordered mesoporous molecular sieve synthesized by a liquid-crystal template mechanism", *Natura*, 359: 710-712 (1992).
- [33] Gaydhankar T.R., Taralkar U.S., Jha R.K., Joshi P.N., Kumar R., "Textural/structural, stability and morphological properties of mesostructured silicas (MCM-41 and MCM-48) prepared using different silica sources", *Catalysis Communications*, 6: 361- 366 (2005).
- [34] Blanco C., Pesquera C., Gonzalez F. "Synthesis and characterization of MCM-41 with different Si/Al molar ratios and different silicon sources", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154: 432-438 (2004).
- [35] Malleswara Rao T.V., Yang Y., Sayari A., "Ethane dehydrogenation over pore-expanded mesoporous silica supported chromium oxide: 1. Catalysts preparation and characterization", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 301: 152-158 (2009).
- [36] Cheng C., Cheng P., Chou S., Cheng H., Yak H. K., "Synthesis and characterization of mesoporous MCM-41 silica with thick wall and high hydrothermal stability under mild base solution", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 165: 165-168 (2007).

- [37] Ozaydin Z., Yasyerli S., Doğu G., "Synthesis and Activity Comparison of Copper Incorporated MCM-41 Type Sorbents Prepared by One-Pot and Impregnation Procedures for H₂S Removal", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 47: 1035-1042 (2008).
- [38] Popova M., Szegedi A., Cherkezova-Zheleva Z., Mitov I., Kostova N., Tsoncheva T., "Toluene oxidation on titanium- and iron-modified MCM-41 materials", *Journal of Hazardous Materials*, Baskıda (2009).
- [39] Li X., Ji W., Zhao J., Wang S., Au C., "Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15", *Journal of Catalysis*, 236, 181–189 (2005).
- [40] Gucbilmez Y., Dogu T., Balci S., "Vanadium incorporated high surface area MCM-41 catalysts", *Catalysis Today*, 100: 473–477 (2005).
- [41] Wang Y., Ohishi Y., Shishido T., Zhang Q., Yang W., Guo Q., Wan H., Takehira K., "Characterizations and catalytic properties of Cr-MCM-41 prepared by direct hydrothermal synthesis and template-ion exchange", *Journal of Catalysis* 220: 347–357 (2003).
- [42] Arbağ H., "Karbondioksit aktivasyonu ile metandan hidrojen üretimi reaksiyonunun MCM-41 destekli katalizörlerde incelenmesi", Yüksek lisans tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 91-118 (2008).
- [43] Powder Diffraction File, The Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *International Centre for Diffraction Data*, USA (1989).
- [44] Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbott, M. M., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", *McGraw Hill*, New York, Cilt 5 (1996).
- [45] Barin, I., "Thermochemical Data of Pure Substances Part I", *Weinheim/VCH*, New York (1989).

EKLER

EK-1 BET (Brunauer, Emmett, Teller) yüzey alanı

Tek nokta (Single point) BET (Quantachrome Monosorb)

Sentezlenen malzemelerin tek nokta BET yüzey alanının belirlenmesi için Gazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Quantachrome Monosorb model BET yüzey alanı cihazı kullanılmıştır. Cihaz, %30 N₂ ve %70 He içeren gaz karışımıyla çalışmaktadır. Cihaz açılıp, yatışkın duruma geldikten sonra cihazın kalibrasyonu için 1 ml hava cihaza enjekte edilir ve cihazın 2,84 değerini okuması beklenir. Bu değer enjekte edilen 1 ml havanın yüzey alanı değeridir (2,84 m²/ml N₂). Cihaz bu değeri okuyuncaya kadar gerekli ayarlamalar yapılarak işlem tekrarlanır. Yüzey alanı belirlenecek olan malzeme tartılır ve "U" tüpe konularak neminin giderilmesi amacıyla cihazın "degas" bölümüne yerleştirilir. Bu bölümde bulunan ısıtıcı ceket yardımıyla nemi giderilen numune cihazın analiz bölümüne yerleştirilir. Daha sonra cihazın asansör görevi yapan düğmesi yukarıya kaldırılarak içerisinde numune bulunan "U" tüpün sıvı azot dolu kaba daldırılması sağlanır. Böylece gaz akımındaki azot, katı yüzeylerinde adsorplanmış olmaktadır. Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra sıvı azot kabı kendiliğinden aşağıya doğru iner. Cihaz numune kabına sıcak hava üfler ve numune yüzeyine adsorplanmış olan azot desorpsiyona uğrar. Desorplanan azotun alanı cihazın göstergesinden m² cinsinden okunur. Elde edilen bu değer ölçümü yapılan numunenin ağırlığına bölünerek m²/g cinsinden yüzey alanı bulunmuş olur.

Çoklu nokta (Multi point) BET (QuantoChrome-Autosorb-1C)

Sentezlenen numunelerin yüzey alanlarını, gözenek boyutlarını, gözenek hacimlerini ve gözenek boyut dağılımlarını belirlemek için çoklu nokta BET analizinden yararlanılır. Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerini elde etmek amacıyla yapılan çoklu nokta BET analizi, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan "QuantoChrome-Autosorb-1C" model fisisorpsiyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz, helyum ve azot gazları ile çalıştırılmaktadır. Cihaz ve bilgisayar açıldıktan sonra helyum ve azot gazlarının dış basınç göstergesi 10 psig

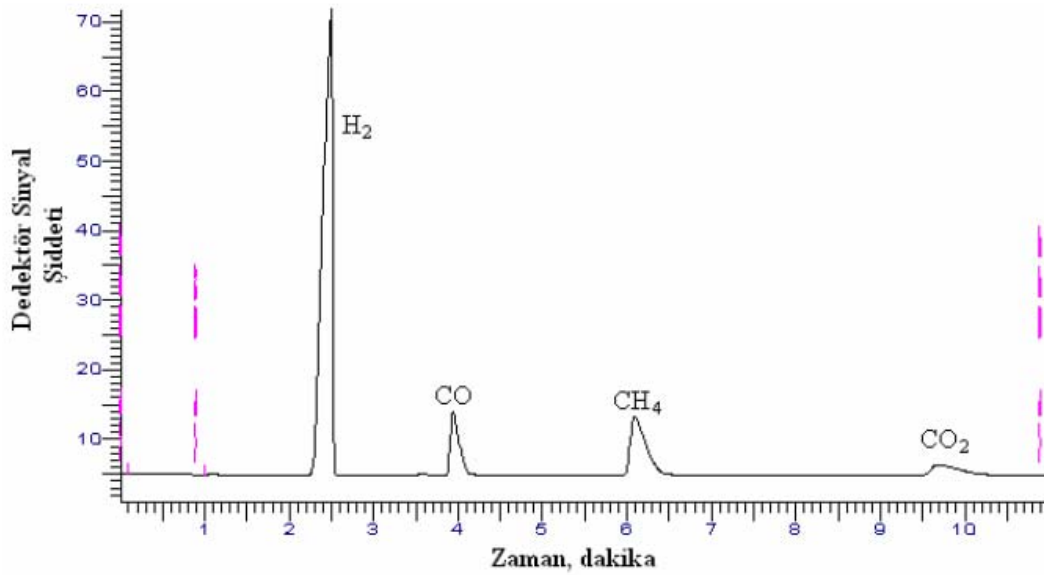
EK-1 (Devam) BET (Brunauer, Emmett, Teller) yüzey alanı

olacak şekilde ayarlanır. Analiz gerçekleştirilmeden önce numunenin neminin giderilmesi için numune “degas” işlemine tabi tutulur. “Degas” işlemi için iki adet “degas” istasyonu (station) bulunmaktadır. Önceden tartımı alınmış bir tüpe numune konulur ve tüpe ısıtıcı ceket geçirilerek “degas” istasyonuna yerleştirilir. Daha sonra bilgisayardan ilgili yazılım (software) ve “autosorb outgasser” penceresi açılır. Sıcaklık, cihaz üzerinde bulunan bölümden 150°C’ye ayarlanır ve cihaz üzerindeki “outgas” vanasının ışığı yeşil yandığında sıcaklık düğmesi yukarıya kaldırılır. Kullanılan yazılımın “Instrument status” bölümünden cihazın “outgas” işlemini yapıp yapmadığı kontrol edilebilir. İstenilen “outgas” zamanı dolduktan sonra “autosorb outgasser” penceresinden teste basılarak “outgas” işleminin tamamlanıp tamamlanmadığı test edilir. “Test passed” ekranda göründükten sonra numunenin nemini giderme işlemi tamamlanmış olur. Cihaz üzerindeki “outgas” istasyonunu gösteren lamba yeşilden turuncuya geçtikten sonra numunenin “outgas” işlemi sona ermiş olur. Ekranda “Test failed” yazısı görülürse “outgas” işlemine devam edilmelidir. “Degas” işlemi sonrasında numune tüpü ile birlikte tartılır ve bu tartımdan boş tüpün ağırlığı çıkarılarak numunenin gerçek ağırlığı bulunmuş olur. Numune kabı cihazın analiz bölümüne alınır ve fizisorpsiyon analizi için, iki adet sıvı azot kabı doldurulup cihaz üzerine yerleştirilir. Numune, analiz istasyonuna analiz çubuğu tüpün içine koyularak yerleştirilir. Bilgisayardaki ilgili yazılım programından “fizisorpsiyon analiz parametreleri” penceresi açılır. Çıkan pencerede nemi giderilmiş numune ağırlığı ve analiz için istenilen girdiler yazıldıktan sonra “start” düğmesine basılarak analiz başlatılır.

Analiz sıvı azot sıcaklığında ve $10^{-7} < P/P_0 < 0,99$ kısmı basınç aralığında gerçekleştirilir. Numunelere ait tek nokta BET yüzey alan değeri $P/P_0 = 0,30$ ’daki adsorplanan hacim değerinden elde edilir.

EK-2 Ürün ve reaktant gazlarının gaz kromatografı cihazıyla kalibrasyonu

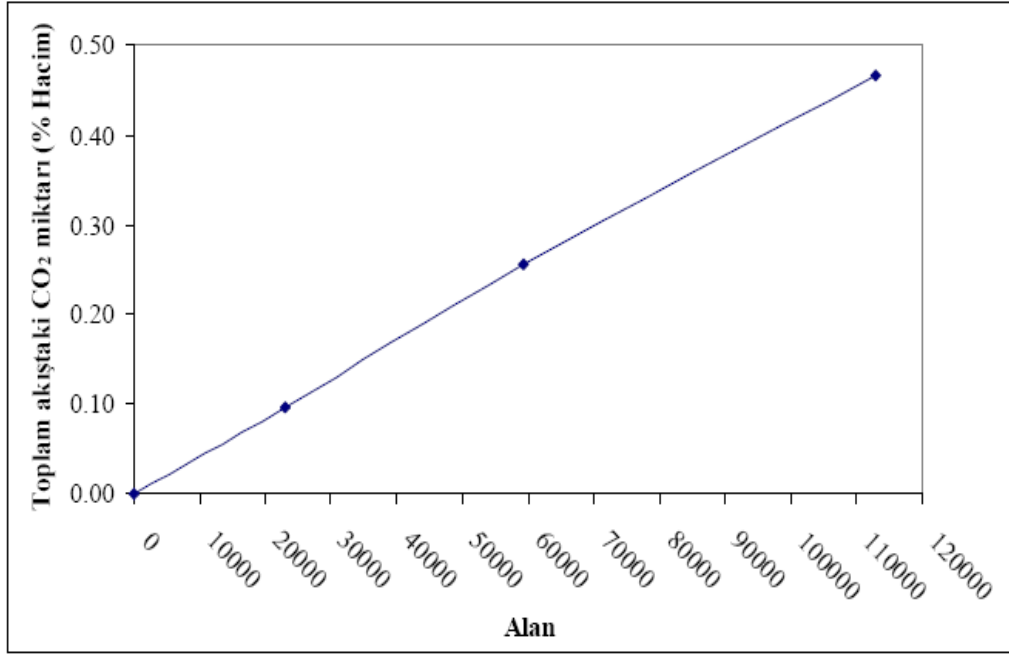
Metanın kuru reform reaksiyonu sonucunda oluşan ürünleri (CO ve H_2) ve reaktantları analiz etmek için gaz kromatografının kalibrasyonunun gerçekleştirilmesi gerekir. Bu amaçla öncelikle uygun gaz kromatografı dedektör ve fırın sıcaklıkları seçilmiş olmalıdır. Böylece analiz edilecek gazlara ait piklerin kromatogramda yerleri rahatlıkla belirlenebilir. CH_4 , CO_2 , H_2 ve CO gaz karışımı için örnek bir gaz kromatogramı Şekil 2.1’de verilmiştir [42].



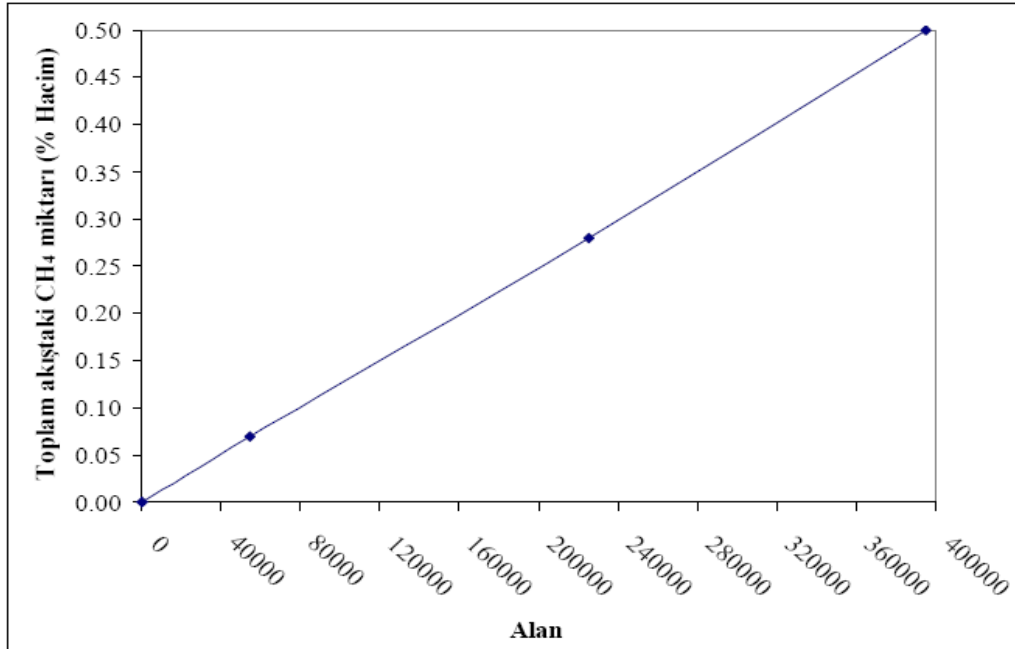
Şekil 2.1. CH_4 , CO_2 , H_2 ve CO gaz karışımı için örnek bir gaz kromatogramı [42]

Kromatogramda yerleri belirlenen her bir pikin alanı, pikin ait olduğu gazın gaz karışımındaki miktarlarının bir göstergesidir. Kromatogramda yerleri belirlenen gazların kalibrasyonunun yapılabilmesi için belirli konsantrasyonda kalibrasyonu yapılacak gaz ile inert gazın karıştırılması ve farklı konsantrasyonlar için elde edilen veriler ile pik alanlarına karşı konsantrasyon grafiklerinin çizilmesi gerekmektedir. Bu şekilde CO_2 , CH_4 , H_2 ve CO gazları için belirlenen kalibrasyon grafikleri sırasıyla Şekil 2.2, Şekil 2.3, Şekil 2.4 ve Şekil 2.5’de verilmiştir [42].

EK-2 (Devam) Ürün ve reaktant gazlarının gaz kromatografi cihazıyla kalibrasyonu

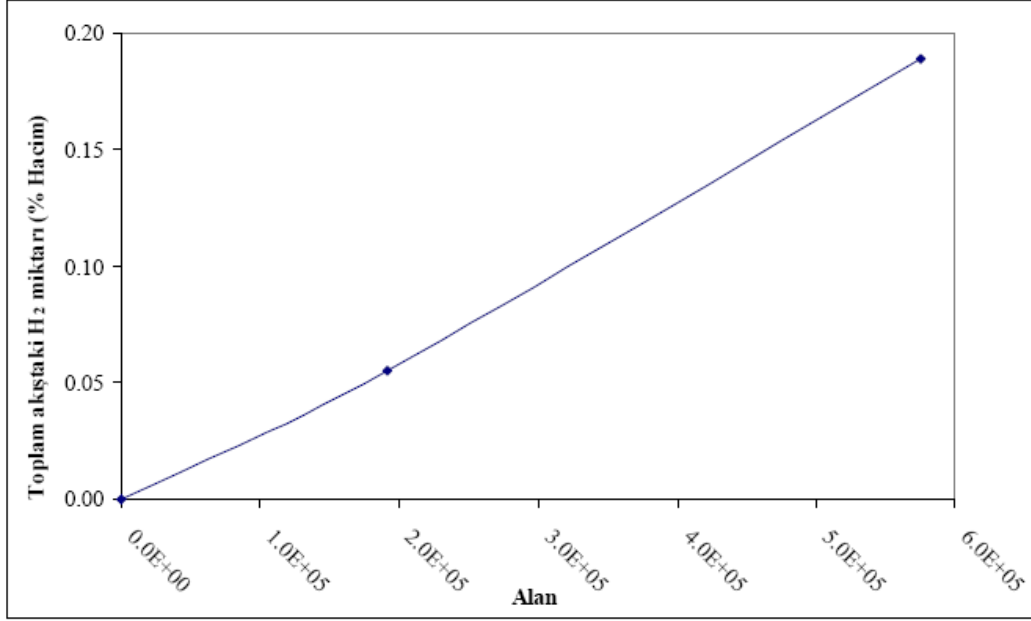


Şekil 2.2. CO₂ gazı için belirlenen kalibrasyon grafiği [42]

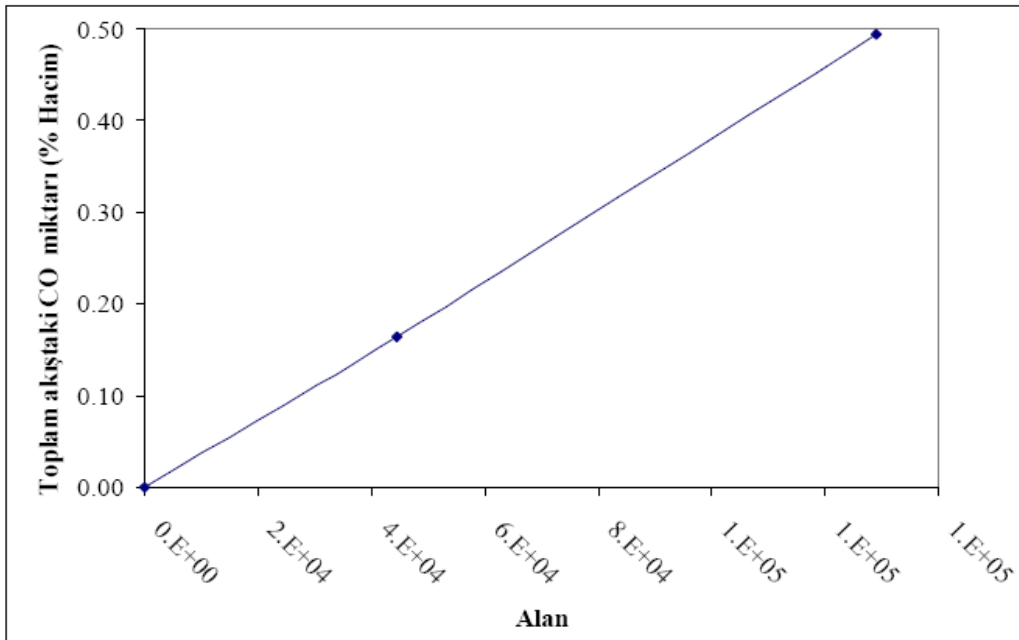


Şekil 2.3. CH₄ gazı için belirlenen kalibrasyon grafiği [42]

EK-2 (Devam) Ürün ve reaktant gazlarının gaz kromatografi cihazıyla kalibrasyonu

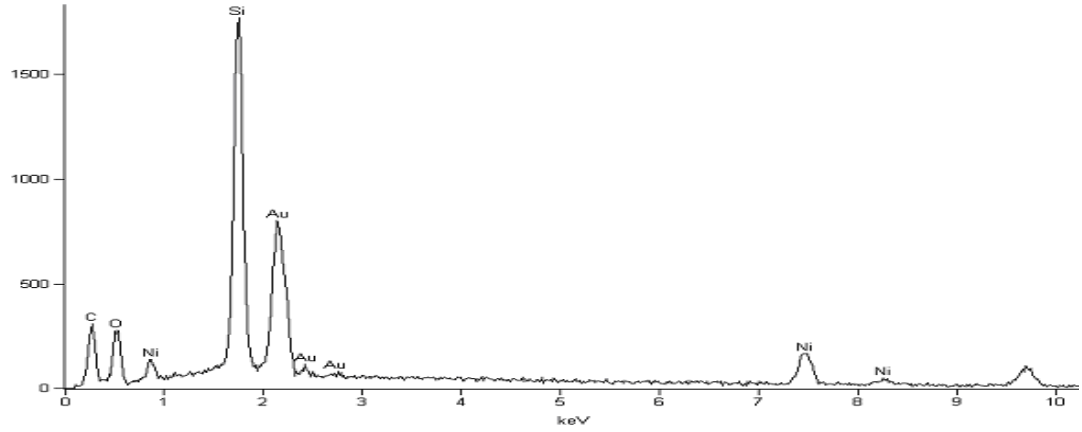


Şekil 2.4. H₂ gazı için belirlenen kalibrasyon grafiği [42]



Şekil 2.5. CO gazı için belirlenen kalibrasyon grafiği [42]

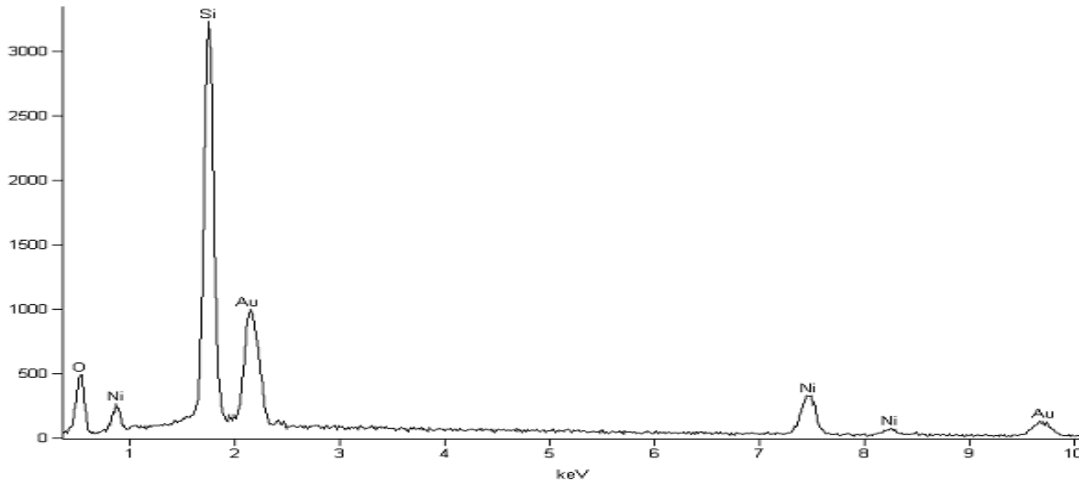
EK-3 Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri



Şekil 3.1. Ni-MCM-41 katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 3.1. Ni-MCM-41 katalizörünün EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
<i>Si</i>	66.78	80.78
<i>Ni</i>	33.22	19.22

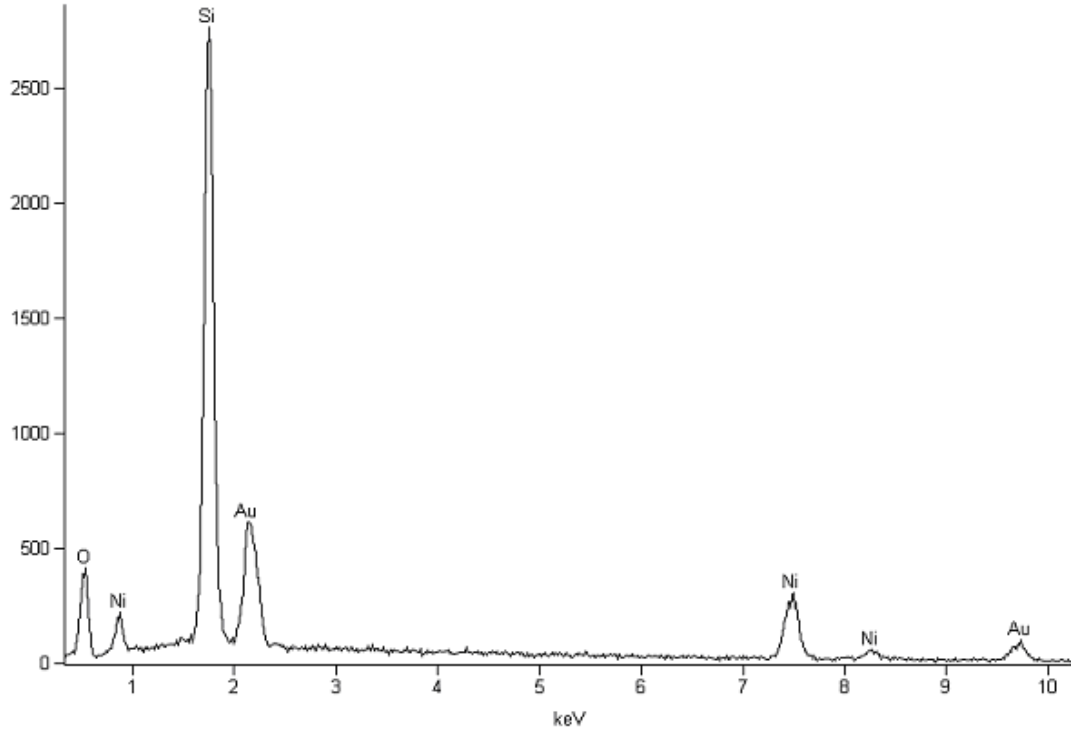


Şekil 3.2. Ni-MCM-41-T1 katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 3.2. Ni-MCM-41-T1 katalizörünün EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
<i>Si</i>	65.74	80.04
<i>Ni</i>	34.26	19.96

EK-3 (Devam) Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri



Şekil 3.3. Ni-MCM-41-T2 katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 3.3. Ni-MCM-41-T2 katalizörünün EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
<i>Si</i>	66.44	80.54
<i>Ni</i>	33.56	19.46

EK-4 Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD analizleri ve d-değeri sonuçları

Çizelge 4.1. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41-T1 numunesi için XRD analizi ve d-değeri sonuçları

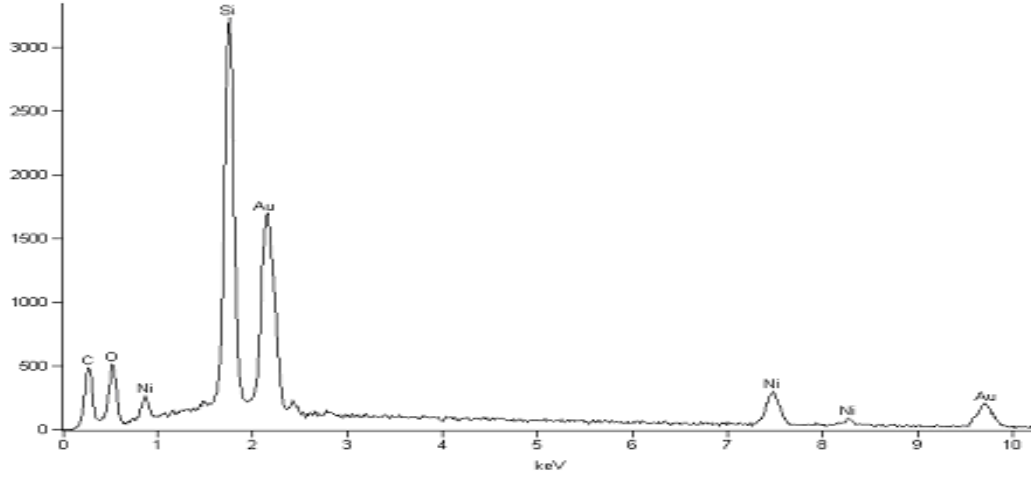
MCM-41 Bölgesi (20:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
2θ Derece	d Değeri (Å)	I/Io	2θ Derece	d Değeri (Å)	I/Io
2,32	38,05	100	2,22	39,80	100
3,96	22,29	16	3,86	22,90	8
4,50	19,62	12	4,46	19,80	7
5,80	15,23	4	5,93	14,90	5
NiO Pikleri (2 θ:30-90°)			Literatür NiO (File No=4-835)		
2θ Derece	d Değeri (Å)	I/Io	2θ Derece	d değeri (Å)	I/Io
-	-	-	37,28	2,41	91
43,28	2,09	100	43,25	2,09	100
63,02	1,47	50	62,92	1,48	57
-	-	-	75,45	1,26	16
-	-	-	79,39	1,21	13

EK-4 (Devam) Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD analizleri ve d-değeri sonuçları

Çizelge 4.2. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41-T2 numunesi için XRD analizi ve d-değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (20:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
2θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
2,28	38,72	100	2,22	39,80	100
3,94	22,41	33	3,86	22,90	8
4,46	19,80	26	4,46	19,80	7
-	-	-	5,93	14,90	5
NiO Pikleri (2 θ:30-90°)			Literatür NiO (File No=4-835)		
2θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2θ Derece	d değeri (Å)	I/I ₀
37,22	2,41	59	37,28	2,41	91
43,38	2,08	100	43,25	2,09	100
62,74	1,48	48	62,92	1,48	57
-	-	-	75,45	1,26	16
-	-	-	79,39	1,21	13

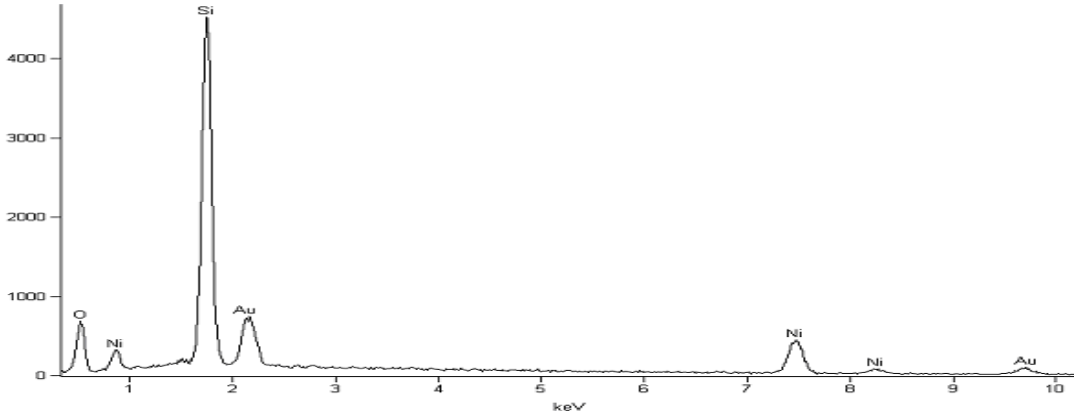
EK-5 İndirgenmiş Ni-MCM-41-i katalizörlerinin EDS analizi grafikleri



Şekil 5.1. Ni-MCM-41-i katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 5.1. Ni-MCM-41-i katalizörünün EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
<i>Si</i>	68.37	81.88
<i>Ni</i>	31.63	18.12



Şekil 5.2. Ni-MCM-41-T2-i katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 5.2. Ni-MCM-41-T2-i katalizörünün EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
<i>Si</i>	63.52	78.45
<i>Ni</i>	36.48	21.55

EK-6 İndirgenmiş Ni-MCM-41-i katalizörlerinin XRD analizleri ve d-değeri sonuçları

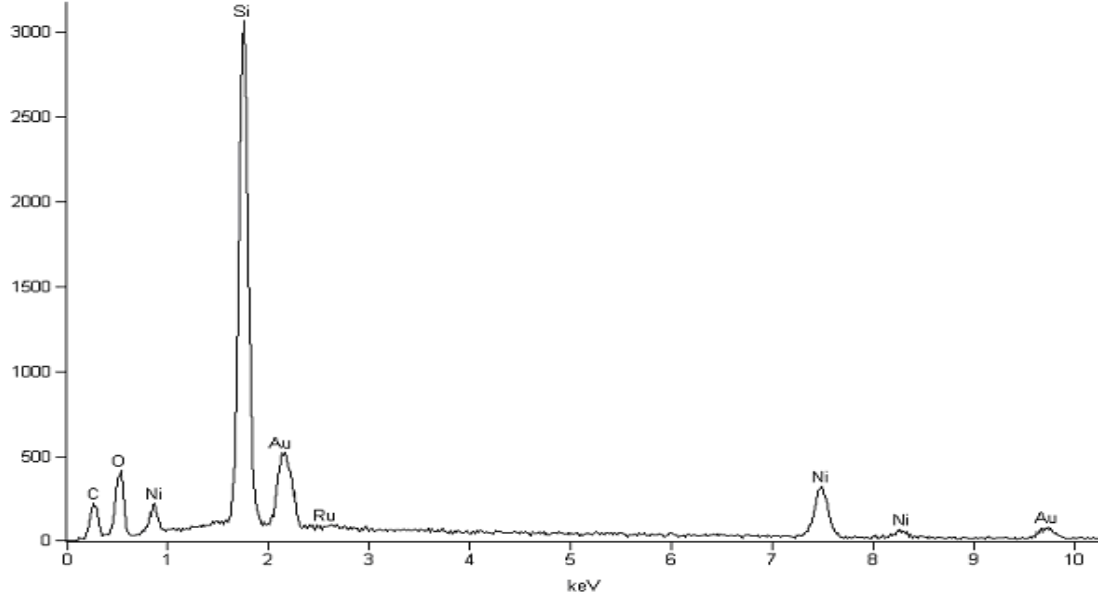
Çizelge 6.1. İndirgenmiş Ni-MCM-41-T1-i numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (20:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
2θ Derece	d Değeri (Å)	I/Io	2θ Derece	d Değeri (Å)	I/Io
2,36	37,41	100	2,22	39,80	100
4,02	21,96	14	3,86	22,90	8
4,58	19,28	9	4,46	19,80	7
5,74	15,38	3	5,93	14,90	5
Ni Pikleri (20:2-90°)			Ni(File No=4-850)		
2θ Derece	d Değeri (Å)	I/Io	2θ Derece	d Değeri (Å)	I/Io
44,66	2,03	100	44,60	2,03	100
52,00	1,76	42	51,91	1,76	40
76,54	1,24	23	76,08	1,25	20

Çizelge 6.2. İndirgenmiş Ni-MCM-41-T2-i numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (20:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
2θ Derece	d Değeri (Å)	I/Io	2θ Derece	d Değeri (Å)	I/Io
2,34	37,72	100	2,22	39,80	100
3,88	22,75	28	3,86	22,90	8
4,42	19,98	23	4,46	19,80	7
5,86	15,07	5	5,93	14,90	5
Ni Pikleri (20:2-90°)			Ni(File No=4-850)		
2θ Derece	d Değeri (Å)	I/Io	2θ Derece	d Değeri (Å)	I/Io
44,44	2,04	100	44,60	2,03	100
51,82	1,76	44	51,91	1,76	40
76,40	1,25	22	76,08	1,25	20

EK-7 Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri

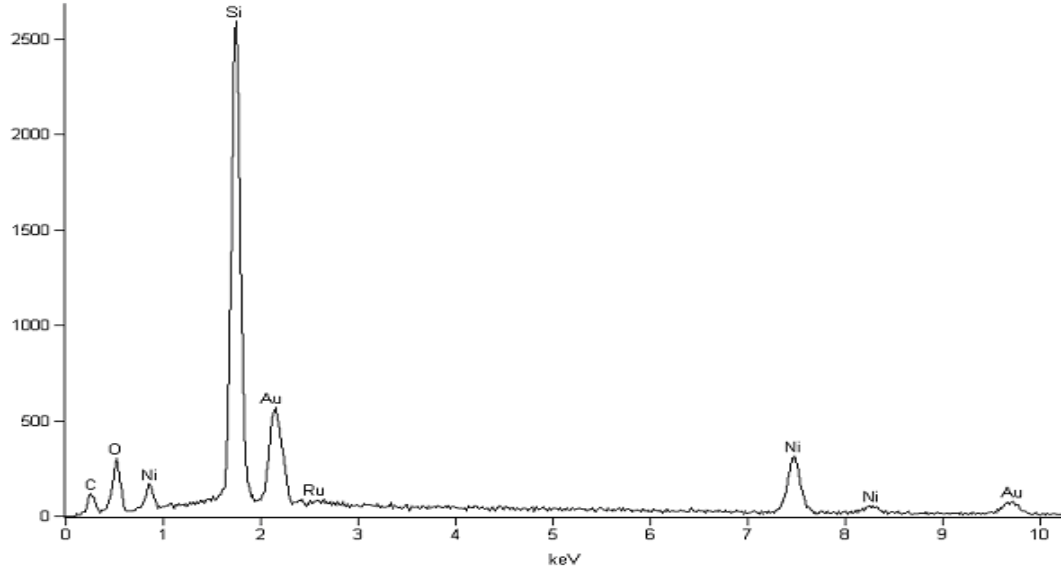


Şekil 7.1. 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 7.1. 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörünün EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
<i>Si</i>	65.84	80.32
<i>Ni</i>	33.12	19.33
<i>Ru</i>	1.04	0.35

EK-7 (Devam) Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri

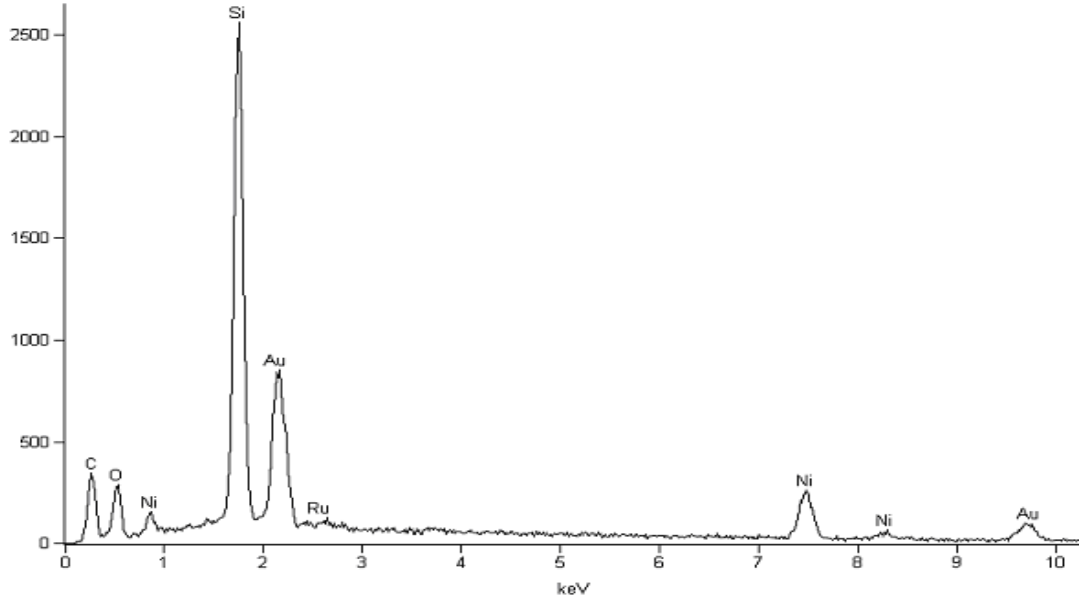


Şekil 7.2. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 7.2. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörünün EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
<i>Si</i>	63.03	78.59
<i>Ni</i>	34.43	20.53
<i>Ru</i>	2.54	0.88

EK-7 (Devam) Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri

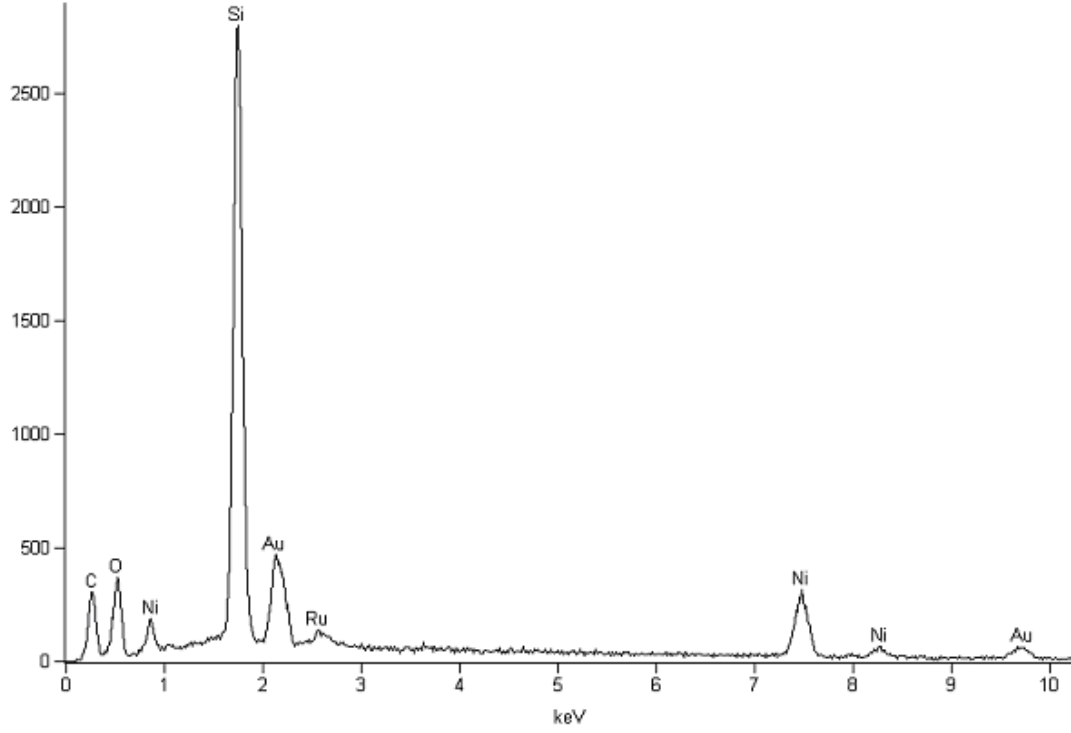


Şekil 7.3. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 7.3. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 katalizörünün EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
<i>Si</i>	64.66	79.73
<i>Ni</i>	33.04	19.49
<i>Ru</i>	2.30	0.79

EK-7 (Devam) Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri



Şekil 7.4. 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 7.4. 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörünün EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
<i>Si</i>	61.05	78.15
<i>Ni</i>	31.13	19.06
<i>Ru</i>	7.82	2.78

EK-8 EDS analiz sonuçlarının SiO₂ yapısı esas alınarak hesaplanması

EDS analiz sonuçları yapıdaki silisyumu esas alarak kütle oranı vermektedir. Aşağıda yapının SiO₂ olması dikkate alınarak 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörü için örnek hesaplama verilmiştir.

Çizelge 8.1. 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1 katalizörünün EDS analiz sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>
<i>Si</i>	65.84
<i>Ni</i>	33.12
<i>Ru</i>	1.04

Mw_{Si}: 28.1 g/mol

Mw_{SiO₂}: 60.1 g/mol

Analiz edilen numune içerisindeki Ni, Si ve Ru metallerinin ağırlıklarının toplamı 100 g kabul edilirse;

$$\text{mol Si} = \frac{65,84 \text{ g}}{28,1 \text{ g / mol Si}} = 2,34$$

$$2,34 \text{ mol Si} = 2,34 \text{ mol SiO}_2$$

$$2,34 \text{ mol SiO}_2 \times 60,1 \text{ g/gmol SiO}_2 = 140,6 \text{ g SiO}_2$$

$$\text{Toplam ağırlık: } 140,6 + 33,12 + 1,04 = 174,8 \text{ g}$$

$$\% \text{ Ru (ağırlıkça)} = \frac{1,04 \text{ g Ru}}{174,8 \text{ g numune}} \times 100 = \% 0,6 \text{ Ru}$$

EK-9 Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD analizleri ve d-değeri sonuçları

Çizelge 9.1. 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1 numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (20:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
20 Derece	d değeri (Å)	I/Io	20 Derece	d değeri (Å)	I/Io
2,46	35,88	100	2,22	39,8	100
4,30	20,53	8	3,86	22,9	8
4,88	18,09	8	4,46	19,8	7
-	-	-	5,93	14,9	5
Ni Pikleri (20:30-90°)			Ni(File No=4-850)		
20 Derece	d değeri (Å)	I/Io	20 Derece	d değeri (Å)	I/Io
44,52	2,03	100	44,60	2,03	100
51,96	1,76	41	51,91	1,76	40
76,36	1,25	22	76,08	1,25	20

Çizelge 9.2. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (20:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
20 Derece	d değeri (Å)	I/Io	20 Derece	d değeri (Å)	I/Io
2,4	36,78	100	2,22	39,8	100
-	-	-	3,86	22,9	8
-	-	-	4,46	19,8	7
-	-	-	5,93	14,9	5
Ni Pikleri (20:30-90°)			Ni(File No=4-850)		
20 Derece	d değeri (Å)	I/Io	20 Derece	d değeri (Å)	I/Io
44,56	2,03	100	44,60	2,03	100
51,92	1,76	41	51,91	1,76	40
76,46	1,24	23	76,08	1,25	20

EK-9 (Devam) Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD analizleri ve d- değeri sonuçları

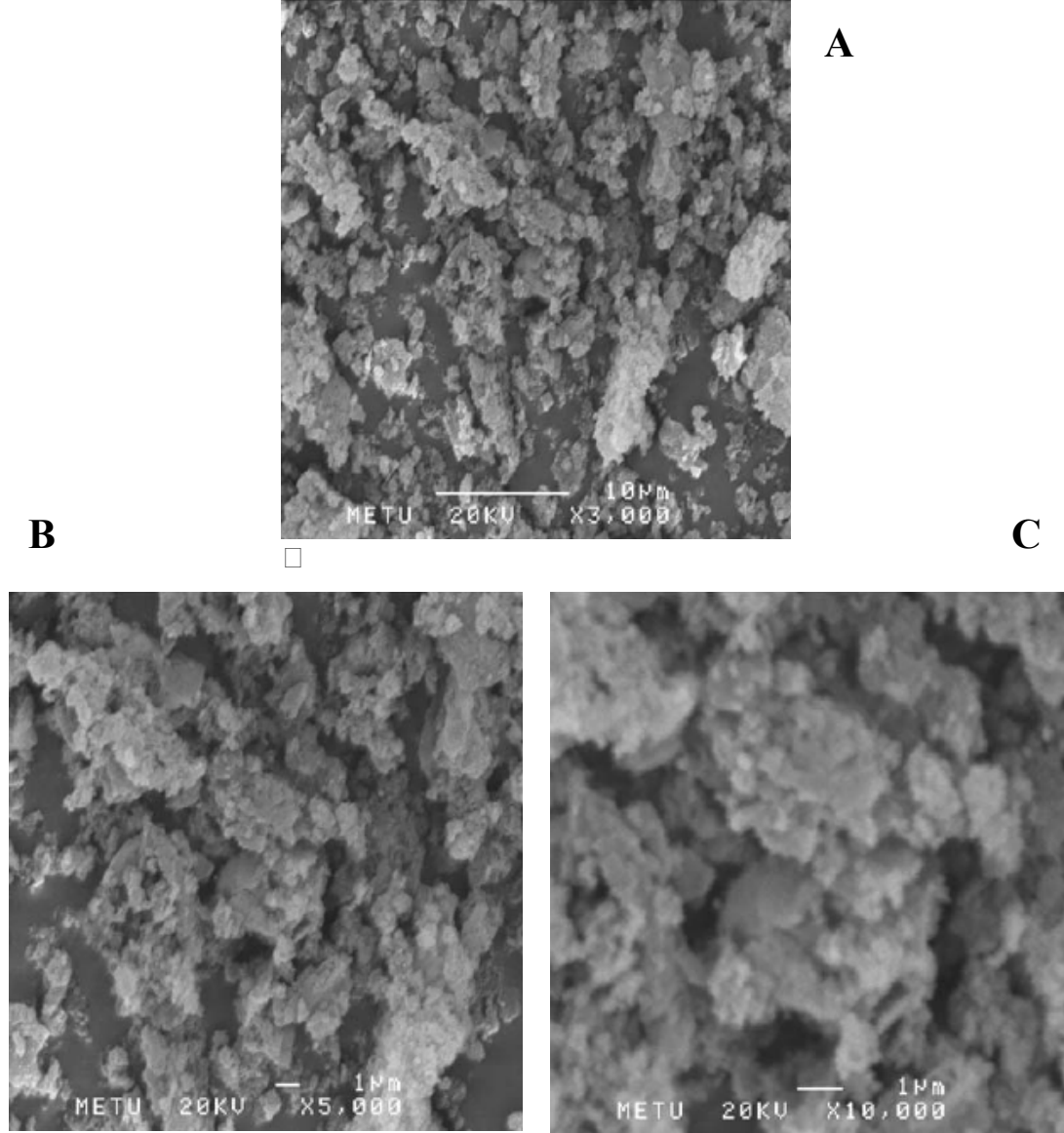
Çizelge 9.3. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (20:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
20 Derece	d değeri (Å)	I/Io	20 Derece	d değeri (Å)	I/Io
2,48	35,60	100	2,22	39,8	100
4,04	21,85	7	3,86	22,9	8
4,64	19,03	6	4,46	19,8	7
-	-	-	5,93	14,9	5
Ni Pikleri (20:30-90°)			Ni(File No=4-850)		
20 Derece	d değeri (Å)	I/Io	20 Derece	d değeri (Å)	I/Io
44,58	2,03	100	44,60	2,03	100
51,88	1,76	43	51,91	1,76	40
76,46	1,24	22	76,08	1,25	20

Çizelge 9.4. 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1 numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

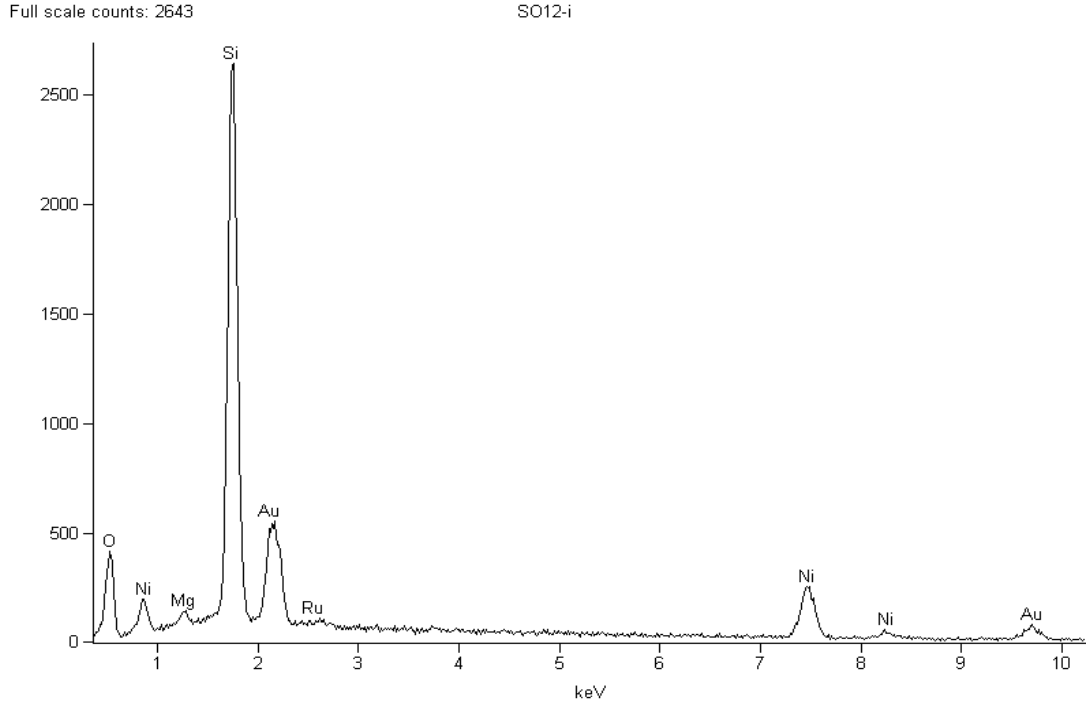
MCM-41 Bölgesi (20:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
20 Derece	d değeri (Å)	I/Io	20 Derece	d değeri (Å)	I/Io
2,46	35,88	100	2,22	39,8	100
4,06	21,75	12	3,86	22,9	8
-	-	-	4,46	19,8	7
-	-	-	5,93	14,9	5
Ni Pikleri (20:30-90°)			Ni(File No=4-850)		
20 Derece	d değeri (Å)	I/Io	20 Derece	d değeri (Å)	I/Io
44,48	2,04	100	44,60	2,03	100
51,80	1,76	38	51,91	1,76	40
76,38	1,25	18	76,08	1,25	20

EK-10 İndirgenmiş Ni-MCM-41(0,2)-İ numunesinin SEM fotoğrafları [42]



Resim 10.1. İndirgenmiş Ni-MCM-41(0,2)-İ numunesinin SEM fotoğrafları
(A) 3 000 büyütme (B) 5 000 büyütme (C) 10 000 büyütme [42]

EK-11 Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri

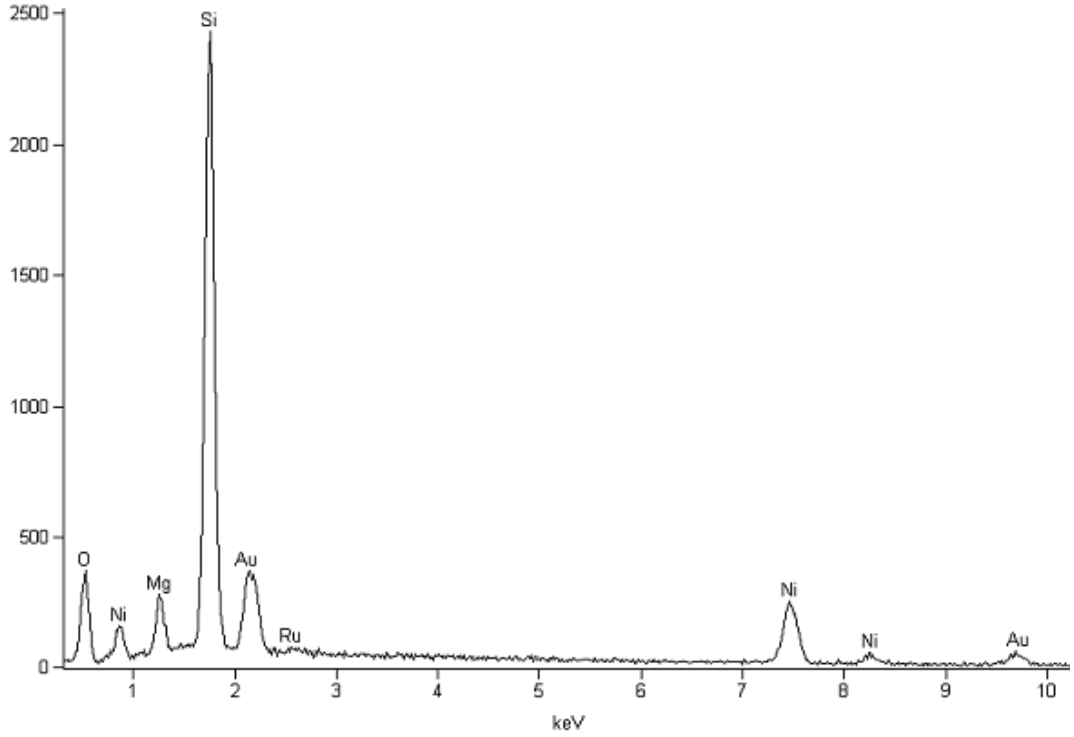


Şekil 11.1. 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 11.1. 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörünün EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Mg	2.36	3.32
Si	63.67	77.42
Ni	31.95	18.58
Ru	2.02	0.68

EK-11 (Devam) Mg@Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri



Şekil 11.2. 5,0Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 11.2. 5,0Mg@Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörünün EDS analizi sonuçları

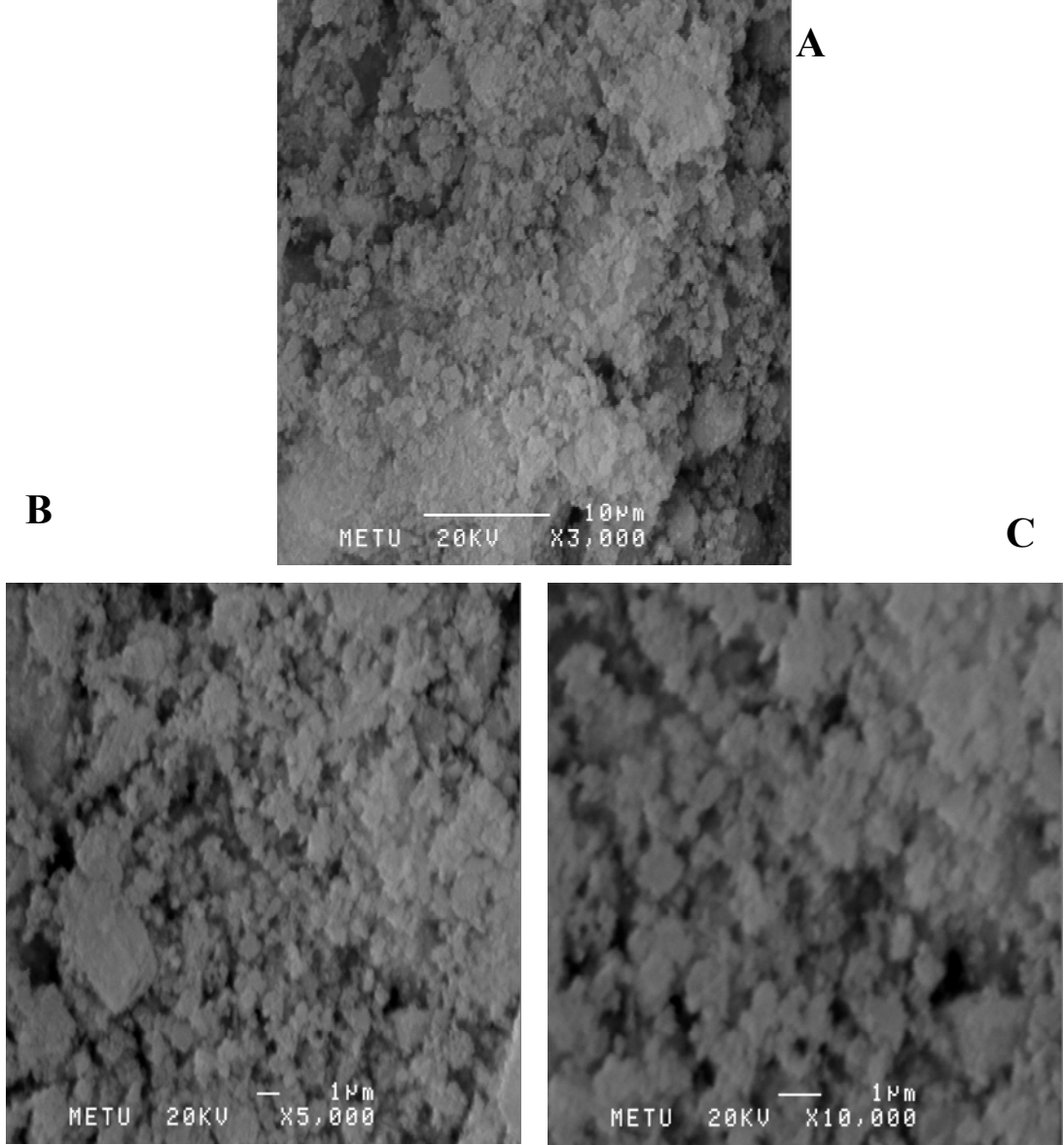
<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
<i>Mg</i>	6.89	9.59
<i>Si</i>	59.43	71.58
<i>Ni</i>	31.28	18.02
<i>Ru</i>	2.41	0.81

EK-12 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 katalizörünün XRD analizi ve d- değeri sonuçları

Çizelge 12.1. 5,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41-T2 numunesinin XRD analizi ve d- değeri sonuçları

Numune			Literatür		
2- θ	d(Å)	I/I ₀	2- θ	d(Å)	I/I ₀
MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Kresge ve ark.,1992)		
2,42	36,78	100	2,22	39,8	100
-	-	-	3,86	22,9	8
-	-	-	4,46	19,8	7
-	-	-	5,93	14,9	5
Ni Pikleri (2θ:2-90°)			Ni(File No=4-850)		
44,56	2,03	100	44,60	2,03	100
51,90	1,76	36	51,91	1,76	40
76,32	1,25	21	76,08	1,25	20
MgNiO₂			MgNiO₂ fileNo: 24-712		
37,00	2,43	36	37,12	2,42	50
43,06	2,10	100	43,04	2,10	100
62,76	1,48	43	62,72	1,48	50
-	-	-	75,34	1,26	10
-	-	-	79,08	1,21	20
-	-	-	94,36	1,05	10
-	-	-	110,05	0,94	20
-	-	-	126,94	0,86	10
Ni_{0,6}Mg_{0,4} O			Ni_{0,6}Mg_{0,4} O fileNo: 34-410		
37,00	2,43	36	37,12	2,42	40
43,06	2,10	100	43,04	2,10	100
62,76	1,48	43	62,72	1,48	40
-	-	-	75,34	1,26	10
-	-	-	79,08	1,21	10
-	-	-	94,36	1,05	10
-	-	-	110,05	0,94	10
-	-	-	126,94	0,86	10

EK-13 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41 numunesinin SEM fotoğrafları



Resim 13.1. 1,0Mg@1,0Ru@Ni-MCM-41 numunesinin SEM fotoğrafları (A) 3 000 büyütme (B) 5 000 büyütme (C) 10 000 büyütme

EK-14 Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen reaktant dönüşümleri (CH_4 ve CO_2) ve ürün (CO ve H_2) seçicilikleri ve verimleri için örnek hesaplama

Yapılan katalitik test çalışmalarının değerlendirilebilmesi amacıyla reaktantlar (metan ve karbondioksit) için dönüşüm tanımlaması yapılırken ürünler (hidrojen ve karbon monoksit) için seçicilik ve verim tanımlamaları yapılmıştır. Aşağıda % 1,0 Ru içerikli 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 katalizörünün metanın kuru reform reaksiyonunda 1. dakika sonrasında gösterdiği aktivite sonucunda belirlenen metan ve karbondioksit dönüşümleri, hidrojen ve karbon monoksit seçicilikleri ve verimleri için örnek bir hesaplama verilmiştir. Reaksiyon atmosferik basınçta, 600°C 'de ve beslemedeki $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}$ oranı 1,5/1/0,5 iken gerçekleştirilmiştir.

1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 katalizörü ile gerçekleştirilen metanın kuru reform reaksiyonunun 1. dakikasında gaz kromatografi cihazından alınan CH_4 , CO_2 , H_2 ve CO gazlarının alanları Çizelge 14.1'de verilmiştir.

Çizelge 14.1 1,0Ru@Ni-MCM-41-T3 katalizörü için reaksiyonun 1. dakikasında gaz kromatografiyle belirlenen CH_4 , CO_2 , H_2 ve CO gazlarının alanları

Gaz	Alan
CH_4	157 589
CO_2	65 283
H_2	410 638
CO	61 822

Çizelge 14.1'de verilen alanlar ile Ek-2'de her bir gaz için verilen kalibrasyon eğrileri kullanılarak ürün içerisindeki gazların hacimce yüzdeleri hesaplanmıştır.

Metan gazının hacimce yüzdesi = Metan gazının alanı x kalibrasyon eğrisinin eğimi

$$\text{Metan gazının hacimce yüzdesi} = 157\,589 \times 1,26 \times 10^{-6} = 0,199$$

EK-14 (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen reaktant dönüşümleri (CH_4 ve CO_2) ve ürün (CO ve H_2) seçicilikleri ve verimleri için örnek hesaplama

Diğer gazlar için kullanılan kalibrasyon eğrisi eğim değerleri ve ürünlerdeki gazların hesaplamalar sonucunda belirlenen hacimce yüzdeleri Çizelge 14.2’de verilmiştir.

Çizelge 14.2. Üründe bulunan gazların kalibrasyon eğrisi eğimleri ve ürünlerdeki hacimce yüzdeleri

Gaz	Alan	Kalibrasyon eğrisi eğimi	Üründe bulunan gazların hacimce yüzdeleri
CH_4	157 589	$1,26 \times 10^{-6}$	0.199
CO_2	65 283	$4,11 \times 10^{-6}$	0.268
H_2	410 638	$3,23 \times 10^{-7}$	0.133
CO	61 822	$3,83 \times 10^{-6}$	0.237

$\beta = \text{Üründe bulunan gaz yüzdesi} / \text{Gazın alanı}$

$\beta_{\text{CH}_4} = \text{Üründe bulunan } \text{CH}_4 \text{ gazının yüzdesi} / \text{CH}_4 \text{ gazının alanı}$

$$\beta_{\text{CH}_4} = 0,199 / 157 589 = 1,26 \times 10^{-6}$$

$\beta_{\text{CO}_2} = \text{Üründe bulunan } \text{CO}_2 \text{ gazının yüzdesi} / \text{CO}_2 \text{ gazının alanı}$

$$\beta_{\text{CO}_2} = 0.268 / 65 283 = 4,11 \times 10^{-6}$$

$$\beta' = \beta / \beta_{\text{CO}_2}$$

$$\beta'_{\text{CH}_4} = \beta_{\text{CH}_4} / \beta_{\text{CO}_2}$$

$$\beta'_{\text{CH}_4} = 1,26 \times 10^{-6} / 4,11 \times 10^{-6} = 0,3$$

$$\text{Molar Akış Hızı} = F_A = \beta'_A \times \text{Gazın alanı} \quad (9.3)$$

$$F_{\text{CH}_4} = \beta'_{\text{CH}_4} \times \text{CH}_4 \text{ gazının alanı}$$

$$F_{\text{CH}_4} = 0,3 \times 157 589 = 48 389$$

EK-14 (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen reaktant dönüşümleri (CH_4 ve CO_2) ve ürün (CO ve H_2) seçicilikleri ve verimleri için örnek hesaplama

Her bir gaz için hesaplanan β , β^I ve F_A değerleri Çizelge 14.3'te verilmiştir.

Çizelge 14.3. Üründeki gazların molar akış hızları

Gaz	Alan	Üründeki gazların hacimce yüzdeleri	β	β^I	F_A
CH_4	157 589	0.199	$1,26 \times 10^{-6}$	0.3	48 389
CO_2	65 283	0.268	$4,11 \times 10^{-6}$	1.0	65 283
H_2	410 638	0.133	$3,23 \times 10^{-7}$	0.1	32 278
CO	61 822	0.237	$3,83 \times 10^{-6}$	0.9	57 646

Reaktantların başlangıçtaki molar akış hızları belirlenirken karbon denkliği kullanılmıştır. Reaksiyonda analiz gerçekleştirildiği anda katalizör yüzeyinde oluşan karbon miktarının çok düşük olduğu varsayılarak oluşturulan karbon denkliği aşağıda verilmektedir.

Karbon denkliği;

$$F_{\text{CH}_4}^0 + F_{\text{CO}_2}^0 = F_{\text{CO}_2} + F_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}} + F_{\text{Karbon}} \quad (9.4)$$

$$F_{\text{CO}_2}^0 = 1,5 F_{\text{CH}_4}^0$$

$$F_{\text{Karbon}} \approx 0$$

$$2,5 F_{\text{CH}_4}^0 = F_{\text{CO}_2} + F_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}}$$

$$2,5 F_{\text{CH}_4}^0 = 65 283 + 48 389 + 57 646 = 171 319$$

$$F_{\text{CH}_4}^0 = 2/3 F_{\text{CO}_2}^0$$

$$F_{\text{CH}_4}^0 = 68 528$$

$$F_{\text{CO}_2}^0 = 102 791$$

Metan ve karbondioksit dönüşümleri;

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

EK-14 (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen reaktant dönüşümleri (CH_4 ve CO_2) ve ürün (CO ve H_2) seçicilikleri ve verimleri için örnek hesaplama

$$\text{CH}_4 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CH}_4} = \frac{(68\,528 - 48\,389)}{68\,528} = 0,294$$

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

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CO}_2} = \frac{(102\,791 - 65\,283)}{102\,791} = 0,365$$

Hidrojen seçicilikleri;

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

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (Metana göre): } S_{\text{H}_2 (\text{CH}_4)} = \frac{32\,278}{(68\,528 - 48\,389)} = 1,603$$

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CO}_2 \text{'ye göre): } S_{\text{H}_2 (\text{CO}_2)} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})}$$

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CO}_2 \text{'ye göre): } S_{\text{H}_2 (\text{CO}_2)} = \frac{32\,278}{(102\,791 - 65\,283)} = 0,861$$

Karbon monoksit seçicilikleri;

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

$$\text{CO seçiciliği (Metana göre): } S_{\text{CO} (\text{CH}_4)} = \frac{57\,646}{(68\,528 - 48\,389)} = 2,863$$

$$\text{CO seçiciliği (CO}_2 \text{'ye göre): } S_{\text{CO} (\text{CO}_2)} = \frac{\text{CO}}{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})}$$

$$\text{CO seçiciliği (CO}_2 \text{'ye göre): } S_{\text{CO} (\text{CO}_2)} = \frac{57\,646}{(102\,791 - 65\,283)} = 1,537$$

EK-14 (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen reaktant dönüşümleri (CH_4 ve CO_2) ve ürün (CO ve H_2) seçicilikleri ve verimleri için örnek hesaplama

H_2 ve CO verimleri:

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

$$\text{H}_2 \text{ verimi:} \quad V_{\text{H}_2} = \frac{32\,278}{68\,528} = 0,471$$

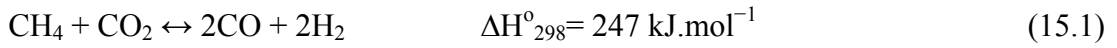
$$\text{CO verimi:} \quad V_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}}{\text{CH}_4 \text{ giren}}$$

$$\text{CO verimi:} \quad V_{\text{CO}} = \frac{57\,646}{68\,528} = 0,841$$

EK-15 Metanın kuru reform reaksiyonu için denge dönüşümlerinin hesaplanması

Hazırlanan katalizörler ile farklı reaksiyon sıcaklıklarında (500-600°C) ve besleme bileşimlerinde (CO₂/CH₄: 0,5-2) metanın kuru reform reaksiyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar ile denge dönüşüm değerlerini karşılaştırmak için denge dönüşüm grafikleri çizilmiştir. Aşağıda farklı sıcaklıklarda CO₂/CH₄/Ar: 1/1/1 besleme bileşimi için denge dönüşümü hesabı verilmiştir [44-45].

Metanın kuru reform reaksiyonu;



Çizelge 15.1. Reaksiyona giren ve çıkan gazların oluşum entalpileri ve gibbs enerjileri (298K'de)

Reaktantlar ve ürünler	ΔH_{298} (kcal/mole)	ΔG_{298} (kcal/mole)	Stokiyometrik katsayı
CH ₄	-17,889	-12,14	-1
CO ₂	-94,052	-94,26	-1
CO	-26,416	-32,808	2
H ₂	0	0	2

Çizelge 15.2. Reaksiyonun toplam entalpisi, gibbs serbestlik enerjisi ve reaksiyon denge sabiti (298 K'de)

ΔH_{298} (j/mol)	ΔG_{298} (j/mol)	ln K	K
247312,1	170640,3	-68,8	1,27E-30

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (15.2)$$

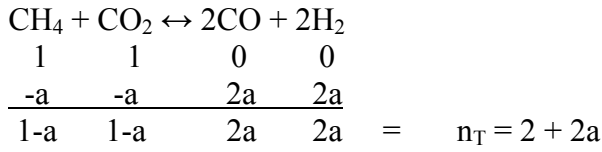
$$(\ln K_f)_T = \ln K + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \quad (15.3)$$

EK-15 (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonu için denge dönüşümlerinin hesaplanması

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \Delta C_P \Rightarrow \int_{T_R}^T d\Delta H = \int_{T_R}^T \Delta C_P dT \quad (15.4)$$

Çizelge 15.3. Reaktantlar ve ürünlerin Cp sabitleri

Reaktantlar ve ürünler	Cp (cal/mol.K)			
	a	b $\times 10^2$	c $\times 10^5$	d $\times 10^9$
CH ₄	4,75	1,2	0,303	-2,63
CO ₂	5,316	1,4285	-0,8362	1,784
CO	6,726	0,04001	0,1283	-0,5307
H ₂	6,952	-0,04576	0,09563	-0,2079



$$a = C_{\text{CH}_4} \cdot X_{\text{CH}_4,e} ; \quad C_{\text{CH}_4} = 1 \text{ için; } a = 1 \cdot X_{\text{Ae}}$$

İdeal olmayan gaz karışımları için kullanılan eşitlik aşağıda verilmektedir.

$$K_f = K_\delta K_y P^{\Delta n} \quad (15.5)$$

$$K_y = \frac{y_C^2 \cdot y_D^2}{y_A \cdot y_B^2} \quad (15.6)$$

$$y_{\text{CH}_4} = y_A = \frac{1 - X_{\text{Ae}}}{2 + 2X_{\text{Ae}}} \quad (15.7)$$

$$y_{\text{CO}_2} = y_B = \frac{1 - X_{\text{Ae}}}{2 + 2X_{\text{Ae}}} \quad (15.8)$$

$$y_{\text{CO}} = y_C = \frac{2X_{\text{Ae}}}{2 + 2X_{\text{Ae}}} \quad (15.9)$$

EK-15 (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonu için denge dönüşümlerinin hesaplanması

$$y_{H_2} = y_D = \frac{2X_{Ae}}{2 + 2X_{Ae}} \quad (15.10)$$

$$K_y = \frac{\left[\frac{2X_{Ae}}{2 + 2X_{Ae}} \right]^2 \left[\frac{2X_{Ae}}{2 + 2X_{Ae}} \right]^2}{\left[\frac{1 - X_{Ae}}{2 + 2X_{Ae}} \right] \left[\frac{1 - X_{Ae}}{2 + 2X_{Ae}} \right]} \quad (15.11)$$

Çizelge 15.1. Farklı sıcaklıklar için metanın kuru reform reaksiyonunda belirlenen denge sabitleri ve denge dönüşüm değerleri

T, °C	T, K	ln K 298	lnk	k	X _{ae}
200	473	-68,8	-31,48	2,13E-14	0,00027
250	523	-68,8	-25,30	1,03E-11	0,00126
300	573	-68,8	-20,17	1,73E-09	0,0046
350	623	-68,8	-15,85	1,31E-07	0,0135
400	673	-68,8	-12,15	5,26E-06	0,0338
450	723	-68,8	-8,96	1,28E-04	0,075
500	773	-68,8	-6,17	2,08E-03	0,149
550	823	-68,8	-3,72	2,42E-02	0,269
600	873	-68,8	-1,55	0,213	0,433
650	923	-68,8	0,40	1,487	0,6155
700	973	-68,8	2,14	8,504	0,7702
750	1023	-68,8	3,71	41,019	0,8730
800	1073	-68,8	5,14	170,842	0,9313
850	1123	-68,8	6,44	626,33	0,9623
900	1173	-68,8	7,63	2053,75	0,9786
950	1223	-68,8	8,72	6104,74	0,9874
1000	1273	-68,8	9,72	16638,11	0,9923
1050	1323	-68,8	10,65	41982,81	0,9952
1100	1373	-68,8	11,50	98897,15	0,9968
1150	1423	-68,8	12,30	219058,86	0,9979
1200	1473	-68,8	13,04	459103,03	0,9985

EK-16 Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analizleri ve d-değeri sonuçları

Çizelge 16.1. 0,5Ru@Ni-MCM-41-T1 numunesinin reaksiyon sonrası XRD analizi ve d-değeri sonuçları (Reaksiyon; T: 600°C, CO₂/CH₄/Ar: 1/1/1 ve t: 4saat)

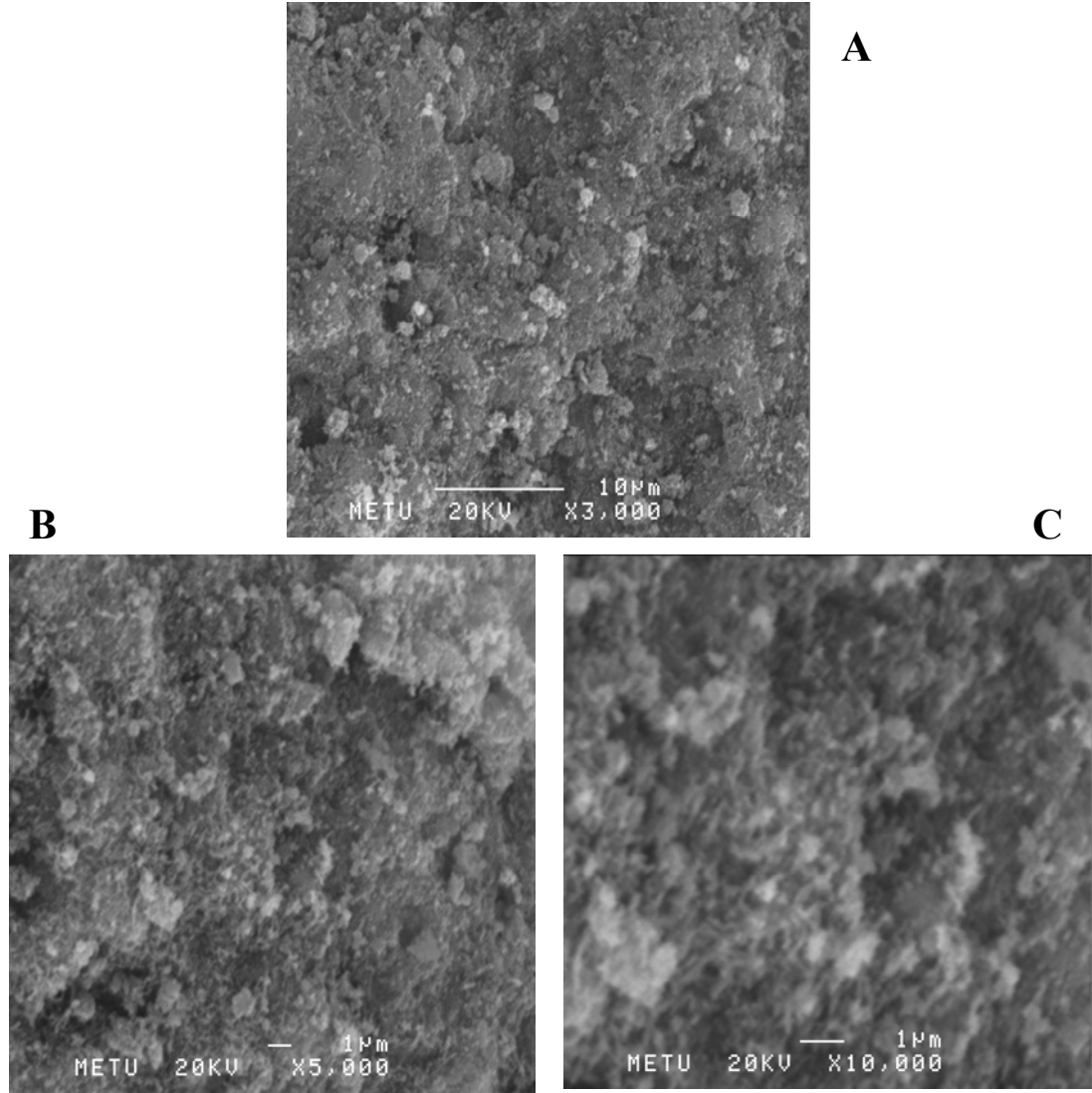
MCM-41 Bölgesi (20:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
20 Derece	d değeri (Å)	I/Io	20 Derece	d değeri (Å)	I/Io
2,58	34,22	100	2,22	39,8	100
-	-	-	3,86	22,9	8
-	-	-	4,46	19,8	7
-	-	-	5,93	14,9	5
Ni Pikleri (20:30-90°)			Ni(File No=4-850)		
20 Derece	d değeri (Å)	I/Io	20 Derece	d değeri (Å)	I/Io
44,58	2,03	100	44,60	2,03	100
51,88	1,76	34	51,91	1,76	40
76,56	1,24	18	76,08	1,25	20
C (20:30-90°)			Literatür C (File No=26-1076)		
20 Derece	D değeri (Å)	I/Io	20 Derece	D değeri (Å)	I/Io
26,16	3,40	100	26,59	3,35	100
44,58	2,03	77	44,61	2,03	10
43,10	2,10	21	43,47	2,08	10
53,46	1,71	5	54,93	1,67	10
-	-	-	46,28	1,96	10
78	1,22	6	77,54	1,23	10

EK-16 (Devam) Ru@Ni-MCM-41 katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analizleri ve d- değeri sonuçları

Çizelge 16.2. 3,0Ru@Ni-MCM-41-T1 numunesinin reaksiyon sonrası XRD analizi ve d-değeri sonuçları (Reaksiyon; T: 600°C, CO₂/CH₄/Ar: 1/1/1 ve t: 4saat)

MCM-41 Bölgesi (20:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
20 Derece	d değeri (Å)	I/Io	20 Derece	d değeri (Å)	I/Io
2,54	34,75	100	2,22	39,8	100
-	-	-	3,86	22,9	8
-	-	-	4,46	19,8	7
-	-	-	5,93	14,9	5
Ni Pikleri (20:30-90°)			Ni(File No=4-850)		
20 Derece	d değeri (Å)	I/Io	20 Derece	d değeri (Å)	I/Io
44,46	2,04	100	44,60	2,03	100
51,70	1,77	41	51,91	1,76	40
76,30	1,25	23	76,08	1,25	20
C (20:30-90°)			Literatür C (File No=26-1076)		
20 Derece	D değeri (Å)	I/Io	20 Derece	D değeri (Å)	I/Io
26,18	3,40	100	26,59	3,35	100
44,46	2,04	150	44,61	2,03	10
43,16	2,09	22	43,47	2,08	10
54,06	1,69	8	54,93	1,67	10
-	-	-	46,28	1,96	10
78,5	1,22	9	77,54	1,23	10

EK-17 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 numunesinin reaksiyon sonrası SEM fotoğrafları



Resim 17.1. 1,0Ru@Ni-MCM-41-T1 numunesinin reaksiyon sonrası SEM fotoğrafları (A) 3 000 büyütme (B) 5 000 büyütme (C) 10 000 büyütme

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZKOÇER, Selen
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 24.02.1984 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 4302516
e-mail : selenozkocer@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2009
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2007
Lise	İncesu Anadolu Lisesi	2002

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Gitar çalmak, seyahat etmek, müzik dinlemek