

**SENTEZ GAZI ÜRETİMİ İÇİN Ni-Ru-Ce İÇEREN
MEZOGÖZENEKLİ KATALİZÖRLER GELİŞTİRİLMESİ**

Esra SARIER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2010
ANKARA**

Esra SARIER tarafından hazırlanan HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN MEZOGÖZENEKLİ KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç Dr. Nail YAŞYERLİ
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 Mühendisliği Anabilim Dalı, ODTÜ

Doç Dr. Nail YAŞYERLİ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniv.

Prof. Dr. İrfan AR
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniv.

Tarih: 07/07/2010

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU
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.

Esra SARIER

SENTEZ GAZI ÜRETİMİ İÇİN Ni-Ru-Ce İÇEREN MEZOGÖZENEKLI KATALİZÖRLER GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Esra SARIER

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Temmuz 2010

ÖZET

Metanın kuru reform reaksiyonu ile, sera etkisine neden olan gazlar (CH_4 ve CO_2) sentez gazına (CO , H_2) dönüşebilmektedir. Metanın kuru reform reaksiyonu sonucunda oluşan sentez gazı ($\text{H}_2 + \text{CO}$) enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Ayrıca, reaksiyonda oluşan sentez gazında H_2 'nin CO 'e oranının yaklaşık bir ($\text{H}_2/\text{CO} \approx 1$) olması nedeniyle bu ürünler, sıvı karbonların "Fischer-Tropsch" senteziyle üretiminde hammadde olarak da kullanılabilirler.

Çalışma kapsamında yüksek yüzey alanına sahip ve mezogözenekli MCM-41 malzemesi destek olarak kullanılmıştır. VIII B metallerinden olan nikel, nikel-rutenyum metalleri ve yükseltgeyici olarak Ce metali ile MCM-41 destekli katalizörler hazırlanmıştır. Çalışmada ilk olarak Ni/Si 0,1 ve 0,2 oranlarında Ni-MCM-41 katalizörleri doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilmiştir. Aynı sentez yöntemiyle Ru-Ni-MCM-41 katalizörleri sentezlenmiş ve nikel, nikel-rutenyum içerikli katalizörlere Ce yükseltgeyicisi emdirme yöntemiyle ilave edilmiştir. Metanın kuru reform reaksiyonunda katalizörler test edilmeden önce H_2 gazı ortamında indirgenme işlemine tabi tutulmuşlardır. Hazırlanan katalizörlerin yapı ve fiziksel özellikleri BET yüzey alanı, XRD, EDS analizleri ile belirlenmiştir. Metanın kuru reform reaksiyonu dolgu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiş, reaksiyon sonucu elde edilen ürün

analizleri reaktör çıkışına doğrudan bağlı olan gaz kromatograf cihazı ile sağlanmıştır. Metan ve karbondioksit dönüşümü, hidrojen ve karbon monoksit seçiciliği ve verim değerlerinin belirlenmesiyle katalitik test sonuçlarının değerlendirilmesi yapılmıştır. Ni-MCM-41 katalizörlerinin yüzey alanları, Ru ve Ce ilavesi ile azalmıştır. X-ışını kırınım desenlerinde katalizörlerde nikelin metalik Ni olduğu görülmüştür. Ni/Si mol oranının artması ile reaksiyonda CH₄ ve CO₂ dönüşümleri artmıştır. Yapısında Ni/Si mol oranı 0,2 olan katalizörde Ru ilavesi ile CO₂ dönüşümünün arttığı ve CH₄ dönüşümünün azaldığı gözlenmiştir. Katalitik aktivite testlerinde katalizör yapısına seryum ilavesi ile CO₂ dönüşümü azalmıştır. Katalizör yapısında seryum ve rutenyum metallerin beraber bulunması en yüksek H₂ seçiciliğini vermiştir. Bu çalışma ile metanın kuru reformu ile H₂ eldesi için aktif ve kararlı katalizörler geliştirilmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.080
Anahtar Sözcükler : Metanın kuru reform reaksiyonu, Ni, Ru, Ce katalizörler, MCM-41
Sayfa Numarası : 130
Tez Yöneticisi : Doç.Dr. Nail YAŞYERLİ

**DEVELOPMENT OF MESOPOROUS CATALYST CONTAINING Ni-Ru-Ce
FOR PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS**

(M. Sc. Thesis)

Esra SARIER

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

July 2010

ABSTRACT

With dry reforming of methane, the gases which cause the greenhouse effect (CH_4 and CO_2) are converted into synthesis gas (CO , H_2). Synthesis gas ($\text{H}_2 + \text{CO}$) which is formed as a result of the dry reforming of methane can be used as an energy source. In addition, because of the fact that the ratio of H_2 to CO of the synthesis gas formed in the reaction is close to 1 ($\text{H}_2/\text{CO} \approx 1$), these products can also be used as a raw material in the production of liquid carbons with Fischer-Tropsch synthesis.

In this study, high surface area and mesoporous MCM-41 was used as a supportive material. Catalyst supported by MCM-41 were prepared with nickel, which is VIII B metals, nickel-ruthenium metals and Ce metal as a promoter. In the first part of the study, Ni-MCM-41 catalysts were prepared by 0,1 and 0,2 Ni/Si molar ratio with direct hydrothermal synthesis method. Ru-Ni-MCM-41 catalysts are synthesized with the same synthesis method, and Ce promoter was added to these catalysts by impregnation method. In the dry reforming of methane, catalysts were subjected to reduction process during H_2 gas flow before being tested.

The structural and physical characteristics of the catalysts were determined by BET surface area, XRD, EDS analyses. Dry reforming of methane reaction

was carried out in fixed-bed reactor system. Reaction products were analyzed by online gas chromatography. Catalytic activity data for the catalysts in dry reforming of methane were evaluated with determining the methane and CO₂ conversion, selectivity and yield of H₂ and CO. Surface area of Ni-MCM-41 catalyst decreased with addition of Ru and Ce metals. In XRD patterns of the catalysts were concluded as Ni which was the metallic. CH₄ and CO₂ conversions rose by the increase of Ni/Si molar ratio. In the catalyst that had the Ni/Si molar ratio 0,2, it was seen that with the addition of Ru, the conversion of CO₂ increased and the conversion of CH₄ decreased. In catalytic activity tests, CO₂ conversion decreased with addition of Ce on the catalyst. The co-existence of Ce and Ru metals in the structure of the catalyst resulted in the maximum H₂ selectivity. In this study, active and stable catalyst were developed for the production of H₂ by dry reforming of methane.

Science Code : 912.1.080
Key Words : Dry reforming of methane, Ni, Ru and Ce catalyst, MCM-41
Page Number : 130
Adviser : Assoc.Prof. Nail YAŞYERLİ

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tez çalışması olarak öneren, bilgi ve tecrübesiyle çalışmama yön veren tez danışmanım Doç.Dr. Nail YAŞYERLİ hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında bilgisiyle bana ışık tutan ve büyük sabır gösteren, yanımda olan Sayın Prof.Dr. Gülşen Doğu ve Doç.Dr. Sena YAŞYERLİ hocalarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen annem Ayşe SARIER, babam Hüseyin SARIER'e teşekkürü bir borç bilirim. Herhangi bir anda benden desteğini esirgemeyen Hüseyin ARBAĞ'a, kinetik laboratuvarında bana gösterdikleri sabır, anlayış ve desteklerinden dolayı Özge AKTAŞ, Nalan ÖZBAY, Selen ÖZKOÇER FİLİZGÖK, Saliha KILIÇARSLAN ve diğer kinetik ekibi arkadaşlarıma, ayrıca her zaman yanımda olan Sinem ÖZTÜRK, Sevinç BARINIR, Başak IŞIKSOY, Hülya ÖNCAN ve Buğra ULUDAĞ'a teşekkür ederim.

Bu çalışmaya yaptıkları kısmi destekten dolayı TÜBİTAK (Proje No: 107M066) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xx
GİRİŞ.....	1
2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. M41S Ailesi ve MCM-41 ile İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar.....	4
2.1.1. MCM-41 malzemesine metal ilavesi ve yöntemleri.....	5
2.1.2. MCM-41 sentezi ve karakterizasyonu için literatürde yapılan çalışmalar.....	6
2.2 Metanın Kuru Reform Reaksiyonu.....	11
2.2.1. Metanın kuru reform reaksiyonu için literatürde yapılan çalışmalar.....	14
3. DENEYSEL METOD.....	23
3.1.Sentez Çalışmaları.....	23
3.1.1. Saf MCM-41'in hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanması.....	23
3.1.2 Ni-MCM-41 katalizörünün doğrudan hidrotermal yöntem ile sentezi.....	25

Sayfa

3.1.3. Ru-Ni-MCM-41 katalizörlerinin doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanması.....	27
3.1.4. Ru-Ni-MCM-41 katalizörlerinin doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanması.....	28
3.1.5. Ce@Ru-Ni-MCM-41 katalizörlerinin emdirme yöntemiyle hazırlanması.....	30
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları.....	31
3.2.1. BET (Brunauer, Emmett, Teller) Yüzey Alanı.....	31
3.2.2. X-ışını kırınım desenleri (XRD)	33
3.2.3. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS).....	35
3.3. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu Deneyleri.....	37
4. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	40
4.1. Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları.....	40
4.1.1. Saf MCM-41.....	40
4.1.2. Nikel içerikli MCM-41 katalizörleri.....	41
4.1.3. Rutenyum içeren Ni-MCM-41 katalizörleri.....	49
4.1.4. Seryum içeren Ni-MCM-41 katalizörleri.....	53
4.1.5. Seryum içeren Ru-Ni-MCM-41 katalizörleri.....	57
4.2. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu Deneysel Sonuçları.....	65
4.2.1. Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1 ve 0,2) katalizörlerinin aktivite sonuçları.....	69
4.2.2. Hazırlanan katalizörlerin aktivite sonuçlarının karşılaştırılması.....	74
4.2.3. Ce@Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1 ve 0,2) katalizörlerinin aktivite sonuçları.....	77
4.2.4. Ce@Ru-Ni-MCM-41 katalizörlerinin aktivite sonuçları.....	80

Sayfa

4.3.1. Ni, Ru ve Ce içeren MCM-41 destekli katalizörlerin aktivite sonuçlarının karşılaştırılması.....	82
5. SONUÇLAR.....	92
KAYNAKLAR.....	93
EKLER.....	97
EK-1 Ürün ve reaktant gazlarının gaz kromatografı cihazıyla Kalibrasyonu.....	98
EK-2 Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri.....	101
EK-3 İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin XRD grafiği ve EDS analizi grafiği.....	103
EK-4 İndirgenmiş Ru-Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin XRD grafiği ve EDS analizi grafiği.....	107
EK-5 İndirgenmiş Ce@Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizi grafiği....	112
EK -6.İndirgenmiş Ce@Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizi grafiği...	114
EK-7 Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen CH ₄ -CO ₂ dönüşümü, CO-H ₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama.....	116
EK-8. 3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit göre dönüşüm ve Verim grafikleri.....	122
EK-9. 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit göre dönüşüm ve Verim grafikleri.....	123
EK-10. 3Ce@0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit göre dönüşüm ve verim grafikleri.....	124
EK-11. 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit göre CO ve H ₂ seçiciliği ve verim grafikleri.....	125
EK-12. 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit göre CO ve H ₂ seçiciliği ve verim grafikleri.....	126
EK-13. 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit göre CO ve H ₂ seçiciliği ve verim grafikleri.....	127
EK-14. Ni/Si oranı 0,1 ve 0,2 olan Ce ve Ru içeren katalizörlerin dönüşüm, seçicilik, H ₂ /CO oranı grafikleri.....	128
ÖZGEÇMİŞ.....	130

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Hazırlanan saf MCM-41, Ni-MCM-41, Ru-Ni-MCM-41, Ce@Ni-MCM-41 ve Ce@Ru-Ni-MCM-41 malzemelerinin sentez yöntemleri, malzeme adları ve sentez çözeltisindeki metal oranları.....	30
Çizelge 3.2 Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon işlemlerinin şematik gösterimi.....	36
Çizelge 4.1. MCM-41 malzemesinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	41
Çizelge 4.2. Ni-MCM-41(Ni/Si=0,2 ve 0,1) malzemelerinin XRD ve d-değerleri sonuçları.....	43
Çizelge 4.3. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 malzemelerinin EDS analizi sonuçları.....	43
Çizelge 4.4. Kalsine edilmiş 0,2Ni-MCM-41(Ni/Si=0,2), 0,1Ni-MCM-41(Ni/Si=0,1) malzemesinin BET yüzey alanı ve 0,2Ni-MCM-41 BJH ortalama gözenek çapı.....	45
Çizelge 4.5. İndirgenmiş T-0,2Ni-MCM-4-İ (Ni/Si=0,2) ve 0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) malzemesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları.....	47
Çizelge 4.6. İndirgenmiş malzemelerin EDS analizi, yüzey alanı ve BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapı değerleri.....	49
Çizelge 4.7. Ru-Ni-MCM-41 malzemelerinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları.....	51
Çizelge 4.8. İndirgenmiş Ru-Ni-MCM-41-İ malzemelerinin EDS analizi sonuçları.....	52
Çizelge 4.9. 3Ru-Ni-MCM-41-İ (Ni/Si= 0,2 ve 0,1) malzemelerinin BET yüzey alanı ve BJH ortalama gözenek çapı.....	53
Çizelge 4.10. İndirgenmiş 3Ce@T-0,2Ni-MCM-4-İ (Ni/Si=0,2) ve 3Ce@ 0,1Ni- MCM-4-İ (Ni/Si=0,1) malzemesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları.....	55
Çizelge 4.11.Kütlece %3 Ce içeren indirgenmiş Ce@Ni-MCM-41-İ malzemelerinin EDS analizi	56

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.12. 3Ce@Ni-MCM-41-İ (Ni/Si= 0,2 ve 0,1) malzemelerinin BET yüzey alanı ve BJH ortalama gözenek çapı.....	57
Çizelge 4.13. İndirgenmiş 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-4-İ(Ni/Si=0,2) ve 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-4-İ (Ni/Si=0,1) malzemesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları.....	59
Çizelge 4.14.Kütlece %3 Ce içeren indirgenmiş Ce@3Ru-Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizi	60
Çizelge 4.15. 3Ce@3Ru-Ni-MCM-41-İ (Ni/Si= 0,2 ve 0,1) malzemelerinin BET yüzey alanı ve BJH ortalama gözenek çapı.....	62
Çizelge 4.16 MCM-41 destekli Ni, Ru, Ce içeren katalizörlerin özelliklerinin Karşılaştırılması.....	63
Çizelge 4.17. Metanın kuru reform reaksiyon çalışmalarında test edilen katalizörler.....	68

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil.3.1. Saf MCM-41 in sentezinin şematik gösterimi.....	25
Şekil.3.2. Ni-MCM-41 in sentezinin şematik gösterimi.....	27
Şekil.3.3. Ru-Ni-MCM-41 in sentezinin şematik gösterimi.....	28
Şekil.3.4. Ce@Ni-MCM-41 sentezinin şematik gösterimi.....	29
Şekil 3.5. CH ₄ , CO ₂ , H ₂ ve CO gaz karışımı için örnek bir gaz kromatogram.....	37
Şekil 3.6. Metanın kuru reform reaksiyonu deney sisteminin şematik gösterimi.....	39
Şekil 4.1. Saf MCM-41 malzemesinin X-ışını kırınım deseni.....	41
Şekil 4.2. (a) 0,2Ni-MCM-41 ve (b) 0,1Ni-MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri.....	42
Şekil 4.3. 0,2Ni-MCM-41 katalizörünün azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	44
Şekil 4.4. 0,2Ni-MCM-41 (Ni/Si=0,2) katalizörünün BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı.....	45
Şekil 4.5. İndirgenmiş (a) T-0,2Ni-MCM-41-İ ve (b) 0,1Ni-MCM-41-İ malzemelerinin X-ışını kırınım deseni.....	46
Şekil 4.6. T-0,2 Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) ve 0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	48
Şekil 4.7. Şekil 4.7. T-0,2Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) ve 0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı.....	48
Şekil 4.8. (a) 3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) ve (b) 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri.....	50
Şekil 4.9. 3Ru-0,2 Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) ve 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) katalizörünün azot adsorpsiyon izotermi.....	52

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. 3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ ve 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı.....	53
Şekil 4.11. (a) 3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ ve (b) 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri.....	54
Şekil 4.12. 3Ce@T-0,2 Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) ve 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) katalizörünün azot adsorpsiyon izotermi.....	56
Şekil 4.13. 3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) ve 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı.....	57
Şekil 4.14. (a) 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ ve (b) 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri.....	58
Şekil 4.15. 3Ce@3Ru-0,2 Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) ve 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) katalizörünün azot adsorpsiyon İzotermi.....	61
Şekil 4.16. 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) ve 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı.....	61
Şekil 4.17. Metanın kuru reform reaksiyonu için termodinamik denge eğrisi ($CH_4/CO_2/Ar=1/1/1$).....	65
Şekil 4.18. Metanın kuru reform reaksiyonunda T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizöründe CH_4 ve CO_2 dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1g katalizör).....	69
Şekil 4.19. Metanın kuru reform reaksiyonunda T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve H_2 seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör).....	70
Şekil 4.20. Metanın kuru reform reaksiyonunda T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H_2 seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g).....	70
Şekil 4.21. Metanın kuru reform reaksiyonunda T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H_2 verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g).....	71

Şekil	Sayfa
Şekil 4.22. Metanın kuru reform reaksiyonunda 0,1Ni-MCM-41-İ katalizöründe CH ₄ ve CO ₂ dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör).....	72
Şekil 4.23. Metanın kuru reform reaksiyonunda 0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve H ₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör).....	72
Şekil 4.24. Metanın kuru reform reaksiyonunda 0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H ₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör).....	73
Şekil 4.25. Metanın kuru reform reaksiyonunda 0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H ₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g).....	73
Şekil 4.26 Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizöründe CH ₄ ve CO ₂ dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör).....	74
Şekil 4.27. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve H ₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör).....	75
Şekil 4.28 Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizöründe CH ₄ ve CO ₂ dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör).....	76
Şekil 4.29. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve H ₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör).....	76
Şekil 4.30. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizöründe CH ₄ ve CO ₂ dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör).....	77
Şekil 4.31. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve H ₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör).....	78
Şekil 4.32. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ katalizöründe CH ₄ ve CO ₂ dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C 0,1 g katalizör).....	79

Şekil	Sayfa
Şekil 4.33. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve H ₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör).....	79
Şekil 4.34. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizöründe CH ₄ ve CO ₂ dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör).....	80
Şekil 4.35. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve H ₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör).....	81
Şekil 4.36. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizöründe CH ₄ ve CO ₂ dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör).....	81
Şekil 4.37. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve H ₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g 1 katalizör).....	82
Şekil 4.38. Ni/Si oranı 0,2 olan Ce, Ru içeren katalizörlerde metan (a) ve karbondioksit (b) dönüşümü.....	83
Şekil 4.39. Ni/Si oranı 0,2 olan Ce, Ru içeren katalizörlerde karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H ₂ (a)ve CO (b) seçicilikleri.....	84
Şekil 4.40. Ni/Si oranı 0,2 olan Ce, Ru içeren katalizörlerde metan dönüşümüne göre belirlenen H ₂ (a) ve CO (b)seçicilikleri.....	84
Şekil 4.41. Ni/Si oranı 0,1 olan Ce ve Ru içerenkatalizörlerde metan (a) ve karbondioksit (b) dönüşümü.....	85
Şekil 4.42. Ni/Si oranı 0,1 olan katalizörlerde karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçicilikleri.....	86
Şekil 4.43. Ni/Si oranı 0,1 olan katalizörlerde metan dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçicilikleri.....	87
Şekil 4.44. Ni/Si oranı 0,2 olan Ru ve Ce içeren katalizörlerde metan ve karbondioksit dönüşüm.....	88

Şekil	Sayfa
Şekil 4.46. Ni/Si oranı 0,2 olan Ce ve Ru içeren katalizörlerde metan dönüşümüne göre belirlenen H ₂ (a) ve CO (b) seçicilikleri.....	89
Şekil 4.47. Ni/Si oranı 0,1 ve 0,2 olan katalizörlerde H ₂ /CO oranları.....	91

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. a) MCM-41, b)MCM-48, c)MCM-50 moleküler yapıları.....	4
Resim 3.1. Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazının önden görünümü.....	32

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
a	İki gözenek merkezi arasındaki uzaklık, nm
B	FWHM (Full width at half maximum), radyan
L	Kristalin partikül boyutu, nm
SH₂ (CH₄)	Metan dönüşümüne göre hidrojen seçiciliği
SH₂ (CO₂)	Karbondioksit dönüşümüne göre hidrojen seçiciliği
SCO (CH₄)	Metan dönüşümüne göre karbon monoksit seçiciliği
SCO (CO₂)	Karbondioksit dönüşümüne göre karbon monoksit seçiciliği
XCH₄	Metan dönüşümü
XCO₂	Karbondioksit dönüşümü
VH₂	Hidrojen verimi
VCO	Karbon monoksit verimi
ΔH	Reaksiyon entalpisi, kJ/mol
λ	X-ışını dalgaboyu, Å ⁰
θ	Kırınım açısı
Kısaltmalar	Açıklama
BET	“Brunauer-Emmett-Teller”
BJH	“Barrett-Joyner-Halenda”
CTMABr	Setiltrimetil amonyum bromür
EDS	Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron Mikroskopisi
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı

GİRİŞ

Hidrojen, hydro=su ve genes= oluşturulan anlamlarını bir araya getirmekte ve periyodik cetvelin ilk elementi olarak H simgesi ile gösterilmektedir. Atomik kütle birimi cinsinden değeri “1” dir. Hidrojenin keşfi 1500 lü yıllara dayanmaktadır. Yanabilme özelliği ise 1700’lü yıllarda tespit edilmiştir. Hidrojen evrendeki en basit ve en çok bulunan element dir. Ancak hidrojenin doğada serbest halde bulunmaması, enerji kaynağı olarak kullanımını doğadaki bileşiklerden ayırıştırılması ile mümkün kılmaktadır. Hidrojenin elde edilmesinde farklı yöntemler kullanıldığı gibi, su, güneş enerjisi, rüzgar, dalga ve biyokütle gibi yöntemlerde kullanılmaktadır [1].

Temel hidrojen üretim yöntemlerini üç ana başlık altında toplamak mümkündür. Bu yöntemler ısıtma işlemi, elektrokimyasal ve biyolojik yöntemler olarak incelenebilir [1]. Bu çalışmada ısıtma işlemi yöntemleri kapsamında yer alan metanın kuru reformu ile hidrojen üretimi için katalizör/katalizörler geliştirilmesi çalışmaları yürütülmüştür. Metanın kuru reformu, karbondioksit ve metanın tepkimeye girerek sentez gazı olarak bilinen H_2 ve CO gazlarını oluşturmaya dayanmaktadır. Kuru reform reaksiyonu sera etkisine neden olan CO_2 ve CH_4 gazlarının kullanımı ve reaksiyon sonucunda sentez gazı eldesi (H_2+CO) açısından önem taşımaktadır. Reaksiyon sonucunda elde edilen sentez gazı (H_2+CO) enerji deposu olarak kullanılabilir. Ayrıca, sentez gazındaki H_2 ’nin CO ’e oranının bire yakın ($H_2/CO \approx 1$) olması nedeniyle bu ürünler, Fischer-Tropsch senteziyle sıvı karbonların üretiminde hammadde olarak da değerlendirilebilmektedirler.

Gözenekli malzemeler adsorbent, katalizör veya katalizör destek malzemesi olarak kullanılabilirler. Kuru reformda tercih edilen MCM-41(Mobil Composition of Matter) malzemesi de yüksek yüzey alanına sahip gözenekli bir malzeme olup katalizör destek malzemesi olarak literatürde ilgi çekmektedir. M41S ailesi olarak adlandırılan mezogözenekli yapıdaki malzemeler “Mobil Araştırma ve Geliştirme Grubu” tarafından 1992 yılında keşfedilmiştir. MCM-41 malzemesi, M41S ailesinden olup tek boyutlu hekzagonal gözenek yapısındadır. M41S ailesindeki diğer malzemeler ise üç-boyutlu kübik gözenek yapısına sahip MCM-48 ve kararlı

olmayan ince tabakalı yapıya sahip MCM-50 malzemeleridir [2-4]. MCM-41 gibi silisli mezogözenekli malzemeler yeterli gerçek katalitik aktiviteye sahip değildirler. Bu nedenle, katalitik aktivitenin sağlanması için silika yapısına genellikle metal ilavesi uygulanmaktadır. Katalitik aktivitenin eldesine yönelik yapılan metal ilavesinde emdirme yöntemi (impregnation method), doğrudan hidrotermal sentez (direct hydrothermal synthesis) ve şablonlu iyon değişim (template ion exchange) gibi metodlar kullanılmaktadır [5,7,8].

Kuru reform katalitik bir reaksiyon olup istenmeyen yan ürün de oluşabilmektedir. Kok oluşumuyla açığa çıkan elementel karbon katalizörün aktivitesini olumsuz yönde etkilemekte ve CO ve H₂ ürünleri dönüşümünü azaltmaktadır [25, 32, 33, 34]. Ayrıca CO ve H₂ verimini azaltan ters su gazı, metanlaşma ve buhar reform reaksiyonları da oluşabilmektedir. Metanın kuru reformu ile hidrojen eldesinde, VIII B metal grubunu (Fe, Co, Ni, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd) içeren katalizörlerin aktivite gösterdiği literatürde belirtilmektedir. Bu metaller arasında özellikle rodyum (Rh) ve rutenyum (Ru) gibi soy metaller içeren katalizörler metanın kuru reform reaksiyonunda tercih edilmekte, reform reaksiyonunda yüksek aktivite ve karbon oluşumuna karşı yüksek direnç göstermektedirler [25,27]. Ancak, soy metallerin maliyetlerinin yüksek olması ve doğada az bulunmaları çalışmalarda soy metal olmayan Ni gibi katalizörlerin kullanılması ve geliştirilmesini gerekli kılmıştır. Literatürde Ni katalizörlerinin metanın kuru reform reaksiyonunda yüksek aktivite gösterdiği, buna rağmen elementel karbon oluşumuna karşı direnç göstermediği belirtilmektedir [20,21,27,31].

Bu çalışmada, metanın kuru reformu ile hidrojen üretimi için Ru-Ce içeren Ni-MCM-41 katalizörleri geliştirilmiştir. Deneysel çalışmanın başlangıcında metanın kuru reformunda kullanılmak üzere yüksek yüzey alanına sahip mezogözenekli MCM-41 malzemesi katalizör desteği olarak seçilmiş ve Ni-MCM-41 hidrotermal yöntem ile hazırlanmıştır. Ni-MCM-41 malzemeleri Ni/Si molar oranları 0,1 ve 0,2 olacak şekilde Ni-Ru-MCM-41 sentezlenmiştir. Ni-MCM-41 ve Ni-Ru-MCM-41 malzemelerine seryum emdirme yöntemi ile ilave edilerek kütlece %3 Ce olacak şekilde Ce@Ni-MCM-41, Ce@Ni-Ru-MCM-41 katalizörleri hazırlanmıştır.

Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla X-ışını kırınım desenleri (XRD), Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS), N₂-Adsorpsiyon izotermi analizleri gerçekleştirilmiştir. Metanın kuru reform çalışmaları dolgulu kolon reaktör sisteminde yürütülmüştür.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Metanın kuru reform reaksiyonu için katalizör geliştirilmesi konusuyla ilgili olarak literatür araştırması MCM-41 malzemesinin sentezi ve karakterizasyonu ve metanın kuru reform reaksiyonuyla ilgili çalışmaları içermektedir.

2.1. M41S Ailesi ve MCM-41 ile İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar

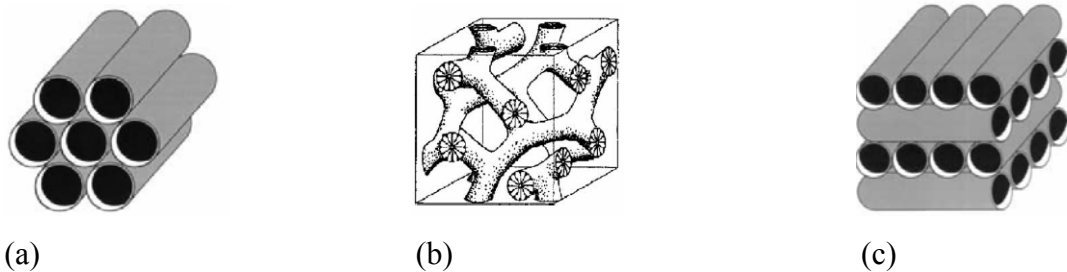
Yüzey alanı yüksek olan, yapısal özellik olarak düzgün tanımlanabilen gözenekli malzemeler adsorbent olarak, katalizör veya katalizörün destek maddesi olarak kullanılmaktadırlar. IUPAC “International Union of Pure and Applied Chemistry” gözenekli katıları gözenek genişliklerine göre üç sınıfa ayırmaktadır;

<2 nm → mikro gözenekli

2–50 nm → mezo gözenekli

>50 nm → makro gözenekli

M41S olarak adlandırılan mezogözenekli malzemeler “Mobil Araştırma ve Geliştirme Grubu” araştırmacıları tarafından 1992 yılında keşfedilmiştir. Bu malzemeler yüksek yüzey alanına sahip, gözenek çap dağılımı düzenli olup 2-10 nm arasında değişen yapıdadırlar [2]. M41S ailesi bir boyutlu hekzagonal gözenek yapısındaki MCM-41, üç boyutlu kübik gözenek yapısındaki MCM-48 ve kararlı olmayan ince tabakalı yapıya sahip MCM-50 yapılarından oluşmaktadır [2].



Resim 2.1. a) MCM-41, b) MCM-48, c) MCM-50 moleküler yapıları [3]

M41S malzemelerinin sentezi dört ana bileşeni içermektedir; yüzey aktif madde, çözücü, silika kaynağı ve katalizör olarak asit/baz'ı içermektedir. Yüze aktif madde kaynağı; alkali trimetil amonyum halojen tuzları; sodyum silikat, tetraetoksi silikat (TEOS), toz silika ve ludox silika kaynağı olarak kullanılmaktadırlar.

2.1.1. MCM-41 malzemesine metal ilavesi ve yöntemleri

MCM-41 sentezinde kullanılan yöntem hidrotermal sentez yöntemidir. MCM-41 gibi silisli mezogözenekli malzemelerin katalitik aktiviteye sahip olmaları bu malzemelere farklı metallerin yüklenerek aktivitenin sağlanmasını öngörmüştür. Destek yapılı katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan genel yöntemler aşağıda alt başlıklar halinde özetlenmektedir.

A) Doğrudan hidrotermal sentez (‘Direct hydrothermal method’)

Bu sentez yönteminde, metal kaynağı uygun bir çözücüde çözülür. Metal kaynağı destek maddesinin hazırlanması sırasında ilave edilir. Örneğin; MCM-41 sentez basamağında gerçekleşen yüzey aktif maddenin deiyonize suda çözdürülerek silika kaynağının bu çözeltiye ilavesinden sonra, elde edilen jelle metal çözeltisi damla damla ilave edilir. Metal kaynağının ilavesi sırasında çözelti karıştırılmaya devam edilir. Bu işlemden sonra desteğin yapısına metal kaynağı yüklenmiş olur ve MCM-41 malzemesinin hidrotermal ile sentez yöntemi işlemine aynı şekilde devam edilir [5,8,41].

B) Emdirme Metodu (‘Impregnation Method’)

Emdirme yönteminde destek malzemesi hazırlanır ve metal kaynağı ile bir araya getirilir. Örneğin; hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen saf MCM-41 malzemesi üzerine metal kaynağı ilavesi gerçekleşmektedir. Emdirme yöntemiyle yüklenecek olan metal kaynağı uygun bir çözücüyle çözülerek saf MCM-41 malzemesi üzerine ilave edilmekte ve sürekli karıştırılarak kurutulmaktadır [41,7,12,15]. Bu işlemler sonucunda saf MCM-41 yapısına metal kaynağı yüklemesi gerçekleşmiş olmaktadır.

C) Şablonlu iyon değişim metodu (“Template ion exchange”)

Şablonlu iyon değişim metodu iki aşamada gerçekleştirilir. Birinci aşamada, metal iyonları saf MCM-41 malzemesi üzerine yerleştirilmektedir. MCM-41 desteğinin kanallarını kaplayan katyonlarla, çözelti içerisindeki metal iyonları yer değiştirmektedir. [6,12].

Bu yöntemler sonucunda elde edilen mezogözenekli yapıdaki katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla karakterizasyon işlemi gerçekleştirilir. Bu işlemler; X-ışını kırınımı (X-ray diffraction,XRD), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (Energy Dispersive X-raySpectroscopy, EDS) N₂ adsorpsiyon ölçümleri, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), taramalı elektron mikroskopisi (Scanning ElectronMicroscopy, SEM), geçirimli elektron mikroskobu (Transmission Electron Microscopy, TEM), termogravimetrik analiz (Termogravimetric Analysis, TGA) gibi yöntemler olarak örneklendirilebilir.

2.1.2. MCM-41 sentezi ve karakterizasyonu için literatürde yapılan çalışmalar

Kresge ve ark. (1992), MCM-41 katalizörlerinin sentezinde hidrotermal yöntemi kullanmışlardır. Sentezi 48 saat süresince 150 °C sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir. X ışını kırınım desenini (XRD) incelediklerinde, MCM-41 malzemesinin dört karakteristik pikini elde ettiklerini belirtmişlerdir. Bunlar; $2\theta = 2,22, 3,86, 4,86$ ve $5,93$ açı değerleridir. Bragg yasasının kullanımıyla elde ettikleri d değerleri ise $39,8, 22,9, 19,8$ ve $14,9$ Å ‘dur [4].

Gaydhankar ve ark. (2005), MCM-41 ve MCM-48 malzemelerini üç farklı silika kaynağı (toz fumed silika, FS, silika sol, SS, ve etil silikat, ES) ile hidrotermal sentez yöntemiyle elde etmişlerdir. Karakterizasyon yöntemlerinden XRD, SEM ve N₂ adsorpsiyon yöntemlerini kullanmışlardır. Aktivite açısından karşılaştırıldığında etil silika> fumed silika> silika sol sıralamasını elde etmişlerdir. Ancak, duvar kalınlığının ve kararlılığın kullanılan silika kaynağına bağlı olmadığını oluşan yapının

çeşidi ile de alakalı olduğunu belirtmişlerdir. Farklı silika kaynaklarının kullanılması sadece MCM-41 malzemesinin morfolojik olarak değişimine sebep olduğunu fark etmişlerdir. Farklı silika kaynaklarının malzemenin kararlılığını ve yapısını etkilediğini öngörmüşlerdir. Silika sol ve toz silika kaynaklarıyla üretilen MCM-41 malzemesinin ince uzun kıvrımlı şeklinde bir morfoloji gösterdiğini, etil silikatla üretilen MCM-41 malzemesinin ise topaklanmış partiküller görünümünde olduğunu belirtmişlerdir [5].

Zhang ve ark. (2002), MCM-41 malzemesini hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlemişlerdir. Mn-MCM-41 katalizörünü ise şablonlu iyon değiştirme yoluyla gerçekleştirmişlerdir. Bunun dışında, Mn-MCM-41, V-MCM-41, Cr-MCM-41, Fe-MCM-41, Mo-MCM-41 malzemelerini ise doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlemişlerdir. Şablonlu iyon değişim yöntemiyle sentezlenen Mn-MCM-41 malzemesinin sitrenin tert-bütill hidroperoksit ile epoksidasyon işleminde en etkili heterojen katalizör olduğunu belirtmişlerdir. İyon değişim metodu ile hazırlanan Mn-MCM-41 malzemesinin doğrudan hidrotermal sentez metoduyla hazırlanan Mn-MCM-41 malzemesine göre daha yüksek dönüşüm gösterdiğini görmüşlerdir [6].

Wojcieszak ve ark. (2004), saf silika ve alümina silikat içerikli MCM-41 malzemesine kütlece % 1,7-5,0 Ni metali yüklemişlerdir. Metali sentezleme yöntemi olarak emdirme yöntemini tercih etmişlerdir. Ayrıca Al-MCM-41 malzemesini iyon değiştirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin özelliklerini belirlemek için XRD, XPS, N₂ adsorpsiyon, H₂-TPR, TPD yöntemlerini kullanmışlardır. Katalizörlerini benzenin hidrojenasyonunda kullanmışlardır. Katalizörlerin X-ışını kırınım (XRD) desenleri incelendiğinde, MCM-41 içerisindeki Ni metali miktarı arttıkça MCM-41'in varlığını gösteren piklerin şiddetlerinin düştüğünü gözlemlemişlerdir [7].

Güçbilmez ve ark. (2005), yüksek yüzey alanına sahip MCM-41 ve vanadyum MCM-41(V-MCM-41) malzemelerini doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle elde etmişlerdir. Sentez sırasında yüzey aktif madde olarak CTMABr (setrimetil amonyum bromür), silika kaynağı olarak da sodyum silikası tercih etmişlerdir.

Sentezledikleri malzemeyi vakum ortamında 40 °C sıcaklığında 24 saat süresince kurutmuşlar ve kuru hava ile kalsinasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. V-MCM-41 malzemesinin sentezinde V/Si oranını 0,01, 0,03, 0,09 olarak belirlemişlerdir. Ayrıca bu sentezde iki farklı vanadyum kaynağını kullanmışlardır. Bunlar; vanadil sülfat hidrat ($\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ve amonyum vanadat (NH_4VO_3) maddeleridir. Karakterizasyon yöntemlerinden XRD (X-ışını kırınımı), EDS (Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi), BET (Brunauer-Emmett-Teller), SEM (Taramalı elektron mikroskobu), XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi), AFM (atomic force microscope, atomik kuvvet mikroskobu), atomik absorpsiyon spektroskopisi ve helyum piknometri yöntemlerini kullanmışlardır. XRD, SEM ve AFM karakterizasyon işlemlerini malzemelere uyguladıklarında MCM-41 malzemesinin morfolojisinde vanadyum ilavesi ile belirgin bir değişiklik olmadığını belirtmişlerdir. XPS ve EDS sonuçlarında vanadil sülfat hidrat'ın vanadyum kaynağı olarak kullanıldıklarında vanadyumun MCM-41 yapısına başarılı bir şekilde yerleştiğini, amonyum vanadat'ın ise vanadyumun MCM-41 yapısına vanadil sülfat hidrat kadar başarılı bir şekilde yerleşmemiş olduğunu açıklamışlardır [8].

Amama ve ark. (2005), koloidal ve çözünür silika maddesinin MCM-41 üzerindeki etkisini incelemişlerdir. MCM-41 malzemesini hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlemişlerdir. MCM-41 malzemesinin gözenek yapısının oluşması amacıyla organik yapıları 540 °C sıcaklığında He gazı ile 20 saat boyunca kalsinasyon işlemiyle uzaklaştırmışlardır. Hazırladıkları MCM-41 malzemesi ile XRD, N_2 adsorpsiyon ve IR karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Koloidal silikanın çözünür silikaya oranı 80:20 iken MCM-41 malzemesinin yapısal olarak ve homojenlik açısından diğer oranlara göre daha iyi sonuç verdiğini belirtmişlerdir. Çalışmalarında, gözenek çapını ve yüzey alanı, gözeneklilik, duvar kalınlığı gibi özellikleri kontrol etme yollarını incelemişlerdir. Cab-O-Sil (silika kaynağı) ile sentezlenen MCM-41 malzemesinin gözenek duvarlarının kalın ve ısı kararlılığının iyi olduğunu belirtmişlerdir [9].

Souza ve ark. (2006), Al-MCM-41 gözenekli malzemesini silika jel ve 'pseudoboehmite' (silika ve alüminyum kaynağı) kullanarak hazırlamışlardır. Yüzey

aktif madde olarak setrimetil amonyum bromürü tercih etmişlerdir. Kalsine olmuş Al-MCM-41 malzemesine XRD, TEM ve N₂ adsorpsiyon karakterizasyon tekniklerini uygulamışlardır. Hekzagonal yapı parametresi XRD'den elde edilen $d_{(100)}$ değeri ile 4,75 nm olarak belirlenmiştir. TEM den elde ettikleri şekillerden Al-MCM-41 malzemesinin düzenli bir yapı sergilediğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca, azot adsorpsiyon (BJH) ölçümleri malzemenin çok dar bir yapı sergilediğini ve ortalama gözenek çapının 3,14 nm olduğunu belirtmişlerdir. Mezogözenek hacmini ise 0,51 cm³g⁻¹ olarak bulmuşlardır. XRD ve N₂ adsorpsiyon datalarının bir arada ele alınmasıyla, kanalların duvar kalınlığını 1,61 nm olarak hesaplamışlardır [10].

Chunying ve ark. (2006), mezogözenekli malzemelerden olan MCM-41'i farklı Si/Al mol oranlarını kullanarak elde etmişlerdir. Sentez yöntemi olarak hidrotermal metodu kullanmışlardır. Alüminyumun MCM-41 yapısına etkisini incelemişlerdir. Ni-Mo katalizörlerini MCM-41 desteği ve γ -Al₂O₃ desteğine emdirme yöntemiyle elde etmişlerdir. Katalizörlerin aktivitesini naftalinin hidrojenasyonunda test etmişlerdir. Farklı Si/Al oranlarında MCM-41 malzemesi ile hidrojenasyon çalışmışlardır. MCM-41 kristal yapısının artan alüminyum metali ile azaldığını, ancak hidrojenasyon aktivitesinin alüminyum ile doğru orantılı olarak arttığını belirtmişlerdir. Naftalinin hidrojenasyonuna etkisini incelemek amacıyla MCM-41 ve HY zeolit moleküllerini bir arada kullanmışlardır [11].

Li ve ark. (2005), 'fumed SiO₂', MCM-41 ve SBA-15 desteklerinin Ru ve Ni içerikli katalizörlere etkisini amonyak bozunmasında incelemişlerdir. MCM-41 ve SBA-15'i doğrudan hidrotermal sentez ile metal ilavesini ise emdirme ve iyon değiştirme yöntemleriyle gerçekleştirmişlerdir. Yükseltgeyici olarak K metalini kullanmışlardır. Silika içerikli desteklerin, tek silikanın kullanımından daha aktif sonuçlar verdiğini öngörmüşlerdir. Özellikle Ru metali içerikli katalizörü geliştirmek amacıyla yükledikleri KOH yükseltgeyicisinin aktiviteyi önemli ölçüde arttırdığını, ayrıca Ni içerikli katalizörde bu etkinin daha düşük miktarda olduğunu belirtmişlerdir. N₂ adsorpsiyon ve TEM sonuçlarından Ni partiküllerinin Ni/MCM-41 (iyon değişim metodu) katalizöründe MCM-41 desteğinin gözeneklerinin içerisine yerleştiğini anlamışlardır. Emdirme yöntemiyle sentezledikleri Ni/MCM-41 katalizörüyle

karşılaştırdıklarında, iyon değiştirme yöntemiyle elde edilen katalizörün daha iyi Ni metali dağılımına sahip olduğunu ve daha zayıf Ni destek bağlarına sahip olduğunu belirtmişlerdir [12].

Selvaraj ve ark. (2005), zirkonyum ve manganez iyonlarını içeren MCM-41 mezogözenekli malzemesindeki (Zr-Mn-MCM-41) Si/(Zr+Mn) oranlarını 49, 98, 147, 196, 262, 327 ve manganez iyonu oranlarını (Si/Mn) 15, 31 46, 61, 82, 102 olarak belirlemişlerdir. Bu katalizörlerin sentezinde hidrotermal sentez yöntemini ve yüzey aktif madde olarak CTMA kullanmışlardır. Zr-Mn-MCM-41 ve Mn-MCM-41 malzemlerine XRD, FTIR, azot adsorpsiyon, TG/DTA , SEM ve TEM gibi karakterizasyon tekniklerini uygulamışlardır. XRD sonuçlarından MCM-41'in standart yapısını koruduğunu belirlemişlerdir. FTIR çalışmaları sonucunda zirkonyum ve manganez iyonlarının hekzagonal yapıya katıldığını rapor etmişlerdir. Sentezlenen malzemelerin ısı kararlılığını TG/DTA sonuçlarıyla belirlemişlerdir. Azot adsorpsiyon ile, kalsine olmuş Zr-Mn-MCM-41 ve Mn-MCM-41 malzemelerinin yüzey alanını, gözenek çapını, gözenek hacmini ve duvar kalınlığını tayin etmişlerdir. Zr-Mn-MCM-41 ve Mn-MCM-41 malzemelerinin morfolojisini SEM analizleriyle belirlemişlerdir. Zirkonyum ve manganez iyonlarının silika Zr-Mn-MCM-41 malzemesi yüzeyi içinde homojen olarak dağıldığını, ancak Mn-MCM-41 malzemesinde Mn iyonlarının homojen olarak dağılmadığını açıklamışlardır [13].

Araujo ve Jaroniec (2000), MCM-41 malzemesini silika jel ve 'fumed' silika ile sentezlemişlerdir. Setrimetil amonyumbromürü (CTMABr) de yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır. Sentezi hidrotermal koşullarda gerçekleştirmişlerdir. TGA sonuçlarında farklı MCM-41 örneklerinde silikanın etkisini incelemişlerdir. pH ayarlanmasında fumed silika içerikli MCM-41 in silika jele göre daha hassas olduğunu belirtmişlerdir. Azot adsorpsiyon sonuçlarında silika kaynağının malzemenin kimyasal özellikleri üzerinde aynı etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir [14].

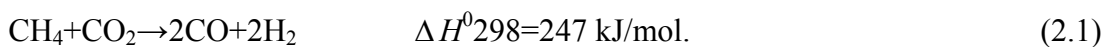
Wang ve Song (2005), nikel içerikli gözenekli silikayı, geliştirmişler ve nikel metalini kütlece en az %11,8 olarak yüklemişlerdir. Bu metotla MCM-41 malzemesinin BET yüzey alanını 868 m²/gr olarak elde etmişlerdir. Malzemeyi XRD, TEM, EDS, N₂ adsorpsiyon, FTIR analizleri ile karakterizasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Bu işlemler ile yüksek yüzey alanı ve düzenli gözenekli yapı doğrulanmıştır [15].

Tsoncheva ve ark. (2005), farklı Cu/Fe oranlarında MCM-41 malzemesini geliştirmişlerdir. Sentezledikleri malzemeye XRD, TEM, XPS karakterizasyon yöntemlerini uygulamışlardır. Malzemeyi metanol bozunmasında kullanmışlardır. Düşük sıcaklıklarda bakır-demir MCM-41 malzemesinin bu reaksiyonda yüksek aktivite gösterdiğini ve CO seçiciliğinin tek metalli MCM-41 malzemesine göre daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Örneklerin katalitik aktivitesinin Fe/Cu oranı ile değiştiğini söylemişlerdir [16].

Mulukutla ve ark. (2001), MCM-41 malzemesine 3nm yada 6-8 nm arasındaki nanopartikül boyutunda rodyum oksiti yüklemişlerdir. Sentez yöntemi olarak sol-jel yöntemini seçmişlerdir. RhOx partikül boyutunun sentezleme koşullarıyla değiştiğini belirtmişlerdir. Rh-MCM-41 malzemesine XRD, TEM, BET, XPS gibi karakterizasyon yöntemlerini uygulamışlardır [17].

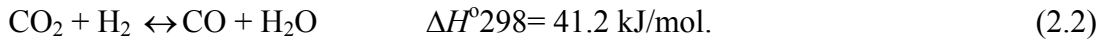
2.2. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu

Halen araştırılmakta olan metanın kuru reform reaksiyonunda doğalgazın içerisinde bulunan metan, karbondioksit ile reaksiyona girerek hidrojeni oluşturur. Metanın kuru reformu, kullanılabilir ürün olan sentez gazının oluşumu (CO+H₂) ve sera etkisine yol açtığı bilinen metan ve karbondioksitin değerlendirilmesi nedeniyle önemli bir reaksiyondur [18].

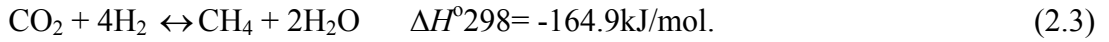


Bu reaksiyon sonucunda çıkan sentez gazı (H_2+CO) enerji deposu olarak kullanılabilir. Elde edilen üründe hidrojen ve karbon monoksit oranının yaklaşık bir olması ($H_2/CO \approx 1$), bu sentez gazını Fischer-Tropsch sentezi ile sıvı hidrokarbonların üretiminde hammadde olarak kullanılabilmesine olanak sağlar. Eş. 2.1’de görüldüğü gibi metanın kuru reformu endotermik bir reaksiyondur ve bu sebeple yüksek sıcaklıklarda ve düşük basınçlarda çalışılması daha uygundur. Diğer yandan, metanın kuru reform reaksiyonunda ürün olarak elde edilen H_2 nin yanı sıra bazı yan reaksiyonlar da oluşmaktadır (Eş. 2.2 ve Eş. 2.3). Bu yan reaksiyonlar son H_2 konsantrasyonunu ve H_2/CO oranını da etkilemektedirler. Aşağıda metanın kuru reformu sırasında oluşabilecek yan reaksiyonlar verilmektedir.

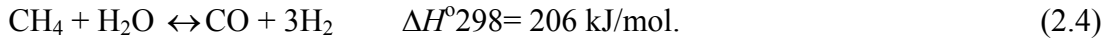
Ters su gazı reaksiyonu (RWGS):



Metanlaşma:

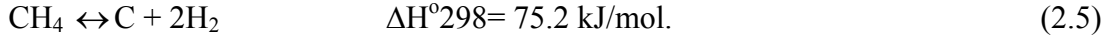


Ayrıca Eş. 2.2 ve Eş. 2.3 te oluşan su, metanın su buharı ile reformuna yol açabilmektedir.

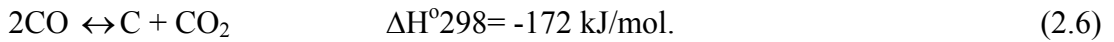


Bu yan reaksiyonların dışında metanın parçalanması (‘‘methane cracking’’) ve/veya CO ’in elementel karbon ve karbondioksit dönüşüm (CO disproportionation-Boudouard) (Eş. 2.5 - Eş. 2.6) reaksiyonlarıyla açığa çıkan elementel karbon metanın kuru reform reaksiyonunu olumsuz yönde etkilemektedir. Karbon birikimi, katalizörün yüzeyini kaplayıp aktifliğinin düşmesine, reaktörün tıkanmasına, basınç düşüşünün artmasına, tabletlerin kırılmasına, reaktör tüplerindeki ısı transferinin düşmesine sebep olur [19].

Metanın parçalanması:



Boudourad reaksiyonu:



Koklaşma (karbon oluşumu) reaksiyonlarından Eş. 2.5 yüksek sıcaklıklarda ve düşük basınçta gerçekleşirken, Eş. 2.6 düşük sıcaklıkta ve yüksek basınçta gerçekleşmektedir.

Metanın kuru reformu ile hidrojen eldesinde, VIII B metal grubunu (Fe, Co, Ni, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd) içeren katalizörler kullanılmaktadır. Bu metaller arasında özellikle rodyum (Rh) ve rutenyum (Ru) gibi soy metaller içerikli katalizörler metanın kuru reform reaksiyonunda tercih edilmekte, reform reaksiyonunda yüksek aktivite ve karbon oluşumuna karşı yüksek direnç göstermektedirler [22, 34, 35]. Ancak, soy metallerin maliyetlerinin yüksek olması ve doğada az bulunmaları endüstriyel çalışmalarda soy metal olmayan Ni gibi katalizörlerin kullanılması ve geliştirilmesi çalışmalarını arttırmaktadır. Literatürde Ni katalizörlerinin metanın kuru reform reaksiyonunda yüksek aktivite gösterdiği, buna rağmen elementel karbon oluşumuna karşı direnç göstermediği belirtilmektedir. Bu nedenle Nikel katalizörlerin aktivitelerinin iyileştirilmesi yönünde çalışmalar halen devam etmektedir. Farklı destek maddelerinin kullanımı, Ni metalinin yanı sıra Ru gibi soy metalinin ilavesi ve yükseltgeyici olarak kullanılabilecek metallerin ilavesi katalizörün aktivitesini ve karbon oluşumunu azaltma yönündeki çalışmalardandır. Yükseltgeyici olarak alkali (Na, Li, K) veya alkali metal oksitler, VII/VIII geçiş metal oksitleri kullanılabilmektedir.

2.2.1. Metanın kuru reform reaksiyonu için literatürde yapılan çalışmalar

Pompeo ve ark. (2005), kütlece %15 Ni içerikli SiO_2 destekli katalizörlere yükseltgeyici olarak kütlece % 0,1 ve 1 olacak şekilde Li yüklemişlerdir. Bu yükleme işlemi sırasında kullandıkları yöntem emdirme yöntemidir. Hazırladıkları katalizörleri $120\text{ }^\circ\text{C}$ da kurutmuşlar ve 4 saat süresince $500\text{ }^\circ\text{C}$ kalsine etmişlerdir. Sentezlenen katalizörleri metanın kuru reform reaksiyonunda test etmişlerdir. Reaksiyondan önce katalizörleri $700\text{ }^\circ\text{C}$ da iki saat hidrojen ile indirgemişlerdir. Reaksiyonu atmosferik basınçta, akış hızı $130\text{ cm}^3/\text{dak}$, besleme hızları $\text{N}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 6/1/1$ ve reaksiyonu $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirmişlerdir. Katalizörlerin karakterizasyonunu H_2 kemisorpsiyon, sıcaklık programlı indirgeme (TPR), X-ışını kırınımı (XRD) ile karakterize etmişlerdir. Kuru reformda katalitik, kararlılık testleri ve infrared spektroskopisi yöntemleriyle test etmişlerdir. Li yüklemesi sonucunda katalizörün aktivite, kararlılık ve karbon oluşumunu incelemişlerdir. SiO_2 destekli katalizöre Li ilavesinin karbon oluşumuna karşı yüksek direnç gösterdiğini belirlemişlerdir [20].

Jeong ve ark. (2005), Ni/HY katalizörüne Mn, K, Ca metallerini yükseltgeyici olarak birlikte emdirme yöntemiyle yüklemişlerdir. Sentezlenen katalizörler $100\text{ }^\circ\text{C}$ da bir gece süresince kurutulmuş ve ardından 3 saat boyunca He akışında $400\text{ }^\circ\text{C}$ da kalsine edilmişlerdir. Katalitik testten önce katalizörler %10 hidrojen ve %90 azot karışımında $500\text{ }^\circ\text{C}$ da 3 saat boyunca indirgenmişlerdir. Katalitik testleri $700\text{ }^\circ\text{C}$ da CH_4/CO_2 oranı 1:1 olacak şekilde gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen katalizörler, XRD, BET, FT-IR ve TGA analizleriyle karakterize edilmişlerdir. Sonuç olarak, Ni-Mg/HY katalizörünün en yüksek karbon direncine ve kararlılığa sahip olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, 720 saat süresince Ni-Mg/HY katalizörünü test etmişler ve herhangi bir katalitik performans düşüşü gözlemlememişlerdir. BET ve XRD sonucunu incelediklerinde, yükseltgeyici olarak Mg ilavesiyle nikelin iyi bir şekilde dağıldığını ve katalizör bozunmasını geciktirdiğini belirtmişlerdir. FT-IR sonucunda da, katalizör yüzeyinde karbon oluşumunu azalttığını tayin etmişlerdir [21].

Hou ve ark. (2006), α - Al_2O_3 desteği üzerine farklı metal kaynaklarını (Ru, Rh, Pt, Pd, Ir, Ni, Co) emdirme yöntemiyle metanın kuru reform reaksiyonunda kullanmak üzere hazırlamışlardır. Her bir katalizörü 800 °C da 3 saat süresince kalsine etmişler, indirgeme işlemini de yine aynı sıcaklıkta 1 saat olarak hidrojen gazı ile gerçekleştirmişlerdir. İndirgenmiş katalizörleri, CH_4/CO_2 stokiyometrik oranı bir olan reaktantların kullanımıyla test etmişlerdir. Kütlece % 10 oranında hazırlamış oldukları Ni ve Co katalizörleri yüksek dönüşüm göstermiş ancak elementel karbon oluşumu bu katalizörlerle engellenememiştir [22].

Corthals ve ark. (2008), γ - Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 ve MgAl_2O_4 destekli Ni katalizörlerini emdirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Sentezledikleri katalizörleri 70 °C sıcaklıkta bir gece boyunca kurumaya bırakmışlar ve ardından 5 saat boyunca 800 °C da katalizörleri kalsine etmişlerdir. Ayrıca, MgAl_2O_4 destekli Ni katalizörüne CeO_2 ve ZrO_2 yükseltgeyicilerini ilave etmişlerdir. Reaksiyonu 1,5 bar basıncında ve 670 °C da gerçekleştirmişlerdir. İlave edilen yükseltgeyicilerin kok oluşumuna karşı olumlu etkisi olduğunu görmüşlerdir [18].

Daza ve ark. (2008), CO_2 kuru reform reaksiyonunda test edilmek üzere Ni/Mg/Al/Ce karışık oksitlerini birlikte çöktürme yöntemiyle sabit pH da sentezlemişlerdir. Ni^{2+} ve Ce^{3+} metallerinin hidrotalsit üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Elde edilen katalizörleri karakterizasyon işlemine tabii tutulmuşlardır. Metanın kuru reform reaksiyonunu 700 °C da gerçekleştirmişlerdir. Reaktör $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ gaz oranı 20/20/60 olacak şekilde toplam 100 ml/dak olarak belirlemişlerdir. Sonuçları incelediklerinde, katınının oluşumundaki NiO-MgO ve CeO_2 indirgenmiş metaller olduğunu gözlemlemişlerdir. Katalitik test sonuçlarında, CH_4 dönüşümünü %50-80, CO_2 dönüşümünü %80-90, CO seçiciliğini %20-40 ve H_2 seçiciliğini %18-30 olarak kararlı reaksiyon koşullarında elde etmişlerdir. Seryum metalinin katalizörün katalitik aktivitesini desteklediğini gözlemlemişlerdir. Katalizörün en iyi aktivite sonuçlarını Ni^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} ve Ce^{3+} metallerini birlikte çöktürme yöntemiyle uyguladıklarında elde etmişlerdir [23].

Djaidja ve ark. (2008), metanın kuru reformunda kullanılmak üzere, $n(\text{Ni/Mg})/\text{Al}$, Ni/Mg ve Ni/Al birlikte çöktürme yöntemiyle yada emdirme yöntemiyle Ni/MgO (molce %5, 10 Ni) katalizörleri hazırlanmıştır. Katalizörleri 600-900 °C sıcaklık aralığında kalsine etmişler ve BET, H_2 -TPR, TPO, XRD, IR ve TEM-EDX karakterizasyon tekniklerini katalizörlere uygulamışlardır. Mg elementi varlığında 30-182 m^2/g değişen yüzey alanının kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla azaldığını belirlemişlerdir. $n(\text{Ni/Mg})/\text{Al}$ katalizörünün kuru reform reaksiyonunda aktif olduğunu ve kok oluşumuna karşı dirençli olduğunu gözlemlemişlerdir [24].

Nagaoka ve ark. (2001), reaksiyonda kullanılmak üzere Pt/ZrO_2 ve $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerini ıslak emdirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Sentezledikleri katalizörleri durgun hava ortamında bir gece süresince 395 K de kurutmuşlar ve 15 saat boyunca hava ile (30 ml dak-1) 925 K de kalsine işlemine tabii tutmuşlardır. Hazırlanan katalizörleri CH_4/CO_2 reaksiyonunda test etmişlerdir. Kok oluşumu açısından incelediklerinde, Pt/ZrO_2 katalizörünün $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ katalizörüne göre daha reaktif olduğunu ve reaksiyonda oluşan kokun metandan kaynaklandığını belirtmişlerdir. Pt üzerindeki kok oluşumunun reaktivitesini H_2 ile belirlemişler ve $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ katalizöründeki kok oluşumunun Pt/ZrO_2 ye göre daha reaktif olduğunu açıklamışlardır. İki katalizördede oluşan karbonun grafit karbon yapısında olduğunu fark etmişlerdir [25].

Guo ve ark. (2004), metanın kuru reformuyla sentez gazı eldesini nikel metalinin kullanımıyla gerçekleştirmişlerdir. Üç farklı destekle Ni metali içerikli katalizörleri sentezlemişlerdir ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni/MgO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$). Magnezyum alümina spinelini (MgAl_2O_4) birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlamışlardır. $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün daha yüksek aktivite ve besleme oranı 1:1 olduğunda daha kararlı bir yapı sergilediğini belirlemişlerdir. $\text{Ni/MgO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün NiAl_2O_3 spinellerinin oluşumunu bastırdığını ve zayıf Ni kristallerinin oluşumunu kararlı kıldığı sonucunu çıkarmışlardır. Magnezyum aluminat spinelini (MgAl_2O_4) Ni katalizörünün desteği olarak birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlamışlardır ve bu katalizörün reaksiyon koşullarında mükemmel bir kararlılık ve yüksek aktivite sergilediğini belirlemişlerdir. Sinterleşmeye karşı direnci ve zayıf asitlik özelliği olan

MgAl_2O_4 desteğini $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile karşılaştırmışlar ve Ni ile MgAl_2O_4 arasındaki etkileşimin; yüksek aktiviteye, koklaşma ve sinterleşme direncinin artmasını sebep olduğunu düşünmüşlerdir. Sebebini ise bu yapının yüksek Ni dağılımına sahip olmasıyla açıklamışlardır [26].

Chang ve ark. (2006), metanın karbondioksit ile reform reaksiyonunu zirkonyum destekli nikel katalizöründe gerçekleştirmişlerdir. Ni/ZrO_2 katalizörünü kütlece %2,5-23 Ni içeriğiyle ıslak emdirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Emdirme yönteminin ardından numuneleri bir gece süresince 373 K sıcaklığında kurutmuşlar ve 773 K de 4 saat boyunca hava ile kalsinasyon işlemine tabii tutmuşlardır. Destekli Ni katalizörünü geliştirmek için toprak ve toprak alkali metalleri (Ca, Mg, Ce ve La) sol-jel metodu ile katalizöre yüklemişlerdir. İlk olarak desteğe bu metallere yüklemişler ve zirkonyumun bu yükseltgeyicilere oranını atomik olarak 5:1 olarak belirlemişlerdir. Geliştirilen bu katalizörleri 1173 K sıcaklığında 8 saat süresince kalsinasyon işlemine tabii tutmuşlardır. Ardından kütlece %13 Ni metalini bu geliştirilmiş desteğe emdirme yöntemini kullanarak ilave etmişler ve örnek katalizörleri 4 saat hava ortamında 773 K de kalsine etmişlerdir. Sıcaklık programlı yüzey reaksiyonunu kullanarak ("Temperature-programmed surface reactions" – TPSR) karbon oluşumunu termogravimetrik analizle belirlemişlerdir. Seryum metali ile geliştirilmiş katalizörün yüksek katalitik aktivite gösterdiğini ve kok oluşumuna karşı direncinin yüksek olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, Ni/ZrO_2 katalizörünü geliştirmek amacıyla Ce dışında Ca yükseltgeyicisi ilave etmişler ve elde edilen Ni-Ca/Ce- ZrO_2 katalizörünün yüksek aktivite ve yüksek kararlılık gösterdiğini metanın kuru reform reaksiyonunda belirlemişlerdir [27].

Jozwiak ve ark. (2005), silika destekli Ni ve Ni-Ru metallerini karbon dioksit reformunda uygulamışlardır. Katalizörleri ıslak emdirme yöntemiyle farklı Ni ve Ru oranları ile sentezlemişlerdir. Hazırlanan katalizörleri, 105 °C da 15 saat boyunca kurutma işlemine, ardından 3 saat süresince oksijen ile 500 °C da kalsine etmişlerdir. Son olarakta hidrojen ile 600 °C da indirgeme işlemini gerçekleştirmişlerdir. Katalizörlere, H_2 kemisorpsiyon, TPR, XRD ve FT-IR metodlarını kullanarak karakterizasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. SiO_2 destekli tek metalli Ni, Ru ve iki

metal içerikli Ni-Ru katalizörlerinin metanın kuru reformunda iyi aktivite gösterdiğini ve rutenyumca zengin katalizörlerin ise deaktivasyona ve karbon oluşumuna karşı dirençli olduğunu belirtmişlerdir. Karakterizasyon yöntemlerinin uygulanmasıyla bimetalik katalizörlerde iki farklı karbonun oluştuğunu belirlemişlerdir [28].

Takanabe ve ark. (2005), Co-Ni/ TiO₂ katalizörlerini birlikte emdirme yöntemiyle hazırlamışlardır. Sentezledikleri katalizörleri 673 K sıcaklığında 4 saat süreyle hava ile kalsine, 1 saat 1123 K de ise indirgeme işlemine tabi tutmuşlardır. İndirgenen katalizörleri CH₄ ve CO₂ toplam akış hızı 50 ml/dak olacak şekilde 1023 K de metanın kuru reform reaksiyonunda kullanmışlardır. Farklı oranlarda Co-Ni/TiO₂ katalizörlerini sentezlemişlerdir. Bimetalik olan bu katalizörlerin kararlı bir şekilde aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. Co/TiO₂ katalizörünün reaksiyon süresince metalin oksitlenmesinden dolayı hızlıca deaktivite olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, düşük oranda kobalta ilave edilen Ni'in (%10) katalizör aktivitesini ve kararlılığını geliştirdiğini belirtmişlerdir [29].

Takanabe ve ark.'nın yaptıkları bir diğer çalışmada (2005), Co-Ni/TiO₂ katalizörünü emdirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Sentezlenen katalizörü 673 K de hava ile kalsinasyon işlemine ve H₂ ile 1123 K sıcaklığında 1 saat süresince indirgeme işlemine tabi tutmuşlardır. Kuru reform reaksiyonunu 773-1123 K ve atmosferik basınçta uygulamışlardır. 873 K de gerçekleştirdikleri reaksiyonu incelediklerinde en yüksek karbon oluşumunun Ni/TiO₂ katalizöründe olduğunu gözlemlemişlerdir. Katalizörlerin aktivitelerinin; Co-Ni/TiO₂>Ni/TiO₂>Co/TiO₂ olduğunu vurgulamışlardır [30].

Nimwattanakul ve ark. (2006), kriptonit destekli Ni ve Zr ile geliştirilmiş katalizörlerini karbondioksit reformunda kullanmak üzere sentezlemişlerdir. Ni katalizörleri ıslak emdirme yöntemiyle hazırlamışlardır. Hazırladıkları katalizörleri 110 °C da kurutmuşlar, hava ile 5 saat süresince 500 °C da kalsinasyon işlemine tabii tutmuşlardır. Katalizörleri geliştirmek amacıyla Zr metali bu katalizörlere kütlece % 1-6 olacak şekilde yine emdirme yöntemiyle yüklenmişlerdir. Reaksiyon

koşullarında katalizörler kullanılmadan önce 30 ml/dak H_2 akışında 500 °C sıcaklığında 1 saat süreyle indirgeme işlemine tabi tutmuşlardır. Reaksiyonları 700 °C da CH_4/CO_2 oranı 1 olacak şekilde atmosfer basıncında gerçekleştirmişlerdir. He gazını ise reaktant karışımını dengelemek için 100 ml/dak olacak şekilde sisteme göndermişlerdir. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürünlerin analizinde termal iletkenlik dedektörü içeren gaz kromatografi cihazı kullanmışlardır. Farklı nikel yüklemelerindeki kliptonilit destekli katalizörler içerisinde 700 °C da gerçekleştirdikleri reaksiyonda kütlece % 8 Ni içerikli katalizörün en yüksek aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. Aynı katalizörün sadece yüksek aktivite ve seçicilik değil aynı zamanda kararlılık sergilediğini de belirtmişlerdir. %8 Ni içeren katalizöre katalizöre %2 Zr metali ilavesinde maksimum aktivite ve kararlılık eldesini gözlemlemişlerdir [31].

Xiao ve ark. (2003), molibden ile geliştirilmiş alümina destekli nikel katalizörlerini metanın kuru reformunda test etmek üzere sentezlemişlerdir. Alümina destekli nikel katalizörlerini ıslak emdirme yöntemiyle, molibden metalini ise yükseltgeyici olarak emdirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Molibdeni molce % 2 Ni içeren alümina destekli katalizöre yine molce % 0,67, 2,0 ve 6,0 molibden olacak şekilde yüklemişlerdir. Reaksiyonu iki şekilde gerçekleştirmişlerdir; birincisinde CO_2/CH_4 oranını 1,1 ve diğer çalışmada ise bu oranı 1 olarak belirlemişlerdir. Her bir deneyde 100 mg katalizörü hidrojen ortamında 973 K de 1 saat süresince kalsine ettikten sonra kullanmışlar ve reaksiyonu 1 atm basınç altında 973 K de gerçekleştirmişlerdir. Deney sonuçlarını on-line gaz kromatogramında FID ve TCD dedektörleriyle belirlemişlerdir. Eklenen Mo metalinin alümina destekli Ni katalizöründe karbon oluşumunu azalttığını, ancak katalizör aktivitesini ve seçiciliğini azalttığını belirlemişlerdir. Molibden metalinin yüksek miktarda ilavesinin katalizör aktivitesinde hızlı bir düşüşe neden olduğunu belirtmişlerdir. Molibden içerikli katalizörün karakterizasyon çalışmasında $NiMoO_4$ fazının oluştuğunu anlamışlardır. Ayrıca oluşan bu fazın büyük partiküllü olması ve nikel metal sitelerini kapatmasının katalizör deaktivasyonuna neden olduğunu rapor etmişlerdir [32].

Therdthianwonga ve ark. (2008), $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiZrO}_2\text{-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerini emdirmeye yöntemiyle sentezlemişlerdir. Sentezlenen katalizörlerdeki Ni oranını %5-25, ZrO_2 oranını %5-15 olarak belirlemişlerdir. Elde ettikleri katalizörleri reaksiyondan önce %60 H_2 olacak şekilde He karışımıyla 500 °C sıcaklıkta 50 ml/dak akış hızında 3 saat süresince indirgeme işlemine tabi tutmuşlardır. CH_4/CO_2 oranını 1:1,25 olarak belirlemişlerdir. Katalizörleri, sabit yatakta, atmosfer basıncında ve 500-800 K sıcaklık aralığında metanın kuru reformunda test etmişlerdir. BET yüzey alanının katalizörün hazırlanma tekniği ile değişebileceğini belirtmişlerdir. Birlikte emdirmeye yöntemiyle hazırlanmış 15% Ni/10% $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün yüksek BET yüzey alanına sahip olduğunu söylemişlerdir. 700 °C sıcaklığı metanın kuru reformu için, endotermik bir reaksiyon olduğundan, uygun sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir. Bu reaksiyonda $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün deaktivasyonunun nedeninin kok oluşumu olduğunu belirtmişlerdir. Meydana gelen bu deaktivasyonun ZrO_2 ilavesi ile giderilebileceğini düşünmüşlerdir. Maksimum metan dönüşümünü % 20 Ni ve %5 ZrO_2 katalizöründe sağlamışlardır. %5-10 ZrO_2 yüklemeli katalizörlerde kok oluşumunun %50 azalmış olduğunu gözlemlemişlerdir [33].

Therdthianwonga ve ark. (2008), yükseltgeyici olarak ZrO_2 'i seçmişler ve bu metal oksiti %15 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörüne emdirmeye yöntemiyle yüklemişlerdir. Katalizör kararlılığını ve sentezleme yöntemlerini karşılaştırmak amacıyla, kütlece % 5 ve 15 ZrO_2 içerikli katalizörleri sistemde test etmişlerdir. Reaksiyondan önce sentezlenen katalizörler; sabit yataklı reaktörde %60 H_2 olacak şekilde He karışımıyla 500 °C 30 ml/dak akış hızında 3 saat süresince indirgeme işlemine tabi tutmuşlardır. Reaksiyon sıcaklığını 700 °C ve $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ oranını 1:1,25 olarak belirlemişlerdir. ZrO_2 metal oksit ilavesinin $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizöründeki kok oluşumunu azalttığını belirtmişlerdir. Ardışık emdirmeye yöntemiyle hazırladıkları katalizörlerin deaktivasyon hızının birlikte çöktürme yöntemiyle hazırladıkları katalizörlere göre daha yavaş olduğunu belirtmişlerdir. Birlikte emdirmeye yöntemiyle yüklenen ZrO_2 metal oksidinin katalizör aktivitesini çok fazla değiştirmedeğini, ancak ardışık emdirmeye yöntemiyle yüklenen ZrO_2 nin düşük yüklemelerde daha kararlı olduğunu belirtmişlerdir. %7 ZrO_2 ardışık emdirmeye yöntemiyle yüklenmiş $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün metanın kuru reform reaksiyonunda daha kararlı bir hal sergilediği sonucunu çıkarmışlardır [34].

Luna ve ark. (2008), Ni-Al₂O₃ katalizörünü metanın kuru reformunda kullanmışlardır. Bu katalizörleri geliştirmek amacıyla katalizörlere K, Sn, Mn ve Ca metallerini yüklemişlerdir. İlk olarak Ni-Al₂O₃ katalizörünü sol-jel metoduyla sentezlemişlerdir. Sentezleme işleminin ardından katalizörü 10 saat boyunca hava ortamında 850 °C da kalsinasyon işlemine tabii tutmuşlardır. Böylece NiAl₂O₄ yapısını elde etmişlerdir. Katalizörü geliştirmek amacıyla yükleyecekleri metali ise ıslak emdirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivitelerini ve kok oluşum dirençlerini belirlemişlerdir. Reaksiyonu sabit yataklı reaktörde, 750 °C ve CH₄/CO₂=1 olacak şekilde gerçekleştirmişlerdir. Geliştirilmemiş katalizörlerin 30 saat süresince düşük karbon oluşumu ve yüksek, sabit katalitik aktivite sergilediğini görmüşlerdir. K metali ile geliştirilmemiş katalizör karşılaştırıldığında; sabit ancak biraz daha düşük aktiviteye sahip olduğunu ve aynı reaksiyon süresinde düşük karbon oluşumunu belirtmişlerdir. Ayrıca, Ca, Mn ve Sn içerikli katalizörlerin katalitik aktiviteyi ciddi şekilde düşürdüğünü ve kok oluşumunun da bu metallerde arttığını belirtmişlerdir [35].

Hou ve ark. (2005), Ni/ α -Al₂O₃ katalizörünü ve bu katalizörü geliştirmek amacıyla K ve Ca içerikli K_{0,5}Ca_{0,1} Ni/ α -Al₂O₃ katalizörünü sentezlemişlerdir. Sentez yöntemi olarak her iki katalizör içinde emdirme yöntemini tercih etmişlerdir. Her bir katalizörü H₂ ile 800 °C da 1 saat süresince indirgemişlerdir. Reaksiyonu CH₄/CO₂ oranı 1 olacak şekilde gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyondan sonra oluşan karbon miktarını belirlemek için TG-DTA yöntemiyle katalizörlerin karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. K-Ca içerikli Ni/ α -Al₂O₃ katalizörünün yüksek aktivite sergilediğini ve kok oluşum direncinin metal içeriksiz Ni/ α -Al₂O₃ katalizörüne göre daha iyi olduğunu belirtmişlerdir [36].

Liu ve ark. (2009), Nikel metalinin kullanımıyla Ni-MCM-41 katalizörlerini farklı Si/Ni oranlarında doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlamışlardır. Nikel nitrati nikel kaynağı olarak kullanmışlardır. Malzemeyi 540 °C da 6 saat süresince kalsinasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Ni-MCM-41 katalizörünü metanın kuru reform reaksiyonunda test etmişlerdir. Katalitik performansın nikelin uygun dağılımıyla gerçekleşebileceğini ancak reaksiyon sırasında oluşan karbonun

aktiviteyi olumsuz etkilediğini açıklamışlardır. İki farklı karbon yapısının bulunduğunu ve bunların aktif karbon ve grafit olduğunu belirtmişlerdir [37].

Bu çalışmada, yapılan literatür araştırmalarının ardından, metanın kuru reform reaksiyonunda kullanılmak üzere mezogözenekli MCM-41 malzemesi katalizör desteği olarak sentezlenmiştir. Bu destek malzemesine Ni, Ni-Ru metalleri doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle eklenmiş, yükseltgeyici, ‘promoter’, olarak da Ce metali sentezlenen Ni ve Ni-Ru katalizörlerine emdirme yöntemiyle yüklenmiştir. Böylece, Ni-MCM-41, Ni-Ru-MCM-41, Ce@Ni-MCM-41, Ce@Ru-Ni-MCM-41, katalizörleri farklı Ni/Si oranlarında (0,2 ve 0,1) olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla X-ışını kırınım desenleri (XRD), Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), N₂-Adsorpsiyon izotermi analizleri gerçekleştirilmiştir. Metanın kuru reform reaksiyonunun gerçekleştirilebilmesi amacıyla dolgulu kolon reaktör sistemi kurulmuştur. Dalgulu kolon reaktör sisteminde katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonunda katalitik testleri gerçekleştirilmiştir.

3. DENEYSEL METOD

Çalışmada, metanın kuru reformundan hidrojen eldesi için katalizörler sentezlenmiştir. Katalizör sentezinde kullanılacak destek malzemesi MCM-41 olarak belirlenmiştir. Ni ve Ru elementleri ise kuru reform reaksiyonunda kullanılmak üzere aktif metaller olarak belirlenmiştir. Katalizör aktivitesinin artırılması için ,‘promoter’, yükseltgeyici olarak seryum ile sentez çalışmaları yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda izlenen yöntem aşağıda basamaklar halinde özetlenmektedir.

- * MCM-41 malzemesinin hazırlanması
- * Ni-MCM-41 katalizörünün hazırlanması (Ni/Si mol oranı: 0,1 ve 0,2)
- * Ni ve Ru içeren katalizörlerin hazırlanması (Ni/Si: 0,1 ve 0,2; Kütlece %3 Ru) (Ni-Ru-MCM-41)
- * Seryum içeren Ni-MCM-41 ve Ni-Ru-MCM-41 katalizörlerinin hazırlanması (Ni/Si: 0,1 ve 0,2; Kütlece %3 Ce) (Ce@Ni-MCM-41 ve Ce@Ni-Ru-MCM-41)

Sentezlenen katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD (X-ışını kırınım desenleri), BET yüzey alanı (single point ve multi point) ve gözenek dağılımı, EDS (Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi) işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen sentez çalışmaları, karakterizasyonlar ve katalitik testler ayrıntılarıyla alt başlıklar halinde aşağıda sunulmuştur.

3.1. Sentez Çalışmaları

3.1.1. Saf MCM-41’in hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanması

Saf MCM-41 malzemesi hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. Sentez basamakları genel olarak çözelti hazırlama, termal işlem, yıkama ve kalsinasyon basamaklarını içermektedir.

Kullanılan kimyasallar

Yüzey aktif madde (surfactant): Setiltrimetil amonyum bromür (CTMABr, $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, %99 saflıkta, Merck)

Çözücü: Deiyonize su (euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse21 Osmosis System adlı cihazdan elde edilmiştir)

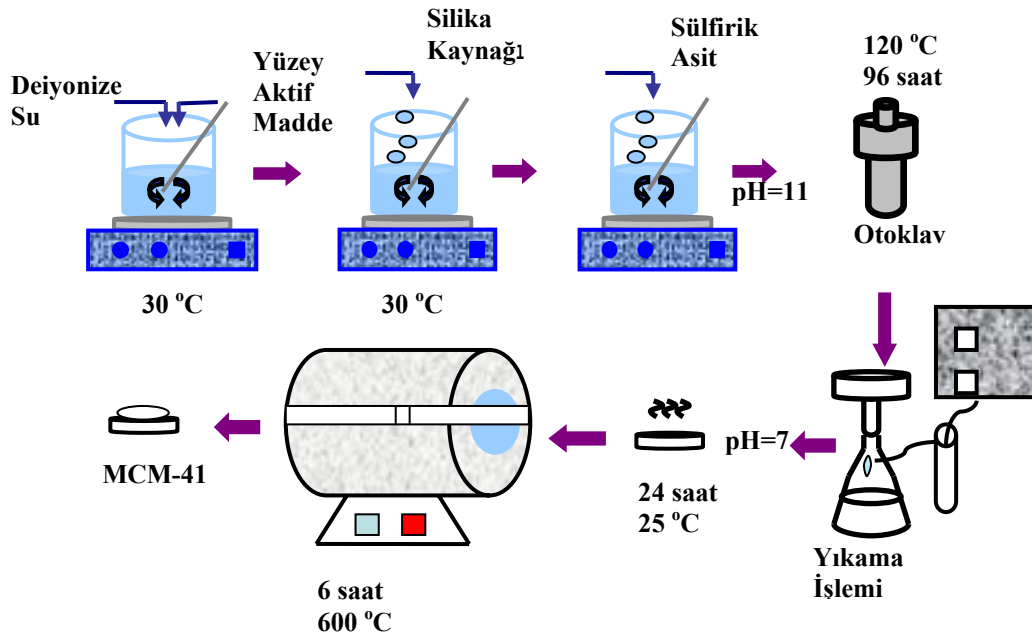
Silika kaynağı: Sodyum silikat, (%27 SiO_2 + %8 Na_2O + %65 H_2O , Merck),

Katalizör: Sülfürik asit (4N, Merck) kullanılmıştır.

Hidrotermal sentez basamakları

- * Yüzey aktif madde ile deiyonize su, 28-30°C arasında tutularak berrak bir çözelti elde edilinceye kadar sürekli karıştırılır.
- * Sıcaklık aynı olacak şekilde bu berrak çözeltiye belirli miktarda alınmış olan silika kaynağı aralıklarla damla damla ilave edilir ve aynı zamanda çözelti karıştırılmaya devam edilir.
- * Elde edilen jelin pH değeri yaklaşık 12 olarak belirlenmektedir. Jelin pH'ını 11-11,1 olarak elde etmek için asit ilavesi yapılmaktadır.
- * pH'ın ayarlanmasından sonra jel otoklava alınır ve 120 °C sıcaklıkta 4 gün süresince otoklav içerisinde bekletilir.
- * Dördüncü günün sonunda ürün otoklavdan çıkarılır ve deiyonize su ile pH'ı 7-7,5 değerinde sabitleninceye kadar yıkanır.
- * Elde edilen katı numune 1 gün süresince oda sıcaklığında kurutulur.
- * Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra, MCM-41'in gözenekleri arasında bulunan organik bileşikler uzaklaştırmak amacıyla numune üzerinden kuru hava geçirilir ve aynı zamanda oda sıcaklığından 1°C/dak'lık sıcaklık artış hızına sahip fırın ile 600°C'ye getirilir. Bu sıcaklıkta 6 saat bekletilen numunenin kalsinasyon işlemi gerçekleştirilir.

Saf MCM-41'in hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil.3.1. Saf MCM-41 in sentezinin şematik gösterimi

3.1.2. Ni-MCM-41 katalizörünün doğrudan hidrotermal yöntem ile sentezi

Doğrudan hidrotermal sentez yönteminde, kullanılacak metal kaynağı uygun bir çözücüyle çözülerek hidrotermal sentez basamakları arasına eklenir. Doğrudan hidrotermal sentez basamakları ve kullanılan kimyasallar aşağıda belirtilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

Yüzey aktif madde (surfactant): Setiltrimetil amonyum bromür (CTMABr, $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, %99 saflıkta, Merck)

Çözücü: Deiyonize su (euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse21 Osmosis System adlı cihazdan elde edilmiştir)

Silika kaynağı: Sodyum silikat, (%27 SiO_2 + %8 Na_2O + %65 H_2O , Merck),

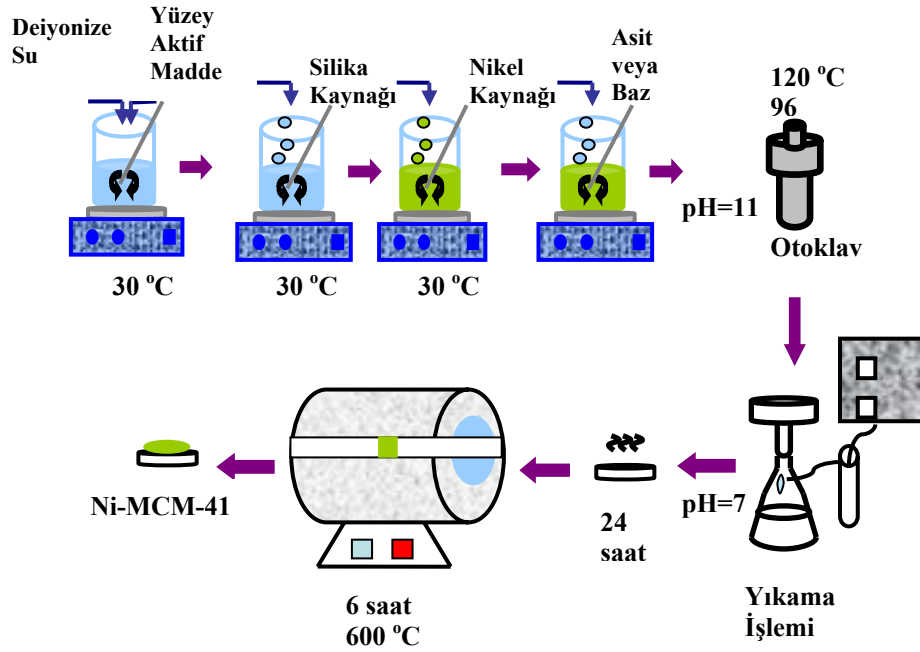
Katalizör: Sulfirik asit (4N, Merck) kullanılmıştır.

Metal Kaynağı: Nikel nitrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck) kullanılmıştır.

Doğrudan hidrotermal sentez basamakları

- * Yüzey aktif madde ile deiyonize su, 28-30°C arasında tutularak berrak bir çözelti elde edilinceye kadar sürekli karıştırılır.
- * Sıcaklık aynı olacak şekilde bu berrak çözeltiye belirli miktarda alınmış olan silika kaynağı aralıklarla damla damla ilave edilir ve aynı zamanda çözelti karıştırılmaya devam edilir.
- * Silika kaynağının eklenmesinden sonra oluşan jelimsi sıvı karıştırılmaya devam edilir. İstenilen Ni/Si oranına göre belirli miktarda alınan nikel kaynağı ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) deiyonize suda çözülür ve çözeltiye belirli aralıklarla damla damla ilave edilir.
- * Elde edilen jelin pH değeri ölçülür. Jelin pH 11 değerinden yüksek ise sülfürik asit (H_2SO_4 , 4N), düşük ise sodyum hidroksit (NaOH , 4N) ilave edilerek, pH değeri 11- 11,1'e ayarlanır.
- * pH'ın ayarlanmasından sonra jel otoklava alınır ve 120 °C sıcaklıkta 4 gün süresince otoklav içerisinde bekletilir.
- * Dördüncü günün sonunda ürün otoklavdan çıkarılır ve deiyonize su ile pH'ı 7-7,5 değerinde sabitleninceye kadar yıkanır.
- * Elde edilen katı numune 1 gün süresince oda sıcaklığında kurutulur.
- * Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra, MCM-41'in gözenekleri arasında bulunan organik bileşikler uzaklaştırmak amacıyla numune üzerinden kuru hava geçirilir ve aynı zamanda oda sıcaklığından 1°C/dak'lık sıcaklık artış hızına sahip fırın ile 600°C'ye getirilir. Bu sıcaklıkta 6 saat bekletilen numunenin kalsinasyon işlemi gerçekleştirilir.

Ni-MCM-41'in doğrudan hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil.3.2. Ni-MCM-41 in sentezinin şematik gösterimi

3.1.3. Ru-Ni-MCM-41 katalizörlerinin doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanması

Kullanılacak Ru metali kütlece %3 olacak şekilde hazırlanır ve uygun bir çözücünde çözülerek hidrotermal sentez basamakları arasına eklenir. Doğrudan hidrotermal sentez basamakları ve kullanılan kimyasallar aşağıda belirtilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

Yüzey aktif madde (surfactant): Setiltrimetil amonyum bromür (CTMABr, $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, %99 saflıkta, Merck)

Çözücü: Deiyonize su (euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse21 Osmosis System adlı cihazdan elde edilmiştir)

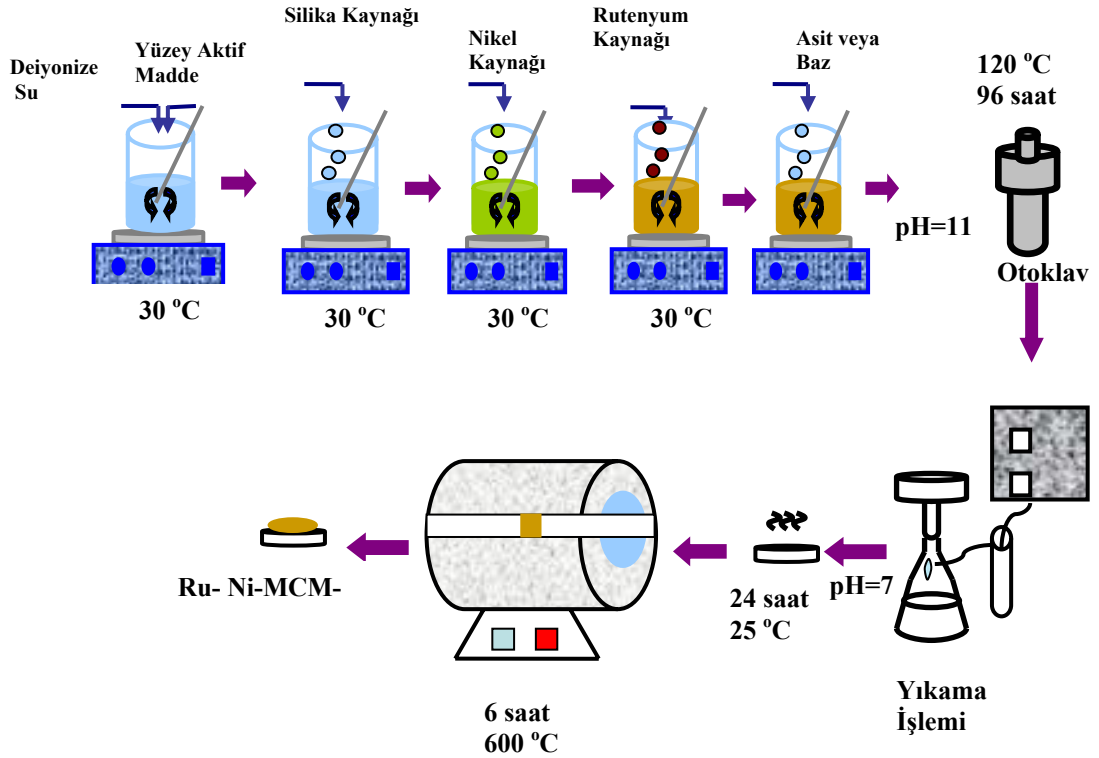
Silika kaynağı: Sodyum silikat, (%27 SiO_2 + %8 Na_2O + %65 H_2O , Merck),

Katalizör: Sülfürik asit (4N, Merck) kullanılmıştır.

Metal Kaynağı: Nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck) ve Rutenyum(III) klorür hidrat ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, %37,5 Ru, Aldrich)

Doğrudan hidrotermal sentez basamakları

Ni-MCM-41 hazırlanmasında uygulanan sentez basamaklarının aynısıdır. Sentez yöntemine ek olarak burada nikel metalinin çözeltiye ilavesinin ardından, uygun çözücü ile çözülmüş Ru metalide bu jelimsi çözeltiye damla damla ilave edilir. Ardından hidrotermal basamağında belirtilen işlemler aynı şekilde tekrarlanır.



Şekil.3.3. Ru-Ni-MCM-41 in sentezinin şematik gösterimi

3.1.4. Ce@Ni-MCM-41 katalizörlerinin emdirme yöntemiyle hazırlanması

Emdirme yöntemiyle Ce@Ni-MCM-41 hazırlanması, hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilen Ni-MCM-41 malzemesi üzerine metal kaynağının bir çözücünde çözülerek

yapıya yerleştirilmesi esasına dayanmaktadır. Sentez çözeltisindeki Ni/Si molar oranı 0,2 ve 0,1 olan katalizörlere kütlece %3 Seryum (Ce) metali yüklenmiştir. Emdirme yönteminde kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda verilmektedir.

Kullanılan kimyasallar

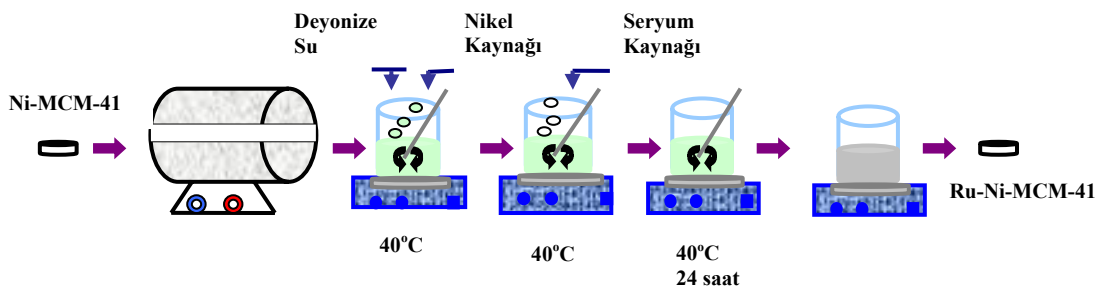
Emdirme yöntemiyle Ce@Ni-MCM-41 katalizörünün hazırlanmasında doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen Ni-MCM-41 malzemesi,

Çözücü: Deiyonize su (euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse21 Osmosis System adlı cihazdan elde edilmiştir)

Metal Kaynağı: Seryum (III) nitrat hekza hidrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck)

Emdirme yöntemi sentez basamakları

- * Doğrudan sentez yöntemiyle üretilen Ni-MCM-41 katalizörü üzerinden 550°C 'de 3 saat süreyle 20 ml/dak H_2 gazı geçirilerek indirgenir.
- * İndirgenmiş Ni-MCM-41 malzemesinden bir miktar alınarak üzerine 25 ml deiyonize su eklenir ve 30-60 dakika sürekli karıştırılır.
- * Seryum kaynağı deiyonize suda çözülür ve deiyonize su-Ni-MCM-41 karışımına 40°C 'de damla damla eklenerek karıştırılmaya devam edilir.
- * Suyun uzaklaşması için elde edilen karışım 24 saat 40°C 'de sürekli karıştırılır.
- * Su uzaklaştırıldıktan sonra numune beherden kazınarak alınır ve oda sıcaklığında 24 saat bekletilir.



Şekil 3.4. Ce@Ni-MCM-41 sentezinin şematik gösterimi

3.1.5. Ce@Ru-Ni-MCM-41 katalizörlerinin emdirme yöntemiyle hazırlanması

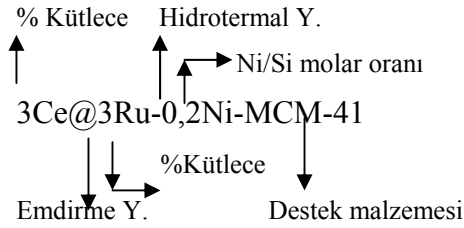
Sentez çözeltisindeki, kütlece %3 rutenyum içeren, Ni/Si molar oranı 0,2 ve 0,1 olan Ru-Ni-MCM-41 katalizörlerine kütlece %3 Seryum (Ce) metali yüklenmiştir. Katalizörün hazırlanmasında kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları Ce@Ni-MCM-41 malzemesinin sentezi ile aynı özelliktedirler.

Çalışma kapsamında, hidrotermal, doğrudan hidrotermal ve emdirme yöntemleriyle hazırlanan malzemelerin sentez yöntemleri, adları ve sentez çözeltisindeki metal oranları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Katalizör adlandırması ile ilgili bilgi aşağıda verilmektedir.

Çizelge 3.1. Hazırlanan saf MCM-41, Ni-MCM-41, Ru-Ni-MCM-41, Ce@Ni-MCM-41 ve Ce@Ru-Ni-MCM-41 malzemelerinin sentez yöntemleri, malzeme adları ve sentez çözeltisindeki metal oranları

Malzeme Adı	Sentez Yöntemi	Çözeltideki Ni/Si Molar oranı	Ru Oranı (%Kütlece)	Ce Oranı (%Kütlece)
MCM-41	Hidrotermal Sentez	-	-	-
0,2Ni-MCM-41	Doğrudan Hidrotermal Sentez	0,2	-	-
T-0,2Ni-MCM-41		0,2	-	-
T1-0,2Ni-MCM-41		0,2	-	-
0,1Ni-MCM-41		0,1	-	-
T-0,1Ni-MCM-41		0,1	-	-
Ru-0,2Ni-MCM-41		0,2	3	-
Ru-0,1Ni-MCM-41		0,1	3	-
T- Ru-0,1Ni-MCM-41		0,1	3	-
Ce@T-0,2Ni-MCM-41	Emdirme Yöntemi	0,2	-	3
Ce@0,1Ni-MCM-41		0,1	-	3
Ce@Ru-0,2Ni-MCM-41		0,2	3	3
Ce@Ru-0,1Ni-MCM-41		0,1	3	3

Adlandırmanın gösterimi



Katalizör adlandırılması içindeki ‘‘T’’ ifadesi aynı Őartlarda tekrarlamayı ifade etmektedir.

3.2. Karakterizasyon  alışmaları

Metanın kuru reformunda kullanılmak üzere sentezlenen saf MCM-41, Ni, Ni-Ru, Ni-Ce, Ni-Ru-Ce içerikli katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarında kullanılan teknikler alt b şlıklar halinde özetlenmektedir.

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

Katıların yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biri Brunauer, Emet ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Kısaca BET standart yöntemi olarak bilinen bu yöntemin fiziksel temeli, katı yüzey üzerinde gaz adsorpsiyonudur. Bu yöntem ile malzemelerin yüzey alanı, gözenek boyut ve dağılımı elde edilebilmektedir.

Tek nokta (Single point) BET

Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde bulunan Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazıyla malzemelerin tek nokta BET yüzey alanı belirlenmiştir (Resim 3.1).



Resim 3.1. Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazının önden görünümü

Cihaz %30 N₂ ve %70 He gaz karışımıyla çalışmaktadır. Cihazla çalışmaya başlamadan önce cihazın kalibrasyon işlemi yapılmaktadır. Bu sebeple cihaza 1 ml hava enjekte edilir ve cihazın $2,84 \pm 3$ değerini okuması beklenir. Bu değer elde edilene kadar işlem tekrarlanır. Burada elde edilmiş olan 2,84 değeri enjekte edilen havanın yüzey alanını vermektedir. Bu işlemin ardından yüzey alanının belirlenmesi istenen malzeme tartılır ve bu değer not edilir. Daha sonra, aynı malzeme cihazda kullanılacak olan boş numune kabına yerleştirilir ve kap cihazın uygun bölmesine yerleştirilerek cihaz çalıştırılır. Yerleştirilen numune kabı cihaz tarafından sıvı azot kabına daldırılmaktadır. Numune sıvı azot kabı içerisindeyken N₂-He gaz karışımı sisteme gönderilir ve karışımındaki N₂ yüzey alanı ölçülecek olan malzemenin yüzeyini kaplar. Bu işlem adsorpsiyon işlemidir. İşlemin ardından sıvı azot ile dolu kap aşağı doğru iner. Ardından cihaz numune kabına sıcak hava üfler ve böylece malzeme üzerine adsorplanmış olan azot desorpsiyona uğramış olur. Desorplanmış azotun yüzey alanı cihazın göstergesinden okunur ve elde edilen değer not edilir. Yüzey alanı ölçülecek malzemenin başlangıçta belirlenmiş olan tartım değeri, cihazdan okunan değere bölünerek gram başına düşen yüzey alanı o malzeme için elde edilir. Birimi ise m²/g olarak belirlenmiş olur. Elde edilen tek nokta BET yüzey alanı verileri deneysel bulgular ve değerlendirilmesi bölümünde verilmiştir.

Çoklu nokta (Multi point) BET

Hazırlanan malzemenin çoklu nokta BET analizinde Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan QuantoChrome-Autosorb-1C cihazı kullanılmıştır. Kullanılacak cihazda He ve N₂ gazları kullanılmaktadır. Ayrıca cihaza bağlı olarak bilgisayar da bulunmaktadır. İlk olarak cihaz ve bilgisayar açılır. Ardından helyum ve azot tüplerinin dış basınç göstergesi 10 psig olmak kaydıyla ayarlanır. Analizi gerçekleştirilecek olan numune ilk olarak degassing veya "gaz giderme" işlemine tabi tutulur. Buradaki amaç numunenin gözeneklerinin boşaltılması işlemidir. Degassing işlemi için numune ısıtıcı kılıfın içine yerleştirilir ve cihazda varolan iki istasyondan birine bu kılıf yerleştirilir. Bu işlemin ardından bilgisayarla cihaz arasındaki bağlantıyı kurmak amacıyla, ilgili yazılım açılır ve "autosorb outgasser" penceresi açılır. Degassing işleminin gerçekleştirildiği istasyon seçildikten sonra "load" düğmesine basılır. Cihaz üzerindeki "outgas" vanasının ışığı yanınca sıcaklık ayarı cihaz üzerinden 150 °C'ye ayarlanır ve ısıtıcı düğmesi açılır. Bu işlem tamamlandıktan sonra numunenin analizinin gerçekleşmesi için iki adet sıvı azot kabı doldurulur ve cihazın uygun bölmesine yerleştirilir. Bilgisayardan ilgili yazılımın programından "fizisorpsiyon analiz parametreleri" penceresi açılır. Bu bölümde numune hakkındaki bilgiler ve analiz için istenilen girdiler yazıldıktan sonra "start" düğmesine basılarak analiz başlatılır. Elde edilen çoklu nokta yüzey alanı verileri deneysel bulgular ve değerlendirilmesi bölümünde verilmiştir.

3.2.2. X-ışını kırınım desenleri (XRD)

Sentezlenen malzemelerin kristal yapısı ve kristal boyutunu tayin etmek amacıyla bu yöntem kullanılabilmektedir. Pik aralığı mezogözenekli malzemeler için 2°-10° arasında değişmektedir. Bu değerlerin üzerinde herhangi bir pikle karşılaşmamaktadır.

Düzlemler arasındaki mesafeyi Bragg yasası ile belirlenmektedir (Eş. 3.1) [39].

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

İki gözenek arasında uzaklığın eldesi; (Eş. 3.2)

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

Duvar kalınlığı; (Eş. 3.3)

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

Burada;

λ : Dalga boyu (1,5406 Å)

d: Malzemenin X-ışını kırınım desenlerindeki karakteristik piklerindeki düzlemler arası boşluk

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 boşluğu

Sherrer yasası malzemenin kristal boyutunu belirlemek için kullanılmaktadır (Eş. 3.4) [38].

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

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)

Elde edilen katalizörlerin XRD analizleri sonuçları Bragg ve Sherrer yasaları yardımıyla açıklanmıştır. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü 'nde var olan Cu K_{α} radyasyonu (dalga boyu 1,5406 Å) ile Rigaku marka D/MAX 2200 modeli analiz cihazı ile X-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir.

Saf MCM-41 malzemesi için 1-10, Ni-MCM-41 katalizörleri için 1-90 derece 0,02 adım aralığında kırınım açıları kullanılmıştır. Elde edilen XRD verileri sonuçlar bölümünde verilmiştir.

3.2.3. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS)

Hazırlanan malzemenin içerisinde bulunan metalin konsantrasyonunu belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Jeol Marka JSM-6400 cihazı ile EDS analizi gerçekleştirilmiştir. EDS analizi verileri deneysel bulgular ve değerlendirilmesi bölümünde verilmiştir.

Çizelge 3.2 Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon işlemlerinin şematik gösterimi

Numune Adı	Sentez Yöntemi	Sentez Çözel. Ni/Si Molar Oranı	Sentez Çözel. Kütlece % Ru	Sentez Çözel. Kütlece % Ce	İndirgeme Sonrası					
					XRD	BET	EDS	XRD	BET	EDS
MCM-41	Hidrotermal	-	-	-	√	√	-	-	-	-
0,2-Ni-MCM-41	Hidrotermal	0,2	-	-	√	√ ¹	√	-	-	-
T- 0,2-Ni-MCM-41	Hidrotermal	0,2	-	-	-	-	-	√	√ ¹	√
T1- 0,2-Ni-MCM-41	Hidrotermal	0,2	-	-	-	-	-	√	√	√
0,1-Ni-MCM-41	Hidrotermal	0,1	-	-	√	√	√	√	√ ¹	-
T-0,1-Ni-MCM-41	Hidrotermal	0,1	-	-	-	-	-	√	√	√
3Ru-0,2Ni-MCM-41	Hidrotermal	0,2	3	-	-	-	-	√	√ ¹	√
3Ru-0,1Ni-MCM-41	Hidrotermal	0,1	3	-	-	-	-	√	√ ¹	√
T-3Ru-0,1Ni-MCM-41	Hidrotermal	0,1	3	-	-	-	-	√	√	√
3Ce@T-0,2-Ni-MCM-41	Emdirme	0,2	-	3	-	-	-	√	√ ¹	√
3Ce@0,1-Ni-MCM-41	Emdirme	0,1	-	3	-	-	-	√	√ ¹	√
3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41	Emdirme	0,2	3	3	-	-	-	√	√ ¹	√
3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41	Emdirme	0,1	3	3	-	-	-	√	√ ¹	√

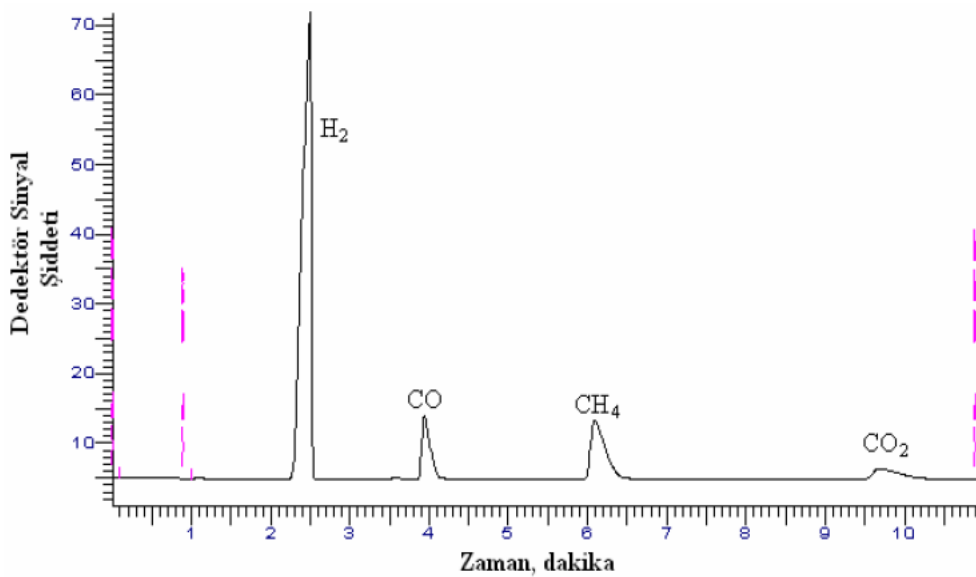
¹ QuantoChrome-Autosorb-1C cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

3.3. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu Deneyleri

Reaksiyon çalışmaları dolgulu kolon reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör, 6 mm iç çapında cam malzemeden oluşmaktadır. Sistem, besleme gaz karışımının sağlandığı bölüm, reaksiyonun sabit sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlayan sıcaklık kontrollü tüp fırın ve çıkan ürünlerin analizinin yapıldığı gaz kromatograf cihazını içeren üç bölümü içermektedir. Bu cihaz (Perkin Elmer marka autosystem XL Gaz Kromatografi) bir termal iletkenlik dedektörü ve ‘Carbosphere’ kolonunu içermektedir.

Analizlerde gaz kromatograf sıcaklığı 130 °C ve dedektör sıcaklığı 200 °C olarak belirlenmiştir. Kuru reform reaksiyonu 600 °C sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Gaz karışım oranları $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}$ 1/1/1 olarak ve toplam akışı hızı 60 ml/dak olacak şekilde ayarlanmıştır. Gaz kromatografinin kalibrasyonu için yapılan çalışmalar ve her bir gaz için belirlenen kalibrasyon sonuçları EK-1’te verilmiştir.

Gaz kromatografinin kalibrasyonundan sonra elde edilen örnek bir kromatogram Şekil 3.5’te verilmiştir.

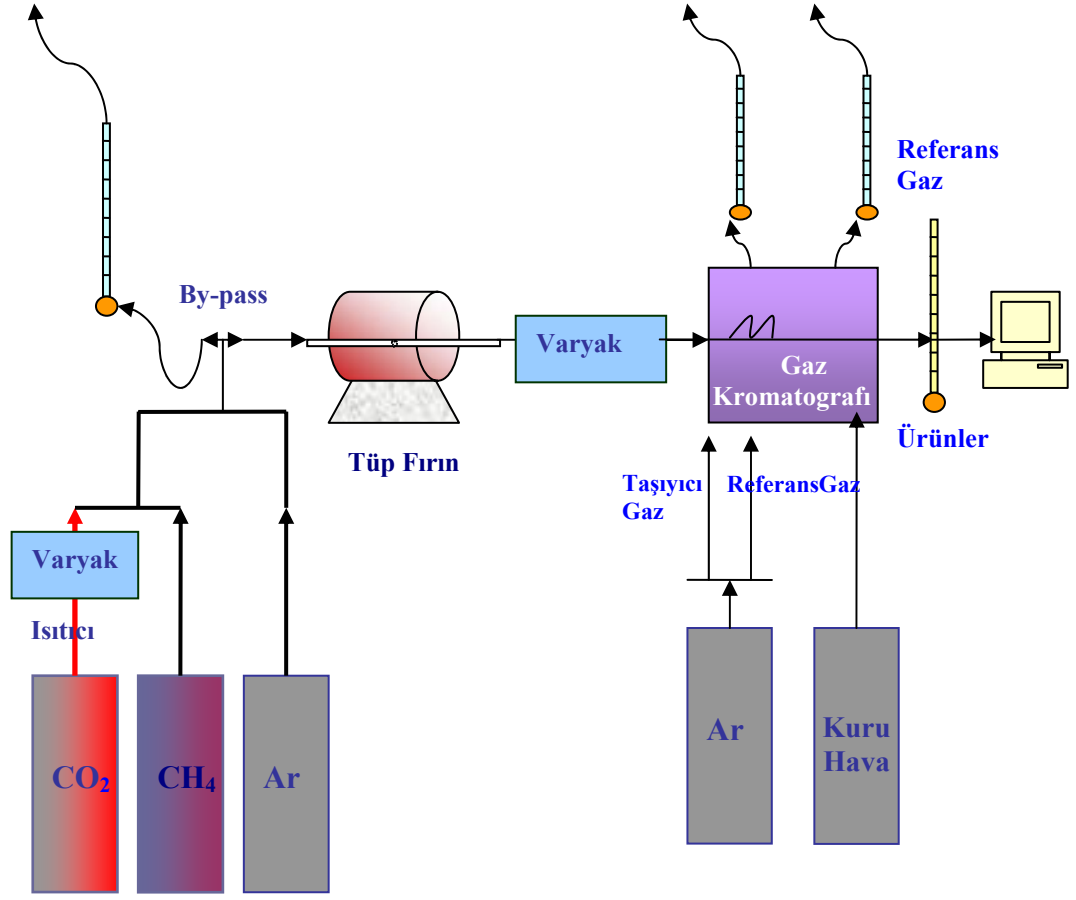


Şekil 3.5. CH_4 , CO_2 , H_2 ve CO gaz karışımı için örnek bir gaz kromatogramı [40]

Metanın kuru reform reaksiyonu deneyinin gerçekleştirilmesi aşağıdaki işlemlere dayanmaktadır:

1. Metanın kuru reform reaksiyonundan test edilecek katalizörler öncelikle 20 ml/dak H_2 gazı akışında $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat süresince indirgeme işlemine tabi tutulur.
2. Katalitik testler tablet haline getirilmiş katalizörlerle gerçekleştirilmiştir. Tablet haline getirme işlemi 0,25 gram alınan katalizörün 30 sn süresince 100 bar basınçta bekletilme işlemiyle gerçekleşir. Ayrıca, tablet haline getirilen katalizör kırılarak, 1 ve 2 mm'lik eleklerde elenerek boyutu aynı olan partüküller elde edilmektedir.
3. Eleme işleminin ardından elde edilen katalizörden 0,1 gram alınarak cam reaktöre yerleştirilir. Ayrıca, cam reaktöre yerleştirme işleminde katalizörün iki tarafına da cam pamuğu destek amaçlı konulmaktadır.
4. Hazırlanan reaktör, reaksiyon sıcaklığının eldesi için tüp fırına yerleştirilir.
5. Gaz kromatografi cihazında kullanılacak olan referans ve taşıyıcı gazları yani argon (Ar) gazı açılır.
6. Ar gazının akış hızı 30 ml/dak olarak ayarlanır. Ardından gaz kromatografi cihazı açılır ve fırın sıcaklığı $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığına, termal iletkenlik dedektörü de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'a ayarlanır.
7. Kuru reform reaksiyonunda oluşan yan reaksiyonlarda su da açığa çıkmaktadır. Bu suyun ortamda bulunmaması için gaz kromatografi ile reaktör arasında bulunan varyak açılır ve ısıtıcı şeridin sıcaklığı 120°C 'ye getirilir.
8. Kuru reform reaksiyonun gerçekleşmeyeceği sıcaklık olan $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tüp fırın sıcaklığı ve $CH_4:CO_2:Ar$ oranı 1/1/1 olan besleme akış hızları ayarlanır. Gaz kromatografi cihazının çıkışında toplam besleme miktarı 60 mL/dak olarak ayarlanır.
9. Besleme akış hızları ayarlandıktan sonra reaktantlar "by-pass" hattına verilir. Reaksiyon sıcaklığı olan $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tüp fırın sıcaklığı ayarlanır.
10. Tüp fırın sıcaklığı $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ a geldiğinde "by-pass" hattındaki besleme gaz karışımı dolgu kolona gönderilir ve zamana karşı kromatogramlar gaz kromatografından alınır.

Metanın kuru reform reaksiyonunda kullanılmak üzere kurulan deneysel sistemin şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Metanın kuru reform reaksiyonu deney sisteminin şematik gösterimi

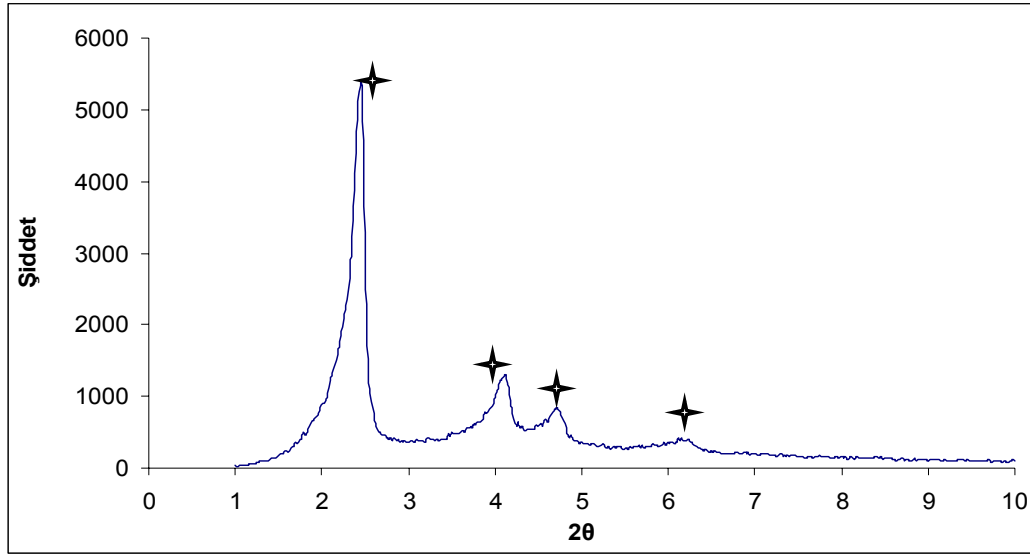
4. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Çalışma kapsamında metanın kuru reformu için MCM-41 destekli Ni, Ru ve Ce içeren katalizörler hazırlanmıştır. Ni-MCM-41, Ru-Ni-MCM-41 katalizörleri hidrotermal yöntem ile elde edilmiştir. Ce@Ni-MCM-41, Ce@Ru-Ni-MCM-41, katalizörleri ise emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Çalışmanın bu bölümü, metanın kuru reform reaksiyonu için hazırlanan katalizörlerin sentez, karakterizasyon sonuçlarını ve reaksiyon da test edilen katalizörlerin katalitik aktivite sonuçlarını içermektedir. Aşağıda deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar alt başlıklar halinde açıklanmaktadır.

4.1. Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. Saf MCM-41

Hidrotermal sentez yöntemiyle saf MCM-41 destek malzemesi hazırlanmıştır. Hazırlanan malzemenin fiziksel özelliklerinin ve yapısının belirlenmesi amacıyla XRD (X-ışını kırınım), BET yüzey alanı karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. MCM-41 destek malzemesinin yapı tayini için yapılan Xışını kırınım analizi sonucunda elde edilen X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.1’de sunulmuştur. XRD analizleri MCM-41 için 2θ ’ da 1-10 kırınım açısı aralığında gerçekleştirilmiştir. Bragg yasası ile yorumlanan analiz verileri sonucunda MCM-41 malzemesi için d değeri elde edilmektedir. Bu değerler Çizelge 4.1’de verilmiştir. Karakteristik saf MCM-41 piklerinin yorumlanmasında Kresge ve ark. nın 1992 yılında yayınlanan makalelerinden yararlanılmıştır [4]. XRD analizlerinde görüldüğü gibi MCM-41 yapısına ait karakteristik dört pik (2θ : 2,44, 4,12, 4,74, 6,2) bulunmaktadır.



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

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

Numune Adı	XRD Analizi Sonuçları			Literatürde Verilen değer		
Saf MCM-41	MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Kresge et al, 1992)		
	2-θ	d(Å)	I/I ₀	2-θ	d(Å)	I/I ₀
	2,44	36,18	100	2,22	39,8	100
	4,12	21,43	11	3,86	22,9	8
	4,74	18,63	7	4,46	19,8	7
	6,2	14,24	2	5,93	14,9	5

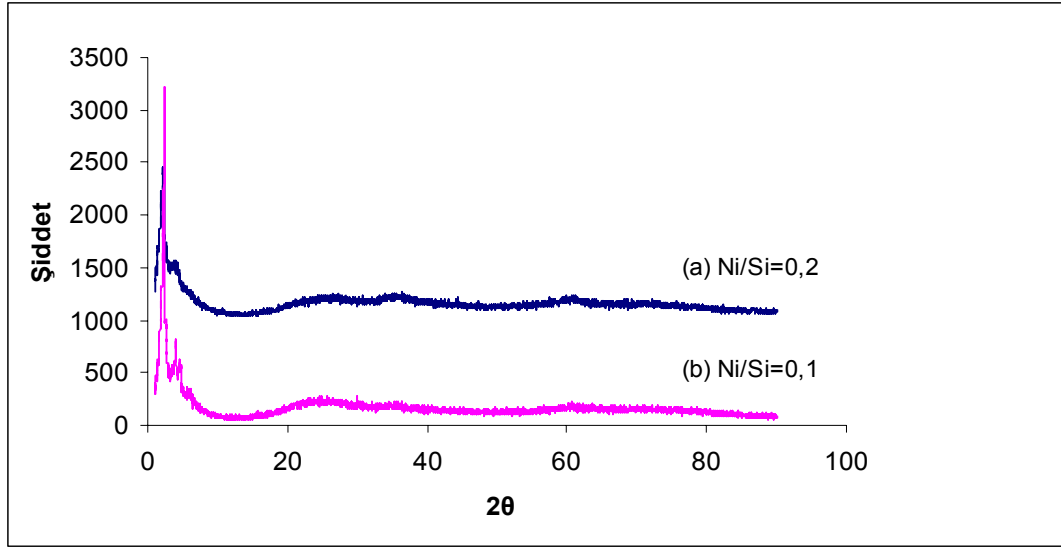
Saf MCM-41 malzemesinin yüzey alanı BET ile belirlenmiş ve analiz sonucunda 1186 m²/g olarak bulunmuştur.

4.1.2. Nikel içerikli MCM-41 katalizörleri

Ni-MCM-41 katalizörleri metanın kuru reform reaksiyonunda aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla sentezlenmiştir. Sentez çözeltisindeki Ni/Si molar oranı 0,1 ve 0,2 olan katalizörler hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmışlardır. Hazırlanan katalizörlerin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için XRD, BET yüzey alanı, gözenek çapı, EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışması kalsinasyon ve indirgeme işleminden sonra olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Kalsinasyon işleminden sonra Ni-MCM-41 katalizörü

Ni/Si molar oranı 0,2 ve 0,1 olan Ni-MCM-41 katalizörünün X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. (a) 0,2Ni-MCM-41 ve (b) 0,1Ni-MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri

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 yayınladıkları makaledeki MCM-41'in karakteristik pikleri göz önüne alınmıştır [4]. Yapılan XRD analizlerinde elde edilen sonuçlar literatür verileriyle karşılaştırıldığında (Çizelge 4.2) kalsinasyon işlemi sonrasında MCM-41 yapısındaki nikelin "NiO" formunda olduğu belirlenmiştir. Ni-MCM-41 (Ni/Si=0,2 ve 0,1) numunelerinin XRD desenindeki NiO'e ait 2θ değerlerin de çok düşük şiddette pikler gözlenmiştir. Bu durum nikelin MCM-41'in yapısına iyi dağıldığının bir göstergesi olarak açıklanabilir.

Çizelge 4.2. Ni-MCM-41(Ni/Si=0,2 ve 0,1) malzemelerinin XRD ve d-değerleri sonuçları

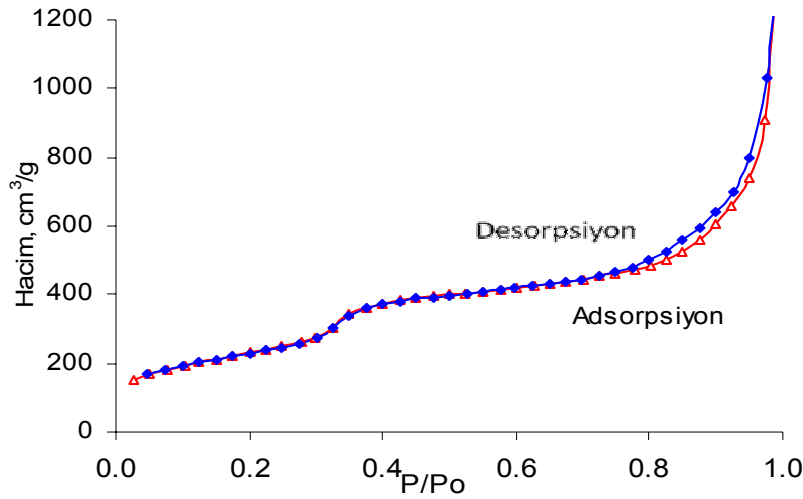
Numune Adı	Ni/Si Molar Oranı	XRD Analizi Sonuçları			Literatürde Verilen Değer		
0.2Ni-MCM-41	0,2	MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Kresge et al, 1992)		
		2- θ	d(Å)	I/I ₀	2- θ	d(Å)	I/I ₀
		2,26	39,06	100	2,22	39,8	100
		3,84	22,99	10	3,86	22,9	8
		4,64	19,02	7,5	4,46	19,8	7
		5,68	15,54	3,8	5,93	14,9	5
		NiO Pikleri			NiO(File No=22-1189)		
		-	-	-	37,28	2,41	60
		-	-	-	42,25	2,09	100
		-	-	-	62,73	1,48	40
		-	-	-	75,56	1,26	20
		-	-	-	79,44	1,21	10
0.1Ni-MCM-41	0,1	MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Kresge et al, 1992)		
		2- θ	d(Å)	I/I ₀	2- θ	d(Å)	I/I ₀
		2,38	37,09	100	2,22	39,8	100
		4,08	21,64	13	3,86	22,9	8
		4,70	18,79	6	4,46	19,8	7
		6,18	14,29	3	5,93	14,9	5
		NiO Pikleri			NiO(File No=22-1189)		
		-	-	-	37,28	2,41	60
		-	-	-	42,25	2,09	100
		-	-	-	62,73	1,48	40
		-	-	-	75,56	1,26	20
		-	-	-	79,44	1,21	10

Kalsinasyon işleminden sonra Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizleri yapılarak MCM-41 yapısına yüklenen nikelin atomik ve kütle konsantrasyonları incelenmiştir. Ni-MCM-41 malzemelerinin EDS sonucu Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 malzemelerinin EDS analizi sonuçları

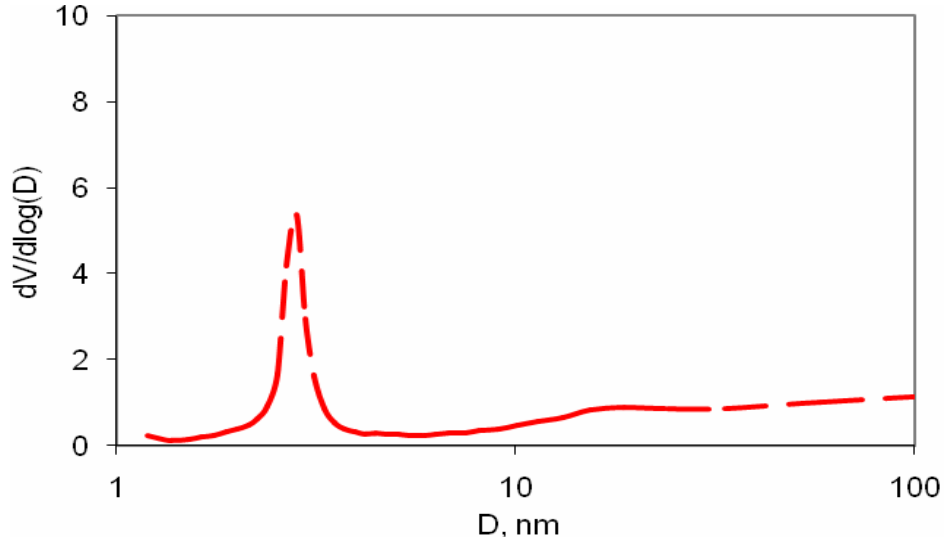
Malzeme Adı	Sentez Çözeltisindeki Ni/Si Molar Oranı	EDS ile belirlenen Ni/Si Molar Oranı
Ni-MCM-41	0,20	0,29
Ni-MCM-41	0,10	0,14

Her iki katalizörde de EDS analizi sonucunda belirlenen Ni/Si molar oranının sentez çözeltisindeki orandan daha yüksek çıktığı görülmektedir. Bunun sebebi hidrotermal sentez basamaklarından biri olan yıkama işlemindeki silisyum kaybı ile açıklanabilir. 600°C’de kalsine edilmiş 0,2Ni-MCM-41 örneğinin adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği Şekil 4.3’de verilmektedir. Malzemenin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine, BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırmasına göre tip IV izoterm ile uyumlu olduğu ve mezo gözenekler içeren malzeme olduğu belirlenmiştir [37].



Şekil 4.3. 0,2Ni-MCM-41 (Ni/Si= 0,2) katalizörünün azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Ni/Si molar oranı 0,2 olan numunenin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı Şekil 4.4’de verilmiştir. Ortalama gözenek çapından elde edilen 2,813 nm değeri 0,2Ni-MCM-41 katalizörünün mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Ancak Şekil 4.4’de verilen gözenek çapı dağılımı grafiğinde makro yapıların da oluştuğu gözlenmektedir.



Şekil 4.4. 0,2Ni-MCM-41 (Ni/Si=0,2) katalizörünün BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı

0,1Ni-MCM-41, 0,2Ni-MCM-41 malzemelerinin BET yüzey alanı ve 0,2Ni-MCM-41 malzemesinin BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon gözenek çapı Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Kalsine edilmiş 0,2Ni-MCM-41(Ni/Si=0,2), 0,1Ni-MCM-41(Ni/Si=0,1) malzemesinin BET yüzey alanı ve 0,2Ni-MCM-41 BJH ortalama gözenek çapı

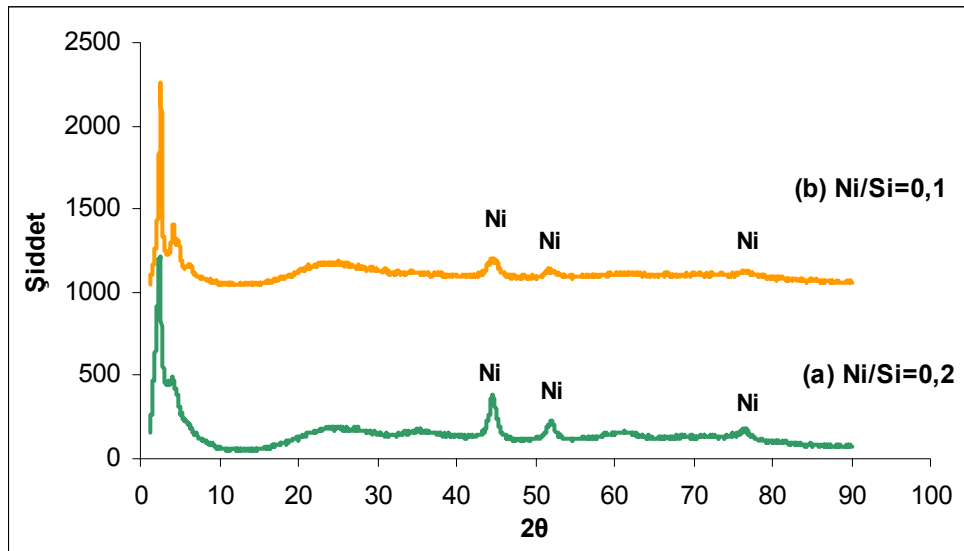
Malzeme Adı	BET Yüzey Alanı Tek Nokta, m ² /g	BET Adsorpsiyon Çoklu Nokta Yüzey Alanı, m ² /g	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm
0,2Ni-MCM-41	836 ¹	925 ¹	2,81 ¹
0,1Ni-MCM-41	1029 ²	-	-

¹QuantoChrome-Autosorb-1C cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

² QuantoChrome Monosorb model sorptometre cihazıyla belirlenen analiz sonucu

İndirgeme işleminden sonra Ni-MCM-41 katalizörleri

Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilecek olan katalizörler, kalsinasyon işleminden sonra indirgeme işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu çalışmada önceden kalsinasyon aşamasından geçen Ni-MCM-41 katalizörleri hidrojen ortamında indirgenmişlerdir. İndirgeme işlemi 550°C sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. T-0,2Ni-MCM-41 ve 0,1Ni-MCM-41 malzemelerinin indirgeme işleminin ardından elde edilen X-ışını kırınım deseni Şekil 4.5’de verilmiştir.* T-0,1Ni-MCM-41 ve T1-0,2Ni-MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım deseni ise EK-3 kısmında sunulmuştur.



Şekil 4.5. İndirgenmiş (a) T-0,2Ni-MCM-41-İ ve (b) 0,1Ni-MCM-41-İ malzemelerinin X-ışını kırınım deseni

Ni-MCM-41 örneğinin nikel yapısının belirlenmesi için gerçekleştirilen XRD analizinde 2θ 'da 10-90 kırınım açıları kullanılmıştır. Elde edilen kırınım açıları literatür değerleriyle karşılaştırılmıştır [40]. T-0,2Ni-MCM-41-İ ve 0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün XRD analiz sonuçları Çizelge 4.5’de verilmiştir. Elde edilen değerler literatür verileriyle karşılaştırıldığında indirgeme işlemi ile MCM-41 yapısındaki nikelin elementel Ni formuna dönüştüğü görülmüştür.

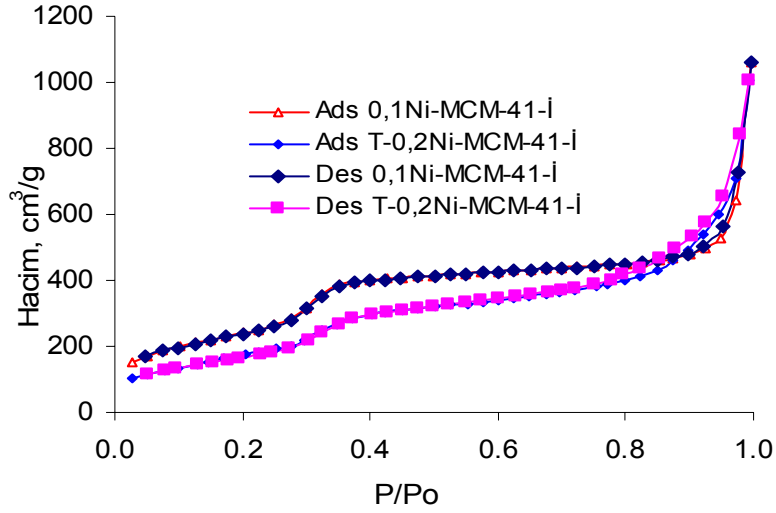
* İndirgeme işleminin ifade edileilmesi amacıyla numune adlarının sonuna ‘İ’ verilmiştir.

Ayrıca, indirgeme işleminden sonra MCM-41 yapısının genel olarak korunduğu Şekil 4.5’de gözlenmektedir.

Çizelge 4.5. İndirgenmiş T-0,2Ni-MCM-4-İ (Ni/Si=0,2) ve 0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) malzemesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

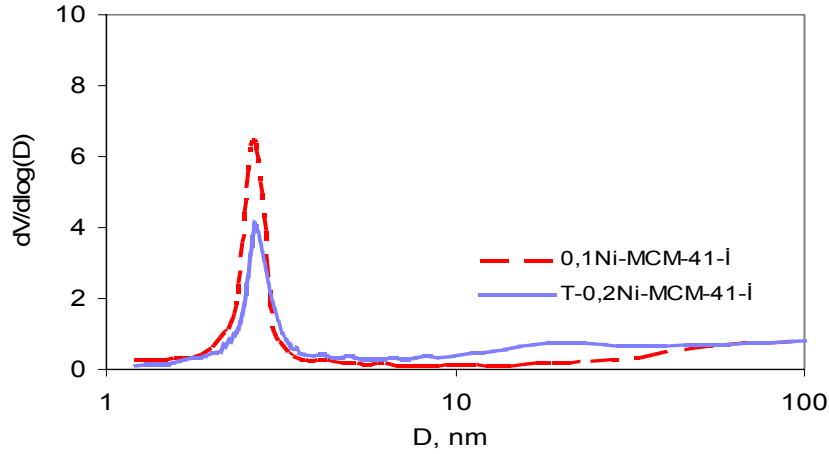
Malzeme Adı	Ni/Si Molar Oranı	XRD Analizi Sonuçları			Literatürde Verilen Değer		
T-0,2Ni-MCM-41-İ	0,2	MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Kresge et al, 1992)		
		2- θ	d(Å)	I/Io	2- θ	d(Å)	I/Io
		2,38	37,09	100	2,22	39,8	100
		3,44	25,66	11	3,86	22,9	8
		4,44	19,89	7	4,46	19,8	7
		5,98	14,77	2	5,93	14,9	5
		Ni Pikleri			Ni(File No=4-850)		
		44,58	2	100	44,6	2,03	100
		52,1	1,8	41	51,91	1,76	40
		76,62	1,2	24	76,08	1,25	20
0,1Ni-MCM-41-İ	0,1	MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Kresge et al, 1992)		
		2- θ	d(Å)	I/Io	2- θ	d(Å)	I/Io
		2,50	35,31	100	2,22	39,8	100
		4,16	21,22	20	3,86	22,9	8
		4,478	18,47	13	4,46	19,8	7
		6,28	14,06	4	5,93	14,9	5
		Ni Pikleri			Ni(File No=4-850)		
		44,4	2	100	44,6	2,03	100
		51,82	1,8	50	51,91	1,76	40
		76,22	1,2	24	76,08	1,25	20

Katalizörlerin N₂ Ads./Des. izotermelerinin BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırmasına göre tip IV izotermi ile uyumlu olduğu mezo gözenekler içeren malzeme özelliğinde olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. T-0,2 Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) ve 0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri

Ni-MCM-41-İ (0,2 ve 0,1) BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon gözenek çapları Şekil 4.7’de ise malzemelerin gözenek çap dağılımları görülmektedir.



Şekil 4.7. T-0,2Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) ve 0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı

İndirgenmiş katalizörlerin EDS analizi sonucu ve yüzey alanı değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir. Numuneler için elde edilen EDS analizinin grafikleri EK-2’de verilmiştir.

Çizelge 4.6. İndirgenmiş malzemelerin EDS analizi, yüzey alanı ve BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapı değerleri

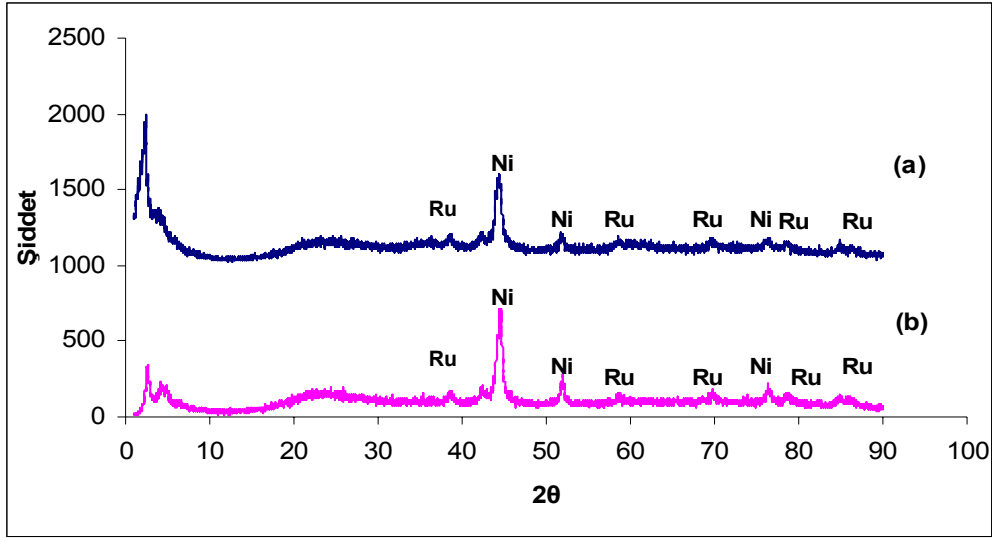
Malzeme Adı	Sentez Çözeltisindeki Ni/Si Molar Oranı	EDS ile belirlenen Ni/Si Molar Oranı	Yüzey Alanı, m ² /g	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm
T-0,2Ni-MCM-41-İ	0,2	0,24	792,0 ²	2,65
T1-0,2Ni-MCM-41-İ	0,2	0,23	717,5 ²	-
0,1Ni-MCM-41-İ	0,1	-	950,0 ¹	2,66
T-0,1Ni-MCM-41-İ	0,1	0,19	845,0 ²	-

¹ QuantoChrome-Autosorb-1C cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

² QuantoChrome Monosorb model sorptometre cihazıyla belirlenen analiz sonucu

4.1.3. Rutenyum içeren Ni-MCM-41 katalizörleri

Kuru reform reaksiyonunda test edilmek üzere, doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle farklı Ni/Si mol oranına sahip (Ni/Si=0,2 ve 0,1) kütlece %3 rutenyum (Ru) içerikli katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler 550 °C sıcaklıkta indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Katalizörlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi ve yapı tayinin gerçekleştirilmesi amacıyla karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu karakterizasyonlar; BET yüzey alanları, N₂ Ads./Des. XRD ve EDS analizleri içermektedir. Ni-Ru-MCM-41-İ katalizörlerinin indirgeme işleminin ardından elde edilen X-ışını kırınım deseni Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8. (a) 3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) ve (b) 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) malzemelerinin X- ışını kırınım desenleri

Ru-Ni-MCM-41-İ örneklerinin yapısının belirlenmesi için gerçekleştirilen XRD analizinde 2θ 'da 1-10 ve 10-90 kırınım açıları kullanılmıştır. Elde edilen kırınım açıları literatür değerleriyle karşılaştırılmıştır [40]. Ru-Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin XRD analiz sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir. T-3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ malzemelerinin XRD analiz sonuçları EK-4 de verilmiştir. XRD analiz sonuçları incelendiğinde, Ru-Ni-MCM-41 malzemelerindeki Ni piklerinde literatür veriyile örtüşmektedir. Her iki malzeme içinde Ni piklerinin varlığı gözlenmiştir. Ayrıca ışınım kırınım desenlerinde literatürde verilen Ru metaline ait 2θ değerlerinde çok küçük piklerde bulunmaktadır.

Çizelge 4.7. Ru-Ni-MCM-41 malzemelerinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

Malzeme Adı	Ni/Si Molar Oranı	XRD Analizi Sonuçları			Literatürde Verilen Değer		
3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ	0,2	MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Kresge et al, 1992)		
		2- θ	d(Å)	I/I ₀	2- θ	d(Å)	I/I ₀
		2,36	37,41	100	2,22	39,8	100
		4,02	21,96	9	3,86	22,9	8
		4,58	19,28	5	4,46	19,8	7
		Ni Pikleri(2 θ =2-90 °)			Ni (File No=4-850)		
		44,44	2	100	44,60	2,03	100
		52,02	1,8	26	51,91	1,76	40
		76,34	1,2	15	76,08	1,25	20
		Ru pikleri (2 θ =2-90°)			Ru (File No=6-663)		
		38,6	2,33		38,90	2,34	40
		42,5	2,12		42,15	2,14	35
		58,6	1,57		44,01	2,06	100
		69,7	1,35		58,40	1,58	25
		78,7	1,21		69,60	1,35	25
		85,0	1,14		78,30	1,22	25
		86,4	1,12		85,01	1,14	25
3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ	0,1	MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Kresge et al, 1992)		
		2- θ	d(Å)	I/I ₀	2- θ	d(Å)	I/I ₀
		2,38	37,09	100	2,22	39,8	100
		4,08	21,64	13	3,86	22,9	8
		4,70	18,79	6	4,46	19,8	7
		6,18	14,29	3	5,93	14,9	5
		Ni Pikleri (2 θ =2-90 °)			Ni (File No=4-850)		
		44,6	2,02	100	44,60	2,03	100
		58,9	1,57	22	51,91	1,76	40
		76,4	1,25	11	76,08	1,25	20
		Ru pikleri (2 θ =2-90°)			Ru (File No=6-663)		
		38,7	2,32		38,90	2,34	40
		42,4	2,13		42,15	2,14	35
		59,2	1,56		44,01	2,06	100
		69,7	1,35		58,40	1,58	25
		78,8	1,21		69,60	1,35	25
		84,8	1,14		78,30	1,22	25
		86,3	1,13		85,01	1,14	25

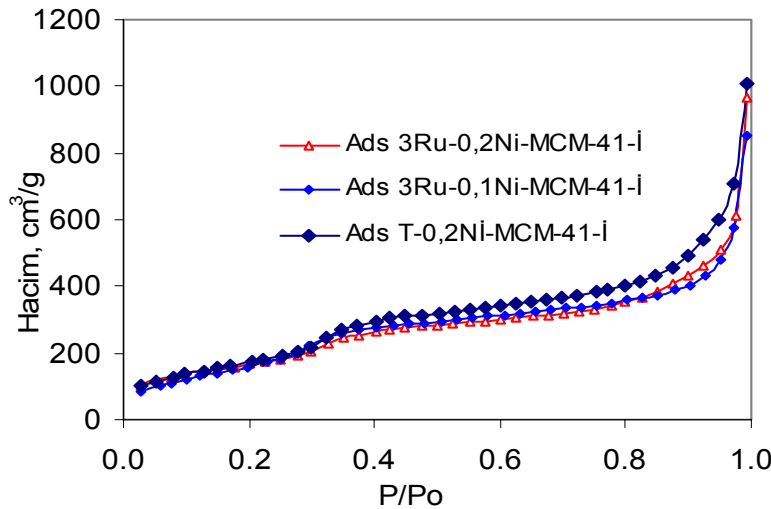
İndirgeme işleminden sonra Ru-Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizleri yapılarak yapıda bulunan Ni, Si ve Ru atomik ve kütle konsantrasyonları belirlenmiştir. Yüklenen rutenyumun atomik ve kütle konsantrasyonları

incelenmiştir. Ru-Ni-MCM-41-İ (Ni/Si= 0,2 ve 0,1) katalizörlerinin EDS sonucu Çizelge 4.8’de, analizinin grafiği ve EDS ile belirlenen kütlece % Ru hesabı EK-4’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. İndirgenmiş Ru-Ni-MCM-41-İ malzemelerinin EDS analizi sonuçları

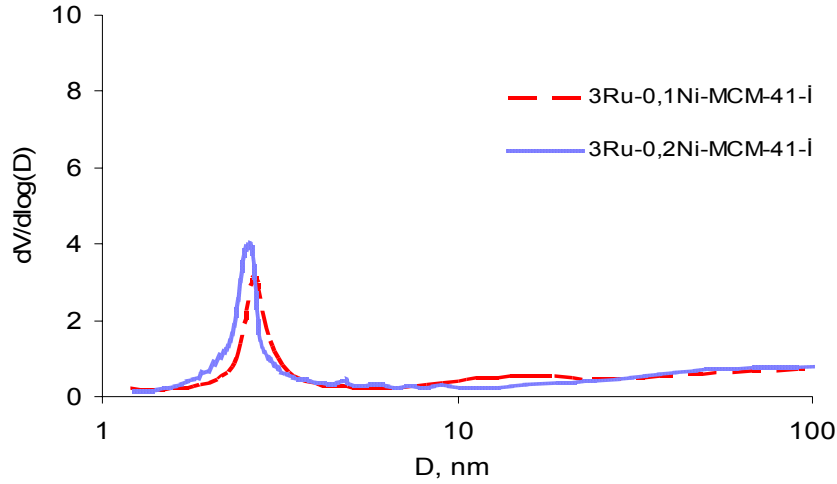
Malzeme Adı	Sentez Çözel. Ni/Si Molar Oranı	Sentez Çözel. Kütlece % Ru	EDS ile belirlenen Ni/Si Molar Oranı	EDS ile belirlenen Kütlece % Ru
3Ru-Ni-MCM-41-İ	0,2	3	0,25	3,03
3Ru-Ni-MCM-41-İ	0,1	3	0,16	4,90
T-3Ru-Ni-MCM-41-İ	0,1	3	0,14	4,50

550 °C sıcaklığında indirgenmiş olan doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiş 3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ ve 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ malzemelerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği Şekil 4.9’de yer almaktadır. N₂ Adsorpsiyon izotermelerinin BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırmasına göre tip IV izotermi ile uyumlu olduğu mezo gözenekler içeren malzeme özelliğinde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.9. 3Ru-0,2 Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) ve 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) katalizörünün azot adsorpsiyon izotermi

Şekil 4.10'de ise malzemelerin gözenek çap dağılımı görülmektedir.



Şekil 4.10. 3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) ve 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı

3Ru-Ni-MCM-41-İ (Ni/Si= 0,2 ve 0,1) numunelerinin BET yüzey alanı ve BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon gözenek çapları Çizelge 4.9'te verilmiştir.

Çizelge 4.9. 3Ru-Ni-MCM-41-İ (Ni/Si= 0,2 ve 0,1) malzemelerinin BET yüzey alanı ve BJH ortalama gözenek çapı

Malzeme Adı	Sentez Çözeltisindeki Ni/Si Molar Oranı	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm
3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ	0,2	640 ¹	2,65 ¹
3Ru-0,1Ni-MCM41-İ	0,1	700 ¹	2,67 ¹
T-3Ru-0,1Ni-MCM41-İ	0,1	779,8 ²	-

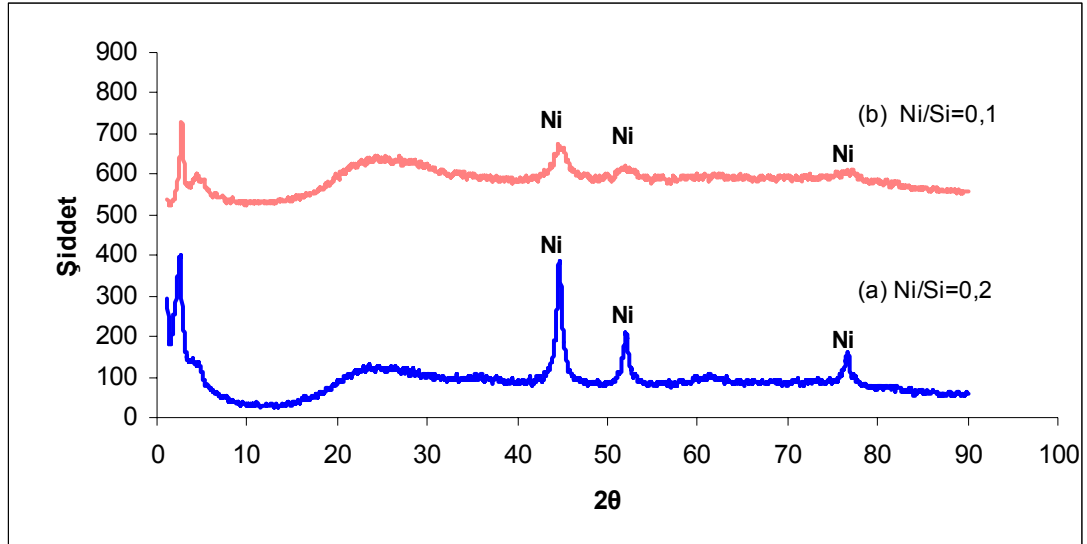
¹ QuantoChrome-Autosorb-1C cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

² QuantoChrome Monosorb model sorptometre cihazıyla belirlenen analiz sonucu

4.1.4. Seryum içeren Ni-MCM-41 katalizörleri

Doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan, farklı Ni/Si mol oranına sahip (0,2 ve 0,1) Ni-MCM-41 katalizörlerine emdirme yöntemiyle Ce metali yüklenmiştir. Sentezlenen Ce@Ni-MCM-41-İ katalizörleri 550 °C sıcaklıkta indirgenmişlerdir.

Katalizörlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi ve yapı tayinin gerçekleştirilmesi amacıyla karakterizasyon işlemleri (BET, XRD ve EDS analizleri) gerçekleştirilmiştir. Ce@Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin indirgeme işleminin ardından elde edilen X-ışını kırınım deseni Şekil 4.11’da verilmiştir.



Şekil 4.11. (a) 3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ ve (b) 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri

Ce@Ni-MCM-41-İ örneklerinin yapısının belirlenmesi için gerçekleştirilen XRD analizinde 2θ 'da 2-90 kırınım açıları kullanılmıştır. XRD analiz sonuçları incelendiğinde, Ni pikleri literatür verisiyle örtüşmektedir (Çizelge 4.10). Her iki malzeme içinde Ni piklerinin varlığı gözlenmiştir. Ayrıca, katalizörlerde Ce pikleri gözlenmemiştir. XRD desenlerinde Ce metaline ait pik bulunmaması, seryum metalinin katalizör yapısına dağıldığının göstergesi olarak açıklanabilir (Ce file no= 8-56, 38-763, 33-324).

Çizelge 4.10. İndirgenmiş 3Ce@T-0,2Ni-MCM-4-İ (Ni/Si=0,2) ve 3Ce@ 0,1Ni- MCM-4-İ (Ni/Si=0,1) malzemesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

Malzeme Adı	Ni/Si Molar Oranı	XRD Analizi Sonuçları			Literatürde Verilen Değer		
3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ	0.2	MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Kresge et al, 1992)		
		2- θ	d(Å)	I/I ₀	2- θ	D(Å)	I/I ₀
		2,38	37,09	100	2,22	39,8	100
		3,44	25,66	8	3,86	22,9	8
		4,44	19,89	5	4,46	19,8	7
					5,93	14,9	5
		Ni Pikleri (2 θ =2-90°)			Ni(File No=4-850)		
		44,60	2,03	100	44,6	2,03	100
		51,88	1,76	40	51,91	1,76	40
		76,74	1,24	28	76,08	1,25	20
3Ce@ 0,1Ni-MCM-41-İ	0.1	MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Kresge et al, 1992)		
		2- θ	d(Å)	I/I ₀	2- θ	D(Å)	I/I ₀
		2,66	33,19	100	2,22	39,8	100
		3,48	25,37	14	3,86	22,9	8
		4,62	19,11	11	4,46	19,8	7
					5,93	14,9	5
		Ni Pikleri (2 θ =2-90°)			Ni(File No=4-850)		
		44,44	2,03	100	44,6	2,03	100
		51,94	1,75	45	51,91	1,76	40
		76,32	1,24	30	76,08	1,25	20

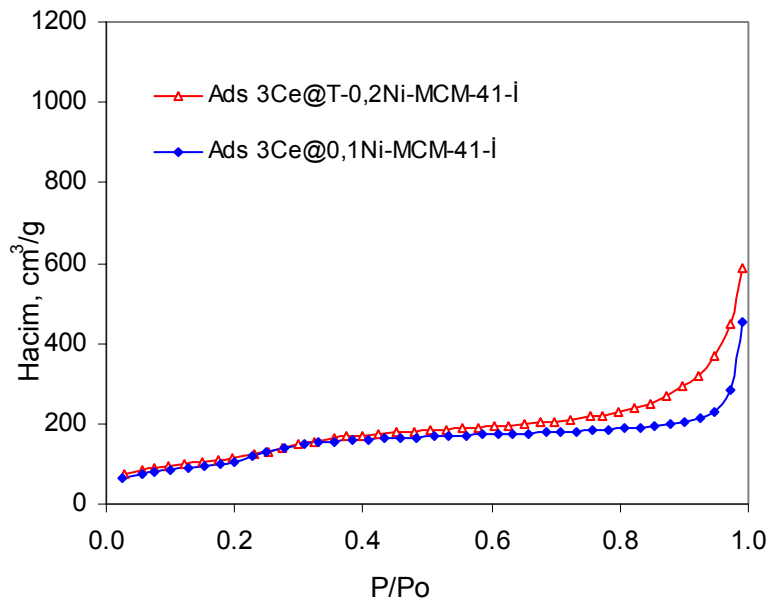
İndirgeme işleminden sonra Ce@Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizleri yapılarak yapıda bulunan Ni, Si ve Ce atomik ve kütle konsantrasyonlarının belirlenmiştir. Ce@Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS sonucu ve yüzey alanı değerleri Çizelge 4.11’de, EDS analizinin grafiği EK-5’de verilmiştir.

Çizelge 4.11.Kütlece %3 Ce içeren indirgenmiş Ce@Ni-MCM-41-İ malzemelerinin EDS analizi

Malzeme Adı	Sentez Çözel. Ni/Si Molar Oranı	Ni/Si Molar Oranı (EDS)	Kütlece %Ce Sentez Çözel.	Kütlece % Ce (EDS)
3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ	0,2	0,22	3,0	4,4
3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ	0,1	0,13	3,0	3,3

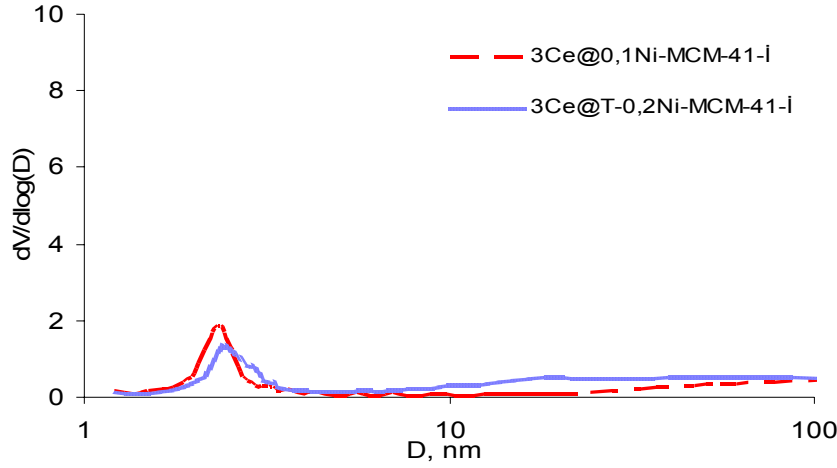
¹ QuantoChrome Monosorb model sorptometre cihazıyla belirlenen analiz sonucu

550 °C sıcaklığında indirgenmiş olan emdirme yöntemiyle sentezlenmiş 3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ ve 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ malzemelerinin ads./des. izoterm grafiği Şekil 4.12’de yer almaktadır. N₂ adsorpsiyon izotermlerinin BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırmasına göre tip IV izotermi ile uyumlu olduğu mezo gözenekler içeren malzeme özelliğinde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.12. 3Ce@T-0,2 Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) ve 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) katalizörünün azot adsorpsiyon izotermi

Şekil 4.13’de ise malzemelerin gözenek çap dağılımı görülmektedir.



Şekil 4.13. 3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) ve 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı

3Ce@Ni-MCM-41-İ (Ni/Si= 0,2 ve 0,1) numunelerinin BET yüzey alanı ve BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon gözenek çapları Çizelge 4.12’te verilmiştir.

Çizelge 4.12. 3Ce@Ni-MCM-41-İ (Ni/Si= 0,2 ve 0,1) malzemelerinin BET yüzey alanı ve BJH ortalama gözenek çapı

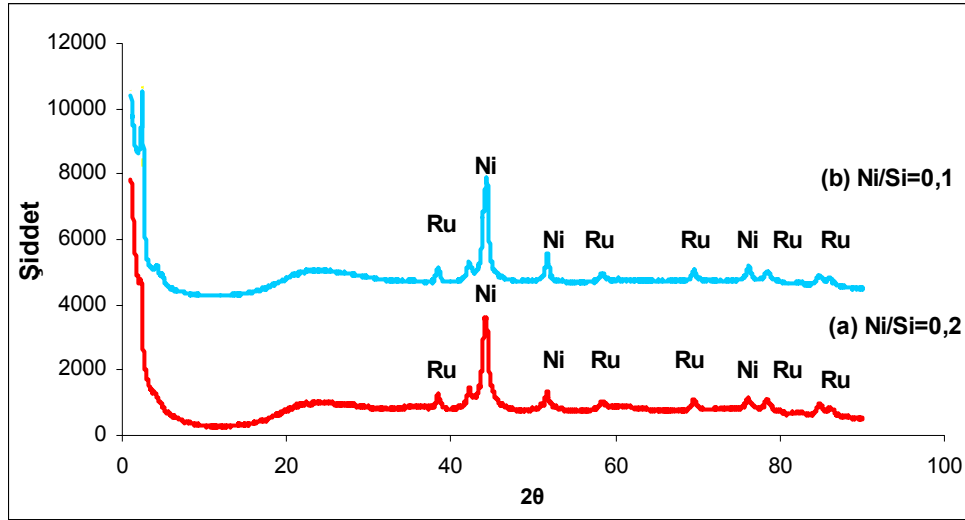
Malzeme Adı	Sentez Çözeltisindeki Ni/Si Molar Oranı	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm
3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ	0,2	457 ¹	2,39 ¹
3Ce@0,1Ni-MCM41-İ	0,1	477 ¹	2,38 ¹

¹ QuantoChrome-Autosorb-1C cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

4.1.5. Seryum içeren Ru-Ni-MCM-41 katalizörleri

Farklı Ni/Si mol oranına sahip (Ni/Si=0,2 ve 0,1) 3Ru-Ni-MCM-41 katalizörlerine emdirme yöntemiyle kütlece %3 Ce metali yüklenmiştir. Sentezlenen 3Ce@3Ru-Ni-MCM-41-İ katalizörleri 550 °C sıcaklıkta indirgenmişlerdir.

Katalizörlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi ve yapı tayinin gerçekleştirilmesi amacıyla karakterizasyon (BET, XRD ve EDS analizleri) işlemleri gerçekleştirilmiştir. 3Ce@3Ru-Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin indirgeme işleminin ardından elde edilen X-ışını kırınım deseni Şekil 4.14’de verilmiştir.



Şekil 4.14. (a) 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ ve (b) 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri

Ni/Si oranı 0,1 ve 0,2 olan 3Ce@3Ru-Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin yapısının belirlenmesi için gerçekleştirilen XRD analizinde 2θ 'da 2-90 kırınım açıları kullanılmıştır. XRD analiz sonuçları incelendiğinde, Ni ve Ru piklerinin varlığı gözlenmiş ve elde edilen değerlerin literatür veriyle örtüştüğü görülmüştür. Yapıya emdirme yöntemi ile ilave edilen Ce metaliye ait pik XRD desenlerinde gözlenmemektedir (Ce file no= 8-56, 38-763, 33-324). Ayrıca, Ce ilavesinden sonra MCM-41 karakteristik piklerinde bozulma gözlenmektedir.

Çizelge 4.13. İndirgenmiş 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-4-İ(Ni/Si=0,2) ve 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-4-İ (Ni/Si=0,1) malzemesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

Malzeme Adı	Ni/Si Molar Oranı	XRD Analizi Sonuçları			Literatürde Verilen Değer		
3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ	0,2	MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Kresge et al, 1992)		
		2- θ	d(Å)	I/Io	2- θ	d(Å)	I/Io
		2,22	39,76	100	2,22	39,8	100
					3,86	22,9	8
					4,46	19,8	7
					5,93	14,9	5
		Ni Pikleri (2 θ =2-90°)			Ni(File No=4-850)		
		44,08	2,1	100	44,60	2,03	100
		51,70	1,8	31	51,91	1,76	40
		76,34	1,2	15	76,08	1,25	20
		Ru Pikleri (2 θ =2-90°)			Ru (File No= (6-663)		
		38,50	2,33		38,90	2,34	40
		42,22	2,13		42,15	2,14	35
		58,48	1,57		44,01	2,06	100
		69,54	1,35		58,40	1,58	25
		78,62	1,21		69,60	1,35	25
		85,04	1,13		78,30	1,22	25
		86,12	1,12		85,01	1,14	25

Çizelge 4.13. (Devam) İndirgenmiş 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-4-İ(Ni/Si=0,2) ve 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-4-İ (Ni/Si=0,1) malzemesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

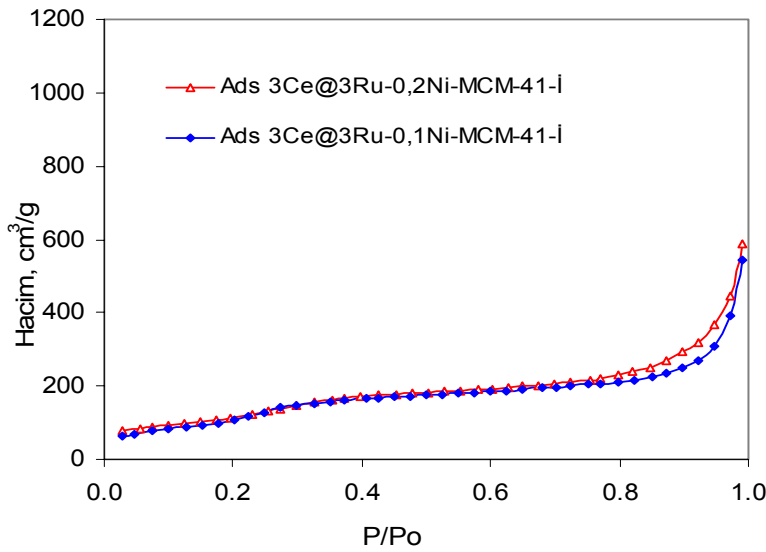
		MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Kresge et al, 1992)		
		2- θ	d(Å)	I/I ₀	2- θ	d(Å)	I/I ₀
3Ce@3Ru- 0,1Ni-MCM-41-İ	0,1	2,42	36,48	100	2,22	39,8	100
					3,86	22,9	8
					4,46	19,8	7
					5,93	14,9	5
		Ni Pikleri (2 θ =2-90°)			Ni (File No=4-850)		
		44,30	2,00	100	44,600	2,03	100
		51,66	1,80	28	51,91	1,76	40
		76,16	1,20	17	76,08	1,25	20
		Ru Pikleri (2 θ =2-90°)			Ru (File No= (6-663)		
		38,50	2,33		38,9	2,34	40
		42,20	2,13		42,15	2,14	35
		58,44	1,57		44,01	2,06	100
		69,58	1,35		58,40	1,58	25
		78,56	1,21		69,60	1,35	25
		85,04	1,13		78,30	1,22	25
		86,08	1,12		85,01	1,14	25

İndirgeme işleminden sonra Ce@Ru-Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizleri yapılarak yapıda bulunan Ni, Si ve Ce atomik ve kütle konsantrasyonları belirlenmiştir. Ce@Ni-MCM-41-İ (0,2 ve 0,1) katalizörlerinin EDS sonucu ve yüzey alanı değerleri Çizelge 4.14’de, EDS analizinin grafiği EK-6’de verilmiştir.

Çizelge 4.14.Kütlece %3 Ce içeren indirgenmiş Ce@3Ru-Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizi

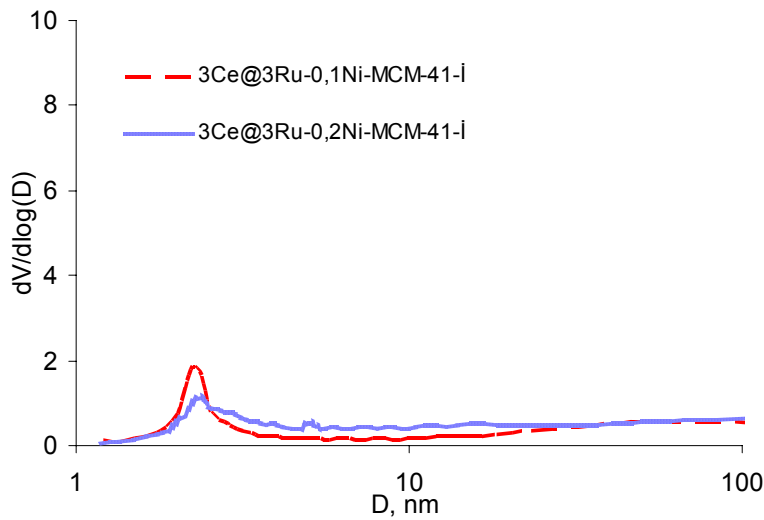
Numune Adı	Sentez Çözel. Ni/Si Molar Oranı	Ni/Si Molar Oranı (EDS)	Kütlece % Ce Sentez Çözeltisi	Kütlece % Ce (EDS)
3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ	0,2	0,24	0,3	3,5
3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ	0,1	0,14	0,3	3,7

550 °C sıcaklığında indirgenmiş olan emdirme yöntemiyle sentezlenmiş 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ ve 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ malzemelerinin adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafiği Şekil 4.15’de yer almaktadır. N₂ Adsorpsiyon izotermlerinin BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırmasına göre tip IV izotermi ile uyumlu olduğu mezo gözenekler içeren malzeme özelliğinde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.15. 3Ce@3Ru-0,2 Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) ve 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) katalizörünün azot adsorpsiyon izotermi

Şekil 4.16’de ise malzemelerin gözenek çap dağılımı görülmektedir.



Şekil 4.16. 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) ve 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı

3Ce@3Ru-Ni-MCM-41-İ (Ni/Si= 0,2 ve 0,1) numunelerinin BET yüzey alanı ve BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon gözenek çapları Çizelge 4.15’te verilmiştir.

Çizelge 4.15. 3Ce@3Ru-Ni-MCM-41-İ (Ni/Si= 0,2 ve 0,1) malzemelerinin BET yüzey alanı ve BJH ortalama gözenek çapı

Malzeme Adı	Sentez Çözeltisindeki Ni/Si Molar Oranı	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm
3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ	0,2	440 ¹	2,37 ¹
3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM41-İ	0,1	486 ¹	2,25 ¹

¹ QuantoChrome-Autosorb-1C cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

Çizelge 4.16 MCM-41 destekli Ni, Ru, Ce içeren katalizörlerin özelliklerinin Karşılaştırılması

Katalizör Adı	Sentez Çözeltilisinde Ni/Si mol oranı	BET Yüzey alanı m ² /g	d ₁₀₀ (nm)	Örgü parametresi (a) (nm)	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, Nm	Gözenek duvar kalınlığı, nm	Gözenek Hacmi, cm ³ /g	XRD Yorumu
T- 0,2-Ni-MCM-41-İ	0,2	679,7 ¹	3,71	4,28	2,65	1,63	1,65	MCM-41 karakteristtik pikler mevcuttur. Ni → Metalik Ni
3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ	0,2	634,5 ¹	3,74	4,32	2,65	1,67	1,71	MCM-41 karakteristtik piklerinde hafif bozunma mevcuttur. Ni → Metalik Ni Ru → Pikler çok küçük gözükmemektedir.
3Ce@T-0,2-Ni-MCM-41-İ	0,2	609 ²	3,71	4,28	2,39	1,89	0,92	MCM-41 karakteristtik piklerinde hafif bozunma mevcuttur. Ni → Metalik Ni Ce → Pik gözlenmedi.
3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ	0,2	431 ²	3,98	4,59	2,37	2,22	1,18	MCM-41 karakteristtik piklerinde bozunma mevcuttur. Ni → Metalik Ni Ru → Pikler çok küçük gözükmemektedir. Ce → Pik gözlenmedi.
0,1-Ni-MCM-41-İ	0,1	950,0 ¹	3,53	4,08	2,66	1,42	1,18	MCM-41 karakteristtik pikler mevcuttur. Ni → Metalik Ni
3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ	0,1	696,8 ¹	3,34	3,86	2,67	1,19	1,44	MCM-41 karakteristtik piklerinde hafif bozunma mevcuttur. Ni → Metalik Ni Ru → Pikler çok küçüktür.

Çizelge 4.16 (Devam) MCM-41 destekli Ni, Ru, Ce içeren katalizörlerin özelliklerinin karşılaştırılması

Katalizör Adı	Sentez Çözeltilsin de Ni/Si mol oranı	BET Yüzey alanı m ² /g	D ₁₀₀ (nm)	Örgü parametresi (a) (nm)	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, Nm	Gözenek duvar kalınlığı	Gözenek Hacmi, cm ³ /g	XRD Yorumu
3Ce@0,1-Ni-MCM-41-İ	0,1	488 ²	3,32	3,83	2,38	1,45	0,73	MCM-41 karakteristtik piklerinde hafif bozunma mevcuttur. Ni → Metalik Ni Ce → Pik gözlenmedi.
3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ	0,1	532 ²	3,65	4,21	2,25	1,96	0,89	MCM-41 karakteristtik piklerinde bozunma mevcuttur. Ni → Metalik Ni Ru → Pikler çok küçük gözükmemektedir. Ce → Pik gözlenmedi.

¹ QuantoChrome-Autosorb-1C cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

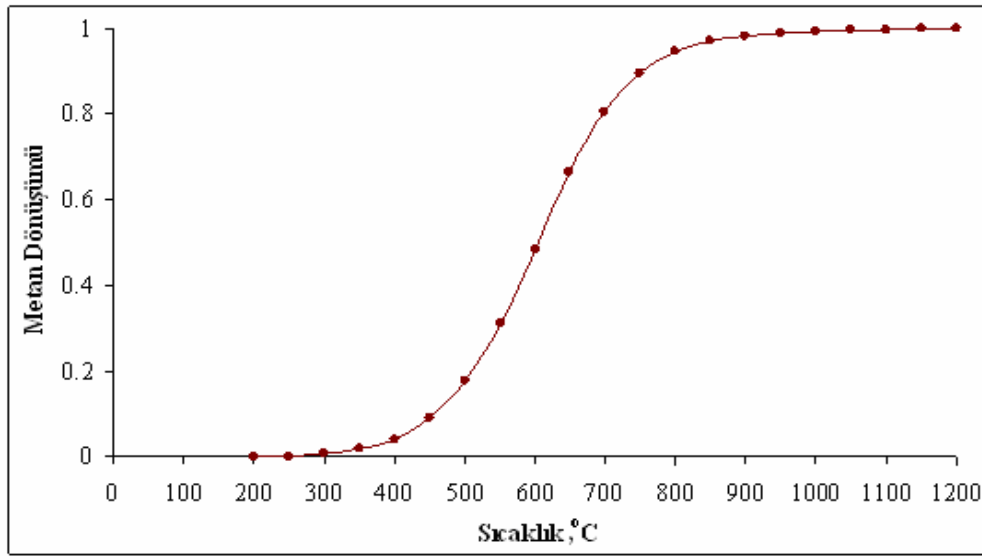
² QuantoChrome Monosorb model sorptometre cihazıyla belirlenen analiz sonucu

4.2. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu Deneysel Sonuçları

Sera etkisine neden olan metan ve karbondioksit gazları metanın kuru reform reaksiyonu ile sentez gazına dönüşmektedirler. Bu çalışmada metanın kuru reform reaksiyonu ile H₂ eldesi için Ni, Ru ve Ce içeren MCM-41 destekli katalizörler hazırlanmıştır. Metanın kuru reform reaksiyonu endotermik bir reaksiyondur (Eş. 4.1).



Metanın karbondioksit aktivasyonu ile sentez gazı üretim reaksiyonu için belirlenen termodinamik denge dönüşümü grafiği Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17. Metanın kuru reform reaksiyonu için termodinamik denge eğrisi (CH₄/CO₂/Ar=1/1/1) [40]

Reaksiyon sonrasında CO/H₂ mol oranının yaklaşık ‘‘1’’ olması ürünlerin ‘‘Fischer Tropsch’’ sentezinde hammadde olarak kullanımına imkan verir. Ancak katalitik olan bu reaksiyonda H₂ eldesini ve/veya CO/H₂ oranını olumsuz etkileyecek yan reaksiyonlarda oluşabilmektedir (Eş. 4.2 ve Eş. 4.3).

Ters su gazı reaksiyonu (RWGS):



Metanlaşma:

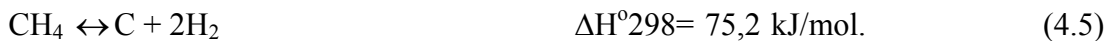


Ayrıca Eş. 4.2 ve Eş. 4.3 te oluşan su, metanın su buharı ile reformuna yol açabilmektedir.

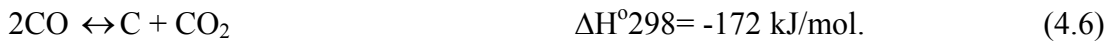


Bununla beraber metanın parçalanması (‘‘methane cracking’’) ve/veya CO’nin elementel karbon ve karbondioksit dönüşüm (‘‘CO disproportionation’’- ‘‘Boudouard’’) (Eş.4.5-Eş.4.6) reaksiyonlarıyla elementel karbon açığa çıkmaktadır. Metanın kuru reform reaksiyonunu olumsuz yönde etkileyen bu karbon birikimi, katalizörün yüzeyini kaplayıp aktifliğinin düşmesine neden olmaktadır.

Metanın parçalanması:



Boudouard reaksiyonu:



Kuru reform reaksiyonunda meydana gelen yan reaksiyonlar metan ve karbondioksit dönüşümlerini, H₂ ve CO seçiciliklerini ve verimlerini olumsuz etki etmektedirler. Çalışmada MCM-41 malzemesi destek olarak kullanılmış ve bu desteğe Ni, Ru ve Ce metalleri ilave edilerek katalizörler hazırlanmıştır. Bu katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonunda hidrojen üretiminde katalitik aktivitelerinin test edilmiştir.

Kuru reform reaksiyonu kuvars cam borudan oluşan dolgulu kolon reaktörde, 600 °C’da ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyonda aktivite denemeleri katalizörler tablet haline getirilerek gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda kullanılacak metan, karbondioksit ve argon gazlarının toplam besleme akış hızı 60 mL/dak ve CH₄/CO₂/Ar :1/1/1 mol oranlarındadır. Metanın kuru reform reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünlerin analiz işlemleri reaktör çıkışında sisteme bağlı olan “on-line” gaz kromatografi cihazıyla elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar zamana karşı metan-karbondioksit dönüşümü ve hidrojen-karbon monoksit seçicilikleri ve verimleri olarak değerlendirilmiştir. Reaksiyonda kullanılan metan ve karbondioksitin dönüşümleri aşağıda verilen Eş.4.7 ve Eş.4.8 yardımıyla belirlenmiştir;

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

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

Seçicilik tanımlamaları reaksiyon sonucu elde edilen hidrojen ve karbon monoksit miktarlarının reaksiyonda dönüşen CH₄ ve CO₂’e oranları olarak belirlenmiştir. (Eş. 4.9 – Eş.4.12)

1)Hidrojen Seçicilikleri;

$$\text{a) H}_2 \text{ Seçiciliği (Metana göre): } S_{\text{H}_2 (\text{CH}_4)} = \frac{\text{H}_2 \text{ çıkan}}{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})} \quad (4.9)$$

$$\text{b) H}_2 \text{ Seçiciliği (Karbondioksite göre): } S_{\text{H}_2 (\text{CO}_2)} = \frac{\text{H}_2 \text{ çıkan}}{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})} \quad (4.10)$$

2) Karbon monoksit Seçicilikleri;

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

$$\text{b) CO Seçiciliği (Karbondioksit göre): } S_{\text{CO (CO}_2\text{)}} = \frac{\text{CO}_{\text{çıkan}}}{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})} \quad (4.12)$$

Kuru reform reaksiyonu sonucu elde edilen H₂ veya CO miktarının başlangıçtaki metan miktarına oranı verim olarak açıklanmıştır;

$$\text{1) H}_2 \text{ verimi: } V_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2 \text{ çıkan}}{(\text{CH}_4 \text{ giren})} \quad (4.13)$$

$$\text{2) CO verimi: } V_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}_{\text{çıkan}}}{(\text{CH}_4 \text{ giren})} \quad (4.14)$$

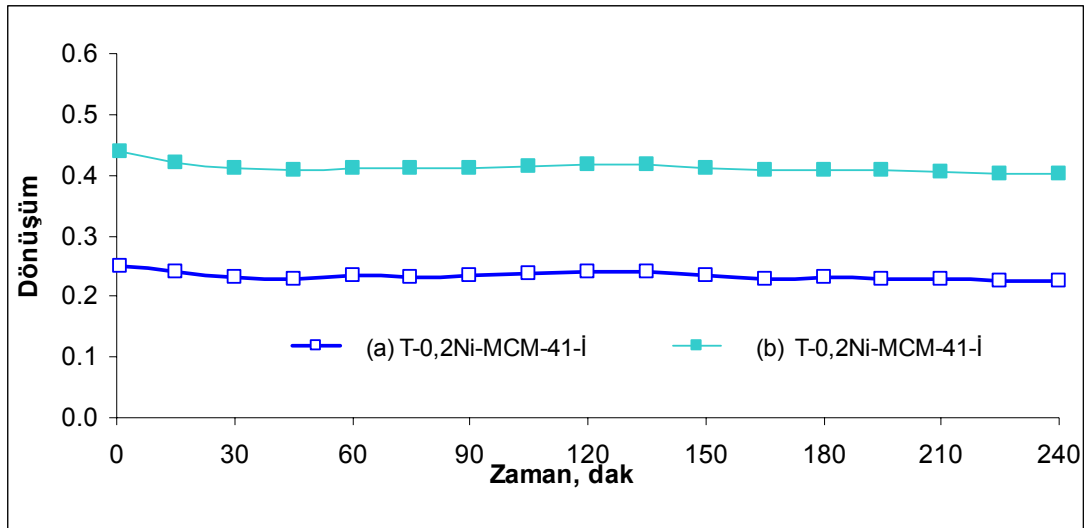
Yukarıda verilen denklemlerin kullanılmasıyla CH₄ ve CO₂ dönüşümü, H₂ ve CO seçiciliği ve verim hesaplamaları için T-0,2Ni-MCM-41-İ ile örnek hesaplama EK-5'de verilmiştir. Çalışma kapsamında Ni, Ru ve Ce içeren MCM-41 destekli katalizörler hazırlanmıştır. Metanın kuru reform reaksiyon çalışmalarında test edilen katalizörler aşağıda çizelgede verilmektedir.

Çizelge 4.17. Metanın kuru reform reaksiyon çalışmalarında test edilen katalizörler

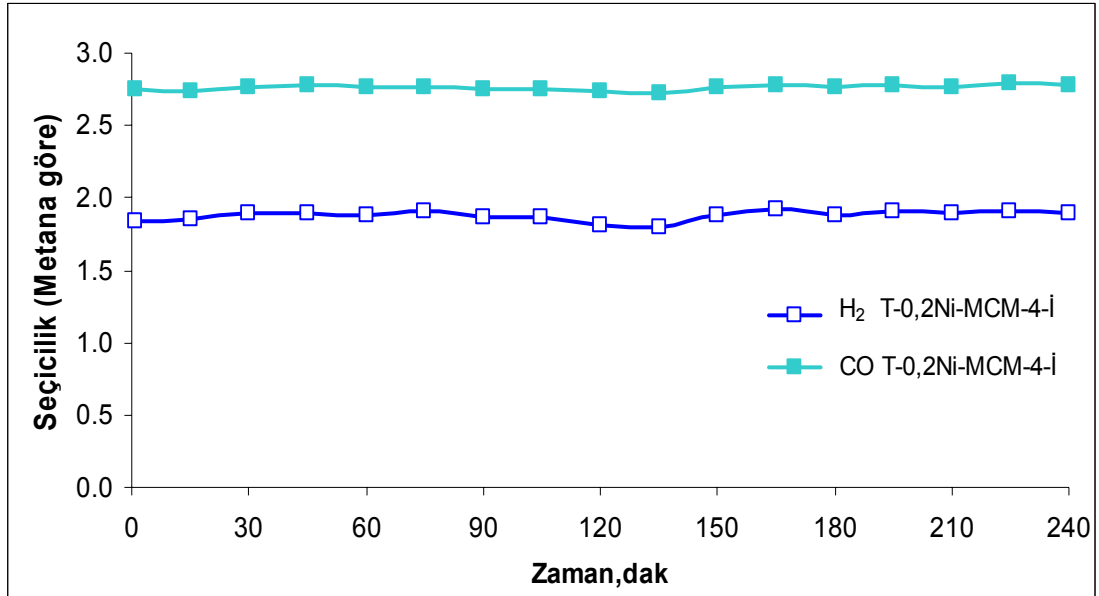
Numune Adı	Hazırlama Metodu	Ni/Si (Molar Oranı)	Ce (% Küttele)	Ru (% Küttele)
T- 0,2-Ni-MCM-41-İ	Hidrotermal	0,2	-	-
0,1-Ni-MCM-41-İ	Hidrotermal	0,1	-	-
3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ	Hidrotermal	0,2	-	3
3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ	Hidrotermal	0,1	-	3
3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ	Emdirme	0,2	3	-
3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ	Emdirme	0,1	3	-
3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ	Emdirme	0,2	3	3
3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ	Emdirme	0,1	3	3

4.2.1. Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1 ve 0,2) katalizörlerinin aktivite sonuçları

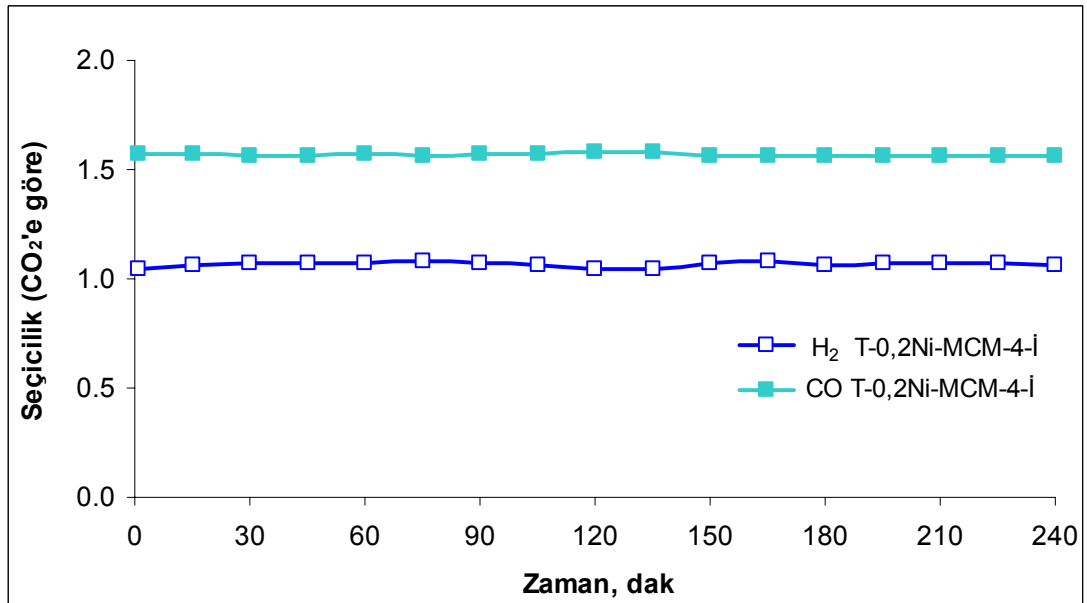
T-0,2Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,2) katalizörünün metanın kuru reform reaksiyonu test sonuçları Şekil 4.18’de verilmektedir. CH₄ ve CO₂ dönüşümlerinin zamana karşı elde edilen verilerine göre (240 dak.) T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörü CH₄ ve CO₂ dönüşümleri için kararlılık göstermektedir. Ayrıca, Şekil 4.18’de görüldüğü gibi metan dönüşümü karbondioksit dönüşümünden daha düşük bulunmuştur. Bu durum metanın kuru reform reaksiyonu yanında ters su gazı reaksiyonunun varlığıyla (CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O) açıklanabilir. Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de CO ve H₂ seçicilikleri sırasıyla metan ve karbondioksit dönüşümlerine göre verilmektedir. Her iki reaktanta (CH₄ ve CO₂) göre belirlenen H₂ ve CO seçiciliklerin de, CO seçiciliği H₂ seçiciliğinden (Şekil. 4.19 ve Şekil.4.20) daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuçta ters su gazı reaksiyonunun oluşumuyla açıklanabilmektedir (Eş 4.2).



Şekil 4.18. Metanın kuru reform reaksiyonunda T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizöründe (a) CH₄ ve (b) CO₂ dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

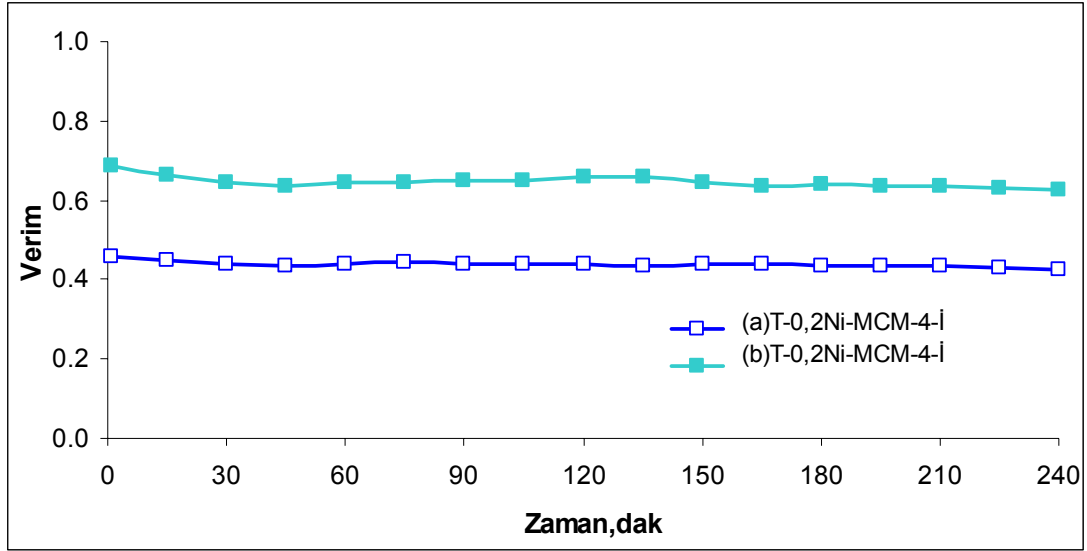


Şekil 4.19 Metanın kuru reform reaksiyonunda T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve (b)H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g)



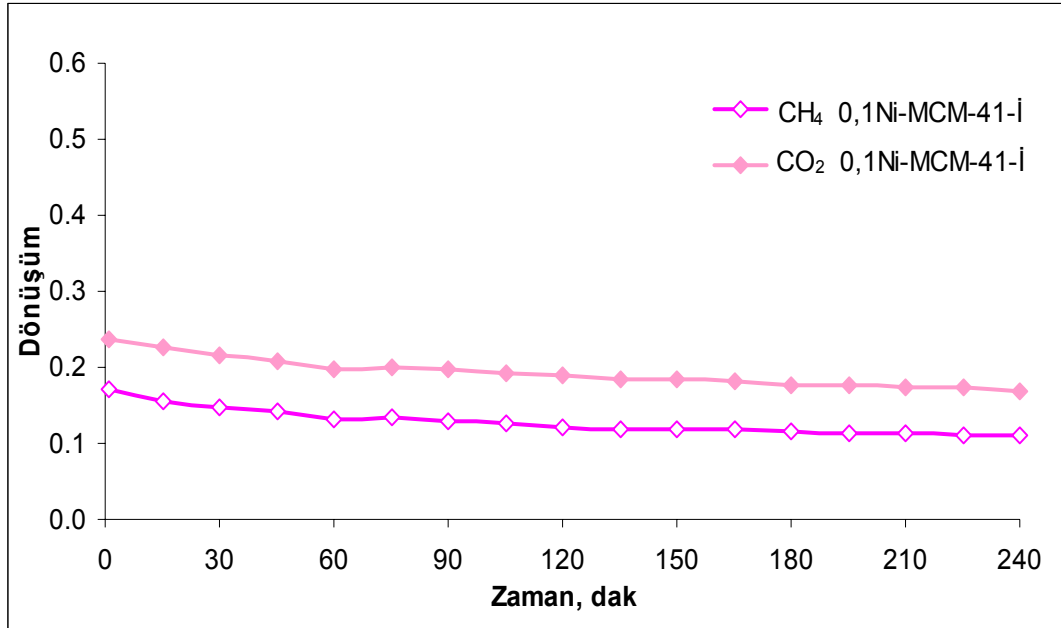
Şekil 4.20. Metanın kuru reform reaksiyonunda T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g)

Şekil 4.21 incelendiğinde, T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizöründe CO veriminin H₂ veriminden daha yüksek olduğu görülmektedir. 90. dakikada H₂/CO oranı 0,68 olarak belirlenmiştir.

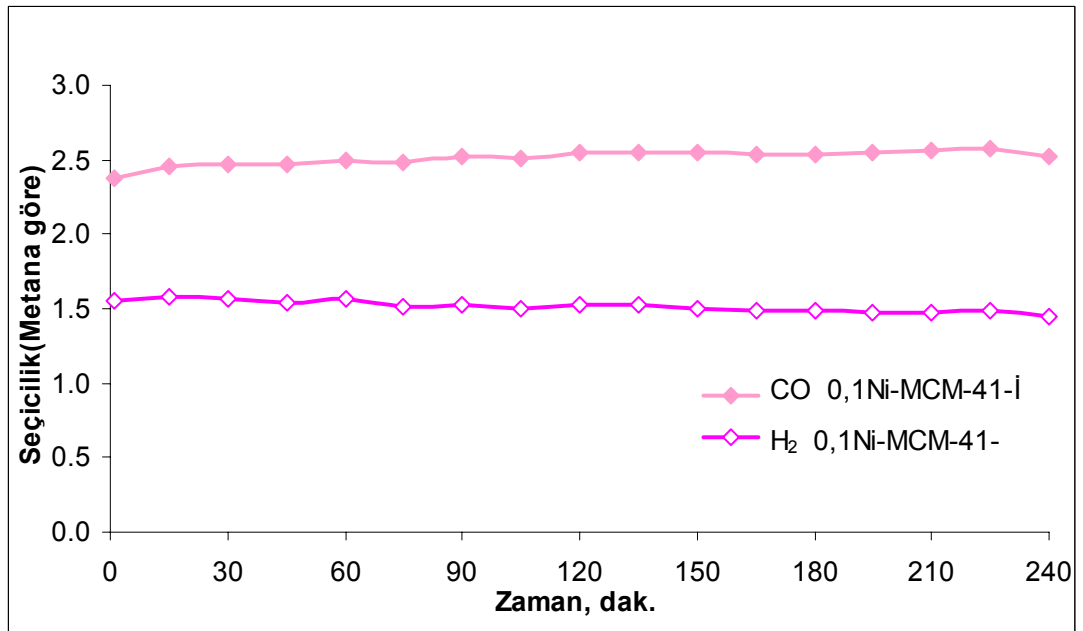


Şekil 4.21. Metanın kuru reform reaksiyonunda T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün metana göre belirlenen (a) H₂ ve (b) CO verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g)

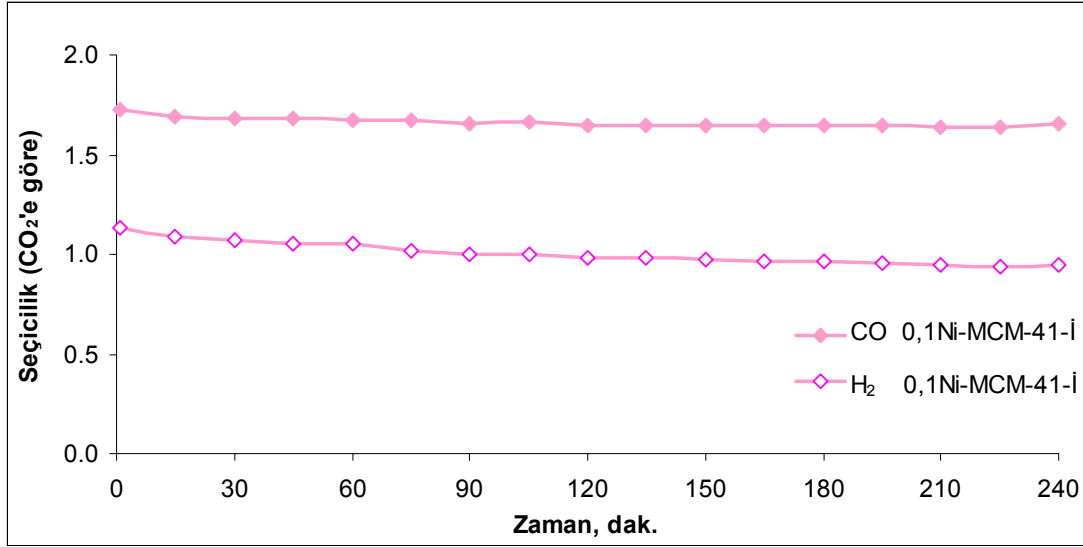
Katalizörlerdeki nikel miktarının katalitik aktiviteye etkisini inceleyebilmek amacıyla, reaksiyon çalışmalarına Ni/Si oranı 0,1 olan katalizör ile devam edilmiştir. 0,1Ni-MCM-41-İ katalizörü ile elde edilen metan ve CO₂ dönüşümleri Şekil 4.22’de verilmektedir. T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörü ile elde edilen dönüşüm değerlerine göre bu katalizörde CO₂ ve CH₄ dönüşümleri düşmektedir. Ancak reaksiyon süresince katalizör kararlı davranmıştır. Yapısında Ni/Si oranı 0,1 olan 0,1Ni-MCM-41-İ katalizörüyle elde edilen CO ve H₂ seçicilikleri Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de sırasıyla CO₂ ve CH₄ dönüşümlerine göre verilmektedir. Metan ve karbondioksit göre ayrı ayrı belirlenmiş olan seçiciliklerde, CO seçiciliğinin H₂ seçiciliğinden daha yüksek olması T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizöründe de olduğu gibi ters su gazı reaksiyonuyla açıklanabilmektedir.



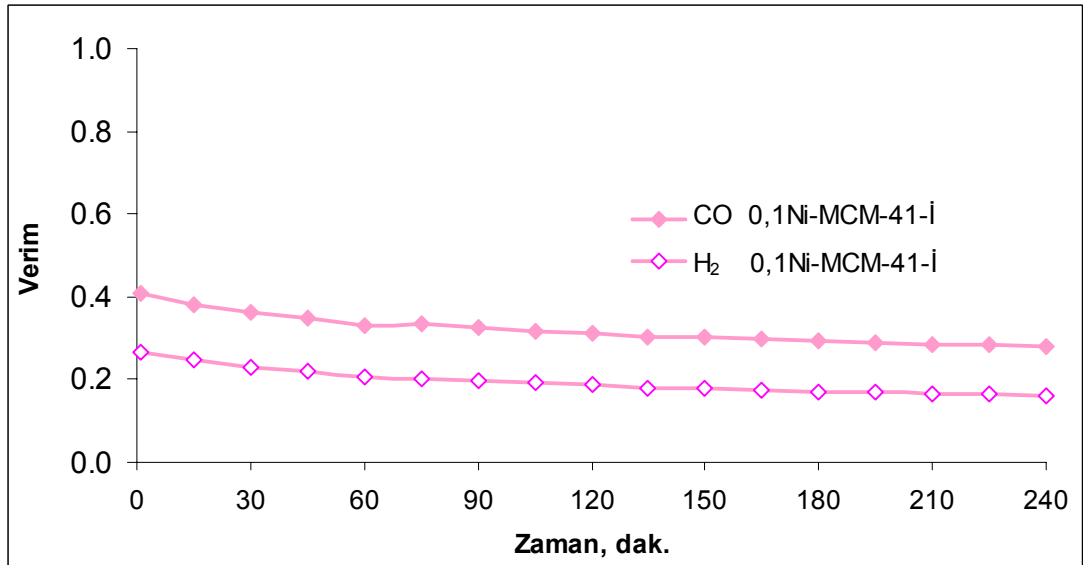
Şekil 4.22. Metanın kuru reform reaksiyonunda 0,1Ni-MCM-41-İ katalizöründe CH₄ ve CO₂ dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)



Şekil 4.23. Metanın kuru reform reaksiyonunda 0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)



Şekil 4.24. Metanın kuru reform reaksiyonunda 0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

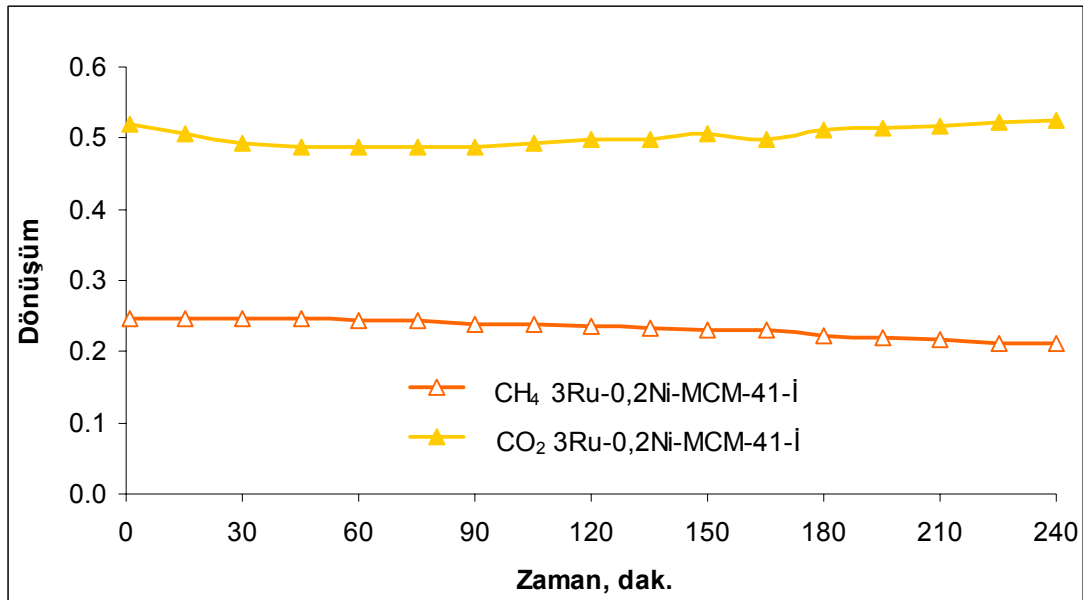


Şekil 4.25. Metanın kuru reform reaksiyonunda 0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün metana göre belirlenen CO ve H₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g)

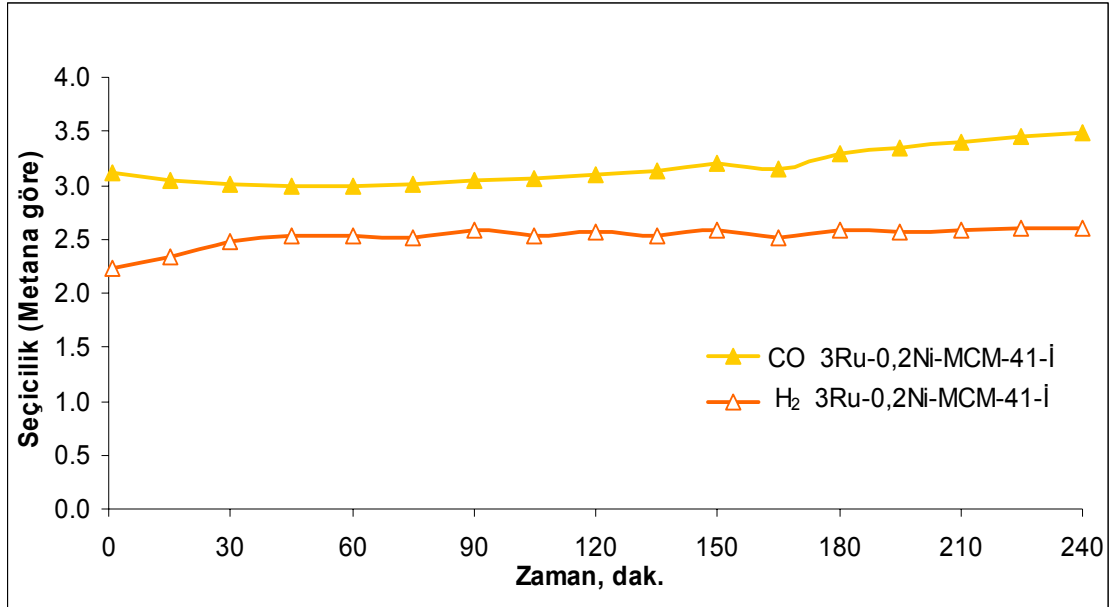
Şekil 4.25’de, 0,1Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1) katalizöründe CO veriminin H₂ veriminden daha yüksek olduğu görülmektedir. 90. dakikada H₂/CO oranı 0,60 olarak belirlenmiştir.

4.2.2. Ru-Ni-MCM-41-İ (Ni/Si= 0,1 ve 0,2) katalizörlerinin aktivite test sonuçları

Metanın kuru reform reaksiyonunda literatürde nikel metali ile bir çok çalışma bulunmaktadır. Nikel maliyet açısından düşük olmasına rağmen çok kararlı katalitik aktivite gösterememektedir. Bu çalışmada Ni ve Ru içeren MCM-41 destekli katalizörler hidrotermal yöntem ile hazırlanmıştır. Ni/Si mol oranı 0,2 olan 3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörü ile elde edilen metanın kuru reform reaksiyondaki CH₄ ve CO₂ dönüşümleri Şekil 4.26.'de verilmektedir. Bu katalizör ile elde edilen dönüşüm değerlerinin yapısında Ru bulundurmeyen Ni-MCM-41 (0,2Ni-MCM-41-İ) katalizörü ile karşılaştırıldığında, CO₂ dönüşümlerinin yaklaşık aynı ancak CH₄ dönüşümünün Rutenyumlu katalizörde düştüğü gözlenmektedir. 3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörü ile elde edilen CO ve H₂ seçicilikleri (CH₄ dönüşümlerine göre) Şekil 4.27'de verilmektedir. CO ve H₂ seçicilikleri rutenyumlu katalizörde yükselirken, CO seçiciliğinin H₂ seçiciliğinden yüksek olması ters su gazının oluşumu ile açıklanabilmektedir.



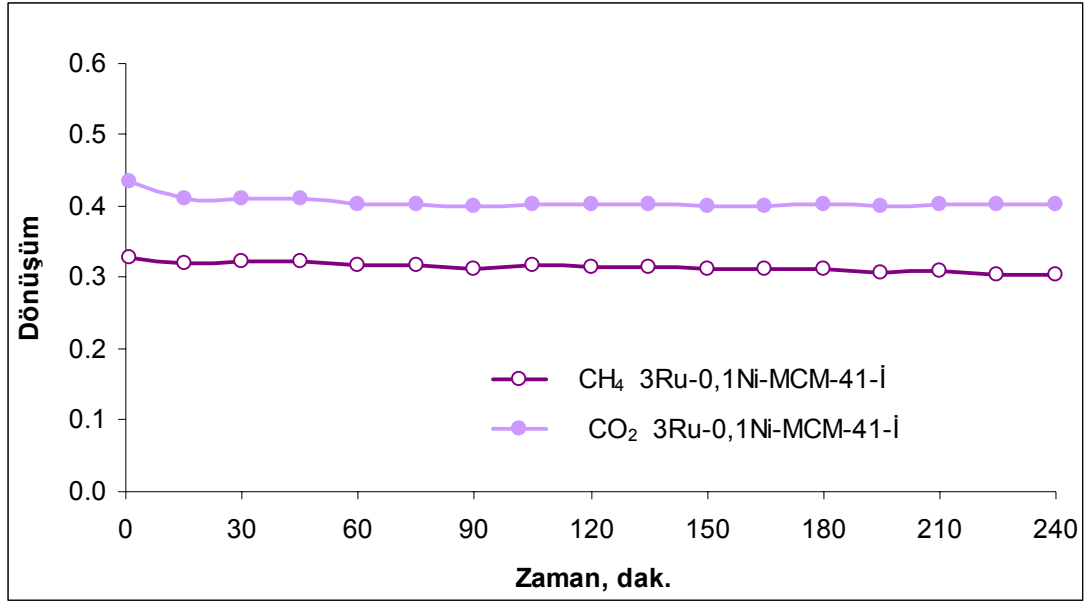
Şekil 4.26. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizöründe CH₄ ve CO₂ dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)



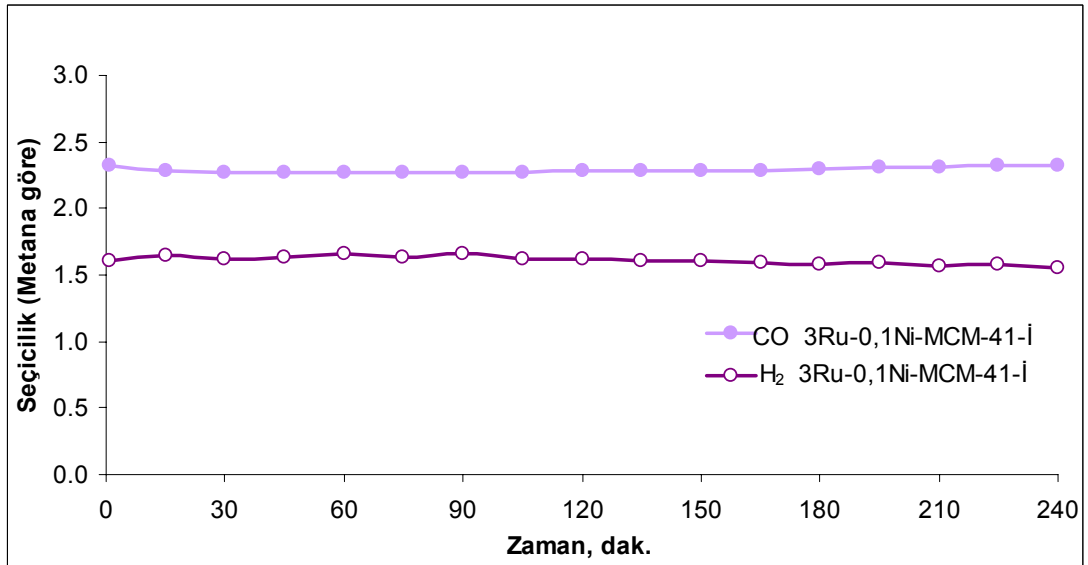
Şekil 4.27. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

Şekil 4.27’de metan dönüşümüne göre CO ve H₂ seçicilikleri tanımlanmıştır. Karbondioksit göre belirlenen CO ve H₂ seçicilikleri ve verim değerleri EK-8’de verilmiştir. Metan ve karbondioksit göre ayrı ayrı belirlenmiş olan seçicilikler de, CO seçiciliğinin H₂ seçiciliğinden daha yüksek olması sadece Ni içerikli katalizörlerde olduğu gibi ters su gazı reaksiyonuyla açıklanabilmektedir.

Yapısında Ni/Si mol oranı 0,1 olan 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörü ile metanın kuru reform reaksiyonunda elde edilen dönüşümler Şekil 4.28’de verilmektedir. Rutenyum ilavesi ile Ni-MCM-41 katalizörüne göre CH₄ ve CO₂ dönüşümleri artmıştır. 0,1Ni-MCM-41-İ katalizöründe 200. dakika da CH₄ ve CO₂ dönüşümleri sırasıyla 0,15 ve 0,2 bulunurken, 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizöründe CH₄ için 0,31; CO₂ için 0,40 bulunmuştur. 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün metana göre CO ve H₂ seçicilikleri Şekil 4.29’de verilmektedir. Aynı katalizörün CO₂ dönüşümüne göre elde edilen H₂ ve CO seçicilikleri ve verimleri EK-9 da verilmektedir.



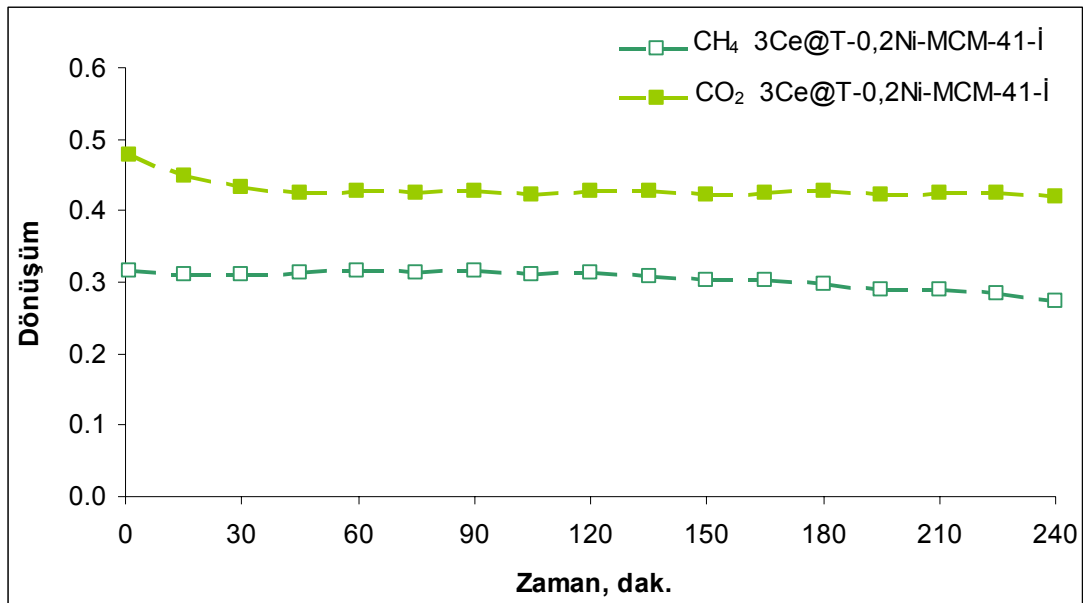
Şekil 4.28 Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizöründe CH₄ ve CO₂ dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)



Şekil 4.29. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

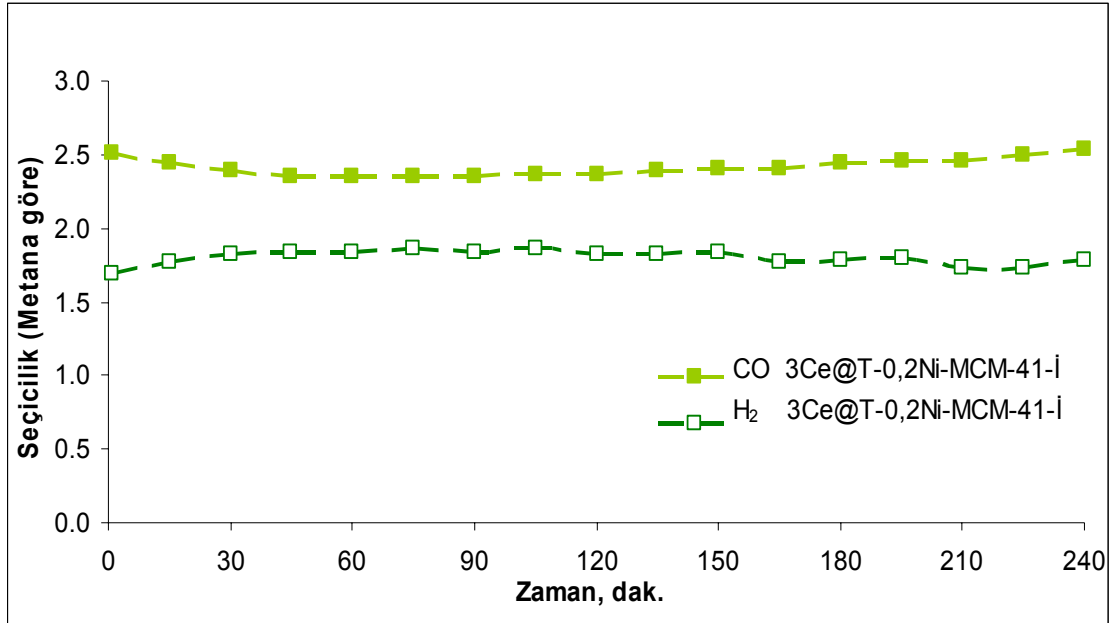
4.2.3. Ce@Ni-MCM-41-İ (Ni/Si=0,1 ve 0,2) katalizörlerinin aktivite test sonuçları

Metanın kuru reform reaksiyonunda yan reaksiyonla oluşan karbonun giderilmesi amacıyla Ce metali, Ni içeren MCM-41 destekli katalizörlerin üzerine emdirme yöntemi ile yüklenmiştir. Ni/Si mol oranı 0,2 olan 3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörü ile elde edilen metanın kuru reform reaksiyondaki CH₄ ve CO₂ dönüşümleri Şekil 4.30.'de verilmektedir.



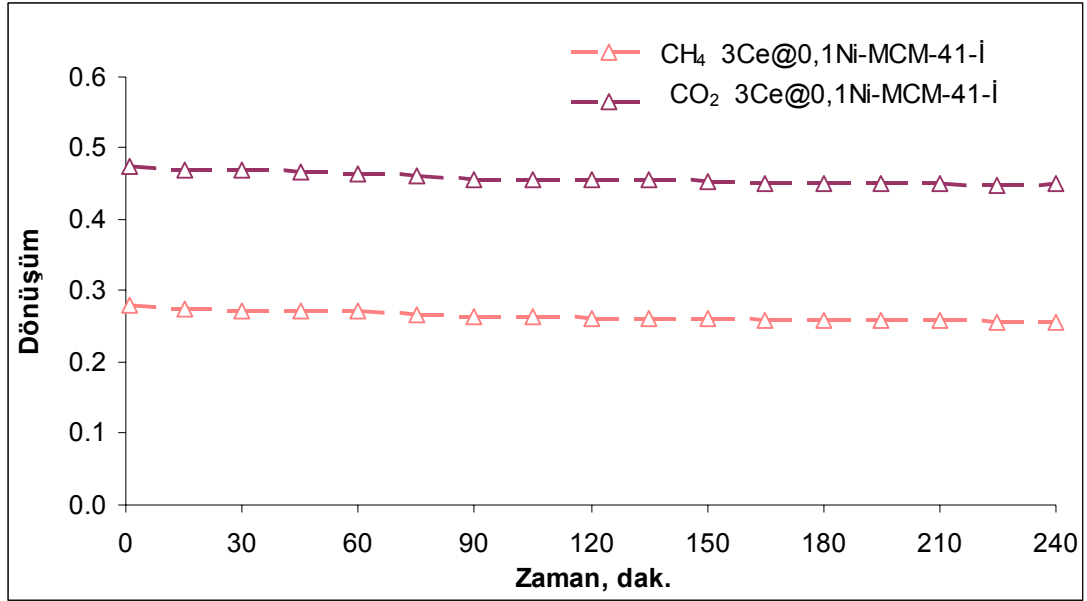
Şekil 4.30. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizöründe CH₄ ve CO₂ dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

Şekil 4.30. incelendiğinde diğer katalizörlerde olduğu gibi metan dönüşümü karbondioksit dönüşümünden daha düşüktür. Şekil 4.31. CO ve H₂ seçicilikleri metan dönüşümüne göre tanımlanmıştır. Karbondioksit göre belirlenmiş olan seçicilik ve verim değerleri EK-10 da sunulmuştur. Metan ve karbondioksit göre ayrı ayrı belirlenmiş olan seçicilikler incelendiğinde, CO seçiciliğinin H₂ seçiciliğinden daha yüksek olması ters su gazı reaksiyonu ile açıklanabilmektedir (Eş. 4.2).



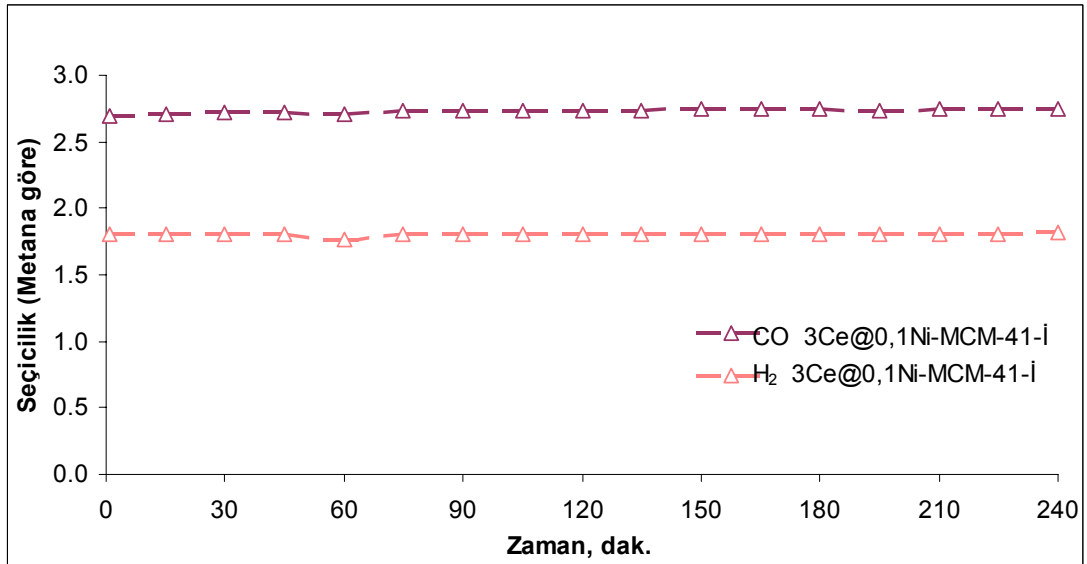
Şekil 4.31. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

Yapısında Ni/Si mol oranı 0,1 olan 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ katalizörü ile metanın kuru reform reaksiyonunda elde edilen dönüşümler Şekil 4.32.'de verilmektedir. Ce ilavesi ile Ni-MCM-41 katalizörüne göre CH₄ ve CO₂ dönüşümleri artmıştır. 0,1Ni-MCM-41-İ katalizöründe 200. dakika da CH₄ ve CO₂ dönüşümleri sırasıyla 0,15 ve 0,2 bulunurken, 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ katalizöründe CH₄ için 0,30; CO₂ için yaklaşık 0,5 bulunmuştur. 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün metana göre CO ve H₂ seçicilikleri Şekil 4.33'de verilmektedir. Aynı katalizörün CO₂ dönüşümüne göre elde edilen H₂ ve CO seçicilikleri ve verimleri EK-11 de verilmektedir.



Şekil 4.32. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ katalizöründe CH₄ ve CO₂ dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

Şekil 4.32. incelendiğinde metan dönüşümünün karbondioksit dönüşümünden daha düşük olduğu görülmektedir.

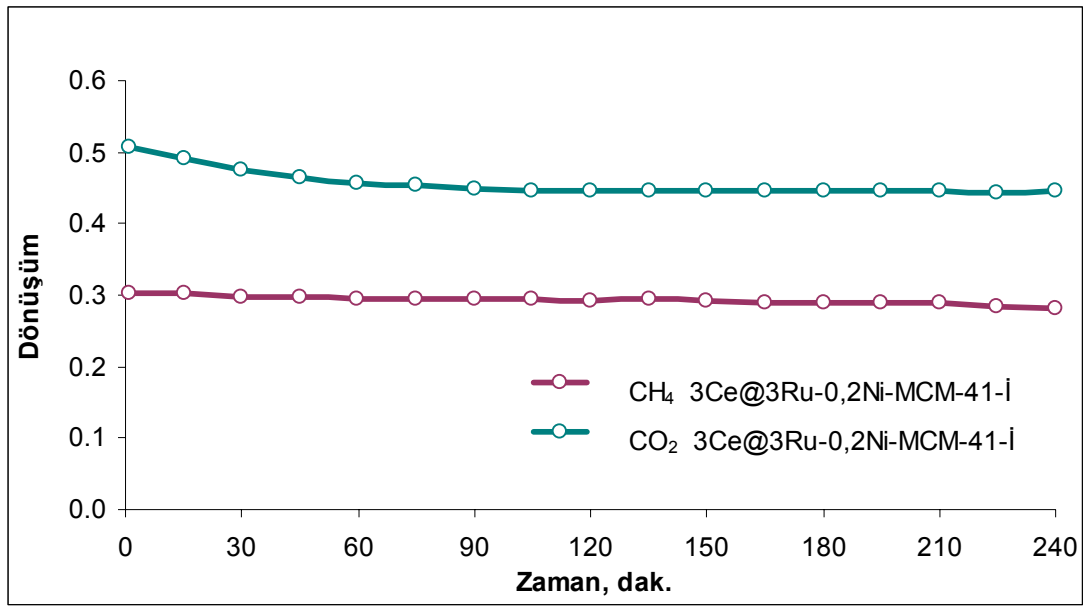


Şekil 4.33. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

Şekil 4.33’de karbondioksit ve metan dönüşümüne göre CO ve H₂ seçicilikleri tanımlanmıştır. Metan ve karbondioksit göre ayrı ayrı belirlenmiş olan seçicilikler de, CO seçiciliği H₂ seçiciliğinden daha yüksektir.

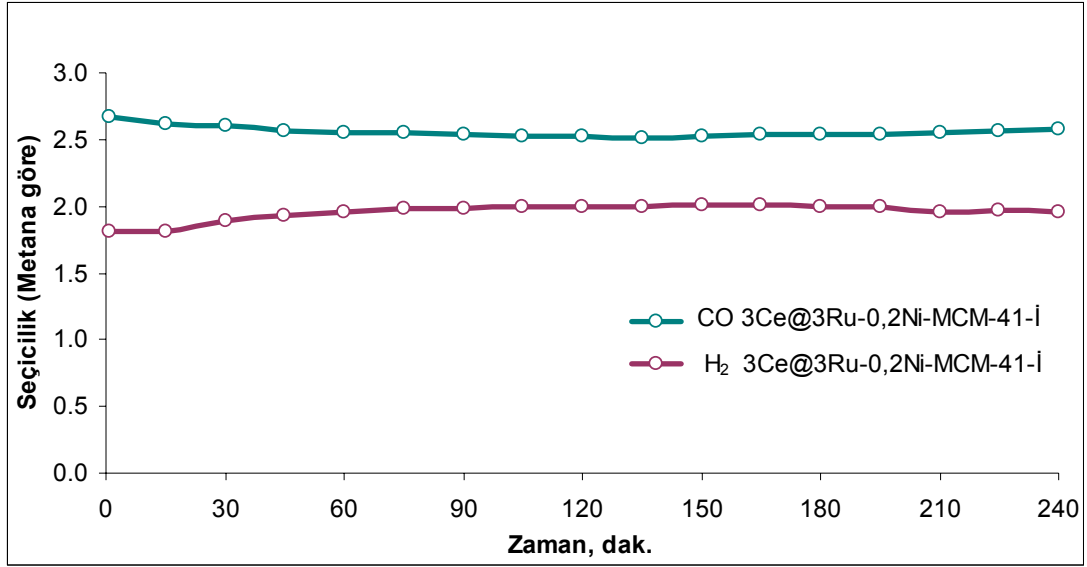
4.2.4. Ce@Ru-Ni-MCM-41 katalizörlerinin aktivite sonuçları

Metanın kuru reform reaksiyonunda Ni ve Ru içeren katalizörlere Ce metalinin etkisinin incelenmesi amacıyla, Ni ve Ru içeren MCM-41 destekli katalizörlere Ce metali emdirme yöntemi ile yüklenmiştir. Ni/Si mol oranı 0,2 olan 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörü ile elde edilen metanın kuru reform reaksiyondaki CH₄ ve CO₂ dönüşümleri Şekil 4.34.’da verilmektedir. Karbondioksit göre belirlenmiş olan seçicilik ve verim değerleri EK-12’de sunulmuştur.



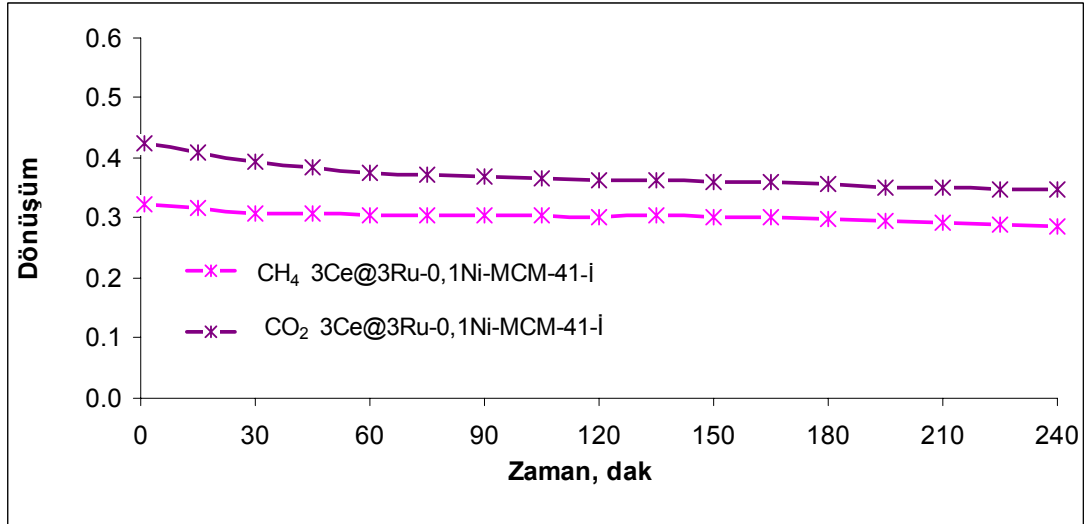
Şekil 4.34. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizöründe CH₄ ve CO₂ dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

Şekil 4.34 incelendiğinde metan dönüşümünün karbondioksit dönüşümünden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum ters su gazı reaksiyonun varlığıyla açıklanabilir. Şekil 4.35’de CO ve H₂ seçicilikleri metan dönüşümüne göre tanımlanmıştır.



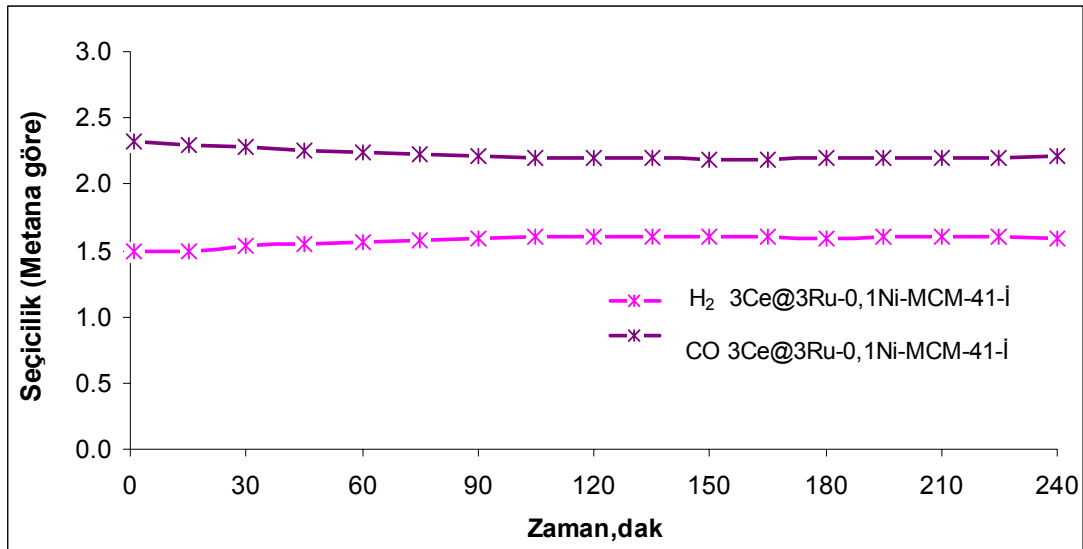
Şekil 4.35. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

Ni/Si mol oranı 0,1 olan 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41 katalizörünün metan ve karbondioksit dönüşümleri Şekil 4.36'da verilmektedir.



Şekil 4.36. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41 katalizöründe CH₄ ve CO₂ dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

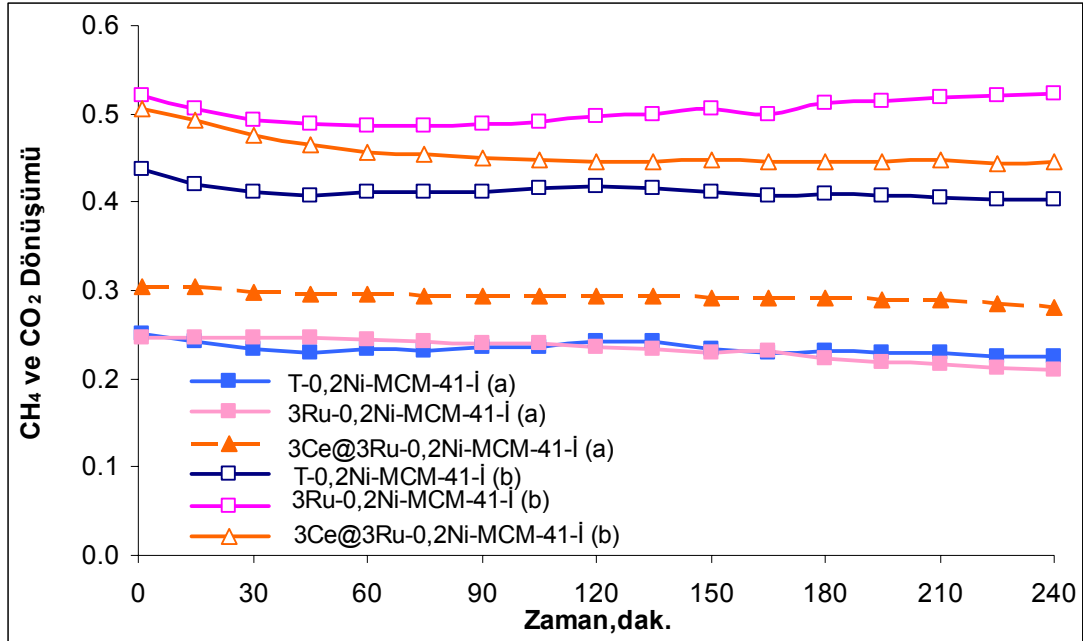
Şekil 4.36 incelendiğinde metan dönüşümünün karbondioksit dönüşümünden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum ters su gazı reaksiyonunun varlığıyla açıklanabilir. Metan dönüşümüne göre tanımlanan CO ve H₂ seçicilikleri Şekil 4.37’de verilmektedir. Karbondioksit göre belirlenmiş olan seçicilik ve verim değerleri EK-13’de sunulmuştur.



Şekil 4.37. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

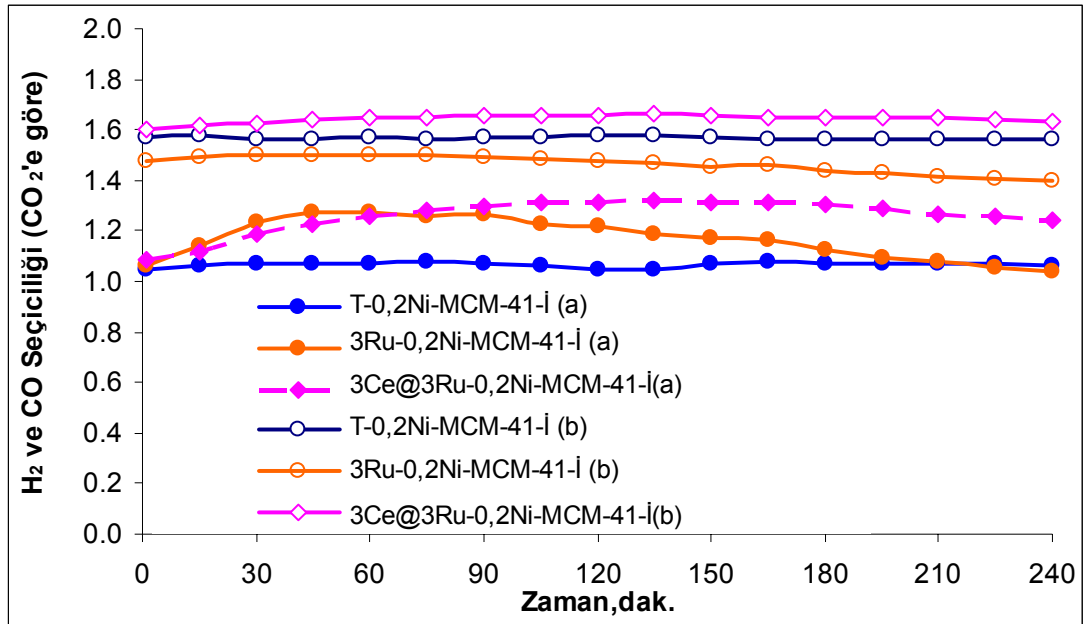
4.3.1. Ni, Ru ve Ce içeren MCM-41 destekli katalizörlerin aktivite sonuçlarının karşılaştırılması

Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen farklı metal içerikli katalizörlerin aktivite test sonuçları bu bölümde karşılaştırılmıştır. Ni/Si 0,2 mol oranına sahip Ce ve Ru içeren katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonunda test edilmesiyle elde edilen metan ve karbondioksit dönüşümleri Şekil 4.38’de beraber verilmiştir.

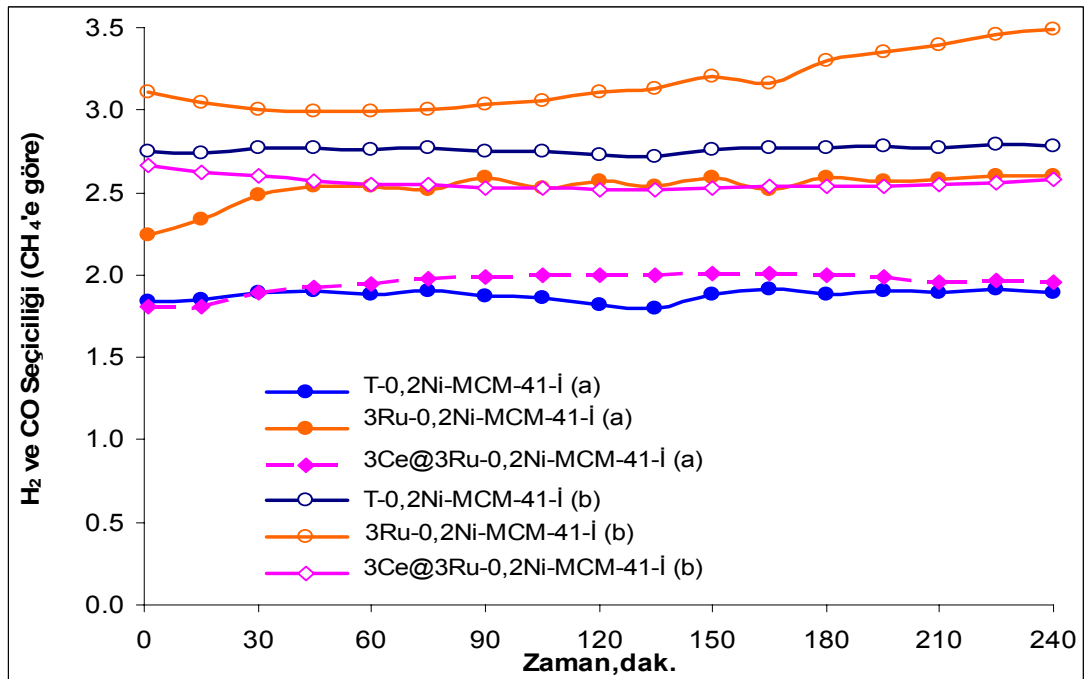


Şekil 4.38. Ni/Si oranı 0,2 olan Ce, Ru içeren katalizörlerde metan (a) ve karbondioksit (b) dönüşümü

Şekil 4.38 incelendiğinde en düşük metan ve karbondioksit dönüşümünün T-0,2Ni-MCM-41-I katalizörüne ait olduğu görülmektedir. En yüksek metan dönüşümü 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-I elde edilirken en yüksek karbondioksit dönüşümünün 3Ru-0,2Ni-MCM-41-I katalizörüne ait olduğu anlaşılmaktadır. Seryum ilavesi ile ters su gazı reaksiyonunun etkisinin azaltılabildiği gözlenmektedir. Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için metan ve karbondioksit 'e göre belirlenen H₂ ve CO seçicilikleri Şekil 4.39-4.40'da verilmiştir.

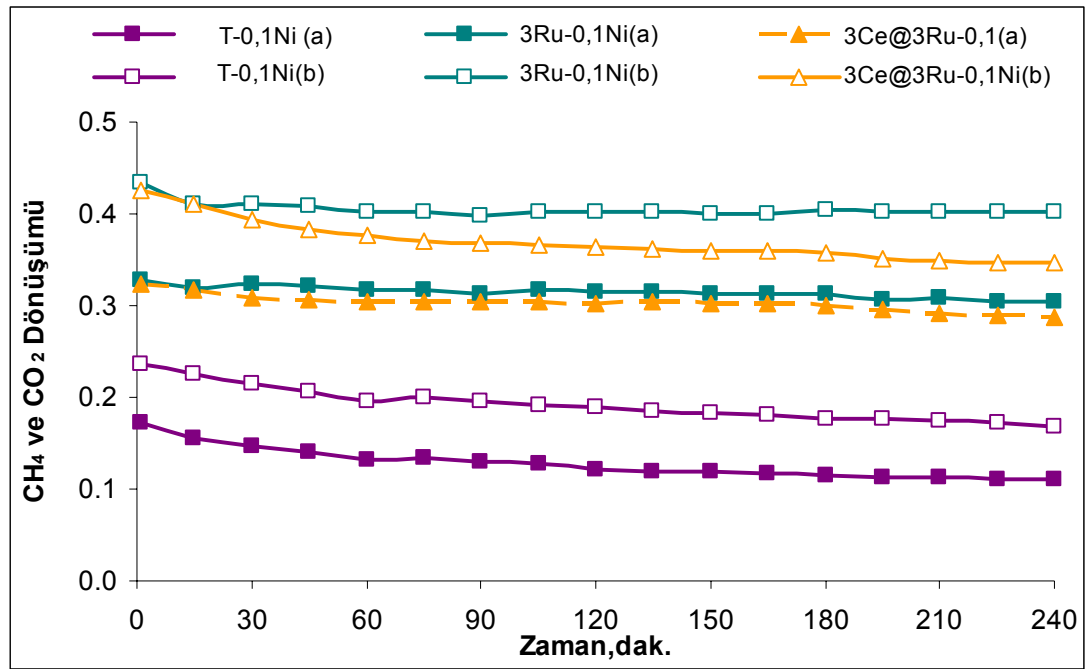


Şekil 4.39. Ni/Si oranı 0,2 olan Ce, Ru içeren katalizörlerde karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H₂ (a) ve CO (b) seçicilikleri

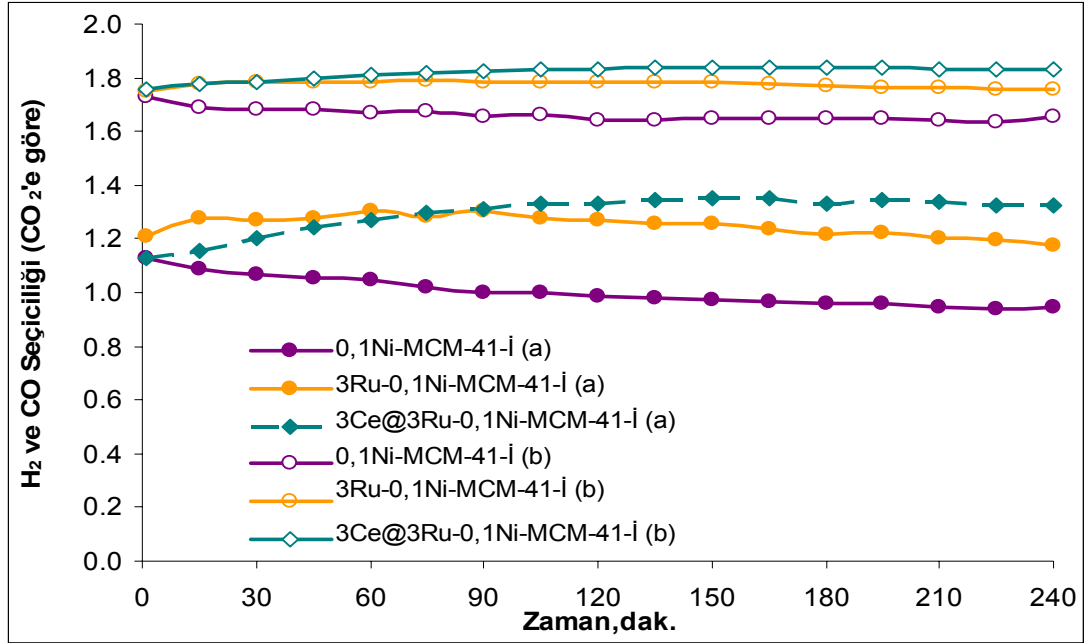


Şekil 4.40. Ni/Si oranı 0,2 olan Ce, Ru içeren katalizörlerde metan dönüşümüne göre belirlenen H₂ (a) ve CO (b) seçicilikleri

Şekil 4.39’ da görüldüğü gibi en yüksek H_2 ve CO seçiciliği yapısında Ce ve Ru bulunduran $3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-I$ katalizörü ile elde edilmiştir. Metanın kuru reform reaksiyonuna göre beklenen ‘‘2’’ seçicilik değerine bu katalizörle daha çok yaklaşıldığı görülmektedir. Şekil 4.40 da ise, H_2 ve CO seçiciliği değerlerinin yine $3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-I$ katalizöründe ‘‘2’’ değerine yaklaşıldığı görülmektedir. Ni/Si mol oranı 0,1 olan Ce, Ru içeren Ni-MCM-41 katalizörleri ile elde edilen CH_4 ve CO’ dönüşümleri Şekil 4.41’de beraber verilmektedir. Ru ve Ce ilavesiyle Ni-MCM-41 (Ni/Si=0,1) katalizöründe CH_4 ve CO_2 dönüşümlerinde artış gözlenmektedir.

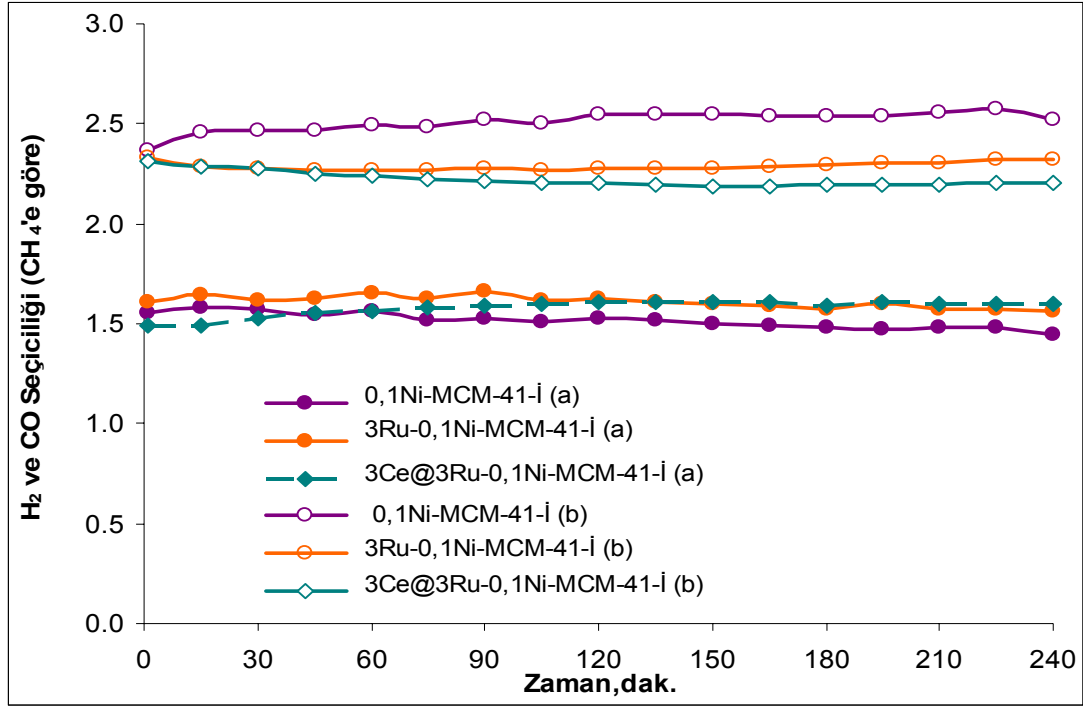


Şekil 4.41. Ni/Si oranı 0,1 olan Ce ve Ru içeren katalizörlerde metan (a) ve karbondioksit (b) dönüşümü



Şekil 4.42. Ni/Si oranı 0,1 olan katalizörlerde karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H₂ (a) ve CO (b) seçicilikleri

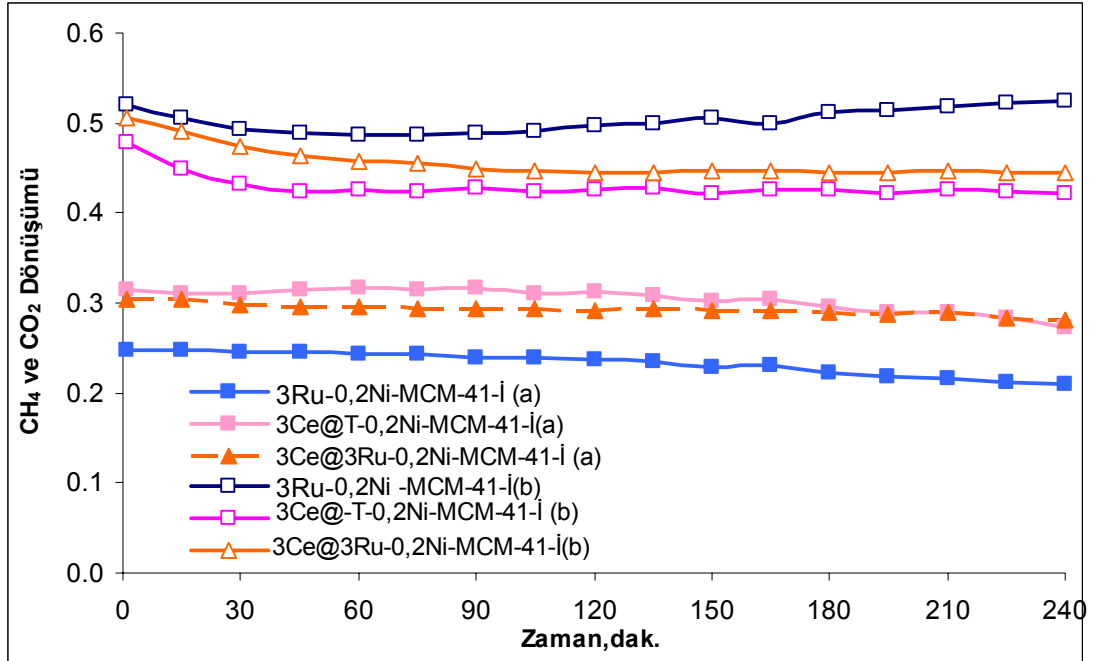
Şekil 4.42 incelendiğinde, katalizörlerin CO seçiciliklerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Hidrojen seçiciliklerine bakıldığında, 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün 150.dak 'a kadar arttığını daha sonra sabit bir hal aldığı görülmektedir.



Şekil 4.43. Ni/Si oranı 0,1 olan Ce ve Ru içeren katalizörlerde metan dönüşümüne göre belirlenen H₂ (a) ve CO (b) seçicilikleri

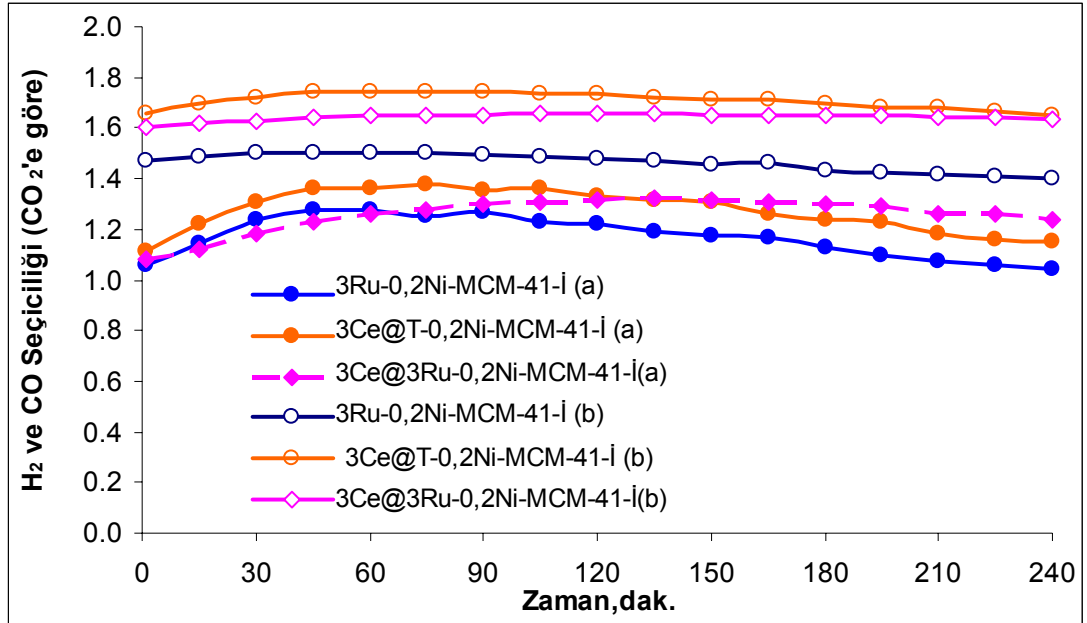
Şekil 4.43 incelendiğinde, katalizörlerin H₂ seçiciliklerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. CO seçiciliklerine bakıldığında, 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ ve 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin seçiciliklerinin birbirine yakın olduğu ve kuru reform reaksiyonundan beklenen “2” seçicilik değerine yaklaştığı anlaşılmaktadır.

Seryum ve rutenyumun katalitik etkisinin ayrı ayrı gözlenebilmesi amacıyla yapısında yalnızca Ce ve Ru, Ce-Ru bulunduran katalizörlerin CH₄ ve CO₂ dönüşümleri Şekil 4.44.’da verilmektedir. Ru metali CO₂ dönüşümünü yükseltirken, metan dönüşümünü azaltmaktadır. Metan dönüşümü açısından incelendiğinde, Ce içerikli katalizörlerin dönüşümlerinin dört saatin sonunda birbirleriyle örtüştüğü görülmektedir.

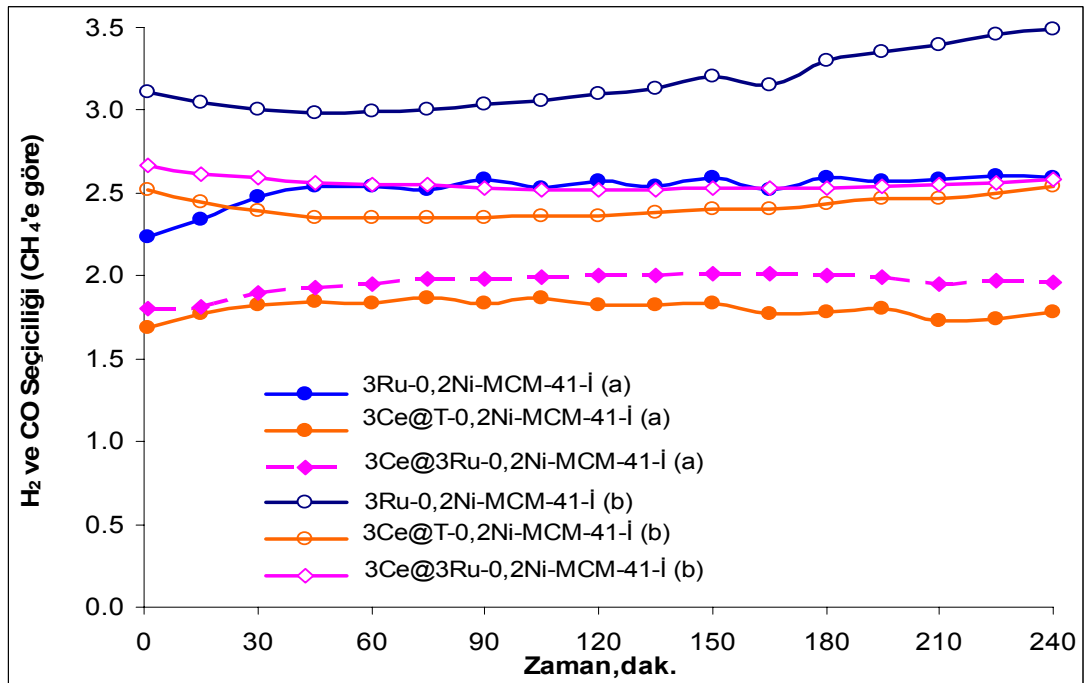


Şekil 4.44. Ni/Si oranı 0,2 olan Ru ve Ce içeren katalizörlerde metan (a) ve karbondioksit (b) dönüşümü

Katalizörlerin CO₂ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilikleri Şekil 4.45.'de verilmektedir. En yüksek H₂ seçiciliği 3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-I katalizörü ile elde edilmiş olup kuru reform reaksiyonu için geçerli olan “2” değerine yaklaşmıştır. Sadece Ru içeren katalizörün ise hidrojen seçiciliğinin dört saatin sonunda giderek azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.45. Ni/Si oranı 0,2 olan Ce ve Ru içeren katalizörlerde karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H₂ (a) ve CO (b) seçicilikleri

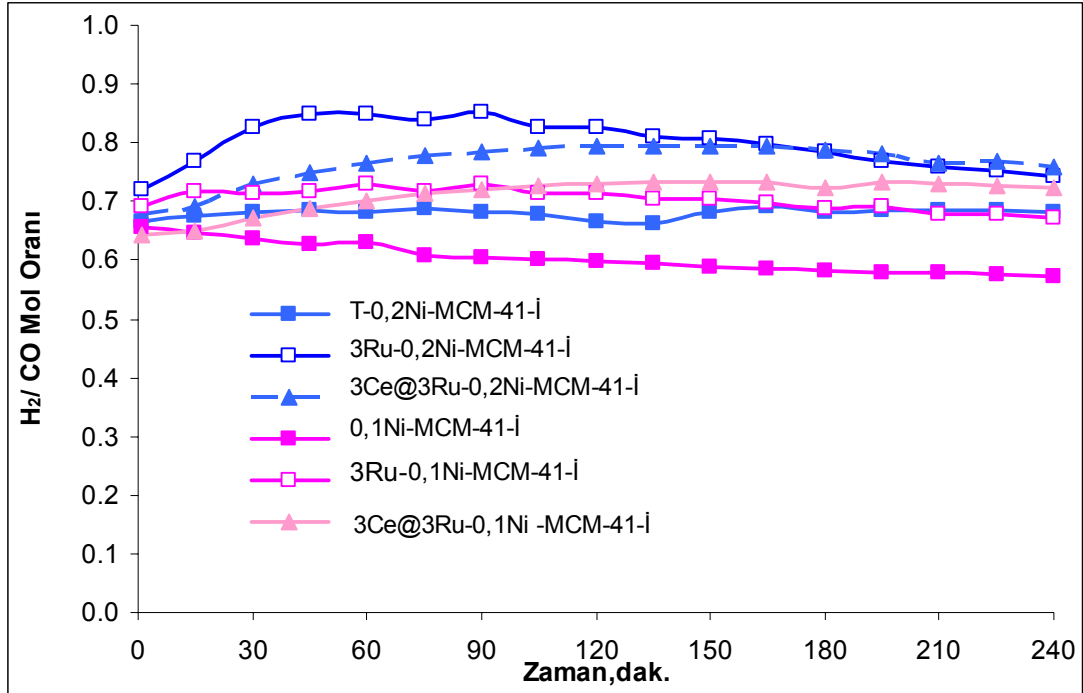


Şekil 4.46. Ni/Si oranı 0,2 olan Ce ve Ru içeren katalizörlerde metan dönüşümüne göre belirlenen H₂ (a) ve CO (b) seçicilikleri

Aynı katalizörlerin CH_4 dönüşümlerine göre elde edilen H_2 ve CO seçicilikleri Şekil 4.46’de verilmektedir. H_2 seçiciliğine bakıldığında $3\text{Ce}@3\text{Ru}-0,2\text{Ni}-\text{MCM}-41-\text{İ}$ katalizörünün seçicilik değerinin ‘‘2’’ e yaklaşıp kararlı bir hal sergilediği gözlenmektedir. Bu durum ise yan reaksiyonların etkisinin azaldığı ve kuru reform reaksiyonunun daha etkili olduğu şeklinde açıklanabilir.

Ni/Si oranı 0,1 olan katalizörlerde metan ve karbondioksit dönüşümü incelendiğinde katalizörler kararlı bir yapı sergilemişlerdir. En yüksek karbondioksit ve metan dönüşümü $3\text{Ru}-0,1\text{Ni}-\text{MCM}-41-\text{İ}$ katalizöründe gözlenmiştir. Katalizörlerin CO seçicilikleri kararlı bir yapı sergilemişlerdir. En yüksek seçicilik değerleri ise $\text{Ce}-\text{Ru}$ içeren katalizörde elde edilmiştir. $3\text{Ce}@0,1\text{Ni}-\text{MCM}-41-\text{İ}$ katalizörünün her iki seçicilikte de yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Katalizörlere ait dönüşüm ve seçicilik grafikleri EK-12’de verilmiştir.

Ni/Si mol oranları 0,1 ve 0,2 olan Ru ve Ce içeren $\text{Ni}-\text{MCM}-41$ katalizörlerinin CH_4 dönüşümüne göre belirlenen H_2/CO mol oranları Şekil 4.47’de verilmektedir. Katalizörlerin mol oranlarının 0,6 ile 0,8 arasında değiştiği görülmektedir. Ni/Si mol oranı 0,2 olan katalizörlerde katalitik test sonucunda en yüksek değer $3\text{Ru}-0,2\text{Ni}-\text{MCM}-41-\text{İ}$ katalizörü ile elde edilmiştir. 120.dakikada mol oranı 0,82 değerine kadar ulaşmaktadır. Ni/Si mol oranı 0,1 olan katalizörlerde ise en yüksek değer $3\text{Ru}-0,1\text{Ni}-\text{MCM}-41-\text{İ}$ katalizörüyle elde edilmiştir.



Şekil 4.47. Ni/Si oranı 0,1 ve 0,2 olan katalizörlerde H_2/CO oranları

Yapısında yalnızca Ru ve yalnızca Ce bulunduran Ce-Ru katalizörlerinin H_2/CO mol oranları EK-14'de verilmektedir. 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün zamanla en düşük mol oranına sahip olduğu ve 240. dakika sonunda bu değerin 0,65'e kadar düştüğü gözlenmektedir. 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün oranın zamanla arttığı 180.dak'dan sonra kararlı bir hal sergilediği görülmüştür.

5. SONUÇLAR

Çalışma kapsamında, metanın kuru reform reaksiyonunda aktivelerinin incelenmesi amacıyla MCM-41 destekli Ni, Ni-Ru doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle, Ce-Ni ve Ce-Ru-Ni katalizörleri ise emdirme yöntemiyle hazırlanmışlardır. Sentezlenen katalizörlerin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla BET yüzey alanı, XRD, EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonunda test edilmesi için dolgulu kolon rektör kullanılmıştır. Reaktör içerisine yerleştirilen katalizörler 1-2 mm çapa sahiptirler. Ni/Si oranı 0,1 ve 0,2 olan Ni-MCM-41-İ, 3Ru-Ni-MCM-41-İ, 3Ce@Ni-MCM-41-İ, 3Ce@3Ru-Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin metanın kuru reform reaksiyonunda aktiviteleri incelenmiştir. Katalitik testler 4 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda; hazırlanan saf MCM-41 desteğine ait dört adet karakteristik pik X-ışını kırınım desenlerinde gözlemlenmiştir; Ni-MCM-41 katalizörlerinin mezogözenekli yapıda olduğu N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleriyle belirlenmiştir; hazırlanan metal içerikli katalizörlerin BET yüzey alanları 430-1000 m²/g arasında değişmiş, en yüksek yüzey alanı 0,1Ni-MCM-41-İ katalizöründe elde edilmiştir. Ni/Si oranı 0,2 olan katalizörler karşılaştırıldığında metan dönüşümünün 3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizöründe en yüksek, en düşük metan dönüşümünün T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizöründe olduğu görülmüştür. CO₂ ve CH₄'e göre H₂ seçiciliği en düşük T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizöründen elde edilmiştir. CO seçiciliğinde ise 3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörü ile seçicilik değeri metanın kuru reform reaksiyonu için beklenen “2” değerine yaklaşmış olup, yan reaksiyonların etkisinin azaltılmış olduğu anlaşılmıştır. Bu durum katalizöre ilave edilen Ce metalinin seçicilikleri olumlu yönde etkilediğinin göstergesidir. Ni/Si oranı 0,1 olan katalizörler incelendiğinde, sadece Ru içeren katalizörün en yüksek metan ve karbondioksit dönüşümüne sahip olduğu görülmüştür. Bu durum yapıya ilave edilen Ru metalinin katalizörlerin dönüşümlerini olumlu yönde etkilediği sonucunu doğurmuştur. Karbondioksit göre seçicilikler incelendiğinde, 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizöründe CO ve H₂ seçiciliğinin en yüksek değerlere sahip olduğu ve beklenen “2” seçicilik değerine yaklaştığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Erdener, H., Erkan S., Eroğlu E., Gür N., Şengül E., Baç N., “Sürdürülebilir Enerji ve Hidrojen”, **ODTÜ Bilim ve Toplum Kitapları Dizisi**, 23-25, 2007.
2. 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).
3. Karge, H. G., Weitkamp, J., “Molecular sieves synthesis”, 1st edition, **Springer-Verlag, Newyork**, 97-118 (1998).
4. 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).
5. Gaydhankar, T.R., Taraklar, 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).
6. Zhang, Q., Wang, Y., Itsuki, S., Shishido, T., Takehira, K., “Manganese containing MCM-41 for epoxidation of styrene and stilbene”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 188: 189–200 (2002).
7. Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Mercy, M., Nowak, I., Ziolk, M., Bettahar, M.M., “Nickel containing MCM-41 and AlMCM-41 mesoporous molecular Sieves Characteristics and activity in the hydrogenation of benzene”, **Applied Catalysis A: General**, 268: 241–253 (2004).
8. Gucbilmez, Y., Dogu, T., Balci, S., “Vanadium incorporated high surface area MCM-41 catalysts”, **Catalysis Today**, 100: 473–477 (2005).
9. Amama, P.B., Lim, S., Ciuparu, D., Pfefferle, L., Haller, G.L., “Hydrothermal synthesis of MCM-41 using different ratios of colloidal and soluble silica”, **Microporous and Mesoporous Materials**, 81: 191–200 (2005).
10. Souza, J.B., Araujo, A.S., Pedrosa, A.M.G., Marinkovic, B.A., Jardim, P.M., Morgado, E., “Textural features of highly ordered Al-MCM-41 molecular sieve studied by X-ray diffraction, nitrogen adsorption and transmission electron microscopy”, **Materials Letters**, 60: 2682–2685 (2006).
11. Chunying, L., Yunqi, L., Wangliang, L., Min, C., Chenguang, L., “Hydrogenation of Naphthalene on HY/MCM-41 Composite Supported Sulfided Ni-Mo Catalysts”, **Petroleum Science and Technology**, 24: 207–215, (2006).

12. 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).
13. Selvaraj, M., Sinha, P.K., Lee, K., Ahn, I., Pandurangan, A., Lee, T.G., ‘‘ Synthesis and characterization of Mn–MCM-41 and Zr–Mn-MCM-41’’, **Microporous and Mesoporous Materials**, 78: 139–149 (2005).
14. Araujo, A.S., Jaroniec, M.,’’ Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis’’, **Thermochimica Acta**, 363: 175-180 (2000).
15. Wang, W., Song, M., ‘‘ Preparation of high nickel-containing MCM-41-type mesoporous silica via a modified direct synthesis method’’, **Materials Research Bulletin**, 40: 1737–1744 (2005).
16. Tsoncheva, T., Areva, S., Dimitrov, M., Paneva, D., Mitov, I., Linden, M., Minchev, C., ‘‘MCM-41 silica modified with copper and iron oxides as catalysts for methanol decomposition’’, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 246: 118–127 (2005).
17. Mulukutla, R. S., Shido, T., Asakura, K., Iwasawa Y., ‘‘ Nanoparticles of RhOx in the MCM-41: a novel catalyst for no-co reaction in excess O₂’’, **Scripta mater**, 44:1695–1698 (2001).
18. Corthals, S., Nederkassel, J., Geboers, J., Winne, H., Noyen, J., Moens, B., Sels, B., Jacobs, P., ‘‘ Influence of composition of MgAl₂O₄ supported NiCeO₂ZrO₂ catalysts on coke formation and catalyst stability for dry reforming of methane ‘ ’, **Catalysis Today**, 138: 28–32 (2008).
19. Sehested, J., "Four challenges for nickel steam-reforming catalysts", **Catalysis Today**, 111: 103–110 (2006).
20. Pompeo, F., Nichio, N. N., Gonza'lez, M. G., Montes, M., ‘‘Characterization of Ni/SiO₂ and Ni/Li-SiO₂ catalysts for methane dry reforming’’, **Catalysis Today**, 107–108: 856–862 (2005).
21. Jeong, H., Kim, K., Kim, D., Song, I., ‘‘ 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).
22. Hou, Z., Chen, P., Fang, H., Zheng, X., Yashima, T., ‘‘Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalyst’’, **International Journal of Hydrogen Energy**, 31: 555-561 (2006).

23. Daza, C., Gallego, J., Moreno, J., Mondrago'n, F., Moreno, S., Molina, R., "CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides", **Catalysis Today**, 133–135: 357–366 (2008).
24. Djaidja, A., Libs, S., Kiennemann, A., Barama, A., "Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts", **Catalysis Today**, 113: 194–200 (2006).
25. Nagaoka, K., Seshan, K., Lercher, J.A., Aika, K., "Mechanism of Carbon Deposit/Removal in Methane Dry Reforming on Supported Metal Catalysts", **Studies in Surface Science and Catalysis**, 129-134 (2001).
26. Guo, J., Lou, H., Zhao, H., Chai, D., Zheng, X., "Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels", **Applied Catalysis A: General**, 273 : 75–82 (2004).
27. Chang, J., Hong, D., Li, X., Park, S., "Thermogravimetric analyses and catalytic behaviors of zirconia-supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane", **Catalysis Today** 115:186–190 (2006).
28. Jozwiak, W.K., Nowosielska, M., Rynkowski, J., "Reforming of methane with carbon dioxide over supported bimetallic catalysts containing Ni and noble metal I. Characterization and activity of SiO₂ supported Ni–Rh catalysts", **Applied Catalysis A: General**, 280: 233–244 (2005).
29. Takanabe, K., Nagaoka, K., Nariai, K., Aika, K., "Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane", **Journal of Catalysis**, 232: 268–275 (2005).
30. Takanabe, K., Nagaoka, K., Aika, K., "Improved resistance against coke deposition of titania supported cobalt and nickel bimetallic catalyst for carbon dioxide reforming of methane", **Catalysis Letters**, 102: 153-157 (2005).
31. Nimwattanukul, W., Luengnaruemitchai, A., Jitkarnka, S., "Potential of Ni supported on clinoptilolite catalysts for carbon dioxide reforming of methane", **International Journal of Hydrogen Energy**, 31: 93 – 100 (2006).
32. Xiao, T., Suhartanto, T., York, A.P.E., Sloan, J., Gren, M.H.L., "Effect of molybdenum additives on the performance of supported nickel catalysts for methane dry reforming", **Applied Catalysis A: General**, 253: 225–235 (2003).
33. Therdthianwong, S., Siangchina, S., Therdthianwong, A., "Improvement of coke resistance of Ni/Al₂O₃ catalyst in CH₄/CO₂ reforming by ZrO₂ addition", **Fuel Processing Technology**, 89: 160-168 (2008).

34. Therdthianwong, S., Therdthianwong, A., Siangchin, C., ‘‘ Synthesis gas production from dry reforming of methane over Ni/Al₂O₃ stabilized by ZrO₂ ’’, **International Journal of Hydrogen Energy**, 33: 991-999 (2008).
35. Luna, A.E.C., Iriarte, M.E.,’’ Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al₂O₃ catalyst’’ **Applied Catalysis A: General**, 343: 10–15 (2008).
36. Hou, Z., Zheng, X., Yashima, T.,’’ High coke-resistance of K-Ca-Promoted Ni/ α -Al₂O₃ Catalyst for CH₄ Reforming with CO₂’’, **React. Kinet. Cata .Lett.**, 84 (2): 229-235 (2005).
37. Liu, D., Lau R., Borgna, B., Yang, Y., ‘‘ Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts’’, **Applied Catalysis A: General**, 358: 110–118 (2009).
38. Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., ‘‘Enstrümantal analiz yöntemleri’’, **Hacettepe Üniv. Yayınları A-64**, Ankara, 73-145 (1997).
39. Powder Diffraction File, The Joint Committee on Powder Diffraction Standards, **International Centre for Diffraction Data**, USA, (1989).
40. Arbağ, H., ‘‘ Karbondioksit Aktivasyonu İle Metandan Hidrojen Üretimi Reaksiyonunun MCM-41 Destekli Katalizörlerde İncelenmesi’’ Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, (2008).
41. Jia, J., Wang, Y., Tanabe, E., Shishido, T., Takehira, K., ‘‘Carbon fibers prepared by pyrolysis of methane over Ni/MCM-41 catalyst’’ , **Microporous and Mesoporous Materials**, 57: 283-289 (2003).

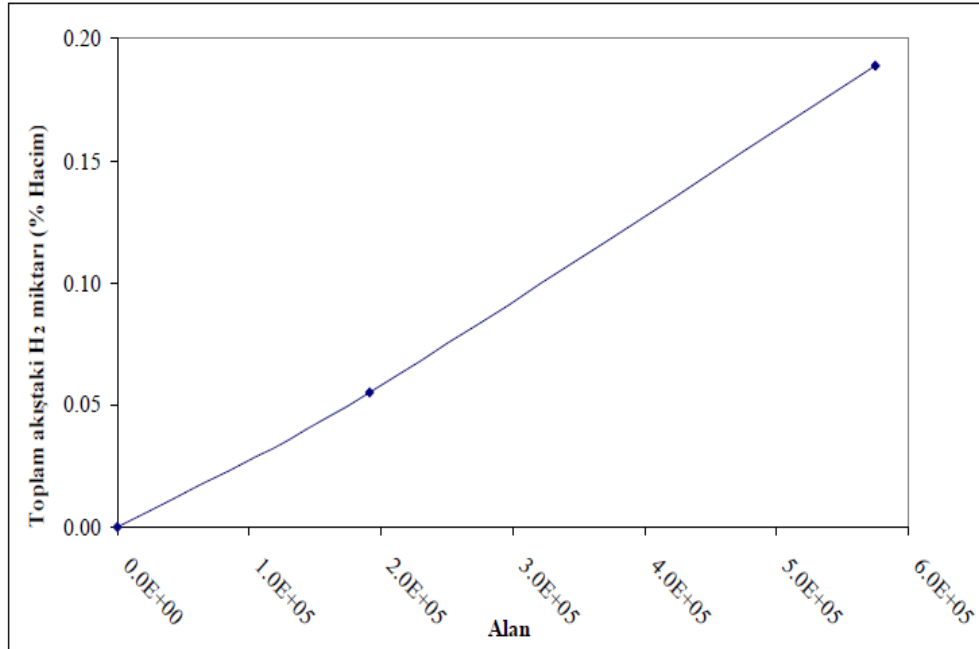
EKLER

EK-1 Ürün ve reaktant gazlarının gaz kromatografi cihazıyla kalibrasyonu

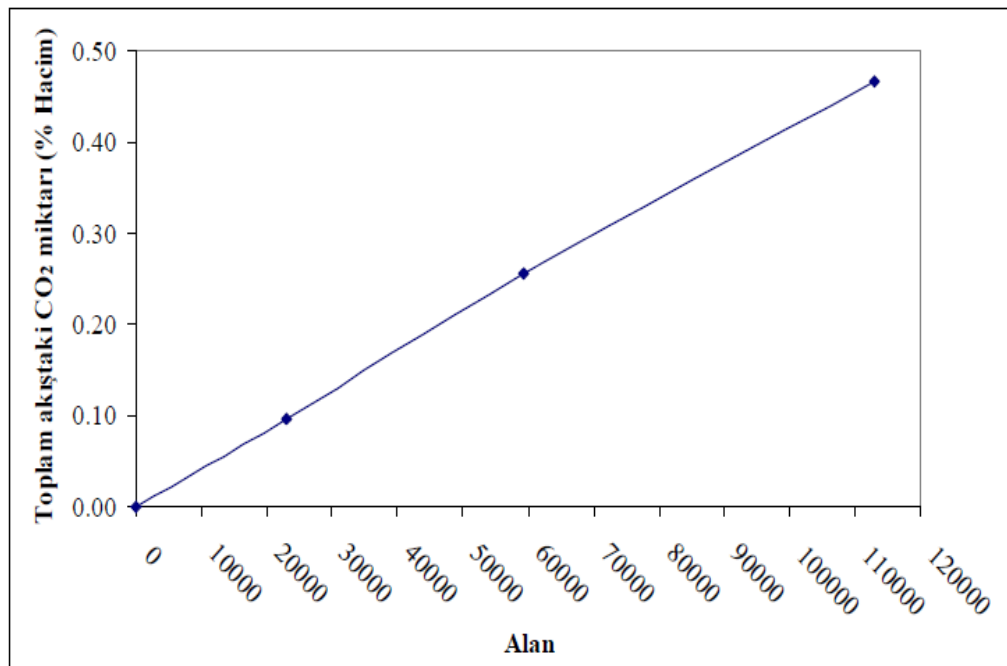
Gaz kromatografi cihazının kalibrasyon için yapılan işlemler aşağıda verilmiştir:

1. Ürün ve reaktantlar açılarak belirli bir akış hızında bir gaz karışımı elde edilir.
2. Gaz kromatografi açılarak istenilen herhangi bir fırın sıcaklığı ve dedektör sıcaklığı belirlenir.
3. Gaz karışımı direk olarak gaz kromatografına gönderilerek her bir gazın kromatogramdaki yeri belirlenir.
4. Kromatogramdaki piklerde bir çakışma varsa veya gazlardan biri kromatogramda görülüyorsa gaz kromatografının fırın sıcaklığı ve/veya dedektör sıcaklığı değiştirilir. Her bir gaz kromatogramda ayrı yarı pikler halinde görülünceye kadar bu işlem tekrarlanır.
5. Bütün gazlar kromatogramda ayrı ayrı pikler halinde görülmesiyle gaz kromatografi fırın sıcaklığı ve dedektör sıcaklığı belirlenen sıcaklıklarda sabit tutulur. Hangi pikin hangi gaza ait olduğunu belirleyebilmek için gazların biri hariç diğerleri kapatılarak kromatogramları alınır ve hangi pikin hangi gaza ait olduğu tek tek belirlenir.
6. Kromatogramda yerleri belirlenen piklerin alanları gazların gaz karışımındaki miktarlarının bir göstergesidir. Her bir gazın kalibrasyonunun yapılabilmesi için farklı akış hızlarındaki gaz, toplam akış hızı 60 ml/dak olacak biçimde argon gazı ile ayarlanır ve gaz karışımı gaz kromatografına gönderilir. Örneğin hidrojen gazının akışı 15 ml/dak olarak ayarlandığında argon gazının akış hızı 45 ml/dak'a ayarlanır. Bu şekilde üç farklı hacimsel oranda H₂ gazı içeren gaz karışımı gaz kromatografına gönderilir. Bu karışım oranı her bir gaz için tekrarlanır. CO₂, CH₄, H₂ ve CO gazları için belirlenen kalibrasyon sonuçları sırasıyla Şekil 1.1, Şekil 1.2, Şekil 1.3 ve Şekil 1.4'te verilmiştir [41].

EK-1 (Devam) Ürün ve reaktant gazlarının gaz kromatografi cihazıyla kalibrasyonu

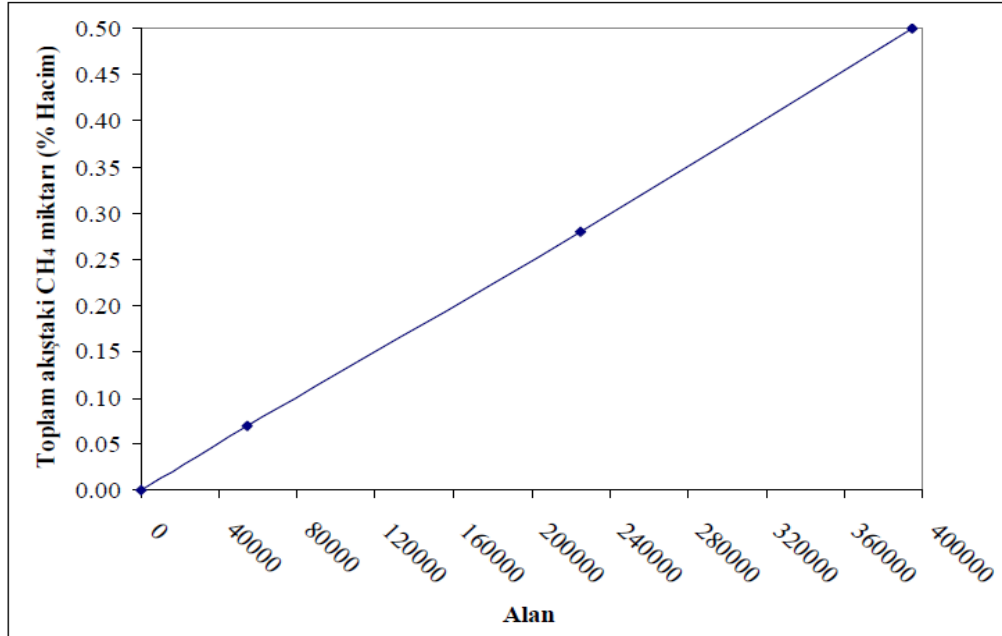


Şekil 1.1. H₂ gazı için belirlenen kalibrasyon grafiği [41]

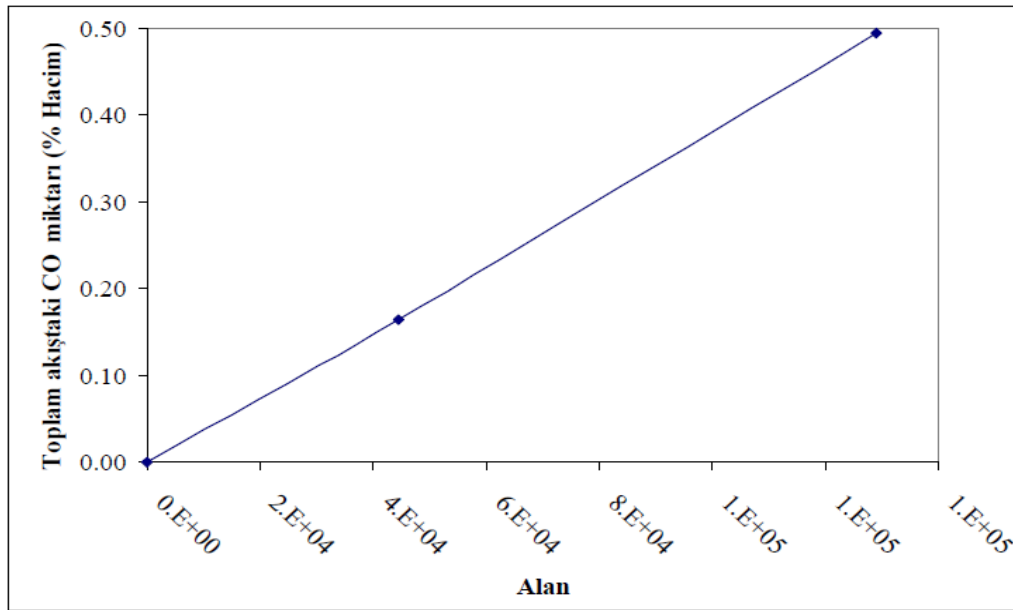


Şekil 1.2. CO₂ gazının kalibrasyonu [41]

EK-1 (Devam) Ürün ve reaktant gazlarının gaz kromatografi cihazıyla kalibrasyonu

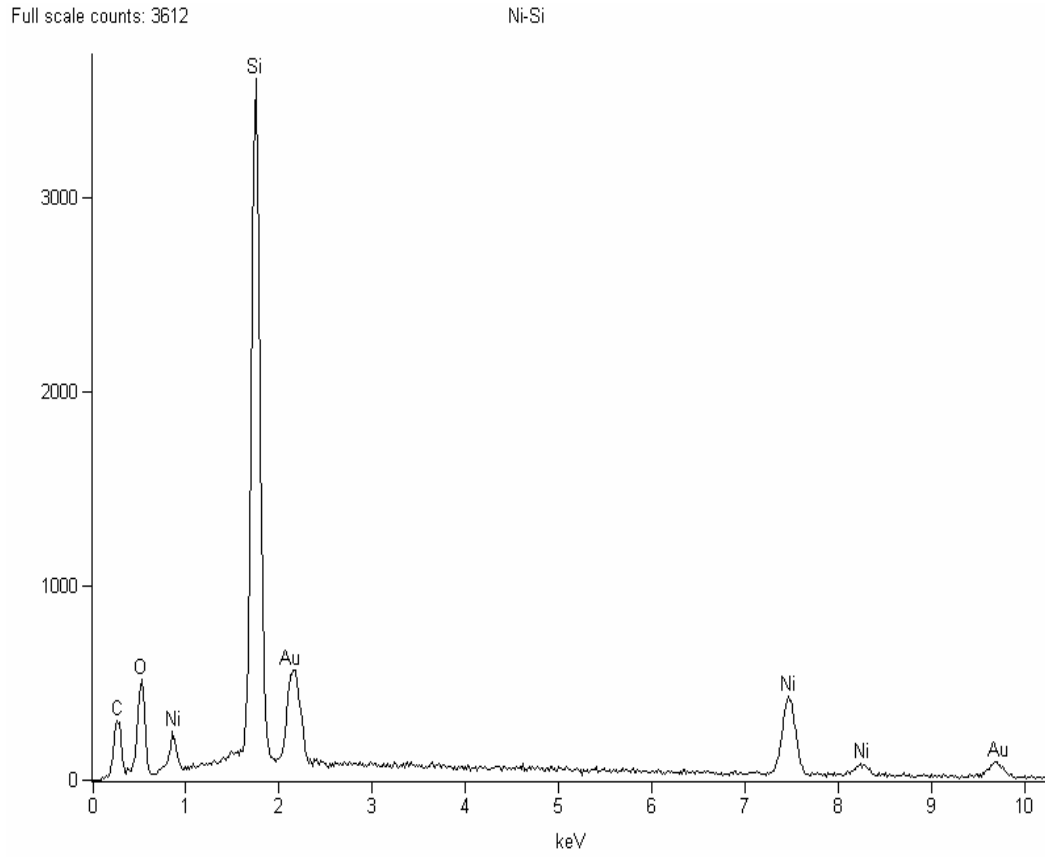


Şekil 1.3. CH₄ gazının kalibrasyonu [41]



Şekil 1.4. CO gazının kalibrasyonu[41]

EK-2 Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri

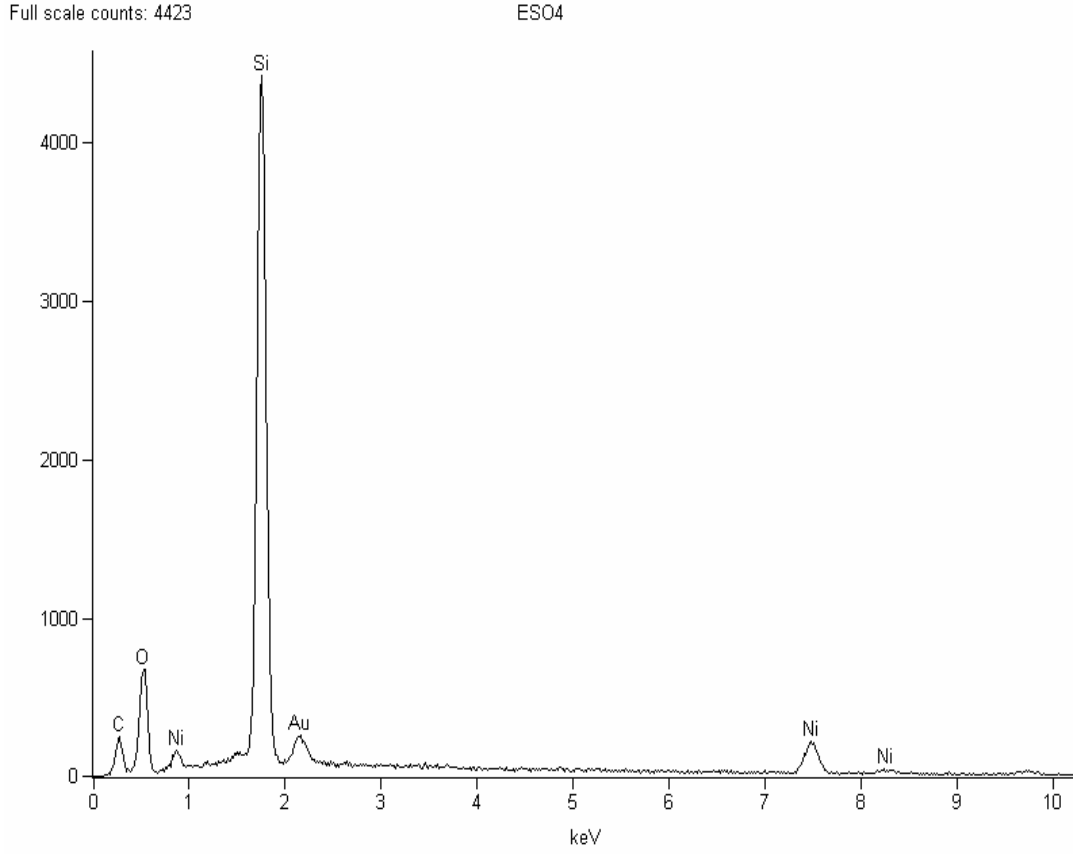


Şekil 2.1. 0,2Ni-MCM-41katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 2.1. 0,2Ni-MCM-41katalizörünün EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	61.76	77.14
Ni	38.24	22.86

EK-2 (Devam) Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri

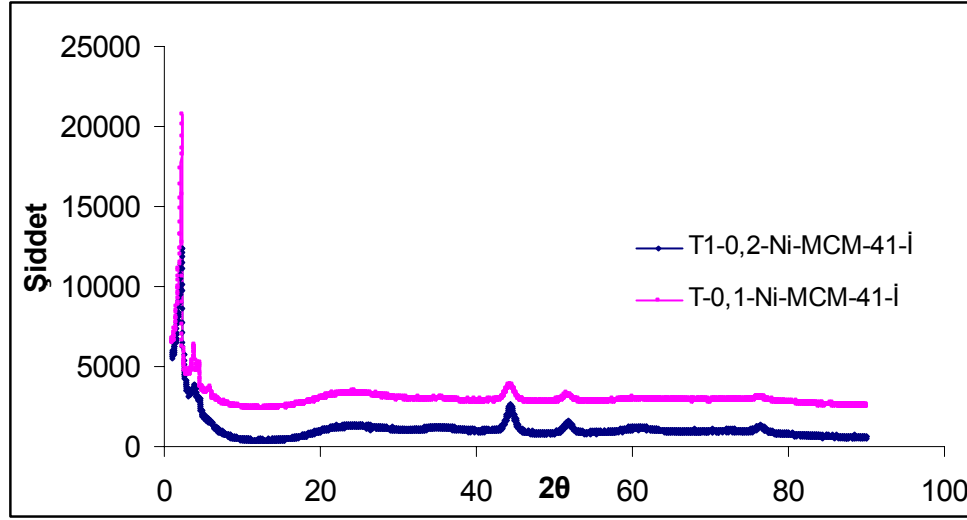


Şekil 2.2. 0,1Ni-MCM-41katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 2.2. 0,1Ni-MCM-41katalizörünün EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	77.93	88.07
Ni	22.07	11.93

EK-3 İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin XRD grafiği ve EDS analizi grafiği

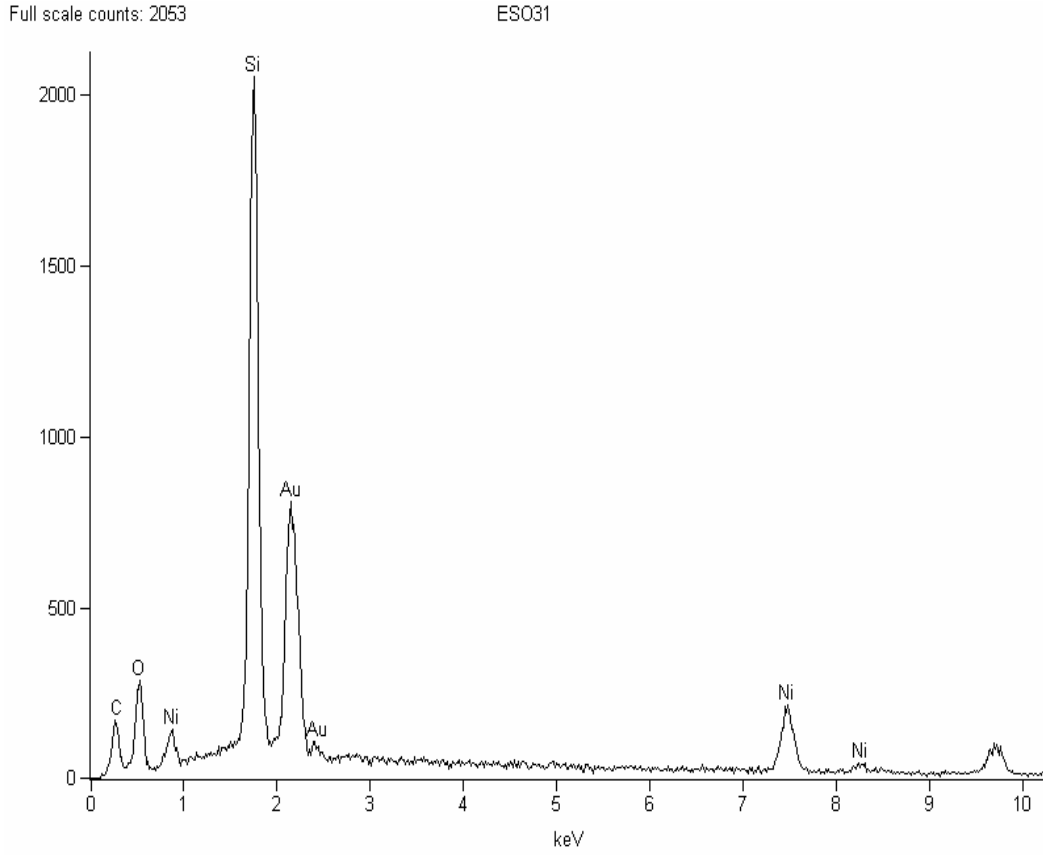


Şekil 3.1. İndirgenmiş T1-0,2Ni-MCM-41-İ ve T-0,1Ni-MCM-41-İ malzemelerinin X-ışını kırınım deseni

Çizelge 3.1. İndirgenmiş T1-0,2Ni-MCM-4-İ ve T-0,1Ni-MCM-4-İ numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

Numune Adı	Ni/Si Molar Oranı	XRD Analizi Sonuçları			Literatürde Verilen Değer		
T1-0,2Ni/MCM-41-İ	0,2	MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Kresge et al, 1992)		
		2- θ	d(Å)	I/Io	2- θ	d(Å)	I/Io
		2,24	39,41	100	2,22	39,8	100
		3,88	22,75	13	3,86	22,9	8
		4,54	19,45	9	4,46	19,8	7
		5,98	14,77	4	5,93	14,9	5
		Ni Pikleri			Ni(File No=4-850)		
		44,46	2,0	100	44,60	2,03	100
		52,04	1,8	47	51,91	1,76	40
		76,84	1,2	18	76,08	1,25	20
T-0,1Ni/MCM-41-İ	0.1	MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Kresge et al, 1992)		
		2- θ	d(Å)	I/Io	2- θ	d(Å)	I/Io
		2,20	40,13	100	2,22	39,8	100
		3,92	22,52	15	3,86	22,9	8
		4,82	18,32	8	4,46	19,8	7
		5,88	15,02	5	5,93	14,9	5
		Ni Pikleri			Ni(File No=4-850)		
		42,66	2,1	100	44,6	2,03	100
		51,52	1,8	43	51,91	1,76	40
		76,82	1,2	33	76,08	1,25	20

EK-3 (Devam)İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizi grafiği

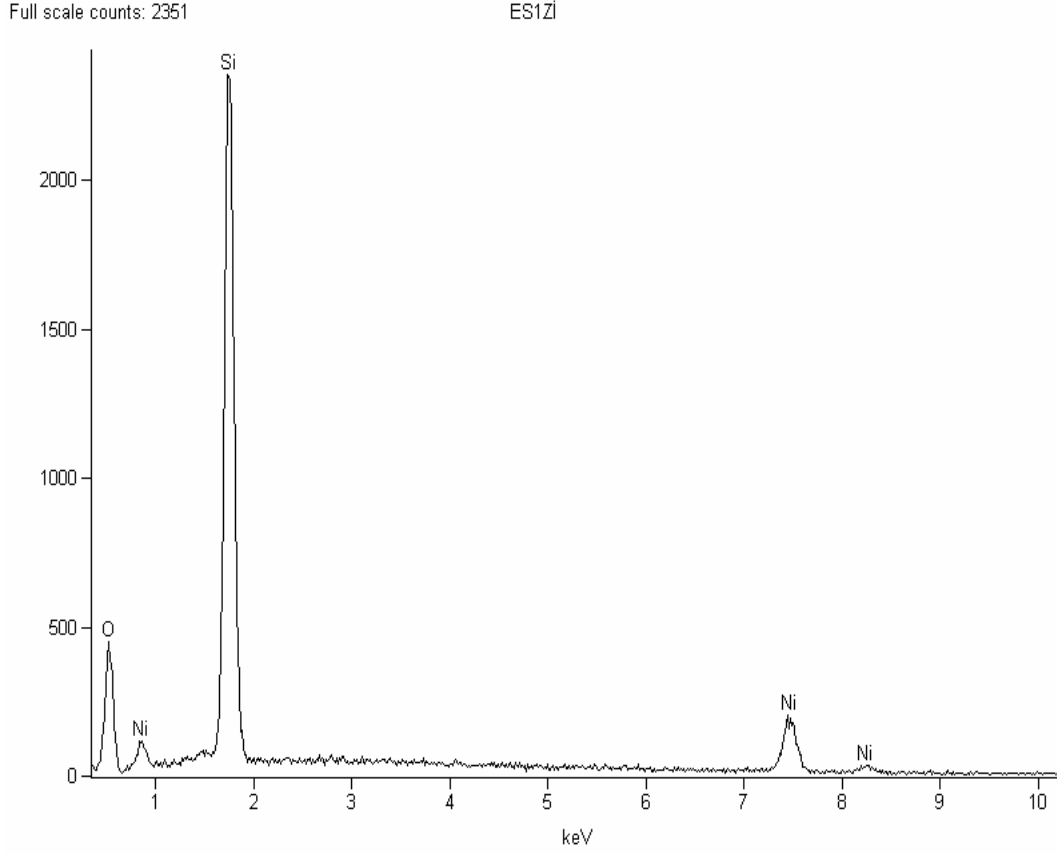


Şekil 3.2. T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 3.2. T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	66.91	80.86
Ni	33.09	19.14

EK-3 (Devam) İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizi grafiği

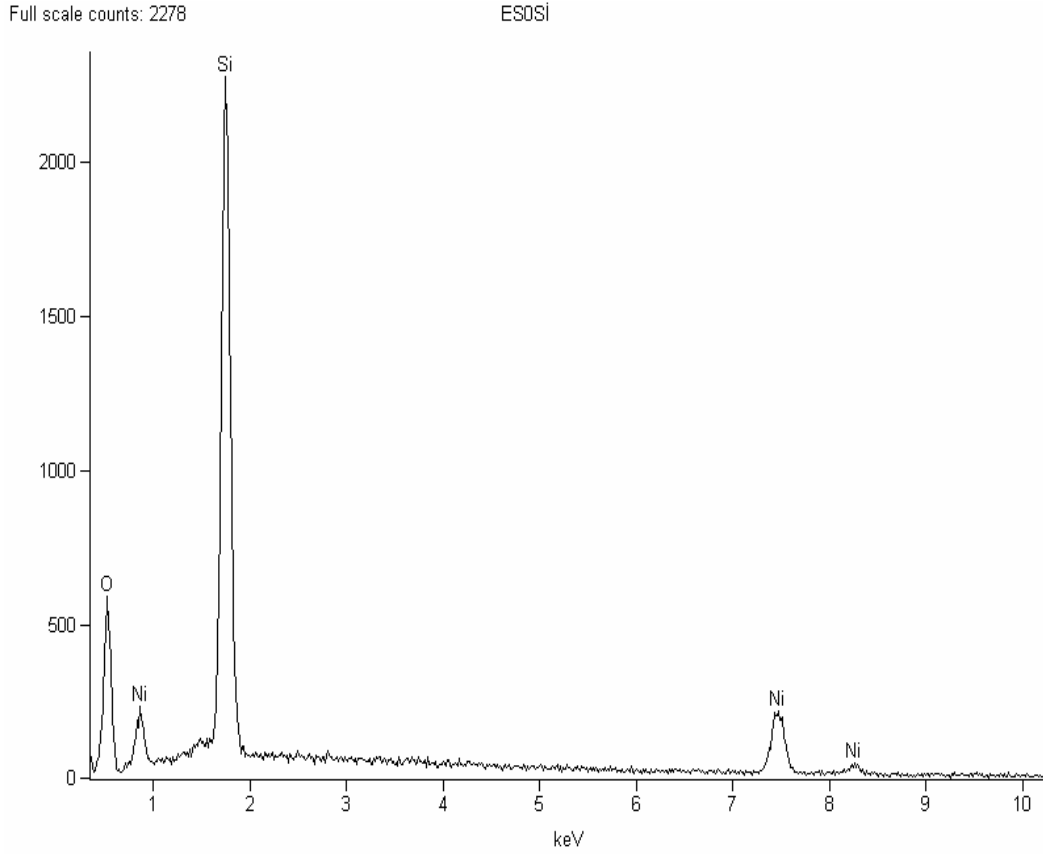


Şekil 3.3. T-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 3.3. T-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	71.00	83.66
Ni	29.00	16.34

EK-3 (Devam) İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizi grafiği

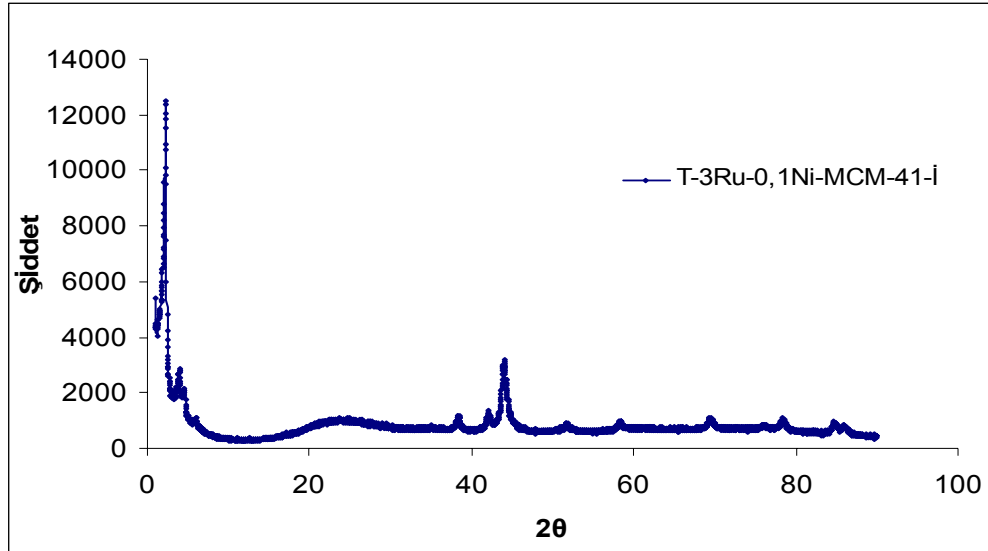


Şekil 3.4. T1-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 3.4. T1-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	67.44	81.24
Ni	32.56	18.76

EK-4 İndirgenmiş Ru-Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin XRD grafiği ve EDS analizi grafiği



Şekil 4.1. İndirgenmiş T-3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ malzemesinin X-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.1. İndirgenmiş T-3Ru-0,1Ni-MCM-4-İ ve numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

Numune Adı	Ni/Si Molar Oranı	XRD Analizi Sonuçları			Literatürde Verilen Değer		
T-3Ru-Ni-MCM-41-İ	0,1	MCM-41 Bölgesi			MCM-41 Bölgesi (Kresge et al, 1992)		
		2- θ	d(Å)	I/Io	2- θ	d(Å)	I/Io
		2,26	39,06	100	2,22	39,8	100
		3,94	22,41	20,9	3,86	22,9	8
		4,54	19,44	16,2	4,46	19,8	7
		Ni Pikleri(2 θ =2-90 °)			Ni (File No=4-850)		
		44,0	2,05	100	44,60	2,03	100
		51,9	1,76	28,5	51,91	1,76	40
					76,08	1,25	20
		Ru pikleri (2 θ =2-90°)			Ru (File No=6-663)		
		38,5	2,33		38,90	2,34	40
		42,1	2,14		42,15	2,14	35
		58,6	1,57		44,01	2,06	100
		69,6	1,34		58,40	1,58	25
		78,5	1,21		69,60	1,35	25
		85,0	1,13		78,30	1,22	25
		86,4	1,12		85,01	1,14	25

EK-4 İndirgenmiş Ru-Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizi örnek hesabı

3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ malzemesi

$\text{SiO}_2 = 60\text{g/gmol}$ $\text{Si} = 28\text{g/gmol}$

%Si: $28/60 = 0,47$

EDS analizindeki kütlece Si= 62g

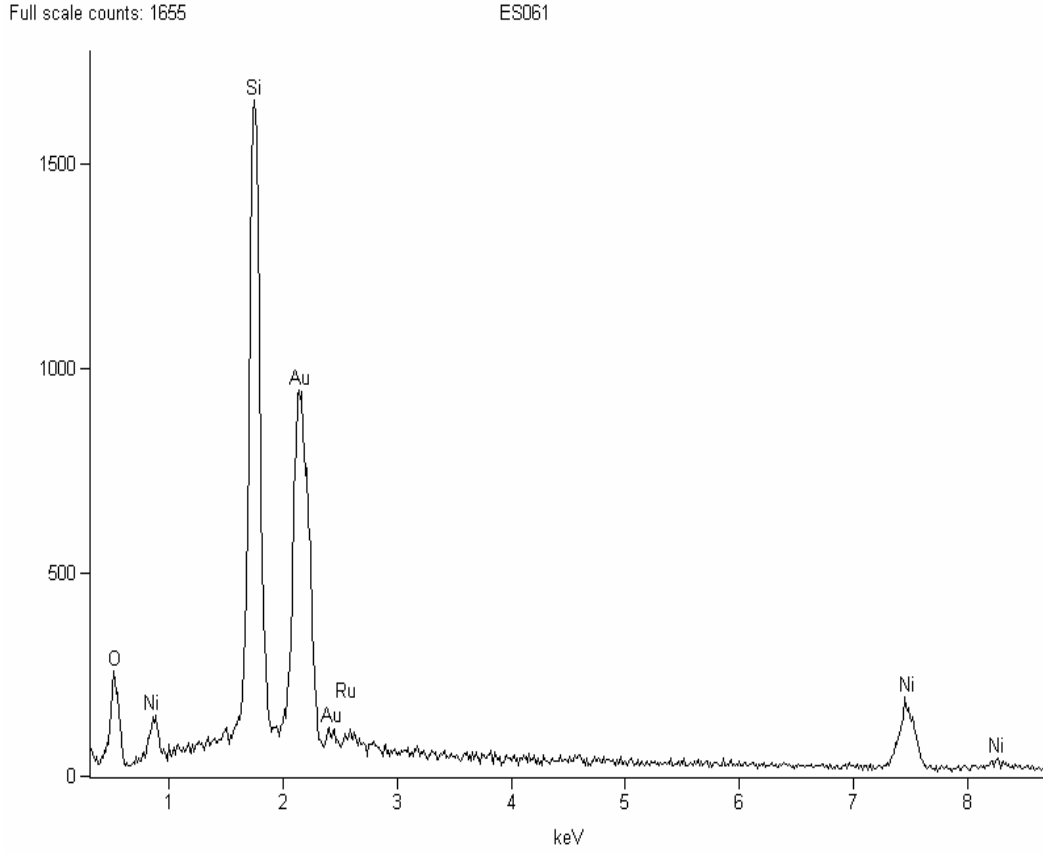
$\text{SiO}_2 = 62/0,47$

= 131,9

%Ru= $5,16 / (131,9 + 32,83(\text{Ni}) + 5,16(\text{Ru})) \cdot 100$

= %3,03

EK-4 (Devam) İndirgenmiş Ru-Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizi grafiği

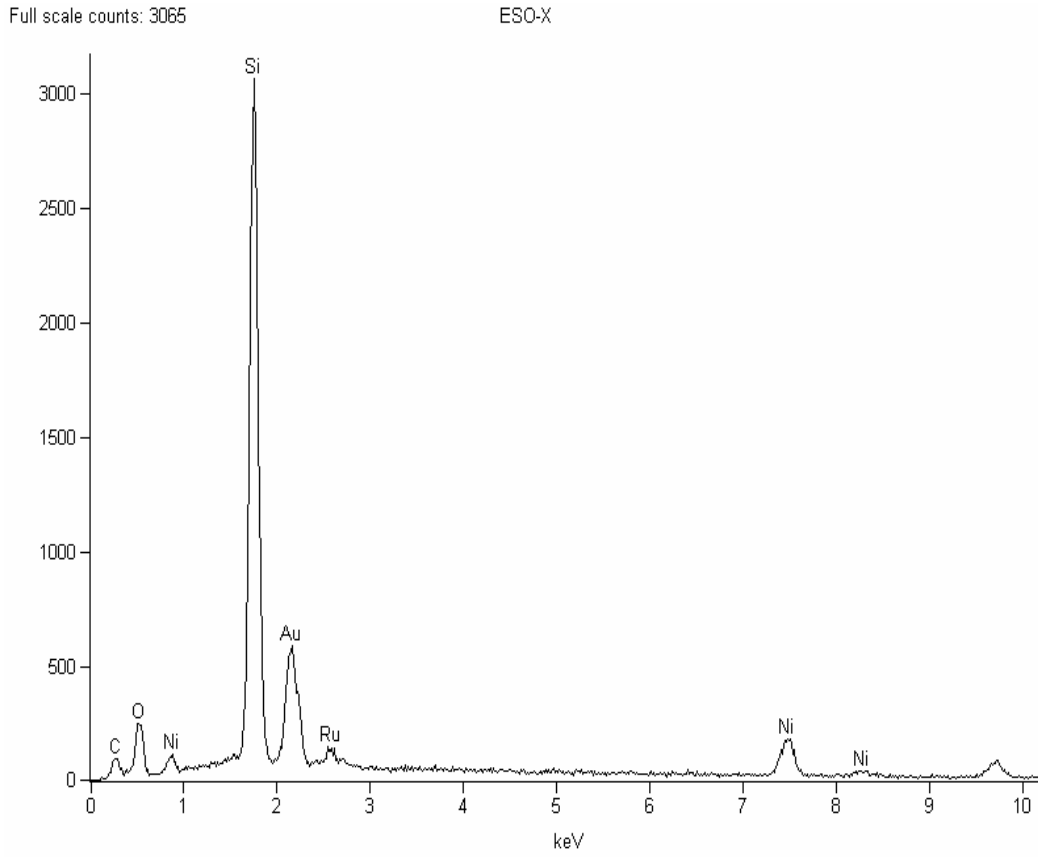


Şekil 4.3. İndirgenmiş 3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 4.2. İndirgenmiş 3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	62.00	78.34
Ni	32.83	19.85
Ru	5.16	1.81

EK-4 (Devam) İndirgenmiş Ru-Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizi grafiği

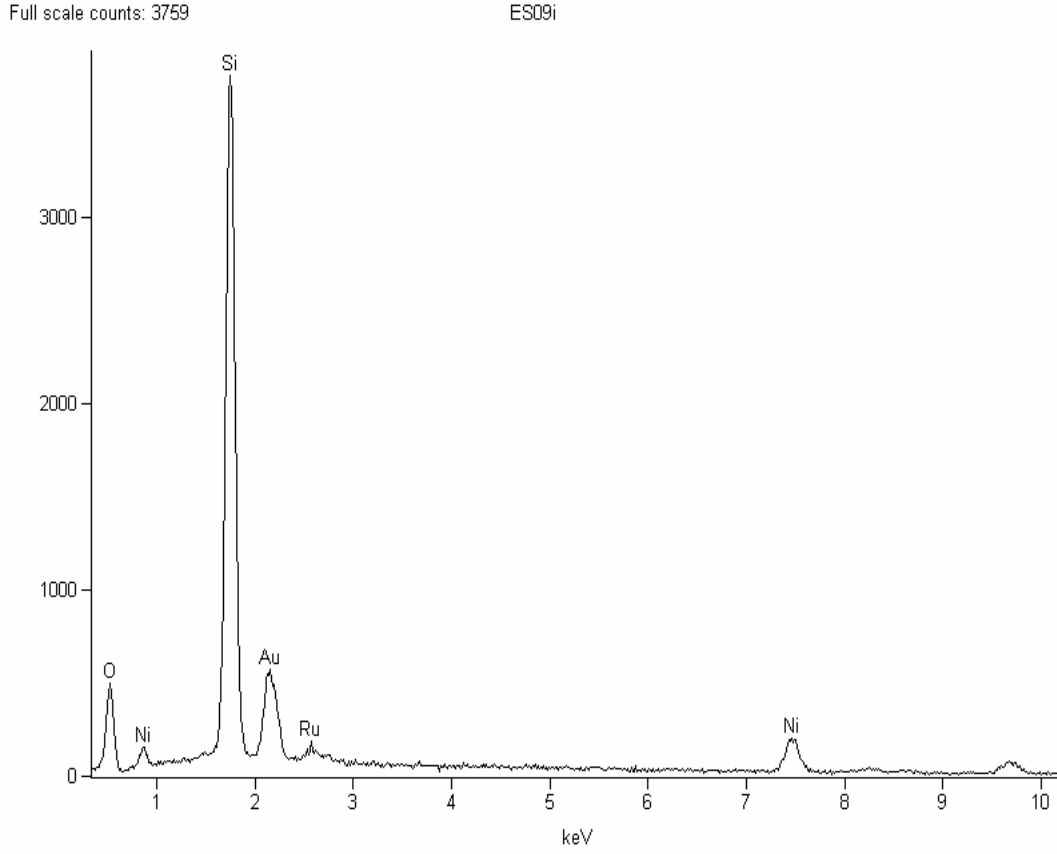


Şekil 4.5. İndirgenmiş 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 4.4. İndirgenmiş 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	68.26	83.56
Ni	22.96	13.45
Ru	8.79	2.99

EK-4 (Devam) İndirgenmiş T-3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi grafiği

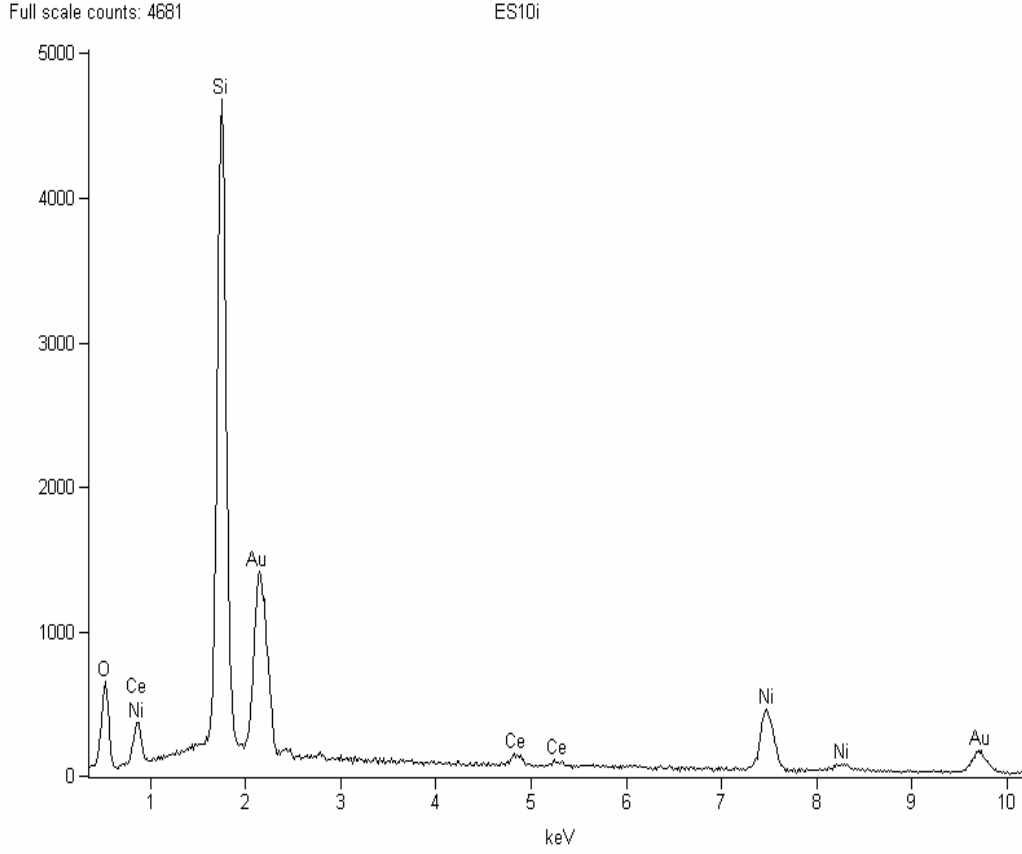


Şekil 4.6. İndirgenmiş T-3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 4.5. İndirgenmiş T-3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	71.09	85.34
Ni	20.85	11.97
Ru	8.06	2.69

EK-5 İndirgenmiş Ce@Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizi grafiği

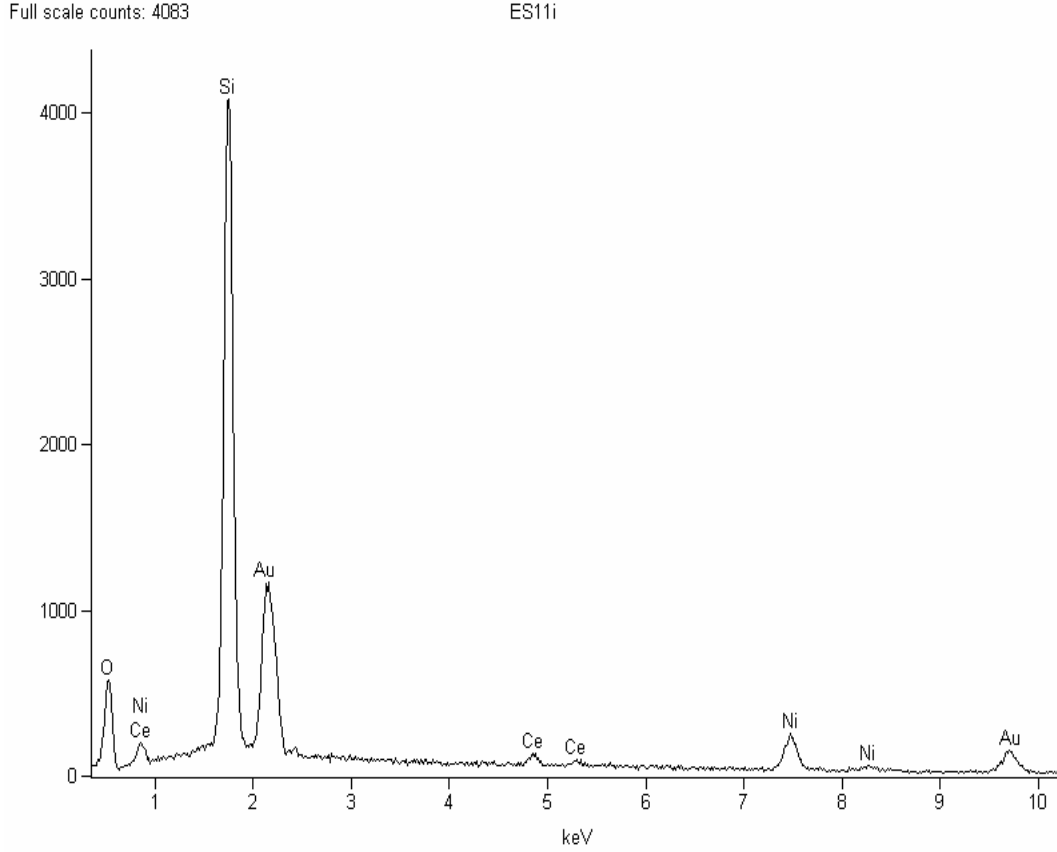


Şekil 5.1. İndirgenmiş 3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 5.1 İndirgenmiş 3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	62.67	79.89
Ni	29.82	18.19
Ce	7.51	1.92

EK-5 (Devam) İndirgenmiş Ce@Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizi grafiği

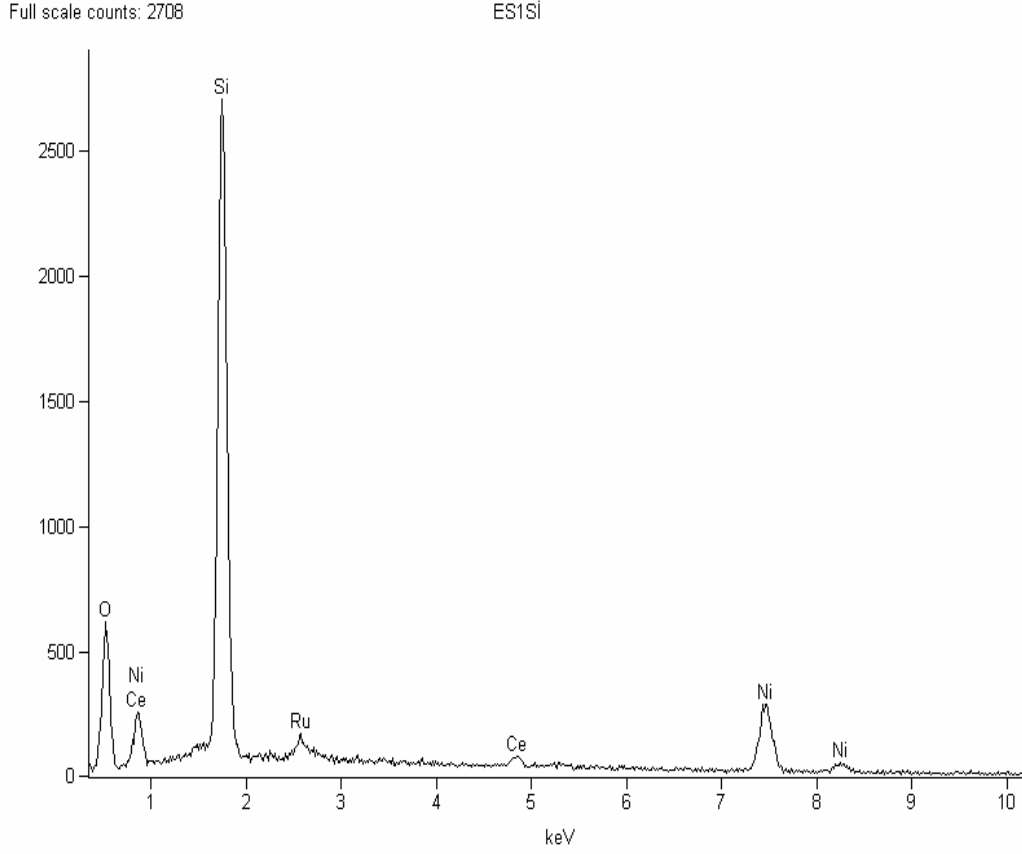


Şekil 5.2. İndirgenmiş 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 5.2 İndirgenmiş 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	73.91	87.24
Ni	20.09	11.34
Ce	6.00	1.42

EK-6.İndirgenmiş Ce@Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizi grafiği

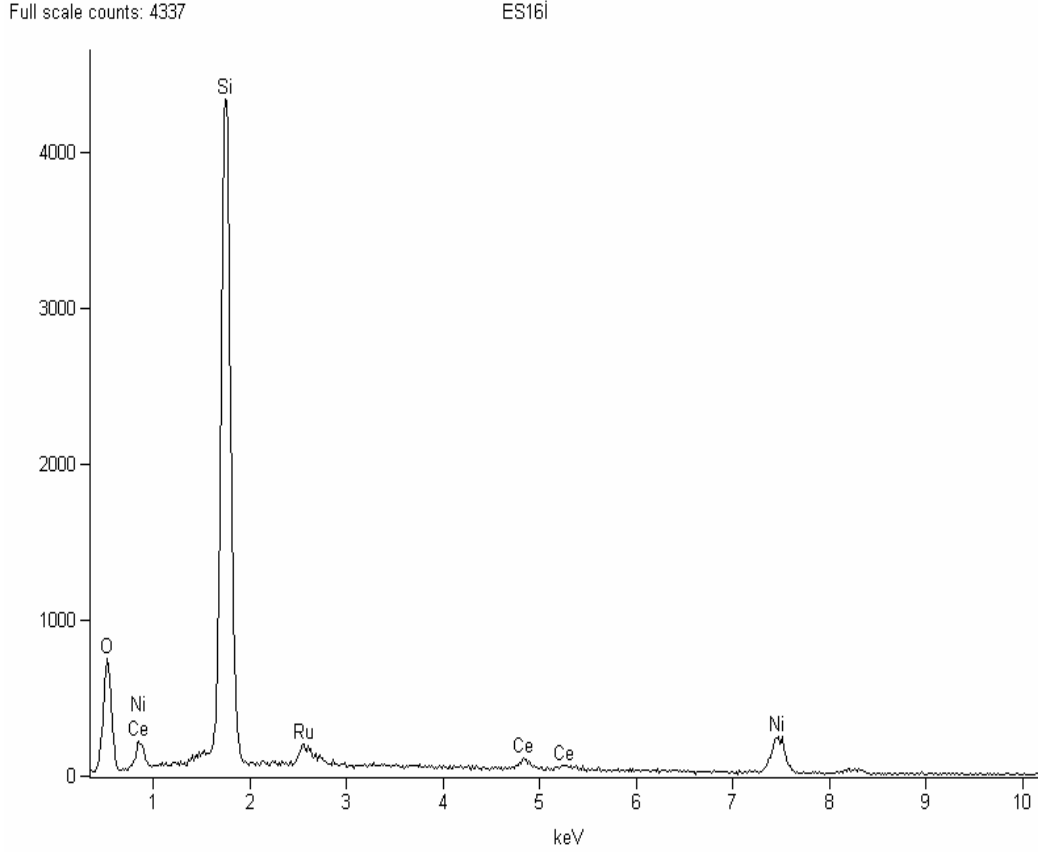


Şekil 6.1. İndirgenmiş 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 6.1 İndirgenmiş 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	57.84	77.30
Ni	28.56	18.26
Ru	7.75	2.88
Ce	5.85	1.57

EK-6. (Devam) İndirgenmiş Ce@Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizi grafiği



Şekil 6.2. İndirgenmiş 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi grafiği

Çizelge 6.2 İndirgenmiş 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün EDS analizi

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	66.16	83.85
Ni	19.12	11.60
Ru	8.31	2.93
Ce	6.41	1.63

EK-7 Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

Metanın kuru reform reaksiyon deneylerinde katalizörlerinin aktivitelerinin belirlenebilmesi amacıyla metan ve karbondioksit dönüşümleri, hidrojen ve karbon monoksit seçicilikleri ve verimleri hesaplanmıştır. Aşağıda 1-2mm çapında hazırlanmış T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün metanın kuru reform reaksiyonuna 1. dakika sonrasında gösterdiği aktivite sonucunda belirlenen metan ve karbondioksit dönüşümleri, hidrojen ve karbon monoksit seçicilikleri ve verimleri için örnek bir hesaplama verilmiştir. Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün reaksiyonun 1. dakikasında gaz kromatografisi cihazından alınan CH₄, CO₂, H₂ ve CO gazlarının alanları Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörü için 1. dakikada gaz kromatografisiyle belirlenen CH₄, CO₂, H₂ ve CO gazların alanları

Gaz	Alan
CH ₄	170 011
CO ₂	39 344
H ₂	406 406
CO	51 601

Çizelge 7.1’deki alanlar ile Ek-1’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
 Metan gazının hacimce yüzdesi= 170011 x 1,26x10⁻⁶= 0,214

EK-7 (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

Çizelge 7.2 diğer gazlar için kullanılan kalibrasyon eğrisi eğim değerleri ve hesaplamalar sonunda belirlenen ürünlerdeki hacimce yüzdelerini içermektedir.

Çizelge 7.2 Diğer gazlar için kullanılan kalibrasyon eğrisi eğim değerleri hacimce yüzdelerini

Gaz	Alan	Kalibrasyon Eğrisi eğimi	Üründeki gazların hacimce yüzdeleri
CH ₄	170 011	1,26x10 ⁻⁶	0,214
CO ₂	39 344	4,14x10 ⁻⁶	0,161
CO	406 406	3,31x10 ⁻⁶	0,131
H ₂	51 601	3,92x10 ⁻⁶	0,197

Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

$$\beta = \text{Üründeki gaz yüzdesi} / \text{Gazın alanı} \quad (7.1)$$

$$\beta_{CH_4} = \text{Üründeki CH}_4 \text{ gazının yüzdesi} / \text{CH}_4 \text{ gazının alanı}$$

$$\beta_{CH_4} = 0,214 / 170011 = 1,26 \times 10^{-6}$$

$$\beta_{CO_2} = \text{Üründeki CO}_2 \text{ gazının yüzdesi} / \text{CO}_2 \text{ gazının alanı}$$

$$\beta_{CO_2} = 0,161 / 39344 = 4,092 \times 10^{-6}$$

$$\beta' = \beta / \beta_{CO_2} \quad (7.2)$$

$$\beta'_{CH_4} = \beta_{CH_4} / \beta_{CO_2}$$

$$\beta'_{CH_4} = 1,26 \times 10^{-6} / 4,092 \times 10^{-6} = 0,3$$

$$\text{Molar Akış Hızı} = F_A = \beta'_A \times \text{Gazın alan}$$

EK-7 (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

$$F_{CH_4} = \beta'_{CH_4} \times \text{CH}_4 \text{ gazının alanı}$$

$$F_{CH_4} = 0,31 \times 170011 = 52497,6$$

Her bir gaz için hesaplanan β , β' ve F_A değerleri Çizelge 7.3'te verilmiştir.

Çizelge 7.3. Üründeki gazların molar akış hızları

Gaz	Alan	Üründeki gazların hacimce yüzdeleri	B	β'	F_A
CH ₄	170 011	0,214	$1,26 \times 10^{-6}$	0,3	52497,6
CO ₂	39 344	0,161	$4,08 \times 10^{-6}$	1,0	39343,7
CO	406 406	0,131	$3,23 \times 10^{-6}$	0,1	48152,0
H ₂	51 601	0,197	$3,81 \times 10^{-6}$	0,9	32112,8

Başlangıçtaki metan ve karbondioksitin molar akış hızları belirlenirken karbon denkliği kullanılmıştır. Reaksiyonda analiz gerçekleştirildiği anda karbon miktarı çok düşük olduğu varsayılarak oluşturulan karbon denkliği aşağıda verilmektedir [41].

Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

Karbon denkliği;

$$F^{o}_{CH_4} + F^{o}_{CO_2} = F_{CO_2} + F_{CH_4} + F_{CO} + F_{Karbon} \quad (7.4)$$

$$F^{o}_{CH_4} = F^{o}_{CO_2}$$

$$F_{Karbon} \approx 0$$

$$2F^{o}_{CH_4} = F_{CO_2} + F_{CH_4} + F_{CO}$$

$$2F^{o}_{CH_4} = 39\,343 + 52\,497 + 48\,152 = 139\,992$$

$$F^{o}_{CH_4} = F^{o}_{CO_2} = 69\,996$$

EK-7 (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

Metan ve karbondioksit dönüşümleri:

$$\text{CH}_4 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CH}_4} = \frac{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})}{\text{CH}_4 \text{ giren}} \quad (7.5)$$

$$\text{CH}_4 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CH}_4} = \frac{(69\,996 - 52\,497)}{69\,996} = 0,25$$

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CO}_2} = \frac{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})}{\text{CO}_2 \text{ giren}} \quad (7.6)$$

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CO}_2} = \frac{(69\,996 - 39\,343)}{69\,996} = 0,438$$

Hidrojen seçicilikleri:

$$\text{H}_2 \text{ Seçiciliği (Metana göre): } S_{\text{H}_2 (\text{CH}_4)} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})} \quad (7.7)$$

$$\text{H}_2 \text{ Seçiciliği (Metana göre): } S_{\text{H}_2 (\text{CH}_4)} = \frac{32\,112}{(69\,996 - 52\,497)} = 1,835$$

$$\text{H}_2 \text{ Seçiciliği (Karbondioksite göre): } S_{\text{H}_2 (\text{CO}_2)} = \frac{\text{CO}}{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})} \quad (7.8)$$

EK-7 (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

$$\text{H}_2 \text{ Seçiciliği (Karbondioksite göre): } S_{\text{H}_2 (\text{CO}_2)} = \frac{48\,152}{(69\,996 - 39\,343)} = 1,048$$

Karbon monoksit Seçicilikleri:

$$\text{CO seçiciliği (Metana göre): } S_{\text{CO} (\text{CH}_4)} = \frac{\text{CO}}{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})} \quad (7.9)$$

$$\text{CO seçiciliği (Metana göre): } S_{\text{CO} (\text{CH}_4)} = \frac{48\,152}{(69\,996 - 52\,497)} = 2,752$$

$$\text{CO Seçiciliği(Karbondioksite göre): } S_{\text{CO} (\text{CO}_2)} = \frac{\text{CO}}{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})} \quad (7.10)$$

$$\text{CO Seçiciliği (Karbondioksite göre): } S_{\text{CO} (\text{CO}_2)} = \frac{48\,152}{(69\,996 - 39\,343)} = 1,571$$

H₂ ve CO verimleri:

$$\text{H}_2 \text{ verimi: } V_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2}{\text{CH}_4 \text{ giren}} \quad (7.11)$$

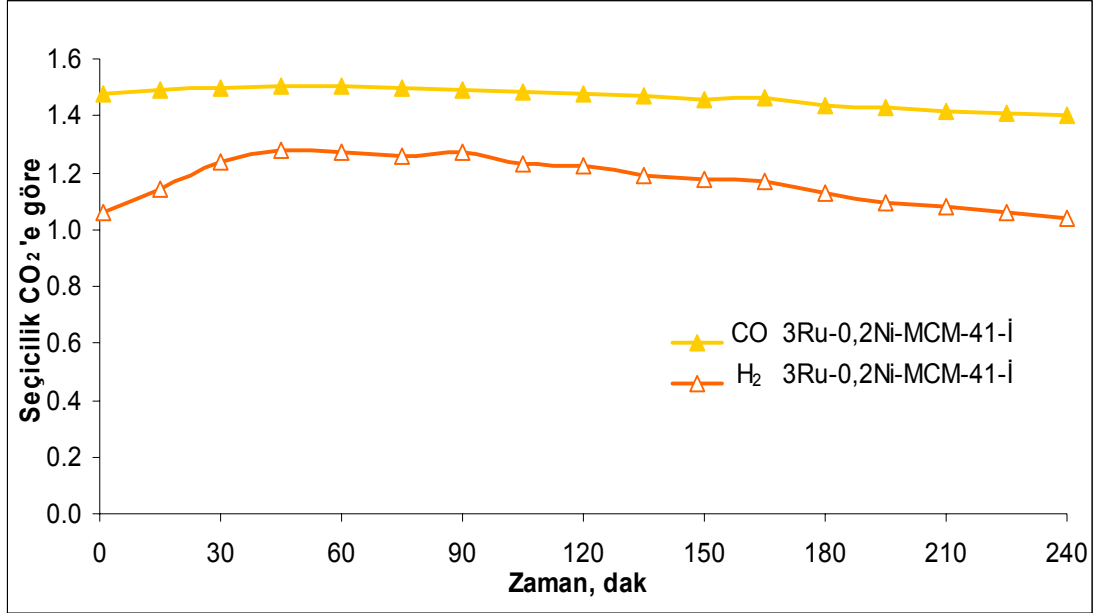
$$\text{H}_2 \text{ verimi: } V_{\text{H}_2} = \frac{32\,112}{69\,996} = 0,459$$

EK-7 (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

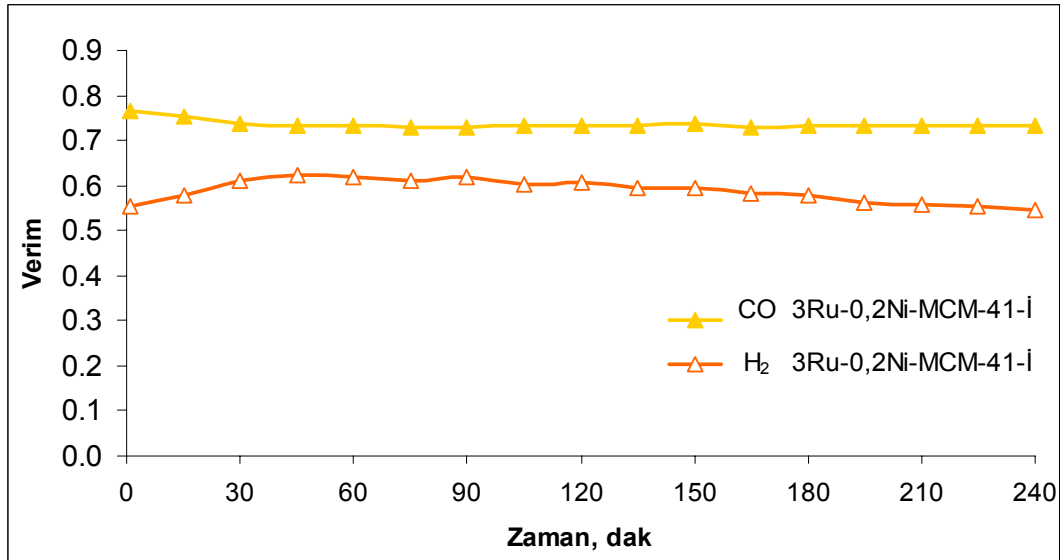
$$\text{CO verimi: } V_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}}{\text{CH}_4 \text{ giren}} \quad (7.12)$$

$$\text{CO verimi: } V_{\text{CO}} = \frac{48\,152}{69\,996} = 0,688$$

EK-8. 3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit'e göre dönüşüm ve verim grafikleri

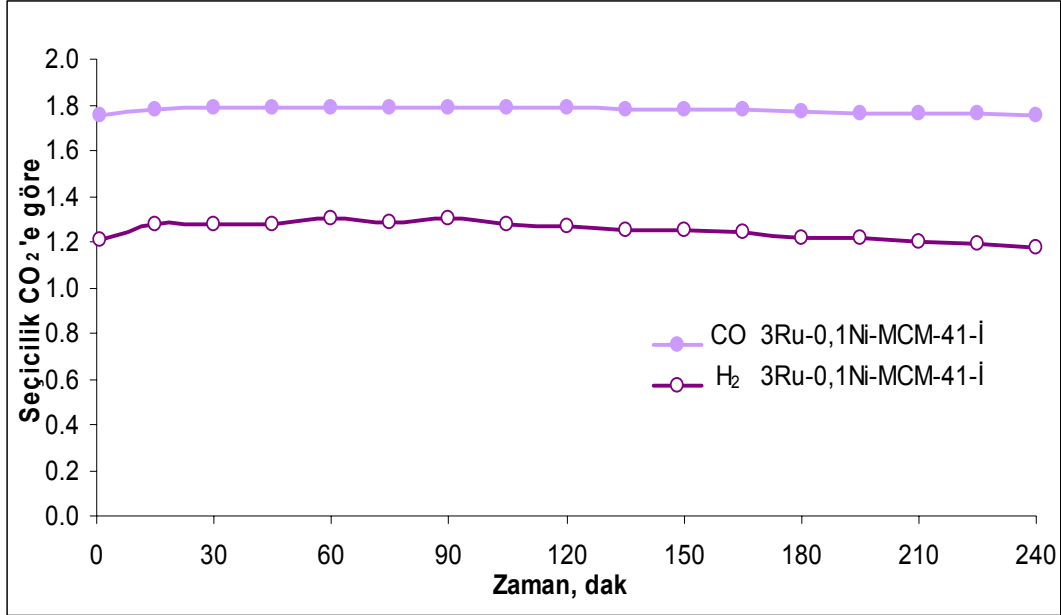


Şekil 8.1. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

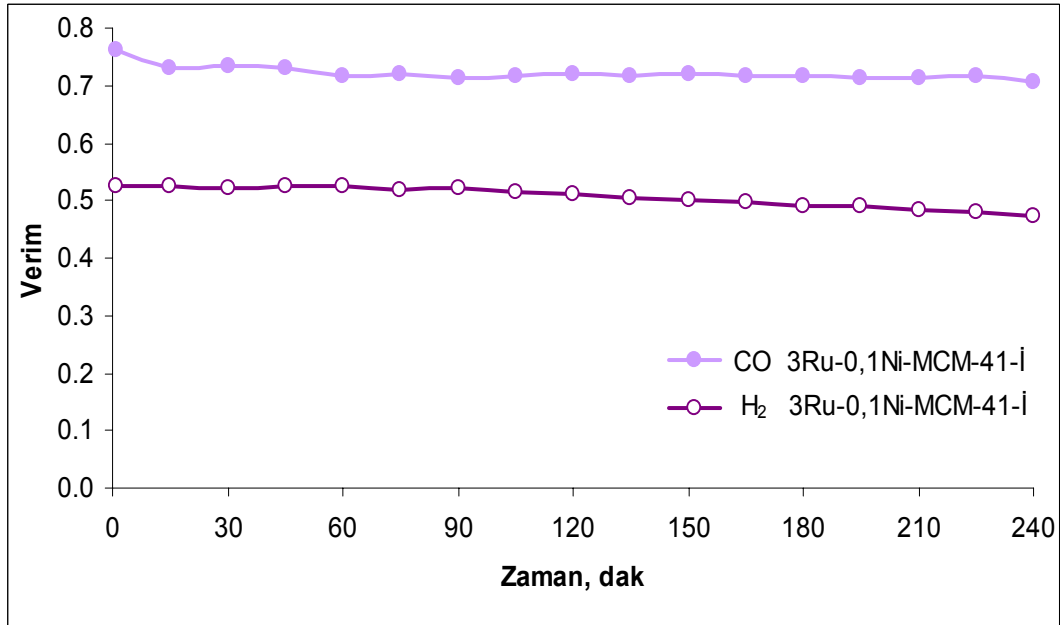


Şekil 8.2. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün metana göre belirlenen CO ve H₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

EK-9. 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit'e göre dönüşüm ve verim grafikleri

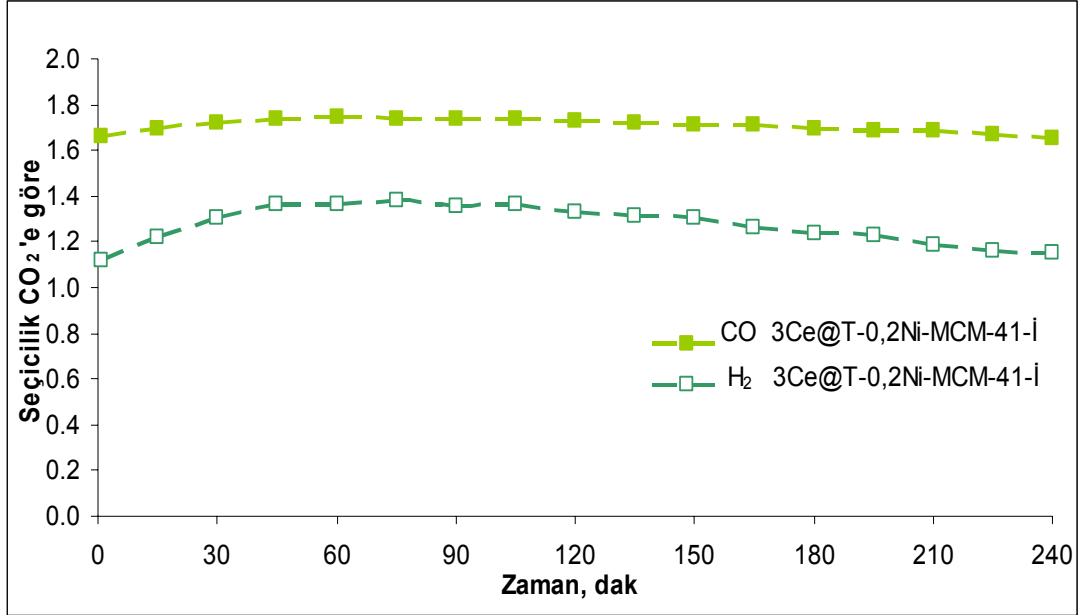


Şekil 9.1. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g 1-2 mm katalizör)

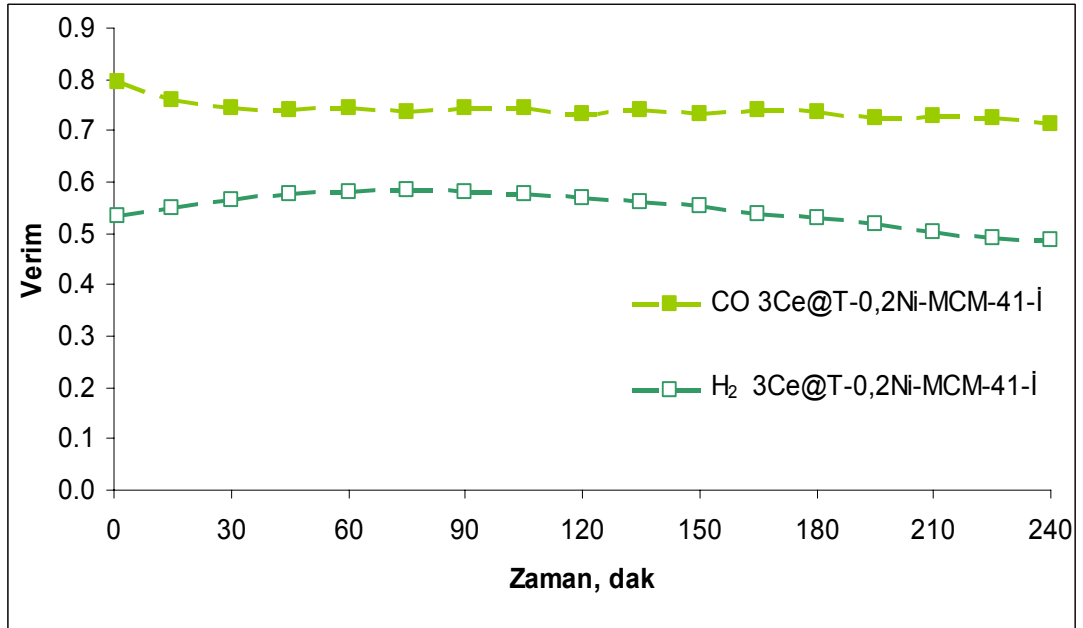


Şekil 9.2. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün metana göre belirlenen CO ve H₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g 1-2mm katalizör)

EK-10. 3Ce@0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit'e göre dönüşüm ve verim grafikleri

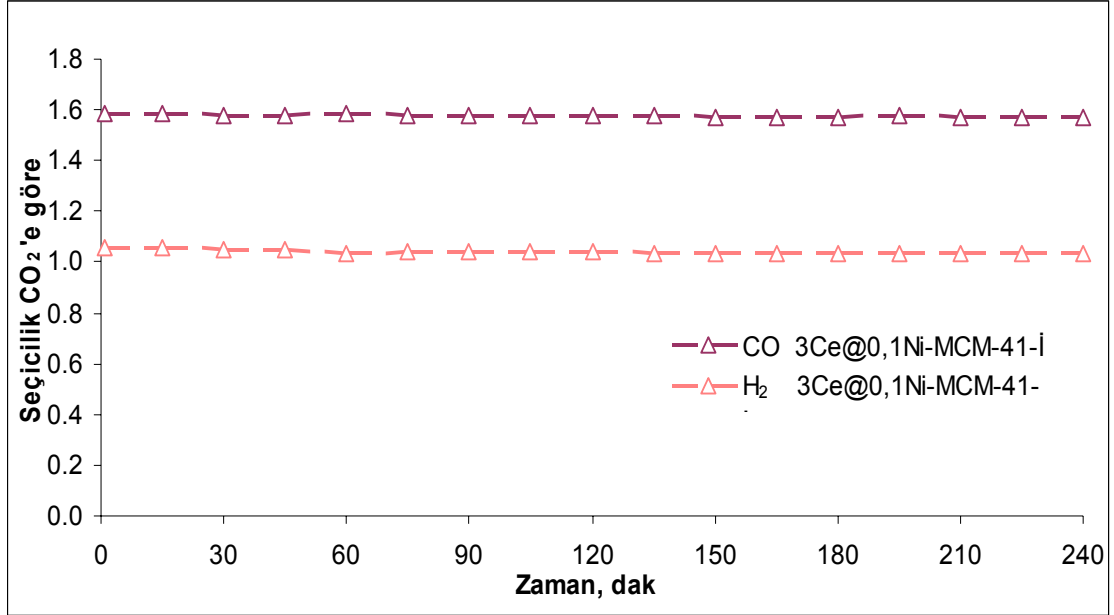


Şekil 10.1. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

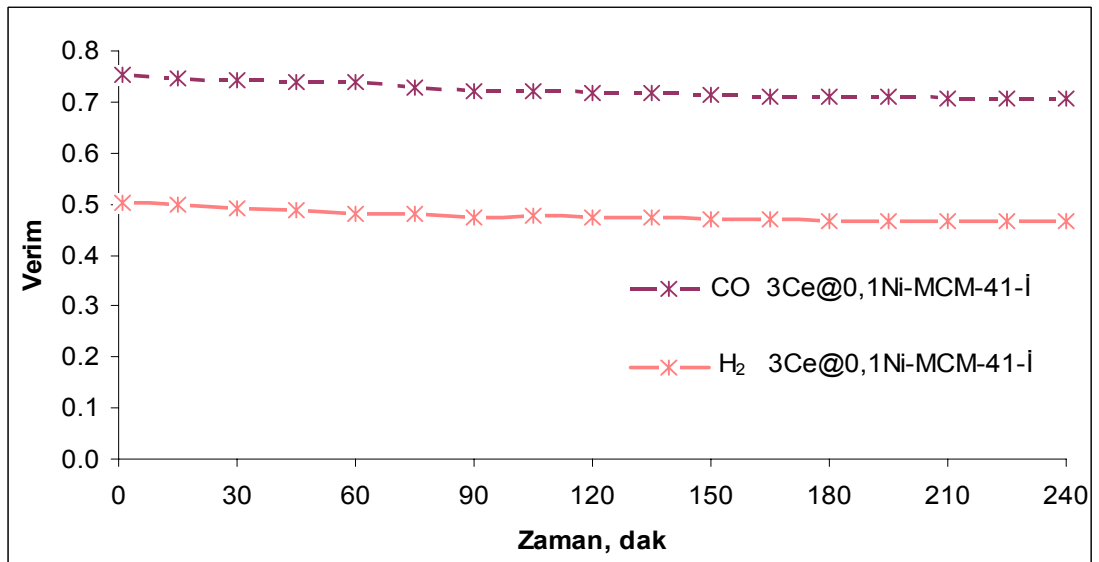


Şekil 10.2. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@T-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün metana göre belirlenen CO ve H₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

EK-11. 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit'e göre CO ve H₂ seçiciliği ve verim grafikleri

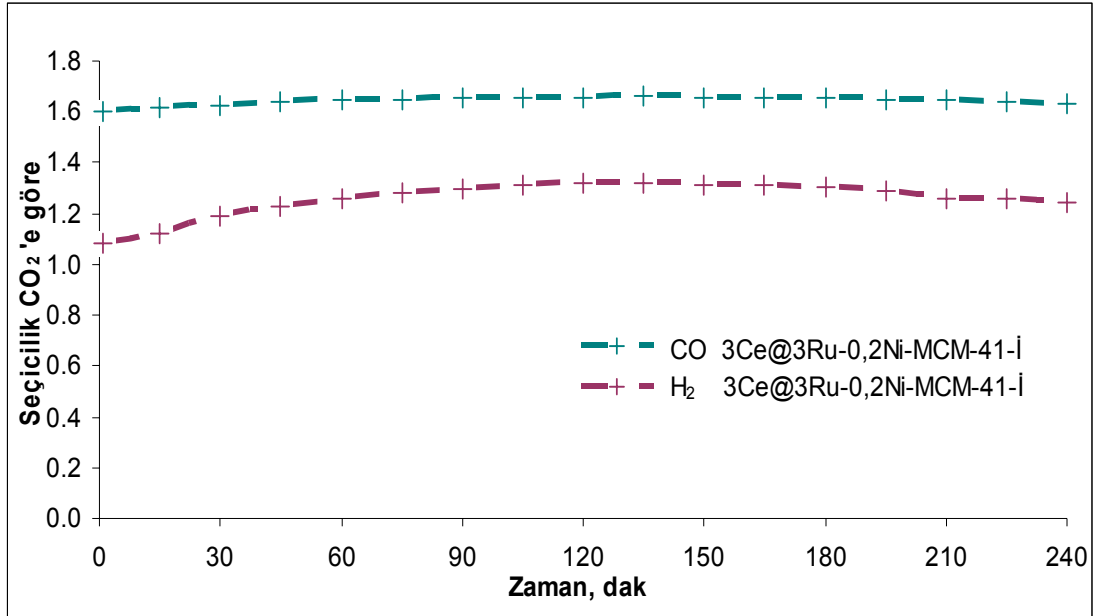


Şekil 11.1 Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

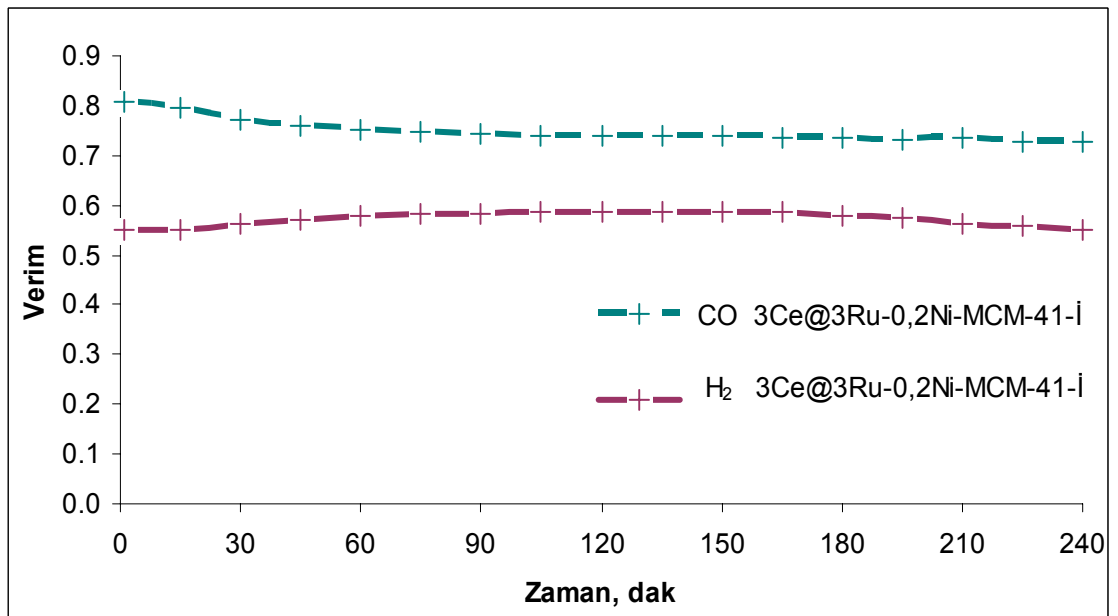


Şekil 11.2. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün metana göre belirlenen CO ve H₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

EK-12. 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit'e göre CO ve H₂ seçiciliği ve verim grafikleri

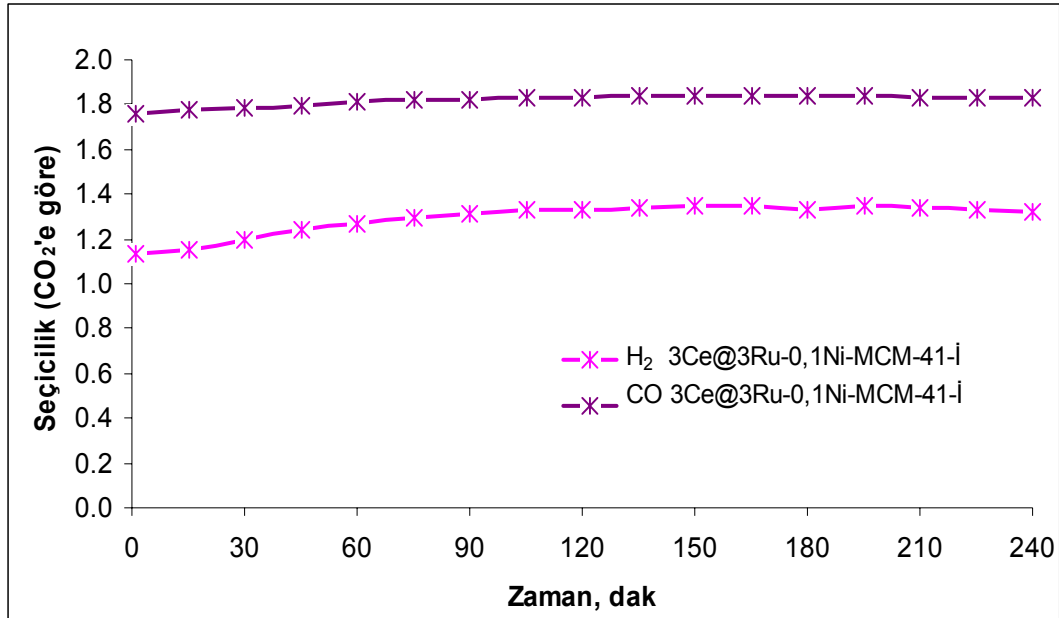


Şekil 12.1. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

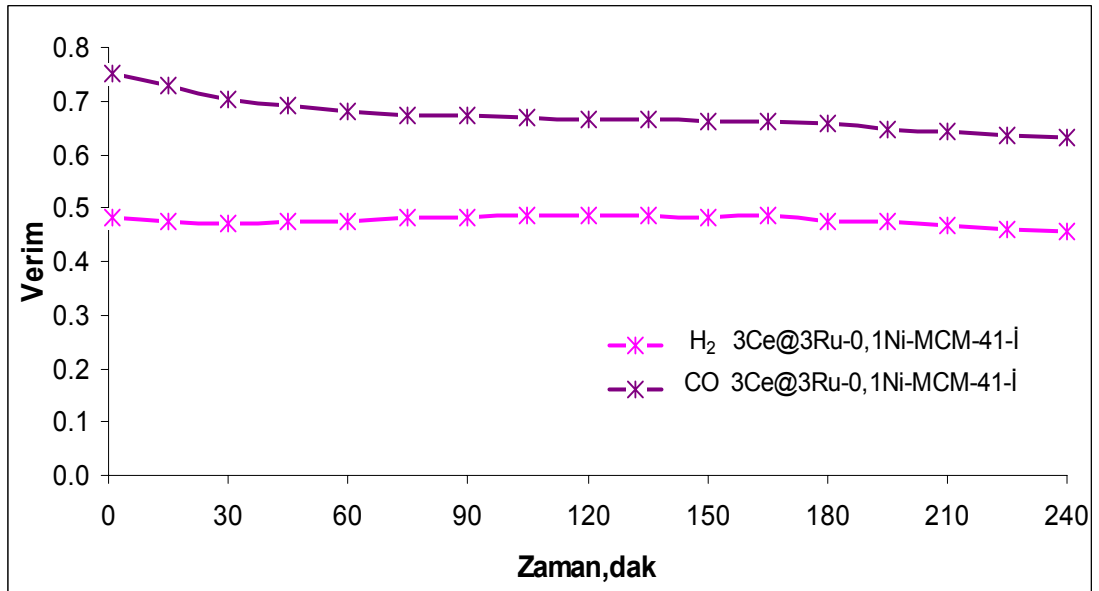


Şekil 12.2 Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@3Ru-0,2Ni-MCM-41-İ katalizörünün metana göre belirlenen CO ve H₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g 1-2mm katalizör)

EK-13. 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit'e göre CO ve H₂ seçiciliği ve verim grafikleri

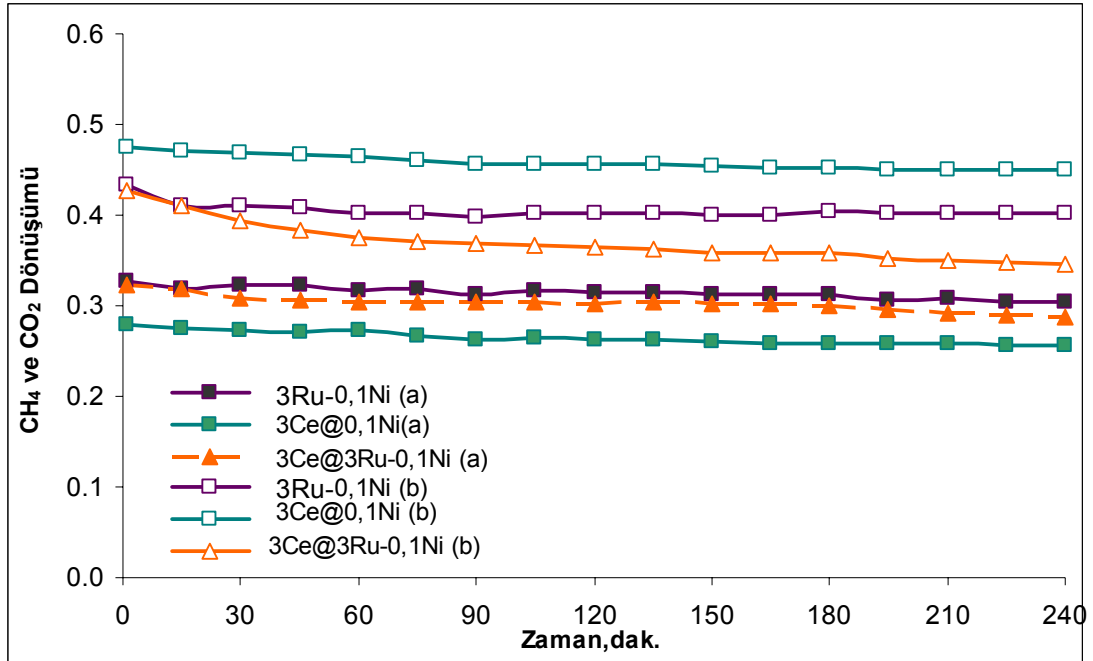


Şekil 13.1. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

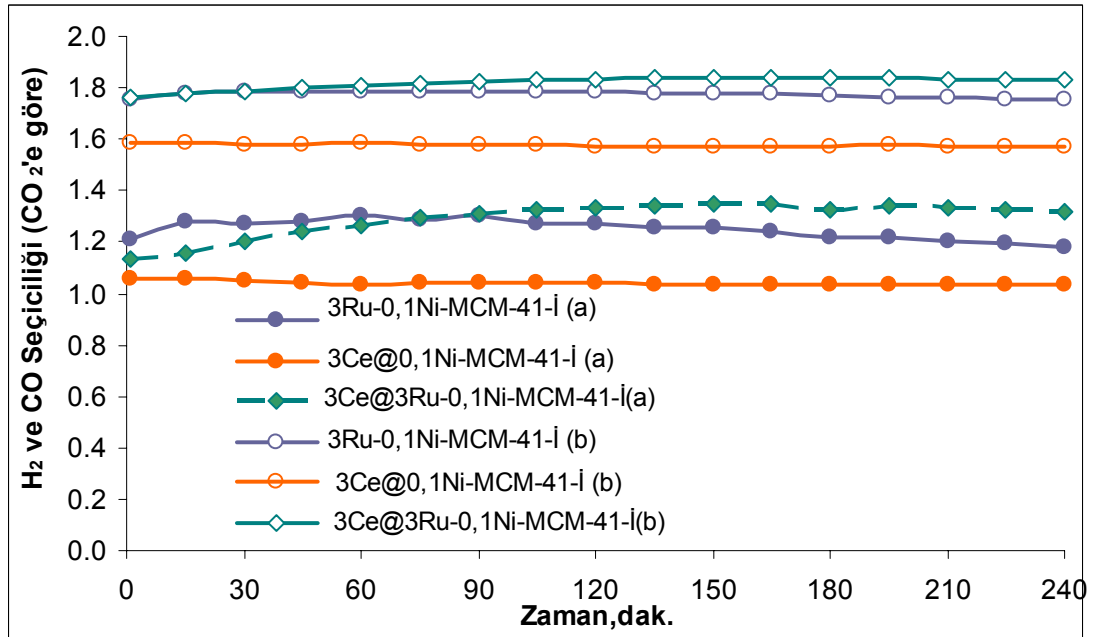


Şekil 13.2. Metanın kuru reform reaksiyonunda 3Ce@3Ru-0,1Ni-MCM-41-İ katalizörünün metana göre belirlenen CO ve H₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g 1-2mm katalizör)

EK-14. Ni/Si oranı 0,1 ve 0,2 olan Ce ve Ru içeren katalizörlerin dönüşüm, seçicilik, H_2/CO oranı grafikleri

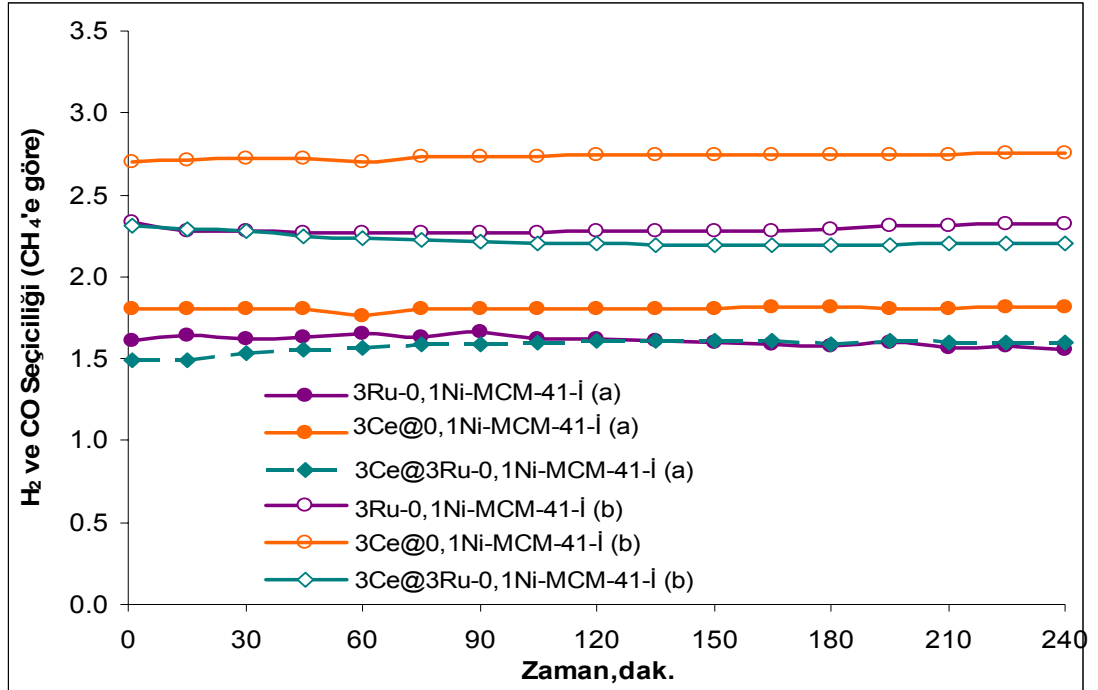


Şekil 14.1. Ni/Si oranı 0,1 olan Ce ve Ru içeren katalizörlerde metan (a) ve karbondioksit (b) dönüşümü

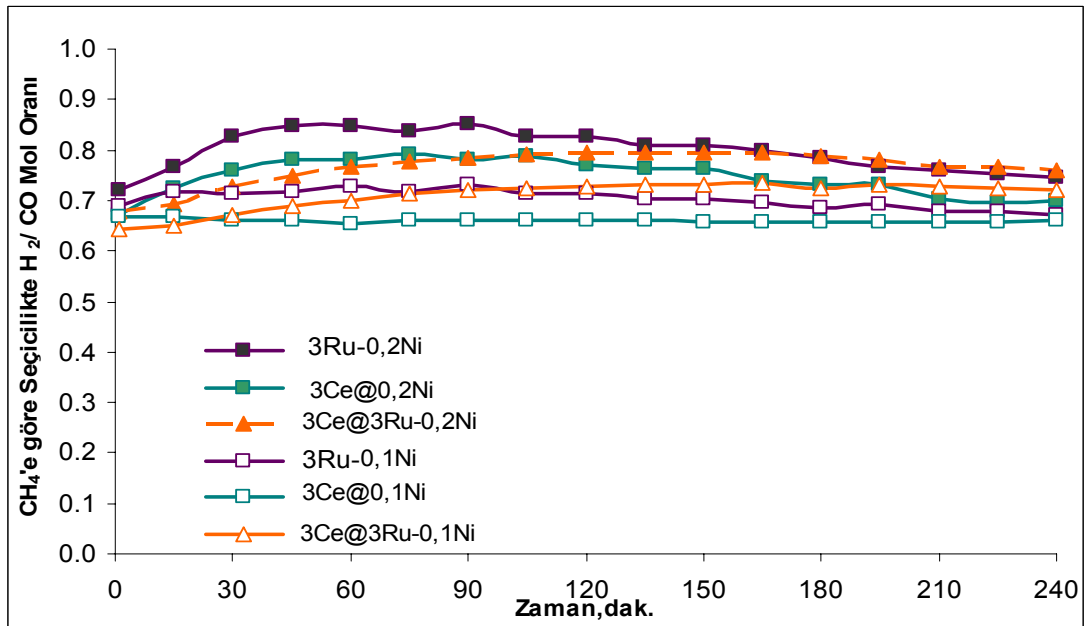


Şekil 14.2. Ni/Si oranı 0,1 olan Ce ve Ru içeren katalizörlerde karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H_2 ve CO seçicilikleri

EK-14. (Devam)Ni/Si oranı 0,1 ve 0,2 olan Ce ve Ru içeren katalizörlerin dönüşüm, seçicilik, H_2/CO oranı grafikleri



Şekil 14.3. Ni/Si oranı 0,1 olan Ce ve Ru içeren katalizörlerde metan dönüşümüne göre belirlenen H_2 ve CO seçicilikleri



Şekil 14.4. Ni/Si oranı 0,1 ve 0,2 olan Ce ve Ru içeren katalizörlerde metana göre H_2/CO oranları

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SARIER, Esra
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 10.09.1984 Ankara
Medeni hali : Bekar
e-mail : esrasarier1905@gmail.com

Eğitim

Derece Tarihi	Eğitim Birimi	Mezuniyet
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Anabilim D.	2010
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Bölümü	2007
Lise	Çağrıbey Anadolu Lisesi	2002