



**YENİ Nİ-AI KATALİZÖRLERİNİN SENTEZ ŞARTLARININ METANIN
KURU REFORMLANMA REAKSİYONUNA ETKİSİ**

Ayşin MUDANYALI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2024

ETİK BEYAN

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

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

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

Ayşin MUDANYALI

02/07/2024

YENİ Nİ-AL KATALİZÖRLERİNİN SENTEZ ŞARTLARININ METANIN KURU REFORMLANMA REAKSİYONUNA ETKİSİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ayşin MUDANYALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2024

ÖZET

Yüksek lisans tezinde metanın kuru reformlanma reaksiyonu için yeni alümina (Al_2O_3) destekli Nikel (Ni) katalizörleri hidrotermal ve emdirme yöntemleri ile hazırlanarak aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Al_2O_3 destek malzemelerinin hidrotermal yöntem ile hazırlanmasında farklı Al/Na oranları ve hidrotermal bekletme süreleri kullanılmıştır. Destek malzemeleri ve katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM-EDS, DRIFTS ve TGA karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri farklı Al/Na ve bekletme süreleri sonunda Al_2O_3 destek malzemelerinin γ - Al_2O_3 kristal yapısına sahip olduğunu göstermiştir. 10 saatlik bekletme süresinde destek malzemesinde $\text{Al}(\text{OH})_3$ ait pikler de bulunmaktadır. Bu sonuç 10 saat hidrotermal bekletme süresinin γ - Al_2O_3 kristal yapısı oluşumu için yetersiz olduğunu göstermektedir. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan Al_2O_3 destek malzemelerinin ve Al_2O_3 destekli Ni katalizörlerinin mezogözenekli yapıda olduğu N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analiziyle belirlenmiştir. Hazırlanan katalizörler 750°C sıcaklıkta hidrojen gazı ortamında 1 saat indirgendikten sonra, metanın (CH_4) kuru reformlanma reaksiyonunda aktiviteleri incelenmiştir. Katalitik aktivite testleri dolgu kolon reaktörde 750°C sıcaklıkta ve atmosferik basınç altında $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}:1/1/1$ oranında gaz beslemesi ile gerçekleştirilmiştir. Al_2O_3 sentezi sırasında kullanılan Al/Na oranı katalizörün katalitik aktivitesini önemli ölçüde etkilemiştir. Al/Na oranı 1 olan ve 20 saat hidrotermal bekletme süresine sahip Al_2O_3 destekli emdirme yöntemi ile hazırlanmış $8\text{Ni}@1,00\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörü ile en yüksek CH_4 (%88) ve CO_2 (%82) dönüşümleri reaksiyon çalışmasının başlangıcında elde edilmiştir. $8\text{Ni}@1,00\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörü reaksiyon süresi boyunca kararlılığını korumuştur. Emdirme yöntemi ile ilave edilen Ni miktarı %12 olduğunda ($12\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$) başlangıç metan ve karbondioksit dönüşümleri sırasıyla %53'den %60'a ve %72'den %83'e ulaşmıştır. $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ ve $12\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörlerinin reaksiyon sonunda TGA ile belirlenen karbon oranları sırasıyla %0,7 ve %11,4 olarak belirlenmiştir. $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörünün aktivite testi sonrasında alınan SEM fotoğraflarında filament karbon oluşumu gözlenmemiştir. Çalışmanın son aşamasında, Ni katalizörlere Lantan (La) ilavesinin etkisi incelenmiştir. Hazırlanan Ni-La bazlı katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalitik aktivite göstermediği gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : Metanın kuru reformlanması, Al_2O_3 , hidrotermal yöntem, H_2 , Ni
Sayfa Adedi : 113
Danışman : Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
İkinci Danışman : Doç. Dr. Gamze BOZKURT

EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS OF NEW Ni-Al CATALYSTS ON THE DRY REFORMING REACTION OF METHANE

(M. Sc. Thesis)

Ayşin MUDANYALI

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2024

ABSTRACT

In this study, novel nickel (Ni) catalysts supported on alumina (Al_2O_3) were synthesized by hydrothermal and impregnation methods for methane dry reforming. Hydrothermal synthesis of Al_2O_3 supports involved varying Al/Na ratios and hydrothermal treatment times. The physicochemical properties of the supports and catalysts were characterized by N_2 adsorption-desorption, XRD, SEM-EDS, DRIFTS, and TGA. XRD analyses revealed the γ - Al_2O_3 crystal structure of Al_2O_3 supports for different Al/Na ratios and treatment times. $\text{Al}(\text{OH})_3$ peaks were also observed in the support for a 10-hour treatment time, indicating insufficient time for γ - Al_2O_3 formation. N_2 adsorption-desorption analysis confirmed the mesoporous structure of both hydrothermally synthesized Al_2O_3 supports and Al_2O_3 -supported Ni catalysts. The prepared catalysts were reduced in H_2 at 750 °C for 1 h and then evaluated for their activity in methane dry reforming. Catalytic activity tests were conducted in a packed column reactor at 750 °C and atmospheric pressure with a gas feed of $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}:1/1/1$. The Al/Na ratio used during Al_2O_3 synthesis significantly influenced the catalyst's activity. The highest CH_4 (%88) and CO_2 (%82) conversions were achieved initially with the 8Ni@1.00 Al_2O_3 (20) catalyst prepared by the impregnation method using an Al/Na ratio of 1 and a 20-hour hydrothermal treatment time. The 8Ni@1.00 Al_2O_3 (20) catalyst maintained its stability throughout the reaction. When the Ni loading was increased to 12% by the impregnation method (12Ni@0.33 Al_2O_3 (20)), the initial methane and carbon dioxide conversions increased from 53% to 60% and 72% to 83%, respectively. The carbon contents of the 8Ni@0.33 Al_2O_3 (20) and 12Ni@0.33 Al_2O_3 (20) catalysts determined by TGA after the reaction were 0.7% and 11.4%, respectively. SEM images of the 8Ni@0.33 Al_2O_3 (20) catalyst after the activity test showed no filamentous carbon formation. In the final stage of the study, the effect of lanthanum (La) addition to Ni catalysts was investigated. The prepared Ni-La-based catalysts exhibited no catalytic activity for methane dry reforming.

Science Code : 90602

Key Words : Methane dry reforming, Al_2O_3 , hydrothermal method, H_2 , Ni

Page Number : 113

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Co-Supervisor : Asst. Prof. Dr. Gamze BOZKURT

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam süresince değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak yol gösteren, birlikte çalışmaktan onur ve mutluluk duyduğum tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ'ye ve ikinci danışmanım Doç. Dr. Gamze BOZKURT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca bana her zaman inanan ve bu zorlu süreçte maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili annem Ayten MUDANYALI ve babam Hasan MUDANYALI'ya, bana olan sevgileri ve teşvikleri ile motivasyonumu yüksek tutmama ve hedeflerime ulaşmama yardımcı olan ablalarım Ayben MUDANYALI ve Aylin MUDANYALI'ya teşekkürü borç bilirim. Bu yüksek lisans tezimi tamamlama yolunda bana her zaman destek olan canım arkadaşım Nida AĞARTAN'a çok teşekkür ederim.

Kimya Mühendisliği Kinetik Laboratuvarında çalışan tüm arkadaşlarıma ve her sorumu sabırla yanıtlayan, yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Hale AKANSU ve Araş. Gör. Mert Yekta DOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya FYL-2023-8306 No'lu proje ile destek veren Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
3. DENEYSEL METOD	21
3.1. Mezogözenekli Alümina Malzemesinin Sentezi	21
3.2. Emdirme Yöntemi	23
3.3. Hidrotermal Tek Kap Yöntemi	24
3.4. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu Aktivite Test Çalışmaları	27
3.5. Karakterizasyon Çalışmaları	30
3.5.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri.....	30
3.5.2. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi.....	31
3.5.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi.....	31
3.5.4. Termogravimetrik analiz (TGA)	31
3.5.5. Pridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri (DRIFT).....	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1. Alümina (Al ₂ O ₃) Destek malzemesinin Karakterizasyon Çalışması Sonuçları ..	33
4.2. Hazırlama Yönteminin Etkisi.....	39

	Sayfa
4.3. Sentezlenen Katalizörlerin Katalitik Aktivite Test sonuçları	47
4.3.1. Emdirme yöntemi ve hidrotermal bekletme süresinin etkisi.....	48
4.3.2. Hidrotermal tek kap yönteminin ve bekletme süresinin etkisi.....	55
4.3.3. Ni miktarının etkisi	61
4.3.4. La ilavesinin etkisi	65
4.3.5. Al/Na oranının etkisi	67
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	73
KAYNAKLAR	79
EKLER.....	85
EK-1. Bragg Yasası ile Belirlenen Kırınım Açısı ve Scherrer Denklemi ile Belirlenen Kristal Boyutu için Örnek Hesaplama	86
EK-2. Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDS Analizi Sonuçları	87
EK-3. 0,50Al ₂ O ₃ (20)Alümina Destek Malzemesinin Hidrotermal Yöntemle Tekrar Sentezine Ait Karakterizasyon Sonuçları	101
EK-4. Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi X-Işını Kırınım Deseni Analizi Sonuçları.....	102
EK-5. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu İçin Termodinamik Denge Dönüşümü Hesaplamaları.....	105
EK-6. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonunda Kullanılmak Üzere Sentezlenen Katalizörler İçin Belirlenen CH ₄ CO ₂ Dönüşümü, CO-H ₂ Seçiciliği ve Verimi İçin Örnek Hesaplama.....	106
EK-7. Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Sonrası X-Işını Kırınım Deseni Analizi Sonuçları.....	110
ÖZGEÇMİŞ	113

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili çalışmalar	12
Çizelge 3.1. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen Al_2O_3 destek malzemelerinin gösterimi ve sentez şartları.....	23
Çizelge 3.2. Emdirme ve hidrotermal tek kap yöntemleriyle sentezlenen katalizörlerin gösterimi ve sentez yöntemleri	26
Çizelge 3.3. Katalizörler ve uygulanan karakterizasyon çalışmaları	32
Çizelge 4.1. Farklı Na/Al oranlarında hazırlanan alüminaların N_2 -adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları	34
Çizelge 4.2. $0,33Al_2O_3(20)$ destek malzemesinin XRD analizi.....	36
Çizelge 4.3. Farklı hidrotermal bekletme sürelerinde hazırlanan alüminaların N_2 - adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları.....	37
Çizelge 4.4. Hazırlanan Al_2O_3 desteklerinin özellikleri.....	38
Çizelge 4.5. Alümina destekli katalizörlerin özellikleri.....	40
Çizelge 4.6. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin karşılaştırılması	71
Çizelge 5.1 Ni esaslı katalizörler ile elde edilen edilen CH_4 ve CO_2 dönüşümleri ile H_2/CO oranları	76

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Hidrotermal sentez yöntemiyle destek ve katalizör sentez basamakları	22
Şekil 3.2. Emdirme yöntemi ile Ni@Al ₂ O ₃ sentez basamakları	24
Şekil 3.3. Hidrotermal tek kap yöntemi ile Ni-Al ₂ O ₃ sentez basamakları.....	25
Şekil 3.4. Farklı sentez yöntemleri ile hazırlanan katalizörlerin hazırlanması	27
Şekil 3.5. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun gerçekleştirildiği reaksiyon sisteminin şematik gösterimi.....	28
Şekil 4.1. a) Farklı Al/Na oranlarında sentezlenen malzemelerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) BJH adsorpsiyon gözenek çapı dağılımı.....	34
Şekil 4.2. Farklı Al/Na oranlarında hazırlanan alümina destek malzemelerinin XRD desenleri.....	35
Şekil 4.3. a) Farklı bekletme sürelerinde sentezlenen destek malzemelerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve b) BJH adsorpsiyon gözenek çapı dağılımı.....	36
Şekil 4.4. Farklı hidrotermal bekletme sürelerine sahip alümina destek malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri	38
Şekil 4.5. Hidrotermal bekletme süresi 15 ve 20 saat olan alüminaların piridin adsorplanmış FTIR spektrumları	39
Şekil 4.6. a) 8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (20) ve 8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (20) katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi b) BJH adsorpsiyon gözenek çapı dağılım grafikleri.....	41
Şekil 4.7. 8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (15) ve 8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (15) katalizörlerinin a) N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) BJH adsorpsiyon gözenek çapı dağılım grafikleri	42
Şekil 4.8. 8Ni@1,00Al ₂ O ₃ (20) katalizörünün a) N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) BJH adsorpsiyon gözenek çapı dağılım grafikleri	42
Şekil 4.9. 8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (20) ve 8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (20) katalizörlerinin XRD desenleri.....	43
Şekil 4.10. 8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (15) ve 8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (15) katalizörlerinin XRD desenleri.....	44
Şekil 4.11. 8Ni@1,00Al ₂ O ₃ (20) katalizörünün XRD deseni	44
Şekil 4.12. Sentezlenen katalizörlerin piridin adsorplanmış DRIFTS spektrumları.....	46

Şekil	Sayfa
Şekil 4.13. 12Ni@0,33Al ₂ O ₃ (20) ve 8Ni@1La@0,33Al ₂ O ₃ (15) katalizörlerine ait piridin adsorplanmış DRIFTS spektrumları.....	47
Şekil 4.14. Farklı hidrotermal bekletme sürelerine sahip Ni esaslı katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri.....	50
Şekil 4.15. Farklı hidrotermal bekletme sürelerine sahip Ni esaslı katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen CH ₄ 'e göre H ₂ ve CO seçicilik değerleri	51
Şekil 4.16. 8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (20) katalizörüne ait reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası XRD deseni.....	53
Şekil 4.17. 8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (15) katalizörüne ait reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası XRD deseni.....	53
Şekil 4.18. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmış katalizörlerin TG profilleri	54
Şekil 4.19. Farklı hidrotermal bekletme sürelerine sahip Ni esaslı katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri.....	56
Şekil 4.20. Farklı hidrotermal bekletme sürelerine sahip Ni esaslı katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen CH ₄ 'e göre H ₂ ve CO seçicilik değerleri	57
Şekil 4.21. 8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (15) katalizörüne ait reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası XRD grafiği	58
Şekil 4.22. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmış katalizörlerin TGA profilleri	61
Şekil 4.23. %12 Ni içeren katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri	62
Şekil 4.24. 12Ni@0,33Al ₂ O ₃ (20) katalizörü ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen CH ₄ 'e göre H ₂ ve CO seçicilik değerleri.....	63
Şekil 4.25. 12Ni-0,33Al ₂ O ₃ (20) katalizörünün XRD deseni	63
Şekil 4.26. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmış katalizörlerin TGA profilleri	64
Şekil 4.27. %1 La içeren katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri.....	66
Şekil 4.28. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmış katalizörlerin TGA profilleri	67

Şekil	Sayfa
Şekil 4.29. Farklı Al/Na oranlarında emdirme yöntemi ile hazırlanmış Ni esaslı katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri	68
Şekil 4.30. 8Ni@1,00Al ₂ O ₃ katalizörü için elde edilen CH ₄ dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçicilik değerlerinin zamana bağlı değişimleri	68
Şekil 4.31. 8Ni@1,00Al ₂ O ₃ (20) katalizörüne ait reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası XRD grafiği	70
Şekil 5.1. Ni esaslı katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen H ₂ verimlerinin zamana göre değişimi	76
Şekil 5.2. Ni esaslı katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyon a) başlangıcında b) 4 saat sonunda elde edilen CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri.....	77

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. 8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (20) Reaksiyon öncesi (a) ve sonrası (b) 25000 büyütme SEM görüntüleri	52
Resim 4.2. 8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (15) Reaksiyon öncesi a) ve sonrası b) SEM görüntüleri.....	52
Resim 4.3. 8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (20) reaksiyon öncesi a) ve sonrası b) 25000 büyütme SEM görüntüleri.....	59
Resim 4.4. 8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (15) reaksiyon öncesi a) ve sonrası b) 25000 büyütme SEM görüntüleri.....	59
Resim 4.5. 8Ni@1,00Al ₂ O ₃ (20) katalizörüne ait reaksiyon öncesi a) ve sonrası b) 25000 büyütme SEM görüntüleri	69

SİMGELER VE KISALTMALAR

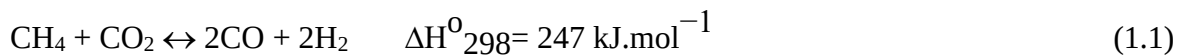
Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
B	En yüksek pik uzunluğunun yarısının genişliği, radyan
d	Kristalin kafes aralığı, “d-space”, Å
L	Kristal partikül boyutu, nm
$S_{CO(CH_4)}$	Metan dönüşümüne göre karbon monoksit seçiciliği
$S_{H_2(CH_4)}$	Metan dönüşümüne göre hidrojen seçiciliği
X_{CH_4}	Yüzde metan dönüşümü
X_{CO_2}	Yüzde karbondioksit dönüşümü
Kısaltmalar	Açıklamalar
BET	“Branauer-Emmett-Teller”
BJH	“Barret-Joyner-Halenda”
DRIFTS	Dağınık yansıma Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
DRM	Metanın kuru reformlanma reaksiyonu
EDS	Enerji dağılımlı X-ışını
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

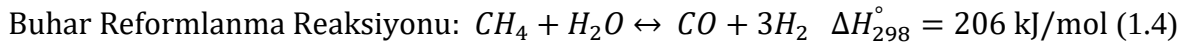
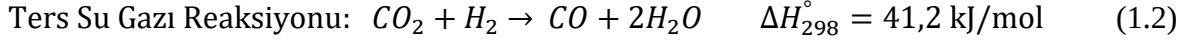
Dünyanın giderek artan enerji gereksinimi araştırmacıları çevreyi kirletmeyen ve sürdürülebilir enerji teknolojileri ile ilgili çalışmalara yöneltmektedir. 2015 Paris İklim Anlaşması ve 2021 Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi gibi uluslararası anlaşmalar, çevresel hedefler belirlemiş olsa da sera gazı yoğunluğunun azaltılması konusundaki çabaların hala yetersiz olduğunu göstermektedir. Petrol ve kömür gibi yenilenemeyen fosil yakıtların kullanımındaki artışa bağlı olarak rezervler hızla tükenmekte ve küresel ısınma giderek artmaktadır [1]. Bu nedenle, alternatif enerji kaynakları arayışı ve sera gazı emisyonlarının en aza indirilmesi konularında yapılan çalışmalar önem kazanmıştır. Temiz bir enerji kaynağı olan hidrojenin üretimi son zamanlarda araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Hidrojenin (H₂) diğer enerji kaynaklarına göre avantajı, evlerde, endüstride ve araçlarda yakıt olarak kullanılabilmesi ve atık olarak sadece su üretmesidir. Hidrojen, petrolün rafine edilmesinde, amonyak ve metanol üretiminde, metalürji ve gıda endüstrilerinde ve uzay mekiği roketleri için yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojen birincil enerji kaynakları kullanılarak su, fosil yakıtlar ve biyokütleden elde edilen sentetik bir yakıttır. Günümüzde hidrojen üretiminin önemli bir kısmı fosil yakıtlardan; buhar reformlanması, kısmi oksidasyon veya kömürün gazlaştırılması gibi ticari proseslerin kullanımıyla sağlanmaktadır [2].

Eşitlik 1.1 ile verilen metanın (CH₄) kuru reformlanması, sera etkisine neden olan metan (CH₄) ve karbondioksit (CO₂) gazlarını kullanarak hidrojenin elde edilebildiği endotermik katalitik bir reaksiyondur. Bu yöntemle üretilen sentez gazında eşit oranlarda H₂ ve CO (H₂/CO $\cong$ 1) olması Fischer-Tropsch sentezi için hammadde olarak kullanılmasına imkân sağlamaktadır. Ancak metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında meydana gelen karbon birikimi, katalizör aktivitesini önemli ölçüde düşürmektedir [3]. Karbon birikimini gidermek ve katalizörü daha aktif ve kararlı bir yapıda tutmak için günümüzde bu konuda birçok araştırma yapılmaktadır.

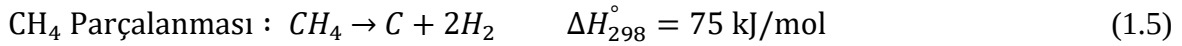


Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda oluşan yan reaksiyonlar H₂ konsantrasyonunu ve H₂/CO oranını büyük oranda etkilemektedir [4]. Yan reaksiyonlardan ters su gazı reaksiyonunun (Eşitlik 1.2) gerçekleştiği birçok çalışmada rapor edilmektedir. Diğer bir yan

reaksiyon olan metanlaşma reaksiyonu (Eşitlik 1.3) da gözlemlenebilmektedir [5]. Metanlaşma ve ters su gazı reaksiyonları sonucu oluşan su buharı ile metan tepkimeye girerek H_2/CO oranını etkileyen metanın buharla reformlanma reaksiyonu da (Eşitlik 1.4) meydana gelebilmektedir.



Ayrıca metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında meydana gelen karbon birikimi katalizör aktivitesini önemli ölçüde düşürmektedir [6]. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında CH_4 parçalanması (Eşitlik 1.5) ve “Boudouard” reaksiyonları (Eşitlik 1.6) yan reaksiyon olarak gerçekleşebilir. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan elementel karbonun katalizör yüzeyinde birikmesi, katalizörün aktivitesinin düşmesine ve reaktörün tıkanmasına sebep olabilmektedir [7]. Karbon birikimini gidermek ve daha aktif ve kararlı bir katalizör elde etmek için günümüzde bu konu kapsamında birçok araştırma yapılmaktadır.



Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yaygın olarak rodyum (Rh), rutenyum (Ru), platin (Pt) ve iridyum (Ir) gibi soy metaller ve nikel (Ni), kobalt (Co) gibi geçiş metalleri katalizörün aktif bileşeni olarak kullanılmaktadır [8]. Soy metallere kıyasla bulunabilirliğinin daha yüksek olması ve daha düşük maliyeti nedeniyle Ni, metanın kuru reformlanmasında sıklıkla kullanılan bir metaldir. Bununla birlikte, Ni bazlı katalizörler, karbon birikimi ve/veya metal sinterleşmesi nedeniyle kolayca aktivasyonunu kaybederler. Bu nedenle, birçok çalışma Ni'in aktivitesini ve kararlılığını yükseltmek amacıyla; farklı destek yapılarının, destek ve katalizörlerin hazırlama yöntemlerinin ve destekleyicilerin eklenmesinin metanın kuru reformlanması üzerine etkilerinin araştırılması yönünde yoğunlaşmaktadır [9].

Destek malzemesinin katalitik aktivite için oldukça önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Katalizör destekleri, üzerinde aktif metalin dağılımının homojen olmasını, yüksek yüzey alanı ve aktif metalin geometrisinden bağımsız olarak farklı reaksiyonlarda kullanım esnekliği sağlar ve katalitik aktivitenin artmasına yardımcı olur [9]. Reaksiyon esnasında, katalitik deaktivasyonun ana sebebi olan karbon birikimi (kok oluşumu) nedeniyle mikrogözenekli malzemelerin, gözeneklerin tıkanmasına bağlı olarak hızlı bir biçimde deaktive olduğu, mezogözenekli malzemelerin ise bu durumdan daha az etkilendiği bildirilmiştir. Ayrıca mikrogözenekli ve yüksek asiditeye sahip olan malzemelerin karbon birikimine sebep olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmektedir. Yapılan literatür araştırmaları sonucu mezogözenekli malzemelerin reformlanma reaksiyonlarında katalizör aktivitesi üzerinde olumlu etkiler yarattığı ve alüminanın (Al_2O_3) katalizör destek malzemesi olarak yaygın şekilde kullanıldığı görülmüştür [10-14]. Al_2O_3 uygun maliyetiyle birlikte, yüksek termal ve mekanik kararlılığı, iyi CO_2 adsorpsiyon kapasitesi ve nikel fazının iyi dağılımını sağlama gibi özellikleriyle birçok kimyasal proses için ilgi çekici bir malzeme konumundadır [15]. Mezogözenekli alümina malzemelerinin başlıca avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Yüksek spesifik yüzey alanlarına ($207,0 - 310,0 \text{ m}^2/\text{g}$) sahiptirler.
- Ayarlanabilir gözenek boyutlarına ($8,3 - 10 \text{ nm}$) ve hacmine sahiptirler.
- Sahip olduğu bu yüksek yüzey alanı ve nano ölçekli boyutları nedeniyle, katalizörlerin yüzeyindeki aktif bölgelerin yoğunluğu artırılabilir.
- Gözenek dağılımları dar ve düzgündür.
- Seçilmiş olan sentez yöntemine bağlı olarak yapısal özelliklerini değiştirebilme imkânı vardır [16].

Katalizör hazırlama yöntemleri katalitik davranışı önemli ölçüde etkiler, bu amaçla pek çok araştırma yapılmaktadır. Kuru reformlanma reaksiyonlarında kullanılan çeşitli katalizörlerin sentez yöntemleri arasında emdirme, sol-jel ve hidrotermal gibi sentez yöntemleri yer almaktadır [17]. Hidrotermal sentez yönteminde sol-jel yönteminde kullanılan pahalı alkoksitlerin yerine basit tuzların kullanılması bu yöntemi ilgi çekici kılmaktadır. Hidrotermal sentezle reaksiyon sıcaklığı, reaktantların konsantrasyonu ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin kontrol edilmesiyle nihai ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilebilir [18]. Yapılan literatür araştırmasında metanın kuru reformlanma reaksiyonu

ile H_2 üretimi için hidrotermal yöntem ile hazırlanmış alüminanın destek malzemesi olarak kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada metanın kuru reformlanma reaksiyonu için Al_2O_3 destekli Ni katalizörler hazırlanmıştır. Al_2O_3 destek malzemesi hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve sentez şartlarının yapısal özelliklere etkisi incelenmiştir. Al_2O_3 destekli Ni katalizörler ise; hidrotermal yöntemle sentezlenen Al_2O_3 üstüne emdirme yöntemiyle ve Al_2O_3 destek malzemesi sentezi ile aynı anda hidrotermal yöntemle olmak üzere 2 farklı şekilde hazırlanmıştır. Destek sentezinde kullanılan Al/Na oranı 0,33 ve 1,00 olarak değiştirilmiş ve katalitik aktiviteye olan etkisi araştırılmıştır. Ayrıca çalışmada kütlece Ni yüzdesinin katalitik aktivite ve karbon oluşumu üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla, farklı yüzdelerdeki Ni (%8-12) katalizörler üzerine emdirme ve hidrotermal tek-kap yöntemi ile hazırlanmıştır. Sentezlenen tüm katalizörlerin aktivite test çalışmaları dolgulu kolon reaksiyon sisteminde, $750^{\circ}C$ sıcaklıkta 4 saat süresince atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Son olarak hazırlanan Ni/ Al_2O_3 katalizörleri içinden en iyi aktivite gösteren katalizöre La ilave edilerek La ilavesinin katalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Metanın kuru reformlanması sonucu hidrojen üretimi literatürde çok dikkat çeken bir konudur, fakat hala düşük sıcaklıklarda kararlılığını ve aktivitesini sürdürebilen, düşük maliyetli ve yüksek verimli katalizörlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Al_2O_3 , CeO_2 ve ZrO_2 gibi desteklerle Ni, Co gibi metallerin birlikte kullanılması bulunabilirlik ve maliyet avantajından dolayı yaygındır. Ancak bu katalizörler yüksek sıcaklıklarda daha aktiftirler ve karbon birikimi problemi nedeniyle aktiviteleri düşebilmektedir [19]. Metanın kuru reformlanması reaksiyonunda kullanılmak üzere sinterleşme ve koklaşmaya karşı dirençli Ni bazlı katalizörlerin başarılı bir şekilde geliştirilmesi önem arz etmektedir [20]. Bu bölümde literatürde metanın kuru reformlanması reaksiyonu için yapılmış çalışmalardan özet bilgi sunulmaktadır.

Alümina destekli Ni katalizörler, endüstride metanın reformlanması reaksiyonları ve sentez gazı üretimi gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu katalizörler geleneksel olarak emdirme, çöktürme veya eş-çöktürme yöntemleri ile hazırlanabilirler. Sentez prosedürünün her adımı, nihayetinde elde edilen katalizörün özelliklerini ve morfolojisini etkileyebilir. Katalizör özellikleri ve morfolojik yapı ile katalitik performans arasındaki ilişkinin anlaşılması amacıyla çok sayıda çalışma hidrotermal sentez yöntemini kullanarak farklı morfolojik yapılarda katalizör eldesi üzerinde durmaktadır. Dang ve diğerleri (2023) nano yapılı NiAl_2O_4 'dan türetilen dendritik tabakalı $\text{Ni/DL-Al}_2\text{O}_3$ katalizörünü, metanın kuru reformlanması reaksiyonu (DRM) için tasarlamışlar ve hidrotermal sentez yöntemini kullanmışlardır. Bu çalışmada Ni nanoparçacıklarının $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tabakaları ile sınırlandırılması sonucu Ni nanoparçacıklarının göç davranışının inhibe edilmesi ile Ni'nin sinterleşmesinin zayıfladığını göstermişlerdir. Nano tabaka bağlantılı dendritik morfolojinin, metan kuru reformlanması reaksiyonu için mükemmel katalitik performans elde edilmesini sağladığını belirtmişlerdir. $10\text{Ni/DL-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü ile 700°C 'de 100 saat süren aktivite testi sonucunda CO_2 ve CH_4 dönüşümü sırasıyla %80 ve %85 olarak elde edilmiştir [21].

Farklı bir morfolojinin etkisi Feng ve diğerleri (2024) tarafından çalışılmıştır. Çiçek benzeri boş küre morfolojisine sahip yüksek yüzey alanlı $\text{Ni}_{0.5}/\text{xMgO-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerini hidrotermal yöntem ile sentezlemişlerdir. Uygun miktarda Mg ilavesinin NiAl_2O_4 oluşumunu teşvik ederken, daha fazla Mg ilavesinin $\text{Ni}_x\text{Mg}_y\text{O}$ oluşumuna yol açtığı bildirilmiştir. Her iki durumun da katalizörün morfolojisini değiştirmeksizin katalizörlerin

metal-destek etkileşimini arttırdığı sonucuna ulaşmışlardır. Daha fazla Mg ilavesinin aynı zamanda alkaliliği artırarak CO₂ adsorpsiyonunu güçlendirdiğini belirtmişlerdir. Bu nedenle, orta derecede Mg ilavesi ile hazırlanan Ni_{0.5}/0.5MgO-Al₂O₃ katalizörünün optimum aktivite (CH₄ $\cong$ %75, CO₂ $\cong$ %85) ve kararlılık (>100 saat) sergilerken neredeyse hiç kok oluşturmadığını (<0.8 ağırlıkça %) belirtmişlerdir [22].

Sun ve diğerleri (2018) ise yaptıkları çalışmada, nano yaprak (S) ve nano plaka (P) morfolojilerine sahip γ -Al₂O₃'i hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Ni/Al₂O₃-S katalizörünün, biraz daha yüksek aktivite ve çok daha iyi kararlılık gösterdiğini gözlemlemişlerdir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon verileri, Ni/Al₂O₃-S katalizörünün daha yüksek BET özgül yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir. Ni/Al₂O₃-S katalizörünün sahip olduğu yüksek BET yüzey alanının Ni nano parçacıklarının dağılımında etkili olduğunu belirtmişlerdir. XRD ve HR-TEM sonuçları, Ni/Al₂O₃-S katalizörünün çok daha küçük bir Ni boyutuna sahip olduğunu doğrulamış, küçük Ni boyutunun aktiviteyi arttırdığını bildirmişlerdir. Ayrıca H₂-TPR ve XPS sonuçları ile Ni/Al₂O₃-S katalizöründeki daha güçlü metal-destek etkileşimlerinin varlığını ortaya koymuşlardır [23].

He ve Li (2023) tarafından yapılan çalışmada, çöktürme ve hidrotermal koşullar kontrol edilerek, nano çubuk (R), nano yaprak (S) ve nano ağ (W) morfolojilerine sahip hidroksiapatit (HAP) malzemeleri hazırlanmıştır. Araştırmacılar malzemeler arasından HAP nano çubuğun, en büyük özgül yüzey alanına sahip olduğunu belirlemişlerdir. Yüksek yüzey alanının Ni dağılımını arttığını belirtmişlerdir. HAP-R'deki Ca-O-P bazik bölgelerinin, Ni-O-P bağını oluşturmak üzere iyon değişimi yapma eğiliminde olduğu da belirtilmiştir. Ayrıca aktive edilmiş CO₂'in birikmiş karbonun temizlenmesini kolaylaştırarak karbon birikimine karşı direnci artırabileceği rapor edilmiştir [24]. Özetlenen çalışmalarda, katalizörlerin yapısal özelliklerinin değiştirilmesine imkân sağlayan hidrotermal sentez yöntemi kullanarak geliştirilen katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini iyileştirdiği gözlenmektedir.

Farklı nikel öncüllerinin kullanımının metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki etkisini belirlemek amacıyla Wang ve diğerleri (2016) Ni-Sm/SiC(HA) ve Ni-Sm/SiC(HN) (Ni: %8, Sm: %5) katalizörlerini hidrotermal yöntemle hazırlamışlardır. Bu çalışmada farklı nikel öncüllerinin katalitik performansa etkisi ve katalizörlerin karbon birikimine karşı direnci incelenmiştir. Araştırmacılar, hidrotermal yöntemle hazırlanan Ni-Sm/SiC katalizörlerinin

mükemmel katalitik aktivite, kararlılık ve iyi koklaşma direnci gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır. Hidrotermal yöntemle sentezlenen katalizörlerde nikel nano parçacıklarının SiC destek yüzeyinde homojen bir şekilde dağılarak güçlü bir etkileşim sağlandığını göstermişlerdir. Farklı nikel öncüllerinin, katalizörlerin performansı üzerinde önemli bir etkisi olmadığını belirtmişlerdir [25].

Xiang ve diğerleri (2004) yaptığı çalışmada hidrotermal prosesin su varlığında partiküllerin dağılmasını kolaylaştıran yumuşak bir sinterleme prosesi olarak da düşünülebileceğini dikkate almıştır. Bu nedenle emdirme numunelerinin sinterleşmeden önce hidrotermal ön işleme tabi tutulmasının yüksek aktiviteye sahip Al_2O_3 destekli Ni katalizörleri hazırlamak için etkili bir yol olacağını belirtmiştir. Geleneksel emdirme yöntemine ek hidrotermal işlemi de ekleyerek katalizörü sentezlemiş, sıcaklık ve reaksiyon süresini sistematik olarak değiştirerek hidrotermal ürünler üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Hidrotermal ürünlerinin $450\text{ }^{\circ}C$ 'de 2 saat sinterleşmesinden sonra daha yüksek yüzey alanına ve daha fazla Ni içeriğine sahip $NiAl_2O_4/Al_2O_3$ partikülleri oluştuğu belirlenmiştir. Modifiye edilmiş hidrotermal yöntemle hazırlanan katalizör ile elde edilen CH_4 dönüşümünün geleneksel emdirme yolu ile hazırlanan katalizörle elde edilen CH_4 dönüşümünden daha yüksek olduğu belirtilmiştir [26].

Owgi ve diğerleri (2022) çalışmalarında hidrotermal prosedürü takip ederek başarılı bir şekilde %5 Ni içeren lifli silika-alüminayı (FSA) hazırlamışlardır. Ni/FSA ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda sırasıyla CH_4 ve CO_2 için %97 ve %92 dönüşümleri elde edilmiştir. $H_2:CO$ oranının ise “bir” değeri olduğu rapor edilmiştir. FSA desteği, Ni parçacıklarının etkinliğinden sorumlu olan mezogözeneklilik ve yüzey alanı ile difüzyonu optimize etmiş ve ticari silika-alümina üzerine desteklenmiş Ni ($Ni/SiAl$) ile karşılaştırıldığında daha yüksek verimlilik sağladığını belirtmişlerdir [27].

Sinterleşme ve kok oluşumunu engelleme özelliğini geliştirmek amacıyla Ni’i dağıtmak ve kararlı kılabilmek için genellikle oksit destekler kullanılmaktadır. Zhang ve diğerleri (2016) farklı miktarda Al_2O_3 içeren Al_2O_3 -MgO destekli nikel katalizörlerini iki aşamalı hidrotermal yöntemle hazırlamıştır. Bu çalışmada, hidrotermal sentezin ilk aşamasında oluşan $Ni(OH)_2$ nanoparçacıklarının ikinci hidrotermal reaksiyonuna eklendiği basit bir yöntemle $Ni/MgO-Al_2O_3$ sentezlenmiştir. Bu araştırmada $Ni(C_5H_7O_2)_2$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ sırasıyla nikel, magnezyum ve alüminyum kaynağı olarak kullanılmış ve

karşılaştırmak için Ni/Al₂O₃ katalizörü de aynı yöntemle hazırlanmıştır. NiO ve MgO arasındaki güçlü etkileşimin, uygun miktarda Al₂O₃ eklenerek ayarlanabilmesi ile elde edilen kolay indirgenebilen Ni türleri nedeniyle katalitik aktivitenin arttığını belirtmişlerdir. Eklenen Al₂O₃, MgO ile birleştiğinde, MgNiO₂ yerine kararlı MgAl₂O₄ oluşturduğu ve bu fazın, katalizör yüzeyindeki baz bölgelerinde artışa neden olduğu, böylece CO₂ adsorpsiyonunun etkili bir şekilde arttığı gösterilmiştir. Bununla birlikte, Al₂O₃ içeriğinin daha da artmasıyla güçlenmiş NiO ve Al₂O₃ arasındaki etkileşim zayıf katalitik aktivite ve kararlılık ile sonuçlanmaktadır. %15 gibi düşük miktarda Al₂O₃ içeren Ni/MgO-Al₂O₃(%15) katalizörünün düşük sıcaklıkta daha iyi katalitik aktivite ve karbon birikimine karşı daha iyi direnç sergilediği bildirilmiştir [28].

Wu ve diğerleri (2014) Al₂O₃ destek malzemesinin yapısına kütlece %10 MgO veya CeO ilave ederek kütlece %4 Ni içeren Ni/Al₂O₃ ve Ni/Al₂O₃-10%MO_x (M=Ce veya Mg) katalizörlerini çöktürme yöntemi ile sentezlemişlerdir. Katalizörlere çok düşük konsantrasyonlarda (kütlece %0,2) Au ve Pt ilavesinin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki katalitik performansları üzerindeki etkilerini incelemek üzere çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Ni katalizörlere az miktarda Au ve Pt (kütlece %0,2) eklemenin NiO türlerinin kolay indirgenmesine ve partikül boyutunun azalmasına yol açtığı ve sinerjik bir etkileşimin oluşmasına neden olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, az miktarda Au ve Pt ilavesinin, bimetalik/trimetalik katalizörlerin katalitik performansı ve karbon zehirlenmesi üzerinde önemli bir rol oynadığını tespit etmişlerdir. Alüminanın bazik MgO veya CeO₂ ile değiştirilmesinin monometalik Ni katalizörün katalitik performansını önemli ölçüde artırırken trimetalik katalizörlerin performansını etkilemediği sonucuna ulaşmışlardır. En iyi katalitik aktiviteye NiAuPtAlCe (x_{CH₄}=%93,4 ve x_{CO₂}=%97,2) katalizörü ile ulaşmışlardır [29].

Naidu ve diğerleri (2022) farklı Ni bazlı katalizörler üzerine araştırmalar yapmış, ağırlıkça %5-12,5 arasında değişen oranlarda Ni ve ağırlıkça %30-70 MgO içeren katalizörleri γ -Al₂O₃ üzerine sentezlemiştir. La veya Ce destekli katalizörleri metal nitratların sulu çözeltisini kullanarak birlikte emdirme yoluyla hazırlamışlardır. Daha yüksek katalitik aktivite ve karbon birikimine karşı direnç, γ -Al₂O₃ üzerine %5 Ni ve %30 MgO ilave edilerek hazırlanmış katalizörlerde gözlenmiştir. Gösterdiği yüksek aktiviteden dolayı 30MgO.70Al₂O₃ katalizörüne Ce, La ve Ce-La ilaveleri yapılmış, NiCeLa/30MgO.70Al₂O₃ katalizörü diğerleri ile karşılaştırıldığında yüksek aktivite ve kararlılık göstermiştir [30].

El-Hassan ve diğerleri (2023) Al_2O_3 destek malzemesi ile sırasıyla ağırlıkça %20-%50 Ni içeren $\text{Ni}_{20}\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Ni}_{50}\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerini tek-kap buharlaşma kaynaklı kendiliğinden düzenlenme (EISA) yöntemi ile hazırlamışlardır. Biyogaz (CH_4 ve CO_2) reformlanma reaksiyonunda aktivitesi araştırılmıştır. Yüksek Ni ilavesinin daha yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı sağladığı, ancak Al_2O_3 dışında Ni birikimi oluşumuyla katalizör aktivasyonun azaldığını belirtmişlerdir [31].

Xu ve diğerleri (2021) ise Ni miktarını ve Ni öncüllerini değiştirerek katalizörün katalitik aktivitesi ve karbon birikimine direncini incelemişlerdir. NiAl-LDH öncüsü ile $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünü sentezlemişlerdir. Geleneksel emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan Ni-IMP katalizörü ile $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünü karşılaştırdıklarında, katalitik performansta dikkate değer bir iyileşme gözlemlediklerini belirtmişlerdir. 800°C 'de 50 saatlik metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonrasında $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü ile CH_4 dönüşümü %70'e ulaşmış ve karbon birikimi %6,3 azaltılmıştır. Katalitik performansın, CH_4 ve CO_2 'nin aktivasyonu için önem taşıyan Ni dağılımından ve geniş Ni- Al_2O_3 ara yüzeyinden etkilendiği belirtilmiştir. Güçlü Ni- Al_2O_3 etkileşiminin, katalizörün yüksek kararlılıkta olmasını sağlarken Ni partiküllerinin sinterleşmesini etkili bir şekilde engellediğini bildirmişlerdir [32].

Jamsaz ve diğerleri (2023) Al_2O_3 destekli Ni katalizörünü optimize etmek amacıyla Al_2O_3 destek malzemesine makro gözenekli bir yapının eklenmesinin aktivitedeki etkisini araştırmışlardır. Araştırmacılar, $\text{Ni}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizöründe makro gözenekli yapı ve $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (CZ) kristal yapının bir arada bulunmasının metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki performansı arttırdığını düşünmüşlerdir. Bu amaçla makro gözenekli $\text{Ni}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerini, yıkama (W) ve hidrotermal (H) yöntemleriyle hazırlamışlar ve karşılaştırma yapmak amacıyla kristalin CZ içermeyen ve makro gözenekli olmayan Ni-CZA-H katalizörlerini de hazırlamışlardır. Ni- $\text{M}_a\text{CZA-H}$ katalizörünün benzersiz özelliklerinin metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalitik aktiviteyi artırdığını ve katalizörde karbon oluşumuna karşı direnç göstererek kararlılığı arttırdığını belirlemişlerdir. Diğer yandan, Ni- $\text{M}_a\text{CZA-W}$ 'deki Ni türlerinin ve amorf CZ'nin, bimodal bir Ni boyut dağılımına ve hızlı katalizör deaktivasyonuna neden olduğunu belirlemişlerdir. Araştırmacılar, makro gözenekli Ni- $\text{M}_a\text{CZA-H}$ 'nin diğer varyantlara göre metanın kuru reformlanma reaksiyonunda daha iyi bir performansa sahip olduğunu belirtmişlerdir [33].

Genel olarak, metanın kuru reformlanması ile ilgili artan sayıdaki araştırmalar düşük maliyetli ve yüksek katalitik performans gösterme potansiyeli olan Ni, Co, Fe ve Cu gibi geçiş metalleri içeren katalizörlerin geliştirilmesine odaklanmaktadır [34].

Chatla ve diğerleri (2020) yaptıkları çalışmada ıslak emdirmeye metoduyla hazırladığı Ni/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃ ve Ni-Cu/Al₂O₃ katalizörlerinin aktivite ve H₂/CO seçiciliklerini karşılaştırmıştır. 8:1 oranında Ni:Cu içeren bimetalik katalizörün yüksek aktivite ve kararlı H₂/CO seçiciliği gösterdiğini belirtmiştir. Katalizörlerin ayrıntılı fiziko-kimyasal karakterizasyonu ile, bakır ilavesinin NiO'nun indirgenebilirliğini arttırdığını ve aktif bölgenin karbon oluşumuna daha dirençli Ni-Cu alaşımını oluşturduğunu açıklamışlardır. Bu durum deaktivasyonu azaltmaktadır [35].

Cichy ve diğerleri (2022) ise Al₂O₃ desteği üzerine emdirmeye yöntemi ile farklı miktarlarda renyum (Re) ilavesi yapmış Ni katalizörlerin metanın kuru reformlanması reaksiyonundaki performanslarını incelemişlerdir. Re ilavesinin katalizörün kararlılığını korurken aynı zamanda metanın kuru reformlanması reaksiyonundaki aktivitesini de artırdığı bildirilmiştir [36].

Horvath ve diğerleri (2021) metanın kuru reformlanması reaksiyonu için yeni katalizör elde etmek amacıyla seryum (Ce) veya indiyum (In) ve seryum-indiyum ile modifiye edilmiş Ni-Al, NiIn-Al, Ni-CeAl ve NiIn-CeAl katalizörlerini çöktürme yöntemi ile sentezlemişlerdir. Katalizörlerin aktivitelerini 650°C'de borusal akış reaktöründe gerçekleştirilen metanın kuru reformlanması reaksiyonu ile belirlemişlerdir. En yüksek metan dönüşümünün Ni-Al katalizörü ile en düşük dönüşümün ise NiIn-CeAl katalizörü ile elde edildiği belirtilmiştir. NiIn-CeAl'deki In ve Ce birlikteliği en az karbon birikimini ve en iyi kararlılığı sağlamasına rağmen diğer katalizörlere göre en az aktiviteyi gösterdiği belirtilmiştir. In tek başına kullanıldığında (NiIn-Al) az karbon birikimi ve daha yüksek aktivite ile umut verici bir performans sergilediği bildirilmiştir [37].

Lantan (La), metanın kuru reformlanması reaksiyonunda katalizör aktivitesini ve kararlılığını iyileştirmek için kullanılan lantanit grubundan bir elementtir. La'nın, Ni ile güçlü bir etkileşime girdiği ve Ni nanoparçacıklarının sinterleşmesini önleyerek kok oluşumunu azalttığı bilinmektedir. La'nın katalizörün yüzeyindeki asidik bölgeleri kaplayarak katalizörün alkalik özelliğini arttırdığını ve böylece karbondioksit adsorpsiyonunu ve

aktivasyonunu kolaylaştırdığını bildiren Li ve diğerleri (2020) yaptıkları çalışmada Al_2O_3 desteğine $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ yüklemesi ile $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün modifikasyonu için yeni bir yöntem rapor etmiştir. La_2O_3 öncüsü olarak Al_2O_3 'e yüklenen $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 'ün Ni'nin alümina desteğine girmesini ve NiAl_2O_4 oluşturmaya engel olduğunu belirlemiştir. Bu yöntem daha fazla Ni'nin indirgenmesini ve daha fazla aktif bölgenin açığa çıkmasını sağlamıştır. Sonuç olarak, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ modifiyeli $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, metan kuru reformlanma reaksiyonunda referans La_2O_3 modifiyeli $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve orijinal $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 'e göre üstün aktivite sergilediğini bildirmiştir. Ek olarak, La ilavesi Ni metali ile destek arasındaki etkileşimi artırarak reaksiyon sırasında Ni'nin sinterleşmesini de engeller. Bu yöntemin, metal ve destek arasındaki etkileşimi değiştirerek katalizörün aktivitesini ve kararlılığını aynı anda iyileştirebileceği bildirilmiştir [38].

Al-Mubaddel ve diğerleri (2021), metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılan Ni içerikli katalizörlerin ve kullanılan destek çeşitlerinin asit-baz profilinin önemini araştırmışlardır. Bu kapsamda $x\text{La}_2\text{O}_3+(100-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=\%0, 10, 15, 20$) destekleri üzerine emdirme yöntemi kullanarak eklenen Ni ile $\text{Ni}_x\text{La}_{(100-x)}\text{Al}$ ($x=\%0, 10, 15, 20$) katalizörlerini sentezlemişlerdir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında kullanılan La içermeyen $5\text{Ni}100\text{Al}$ katalizörünün yüksek yüzey asitliğine sahip olması daha düşük H_2 veriminin yanında metanın ayrışma reaksiyonunun gerçekleşmesi ile karbon birikimine neden olduğu bildirilmiştir. Destek üzerine $\%15$ 'e kadar La ilavesinin düşük yüzey asiditesi ve zengin bazik bir yüzey sağladığı belirtilmiştir. $5\text{Ni}15\text{La}85\text{Al}$ katalizörü ile $\%64 \text{CH}_4$ ve $\%79 \text{CO}_2$ dönüşümü ve $0,93 \text{H}_2/\text{CO}$ oranı elde edilmiştir. $\%15-20$ miktarları arasındaki La yüklemesinin yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek çapı ve asiditenin azalmasına sebep olduğu ve sonucunda karbon birikimine yol açtığı belirtilmiştir. Bütün katalizörlerin XRD analizlerinde NiO 'e rastlanmaması Ni metalinin Al ve La-Al ikili desteği üzerinde iyi dağıldığını göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen metanın kuru reformlanma reaksiyonunda iyi katalitik aktivite gösteren $\text{Ni}_x\text{La}_{(100-x)}\text{Al}$ ($x=\%0, 10, 15$) katalizörlerinin kullanılabileceğini bildirmişlerdir [39].

Figueredo ve diğerleri (2018) ise metanın kuru reformlanma reaksiyonunda nikel esaslı katalizörlerin performansına perovskit tipi LaAlO_3 ve ticari $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'nin etkisini belirlemek için karşılaştırmalı bir çalışma yapmışlardır. Bu amaçla $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve Ni/LaAlO_3 katalizörlerini mikrodalgada destekli yanma yöntemi (MAC) ile sentezlemişlerdir. TPR- H_2 profilleri sonucu perovskit yüzeyindeki oksijen boşluklarının NiO nanoparçacıklarının

indirgeme sıcaklığı ve indirgenebilirliği üzerinde güçlü bir etkisi olduğunu göstermişler ve bunun Ni^0 /destek etkileşimini zayıflattığı sonucuna ulaşmışlardır. Ni/LaAlO_3 'ün daha yüksek kararlılığa ve aktiviteye sahip olmasına aktivasyon sonrası NiO (kütlece %3.38) varlığının neden olduğunu düşünmüşlerdir [40].

Araújo ve diğerleri (2020) nano yapıları $\text{Pt/xLa}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin yüzeysel ve yapısal özelliklerine lantan ilavesinin etkilerini incelemişlerdir. Tüm katalizörleri uygun Al ve La öncüllerini kullanarak sol-jel yöntemi ile hazırlamışlardır. Katalizörde Pt oranı %1 olarak belirlenirken La_2O_3 miktarı %1 ile %20 arasında değiştirilmiştir. %12 La_2O_3 ilavesinin Pt türlerinin metan ve karbondioksit erişilebilirliğini arttırdığını belirtmişlerdir. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon ve XPS analizleri ile yüzeyin kullanılabilirliğinin La_2O_3 ilavesi ile ilişkili olduğunu ve γ -alüminanın kararlılığını arttırdığını belirlemişlerdir. %20 La_2O_3 ilavesi ile sentezlenen katalizörün kararlılığının sadece 24 saat sürdüğünü ve aktivite üzerinde olumsuz bir etkiye neden olduğunu bildirmişlerdir. %12 La_2O_3 içeriğindeki katalizör ile en yüksek dönüşüm elde edilmiş ve La_2O_3 'nin CO_2 ile reaksiyonuyla kok oluşumunun engellendiğini düşünmüşlerdir [41]. Metanın kuru reformlanma reaksiyonuyla ilgili bu bölümde sunulan ve diğer araştırmalar Çizelge 2.1 'de özet halinde verilmiştir.

Çizelge 2.1. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili çalışmalar

Araştırmacılar	Katalizör	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuçlar
Dang C. ve diğ. (2023) [21]	$10\text{Ni/DL-Al}_2\text{O}_3$ $10\text{Ni/C-Al}_2\text{O}_3$ <i>DL: Dendritik katmanlı</i> <i>C: Ticari</i>	Hidrotermal Yöntem	$T = 700^\circ\text{C}$ $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ = 1:1:3	$10\text{Ni/DL-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü ile CO_2 ve CH_4 dönüşümü sırasıyla %80 ve %85 olarak belirlenmiştir.
Feng X. ve diğ. (2024) [22]	$\text{Ni}_{0.5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Ni}_{0.5}/0.125\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ $\text{Ni}_{0.5}/0.25\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ $\text{Ni}_{0.5}/0.5\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ $\text{Ni}_{0.5}/\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$	Hidrotermal Yöntem	$T = 800^\circ\text{C}$ $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ = 9:9:2	$\text{Ni}_{0.5}/0.5\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ mükemmel aktivite ($\text{CH}_4 \cong \%75$, $\text{CO}_2 \cong \%85$) ve kararlılık (>100 saat) gösterirken neredeyse hiç kok oluşmamıştır (<kütlece %0,8).

Çizelge 2.1. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili çalışmalar

Araştırmacılar	Katalizör	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuçlar
Sun J. ve diğ. (2018) [23]	Ni/Al ₂ O ₃ -P Ni/Al ₂ O ₃ -S <i>Ni: kütlece %10</i> <i>P: plaka</i> <i>S: yaprak</i>	Hidrotermal Yöntem	T = 700°C CH ₄ /CO ₂ /Ar = 1:1:2	Ni/Al ₂ O ₃ -S katalizörünün daha yüksek aktivite ve çok daha iyi kararlılık gösterdiği gözlemlenmiştir.
Wang Y. ve diğ., (2023) [24]	Ni/HAP Ni/HAP-R Ni/HAP-S Ni/HAP-W <i>Ni: kütlece %1,25</i> <i>HAP: Hidroksiapatit</i> <i>R: Çubuk</i> <i>S: Yaprak</i> <i>W: Tel</i>	Biriktirme Yöntemi Hidrotermal Yöntem	T=800°C	En yüksek katalitik aktivite ve stabilite gösteren katalizör: Ni/HAP-R: x _{CH₄} =%96,7 x _{CO₂} =%97,1
Wang G. ve diğ., (2016) [25]	Ni-Sm/SiC(HN) Ni-Sm/SiC(HA) <i>Ni: kütlece %8</i> <i>HN: Nikel nitrat</i> <i>HA: Nikel asetilasetonat</i>	Hidrotermal Yöntem	T = 800°C CH ₄ /CO ₂ /N ₂ = 9:9:2	En yüksek katalitik aktivite ve stabilite gösteren katalizör: Ni-Sm/SiC(HN): x _{CH₄} =%96 x _{CO₂} =%92
Xiang L. ve diğ., (2004) [26]	Ni/Al ₂ O ₃ -IM Ni/Al ₂ O ₃ -HM <i>Ni: kütlece %3</i>	Emdirme yöntemi (IM) Hidrotermal yöntem (HM)	T=550-850 °C P=1 atm	En yüksek katalitik aktivite ve stabilite gösteren katalizör: Ni/Al ₂ O ₃ -HM x _{CH₄} :%84
Owgi A. H. K. ve diğ., (2022) [27]	FSA Si-Al Ni/FSA Ni/Si-Al <i>Ni: kütlece %5</i> <i>FSA: Lifli silika alümina</i>	Hidrotermal yöntem Sol-gel yöntemi	T=500 - 900°C CH ₄ /CO ₂ /N ₂ =1:1:2	En yüksek katalitik aktivite ve stabilite gösteren katalizör: Ni/FSA: x _{CH₄} =%97 x _{CO₂} =%92

Çizelge 2.1. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili çalışmalar

Araştırmacılar	Katalizör	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuçlar
Zhang L. ve diğ., (2016) [28]	Ni/MgO-Al₂O₃ Ni/MgO-Al₂O₃(%8) Ni/MgO-Al₂O₃(%11) Ni/MgO-Al₂O₃(%15) Ni/MgO-Al₂O₃(%30) Ni/MgO-Al₂O₃(%45) <i>Ni: kütlece %10</i>	İki Adımlı Hidrotermal Yöntem	T = 550, 650 ve 750°C CH₄/CO₂/Ar = 49:49:2	En yüksek katalitik aktivite ve stabilite gösteren katalizör: Ni/MgO-Al₂O₃(%15) x_{CH₄}=%52 x_{CO₂}=%64
Wu H. ve diğ., (2014) [29]	NiAl NiAlMg NiAlCe NiAuAl NiPtAl NiAuPtAl NiAuPtAlMg NiAuPtAlCe <i>Ni: kütlece %4</i>	Çöktürme Yöntemi Sol-gel Yöntemi	T=800°C	En yüksek katalitik aktivite ve stabilite gösteren katalizör: NiAuPtAlCe: x_{CH₄}=%93.4 x_{CO₂}=%97.2
Naidu B. N. ve diğ., (2022) [30]	5.0Ni/γ-Al₂O₃ 7.5Ni/ γ-Al₂O₃ 10.0Ni/γ-Al₂O₃ 12.5Ni/γ-Al₂O₃ 5Ni/30MgAl 5Ni/50MgAl 5Ni/70MgAl 5Ni1Ce/γ-Al₂O₃ 5Ni0.5La/γ-Al₂O₃ 5Ni1Ce0.5La/30MgAl	Islak emdirme yöntemi	T=800°C P=1 atm CH₄:CO₂ = 1	En yüksek katalitik aktivite ve stabilite gösteren katalizör: 5Ni1Ce0.5La/30MgAl x_{CH₄}=%94 x_{CO₂}=%91 H₂/CO=1,1
El Hassan N. ve diğ., (2023) [31]	Al₂O₃ Ni₂₀Al₂O₃ Ni₅₀Al₂O₃ <i>Ni: kütlece %3</i>	Tek-kap EİSA Yöntemi	T= 700 °C P= 1 atm CH₄:CO₂:Ar = 1:1:1	En iyi katalitik aktivite: Ni₅₀Al₂O₃ x_{CH₄}=%71,7 x_{CO₂}=%73,6 H₂/CO=1,1

Çizelge 2.1. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili çalışmalar

Araştırmacılar	Katalizör	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuçlar
Xu Y. ve diğ. (2021) [32]	Ni-IMP Ni-2 Ni-4 Ni-6 Ni-8	Emdirme Yöntemi Yerinde Büyüme Yöntemi	T = 800°C CH ₄ /CO ₂ /N ₂ = 9:9:2	Ni-6 katalizörü %70 CH ₄ dönüşümü ve karbon birikimini %6,3 azaltma ile iyi bir performans sergilemiştir.
Jamsaz A. ve diğ. 2023 [33]	M _a CZA-W CZA-H M _a CZA-H Ni-M _a CZA-W Ni-CZA-H Ni-M _a CZA-H Ni: kütlece %8 CZA: Ce _x Zr _{1-x} O ₂ -Al ₂ O ₃	Yıkama Yöntemi (W) Hidrotermal Yöntem (H)	T = 800°C CH ₄ /CO ₂ /Ar = 45:45:10	Ni-M _a CZA-H'nin diğer varyantlara göre daha iyi bir performansa sahip olduğu sonucuna varılmıştır.
Chatla A. ve diğ., (2020) [35]	Ni/Al ₂ O ₃ Cu/Al ₂ O ₃ Ni ₈ Cu ₁ /Al ₂ O ₃ Ni ₁₀ Cu ₁ /Al ₂ O ₃	Islak Emdirme Yöntemi	T=700°C P=1 atm CH ₄ :CO ₂ :H ₂ = 10:10:80	En yüksek katalitik aktivite ve stabilite gösteren katalizör: Ni ₈ Cu ₁ /Al ₂ O ₃ x _{CH₄} =%94 x _{CO₂} =%92 H ₂ /CO≈0,9
Cichy M. ve diğ., (2022) [36]	Ni Ni-0.5Re Ni-1Re Ni-2Re Ni-4Re NiO: kütlece %17	Kuru Emdirme Yöntemi	T= 550-600 °C P= 1 atm	Re ilavesi tüm katalizörlerde kararlılığı ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktiviteyi artırmıştır. Ni-0.5Re (550°C'de) H ₂ /CO = 0,63 x _{CH₄} =%21 x _{CO₂} =%24
Horvath A. ve diğ., (2021) [37]	Ni-Al NiIn-Al Ni-CeAl NiIn-CeAl Ni: kütlece %10	Çökme-çökeltme yöntemi	T= 650 °C P= 1 atm	En iyi katalitik aktivite: NiIn-Al x _{CO₂} /CH ₄ =1,48 H ₂ /CO=0,63

Çizelge 2.1. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili çalışmalar

Araştırmacılar	Katalizör	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuçlar
Li K. ve diğ., (2020) [38]	Al ₂ O ₃ 5Ni/Al ₂ O ₃ La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ 5Ni/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ La ₂ O ₂ CO ₃ -Al ₂ O ₃ 5Ni/La ₂ O ₂ CO ₃ -Al ₂ O ₃	Islak emdirme yöntemi	T=650°C P=1 atm CH ₄ :CO ₂ :N ₂ = 15:15:70	En yüksek katalitik aktivite ve stabilite gösteren katalizör: 5Ni/La ₂ O ₂ CO ₃ -Al ₂ O ₃ X _{CH₄} =%64 X _{CO₂} =%70 H ₂ /CO≅0,83
Al- Mubaddel F. S. ve diğ., (2021) [39]	5Ni100Al 5Ni10La90Al 5Ni15La85Al 5Ni20La80Al	Emdirme yöntemi	T=700°C P=1 atm CH ₄ :CO ₂ :N ₂ = 3:3:1	En yüksek katalitik aktivite ve stabilite gösteren katalizör: 5Ni15La85Al X _{CH₄} =%64 X _{CO₂} =%79 H ₂ /CO≅1
Figueredo G.P. ve diğ. (2018) [40]	α-Al ₂ O ₃ LaAlO ₃ Ni/ α -Al ₂ O ₃ Ni/ LaAlO ₃ <i>Ni: kütlece %10</i>	Mikrodalgada destekli yanma yöntemi (MAC)	T=600- 800°C	En yüksek katalitik aktivite gösteren katalizör: Ni/ LaAlO ₃ : X _{CH₄} =%94.0
Araújo J. C. S. ve diğ. (2020) [41]	PA P1LA P3LA P6LA P12LA P20LA <i>P: Platinyum L: Lantanyum A: Alüminyum</i>	Sol-gel yöntemi Çöktürme yöntemi	T=600°C CH ₄ /CO ₂ /N ₂ = 1:1:1	Optimize edilmiş bir katalitik aktivite, La ₂ O ₃ içeriği %12 olduğunda elde edilmiştir. P12LA: X _{CH₄} =%38 X _{CO₂} =%80

Çizelge 2.1. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili çalışmalar

Araştırmacılar	Katalizör	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuçlar
Li Y. ve diğ., (2022) [42]	Pal Ni/Pal-DP Ni/Pal-IM Ni/Pal-UIM Ni/Pal-HP Ni/Pal-UHP <i>Ni: kütlece %6-22</i> <i>Pal: Paligorskit</i>	Çökme- çöktürme Yöntemi(DP) Emdirme Yöntemi(IM) Ultrasonik Destekli Emdirme Yöntemi(UIM) Hidrotermal Çökeltme (HP) Ultrasonik Destekli Hidrotermal Çökeltme(UH P)	T=800-850 °C P=1 atm CH ₄ :CO ₂ :N ₂ = 1: 1:0,57	En yüksek katalitik aktivite gösteren katalizör: Ni/Pal-UHP: x _{CH₄} =%79,98 x _{CO₂} =75,62 H ₂ /CO=1,08
Huang C. ve diğ., (2023) [43]	S-1 Ni _{0.04} @S-1 Ni _{0.09} @S-1 Ni _{0.18} @S-1 Ni _{0.44} @S-1 Ni _{0.04} /S-1	Hidrotermal Yöntem Islak emdirme Yöntemi	T=650-750 °C P=1 atm CH ₄ :CO ₂ :N ₂ = 1: 1:1	Ni _{0.44} @S-1: x _{CH₄} :%85,1 x _{CO₂} :%88,7 H ₂ /CO≅1
Wang P. ve diğ., (2022) [44]	Mo ₂ N/γ-Al ₂ O ₃ Co ₃ Mo ₃ N/γ-Al ₂ O ₃ Co ₄ N/γ-Al ₂ O ₃ Co ₄ N	NH ₃ - Nitrürleme Yöntemi	T=800 °C P=1 atm	En yüksek katalitik aktivite gösteren katalizör: Co ₄ N/γ-Al ₂ O ₃ : x _{CH₄} = %90 x _{CO₂} = %93 H ₂ /CO = 0,93
Xu Y. ve diğ., (2022) [45]	Ni-IMP Ni-C Ni-Zr-C Ni-Ru-C <i>Ni: kütlece %10</i>	Emdirme Yöntemi(IMP) Yanma Yöntemi(C)	T=800°C P=1 atm CH ₄ :CO ₂ :H ₂ = 9:9:2	En iyi katalitik aktivite: Ni-Ru-C x _{CH₄} = %86 x _{CO₂} = %85 H ₂ /CO = 1

Çizelge 2.1. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili çalışmalar

Araştırmacılar	Katalizör	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuçlar
Siam N. ve diğ., (2022) [46]	PWAC MgO–PWAC 7NiO/MgO–PWAC 11NiO/MgO–PWAC 15NiO/MgO–PWAC 0.75Pt11NiO/MgO–PWAC 1.5Pt11NiO/MgO–PWAC 3Pt11NiO/MgO–PWAC 11NiO/MgO–PWAC 1.5Pt11NiO/MgO–PWAC <i>PWAC: hurma ağacından elde edilmiş aktif karbon</i>	Polyol yöntemi	T=700-800°C P=1 atm	En yüksek katalitik aktivite ve stabilite gösteren katalizör: 1.5Pt11NiO/MgO–PWAC $x_{CH_4} = \%95$ $x_{CO_2} = \%96$ $H_2/CO = 0,95$
Liu Y. ve diğ., (2022) [47]	%3Ni@S-1 %10Ni@S-1 %15Ni@S-1 %20Ni@S-1 %20Ni/S-1	Net (clear) çözüm yöntemi Çözünme-yeniden kristalleşme	T=800°C P=1 atm	En iyi kararlılığı gösteren katalizör: %20 Ni@S-1 $x_{CH_4} = \%81$ $x_{CO_2} = \%82$
Sastre D. ve diğ., (2022) [48]	$La_{0,9}Sr_{0,1}FeO_3/YSZ$	Pechini yöntemi	T=850°C P=1 atm	En iyi kararlılığı gösteren katalizör: $La_{0,9}Sr_{0,1}FeO_3/YSZ$ $x_{CH_4} = \%36$ $x_{CO_2} = \%44$ $H_2/CO = 0,92$
Yang J. ve diğ., (2022) [49]	SiO Ni/SiO ₂ -0G Ni/ SiO ₂ -0.1G Ni/ SiO ₂ -0.3G Ni/ SiO ₂ -0.5G Ni/ SiO ₂ -0.7G Ni/ SiO ₂ -0.9G <i>Ni: kütlece %5</i>	Islak emdirme	T=600°C P=1 atm	En yüksek katalitik aktivite ve stabilite gösteren katalizör: Ni/SiO ₂ -0.7G $x_{CH_4} = \%36$ $x_{CO_2} = \%49$ $H_2/CO = 0,8$

Çizelge 2.1. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili çalışmalar

Araştırmacılar	Katalizör	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuçlar
Mizera A. ve diğ., (2022) [50]	1% Cu-ZrO ₂ 5% Cu-ZrO ₂ 1% Cu-CeO ₂ 5% Cu-CeO ₂ 1% Cu-SrTiO ₃ 5% Cu-SrTiO ₃ 1% Cu- Al ₂ O ₃ 5% Cu- Al ₂ O ₃ 1% Cu- AlO(OH) 5% Cu- AlO(OH)	Emdirme Yöntemi	T=100-800°C P=1 atm	En yüksek katalitik aktivite ve stabilite gösteren katalizör: 5% Cu- AlO(OH) x _{CH4} = %33 x _{CO2} = %58
Liu X. ve diğ., (2022) [51]	Al ₂ O ₃ (EİSA) 2.5Ni(Ab)-Syn 2.5Ni(IM)-Syn 2.5Ni(IM)-Com 2.5Ni(Ab)-Syn-R 2.5Ni(IM)-Syn-R 2.5Ni(IM)-Com-R	Islak Emdirme Yöntemi Alkali Adsorpsiyon (Ab) Yöntemi EİSA Yöntemi	T=500 °C P=1 atm	En yüksek katalitik aktivite ve stabilite gösteren katalizör: 2.5Ni(Ab)-Syn
La Parola V. ve diğ., (2022) [52]	Ni-SiO ₂ Ni/TiSiO ₂ (sg) Ni/TiSiO ₂ (gr) Ni/ZrSiO ₂ (sg) Ni/ZrSiO ₂ (gr) <i>Ni: kütlece %10</i>	Islak Emdirme Yöntemi Sol-jel Yöntemi Aşılama (grafting) Yöntemi	T=650 P=1 atm CH ₄ :CO ₂ =1	En iyi katalitik aktivite gösteren katalizör : Ni/ZrSiO ₂ x _{CH4} = %33 x _{CO2} = %58 H ₂ /CO = 0,83
Wang Y. ve diğ., (2022) [53]	Ni/CeO ₂ -com Ni/CeO ₂ -HT Ni/Ce _{0.9} Eu _{0.1} O _{1.95} -HT <i>Ni: kütlece %3</i>	Hidrotermal Yöntem	T=773-873 K P=1 atm CH ₄ :CO ₂ =1	En iyi katalitik aktivite gösteren katalizör : Ni/Ce _{0.9} Eu _{0.1} O _{1.95} -HT x _{CH4} = %23 x _{CO2} = %34
Wang J. ve diğ., (2022) [54]	AC-WC 20Co/AC-WC 20Co-15La/AC-WC 20Co-20La/AC-WC 20Co-25La/AC-WC	Emdirme Yöntemi	T=650-800°C P=1 atm	En iyi katalitik aktivite gösteren katalizör : 20Co-20La/WC-AC x _{CH4} = %91,2 x _{CO2} = %90,7 H ₂ /CO = 0,9

Çizelge 2.1. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili çalışmalar

Araştırmacılar	Katalizör	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuçlar
Romano P. N. ve diğ., (2022) [55]	15%Ni/Al ₂ O ₃ 10%CeO ₂ -Al ₂ O ₃ 5%Ni/Al ₂ O ₃ 15%Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ 0.5%Rh/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ 1%Rh/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ 0.5%Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ 1%Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ 14.5%Ni0.5%Rh/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ 14%Ni1%Rh/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ 14.5%Ni0.5%Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	Emdirme Yöntemi	T=700-800°C P=1 atm	En iyi katalitik aktivite gösteren katalizör : 15%Ni/Al ₂ O ₃ x _{CH₄} = %51,6 x _{CO₂} = %63,8 H ₂ /CO = 0,81
Zhang D. ve diğ., (2022) [56]	Co Ce CoCe1 CoCe2 CoCe3	Hidrotermal Destekli Yumuşak Şablon Yöntemi	T=450-700 °C P=1 atm CH ₄ :CO ₂ = 1	Yüksek aktivite ve dönüşüm değerini veren katalizör: CoCe2 x _{CH₄} = %88,6 x _{CO₂} = %52,1
Fonseca R. O. ve diğ., (2022) [57]	5%Ni/CeO ₂ _673 10%Ni/CeO ₂ _673 10%Ni/CeO ₂ _873 10%Ni/CeO ₂ _1073 10%Ni/CeO ₂ _1473 *(kalsinasyon sıcaklıkları)	Hidrotermal Yöntem Islak Emdirme	T=1073 K P=1 atm CH ₄ :CO ₂ = 1	Kristal boyu en yüksek ve karbon birikime dirençli katalizör: 5Ni/CeO ₂ _673 x _{CH₄} = %65 x _{CO₂} = %75 H ₂ /CO=0,85
Yuan X. ve diğ., (2022) [58]	NiMgAlO Ni _{2.5} NdMgAlO Ni ₅ NdMgAlO Ni _{7.5} NdMgAlO Ni ₁₀ NdMgAlO Ni: kütlece %12	Birlikte Çökeltme	T= 600–800°C P=1 atm CH ₄ :CO ₂ = 1	Katalizörlerin kararlılıklarının sıralaması: Ni ₁₀ NdMgAlO < Ni ₅ NdMgAlO < Ni _{2.5} NdMgAlO < Ni _{7.5} NdMgAlO

T: Sıcaklık, °C)

Literatür araştırmaları incelendiğinde metanın kuru reformlanma reaksiyonunda hidrotermal yöntem ile hazırlanmış alüminanın destek malzemesi olarak kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu tez çalışmasında Al₂O₃ destek malzemesi hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş ve sentez şartlarının etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Bu şekilde hazırlanan destek malzemelerinin metanın kuru reformlanma reaksiyonu için daha önceki çalışmalarda denenmemiş olması bu çalışmanın yenilikçi yönüdür.

3. DENEYSEL METOD

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile hidrojen üretebilmek için; mezogözenekli alümina destekli Ni içerikli katalizörler hazırlanmış ve katalitik aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Mezogözenekli alümina malzemesi hidrotermal yöntem ile hazırlanmıştır. Bu sentez yönteminde kullanılan baz kaynağının oranı ve hidrotermal bekletme süresi değiştirilerek alümina destek malzemesine etkisi araştırılmıştır. Farklı şartlarda hazırlanan alümina destek malzemelerine kütlece %8 Ni metali emdirme ve hidrotermal tek kap yöntemleriyle ilave edilerek aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Ni miktarı (kütlece %8) sabit olacak şekilde kütlece %1 lantan (La) hidrotermal tek kap yöntemiyle mezogözenekli alümina malzemesinin yapısına ilave edilmiş ve bu katalizörün katalitik aktivite test çalışması gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla; N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM, TGA, FTIR ve pridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneysel yöntem ayrıntılarıyla alt başlıklar halinde verilmiştir.

3.1. Mezogözenekli Alümina Malzemesinin Sentezi

Çalışma kapsamında mezogözenekli yapıya sahip alümina malzemesinin sentezi için hidrotermal sentez yöntemi kullanılmıştır. Hidrotermal sentez yönteminde sol-jel yönteminde kullanılan pahalı alkoksitlerin yerine basit tuzların kullanılması yöntemi ilgi çekici kılacaktır. Kullanılan kimyasal maddeler ve sentez yöntemi detaylarıyla aşağıda verilmiştir.

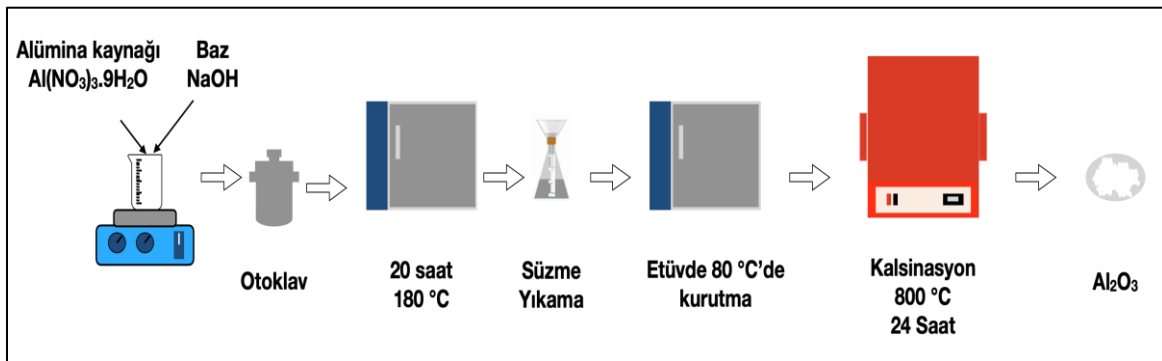
Kullanılan kimyasallar:

- Deiyonize su
- Alüminyum Nitrat Nonahidrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, CAS No: 7784-27-2), ($\geq$ %98,5 saflıkta), Merck
- Sodyum hidroksit (NaOH , CAS No: 1310-73-2), ($\geq$ %98 saflıkta), Merck
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CAS No: 200-578-6), (%99 saflıkta), Merck

Hidrotermal yöntemle alümina destek malzemesinin sentezi; alüminyum kaynağı, çözücü ve baz kaynağı kullanarak çözelti hazırlanması, ardından otoklava alınan çözeltinin etüv içerisinde belirli bir sıcaklık ve sürede bekletilmesi aşamalarından oluşmaktadır. Bu aşamaların sonrasında kurutma ve kalsinasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal yöntem ile mezogözenekli alümina malzemesinin sentez basamakları ayrıntılı bir şekilde aşağıda açıklanmıştır.

1. Oda sıcaklığında hazırlanan 0,2 M 50 ml $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi üzerine 0,2 M 50 ml NaOH çözeltisi damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla bir süre karıştırılır.
2. Karıştırma sonrası çözelti otoklava alınır ve 180°C 'de 20 saat etüvde tutulur.
3. 20 saat sonuna karışım oda sıcaklığına gelene kadar beklenir, ardından süzülür ve yıkanır.
4. Yıkama sonrası elde edilen çökelti 80°C 'de etüvde kurutulur.
5. Kurutma sonrası elde edilen çökelti, porselen krozeyle alınarak kül fırında 24 saat boyunca 800°C 'de kalsine edilir.

Mezogözenekli alümina malzemesinin hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Hidrotermal sentez yöntemiyle destek ve katalizör sentez basamakları

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen Al_2O_3 destek malzemelerinin gösterimi ve sentez şartları Çizelge 3. 1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen Al_2O_3 destek malzemelerinin gösterimi ve sentez şartları

Destek Adı	Al/Na Oranı	Hidrotermal Bekletme Süresi (saat)
$0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$	0,33	20
$0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$	0,33	15
$0,33\text{Al}_2\text{O}_3(10)$	0,33	10
$0,50\text{Al}_2\text{O}_3(20)$	0,50	20
$1,00\text{Al}_2\text{O}_3(20)$	1,00	20

3.2. Emdirme Yöntemi

Hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen mezogözenekli alümina destek malzemesi üzerine nikel (kütlece %8) emdirilerek hazırlanan katalizör $\text{Ni@Al}_2\text{O}_3$ şeklinde adlandırılmıştır. Metal kaynağının deiyonize su içerisinde çözündürülerek destek malzemesi yapısına katılması şeklinde gerçekleştirilen emdirme yöntemi, kullanılan kimyasal maddeler ve sentez prosedürü ile birlikte aşağıda verilmiştir.

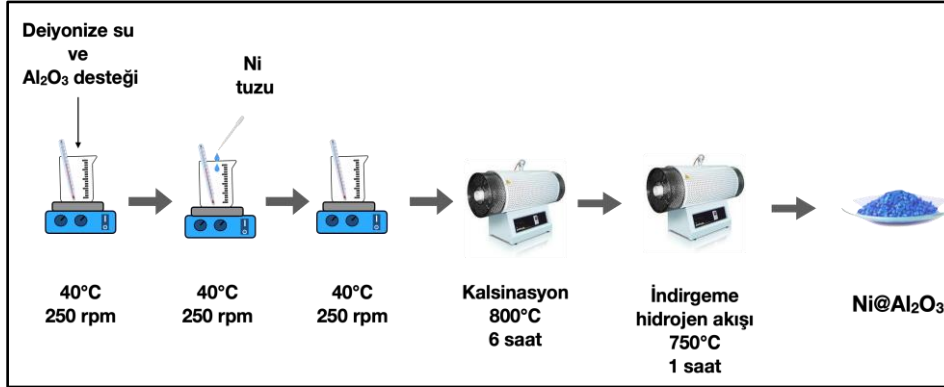
Kullanılan kimyasallar:

- Hidrotermal yöntemle hazırlanan alümina
- Deiyonize su
- Nikel kaynağı: Nikel nitrat hekza hidrat, $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, ($\geq 98,5$ saflıkta), Merck

Emdirme Yöntemi Sentez Basamakları:

1. Hazırlanan destek malzemesinden belirli bir miktar alınarak üzerine deiyonize su eklenir. Destek malzemesi çözeltisi, 250 rpm ve 40°C 'ye ayarlanan manyetik karıştırıcı üzerine alınır.
2. Belirlenen kütlece yüzde miktarına göre metal tuzu (Ni) yeteri kadar deiyonize su içerisinde çözülür. Metal tuzu çözeltisi, karıştırma devam ederken 40°C sıcaklığa ulaşan destek malzemesi çözeltisine damla damla eklenir.
3. Metal tuzunu da içeren destek malzemesi çözeltisi, 250 rpm ve 40°C 'de karıştırmaya bırakılır ve suyun buharlaşarak karışımdan uzaklaşması sağlanır.
4. Suyun tamamen uzaklaştırılmasından sonra geride kalan katı numune, kazınarak beherden alınır.
5. Elde edilen katı numune, tüp fırında kuru hava ortamında, $1^\circ\text{C}/\text{dakika}$ sıcaklık artışıyla, 6 saat boyunca 800°C 'de kalsine edilir.

Ni esaslı katalizörlerin emdirme yöntemi ile sentezi Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Emdirme yöntemi ile Ni@Al₂O₃ sentez basamakları

3.3. Hidrotermal Tek Kap Yöntemi

Hidrotermal tek kap yöntemi olarak adlandırılan bu yöntemde, yapıya katılması istenen metal kaynağı alümina tuzu çözeltisi içerisinde çözdürülerek katalizör yapısına eklenir. Hidrotermal tek kap yöntemi ile hazırlanmış mezogözenekli alümina destekli Ni katalizörler bu yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Bu yöntemle Ni katkılı katalizörlerin hazırlanması için gerekli kimyasal malzemeler ve sentez prosedürü aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

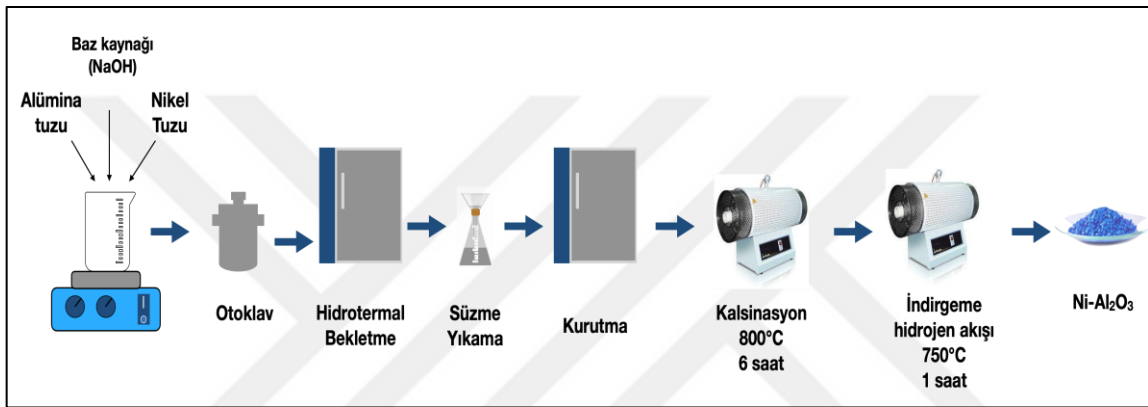
- Deiyonize su
- Alüminyum Nitrat Nonahidrat (Al(NO₃)₃.9H₂O, CAS No: 7784-27-2), (≥%98,5 saflıkta), Merck
- Sodyum hidroksit (NaOH, CAS No: 1310-73-2), (≥%98 saflıkta), Merck
- Nikel kaynağı: Nikel nitrat hekza hidrat, (Ni(NO₃)₂.6H₂O), (≥%98,5 saflıkta), Merck

Hidrotermal Tek Kap Yöntemi Sentez Basamakları:

1. Oda sıcaklığında hazırlanan belirli miktardaki Al(NO₃)₃.9H₂O çözeltisi üzerine kütleye %8 Ni belirli miktardaki NaOH çözeltisi damla damla ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla bir süre karıştırılır.

2. Karıştırma sonrası çözelti otoklava alındıktan sonra belirli sıcaklıkta bir süre etüvde tutulur.
3. Etüvden alınan karışım oda sıcaklığına gelene kadar beklenir, ardından süzülür ve yıkanır.
4. Yıkama sonrası elde edilen çökelti etüvde kurutulur.

Ni esaslı katalizörlerin hidrotermal tek kap yöntem ile sentezi Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Hidrotermal tek kap yöntemi ile Ni-Al₂O₃ sentez basamakları

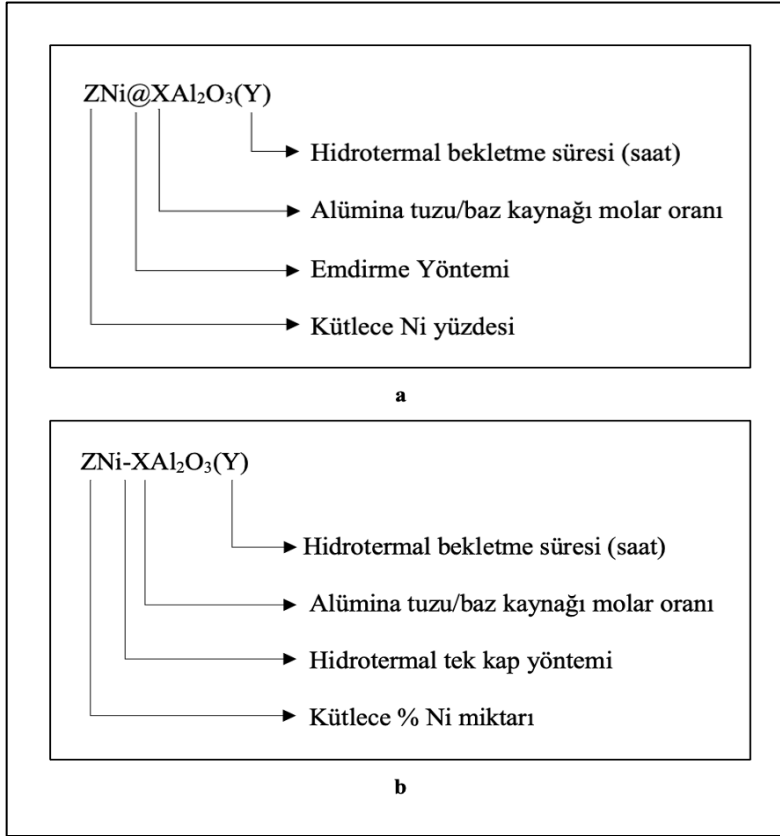
Çalışma kapsamında emdirmeye ya da tek kap sentez yöntemleriyle hazırlanan katalizörlerin isimlendirmeleri, destek malzemeleri, sentez yöntemleri ve yapılarındaki kütlece metal miktarı Çizelge 3. 2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Emdirme ve hidrotermal tek kap yöntemleriyle sentezlenen katalizörlerin gösterimi ve sentez yöntemleri (Al/Na=0,33)

Katalizör	Sentez Yöntemi	Hidrotermal Bekletme süresi (saat)
8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (20)	Emdirme	20
8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (15)	Emdirme	15
8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (10)	Emdirme	10
8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (20)	Hidrotermal tek kap	20
8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (15)	Hidrotermal tek kap	15
8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (10)	Hidrotermal tek kap	10
8Ni@1,00Al ₂ O ₃ (20)	Emdirme	20
12Ni@0,33Al ₂ O ₃ (20)	Emdirme	20
8Ni@1La@0,33Al ₂ O ₃ (15)	Emdirme	15
8Ni@1La-0,33Al ₂ O ₃ (15)	Hidrotermal tek kap	15
8Ni@1La@0,33Al ₂ O ₃ (15)*	Emdirme	15
8Ni@1La-0,33Al ₂ O ₃ (15)*	Hidrotermal tek kap	15

* 1,5 saat H₂ akışı altında indirgenmiştir.

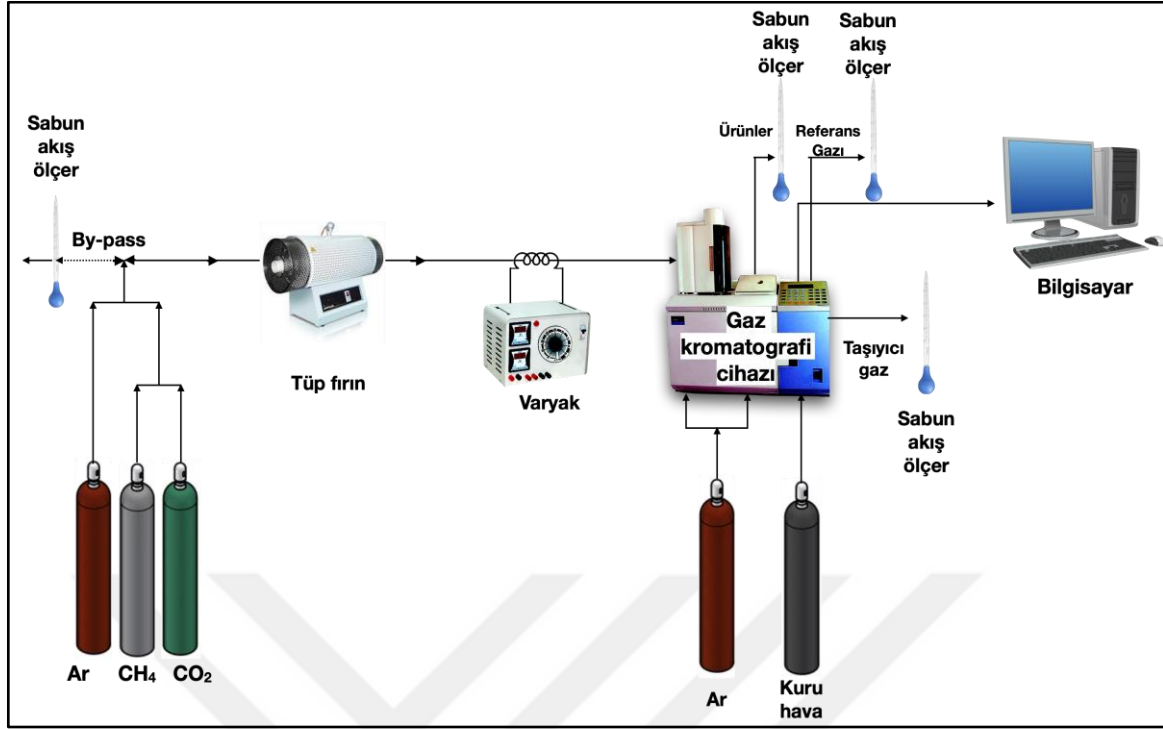
Tez çalışması kapsamında farklı sentez yöntemleri ile hazırlanan katalizörlerin adlandırılması Şekil 3. 4'te örnek olarak verilmiştir.



Şekil 3.4. Farklı sentez yöntemleri ile hazırlanan katalizörlerin hazırlanması a) Emdirme yöntemi b) Hidrotermal yöntem ile hazırlanan katalizörler

3.4. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu Aktivite Test Çalışmaları

Katalitik aktivite test çalışmaları Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Kinetik laboratuvarında bulunan Şekil 3.5'te gösterilen dolgulu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Dalgulu kolon reaktör sistemi; besleme gaz karışımının oluşturulduğu reaktörün yerleştirildiği, reaksiyonun sabit sıcaklıkta gerçekleşmesinin sağlandığı sıcaklık kontrollü tüp fırın bölümü ve çıkan ürünlerin analizinin gerçekleştirildiği gaz kromatografi cihazının bulunduğu bölüm olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Çalışma kapsamında emdirme ve hidrotermal tek kap yöntemleriyle hazırlanan, Ni içerikli katalizörlerin aktivite test çalışmaları dolgulu kolon reaksiyon sisteminde, 750°C sıcaklıkta 4 saatlik bir zamanda atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Sonrasında en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizöre La eklenmiştir. Deneyler 0,1 gr katalizör kullanılarak $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}; 1/1/1$ oranında gaz beslemesi ile 60 ml/dk akış hızında 750°C'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun gerçekleştirildiği reaksiyon sisteminin şematik gösterimi

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için gerçekleştirilen aktivite test çalışmalarının adımları aşağıda verilmiştir.

1. Aktivite çalışmaları gerçekleştirilmeden önce, hazırlanan katalizörler 750 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile hidrojen gazı akışında indirgenir.
2. İndirgeme işleminden sonra, katalizöre 4 dakika boyunca 100 bar basınç uygulanarak tablet haline getirilir. Tablet halindeki katalizör kırılarak önce 1mm sonra ise 2mm'lik eleklerden elenerek aynı boyutta partiküller elde edilir.
3. Reaktör olarak 6mm iç çapa sahip kuvars tüp kullanılır. Tüpün her iki ucu cam yünü ile izole edilerek ortalama 1-2 mm çaptaki partiküllere sahip katalizörden 0,1 g yerleştirilir.
4. Hazırlanan reaktör tüp fırına yerleştirilir ve reaksiyon sıcaklığı ayarlanır.
5. Gaz kromatografi cihazının (Perkin-Elmer Autosystem XL) stabil bir biçimde çalışması için gerekli olan referans ve taşıyıcı gazlar açılır. (Hem referans hem de taşıyıcı gaz olarak argon kullanılmıştır.)
6. Gazların açılmasıyla gaz kromatografi cihazı açılır. Fırın sıcaklığı 130 °C, termal iletkenlik dedektörünün sıcaklığı ise 200 °C'ye ayarlanır.

7. Metan kuru reformlanma reaksiyonu sırasında gerçekleşebilen yan reaksiyonlar sonucunda ortamda su birikebilir. Ortamda su birikmemesi için reaktörle gaz kromatografisi arasındaki varyasyon açılarak sıcaklığı 62 °C'ye ayarlanır.
8. Reaksiyona başlamadan önce, reaksiyonun gerçekleşmeyeceği bir sıcaklık olan 150 °C'de besleme gazlarının akış hızı ayarlanır. CH₄/CO₂/Ar=1/1/1 bileşimindeki besleme gazı toplam 60 ml/dk akış hızında reaktöre beslenir.
9. Besleme gazlarının akış hızları ayarlandıktan sonra gazlar sisteme verilmeden by-pass hattına alınır ve fırın sıcaklığı 750 °C'ye yani reaksiyonun gerçekleşeceği sıcaklığa ayarlanır.
10. Tüp fırının sıcaklığı 750 °C'ye ulaştığında gazlar by-pass hattından sisteme alınır ve gaz kromatografiden zamana karşı kromatogramlar alınır.

Gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilebilmesi için besleme gazları olan CH₄ ve CO₂ için dönüşüm, reaksiyon sonunda elde edilen ürünler (H₂ ve CO) için de seçicilik ve verim hesapları yapılmıştır. Bu hesapların ayrıntıları aşağıda verilmiştir.

$$\text{CH}_4 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CH}_4} = \frac{\text{CH}_4_{\text{giren}} - \text{CH}_4_{\text{çıkan}}}{\text{CH}_4_{\text{giren}}} \quad (3.1)$$

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CO}_2} = \frac{\text{CO}_2_{\text{giren}} - \text{CO}_2_{\text{çıkan}}}{\text{CO}_2_{\text{giren}}} \quad (3.2)$$

H₂ ve CO verimleri reaksiyon sonunda oluşan H₂ ve CO miktarının başlangıçtaki metan miktarına bölünmesi ile elde edilmiştir.

$$\text{H}_2 \text{ verimi: } V_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2}{\text{CH}_4_{\text{giren}}} \quad (3.3)$$

$$\text{CO verimi: } V_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}}{\text{CH}_4_{\text{giren}}} \quad (3.4)$$

H₂ ve CO'nun metana göre seçicilikleri sırasıyla Eş. 3.5 ve Eş. 3.6'da verilmiştir.

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CO}_2 \text{'e göre): } S_{\text{H}_2(\text{CO}_2)} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CO}_2_{\text{giren}} - \text{CO}_2_{\text{çıkan}})} \quad (3.5)$$

$$\text{CO seçiciliği (CO}_2\text{'e göre): } S_{CO(CO_2)} = \frac{CO}{(CO_{2giren} - CO_{2çıkan})} \quad (3.6)$$

3.5. Karakterizasyon Çalışmaları

Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan alümina destek malzemelerinin ve Ni katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM-EDS, DRIFTS ve TG analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.5.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri

XRD, malzemelerin kristal yapısını ve içerdikleri fazları belirlemek için kullanılan bir analiz yöntemidir. XRD, X-ışınlarının bir numunenin atomik yapısıyla etkileşime girmesine ve belirli açılarda saçılmasına dayanır. Bu saçılma, numunenin kristal yapısını yansıtan bir desen oluşturur. Bu yöntem malzemelerin kimyasal bileşimini, kristalinitesini, tane boyutunu ve diğer özelliklerini belirlemek için kullanılmaktadır. XRD analizi kalsine edilmiş destek malzemelerine, indirgenmiş reaksiyon öncesi katalizörlere ve reaksiyon sonrası kullanılmış katalizörlere uygulanabilmektedir. Numune üzerine gönderilen X-ışınının dalga boyunu kırınım açısına (theta, θ) ve kristalin kafes aralığına bağlayan (d) yasa “Bragg yasası” olarak adlandırılmaktadır. Bragg yasası Eş. 3.7’de verilmiştir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.7)$$

Burada;

- λ : Dalga boyu, Å
- n: Düzlem numarası (Hesaplamalarda 1,0 olarak kabul edilmiştir.)
- θ : Kırınım açısı
- d: Kristalin kafes aralığı, Å

Malzemelerin kristal boyutunu hesaplamak için Scherrer denklemi kullanılmaktadır. Scherrer denklemi Eş. 3.8’de verilmiştir.

$$L = \frac{n\lambda}{B_{gerçek} \cos \theta} \quad (3.8)$$

Burada;

- L : Kristal boyutu, nm
- n : Analizi yapmak için kullanılan cihaza ve numunelere göre değişiklik gösterebilen bir sabit (Yapılan hesaplamalarda 0,89 olarak alınmıştır.)
- λ : Dalga boyu, nm
- $B_{gerçek}$: XRD desenlerinde incelenen metale ait en yüksek pik uzunluğunun yarısının genişliğidir.

Sentezlenen monometalik ve bimetalik katalizörlerin XRD analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi (Ankara) Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku marka Ultima IV X-Işını Difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler 10-90° tarama aralığı ve 2°/dakika tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

3.5.2. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

Hazırlanan katalizörlerin yüzey alanlarının, gözenek çap dağılımlarının ve gözenek hacimlerinin belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi (Ankara) Merkez Laboratuvarı'nda bulunan QuantoChrome-Autosorb-6 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.5.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi

Sentezlenen malzemelerin morfolojik yapısının belirlenmesi için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan yüksek çözünürlüğe sahip QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile yapılmıştır.

3.5.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz sonucunda malzemelerde sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı belirlenebilmektedir. Reaksiyon sonrası katalizörlerde

karbon oluşumu nedeniyle meydana gelen ağırlık kaybının belirlenmesi amacıyla katalizörlerin reaksiyon sonrası termogravimetik analizleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası katalizörlerin TG analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan TA Instruments SDT 650 Simultane TGA-DSC cihazı ile kuru hava ortamında 10°C/dakika ısıtma hızında ve 25-900°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.5.5. Pridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri (DRIFT)

Sentezlenen malzemelerin yüzey asitliklerinin belirlenebilmesi amacıyla piridin adsorpsiyon FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Yüzey asiditesi belirlenecek olan numuneye, numuneyi çözecek miktarda piridin damlatılır ve 40 °C’de yaklaşık 2 saat etüvde tutulur. Pridin adsorplanmış numunenin FTIR spektrumu alınır. Daha sonra piridin adsorplanmış numuneden, piridin adsorplanmamış numunenin spektrumunun farklı alınarak malzemenin yüzey asiditesi belirlenir. Analizler Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Jasco FT-IR 4700 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Piridin adsorplanmış malzemelerin FTIR (DRIFTS) spektrumları “Bulgular ve Tartışma” bölümünde verilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan katalizörlere uygulanan reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları Çizelge 3. 3’te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Katalizörler ve uygulanan karakterizasyon çalışmaları

Katalizör	Gerçekleştirilen Karakterizasyon Çalışmaları						
	Reaksiyon Öncesi				Reaksiyon Sonrası		
	XRD	BET	SEM-EDS	DRIFTS	XRD	TGA	SEM
8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (20)	√	√	√	√	√	√	√
8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (15)	√	√	-	√	√	√	√
8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (10)	-	-	-	√	-	√	-
8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (20)	√	√	√	√	√	√	√
8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (15)	√	√	-	√	√	√	√
8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (10)	-	-	-	-	-	√	-
12Ni@0,33Al ₂ O ₃ (20)	√	√	-	-	√	√	-
8Ni@1,00Al ₂ O ₃ (20)	√	√	√	-	√	-	√

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

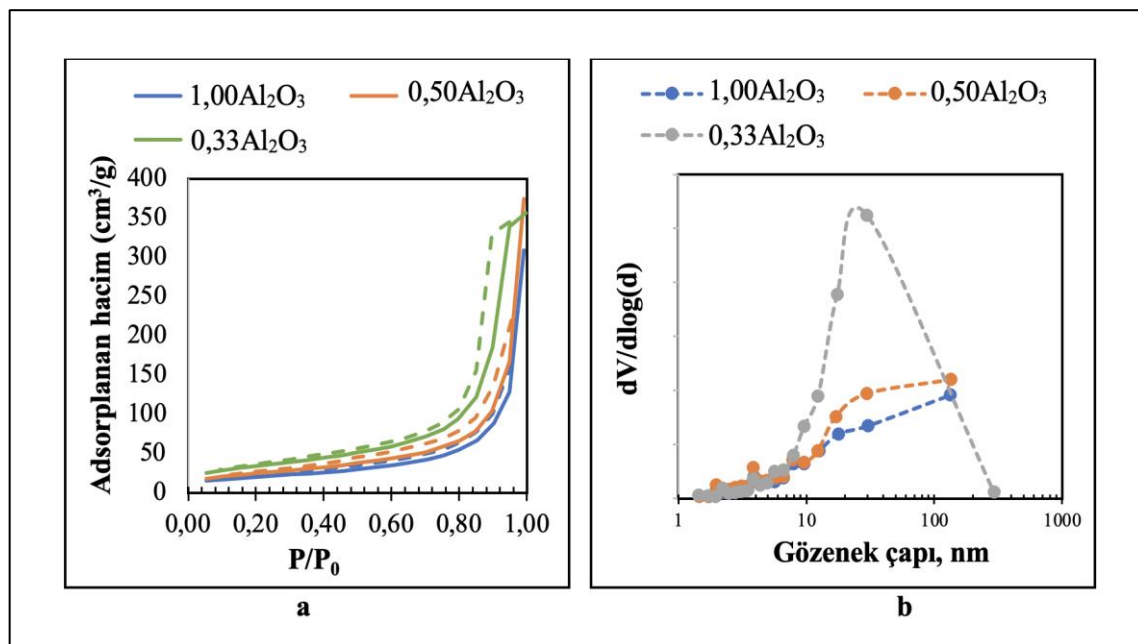
Bu tez çalışmasının amacı; metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile hidrojen üretimi için mezogözenekli alümina destekli, yeni Ni esaslı katalizörlerin hazırlanması ve aktivitelerinin incelenmesidir. Bu amaçla hidrotermal yöntemle alümina destek malzemesi sentezlenmiş, Ni metalleri destek malzemesinin yapısına emdirme yöntemi ve hidrotermal tek kap yöntem ile yüklenmiştir. Destek malzemesi ve katalizörlerin kalsinasyon işlemleri 800°C sıcaklıkta ve kuru hava akışı altında, katalizörlerin reaksiyon öncesi indirgeme işlemleri ise 750°C sıcaklıkta ve H₂ akışı altında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen destek malzemelerinin, indirgenmiş reaksiyon öncesi katalizörlerin ve kullanılmış reaksiyon sonrası katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM-EDS, DRIFTS ve TGA karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmak üzere hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon ve katalitik aktivite test sonuçları bu bölümde verilmiştir.

4.1. Alümina (Al₂O₃) Destek malzemesinin Karakterizasyon Çalışması Sonuçları

Alümina destek malzemesi hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Hazırlanan malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD ve DRIFTS analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan destek malzemelerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi ile belirlenen yüzey alanları, ortalama gözenek boyutları ve ortalama gözenek hacimleri Çizelge 4. 1’de verilmiştir. Alümina destek malzemesinin hidrotermal yöntem ile sentezi sonucu aynı özelliklerde ürün elde edebilmek amacıyla aynı şartlarda tekrar sentezleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan 0,50Al₂O₃(20) tekrar sentezine ait sonuçlar Ek-3’te verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı Na/Al oranlarında hazırlanan alüminaların N₂-adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları (Hidrotermal bekletme süresi: 20 saat)

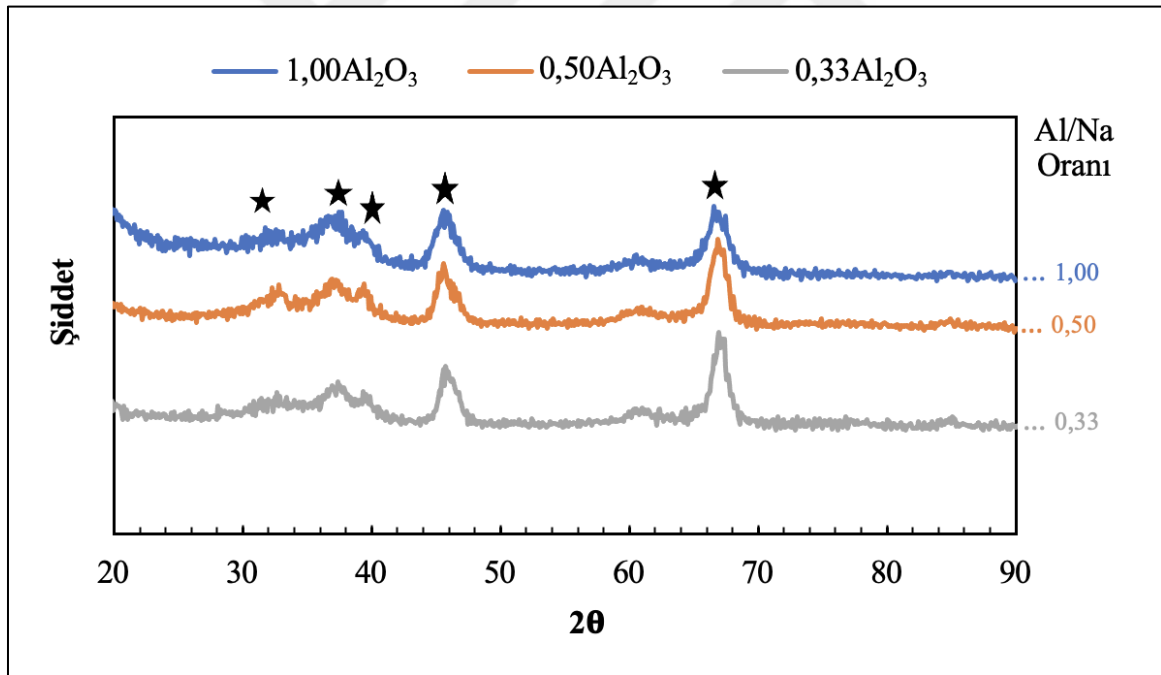
Destek Adı	Al/Na Oranı	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Boyutu, nm	Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
1,00Al ₂ O ₃ (20)	1,00	-	72,6	0,48
0,50Al ₂ O ₃ (20)	0,50	-	90,4	0,59
0,33Al ₂ O ₃ (20)	0,33	17,1	123,3	0,56



Şekil 4.1. a) Farklı Al/Na oranlarında sentezlenen malzemelerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) BJH adsorpsiyon gözenek çapı dağılımı (Hidrotermal bekletme süresi: 20 saat)

Sentezlenen destek malzemelerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.1’de verilmiştir. Al₂O₃ hazırlanmasında hidrotermal yöntemin sentez parametrelerinden Al/Na ve hidrotermal bekletme sürelerinin etkisi araştırılmıştır. Al₂O₃ destek malzemesinin sentezi sırasında Al/Na oranı 0,33, 0,50 ve 1,00 olarak alınmış ve hidrotermal bekletme süreleri 20 saat olarak belirlenmiştir. 0,33Al₂O₃ destek malzemesinin en yüksek yüzey alanına (123,30 m²/g) sahip olduğu görülmüştür. Yüksek yüzey alanına sahip olan malzemeler için elde edilen izoterm, Tip IV izotermle uyumlu olup 0,33Al₂O₃ malzemesinin mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Ayrıca 0,33Al₂O₃(20) destek malzemesinin düzenli gözenek çap dağılımını gösteren H1 tipi histerisise sahip olduğu gözlemlenmiştir. H1 tipi

histerisis, dar bir dağılıma ve düzgün gözeneklere sahip malzemeleri tanımlamaktadır. Al/Na oranının azalması sentezde kullanılan baz miktarının artması anlamına gelmektedir. Sentezde kullanılan Al/Na oranının azalması ile alüminanın yüzey alanında artış gözlenmektedir. Literatürde hidrotermal yöntemle destek sentezi sırasında Al/Na oranı azaldıkça yüzey alanının arttığı bildirilmiştir [59]. Şekil 4. 1. b’de alümina destek malzemelerinin BJH adsorpsiyon verileri ile çizilen gözenek çap dağılım eğrileri verilmiştir. Gözenek çap dağılım eğrilerinde, malzemenin mezogözenekli bölge olan 2-50 nm aralığında olduğu görülmüştür. Ayrıca Şekil 4. 1. b’de BJH adsorpsiyon verileri ile 1,00Al₂O₃(20), 0,50Al₂O₃(20) ve 0,33Al₂O₃(20) destek malzemelerinin ortalama gözenek hacmi sırasıyla 0,48, 0,59 ve 0,56 cm³/g olarak belirlenmiştir. Katalizör desteklerinde gözenek hacmi katalitik aktiviteyi, aktif alanlara erişimi ve metal dağılımını etkileyen kritik bir parametredir. Yüksek gözenek hacmi aktif metalinin homojen dağılmasına olanak sağlayarak katalitik aktiviteyi arttırabilir.



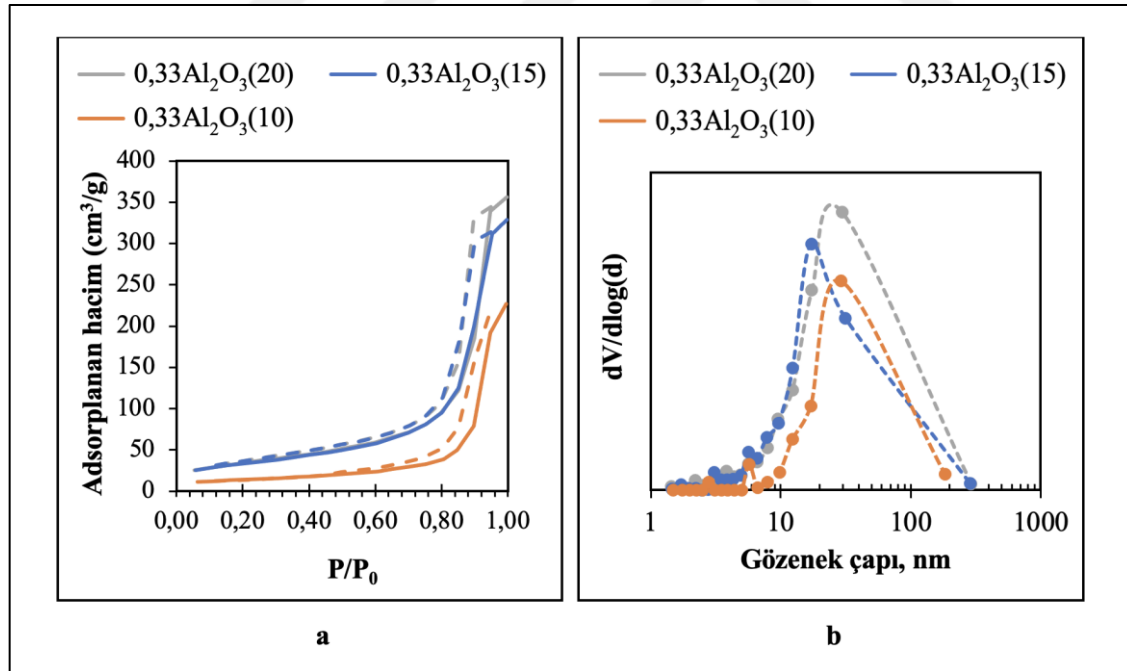
Şekil 4.2. Farklı Al/Na oranlarında hazırlanan alümina destek malzemelerinin XRD desenleri (Hidrotermal bekletme süresi: 20 saat; ★: γ -Al₂O₃)

Farklı Al/Na oranlarında hidrotermal yöntemle hazırlanmış ve kalsine edilmiş alümina malzemelerinin kristal yapısını belirleyebilmek için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4. 2). XRD desenleri Eşitlik 3.7 ile verilen Bragg yasası kullanılarak yorumlanmıştır. Şekil 4. 2’de verilen geniş açı aralığında (0°-90°) 2θ: 32,8°; 37,2°; 45,7° ve 67°’de γ -Al₂O₃

(Dosya No.: 29-0063) yapısına ait karakteristik pikler gözlenmiştir. Literatürde 800°C'de kalsine edilmiş alümina malzemesinin γ -Al₂O₃ kristal yapısına sahip olduğu belirtilmiştir [60]. Hazırlanan alümina destek malzemelerinin X-ışını kırınım deseni analizi sonuçları literatür verileri ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4. 2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. 0,33Al₂O₃(20) destek malzemesinin XRD analizi

Numune (0,33Al ₂ O ₃ (20))		γ -Al ₂ O ₃ (Dosya No: 29-63) [60]		
2 θ	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀
32,9	20	31,9	2,80	45
37,6	30	37,6	2,39	65
39,66	20	39,5	2,28	40
46	65	45,8	1,98	80
62,2	15	60,4	1,53	10
67	100	66,7	1,40	100



Şekil 4.3. a) Farklı bekletme sürelerinde sentezlenen destek malzemelerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve b) BJH adsorpsiyon gözenek çapı dağılımı (Al/Na=0,33)

Al₂O₃ destek malzemesinin sentezi sırasında kullanılan Al/Na oranları karşılaştırıldığında, Al/Na oranının 0,33 olarak kullanılması sonucunda mezogözeneklilik, nispeten yüksek

yüzey alanı ve amorf yapı elde edilmiştir. Devam eden çalışmalarda Al/Na oranı 0,33 olarak kullanılmış ve alümina destek malzemelerinin etüvde kalma süresi 20, 15 ve 10 olacak şekilde $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$, $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ ve $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(10)$ destek malzemeleri hazırlanmıştır. Alümina destek malzemelerinin yüzey alanının, gözenek hacminin ve çap dağılımının belirlenebilmesi için N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan alümina destek malzemelerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve BJH adsorpsiyon verileri ile çizilen gözenek çap dağılım grafikleri Şekil 4. 3'te verilmiştir. $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ ve $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(10)$ malzemelerinin yüzey alanları sırasıyla 47,70 ve 118,90 m^2/g olarak belirlenmiştir. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları Çizelge 4. 3'te özetlenmiştir. Hidrotermal bekletme süresinin 10 saatten 20 saate yükselmesi ile beraber yüzey alanında artış gözlenmektedir.

Çizelge 4.3. Farklı hidrotermal bekletme sürelerinde hazırlanan alüminaların N_2 -adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları (Al/Na:0,33)

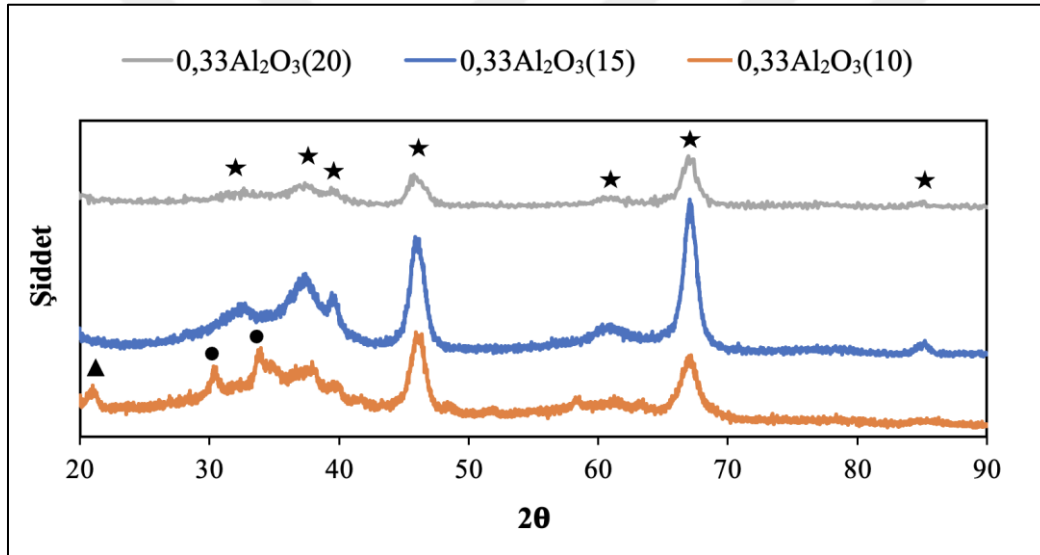
Destek Adı	Hidrotermal Bekletme Süresi (saat)	Yüzey Alanı (m^2/g)	BJH adsorpsiyon Ortalama Gözenek Boyutu (nm)	Ortalama Gözenek Hacmi (cm^3/g)
$0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$	20	123,30	17,1	0,56
$0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$	15	118,90	12,5	0,51
$0,33\text{Al}_2\text{O}_3(10)$	10	47,70	17,8	0,48

Al/Na oranı 0,33 olarak belirlenen farklı hidrotermal bekletme sürelerine sahip alümina destek malzemelerinin XRD analizleri ile kristal yapıları incelenmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen alümina destek malzemelerinin XRD desenleri Şekil 4. 4'te verilmiştir. Analiz sonucunda 2θ : $37,2^\circ$; $45,7^\circ$ ve 67° 'de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yapısına ait karakteristik pikler gözlenmiştir. XRD desenleri en yüksek kristalinitenin 15 saat hidrotermal bekletme süresine sahip $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ destek malzemesinde olduğunu göstermektedir. 10 saat hidrotermal bekletme süresi ile hazırlanan malzemedede ise $\text{Al}(\text{OH})_3$ yapısının varlığı XRD analizi ile belirlenmiştir. Hazırlanan Al_2O_3 desteklerine ait özellikler Çizelge 4. 4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Hazırlanan Al₂O₃ desteklerinin özellikleri

Destek Adı	2 θ	Kristal Kafes Aralığı d(Å), nm	I/I ₀	γ -Al ₂ O ₃ Kristal Boyutu ^a , nm	Kristal Faz
0,33Al ₂ O ₃ (20)	66,9	1,39	100	3,76	γ -Al ₂ O ₃
0,33Al ₂ O ₃ (15)	68,2	1,37	100	6,80	γ -Al ₂ O ₃
0,33Al ₂ O ₃ (10)	67,0	1,39	100	4,26	γ -Al ₂ O ₃
0,50Al ₂ O ₃ (20)	66,9	1,39	100	3,47	γ -Al ₂ O ₃
1,00Al ₂ O ₃ (20)	66,6	1,40	100	3,48	γ -Al ₂ O ₃

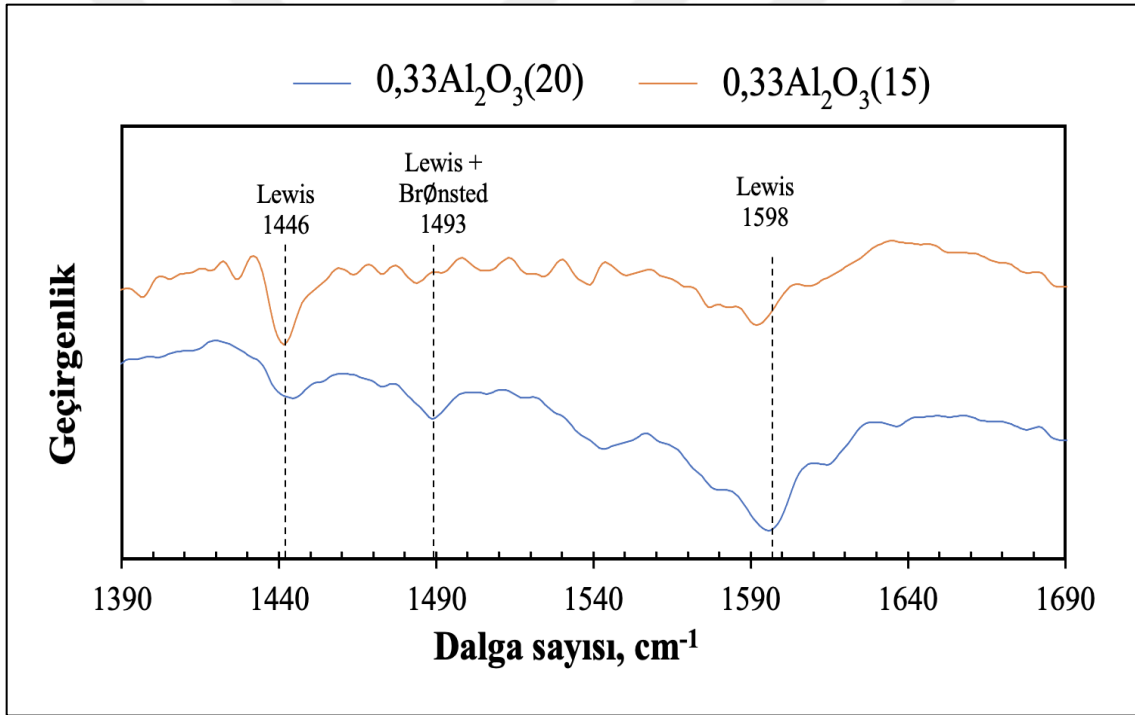
^a Kristal boyutu yaklaşık 66,7°'deki γ -Al₂O₃ piki kullanılarak Scherrer denklemi ile elde edilmiştir.



Şekil 4.4. Farklı hidrotermal bekletme sürelerine sahip alümina destek malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (Al/Na:0,33; ☆: γ -Al₂O₃; ▲: Al(OH)₃, ●: NaAlO₂)

Yüzey asitliği metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile beraber gerçekleşen "Boudourd" ve metanın parçalanması reaksiyonlarının oluşmasında önemli rol oynar. Katalizör desteği olarak kullanılacak alüminanın yüzey asitliği FTIR-DRIFTS analizi ile araştırılmıştır. Lewis ve Brønsted asit bölgelerinin belirlenebilmesi amacıyla piridin molekülü kullanılarak DRIFTS analizi gerçekleştirilmiştir. 0,33Al₂O₃(20) ve 0,33Al₂O₃(15) destek malzemelerine ait piridin adsorplanmış FTIR spektrumları 1400-1700 cm⁻¹ dalga boyu aralığında Şekil 4. 5'te verilmiştir. Şekil 4. 5'teki her iki alüminanın da FTIR spektrumlarında 1442 cm⁻¹ ve 1590 cm⁻¹ dalga sayılarında pikler bulunmaktadır. Literatürde 1445-1450 cm⁻¹ ve 1598 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikler kuvvetli Lewis asitliğinin varlığını göstermektedir [61]. Her iki

alüminada gözlenen 1490 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise hem Lewis hem de Brønsted asit bölgelerini temsil etmektedir. Şekil 4. 5'te piridin adsorplanmış $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ ve $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ destek malzemeleri için gerçekleştirilen analizlerde 1446 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen absorbands pikiyle 1593 cm^{-1} de gözlenen absorbands piki, iki destek malzemelerinin de yapılarında Lewis asit bölgelerini bulundurdıklarını göstermektedir. $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ malzemesinin 1446 cm^{-1} de gözlenen absorbands piki $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ malzemesi ile yaklaşık aynı dalga boyundaki absorbands pikinden daha şiddetli gözlenmektedir. Pik şiddetindeki fark Lewis asitliği açısından $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ malzemesinin, $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ malzemesinden daha asidik olduğunu göstermektedir. Şekil 4. 5'te $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ destek malzemesinde 1493 cm^{-1} de Lewis ve Brønsted asitliği görülürken $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ 'te görülmemiştir.



Şekil 4.5. Hidrotermal bekletme süresi 15 ve 20 saat olan alüminaların piridin adsorplanmış FTIR spektrumları (Al/Na:0,33)

4.2. Hazırlama Yönteminin Etkisi

Tez çalışması kapsamında katalizör hazırlama yönteminin etkisinin araştırılması amacıyla katalizörler emdirme ve hidrotermal tek kap yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Hidrotermal yöntem ile hazırlanmış alümina destek malzemeleri 800°C sıcaklıkta kül fırında kalsine edilmiştir. Emdirme ve hidrotermal tek kap yöntemleri ile hazırlanan Ni içerikli katalizörler ise 800°C 'de kuru hava akışı altında tüp fırında kalsine edilmiş ve 750°C 'de H_2

akışı altında indirgenmiştir. Hazırlanan malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla reaksiyon öncesi N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM-EDS, XRD ve FTIR-DRIFTS analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin hazırlanma yöntemleri, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları, kristal boyutları ve EDS analizi sonucunda belirlenen kütlece % Ni metali miktarları Çizelge 4. 5'te özetlenmiştir.

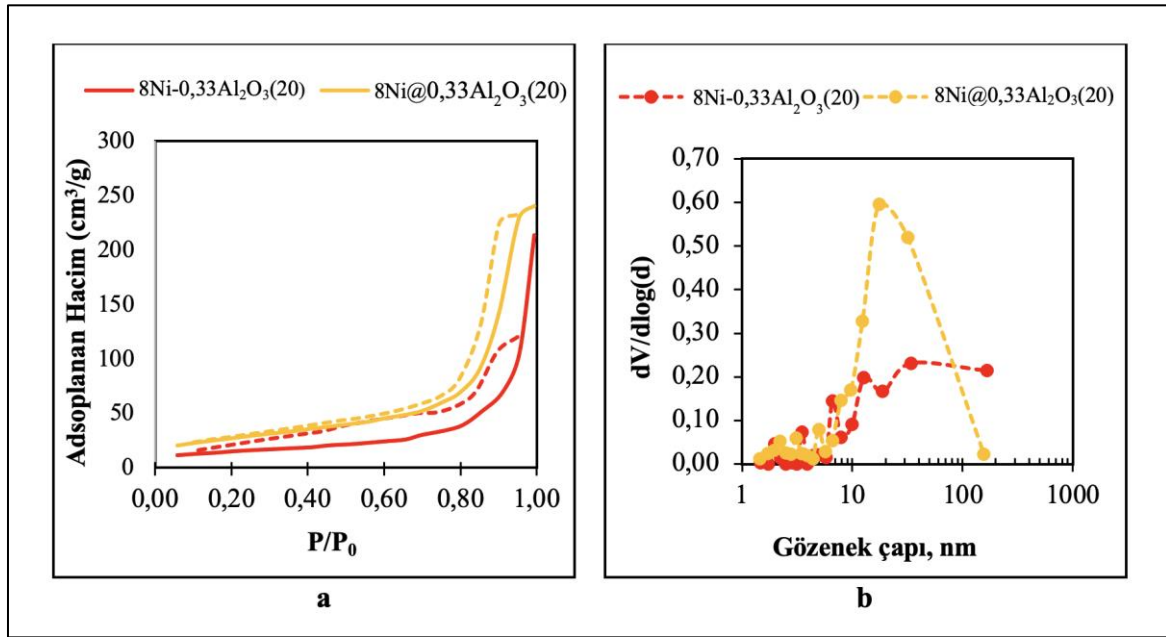
Çizelge 4.5. Alümina destekli katalizörlerin özellikleri (Al/Ni:0,33)

Katalizör	Hazırlama Yöntemi	Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH ads. Gözenek Çapı (nm)	Ni Kristal Boyutu ^a (nm)	Ni Miktarı ^b (Kütlece %)
8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (20)	Tek kap	53,2	19,8	25,72	3,7
8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (20)	Emdirme	98,4	-	23,05	10,6
8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (15)	Tek kap	103,2	-	16,32	5,4
8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (15)	Emdirme	120,4	12,2	16,97	10,4
8Ni@1,00Al ₂ O ₃ (20)	Emdirme	64,8	-	12,23	7,4

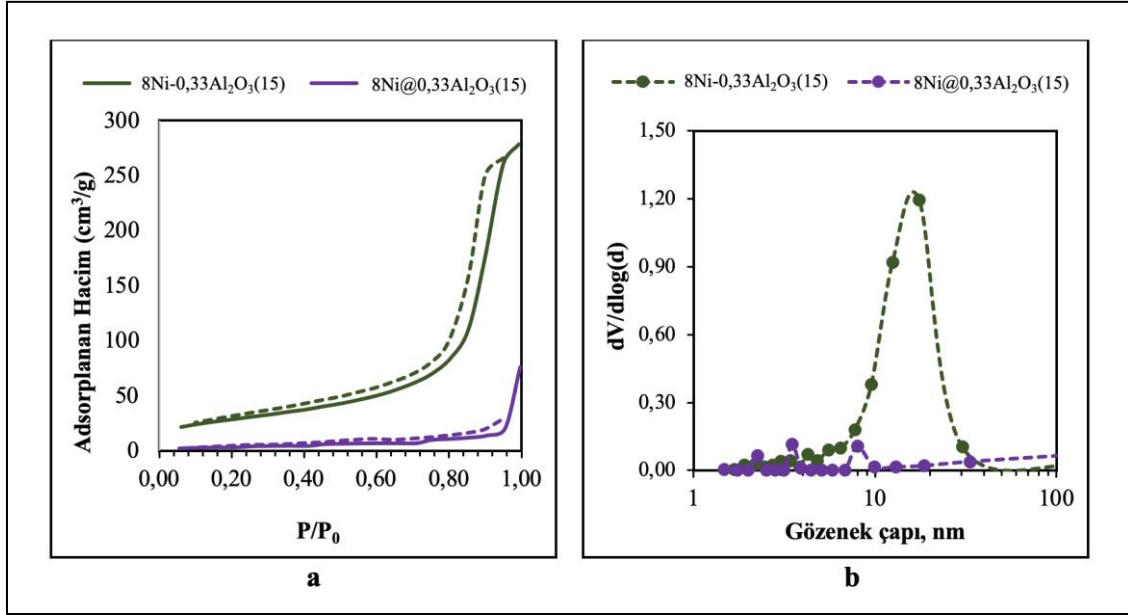
^a Kristal boyutu yaklaşık 44,6°'daki metalik Ni piki kullanılarak Scherrer denklemi ile elde edilmiştir. ^b SEM-EDS analizi sonuçları.

Hazırlanan Ni katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımlarının belirlenebilmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4. 6, Şekil 4. 7 ve Şekil 4. 8'de yer almaktadır. Destek malzemelerinin yapısına Ni metalinin ilavesi ile birlikte katalizörlerin çok nokta BET yüzey alanlarının azaldığı görülmüştür. Bu azalmanın Ni metallerinin gözeneklere yerleşmesi ve destek malzemesinin gözeneklerinin kısmen tıkanması nedeniyle gerçekleşmiş olabileceği düşünülmüştür. Ancak 0,33Al₂O₃(20) malzemesinin yüzey alanı 123,3 m²/g iken 8Ni-0,33Al₂O₃(20) ve 8Ni@0,33Al₂O₃(20) katalizörlerinin yüzey alanları sırasıyla 53,2 m²/g ve 98,4 m²/g olarak belirlenmiştir. Hidrotermal tek kap yöntemi ile sentezlenen 8Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizöründe % Ni miktarı 3,7 olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan %8 Ni değerinin yaklaşık yarısı kadardır. Katalizöre yüklenen Ni'in bir kısmının hidrotermal yöntemde gerçekleştirilen iki aşamalı yıkama işlemi sırasında kaybolduğu düşünülmektedir. 8Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörü yapısında az miktarda Ni bulunmasına rağmen yüzey alanındaki azalma emdirme yöntemi ile hazırlanan 8Ni@0,33Al₂O₃(20) katalizöre göre daha fazladır. EDS analizi sonuçları emdirme yöntemi ile hedeflenen Ni oranına daha fazla yaklaşıldığını

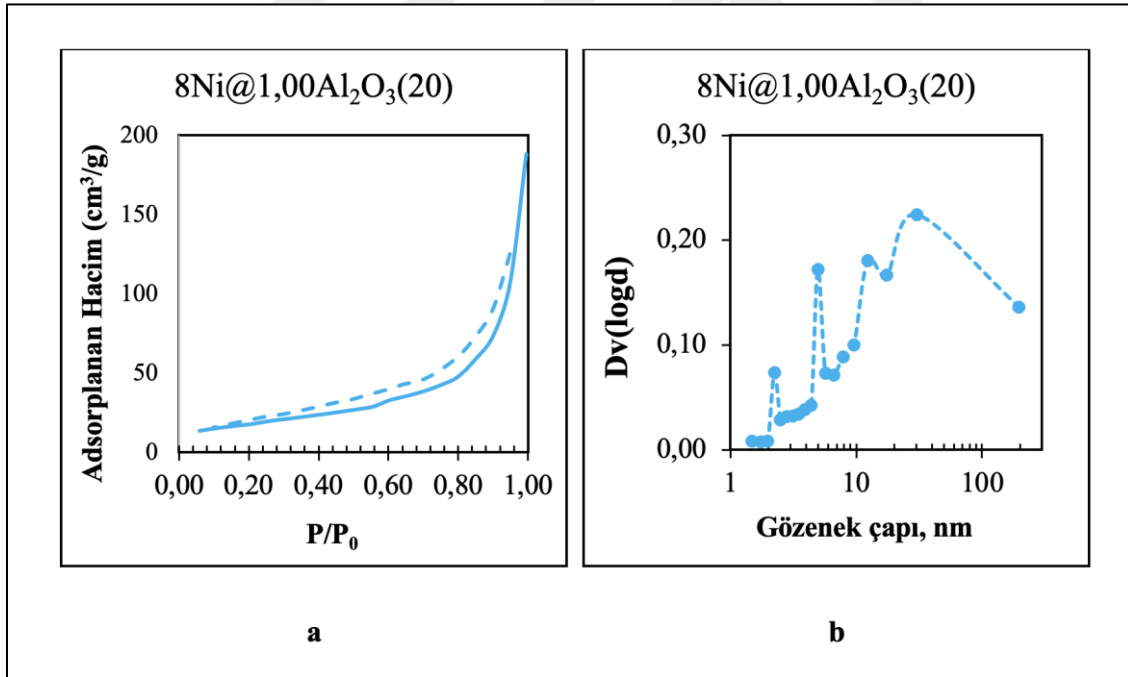
göstermektedir. Sentezlenen katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin mezogözenekli yapıyı gösteren Tip IV izoterm ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. $8Ni@0,33Al_2O_3(20)$, $8Ni@0,33Al_2O_3(15)$ ve $8Ni-0,33Al_2O_3(15)$ katalizörleri $P/P_0 = 0,6$ kısmi basıncında histerisis yapı sergilemeye başlamıştır. Bu histerisisin düzenli gözenek yapısına sahip malzemeleri tanımlayan H1 tipi histeris olduğu bilinmektedir. $8Ni-0,33Al_2O_3(20)$ katalizörünün ise hem mikrogözenekli hem de mezogözenekli karmaşık bir yapıya sahip malzemeleri tanımlayan H4 tipi histerise sahip olduğu belirlenmiştir [62].



Şekil 4.6. a) $8Ni-0,33Al_2O_3(20)$ ve $8Ni@0,33Al_2O_3(20)$ katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri b) BJH adsorpsiyon gözenek çapı dağılım grafikleri ($Al/Na=0,33$)



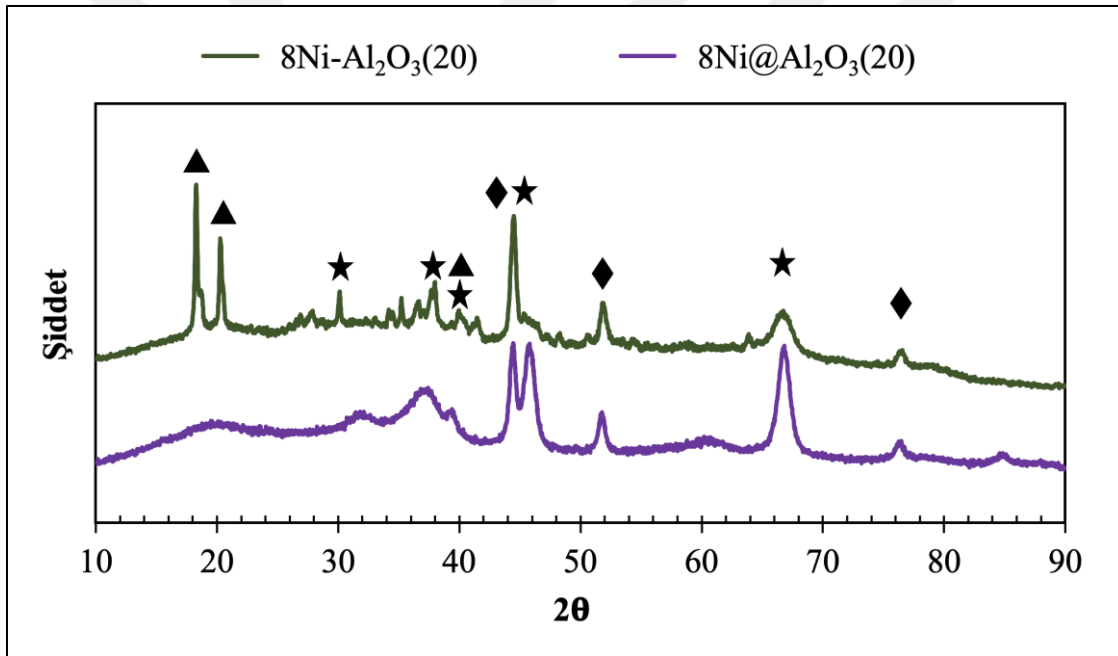
Şekil 4.7. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) ve 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizörlerinin a) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) BJH adsorpsiyon gözenek çapı dağılım grafikleri (Al/Na=0,33)



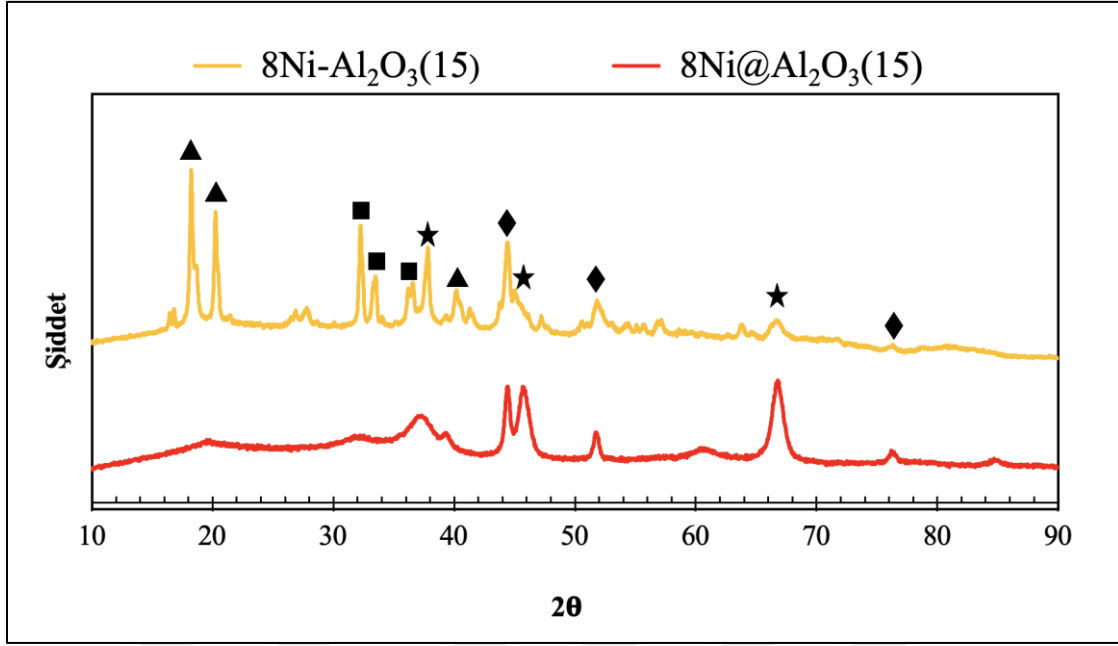
Şekil 4.8. 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörünün a) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) BJH adsorpsiyon gözenek çapı dağılım grafikleri (Al/Na=1,00)

Tez çalışmasında sentezlenen katalizörlerin kristal yapılarını belirleyebilmek amacıyla X-ışını kırınım deseni analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4. 9, 4. 10 ve 4. 11’de 8Ni-0,33Al₂O₃(20), 8Ni@0,33Al₂O₃(20), 8Ni-0,33Al₂O₃(15), 8Ni@0,33Al₂O₃(15) ve

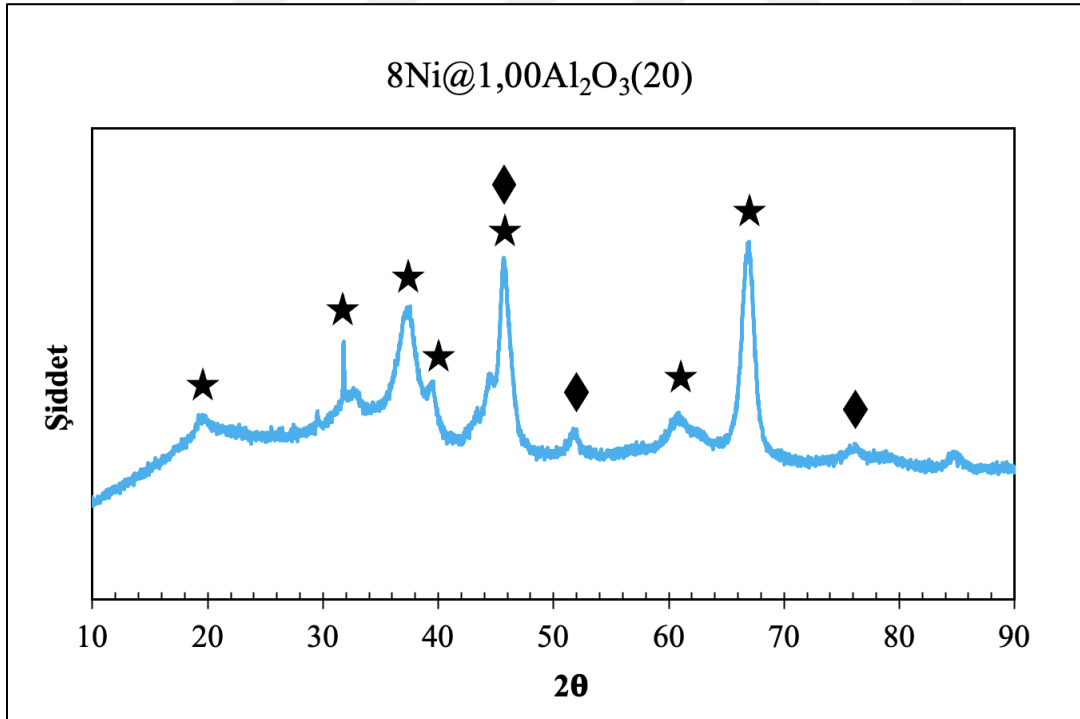
8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörlerinin reaksiyon öncesi XRD desenleri verilmiştir. XRD desenlerinde görüldüğü gibi (Şekil 4. 9, 4. 10 ve 4. 11) kristal yapı oluşumunda hazırlama yöntemi oldukça etkilidir. 15 ve saat hidrotermal bekletme süresi ile hazırlanan katalizörlerin XRD analizi ile belirlenen yapıları birbirine oldukça benzemektedir. Her iki katalizörde de metalik Ni ve γ -Al₂O₃ yapıları bulunmaktadır. Aynı şartlarda hidrotermal yöntem ile elde edilen katalizörlerde ise daha şiddetli XRD pikleri gözlenmektedir. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan katalizörlerde metalik Ni, γ -Al₂O₃ yapılarının yanı sıra Al(OH)₃ yapısı da oluşmuştur. Hidrotermal yöntemde Al/Na oranının destek malzemesinin kristal yapısını değiştirdiği literatürde rapor edilmiştir. Al/Na oranının 0,35'ten daha az olduğu durumda γ -Al₂O₃'ün temel öncülü olan Al(OH)₃'ün dönüşümünün tamamlanamadığı bildirilmiştir [63].



Şekil 4.9. 8Ni-0,33Al₂O₃(20) ve 8Ni@0,33Al₂O₃(20) katalizörlerinin XRD desenleri (Hidrotermal bekletme süresi 20 saat, ☆: γ -Al₂O₃; ◆: Ni; ▲: Al(OH)₃)



Şekil 4.10. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) ve 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizörlerinin XRD desenleri (Hidrotermal bekletme süresi 20 saat, ★: γ-Al₂O₃; ◆: Ni; ▲: Al(OH)₃; ■: Na₂CO₃.H₂O)



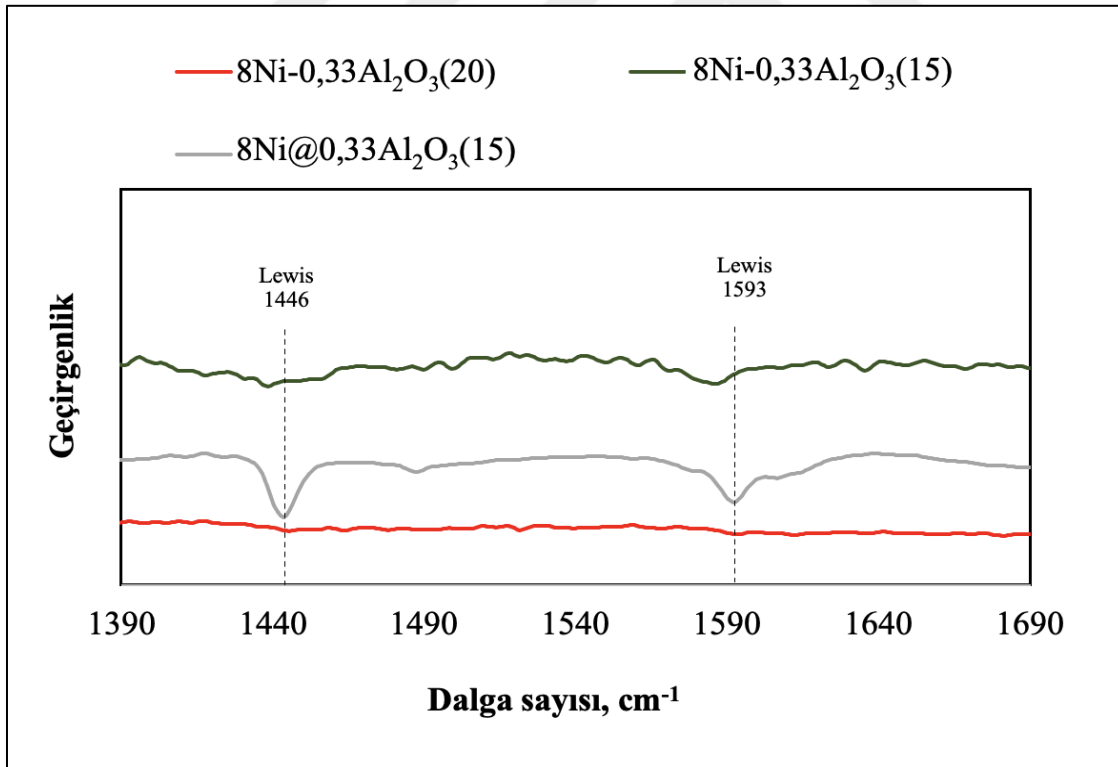
Şekil 4.11. 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörünün XRD deseni (Hidrotermal bekletme süresi 20 saat, ★: γ-Al₂O₃; ◆: Ni)

Eşit miktarda Al ve Na'un kullanıldığı 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörü ise baskın olarak γ-Al₂O₃ yapısını barındırmaktadır (Şekil 4. 11). Sentezlenen katalizörlere ait reaksiyon öncesi

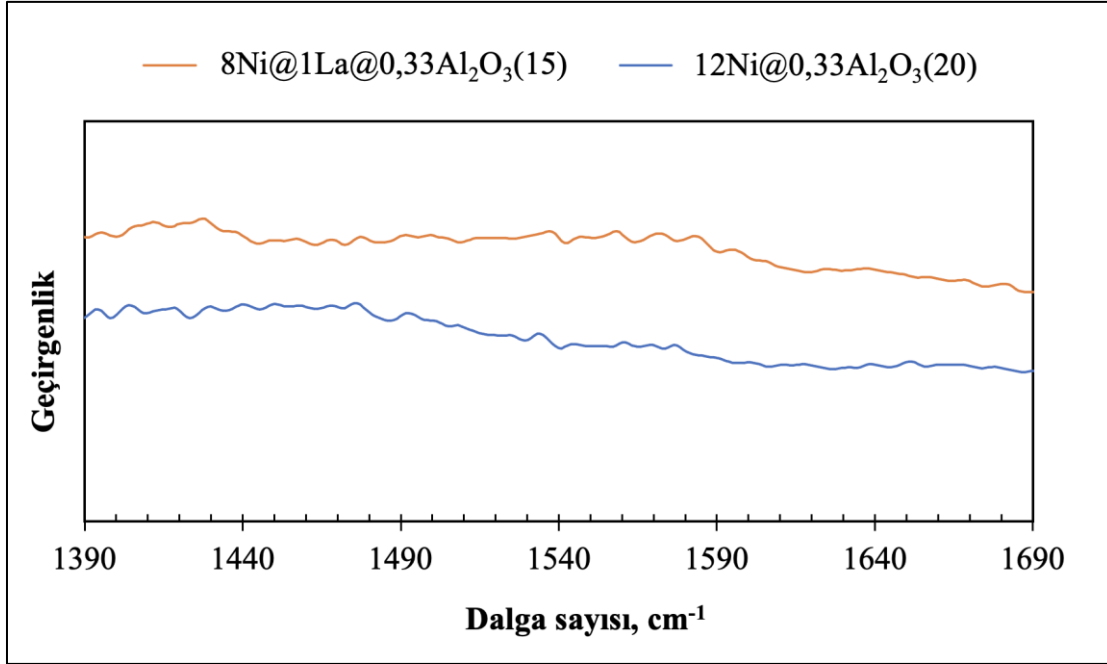
XRD analizi sonuçları literatür verileri ile karşılaştırmalı olarak EK-4'te sunulmuştur. 2 θ : 44,5°'deki metalik Ni'in ana karakteristik piki, 8Ni@0,33Al₂O₃(20) katalizörünün XRD deseninde γ -Al₂O₃ yapısının karakteristik kırınım piki (2 θ : 45,7°) ile çakışmaktadır. 2 θ : 44,5°; 51,8° ve 76,2°'de görülen karakteristik pikler metalik Ni (Dosya No.: 04-0850) kristal fazına aittir. Katalizör yapısındaki metalik Ni'in kristal boyutları, 2 θ : 44,6°'deki metalik Ni'e ait karakteristik pik kullanılarak Scherrer denklemi (Eş. 3.8) yardımıyla hesaplanmıştır. 8Ni-0,33Al₂O₃(20), 8Ni@0,33Al₂O₃(20), 8Ni-0,33Al₂O₃(15), 8Ni@0,33Al₂O₃(15) ve 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörlerinin metalik Ni kristal boyutları sırasıyla 25,7 nm; 23,1 nm; 16,3; 16,9 nm ve 12,3 nm olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4. 5). Scherrer denklemi kristal boyutu hesabı için gerçekleştirilen örnek bir hesaplama EK-1'de yer almaktadır. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen 8Ni-0,33Al₂O₃(20) ve 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörlerine ait reaksiyon öncesi XRD desenlerinde 2 θ : 18,3° ve 20,3°'de Al(OH)₃ (Dosya No.: 76-1782) piki görülmüştür. Ayrıca 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörüne ait XRD deseni incelendiğinde NaOH'in havadaki CO₂'i absorbe etmesi ile gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonucunda oluşan Na₂CO₃.H₂O'e ait kırınım piki 2 θ : 32,3°'de görülmüştür.

Katalizör yapısındaki aktif metallerin katalizör yüzeyindeki dağılımlarının belirlenebilmesi amacıyla EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlere ait reaksiyon öncesi EDS analizleri Ek-2'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Katalizörlerin EDS analizinde belirlenen nikel metali kütlece yüzde bileşimlerinin sentez çözeltisindeki aktif metal bileşimleri ile uyumlu olmadığı belirlenmiştir (Çizelge 4.4). Emdirme yöntemi ile sentezlenen 8Ni@0,33Al₂O₃(20) ve 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizörlerine ait EDS grafiklerinde Ni metali miktarı sırasıyla %10,6 ve %10,2 olarak belirlenmiştir. Hidrotermal tek kap yöntemi ile sentezlenmiş 8Ni-0,33Al₂O₃(20) ve 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörlerinin içerdiği Ni metali miktarı ise sırasıyla %3,7 ve %5,4 olarak belirlenmiştir. Emdirme yöntemi sonucu yüklenmek istenen kütlece % Ni metali miktarının fazlasının yüklendiği görülürken; hidrotermal tek kap yöntemi ile istenen kütlece % Ni miktarının altında yükleme gerçekleştiği görülmüştür. Katalizör yapısına yüklenmek istenen kütlece %Ni metali miktarı (%8) ile EDS sonuçları ile belirlenen kütlece %Ni metali miktarları arasındaki Çizelge 4. 4'te listelenen bu farkların BET yüzey alanlarındaki azalmalara neden olduğu düşünülmektedir. EDS analizi sırasında kullanılan karbon filmler Ek-2'de yer alan EDS grafiklerinde karbon piki görülmesine neden olduğu belirlenmiştir.

DRIFTS yöntemi ile katı bir numunenin yüzey asiditesi (Lewis ve Brønsted asit siteleri) belirlenebilmektedir. Lewis asit siteleri, katalizör destek malzemelerinde en yaygın olarak bulunan asit türüdür ve metallerin anti sinterleme özelliklerinin tercih edildiği reaksiyonlarda aktif metallerin kararlılığını arttırmak amacıyla kullanılmaktadır [61]. Ni metalinin hidrotermal tek kap yöntemiyle destek yapısına ilave edildiği $8\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ ve $8\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ katalizörleri ve Ni metalinin emdirme yöntemi ile ilave edildiği $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ ait DRIFTS spektrumları Şekil 4. 12’de verilmiştir. Şekil 4. 12’de $8\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$, $8\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ ve $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ katalizörlerinden $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ katalizörün daha asidik karakterde olduğu görülmüştür. Ni metalinin emdirme yöntemi ile $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ destek malzemesinin yapısına katılması sonucu Lewis asit bölgelerinin şiddetinde artış gözlenmiştir. Emdirme yöntemi ile Ni metali ilavesinin daha asidik karakterli bir katalizör elde edilmesini sağladığı sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 4.13’te verilen $12\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ ve $8\text{Ni}@1\text{La}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ katalizörlerinin DRIFTS spektrumlarında asit bölgesi gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.12. Sentezlenen katalizörlerin piridin adsorplanmış DRIFTS spektrumları; $8\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$, $8\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ ve $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$



Şekil 4.13. 12Ni@0,33Al₂O₃(20) ve 8Ni@1La@0,33Al₂O₃(15) katalizörlerine ait piridin adsorplanmış DRIFTS spektrumları

4.3. Sentezlenen Katalizörlerin Katalitik Aktivite Test sonuçları

Tez çalışması kapsamında hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş alümina destek malzemeleri üzerine Ni metali emdirme ve hidrotermal tek kap yöntemleri kullanılarak ilave edilerek yeni alümina destekli Ni katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler için gerçekleştirilen reaksiyon öncesi karakterizasyon çalışmaları Bölüm 4. 2’de verilmiştir. Bu bölümde Ni katalizörlerin hazırlanma aşamalarındaki çeşitli parametrelerin değişiminin metanın kuru reformlanma reaksiyonuna etkisinin görülmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar sunulmuştur. Hazırlanan alümina destekli Ni katalizörlerinin katalitik aktivite test çalışmaları dolgu kolon reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite test çalışmaları, 4 saat süresince, 750 °C’de ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Aktivite test çalışmalarından önce, sentezlenen katalizörler 750 °C’da 1 saat boyunca H₂ gazıyla indirgenmişlerdir.

Hazırlanan katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki aktiviteleri aşağıdaki parametrelerin etkisine bağlı olarak incelenmiştir.

- Alümina destek malzemesinin hidrotermal bekletme süresi (10, 15 ve 20 saat)
- Alümina destek malzemesinin içerdiği Al/Na oranı (Al/Na:0,33;1,00)

- Ni metalinin destek yapısına katılma yöntemi (Hidrotermal tek kap ve emdirme yöntemi)
- Ni metalinin destek yapısına katılma miktarı (kütlece %Ni:8;12)
- Ni katalizörlere emdirme ve hidrotermal tek kap yöntemi ile La ilavesi

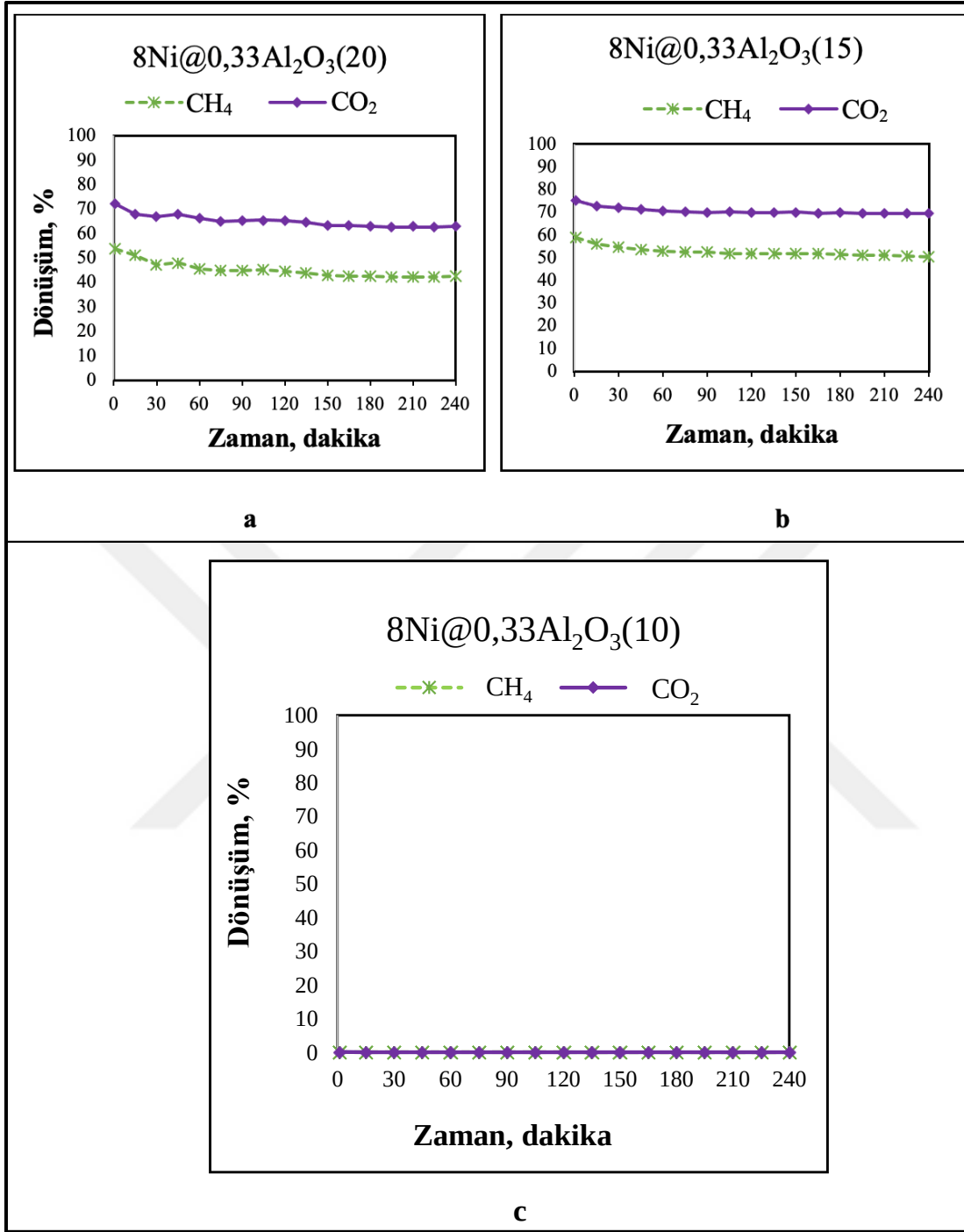
Yüzde CH₄ ve CO₂ dönüşüm ve metana göre seçicilik hesaplamaları, reaktör çıkışında GC cihazı ile analiz edilen ürün ve reaktant gazların konsantrasyonlarından yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüzde dönüşüm ve metana göre seçicilik değerlerine ilişkin örnek bir hesaplama EK-6'da sunulmuştur.

4.3.1. Emdirme yöntemi ve hidrotermal bekletme süresinin etkisi

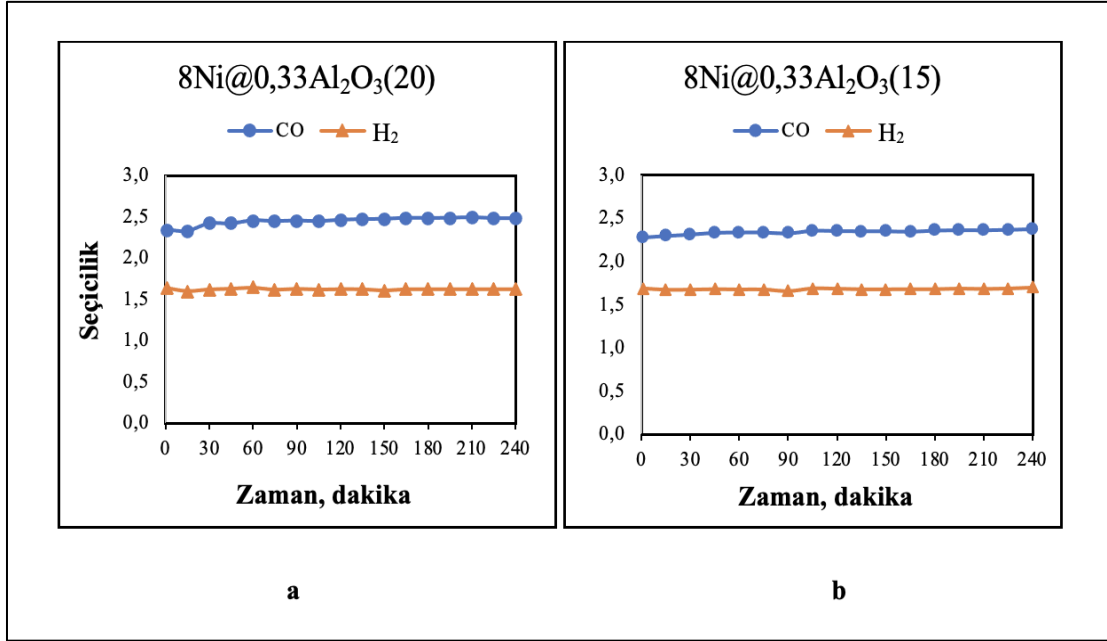
Al/Na oranı 0,33 olarak belirlenen destek malzemeleri hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Destek malzemeleri sentezlenirken hidrotermal bekletme süresi 20, 15 ve 10 saat aralığında değiştirilerek bu değişimin katalizör aktivitesine etkisi incelenmiştir. Bu destek malzemelerine kütlece %8 Ni emdirme yöntemi ile eklenmiştir. Elde edilen katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılarak aktiviteleri belirlenmiştir. Aktivite sonuçları Şekil 4. 14'te verilmiştir. Şekil 4. 14'te verilen 8Ni@0,33Al₂O₃(20) ve 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizörlerine ait katalitik aktivite sonuçları incelendiğinde her iki katalizöründe 4 saatlik test süresi boyunca aktif kalmayı başardığı gözlemlenmiştir. Bununla beraber reaksiyon başlangıcında elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümlerinde bir miktar azalma mevcuttur. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivite test çalışmaları sonucu elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümlerinin zamana bağlı değişimi ve CH₄ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilik değerlerinin zamana bağlı değişimleri Şekil 4. 15'te verilmiştir. Şekil 4. 14'te metanın kuru reformlanması reaksiyonunda her iki katalizör için de CO₂ dönüşümlerinin CH₄ dönüşümlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu esnasında yan reaksiyon olarak ters su gazı reaksiyonunun da gerçekleşmesi sebebiyle CO₂ dönüşümleri CH₄ dönüşümlerinden daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni katalizörler arasında en yüksek CH₄ ve CO₂ dönüşümleri (4 saatlik reaksiyon süresi sonunda) sırasıyla %58 ve %75 değerleri ile hidrotermal bekletme süresi 15 saat olan 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizörü ile elde edilmiştir. Aynı reaksiyon şartlarında hesaplanan termodinamik denge dönüşümleri CH₄ ve CO₂ için sırasıyla %86,3 ve %92 değerlerindedir (Ek-5). Elde edilen CO₂ dönüşüm değerleri termodinamik denge değerlerine daha yakındır. 10 saat hidrotermal bekletme süresi ile

hazırlanan (Şekil 4. 14. c) $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(10)$ katalizörü metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite göstermemiştir. 10 saatlik hidrotermal bekletme süresinin katalitik aktivite için gerekli kristal fazların oluşumu için yetersiz kaldığı düşünülmektedir.

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu stokiyometrisi göz önüne ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) alındığında metana göre H_2 ve CO seçiciliklerinin yaklaşık olarak 2,0'ye eşit olması beklenmektedir. Emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörler ile elde edilen metana göre H_2 ve CO seçicilik değerleri Şekil 4. 15'te verilmiştir. Metan ve karbondioksit dönüşüm değerleri arasındaki ilişkiye benzer olarak, ters su gazı reaksiyonunun meydana gelmesi sebebiyle Ni katalizörler için metana göre CO seçiciliği H_2 seçiciliğinden daha yüksektir. $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ ve $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ katalizörleri ile elde edilen H_2/CO oranları (4 saatlik reaksiyon süresi sonunda) sırasıyla 0,65 ve 0,72 değerlerindedir.

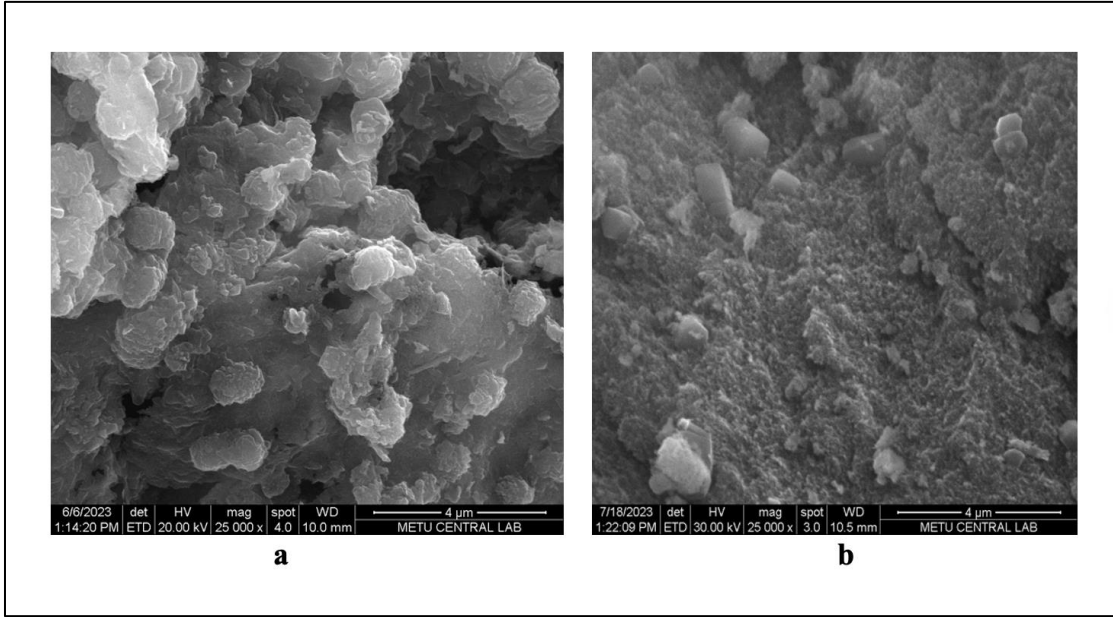


Şekil 4.14. Farklı hidrotermal bekletme sürelerine sahip Ni esaslı katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen CH_4 ve CO_2 dönüşümleri
a) $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ b) $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ c) $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(10)$
(750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$)

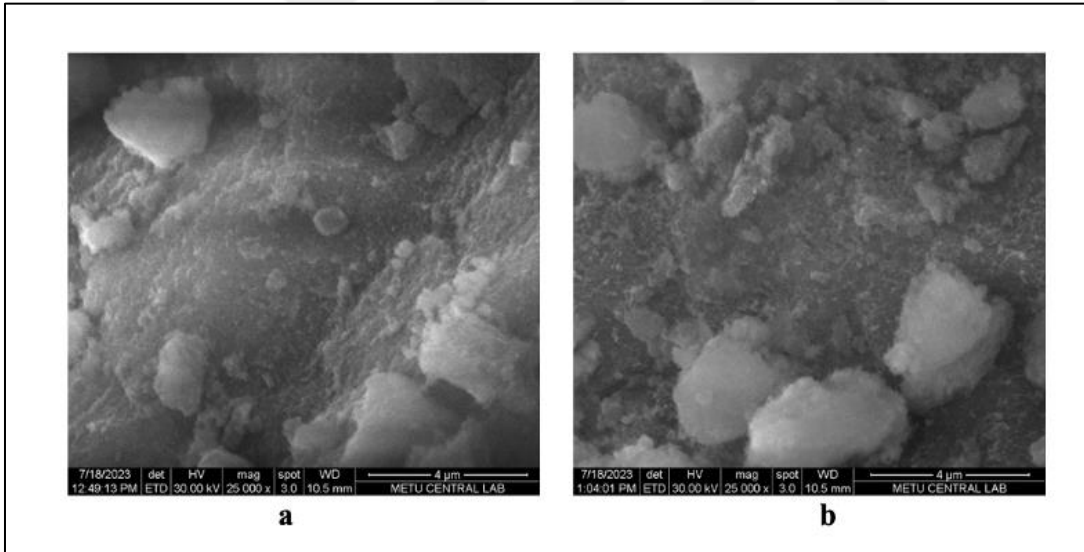


Şekil 4.15. Farklı hidrotermal bekletme sürelerine sahip Ni esaslı katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen CH₄'e göre H₂ ve CO seçicilik değerleri (a)8Ni@0,33Al₂O₃(20), (b)8Ni@0,33Al₂O₃(15)

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun ana problemi, katalizörün deaktivasyonuna ve reaktörün tıkanmasına neden olan kok oluşumu ve/veya birikimidir. Metan parçalanması reaksiyonu ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) ve Boudouard reaksiyonu ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) kok oluşumuna neden olan ana reaksiyonlardır. Çalışma kapsamında emdirme ve hidrotermal tek kap yöntemleri ile hazırlanan Ni içerikli katalizörlerin, kok oluşumu ve katalitik aktivite üzerindeki etkileri araştırılmıştır. İndirgenen katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonunda 750 °C'de atmosferik basınçta 4 saat süreyle test edilmişlerdir. Kullanılan katalizörlerin yüzeylerindeki kok oluşumunu belirlemek amacıyla XRD, TGA ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu testlerinden sonra katalizör yüzeyinde oluşabilecek olası karbon türlerinin analizi için reaksiyon sonrası kullanılmış katalizörlerin SEM fotoğrafları alınmıştır. Resim 4.1 ve Resim 4.2'de sırasıyla reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası kullanılmış katalizörlerin SEM fotoğrafları yer almaktadır. Katalizörlerin SEM fotoğraflarında, katalizör yüzeyinde filament karbon oluşumunun gerçekleşmediği görülmektedir. Her iki katalizör için de alınan 25000 büyütmeli SEM fotoğrafında reaksiyon öncesi ve sonrasında benzer morfolojiyi göstermektedir.



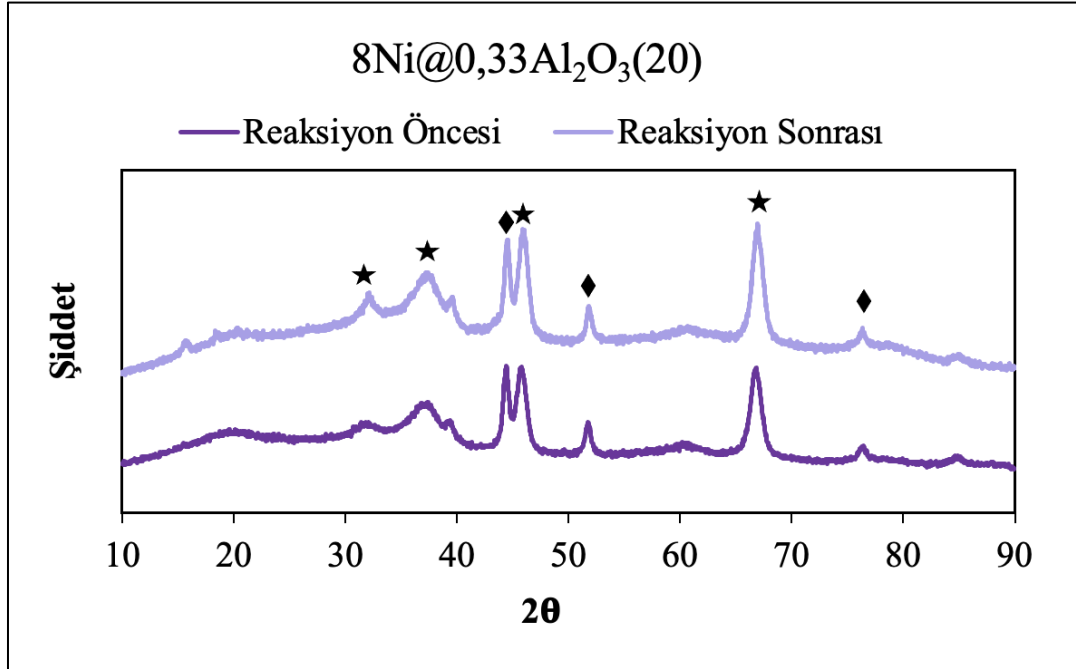
Resim 4.1. 8Ni@0,33Al₂O₃ (20) Reaksiyon öncesi (a) ve sonrası (b) 25000 büyütmeli SEM görüntüleri



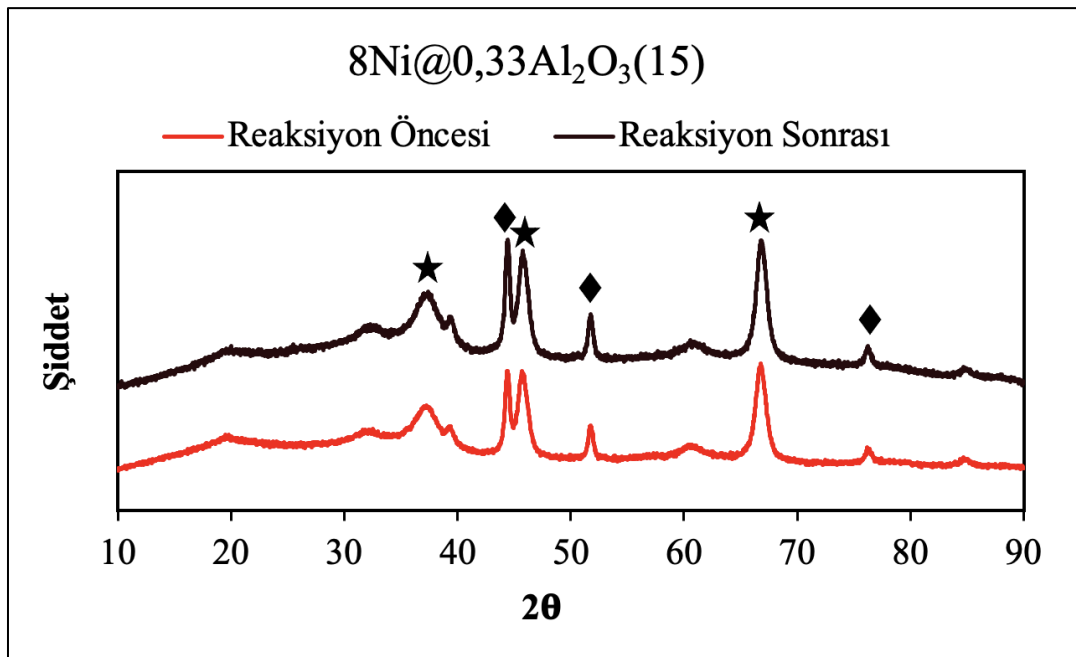
Resim 4.2. 8Ni@0,33Al₂O₃ (15) Reaksiyon öncesi a) ve sonrası b) SEM görüntüleri

Katalitik aktivite testlerinden sonra kullanılan katalizörlerin kristal yapılarındaki olası değişiklikleri gözlemleyebilmek için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. 8Ni@0,33Al₂O₃(20) ve 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizörlerine ait reaksiyon öncesi ve sonrası XRD desenleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4. 16'da verilmiştir. Sentezlenen katalizörlere ait reaksiyon sonrası XRD analizi sonuçları literatür verileri ile karşılaştırmalı olarak EK-7'de verilmiştir. Şekil 4. 16 ve Şekil 4. 17'de verilen XRD desenleri her iki katalizör için de reaksiyon sonrası yapının değişmediğini ve korunduğunu göstermektedir. Ni kristal

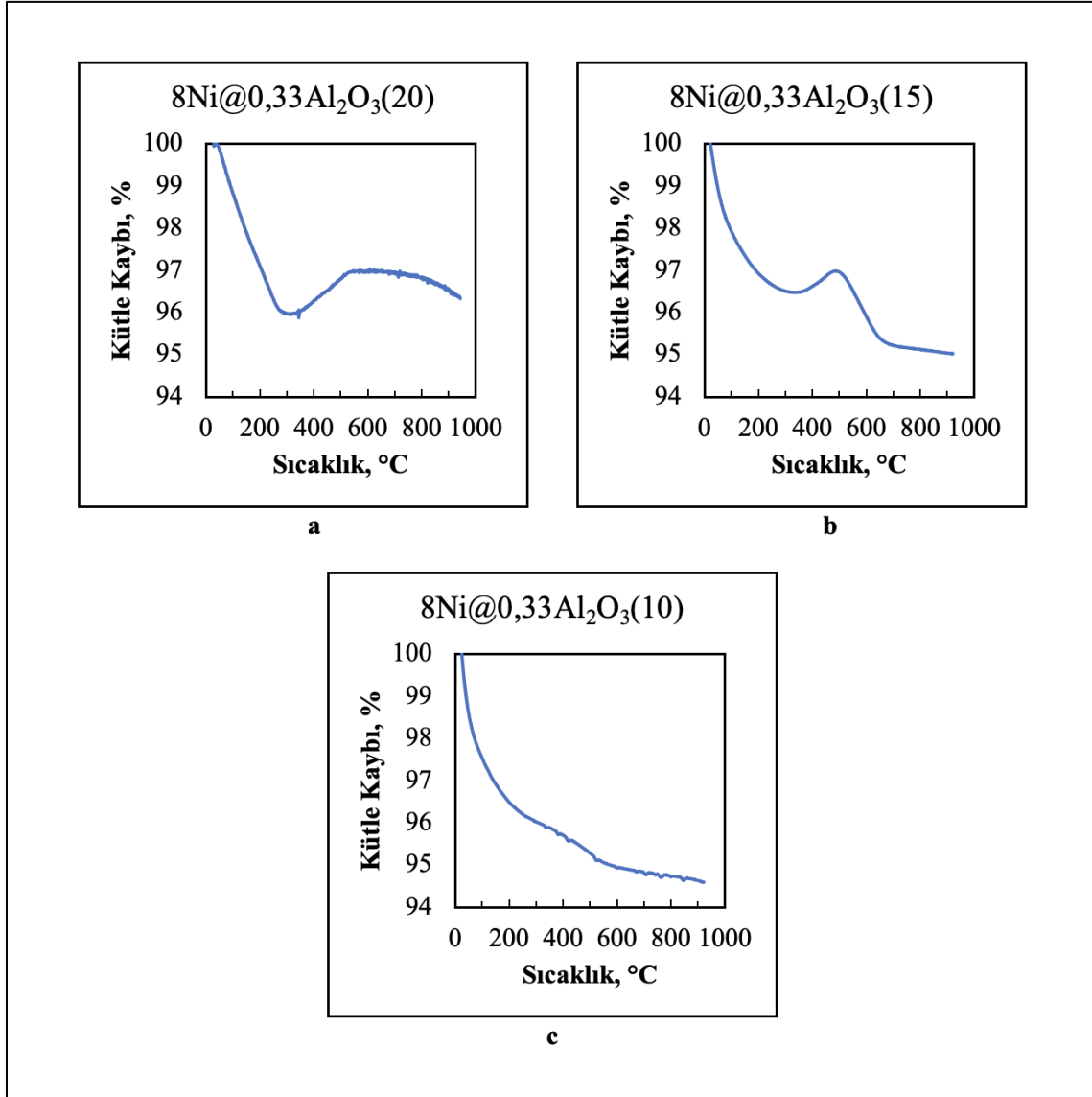
boyutları Ek-1’de verilen Scherrer denklemi ile hesaplanmıştır. $2\theta:44,6^\circ$ ’daki metalik Ni piki kullanılarak $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ ve $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ katalizörlerinin Ni kristal boyutları sırasıyla 23,05 nm ve 16,97 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.16. $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörüne ait reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası XRD deseni (☆: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; ◆: Ni)



Şekil 4.17. $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ katalizörüne ait reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası XRD deseni (☆: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; ◆: Ni)



Şekil 4.18. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmış katalizörlerin TG profilleri a) $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ b) $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ c) $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(10)$

Kullanılan katalizörler üzerinde biriken karbonu ve miktarını belirleyebilmek için TG analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin TG analizleri, 25°C - 900°C sıcaklık aralığında, $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında ve kuru hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmış Ni katalizörlerin TGA profilleri Şekil 4.18’de verilmiştir. TG analizlerinde 200°C ’ye kadar olan kütle kayıpları, katalizör yüzeyine adsorplanmış suyun veya kolay oksitlenebilen karbon türlerinin katalizör yapısından uzaklaşmasından kaynaklanmış olabileceği literatürde belirtilmiştir [64]. Reaksiyon sonrası katalizör numunelerinin TGA profillerinde 400°C ’nin üzerinde gerçekleşen kütle kaybı esas olarak katalizörlerin yüzeyinde biriken kokun yanmasından

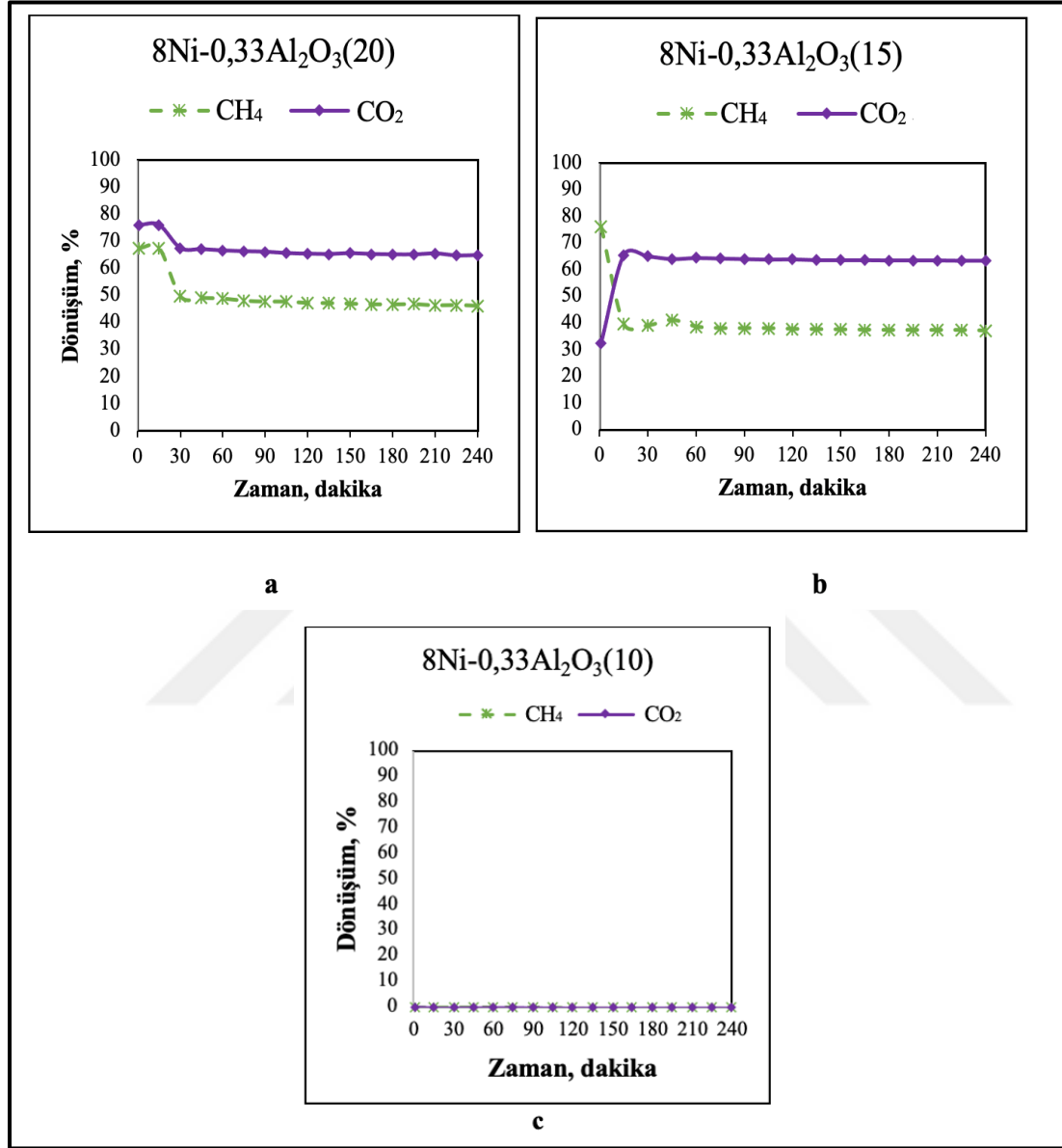
kaynaklanırken; 300°C-600°C arasındaki kütle artışının ise katalizör yapısındaki aktif metallerin oksitlenmesi sebebiyle gerçekleştiği bilinmektedir [64].

Şekil 4. 18’de TGA profilleri verilen 8Ni@0,33Al₂O₃(20) katalizöründe yaklaşık 300°C’den sonra çok az bir kütle artışı gözlemlenmiştir. 15 saatlik hidrotermal bekletme süresi olan 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizöründe de benzer bir davranış gözlenmesi ile birlikte 500°C’ten sonra kütle kaybı gerçekleşmiştir. 8Ni@0,33Al₂O₃(10) katalizörü ile metan ve karbondioksit dönüşümü elde edilememiştir. Aynı katalizörün TGA profilinde gözlemlenen düşük sıcaklıktaki kütle kayıplarının adsorplanmış sudan olduğu düşünülmektedir. Farklı hidrotermal bekletme sürelerine sahip destek malzemelerine emdirme yöntemi ile Ni ilave edilmiş katalizörlerde kok birikiminin az olduğu belirlenmiştir. Şekil 4. 18’de TGA profili verilen 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizöründe 300°C’deki kütle artışının katalizör yapısındaki aktif Ni metalinin oksitlenmesi sebebiyle gerçekleştiği düşünülmektedir. Sırasıyla 8Ni@0,33Al₂O₃(20), 8Ni@0,33Al₂O₃(15) ve 8Ni@0,33Al₂O₃(10) katalizörlerinin TGA ile belirlenen toplam kütle kaybı sırasıyla %3,6, %4,9 ve %5,4 değerlerindedir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite gösteren ve 4 saat süresince kararlılığını koruyan 8Ni@0,33Al₂O₃(20) ve 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizörlerinde kok birikiminin oldukça az olduğu TG analizleri ile belirlenmiştir. Reaksiyon sonrasında kok oluşumu ve/veya birikiminin belirlenmesi amacıyla gerçekleşen XRD, SEM ve TG analizleri birbirini desteklemektedir.

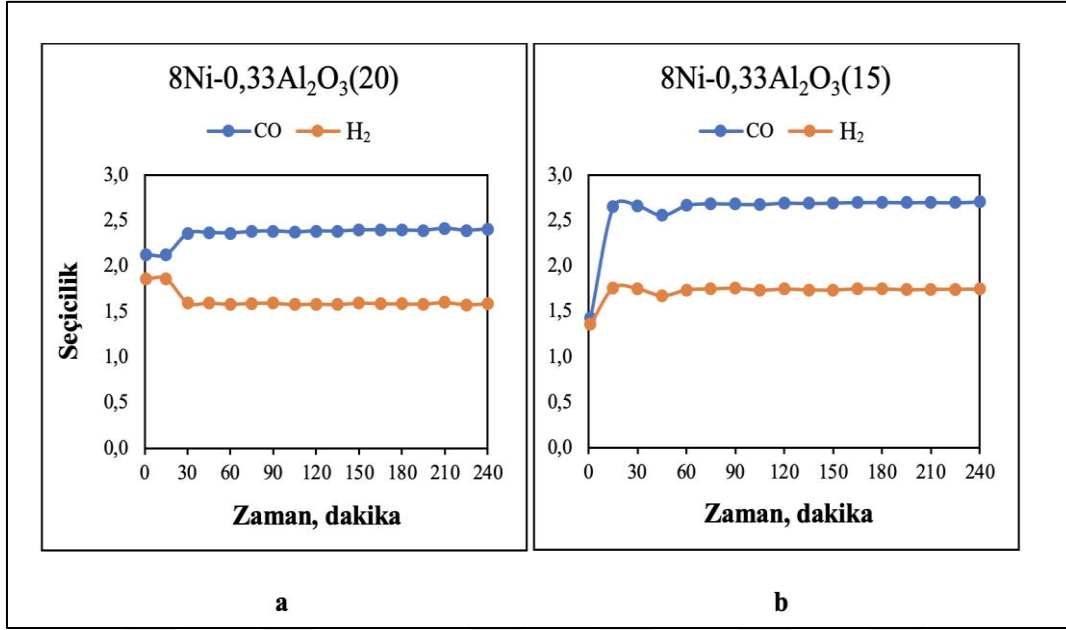
4.3.2. Hidrotermal tek kap yönteminin ve bekletme süresinin etkisi

Al/Na oranı 0,33 olan ve kütlece %8 Ni içeren katalizörler hidrotermal bekletme süresi 20, 15 ve 10 saat olacak şekilde hidrotermal tek kap yöntemi ile sentezlenmiştir. Hidrotermal tek kap yöntemi ile sentezlenen katalizörlere ait katalitik aktivite sonuçları Şekil 4. 19’da verilmiştir. 8Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörü reaksiyon başlangıcında %67 metan dönüşümü sergilerken reaksiyonun 30. dakikasında metan dönüşümü %48’e düşmüş ve reaksiyon bitimine kadar değişmemiştir. Karbondioksit dönüşümü ise reaksiyon başlangıcında %78 iken reaksiyonun 30. dakikasında %63’e düşmüş ve sonrasında değişmemiştir. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörünün metan dönüşümü reaksiyonun 15. dakikasında %79’dan %40’a düşerken karbondioksit dönüşümü %30’dan %66’ya çıkmıştır. Reaksiyonun 15. dakikasından sonra dönüşüm değerleri değişmemiştir. Hidrotermal tek kap ile sentezlenen 8Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörü en iyi katalitik aktiviteyi verirken 8Ni-0,33Al₂O₃(10)

katalizörü katalitik aktivite göstermemiştir. Emdirme yöntemi ile sentezlenen $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(10)$ katalizöründe olduğu gibi hidrotermal bekletme süresinin gerekli kristal fazın oluşabilmesi için yeterli olmadığı düşünülmüştür.



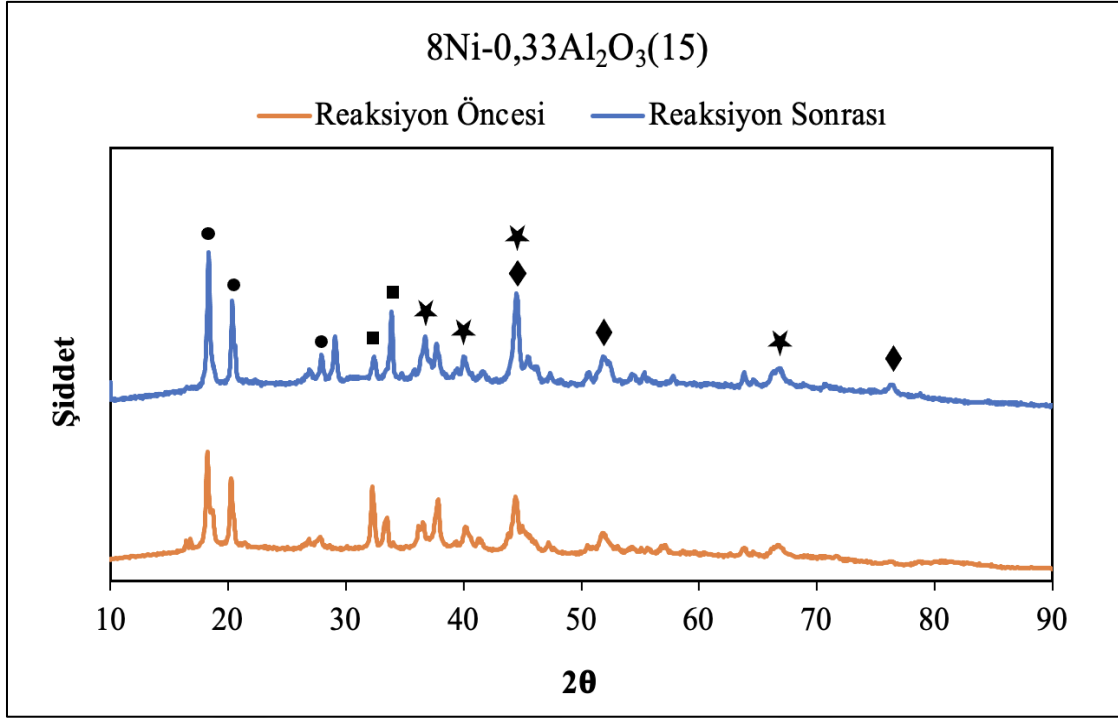
Şekil 4.19. Farklı hidrotermal bekletme sürelerine sahip Ni esaslı katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri
a) $8\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ b) $8\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ c) $8\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(10)$. (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)



Şekil 4.20. Farklı hidrotermal bekletme sürelerine sahip Ni esaslı katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen CH₄'e göre H₂ ve CO seçicilik değerleri a) 8Ni-0,33Al₂O₃(20) b) 8Ni-0,33Al₂O₃(15)

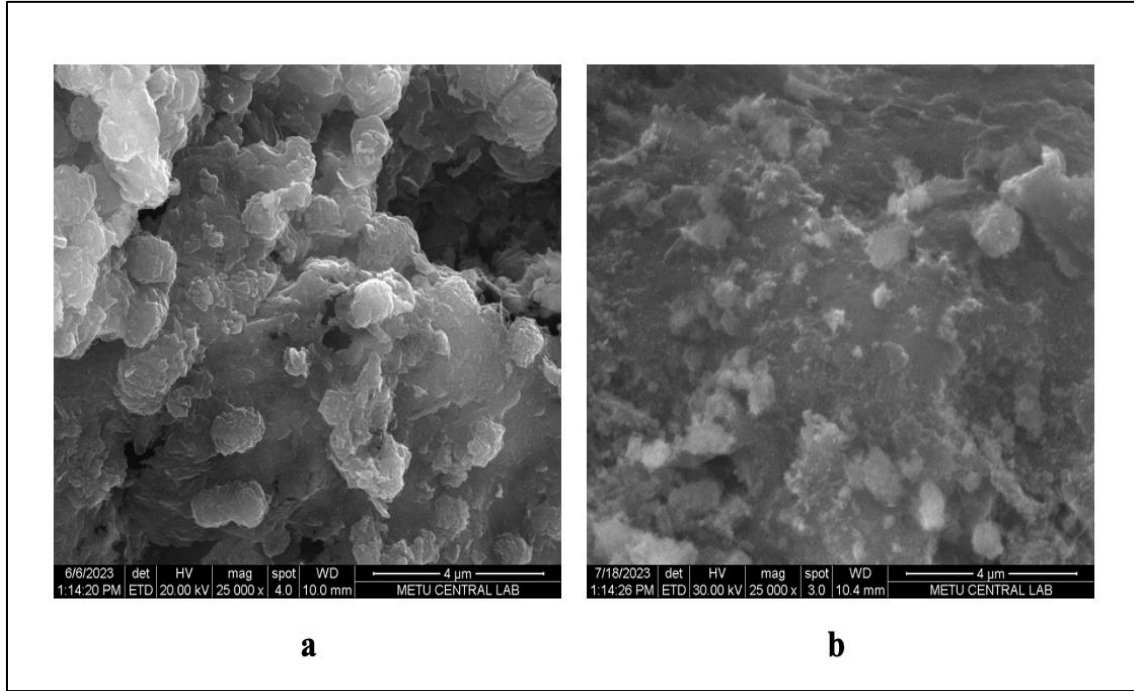
Farklı hidrotermal bekletme sürelerine sahip Ni esaslı katalizörler ile elde edilen metana göre H₂ ve CO seçicilik değerleri Şekil 4. 20'de verilmiştir. Ters su gazı reaksiyonunun gerçekleşmesi nedeniyle metana göre CO seçiciliği H₂ seçiciliğinden daha yüksektir. 8Ni-0,33Al₂O₃(20) ve 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörleri ile elde edilen (4 saatlik reaksiyon sonucunda) H₂/CO oranı sırasıyla 0,59 ve 0,64 değerlerindedir.

Hidrotermal yöntemle hazırlanan katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılması sonucu kristal yapılarındaki olası değişiklikleri gözlemleyebilmek için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörüne ait reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası XRD deseni Şekil 4. 21'de verilmiştir. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörüne ait XRD deseni incelendiğinde 20:18,2°; 20,3° ve 28,0°'de Al(OH)₃ piklerini verdiği görülmüştür. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizöründe 20:32,5° ve 33,8°'de Na₂CO₃.H₂O piklerine rastlanmıştır. Hidrotermal tek kap yöntemi ile katalizörler hazırlanırken kullanılan NaOH'in ortamdan uzaklaşmaması sonucu ortamdaki CO₂ ile reaksiyona girerek Na₂CO₃.H₂O oluşturduğu düşünülmektedir. Yıkama işleminin yeterli olmaması sebebiyle Na₂CO₃ oluşumunun gerçekleştiği düşünülmektedir ($2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) [65]. Emdirme yöntemi ile hazırlanan 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizörü ile karşılaştırıldığında 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörünün katalitik aktivitesinin daha düşük olduğu görülmüştür.

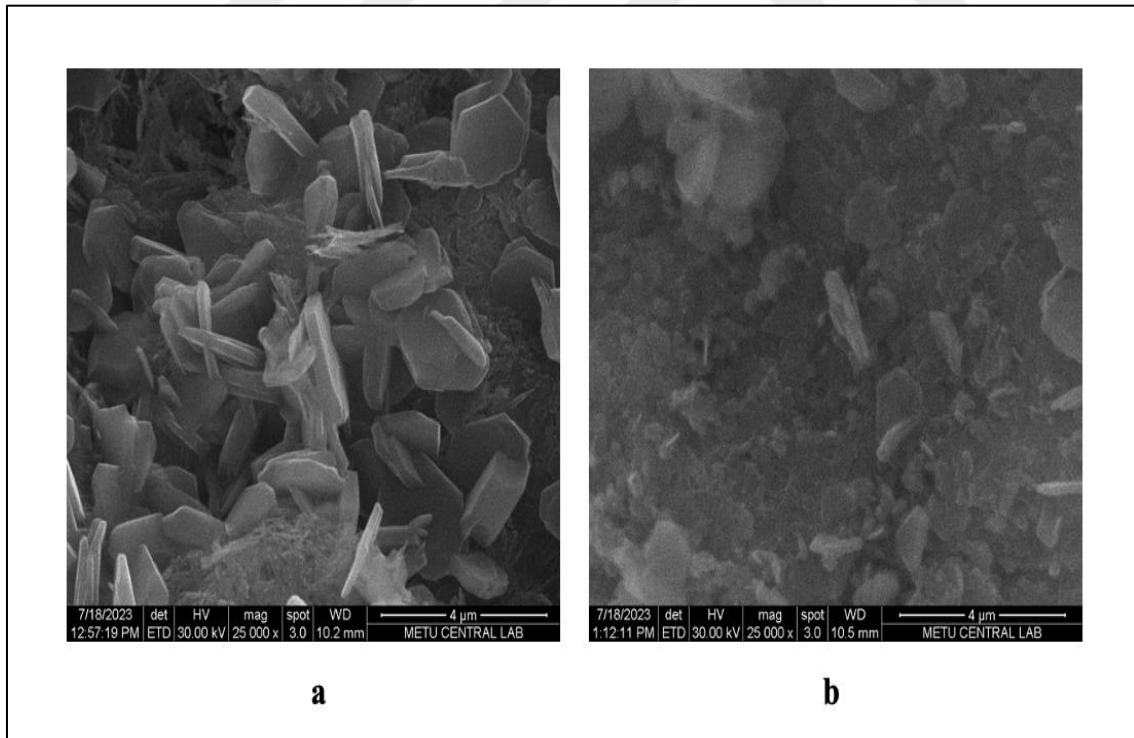


Şekil 4.21. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörüne ait reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası XRD grafiği (●:Al(OH)₃; ■: Na₂CO₃.H₂O; ★: γ-Al₂O₃; ♦: Ni)

Reaksiyon sırasında ve/veya sonrasında kok oluşumunu belirlemek amacıyla XRD, TG ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Aktivite testlerinden sonra katalizör yüzeyinde oluşabilecek olası karbonun belirlenmesi için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. 8Ni-0,33Al₂O₃(20) ve 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörlerine ait reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası kullanılmış katalizörlerin SEM fotoğrafları Resim 4.3 ve Resim 4.4'te verilmiştir. Katalizörlerin SEM fotoğraflarında, katalizör yüzeyinde filament karbon oluşumu gerçekleşmediği görülmektedir. Resim 4. 3'te 8Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörüne ait SEM fotoğraflarında reaksiyon öncesinde partikül yapısının reaksiyon sonrasında bozulduğu görülmüştür. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörüne ait Resim 4. 4'te verilen SEM fotoğraflarında ise reaksiyon öncesi plaka benzeri yapının reaksiyon sonrasında korunamadığı görülmüştür.

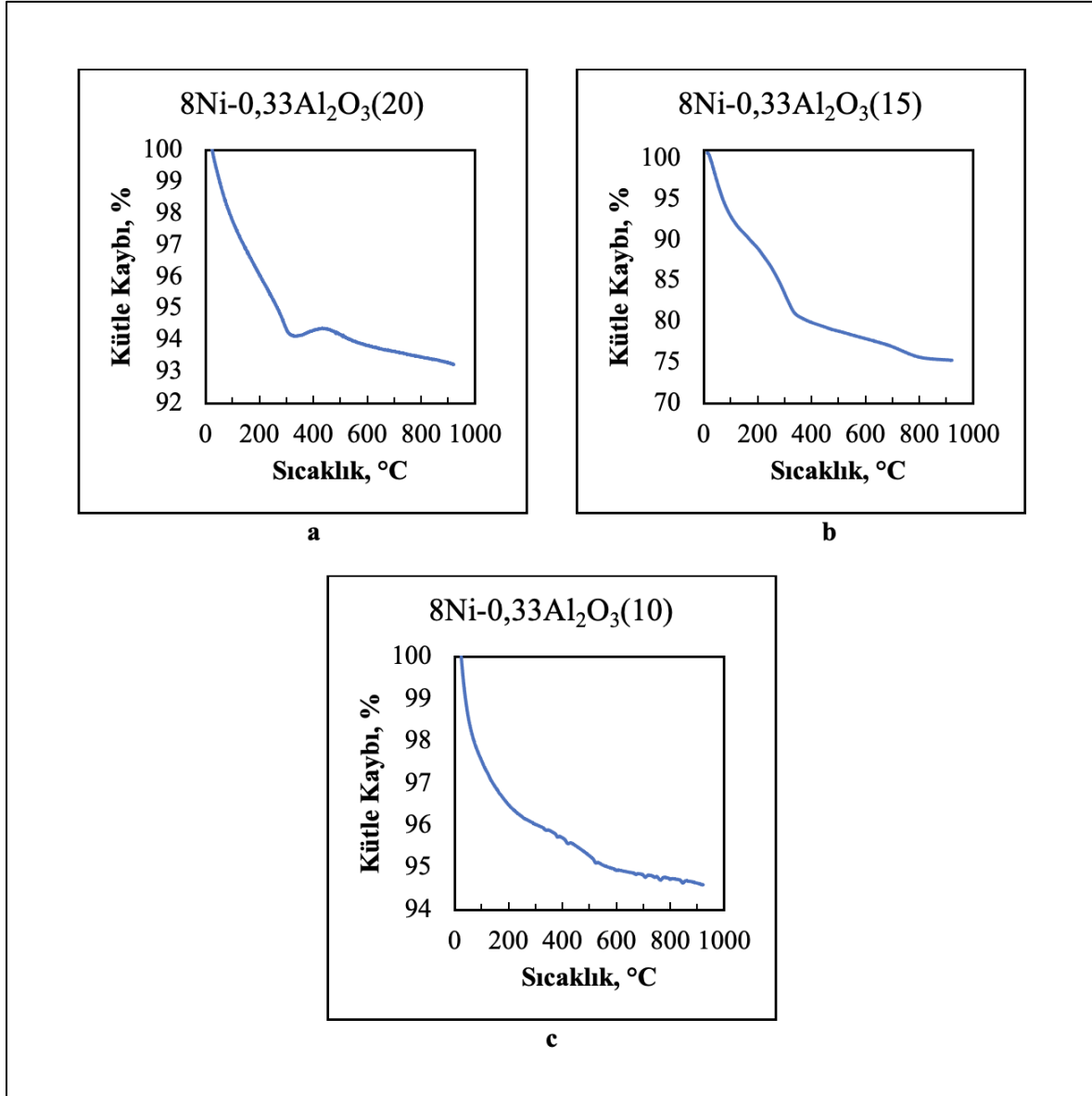


Resim 4.3. 8Ni-0,33Al₂O₃(20) reaksiyon öncesi a) ve sonrası b) 25000 büyütmeli SEM görüntüleri



Resim 4.4. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) reaksiyon öncesi a) ve sonrası b) 25000 büyütmeli SEM görüntüleri

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılan katalizörlerin üzerinde biriken karbonu belirleyebilmek için TG analizleri gerçekleştirilmiştir. TG analizlerine ait sonuçlar Şekil 4.22’de verilmiştir. Reaksiyon sonrasında 8Ni-0,33Al₂O₃(20), 8Ni-0,33Al₂O₃(15) ve 8Ni-0,33Al₂O₃(10) katalizörlerin TGA ile belirlenen toplam kütle kaybı sırasıyla %6,8, %24,8, ve %4,8’dir. TG analizlerinde 200°C’ye kadar olan kütle kayıpları, katalizör yüzeyine adsorplanmış suyun veya kolay oksitlenebilen karbon türlerinin katalizör yapısından uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.22’de 200°C’ye kadar olan kütle kayıpları, 8Ni-0,33Al₂O₃(20), 8Ni-0,33Al₂O₃(15) ve 8Ni-0,33Al₂O₃(10) katalizörleri için sırasıyla %3,9, %11 ve %3,6 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.22’de TGA profilleri verilen 8Ni-0,33Al₂O₃(20), 8Ni-0,33Al₂O₃(15) ve 8Ni-0,33Al₂O₃(10) katalizörlerin 400°C’nin üzerinde gerçekleşen kütle kayıpları sırasıyla %1,1, %4,6 ve %0,3’tür. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörünün TG analizi sonuçlarında 200°C’ye kadar yaklaşık %10’luk, 400°C’ye kadar %20’lik ve 400°C’den sonra %5’lik kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Düşük sıcaklıklardaki kütle kayıplarının yüzeyde adsorplanmış su, karbondioksit ve kolay oksitlenebilen karbon türlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu katalizörün yüksek sıcaklıklardaki yaklaşık %5’lik kütle kaybı ise karbon oluşumundan kaynaklanmaktadır. Şekil 4.22’deki TGA profilleri incelendiğinde hidrotermal tek kap yöntemi ile farklı hidrotermal bekletme sürelerine sahip katalizörlerdeki kütle kayıplarının büyük kısmının yaklaşık 200°C sıcaklığında gerçekleştiği görülmüştür. 8Ni-0,33Al₂O₃(20), 8Ni-0,33Al₂O₃(15) ve 8Ni-0,33Al₂O₃(10) katalizörlerindeki katalizör yüzeyine adsorplanmış suyun veya kolay oksitlenebilen karbon türlerinin katalizör yapısından uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kaybı yüzeyde biriken kok nedeniyle gerçekleşen kütle kaybından daha fazladır. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörünün daha düşük aktivite göstermesinin nedeni olarak reaksiyon sırasında katalizör yüzeyinde karbon birikimi ve 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörünün yapısında oluşan farklı yapılar (Al(OH)₃ ve Na₂CO₃.H₂O) gösterilebilir. Kütle kaybı değeri 8Ni@0,33Al₂O₃(20) katalizörü için %3,6 civarındayken, 8Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizöründe kütle kaybı yaklaşık olarak %6,8 civarında bulunmuştur. Emdirme yöntemi ile hazırlanan 8Ni@0,33Al₂O₃(20) katalizörünün metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki katalitik aktivitesi hidrotermal yöntemle hazırlanan 8Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizöründen daha fazla olmakla birlikte reaksiyon sonrası kütle kaybı daha azdır.

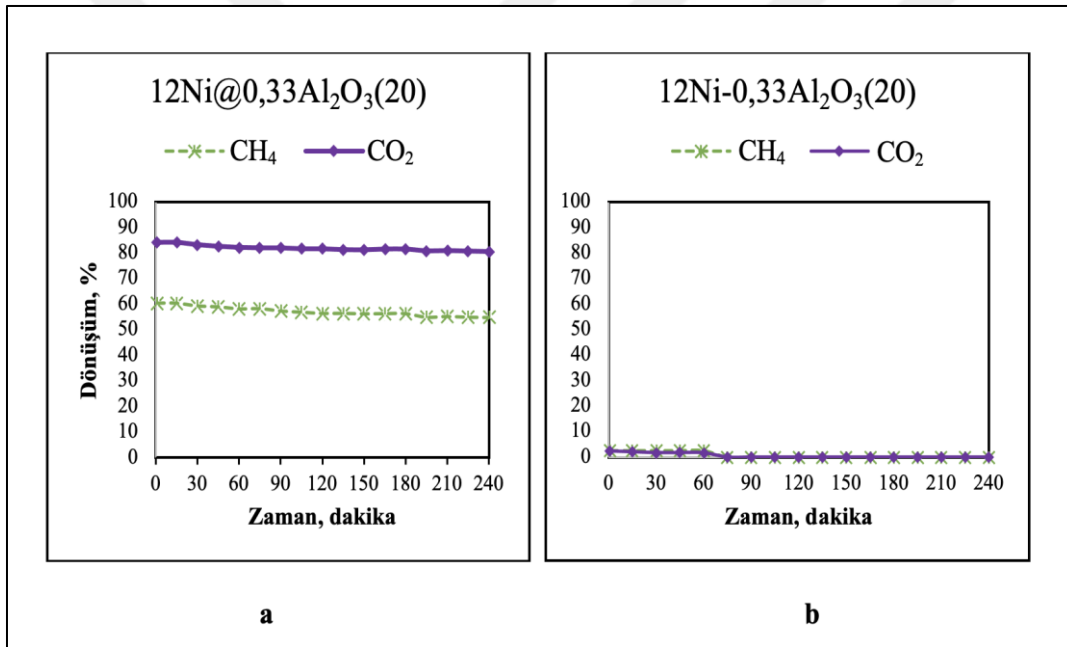


Şekil 4.22. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmış katalizörlerin TGA profilleri a) 8Ni-0,33Al₂O₃(20) b) 8Ni-0,33Al₂O₃(15) c) 8Ni-0,33Al₂O₃(10)

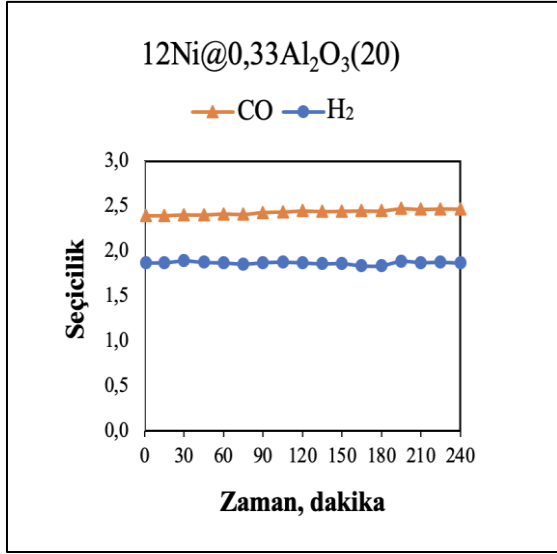
4.3.3. Ni miktarının etkisi

Emdirme ve hidrotermal tek kap yöntemleri ile hazırlanan Ni katalizörler kütlece %8 Ni metali içerecek şekilde hazırlanmıştır. Katalizör sentezi sırasında kullanılan Ni metali miktarının etkisinin incelenmesi amacıyla Ni metali miktarı kütlece %12'ye çıkarılmıştır. Hidrotermal bekletme süresi 20 saat ve Al/Na oranı 0,33 olan 12Ni@0,33Al₂O₃(20) ve 12Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörleri emdirme ve hidrotermal tek kap yöntemleri ile sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki aktivelerinin belirlenmesi amacıyla aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Aktivite test sonuçları Şekil

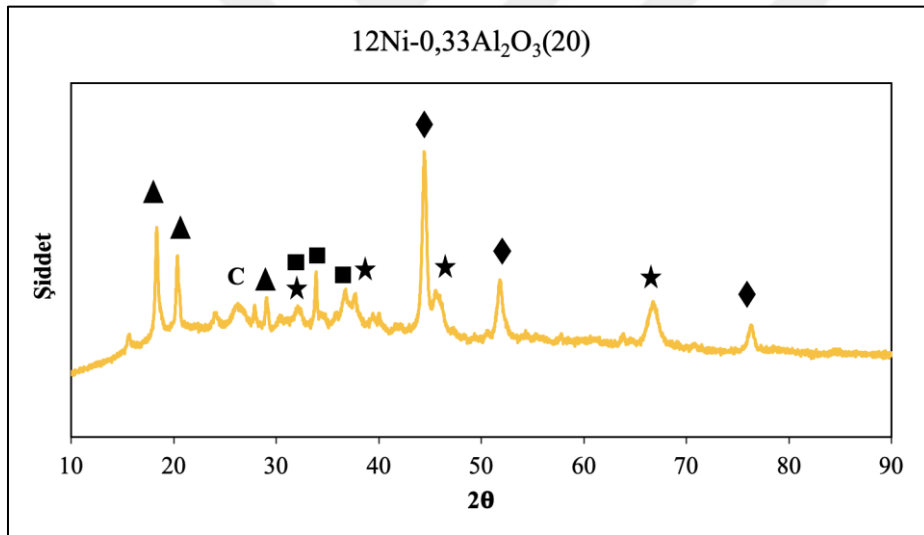
4. 23'te gösterilmiştir. Aktivite testi sonucunda emdirme yöntemi ile kütlece %12 Ni ilave edilmiş $12\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörü ile elde edilen CH_4 ve CO_2 dönüşümleri sırasıyla %54,8 ve %80,1 değerlerindedir. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış kütlece %8 Ni içeren $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörü ile elde edilen CH_4 ve CO_2 (%42,8 ve %63) dönüşümleri ile kıyaslandığında $12\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörünün Ni miktarına paralel olarak CH_4 ve CO_2 dönüşüm değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Nikel esaslı katalizörlerde katalizör yapısındaki Ni metali ilavesinin artmasıyla metana göre CO seçicilik değerleri artmıştır (Şekil 4. 24). Reaksiyon sonunda $12\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörü ile elde edilen H_2/CO oranı 0,76 olarak belirlenmiştir. Hidrotermal tek kap yöntemi ile sentezlenen $12\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörü ise şaşırtıcı biçimde aktivite göstermemiştir.



Şekil 4.23. %12 Ni içeren katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen CH_4 ve CO_2 dönüşümleri a) $12\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ b) $12\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$. (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$)



Şekil 4.24. 12Ni@0,33Al₂O₃(20) katalizörü ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen CH₄'e göre H₂ ve CO seçicilik değerleri

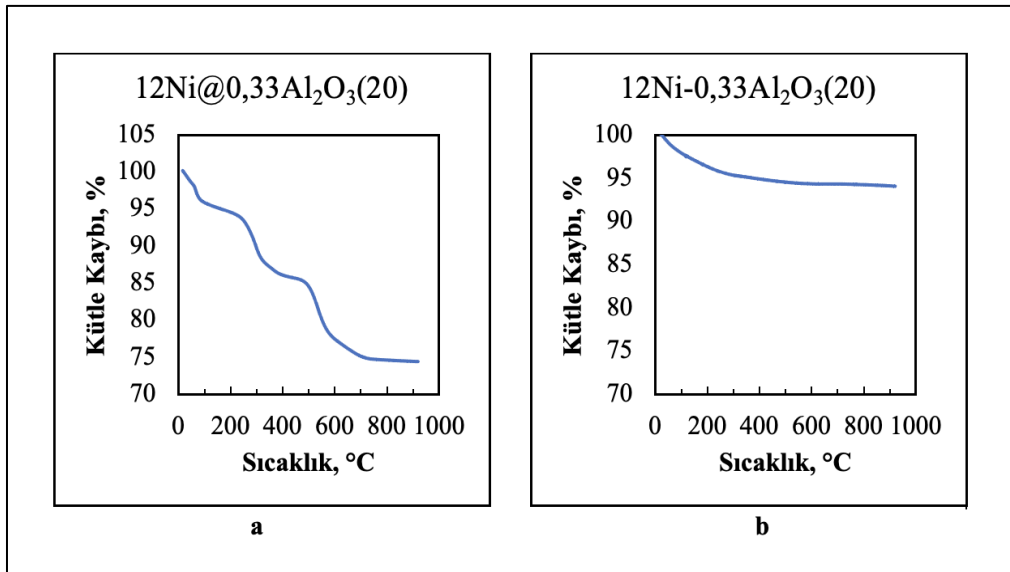


Şekil 4.25. 12Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörünün XRD deseni (Hidrotermal bekletme süresi 20 saat, ▲:Al(OH)₃; ■:Na₂CO₃.H₂O; ★: γ- Al₂O₃; ◆: Ni; C: Karbon)

Reaksiyon sonrasında 12Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörüne ait XRD deseni Şekil 4. 25'te verilmiştir. 12Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörünün XRD deseninde yaklaşık 2θ: 44,5°'de görülen metalik Ni kırınım piklerinin şiddeti, 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörünün kırınım desenindeki metalik Ni piklerinin şiddetinden yüksektir (Şekil 4. 25). Katalizör yapısına daha yüksek kütlece yüzdede metal ilavesinin kırınım desenlerinde metalik Ni'e ait piklerin şiddetini arttırdığı gözlemlenmiştir. 12Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörünün XRD deseninde 2θ:18,3°; 20,4° ve 27,9°'de Al(OH)₃ piklerine ve 2θ:32,4°, 33,3° ve 36,8°'de Na₂CO₃.H₂O piklerine rastlanmıştır. 12Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörünün X-ışını kırınım deseninde

20:26,4°'de bir pik gözlenmiştir. Bu pik karbonun (Dosya No.: 23-0064) karakteristik pikine karşılık gelmektedir.

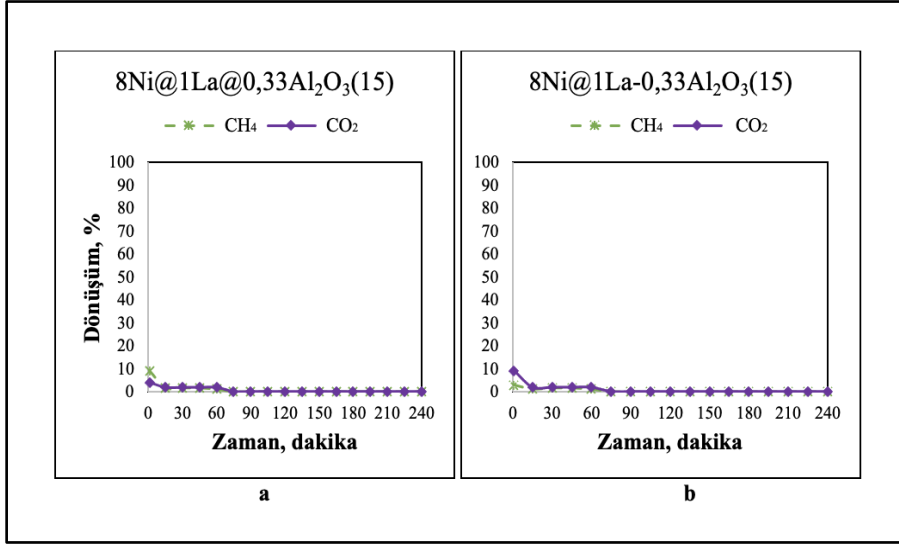
Şekil 4. 26'da $12\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ ve $12\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörlerine ait TG analiz sonuçları verilmiştir. $12\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörü için toplam kütle kaybı %25,3 iken $12\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörünün reaksiyon sonrası kütle kaybı %5,9'dur. Şekil 4. 26'da TGA profilleri verilen $12\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ ve $12\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörleri için 200°C'ye kadar olan kütle kayıpları sırasıyla %5,37 ve %4,0'dır. $12\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ ve $12\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörlerinin 400°C'nin üzerinde gerçekleşen kütle kayıpları sırasıyla %11,4 ve %0,75'tir. $12\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizöründeki kütle kaybının büyük kısmının 400°C'nin üzerinde gerçekleşmesi katalizörde karbon birikimi gerçekleştiğini göstermektedir. Literatürde karbondan kaynaklanan ağırlık kaybının genellikle 600 civarında olduğu rapor edilmektedir. $12\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörü ile 600 civarında gerçekleşen yaklaşık %2,6 kütle kaybının karbon varlığında kaynaklandığı düşünülmektedir. %2,6'lık kütle kaybı değeri literatürle karşılaştırıldığında az olarak değerlendirilebilir. $12\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörünün XRD deseninde görülen karbon piki katalizör yapısındaki karbon birikiminin kütle kaybına neden olduğunu göstermektedir. $12\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörü metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalitik aktivite göstermediği için kütle kaybının daha az olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.26. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmış katalizörlerin TGA profilleri a) $12\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ ve b) $12\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$

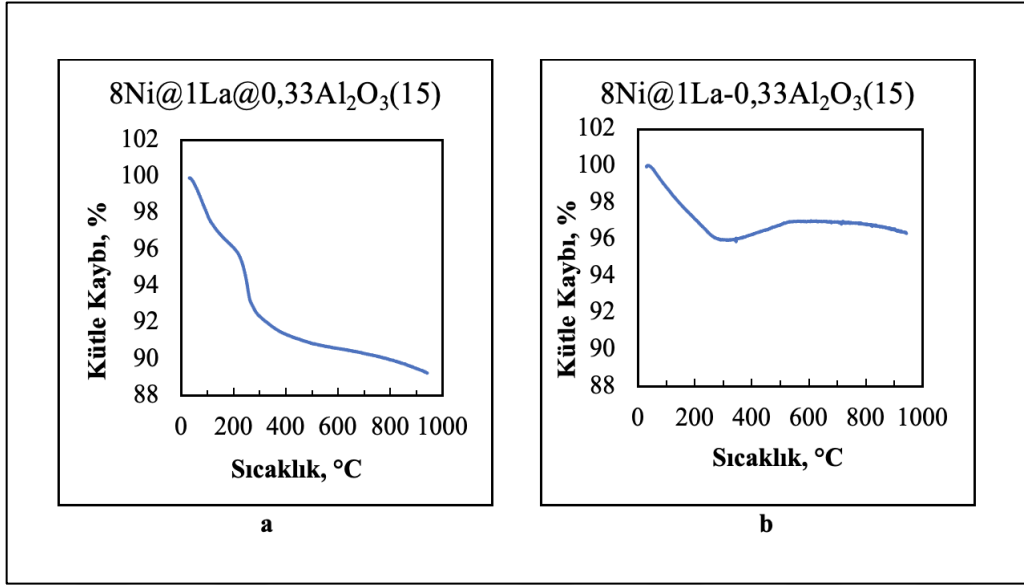
4.3.4. La ilavesinin etkisi

Tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin hidrotermal bekletme süresinin katalitik performans üzerindeki etkisi Bölüm 4. 3. 1’de araştırılmıştır. 15 saat hidrotermal bekleme süresine sahip $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ katalizörünün, 20 saat bekleme süresine sahip $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörüne kıyasla daha yüksek katalitik performans gösterdiği belirlenmiştir. Daha iyi katalitik aktiviteye sahip $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ katalizörüne kütlece %1 La ilave edilerek La'nın katalitik aktiviteye olan etkisi incelenmiştir. La ilavesinin etkilerini araştırmak amacıyla emdirme yöntemi ve hidrotermal tek kap yöntemi ile hazırlanan Ni-La katalizörler Ni esaslı katalizörler ile aynı şartlarda metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmişlerdir. %1 oranında La'nın yapıya katılması sonucunda Ni-La katalizörleri katalitik aktivite göstermemiştir (Şekil 4. 27). Emdirme yöntemi ve hidrotermal tek kap yöntemi ile hazırlanan Ni-La katalizörlerin sentezleri ve aktivite testleri tekrar edilmiştir. Tekrarlanan sentez ve aktivite testlerine rağmen sentezlenen katalizörler katalitik aktivite göstermemiştir. İlave olarak hazırlanan Ni-La katalizörlerin indirgeme sürelerinin yetersiz kaldığı düşünülerek indirgeme süresi de arttırılmıştır. Her iki katalizörün de indirgeme süreleri 1 saatten 1,5 saate çıkarılarak aktivite testleri tekrar edilmiştir. Ancak indirgeme süresinin yükseltilmesine rağmen her iki katalizör de aktivite göstermemiştir. Literatüre göre, yapıya La ilavesi BET yüzey alanını büyük ölçüde düşürür ve La gözeneklere dolarak katalizörün aktif bölgelerini tıkar [66]. Bu etkilerinden dolayı La ilavesinin katalitik aktiviteyi olumsuz etkilediği düşünülmüştür.



Şekil 4.27. %1 La içeren katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri a) 8Ni@1La@0,33Al₂O₃(20) b) 8Ni@1La-0,33Al₂O₃(15). (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

Şekil 4. 28’de 8Ni@1La@0,33Al₂O₃(15) ve 8Ni@1La-0,33Al₂O₃(15) katalizörlerine ait TG analizi sonuçları verilmiştir. Toplam kütle kayıpları 8Ni@1La@0,33Al₂O₃(15) ve 8Ni@1La-0,33Al₂O₃(15) katalizörleri için sırasıyla %10,7 ve %3,6’dır. 8Ni@1La@0,33Al₂O₃(15) katalizöründe 300°C’den sonra gerçekleşen kütle kaybı katalizör yapısında bulunan karbonun yanması sonucu gerçekleşmiştir. Şekil 4. 28’de TGA profilleri verilen 8Ni@1La@0,33Al₂O₃(15) katalizörünün 200°C’ye kadarki kütle kaybı %3,9 iken 400°C’nin üzerinde gerçekleşen kütle kaybı %2,3’tür. 200°C ile 400°C arası kütle kaybı ise %4,75’tir. Bu katalizör ile reaksiyon başlangıcında oldukça düşük metan (%10) ve karbondioksit (%5) dönüşümleri elde edilmiş ilerleyen reaksiyon süresince aktivite kaybolmuştur. Reaksiyon başlangıcındaki kolay oksitlenebilen karbon türlerinin varlığı katalizörün deaktive olmasına neden olmuştur. Bu katalizör aktivite göstermediği için daha fazla karakterizasyon çalışması gerçekleştirilmemiştir. 8Ni@1La-0,33Al₂O₃(15) katalizöründe ise 200°C’ye kadarki kütle kaybı %2,9 iken 200°C - 450°C arasında kütle artışı meydana gelmiştir. Bu kütle artışı aktif Ni’in oksitlenmesi sonucu gerçekleşmiştir. 8Ni@1La-0,33Al₂O₃(15) katalizöründe 450°C’den sonra gerçekleşen kütle kaybı %0,3’tür.

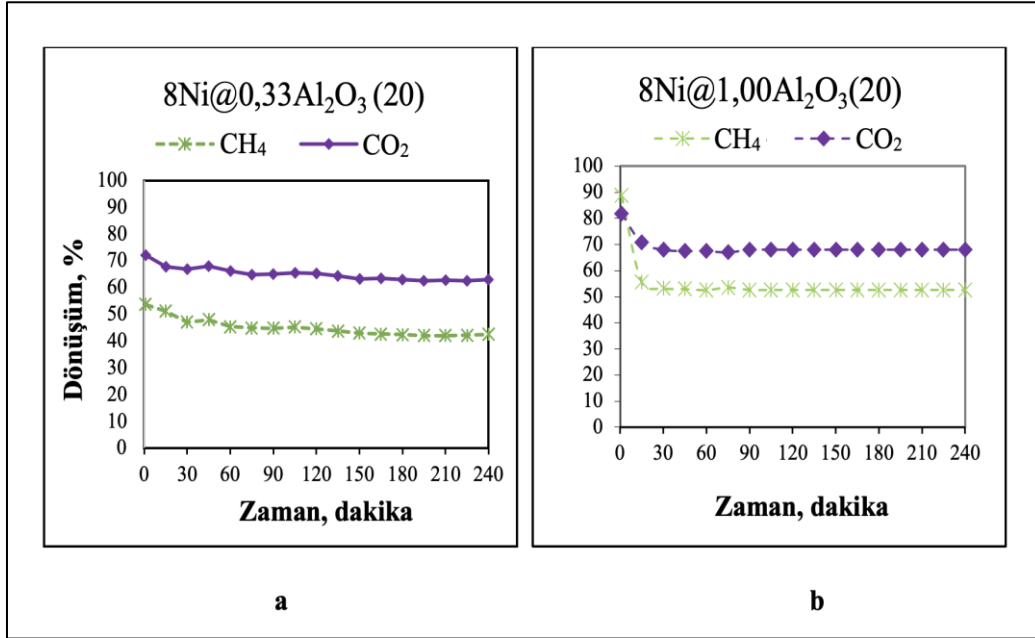


Şekil 4.28. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmış katalizörlerin TGA profilleri a) 8Ni@1La@0,33Al₂O₃(20) b) 8Ni@1La-0,33Al₂O₃(15)

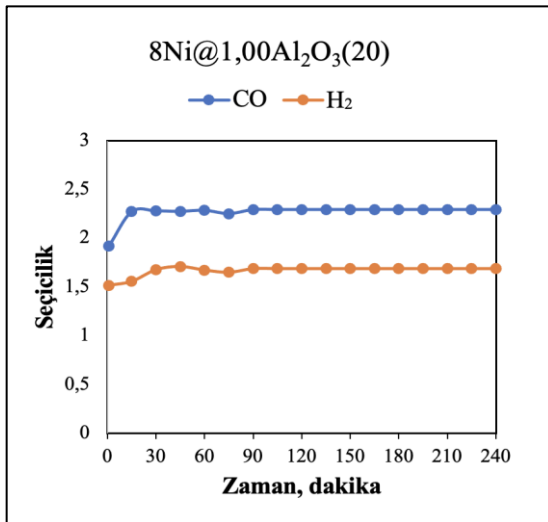
4.3.5. Al/Na oranının etkisi

Alümina destek malzemesinin hazırlanması sırasında kullanılan baz miktarının katalitik aktiviteye olan etkisini incelemek amacıyla Al/Na oranı 0,33 ve 1,0 olacak şekilde destek malzemeleri sentezlenmiş ve bu destek malzemelerine kütlece %8 Ni emdirme yöntemi ile eklenmiştir. Hazırlanan destek malzemelerinin karakterizasyon çalışmalarına ait sonuçlar Bölüm 4. 1’de verilmiştir. Hidrotermal bekletme süreleri 20 saat olarak belirlenen bu katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmış, aktivite sonuçları Şekil 4. 29’da verilmiştir. Katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonu için aktivite deneyleri sonucunda 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörü iyi aktivite göstermiş ve reaksiyon süresi boyunca kararlılığını korumuştur (Şekil 4. 29). 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörü için reaksiyon başlangıcında CH₄ ve CO₂ dönüşümleri sırasıyla, 0,88 ve 0,82 olarak hesaplanmıştır. Reaksiyonun 15. dakikasına gelindiğinde CH₄ ve CO₂ dönüşümleri 0,56 ve 0,71’e düşmüş ve ardından kararlılığını korumuştur. Bu düşüşe, metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında yan reaksiyon olarak gerçekleşen ve karbon birikimine neden olarak katalizör aktivitesini düşüren metanın parçalanması reaksiyonunun neden olduğu düşünülmüştür. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu stokiometrisi göz önüne alındığında metana göre H₂ ve CO seçiciliklerinin yaklaşık olarak 2,0’ye eşit olması beklenmektedir. 8Ni@0,33Al₂O₃(20) katalizörüne ait seçicilik grafiği bölüm 4. 3. 1’de verilmiştir. 8Ni@0,33Al₂O₃(20) katalizöründe olduğu gibi, 8Ni@1,00Al₂O₃ için Şekil 4.

30'de verilen seçicilik değerlerinde ters su gazı reaksiyonunun meydana gelmesi sebebiyle metana göre CO seçiciliği H₂ seçiciliğinden daha yüksektir.

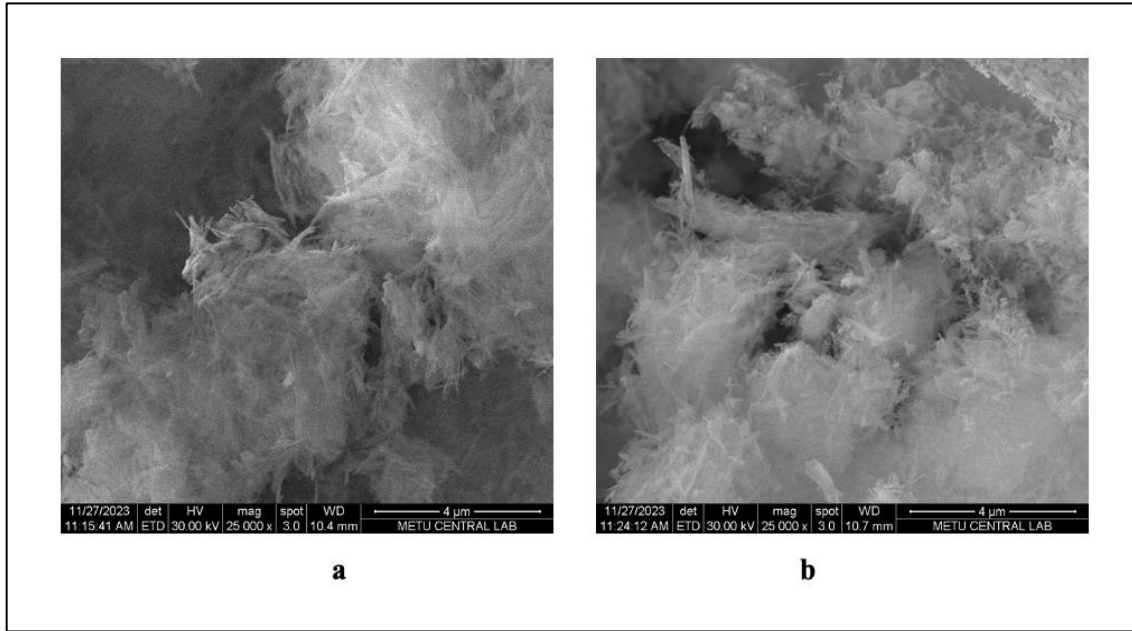


Şekil 4.29. Farklı Al/Na oranlarında emdirme yöntemi ile hazırlanmış Ni esaslı katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri a) 8Ni@0,33Al₂O₃(20) b) 8Ni@1,00Al₂O₃(20). (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

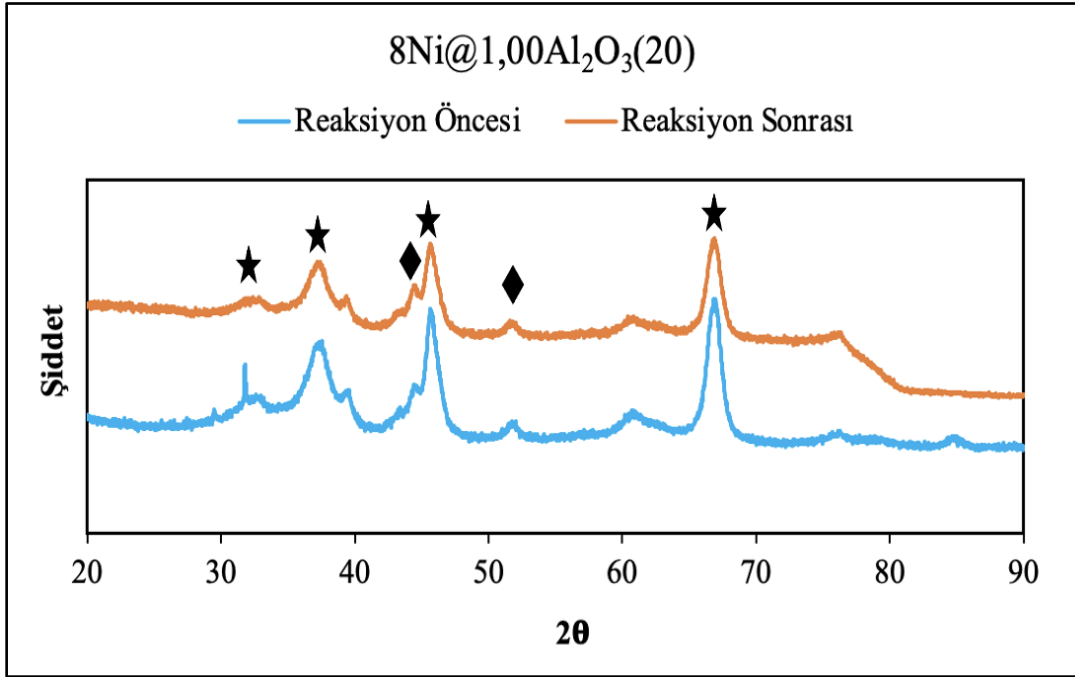


Şekil 4.30. 8Ni@1,00Al₂O₃ katalizörü için elde edilen CH₄ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilik değerlerinin zamana bağlı değişimleri (Reaksiyon şartları: 750 °C, 1 atm, CO₂/CH₄/Ar=1/1/1)

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu testlerinden sonra katalizör yüzeyinde oluşabilecek olası karbon türlerinin analizi için reaksiyon sonrası 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörünün SEM fotoğrafları çekilmiştir. Resim 4. 5'te 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörüne ait reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası kullanılmış katalizörlerin SEM fotoğrafları yer almaktadır. Katalizörlerin SEM fotoğraflarında, katalizör yüzeyinde filament karbon oluşumu gerçekleşmediği görülmektedir. Resim 4. 5'te 8Ni@1,00Al₂O₃(20)'e ait SEM fotoğraflarında katalizör yapısının iğne/iplik benzeri kristal yapı oluşturduğu belirlenmiş ve yapı reaksiyon sonrasında da korunmuştur. Al/Na oranı 0,33'ten 1,00'a arttırıldığında katalizör yapısının daha keskin sınırları olan morfolojik bir görünüm elde edilmiştir.



Resim 4.5. 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörüne ait reaksiyon öncesi a) ve sonrası b) 25000 büyütmeli SEM görüntüleri



Şekil 4.31. 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörüne ait reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası XRD grafiği (☆: γ-Al₂O₃; ◆: Ni)

Şekil 4.31’de 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XRD grafiği yer almaktadır. 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörünün XRD deseni incelendiğinde reaksiyon sonrası yeni bir pik gözlemlenmemiş ve katalizör yapısının korunduğu görülmüştür. Hidrotermal yöntemle hazırlanmış alümina destekli Ni katalizörlerinin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki performansı literatürdeki alümina destekli Ni katalizörleriyle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma için, alümina destekli Ni katalizörlerinin aktivite sonuçları ve sentez yöntemleri Çizelge 4. 6’da özetlenmiştir. Çizelge 4. 6’ya göre, reaksiyon sıcaklığı ile birlikte metan ve karbon dioksit dönüşüm değerleri artarken karbon birikimi de artmaktadır. Bu çalışmada sentezlenen 8Ni@0,33Al₂O₃(20) ve 8Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörlerinin metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmaları sonucu oluşan karbon birikimi sırasıyla %0,7 ve %1,1’dir. Çizelge 4. 6’daki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında Ni@0,33Al₂O₃(20) ve 8Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörlerinin karbon birikimlerinin oldukça düşük olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.6. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin karşılaştırılması

Katalizör	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	CH ₄ /CO ₂ Dönüşümü	H ₂ /CO Oranı	Karbon Birikimi (Kütlece %, >400°C)
10Ni/DL-Al ₂ O ₃ [21]	Hidrotermal Yöntem	700	1,06	1,5	0,9
Ni _{0,5} /Al ₂ O ₃ [22]	Hidrotermal Yöntem	800	0,86	0,85	47,2
Ni/Al ₂ O ₃ -S [23]	Hidrotermal Yöntem	700	0,80	0,86	4,0
7.5Ni/ γ -Al ₂ O ₃ [30]	Islak Emdirme Yöntemi	800	1,01	1,02	>34,2
Ni ₅₀ Al ₅₀ [31]	Tek kap EISA Yöntemi	700	0,97	1,1	98
Ni-Al [37]	Çökme-Çökeltme Yöntemi	650	0,60	0,64	32
8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (20) [Bu çalışma]	Emdirme Yöntemi	750	0,67	0,65	0,7
8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (20) [Bu çalışma]	Hidrotermal Yöntem	750	0,68	0,59	1,1



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasının amacı metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile hidrojen üretimi için kullanılacak kararlı, aktif ve karbon birikimine karşı dirençli yeni katalizörler sentezlemek ve sentez şartlarının katalizör aktivitesine etkisinin incelenmesidir. Bu kapsamda hidrotermal yöntemle Al_2O_3 destek malzemesi sentezlenmiş ve sentez şartlarının (Al/Na ve hidrotermal bekletme süresi) etkisi incelenmiştir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için Al_2O_3 destekli Ni katalizörleri emdirme ve alümina malzemesinin hazırlandığı hidrotermal yöntem olmak üzere 2 farklı şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler 750°C sıcaklıkta hidrojen gazı ortamında 1 saat indirgindikten sonra metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktiviteleri dolgu kolon reaktör sisteminde 750°C sıcaklıkta incelenmiştir. Çalışmada farklı sentez koşullarında Al_2O_3 malzemesinin yapısına Ni ve/veya La ilavesinin katalizörün aktivitesine ve karbon oluşumuna etkileri detaylı olarak değerlendirilmiştir. Hazırlanan destek malzemesi, indirgenmiş reaksiyon öncesi katalizörlerin ve kullanılmış katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM-EDS, DRIFTS ve TGA karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında elde edilen önemli sonuçlar aşağıda özetlenmektedir:

Hidrotermal yöntem ile alumina hazırlanmasında farklı Al/Na oranı:

- Hidrotermal bekletme süresi 20 saat ve Al/Na oranları 0,33, 0,50 ve 1,00 olan alumina destek malzemelerinin $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristal yapısına sahip olduğu gerçekleştirilen XRD analizleri sonucunda belirlenmiştir. Al/Na oranı 0,33 ve hidrotermal bekletme süresi 20 saat olan $0,33\text{Al}_2\text{O}_3$ destek malzemesi en yüksek yüzey alanına ($123,3 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olduğu N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri ile belirlenmiştir.

Hidrotermal yöntem ile alumina hazırlanmasında farklı hidrotermal bekletme süresi:

- Al/Na oranı 0,33 ve hidrotermal bekletme süreleri 10, 15 ve 20 saat olan destek malzemeleri için; bekletme süreleri 15 ve 20 saat olan $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ ve $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ destek malzemelerinin $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristal yapısına sahip olduğu hidrotermal bekletme süresi 10 saat olan $0,33\text{Al}_2\text{O}_3(10)$ destek malzemesinde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pikleri yanı sıra $\text{Al}(\text{OH})_3$ pikleri XRD deseninde gözlemlenmiştir.

Emdirme yönteminin etkisi:

Farklı Hidrotermal bekletme sürelerinde hazırlanan alumina destekli Ni Katalizörleri:

- Hidrotermal bekletme süreleri 10, 15 ve 20 saat olan destek malzemelerinin üzerine kütlece %8 Ni emdirme yöntemi ile ilave edilmiştir. Hidrotermal bekletme süresi 15 saat olan Al_2O_3 destekli Ni katalizörü ($8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$) ile elde edilen dönüşüm değerleri sırasıyla x_{CH_4} :%50 ve x_{CO_2} :%69 olarak belirlenmiştir. $8\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(10)$ katalizörü metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite göstermemiştir. 10 saatlik hidrotermal bekletme süresinin gerekli kristal yapının oluşabilmesi için yeterli olmadığı düşünülmüştür.

Farklı Al/Na oranlarında hazırlanan alumina destekli Ni Katalizörleri:

- Al/Na oranı 0,33 ve 1,00 olan 20 saatlik hidrotermal bekletme süresine sahip %8 Ni katalizörleri emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Al/Na oranının 1,00 olduğu $8\text{Ni}@1,00\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörü ile reaksiyon başlangıcında en yüksek CH_4 (%88) ve CO_2 (%82) dönüşümleri elde edilirken 4-saat süre sonunda dönüşüm değerleri x_{CH_4} :%53 ve x_{CO_2} :%68 olarak belirlenmiştir.

%12 Ni Miktarı ile aktivite testi:

- 20 saatlik hidrotermal bekletme süresine sahip kütlece %12 Ni içeren $12\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörü emdirme yöntemi ile, $12\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörü hidrotermal tek kap yöntemi ile sentezlenmiştir. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş $12\text{Ni}@0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörü ile elde edilen dönüşüm değerleri sırasıyla x_{CH_4} :%55 ve x_{CO_2} :%81 olarak belirlenmiştir.

Hidrotermal tek kap yönteminin etkisi:

- Hidrotermal bekletme süreleri 10, 15 ve 20 saat olan Ni katalizörler hidrotermal tek kap yöntemi ile sentezlenmiştir. $8\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ katalizörü ile x_{CH_4} :%46 ve x_{CO_2} :%68 dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Hidrotermal bekletme süresi 15 saat olan $8\text{Ni}-0,33\text{Al}_2\text{O}_3(15)$ katalizörünün TG analizi sonucunda yüksek sıcaklıklardaki yaklaşık %5'lik kütle kaybının karbon oluşumundan kaynaklandığı belirlenmiştir. $8\text{Ni}-$

0,33Al₂O₃(15) ve 8Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörlerinin XRD desenlerinde γ -Al₂O₃, Al(OH)₃ ve metalik Ni'e ait pikler bulunmaktadır. Bununla beraber 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörünün XRD deseninde Na₂CO₃.H₂O yapısında bulunmaktadır.

- 10 saatlik hidrotermal bekletme süresine sahip 8Ni-0,33Al₂O₃(10) emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 8Ni@0,33Al₂O₃(10) katalizörüne benzer olarak metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite göstermemiştir. 10 saatlik bekletme süresinin metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılacak destek ve katalizör sentezi için yeterli olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

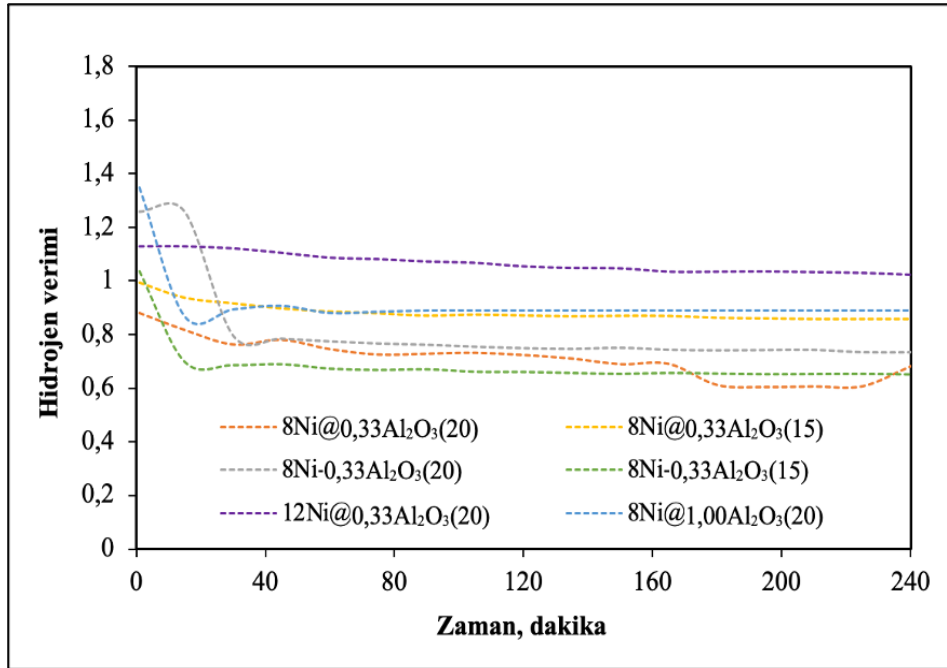
La ilavesinin etkisi:

La ilavesinin (%1) etkilerini araştırmak amacıyla sıralı (Önce La, sonra Ni) emdirme yöntemi ile 8Ni@1La@0,33Al₂O₃(15) katalizörü hazırlanmıştır. Ayrıca, La alüminanın hidrotermal yöntem ile hazırlanması sırasında senteze ilave edilerek 1La-0,33Al₂O₃(15) destek malzemesi hazırlanmıştır. Bu destek malzemesine emdirme yöntemi ile Ni ilave edilerek 8Ni@1La-0,33Al₂O₃(15) katalizörü hazırlanmıştır. 8Ni@1La@0,33Al₂O₃(15) katalizörü ile reaksiyon başlangıcında %10'luk metan ve %5'lik karbondioksit dönüşümleri elde edilmiş ancak ilerleyen reaksiyon süresince katalizör aktivitesini kaybetmiştir. 8Ni@1La-0,33Al₂O₃(15) katalizörü ile reaksiyon başlangıcında %3'lük metan ve %10'luk karbondioksit dönüşümleri elde edilmiş ancak ilerleyen reaksiyon süresince bu katalizör de aktivitesini kaybetmiştir.

Tez çalışması kapsamında sentezlenen alümina destekli Ni ve Ni-La katalizörleri ile elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri ile aktivite testleri sonundaki H₂/CO oranları Çizelge 5. 1'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. La içeren katalizörler katalitik aktivite göstermemişlerdir. Al/Na oranı 1 olan ve 20 saat hidrotermal bekletme süresine sahip alümina destekli emdirme yöntemi ile hazırlanmış 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörü ile en yüksek CH₄ (%88) ve CO₂ (%82) dönüşümleri reaksiyon çalışmasının başlangıcında elde edilmiştir. Hazırlanan katalizörler ile elde edilen CO₂ dönüşümlerinin CH₄ dönüşümlerinden yüksek olması kuru reformlanma reaksiyonu ile beraber ters su gazı reaksiyonunun da gerçekleştiğinin göstergesidir. Hazırlanan katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonucunda elde edilen H₂ verimlerinin zamana göre değişimi Şekil 5. 1'de verilmiştir. En yüksek hidrojen verimi kararlı bir şekilde 12Ni@0,33Al₂O₃(20) katalizörü ile elde edilmiştir.

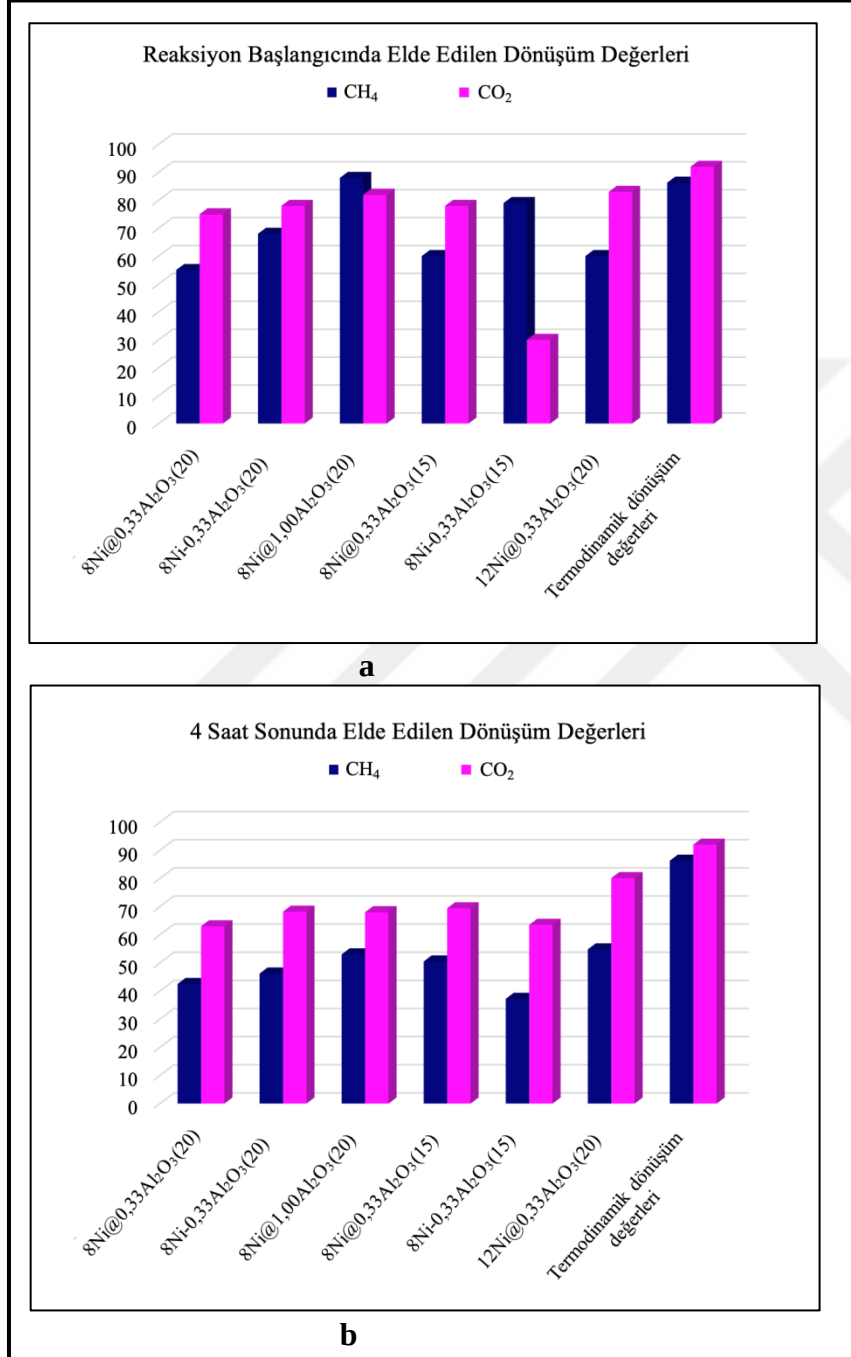
Çizelge 5.1 Ni esaslı katalizörler ile elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri ile H₂/CO oranları (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

Katalizör	CH ₄ dönüşümü, %		CO ₂ dönüşümü, %		4 saat sonunda H ₂ /CO oranı	Toplam kütle kaybı, %
	Başlangıç	4 saat sonunda	Başlangıç	4 saat sonunda		
8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (20)	53	42,5	72	63	0,65	3,6
8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (20)	68	46,2	78	68,2	0,59	6,8
8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (15)	60	50,5	75	69,4	0,72	4,9
8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (15)	79	37,2	30	63,5	0,64	24,7
8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (10)	-	-	-	-	-	5,4
8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (10)	-	-	-	-	-	4,8
12Ni@0,33Al ₂ O ₃ (20)	60	54,8	83	80,1	0,76	25,3
12Ni-0,33Al ₂ O ₃ (20)	2	-	2	-	-	-
8Ni@1La@0,33Al ₂ O ₃ (15)	10	-	5	-	-	10,7
8Ni@1La-0,33Al ₂ O ₃ (15)	3	-	10	-	-	3,6
8Ni@1,00Al ₂ O ₃ (20)	88	53	82	68	0,87	-



Şekil 5.1. Ni esaslı katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen H₂ verimlerinin zamana göre değişimi (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1; reaksiyon süresi: 4 saat)

Tez çalışması kapsamında hazırlanan katalizörler ile elde edilen reaksiyon başlangıcında ve reaksiyon sonunda elde edilen dönüşüm değerleri termodinamik denge verileri ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5. 2’de verilmiştir.



Şekil 5.2. Ni esaslı katalizörler ile metanın kuru reformlanma reaksiyonu a) başlangıcında ve b) 4 saat sonunda elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1; reaksiyon süresi: 4 saat).

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun 750°C ve atmosferik basınçta CH₄ ve CO₂ termodinamik denge dönüşümleri sırasıyla %86,3 ve %92 olarak belirlenmiştir (Ek-5). Reaksiyon başlangıcında en yüksek metan (%88) ve karbondioksit (%82) dönüşümü 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörü ile elde edilmiştir. Reaksiyonun ilerleyen süresince metan ve karbondioksit dönüşümü sırasıyla yaklaşık %53 ve %68'e düşmüş ve reaksiyon süresince kararlı kalmıştır. 12Ni@0,33Al₂O₃(20) katalizörü ile yaklaşık %55 metan ve %80 karbondioksit dönüşümü elde edilmiş ve katalizörün reaksiyon süresince kararlı kaldığı gözlemlenmiştir.

Yapısında daha yüksek % La (kütlece) miktarı ile hazırlanan katalizörün aktivite testi ve La için kaynak kimyasal değişimi önerilmektedir. Ayrıca, hidrotermal tek kap yöntemi ile katalizör hazırlanmasında bekletme süresi 20 saatin üzerinde olacak şekilde Ni içeren katalizör hazırlanması ve aktivite testinin daha uzun sürelerde gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Al-Fatesh, A. S., Golaviya, J., Shrivastava, V. K., Ibrahim, A. A., Osman, A. I., Fakeeha, A. H., Abasaeed, A. E., Bagabas, A. A., Lanre, M. S., Kumar, R., Hussain, A. and Lin, K. (2022). A highly active and cost-effective tungsten modified Ni-based catalyst for the production of hydrogen via methane dry reforming. *Catalysis Communication*, 171, 106510.
2. Ural, T. ve Karaca, G. (2016). Hidrojen ekonomisi. *Küresel Mühendislik Çalışmaları Dergisi*, 2, 145-154.
3. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, T. and Dogu, G. (2013). Cokeminimization in dry reforming of methane by Ni based mesoporous alumina catalysts synthesized following different routes: Effects of W and Mg. *Topics in Catalysis*, 56, 1695-1707.
4. Verykios, X. E. (2003). Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 1045-1063.
5. Alipour, Z., Borugadda, V. B., Wang, H. and Dalai, A. K. (2023). Syngas production through dry reforming: A review on catalysts and their materials, preparation methods and reactor type. *Chemical Engineering Journal*, 452, 3, 139416.
6. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, T. and Dogu, G. (2013). Cokeminimization in dry reforming of methane by ni based mesoporous alumina catalysts synthesized following different routes: Effects of W and Mg. *Topics in Catalysis*, 56, 1695-1707.
7. Marinho, A. L. A., Toniolo, F. S., Noronha, F. B., Epron, F., Duprez, D. and Bion, N. (2021). Highly active and stable Ni dispersed on mesoporous CeO₂-Al₂O₃ catalysts for production of syngas by dry reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 281, 119459.
8. Okutan, C., Arbağ, H., Yaşyerli, N., Yaşyerli, S. (2020). Catalytic activity of SBA-15 supported Ni catalyst in CH₄ dry reforming: Effect of Al, Zr, and Ti co-impregnation and Al incorporation to SBA-15. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 45, 13911-13928.
9. Shekhawat, D., Spivey, J. J. and Berry, D. A. (2011). *Fuel cells: Technologies for fuel processing*. Los Angeles: Elsevier, 194-204.
10. Wittich, K., Kramer, M., Bottke, N. and Schunk, S. A. (2020). Catalytic dry reforming of methane: insights from model systems. *ChemCatChem*, 12, 2130-47.
11. Karam, L., Armandi, M., Casale, S., El Khoury, V., Bonelli, B., Massiani, P. and El Hassan, N. (2020). Comprehensive study on the effect of magnesium loading over nickel-ordered mesoporous alumina for dry reforming of methane. *Energy Conversion and Management*, 225, 113470–113484.
12. Tao, K., Shi, L., Ma, Q., Wang, D., Zeng, C., Kong, C., Wu, M., Chen, L., Zhou, S., Hu, Y. and Tsubaki, N. (2013). Methane reforming with carbon dioxide over mesoporous nickel–alumina composite catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 221, 25–31.

13. Zhang, L., Wang, X., Chen, C., Zou, X., Ding, W. and Lu, X. (2017). Dry reforming of methane to syngas over lanthanum-modified mesoporous nickel aluminate/c-alumina nanocomposites by one-pot synthesis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 11333–11345.
14. Medeiros, R. L. B. A., Figueredo, G. P., Macedo, H. P., Oliveira, A.A., Rabelo-Neto, R. C., Melo, D. M. A., Braga, R. M. and Melo, M. A. F. (2021). One-pot microwave-assisted combustion synthesis of Ni-Al₂O₃ nanocatalysts for hydrogen production via dry reforming of methane. *Fuel*, 287, 119511.
15. Ekeoma, B. C., Yusuf, M., Johari, K. and Abdullah, B. (2022). Mesoporous silica supported Ni-based catalysts for methane dry reforming: A review of recent studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 98, 41596-41620.
16. Bahari, B. M., Mamat, C. R., Jalil, A. A., Hassan, N. S., Nabgan, W., Setiabudi, H. D., Vo, D. N. and Thuy, B. T. P. (2022). Mesoporous alumina: A comprehensive review on synthesis strategies, structure, and applications as support for enhanced H₂ generation via CO₂-CH₄ reforming. *Hydrogen Energy*. 47, 98, 41507-41526.
17. Morris, S. M., Fulvio, F. P., and Jaroniec, M. (2008). Ordered mesoporous alumina-supported metal oxides. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 45, 15210–15216.
18. Nandagudi, A., Nagarajarao, S.H., Santosh, M.S., Basavaraja, B.M., Malode, S.J., Mascarenhas, R.J. and Shetti, N.P. (2022). Hydrothermal synthesis of transition metal oxides, transition metal oxide/carbonaceous material nanocomposites for supercapacitor applications. *Materials Today Sustainability*, 19, 100214.
19. Sokefun, Y. O., Trottier, J., Yung, M. M., Joseph, B. and Kuhn, J.N. (2022). Low temperature dry reforming of methane using Ru-Ni-Mg/Ceria-Zirconia catalysts: Effect of Ru loading and reduction temperature. *Applied Catalysis A: General*, 645, 118842.
20. Fu, Y., Kong, W., Pan, B., Yuan, C., Li, S., Zhu, H. and Zhang, J. (2022). Boron-promoted Ni/MgO catalysts for enhanced activity and coke suppression during dry reforming of methane. *Journal of the Energy Institute*, 105, 214-220.
21. Dang, C., Xia, H., Luo, J. and Cai, W. (2023). Dendritic layered Ni/Al₂O₃ derived from NiAl₂O₄ as high-performance catalyst for dry reforming of methane, *Fuel Processing Technology*, 241, 107615.
22. Feng, X., Zhao, Y., Liu, S., Wang, K., Liu, B., Zhang, O., Wang, H., Zhao, Y., Liu, J., Zhang, P., Gao, L. (2024). Flower-like hollow Ni_{0.5}/xMgO-Al₂O₃ catalysts with excellent stability for dry reforming of methane: The role of mg addition. *Fuel*, 358, 130029.
23. Sun, J., Wang, S., Guo, Y., Li M., Zou, H. and Wang, Z. (2018). Carbon dioxide reforming of methane over nanostructured Ni/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Communications*, 104, 53-56.
24. He, L., Li, W. and Wang, Y. (2023). Morphology effect of nano-hydroxyapatite as support for loading Ni in methane dry reforming. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 51(7), 977-985.

25. Wang, B., Jin, G., Wang, Y. and Guo, X. (2016). Ni-Sm/SiC catalysts prepared by hydrothermal method for carbon dioxide reforming of methane. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 44(12), 1473-1478.
26. Xiang, L., Gong, Y. L., Li, J. C. and Wang, Z. W. (2004). Influence of hydrothermal modification on the properties of Ni/Al₂O₃ catalyst. *Applied Surface Science*, 239(1), 94-100.
27. Owgi, A. H. K., Jalil, A. A., Hussain, I., Hambali, H. U. and Nabgan, W. (2022). Enhancing resistance of carbon deposition and reaction stability over nickel loaded fibrous silica-alumina (Ni/FSA) for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(100), 42250-42265.
28. Zhang, L., Zhang, Q., Liu, Y. and Zhang, Y. (2016). Dry reforming of methane over Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts prepared by two-step hydrothermal method. *Applied Surface Science*, 389, 25-33.
29. Wu, H., Pantaleo, G., Parola, V., Venezia, A. M., Collard, X., Aprile, C. and Liotta, L. F. (2014). Bi- and trimetallic Ni catalysts over Al₂O₃ and Al₂O₃-MO_x (M=Ce or Mg) oxides for methane dry reforming: Au and Pt additive effects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157, 350-361.
30. Naidu, B. N., Kumar, K. D. P. L., Saini, H., Kumar, M., Kumar, T. N. and Prasad, V. V. D. N. (2022). Coke deposition over ni-based catalysts for dry reforming of methane: Effects of MgO-Al₂O₃ support and ceria, lanthana promoters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 1, 106980.
31. El Hassan, N., Jabbour, K., Fakeeha, A. H., Nasr, Y., Naeem, M. A., Alreshaidan, S. B. and Al-Fatesh, A. S. (2023). Production of carbon nanomaterials and syngas from biogas reforming and decomposition on one-pot mesoporous nickel alumina catalysts. *Alexandria Engineering Journal*, 63, 143-155.
32. Xu, Y., Du, X., Shi, L., Chen, T., Wan, H., Wang, P., Wei, S., Yao, B., Zhu, J. and Song, M. (2021). Improved performance of Ni/Al₂O₃ catalyst deriving from the hydrotalcite precursor synthesized on Al₂O₃ support for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(27), 14301-14310.
33. Jamsaz, A., Pham-Ngoc, N., Wang, M., Jeong, D. H., Oh, E. and Shin, E. W. (2023). Synergistic effect of macroporosity and crystallinity on catalyst deactivation behavior over macroporous Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂-Al₂O₃ for dry reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*, 476, 146821.
34. Ganiyu, S. A., Alhassan, A. M., Hussain, I., Taialla, O. A., Awad, M. M., Tanimu, A. and Alhooshani, K. (2023). Advances in catalytic dry reforming of methane (DRM): emerging trends, current challenges and future perspectives. *Journal of Cleaner Production*, 423, 138638.
35. Chatla, A., Ghouri, M. M., El Hassan, O. W., Mohamed, N., Prakash, A. V. and Elbashir, N. O. (2020). An experimental and first principles DFT investigation on the effect of Cu addition to Ni/Al₂O₃ catalyst for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 602, 117699.

36. Cichy, M., Pańczyk, M., Słowik, G., Zawadzki, W. and Borowiecki, T. (2022). Ni–Re alloy catalysts on Al₂O₃ for methane dry reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(37), 16528-16543.
37. Horvath, A., Nemeth, M., Beck, A., Maroti, B., Safran, G., Pantaleo, G., Liotta, L. F., Venezia, A. M. and Parola, V. (2021). Strong impact of indium promoter on Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts used in dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 621, 118174.
38. Li, K., Pei, C., Li, X., Chen, S., Zhang, X., Liu, R. and Gong, J. (2020). Dry reforming of methane over La₂O₂CO₃-modified Ni/Al₂O₃ catalysts with moderate metal support interaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 264, 118448.
39. Al-Mubaddel, F. S., Kumar, R., Sofiu, M. L., Frusteri, F., Ibrahim, A. A., Srivastava, V. K., Kasim, S. O., Fakeeha, A. H., Abasaeed, A. E., Osman, A. I. and Al-Fatesh, A. S. (2021). Optimizing acido-basic profile of support in Ni supported La₂O₃+Al₂O₃ catalyst for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(27), 14225-14235.
40. Figueredo, G. P., Medeiros, R. L. B. A., Macedo, H. P., Oliveira, A. A. S., Braga, R. M., Mercury, J. M. R., Melo, M. A. F. and Melo, D. M. A. (2018). A comparative study of dry reforming of methane over nickel catalysts supported on perovskite-type LaAlO₃ and commercial α -Al₂O₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(24), 11022-11037.
41. Araújo, J. C. S., Pinheiro, A. L. G., Oliveira, A. C., Cruz, M. G. A., Bueno, J. M. C., Araújo, R. S. and Lang, R. (2020). Catalytic assessment of nanostructured Pt/xLa₂O₃-Al₂O₃ oxides for hydrogen production by dry reforming of methane: Effects of the lanthana content on the catalytic activity. *Catalysis Today*, 349, 141-149.
42. Li, Y., Wang, Y., Zhang, X., Ding, X., Liu, Z., Zhu, R., Wu, L. and Zheng, L. (2022). Ni supported on natural clay of palygorskite as catalyst for dry reforming of methane: thermodynamic analysis and impacts of preparation methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 48, 20851-20866.
43. Huang, C., Zhang, Y., Han, D., He, B., Sun, X., Liu, M., Mei, Y. and Zu, Y. (2023). Small-sized Ni nanoparticles embedded nickel phyllosilicate as a metal-acid bifunctional zeolite catalyst for cooperatively boosting CO₂-CH₄ reforming. *Fuel*, 331, 2, 125957.
44. Wang, P., Wei, S., Wang, S., Lin, R., Mou, X. and Ding, Y. (2022). Interface-directed epitaxially growing nickel ensembles as efficient catalysts in dry reforming of methane. *Journal of Energy Chemistry*, 66, 502-513.
45. Xu, Y., Li, J., Jiang, F., Xu, Y., Liu, B. and Liu, X. (2022). Insight into the anti-coking ability of NiM/SiO₂ (M=ZrO₂, Ru) catalyst for dry reforming of CH₄ to syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 4, 2268-2278.
46. Siam, N., Guo, S., Li, J. and Liu, B. (2022). Controllable synthesis of xPt–yNiO/MgO–Pwac nanoparticles and high-efficiency conversion for CO₂/CH₄ reforming reaction. *Journal of CO₂ Utilization*, 61, 102063.

47. Liu, Y., Chen, Y., Gao, Z., Zhang, X., Zhang, L., Wang, M., Chen, B., Diao, Y., Li, Y., Xiao, D., Wang, X., Ma, D. and Shi, C. (2022). Embedding high loading and uniform Ni nanoparticles into silicalite-1 zeolite for dry reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 307, 121202.
48. Sastre, D., Galvan, C. A., Pizarro, P. and Coronado, J. M. (2022). Enhanced performance of CH₄ dry reforming over La_{0.9}Sr_{0.1}FeO₃/YSZ under chemical looping conditions. *Fuel*, 309, 122122.
49. Yang, J., Lu, X., Han, C., Liu, H., Gong, D., Mo, L., Wei, Q., Tao, H., Cui, S. and Wang, L. (2022). Glycine-assisted preparation of highly dispersed Ni/SiO₂ catalyst for low-temperature dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 32071-32080.
50. Mizera, A., Błaszczak, P., Bochentyn, B., Lach, R. and Drozd, E. (2022). Cu supported on various oxides as a candidate catalyst for dry methane reforming in DIR-SOFCS systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 61, 25647-25661.
51. Liu, X., Zhang, L., Zheng, X., Zhang, Y., He, D. and Luo, Y. (2022). Highly dispersed Ni/Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane prepared by alkaline-induced adsorption process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 72, 30937-30949.
52. La Parola, V., Liotta, L. F., Pantaleo, G., Testa, M. L. and Venezia, A. M. (2022). CO₂ reforming of CH₄ over Ni supported on SiO₂ modified by TiO₂ and ZrO₂: Effect of the support synthesis procedure. *Applied Catalysis A: General*, 642, 118704.
53. Wang, Y., Zhang, R. and Yan, B. (2022). Ni/Ce_{0.9}Eu_{0.1}O_{1.95} with enhanced coke resistance for dry reforming of methane. *Journal of Catalysis*, 407, 77-89.
54. Wang, J., Zhang, G., Li, G., Liu, J., Wang, Y., Xu, Y. and Lyu, Y. (2022). Understanding structure-activity relationships of the highly active and stable la promoted Co/WC-AC catalyst for methane dry reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 12, 7823-7835.
55. Romano, P. N., Carvalho, F. J. F. S., Almeida, J. M. A. R. and Sousa-Aguiar, E. F. (2022). Screening of mono and bimetallic catalysts for the dry reforming of methane. *Catalysis Today*, 394–396, 348-356.
56. Zhang, D., Xie, H., Chen, S. and Zhou, G. (2022). Porous CoCe composite catalyst prepared by hydrothermal assisted soft template method for CH₄/CO₂ dry reforming. *Fuel*, 327, 125105.
57. Fonseca, R. O., Pongeggi, A. R., Rabelo-Neto, R. C., Simoes, R. C. C, Mattos, L. V. and Noronha, F. B. (2022). Controlling carbon formation over Ni/CeO₂ catalyst for dry reforming of CH₄ by tuning Ni crystallite size and oxygen vacancies of the support. *Journal of CO₂ Utilization*, 57, 101880.
58. Yuan, X., Li, B., Wang, X. and Li, B. (2022). Synthesis gas production by dry reforming of methane over neodymium-modified hydrotalcite-derived nickel catalysts. *Fuel Processing Technology*, 227, 107104.

59. Bell, T. E., Gozalez-Carballo, J. M., Tooze, R. P. and Torrente-Murciano, L. (2017). γ - Al_2O_3 nanorods with tuneable dimensions a mechanistic understanding of their hydrothermal synthesis. *Royal Society of Chemistry Advances*.7, 22369.
60. Smith, D. K., Mrose, M. E., Berry, L. G. and Bayliss, P. (1974). *Selected powder diffraction data for minerals*. Pennsylvania: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 30-33.
61. Akansu, H. (2021). *Biyogazdan hidrojen üretimi için nikel esaslı katalizörlerin geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 21-36.
62. Lowell, S., Shields, E. J., Thomas, M. A. and Thommes, M. (2004). *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*. New York: Springer Science, 11-14.
63. Bell, T. E., Gozalez-Carballo, J. M., Tooze, R. P. and Torrente-Murciano, L. (2015). Single-step synthesis of nanostructured γ -alumina with solvent reusability to maximise yield and morphological purity. *Royal Society of Chemistry Advances*. 3, 6196.
64. Arbağ, H. (2014). *Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile hidrojen üretimi için aktif ve yüksek verimli katalizör geliştirilmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 11-45.
65. Rincon, L., Ruiz, C., Conteras, R. R. and Almarza, J. (2023). Study of the $\text{NaOH(s)}-\text{CO}_2(\text{g})$ reaction creating value for industry: green natrite production, energy, and its potential in different sustainable scenarios. *Environmental Sciences Advances*, 2, 957.
66. Qian, L., Ma, Z., Ren, Y., Shi, H., Yue, B., Feng, S., Shen, J. and Xie, S. (2014). Investigation of la promotion mechanism on Ni/SBA-15 catalysts in CH_4 reforming with CO_2 . *Fuel*, 122, 47-53.
67. Ni, J., Zhao, J., Chen, L., Lin, J. and Kawi, S. (2016). Lewis acid sites stabilized nickel catalysts for dry (CO_2) reforming of methane. *ChemCatChem*, 8, 24, 3732-3739.
68. Yoo, E., Choi, D., Kim, J., Kim, Y., Kim N. and Joo J. (2023). Effects of operating parameters and feed gas compositions on the dry reforming of methane over the Ni/ Al_2O_3 catalyst. *Catalysts*, 13, 602.
69. Rogers, J. L., Mangarella, M. C., D'Amico, A. D., Gallagher, J. R., Dutzer, M. R., Stavitski, E. and Sievers, C. (2016). Differences in the nature of active sites for methane dry reforming and methane steam reforming over nickel aluminate catalysts. *ACS Catalysis*, 6(9), 5873–5886.



EKLER

EK-1. Bragg Yasası ile Belirlenen Kırınım Açısı ve Scherrer Denklemi ile Belirlenen Kristal Boyutu için Örnek Hesaplama

Reaksiyon öncesi indirgenmiş 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizörü için örnek hesaplama;

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Bragg Yasası})$$

Burada;

$n = 0,89$ (XRD analizi için kullanılan cihaza ve numuneye bağlı olarak değişen bir sabittir.)

$\lambda = 1,5406 \text{ \AA} = 0,15406 \text{ nm}$ (Dalga boyu)

$d = 2,040 \text{ \AA}$ (Kristalin kafes aralığı)

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{1 \cdot 1,5406 \text{ \AA}}{2 \cdot 2,040 \text{ \AA}} \right) = 22,18^\circ$$

$$2\theta = 44,36^\circ$$

$$L = \frac{n\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (\text{Scherrer Denklemi})$$

Burada;

L = Kristal boyutu (nm)

$n = 0,89$ (XRD analizi için kullanılan cihaza ve numuneye bağlı olarak değişen bir sabittir.)

$\lambda = 1,5406 \text{ \AA} = 0,15406 \text{ nm}$ (Dalga boyu)

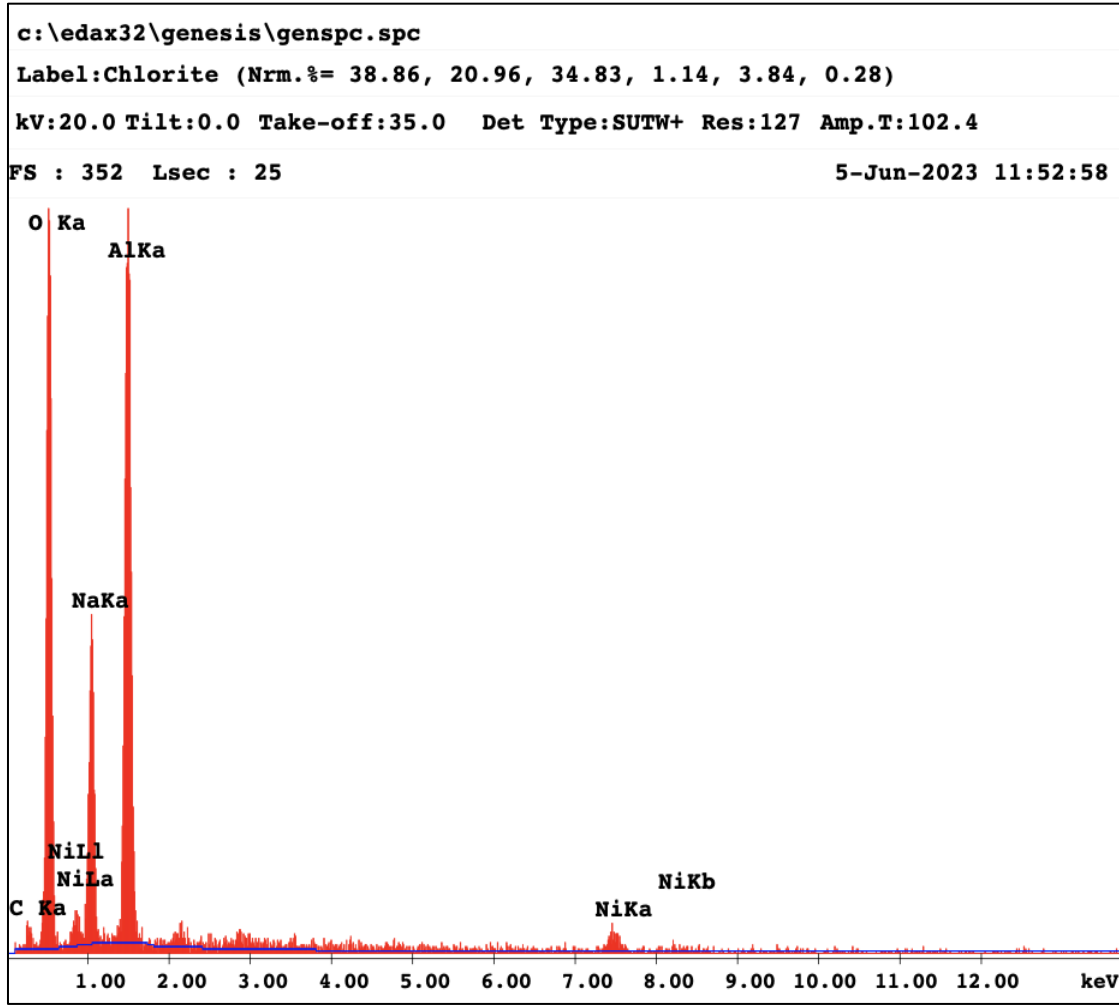
$2\theta = 44,36^\circ$ (XRD deseninde Ni metale ait pikin bulunduğu kırınım açısı)

$B = 0,50^\circ = 0,0087 \text{ radyan}$ (XRD desenlerinde nikelde ait en yüksek pik uzunluğunun yarısının genişliğidir, “Full width at half maximum”, FWHM)

$$L = \frac{0,89 \cdot 0,15406}{\left(0,50 \cdot \left(\frac{3,14}{180}\right)\right) \cdot \cos\left(\frac{44,36}{2} \cdot \left(\frac{3,14}{180}\right)\right)}$$

$$L = 15,76 \text{ nm}$$

EK-2. Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDS Analizi Sonuçları

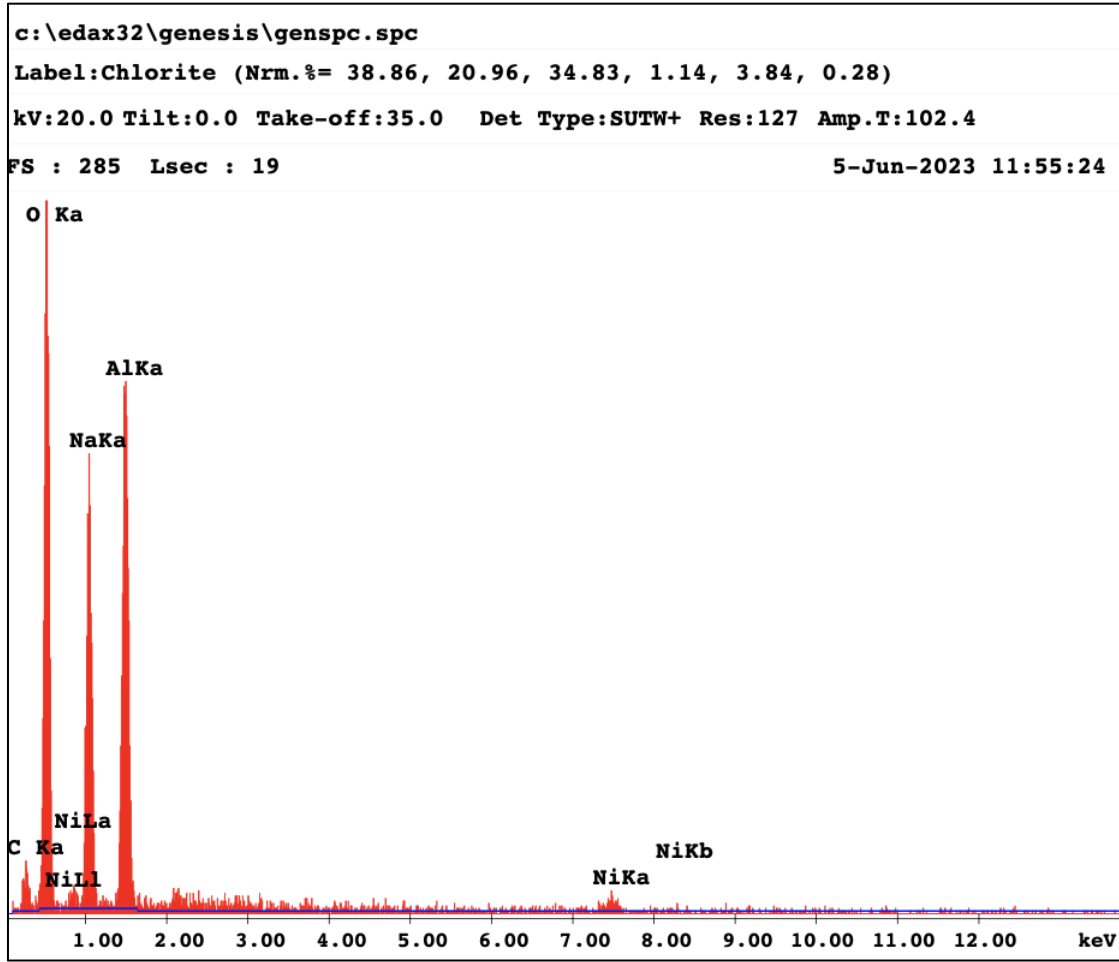


Şekil 2.1. 8Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörüne ait EDS grafiği

Çizelge 2.1. 8Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörünün EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ni	4,13
Al	28,16
O	44,80
C	8,37

EK-2. (devam) Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDS Analizi Sonuçları

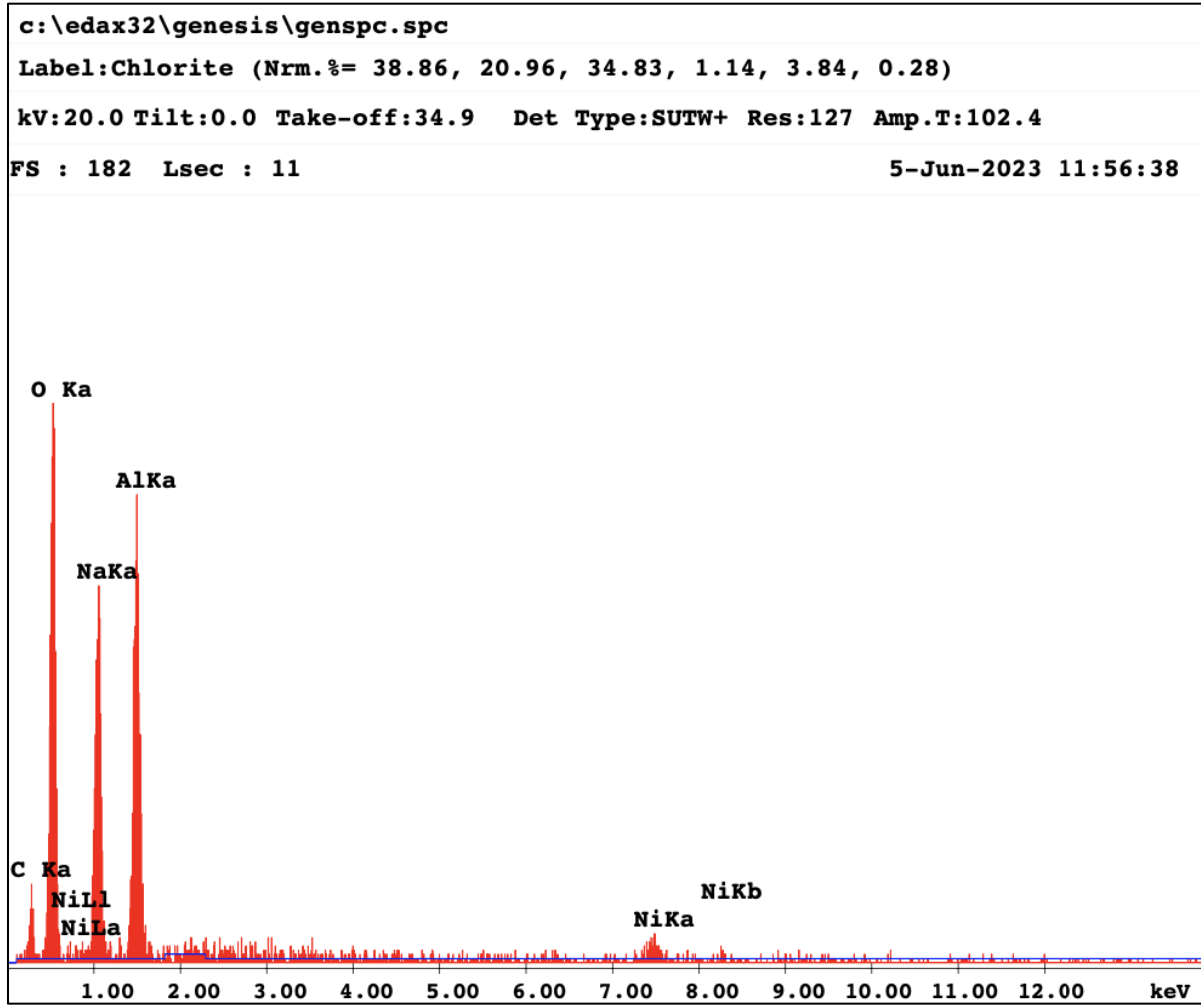


Şekil 2.2. 8Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörüne ait EDS grafiği

Çizelge 2.2. 8Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörünün EDS analizi sonuçları

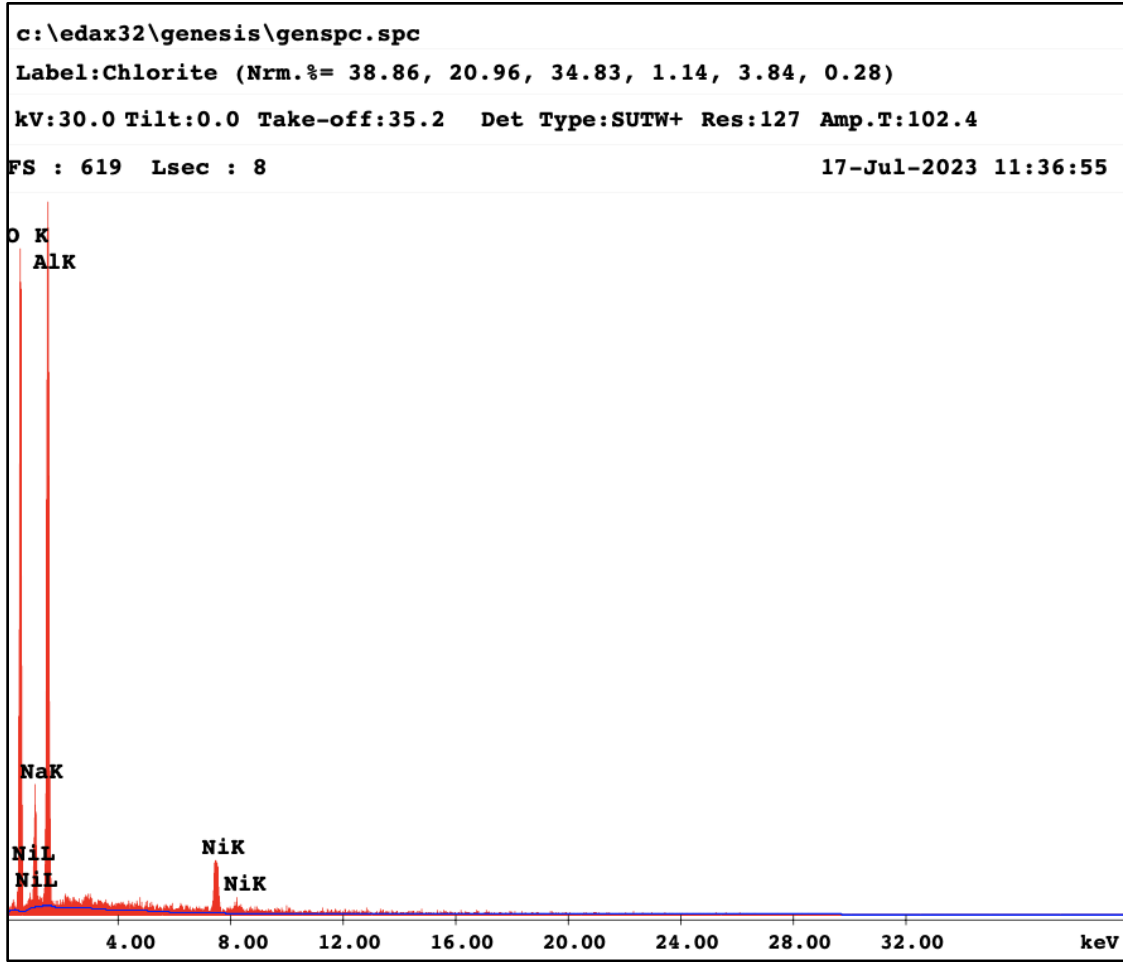
Element	Kütlece %
Ni	2,83
Al	20,81
O	44,04
C	12,82

EK-2. (devam) Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDS Analizi Sonuçları

Şekil 2.3. 8Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörüne ait EDS grafiğiÇizelge 2.3. 8Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörünün EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ni	4,13
Al	18,52
O	40,32
C	12,82

EK-2. (devam) Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDS Analizi Sonuçları

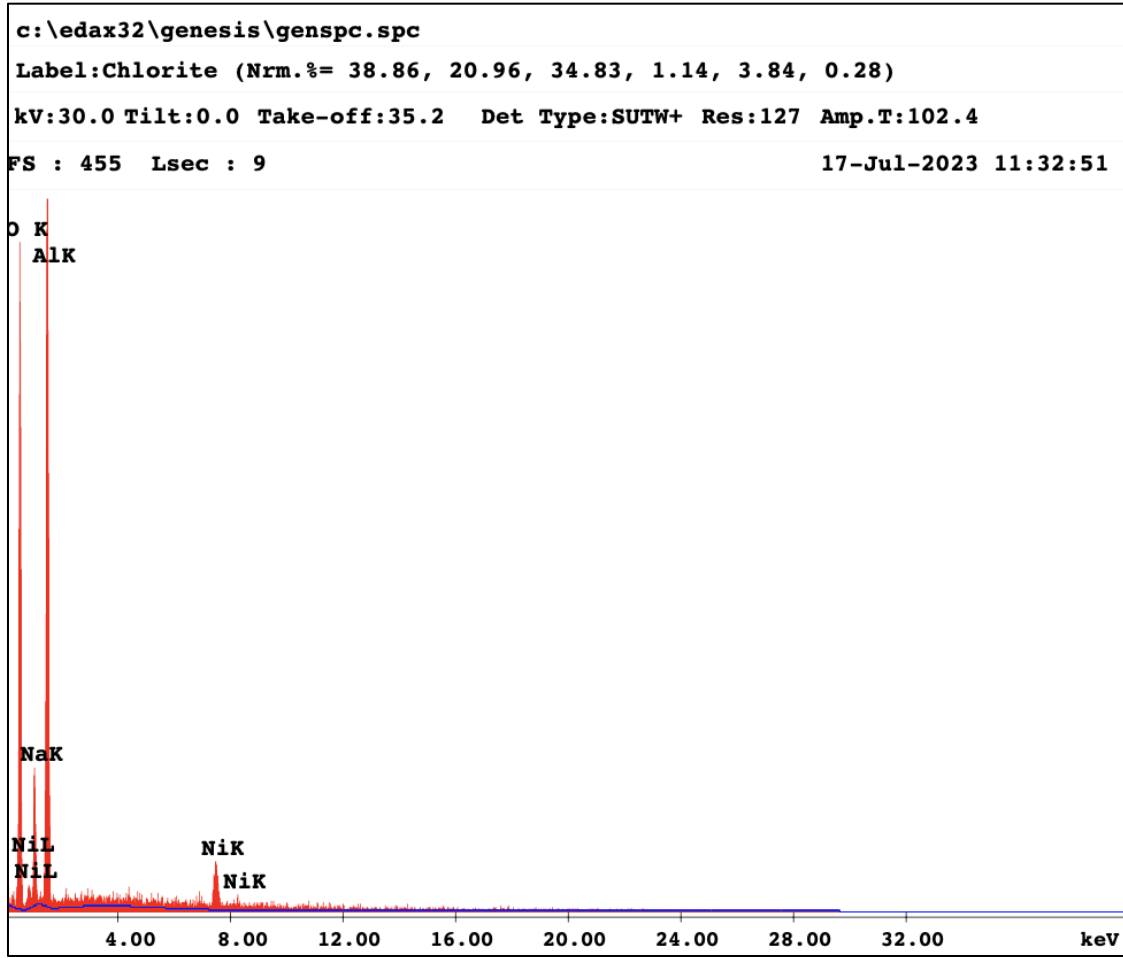


Şekil 2.4. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörüne ait EDS grafiği

Çizelge 2.4. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörünün EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ni	5,99
Al	33,35
O	51,97

EK-2. (devam) Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDS Analizi Sonuçları

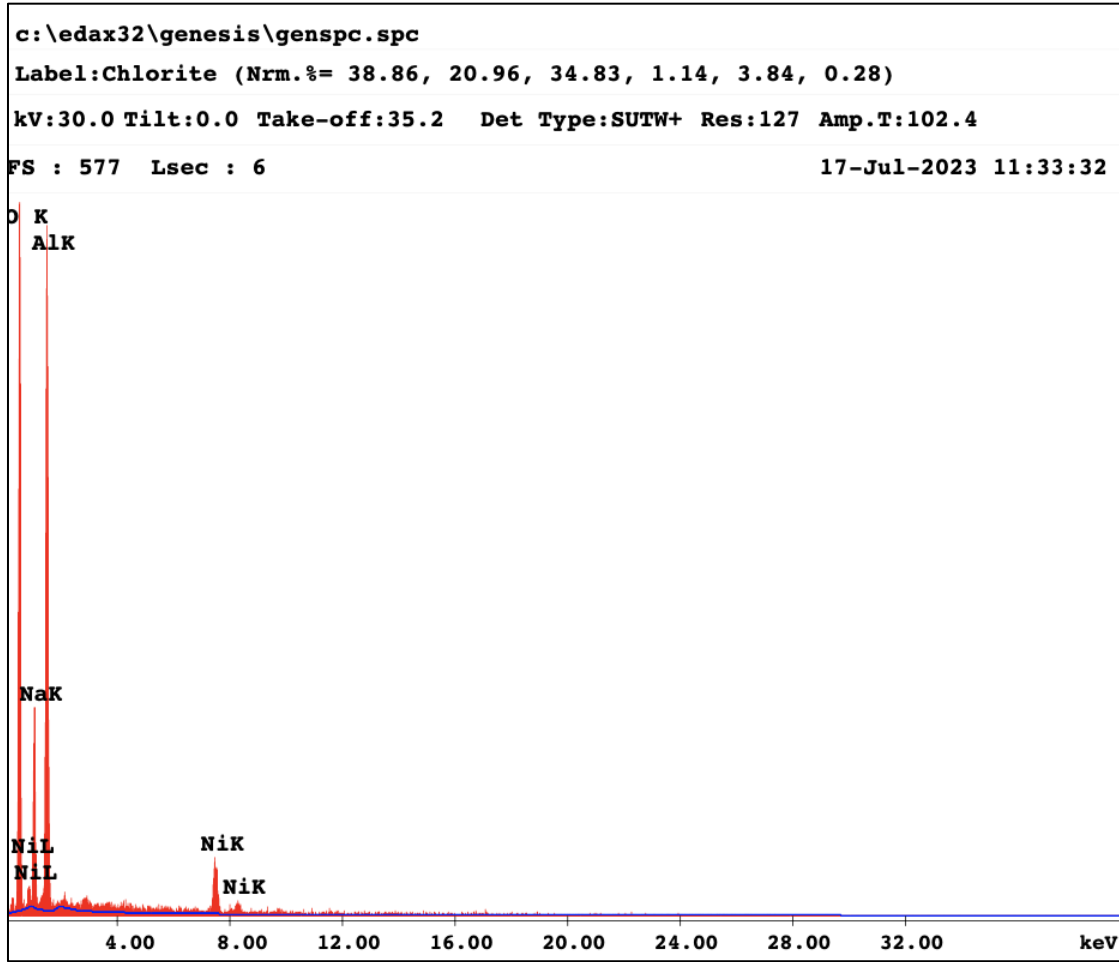


Şekil 2.5. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörüne ait EDS grafiği

Çizelge 2.5. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörünün EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ni	5,04
Al	34,53
O	50,45

EK-2. (devam) Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDS Analizi Sonuçları

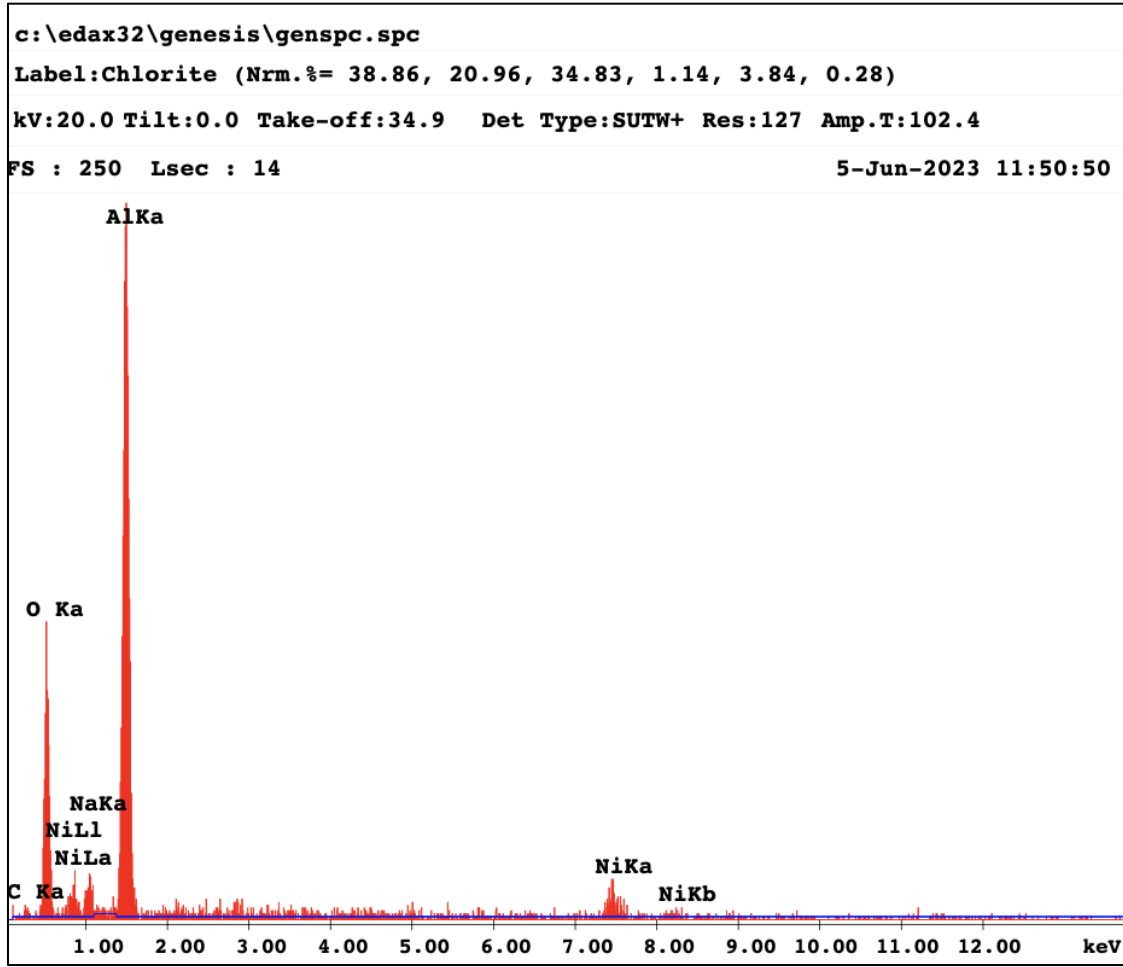


Şekil 2.6. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörüne ait EDS grafiği

Çizelge 2.6. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörünün EDS analizi sonuçları

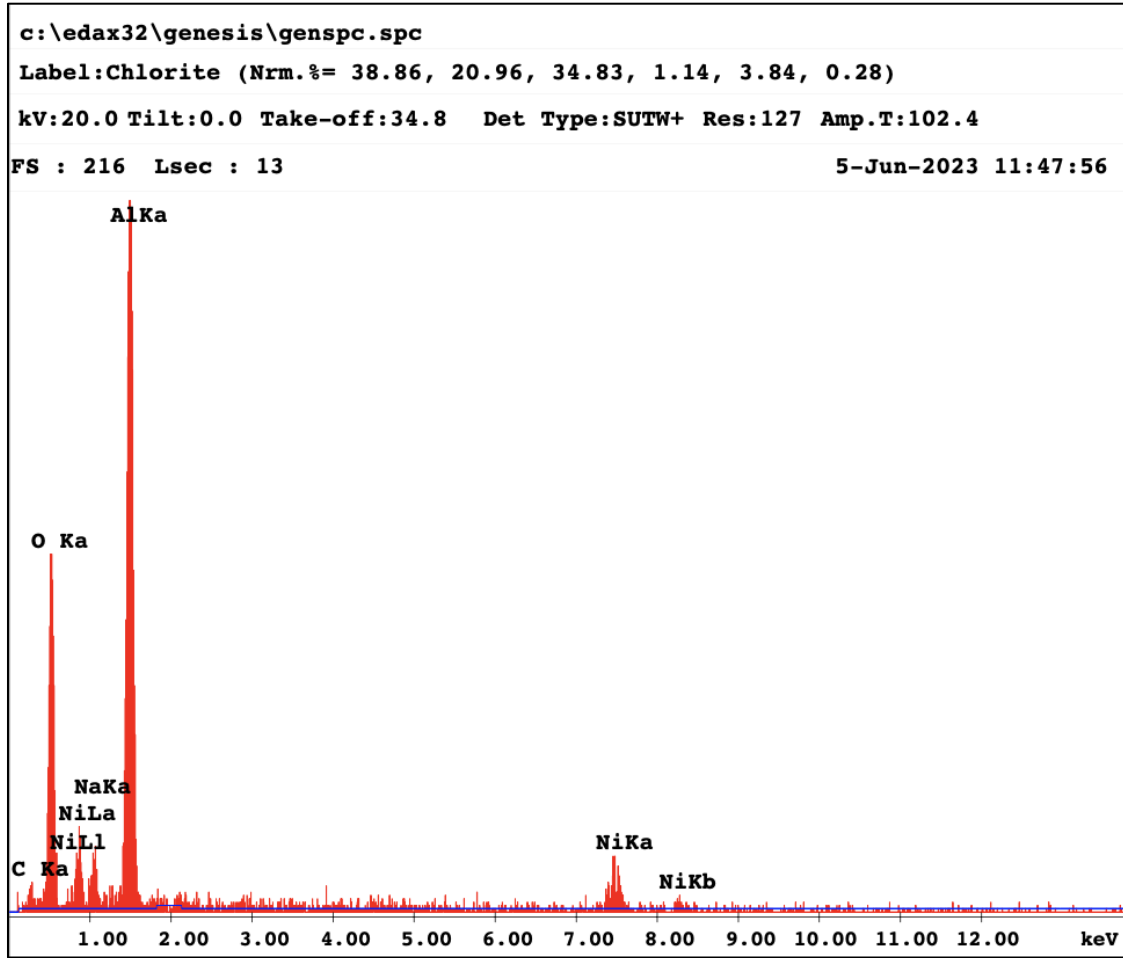
Element	Kütlece %
Ni	5,18
Al	31,10
O	50,01

EK-2. (devam) Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDS Analizi Sonuçları

Şekil 2.7. 8Ni@0,33Al₂O₃(20) katalizörüne ait EDS grafiğiÇizelge 2.7. 8Ni@0,33Al₂O₃(20) katalizörünün EDS analizi sonuçları

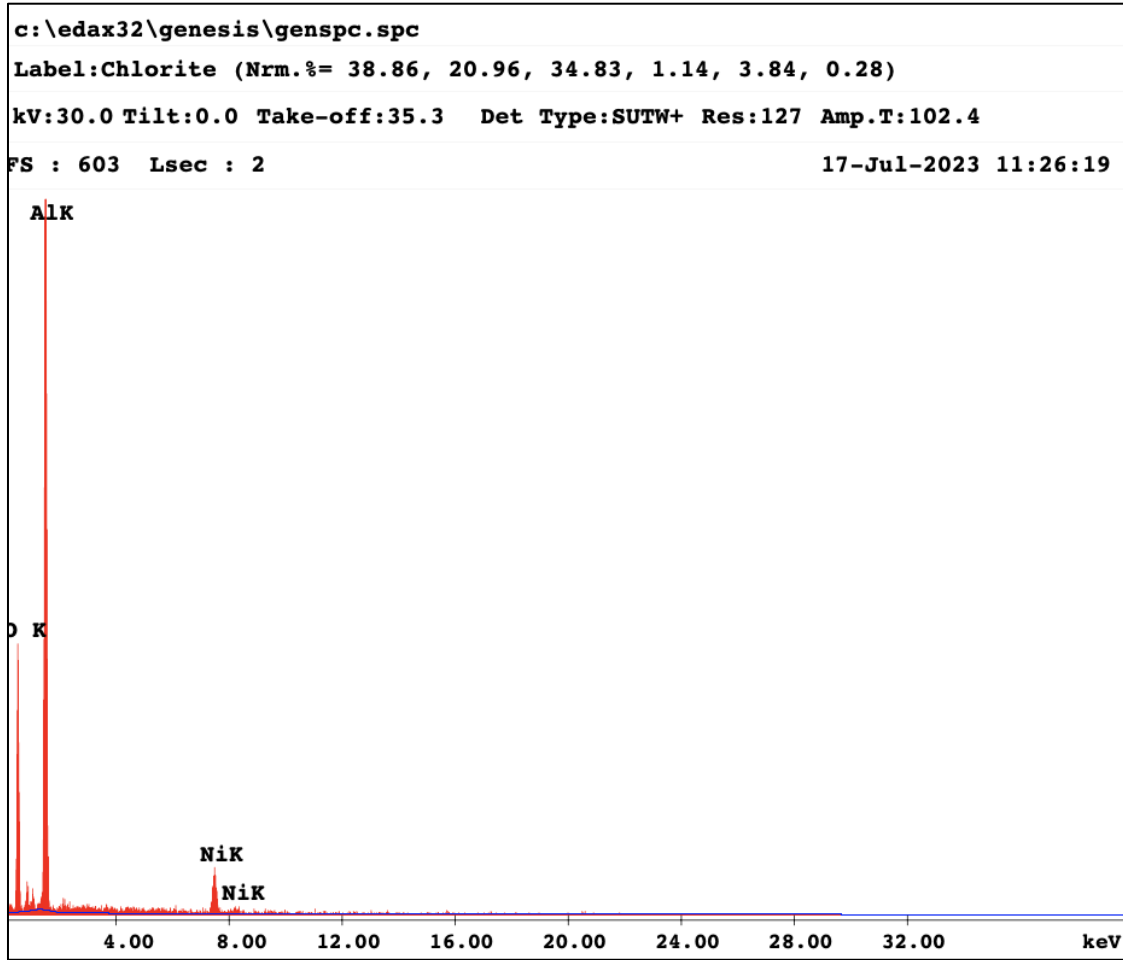
Element	Kütlece %
Ni	10,63
Al	45,96
O	32,70

EK-2. (devam) Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDS Analizi Sonuçları

Şekil 2.8. 8Ni@0,33Al₂O₃(20) katalizörüne ait EDS grafiğiÇizelge 2.8. 8Ni@0,33Al₂O₃(20) katalizörünün EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ni	11,00
Al	38,74
O	34,50

EK-2. (devam) Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDS Analizi Sonuçları

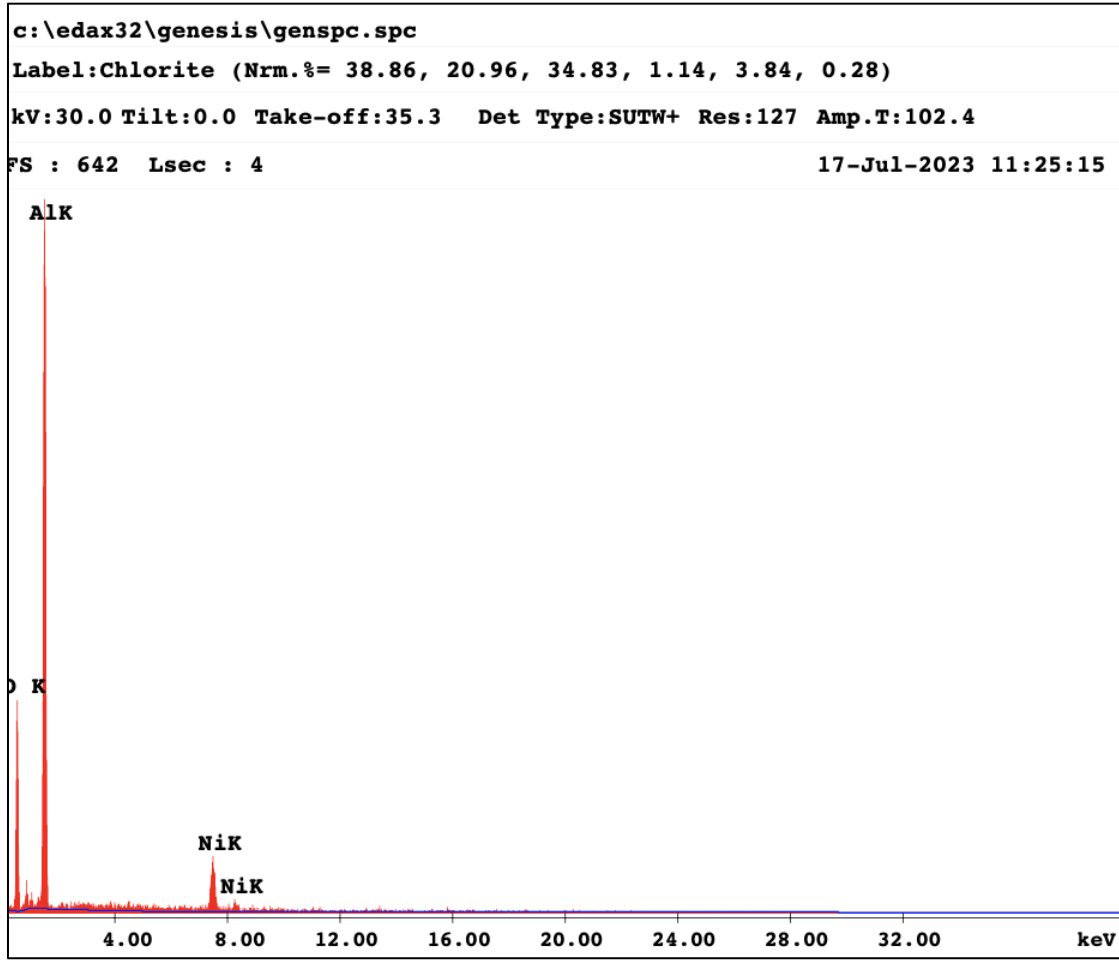


Şekil 2.9. 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizörüne ait EDS grafiği

Çizelge 2.9. 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizörünün EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ni	7,20
Al	51,26
O	41,53

EK-2. (devam) Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDS Analizi Sonuçları

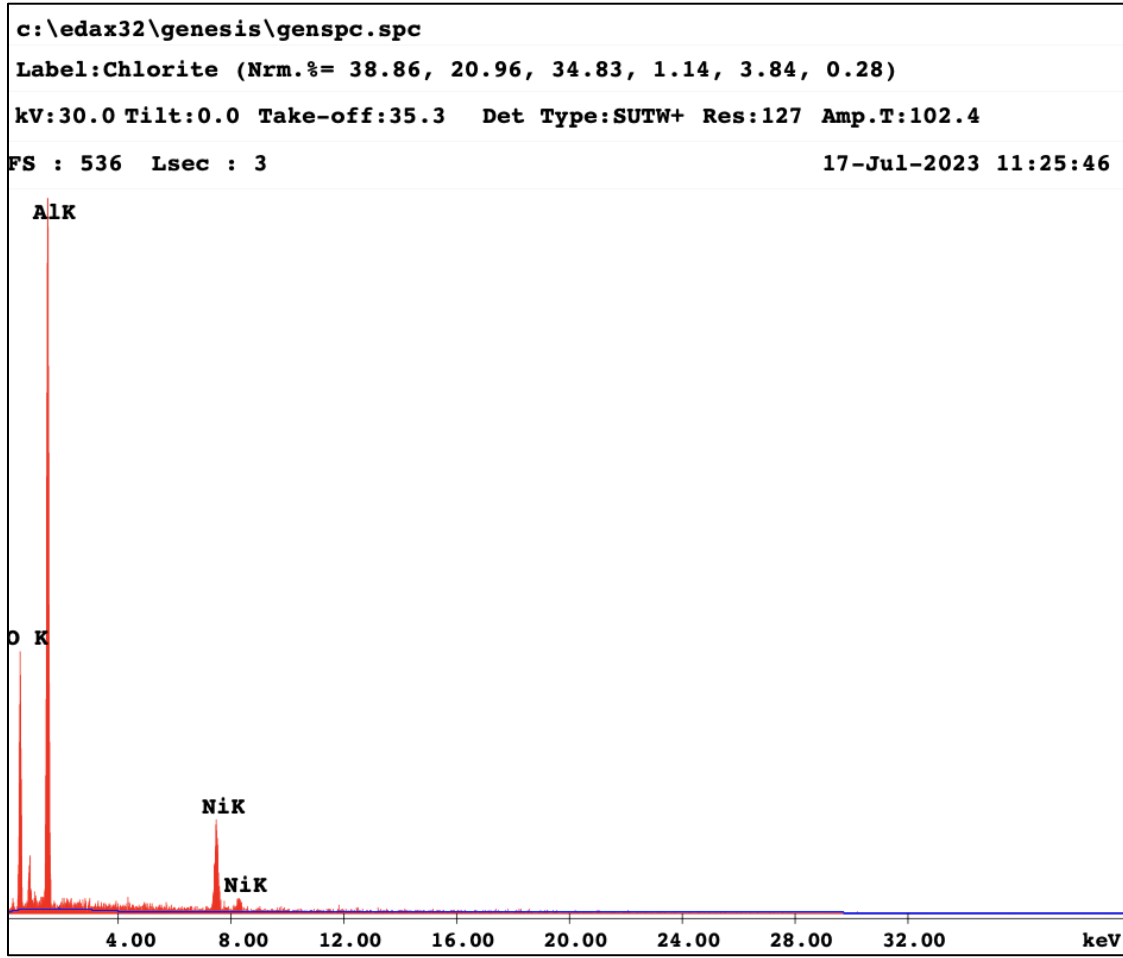


Şekil 2.10. 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizörüne ait EDS grafiği

Çizelge 2.10. 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizörünün EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ni	9,80
Al	52,84
O	37,36

EK-2. (devam) Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDS Analizi Sonuçları

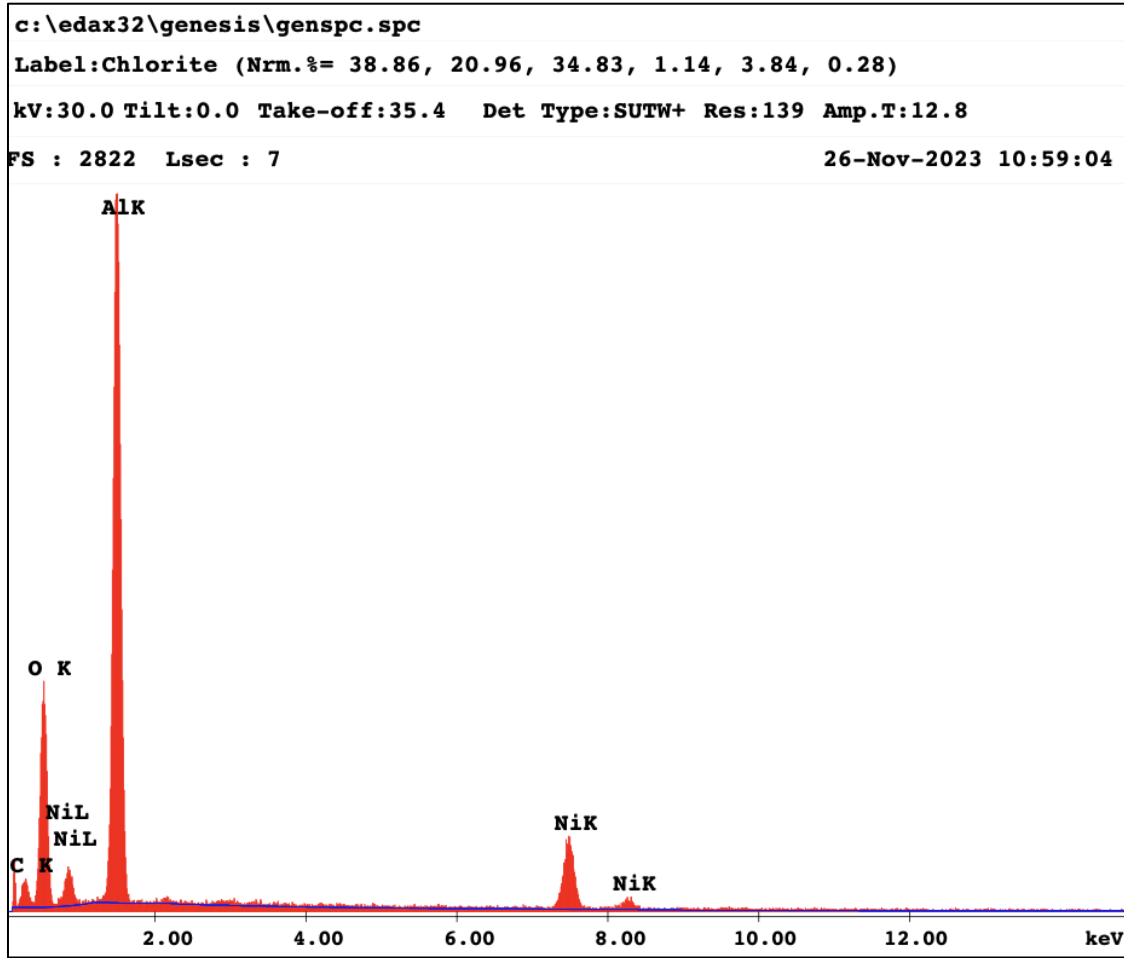


Şekil 2.11. 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizörüne ait EDS grafiği

Çizelge 2.11. 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizörünün EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ni	13,59
Al	49,22
O	37,19

EK-2. (devam) Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDS Analizi Sonuçları

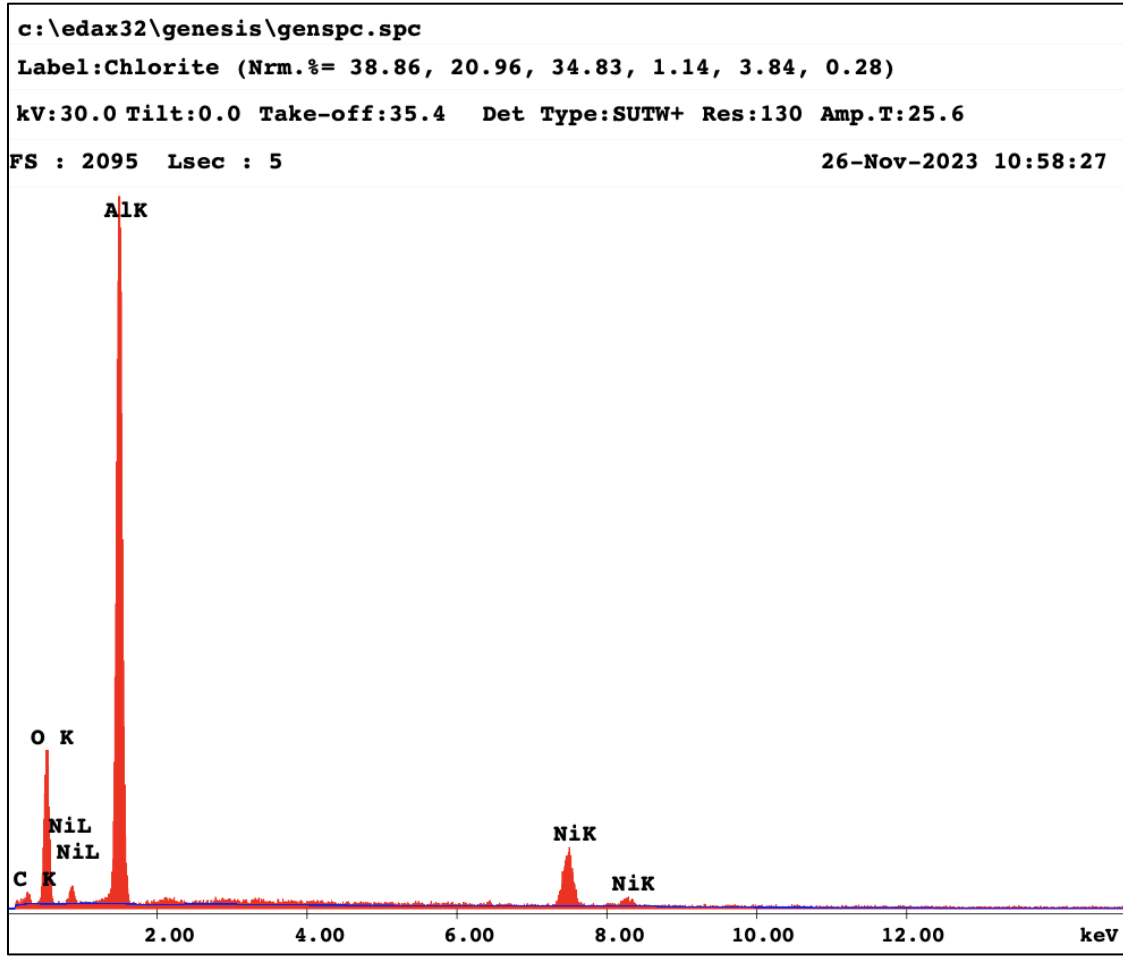


Şekil 2.12. 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörüne ait EDS grafiği

Çizelge 2.12. 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörünün EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ni	7,61
Al	34,12
O	42,05

EK-2. (devam) Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDS Analizi Sonuçları

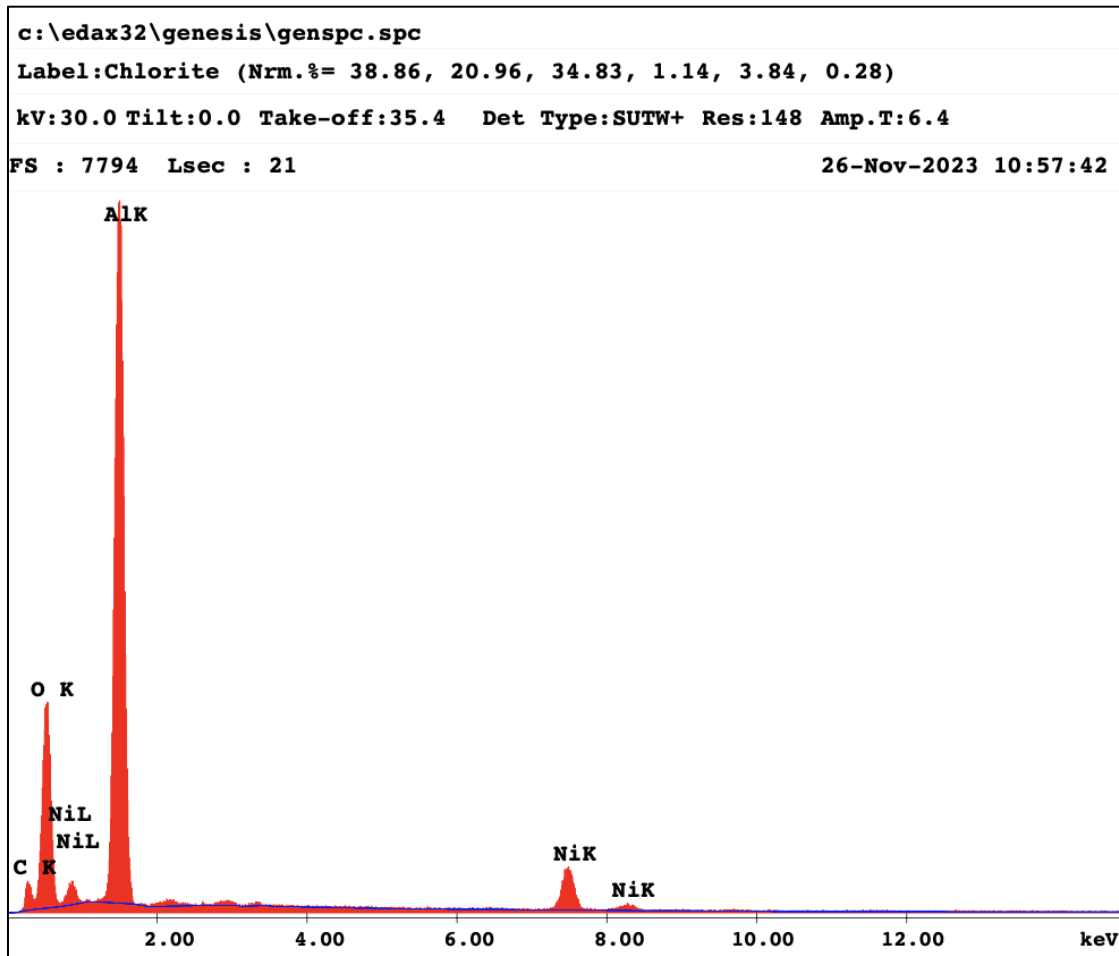


Şekil 2.13. 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörüne ait EDS grafiği

Çizelge 2.13. 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörünün EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ni	9,81
Al	45,54
O	31,98

EK-2. (devam) Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDS Analizi Sonuçları

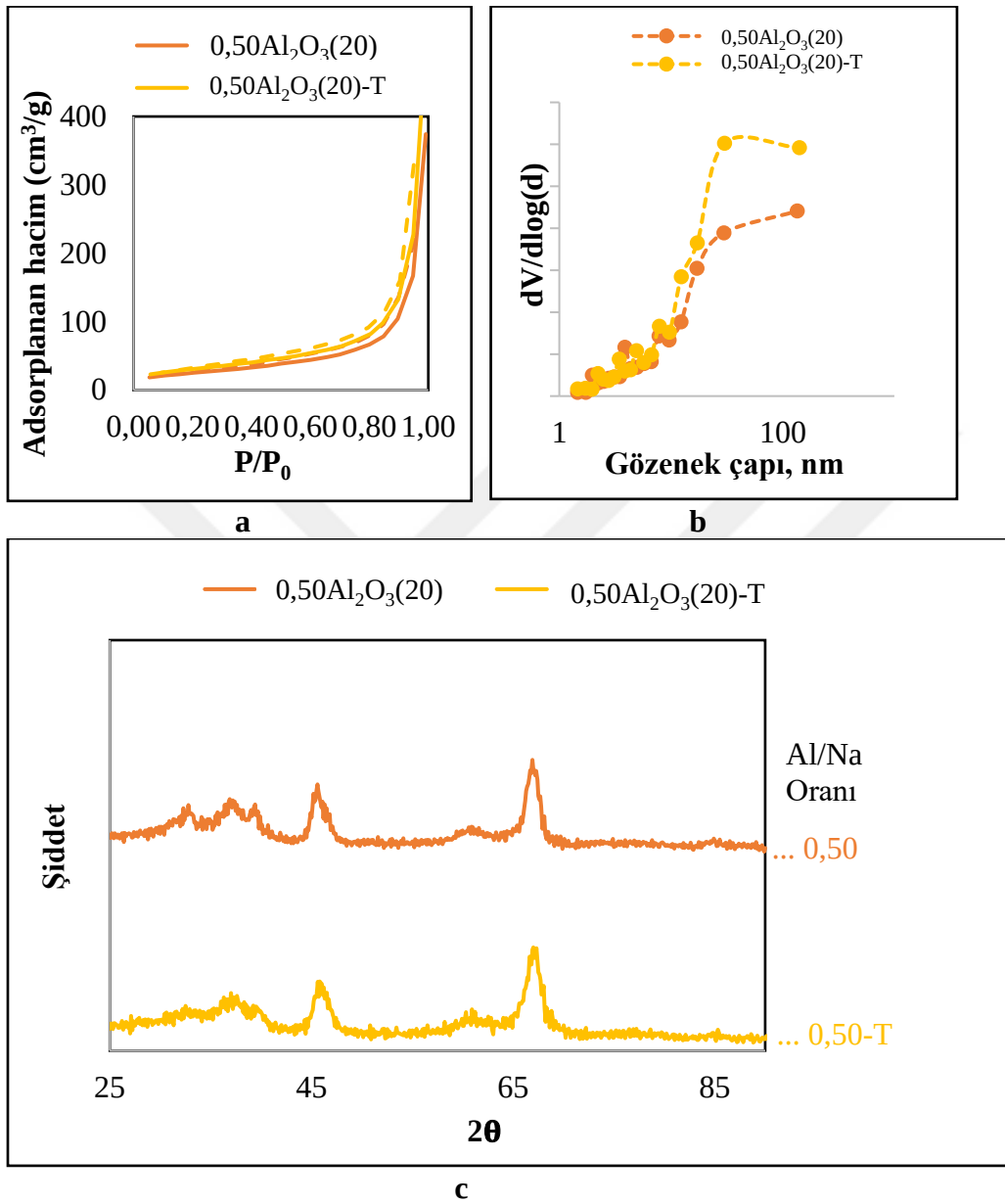


Şekil 2.14. 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörüne ait EDS grafiği

Çizelge 2.14. 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörünün EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece %
Ni	4,76
Al	34,55
O	39,10

EK-3. $0,50\text{Al}_2\text{O}_3(20)$ Alümina Destek Malzemesinin Hidrotermal Yöntemle Tekrar Sentezine Ait Karakterizasyon Sonuçları



Şekil 3.1. $0,50\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $0,50\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}$ destek malzemeleri için a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) BJH adsorpsiyon gözenek çapı dağılımı grafikleri ve c) X-ışını kırınım desenleri. (Hidrotermal bekletme süresi 20 saat)

EK-4. Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi X-Işını Kırınım Deseni Analizi Sonuçları

Çizelge 4.1. 8Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörünün X-ışını kırınım deseni verileri

Numune			Literatür							
8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (20)			γ -Al ₂ O ₃ Dosya No.: 29-0063			Ni Dosya No.: 04-0850			Al(OH) ₃ Dosya No.: 76-1782	
2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	I/I ₀
18,3	4,8	100							18,5	100
20,3	4,4	60							20,5	75
30,1	3,0	20								
			31,94	2,80	45					
37,9	2,4	25	37,60	2,39	65					
39,9	2,3	10	39,49	2,28	40				40,0	50
44,5	2,0	85				44,51	2,034	100		
			45,79	1,98	80					
51,9	1,8	25				51,85	1,762	40		
									53,4	20
63,8	1,5	10							62,6	10
66,7	1,4	25	66,76	1,40	100					
76,7	1,2	10				76,37	1,246	20		

Çizelge 4.2. 8Ni@0,33Al₂O₃(20) katalizörünün X-ışını kırınım deseni verileri

Numune			Literatür					
8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (20)			γ -Al ₂ O ₃ Dosya No.: 29-0063			Ni Dosya No.: 04-0850		
2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀
			19,58	4,53	35			
			31,94	2,80	45			
37,4	2,4	35	37,60	2,39	65			
44,5	2,0	90				44,5	2,03	100
45,7	2,0	95	45,79	1,98	80			
51,8		40				51,8	1,76	42
			60,46	1,53	10			
66,8	1,4	100	66,76	1,40	100			
76,5	1,2	12				76,4	1,24	21

EK-4. (devam) Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi X-Işını Kırınım Deseni Analizi Sonuçları

Çizelge 4.3. 8Ni@0,33Al₂O₃(15) katalizörünün X-ışını kırınım deseni verileri

Numune			Literatür					
8Ni@0,33Al ₂ O ₃ (15)			γ -Al ₂ O ₃ Dosya No.: 29-0063			Ni Dosya No.: 04-0850		
2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀
			19,58	4,53	35			
			31,94	2,80	45			
37,4	2,4	28	37,60	2,39	65			
			39,49	2,28	40			
44,5	2,0	75				44,51	2,034	100
45,8	2,0	75	45,79	1,98	80			
51,8	1,8	34				51,85	1,762	42
			60,46	1,53	10			
66,8	1,4	100	66,76	1,40	100			
76,5	1,2	11				76,37	1,246	21

Çizelge 4.4. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörünün X-ışını kırınım deseni verileri

Numune			Literatür										
8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (15)			γ -Al ₂ O ₃ Dosya No.: 29-0063			Ni Dosya No.: 04-0850			Al(OH) ₃ Dosya No.: 76-1782		Na ₂ CO ₃ .H ₂ O Dosya No.:011015		
2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	I/I ₀	2 θ	I/I ₀	
18,2	4,9	100							18,5	100	16,8	25	
			19,58	4,53	35								
20,3	4,4	75							20,5	75			
									28,1	20			
32,2	2,8	70	31,94	2,80	45						32,3	100	
33,5	2,7	45									33,3	45	
36,5	2,5	40									36,6	20	
37,8	2,4	45	37,60	2,39	65								
40,2	2,2	20	39,49	2,28	40				40,0	50	41,3	20	
44,4	2,0	60				44,51	2,034	100					
			45,79	1,98	80						45,0	15	
51,9	1,8	15				51,85	1,762	42	53,4	20			
64,8	1,5	10	60,46	1,53	10				62,6	7			
66,7	1,4	15	66,76	1,40	100								
76,4	1,2	5				76,37	1,246	21					

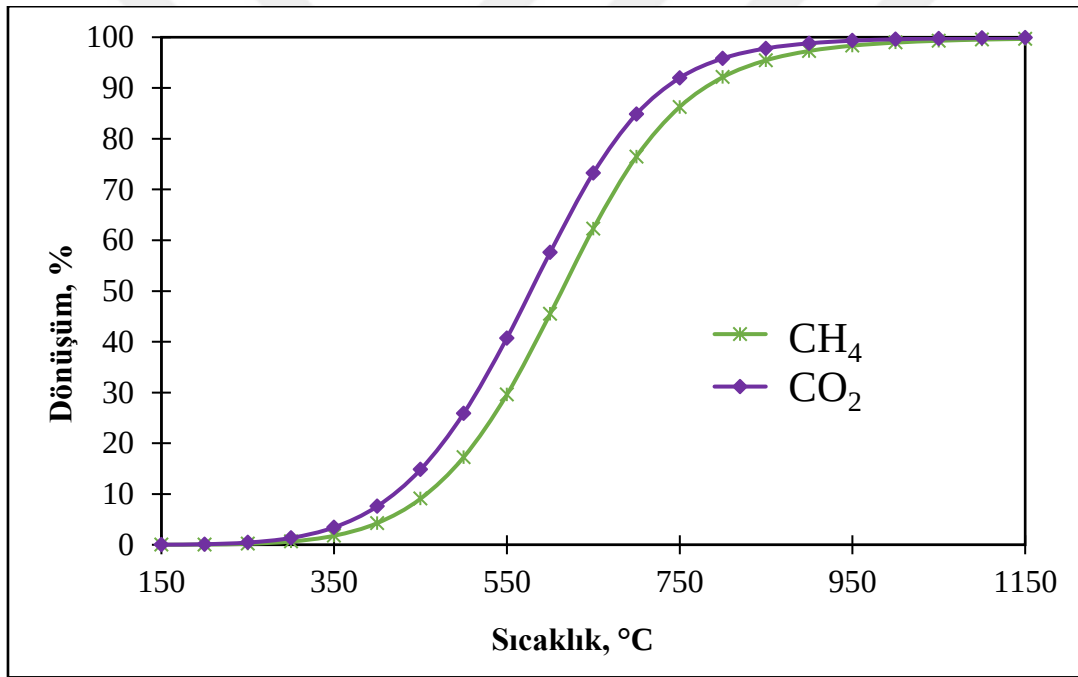
EK-4. (devam) Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi X-Işını Kırınım Deseni Analizi Sonuçları

Çizelge 4.5. 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörünün X-ışını kırınım deseni verileri

Numune			Literatür					
8Ni@1,00Al ₂ O ₃ (20)			γ -Al ₂ O ₃ Dosya No.: 29-0063			Ni Dosya No.: 04-0850		
2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀
19,7	4,5	10	19,58	4,53	35			
31,8	2,8	40	31,94	2,80	45			
37,6	2,4	45	37,60	2,39	65			
			39,49	2,28	40			
						44,51	2,034	100
45,8	2,0	80	45,79	1,98	80			
51,8	1,8	10				51,85	1,762	42
61,0	1,5	15	60,46	1,53	10			
67,5	1,4	100	66,76	1,40	100			
76,3	1,2	5				76,37	1,246	21
85,0	1,1	5						

EK-5. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu İçin Termodinamik Denge Dönüşümü Hesaplamaları

Tez çalışması kapsamında metanın kuru reformlanma reaksiyonu için belirlenen termodinamik denge dönüşümü hesaplamaları "Gaseq Chemical Equilibrium" programı kullanılarak yapılmıştır. Atmosferik basınç ve reaktör girişindeki reaktant gazların hacimsel akış hızlarının oranının $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/1/1$ olduğu durum için termodinamik denge dönüşümleri Şekil 6.1'de verilmiştir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile birlikte gerçekleşen yan reaksiyonlar sebebiyle CH_4 ve CO_2 dönüşümleri birbirinden farklıdır. 750°C ve atmosferik basınçta CH_4 ve CO_2 dönüşümleri sırasıyla %86,3 ve %92 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.1. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için termodinamik denge eğrisi ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$)

EK-6. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonunda Kullanılmak Üzere Sentezlenen Katalizörler İçin Belirlenen CH₄ CO₂ Dönüşümü, CO-H₂ Seçiciliği ve Verimi İçin Örnek Hesaplama

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmak üzere hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinin belirlenebilmesi için metan ve karbondioksit dönüşümleri, hidrojen ve karbon monoksit seçicilik değerleri ve verimleri hesaplanmıştır. 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörü için 750 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen metanın kuru reformlanma reaksiyonunun 15. dakikasında gaz kromatografi cihazından elde edilen gazların alanları Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Reaksiyon sonrası ürünlerin (CO ve H₂) ve reaktant gazların (CH₄ ve CO₂) gaz kromatografi cihazıyla kalibrasyonu daha öncesinde bir tez çalışması [64] ile belirlenmiş olup, reaktant ve ürün gazlarına ait kalibrasyon eğrilerinin eğimleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Ürünler ve reaktant gazların kalibrasyon eğrisi eğim değerleri

Gaz	Kalibrasyon eğrisi eğimi
CH ₄	1,26*10 ⁻⁶
CO ₂	4,14*10 ⁻⁶
H ₂	3,33*10 ⁻⁶
CO	3,32*10 ⁻⁶

Çizelge 6.2. 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörü için 15. dakikada gaz kromatografiyle belirlenen gazların alanları

Gaz	Alan
CH ₄	48151
CO ₂	5808
H ₂	781609
CO	73498

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

$$\text{Metan gazının hacimce yüzdesi: } 073498 \times 1,26 \times 10^{-6} = 0,0926$$

Yapılan hesaplamalar sonucunda diğer gazlar için elde edilen ürün içerisindeki hacimce yüzdelere aşağıda verilmiştir.

EK-6. (Devam) Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonunda Kullanılmak Üzere
Sentezlenen Katalizörler İçin Belirlenen CH₄-CO₂ Dönüşümü, CO-H₂ Seçiciliği ve
Verimi İçin Örnek Hesaplama

Çizelge 6.3. Reaktant ve ürünlerin reaktör çıkışındaki hacimce yüzdeleri

Gaz	Reaktör çıkışındaki gazların hacimce yüzdeleri
CH ₄	0,0606
CO ₂	0,0240
H ₂	2,6027
CO	0,2440

Diğer gazlar için hesaplanan β , β' ve F değerleri Çizelge 6. 4'de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Reaktant ve ürün gazlar için hesaplanan β , β' ve F değerleri

Gaz	Alan	Gazların Hacimce Yüzdeleri	β faktör	β' faktör	Molar akış hızı (F)
CH ₄	48151	0,0606	$1,26 \cdot 10^{-6}$	0,3	16093
CO ₂	5808	0,0240	$4,13 \cdot 10^{-6}$	1,0	5808
H ₂	781609	2,6027	$3,33 \cdot 10^{-6}$	0,8	67968
CO	73498	0,2440	$3,32 \cdot 10^{-6}$	0,8	75181

Metan ve karbondioksit gazlarının reaktör girişindeki molar akış hızlarının bulunabilmesi amacıyla karbon madde denkliği kurulmuştur. Reaksiyon esnasında GC cihazıyla reaktör çıkışındaki gazların analizinin gerçekleştirildiği anda karbon miktarının çok düşük olduğu varsayımı yapılarak oluşturulan karbon madde denkliği aşağıda verilmiştir.

Karbon denkliği:

$$F^{\circ}_{CH_4} + F^{\circ}_{CO_2} = F_{CO_2} + F_{CH_4} + F_{CO} + F_{Karbon}$$

$$F^{\circ}_{CH_4} = F^{\circ}_{CO_2}$$

$$F_{Karbon} \approx 0$$

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

$$2F^{\circ}_{CH_4} = 5808 + 16093 + 75181$$

EK-6. (Devam) Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonunda Kullanılmak Üzere
Sentezlenen Katalizörler İçin Belirlenen CH₄-CO₂ Dönüşümü, CO-H₂ Seçiciliği ve
Verimi İçin Örnek Hesaplama

$$F^{\circ}_{CH_4} = F_{CO_2} = 48541$$

Metan ve karbondioksit dönüşümleri:

$$CH_4 \text{ dönüşümü} : X_{CH_4} = \frac{CH_{4giren} - CH_{4çıkan}}{CH_{4giren}}$$

$$CH_4 \text{ dönüşümü} : X_{CH_4} = \frac{48541 - 16093}{48541} = 0,66$$

$$CO_2 \text{ dönüşümü} : X_{CO_2} = \frac{CO_{2giren} - CO_{2çıkan}}{CO_{2giren}}$$

$$CO_2 \text{ dönüşümü} : X_{CO_2} = \frac{48541 - 5808}{48541} = 0,88$$

Hidrojen Seçicilikleri:

$$H_2 \text{ Seçiciliği (CH}_4\text{'e göre)} : S_{H_2(CH_4)} = \frac{H_2}{CH_{4giren} - CH_{4çıkan}}$$

$$H_2 \text{ Seçiciliği (CH}_4\text{'e göre)} : S_{H_2(CH_4)} = \frac{67968}{48541 - 16093} = 2,09$$

$$H_2 \text{ Seçiciliği (CO}_2\text{'e göre)} : S_{H_2(CH_4)} = \frac{H_2}{CO_{2giren} - CO_{2çıkan}}$$

$$H_2 \text{ Seçiciliği (CO}_2\text{'e göre)} : S_{H_2(CH_4)} = \frac{67968}{48541 - 5808} = 1,59$$

Karbon monoksit seçicilikleri:

$$CO \text{ Seçiciliği (CH}_4\text{'e göre)} : S_{CO(CH_4)} = \frac{CO}{CH_{4giren} - CH_{4çıkan}}$$

$$CO \text{ Seçiciliği (CH}_4\text{'e göre)} : S_{CO(CH_4)} = \frac{75181}{48541 - 16093} = 2,32$$

$$CO \text{ Seçiciliği (CO}_2\text{'e göre)} : S_{CO(CO_2)} = \frac{CO}{CO_{2giren} - CO_{2çıkan}}$$

EK-6. (Devam) Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonunda Kullanılmak Üzere
Sentezlenen Katalizörler İçin Belirlenen CH₄-CO₂ Dönüşümü, CO-H₂ Seçiciliği ve
Verimi İçin Örnek Hesaplama

$$\text{CO Seçiciliği (CO}_2\text{'e göre)} : S_{CO(CO_2)} = \frac{75181}{48541-5808} = 1,76$$

H₂ ve CO Verimleri:

$$\text{H}_2 \text{ Verimi} : V_{H_2} = \frac{H_2}{CH_4_{giren}}$$

$$\text{H}_2 \text{ Verimi} : V_{H_2} = \frac{67968}{48541} = 1,40$$

$$\text{CO Verimi} : V_{CO} = \frac{CO}{CH_4_{giren}}$$

$$\text{H}_2 \text{ Verimi} : V_{H_2} = \frac{75181}{48541} = 1,55$$

EK-7. (devam) Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Sonrası X-Işını Kırınım Deseni Analiz Sonuçları

Çizelge 7.3. 8Ni-0,33Al₂O₃(15) katalizörünün X-ışını kırınım deseni verileri

Numune			Literatür								
8Ni-0,33Al ₂ O ₃ (15)			γ-Al ₂ O ₃ Dosya No.: 29-0063			Ni Dosya No.: 04-0850		Al(OH) ₃ Dosya No.:76- 1782		Na ₂ CO ₃ .H ₂ O Dosya No.:01-1015	
2θ	d(Å)	I/I ₀	2θ	d(Å)	I/I ₀	2θ	I/I ₀	2θ	I/I ₀	2θ	I/I ₀
18,3	4,8	100						18,5	100	16,8	25
			19,58	4,53	35						
20,3	4,4	60						20,5	75		
28,0	3,2	15						28,1	20		
29,1	3,1	30									
32,5	2,8	10	31,94	2,80	45					32,3	100
33,8	2,6	50								33,3	45
36,8	2,4	30								36,6	20
37,7	2,4	20	37,60	2,39	65						
40,1	2,2	10	39,49	2,28	40			40,0	50		
										41,3	20
44,5	2,0	70				44,51	100				
			45,79	1,98	80					45,0	15
52,2	1,8	15				51,85	42				
								53,4	20		
			60,46	1,53	10						
								62,6	7		
64,5	1,4	10									
66,7	1,4	15	66,76	1,40	100						
76,2	1,2	5				76,37	21				

Çizelge 7.4. 8Ni@1,00Al₂O₃(20) katalizörünün X-ışını kırınım deseni verileri

Numune			Literatür					
8Ni@1,00Al ₂ O ₃ (20)			γ -Al ₂ O ₃ Dosya No.: 29-0063			Ni Dosya No.: 04-0850		
2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀
			19,58	4,53	35			
20,0	2,4	15						
32,94	2,0	10	31,94	2,80	45			
37,3	1,8	55	37,60	2,39	65			
39,4	1,5	15	39,49	2,28	40			
						44,51	2,034	100
45,1	1,4	50						
45,8	1,2	90	45,79	1,98	80			
51,9	1,1	15				51,85	1,762	42
60,9	1,5	15	60,46	1,53	10			
66,7	1,4	100	66,76	1,40	100			
76,1	1,2	10				76,37	1,246	21

EK-7. (devam) Sentezlenen Katalizörlerin Reaksiyon Sonrası X-Işını Kırınım Deseni Analiz Sonuçları

Çizelge 7.5. 12Ni-0,33Al₂O₃(20) katalizörünün X-ışını kırınım deseni verileri

Numune			Literatür								
12Ni@0,33Al ₂ O ₃ (20)			γ -Al ₂ O ₃ Dosya No.: 29-0063			Ni Dosya No.: 04-0850			C Dosya No.: 23-0064		
2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀
18,3	4,8	60									
			19,58	4,53	35						
20,4	4,3	40									
24,5	3,6	5									
26,4	3,4	10							26,5	3,36	100
27,9	3,2	10									
29,1	3,1	15									
31,8	2,8	10	31,94	2,80	45						
32,4	2,8	5									
33,9	2,6	30									
36,8	2,4	15									
37,7	2,4	15	37,60	2,39	65						
39,9	2,3	10	39,49	2,28	40						
44,4	2,0	100				44,51	2,034	100	44,6	2,03	50
45,7	2,0	10	45,79	1,98	80						
51,9	1,8	20				51,85	1,762	42	54,6	1,67	80
			60,46	1,53	10						
66,7	1,4	20	66,76	1,40	100						
76,4	1,2	15				76,37	1,246	21	77,4	1,23	30



Gazili olmak ayrıcalıktır