

**METANIN KURU REFORM REAKSİYONU İÇİN
KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ**

Gülçin TOPALOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2012

ANKARA

Gülçin TOPALOĞLU tarafından hazırlanan “METANIN KURU REFORM REAKSİYONU İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Gülşen DOĞU
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doç. Dr. Sena YAŞYERLİ
İkinci Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Prof Dr. Serpil TAKAÇ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniv.

Prof. Dr. Gülşen DOĞU
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniv.

Prof. Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniv.

Tarih: 20/09/2012

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

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Gülçin TOPALOĞLU

**METANIN KURU REFORM REAKSİYONU İÇİN KATALİZÖR
GELİŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Gülçin TOPALOĞLU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Eylül 2012

ÖZET

Metanın karbondioksit ile kuru reformu reaksiyonu, sera etkisine neden olan gazların (CH_4 ve CO_2) kullanılabilir ürünler olan sentez gazına (CO , H_2) dönüşümü nedeniyle önem kazanmıştır. Çalışma kapsamında yüksek yüzey alanı ve kararlı yapılara sahip hidrotalsit (HT) benzeri katalizörler sentezlenmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde, birlikte çöktürme yöntemi ile farklı Ni/Mg mol oranlarına sahip Ni-MgAlO katalizörleri ve nikel miktarı sabit tutularak HT yapısında bulunan Mg yerine Ca kullanılarak Ni-CaAlO katalizörleri sentezlenmiş ve katalitik aktivite deneyleri yürütülmüştür. Bu deneyler sonucunda, farklı Ni/Mg mol oranlarına sahip katalizörler arasında en iyi dönüşümü ve kararlı aktiviteyi gösteren Ni-MgAlO₃ (Ni/Mg:0,2) ile uzun ömürlülük deneyleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanma yönteminin etkisinin belirlenebilmesi amacıyla emdirme yöntemiyle Ni@MgAlO ve Ni@CaAlO katalizörleri hazırlanmış ve reaksiyonda denenmiştir. Çalışmanın son aşamasında Ni-CaAlO ve Ni-MgAlO katalizörlerine emdirme yöntemi ile kütlece %1 rutenyum yüklenerek Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO hazırlanmış ve katalitik aktiviteleri denenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD, BET yüzey alanı, ICP-MS, SEM, TPR ve TGA/DTA analizleri yapılmıştır.

Katalitik aktivite deneyleri sonucunda, birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Ni-CaAlO katalizörü varlığında yürütülen reaksiyon sonucunda H_2/CO oranının bire yaklaştığı görülmüştür. Uzun ömürlülük deneyine tabi tutulan Ni-MgAlO₃ katalizörünün 50 saatlik reaksiyon sonrasında aktivitesini koruduğu ve metan ve CO₂ dönüşümlerinin sırası ile 0,27 ve 0,32 olduğu belirlenmiştir. Ters su gazı reaksiyonunun, emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde (Ni@MgAlO₁) önemini kaybettiği gözlenmiştir. TGA analizi sonucunda Ni-MgAlO₃ katalizörüne emdirme yöntemi ile rutenyum ilavesinin oluşan karbon miktarını %27'den %18'e düşürdüğü gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.080

Anahtar kelime : Metanın kuru reform reaksiyonu, hidrotalsit, Ni-MgAlO

Sayfa Adedi : 172

Tez Yöneticileri : Prof. Dr. Gülşen DOĞU, Doç. Dr. Sena YAŞYERLİ

**DEVELOPMENT OF CATALYST FOR DRY REFORMING OF METHANE
(M.Sc. Thesis)**

Gülçin TOPALOĞLU

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
September 2012**

ABSTRACT

Reaction of dry reforming of methane with carbon dioxide, has gained importance due to the transformation of the greenhouse effect gases (CH_4 and CO_2) into synthesis gas (CO , H_2) which are usable products. In this study, hydrotalcite (HT) - like catalysts having high surface area and highly stable structures were synthesized. In the first part of the study, Ni-MgAlO catalysts with different Ni/Mg molar ratios were synthesized by co-precipitation method. Then, keeping the Ni amount constant Ni-CaAlO catalysts were synthesized by exchanging Mg in the hydrotalcite structure by Ca and activity tests were performed. Among the catalysts with different Ni/Mg ratios, the most active and stable catalyst was Ni-MgAlO₃ (Ni/Mg:0,2) and long term activity tests were then carried out with this catalyst. In order to determine the effect of preparation technique, Ni@MgAlO and Ni@CaAlO were prepared by the impregnation method and tested in the reaction. In the last part of the study, by the addition of 1% by mass of ruthenium to the Ni-CaAlO and Ni-MgAlO catalysts by impregnation method, Ru@ NiMgAlO and Ru@NiCaAlO were prepared and their catalytic activities were tested. In order to determine the structural and physical properties of the prepared catalysts, XRD, BET surface area, and ICP-MS, SEM, TPR and TGA / DTA analyzes were conducted.

As a result of the catalytic activity tests, it was observed that H_2/CO ratio achieved with Ni-CaAlO catalyst, which was prepared by the co-precipitation

method, was approximately one. Ni-MgAlO₃ catalyst which was subjected to durability tests for 50 hours of reaction time, kept its activity and the conversions of methane and CO₂ achieved with this catalyst were 0.27 and 0.32, respectively. It was observed that, reverse water gas shift reaction lost its significance when the catalyst prepared by impregnation method (Ni@MgAlO₁) was used. After the TGA analysis, it was observed that the addition of rutenyum to Ni-MgAlO₃ catalyst by the impregnation method decreased the amount of formed carbon from 27% to 18%.

Science Code : 912.1.080

Key Words : Dry reforming of methane, hydrotalcite, Ni-MgAlO

Page Number : 172

Advisers : Prof. Dr. Gülşen DOĞU, Doç. Dr. Sena YAŞYERLİ

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tez çalışması olarak öneren, bilgi ve tecrübesiyle çalışmama yön veren tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Gülşen DOĞU hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her basamağında bana çok büyük sabır gösteren ve yanımda olan Sayın Doç. Dr. Sena YAŞYERLİ hocama, çalışmalarımda bilgisiyle bana ışık tutan Sayın Prof Dr. Timur DOĞU hocama, en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen annem Zemze YERLİKAYA, babam Ahmet Şevki YERLİKAYA, yeğenim Yağız Veli KARAKAYA, kardeşlerim Gamze KARAKAYA ve Hakan YERLİKAYA ayrıca benden yardım, destek ve sevgisini hiçbir zaman esirgemeyen eşim Mehmet Kayhan TOPALOĞLU' na teşekkürü bir borç bilirim.

Tezle veya laboratuvar işleriyle ilgili herhangi bir yardıma ihtiyaç duyduğumda benden desteklerini esirgemeyen Hüseyin ARBAĞ, Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU, Mehmet TAŞDEMİR, Özge AKTAŞ, Saliha KILIÇARSLAN ve diğer kinetik ekibi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xv
RESİMLERİN LİSTESİ	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Hidrojen Üretimi	3
2.1.2. Hidrojen üretim yöntemleri	4
2.2. Metanın Kuru Reformu Reaksiyonu İle Hidrojen Üretimi.....	7
2.3. Gözenekli Malzemeler.....	11
2.3.1. Gözenekliliğin sınıflandırılması	12
2.4. Hidrotalsit	13
2.4.1. Hidrotalsitlerin kullanım alanları.....	13
2.4.2. Hidrotalsitin tanımı ve genel özellikleri	13
2.4.3. Hidrotalsit sentez yöntemleri	17
2.5. Hidrotalsit Sentezi ve Karakterizasyonu için Literatürde Yapılan Çalışmalar	22
3. DENEYSEL METOD	33
3.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hidrotalsit Benzeri (HT) Katalizörlerin Hazırlanması.....	33

Sayfa

3.2. Emdirme Yöntemi ile HT Benzeri Katalizörlerin Hazırlanması	36
3.3. Emdirme Yöntemi ile Rutenyum İçeren HT Benzeri Katalizörlerin Hazırlanması.....	39
3.4. Karakterizasyon Çalışması.....	42
3.4.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD).....	42
3.4.2. BET (Brunauer, Emmett, Teller) yüzey alanı.....	44
3.4.3. Termogravimetrik (TGA/DTA) analiz	47
3.4.4. Sıcaklık programlı indirgenme (TPR)	47
3.4.5. (Taramalı Elektron Mikroskobu) SEM.....	48
3.4.6. (Endüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi) ICPS-MS.....	48
3.5. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu Deneyleri.....	52
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	56
4.1. Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları	57
4.1.1. Hidrotalsit benzeri (HT) malzemelerin hazırlanması ve karakterizasyon çalışmaları	57
4.1.2. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Ni içeren HT benzeri katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları	62
4.1.3. Emdirme yöntemi ile Ni içeren HT benzeri katalizörlerin karakterizasyon çalışması	77
4.1.4. Rutenyum içeren HT benzeri katalizörlerin karakterizasyon çalışması	82
4.2. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu Katalitik Test Sonuçları.....	86
4.2.1. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Ni içeren HT benzeri katalizörlerin aktivite sonuçları	89
4.2.2. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ca içeren HT benzeri katalizörlerin aktivite sonuçları	99

Sayfa

4.2.3. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ni-MgAlO ve Ni-CaAlO katalizörlerinin reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları	105
4.2.4. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Mg ve Ca içeren HT benzeri katalizörlerin aktivite sonuçları.....	116
4.2.5. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Mg ve Ca içeren HT benzeri katalizörlerin reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları	121
4.2.6. Rutenyum içeren HT benzeri katalizörlerin aktivite sonuçları.....	126
4.2.7. Ru içeren HT benzeri katalizörlerin reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları	127
5. SONUÇLAR	135
KAYNAKLAR	137
EKLER.....	142
EK-1 Ürün ve reaktant gazlarının gaz kromatografi cihazıyla kalibrasyonu	143
EK-2 Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen hidrotalsit benzeri malzemeler için belirlenen CH ₄ -CO ₂ dönüşümü, CO-H ₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama	146
EK-3 Hidrotalsit benzeri malzemelerin hazırlama çalışmaları için ön deneyler	151
EK-4 Ni- MgAlO katalizörünün XRD ve d- değerleri sonuçları	155
EK-5 Metanın kuru reformunun denge dönüşümünün hesaplanması.....	156
EK-6 Ni-MgAlO katalizörlerinin aktivite sonuçları ve reaksiyon sonrası XRD ve d-değerleri sonuçları	161
EK-7 Farklı sürelerde reaksiyona giren Ni-MgAlO ₃ katalizörlerinin TGA/DTA analiz grafikleri.....	166
EK-8 Ni içerikli Ni-MgAlO, Ni@MgAlO, Ni-CaAlO ve Ni@CaAlO katalizörlerinin aktivite sonuçları.....	168
ÖZGEÇMİŞ	172

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Hidrojen üretim alternatiflerinin sınıflandırılması.....	4
Çizelge 2.2. Gözenekli malzemelerin sınıflandırılması	12
Çizelge 2.3. Minerallerin simetrileri ve kristolografik parametreleri	17
Çizelge 2.4. Bazı M(II) ve M(III) hidroksitlerin hazırlanma pH'ları	21
Çizelge 2.5. Hidrotalsit benzeri malzemeler ile metanın kuru reform reaksiyonu çalışmaları ile ilgili araştırmalar	29
Çizelge 3.1. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan hidrotalsit benzeri katalizörler.....	33
Çizelge 3.2. Emdirme Yöntemi ile hazırlanan HT Benzeri Katalizörler	36
Çizelge 3.3. Hazırlanan MgAlO, CaAlO, Ni-MgAlO Ni-CaAlO, Ni@MgAlO, Ni@CaAlO, Ru@Ni-MgAlO, Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin sentez yöntemleri, adları ve sentez çözeltisindeki metal oranları	41
Çizelge 3.4. HT benzeri katalizörler ve yapılan karakterizasyon çalışmaları	50
Çizelge 4.1. MgAlO ₂ (Mg/Al:3) (kalsinasyon sonrası) malzemesinin XRD ve d-değerleri sonuçları	58
Çizelge 4.2. MgAlO MgAlO ₂ SG (kalsinasyon öncesi) malzemesinin XRD ve d-değerleri	59
Çizelge 4.3. CaAlOSG (kalsinasyon öncesi) malzemesi için XRD analizi ve d değeri sonuçlar	60
Çizelge 4.4. CaAlO (kalsinasyon sonrası) malzemesi için XRD analizi ve d değeri sonuçları	61
Çizelge 4.5. MgAlO ve CaAlO malzemelerinin ICP-MS ve BET yüzey alanı sonuçları.....	61
Çizelge 4.6. Ni-MgAlO, Ni-CaAlO ve Ni-MgCaAlO katalizörlerinin BET yüzey alanı ve ICP-MS analizi sonuçları	63
Çizelge 4.7. Ni-MgAlO ₁ katalizörü için XRD analizi ve d değeri sonuçları	64

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.8. Ni-CaAlOSG katalizörünün XRD analiz sonuçları ve d değerleri	66
Çizelge 4.9. Ni-CaAlO katalizörünün XRD analiz sonuçları ve d değerleri	67
Çizelge 4.10. İndirgenmiş MgAlO, Ni-MgCaAlO ve Ni-CaAlO katalizörlerinin BET yüzey alanı sonuçları.....	70
Çizelge 4.11. İndirgenmiş Ni-MgAlO ₁ , Ni-MgAlO ₂ , Ni-MgAlO ₃ katalizörlerinin XRD analiz sonuçları ve d değerleri	71
Çizelge 4.12. Ni-CaAlO malzemesi için XRD analizi ve d değeri sonuçları	73
Çizelge 4.13. Ni@MgAlO ve Ni@CaAlO katalizörlerinin BET yüzey alanı sonuçları.....	78
Çizelge 4.14. Ni@MgAlO ₁ katalizörünün XRD analiz sonuçları ve d değerleri.....	80
Çizelge 4.15. Ni@CaAlO katalizörünün XRD ve d-değerleri	81
Çizelge 4.16. Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin BET yüzey alanı sonuçları	83
Çizelge 4.17. Ru@Ni-MgAlO katalizörünün XRD ve d-değerleri	84
Çizelge 4.18. Ru@Ni-CaAlO katalizörünün XRD ve d-değerleri	85
Çizelge 4.19. Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler ve reaksiyon koşulları (Toplam besleme akış hızı=60mL/dak)	89
Çizelge 4.20. Ni içerikli katalizörlerinin reaksiyon öncesi ve sonrası BET yüzey alanı sonuçları	106
Çizelge 4.21. Ni-MgAlO ₁ (Ni/Mg:2) katalizörünün reaksiyon sonrası X-ışını kırınım desenleri ve d-değeri	107
Çizelge 4.22. Ni-MgAlO ₃ katalizörünün reaksiyon sonrası XRD analiz ve d- değeri sonuçları (1440 dakika).....	109
Çizelge 4.23. Ni-CaAlO katalizörünün reaksiyon sonrası XRD analizi ve d-değerleri (240 dak.)	111

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.24. Reaksiyon sonrasında Ni-MgAlO ₃ katalizörünün TGA analiz sonuçları	112
Çizelge 4.25. Reaksiyon sonrasında Ni-MgAlO ₃ katalizörünün TGA analiz sonuçları	114
Çizelge 4.26. Ni@MgAlO ₁ , Ni@MgAlO ₂ ve Ni@CaAlO katalizörlerine ait reaksiyon öncesi ve sonrası BET yüzey alanı sonuçları	121
Çizelge 4.27. Ni@MgAlO katalizörünün 240 dakikalık reaksiyon sonrası XRD analiz ve d- değeri sonuçları	122
Çizelge 4.28. Ni@CaAlO katalizörünün reaksiyon sonrası XRD analizi ve d-değerleri	124
Çizelge 4.29. Reaksiyon sonrasında Ni@CaAlO ve Ni@MgAlO ₁ katalizörlerinin TGA analiz sonuçları	125
Çizelge 4.30. Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin reaksiyon öncesi ve sonrası BET yüzey alanları	128
Çizelge 4.31. Ru@Ni-MgAlO katalizörünün reaksiyon sonrası XRD ve d-değerleri	129
Çizelge 4.32. Ru@Ni-CaAlO katalizörünün reaksiyon sonrası XRD analizi ve d-değerleri	130
Çizelge 4.33. Reaksiyon sonrasında Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin TGA analiz sonuçları	132

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Hidrotalsit yapısında bulunan iyonların oktohedral dizilimi	14
Şekil 2.2. Birlikte çöktürme prosesi ile hazırlanan katalizörler için hazırlama şeması	19
Şekil 2.3. Bir çözeltiden, katı bir madde oluşumunun gösterimi	20
Şekil 3.1. Birlikte çöktürme yöntemi ile hidrotalsit benzeri katalizörlerin sentezinin şematik gösterimi	36
Şekil 3.2. Emdirme yöntemi ile HT benzeri katalizörlerinin sentezinin şematik gösterimi	38
Şekil 3.3. Metanın kuru reform reaksiyonu deney sisteminin şematik gösterimi	54
Şekil 4.1. a) MgAlOSG, b) MgAlO ₂ malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri	58
Şekil 4.2. a) CaAlOSG, b) CaAlO malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri	60
Şekil 4.3. Ni/Mg mol oranlar farklı Ni-MgAlO katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri a) Ni-MgAlO ₁ , b) Ni-MgAlO ₂ , c) Ni-MgAlO ₃	64
Şekil 4.4. a) Ni-CaAlOSG(kalsinasyon öncesi), b) Ni-CaAlO (kalsinasyon sonrası) katalizörlerinin X ışını kırınım desenleri	65
Şekil 4.5. Ni-MgAlO ₃ katalizörünün TPR analiz grafiği	68
Şekil 4.6. Ni-CaAlO katalizörünün TPR analizi grafiği	69
Şekil 4.7. İndirgenmiş Ni-MgAlO katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri a) Ni-MgAlO ₁ , b) Ni-MgAlO ₂ , c) Ni-MgAlO ₃	71
Şekil 4.8. İndirgenmiş Ni-CaAlO katalizörünün X-ışını kırınım desenleri	73
Şekil 4.9. İndirgenmiş katalizörlerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi a) Ni-MgAlO ₃ adsorpsiyon, b) Ni-MgAlO ₃ desorpsiyon, c) Ni-CaAlO adsorpsiyon, d) Ni-CaAlO desorpsiyon	74

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. İndirgenmiş katalizörlerin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı a)Ni-MgAlO ₃ , b)Ni-CaAlO ₃	75
Şekil 4.11. Ni-MgAlO ₃ katalizörünün TPR analiz grafiği	75
Şekil 4.12. İndirgenmiş Ni-CaAlO ₃ katalizörünün TPR analizi grafiği	76
Şekil 4.13. Ni-MgAlO ₃ katalizörünün TGA analizi grafiği	76
Şekil 4.14. Emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin TPR analizi grafikleri a)Ni@MgAlO ₁ , b) Ni@MgAlO ₂	79
Şekil 4.15. İndirgenmiş Ni@MgAlO ₃ katalizörünün X-ışını kırınım desenleri	79
Şekil 4.16. Ni@CaAlO ₃ katalizörünün X-ışını kırınım desenleri a)Ni@CaAlO ₃ , b) CaAlO ₃	80
Şekil 4.17. Emdirme yöntemi ile sentezlenen indirgenmiş katalizörlerin TPR analizi grafikleri (a) Ni@MgAlO ₁ (b) Ni@MgAlO ₂	82
Şekil 4.18. Ru@Ni-MgAlO ₃ (Ni/Mg:0,2 ve (Ni+Mg)/Al:3)katalizörünün X-ışını kırınım desenleri	84
Şekil 4.19. Ru@Ni-CaAlO ₃ (Ni/Ca:0,2 ve (Ni+Ca)/Al:3)katalizörünün X-ışını kırınım desenleri	85
Şekil 4.20. Metanın kuru reform reaksiyonu için termodinamik denge eğrisi (CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1).....	87
Şekil 4.21. Ni-MgAlO ₃ (Ni/Mg:0,2) katalizörü ile elde edilen CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri	90
Şekil 4.22. Ni-MgAlO ₃ katalizörü ile elde edilen CH ₄ dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçiciliği.....	91
Şekil 4.23. Ni-MgAlO ₃ katalizörü ile elde edilen CO ₂ dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçiciliği.....	91
Şekil 4.24. Ni-MgAlO ₃ katalizörünün H ₂ ve CO verimleri	92
Şekil 4.25. a)Ni-MgAlO ₁ , b) Ni-MgAlO ₂ , c)Ni-MgAlO ₃ katalizörleri ile elde edilen CH ₄ dönüşümleri	93

Şekil	Sayfa
Şekil 4.26. a)Ni-MgAlO ₁ , b) Ni-MgAlO ₂ , c)Ni-MgAlO ₃ katalizörleri ile elde edilen CO ₂ dönüşümleri	93
Şekil 4.27. a) Ni-MgAlO ₁ , b) Ni-MgAlO ₂ , c)Ni-MgAlO ₃ katalizörleri ile elde edilen CH ₄ dönüşümüne göre belirlenen H ₂ seçiciliği	94
Şekil 4.28. a)Ni-MgAlO ₁ , b) Ni-MgAlO ₂ , c)Ni-MgAlO ₃ katalizörleri ile elde edilen CH ₄ dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliği	95
Şekil 4.29. a)Ni-MgAlO ₁ , b) Ni-MgAlO ₂ , c)Ni-MgAlO ₃ katalizörlerinin H ₂ verimi.....	96
Şekil 4.30. NiMgAlO ₃ katalizörü ile elde edilen CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri.....	97
Şekil 4.31. Ni-MgAlO ₃ katalizörü ile elde edilen CH ₄ dönüşümüne göre belirlenen CO ve H ₂ seçiciliği.....	97
Şekil 4.32. Ni-MgAlO ₃ katalizörü ile elde edilen CO ₂ dönüşümüne göre belirlenen CO ve H ₂ seçiciliği	98
Şekil 4.33. Ni-MgAlO ₃ katalizörünün CO ve H ₂ verimi.....	98
Şekil 4.34. Ni-CaAlO katalizörü ile elde edilen CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri.....	99
Şekil 4.35. Ni-CaAlO katalizörü ile elde edilen CH ₄ dönüşümüne göre belirlenen CO ve H ₂ seçiciliği.....	100
Şekil 4.36. Ni-CaAlO katalizörü ile elde edilen CO ₂ dönüşümüne göre belirlenen CO ve H ₂ seçiciliği.....	100
Şekil 4.37. Ni-CaAlO katalizörünün CO ve H ₂ verimleri	101
Şekil 4.38. Ni-MgCaAlO katalizörü ile elde edilen CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri	102
Şekil 4.39. Ni-MgCaAlO katalizörü ile elde edilen CH ₄ dönüşümüne göre belirlenen CO ve H ₂ seçiciliği	102
Şekil 4.40. Ni-MgCaAlO katalizörü ile elde edilen CO ₂ dönüşümüne göre belirlenen CO ve H ₂ seçiciliği)	103
Şekil 4.41. Ni-MgCaAlO katalizörünün CO ve H ₂ verimleri	104
Şekil 4.42. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen HT benzeri katalizörler ile elde edilen CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri.....	104

Şekil	Sayfa
Şekil 4.43. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen HT benzeri katalizörlerle elde edilen CH ₄ dönüşümüne göre H ₂ ve CO seçicilikleri	105
Şekil 4.44. a) Ni-MgAlO ₁ , b) Ni-MgAlO ₂ , c) Ni-MgAlO ₃ katalizörlerinin X ışını kırınım desenleri	107
Şekil 4.45. a)İndirgenmiş Ni-MgAlO ₃ , b) 180 dak., c) 240 dak., d) 1440 dak. Ni-MgAlO ₃ katalizörünün X ışını kırınım desenleri	108
Şekil 4.46. Ni-CaAlO katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası X-ışını kırınım desenleri	110
Şekil 4.47. Ni-MgAlO katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA analizleri sonuçları	112
Şekil 4.48. Ni-CaAlO katalizörünün reaksiyon sonrası TGA analiz grafiği.....	114
Şekil 4.49. Ni-MgAlO ₃ ve Ni-CaAlO katalizörlerinin karşılaştırılması	115
Şekil 4.50. Ni@MgAlO ₁ (Ni/Mg:0,2) katalizörü ile elde edilen CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri	117
Şekil 4.51. Ni@MgAlO ₁ katalizörü ile elde edilen CH ₄ dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçiciliği.....	117
Şekil 4.52. a) Ni@MgAlO ₁ , b) Ni@MgAlO ₂ katalizörlerinin metan ve karbondioksit dönüşümleri	118
Şekil 4.53. a)Ni@MgAlO ₁ , b) Ni@MgAlO ₂ katalizörleri ile elde edilen CH ₄ dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçiciliği.....	119
Şekil 4.54. Ni@CaAlO katalizörü ile elde edilen metan ve karbondioksit dönüşümleri	120
Şekil 4.55. Ni@CaAlO katalizörü ile elde edilen CH ₄ dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçiciliği.....	120
Şekil 4.56. Ni@MgAlO katalizörünün reaksiyon sonrası X-ışını kırınım desenleri	122
Şekil 4.57. Ni@CaAlO katalizörünün reaksiyon sonrası ait X-ışını kırınım desenleri	123
Şekil 4.58. a) Ni@CaAlO (Ni/Ca:0,2), b) Ni@MgAlO ₁ (Ni/Mg:0,2) katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA analizleri sonuçları.....	125

Şekil	Sayfa
Şekil 4.59. a) Ru@Ni-MgAlO, b) Ru@Ni-CaAlO katalizörleri ile elde edilen CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri	126
Şekil 4.60. a) Ru@Ni-MgAlO, b) Ru@Ni-CaAlO katalizörleri ile elde edilen CH ₄ dönüşümüne göre H ₂ ve CO seçicilikleri.....	127
Şekil 4.61. Ru@Ni-MgAlO katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası X-kırınım desenleri	129
Şekil 4.62. Ru@Ni-CaAlO katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası X-kırınım desenleri	130
Şekil 4.63. a) Ru@Ni-MgAlO, b) Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA analizleri sonuçları	131

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Hidrotalsit yapısının 3 boyutlu gösterimi	15
Resim 2.2. Hidrotalsitin kristal yapısı	15
Resim 3.1. Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazının önden görünümü	45
Resim 3.2. Quanto Chrome TPR Cihazı	48
Resim 4.1. Resim 4.1. İndirgenmiş Ni-MgAlO ₃ katalizörünün SEM fotoğrafları (a) 5000 büyütme, (b) 700 büyütme	77
Resim 4.2. Ni-MgAlO ₃ katalizörünün 240 ve 1440 dakikalık reaksiyon sonrası SEM fotoğrafları a) 5 000 büyütme 240 dak.b) 10 000 büyütme 240 dak c) 5 000 büyütme 1440 dak. d) 10 000 büyütme 1440 dak.	115
Resim 4.3. Ni-CaAlO katalizörünün 240 dakikalık reaksiyon sonrası SEM fotoğrafları a)5 000 büyütme b) 80 000 büyütme	116
Resim 4.4. a) Ru@Ni-MgAlO , b) Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin reaksiyon sonrası SEM fotoğrafları 5 000 büyütme, 40 000 büyütme ve 80 000 büyütme	133

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
$S_{H_2} (CH_4)$	Metan dönüşümüne göre hidrojen seçiciliği
$S_{H_2} (CO_2)$	Karbondiyoksit dönüşümüne göre hidrojen seçiciliği
$S_{CO} (CH_4)$	Metan dönüşümüne göre karbon monoksit seçiciliği
$S_{CO} (CO_2)$	Karbondiyoksit dönüşümüne göre karbon monoksit seçiciliği
X_{CH_4}	Metan dönüşümü
X_{CO_2}	Karbondiyoksit dönüşümü
V_{H_2}	Hidrojen verimi
V_{CO}	Karbon monoksit verimi
ΔH	Reaksiyon entalpisi, kJ/mol
λ	X-ışını dalga boyu, Å
θ	Kırınım açısı
Kısaltmalar	Açıklamalar
BET	“Brunauer-Emmett-Teller”
EDS	Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
ICP-MS	Endüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
MgAlO1	Birlikte çöktürme yöntemi ile birinci hazırlama
MgAlO2	Birlikte çöktürme yöntemi ile ikinci hazırlama
MgAlO3	Birlikte çöktürme yöntemi ile üçüncü hazırlama
Ni-MgAlO1	Birlikte çöktürme yöntemi ile nikel içerikli birinci hazırlama
Ni-MgAlO2	Birlikte çöktürme yöntemi ile nikel içerikli ikinci hazırlama
Ni-MgAlO3	Birlikte çöktürme yöntemi ile nikel içerikli üçüncü hazırlama
Ni@MgAlO1	Emdirme Yöntemi ile nikel içerikli birinci hazırlama
Ni@MgAlO2	Emdirme Yöntemi ile nikel içerikli ikinci hazırlama
Ni-CaAlO1	Birlikte çöktürme yöntemi ile kalsiyum içeren birinci hazırlama

Ni@CaAlO₂	Birlikte çöktürme yöntemi ile kalsiyum içeren ikinci hazırlama
Ru@Ni-MgAlO	Emdirme Yöntemi ile nikel içerikli birinci hazırlama
Ru@Ni-CaAlO	Emdirme Yöntemi ile nikel içerikli birinci hazırlama
SEM	Taramalı elektron Mikroskopisi
TGA	Termogravimetrik analizi
TPR	Sıcaklık programlı indirgeme
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Dünyanın giderek artan enerji gereksinimi araştırmacıları çevreyi kirletmeyen ve sürdürülebilir enerji teknolojileri ile ilgili çalışmalara yöneltmektedir. Hidrojen enerjisi ileri teknolojisi ile geleceğin yakıtı olarak düşünülmektedir. Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir yan etkisi bulunmamaktadır. Hidrojen, enerji kaynağından çok bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Doğada elementel halde bulunmayan hidrojenin elde edilmesi için farklı teknikler ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Hidrojen genel olarak; fosil yakıtlardan elde edilebildiği gibi güneş, hidrolik enerji gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile suyun elektrolizi ile, biyokütleden ve biyolojik proseslerle elde edilmektedir. Günümüzde hidrojen ağırlıklı olarak doğalgazdan buhar reformasyonu, kısmi oksidasyon ve kömürün gazlaştırılması ile elde edilmektedir [1]. Metanın kuru reform reaksiyonu ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) sera etkisine neden olan CH_4 ve CO_2 gazları ile hidrojen elde edilebilen endotermik katalitik bir reaksiyondur. Ayrıca; reaksiyon sonucu oluşan gaz bileşiminin de (H_2/CO) mol oranı yaklaşık olarak 1 civarındadır. Bu nedenle; hidrokarbonların Fischer-Tropsch sentezi üretiminde reaksiyon ürünleri hammadde olarak kullanılabilir. Ancak, metanın kuru reform reaksiyonunda oluşan yan reaksiyonlar H_2 konsantrasyonunu ve H_2/CO oranını büyük oranda etkilemektedirler. Metanın kuru reform reaksiyonu sırasında meydana gelen karbon birikimi, katalizör aktivitesini önemli ölçüde düşürmektedir. Karbon birikimini gidermek ve katalizörü daha aktif ve kararlı bir yapıya kılmak için günümüzde bu konu kapsamında birçok araştırma yapılmaktadır [2].

Son zamanlarda çalışmaların yoğunlaştığı gözenekli malzemelerden olan hidrotalsit esaslı malzemeler yüksek yüzey alanı ve kararlı yapıları ile katalizör, katalizör destek maddesi ve iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Hidrotalsitler mikro veya mezo gözenekli bir mineral olup, hidrotalsit bileşikleri anyonik ve çift katmanlı hidroksit olarak da bilinirler. Tabakalı bir yapıya sahip olan hidrotalsitin yapısal formülü, $[(\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2)[\text{A}^{n-}_{x/y} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}]$ olarak ifade edilmektedir [3]. Burada; M^{2+} : Ni^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , vb. M^{3+} : Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , vb. hidrotalsit tabakalarındaki

oktahedral pozisyonlardaki iki ve üç değerlikli katyonları belirtmektedir. A^{-n} ; (CO_2^{-3} , SO_2^{-4} , NO^{-3} , Cl^- , OH^- , v.b) tabakalar arası anyonu göstermektedir.

Hidrotalsit yapısını " burisit " den almaktadır. " Brusit" yapısında, magnezyum oktahedral şekilde 6 tane hidroksil grubuyla koordine olmuştur. Bu oktahedraller levhalar halinde gözüktür. Hidrotalsitte ise magnezyum katyonlarının bulunduğu kısım alüminyum katyonları ile yer değiştirmiştir. Bunun yanı sıra katmanlı yapının arasına farklı metaller yüklenerek yapı daha da güçlendirilebilir. Hidrotalsit benzeri malzemeler birlikte çöktürme metodu ile sentezlenmektedirler [5].

Bu çalışmada metanın kuru reform reaksiyonu ile hidrojen üretimi için yüksek yüzey alanına ve seçiciliğe sahip hidrotalsit benzeri malzemeleri sentezlenmiştir. Çalışmanın başlangıcında hidrotalsit benzeri malzemeleri sentezi birlikte çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilmiş ve sentezin tekrarlanabilirliği sağlanmıştır. Çalışmada farklı Ni/Mg oranlarında Ni-MgAlO katalizörleri ve katalizördeki aktif metal (Ni) oranı değiştirilmeden, hidrotalsit yapısında bulunan Mg yerine yine CO_2 adsorblama kapasitesi yüksek olan Ca yapıya eklenmiş ve Ni-CaAlO katalizörleri sentezlenmiştir. Ayrıca, Ni/Me^{+2} mol oranı 0,2 olacak şekilde Ni@CaAlO ve Ni@MgAlO katalizörleri emdirme yöntemi ile sentezlenmiş, sentez yöntemlerindeki farklılığın hem yapıdaki hemde reaksiyondaki etkileri araştırılmıştır. Birlikte çöktürme ile hazırlanan HT benzeri katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonundaki kararlılığını artırmak ve karbon oluşumunu azaltmak amacıyla Ni-MgAlO₃ ve Ni-CaAlO katalizörlerinin yapısına rutenyum metali emdirme yöntemi ile yüklenmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla X-ışını kırınım desenleri (XRD), BET yüzey alanı, sıcaklık program indirgeme (TPR), Endüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve termogravimetrik analizleri (TGA/DTA) gerçekleştirilmiştir. Dolgulu kolon reaktör sisteminde katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonunda katalitik testleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin reaksiyon sonrası karakterizasyonları XRD, BET yüzey alanı, SEM ve TGA/DTA analizleri yürütülmüştür.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Çalışma kapsamında metanın kuru reform reaksiyonu ile hidrojen üretimi için hidrotalsit benzeri malzemelerden katalizörler geliştirmeyi amaçlamaktadır. Kaynak araştırması üç genel başlık halinde verilmiştir. Birinci bölümde, hidrojen üretimi ve hidrojen üretimi için kullanılan yöntemler, ikinci bölümde; hidrotalsit, yapısı, sentez yöntemleri ve üçüncü bölümde ise, metanın kuru reform reaksiyon çalışmaları özetlenmektedir.

2.1. Hidrojen Üretimi

Hidrojen doğada saf halde bulunmayıp bileşikler halinde bulunmaktadır. Hidrojen çoğunlukla suda, çeşitli hidrokarbon formlarında ve diğer kimyasal bileşikler içinde mevcuttur. Bu nedenle hidrojenin bu bileşiklerden ayrıştırılması, ayrıştırma işlemi için de enerji (elektrik, ısı, güneş, rüzgar, dalga, nükleer ve jeotermal enerji gibi) gerekmektedir [2]. Hidrojenin üretim kaynakları bol ve çeşitlidir. Fosil yakıtlardan elde edilebildiği gibi güneş, rüzgar, hidrolik enerji gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile suyun elektrolizi ile üretimi, biyokütleden ve biyolojik proseslerle üretimi mümkündür. Günümüzde hidrojen ağırlıklı olarak doğalgazdan buhar reformasyonu sonucu elde edilmektedir [2]. Çizelge 2.1’de hidrojen üretim ve dağıtım opsiyonları detaylı bir şekilde verilmiştir [8].

Hidrojen, enerji kaynağından çok bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir [6]. Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, ulaşım araçlarından ısınmaya, sanayiden mutfaklarımıza kadar her alanda yararlanacağımız bir enerji sistemidir [7].

Çizelge 2.1. Hidrojen üretim alternatiflerinin sınıflandırılması [8].

Ham Geri Besleme	Prosesli Geri Besleme	Üretim Prosesleri	Proses Enerji Kaynakları	Üretim Stratejileri	Dağıtım Opsiyonları
Fosil Yakıtlar Kömür Doğal gaz Petrol	-Sentez gazı -Gazolin -Dizel Yakıt -Metanol -Amonyak Ham materyalin direk kullanımı	<u>Termal</u> -Reformasyon -Buhar reformasyonu -Kısmi Oksidasyon -Gazlaşma -Proliz	<u>Termal</u> -Fosil -Yenilebilir -Nükleer <u>Elektrik</u> -Fosil -Yenilebilir -Nükleer <u>Fotolitik</u> -Güneş	<u>Dağıtılmış</u> -Yakıt istasyonları -Kişisel binalar -Araç üzerinde <u>Yarı dağıtılmış</u> Market odaklı <u>Merkezi</u> -Kaynak merkezli	<u>Hidrojen</u> -Gaz -Boru hattı -Demiryolu -Tanker Sıvı -Tanker -Demiryolu - Hidritler <u>Gaz Taşıyıcıları</u> -Doğalgaz -Amonyak <u>Sıvı Taşıyıcıları</u> -Etanol -Metanol -Diğer organik sıvılar
Biyokütle	-Etanol -Metanol -Biyodizel -Biyo-gaz -Şekerler -Ham materyalin direk kullanımı	<u>Elektrokimyasal</u> -Elektroliz -Foto-elektrokimyasal <u>Biyolojiksel</u> -Foto-biyolojiksel -Aerobik fermentasyon -Anerobik fermentasyon			
Atık Materyal Su	-Ham materyalin direk kullanımı				

2.1.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen üretim yöntemleri altı ana başlık altında toplanabilir; hidrokarbonların reformu, kömürün gazlaştırılması, amonyak reformu, plazma reformu, biyokütleden ve sudan hidrojen üretimi şeklinde gerçekleşmektedir [9].

Kömürün gazlaştırılması

Kömürün gazlaştırılması hidrojen üretiminde kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Bu işleme “Koppers-Totzek” işlemi de denilmektedir. Pratik uygulamaları olsa da reaksiyonun endotermik olması sebebiyle ek enerji gereksinimine ihtiyaç vardır.



Bu yöntemde kömür yaklaşık 900°C sıcaklıkta ve yine yüksek basınçta, oksijen ya da havaya veya buhara maruz bırakılır. Bu şartlar altında reaksiyon sırasında kömürden karbon molekülleri ayrışmaya başlarken, CO, H₂ ve diğer gaz bileşenlerin oluşmasını sağlayan bir dizi reaksiyon da harekete geçer. Hidrojen içeriğinin zenginleştirilmesi için su, CO₂ yer değiştirme reaksiyonları gelişmiş reaktörlerde gerçekleşir. Prosesdeki CO₂, NO_x, SO₂ emisyonları metandan hidrojen üretimine göre daha fazladır. Özellikle meydana gelen CO emisyonlarının tamamına yakını CO₂ 'e dönüştüğünden CO₂ emisyonu çok daha fazladır. Ardından oluşan sentez gazı arındırılır ve saf hidrojen elde edilir [12].

Biyokütleden hidrojen üretimi

Biyokütlenin (odun, ot, tarımsal ve hayvansal atıklar vs.) gazlaştırılması işleminde de aynı kömür gibi biyokütle belli miktarda oksijenle yüksek basınçta ve sıcaklıkta karıştırılarak CO₂, CO ve CH₄ 'den oluşan bir gaz elde edilir. Arındırma işlemlerinden sonra reformasyonla hidrojen elde edilir. Bu yöntem çok düşük maliyetli bir üretim metodudur. Hammadde ucuz ve yenilenebilir bir kaynaktır [12]. Ancak, bu yöntemde de CO₂, NO_x, SO₂ emisyonları kömürün gazlaştırılması reaksiyonundaki gibi önem taşımaktadır.

Sudan hidrojen üretimi

Elektrokimyasal hidrojen üretim yöntemlerinden suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi şu an için en pahalı yöntemdir ancak ileride bu üretim metodunda ilerleyen teknoloji ile maliyetlerin düşmesi beklenmektedir. Yöntemin en temiz hidrojen üretim yolu olabilmesi için elektrolizde kullanılan elektrik enerjisinin yenilenebilir kaynaklardan yani; güneş, rüzgar, dalga, jeotermal vb. alternatif enerji kaynaklarından üretilmesi gerekmektedir.

Hidrokarbonların reformu

Son zamanlarda yenilenebilir kaynaklarla hidrojen üretimi araştırmacıların ilgisini çekse de fosil yakıtlarla hidrojen üretimi günümüzün önemli yöntemlerindendir. Buhar reformu, hidrokarbonların katalitik kısmi oksidasyonları, kuru ve ototermal reform sentez gazları ($\text{CO} + \text{H}_2$) ya da H_2 üretimi için önemli yöntemlerdir [10].

Buhar reformu

Günümüzde endüstride en çok uygulanan yöntem metanın buhar reformu ile hidrojen üretimi yöntemidir. Metan gazı $800\text{-}900^\circ\text{C}$ sıcaklıklar arasında buharla ve bir katalizör kullanılarak (yüksek aktivitede bir element olan nikel) reaksiyona girer. Metanın buhar reformu ile hidrojen üretimi reaksiyonu ana reaksiyon da (2.2) görüldüğü gibidir. Reaksiyon endotermik bir reaksiyon olup ihtiyaç duyulan enerjinin bir kısmı metan gazının yanması ile elde edilir. Bu reaksiyon sonucunda sentez gazı (CO , H_2) elde edilir.

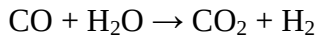
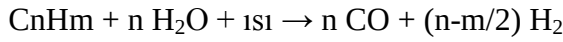
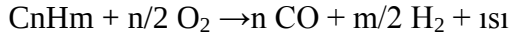


Reaksiyondan çıkan gaz birçok dönüşüm reaksiyonuna gereksinime ihtiyaç kalmaksızın oldukça yüksek miktarda H_2 ihtiva eder. Sonuç olarak, buhar reformasyonunda yüksek saflıkta hidrojen üretmenin önemli bir adımı CO_2 'nin ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Ancak reaksiyon çok yüksek sıcaklıklarda meydana geldiğinden maliyeti oldukça fazladır [11].

Kısmi oksidasyon

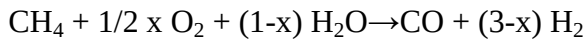
Hidrokarbonların katalitik olan ve olmayan kısmi oksidasyonları motorlu taşıtlarda yakıt hücreleri geliştirilmesi için son zamanlarda büyük önem taşıyan prosesler haline gelmiştir. Katalizör olmadan gerçekleşen kısmi oksidasyon reaksiyonlarında

1300-1500⁰C sıcaklık aralığında yüksek karbon oluşumları ve sinterleşmeler görülmektedir. Kısmi oksidasyon prosesinin verimi doğalgazın buhar reformu prosesinin veriminden daha az ve yaklaşık olarak % 50 civarındadır [10].



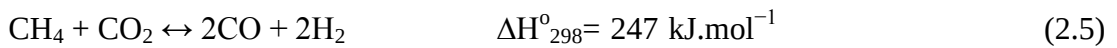
Ototermal reform

Kısmi oksidasyon tepkimesinin buhar reformu ile birleştirildiği bir yöntem olup genel reaksiyon ekzotermiktir.



2.2. Metanın Kuru Reformu Reaksiyonu İle Hidrojen Üretimi

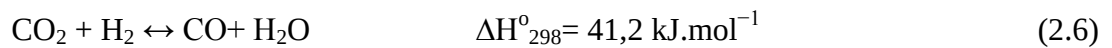
Sera etkisine yol açan gazlardan (CH₄ ve CO₂) metanın kuru reform reaksiyonu ile sentez gazı (H₂ ve CO) üretilebilmektedir. Bu yöntemle üretilen sentez gazının düşük H₂/CO oranında (H₂/CO ~1) olması “Fischer-Tropsch” sentezi için hammadde olarak kullanılmasına imkan sağlamaktadır. Katalitik bir reaksiyon olan metanın kuru reform reaksiyonu sonucunda oluşan H₂ ayrıca enerji deposu olarak da kullanılabilir [14]. Metanın kuru reform reaksiyonu aşağıda verilmektedir.



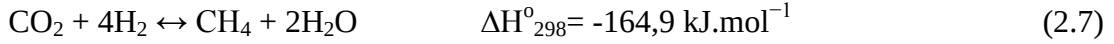
Metanın kuru reform reaksiyonu ile birlikte yan reaksiyonlar da gerçekleşebilir [15].

Bunlar;

Ters su gazı reaksiyonu:

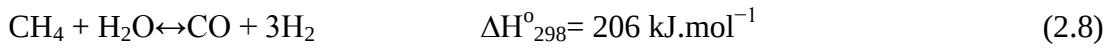


Metanlaşma:



Metanlaşma ve ters su gazı reaksiyonları sonucu oluşan su ile metan tepkimeye girerek metanın buhar reform reaksiyonunu gerçekleştirebilmektedir [15].

Buhar reformu:



Metanın kuru reform reaksiyonu sırasında CH_4 parçalanması ve “Boudouard” reaksiyonları da gerçekleşebilir. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan elementel karbonun katalizör yüzeyinde birikmesi, katalizörün aktivitesinin düşmesine ve reaktörün tıkanmasına sebep olabilmektedir [16].

CH_4 parçalanması:



“Boudouard” reaksiyonu:



Metanın kuru reformu endotermik bir reaksiyon olduğu için yüksek sıcaklıklarda daha iyi dönüşüm sağlanmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklarda çalışmanın getirdiği bazı dezavantajlar bulunmaktadır. Bunlardan biriside katalizörün deaktivasyonudur. Katalizörün deaktivasyonu metal fazının sinterleşmesi ve elementer karbon birikimi ile oluşmaktadır. Bu yüzden sentez reaksiyonu için seçilecek katalizörün bu reaksiyondaki aktivitesi ve seçiciliği oldukça önemlidir.

Metanın kuru reform reaksiyonunda aktif olarak kullanılan katalizörlerin aktif metalleri çoğunlukla VIII B (Fe, Co, Ni, Pt, Ru, Rh, Pd vb) metalleridir. Bu metallerden katalizörün aktivitesini ve seçiciliğini artırdığı ve karbon oluşumuna karşı iyi direnç gösterdikleri için Rutenyum (Rh), Rodyum (Ru) soy metalleri önem taşımaktadır. Fakat bu soy metallerin dez avantajları ise doğada az bulunmaları ve maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Bu sebepten endüstriyel çalışmalarda soy metal olmayan metaller tercih edilmektedir [15]. Literatürde yapılan metanın kuru reform reaksiyonu çalışmalarının büyük bir bölümünde Ni ve Co esaslı katalizörler ile yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Metanın kuru reform reaksiyonu ile ilgili literatürde yapılan çalışmalarda karbon oluşumuna dirençli ve uzun ömürlü katalizörler geliştirilmesi amaçlanmış, bu amaçla silikat esaslı (MCM-41, SBA-15), metal oksit esaslı (TiO_2 , Al_2O_3 gibi) birçok destek maddeleri ve yükseltgeyiciler kullanılmıştır.

Arbağ ve ark.(2010), metanın kuru reform reaksiyonunu MCM-41destekli Ni içeren katalizörler ile çalışmışlardır. Yapısında farklı oranlarda Ni içeren MCM-41 destekli katalizörlerin aktiviteleri dolgu kolon reaktör sisteminde incelenmiştir. Metanın kuru reform reaksiyonunda katalizörlerinin aktivitelerinin geliştirilmesi amacıyla yapısında Rh ve Ni bulunduran MCM-41 destekli katalizörler hazırlanmıştır. Katalizör yapısına Rh ilavesinin katalitik aktiviteyi geliştirdiği belirtilmiştir [17].

Yaşyerli ve ark. (2011), yapısında Ru, Mg, Ni bulunduran MCM-41 destekli katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonundaki aktivitelerini dolgu kolon reaktör sisteminde incelemişlerdir. Rutenyumun katalizörün hidrojen seçiciliğini yükseltici yönde etki ettiği belirtilmiştir [18].

Özkara ve ark. (2009), Metanın kuru reform reaksiyonları için Ce yüklemeli Pt/ ZrO_2 katalizöründe emdirme çeşitliliğinin etkisi incelenmiştir. Katalizöre eklenen Ce miktarının artması ile oksijen kapasitesinin artması oluşan kok miktarının azalacağını ve katalizörün kararlılığını arttıracak görülmektedir. Birlikte emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde metalin yüzeye dağılımının ve katalizörün morfolojik yapısının ard arda emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlere göre daha iyi olduğu

görülmektedir. Bu çalışmada birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen kütlece %1 Ce-%1 Pt/ ZrO_2 katalizörü metanın kuru reformunda daha kararlı, aktif ve karbon oluşumu diğer katalizörlere göre daha azdır [19].

San-Jose-Alonso ve ark. (2009), alümina destekli Ni, Co ve bimetalik Ni Co katalizörlerinin yüklenen Co ve Ni miktarı (kütlece %0; 1; 4,5; 8; 9) değiştirilerek katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonundaki etkisi incelenmiştir. Artan hacim emdirmesi yöntemi ile hazırlanan alümina destekli Ni-Co bimetalik katalizörler de TPR, TPO ve TEM karakterizasyon teknikleri uygulanmış ve sabit yataklı kuartz reaktörde atmosferik basıçta, 973K de besleme oranı (CH_4/CO_2) 1/1 olacak şekilde gerçekleşmektedir. Reaksiyon sonucunda kütlece %9 Ni ve %9 Co içeren katalizörlerde karbon birikimi iplik şeklinde olduğu ve ipliklerin metanın parçalanmasıyla oluşan karbonların yüzeyde birikmesiyle büyüdüğü görülmüştür. Kütlece %9 Co içeren katalizörün en büyük ortalama metal büyüklüğüne ve heterojen dağılıma sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak; Co'ca zengin olan katalizörler karbon birikimi fazla olmasına rağmen yüksek aktivite ve kararlılığa sahip olduğu ortaya çıkmıştır [20].

Therdthianwong ve ark. (2008), metanın kuru reform reaksiyonunda birlikte emdirme ve sıralı emdirme yöntemlerini kullanarak ZrO_2 içerikli Ni/ Al_2O_3 katalizörlerini hazırlamış farklı sentez yöntemlerinin katalizör aktivitesi ve kok oluşumu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Kok birikimine bağlı katalizör deaktivasyonu, sıralı emdirme metoduyla hazırlanan katalizörlerde birlikte emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlere göre daha fazla görülmüştür. Birlikte emdirme yöntemi ile yapısına ZrO_2 yüklenen katalizörde, ZrO_2 'in katalizör kararlılığını çok etkilemediği belirlenmiştir. Sıralı emdirme yöntemi ile yapısına %7 ZrO_2 katılan katalizörlerin ise metanın kuru reformu reaksiyonda yüksek kararlılıkta dönüşüm verdiği belirtilmiştir [21].

Safariamin ve ark. (2009), metanın kuru reform reaksiyonunda Al_2O_3 , Ce ve Ce/ Al_2O_3 destekli Ru katalizörlerini test etmişlerdir. Destek olarak kullanılan Al_2O_3 ; yüksek yüzey alanı ve ısı kararlılığı nedeniyle, CeO_2 ; oksijen değişimi yapabilme

özelliği nedeniyle seçilmiştir. Fizikokimyasal özellikleri nedeniyle karbon oluşumunu azaltması beklenen Ce farklı oranlarda kullanılarak Ce miktarının katalizör aktivitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Ru bazlı katalizörler, kütlece %5 Ru'un emdirilmesi ile hazırlanan destekler üzerine yüklenmiştir. Reaksiyon sonrasında Ru/Al₂O₃ katalizörlerinde kok oluşumu gözlenmemiş ancak Ru/Al₂O₃ katalizörünün Ce içeren katalizörlerden daha az aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Ru esaslı katalizörlere Ce eklenmesi, aktiviteyi geliştirmiş, rutenyumun destek üzerine daha iyi dağılmasını ve kolay indirgenmesini sağlamıştır [22].

2.3. Gözenekli Malzemeler

Gözenekli malzemeler; gözenek içeren katı malzemeler olarak tanımlanmıştır. Gözeneklilik, gözenek hacminin toplam hacme oranı olarak tanımlanmıştır. Gözenekli malzemelerin gözenekliliği 0,2 ile 0,95 arasında değişebilir. [23].

Maddenin dış yüzeyine bağlı açık gözenekler, dış yüzeyden izole olmuş ve sıvı içerebilen kapalı gözenekler olmak üzere iki farklı tipte gözenek vardır. Gözenekli malzemeler, kimya, makine mühendisliği, biyoteknoloji ve elektrik alanında önemli bir yere sahiptir. Genel olarak endüstriyel kullanımlarda açık gözenekli malzemeler gerekmektedir. Kapalı gözenekli malzemeler ise genel olarak sonik ve termal yalıtkan olarak kullanılabilir.

Açık gözenekli malzemeleri tanımlamak için, maddelerin özelliklerinin değişimlerine bakılmalıdır. Azalmış özkütle ve büyüyen özgül yüzey alanı iki temel farklılıktır. Bu farklılıklar akışkan geçirgenliği, süzme etkileri, termal ve akustik yalıtımı etkilerini, istenilen düzeylere getirmektedir.

Yüksek özgül yüzey alanı katalizörler için önemli bir özelliktir. Birçok uygulamada, büyük özgül yüzey alanı gerekliliğinden dolayı yüksek açık gözeneklilik istenmektedir. Gözeneklilik derecesi arttıkça mekanik dayanım düşer. Düşük mekanik dayanım, çalışma şartlarını kısıtlar. Genellikle gözenekli malzemelerin,

yüksek mekanik dayanım ile birlikte yüksek açık gözenekli olması istenmektedir [23].

2.3.1. Gözenekliliğin sınıflandırılması

Gözenekler silindirik veya konik şeklinde olabilir. Gözenek boyutuna ve gözenek şekline göre sınıflandırma gözenekli malzemelerin uygulanma alanını belirlemede yardımcı olacaktır. Gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. “International Union of Pure and Applied Chemistry” (IUPAC) adsorbentler için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre üçe ayırmıştır;

1. Makro gözenekler($r > 50$ nm)
2. Mezo gözenekler ($2 < r < 50$ nm)
3. Mikro gözenekler($r < 2$ nm) [24].

Gözenekli malzemeler özelliklerine göre sınıflandırılabilirler. Kimyasal özelliklerine göre ve teknik karakteristiklerine göre sınıflandırmaları Çizelge 2.2’ de verilmiştir [24].

Çizelge 2.2. Gözenekli malzemelerin sınıflandırılması [25].

	polimerik	karbon	Cam	Alüminyum silikat	oksit	metal
Gözenek boyutu	Mezo-makro	Mikro-mezo	Mezo-makro	Mikro-mezo	Mikro-mezo	Mezo-makro
Yüzey alanı/gözeneklilik	Düşük >0,6	Yüksek 0,3-0,6	Düşük 0,3-0,6	Yüksek 0,3-0,6	Orta 0.3-0.6	Düşük 0,1-0,7
Geçirgenlik	Düşük-orta	Düşük-orta	yüksek	Düşük	Düşük-orta	yüksek
Gerilim	orta	düşük	güçlü	Zayıf	Zayıf-orta	güçlü
Termal kararlılık	düşük	yüksek	iyi	Orta-yüksek	Orta-yüksek	yüksek
Kimyasal kararlılık	Düşük-orta	yüksek	yüksek	Yüksek	Çok yüksek	yüksek
Maliyet	düşük	yüksek	yüksek	Düşük-orta	orta	orta
Ömür	kısa	uzun	uzun	Orta-uzun	uzun	uzun

2.4. Hidrotalsit

Hidrotalsit (mineral yapıda olan ve kolaylıkla toz haline gelebilen) İsveçte 1842 yılında bulunmuştur ve magnezyum, aliminyumun hidroksikarbonatı olarak isimlendirilmiştir [29]. Hidrotalsit yapısal olarak Manasse tarafından $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 1915 yılında bulunmuştur. 1960'lı yıllarda Allmann ve Taylor hidrotalsitin X ışını kırınım desenleri (XRD) hakkında çalışma yapmış ve yapısal özellikleri bilinmeye başlamıştır [26]. Hidrotalsit benzeri malzemeleri içeren ilk çalışma 1971 yılında Miyata ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır. Hidrotalsitin bulunması ve yayınlanması arasında büyük bir süre geçmektedir Bunun sebebi ise, stokiometrik bir doğasının olmamasından ve X ışınları analizi için oldukça büyük bir yapısı olduğundan etkili sonuçlara ulaşılamamıştır [29].

2.4.1. Hidrotalsitlerin kullanım alanları

CO_2 tutulmasında yüksek kapasitesiyle önem kazanan hidrotalsit türü malzemeler aynı zamanda endüstriyel olarak da birçok sektörde kullanılmaktadır. Katalizör olarak; hidrojenasyon, polimerizasyon ve buhar reformu reaksiyonlarında, endüstride iyon değiştirici ve moleküler elek olarak, tıpta; antiasit, stabilizatör, antipeptin olarak kullanılmakta olup, aynı zamanda Hidrotalsit mineralleri yüksek anyon değiştirme kapasitesine sahip olduğundan kromat, borat, selenit ve selanat gibi pek çok anyonik kirleticinin sudan gideriminde kullanılmaktadır [26]. Hidrotalsitler alkalın hücrelerinde elektrot olarak ve nanokompozit polimer elektrotu olarak da kullanılmaktadır [27]. Bu kadar geniş kullanım alanına sahip olması ve yüksek yüzey alanı ve iyon değiştirme kapasitesine sahip olması nedeniyle hidrotalsitler son zamanlarda araştırmacıların ilgisini çekmiştir.

2.4.2. Hidrotalsitin tanımı ve genel özellikleri

Hidrotalsitler, doğal veya sentezlenebilen bir magnezyum hidroksihidrat mineralidir. Hidrotalsitler mikro veya mezo gözenekli bir mineral olup, hidrotalsit bileşikleri

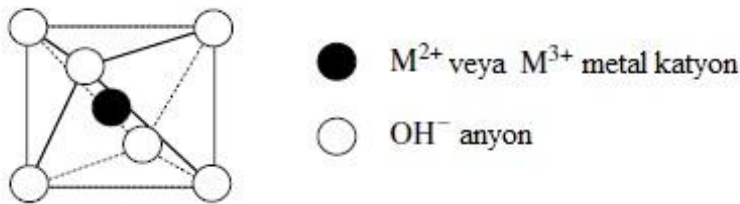
anyonik ve çift tabakalı hidroksit olarak da bilinirler ("Layered double hydroxides") [28].

Çift tabakalı hidroksit'lerin (LDH) yapısı, pozitif yüklü brucit tabakalarına dayanır ve pozitif yükler iç bölgedeki anyonlar ile dengelenir. LDH'lar oldukça zayıf iç tabaka bağlarına sahiptir. LDH'ların en önemli iki özelliği yüksek yüzey alanı ve yüksek anyon değiştirme kapasitesidir. Tabakalı bir yapıya sahip ve "brucite" temelli olan hidrotalsitin yapısal formülü, $[(M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2)[A^{n-}_{x/y}.yH_2O]^{x-}]$ olarak ifade edilmektedir [30]. Burada; M^{2+} : Ni^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Ca^{+2} vb. M^{3+} : Al^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , vb. hidrotalsit tabakalarındaki oktahedral pozisyonlardaki iki ve üç değerlikli katyonları belirtmektedir. A^{n-} ; (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , OH^- , v.b) tabakalar arası anyonu göstermektedir. x; 0,2 ile 0,3 arasında değişkeni ifade etmektedir.

En çok kullanılan hidrotalsit; $(Mg)_{1-x}(Al)_x(OH)_2(CO_3)_{x/2}.mH_2O$, minerali olup doğada; $(Mg)_{0,75}(Al)_{0,25}(OH)_2(CO_3)_{0,125}.0,5H_2O$ halinde bulunup anyonik kil sınıfına girer [4].

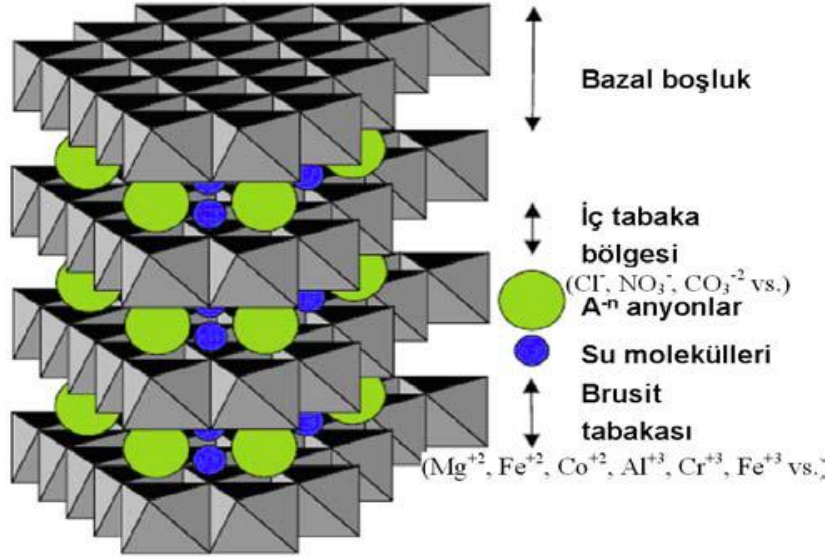
Hidrotalsit yapısını "Buricite" den almaktadır. "Brucite" yapısında, magnezyum oktahedral şekilde altı tane hidroksil grubuyla koordine olmuştur. Bu oktahedraller levhalar halinde gözüktür. Hidrotalsitte ise magnezyum katyonlarının bulunduğu kısım alüminyum katyonları ile yer değiştirmiştir. Yer değiştirme dereceleri değişkendir [5]. Hidrotalsit yapısında bulunan iyonları oktahedral dizilimi Şekil 2.1'de gösterilmiştir [28].

Oktahedral Yapı



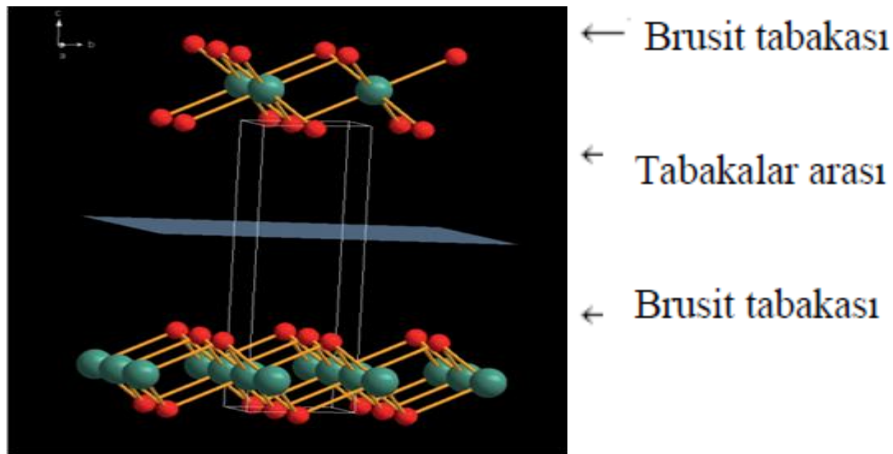
Şekil 2.1. Hidrotalsit yapısında bulunan iyonların oktahedral dizilimi [28].

Hidrotalsitlerin anyon değiştirme kapasitesi ve yük yoğunluğu M^{2+}/M^{3+} oranı ile kontrol edilebilmektedir. Resim 2.1’de hidrotalsitlerin  boyutlu olarak yapısı ve tabakalar arasındaki anyonlar gösterilmektedir.



Resim 2.1. Hidrotalsit yapısının 3 boyutlu gösterimi [28].

Buradaki bazal boşluk iç tabaka bölgesi (“interlayer”) ve bruzit tabakasının arasındaki kalınlığı ifade etmektedir. M^{2+} ve M^{3+} ’n oktahedral birimleri birbirine bağlanarak sınırsız tabakalar oluşturmaktadır. Bu tabakalar birbirleri ile hidrojen bağlarıyla bağlıdır [28]. Hidrotalsitin kristal yapısı Resim 2.2’de gösterilmektedir.



Resim 2.2. Hidrotalsitin kristal yapısı [31].

Magnezyum ve alüminyum hidroksit tabakalarını içeren hidrotalsit pozitif yüklüdür. Bu pozitif yük tabakalar arasında yer alan anyonlar tarafından dengelenmektedir. Çift tabakalı hidroksitlerin tabakaları arasında genellikle CO_3^{-2} anyonları bulunmaktadır. Tabakalar arasında anyonların yanında su molekülleri de bulunmaktadır ve bazı su molekülleri tabaka yüzeyindeki hidroksil gruplarla hidrojen bağı oluşturumaktadırlar [30]. Yapısına farklı iyonlar ilave edilerek modifiye edilebilmektedir. Örneğin mineralin yapısındaki Al^{+2} iyonları yerine Fe^{+2} iyonları ile sentez yapılırsa Sjögrenit $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16.4,5}\text{H}_2\text{O}]$ minerali elde edilir ve böylelikle hidrotalsit benzeri malzemeler sentezlenmiş olur [33]. Çizelge 2.3’de hidrotalsit yapısına benzeyen minerallerin kompozisyonları, simetrileri ve kristolografik parametreleri görölmektedir [29].

Hidrotalsitler yüksek sıcaklıkta kalsine olduktan sonra; yüksek termal kararlılığa, küçük kristal büyüklüklerine ve yüksek yüzey alanına sahip metal oksit forma dönüşürler.

Hidrotalsitler,

- Metal oksit yapısına dönüşmeleri,
- Yüksek yüzey alanına ($100\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olmaları,
- Bazik özelliklerinden dolayı;

kalsinasyon işlemine tabi tutulduktan sonra katalizör olarak kullanılırlar [29].

Çizelge 2.3. Hidrotalsit benzeri malzemelerin kompozisyonları [29].

Mineral	Kimyasal kompozisyonu	a(nm)	c(nm)	simetri
Hidrotalsit	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3,05	22,81	3R
Manasseit	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3,10	15,60	2H
Pyroaurit	$Mg_6Fe_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4,5H_2O$	3,10	23,41	3R
Sjögrenit	$Mg_6Fe_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4,5H_2O$	3,11	15,61	2H
Stichtit	$Mg_6Cr_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4,5H_2O$	3,10	23,40	3R
Barbertonit	$Mg_6Cr_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4,5H_2O$	3,10	15,60	2H
Takovit	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot OH \cdot 4H_2O$	3,03	22,59	3R
Reevesit	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3,08	22,77	3R
Desautelsit	$Mg_6Mn_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3,11	23,39	3R
Motukoreait	$NaMg_{19}Al_{12}(CO_3)_6 \cdot 5(SO_4)_4(OH)_{54} \cdot 28H_2O$	3,06	33,51	3R
Wermlandit	$Mg_7AlFe(OH)_{18}Ca(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	3,10	22,57	2H
Meixnerit	$Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$	3,05	22,93	3R
Coalingit	$Mg_{10}Fe_2CO_3(OH)_{24} \cdot 2H_2O$	3,12	37,5	3R
Honessit	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}SO_4 \cdot 4H_2O$	3,08	25,98	
Woodwardit	$Cu_4Al_2(OH)_{12}SO_4 \cdot 4H_2O$	3,07	10,90	

2.4.3. Hidrotalsit sentez yöntemleri

Hidrotalsitler doğada mineral olarak bulunduğu gibi, laboratuvar ortamında da kolaylıkla sentezlenebilmektedirler. Hidrotalsitler, magnezyum ve alüminyum'un seyreltik sulu çözeltisinin biraz yüksek ve sabit pH ' da birlikte çöktürme yöntemi ile kolayca sentezlenebilir. Hidrotalsitlerin sentezlenmesi için bazı yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar, birlikte çöktürme, iyon değişimi ve hidrotermal sentez yöntemleridir.

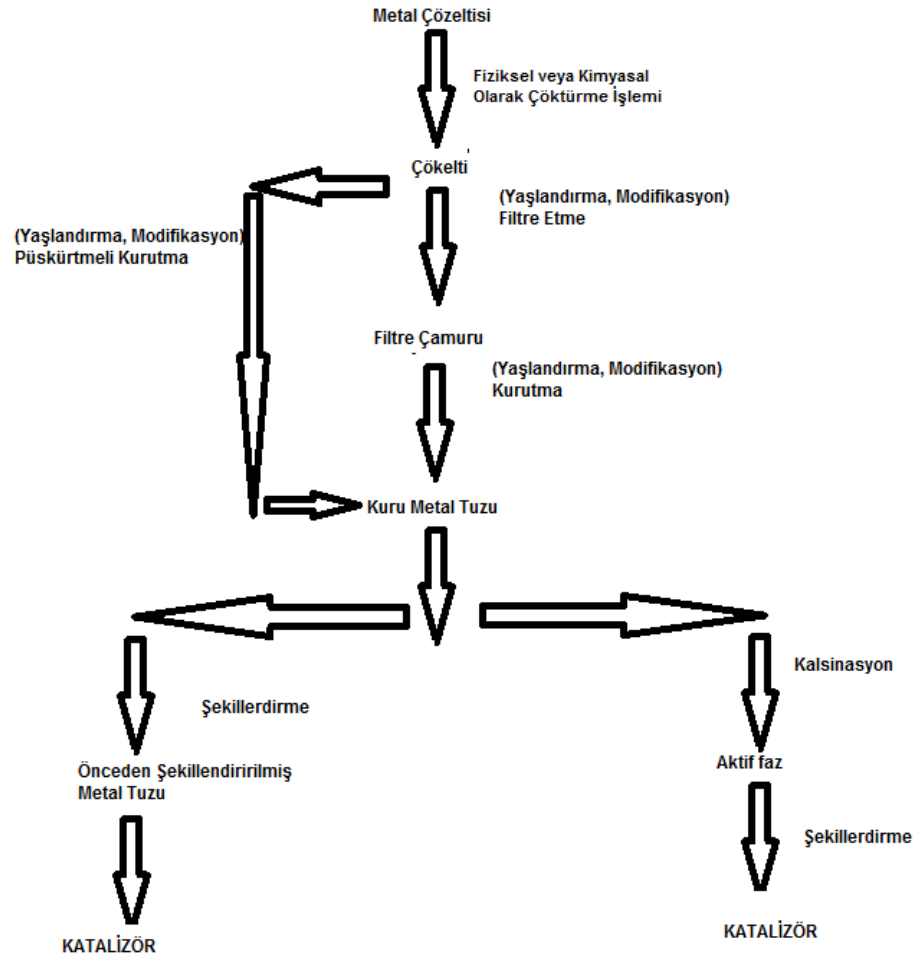
Birlikte çöktürme yöntemi ("co-precipitation")

Birlikte çöktürme yöntemi katalizör bileşenlerinin homojen dağılımlı oluşumu için çok uygun bir yöntemdir. Minerallerin katı çözelti oluşumu ve yeniden kristallenme

işlemleri sırasında, mineral yapılarının birbiriyle temas etme prensibine dayanır. Birden fazla birleşen içeren katalizörler, birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlana bilmektedir. “International Union of Pure and Applied Chemistry” (IUPAC) tanımlamasına göre, birlikte çöktürme, çözünebilir bir bileşen ile aynı çözeltiden oluşan bir makro bileşenin eş zamanlı çökmesidir. Bu durum kristal oluşumu, adsorpsiyon veya mekanik işlem ile meydana gelmektedir [32]. İyonların karışık iyon çözeltilerindeki çözünürlükleri, saf iyon çözeltilerinden daha düşüktür. Bu azaltılmış çözünürlükler, birlikte çöktürmeden kaynaklanan olası sebeplerdendir. Birlikte çöktürme yöntemi, katalizör bileşenlerinin homojen dağılımlı oluşumu için çok uygun bir yöntemdir. Bu yöntem toksik özelliği olan elementlerin minerallerle birleşmesi nedeniyle, toksikliğin azalmasını sağlar. Ayrıca aktif katalizöre kolaylıkla dönüşebilen, metal tuzları için elverişlidir [32].

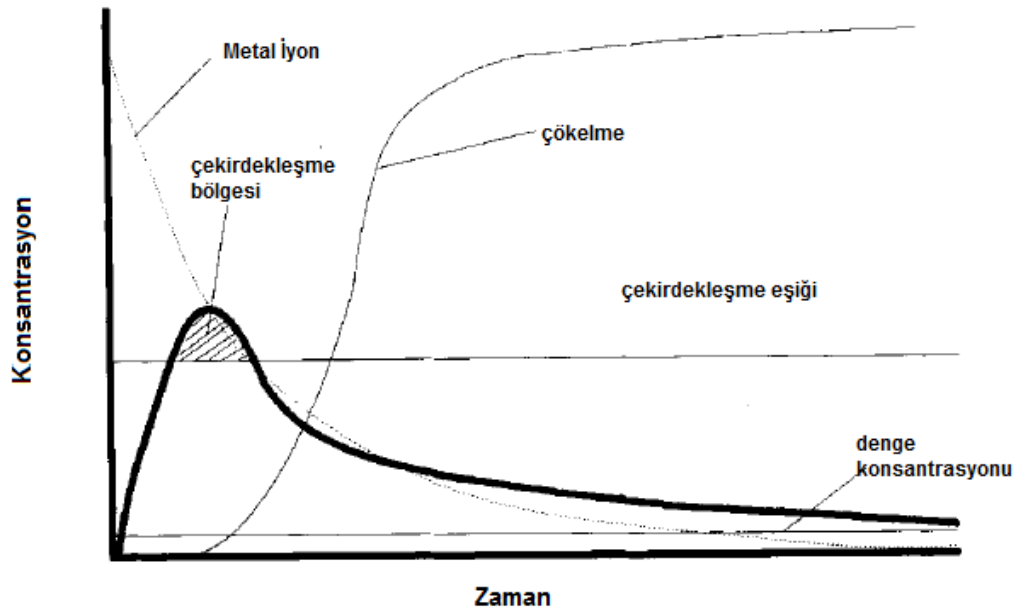
Birlikte çöktürme yöntemi çekirdeklenme ve büyüme ana basamaklarıyla gerçekleşmektedir. Çekirdeklenme kısmında, katı fazın ilk dakika kristalleri oluşmaktadır; bunlar yüksek spesifik yüzey alanı ve yüksek yüzey enerjisine sahiptir, bu yüzden kararsızdırlar. Kritik çekirdek boyutu altında; katı fazın oluşumu için gereken serbest enerji, yüzey enerjisinden daha azdır ve yeni faz termodinamik olarak kararsızdır. Bu kritik boyutun üzerinde, katı parçacıklar büyüyebilir. Koşullara bağlı olarak, bu büyüme basamağı esas olarak ara yüzey ve difüzyon olayı ile kontrol edilmektedir. İlk durum genellikle tamamlanmış katı yapıların oluşumuna karşılık gelmektedir. İkinci ise katalizör hazırlamada, çöktürme proseslerinin kullanımında daha yaygındır [32].

Birlikte çöktürme yöntemi ile katalizör hazırlama; çöktürme, filtrasyon, yıkama, kurutma, kalsinasyon gibi birbirini takip eden birçok basamaktan oluşmaktadır. Bu basamaklar katalizörün aktifliğini, karalılığını ve yüzey morfolojisini etkilediği için önem taşımaktadır [33]. Birlikte çöktürme prosesinin şematik gösterimi Şekil 2.2’de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.2. Birlikte çöktürme prosesi ile hazırlanan katalizörler için hazırlama şeması [32].

Bir çözeltiden, katı bir madde oluşumunun genel olarak açıklaması Şekil 2.3'deki gibi açıklanabilmektedir. En önemli bölge metal tuzunun zamanla konsantrasyondaki değişimini açıklayan çekirdekleşme eğrisidir. Metal tuzu, çözeltideki metal iyonlarının hidroliz ürünleridir. Ancak metal tuzu konsantrasyonu, kritik konsantrasyon sınırını aşarsa, çekirdek oluşumu gözlenir ve çökme başlar. Çekirdek sınırı, çökme sınırında oluşan ve kendiliğinden büyüme kapasitesi olan atomların, moleküllerin ve ya iyonların toplanması ile oluşan en küçük katı faz olarak tanımlanmaktadır. Metal tuzu konsantrasyonu, çekirdekleşme eşiğinin üzerinde kaldığı sürece, yeni parçacıklar oluşmaktadır [32].



Şekil 2.3. Bir çözeltilen, katı bir madde oluşumunun gösterimi [32].

Birlikte çöktürme yöntemi ile hidrotalsit sentezi

Birlikte çöktürme metodu ile hidrotalsit sentezi en çok kullanılan yöntem olarak bilinmektedir. Bu metod ile sentez yapılabilmesi için anyon içeren M^{+2} ve M^{+3} sulu çözeltisi gereklidir. Çift tabakalı yapının gerçekleşmesi için öncül olarak genellikle Mg ve Al metalleri kullanılmaktadır. Hidrotalsitin sentezinde iki tip birlikte çöktürme yöntemi kullanılmaktadır. Bunlar aşırı doyurma ile birlikte çöktürme ve düşük doygunluk ile çöktürme yöntemleridir [28].

Düşük doygunluk ile birlikte çöktürme yöntemi ile hidrotalsit sentezi iki ve üç değerlikli metal tuzlarının çözelti karışımlarının belirlenen oranlarda hazırlanan ve ara katmanı oluşturacak olan, anyonlarını içeren sulu çözeltisine yavaş ilavesi ile gerçekleşmektedir. Bazik çözelti ise istenilen pH'ı ayarlama kullanılmaktadır [28].

Yüksek doygunlukta birlikte çöktürme yönteminde ise çöktürme yönteminde ise iç tabaka anyonu içeren bazik çözelti içine tuz çözeltileri ilave edilmektedir [28]. Yüksek doygunlukta çöktürme yöntemiyle hazırlanan hidrotalsitlerde düşük

doygunluk ile hazırlananlara göre daha az kristalin malzeme oluşmaktadır. Çünkü oluşan kristalin çekirdeği büyük olduğundan kristalin malzeme az oluşmaktadır. [29].

Sentez prosesi esnasında pH'nın 9-12 arasında olması hidrotalsit üretimi için önemlidir. Eğer $\text{pH} > 12$ olursa Al^{+3} iyonları çözünür. $\text{pH} < 10,0$ olursa çöktürme işlemi her zaman tamamlanamaz [34]. Çizelge 2.4'de M(II) ve M(III) hidroksitlerin hazırlanma pH'ları gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Bazı M(II) ve M(III) hidroksitlerin hazırlanma pH'ları [29].

Kasyon	pH (10^{-2} Molarite)	pH (10^{-4} Molarite)	Hidroksitin çözünme pH'ı
Al^{+3}	3,9	8,0	9,0-12,0
Cr^{+3}	5,0	9,5	12,5
Cu^{+2}	5,0	6,5	-
Zn^{+2}	6,5	8,0	14,0
Ni^{+2}	7,0	8,5	-
Fe^{+2}	7,5	9,0	-
Co^{+2}	7,5	9,0	-
Mn^{+2}	8,5	10,0	-

Yüksek ya da düşük doygunlukla çökelme gerçekleştikten sonra;

- Hidrotalsiti küçük kristal yapılardan büyük kristal yapılara transfer eder,
- Amorf yapıdan hidrotalsit kristal yapısına dönüştürür,
- Malzemenin kristallite yüzdesini artırır, bu sebeplerden dolayı ısıtma işlemi basamağı büyük önem taşımaktadır [29].

Isıtma işlemi takiben yaşlanma basamağı devam eder. Bu basamak birkaç saat ya da günler alabilir. Düşük sıcaklıklarda yapılan yaşlanma basamağında amorf yapılar gözlenirken, yüksek sıcaklıklarda yapılan yaşlanmalarda ise spinel fazlar gözlemlenmiştir [29].

Hidrotalsit hava veya azot ile kalsine olursa, ilk olarak 200 °C' da ara tabakadaki suyunu kaybeder. 200-500°C' da dehidroksilleme ve dekarbürleşme gerçekleşir ve yüzey alanı genişler. Hidrotalsitler kalsinasyon işleminden sonra metal oksit formuna geçerler [40].

Yüksek sıcaklıkta CO₂ adsorbsiyonunda kullanılan en uygun hidrotalsit, yüzeyde güçlü bazik özellik gösteren ve lewis asit-baz teorisine göre asidik CO₂ adsorbsiyonunda kullanılan özelliğiyle bilinen hidrotalsittir [27].

Oda sıcaklığında yaklaşık olarak 0,01 ile 0,1 mikron kalınlığında hekzagonal kristaller halinde sentezlenir ve hidrotermal işlemler yardımıyla 5 mikrona kadar büyütülebilir. Bütün durumlar incelendiğinde kalınlığın 5-10 mikron arasında değiştiği gözlemleniyor [35].

2.5. Hidrotalsit Sentezi ve Karakterizasyonu için Literatürde Yapılan Çalışmalar

Tsyganok ve ark. (2003), nikel içeren Mg-Al çift katmanlı hidroksitlerin (layered double Hydroxides LDH) yapısal karakterizasyonunu ve sentezini incelemişlerdir. İki değerlikli olan [Ni(EDTA)]⁻² ile Mg-Al çift katmanlı hidrotalsit yapısına Ni eklemişlerdir. Mg-Al çift katmanlı hidroksitler birlikte çöktürme, iyon değişimi yöntemleri ile hazırlamış ve hazırlanan katalizörlerde X ışını kırımının desenleri (XRD), termogravimetrik analiz (TG-DTA), taramalı elektron mikroskobu (TEM) ve DRIFT karakterizasyon tekniklerini uygulanmıştır. Reaksiyon dolgulu kolon reaktörde 800°C'de gerçekleştirilmiştir. Hidrotalsitten elde edilen Ni-Mg-Al karışık oksitlerinin metanın kuru reform reaksiyonunda yüksek ve kararlı katalitik fonksiyonları gösterdiği görülmüştür. Birlikte çökme yöntemi ile hazırlanan Ni-Mg-Al katalizörünün iyon değişimi yöntemi ile hazırlanan katalizöre göre daha az kok oluşturduğu, bu durum da aktif madde olarak nikel kullanılmasının ve katalizör hazırlama tekniklerinin kok oluşumunda nasıl bir etki gösterdiği belirtilmiştir [36].

Tsyganok ve ark. (2005), metanın kuru reformu için Mg-Al karışık oksitli destek maddesi kullanarak Ru-M (M= Cr, Fe, Co, Ni, Cu) aktif maddelerini içeren bimetalik

katalizörler sentezlemişlerdir. Sentezlerde Mg-Al karışık oksitlerin sulu solüsyonla birlikte katman iskeletinin üst yüzeyinin rehidrasyonla yeniden yapılanmasını bazalmışlardır. Tekrarlanan kalsinasyonlarla ve rehidrasyon döngüsüyle farklı iki metal içeren çift katmanlı hidroksitlerin (LDH) sentezlerini yapmışlardır. Hazırlanan katalizörlerde, karakterizasyon yöntemi olarak, X ışını kırımının desenleri (XRD), taramalı elektron mikroskobu (TEM), enerji saçınımlı X ışını spektroskopisi (EDS) ve termogravimetrik analiz (TG-DTA), yöntemleri uygulamıştır. Metanın kuru reform reaksiyonunu 1 atm basıçta, 800⁰C’de CH₄/CO₂/N₂ =25/25/35 cm³/dakika reaksiyon şartlarında gerçekleştirmiştir. Hidrotalsitlerden üretilen katalizörlerden en yüksek aktivite, seçicilik ve kararlılığa sahip olan Ru^{%1}-Ni^{%5}/MgAlO_x katalizörünün olduğu bulunmuştur. Ayrıca Ru^{%1}-Ni^{%5}/MgAlO_x katalizörünün düşük kok oluşumu kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Bu çalışmada Ru içeren katalizörlere aktif metal olarak Ni yüklenmesinin katalizörün katalitik aktivitesine olumlu yönde etkileri kanıtlanmıştır [37].

Daza ve ark.(2008), sabit pH’da birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan çift tabakalı hidroksit (LDH) tipi bileşiklerin termal bozulmasını incelemek için Ni/Mg/Al/Ce karışık oksitlerini sentezlemiş ve hidrotalsit tipi yapıya Ni⁺², Ce⁺³ metallerini ekleme metodlarının etkisini çalışmışlardır. Karışık oksitler hazırlanırken eklenen metal, metal-EDTA⁻⁴ çözeltisi ile yapıya eklenmiştir. Yapılan çalışmada hazırlanan karışık oksitlerin yapısal analizlerini XRF, XRD, TGA-DTG, DRIFT, TPR-H₂, BET ve SEM karakterizasyon yöntemleri ile yapmışlardır. Reaksiyondan önce katalizörleri 700⁰C’de 40ml/dak H₂ akış hızında 1 saat indirgemişlerdir. Reaksiyon 700⁰C’de beslemedeki CH₄/CO₂/He molar oranı 1/1/3 alınarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, seryum yüklemesinin katalitik aktiviteyi, dönüşümü ve kararlılığı arttırdığı rapor edilmektedir. Metanın kuru reform reaksiyonunda CH₄ dönüşümü %50-80, CO₂ dönüşümü %80-90, CO seçiciliği %20-40 ve H₂ seçiciliği %18-30 arasında yüksek aktivite ve kararlılığa sahip bulunmuştur [38].

Daza ve ark. (2010), metanın kuru reform reaksiyonu için birlikte çöktürme yöntemi ile Ce/Ni-Mg-AlO_x hidrotalsit benzeri malzemeler sentezlemiş besleme oranlarını ve Ce miktarlarını kütlece %1-%10 oranında değiştirerek katalizörlerin kararlılığını ve

aktivitesini incelemişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel, kimyasal ve morfolojik yapılarının belirlenmesi amacıyla X ışını kırınım desenleri (XRD), termogravimetrik analiz (TG-DTA), taramalı elektron mikroskobu (TEM) karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Metanın kuru reform reaksiyonunu 1 atm basıçta, 700⁰C’de besleme oranları üç farklı koşulda (CH₄/CO₂/He 10/10/80 cm³/dakika, 20/20/60 cm³/dakika ve 40/40/20 cm³/dakika) gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda Ce miktarı artığında oksijen kapasitesinin arttığı ve kok oluşumunun azaldığı gözlenmiş ve Ce/Ni-Mg-AlO_x karalılığının; besleme oranının CH₄/CO₂/He 10/10/80 cm³/dakika, olduğu durumda 100 saat, besleme oranının CH₄/CO₂/He 20/20/60 cm³/dakika, olduğu durumda 20 saat ve besleme oranının CH₄/CO₂/He 40/40/20 cm³/dakika, olduğu durumda 15 saat olduğu bulunmuştur [39].

Djaidja ve ark. (2006), birlikte çöktürme ve emdirme yöntemini kullanarak Ni-Mg/Al ve Ni/MgO katalizörlerini sentezlemişlerdir. Metanın kuru reform reaksiyonu sabit yataklı kuartz reaktörde atmosferik basınçta 700-800⁰C sıcaklıkta ve besleme oranları CH₄/CO₂=1:1 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için XRD, BET, TG-DTA karakterizasyon tekniklerini uygulamışlardır. Sonuç olarak, Ni yüklemesi yapılar hazırlanan katalizörlerde düşük sıcaklıklarda (700⁰C) dahi katalizörlerin aktif olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda kok oluşumunun düşük olduğu görülmüştür [41].

Othman ve ark. (2005), ticari zeolit ve potasyum karbonat kullanılarak birlikte çöktürme yöntemiyle Mg/Al oranı 3 olan hidrotalsit sentezlemişlerdir. Örnekler X-ışını kırınım deseni (XRD), termo gravimetrik analiz (TGA), FTIR, ve nitrojen adsorpsiyon/desorpsiyon yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Yüzey morfolojisi ve kimyasal kompozisyonu SEM ve EDX ile karakterize edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda hidrotalsit ticari zeolit ile kaplandığında CO₂ adsorpsiyonunun arttığı gözlemlenmiştir [42].

Daza ve ark. (2011), metanın kuru reform reaksiyonu için birlikte çöktürme yöntemi ile Ni-Ce/MgAlO_x hidrotalsit benzeri malzemeler sentezlenmiş, 500⁰C kalsine edilmiş, malzemelerin morfolojik, yapısal ve oksitlerin yapısal özelliklerinin

belirlenmesi amacıyla XRD, XPS, SEM, H₂-TPR, ve CO₂-TPD karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Katıların CO₂ adsorbsiyon kapasitesi üzerinde Ce ve Mg'un sinerjik bir etkisi vardır. Bu sebeple yapıya Ce eklenmesi, oksitlerin bazikliğini ve metanın kuru reform reaksiyonundaki katalitik aktiviteyi destekler. Ancak fazla miktarda Ce yüklemesi, yüzeyin kaplanmasına ve bilindiği gibi yüzeydeki serbest formda olan NiO oluşumunu düşürür ki bu durum seçiciliği negatif etkiler ve kok oluşumunu artırır. 700⁰C sıcaklıkta gerçekleşen metanın kuru reform reaksiyonunda Al/Ce molar oranları 24 olan katalizör en yüksek dönüşümü göstermiş olup, yaklaşık 50 saat kararlılık göstermiştir [43].

Zhang ve ark. (2010), metanın kısmi oksidasyonu reaksiyonu için çift katmanlı hidrotalsitlerin termal bozunmasıyla Ni/Mg/Al/La karışık oksit katalizörlerini hazırlamış, hazırlanan katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD, ICP, EXAFS, TGA, TPR-H₂, SEM, ve N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon karakterizasyon tekniklerini kullanmıştır. Reaksiyon, sabit yataklı kuartz reaktörde, atmosferik basınçta, reaksiyon sıcaklığı 684- 784⁰C aralığında besleme miktarları CH₄/O₂ 2:1 ve toplam akış 90 ml/dak. olacak şekilde gerçekleşmiştir. Yapılan araştırmada, yapıya düşük miktarda La⁺³ eklenmesi oksitlerin bazikliğini arttırdığı gibi yapıda küçük partiküller halinde oksit yapısı oluşmasını sağladığı, bu tür katalizörler metanın kısmi oksidasyon reaksiyonunda yüksek aktivite ve kararlılığa sahip olduğu görülmüştür. %6,5 mol La⁺³ içeren katalizörün 784⁰C'de gerçekleşen reaksiyonunda metan dönüşümünün %99, CO seçiciliğinin %93 ve H₂ seçiciliğinin ise %96 olduğu görülmüştür. Buda yapıda bulunan nikelin karbon oluşumuna karşı direnç göstermesinden ve La⁺³ eklenerek yapının güçlenmesinden yüksek miktarda dönüşüm sağlandığı düşünülmüştür [44].

Gamba ve ark. (2011), alüminyum ile modifiye edilmiş mineralli kili, polivinil alkol ve mikrodalgalar kullanılarak destek elde etmişler daha sonra bu destek malzemesine emdirme yöntemi ile kütlece %10'luk Ni ve kütlece %0; 1; 3; 5 Pr ekleyerek katalizörler elde etmişlerdir. Bu elde edilen katalizörler metanın karbondioksitle kuru reform reaksiyonu için değerlendirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için XRD, TPR-H₂, TGA karakterizasyon tekniklerini

uygulamışlardır. Kalsinasyon sıcaklığının katalizöre etkisinin belirlenmesi için farklı sıcaklıklarda (500- 800⁰C) kalsinasyon yapılmış ve reaksiyon dikey sabit yataklı kuartz reaktörde 700⁰C’de, besleme oranı CH₄/CO₂ 50/50 ml/dakika toplam akış 80 ml/dakika olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Katının kalsinasyon sıcaklığının NiO fazlarının oluşumuna ve yapının kok oluşumuna ve aktiviteye etkisinin etkileri olduğu görülmüştür. Pr’nin yapıya eklenmesi katalizörün aktivitesini ve metanın ve CO₂’in dönüşümünü artırmıştır. Katalizördeki kok oluşumu 500⁰C’de kalsine edilen numunede kok oluşumu gözlemlenmiş iken 800⁰C de kalsinasyon edilen numunede kok oluşumu gözlenmemiştir. 800⁰C de kalsinasyon edilen numune termal kararlı olup aktivitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür [45].

Zhan ve ark. (2009), çift katmanlı Mg-Al hidrotalsitlerden ard arda ve birlikte emdirme yöntemiyle Ni- Mg_xAlO (x:3,5; 1,5; 0,5) ve eser miktarda Pt eklenerek katalizörler elde etmişlerdir. Sentezde ticari Mg-Al çift katmanlı hidrotalsitleri kullanılmıştır. Katalizörlerin yüzey morfolojileri, fiziksel ve kimyasal yapılarının belirlenmesi için XRD, TGA-DTA, ICP, TPR, N₂ adsorpsiyon karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Reaksiyona başlamadan önce farklı Mg/Al mol oranlarındaki katalizörlerin 200-850⁰C aralığında kalsinasyonları yapılmış ve XRD ile yapısal farklılıkları araştırılmıştır. Reaksiyon sabit yataklı akışkan reaktörde, besleme miktarları CH₄ /H₂O /N₂ (50/100/25 ml/dakika) olacak şekilde 700⁰C’de yapılmıştır. Reaksiyona başlamadan önce katalizörler 900 °C’de 60 dakika H₂/N₂ (5/25 ml/dakika) gazları ile indirgenmiştir. Farklı sıcaklıklarda(200, 300, 500,850⁰C) kalsine edilen numunelerde (Mg/Al mol oranları (3,5; 1,5; 0,5) olan) mol oranlarında azalma meydana geldiği zaman XRD piklerin şiddetinde azalma olduğu görülmüştür. 300⁰C’nin üzerinde hidrotalsit yapısı gözlenmiştir. Sonuç olarak kalsinasyonun 850⁰C’de yapılması MgAlO kilinin kristal yapısını güçlendirdiği görülmüştür. Metanın buhar reformu reaksiyonunda, ard arda emdirme yöntemi ile Ni ve Pt eklenmesinde kütlece %0,05Pt/%10Ni/[Mg_xAl]O katalizörünün aktivitesinin yüksek olduğu görülmüştür. Pt-Ni alaşımının kristal yapısının yüzeydeki Ni partiküllere bağlı olduğu görülmüştür [46].

Gennequin ve ark. (2011), hidrotalsit öncülleri üzerinden $\text{Co}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ ($x = 0; 2; 4; 6$) katalizörleri sentezlemiş, bu katalizörlerin performans ve kararlılıkları da metanın kuru reform reaksiyonunda test edilmiştir. Katalizörlerin termal ve termogravimetrik yapılarının belirlenmesi için TGA/DTA, katalizörün yapısal özelliklerinin belirlenmesi için XRD karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Hazırlanan katalizörler 500°C de kalsine edilmiş, $25\text{-}800^\circ\text{C}$ aralığında saf H_2 gazı geçirilerek indirgenmiştir. Reaksiyon atmosferik basınçta, sabit yatak kuartz reaktörde, sıcaklığı $400\text{-}800^\circ\text{C}$ aralığında, besleme parametreleri Ar gazı ortamında ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$), toplam akış 100ml/dakika olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Katalitik test sonucu $\text{Co}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT500}$ katalizörlerinden 800°C de (1 saat H_2 gazı toplam akış 40ml/dakika) indirgenmişlerin aktifliklerinin ve seçiciliklerinin daha yüksek olduğu görülmüş, indirgenmeyen numunelerde reaksiyon izlenmemiştir. İndirgemenin reaksiyon üzerine etkisinin önemli olduğu rapor edilmiştir. Bu yüzden, $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{HT500}$ numunesinde Co^0 aktif siteleri daha fazla olduğundan (800°C 'de indirgenen numune) kok oluşumu fazla olmasına rağmen 24 saatlik katalitik testte en iyi ve kararlı aktiviteyi gösterdiği görülmüştür [47].

Perez Lopez ve ark. (2006), metanın kuru reform reaksiyonu için birlikte çöktürme yöntemi ile farklı Ni/Mg mol (0,5; 1; 2; 5) oranında ve $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ oranında Ni-Mg-Al katalizörleri sentezlemişlerdir. Uygulanan karakterizasyon teknikleri BET, XRD, TPR ve TPO/DTA analizleridir. Katalizörler, N_2/H_2 gaz karışımı ile 700°C 'de 2 saat indirgenmiştir. Reaksiyon sabit yataklı kuartz reaktörde 700°C 'de, $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ molar oranları $1/2/9$ toplam akış $150\text{cm}^3/\text{dakika}$ olacak şekilde gerçekleşmiştir. Seçiciliğim Ni/Mg mol oranının değişmesinden daha fazla $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ oranının değişmesiyle ilgili olduğu, indirgenme sıcaklığının kalsinasyon sıcaklığı kadar aktiviteye etkili olduğu görülmüştür. Yapılan deney sonucunda Ni/Mg mol oranının 1 ve 5 olanı ile Mg/Al oranının en az $1/3$ olanının metanın kuru reform reaksiyonunda aktivite gösterdiği görülmüştür [48].

Steven ve ark. (2008), metanın kuru reform reaksiyonu için MgAl_2O_4 destekli Ni bazlı katalizörler sentezlemişlerdir. $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörü CeO_2 ve ZrO_2 güçlendirilmiştir. Çünkü CeO_2 yüksek oksijen kapasitesi yüzünden aktiviteyi

artırmakta, metan parçalanmasından kaynaklanacak kok oluşumunun yapıdan uzaklaşmasını sağlamaktadır. Ayrıca, ZrO_2 “Boudouard” reaksiyonundan oluşan kokun uzaklaşmasını ve katalizör yüzeyinde CO_2 adsorpsiyonunu sağlamak amaçlı yapıya eklenmektedir. Reaksiyonlar akışkan yataklı reaktörde 1,5 bar basınçta, $670^{\circ}C$ ’de besleme oranları CO_2/CH_4 1/1 olacak şekilde gerçekleşmiştir. Hazırlanan katalizörlere karakterizasyon tekniği olarak SEM, TPR ve TGA uygulanmıştır. Sonuç olarak CeO_2 ve ZrO_2 , $Ni/MgAl_2O_4$ katalizörünün aktivitesini ve kararlılığını artırmıştır. Böylelikle karbon oluşumunun azaldığı oluşan karbonlarında ipliksi bir yapı gösterdiği, Ni katalizörlerinde güçlü bir metal destek bağlantısının gerçekleştiği görülmüştür [49].

Literatürde yapılan çalışmalarda yüksek yüzey alanı ve kararlılığa sahip olan $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ hidrotalsit benzeri malzemelerden katalizörler sentezlenmiş ve metanın kuru reform reaksiyonunda denenmiştir. Bu çalışmada ilk olarak literatürde olan hidrotalsit benzeri katalizörler sentezlenmiş ve metanın kuru reform reaksiyonunda etkisi incelenmiştir. Daha sonra literatürdeki çalışmalardan farklı olarak hidrotalsit yapısındaki Mg yerine Ca metali yapıya eklenerek hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel değişimleri incelenmiş, metanın kuru reform reaksiyonundaki aktiviteleri test edilmiştir.

Konu ile ilgili yapılan çalışmalar Çizelge 2.5’de özetlenmektedir.

Çizelge 2.5. Hidrotalsit benzeri malzemeler ile metanın kuru reform reaksiyonu çalışmaları ile ilgili araştırmalar

Araştırmacılar	Çalışılan Katalizör	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuç
Tsyganok ve ark. (2003) [36]	Ni-MgAlO _x Çift katmanlı hidrotalsit	-Birlikte çöktürme -Anyon değişimi sentezi	<u>Reaktör:</u> quartz tüp reaktör <u>Sıcaklık:</u> 800 ⁰ C' 6h <u>Besleme Bileşimi</u> CH ₄ /CO ₂ /N ₂ 25:25:35 cm ³ /dak.	*Birlikte Çöktürme Yöntemi ile sentezlenen Ni-MgAlO _x katalizörünün aktivitesi yüksek ve kok oluşumu az
Tsyganok ve ark. (2005) [37]	Ru-M-MgAlO _x Ru- M (M= Cr, Fe, Co, Ni, Cu)	-Birlikte çöktürme	<u>Reaktör:</u> quartz tüp reaktör <u>Sıcaklık:</u> 800 ⁰ C' 1 atm <u>Besleme Bileşimi</u> CH ₄ /CO ₂ /N ₂ 25/25/35 cm ³ /dak.	* Yüksek aktivite, seçicilik, kararlılık ve düşük kok oluşumu -Ru ^{%1} Ni ^{%5} /MgAlO _x
Daza ve ark. (2008) [38]	Ni/Mg/Al/Ce Karışık oksitleri	-Birlikte çöktürme	<u>Reaktör:</u> quartz tüp reaktör <u>Sıcaklık:</u> 700 ⁰ C' 1 atm <u>Besleme Bileşimi</u> CH ₄ /CO ₂ /He 20/20/60cm ³ /dak	*Ce ilavesinin katalitik aktiviteyi, dönüşümü ve katalizörün kararlılığını artırır. * Metanın kuru reform reaksiyonunda CH ₄ dönüşüm %50-80, CO ₂ dönüşüm %80-90, CO seçiciliği %20-40 H ₂ seçiciliği %18-30

Çizelge 2.5. (Devam) Hidrotalsit benzeri malzemeler ile metanın kuru reform reaksiyonu çalışmaları ile ilgili araştırmalar

Araştırmacılar	Çalışılan Katalizör	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuç
Daza ve ark. (2010) [39]	Ce/Ni-Mg-AlOx Ce kütlece (%1-%10) arasında yüklenmiş.	-Birlikte çöktürme	<u>Reaktör:</u> quartz tüp reaktör <u>Sıcaklık:</u> 700 ⁰ C' <u>Besleme Bileşimi</u> CH ₄ /CO ₂ /He 1)10/10/80cm ³ /dak. 2)20/20/60cm ³ /dak. 3)40/40/20cm ³ /dak.	*Ce miktarı artığında oksijen kapasitesi artıyor ve kok oluşumunu azaltıyor. *Ce/Ni-Mg-AlOx karalılığı Reaksiyon1 şartlarında 100 saat 2 şartlarında 20 saat, 3 şartlarında 15 saattir
A.Djaidja ve ark. (2006) [41]	NiMg/Al ve Ni/MgO	-Birlikte çöktürme -Emdirme yöntemi	<u>Reaktör:</u> sabit yakatlı quartz <u>Sıcaklık:</u> 700-800 ⁰ C' <u>Besleme Bileşimi</u> CH ₄ /CO ₂ / 1/1	*Düşük Sıcaklıklarda (700 ⁰ C) dahi katalizörlerin aktif olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda kok oluşumunun düşük olduğu görülmüştür.
Daza ve ark. [43]	Ni-Ce/MgAlOx Al/Ce oranları değiştirilerek bakılmış.	-Birlikte çöktürme	<u>Reaktör:</u> sabit yakatlı quartz <u>Sıcaklık:</u> 500-700 ⁰ C' <u>Besleme Bileşimi</u> CH ₄ /CO ₂ /Ar 5/5/40 cm ³ /dak.	*Al/Ce oranının artması metanın kuru reform reaksiyonunda bazikliği ve katalitik aktiviteyi artırdığı görülmüştür. Al/Ce miktarı 24 (molar) olanın aktivitesinin yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.5. (Devam) Hidrotalsit benzeri malzemeler ile metanın kuru reform reaksiyonu çalışmaları ile ilgili araştırmalar

Araştırmacılar	Çalışılan Katalizör	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuç
Zhang ve ark. (2010) [44]	Ni/Mg/Al/La karışık oksitleri	-Birlikte çöktürme	<u>Reaktör:</u> sabit yakatlı quartz <u>Sıcaklık:</u> 684- 784 ⁰ C <u>Besleme Bileşimi</u> CH ₄ /O ₂ 2/1 toplam akış 90 ml/dak.	*784 ⁰ C’de gerçekleşen reaksiyonda metan dönüşümünün %99, CO seçiciliğinin %93 ve H ₂ seçiciliğinin ise %96 olduğu görülmüştür.
Gamba ve ark. (2011) [45]	Alüminyum modifiye Ni-Pr katalizör kütlece %10’luk Ni %0; 1; 3; 5 Pr	-Emdirme yöntemi	<u>Reaktör:</u> Dikey sabit yataklı kuartz <u>Sıcaklık:</u> 700 ⁰ C <u>Besleme Bileşimi</u> CH ₄ /CO ₂ 50/50 ml/dak. toplam akış 80 ml/dak.	*Pr’nin yapıya eklenmesi katalizörün aktivitesini ve metanın ve CO ₂ ’in dönüşümünü artırmıştır. 800 ⁰ C de kalsinasyon edilen numunede kok oluşumu gözlenmemiş, termal kararlı olup aktivitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür.
Zhan ve ark. (2009) [46]	Pt-Ni- Mg _x AlO (x:3,5; 1,5; 0,5) Pt ve Nikel’i kütlece yüklemişlerdir.	-Ard arda emdirme -Birlikte emdirme	<u>Reaktör:</u> sabit yataklı akışkan <u>Sıcaklık:</u> 700 ⁰ C <u>Besleme Bileşimi</u> CH ₄ /H ₂ O/N ₂ 50/100/25 ml/dak.	*En iyi kalsinasyon sıcaklığının 850 ⁰ C olduğu görülmüştür. *Metanın buhar reformu reaksiyonunda, ard arda emdirme yöntemi ile Ni ve Pt eklenmesinde kütlece %0,05Pt/%10Ni/[Mg _x Al]O ‘in aktivitesinin yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.5. (Devam) Hidrotalsit benzeri malzemeler ile metanın kuru reform reaksiyonu çalışmaları ile ilgili araştırmalar

Araştırmacılar	Çalışılan Katalizör	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Koşulları	Sonuç
Gennequin ve ark. (2011) [47]	$\text{Co}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ ($x = 0; 2; 4; 6$)	-Birlikte çöktürme	<u>Reaktör:</u> sabit yataklı kuartz <u>Sıcaklık:</u> 400-800°C, <u>Besleme Bileşimi</u> Ar gazı ortamında $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ toplam akış 100ml/dak.	* $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{HT500}$ numunesinde Co^0 aktif siteleri daha fazla olduğundan (800°C'de indirgenen numune) kok oluşumu fazla olmasına rağmen 24 saatlik katalitik testte en iyi ve kararlı aktiviteyi gösterdiği görülmüştür.
Perez Lopez ve ark. (2006) [48]	Ni-Mg-Al katalizörleri Ni/Mg mol (0,5; 1; 2; 5) oranında ve farklı $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ oranında	-Birlikte çöktürme	<u>Reaktör:</u> sabit yataklı kuartz <u>Sıcaklık:</u> 700°C, <u>Besleme Bileşimi</u> $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ mol oranı 1/2/9 toplam akış 150cm ³ /dak.	*Yapılan deney sonucunda Ni/Mg mol oranının 1 ve 5 olanı ile Mg/Al oranının en az 1/3 olanının metanın kuru reform reaksiyonunda aktivite gösterdiği görülmüştür.
Steven ve ark. (2008) [49]	$\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörü sentezlemiş, CeO_2 ve ZrO_2 güçlendirilmiştir.	-Birlikte çöktürme	<u>Reaktör:</u> akışkan reaktörde <u>Sıcaklık:</u> 670°C, <u>Besleme Bileşimi</u> CO_2/CH_4 1/1	* CeO_2 ve ZrO_2 , $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ katalizörünün aktivitesini ve kararlılığını artırmıştır. Böylelikle karbon oluşumunun azaldığı oluşan karbonlarında ipliksi bir yapı gösterdiği görülmüştür.

3. DENEYSEL METOD

Çalışma kapsamında nikel içerikli hidrotalsit benzeri katalizörler hazırlanmış ve metanın kuru reform reaksiyonundan test edilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında yapısında farklı oranlarda Ni içeren katalizörler birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır. Sentez yönteminin etkisinin görülebilmesi amacıyla nikel içeren hidrotalsit benzeri malzemeler emdirme yöntemiyle de hazırlanmıştır. Çalışmanın devamında hidrotalsit yapısında bulunan Mg yerine Ca kullanılarak, katalizörler birlikte çöktürme ve emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Çalışmanın son aşamasında Ni-MgAlO₃ ve Ni-CaAlO katalizörlerine Ru ilave edilerek aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Çalışma kapsamında hazırlanan bütün katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonunda aktiviteleri test edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar alt başlıklarda ayrıntılı olarak özetlenmektedir.

3.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hidrotalsit Benzeri (HT) Katalizörleri Hazırlanması

Tabakalı yapıya sahip olan hidrotalsit benzeri malzemelerden birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen katalizörler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Me⁺², Me⁺³ metal tuzları yapıya sentez aşamasında (hidrotermal işlem) eklenmiştir.

Çizelge 3.1. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan hidrotalsit benzeri katalizörler

Numune Adı	Ni/Me ⁺²	Mg/Ca	Me ⁺² /Me ⁺³	(Ni+Mg veya Ni+Ca)/Al
MgAlO	-	-	3	-
Ni-MgAlO1	2	-	-	3
Ni-MgAlO2	0,5	-	-	3
Ni-MgAlO3	0,2	-	-	3
CaAlO	-	-	3	-
Ni-CaAlO	0,2	-	-	3
Ni-MgCaAlO	0,2	1	-	3

Birlikte çöktürme yöntemi sentez basamakları genel olarak çözelti hazırlama, termal işlem, çökelek oluşumu, yaşlanma, yıkama ve kalsinasyon basamaklarını içermektedir.

Kullanılan kimyasallar

Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan hidrotalsit benzeri katalizörlerin sentezinde kullanılan ana bileşenler aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir;

- Magnezyum kaynağı; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*magnezyum nitrat hegzahidrat, %99, Merck*),
- Alüminyum kaynağı; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (*alüminyum nitrat monohidrat, %95 safsızlıkta, Merck*),
- Ni kaynağı; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*nikel nitrat hegzahidrat, %99 safsızlıkta, Merck*)
- Kalsiyum kaynağı; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*kalsiyum nitrat tetrahidrat, %98 safsızlıkta, Merck*)
- Çöktürücü: Na_2CO_3 çözeltisi (*sodyum karbonat, %99,5 safsızlıkta, Sigma Aldrich*),
- 1M NaOH pH'ı ayarlamak için,
- Çözücü; Deiyonize su (*euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse adlı cihazdan elde edilmiştir.*),

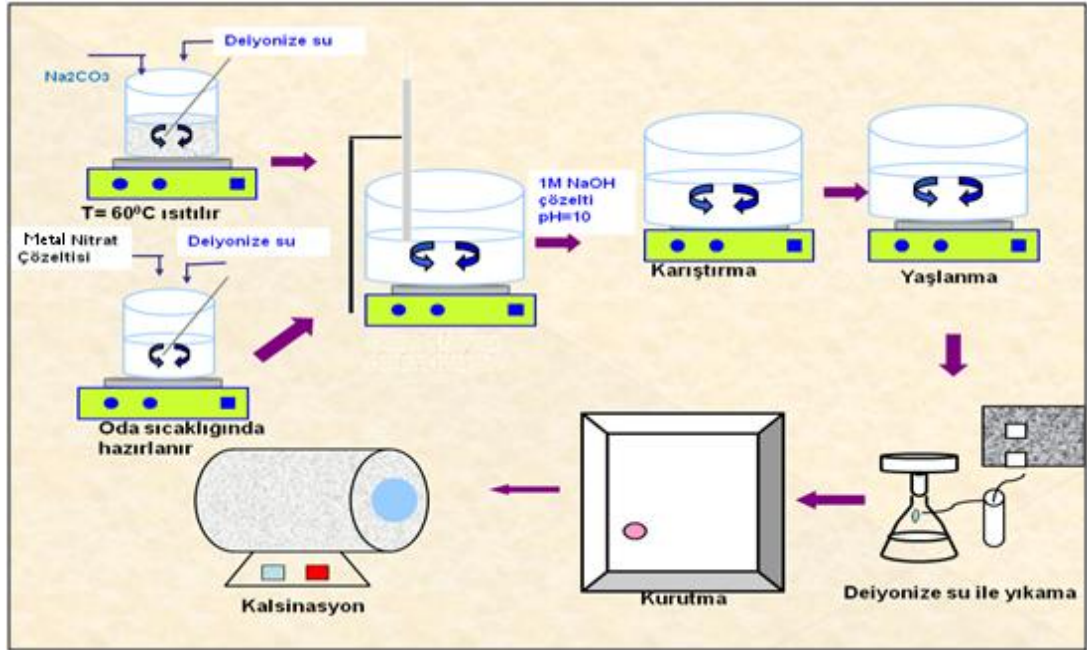
Sentez basamakları

Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan hidrotalsit benzeri katalizörlerin sentez basamakları aşağıda verildiği gibidir.

1.150 mmol Metal(II) ve 50 mmol Metal(III) nitrat kaynakları ($\text{Me}^{+2}/\text{Me}^{+3}=3$) 100 ml deionize suda çözünür. Çözelti oda sıcaklığında hazırlanır. Diğer bir taraftan 200 mmol Na_2CO_3 200 ml deionize suda çözülür ve sıcaklığı 60°C 'de sabitlenene kadar ısıtılır ve manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılır.

2. Hazırlanan oda sıcaklığındaki çözelti sıcaklık kontrolü yapılarak 60⁰C'de sabit tutulan Na₂CO₃ çözeltisine damla damla ilave edilir. Oluşan çözelti manyetik karıştırıcı yardımı ile hızlıca karıştırılır.
3. Birlikte çöktürme anında, pH'ı 10'a ayarlamak için 1M NaOH çözeltisi beyaz renkte olan çözeltiye yavaşça eklenir ve çamur kıvamındaki çözelti hızlıca karıştırılır.
4. Metal nitrat çözeltilerinin eklenmesi bittikten ve pH'ı 10'a ayarladıktan sonra çözelti 60⁰C de 1 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılır ve daha sonra 18 saat karıştırmadan çözelti aynı sıcaklıkta bekletilerek yaşlandırılır.
5. Yaşlandırma işlemi bittikten sonra nitrat ve alkali metalleri elimine etmek için vakumlu filtrasyon sistemi yardımı ile üzerinden deionize su geçirilerek yıkanır.
6. Yıkama işlemi bittikten sonra katı ürün etüvde 80⁰C'de 16 saat kurutulur.
7. Kurutulan katı, toz haline getirilir ve kuvars reaktör içine konularak tüp fırın içine yerleştirilir ve üzerinden kuru hava geçirilerek 10⁰C/dakika ısıtma hızıyla 600⁰C'ye getirilir ve 16 saat 600⁰C'de bekletilerek kalsine edilir.

Birlikte çöktürme yöntemi hazırlanan hidrotalsit benzeri katalizörlerinin sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Birlikte çöktürme yöntemi ile hidrotalsit benzeri katalizörlerin sentezini şematik gösterimi

3.2. Emdirme Yöntemi ile HT Benzeri Katalizörlerin Hazırlanması

Emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörler, nikel kaynağının birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan MgAlO ve CaAlO malzemelerinin üzerine deiyonize su yardımı ile çözülerek ilave edilmesi ile hazırlanmıştır. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörler Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Emdirme Yöntemi ile hazırlanan HT Benzeri Katalizörler

Numune Adı	Ni/Me ⁺²	(Ni+Mg veya Ca)/Al
Ni@MgAlO1	0,2	3
Ni@MgAlO2	0,09	3,5
Ni@CaAlO	0,5	3

Emdirme yöntemi ile hazırlanan HT benzeri katalizörler için gereken kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

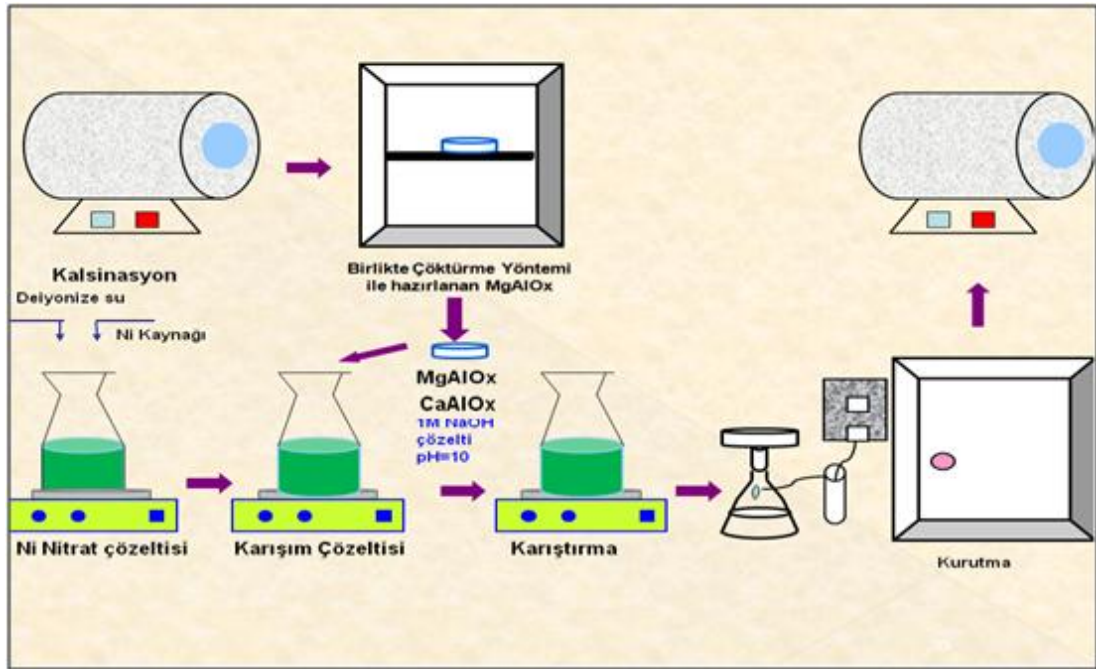
- HT benzeri malzeme; birlikte çöktürme yöntemi ile üretilen ve daha sonradan 600°C’de kalsine edilen MgAlO veya CaAlO malzemesi
- Ni kaynağı; Ni(NO₃)₂·6H₂O (*nikel (III) nitrat hegzahidrat, %99 safsızlıkta, Merck*)
- 1M NaOH pH’ı ayarlamak için (Sodyum hidroksit)
- Çözücü; Deiyonize su (*euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse adlı cihazdan elde edilmiştir.*)

Sentez Basamakları

1. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Mg/Al mol oranı 3 ve Mg/Ca mol oranı 3 olan HT benzeri malzeme toz haline getirilir ve kuvars reaktör içine konularak tüp fırın içine yerleştirilir ve üzerinden kuru hava geçirilerek 10°C/dakika ısıtma hızıyla 600°C’ye getirilir ve 16 saat 600°C’de bekletilerek kalsine edilir.
2. Kalsine edilmiş MgAlO veya CaAlO malzemesinden 2 gram alınarak 120°C ısıtılmış etüvde 24 saat bekletilir.
3. Ni kaynağını çözmek için; bir erlende 80 cm³ deiyonize su içerisinde nikel kaynağı çözülür. Ağızları sıkıca kapatılır hava ile teması engellenir.
4. Etüvde kurutulan numune oda sıcaklığında bulunan içerisinde çözülmüş nikel kaynağı bulunan behere eklenir.
5. Karışım hazırlandıktan sonra, pH’ı 10’a ayarlamak için 1M NaOH çözeltisi karışımlara yavaş yavaş eklenir.
6. pH’ı 10’a ayarlanan çözeltiler oda sıcaklığında 4 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılır.

7. Karıştırma işleminden sonra hazırlanan çözeltilerden nitrat ve alkali metalleri elimine etmek için vakumlu filtrasyon sistemi yardımı ile üzerinden 1000 m³ deiyonize su geçirilerek yıkama işlemi yapılır.
8. Yıkama işlemi bittikten sonra katı ürün etüvde 80⁰C’de 16 saat kurutulur.
9. Kurutulan katı, toz haline getirilir ve kuvars reaktör içine konularak tüp fırın içine yerleştirilir ve üzerinden kuru hava geçirilerek 10⁰C/dakika ısıtma hızıyla 600⁰C’ye getirilir ve 16 saat 600⁰C’de bekletilerek kalsine edilir.

Emdirme yöntemi ile hazırlanan HT benzeri katalizörlerin sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Emdirme yöntemi ile HT benzeri katalizörlerinin sentezinin şematik gösterimi

3.3. Emdirme Yöntemi ile Rutenyum İçeren HT Benzeri Katalizörlerin Hazırlanması

Rutenyum içeren HT Benzeri katalizörleri, birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan nikel içeren HT benzeri katalizörün üzerine rutenyum kaynağının deiyonize suda çözülerek ilave edilmesi ile sentezlenmiştir. Sentez çözeltisindeki Ni/Me^{+2} mol oranı 0,2 olan Ni-MgAlO ve Ni-CaAlO katalizörlerden kütlece %1'lik rutenyum içeren Ru@Ni-CaAlO, Ru@Ni-MgAlO katalizörleri sentezlenmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan rutenyum içeren HT benzeri katalizörler için gereken kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

- Nikel içeren HT benzeri malzeme; birlikte çöktürme yöntemi ile üretilen ve daha sonradan 600°C 'de kalsine edilen Ni-MgAlO veya Ni-CaAlO malzemesi
- Rutenyum kaynağı; $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (*Rutenyum (III) klorür hidrat, %37,5 Ru, Merk*)
- 1M NaOH pH'ı ayarlamak için (*Sodyum hidroksit*)
- Çözücü; Deiyonize su (*euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse adlı cihazdan elde edilmiştir.*)

Sentez Basamakları

1. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Ni/Me^{+2} mol oranı 0,2; Mg/Al mol oranı ve Mg/Ca mol oranı 3 olan nikel içeren HT benzeri malzeme toz haline getirilir ve kuvars reaktör içine konularak tüp fırın içine yerleştirilir ve üzerinden kuru hava geçirilerek $10^{\circ}\text{C/dakika}$ ısıtma hızıyla 600°C 'ye getirilir ve 16 saat 600°C 'de bekletilerek kalsine edilir.

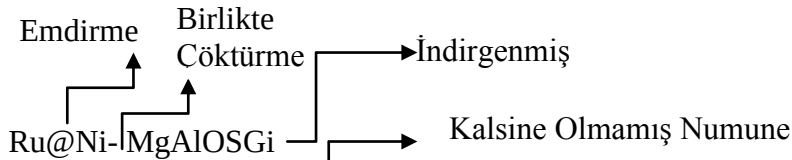
2. Kalsine edilmiş Ni-MgAlO veya Ni-CaAlO malzemesinden 1 gram alınarak 120°C ısıtılmış etüvde 24 saat bekletilir.

3. Ruthenyum kaynağı 40 cm³ deiyonize su içerisinde nikel kaynağı çözülür. Ağızları sıkıca kapatılır hava ile teması engellenir.
 4. Etüvde kurutulan numune oda sıcaklığında bulunan içerisinde çözülmüş rutenyum kaynağı bulunan behere eklenir.
 5. Karışım hazırlandıktan sonra, pH'ı 10'a ayarlamak için 1M NaOH çözeltisi karışımlara yavaş yavaş eklenir.
 6. pH'ı 10'a ayarlanan çözeltiler oda sıcaklığında 4 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılır.
 7. Karıştırma işleminden sonra hazırlanan çözeltilerden nitrat ve alkali metalleri elimine etmek için vakumlu filtrasyon sistemi yardımı ile üzerinden 1000 m³ deiyonize su geçirilerek yıkama işlemi yapılır.
 8. Yıkama işlemi bittikten sonra katı ürün etüvde 80⁰C'de 16 saat kurutulur.
 9. Kurutulan katı, toz haline getirilir (<250µm) ve kuvars reaktör içine konularak tüp fırın içine yerleştirilir ve üzerinden kuru hava geçirilerek 10⁰C/dakika ısıtma hızıyla 600⁰C'ye getirilir ve 16 saat 600⁰C'de bekletilerek kalsine edilir.
- Çalışma kapsamında, birlikte çöktürme ve emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin sentez yöntemleri, adları ve sentez çözeltisindeki metal oranları Çizelge 3.3'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.3. Hazırlanan MgAlO, CaAlO, Ni-MgAlO Ni-CaAlO, Ni@MgAlO, Ni@CaAlO, Ru@Ni-MgAlO, Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin sentez yöntemleri, adları ve sentez çözeltisindeki metal oranları

Numune Adı	Sentez Yöntemi	Çözelti. Me ⁺² /Me ⁺³ mol oranı	Çözelti. Ni/(Mg veya Ca) mol oranı	Çözelti. (Ni+Mg veya Ni+Ca)/Al mol oranı	Rutenyum miktarı (Kütlece)
MgAlO ₂	Birlikte Çöktürme	3	-	-	-
Ni-MgAlO ₁	Birlikte Çöktürme	-	2	3	-
Ni-MgAlO ₂	Birlikte Çöktürme	-	0,5	3	-
Ni-MgAlO ₃	Birlikte Çöktürme	-	0,2	3	-
Ni-MgAlO ₄	Birlikte Çöktürme	-	1	3	-
Ni-CaAlO	Birlikte Çöktürme	-	0,2	3	-
Ni@MgAlO ₁	Emdirme	-	0,2	3	-
Ni@MgAlO ₂	Emdirme	-	0,09	3	-
Ni@CaAlO	Emdirme	-	0,2	3	-
CaAlO	Birlikte Çöktürme	3	-	-	-
Ru@Ni- MgAlO	Emdirme	-	0,2	3	%1
Ru@Ni- CaAlO	Emdirme	-	0,2	3	%1
Ni-MgCaAlO (Mg/Ca=2)	Birlikte Çöktürme	-	0,2	3	-

Adlandırma



3.4. Karakterizasyon Çalışması

Metanın kuru reform reaksiyonunda kullanılmak üzere hazırlanan hidrotalsit benzeri katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Katı yapının belirlenmesi amacıyla XRD (Xışını kırınım desenleri), malzemelerin yüzey alanının belirlenmesi amacıyla BET (Brunauer, Emmett, and Teller), maddenin sıcaklığa bağlı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla TGA/DTA (termogravimetrik analiz), indirgenme şartlarının belirlenmesi amacıyla TPR (sıcaklık programlı indirgeme), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve ICPS-MS (Endüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi) analizleri yapılmıştır.

3.4.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD)

Kristal malzemelerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkında bilgilerin çoğu doğrudan XRD analizleri ile elde edilmektedir. Malzemelerin kırınım desenlerinden yararlanılarak tanımlanması, 2θ cinsinden pozisyonlarına ve bağlı şiddetlerine bağlıdır. Kırınım açısı 2θ belli grup düzlemler arası açıklık olarak belirlenir. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji Mühendisliği Bölümü'nde bulunan $\text{CuK}\alpha$ ışın kaynaklı Philips PW 3040 difraktometre ile 0,02 adım aralığında ve 0,15406 nm dalga boyunda elde edilmiştir. Mezogözenekli malzemelerde sadece 2θ 'da $10-90^\circ$ gibi açı aralığında pikler görülmektedir. Bu nedenle Hidrotalsit'in karakteristik piklerinin (kristal yapısının) belirlenmesi için numunelerin 2θ 'da $10-90^\circ$ arasında kırınım desenleri alınmıştır. Katalizörlerin XRD analizleri sonuçları Bragg ve Sherrer yasaları kullanılarak yorumlanmıştır. Düzlemler arasındaki mesafeyi belirlemek için Bragg yasası (Eş. 3.1) kullanılmaktadır;

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

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

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

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

Burada;

λ : Dalga boyu (1,5406 Å)

d: Düzlemler arası mesafe

θ : Kırınım açısı

a: İki gözenek merkezi arasındaki uzaklık

δ : Gözenek duvar kalınlığı

2r: Gözenek çapı

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

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

Burada;

L: Kristal boyutu

λ : Dalga boyu (1,5406 Å)

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

θ : Kırınım açısı

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

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

Brunauer, Emet ve Teller tarafından geliştirilen izoterm çok tabakalı tutunma için BET eşitliği olarak bilinir. BET izotermi, malzemenin sahip olduğu yüzey alanının, gözenek boyutunun ve dağılımının belirlenmesi amacıyla kullanılır. Bu yöntemin temeli gaz moleküllerinin katı yüzeyine adsorplanmasına dayanır.

Tek nokta (Single point) BET

Sentezlenen malzemelerin tek nokta BET yüzey alanının belirlenmesi için Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Quantachrome Monosorb model BET yüzey alanı cihazı kullanılmıştır. Cihaz, %30 N₂ ve %70 He içeren gaz karışımıyla çalışmaktadır.

- ❖ Cihaz açılıp, yatışkın duruma geldikten sonra cihazın kalibrasyonu için 1 ml hava cihaza enjekte edilir ve cihazın $2,84 \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{ml N}_2$ değerini okuması beklenir. Bu değer enjekte edilen 1 ml havanın yüzey alanı değeridir ($2,84 \text{ m}^2/\text{ml N}_2$). Cihaz bu değeri okuyuncaya kadar gerekli ayarlamalar yapılarak işlem tekrarlanır.
- ❖ Yüzey alanı belirlenecek metal oksit olan malzeme tartılır ve "U" tüpe konularak neminin giderilmesi amacıyla cihazın "degas" bölümüne yerleştirilir.
- ❖ Isıtıcı ceket yardımıyla nemi giderilen numune cihazın analiz bölümüne takılır.
- ❖ Cihazın asansör görevi yapan düğmesi yukarıya kaldırılarak içerisinde numune bulunan tüpün sıvı azot dolu kaba daldırılması sağlanır. Böylece gaz akımındaki azot, katı yüzeylerinde adsorplanmış olmaktadır.

- ❖ Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra sıvı azot kabı kendiliğinden aşağıya doğru iner. Cihaz numune kabına sıcak hava üfler ve numune üzerine adsorplanmış olan gazın desorpsiyona uğraması sağlanır.
- ❖ Desorplanan azotun alanı cihazın göstergesinden m^2 cinsinden okunur.
- ❖ Sorptometrenin göstergesinden okunan değer desorplanan azotun m^2 olarak alan değeridir. Daha sonra, elde edilen bu değer, numune ağırlığına bölünerek gram başına düşen yüzey alanı değeri bulunur (m^2/g).

Bet yüzey alanı ölçümünde kullanılan Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazının önden görünümü Resim 3.1’de verilmiştir.



Resim 3.1. Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazının önden görünümü

Çoklu nokta (Multi point) BET

Sentezlenen numunelerin yüzey alanlarını, gözenek boyutlarını, gözenek hacimlerini ve gözenek boyut dağılımlarını belirlemek için çoklu nokta BET analizinden yararlanılır. Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerini elde etmek amacıyla yapılan

çoklu nokta BET analizi, Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan "QuantoChrome-Autosorb-1C" model fizisorpsiyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz, helyum ve azot gazları ile çalıştırılmaktadır. Cihaz ve bilgisayar açıldıktan sonra helyum ve azot gazlarının dış basınç göstergesi 10 psig olacak şekilde ayarlanır. Analiz gerçekleştirilmeden önce numunenin neminin giderilmesi için numune “degas” işlemine tabi tutulur. “Degas” işlemi için iki adet “degas” istasyonu (station) bulunmaktadır. Önceden tartımı alınmış bir tüpe numune konulur ve tüpe ısıtıcı ceket geçirilerek “degas” istasyonuna yerleştirilir. Daha sonra bilgisayardan ilgili yazılım (software) ve “autosorb outgasser” penceresi açılır. Sıcaklık, cihaz üzerinde bulunan bölümden 150°C'ye ayarlanır ve cihaz üzerindeki “outgas” vanasının ısı ışığı yeşil yandığında sıcaklık düğmesi yukarıya kaldırılır. Kullanılan yazılımın “Instrument status” bölümünden cihazın “outgas” işlemini yapıp yapmadığı kontrol edilebilir. İstenilen “outgas” zamanı dolduktan sonra “autosorb outgasser” penceresinden teste basılarak “outgas” işleminin tamamlanıp tamamlanmadığı test edilir. “Test passed” ekranda görüldükten sonra numunenin nemini giderme işlemi tamamlanmış olur. Cihaz üzerindeki “outgas” istasyonunu gösteren lamba yeşilden turuncuya geçtikten sonra numunenin “outgas” işlemi sona ermiş olur. Ekranda “Test failed” yazısı görülürse “outgas” işlemine devam edilmelidir. “Degas” işlemi sonrasında numune tüpü ile birlikte tartılır ve bu tartımdan boş tüpün ağırlığı çıkarılarak numunenin gerçek ağırlığı bulunmuş olur. Numune kabı cihazın analiz bölümüne alınır ve fizisorpsiyon analizi için, iki adet sıvı azot kabı doldurulup cihaz üzerine yerleştirilir. Numune, analiz istasyonuna analiz çubuğu tüpün içine koyularak yerleştirilir. Bilgisayardaki ilgili yazılım programından “fizisorpsiyon analiz parametreleri” penceresi açılır. Çıkan pencerede nemi giderilmiş numune ağırlığı ve analiz için istenilen girdiler yazıldıktan sonra “start” düğmesine basılarak analiz başlatılır. Analiz sıvı azot sıcaklığında ve $10^{-7} < P/P_0 < 0,99$ kısmı basınç aralığında gerçekleştirilir. Numunelere ait tek nokta BET yüzey alan değeri $P/P_0 = 0,30$ 'daki adsorplanan hacim değerinden elde edilmiştir.

3.4.3. Termogravimetrik (TGA/DTA) analiz

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

3.4.4. Sıcaklık programlı indirgenme (TPR)

Sentezlenen katalizörün indirgenme şartlarının belirlenmesi amacı ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan QuantoChrome marka TPR cihazı ile numunelerin TPR analizleri yapılmıştır. TPR analizi iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Birinci aşama numunenin gözeneklerinin boşaltılması aşamasıdır. Bu bölümde tartımı alınarak U tüpe konulan numune, 500°C'ye ayarlanan fırına yerleştirilir. Fırın, 10°C/dakika ısıtma hızı ile çalışmaktadır. Numune üzerinden yaklaşık 1,5 saat He gazı geçirilir. Bu işleme degas işlemi denir. Daha sonra fırın oda sıcaklığına ayarlanarak soğuması beklenir. İkinci aşamada TPR analizinin gerçekleştiği aşamadır. Bu bölümde de degas işlemi gerçekleştikten sonra fırın soğutulur ve soğuma işlemi tamamlandıktan sonra, cihaz ve He gazı açılır. Cihazın gerekli kalibrasyonları yapıldıktan sonra %5 H₂-% 95 N₂ gaz karışımı açılır, gaz akışı ve fırın sıcaklığı ayarlanır ve analiz başlatılır. Cihaza bağlı bilgisayar aracılığıyla sıcaklık ve zamana göre tüketilen hidrojen miktarına ait veriler alınır.



Resim 3.2. Quanta Chrome TPR Cihazı

3.4.5. (Taramalı Elektron Mikroskobu) SEM

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

3.4.6. (Endüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi) ICPS-MS

ICP-MS analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarındaki kimyasal analiz laboratuvarında bulunan "JSM Jeom 6700" marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Çözelti ICP-MS tekniğinde örneklerin ölçümü bloklar halinde yapılır. Her blok sırasıyla blank, kalibrasyon standartları, 8-10 adet örnekten oluşur. Ardışık iki blok okuması arasında kalibrasyon standartlarından birisi kontrol amacıyla okutulmaktadır. Okuma yapılan tüm çözeltilere içsel standart eklenerek cihaz performansındaki salınımdan kaynaklanan hatalar düzeltilir. Her okuma kütle

spektrumunun taranmasına dönük ölçümle başlar. Daha sonra aynı örnekte seçilen izotop derişimleri ölçülür. Bu işlem en az 3 kez tekrarlanır. Nicel analiz sonucu elde edilen veriler ancak bu ölçümlerin hatası ile birlikte değerlendirildiklerinde anlam taşırlar. Bu nedenle ardışık 3 ya da daha fazla ölçümden elde edilen % RSD (yüzde bağıl standart sapma) değerleri incelenir. Böylelikle numunenin içerisinde bulunan metallerin kütleli olarak oranları belirlenir.

Çalışma kapsamında hazırlanan HT benzeri katalizörler ve bu katalizörlerle yapılan karakterizasyon çalışmaları Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4. HT benzeri katalizörler ve yapılan karakterizasyon çalışmaları

Numune Adı	Reaksiyon Süresi (dak.)	Sentez Çözeltilisi				Reaksiyon Öncesi										Reaksiyon Sonrası			
		Ru Kütlece	Mg/Al mol oranı	Ni/Mg mol oranı	(Ni/Mg)/Al mol oranı	İndirgenme Öncesi				İndirgenme Sonrası									
						X R D	BET	TPR	ICP-MS	X R D	BET	TPR	SEM	TGA/DTA	X R D	BET	TGA/DTA	SEM	
MgAlO3		-	3	-	-	√	√ ¹	-	√		-	-	-	-	-	-	-	-	
Ni-MgAlO1	105 dak.	-	-	2	3	√	√ ¹	-	-	√	√ ¹	-	-	-	√	√ ¹	-	-	
Ni-MgAlO2	165 dak.	-	-	0,5	3	√	√ ¹	-	-	√	√ ¹	-	-	-	√	√ ¹	-	-	
Ni-MgAlO3	180 dak.	-	-	0,2	3	√	√ ¹	√	√	√	√ ¹	√	√	√	√	√ ¹	√	-	
Ni-MgAlO3	240 dak.	-	-	0,2	3										√	√ ¹	√	√	
Ni-MgAlO3	1440 dak.	-	-	0,2	3										√	√ ¹	√	√	
Ni@MgAlO1	240 dak.	-	-	0,2	3		√ ¹	√	-	√	√ ¹	√	-	-	√	√ ¹	√	√	
Ni@MgAlO2	240 dak.	-	-	0,09	3		√ ¹	√	-		√ ¹	√	-	-		√ ¹	-	-	
Ru@Ni-MgAlO	240 dak.	%1	-	0,2	3	√	-	-	-	√	√	-	-	-	√	√	√	√	

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

Çizelge 3.4. (Devam) HT benzeri katalizörler ve yapılan karakterizasyon çalışmaları

Numune Adı	Reaksiyo n Süresi (dak.)	Sentez Çözeltisi				Reaksiyon Öncesi										Reaksiyon Sonrası			
		Ru Kütlece	Ca/Al mol oranı	Ni/Ca mol oranı	(Ni+Ca)/ Al mol oranı	İndirgenme Öncesi				İndirgenme Sonrası									
						X R D	BET	TPR	ICP-MS	X R D	BET	TPR	SEM	TGA/DTA	X R D	BET	TGA/DTA	SEM	
CaAlO	105 dak.	-	3	-	-	√	√ ^I	-	√		-	-	-	-	-	-	-	-	
Ni-CaAlO	240 dak.	-	-	0,2	3	√	√ ^I	√	√	√	√ ^I	√	-	-	√	√ ^I	√	√	
Ni@CaAlO	240 dak	-	-	0,2	3	-	√ ^I	-	-	√	√ ^I	-	-	-		√ ^I	√	-	
Ru@Ni- CaAlO	240 dak	%1	-	0,2	3	-	√ ^I	-	-	√	√ ^I	-	-	-	√	√ ^I	√	√	
Ni- MgCaAlO (Mg/Ca =1)	240 dak	-	-	0,2	3	-	√ ^I	-	-	-	√ ^I	-	-	-	-	√ ^I	-	-	

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

3.5. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu Deneyleri

Bu çalışmada, metanın kuru reform reaksiyonu için kararlı, yüksek seçiciliği ve verime sahip katalizörler sentezlenmiş ve sentezlenen bu katalizörlerin katalitik aktivitesi dolgulu kolon reaktörde gerçekleştirilmiştir. Metanın kuru reform reaksiyonu için hazırlanan sistem üç bölümden oluşmaktadır. Birinci bölüm besleme gaz karışımının ayarlandığı kısımdır. Bu kısımda reaksiyon için kullanılacak besleme oranı hazırlanır. İkinci bölümde reaktör ve fırın bulunmaktadır. Bu bölümde de reaksiyon sıcaklığı ayarlaması yapılmaktadır. Son bölümde ise bir termal iletkenlik dedektörü ve "Carbosphere" kolonu içeren gaz kromatografi cihazı (Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer marka autosystem XL Gaz Kromotogramı) ile bu cihaza bağlı bir bilgisayar bulunmaktadır. Son kısımda, reaksiyon sonrasında çıkan ürünlerin analizinin gerçekleştirildiği bölümdür. Analizin gerçekleşmesi için gaz kromatografinin fırın sıcaklığı 130°C, dedektör sıcaklığı 200°C olarak belirlenmiştir. Reaksiyon çalışmaları atmosferik basınçta, gaz karışım oranları CH₄:CO₂:Ar 1/1/1 olarak toplam akış hızı (60ml/dak.) değiştirilmeden farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

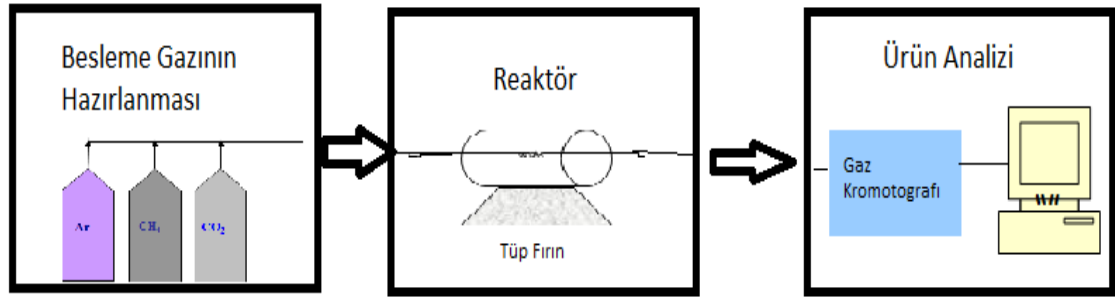
Metanın kuru reform reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin (CO ve H₂) ve reaktantların (CH₄ ve CO₂) miktarlarının gaz kromatografi ile belirlenebilmesi için gereken gaz kromatografi kalibrasyon verileri, Arbağ (2007) tarafından hazırlanan tez çalışmasından alınmıştır [54]. Bu çalışmadan alınmış gaz kromatografi verileri EK-1'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Metanın kuru reform reaksiyonu basamakları aşağıdaki gibidir.

1. Metanın kuru reform reaksiyonundan test edilecek katalizörler öncelikle 20 ml/dak. H₂ gazı akışında 550°C'de 3 saat süresince indirgeme işlemine tabi tutulur. İndirgenmiş katalizörlerden 0,25 g alınır ve katalizörü tablet haline getirmek için 30 sn 100 psia basınç uygulanır. Tablet haline gelen katalizör kırılıp, eleklerden geçirildikten sonra 1-2 mm büyüklüğünde partiküller elde edilir.

2. Reaksiyonda kullanılmak üzere 1-2 mm büyüklüğünde olan partiküllerden 0,1 g katalizör alınır ve iki cam yünü arasında kalacak şekilde kuvars cam reaktöre yerleştirilir.
3. Reaktör, reaksiyon sıcaklığını sağlayacak olan tüp fırın içerisine yerleştirilir ve gerekli ara bağlantılar kurulur.
4. Gaz kromatografi cihazının referans ve taşıyıcı gazları olarak kullanılan argon gazı açılır. Gaz akış hızı 30 ml/dak olarak ayarlandıktan sonra gaz kromatografi açılır. Gaz kromatografinin fırın sıcaklığı 130°C'ye, termal iletkenlik dedektörü sıcaklığı 200°C'ye ayarlanır.
5. Reaksiyon sisteminin reaktör ile gaz kromatografi arasında kalan kısmı ısıtıcı şerit ile sarılmıştır. Bu şeridin sıcaklığı ~ 80°C olacak şekilde varyak ayarlanır. Böylece metanın kuru reform reaksiyonu esnasında gerçekleşen yan reaksiyonlar sonucunda oluşan su ortamdan uzaklaştırılmaktadır.
6. Reaksiyona başlamadan önce tüp fırının sıcaklığı metanın kuru reform reaksiyonunun gerçekleşmeyeceği bir sıcaklığa 150°C'ye getirilir ve besleme akış hızları ayarlanır. İstenilen besleme kompozisyonu, gaz kromatografi cihazının çıkışında toplam akış hızı 60 ml/dak olacak şekilde ayarlanır.
7. Besleme akış hızı ayarlandıktan sonra reaktantlar “by-pass” hattına verilir ve tüp fırının sıcaklığı 600°C'ye getirilir.
8. Tüp fırının sıcaklığı sabitlendiğinde “by-pass” hattındaki gaz karışımı dolgulu kolon reaktöre gönderilerek analiz çalışmaları başlatılmış olur. Reaksiyon deneyi gerçekleştirilirken ürünlerin analizleri için belirli zaman aralıklarında gaz kromatografından kromatogramlar alınır.

Metanın kuru reform reaksiyonunda kullanılan reaksiyon sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Metanın kuru reform reaksiyonu deney sisteminin şematik gösterimi

Reaksiyon sonrasında elde edilen deneysel sonuçlar zamana karşı metan-karbondiyoksit dönüşümü (reaktant) ve hidrojen-karbonmonoksit için (ürün) seçicilikleri ve verimleri olarak değerlendirilmiştir. Reaktant (metan ve karbondiyoksit) dönüşümleri Eş 3.1 ve Eş. 3.2 yardımıyla belirlenmiştir.

Dönüşümler

$$\text{CH}_4 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CH}_4} = \frac{(\text{CH}_4 \text{ g} - \text{CH}_4 \text{ ç})}{\text{CH}_4 \text{ g}} \quad (3.1)$$

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşüm } X_{\text{CO}_2} = \frac{(\text{CO}_2 \text{ g} - \text{CO}_2 \text{ ç})}{\text{CO}_2 \text{ g}} \quad (3.2)$$

ç: çıkan

g: giren

Seçicilik reaksiyon sonrası üretilen hidrojen ve karbonmonoksit miktarının metan veya karbondiyoksite oranı olarak ifade edilmektedir. Reaksiyon sonrasında oluşan H₂ ve CO için tanımlanan seçicilik, her bir reaktant için iki şekilde ifade edilmiştir.

Metana göre seçicilikler

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CH}_4 \text{ e göre) } S_{\text{H}_2(\text{CH}_4)} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CH}_4 \text{ g} - \text{CH}_4 \text{ ç})} \quad (3.3)$$

$$\text{CO seçiciliği (CH}_4 \text{ e göre) } S_{\text{CO}(\text{CH}_4)} = \frac{\text{CO}}{(\text{CH}_4 \text{ g} - \text{CH}_4 \text{ ç})} \quad (3.4)$$

Karbondioksite göre seçicilikler

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CO}_2 \text{ e göre)} \quad S_{\text{H}_2(\text{CO}_2)} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CO}_2 \text{ g} - \text{CO}_2 \text{ ç})} \quad (3.5)$$

$$\text{CO seçiciliği (CO}_2 \text{ e göre)} \quad S_{\text{CO}(\text{CO}_2)} = \frac{\text{CO}}{(\text{CO}_2 \text{ g} - \text{CO}_2 \text{ ç})} \quad (3.6)$$

Reaksiyon sonucu elde edilen H₂ veya CO miktarının başlangıçtaki metan miktarına oranı verim olarak açıklanmıştır;

$$\text{H}_2 \text{ verimi: } V_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2}{\text{CH}_4 \text{ g}} \quad (3.7)$$

$$\text{CO verimi } V_{\text{co}} = \frac{\text{CO}}{\text{CH}_4 \text{ g}} \quad (3.8)$$

Yukarıdaki denklemleri kullanarak CH₄ ve CO₂ dönüşümü, H₂ ve CO seçiciliği ve verim hesaplamaları için Ni-MgAlO₃ katalizörü ile örnek hesaplama EK-2’de verilmiştir.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Metanın kuru reform reaksiyonu, sera etkisine neden olan gazların kullanılabilir ürünler olan sentez gazına dönüşümü sebebiyle son yıllarda önem taşımaktadır. Ancak, metanın kuru reform reaksiyonunun yanında bazı istenmeyen yan reaksiyonlarda (ters su gazı, metanın parçalanması, boudouard vb.) gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlardan metanın parçalanma ve ‘boudouard’ reaksiyonları katalizör yüzeyinde karbon oluşumu nedeniyle reaksiyonun kesilmesine, basınç düşüşüne, reaktörün tıkanmasına hatta katalizörde deaktivasyona sebep olmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, metanın kuru reform reaksiyonu ile hidrojen eldesi için yüksek yüzey alanına sahip, aktif, karbon birikimi az, kararlı ve CO₂ adsorplama kapasitesi yüksek olan nikel içerikli hidrotalsit benzeri katalizörler (HT) sentezlenmiştir. Hidrotalsit yapısındaki Mg yerine Ca yapıya yüklenmiş, hidrotalsit yapısındaki değişimin metanın kuru reform reaksiyonundaki aktivitesine ve kararlılığına etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan katalizörler, birlikte çöktürme ve emdirme yöntemi ile sentezlenmiş, sentez yöntemlerindeki farklılığın hem yapıdaki hemde reaksiyondaki etkileri araştırılmıştır. Birlikte çöktürme ile hazırlanan HT benzeri katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonundaki kararlılığını artırmak ve karbon oluşumunu azaltmak amacıyla Ni-MgAlO₃ ve Ni-CaAlO katalizörlerinin yapısına rutenyum metali emdirme yöntemi ile yüklenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon teknikleri uygulanmış ve katalitik aktivitelerinin belirlenmesi için dolgu kolon reaktör sisteminde katalitik test çalışmaları yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar alt başlık halinde açıklanmaktadır.

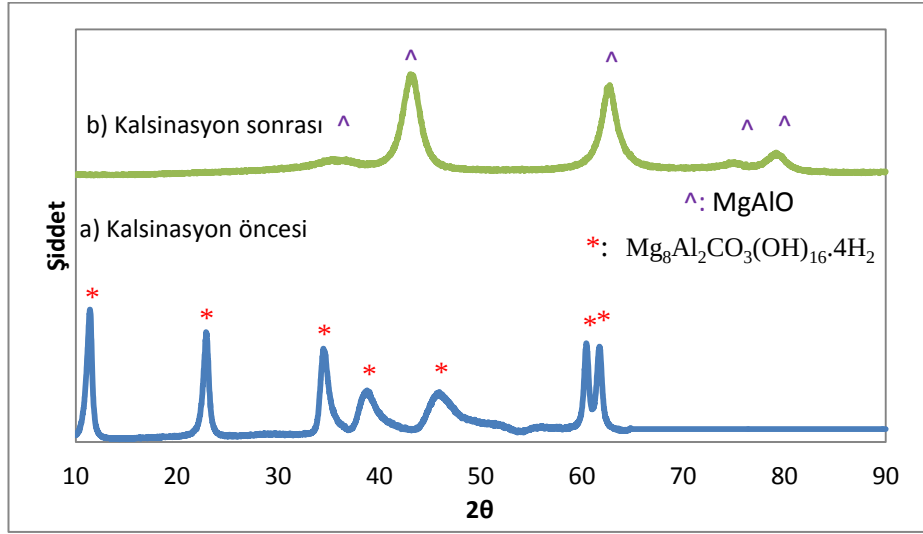
4.1. Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. Hidrotalsit benzeri (HT) malzemelerin hazırlanması ve karakterizasyon çalışmaları

Nikel esaslı HT benzeri katalizörlerin destek maddeleri olan Mg/Al ve Ca/Al mol oranı 3 olan MgAlO ve CaAlO malzemeleri birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Çalışmanın başlangıcında HT benzeri malzemenin hazırlanması için sentez esnasında yıkama basamağı ve kalsinasyon sıcaklığı parametreleri değiştirilerek hazırlanan malzemelerin yapıdaki değişimleri gözlenmiştir. Farklı yıkama basamaklarında ve kalsinasyon sıcaklıklarında yapılan sentez çalışmalarında (ön-deneyler) kalsinasyon sıcaklığı 600⁰C ve 9 adet yıkama sentez şartı olarak belirlenmiştir. Bu çalışmalar EK-3’de ayrıntılı olarak verilmiştir.

HT benzeri malzemeler çift tabakalı yapı sahip olup, “brucite” benzeri yapı olarak da adlandırılmaktadır. Hidrotalsitin yapısal formülü, $[(M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2)[A^{n-}_{x/y} \cdot yH_2O]^{x-}]$ olarak ifade edilmektedir [30]. Burada; M^{2+} : Ni^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Ca^{+2} vb. M^{3+} : Al^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} vb. hidrotalsit tabakalarındaki oktohedral pozisyonlardaki iki ve üç değerlikli katyonları belirtmektedir. A^{n-} ; (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , OH^- , v.b) tabakalar arası anyonu göstermektedir. x; 0,2 ile 0,3 arasında değişkeni ifade etmektedir. Hidrotalsit benzeri yapılar sentezlendikten sonra kalsinasyon işlemine tabi tutularak metal oksit formuna (MgAlO, CaAlO gibi) dönüşürler.

Bu çalışmada, MgAlO ve CaAlO malzemelerinin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD, BET yüzey alanı ve ICP-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. MgAlO, CaAlO malzemelerinin kalsinasyon işleminden önce ve sonra olmak üzere X-ışını kırınım desenleri 2θ’da 10-90⁰ kırınım açı aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1, Şekil 4.2). Bragg yasası ile yorumlanan analiz verileri sonucunda MgAlO ve CaAlO malzemeleri için d değerleri (düzlemler arası uzaklık) elde edilmektedir. Bu değerler sırası ile Çizelge 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4’de verilmiştir.



Şeki 4.1. a)MgAlOSG, b) MgAlO2 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri

Bu çalışmada MgAlO piklerinin yorumlanmasında Tsyganok ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptıkları çalışmadaki MgAlO karakteristik pikleri göz önüne alınmıştır [37]. Benzer XRD sonuçları Daza ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [38]. XRD analizlerinde görüldüğü gibi kalsinasyon sonrasında MgAlO yapısına ait karakteristik beş pik (2θ : 35,30; 43,12; 62,60; 74,90; 79,14) bulunmaktadır.

Çizelge 4.1. MgAlO2 (Mg/Al:3) (kalsinasyon sonrası) malzemesinin XRD ve d değerleri sonuçları

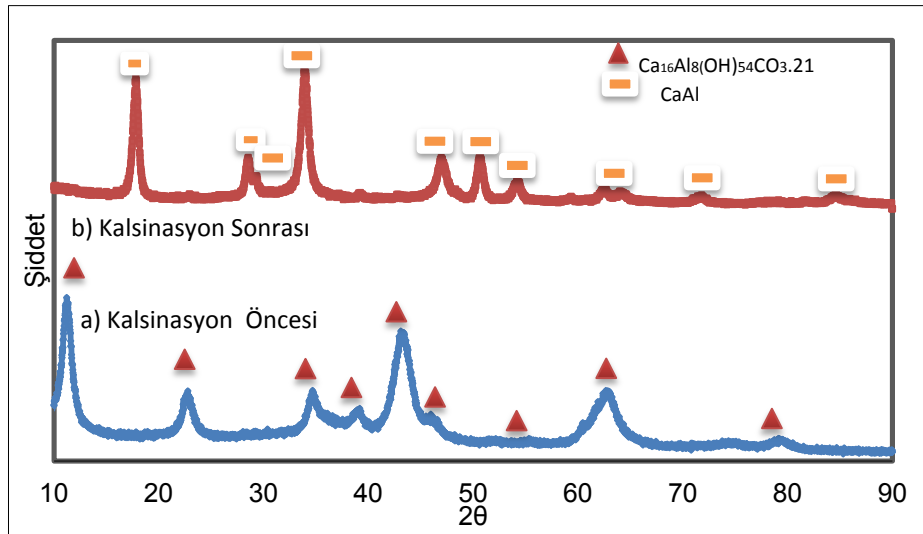
MgAlO2 XRD Analiz Sonuçları		Literatür Verileri MgAlOx (Tsyganok ve ark., 2005)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
2,54	18	2,50	16
2,10	10	2,06	100
1,48	89	1,46	79
1,26	15	1,26	6
1,20	24	1,20	14
-	-	-	-
-	-	-	-

Çizelge 4.2. MgAlO₂SG (kalsinasyon öncesi) malzemesinin XRD ve d değerleri

MgAlOSG XRD Analiz Sonuçları (2θ:10-90°)		Literatür Verileri (Tsyganok ve ark., 2005)		Mg ₈ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ .4H ₂ O Pikleri (File No:14-191)	
d Değeri (Å)	I/I ₀	d Değeri (Å)	I/I ₀	d Değeri (Å)	I/I ₀
7,78	100	7,07	100	7,69	100
3,88	83	3,86	83	3,88	70
2,60	71	2,56	68	2,58	20
2,32	38	2,30	25	2,30	20
1,97	28	1,97	23	1,96	20
-	-	-	-	1,85	10
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1,75	10
1,53	79	1,54	62	1,53	20
1,42	76	1,49	59	-	-

MgAlOSG yapısına ait karakteristik piklere ve d-değerlerine bakıldığında Mg₈Al₂CO₃(OH)₁₆.4H₂O hidrotalsit yapısının karakteristik pikleri görülmüştür. Bu karakteristik pikler hidrotalsit yapısının sentezlendiğini belirtmektedir.

Şekil 4.2’de CaAlO malzemesinin kalsinasyon işleminden önce (CaAlOSG) X- ışını kırımın desenlerine ve d değerleri sonuçlarına (Çizelge 4.3) bakıldığında, Ca₁₆Al₈(OH)₅₄CO₃.21H₂O yapısının karakteristik pikleri görülmüştür. CaAlOSG numunesinin XRD desenlerinde hidrotalsit yapısının pikleri de bulunmaktadır (Çizelge 4.4).



Şekil 4.2. a) CaAlOSG, b) CaAlO malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.3. CaAlOSG (kalsinasyon öncesi) malzemesi için XRD analizi ve d değeri sonuçları

CaAlOSG XRD Analiz Sonuçları (2θ:10-90°)		Ca ₁₆ Al ₈ (OH) ₅₄ CO ₃ .21H ₂ O (File No=16-333)	
d Değeri (Å)	I/I ₀	d Değeri (Å)	I/I ₀
8,0	100	7,80	100
-	-	4,60	10
-	-	4,33	5
3,90	22	3,93	30
2,65	30	2,89	50
-	-	2,51	20
-	-	2,44	40
-	-	2,35	20
2,29	16	2,29	40
-	-	2,22	5
2,08	74	2,11	60
-	-	2,01	20
1,95	10	1,95	5
-	-	1,87	5
1,48	20	1,46	10
-	-	1,43	10
-	-	1,40	10
1,27	10	1,30	10

Çizelge 4.4. CaAlO (kalsinasyon sonrası) malzemesi için XRD analizi ve d-değeri sonuçları

CaAlO XRD Analiz Sonuçları (2θ:10-90°)		12CaO.7Al ₂ O ₃ (File No=9-413)	
d Değeri (Å)	I/I ₀	d Değeri (Å)	I/I ₀
4,92	93	4,89	95
-	-	4,24	6
-	-	3,79	16
3,12	30	3,20	25
-	-	2,99	45
2,63	100	2,65	100
-	-	2,55	18
1,93	31	1,94	30
-	-	1,85	8
1,79	32	1,78	6
1,68	14	1,69	8
-	-	1,66	30
1,48	6	1,47	8
1,31	4	1,30	8
1,14	5	1,14	4

Sentezlenen MgAlO ve CaAlO malzemelerinin BET yüzey alanı sonuçları ve ICP-MS analiz sonuçları Çizelge 4.5 'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. MgAlO ve CaAlO malzemelerinin ICP-MS ve BET yüzey alanı sonuçları

Numune Adı	Kalsinasyon sıcaklığı	Me ⁺² /Me ⁺³ Mol Oranı	ICP-MS Me ⁺² /Me ⁺³ Mol Oranı	BET Yüzey Alanı m ² /g
MgAlO ₂ SG	600 ⁰ C	3	-	72,42
MgAlO ₂	600 ⁰ C	3	2,88	261,64
CaAlOSG	600 ⁰ C	3	-	64,31
CaAlO	600 ⁰ C	3	3,19	98,46

Hidrotalsit benzeri malzemeler mikro- mezo gözenekli yapılar olup yüksek yüzey alanına sahip malzemelerdir. Son yıllarda yapılan HT benzeri katalizörlerle ilgili çalışmalara bakıldığında BET yüzey alanlarının yaklaşık 100-300 m²/g civarında olduğu, bu alanların kalsinasyon sıcaklığı ve sentez yöntemleri ile değişim gösterdiği ifade edilmektedir [29]. Çizelge 4.5'e bakıldığında katalizörlerin kalsinasyon işlemine tabi tutulmasından sonra BET yüzey alanlarının arttığı, sentez çözeltisindeki

$\text{Me}^{+2}/\text{Me}^{+3}$ mol oranları ile ICP-MS analizi sonucunda elde edilen oranların birbirlerine yakın olduğu görülmektedir.

4.1.2. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Ni içeren HT benzeri katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları

Metanın kuru reform reaksiyonunun en büyük dez avantajı elementel karbon oluşumudur. Karbon oluşumu katalizörün aktivitesini ve ömrünü azaltmaktadır. Bu çalışmada birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Ni kaynağının sentezin başlangıcında yapıya verildiği Ni-MgAlO, Ni-MgCaAlO ve Ni-CaAlO katalizörleri sentezlenmiştir. Sentez çözeltisindeki $\text{Me}^{+2}/\text{Me}^{+3}$, mol oranı 3 olacak şekilde farklı Ni/Mg oranlarında (2; 1; 0,5; 0,2) Ni-MgAlO katalizörleri, Ni/Ca mol oranı 0,2 olacak şekilde Ni-CaAlO ve Ni/Mg mol oranı 0,2 ve Mg/Ca oranı ise 1 olacak şekilde Ni-MgCaAlO katalizörleri sentezlemiştir. Hazırlanan malzemelerin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için XRD, BET yüzey alanı, SEM, TGA/DTA ve TPR analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler hidrotalsit benzeri malzemelerin kalsinasyon işleminden sonra gerçekleşmiştir.

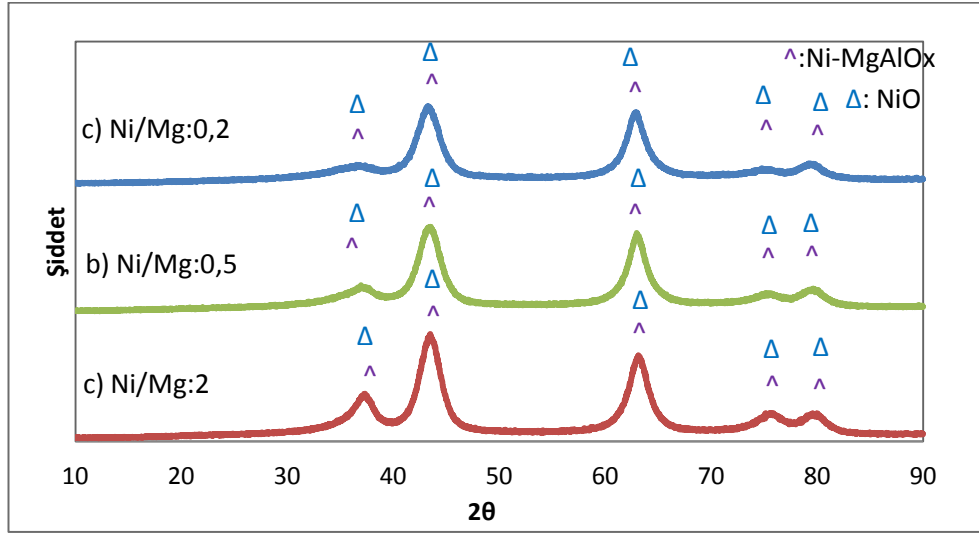
Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Ni içeren Ni-MgAlO, Ni-CaAlO ve Ni-MgCaAlO katalizörlerinin BET yüzey alanı ve ICP-MS analizi sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Ni-MgAlO, Ni-CaAlO ve Ni-MgCaAlO katalizörlerinin BET yüzey alanı ve ICP-MS analizi sonuçları

Numune Adı	Sentez Çözeltisindeki		ICP-MS		BET Yüzey Alanı m ² /g
	Ni/Me ⁺² mol oranı	(Ni+Mg veya Ni+Ca)/Al mol oranı	Ni/Me ⁺² mol oranı	(Ni+Mg veya Ni+Ca)/Al mol oranı	
Ni-MgAlO ₃	0,2	3	0,25	3,03	163,60
Ni-MgAlO ₂	0,5	3	-	-	169,23
Ni-MgAlO ₄	1	3	-	-	172,50
Ni-MgAlO ₁	2	3	-	-	207,80
Ni-CaAlO	0,2	-	0,17	2,92	121,18
Ni-MgCaAlO Mg/Ca:1	0,2	3	-	-	131,01

Farklı mol oranlarında Ni/Mg içeren Ni-MgAlO katalizörleri için, yapıdaki Ni/Mg mol oranının artması ile yüzey alanında artma gözlenmiştir (Çizelge 4.6). Perez-Lopez, ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları çalışmada Ni/Mg mol oranları farklı olan Ni-MgAlO katalizörleri sentezlemiş, Mg oranının düşmesi ile BET yüzey alanında artma gerçekleştiğini görmüşlerdir [48]. Bunun üzerine yapıdaki magnezyum miktarının artması ile MgO ve yapıda az miktarda bulunan NiO fazları, çift katlı tabaka yapısının oluşumunda iç içe geçtiğini ve NiO-MgO katı solisyonu oluşturduğunu ve bu yüzden de yüzey alanında azalmaya sebep olduğunu öne sürmüşlerdir [48]. Ayrıca, HT benzeri katalizörde yapıya Mg yerine Ca eklendiğinde BET yüzey alanında düşüş olduğu görülmektedir. ICP-MS sonuçlarına bakıldığında sentez çözeltisindeki yüklenen metal mol oranları ile analiz sonucunda elde edilenlerin yaklaşık olarak birbirine yakın olduğu görülmektedir.

Ni/Mg mol oranlar farklı (Ni+Mg)/Al mol oranı 3 olan Ni-MgAlO katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.3’de verilmiştir. Ni-MgAlO₁ katalizörünün d-değerleri (düzlemler arası uzaklık) Çizelge 4.7’de verilmiştir. Diğer numuneler için gerçekleştirilen XRD analizleri EK-4’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Ni/Mg mol oranlar farklı Ni-MgAlO katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri a) Ni-MgAlO1, b) Ni-MgAlO2, c)Ni-MgAlO3

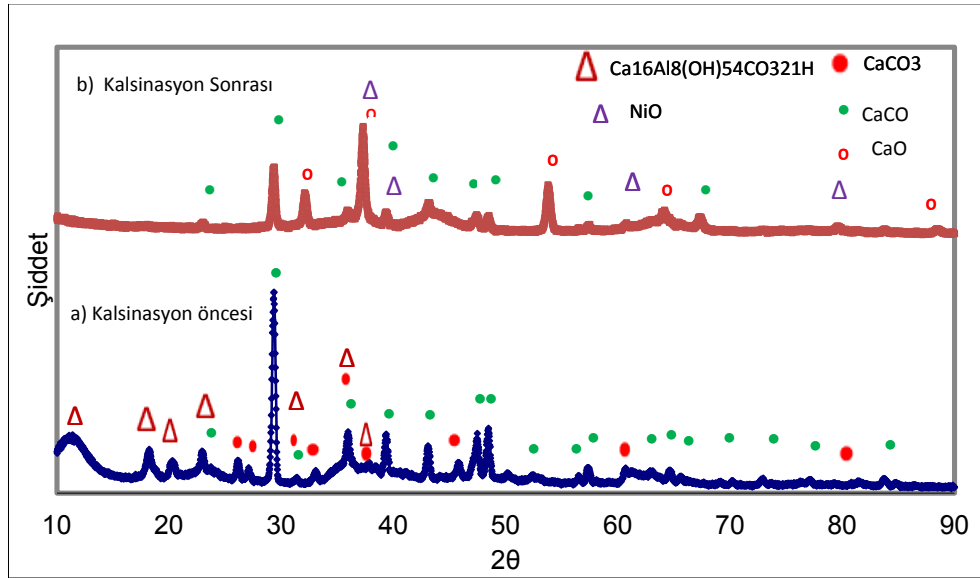
Çizelge 4.7. Ni-MgAlO1 katalizörü için XRD analizi ve d-değeri sonuçları

Ni-MgAlO1 XRD Analiz Sonuçları (20:10-90°)		Literatürde Verilen Değerler			
		Ni-MgAlOx (Tsyganok ve ark., 2005)		Literatür NiO (File No:4-835)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
2,41	39	2,45	42	2,41	91
2,07	100	2,07	100	2,09	100
1,47	80	1,48	76	1,48	57
1,25	14	1,30	13	1,26	16
1,20	14	1,25	17	1,21	13
-	-	-	-	1,04	8
-	-	-	-	0,98	21
-	-	-	-	0,80	7

Ni-MgAlO bölgesi için Tsyganok ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptıkları çalışmadaki Ni-MgAlO karakteristik pikleri göz önüne alınmıştır [37]. Her üç numunede de Ni-MgAlO malzemenin yapısına ait karakteristik pikler görülmüştür. MgAlO yapısı ile Ni-MgAlO yapısının X ışını kırınım desenlerine bakıldığında yapının içerisine nikel metali bulunsa da piklerde değişim olmadığı görülmektedir.

Ayrıca literatür araştırmaları sonucu Ni-MgAlO yapısı ile NiO yapısının piklerinin aynı 2θ açısı aralığında olduğu görülmüştür. Buradan NiO ve kalsine olmuş MgAlO yapısına ait piklerinin çakıştığı anlaşılmaktadır. Yapılan literatür araştırmaları sonucunda piklerin çakışması nedeniyle yapıdaki oksijenin derecesinin değişken olması nedeniyle, oluşan yapı Ni-MgAlO_x olarak adlandırılmıştır [36, 37, 39]. Şekil 4.3’de Ni/Mg mol oranlar farklı ((Ni+Mg)/Al:3) olan Ni-MgAlO katalizörlerinin X-ışını kırınım desenlerine bakıldığında farklı yükleme oranlarına göre piklerde farklılık olmadığı sadece Nikel miktarı arttıkça XRD piklerinin şiddetinin arttığı gözlemlenmektedir.

Ni-CaAlO ve Ni-CaAlOSG katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.4’de verilmiştir. XRD analizinde 2θ ’da $10-90^\circ$ kırınım açıları kullanılmıştır Çizelge 4.8’de Ni-CaAlOSG, Çizelge 4.9’da Ni-CaAlO katalizörünün XRD analiz sonuçları ve d-değerleri verilmiştir.



Şekil 4.4. a) Ni-CaAlOSG (kalsinasyon öncesi), b) Ni-CaAlO (kalsinasyon sonrası) katalizörlerinin X ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.8. Ni-CaAlOSG katalizörünün XRD analiz sonuçları ve d-değerleri

Numune		Literatür Değerleri		Literatür Değerleri		Literatür Değerleri	
Ni-CaAlOSG		CaCO ₃		CaCO ₃		Ca ₁₆ Al ₈ (OH) ₅₄ CO ₃ .21H ₂ O	
XRD Analiz Sonuçları		(File No=5-453)		(File No=5-586)		(File No=16-333)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
7,72	10	-	-	-	-	7,80	100
4,87	12	-	-	-	-	4,65	10
4,37	7	-	-	-	-	4,33	5
3,88	10	-	-	3,86	12	3,93	60
3,40	9	3,40	100	-	-	-	-
3,28	7	3,27	52	-	-	-	-
3,04	100	-	-	3,03	100	-	-
2,85	2	2,80	4	2,85	3	2,89	50
2,70	4	2,70	46	-	-	-	-
2,49	18	2,48	33	2,50	14	2,51	20
2,37	2	2,40	14	-	-	2,44	40
2,29	20	-	-	2,29	18	-	-
2,09	17	-	-	2,09	18	-	-
1,97	7	1,97	65	-	-	-	-
1,91	18	-	-	1,91	17	-	-
1,87	26	1,87	25	1,88	17	-	-
1,74	2	-	-	-	-	-	-
1,62	4	-	-	1,63	4	-	-
1,60	8	-	-	1,60	8	-	-
1,52	6	-	-	1,52	5	-	-
1,47	3	1,47	3	1,47	2	-	-
1,46	3	1,46	5	-	-	-	-
1,44	7	-	-	1,44	5	-	-
1,42	3	-	-	1,42	3	-	-
1,23	3	-	-	1,24	1	-	-
1,18	1	-	-	1,18	3	-	-
1,15	5	1,15	3	1,15	3	-	-
1,14	2	-	-	1,14	1	-	-

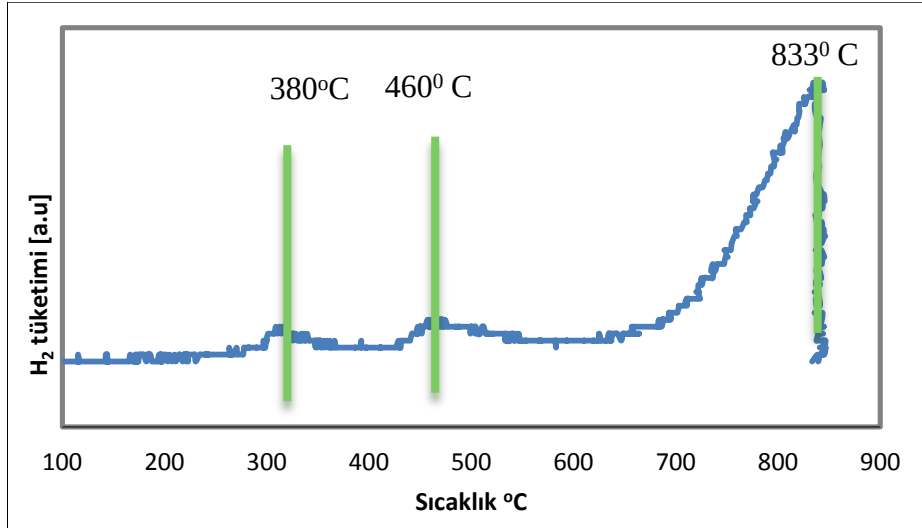
Çizelge 4.9. Ni-CaAlO katalizörünün XRD analiz sonuçları ve d-değerleri

Numune		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler	
Ni-CaAlO		CaO		NiO		CaCO ₃	
XRD Analiz Sonuçları		(File No=4-777)		(File No=4-835)		(File No=5-586)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
3,85	3	-	-	-	-	3,86	12
3,04	63	-	-	-	-	3,03	100
2,79	32	2,78	34	-	-	-	-
2,49	10	-	-	-	-	2,50	14
2,41	100	2,41	100	2,41	91	-	-
2,09	19	-	-	2,09	100	2,09	18
1,91	11	-	-	-	-	1,91	17
1,87	13	-	-	-	-	1,88	17
1,70	51	1,70	45	-	-	-	-
1,62	6	-	-	-	-	1,63	4
1,60	6	-	-	-	-	1,60	8
1,47	5	-	-	1,48	57	1,47	2
1,45	15	-	-	-	-	1,44	5
1,38	13	1,39	5	-	-	1,36	1
1,30	1	-	-	1,26	16	1,29	2
1,10	5	1,10	4	-	-	-	-

Ni-CaAlOSG ve Ni-CaAlO katalizörlerinin literatürdeki ve numunedeki değerleri rölatif olarak hesaplanmıştır. Ni-CaAlOSG katalizörünün X- ışını kırınım desenlerine ve analiz sonuçlarına bakıldığında yapıda farklı X- ışını kırınım desenlerine sahip CaCO_3 bileşiklerinin bulunduğu ve bazı bileşiklerin piklerinin üst üste çakıştığı görülmektedir. Ayrıca CaCO_3 bileşiklerine ait piklerin şiddetlerinin yüksek olmasından dolayı Nikelli bir bileşiğin piki görülemediği düşünülmektedir.

Ni-CaAlO katalizörünün XRD analizine bakıldığında, yapıda bulunan Kalsiyum ve Nikelin kalsinasyon işlemi sonrasında CaO , NiO 'e dönüştüğü ve kalsinasyon işleminden sonra yapıda CaCO_3 bulunduğu görülmüştür.

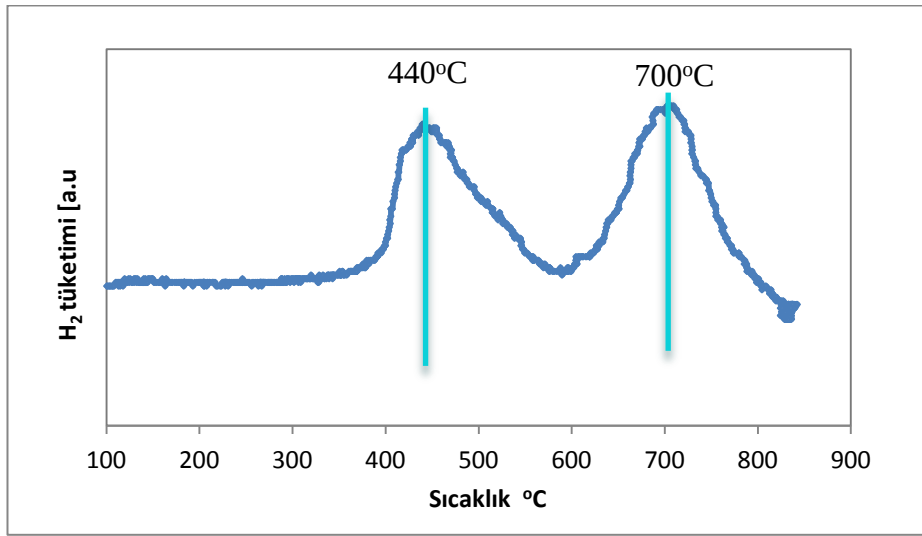
Ni-MgAlO ve Ni-CaAlO katalizörlerinin indirgenme şartlarının belirlenmesi için TPR (sıcaklık program indirgenmesi) çalışması yapılmıştır. TPR deneyleri, yaklaşık $100^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, %5 $\text{H}_2\text{-N}_2$ gaz karışımıyla, 900°C sıcaklığa kadar yürütülmüştür. NiMgAlO₃ ve Ni-CaAlO katalizörlerinin TPR analiz grafikleri sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.5. Ni-MgAlO₃ katalizörünün TPR analiz grafiği

Ni-MgAlO₃ katalizörünü TPR analizine bakıldığında 3 ana indirgeme piki görülmüştür. Bu piklerin görüldüğü sıcaklıklar 308°C , 460°C , 833°C 'dir. Yaklaşık 300°C görülen küçük pikin yapıdaki NiO indirgenmesine ait olabileceği

düşünülmektedir. Düşük sıcaklıklardaki görünen indirgeme piklerinde ($\text{Ni}^{+3} \rightarrow \text{Ni}^{+2}$) indirgendiği ve bu piklerin sentez ve kalsinasyon şartlarına bağlı olduğu öne sürülmektedir [50]. 460°C civarında görülen pikin ise yüzeydeki NiO indirgenmesine ait olduğu belirlenmiştir [51]. Literatürde nikelin metalik nikel indirgendiği ($\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^0$) belirtilmiştir [50]. En yüksek indirgeme sıcaklığı yaklaşık 840°C civarına görülmüş, bu sıcaklıktaki indirgeme pikinin aralarında güçlü bir etkileşim olan NiO-MgO katı solisyonu içerisinde bulunan NiO indirgenmesine ait olduğu belirtilmiştir [50].



Şekil 4.6. Ni-CaAlO katalizörünün TPR analizi grafiği

Ni-CaAlO TPR analizinde 440°C ve 700°C 'de iki ana pik görülmüştür. Bu piklerden $350\text{-}550^\circ\text{C}$ aralığında olan pik daha öncede bahsedildiği gibi yüzeydeki NiO fazına ait olduğu düşünülmektedir. Literatürde nikelin metalik nikel indirgendiği ($\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^0$) belirtilmiştir [50]. En yüksek indirgeme sıcaklığı yaklaşık 600°C - 800°C civarında görülmüştür. Ni-MgAlO₃ numunesinde görüldüğü gibi maksimum pik 840°C 'den düşük sıcaklıkta 700°C 'de görülmektedir. Bu sıcaklıktaki indirgeme piki ise literatürdeki yapılan çalışmalardan CaO'in indirgenme piki olduğu anlaşılmaktadır [52].

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda hazırlanan katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonunda aktivite gösterebilmesi için yüksek sıcaklıkta hidrojen gazı ile

indirgendiği görülmüştür. Literatür araştırmaları sonucunda Ni-MgAlO, NiCaAlO, Ni-MgAlO katalizörlerinin indirgenme sıcaklıklarının 550⁰C sıcaklıkta indirgenebilecekleri görülmüştür. Hazırlanan numuneler 550⁰C sıcaklıkta 20 ml/dak akış hızında 3 saat hidrojen gazı geçirilerek indirgenmişlerdir. İndirgenmiş Ni-MgAlO, Ni-MgCaAlO ve Ni-CaAlO katalizörlerinin BET yüzey alanı sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

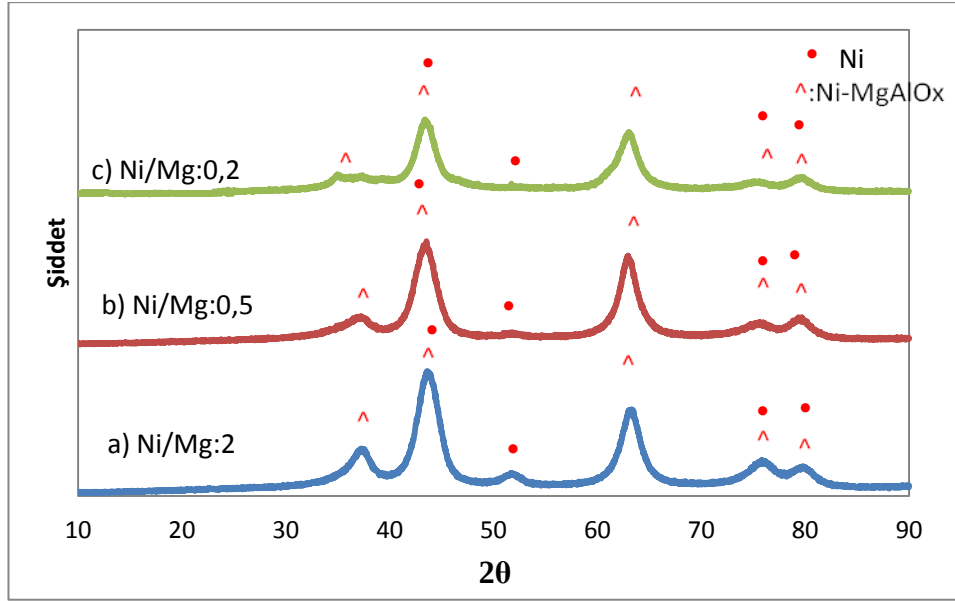
Çizelge 4.10. İndirgenmiş MgAlO, Ni-MgCaAlO ve Ni-CaAlO katalizörlerinin BET yüzey alanı sonuçları

Numune Adı	Sentez Çözeltisindeki	BET Yüzey Alanı m ² /g	
	Ni/Me ⁺² mol oranı	İndirgenme Öncesi	İndirgenme Sonrası
Ni-MgAlO1	2	207,8	182,2
Ni-MgAlO2	0,5	169,23	159,8
Ni-MgAlO3	0,2	163,6	156,9
Ni-CaAlO	0,2	121,8	100,12
Ni-MgCaAlO Mg/Ca:1	0,2	131,01	94,71

Hazırlanan katalizörlerin indirgenme öncesi ve sonrası BET yüzey alanlarına bakıldığında, indirgenme işleminden sonra yüzey alanlarında azalma meydana gelmektedir.

İndirgenmiş Ni-MgAlO ve Ni-CaAlO katalizörlerinin XRD analizleri indirgenme sonrasında yapıda bulunması gereken nikelin belirlenmesi için 2θ 'da 10-90⁰ kırınım açıları arasında gerçekleştirilmiştir. İndirgenmiş Ni-MgAlO katalizörlerinin X- Işını kırınım desenleri Şekil 4.7'de verilmiştir. Çizelge 4.11'de indirgenmiş Ni-MgAlO1, Ni-MgAlO2, Ni-MgAlO3 katalizörlerinin XRD analiz sonuçları ve d-değerleri verilmiştir. XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar ile literatür verileri karşılaştırıldığında indirgeme işlemi sonrasında Ni-MgAlO katalizöründe elementel

nikеле ait pikler görülmektedir [38]. Ayrıca indirgenme işleminden sonra Ni-MgAlO₃ katalizörünün yapısının korunduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7. İndirgenmiş Ni-MgAlO katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri
a) Ni-MgAlO₁, b) Ni-MgAlO₂, c) Ni-MgAlO₃

Çizelge 4.11. İndirgenmiş Ni-MgAlO₁, Ni-MgAlO₂, Ni-MgAlO₃ katalizörlerinin XRD analiz sonuçları ve d-değerleri

Numune		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler	
Ni-MgAlO ₁ XRD Analiz Sonuçları Ni/Mg=2		Ni-MgAlO _x (Tysganok ve ark., 2005)		Ni (File No:4-850)	
d Değeri (Å)	I/I ₀	d Değeri (Å)	I/I ₀	d Değeri (Å)	I/I ₀
2,69	38	2,45	42	-	-
2,06	100	2,07	100	2,03	100
1,74	30	-	-	1,76	40
1,42	70	1,48	76	-	-
1,30	24	1,30	17	1,25	20
1,12	24	1,25	17	1,06	20
-	-	-	-	1,01	7
-	-	-	-	0,88	4

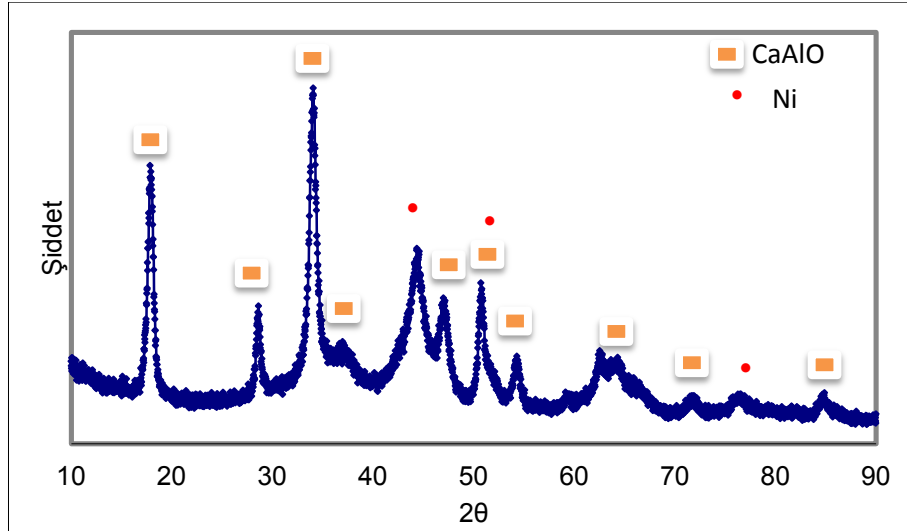
Çizelge 4.11. (Devam) Ni-MgAlO_{1i}, Ni-MgAlO_{2i}, Ni-MgAlO_{3i} katalizörlerinin XRD analiz sonuçları ve d-değerleri

Numune		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler	
Ni-MgAlO ₂ XRD Analiz Sonuçları Ni/Mg=0,5		Ni-MgAlO _x (Tysganok ve ark., 2005)		Ni (File No:4-850)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
2,42	29	2,45	42	-	-
2,08	100	2,07	100	2,03	100
1,76	15	-	-	1,76	40
1,47	40	1,48	76	-	-
1,30	24	1,30	13	1,25	20
1,11	28	1,25	17	1,06	20
-	-	-	-	1,01	7
-	-	-	-	0,88	4
Ni-MgAlO ₃ XRD Analiz Sonuçları Ni/Mg=0,2		Ni-MgAlO _x (Tysganok ve ark., 2005)		Ni (File No:4-850)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
2,56	28	2,45	42	-	-
2,08	100	2,07	100	2,03	100
1,76	12	-	-	1,76	40
1,47	85	1,48	76	1,25	20
1,27	22	1,30	13	1,06	20
1,13	27	1,25	17	1,01	7
-	-	-	-	0,88	4
-	-	-	-	0,80	14

İndirgenmiş Ni-MgAlO₁, Ni-MgAlO₂, Ni-MgAlO₃ katalizörlerinde bulunana nikelin kristal boyutları sırasıyla 10,4 nm, 9,5 nm, 8,4 nm olarak hesaplanmıştır. Farklı Ni/Mg mol oranlarına sahip katalizörde bulunan nikel miktarının artması ile kristal boyutlarında artış olduğu görülmüştür.

İndirgenmiş Ni-CaAlO katalizörünün X- Işını kırınım desenleri Şekil 4.8’de verilmiştir. Çizelge 4.12’de Ni-CaAlO katalizörünün XRD analiz sonuçları ve d-

değerleri verilmiştir. Elde edilen XRD analiz değerleri ve literatürdeki değerler rölatif olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.8. İndirgenmiş Ni-CaAlO katalizörünün X-ışını kırınım desenleri

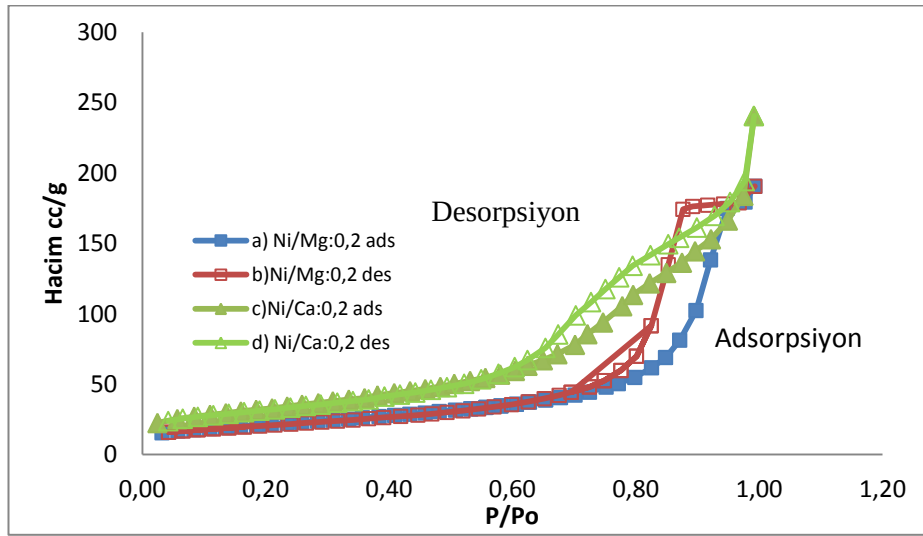
Çizelge 4.12. Ni-CaAlO malzemesi için XRD analizi ve d-değeri sonuçları

Ni-CaAlO XRD Analiz Sonuçları (20:10-90°)		12CaO.7Al ₂ O ₃ (File No=9-413)		Ni (File No=4-850)	
d Değeri (Å)	I/I ₀	d Değeri (Å)	I/I ₀	d Değeri (Å)	I/I ₀
4,93	85	4,89	95	-	-
3,12	27	3,20	25	-	-
2,63	100	2,65	100	-	-
2,45	10	2,55	18	-	-
2,04	46	-	-	2,03	100
1,96	24	1,94	30	-	-
1,80	18	1,85	8	1,76	40
1,69	16	1,69	8	-	-
1,47	10	1,47	8	-	-
1,31	1	1,30	8	-	-
1,25	5	-	-	1,25	20
1,14	6	1,14	4	-	-

İndirgenmiş Ni-CaAlO katalizörünün X-ışını kırınım desenlerine ve d-değerlerine bakıldığında indirgenme sonrasında yapıda metalik nikel piklerinin bulunduğu ve yapıda indirgmeden önce bulunmayan CaAlO yapısının oluştuğu bu sebeple

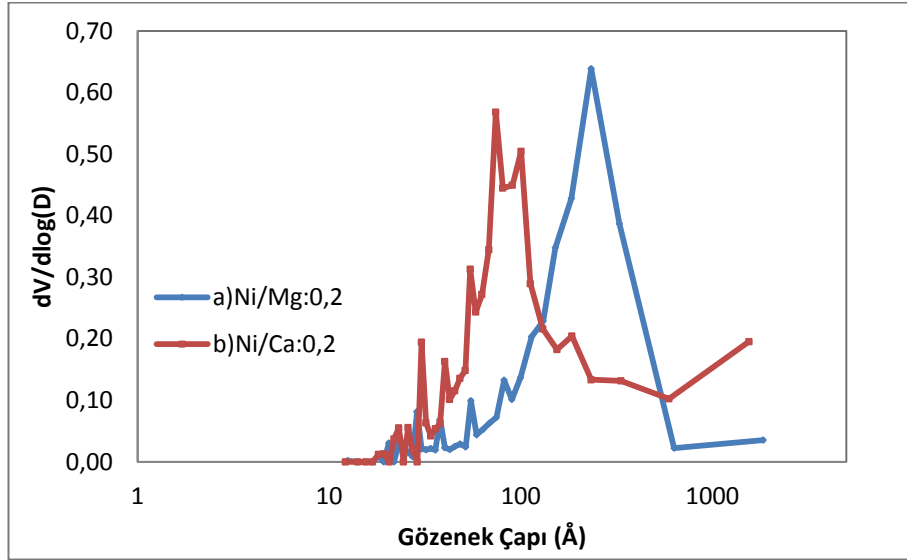
indirgenme sonrasında yapının değiştiği görülmüştür. İndirgenmiş Ni-CaAlO katalizöründeki nikelin kristal boyutu 4,5 nm olarak belirlenmiştir.

İndirgenmiş Ni-MgAlO₃ ve Ni-CaAlO katalizörlerinin 77 K azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.9’da verilmiştir. Numuneler için elde edilen izoterm, IV. tip izotermle uyushmaktadır. Numunelere ait izotermelerde yüksek kısmi basınç bölgelerinde desorpsiyon sırasında histerisis oluşumuna rastlanmıştır. Elde edilen histerisis yapıdaki mezogözenekliliğin bir göstergesidir.



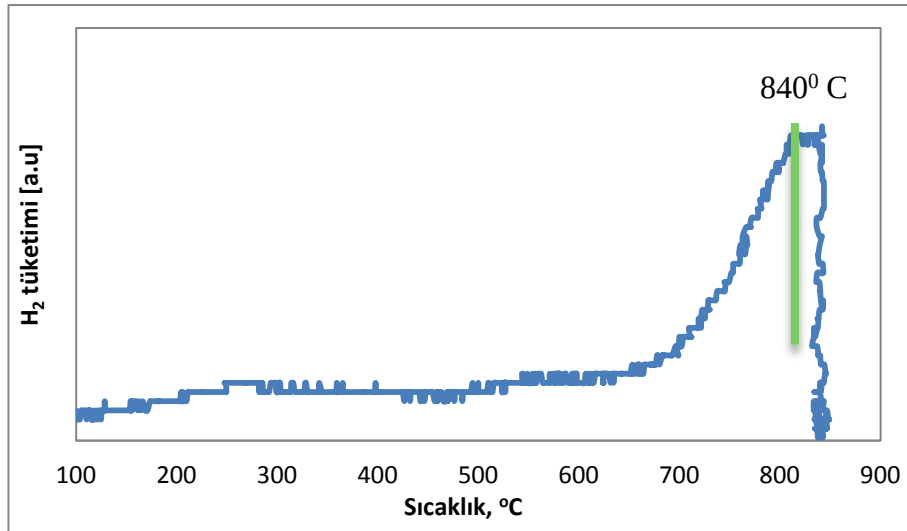
Şekil 4.9. İndirgenmiş katalizörlerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi a) Ni MgAlO₃ adsorpsiyon, b) Ni-MgAlO₃ desorpsiyon, c) Ni-CaAlO adsorpsiyon, d) Ni-CaAlO desorpsiyon

Şekil 4.10’da Ni-MgAlO₃ ve Ni-CaAlO katalizörlerinin BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon gözenek çap dağılımları verilmiştir. İndirgenmiş katalizörlerin BJH adsorpsiyon gözenek çapı dağılımlarına bakıldığında, Ni-MgAlO₃ katalizörünün gözenek çapının yaklaşık 22,3 nm, Ni-CaAlO katalizörünün ise gözenek çapının yaklaşık 21,4 nm olduğu görülmüş, katalizörlerin mezogözenekli bir yapı olduğu belirlenmiştir. Ni-MgAlO₃ katalizörünün BET adsorpsiyon çoklu nokta yüzey alanı 110,78 m²/g, Ni-CaAlO katalizörünün ise 99,12 m²/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4. 10. İndirgenmiş katalizörlerin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı
a)Ni-MgAlO₃, b)Ni-CaAlO

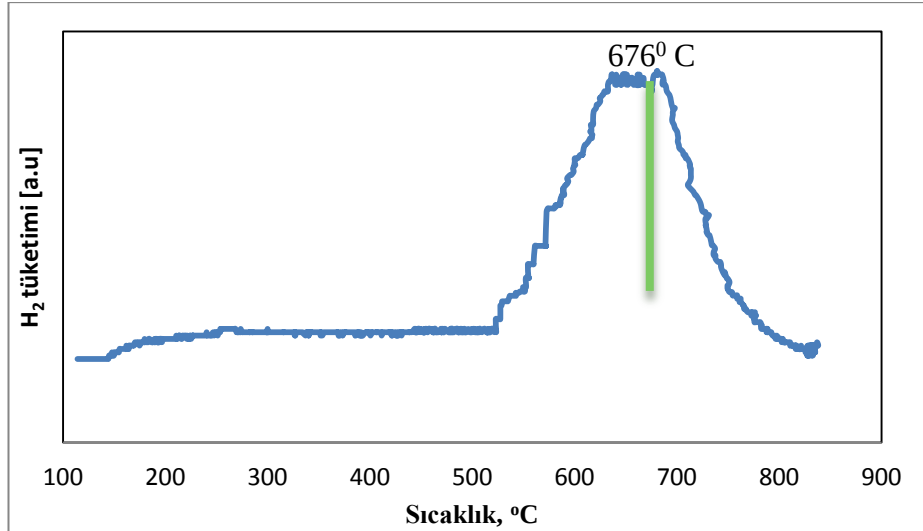
İndirgenmiş Ni-MgAlO ve Ni-CaAlO katalizörlerinde indirgenmenin olup olmadığını anlamak için TPR analizleri yapılmıştır. Ni-MgAlO₃ ve Ni-CaAlO katalizörlerinin TPR analiz grafikleri sırası ile Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.11. Ni-MgAlO₃ katalizörünün TPR analiz grafiği

550⁰C hidrojen gazı ile indirgenen Ni-MgAlO₃ katalizörünün TPR analizine bakıldığında 350⁰C -550⁰C aralığında NiO piki gözlemlenmemiş, indirgeme sıcaklığı

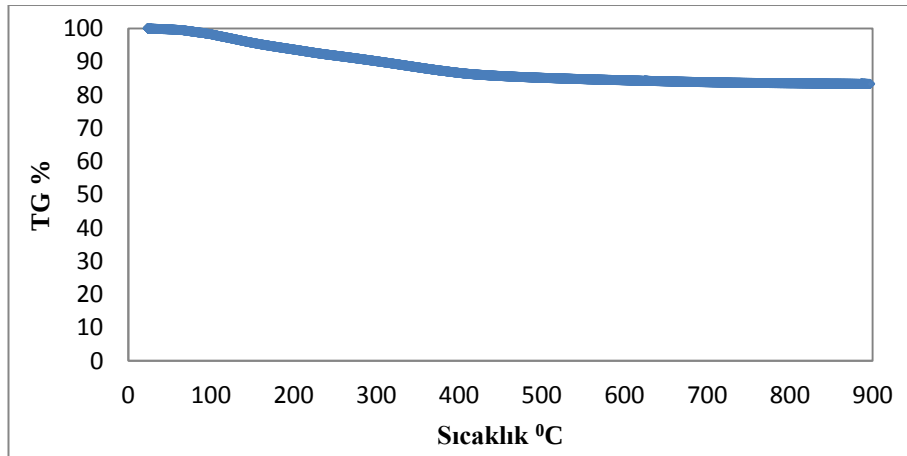
yaklaşık 840⁰C civarında NiO-MgO katı solisyonu içerisinde bulunan NiO indirgenmesine ait pik görülmüştür [50].



Şekil 4.12. İndirgenmiş Ni-CaAlO katalizörünün TPR analizi grafiği

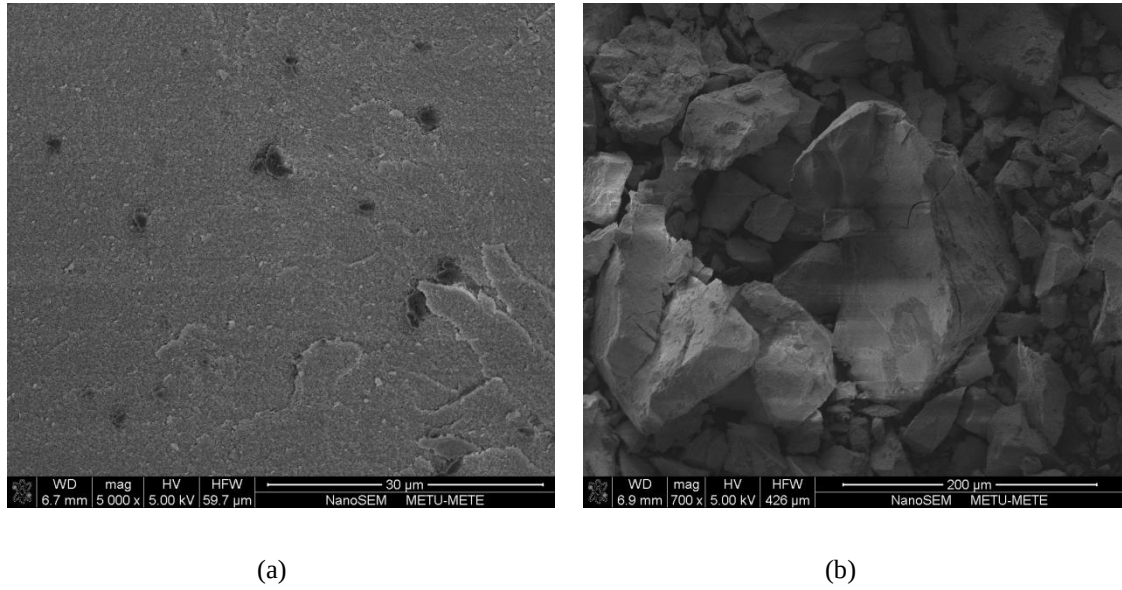
Ni-CaAlO katalizörünün TPR analizine bakıldığında indirgeme sıcaklığı yaklaşık 600⁰C-800⁰C civarında CaO ‘in indirgenme piki görülmüştür [52].

İndirgenmiş olan Ni-MgAlO₃ katalizörünün TGA analizi (Şekil 4.13) yapılmıştır. TGA analizi Setaram marka Simultaneous TGA/DTA cihazında hava ortamında, 25°C-900°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında ölçülerek yapılmıştır.



Şekil 4.13. Ni-MgAlO₃ katalizörünün TGA analizi grafiği (Hava Ortamında)

Şekil 4.8'den anlaşılacağı üzere Ni-MgAlO₃ numunesinde yaklaşık %20 civarında bir kütle kaybı görülmüştür. İndirgenmiş Ni-MgAlO katalizörünün farklı büyütme oranlarındaki SEM fotoğrafları Resim 4.1'de verilmiştir. Katalizörün SEM fotoğraflarına bakıldığında sentez aşamasında yapıya verilen nikelin yüzeyde homojen olmayan bir şekilde dağıldığı görülmektedir.



Resim 4.1. İndirgenmiş Ni-MgAlO₃ katalizörünün SEM fotoğrafları
(a) 5 000 büyütme (b) 700 büyütme

4.1.3. Emdirme yöntemi ile Ni içeren HT benzeri katalizörlerin karakterizasyon çalışması

Metanın kuru reform reaksiyonu için sentezlenen HT benzeri katalizörlerin sentez yöntemindeki farklılığın katalizörün fiziksel ve kimyasal yapısına, reaksiyondaki aktiviteye etkisine bakılması için emdirme yöntemi ile (Ni+Mg veya Ni+ Ca)/Al mol oranı 3 ve 3,5 olan farklı mol oranlarında nikel içeren (Ni/Mg: 0,09; 0,2) Ni@MgAlO ve Ni/Ca mol oranı 0,2 olan Ni@CaAlO katalizörleri sentezlenmiştir. Nikel kaynağı daha önceden birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış MgAlO₃ ve CaAlO destek malzemelerinin yapısına emdirilerek yüklenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için XRD, BET yüzey alanı ve TPR analizleri gerçekleştirilmiştir. Ni@MgAlO ve Ni@CaAlO

katalizörlerinin indirgenme öncesi ve sonrası BET yüzey alanı sonucu Çizelge 4.13’de verilmiştir.

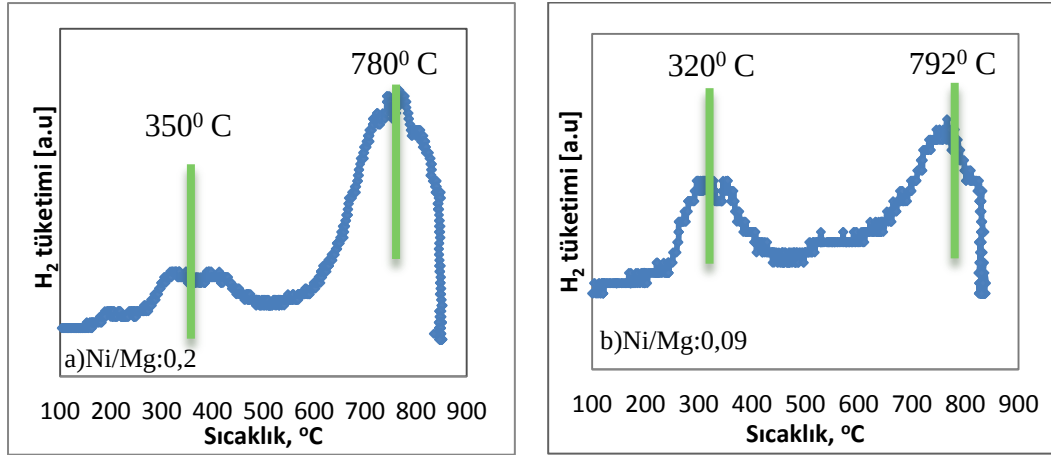
Çizelge 4.13. Ni@MgAlO ve Ni@CaAlO katalizörlerinin BET yüzey alanı sonuçları

Numune Adı	Sentez Çözeltilisindeki			BET Yüzey alanı m ² /g	
	Ni/Me ⁺² mol oranı	Me ⁺² /Me ⁺³	(Ni+Mg veya Ca)/Al mol oranı	İndirgenme Öncesi	İndirgenme Sonrası
Ni@MgAlO1	0,2	-	3	160,50	151,95
Ni@MgAlO2	0,09	-	3,5	110,59	100,79
Ni@CaAlO	0,2	-	3	70,14	62,12
CaAlO		3		98,46	-
MgAlO		3		261,64	-

Nikel içerikli Ni@MgAlO ve Ni@CaAlO katalizörlerinin BET yüzey alanı sonuçlarına bakıldığında indirgenme sonrasında yüzey alanlarında düşüş olduğu gözlemlenmektedir. Ayrıca CaAlO ve MgAlO malzemelerinin saf haldeki BET yüzey alanlarının, yapıya nikel yüklenilmesi ile düştüğü görülmektedir.

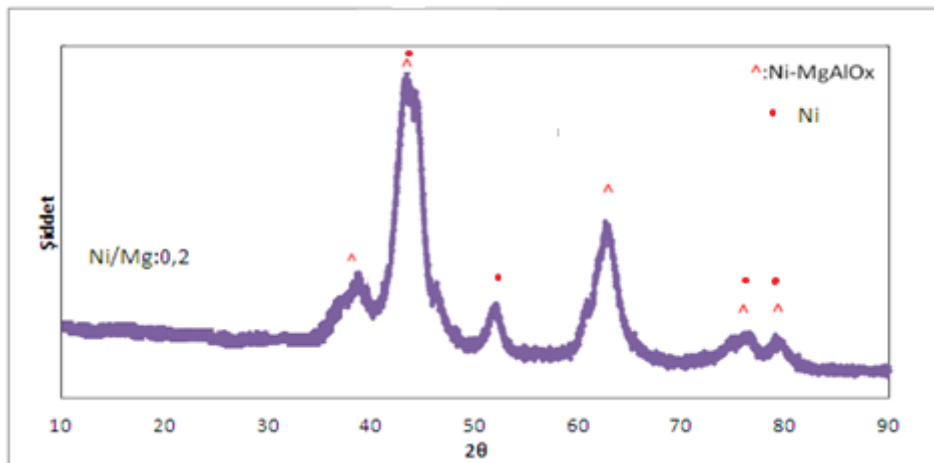
Emdirme yöntemi ile hazırlanan Ni@MgAlO ve Ni@CaAlO katalizörlerinin indirgenme şartlarının belirlenmesi için TPR çalışması yapılmıştır. Ni@MgAlO1 ve Ni@MgAlO2 katalizörünün TPR analiz grafiği Şekil 4.14’de verilmiştir.

Emdirme yöntemi ile hazırlanmış ve kalsine olmuş Ni@MgAlO1, Ni@MgAlO2 katalizörlerinin TPR çalışmalarında 2 ana indirgeme piki görülmüştür. Ni@MgAlO1 katalizörünün TPR analizinde birinci pikin görüldüğü sıcaklık 300⁰C -500⁰C arasındadır. Bu civarlarda görülen pikin yüzeydeki NiO indirgenmesine ait olduğu belirlenmiştir [55]. En yüksek indirgeme sıcaklığı yaklaşık 750⁰C -800⁰C civarında olduğu ve bu pikinde daha önceden bahsettiğimiz gibi NiO-MgO katı solisyonu içerisinde bulunan NiO indirgenmesine ait olduğu görülmüştür [50]. Ni@MgAlO2 katalizörünün TPR çalışmasında da Ni@MgAlO1’inki ile aynı aralıklarda iki ana indirgeme piki görülmüştür.



Şekil 4.14. Emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin TPR analizi grafikleri
a) Ni@MgAlO1, b) Ni@MgAlO2

İndirgenmiş Ni@MgAlO ve Ni@CaAlO katalizörlerinin XRD analizleri indirgenme sonrasında yapıda bulunması gereken nikelin belirlenmesi için 2θ 'da $10-90^\circ$ kırınım açıları arasında gerçekleştirilmiştir. İndirgenmiş Ni@MgAlO1 katalizörünün X- Işını kırınım desenleri Şekil 4.15'de verilmiştir. Ni@MgAlO1 katalizörünün XRD analiz sonuçları ve d-değerleri Çizelge 4.14'de verilmiştir. Elde edilen veriler XRD analiz sonuçları ve literatürdeki d-değerleri rölatif olarak hesaplanmıştır. Analiz verileri ve literatürdeki veriler karşılaştırılmış, indirgenme sonrasında Ni-MgAlO katalizörünün yapısının bozulmadığı ayrıca yapıdaki NiO formunun indirgenme sonrasında Nikele dönüştüğü görülmüştür.

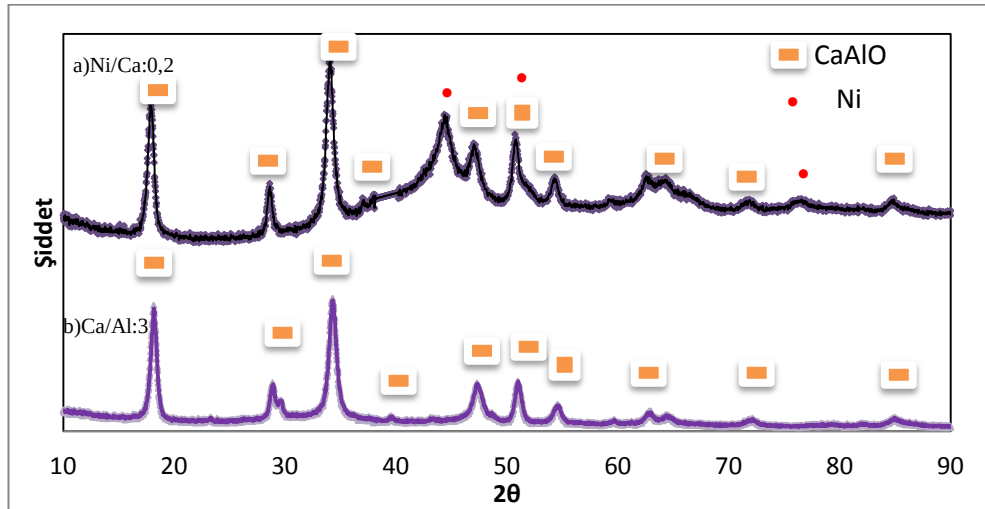


Şekil 4.15. İndirgenmiş Ni@MgAlO1 katalizörünün X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.14. Ni@MgAlO₁ katalizörünün XRD analiz sonuçları ve d-değerleri

Numune		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler	
Ni@MgAlO XRD Analiz Sonuçları -		Ni-MgAlO _x (Tysganok ve ark., 2005)		Ni(File No=4-850)	
d Değeri (Å)	I/I ₀	d Değeri (Å)	I/I ₀	d Değeri (Å)	I/I ₀
2,42	25	2,45	26	-	-
2,06	100	2,07	100	2,03	100
1,76	14	-	-	1,76	40
1,47	44	1,48	44	-	-
1,25	10	1,30	14	1,25	20
1,09	9	1,25	11	1,06	20
-	-	-	-	1,01	7
-	-	-	-	-	-

Ni@CaAlO katalizörünün sentezinde destek malzemesi olarak kullanılan CaAlO ve emdirme yöntemi ile hazırlanan Ni@CaAlO katalizörünün indirgenme işleminden sonra X- Işını kırınım desenleri Şekil 4.16’da verilmiştir. Ni@CaAlO katalizörünün XRD analiz sonuçları ve d-değerleri Çizelge 4.15’de verilmiştir.



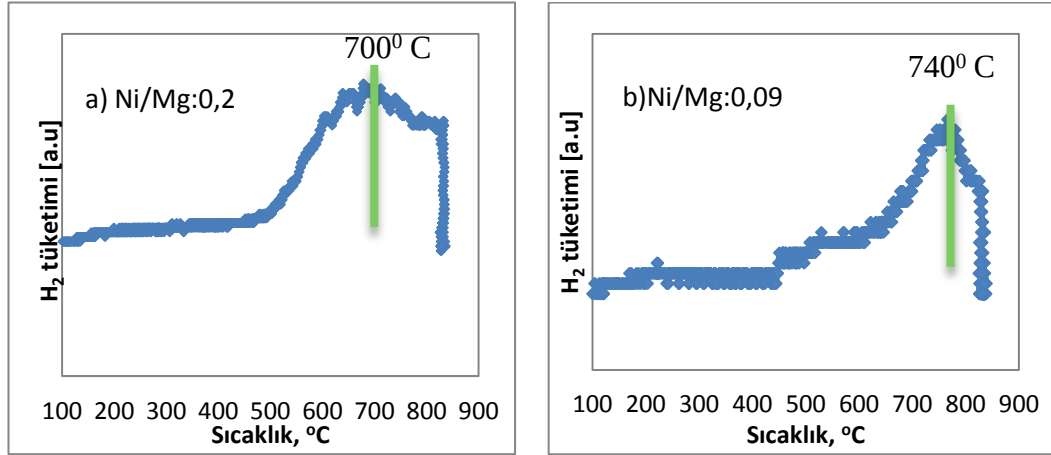
Şekil 4.16. Ni@CaAlO katalizörünün X-ışını kırınım desenleri
a)Ni@CaAlO, b) CaAlO

Çizelge 4.15. Ni@CaAlO katalizörünün XRD ve d-değerleri

Ni@CaAlO XRD Analiz Sonuçları (20:10-90°)		12CaO.7Al ₂ O ₃ (File No=9-413)		Ni (File No=4-850)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
4,95	80	4,89	95	-	-
3,12	25	3,20	25	-	-
2,63	100	2,65	100	-	-
2,45	15	2,55	18	-	-
2,04	60	-	-	2,03	100
1,93	25	1,94	30		
1,81	45	1,78	6	1,76	40
1,68	15	1,69	8	-	-
1,46	25	1,47	8	-	-
1,31	5	1,30	8	-	-
1,25	10	-	-	1,25	20
1,14	5	1,14	4	-	-

İndirgenmiş Ni@CaAlO katalizörünün literatürdeki ve analiz sonucu elde edilen d-değerleri rölatif olarak hesaplanmıştır. İndirgenmiş Ni@CaAlO katalizörünün XRD ve d-değerlerine bakıldığında, CaAlO numunesinin üzerine emdirme yöntemi ile nikel yüklenmesinin katalizörün yapısını bozmadığı ve ayrıca indirgenme sonunda Ni@CaAlO katalizörünün yapısında nikel metale ait karakteristik pikler görüldüğü yani indirgenmenin gerçekleştiğini göstermiştir. İndirgenmiş Ni/Me⁺² mol oranı 0,2 olan Ni@MgAlO ve Ni@CaAlO katalizörlerindeki nikelin kristal boyutları sırası ile 8,4 nm ve 6 nm olarak bulunmuştur.

Emdirme yöntemi ile hazırlanan indirgenmiş Ni@MgAlO katalizörlerinde indirgenmenin gerçekleşip gerçekleşmediğinin anlaşılması sebebiyle katalizörlerde TPR çalışmaları yapılmıştır. Ni@MgAlO1, Ni@MgAlO2 katalizörlerinin TPR analizleri Şekil 4.17’de verilmektedir.



Şekil 4.17. Emdirme yöntemi ile sentezlenen indirgenmiş katalizörlerin TPR analizi grafikleri (a) Ni@MgAlO₁ (b) Ni@MgAlO₂

Emdirme yöntemi ile hazırlanmış ve indirgenmiş Ni@MgAlO₁, Ni@MgAlO₂ katalizörlerinin TPR çalışmalarında NiO'ye ait indirgenme piki görülmemiştir. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ni-MgAlO₃ katalizörlerindeki gibi her iki katalizörde de yüksek sıcaklıklarda tek bir indirgenme piki görünmüş ve bu pikinde NiO-MgO katı solisyonu içerisinde bulunan NiO indirgenmesine ait olduğu düşünülmektedir [50]. Ni@MgAlO₁ katalizörünün TPR analizi sonucunda H₂ tüketiminin Ni@MgAlO₂ katalizörüne göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

4.1.4. Rutenyum içeren HT benzeri katalizörlerin karakterizasyon çalışması

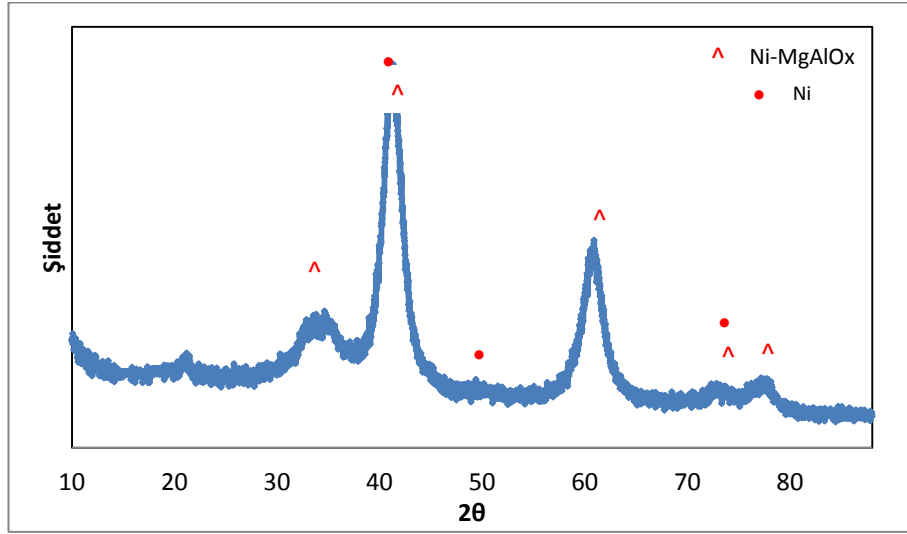
Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Ni/ Me⁺² oranı 0,2 olan Ni-MgAlO₃ ve Ni-CaAlO katalizörlerinin metanın kuru reform reaksiyonundaki aktivitelerinin iyileştirilmesi ve yüzeyde oluşan karbon birikiminin azaltılması için kütlece %1'lik rutenyum yapıya emdirme yöntemi ile yüklenmiştir. Kalsine olmuş katalizörler 550⁰C'de H₂ gazı ile indirgenmiş, yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için XRD ve BET yüzey alanı karakterizasyon yöntemlerine tabi tutulmuştur.. Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin indirgenme öncesi ve sonrası BET yüzey alanı sonucu Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4. 16. Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin BET yüzey alanı sonuçları

Numune Adı	Sentez Çözeltilisindeki				BET Yüzey alanı m ² /g	
	Ni/Me ⁺² mol oranı	Me ⁺² /Me ⁺³ mol oranı	(Ni+Mg veya Ni+Ca)/Al mol oranı	Rutenyum Kütlece	İndirgenme Öncesi	İndirgenme Sonrası
Ru@Ni-MgAlO	0,2	-	3	%1	104,34	102,86
Ni-MgAlO ₃	0,2	-	3	-	163,6	156,9
Ru@NiCaAlO	0,2	-	3	%1	97,13	95,16
Ni-CaAlO	0,2	3	3	-	121,18	100,12

Nikel içerikli Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin BET yüzey alanı sonuçlarına bakıldığında indirgenme sonrasında ciddi bir düşüş meydana gelmediği, yapıya rutenyum yüklenmesi ile yüzey alanlarında düşüş olduğu görülmektedir.

İndirgenmiş Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin XRD analizleri 2θ 'da 10-90° kırınım açıları arasında gerçekleştirilmiştir. İndirgenmiş Ru@Ni-MgAlO katalizörünün X- Işını kırınım desenleri Şekil 4.18'de verilmiştir. Ru@Ni-MgAlO katalizörünün XRD analiz sonuçları ve d-değerleri Çizelge 4.17'de verilmiştir. Elde edilen veriler ve literatürdeki XRD analiz sonuçları ve d-değerleri rölatif olarak hesaplanmıştır. XRD analiz sonuçları ve d-değerleri incelendiğinde, XRD desenindeki şiddetli piklerin (2θ: 32,42; 41,02; 72,24; 76,02 kırınım açılarında) Ni-MgAlO_x malzemesine, (2θ: 41,02; 52,15; 72,24 kırınım açılarında) metalik nikel a ait olduğu literatürdeki verilerle karşılaştırılarak anlaşılmıştır. Ru@Ni-MgAlO katalizöründe Ru pikleri XRD analiz sonucunda görülmemektedir. Ayrıca yapıya Ru yüklenmesi sonucunda Ni-MgAlO yapısının bozulmadığı görülmüştür.

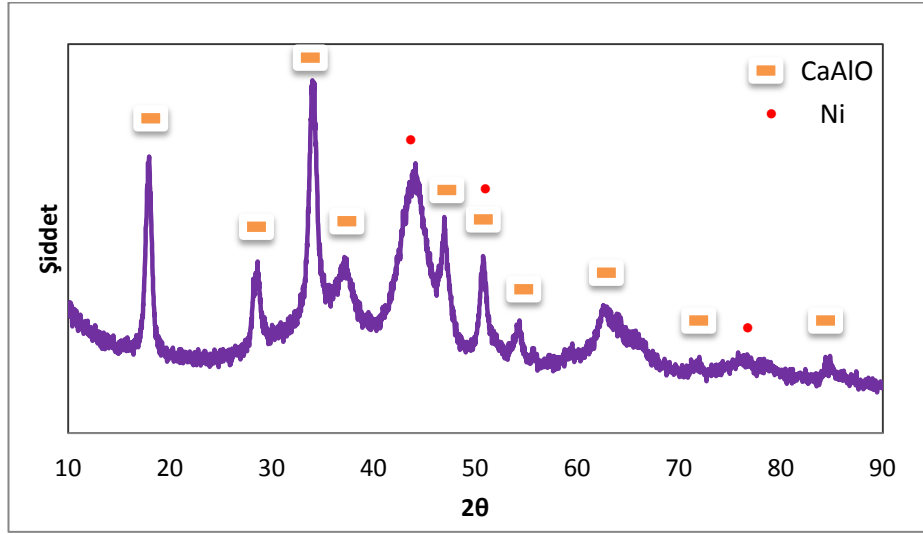


Şekil 4.18. Ru@Ni-MgAlO (Ni/Mg:0,2 ve (Ni+Mg)/Al:3)katalizörünün X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.17. Ru@Ni-MgAlO katalizörünün XRD ve d-değerleri

Numune		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler	
Ru@Ni-MgAlO XRD Analiz Sonuçları -		Ni-MgAlO _x (Tysganok ve ark., 2005)		Ni(File No=4-850)		Ru(File No=6-663)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
2,45	26	2,45	42	-	-	2,34	40
-	-	--	-	-	-	2,14	35
2,08	100	2,07	100	2,03	100	2,06	100
-	-	-	-	-	-	-	-
1,50	43	1,48	40	1,76	44	1,58	25
-	-	-	-	-	-	-	-
1,26	6	1,30	20	1,25	14	1,35	25
1,20	8	1,25	20	1,06	11	1,22	25
-	-	-	-	-	-	1,14	25

İndirgenmiş Ru@Ni-CaAlO katalizörünün X- Işını kırınım desenleri Şekil 4.19’da XRD analiz sonuçları ve d-değerleri Çizelge 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.19. Ru@Ni-CaAlO (Ni/Ca:0,2 ve (Ni+Ca)/Al:3)katalizörünün X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.18. Ru@Ni-CaAlO katalizörünün XRD ve d-değerleri

Numune		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler	
Ru@Ni-CaAlO XRD AnalizSonuçları (2θ:10-90°)		12CaO.7Al ₂ O ₃ (File No=9-413)		Ni (File No=4-850)		Ru(File No=6-663)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
4,99	72	4,89	95	-	-	-	-
3,11	25	3,20	25	-	-	-	-
2,64	100	2,65	100	-	-	-	-
2,45	27	2,55	18	-	-	2,34	40
-	-	-	-	-	-	2,14	35
2,09	75	-	-	2,03	100	2,06	100
1,94	41	1,94	30	-	-	-	-
1,79	37	1,78	6	1,76	40	-	-
1,68	11	1,69	8	-	-	-	-
1,48	4	1,47	8	-	-	1,58	25
1,30	3	1,30	8	-	-	1,35	25
1,24	4	-	-	1,25	20	1,22	25
1,14	3	1,14	4	-	-	1,14	25

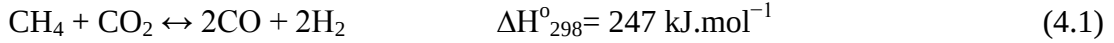
XRD analizi ve d-değerlerinin yorumlanmasında indirgenmiş Ru@Ni-CaAlO numunesinin XRD desenindeki şiddetli piklerin (2θ: 7,76; 28,69; 33,93; 37,30; 46,87; 50,73; 54,34; 62,41; 84,70 kırınım açılarında) CaAlO malzemesine ait olduğu,

(43,94; 50,73; 71,12 kırınım açıları) piklerinin ise metalik nikel ait olduğu literatürden alınan veriler ile karşılaştırılarak belirlenmiştir. X-ışını kırınım desenlerinde rutenyum a ait ana pik ile metalik nikel piki çakışmaktadır.

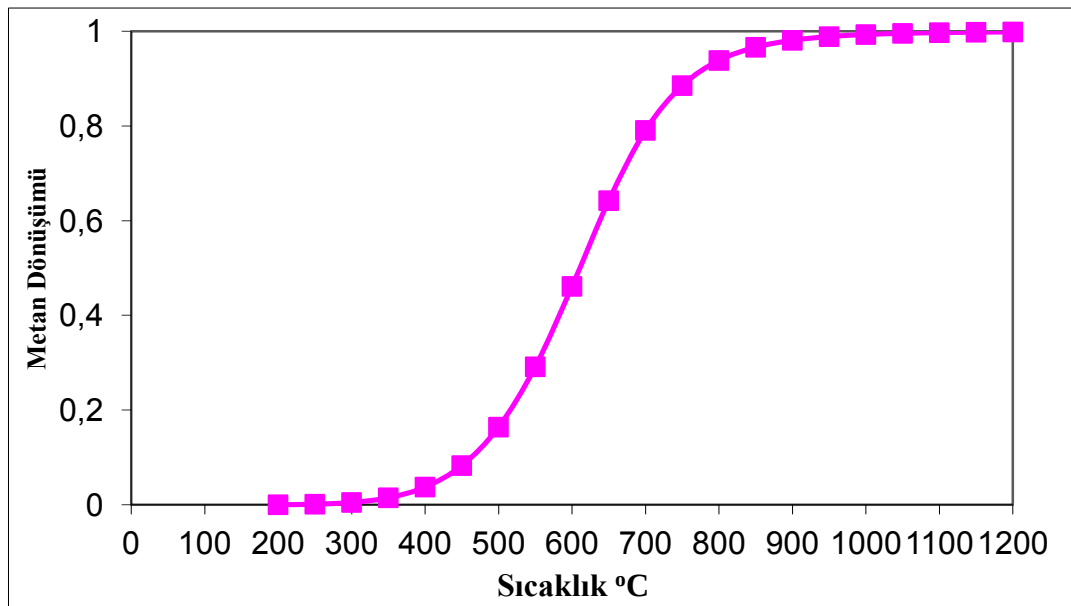
4.2. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu Katalitik Test Sonuçları

Bu çalışma kapsamında metanın kuru reform reaksiyonu ile sera etkisine yol açan gazlardan (CH_4 , CO_2) sentez gazı (H_2 , CO) üretilebilmesi için, birlikte çöktürme yöntemi ile $\text{Me}^{+2}/\text{Me}^{+3}$ mol oranı 3 olan CaAlO , MgAlO ve Ni/Mg mol oranları sırası ile (2,1; 0,5; 0,2) olan Ni-MgAlO katalizörleri, Ni/Ca mol oranı 0,2 olan Ni-CaAlO katalizörleri sentezlenmiştir. Hazırlanan MgAlO_3 , CaAlO , Ni-MgAlO_1 , Ni-MgAlO_2 , Ni-MgAlO_3 , Ni-CaAlO katalizörleri 600°C 'de ve atmosferik basınçta metanın kuru reform reaksiyonu için dolgulu kolon reaktör sisteminde test edilmiştir. Reaktöre gönderilen beslemedeki $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}$ oranı 1/1/1'dir. Destek maddesi olarak kullanılan MgAlO_3 ve CaAlO malzemeleri ile katalitik aktivite testleri yürütülmüştür ve beklenildiği üzere aktivite göstermemiştir. Hazırlanan katalizörler içerisinde en iyi dönüşümü Ni-MgAlO_3 ve Ni-CaAlO katalizörleri gerçekleştirmiştir. Her iki katalizörde en iyi dönüşümü vermelerine rağmen Ni-MgAlO_3 katalizörünün kararlılığının daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sebeple, Ni-MgAlO_3 katalizörünün uzun ömürlülük aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. (1440 dak. ve 3000 dak.) Sentez yöntemindeki değişimin metanın kuru reform reaksiyonundaki aktiviteye etkisinin incelenmesi amacıyla emdirme yöntemi ile Ni/Mg mol oranı 0,2 ve 0,09 olan Ni@MgAlO_1 , Ni@MgAlO_2 ve Ni/Ca mol oranı 0,2 olan Ni@CaAlO katalizörleri hazırlanmış ve hazırlanan bu katalizörler de metanın kuru reform reaksiyonunda test edilmiştir. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Ni/Me^{+2} oranı 0,2 olan Ni-MgAlO_3 ve Ni-CaAlO katalizörlerinin reaksiyondaki aktivitelerinin iyileştirilmesi ve yüzeyde oluşan karbon birikiminin azaltılması için kütlece %1'lik rutenyum yapıya emdirme yöntemi ile yüklenmiştir. Bu reaksiyonlar sonrasında çıkan ürünlerin analizi, reaktörün çıkışında bulunan termal iletkenlik dedektörü ile gerçekleştirilmiştir.

Endotermik bir reaksiyon olan metanın kuru reform reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



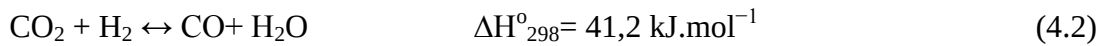
Metanın karbondioksit aktivasyonu ile sentez gazı üretim reaksiyonu için belirlenen termodinamik denge dönüşümü grafiği (gaz bileşeni $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$) Şekil 4.20’de verilmiştir. Denge dönüşüm değerlerinin hesaplandığı örnek bir hesaplama EK-5’de verilmiştir.

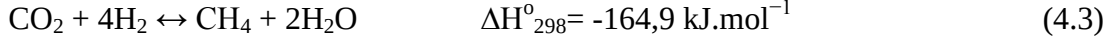


Şekil 4.20 Metanın kuru reform reaksiyonu için termodinamik denge eğrisi ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$)

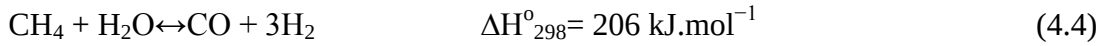
Reaksiyon sonrasında oluşan ürünlerin (CO/H_2) mol oranının yaklaşık “1” olması ürünlerin “Fischer Tropsch” sentezinde hammadde olarak kullanılmasını sağlar. Fakat metanın kuru reform reaksiyonunda oluşacak ürünlerin mol oranını olumsuz yönde etkileyecek yan reaksiyonlarda oluşabilmektedir (Eş. 4.2 ve Eş. 4.3).

Ters su gazı reaksiyonu:

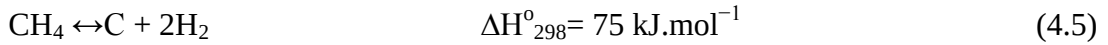
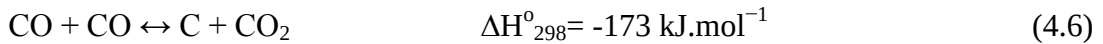


Metanlaşma:

Metanlaşma ve ters su gazı reaksiyonları sonucu oluşan su ile metan tepkimeye girerek metanın buhar reform reaksiyonunu gerçekleştirebilmektedir.

Buhar reformu:

Metanın kuru reform reaksiyonu gerçekleşirken CH_4 parçalanması ve “Boudouard” reaksiyonları da gerçekleşebilir. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan elementel karbonun katalizör yüzeyinde birikmesi, katalizörün aktivitesinin düşmesine ve reaktörün tıkanmasına sebep olabilmektedir

 CH_4 parçalanması:Boudouard reaksiyonu:

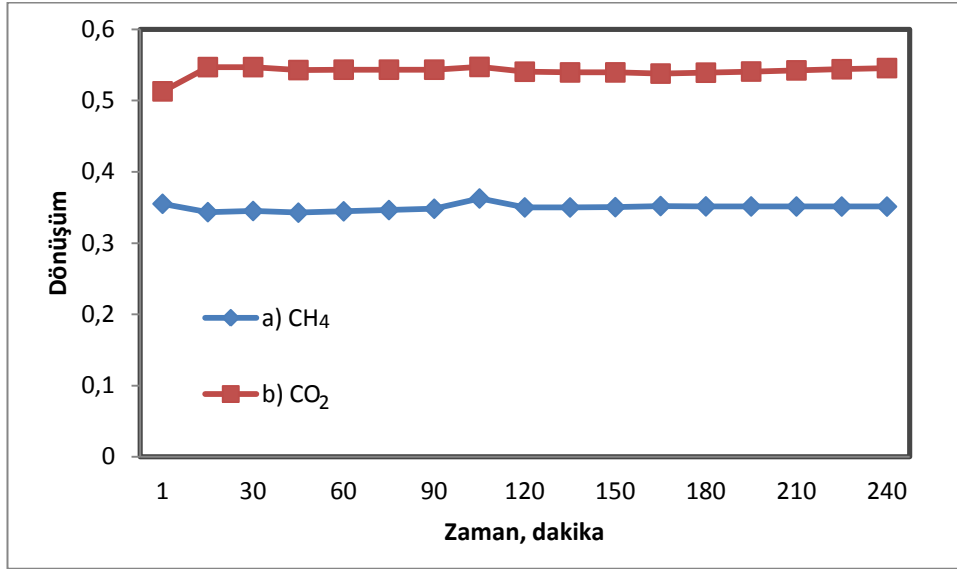
Reaksiyonda aktivite denemeleri katalizörler tablet haline getirilerek gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar, zamana karşı metan-karbondioksit dönüşümleri (reaktant) ve hidrojen-karbon monoksit için (ürün) seçiciliklere ve verimler olarak değerlendirilmiştir. Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler, reaksiyon koşulları ve reaksiyon sonrasında yapılan analizler Çizelge 4.19’da ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.19. Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler ve reaksiyon koşulları ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$, $T=600^\circ\text{C}$, 0,1 gr. katalizör, Toplam besleme akış hızı=60mL/dak)

Numune Adı	Sentez Çözeltisindeki			Reaksiyon süresi	Analiz			
	Ni/Me ⁺²	Me ⁺² /Me ⁺³	(Ni+Mg veya Ni+Ca)/Al		XRD	BET	TGA/DTA	SEM
MgAlO ₃	-	3	-	105 dak.				
Ni-MgAlO ₁	2	-	3	105 dak.	√	√		
Ni-MgAlO ₂	0,5	-	3	165 dak.	√	√		
Ni-MgAlO ₃	0,2	-	3	180 dak.	√	√	√	
Ni-MgAlO ₃	0,2	-	3	240 dak.	√	√	√	√
Ni-MgAlO ₃	0,2	-	3	1440 dak.	√	√	√	√
Ni-MgAlO ₃	0,2	-	3	3000 dak.				
Ni@MgAlO ₁	0,2	-	3	240 dak.	√	√	√	√
Ni@MgAlO ₂	0,2	-	3,5	240 dak.		√		
CaAlO	-	3	-	105 dak.				
Ni-CaAlO	0,2	-	3	240 dak.	√	√	√	√
Ni@CaAlO	0,2	-	3	240 dak.	√	√	√	
Ru@Ni-MgAlO Kütlece %1'lik Ru	0,2	-	3	240 dak.	√	√	√	√
Ru@Ni-CaAlO Kütlece %1'lik Ru	0,2	-	3	240 dak.	√	√	√	√
Ni-MgCaAlO Mg/Ca:1	0,2	-	3	240 dak.		√		

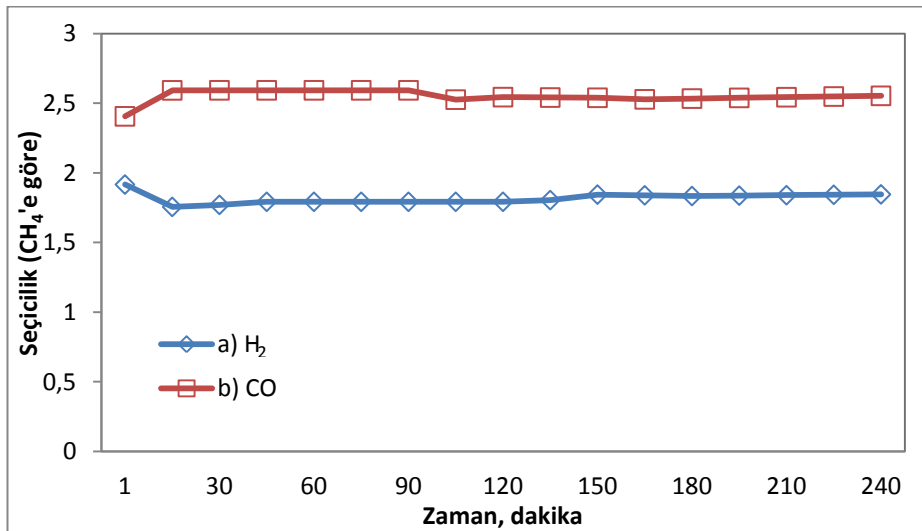
4.2.1. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Ni içeren HT benzeri katalizörlerin aktivite sonuçları

Bu bölümde, metanın kuru reform reaksiyonunda aktivite göstermeleri için birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan (Ni+Mg)/Al mol oranı 3 ve Ni/Mg mol oranları sırası ile 2; 0,5; 0,2 ve 1 olan Ni-MgAlO katalizörlerinin aktivite sonuçları verilmektedir. Yapılan katalitik aktivite sonucunda en kararlı katalizörün Ni-MgAlO₃ (Ni/Mg:0,2) katalizörü olduğu anlaşılmıştır. Ni-MgAlO₃ (Ni/Mg:0,2) katalizörünün göstermiş olduğu CH_4 dönüşümü ve CO_2 dönüşümü Şekil 4.21'de verilmiştir.

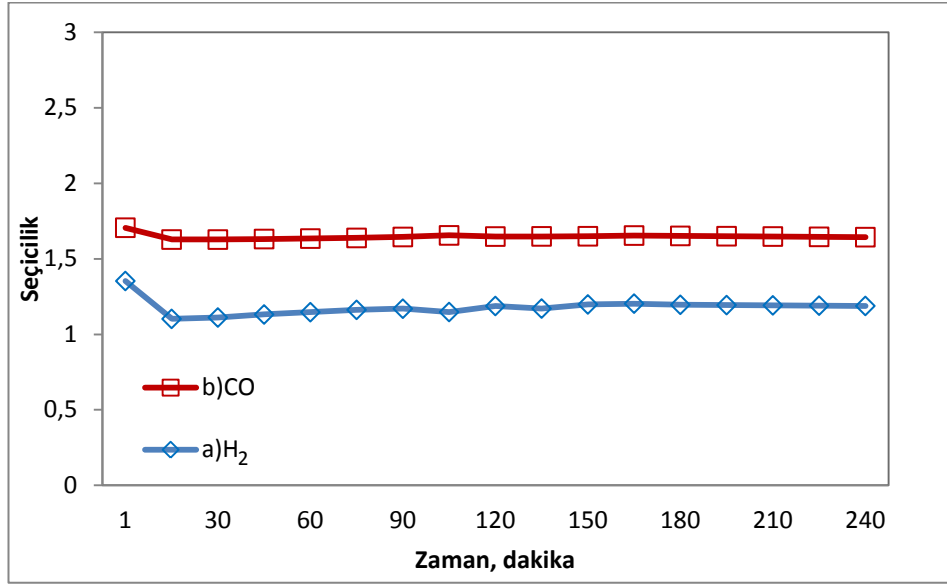


Şekil 4.21. Ni-MgAlO₃ (Ni/Mg:0,2) katalizörü ile elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri

Ni-MgAlO₃ katalizörü ile elde edilen CO₂ dönüşümünün CH₄ dönüşümünden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum metanın kuru reform reaksiyonu yanında ters su gazı reaksiyonunun ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) oluşması ile açıklanabilir. Reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin (CO, H₂) CO₂ ve CH₄ dönüşümlerine göre seçicilikleri (Şekil 4.22 ve Şekil 4.23)verilmiştir.

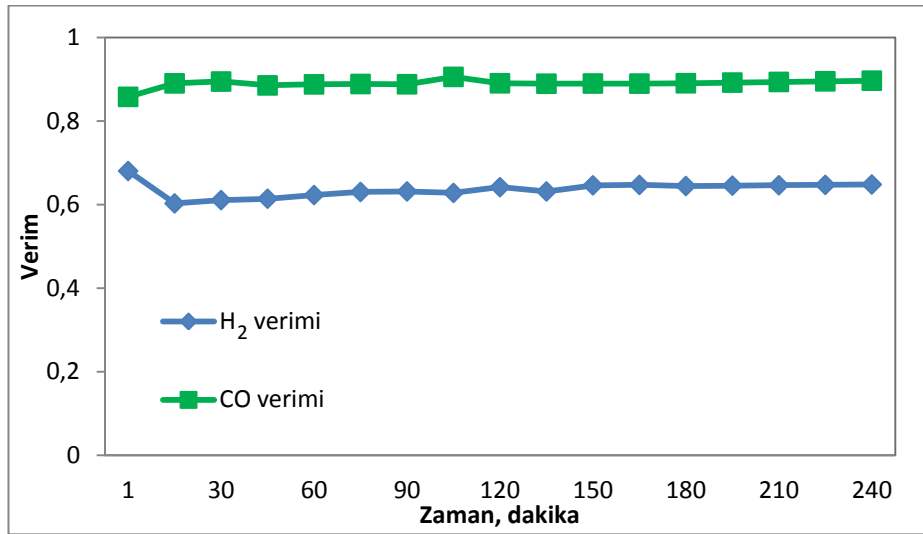


Şekil 4.22. Ni-MgAlO₃ katalizörü ile elde edilen CH₄ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçiciliği



Şekil 4.23. Ni-MgAlO₃ katalizörü ile elde edilen CO₂dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçiciliği

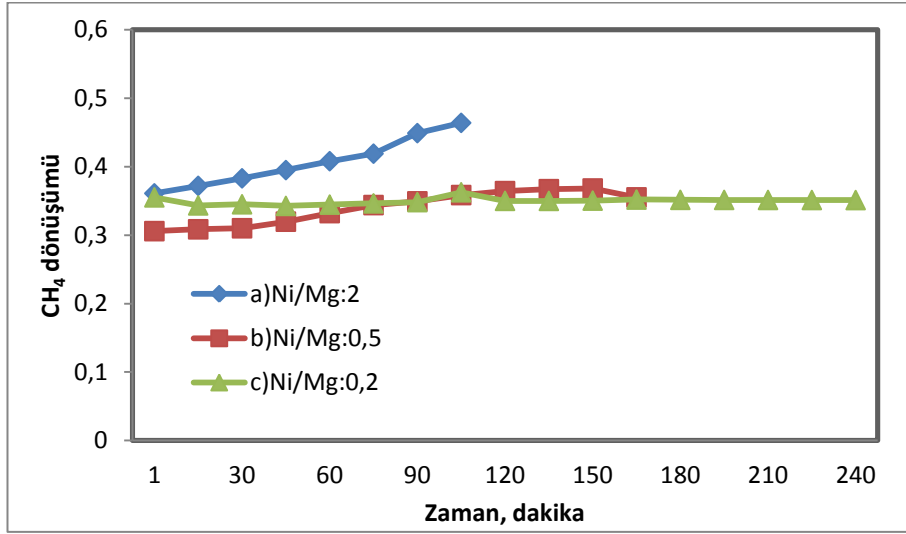
Metanın kuru reform reaksiyonunda aktivitesi test edilen Ni-MgAlO₃ katalizör için belirlenen hidrojen ve karbon monoksit verim değerlerinin zaman ile değişimi Şekil 4.24’de verilmiştir. CH₄ dönüşümüne göre hesaplanan H₂ ve CO seçicilik değerleri sonucunda H₂/CO:0,72 bulunmuştur. Bu değer teorik olarak beklenen değerden daha düşüktür. Chen ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptıkları çalışmada CH₄ ve CO₂ kuru reform reaksiyonu ile ters su gazının beraber olduğu durumda H₂/CO denge değerini 0,71 olarak rapor etmişlerdir.



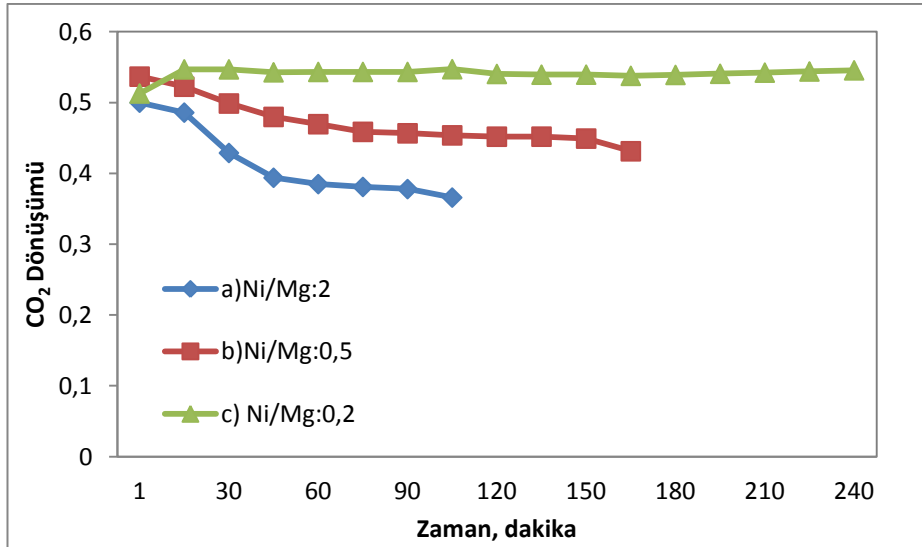
Şekil 4.24. Ni-MgAlO₃ katalizörünün H₂ ve CO verimleri

Reaksiyon sonucunda Ni-MgAlO₃ katalizöründe CO veriminin H₂ veriminden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Katalizörlerdeki nikel miktarının katalitik aktiviteye etkisini inceleyebilmek amacıyla metanın kuru reform reaksiyonunda aktivitesi denenen Ni/Mg mol oranları farklı (2; 0,5; 0,2) olan katalizörlerin (Ni-MgAlO₁, Ni-MgAlO₂, Ni-MgAlO₃) katalitik aktivite sonuçlarının metan ve CO₂ dönüşümünün karşılaştırması sırası ile Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.25. a)Ni-MgAlO1, b) Ni-MgAlO2, c)Ni-MgAlO3 katalizörleri ile elde edilen CH₄ dönüşümleri

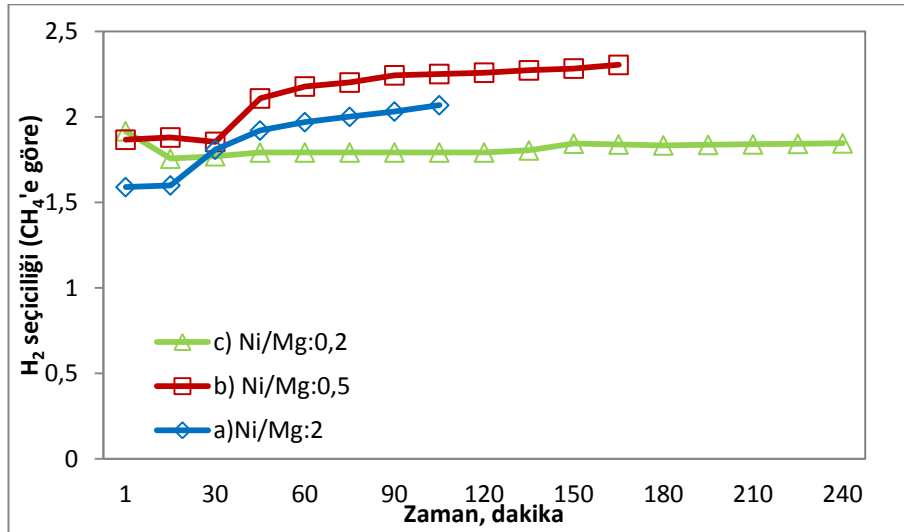


Şekil 4.26. a)Ni-MgAlO1, b) Ni-MgAlO2, c)Ni-MgAlO3 katalizörleri ile elde edilen CO₂ dönüşümleri

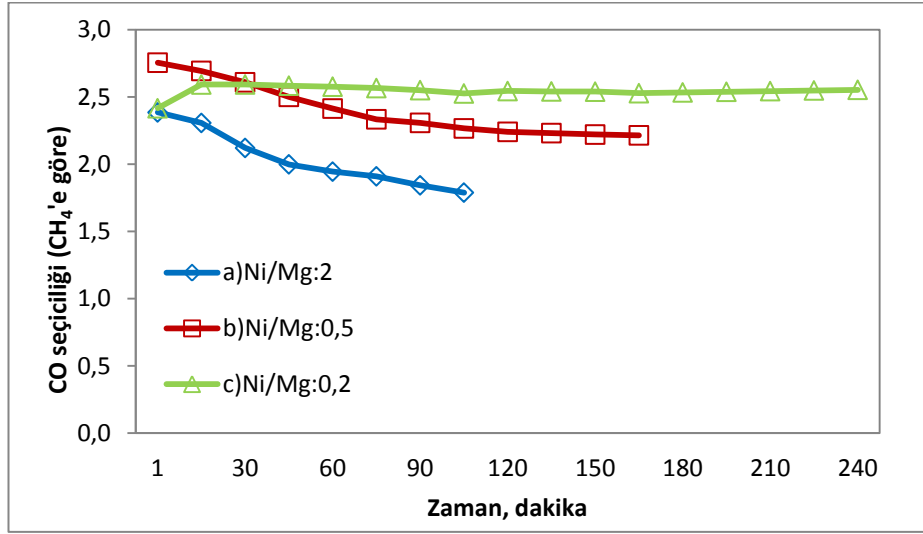
Ni-MgAlO katalizörlerinde sırası ile Ni/Mg mol oranı 2 ve 0,5 olan Ni-MgAlO1 ve Ni-MgAlO2 katalizörleri ile gerçekleşen aktivite testleri reaktör tıkanması nedeniyle sırasıyla 105 ve 165. reaksiyon dakikalarında sonlandırılmıştır. Reaksiyon sonrası her iki katalizör için reaktörlerde karbon oluşumu gözlenmiştir. Reaksiyon sırasında gözlemlenen karbon oluşumu ve reaktör tıkanması, metanın parçalanma reaksiyonunun ve/veya “boudouard” reaksiyonunun metanın kuru reform reaksiyonu

ile beraber oluşması ile açıklanabilir (Eş.4.5, Eş.4.6) Ni-MgAlO katalizörlerinin katalitik aktivitelerine Ni/Mg mol oranlarına göre bakıldığında en kararlı katalizörün Ni-MgAlO₃ (Ni/Mg:0,2) katalizörü olduğu belirlenmiştir. Metanın kuru reform reaksiyonu sonunda Ni-MgAlO₁, Ni-MgAlO₂ katalizörlerinde metan dönüşümlerinin karbondioksit dönüşümlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum, elementel karbon oluşumu reaksiyonlarının, metan parçalanması ve karbonmonoksitin CO₂ ve elementel karbona dönüşümü reaksiyonlarının varlığı ile açıklanabilir. Katalizördeki nikel miktarının artması metan dönüşüm miktarını artırdığı gibi katalizörün kararlılığını da azalttığı görülmektedir.

Reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin (CO, H₂) CH₄ dönüşümlerine göre seçicilikleri Şekil 4.27 ve Şekil 4.28 verilmiştir.

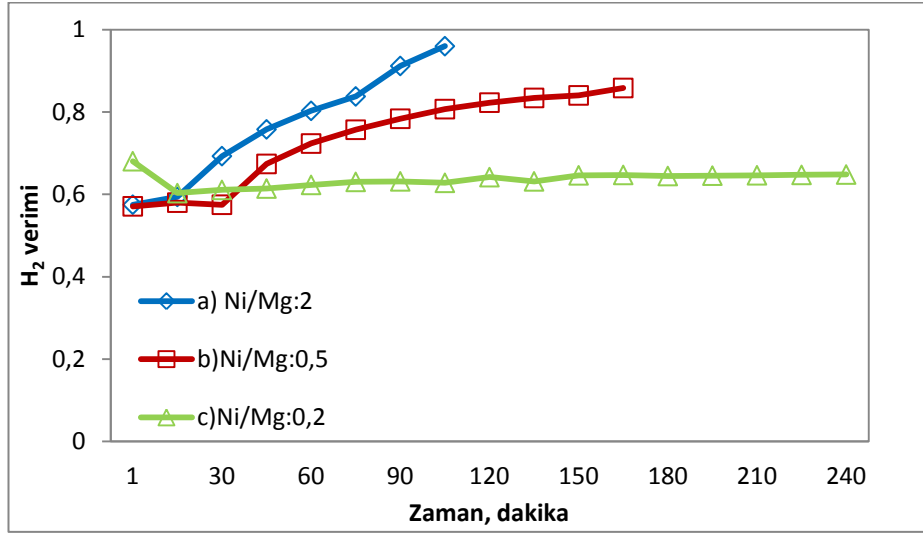


Şekil 4.27. a)Ni-MgAlO₁, b) Ni-MgAlO₂, c)Ni-MgAlO₃ katalizörleri ile elde edilen CH₄ dönüşümüne göre belirlenen H₂ seçiciliği



Şekil 4.28. a)Ni-MgAlO1, b) Ni-MgAlO2, c)Ni-MgAlO3 katalizörleri ile elde edilen CH₄ dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliği

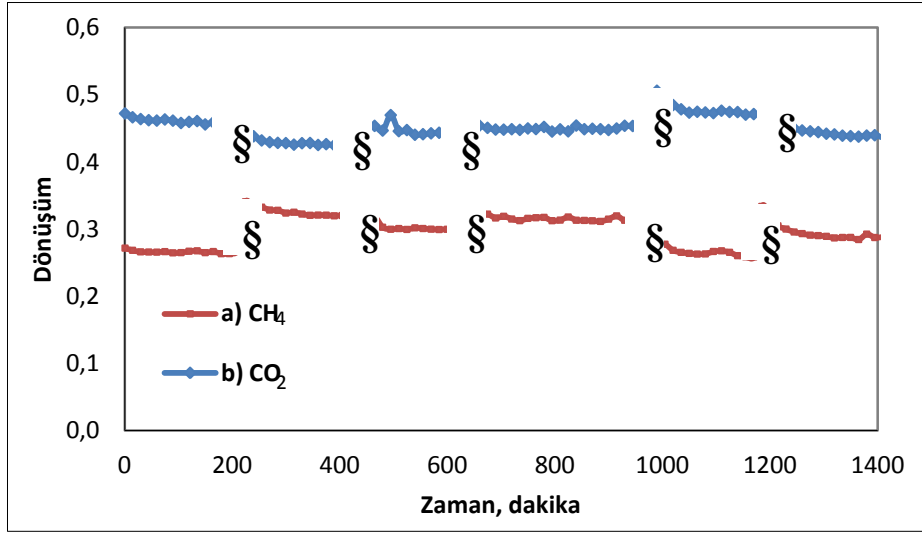
CH₄'e göre belirlenen H₂ ve CO seçiciliklerin de Ni-MgAlO1 ve Ni-MgAlO2 katalizörlerinde, H₂ seçiciliği CO seçiciliğine göre daha düşük bir değerde başlayıp sürekli bir artış göstermiştir. Bu reaksiyonlarda metanın tüketiminin fazla olmasını açıklamaktadır. Bu da reaksiyonun yanında metanın parçalanma reaksiyonu ve/veya 'boudouard' reaksiyonunun bir göstergesidir. Ni-MgAlO3 katalizörüne bakıldığında CO seçiciliği H₂ seçiciliğinden daha yüksek bulunmuştur. Bu yükseklik ters su gazı reaksiyonunun varlığıyla açıklanabilir. Reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin (CO, H₂) CO₂ dönüşümlerine göre seçicilikleri EK-6'da verilmiştir. Metanın kuru reform reaksiyonunda aktiviteleri test edilen Ni-MgAlO katalizörleri için belirlenen hidrojen verim değerlerinin zaman ile değişimi Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.29. a)Ni-MgAlO1, b) Ni-MgAlO2, c)Ni-MgAlO3 katalizörlerinin H₂ verimi

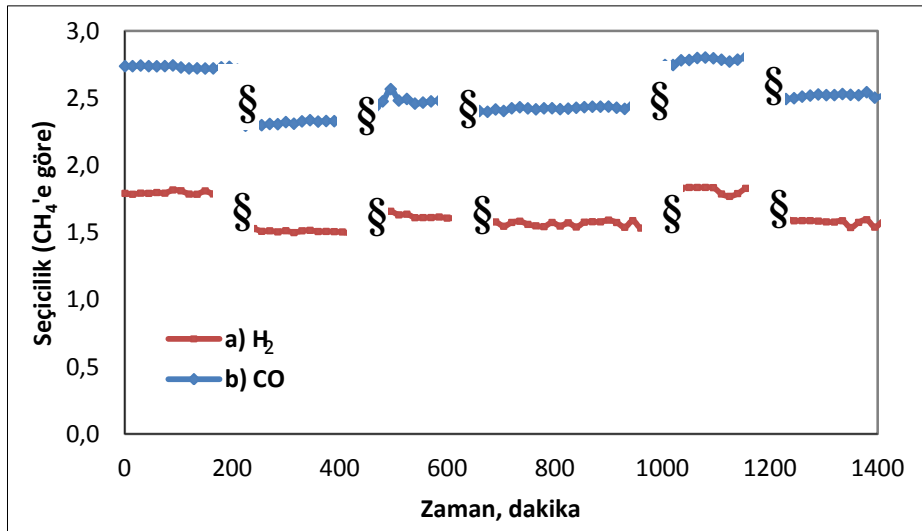
Metanın kuru reform reaksiyonunda Ni-MgAlO1, Ni-MgAlO2 ve Ni-MgAlO3 katalizörlerinin H₂ verimine bakıldığında ilk iki katalizörde metanın parçalanma reaksiyonunun gerçekleşmesinden dolayı H₂ veriminde sürekli bir artış görülmektedir. Ni-MgAlO3 katalizöründe ise H₂ veriminde meydana gelen artışın daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

Metanın kuru reform reaksiyonunda yüksek ve kararlı aktivite gösteren Ni-MgAlO3 katalizörünün 1440 dakika (24 saat) ve 3000 dakika (50 saat) süreyle aktivite testi, 600⁰C’de beslemedeki CO₂ /CH₄/Ar oranları 1/1/1 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Ni-MgAlO3 katalizörünün 24 saatlik metan ve CO₂ dönüşümleri Şekil 4.30’da verilmiştir. Ayrıca reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin CO₂ ve CH₄ dönüşümlerine göre seçicilikleri Şekil 4.31, Şekil 4.32’de verilmiştir. Ni-MgAlO3 katalizörünün 50 saatlik metan ve CO₂ dönüşümleri, H₂ ve CO seçicilikleri ve H₂ ve CO verimleri EK-6’da verilmiştir.

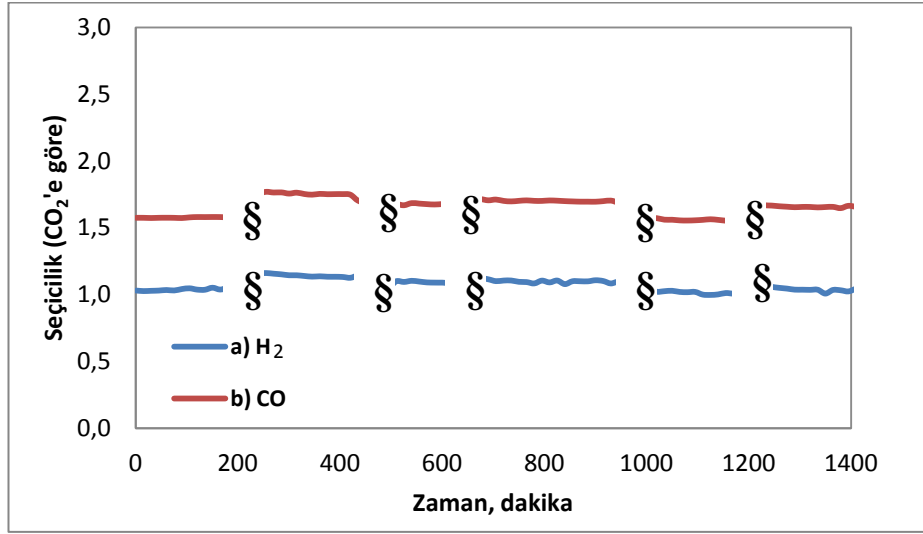


Şekil 4.30. Ni-MgAlO₃ katalizörü ile elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri

Reaksiyonun ilk zamanlarında metan ve CO₂ dönüşümleri sırası ile 0,27 ve 0,47 değerlerindeyken 1440 dakika sonunda 0,29 ve 0,43 olmuş, 24 saatlik reaksiyon sonucunda aktivitede önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. 24 saat gerçekleştirilen metanın kuru reform reaksiyonunda Ni-MgAlO₃ katalizörünün aktivitesini tam olarak kaybetmediği Şekil 4.30’da görülmektedir.

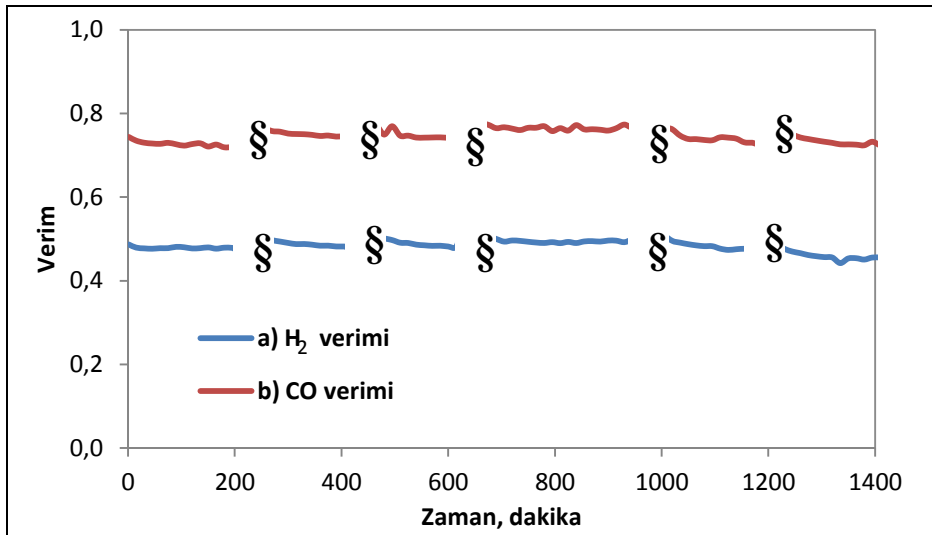


Şekil 4.31. Ni-MgAlO₃ katalizörü ile elde edilen CH₄ dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği



Şekil 4.32. Ni-MgAlO₃ katalizörü ile elde edilen CO₂ dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği

Metanın kuru reform reaksiyonunda 1440 dakika test edilen Ni-MgAlO₃ katalizörü için belirlenen H₂ ve Co verimleri Şekil 4.33'de verilmiştir.

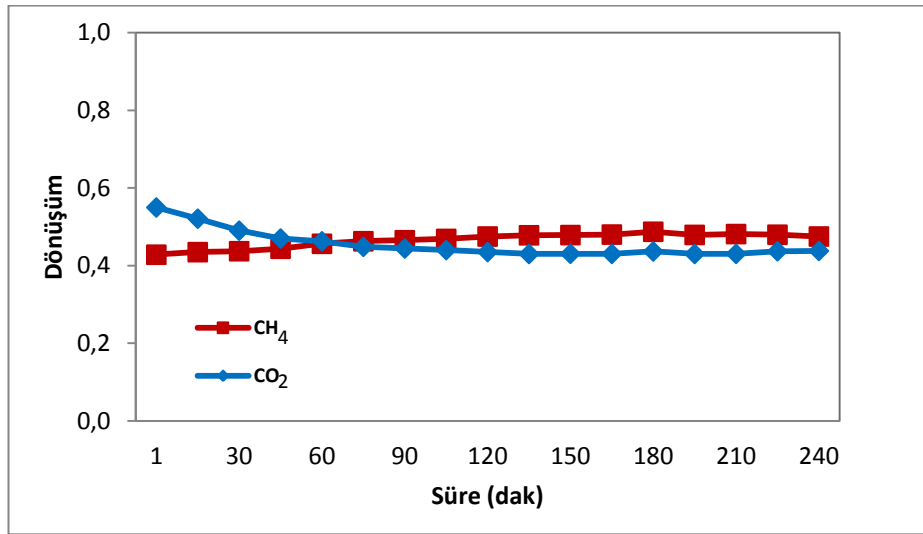


Şekil 4.33. Ni-MgAlO₃ katalizörünün CO ve H₂ verimi

Reaksiyon süresince CO ve H₂ verimlerinin sıralanmasında bir değişim olmamış ve H₂ veriminin CO verimi oranı başlangıçta yaklaşık 0,64 iken ilerleyen reaksiyon süresinde bu oranın 0,60'a doğru düştüğü gözlemlenmiştir.

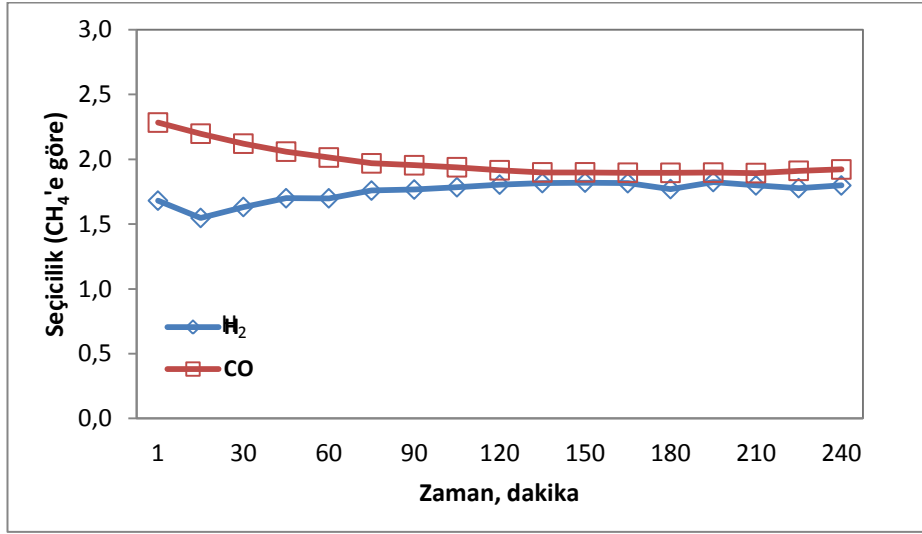
4.2.2. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ca içeren HT benzeri katalizörlerin aktivite sonuçları

Bu çalışmada, aktif metal (Ni) ve yapıdaki mol oranı değiştirilmeyerek, HT benzeri yapıdaki Mg yerine Ca kullanılması ile oluşacak katalizörün metanını kuru reform reaksiyonundaki aktivitesinin incelenmesi için 600⁰C besleme oranı CO₂ /CH₄/Ar 1/1/1 olacak şekilde Ni-CaAlO katalizörü reaksiyona tabi tutulmuştur. Kalsiyum literatürde iyi bir CO₂ adsorbenti olarak rapor edilmiştir. Aynı zamanda kalsiyumun, bazik özelliğinin katalizörün aktivitesine etkisi araştırılmıştır. Ni-CaAlO katalizörünün reaksiyonda göstermiş olduğu CH₄ dönüşümü ve CO₂ dönüşümü Şekil 4.34 reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin CO₂ ve CH₄ dönüşümlerine göre seçicilikleri Şekil 4.35, Şekil 4.36’da verilmiştir.

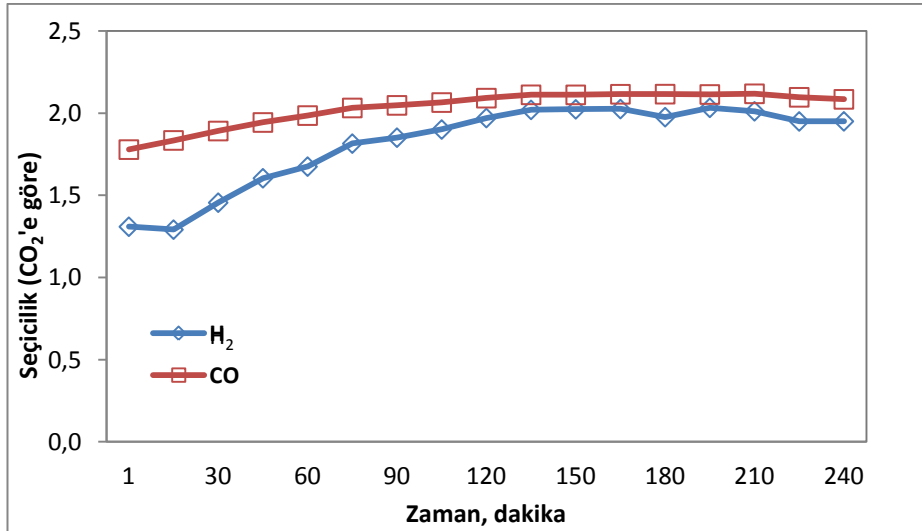


Şekil 4.34. Ni-CaAlO katalizörü ile elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri

Ni-CaAlO katalizöründe metan ve CO₂ dönüşümlerine bakıldığında CO₂ dönüşümünün ilk başlarda yüksek olduğu ancak reaksiyonunun ilerleyen zamanlarında metan dönüşümünün CO₂ dönüşümüne oranının yaklaşık eşit olduğu gözlenmektedir. Bu durum metanın kuru reform reaksiyonu (CH₄ + CO₂ ↔ 2CO + 2H₂) ile beraber gerçekleşen yan reaksiyon olan ters su gazı reaksiyonunun önemini kaybettiğini göstermektedir.

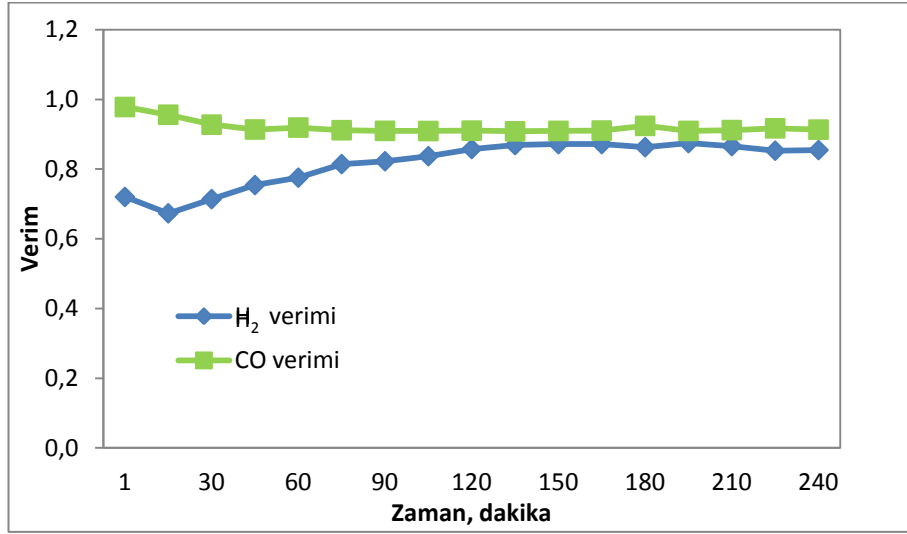


Şekil 4.35. Ni-CaAlO katalizörü ile elde edilen CH₄ dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği



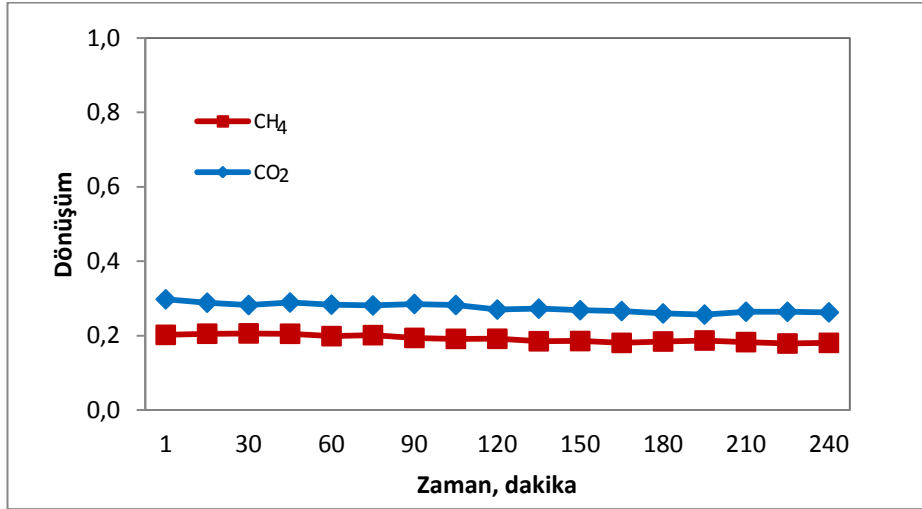
Şekil 4.36. Ni-CaAlO katalizörü ile elde edilen CO₂ dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği

Şekil 4.35 ve 4.36'ya bakıldığında metan ve karbondioksit göre H₂ ve CO seçiciliklerinin giderek iki civarına yaklaştığı görülmüştür. Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen Ni-CaAlO katalizörü için belirlenen H₂ ve CO verimleri Şekil 4.37'de verilmiştir.



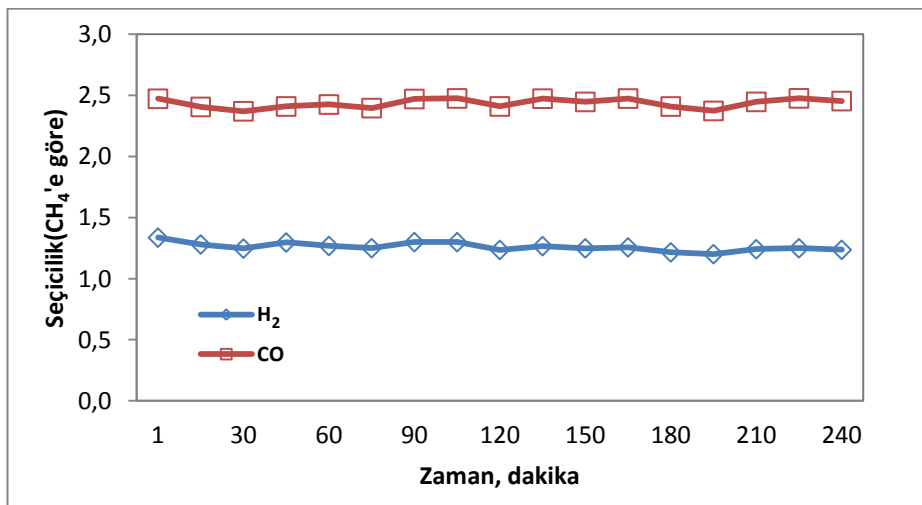
Şekil 4.37. Ni-CaAlO katalizörünün CO ve H₂ verimleri

Ni-CaAlO katalizörünün H₂ ve CO veriminin birbirine yaklaştığı ve beklenildiği gibi yaklaşık eşit olduğu (H₂/CO:0,93) görülmüştür. Kısacası yapıya Ca eklenmesi katalizörün metanın kuru reform reaksiyonundaki aktivitesini artırdığı görülmüştür. Bu sebeple birlikte çöktürme yöntemi ile Ni/Me⁺² mol oranı sabit tutularak içerisinde eşit mol oranına Mg ve Ca (Mg/Ca:1) içeren Ni-MgCaAlO katalizörü sentezlenmiş metanın kuru reform reaksiyonundaki aktivitesi test edilmiştir. Ni-MgCaAlO katalizörünün reaksiyonda göstermiş olduğu CH₄ dönüşümü ve CO₂ dönüşümü Şekil 4.38’de reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin CO₂ ve CH₄ dönüşümlerine göre seçicilikleri Şekil 4.39, Şekil 4.40’da verilmiştir.

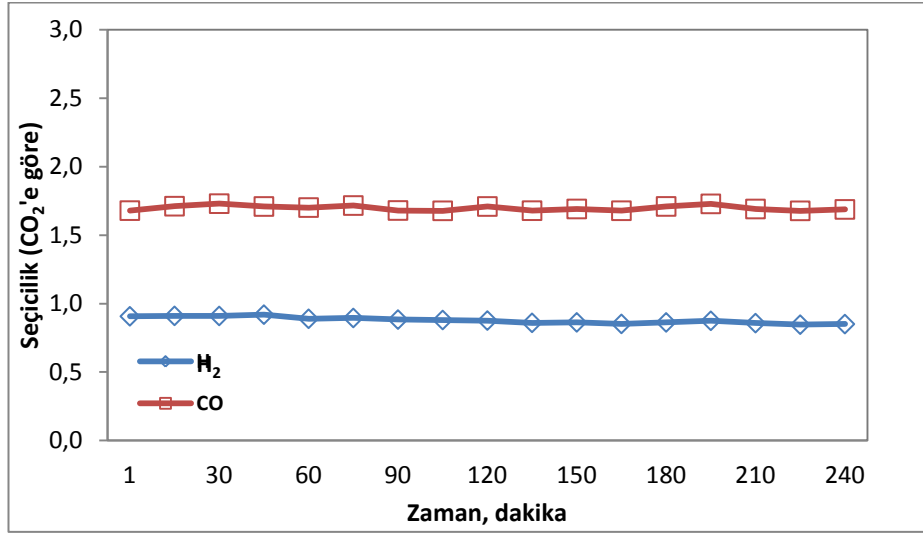


Şekil 4.38. Ni-MgCaAlO katalizörü ile elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri

Ni-MgCaAlO katalizörü ile elde edilen metanın kuru reform reaksiyonundaki dönüşümlerin yapısında sadece magnezyum ve sadece kalsiyum bulunan katalizörler ile elde edilen dönüşümlerden düşük olduğu gözlenmektedir. CO₂ dönüşümünün CH₄ dönüşümünden yüksek olması ters su gazı reaksiyonunun varlığını göstermektedir. HT benzeri katalizörlerde metan dönüşümünün 0,4 civarlarında olduğu, yapıya magnezyum ve kalsiyumun eşit molar olarak yüklenmesi sonucunda metan dönüşümünün yarıya düştüğü (0,2 civarında) görülmüştür.

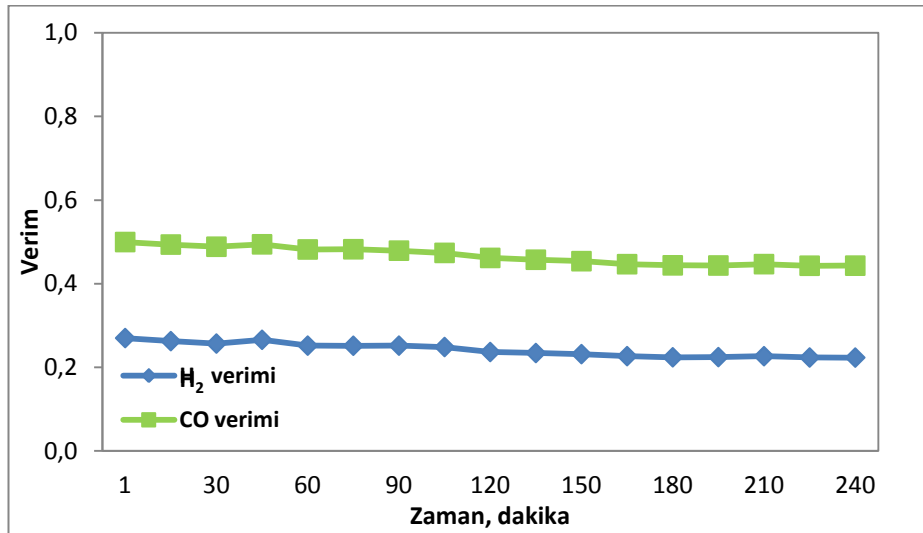


Şekil 4.39. Ni-MgCaAlO katalizörü ile elde edilen CH₄ dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği



Şekil 4.40. Ni-MgCaAlO katalizörü ile elde edilen CO₂dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği

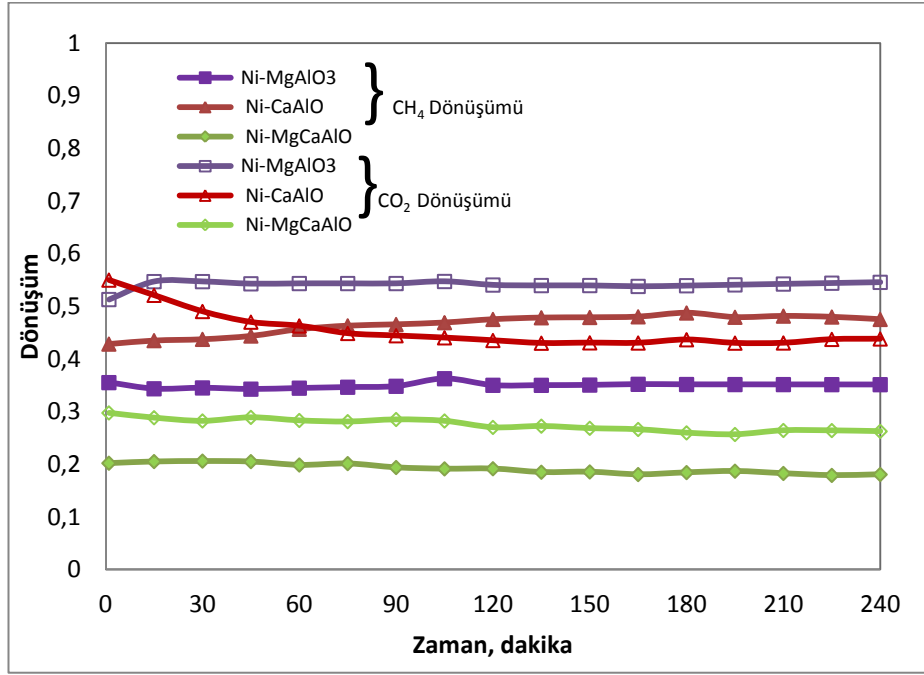
Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen Ni-MgCaAlO katalizörü için belirlenen H₂ ve CO verimleri Şekil 4.41’de verilmiştir.



Şekil 4.41. Ni-MgCaAlO katalizörünün CO ve H₂ verimleri

Ni-MgCaAlO katalizörünün CO ve H₂ verimine bakıldığında, yapıya Mg ve Ca’un aynı anda eklenmesi ile düştüğü verimde düşüş olduğu görülmüştür.

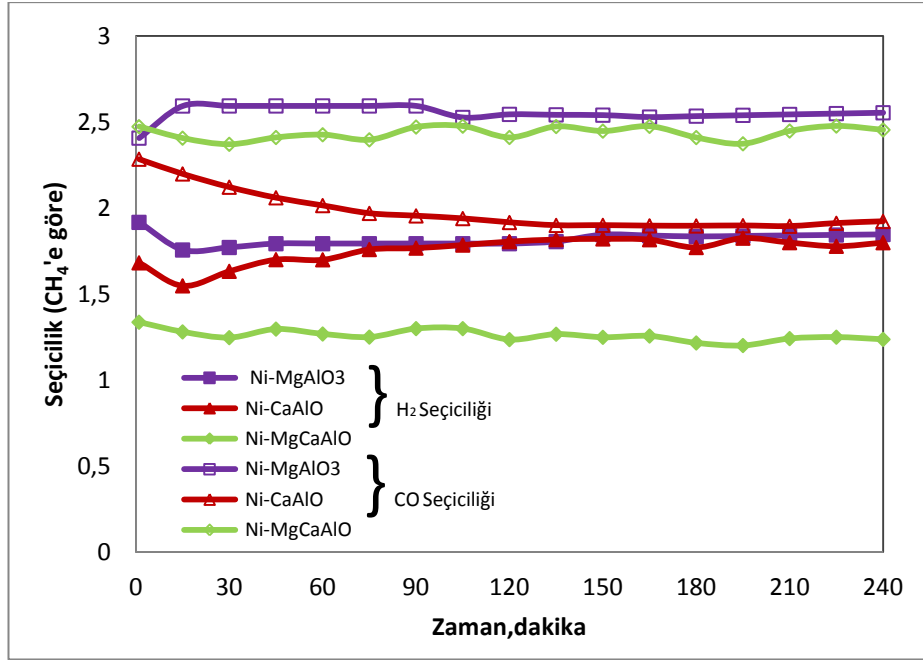
Birlikte çöktürme yöntemi ile Ni/Me^{+2} 0,2 ve $(\text{Ni+Me}^{+2})/\text{Al}$ 3 mol oranları sabit tutulup HT yapısında kullanılan Me^{+2} iyonlarının değişimi ile HT benzeri katalizörlerin (Ni-MgAlO , Ni-CaAlO , Ni-MgCaAlO) metanın kuru reform reaksiyonundaki aktiviteleri Şekil 4.42’de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.42. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen HT benzeri katalizörlerle elde edilen CH_4 ve CO_2 dönüşümleri (Ni/Me^{+2} :0,2)

Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan aktif metal oranı sabit olan (Ni/Me^{+2} :0,2), Me^{+2} iyonları farklı HT benzeri katalizörlerin metan ve karbondioksit dönüşümlerinde, bütün katalizörlerde CO_2 dönüşümünün CH_4 dönüşümünden daha yüksek olduğu görülmüş, bu durum ters su gazı reaksiyonunun varlığı ile açıklanmaktadır. En yüksek CO_2 dönüşümü Ni-MgAlO_3 katalizöründe görülmektedir. Ayrıca HT benzeri malzemesinin yapısına Mg yerine Ca verilmesi ile hazırlanan Ni-CaAlO katalizörünün metan dönüşümünün diğer katalizörlere göre daha yüksek olduğu görülmüş, CH_4 ve CO_2 dönüşümünün oranlarının yaklaşık 1 olduğu belirlenmiştir. HT yapısına eşit mol oranlarında Mg ve Ca ilavesi ile sentezlenen Ni-MgCaAlO katalizöründe CH_4 ve CO_2 dönüşümü Ni-MgAlO_3 katalizörünün dönüşümlerinin yarısı kadar azaldığı görülmüştür. Birlikte çöktürme

yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin CH_4 'e göre seçicilikleri Şekil 4.43'de verilmiştir.



Şekil 4.43. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen HT benzeri katalizörlerle elde edilen CH_4 dönüşümüne göre H_2 ve CO seçicilikleri ($\text{Ni}/\text{Me}^{+2}:0,2$)

4.2.3. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ni-MgAlO ve Ni-CaAlO katalizörlerinin reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları

Metanın kuru reform reaksiyonunun yanında katalizörün aktivitesini düşüren ve karbon birikimine neden olan bazı yan reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bu yan reaksiyonların etkisini azaltmak, karbon birikimini önlemek ve katalizörün kararlılığını artırmak amaçlı birlikte çöktürme yöntemi ile farklı Ni/Mg mol oranlarında (2; 0,5; 1) Ni-MgAlO katalizörleri sentezlenmiş ve sentezlenen bu katalizörler ile metanın kuru reform reaksiyonunda katalitik test çalışmaları yürütülmüştür. Reaksiyon, beslemedeki $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}$ oranı 1/1/1 iken, atmosferik basınçta ve 600°C 'de gerçekleştirilmiştir

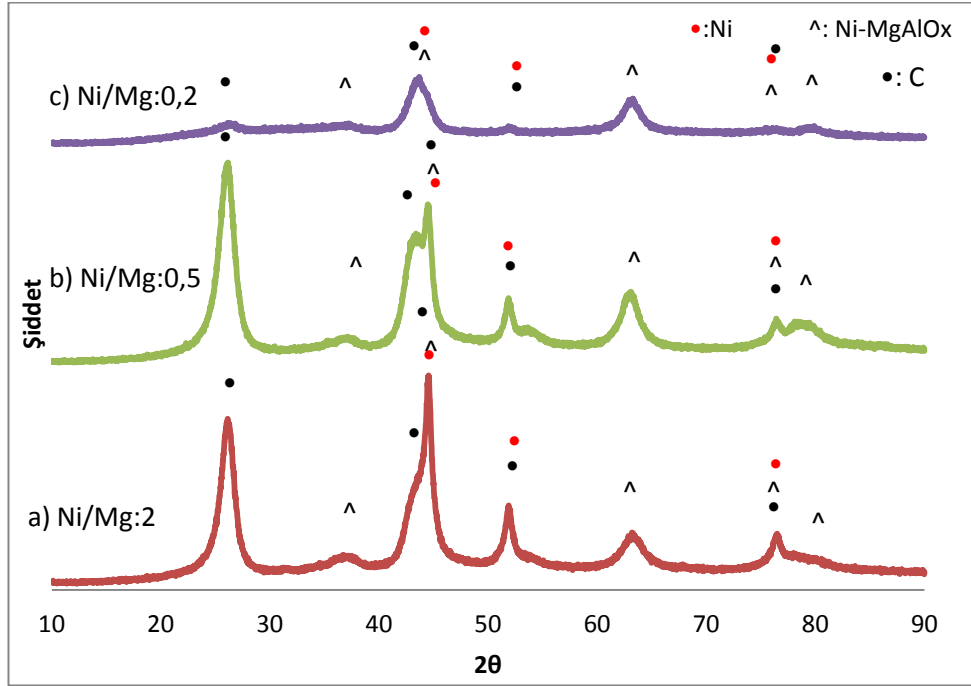
Reaksiyon sonrasında katalizör yapısındaki değişiklikleri ve katalizör yüzeyinde oluşan karbon birikimini ve oluşan karbonun çeşitini belirlemek amacıyla Ni-MgAlO1 Ni-MgAlO2, NiMgAlO3, Ni-CaAlO katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri (XRD),

BET yüzey alanları, SEM ve termogravimetrik analizleri (TGA/DTA) yapılmıştır. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Ni içerikli katalizörlerinin reaksiyon öncesi ve sonrasına ait BET yüzey alanı sonuçları Çizelge 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Ni içerikli katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası BET yüzey alanı sonuçları

Numune Adı	Sentez Çözeltilisindeki		Reaksiyon Süresi	BET yüzey Alanı (m ² /g)		Yüzey alanındaki değişim (%)
	Ni/Me ⁺² mol oranı	(Ni+Mg veya Ca)/Al mol oranı		Reaksiyon Öncesi	Reaksiyon Sonrası	
Ni-MgAlO1	2	3	105 dak.	182,20	97,75	13,60
Ni-MgAlO2	0,5	3	165 dak.	159,80	138,46	13,35
Ni-MgAlO3	0,2	3	180 dak.	156,90	155,30	1,02
Ni-MgAlO3	0,2	3	240 dak.	156,90	149,12	26,66
Ni-MgAlO3	0,2	3	1440 dak.	156,90	28,88	81,59
Ni-CaAlO	0,2	3	240 dak.	100,12	79,15	20,93

Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan farklı Ni/Mg mol oranlarına sahip Ni-MgAlO katalizörlerinin X-ışını kırınım deseneri Şekil 4 44’de verilmiştir. Elde edilen veriler ve literatürdeki sonuçlar karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.21). Diğer Ni-MgAlO katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analiz ve d-değeri sonuçları EK-6’da verilmiştir. XRD analizlerinin yorumlanmasında C, Ni ve MgAlO bölgesi için 20’da 20- 90° kırınım açısı aralığı kullanılmıştır. Yapılan XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar ile literatür verileri karşılaştırıldığında, Ni-MgAlO katalizörlerinde reaksiyon sonrasında literatürde bulunan Ni-MgAlO_x yapısının bozulmadığının ve karbona ait karakteristik pikler XRD deseninde gözlemlenmiştir (2θ: 26°). En büyük karbon piki Ni/Mg mol oranı 2 olan Ni-MgAlO1 katalizörünün XRD deseninde bulunmaktadır.



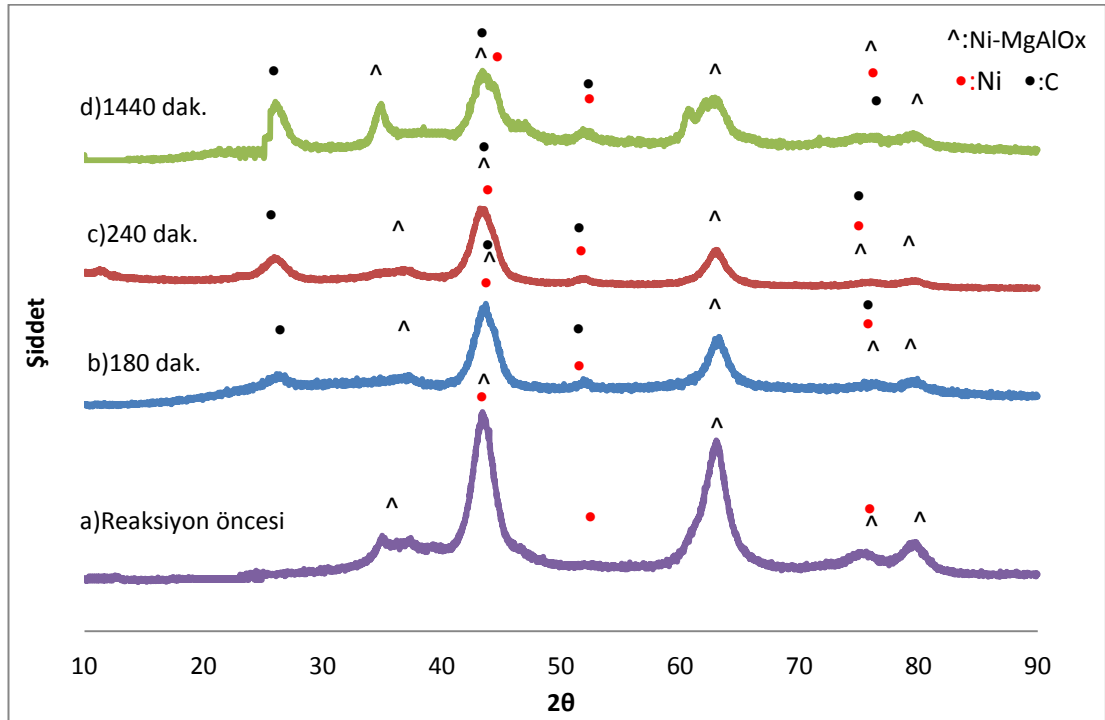
Şekil 4.44. a) Ni-MgAlO₁, b) Ni-MgAlO₂, c) Ni-MgAlO₃ katalizörlerinin X ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.21. Ni-MgAlO₁ (Ni/Mg:2) katalizörünün reaksiyon sonrası X-ışını kırınım desenleri ve d-değeri

Numune		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler	
Ni-MgAlO ₁ XRD Analiz Sonuçları -		Ni-MgAlO _x (Tysganok ve ark., 2005)		Ni(File No=4-850)		C(File No=26-1076)	
d Değeri (Å)	I/I ₀	d Değeri (Å)	I/I ₀	d Değeri (Å)	I/I ₀	d Değeri (Å)	I/I ₀
3,41	81	-	-	-	-	3,35	100
2,43	16	2,45	42	-	-	-	-
2,09	49	2,07	100	-	-	2,08	10
2,03	100	-	-	2,03	100	2,03	10
1,76	40	-	-	1,76	44	-	-
-	-	-	-	-	-	1,67	10
1,47	26	1,48	40	-	-	-	-
1,24	27	1,30	20	1,25	14	1,24	10
1,22	17	1,25	20	-	-	-	-
-	-	-	-	1,06	11	-	-

Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ni/Mg mol oranı farklı olan Ni-MgAlO katalizörleri içerisinde metanın kuru reform reaksiyonunda en yüksek aktivite gösteren Ni-MgAlO₃ katalizörü ile uzun ömürlülük aktivite testleri

gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrasında reaksiyonda kullanılan Ni-MgAlO₃ katalizörünün X- ışını kırınım desenleri ve d-değerleri hesaplanmıştır. Ni-MgAlO₃ katalizörünün 180 dak. 240 dak. ve 1440 dak. reaksiyon sonucuna ait X- ışını kırınım desenleri Şekil 4.45’de verilmiştir. Ni-MgAlO₃ katalizörünün 180 dakika, 240 dakika ve 1440 dakikalık X- ışını kırınım desenlerinde, reaksiyon süresi arttıkça karbona ait karakteristik piklerin şiddetlerinde artışı görülmüştür. 1440 dakikalık reaksiyon sonucunda farklı bir yapının oluştuğu belirlenmiştir. 1440 dakikalık reaksiyona tabi tutulan Ni-MgAlO₃ katalizörünün reaksiyon sonrası XRD analiz ve d- değeri sonuçları Çizelge 4.22’de verilmiştir.



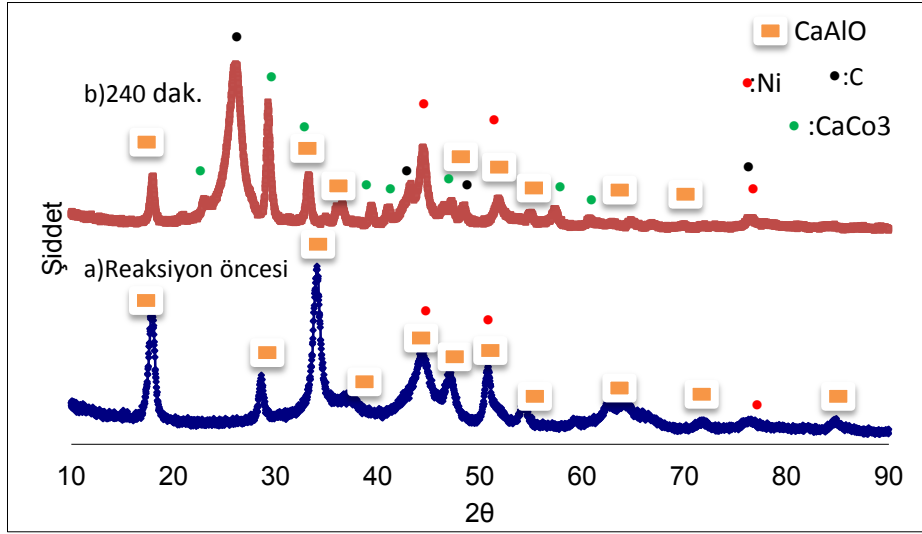
Şekil 4.45. a)İndirgenmiş Ni-MgAlO₃, b) 180 dak., c) 240 dak., d) 1440 dak. Ni-MgAlO₃ katalizörünün X ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.22. Ni-MgAlO₃ katalizörünün reaksiyon sonrası XRD analiz ve d- değeri sonuçları (1440 dakika)

Numune		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler	
Ni-MgAlO ₃ XRD Analiz Sonuçları -		Ni-MgAlO _x (Tysganok ve ark., 2005)		Ni(File No=4-850)		C(File No=26-1076)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
3,41	67	-	-	-	-	3,35	100
2,57	67	2,45	42	-	-	-	-
2,09	100	2,07	100	-	-	2,08	10
2,04	87	-	-	2,03	100	2,03	10
1,76	39	-	-	1,76	44	-	-
1,49	70	-	-	-	-	1,67	10
1,47	72	1,48	40	-	-	-	-
1,25	34	1,30	20	1,25	14	1,24	10
1,19	34	1,25	20	-	-	-	-

Ni-MgAlO₃ katalizörünün 240 dakikalık reaksiyon sonrasına ait X-ışını kırınım desenleri ve d-değeri EK-6'da verilmiştir.

Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Ni-CaAlO katalizörünün 240 dakikalık reaksiyon sonrasında elde edilen ve reaksiyon öncesi X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.46'da verilmiştir. Ni-CaAlO katalizörünün reaksiyon sonrası XRD analiz verileri Bragg yasası kullanılarak yorumlanmıştır. XRD analizlerinin yorumlanmasında C, Ni ve MgAlO bölgesi için 2θ'da 20- 90° kırınım açısı aralığı kullanılmıştır. Ni-CaAlO katalizörünün reaksiyon sonrası X-ışını kırınım deseneri ve d-değerleri Çizelge 4.23'de verilmiştir.



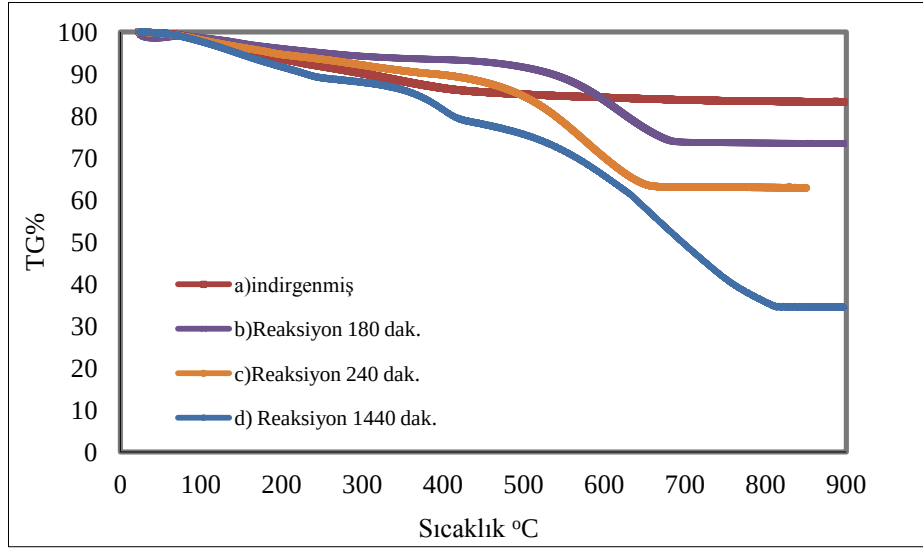
Şekil 4.46. Ni-CaAlO katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası X-ışını kırınım desenleri

Ni-CaAlO katalizörünün 240 dakikalık reaksiyon sonrasında X-ışını kırınım desenleri ve d-değerlerine bakıldığında indirgenmede yapıda CaAlO ve Ni yapısı görülürken, 240 dakikalık reaksiyon sonrasında yapıda CaAlO ve CaCO₃, C ve Ni'in karakteristik pikleri görülmüştür. Bu durum reaksiyon sonrasında yapıdaki CaAlO ile oluşan karbonun reaksiyona girerek CaCO₃ oluşturduğu düşündürmektedir. Ayrıca reaksiyon sonrasında, Ni-CaAlO katalizöründe karbona ait şiddetli pikler belirlenmiştir.

Çizelge 4.23. Ni-CaAlO katalizörünün reaksiyon sonrası XRD analizi ve d-değerleri (240 dak.)

Numune		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler	
Ni-CaAlO XRD Analiz Sonuçları -		CaCaO ₃ (File No=5-586)		12CaO.7Al ₂ O ₃ (File No=9-413)		Ni(File No=4-850)		C(File No=26-1076)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
4,93	33	-	-	4,89	95	-	-	-	-
3,85	8	3,86	12	-	-	-	-	-	-
3,40	100	-	-	-	-	-	-	3,35	100
3,05	72	3,03	100	-	-	-	-	-	-
2,69	33	-	-	2,65	100	-	-	-	-
2,45	11	2,50	14	2,55	18	-	-	-	-
2,28	12	2,29	18	-	-	-	-	-	-
2,19	2	2,09	12	-	-	-	-	-	-
2,09	18	2,09	18	-	-	-	-	2,08	10
2,03	5	-	-	-	-	2,03	100	2,03	10
1,95	6	-	-	1,94	30	-	-	-	-
1,92	10	1,91	17	-	-	-	-	-	-
1,87	9	1,88	17	1,85	8	-	-	-	-
1,76	15	-	-	-	-	1,76	44	-	-
1,69	2	1,63	4	1,69	8	-	-	1,67	10
1,60	10	1,60	8	-	-	-	-	-	-
1,52	1	1,52	5	-	-	-	-	-	-
1,25	4	-	-	-	-	1,25	14	-	-

Reaksiyon sonrasında Ni-MgAlO₃ katalizörlerinin yüzeyinde biriken karbon miktarını belirlemek amacıyla TGA/DTA analizleri yapılmıştır. TGA/DTA analizi Setaram marka Simultaneous TGA/DTA cihazında hava ortamında, 25°C-900°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında ölçülerek yapılmıştır. Numunelerdeki sıcaklık artışıyla meydana gelen ağırlık kaybı Şekil 4.47’de verilmiştir. TGA analizleri sonucunda belirlenen katalizördeki ağırlık kayıpları, dönüşümleri ve CH₄’e göre H₂ seçiciliği Çizelge 4.24’de verilmiştir. Farklı sürelerde reaksiyona sokulan Ni-MgAlO₃ katalizörlerine ait TGA/DTA grafikleri EK-7’de verilmiştir.



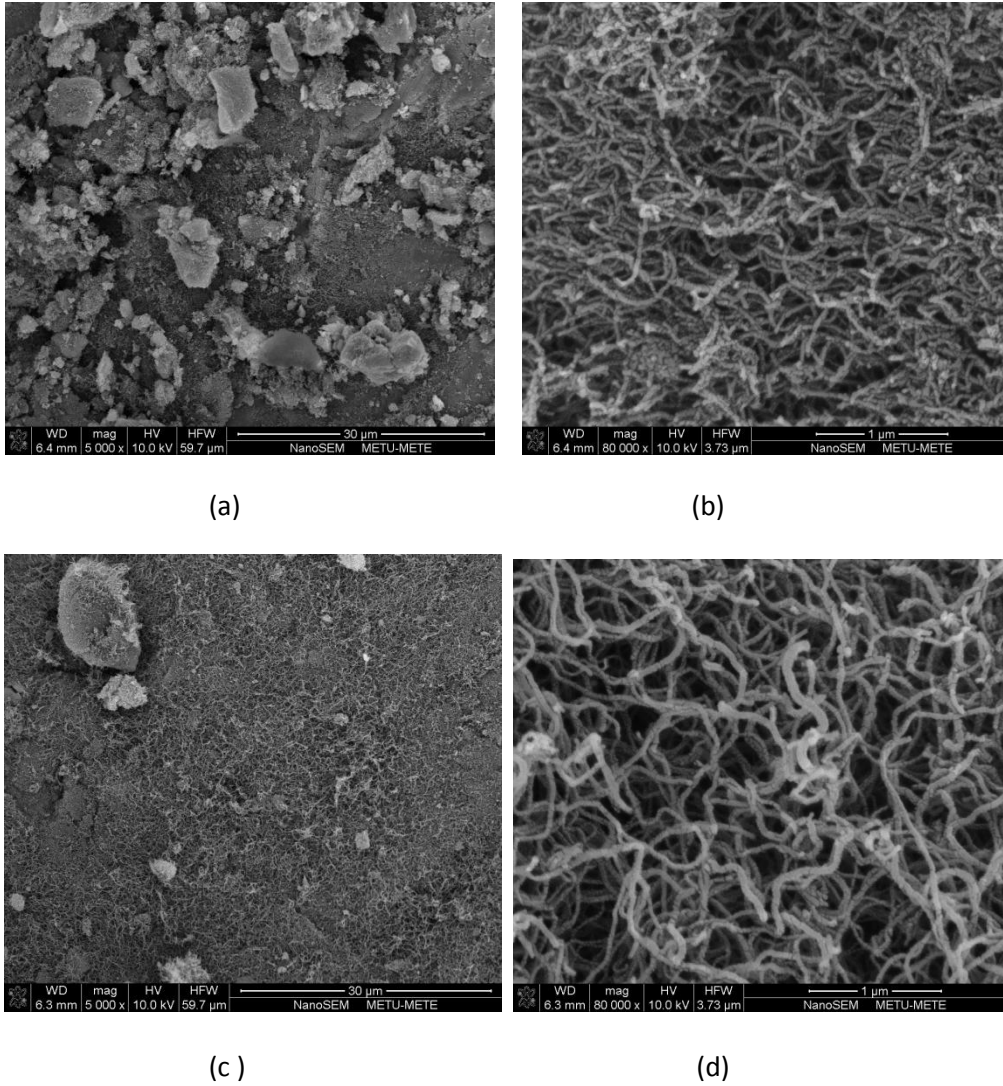
Şekil 4.47. Ni-MgAlO katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA analizleri sonuçları

Çizelge 4.24. Reaksiyon sonrasında Ni-MgAlO₃ katalizörünün TGA analiz sonuçları

Ni-MgAlO ₃ Numune Özelliği	Reaksiyon Süresi	25-300 ⁰ C arasında % kütle kaybı	450-900 ⁰ C arasında % kütle kaybı	Dönüşüm		H ₂ /CO (CH ₄ 'e göre)
				CH ₄	CO ₂	
Reaksiyon Öncesi	-	10	7	-	-	
Reaksiyon sonrası	180 dak.	6	21	0,32	0,53	0,49
Reaksiyon sonrası	240 dak.	8	30	0,35	0,54	0,50
Reaksiyon sonrası	1440 dak.	13	53	0,29	0,43	0,62

TGA analizlerinde 25-300⁰C'e kadar olan kütle kayıpları yapıdaki suyun, katalizör yüzeyine adsorplanmış karbondioksitin veya kolay oksitlenebilen karbon türlerinin katalizör yapısından uzaklaşmasından kaynaklanabilmektedir [36, 38]. TGA analizi sırasında elementel nikelin nikel oksit formuna geçmesi nedeniyle analiz sırasında katalizör kütlelerinde çok az artış gözlemlenmektedir [36]. 180 dakika, 240 dakika ve 1440 dakika reaksiyona giren Ni-MgAlO₃ katalizöründe yaklaşık 450⁰C den başlayan ve 900⁰C'ye kadar devam eden kütle kayıplarının reaksiyon sırasında katalizör yüzeyinde biriken karbondan kaynaklanabileceği belirlenmiştir.

Ni-MgAlO₃ katalizörünün 240 dakikalık ve 1440 dakikalık reaksiyon sonrasına ait SEM fotoğrafları Resim 4.2'de verilmiştir.

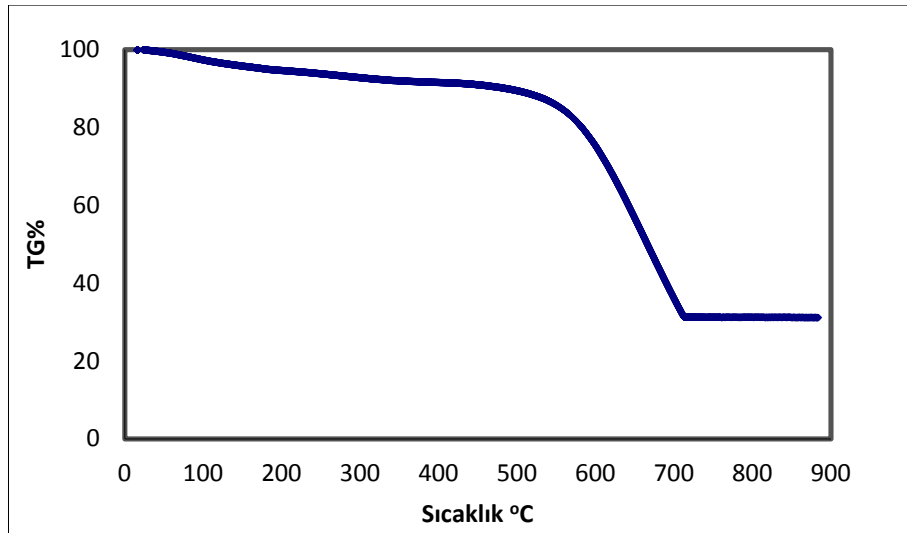


Resim 4.2 Ni-MgAlO₃ katalizörünün 240 ve 1440 dakikalık reaksiyon sonrası SEM fotoğrafları a) 5 000 büyütme 240 dak. b) 10 000 büyütme 240 dak. c) 5 000 büyütme 1440 dak. d) 10 000 büyütme 1440 dak.

Ni-MgAlO₃ katalizöründe reaksiyon sonunda yapıda karbon oluştuğu ve oluşan bu karbonlar literatürle karşılaştırıldığında, fiber yapıli karbonlar olduğu görölmüşür. Bu durum 240 dakikanın sonunda da halen dönüşümde önemli bir şekilde düşme olmayışını karşılamaktadır. 1440 dakikalık reaksiyon sonrasında katalizörün yüzeyindeki karbon ağlarının 240 dakikalık reaksiyona giren katalizörün göre daha fazla olduğu görölmüşür. Fiber yapıli karbonlar, ipliksi yapılarından dolayı katalizörü sararlar ancak gözeneklerdeki reaksiyonun gerçekleştiği aktif siteleri tıkamadıklarından reaksiyon devam eder [55]. 240 dakikalık reaksiyon sonucu

oluşan karbonların çaplarına bakıldığında 21,7 nm- 38,6 nm arasında değiştiği görülmüştür. Ortalama çaplarının 30,16 nm olduğu belirlenmiştir. 1440 dakikalık reaksiyon sonucunda oluşan fiber yapıları karbonların çaplarının 31,0 nm- 72,5 nm aralığında değiştiği, ortalama çapın ise 46,9 nm olduğu bulunmuştur. Kısacası, NiMgAlO₃ katalizörünün metanın kuru reform reaksiyonundaki reaksiyon süresi arttıkça yüzeyde oluşan karbon miktarının ve oluşan karbonun çapının arttığı görülmüştür.

Ni-CaAlO katalizöründeki sıcaklık artışıyla meydana gelen ağırlık kaybı Şekil 4.48’de verilmiştir. TGA analizleri sonucunda belirlenen katalizördeki ağırlık kayıpları, dönüşümleri ve CH₄’e göre H₂ seçiciliği Çizelge 4.25’de verilmiştir



Şekil 4.48. Ni-CaAlO katalizörünün reaksiyon sonrası TGA analiz grafiği (240 dak.)

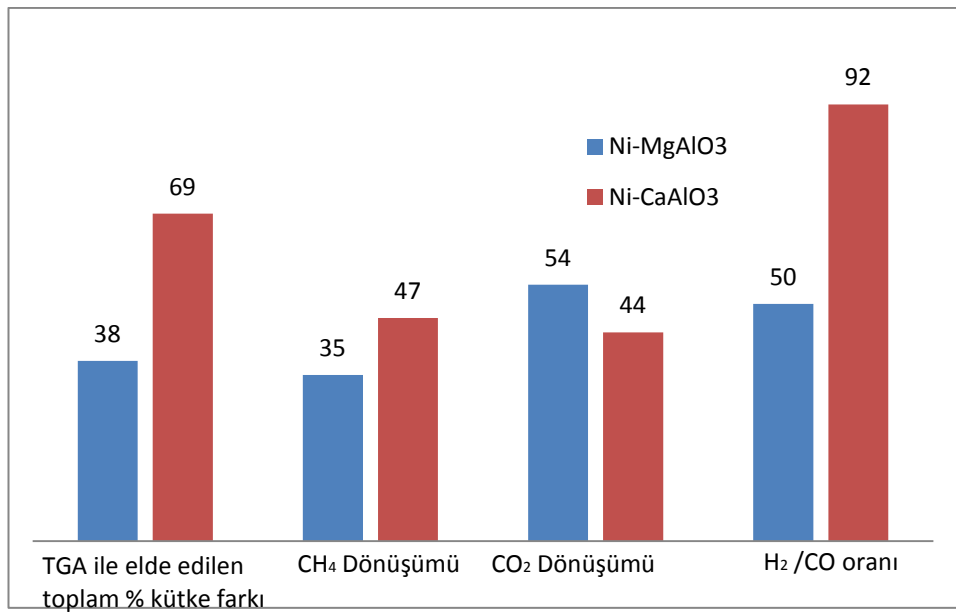
Çizelge 4.25. Reaksiyon sonrasında Ni-CaAlO katalizörünün TGA analiz sonuçları

Numune Özelliği	Reaksiyon Süresi	25-300 ⁰ C arasında % kütle kaybı	450-900 ⁰ C arasında % kütle kaybı	Dönüşüm		H ₂ /CO(CH ₄ 'e göre)
				CH ₄	CO ₂	
Ni-CaAlO	240 dak.	8	61	0,47	0,44	0,92
Ni-MgAlO ₃	240 dak.	8	30	0,35	0,54	0,50

Ni-CaAlO katalizörünün TGA analiz sonuçlarında, 25-300°C aralığında %8 oranında kütle kaybı olduğu bu kütle kaybının ise yapıdaki suyun, katalizör yüzeyine

adsorplanmış karbondioksitin veya kolay oksitlenebilen karbon türlerinin katalizör yapısından uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 300°C-900°C aralığında ise yaklaşık %61 kütle kaybı bulunmuş, bu oranın reaksiyon sonucu oluşan karbonun yapıdan uzaklaşması sonucunda oluşan kayıp olduğu düşünülmektedir.

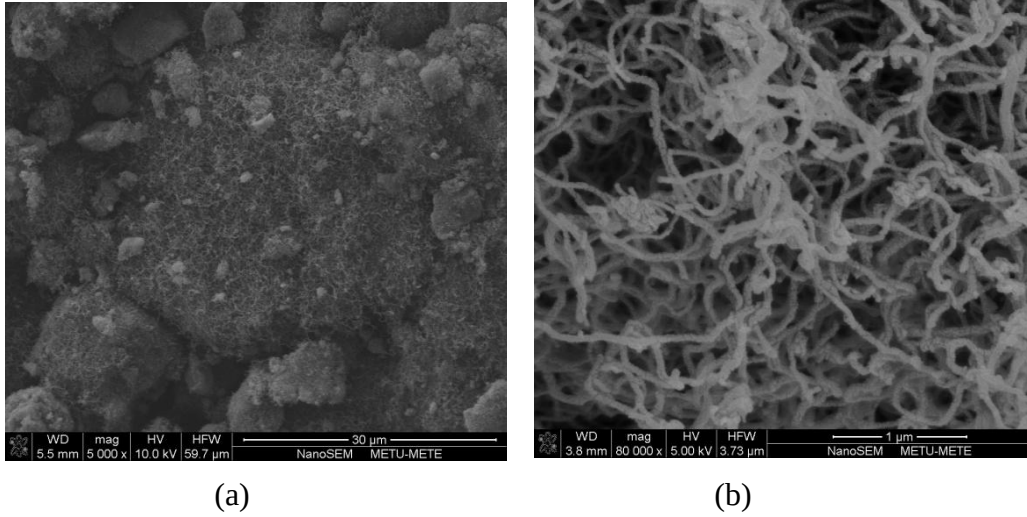
Ni/Me⁺² mol oranı sabit olan metanın kuru reform reaksiyonunda 240 dakika test edilen Ni-MgAlO₃ ve Ni-CaAlO₃ katalizörlerinin reaksiyon sonunda elde edilen dönüşümleri, TGA ile elde edilen toplam % kütle farkları, dönüşümleri ve H₂/CO oranı Şekil 4.49’da verilmiştir.



Şekil 4.49. Ni-MgAlO₃ ve Ni-CaAlO₃ katalizörlerinin karşılaştırması (240 dak.)

Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Ni/Me⁺² mol oranı sabit (0,2) olan Ni-MgAlO₃ ve Ni-CaAlO₃ katalizörlerinin 240 dakikalık reaksiyon sonrasında toplam kütlece % kayıplarına bakıldığında, Ni-CaAlO₃ katalizöründe reaksiyon sonrasında meydana gelen toplam kütle kaybının %69 olduğu, Ni-MgAlO₃ katalizöründe ise yaklaşık %38 olduğu belirlenmiştir. Bu durum Ni-CaAlO₃ katalizöründe oluşan elementel karbon miktarının Ni-MgAlO₃ katalizörüne göre daha fazla olması ile

açıklanmaktadır. Ni-CaAlO katalizörünün 240 dakikalık reaksiyon sonrası SEM fotoğrafları Resim 4.3’de verilmiştir.

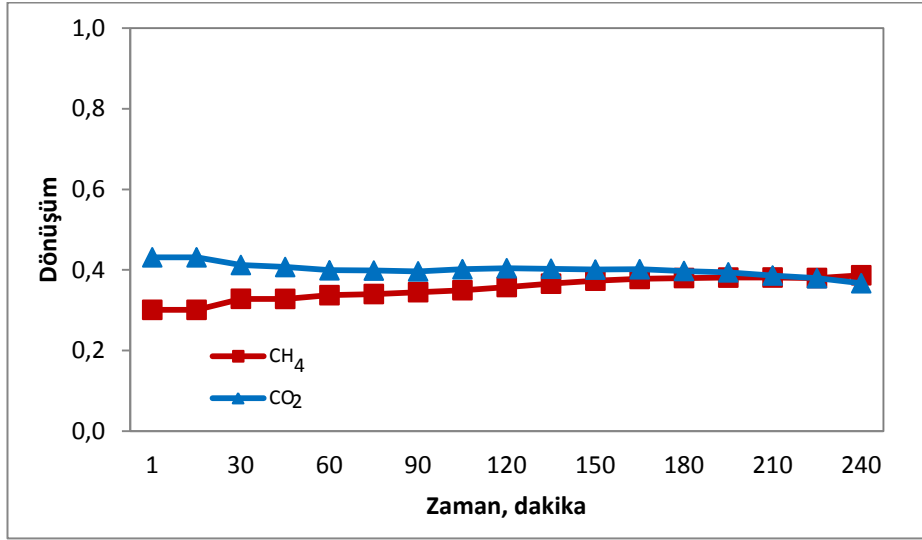


Resim 4.3. Ni-CaAlO katalizörünün 240 dakikalık reaksiyon sonrası SEM fotoğrafları a) 5 000 büyütme b) 80 000 büyütme

Reaksiyon sonrasında Ni-CaAlO katalizörünün yüzeyinde karbon biriktiği görülmüştür. Oluşan ipliksi karbonların çaplarının 36,2 nm- 62,9 nm aralığında olduğu, ortalama çaplarının ise 49,7 nm olduğu belirlenmiştir.

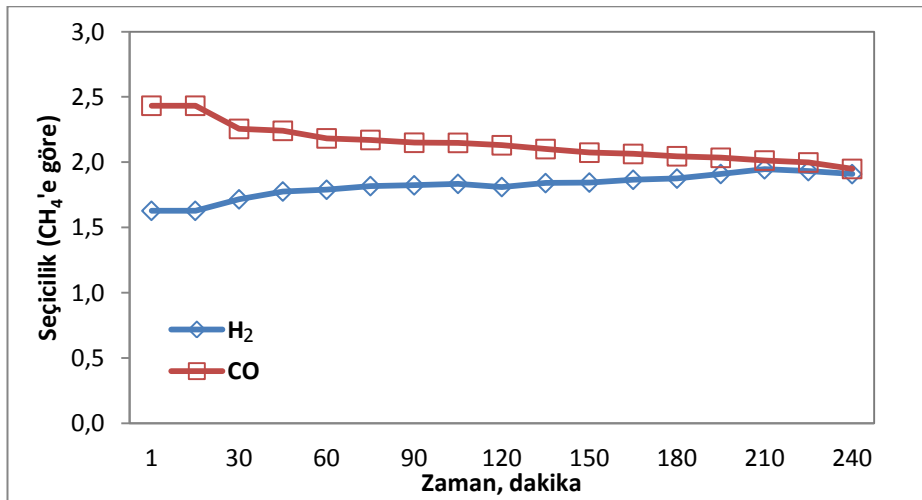
4.2.4. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Mg ve Ca içeren HT benzeri katalizörlerin aktivite sonuçları

Sentez yöntemindeki farklılığın hazırlanan katalizörün fiziksel, kimyasal özelliklerine ve metanın kuru reform reaksiyonundaki aktivitesine etkisinin görülmesi amacıyla, emdirme yöntemi ile (Ni+Mg)/Al mol oranı 3, Ni/Mg mol oranı 0,2 ve 0,09 olan Ni@MgAlO katalizörleri ve Ni/Ca mol oranı 0,2 (Ni+Ca)/Al mol oranı 3 olan Ni@CaAlO katalizörü sentezlenmiştir. Hazırlanan bu katalizörler ile metanın kuru reform reaksiyonu 600⁰C’de beslemedeki CO₂ /CH₄/Ar oranları 1/1/1 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerden katalitik aktivitede en iyi sonuç veren Ni@MgAlO1 katalizörünün CH₄ ve CO₂ dönüşümleri Şekil 4.50’de verilmiştir.



Şekil 4.50. Ni@MgAlO1(Ni/Mg:0,2) katalizörü ile elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri

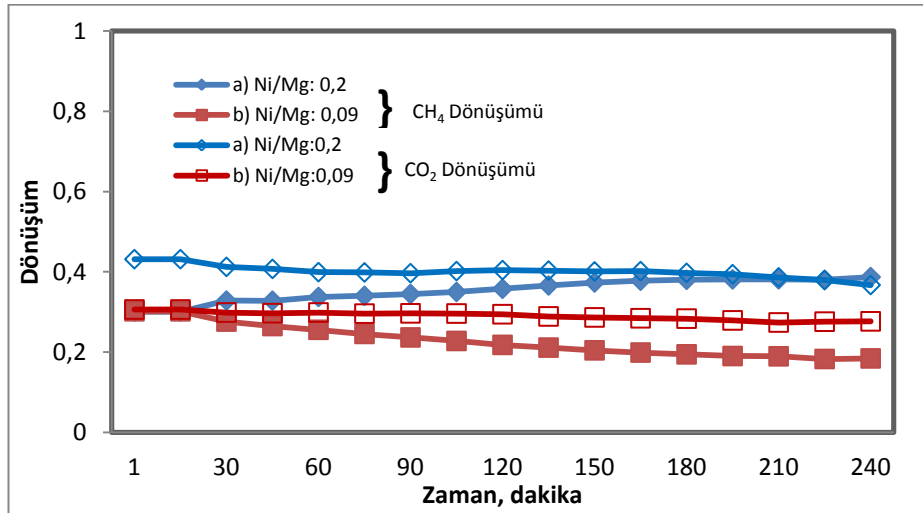
Ni@MgAlO1 katalizöründe metan ve CO₂ dönüşümlerine bakıldığında CO₂ dönüşümünün Ni-MgAlO3 katalizöründe olduğu gibi CH₄ dönüşümünden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum reaksiyon yanında ters su gazı reaksiyonunun oluşması ile açıklanabilir. Ni@MgAlO1 katalizörünün CH₄ ve CO₂ dönüşümlerinin birbirlerine oranlarının gittikçe bire yaklaştığı görülmüştür. Reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin CH₄ dönüşümüne göre seçiciliği Şekil 4.51’de verilmiştir.



Şekil 4.51. Ni@MgAlO1katalizörü ile elde edilen CH₄ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçiciliği

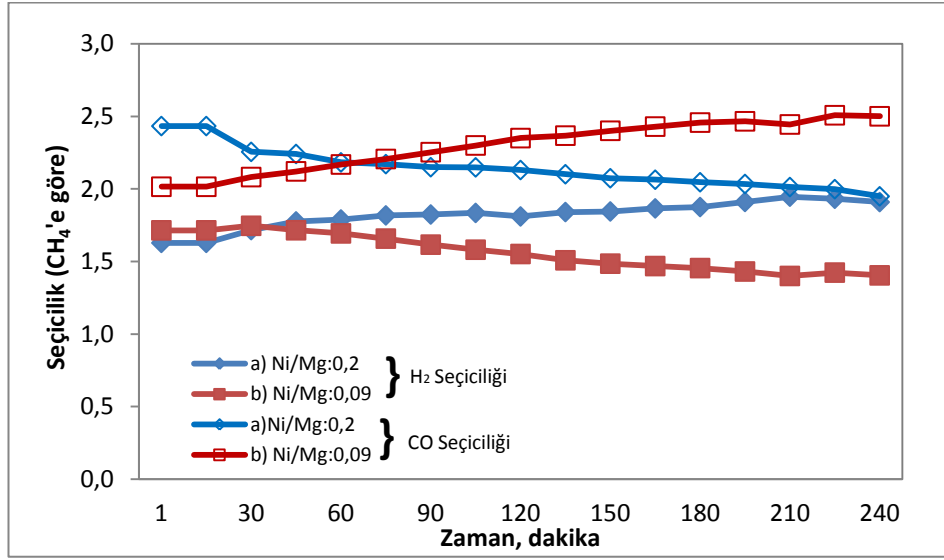
Ni@MgAlO1 katalizörünün CH_4 'e göre seçiciliğinde beklenildiği gibi CO ve H_2 seçiciliğinin iki civarında yakınlaştığı görülmüştür.

Katalizörde bulunan Ni miktarının metanın kuru reform reaksiyonundaki etkisinin belirlenmesi amacıyla farklı Ni/Mg mol oranlarında (0,2 ve 0,09) Ni@MgAlO katalizörleri sentezlenmiş ve katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Bu katalizörlerin göstermiş oldukları CH_4 dönüşümleri ve CO_2 dönüşümleri Şekil 4.52'de verilmiştir. Reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin (CO, H_2) CH_4 'e göre seçicilikleri Şekil 4.53'de verilmiştir.



Şekil 4.52. a) Ni@MgAlO1, b) Ni@MgAlO2 katalizörlerinin metan ve karbondioksit dönüşümleri

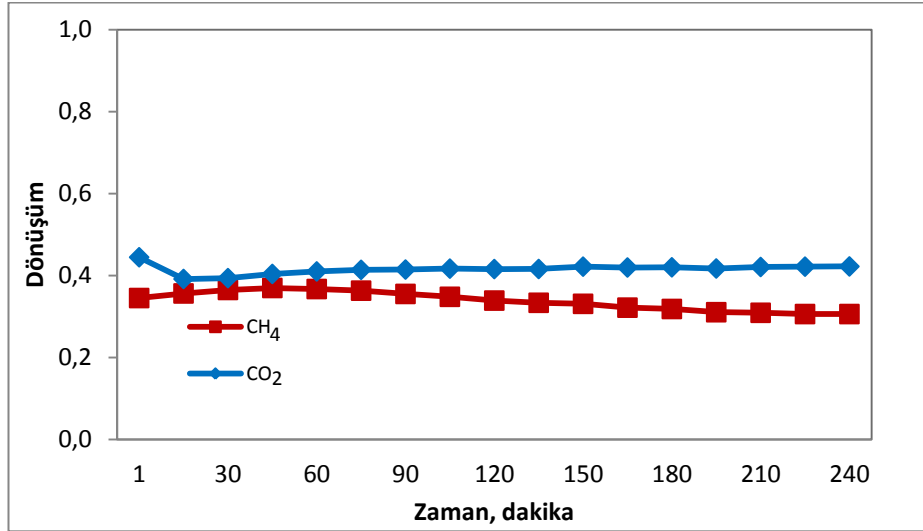
Emdirme yöntemi ile hazırlanan ve sırası ile Ni/Mg mol oranı 0,2 ve 0,09 olan Ni@MgAlO1 ve Ni@MgAlO2 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu sonunda karbondioksit dönüşümlerinin metan dönüşümlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.52). Ayrıca katalizördeki nikel miktarının artması ile CO_2 ve CH_4 dönüşümlerinin arttığı görülmektedir. Ni@MgAlO1 katalizöründe CH_4 ve CO_2 dönüşümlerinin birbirine yaklaşık eşit olduğu görülmüştür. Bu durum, metanın kuru reform reaksiyonunu ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) ile beraber gerçekleşen ters su fazı reaksiyonunun önemini kaybettiğini göstermektedir.



Şekil 4.53 a) Ni@MgAlO₁, b) Ni@MgAlO₂ katalizörleri ile elde edilen CH₄ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçiciliği

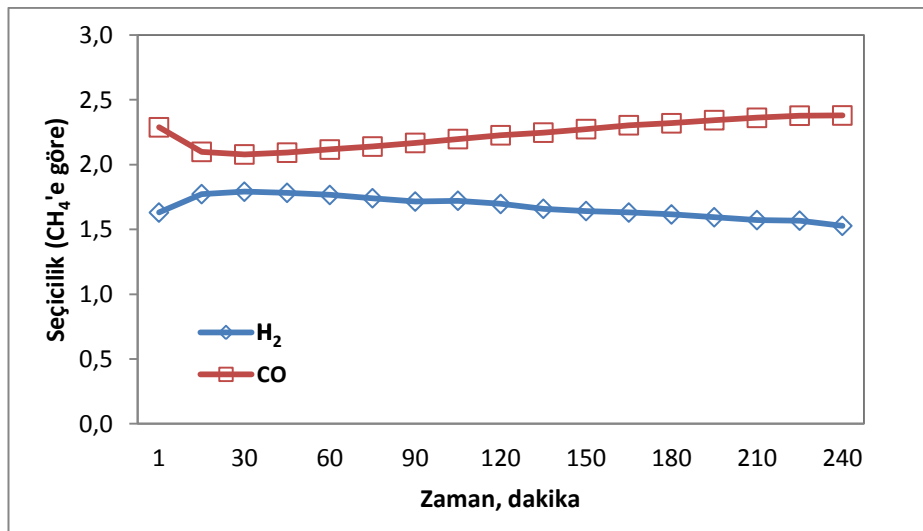
Farklı Ni/Mg mol oranlarına sahip Ni@MgAlO katalizörleri ile elde edilen CH₄ dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin H₂ seçiciliğinden yüksek olduğu görülmüştür. Metanın kuru reform reaksiyonunda aktiviteleri test edilen Ni@MgAlO katalizörleri için belirlenen CO₂'e göre H₂ ve CO seçiciliği ve hidrojen, karbon monoksit verim değerlerinin zaman ile değişimi EK-8'de verilmiştir.

Ni/Ca mol oranı sabit tutulup (0,2) HT benzeri katalizörlerin yapısında bulunan Mg yerine Ca eklenerek emdirme yöntemi ile Ni@CaAlO katalizörü sentezlenmiş, metanın kuru reform reaksiyonunda aktivitesi test edilmiştir. Ni@CaAlO katalizörünün metanın kuru reform reaksiyonunda elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri Şekil 4.54'de verilmiştir.



Şekil 4.54. Ni@CaAlO katalizörü ile elde edilen metan ve karbondioksit dönüşümleri

Ni@CaAlO katalizörünün 240 dakikalık reaksiyon sonunda CH₄ ve CO₂ dönüşümlerinin birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. Reaksiyon başlangıcında, CH₄ dönüşümünün 0,30 ve CO₂ dönüşümünün 0,42 olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon sırasında oluşan ürünlerin CH₄'e göre seçicilikleri Şekil 4.55'de verilmiştir. Ni@MgAlO1 katalizörleri için belirlenen H₂ ve CO verim değerlerinin zaman ile değişimi EK-8'de verilmiştir.



Şekil 4.55. Ni@CaAlO katalizörü ile elde edilen CH₄ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçiciliği

Ni@CaAlO katalizörünün CH₄'e göre CO seçiciliğinin arttığı H₂ seçiciliğinin ise düştüğü görülmüştür. Bu durum ters su gazı reaksiyonunun varlığı ile açıklanabilmektedir.

4.2.5. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Mg ve Ca içeren HT benzeri katalizörlerin reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları

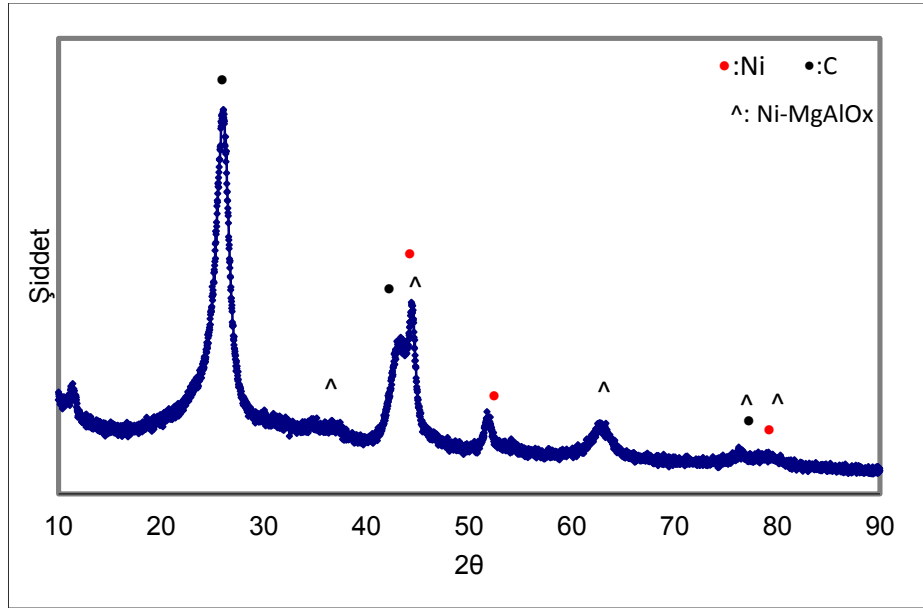
Reaksiyon sonrasında katalizör yapısındaki değişiklikleri ve katalizör yüzeyinde oluşan karbon birikimini belirlemek amacıyla Ni@MgAlO₁ (Ni/Mg:0,2) , Ni@MgAlO₂ (Ni/Mg:0,09) ve Ni@CaAlO (Ni/Ca:0,2) katalizörlerinin X-ışını kırınım (XRD), BET yüzey alanları ve termogravimetrik (TGA) analiz çalışmaları yapılmıştır. Ni@MgAlO₁, Ni@MgAlO₂ ve Ni@CaAlO katalizörlerine ait reaksiyon öncesi ve sonrası BET yüzey alanı sonuçları Çizelge 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.26. Ni@MgAlO₁, Ni@MgAlO₂ ve Ni@CaAlO katalizörlerine ait reaksiyon öncesi ve sonrası BET yüzey alanı sonuçları

Numune Adı	Sentez Çözeltilisindeki		Reaksiyon Süresi	BET yüzey alanı m ² /g	
	Ni/Me ⁺² mol oranı	(Ni+Mgveya Ca)/Al mol oranı		Reaksiyon Öncesi	Reaksiyon Sonrası
Ni@MgAlO ₁	0,2	3	240 dak.	151,95	65,59
Ni@CaAlO	0,2	3	240 dak.	162,12	72,85
Ni@MgAlO ₂	0,09	3,5	240 dak..	100,79	47,20

Emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası BET yüzey alanı sonuçlarına bakıldığında reaksiyon sonrasında karbon oluşumundan dolayı BET yüzey alanında beklenildiği gibi düşüş görülmüştür. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Ni/Me⁺² mol oranı 0,2 ve (Ni+Mg veya Ni+Ca)/Al mol oranı 3 olan Ni@MgAlO ve Ni@CaAlO katalizörlerinin 240 dakikalık reaksiyon sonrasında katı yapılarının belirlenmesi amacıyla XRD analizi yapılmıştır. XRD analizlerinin yorumlanmasında C, Ni ve MgAlO_x bölgesi için 2θ'da 20- 90° kırınım açısı aralığı kullanılmıştır. Bragg yasası kullanılarak d-değerleri elde edilmiştir. Ni@MgAlO katalizörünün 240 dakikalık reaksiyon sonrasına ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.56'da ve d-değerleri Çizelge 4.27'de verilmiştir. Analiz

sonucunda elde edilen değerler ve literatürdeki değerler rölatif olarak hesaplanmış, 2θ 'da 26,05 kırınım açısında görülen şiddetli pikin karbona ait olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon sonrasında HT benzeri yapının bozulmadığı görülmüştür.

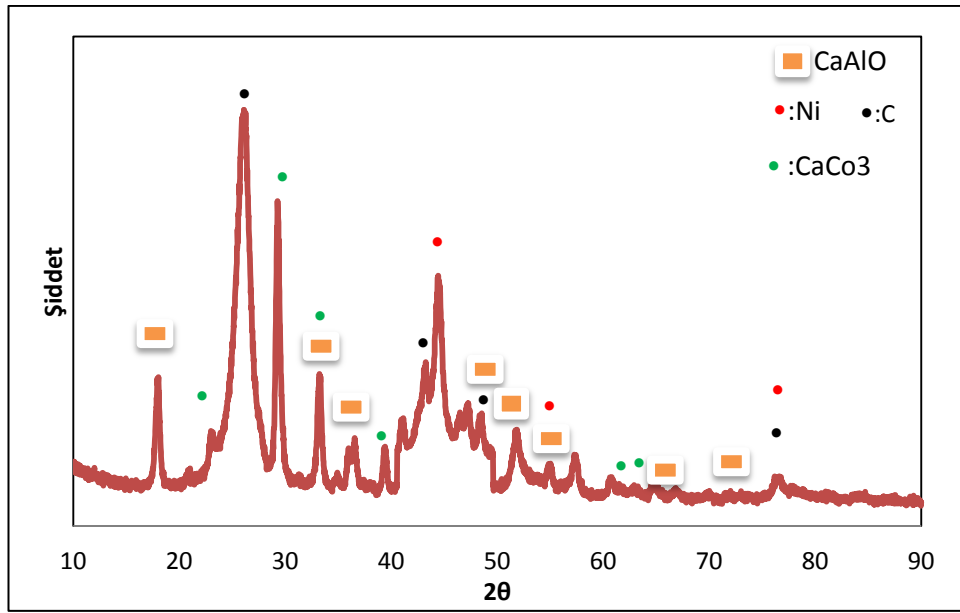


Şekil 4.56. Ni@MgAlO katalizörünün reaksiyon sonrası X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.27. Ni@MgAlO katalizörünün 240 dakikalık reaksiyon sonrası XRD analiz ve d- değeri sonuçları

Numune		Literatürde Verilen Değerler					
Ni@MgAlO XRD Analiz Sonuçları Ni/Mg:0,2		Ni-MgAlO _x (Tysganok ve ark., 2005)		Ni (File No=4-850)		C (File No=26-1076)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
3,43	100	-	-	-	-	3,35	100
2,42	8	2,45	26	-	-	-	-
2,09	35	2,07	100	-	-	2,08	10
2,03	40	-	-	2,03	100	-	-
-	-	-	-	-	-	1,96	10
1,76	16	-	-	1,76	40	-	-
1,47	11	1,48	44	-	-	-	-
1,30	5	1,30	14	-	-	-	-
1,24	5	1,25	11	1,25	20	1,23	10

Ni@CaAlO katalizörünün 240 dakikalık reaksiyon sonrasına ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.57’de ve d-değerleri Çizelge 4.28’de verilmiştir Ni-CaAlO katalizörünün 240 dakikalık reaksiyon sonrasında X-ışını kırınım desenleri ve d-değerlerine bakıldığında indirgenmede yapıda CaAlO ve Ni yapısı görülürken, 240 dakikalık reaksiyon sonrasında yapıda CaAlO ve CaCO₃, C ve Ni’in karakteristik pikleri görülmüştür. Bu durum reaksiyon sonrasında yapıdaki CaAlO ile oluşan karbonun reaksiyona girerek CaCO₃ oluşturduğu düşündürmektedir. Ayrıca reaksiyon sonrasında, Ni-CaAlO katalizöründe karbona ait şiddetli pikler belirlenmiştir. Karbon pikinin (20:26°) HT benzeri malzemenin ana pikine oranı 1,11 olarak belirlenmiştir.

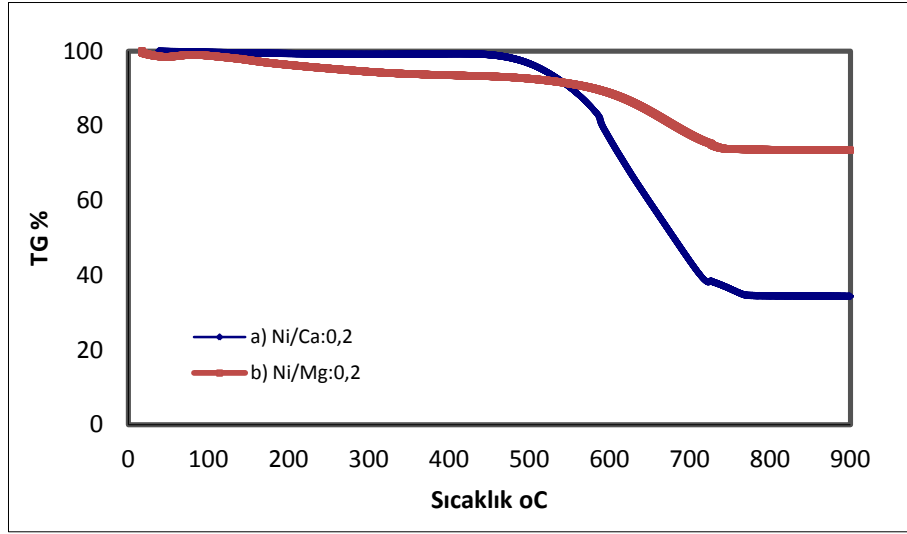


Şekil 4.57. Ni@CaAlO katalizörünün reaksiyon sonrası ait X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.28. Ni@CaAlO katalizörünün reaksiyon sonrası XRD analizi ve d-değerleri

Numune		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler	
Ni-CaAlO XRD Analiz Sonuçları -		CaCaO ₃ (File No=5-586)		12CaO.7Al ₂ O ₃ (File No=9-413)		Ni(File No=4-850)		C(File No=26-1076)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
4,94	34	-	-	4,89	95	-	-	-	-
3,86	9	3,86	12	-	-	-	-	-	-
3,40	100	-	-	-	-	-	-	3,35	100
3,06	72	3,03	100	-	-	-	-	-	-
2,70	34	-	-	2,65	100	-	-	-	-
2,49	11	2,50	14	-	-	-	-	-	-
2,45	10	-	-	2,45	18	-	-	-	-
2,29	11	2,29	18	-	-	-	-	-	-
2,19	3	2,19	12	-	-	-	-	-	-
2,09	55	2,09	18	-	-	-	-	2,08	10
2,04	15	-	-	-	-	2,03	100	2,03	10
1,96	176	-	-	1,94	30	-	-	-	-
1,92	12	1,91	17	-	-	-	-	-	-
1,87	11	1,88	17	1,85	8	-	-	-	-
1,76	22	-	-	-	-	1,76	44	-	-
1,70	3	-	-	1,69	8	-	-	1,67	10
1,66	-	1,63	4	-	-	-	-	-	-
1,60	10	1,60	8	-	-	-	-	-	-
1,52	1	1,52	5	-	-	-	-	-	-
1,24	4	-	-	-	-	1,25	14	-	-

Reaksiyon sonrasında Ni@MgAlO₁ ve Ni@CaAlO katalizörlerinin yüzeyinde biriken karbon miktarını belirlemek amacıyla TGA analizleri yapılmıştır. TGA analizi Setaram marka Simultaneous TGA/DTA cihazında hava ortamında, 25°C-900°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında ölçülerek yapılmıştır. Numunelerdeki sıcaklık artışıyla meydana gelen ağırlık kaybı Şekil 4.58’de verilmiştir. TGA analizleri sonucunda belirlenen katalizördeki ağırlık kayıpları, dönüşümleri ve CH₄’e göre H₂ seçiciliği Çizelge 4.29’da verilmiştir.



Şekil 4.58. a) Ni@CaAlO (Ni/Ca:0,2), b) Ni@MgAlO1 (Ni/Mg:0,2) katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA analizleri sonuçları (240 dak.)

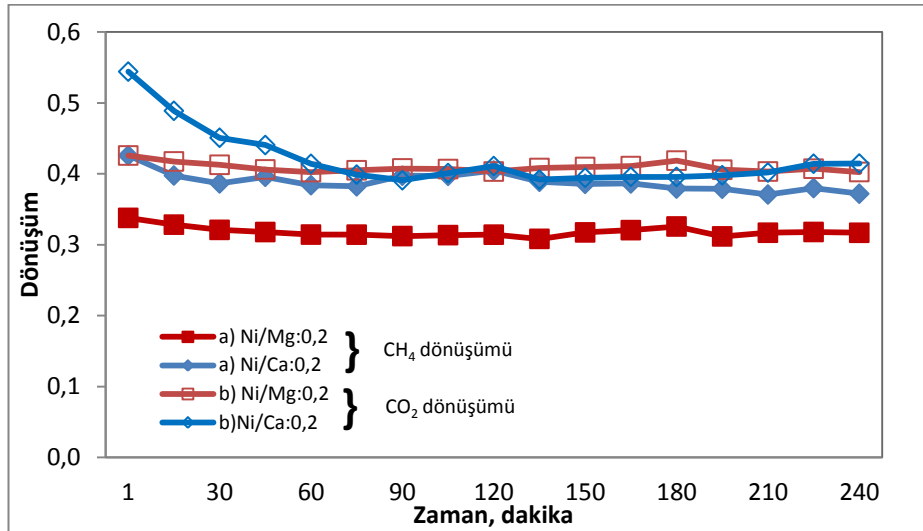
Çizelge 4.29. Reaksiyon sonrasında Ni@CaAlO ve Ni@MgAlO1 katalizörlerinin TGA analiz sonuçları

Numune Adı	Reaksiyon Süresi	25-300 ⁰ C arasında % kütle kaybı	450-900 ⁰ C arasında % kütle kaybı	Dönüşüm		H ₂ /CO oranı
				CH ₄	CO ₂	
Ni@MgAlO1	240 dak.	5	22	0,39	0,37	0,97
Ni@CaAlO	240 dak.	1	65	0,30	0,42	0,63

TGA analizlerinde 25-300⁰C'e kadar olan kütle kayıpları yapıdaki suyun, katalizör yüzeyine adsorplanmış karbondioksitin veya kolay oksitlenebilen karbon türlerinin katalizör yapısından uzaklaşmasından kaynaklanabilmektedir [36, 38]. Ni@MgAlO1 ve Ni@CaAlO katalizörlerinde yaklaşık 450⁰C den başlayan ve 900⁰C'ye kadar devam eden kütle kayıplarının reaksiyon sırasında katalizör yüzeyinde biriken karbondan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ni@MgAlO1 ve Ni@CaAlO katalizörlerinin 240 dakikalık reaksiyon sonrasında toplam kütlece % kayıplarına bakıldığında, Ni@CaAlO katalizöründe reaksiyon sonrasında meydana gelen toplam kütle kaybının %66 olduğu, Ni@MgAlO1 katalizöründe ise yaklaşık %27 olduğu belirlenmiştir.

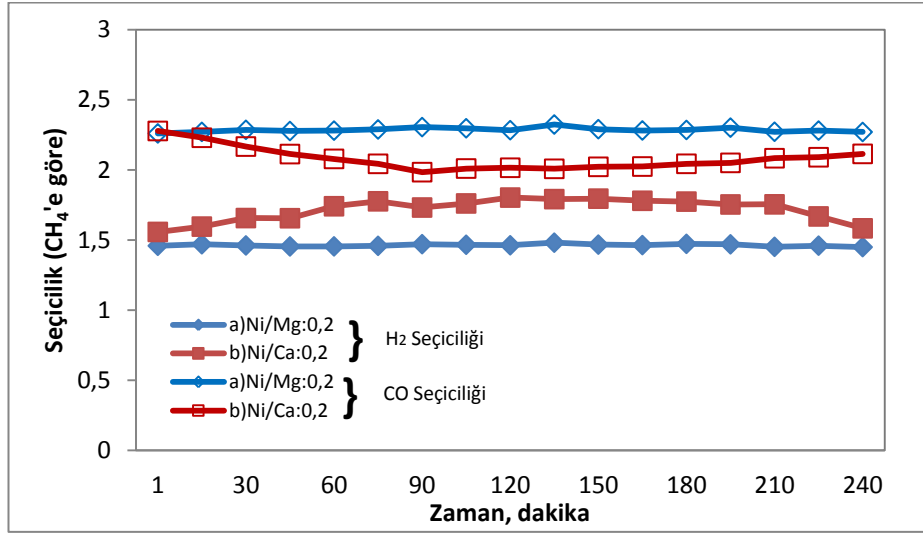
4.2.6. Rutenyum içeren HT benzeri katalizörlerin aktivite sonuçları

Ni içerikli HT benzeri katalizörlerin aktivite ve kararlılığının artırılması için Ni-MgAlO₃ ve Ni-CaAlO katalizörlerinin yapısına kütlece %1 rutenyum emdirme yöntemi ile ilave edilmiştir. Hazırlanan Ru@Ni-MgAlO₃ (Ni/Mg:0,2) ve Ru@Ni-CaAlO (Ni/Ca:0,2) katalizörleri ile 600° C’de ve beslemedeki CH₄/CO₂/Ar oranı 1/1/1 iken metanın kuru reform reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Katalizörler ile elde edilen metan ve karbondioksit dönüşümleri Şekil 4.59’da CH₄’e göre seçicilikleri Şekil 4.60’da verilmiştir. Ayrıca CO₂’e göre seçicilikleri EK-8’de verilmiştir.



Şekil 4.59. a) Ru@Ni-MgAlO, b) Ru@Ni-CaAlO katalizörleri ile elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri

Ru@Ni-CaAlO katalizörü ile elde edilen metan dönüşümü 0,37 ve CO₂ dönüşümü 0,41 olarak elde edilmiştir.. Ni-CaAlO katalizörü ile elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri sırasıyla 0,47 ve 0,43 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.60. a) Ru@Ni-MgAlO, b) Ru@Ni-CaAlO katalizörleri ile elde edilen CH₄ dönüşümüne göre H₂ ve CO seçicilikleri

Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin CO seçiciliğinin H₂ seçiciliğine göre yüksek olduğu görülmüştür.

4.2.7. Ru içeren HT benzeri katalizörlerin reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları

Metanın kuru reform reaksiyonu gerçekleşirken bazı yan reaksiyonlar (CH₄ parçalanması ve Boudouard reaksiyonları) sonucu katalizör yüzeyinde karbon birikimi meydana gelmektedir. Karbon oluşumunu önlemek ve katalizör kararlılığını arttırmak amacıyla birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Ni/Me⁺² oranı 0,2 (Ni+Mg veya Ca)/Al mol oranı 3 olan Ni-MgAlO ve Ni-CaAlO katalizörlerinin yapısına emdirme yöntemiyle kütlece %1 oranında Ru yüklenmiştir. Hazırlanan katalizörler metanın kuru reform reaksiyonunda test edilmiştir. Reaksiyon beslemedeki CH₄/CO₂/Ar oranı 1/1/1 iken, atmosferik basınçta ve 600°C’de gerçekleştirilmiştir.

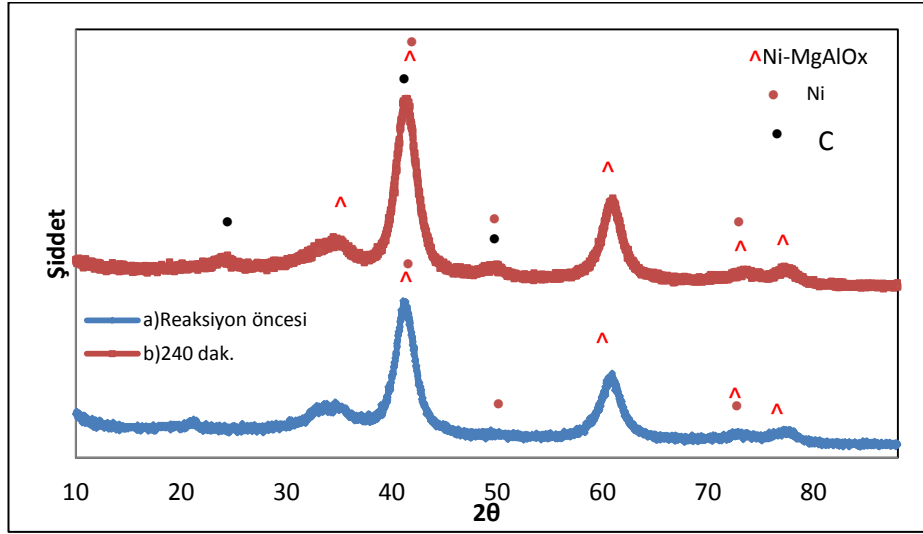
Reaksiyon sonrasında katalizör yapısındaki değişiklikleri ve katalizör yüzeyinde oluşan karbon birikimini belirlemek amacıyla reaksiyonda 4 saat süresince test edilen Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin BET yüzey alanları, X-ışını kırınım desenleri (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve termogravimetrik

(TGA/DTA) analiz çalışmaları yapılmıştır. Kütlece %1'lik rutenyum içeren katalizörlerinin reaksiyon öncesi ve sonrasına ait BET yüzey alanı sonuçları Çizelge 4.30'da verilmiştir. Rutenyum içeren Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO katalizörlerin reaksiyon sonrası BET yüzey alanlarında düşme meydana geldiği görülmüştür.

Çizelge 4.30. Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin reaksiyon öncesi ve sonrası BET yüzey alanları

Numune Adı	Sentez Çözeltilisindeki		Reaksiyon Süresi	BET yüzey Alanı (m ² /g)	
	Ni/Me ⁺² mol oranı	(Ni+Mg veya Ca)/Al mol oranı		Reaksiyon Öncesi	Reaksiyon Sonrası
Ru@Ni-MgAlO	0,2	3	240 dak.	102,86	99,58
Ru@Ni-CaAlO	0,2	3	240 dak.	95,16	90,12

Kütlece %1'lik rutenyum içeren Ru@Ni-MgAlO katalizörünün reaksiyon sonrası X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.61'de verilmiştir. Ru@Ni-MgAlO katalizörünün reaksiyon sonrası XRD analizi verilerinin Bragg yasası ile yorumlanmasından sonra elde edilen d-değeri sonuçları Çizelge 4.31'de verilmiştir. XRD analizlerinin yorumlanmasında C, Ni ve NiO bölgesi için 2θ'da 20-90° kırınım açısı aralığı kullanılmıştır. Yapılan XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar ile literatür verileri karşılaştırıldığında, karbona ait piklerin şiddetlerinin az olduğu neredeyse gözükmediği görülmüştür. Ru@Ni-MgAlO katalizörünün X-ışını kırınım desenlerinde rutenyuma ait pikler görülmemiştir.



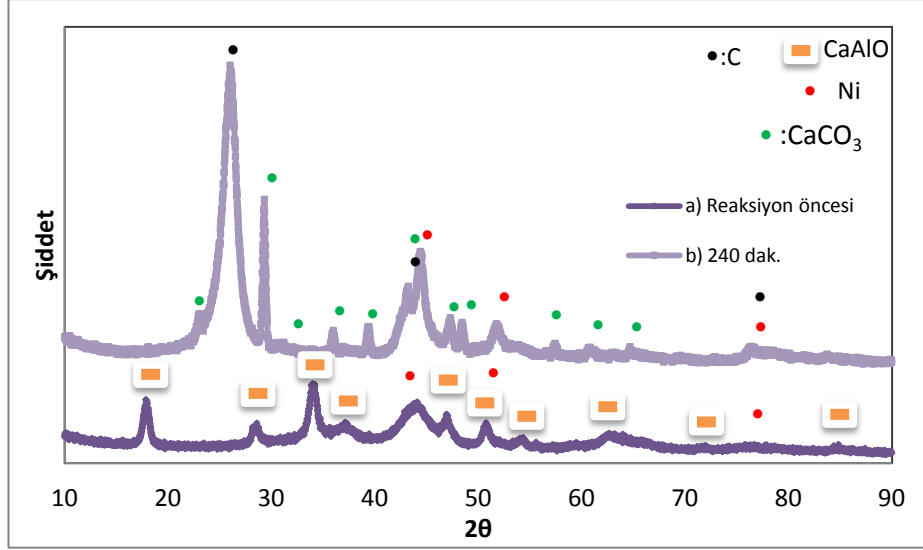
Şekil 4.61. Ru@Ni-MgAlO katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası X-kırınım desenleri

Çizelge 4.31. Ru@Ni-MgAlO katalizörünün reaksiyon sonrası XRD ve d-değerleri

Numune		Literatürde Verilen Değerler							
Ru@Ni-MgAlO XRD Analiz Sonuçları		Ni-MgAlO _x (Tysganok ve ark., 2005)		Ni (File No=4-850)		Ru (File No=6-663)		C (File No=26-1076)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
3,34	3	-	-	-	-	-	-	3,35	100
2,50	15	2,45	26	-	-	2,34	40	-	-
-	-	-	-	-	-	2,14	35	2,08	10
2,09	100	2,07	100	2,03	100	2,06	100	2,03	10
1,75	4			1,76	44	-	-	-	-
1,47	40	1,48	40	-	-	1,58	25	1,67	10
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,25	5	1,30	20	1,25	14	1,35	25	1,24	10
1,20	7	1,25	20			1,22	25	-	-
-	-	-	-	1,06	11	1,14	25	-	-

Ru@Ni-CaAlO katalizörünün reaksiyon sonrası X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.62’de verilmiştir. Ru@Ni-CaAlO katalizörünün reaksiyon sonrası XRD analizi

verilerinin yorumlanmasından sonra elde edilen d-değeri sonuçları Çizelge 4.32’de verilmiştir.



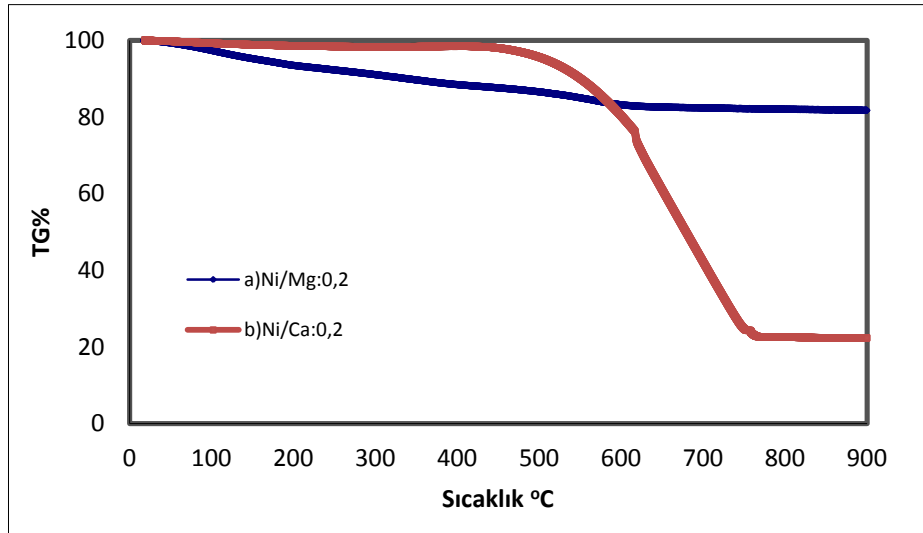
Şekil 4.62. Ru@Ni-CaAlO katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası X-kırınım desenleri

Çizelge 4.32. Ru@Ni-CaAlO katalizörünün reaksiyon sonrası XRD analizi ve d-değerleri

Numune		Literatürde Verilen Değerler					
Ni-CaAlO		CaCaO ₃		Ni		C	
XRD Analiz Sonuçları		(File No=5-586)		(File No=4-850)		(File No=26-1076)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
3,82	7	3,86	12	-	-	-	-
3,42	100	-	-	-	-	3,35	100
3,04	58	3,03	100	-	-	-	-
2,50	8	2,50	14	-	-	-	-
2,28	10	2,29	18	-	-	-	-
2,09	20	2,09	18	-	-	2,08	10
2,03	37	-	-	2,03	100	2,03	10
1,91	9	1,91	17	-	-	-	-
1,87	9	1,88	17	-	-	-	-
1,76	9	-	-	1,76	44	-	-
1,63	7	1,63	4	-	-	1,67	10
1,60	5	1,60	8	-	-	-	-
1,44	50	-	-	-	-	-	-
1,25	63	-	-	1,25	14	1,24	10

XRD analizlerinin yorumlanmasında C, Ni ve NiO bölgesi için 2θ 'da 20-90° kırınım açısı aralığı kullanılmıştır. Ru@Ni-CaAlO katalizörünün 240 dakikalık reaksiyon sonrasında X-ışını kırınım desenleri ve d-değerlerine bakıldığında indirgenmede yapıda CaAlOve Ni yapısı görülürken, 240 dakikalık reaksiyon sonrasında yapıda CaCO₃, C ve Ni'in karakteristik pikleri görülmüştür. Bu durum reaksiyon sonrasında yapıdaki CaAlO ile oluşan karbonun reaksiyona girerek CaCO₃ oluşturduğu düşündürmektedir. Ayrıca reaksiyon sonrasında, Ru@Ni-CaAlO katalizöründe 2θ 'da 26,01 kırınım açısında görünen şiddetli pikin C'a ait olduğu belirlenmiştir. Ru@Ni-CaAlO katalizörünün X-ışını kırınım desenlerinde rutenyuma ait pikler görülmemiştir.

Reaksiyon sonrasında Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin yüzeyinde biriken karbon miktarını belirlemek amacıyla TGA/DTA analizleri yapılmıştır. TGA/DTA analizi Setaram marka Simultaneous TGA/DTA cihazında hava ortamında, 25°C-900°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında ölçülerek yapılmıştır. Numunelerdeki sıcaklık artışıyla meydana gelen ağırlık kaybı Şekil 4.63'de verilmiştir. TGA analizleri sonucunda belirlenen katalizördeki ağırlık kayıpları, dönüşümleri ve CH₄'e göre H₂ seçiciliği Çizelge 4.33'de verilmiştir.



Şekil 4.63. a) Ru@Ni-MgAlO, b) Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA analizleri sonuçları (240 dak.)

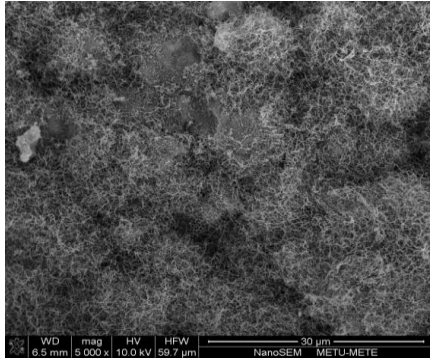
Çizelge 4.33. Reaksiyon sonrasında Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin TGA analiz sonuçları

Numune Özelliği	Reaksiyon Süresi	25-300 ⁰ C arasında % kütle kaybı	450-900 ⁰ C arasında % kütle kaybı	Dönüşüm (t:240 dak.)		H ₂ /CO (CH ₄ 'e göre)
				CH ₄	CO ₂	
Ru@Ni-MgAlO	240 dak.	8	10	0,31	0,41	0,63
Ni-MgAlO	240 dak.	8	30	0,35	0,54	0,50
Ru@Ni-CaAlO	240 dak.	2	66	0,37	0,41	0,74
Ni-CaAlO	240 dak.	8	61	0,47	0,43	0,92

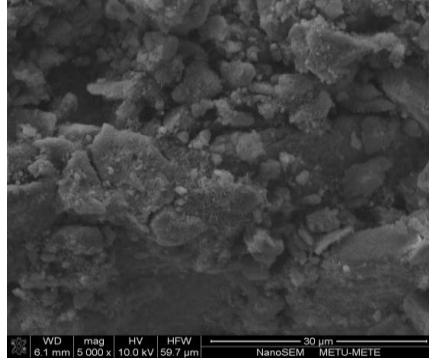
Kütlece %1'lik rutenyum içeren Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO katalizörlerin TGA analizi sonucunda elde edilen kütle kayıplarına bakıldığında, 25-300°C aralığında meydana gelen kütle kayıplarının yapıdaki suyun, katalizör yüzeyine adsorplanmış karbondioksitin veya kolay oksitlenebilen karbon türlerinin katalizör yapısından uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ru@Ni-MgAlO katalizöründe bu oran %2, Ru@Ni-CaAlO katalizöründe ise %8 olarak bulunmuştur. Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinde 300°C -900°C aralığında oluşan sırasıyla %10'luk ve %66'luk kütle kayıplarının ise reaksiyon sonucu meydana gelen karbonun yapıdan uzaklaşması sonucunda oluşan kayıp olduğu düşünülmektedir. Ayrıca TGA analizi sırasında elementel nikelin nikel oksit formuna geçmesi nedeniyle analiz sırasında Ru@Ni-CaAlO katalizörünün kütlelerinde kısa süreli bir artış meydana gelmiştir.

Ni-MgAlO katalizörüne kütlece%1'lik Ru ilavesi ile meydana gelen toplam%kütle kaybının yaklaşık 1/3 oranında azaldığı görülmüştür. Bu durum reaksiyon sırasında oluşan karbon miktarının rutenyum ilavesi ile azaldığını ortaya koymaktadır. Ni-CaAlO katalizörüne rutenyum ilavesi toplam % kütle kaybında gözle görülür şekilde değişiklik meydana getirmemiştir. Yapıya rutenyum ilavesi ile karbondioksit dönüşümünde düşüş meydana gelmiş, böylelikle ters su gazı reaksiyonunun da azaldığı düşünülmüştür. Karbondioksit dönüşümüne paralel olarak CH₄ dönüşümünde de azalma meydana gelmiştir. CH₄'deki azalış H₂/CO seçicilik oranına yansımıştır.

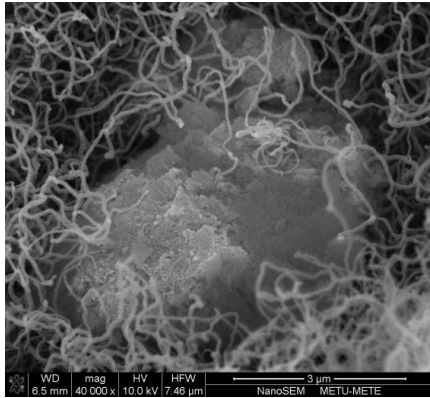
Reaksiyon sonrasında katalizörlerin yapılarındaki morfolojik değişimlerin incelenebilmesi amacıyla farklı büyütme oranlarında Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin SEM fotoğrafları Resim 4.4’de verilmiştir.



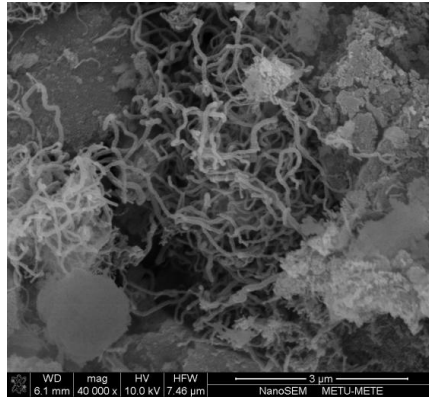
a)5 000 büyütme



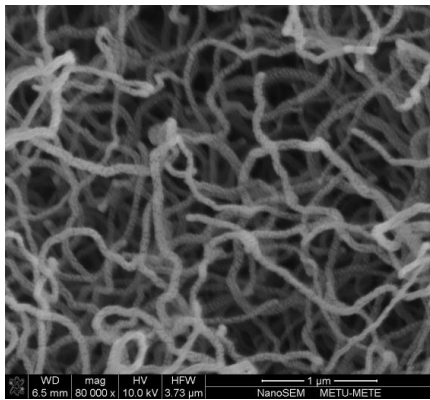
b)5 000 büyütme



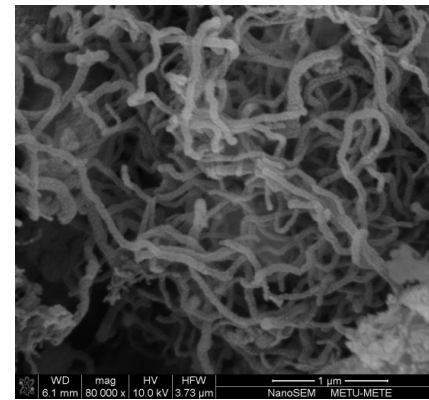
a)40 000 büyütme



b) 40 000 büyütme



a)80 000 büyütme



b) 80 000 büyütme

Resim 4.4. a) Ru@Ni-MgAlO , b) Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin reaksiyon sonrası SEM fotoğrafları 5 000 büyütme, 40 000 büyütme ve 80 000 büyütme

240 dakikalık reaksiyon sonunda, Ru@Ni-MgAlO ve Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin yapılarında karbon oluştuğu ve oluşan bu karbonların fiber yapılı karbonlar olduğu görülmüştür. Ru@Ni-MgAlO katalizöründe reaksiyon sonucu oluşan karbonların çaplarına bakıldığında 65,0 nm-83,7 nm arasında değiştiği görülmüş, ortalama çaplarının 74,48 nm olduğu belirlenmiştir. Ru@Ni-CaAlO katalizöründe ise oluşan karbonların çaplarına bakıldığında 42,4 nm-89,0 nm arasında değiştiği görülmüş, ortalama çaplarının ise 70,8 nm olduğu belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada metanın kuru reform reaksiyonunda aktiviteleri denenmek üzere birlikte çöktürme ve emdirme yöntemleri ile farklı mol oranlarında Ni içeren Ni-MgAlO katalizörleri ve nikel miktarları sabit tutularak hidrotalsit yapısında bulunan Mg yerine Ca yüklenerek Ni-CaAlO katalizörleri ve kütlece %1 rutenyum içeren Ru@Ni-MgAlO, Ru@Ni-CaAlO katalizörleri sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla reaksiyon öncesinde XRD, BET yüzey alanı, TPR ve TGA/DTA, SEM, ICP-MS analizleri yapılmıştır. Katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonunda test edilmesi için dolgulu kolon rektör kullanılmıştır.. Metanın kuru reform reaksiyonunda kararlılığını ve aktivitesini test etmek üzere Ni-MgAlO₃ (Ni/Mg:0,2) katalizörü 24 saat ve 50 saatlik uzun ömürlülük testlerine tabi tutulmuştur. Reaksiyonda kullanılan katalizörlerin yapısal değişimlerinin anlaşılması ve reaksiyon sırasında katalizör yüzeyinde oluşan karbon birikimini belirlenmesi amacıyla reaksiyon sonrasında katalizörlere XRD, BET yüzey alanı ve TGA/DTA, SEM analizleri yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- ❖ Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan MgAlOSG numunesinin XRD desenlerinde hidrotalsit malzemesinin pikleri bulunmaktadır.
- ❖ Ni/Mg mol oranları farklı yüklenen Ni-MgAlO katalizörlerinde yapıdaki nikel miktarının azalması ile BET yüzey alanında azalmanın olduğu görülmüştür. En yüksek BET yüzey alanına sahip katalizörün Ni/Mg mol oranı 2 olan Ni-MgAlO₁ olduğu ve yaklaşık 207,8 m²/g olduğu belirlenmiştir.
- ❖ 600°C’de ve sabit besleme oranı ile (CO₂/CH₄/Ar oranı 1/1/1) farklı Ni/Mg mol oranlarına sahip Ni-MgAlO katalizörleri ile yürütülen metanın kuru reform reaksiyonu çalışmalarında, Ni/Mg mol oranı 0,2 olan Ni-MgAlO₃ katalizörünün en iyi ve en kararlı aktiviteyi verdiğini göstermiştir.

- ❖ 24 saat ve 50 saat gerçekleştirilen metanın kuru reform reaksiyonunda Ni-MgAlO₃ katalizörünün 24 ve 50. saatin sonunda aktivitesini tam olarak kaybetmediği, katalizörün 24 saatlik reaksiyon sonunda BET yüzey alanı 28,88 m²/g olduğu gözlemlenmiş ve 24. saatin sonunda metan dönüşümünün yaklaşık 0,43 ve CO₂ dönüşümünün ise 0,29 olduğu belirlenmiştir.
- ❖ Hidrotalsit yapısındaki Mg yerine Ca yüklenmesinin metanın kuru reform reaksiyonundaki metan ve CO₂ dönüşümlerinin en yüksek olduğu ve H₂/CO'nun yaklaşık bir olduğu görülmüştür. Bu durum yapıya Ca ilavesi ile hazırlanan katalizör ile metanın kuru reform reaksiyonunun yan reaksiyonu olan ters su gazı reaksiyonunun önemini kaybettiğini göstermektedir.
- ❖ Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Ru@Ni-CaAlO ve Ru@Ni-MgAlO katalizörlerinden Ru@Ni-MgAlO katalizöründe reaksiyon sonrasında karbon birikiminin %18 olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerden en az karbon oluşumu bu katalizördedir.

KAYNAKLAR

1. Adamson, K., “Hydrogen from renewable—the hundred year commitment”, *Energy Polic.*, 32:1231-1242 (2004).
2. Yüksel, E.Y., “ Türkiye’deki bazı kömürlerin gazlaştırılması ile hidrojen üretiminin ekserji analizi”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 2-20 (2010).
3. Jung-Il, Y., Jong-Nam, K., “Hydrotalcites for adsorption of CO₂ at high temperatures”, *Korean J. Chem. Eng.*, 23(1) :77-80 (2006).
4. Reijers, H., Valster-Schiermer , S., Cobden, P., Brink, R., “Hydrotalcite as CO₂ sorbent for sorption enhanced steam reforming of methane ”, *ECN-RX*, 05-122 (2005).
5. Kaneda, K., Yamaguchi, K., Mori, K., Mizugaki, T., Ebitani, K., “Catalyst design of hydrotalcite compounds for efficient oxidations”, *Catalysis Surveys from Japan* 4 :31-38 (2000).
6. Cihat, P., Kılınç, N., "Dünya’da ve Türkiye’de yeni bir pazarın doğuşu, gelişimi ve paylaşımı: “Hidrojen enerjisi ve hidrojen teknolojisi ürünleri” pazarı", *İnsan Bilimleri*, 2: 1303-5134 (2007).
7. Aslan, Ö., "Hidrojen ekonomisine doğru", *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 11: 283-298 (2007).
8. USDOE-HFC&ITP,. (U.S. Department of Energy-Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program). Draft multi-year research, development and demonstration plan: Planned program activities for 2003-2010. Washington, DC: U.S., *Department of Energy*, 37 (2003).
9. Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., “An overview of hydrogen production technologies”, *Catalysis Today*, 139: 244-260 (2009).
10. Basile, F., Benito, P., Fornasari, G., “Hydrotalcite-type precursors of active catalysts for hydrogen production”, *Apply Clay Science*, 48: 250–259 (2010).
11. Lucredio, A.F., Assaf, E.M., “ Co/Mg/Al hydrotalcite-type precursor, promoted with La and Ce, studied by XPS and applied to methane steam reforming reactions”, *Applied Surface Science*, 255: 5851–5856 (2009).
12. Konstantopoulou, P., Giannopoulos, M.F., “Multicriteria analysis of hydrogen production technologies”, *International Hydrogen Energy Congress end Exhibition IHEC*, İstanbul (2005).

13. Busby, L.R., "Hydrogen and Fuel Cells", 1st American Edition, **PennWell Corporation**, 138-140 (2005).
14. Verykios, X.E., "Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen", **International Journal of Hydrogen Energy**, 28: 1045 – 1063 (2003).
15. Wisniewski, M., Bore'ave A., Ge'lin P., "Catalytic CO₂ reforming of methane over Ir/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}", **Catalysis Communications**, 6: 596–600 (2005).
16. Rezaei, M., Alavi, S.M., Sahebdehfar, S., Bai, P., Liu, X., Yan, Z., " CO₂ reforming of CH₄ over nanocrystalline zirconia-supported nickel catalysts", **Applied Catalysis B: Environmental**, 77: 346–354 (2008).
17. Arbağ, H., Yaşyerli, S., Yaşyerli, N., Doğu, G., "Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane", **International J. of Hydrogen Energy**, 35 : 2296-2304 (2010).
18. Yaşyerli, S., Filizgök, S., Arbağ, H., Yaşyerli, N., Doğu, G., "Ru incorporated Ni-MCM- 41 mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Effects of Mg addition, feed composition and temperature", **International J. of Hydrogen Energy**, 36 :4863- 4874 (2011).
19. Özkara-Aydinoğlu, Ş., Özensoy, E., "The effect of impregnation strategy on methane dry reforming activit of Ce promoted Pt/ZrO₂" , **Hydrogen Energy**, 34: 9711- 9722 (2009).
20. San-Jose-Alonso, D., Juan-Juan,. J. , "Ni, Co and bimetalic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane", **Applied Catalysis A General**, 339: 121-129 (2009).
21. Therdthianwong, S., Therdthianwong, A., Siangchin, C., Yongprapat, S., "Synthesis gas production from dry reforming of methane over Ni/Al₂O₃ stabilized by ZrO₂, **International Journal of Hydrogen Energy**, 33: 991-999 (2008).
22. Safariamin, M., Tidahy, L. H., Abi-Aad, E., Siffert, S., Aboukais, A., " Dry reforming of methane in the presence of ruthenium-based catalysts ", **C. R. Chimie**, 20: 1-6 (2009).
23. Ishizaki, K., Komarneni, S., " Porous materials process technology and applications", **Kluwer Academic Publishers**, 245-246 (1998).
24. Rye, G., Sjoblom, J., Stocker, M., "Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range" , **Advances in Colloid and Interface Science**, 89-90: 439-466 (2001).
25. Lu, G.Q., Zhao, X.S., " Nanoporous Materials", **Imperial College Pres**, London, 132-135 (2004).

26. Evans, D.G., Slade, R., “Structural aspects of layered double hydroxides”, **Struct Bond**, 119: 1–87 (2006).
27. Liao, C.S., Ye, W.B., “Structure and conductive properties of polyethylene oxide/layered double hydroxide nanocomposite polymer electrolytes”, **Electrochim. Acta**, 49 (27) : 4993–4998 (2004).
28. Goh, K.H., Lim, T.T., Dong, Z. “Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions”, **A Review Water Research**, 42:6-7,1343-1368 (2008).
29. Cavani, F., Trifiro, F., “ Hydrotalcite- type anionic clays :preparation, properties and applications”, **Catalysis Today**, 11: 173- 301 (1991).
30. Nishida, S., Takesoe, S., Yamasaki, Y., Nakahira, A. “Attempt of arsenic removal in wasted water by inorganic materials”, **14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto**, Japan, 387-390 (2004).
31. İnternet: Karlsruhe Institute of Technology
<http://www.anka-cos.kit.edu/76.php>. (2012).
32. Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., “Preperation of Solid Catalysts”, **Wiley-Vch**, Germany, 60-75 (1991).
33. Jong, K. P., “Synthesis of Solid Catalysts”, **Wiley- Vch**, The Netherlands, 113-140 (1999).
34. Türk, T., Alp, İ., “ Mg- Fe- hidrotalsit (Fe-HT) kullanarak sudan As(III) adsorpsiyonu”, **Ekoloji**, 19-74:77-88 (2010).
35. Kelkar, C.P., Schutz, A.A., Cullo, L.A., “ Synthesis of hydrotalcite-like materials with a sheet-like morphology”, **Synthesis of Porous Materials**, 691-703 (1996).
36. Tsyganok, A.I., Tsunoda, T., “Dry reforming of methane over catalysts derived from nickel-containing Mg-Al layered double hydroxides”, **Journal of Catalysts**, 213: 191-203 (2003).
37. Tsyganok, A.I., Inaba, M., Tsunodo, T., Tekehira, K., “Rational design of mg-al mixed oxidesupported bimetallic catalysts for dry reforming of methane”, **Applied Catalysis A General**, 292:328-343 (2005).
38. Daza, C.D., Gallego, J., Moreno, J.A., Mondragon, F., Moreno, S., Molina, R., “CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides”, **Catalysis Today**, 133-135 : 357-366 (2008).
39. Daza, C.E., Cabrera, C.R., Moreno, S., Molina, R., “Syngas production from CO₂ reforming of methane using Ce-doped Ni-catalysts obtained from hydrotalcites by reconstruction method”, **Applied Catalysis A: General**, 378:125–133 (2010).

40. Frost, R.L., Erickson, K.L., “Thermal decomposition of synthetic hydrotalcites reevesite and pyroaurite”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetri* 76 :217–225 (2004).
41. Djaidja, A., Libs, S., Kiennemann, A., Barama, A., “Characterization and activity in dry reforming of methane on Ni/Mg/Al and Ni/MgO catalysts”, *Catal Today*, 200: 113-194 (2006).
42. Othman, M. R., Rasid, N.M., Fernando, W.J.N., “ Mg-Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption’’, *Chemical Engineering Science* 61: 1555-1560 (2006).
43. Daza, C.E., Moreno, S., Molina, R., “Co-precipitated Ni-Mg-Al catalysts containing Ce for CO₂ reforming of methane”, *Hydrogen Energy*, 36: 3886- 3894 (2011).
44. Zhang, J., Zhao, N., Wei, W., Sun, Y., “Partial oxidation of methane over Ni/Mg/Al/La mixed oxides prepared from layered double hydrotalcites” , *Hydrogen Energy*, 35 :11776- 11786 (2010).
45. Gamba, O., Moreno, S., Molina, R., “Catalytic performance of Ni-Pr supported on delaminated clay in the dry reforming of methane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 1540-1550 (2011).
46. Zhan, Y., Li, D., Nishida, K., Shishido, T., “Preparation of “Intelligent” Pt/Ni/Mg(Al)O catalysts starting from commercial Mg–Al LDHs for daily start-up and shut-down team reforming of methane”, *Applied Clay Science*, 45: 147-154 (2009).
47. Gennequin, C., Safariamin, M., Siffert, S., Aboukais, A., Abi-Aad, E., “CO₂ reforming of CH₄ over Co–Mg–Al mixed oxides prepared via hydrotalcite-like precursors”, *Catalysis Today*, 7222: 85:90 (2011).
48. Perez-Lopez, O.W., Senger, A., Marcilio, N.R., Larsarin, M.A., “Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni–Mg–Al catalysts for CO₂ reforming of methane”, *Applied Catalysis A: General*, 303 :234–244 (2006).
49. Steven, C., Joris, V.N., Jan, G., Hendrik, D.W., Jasper, V.N., Bart, M., Bert, S., Pierre, J., “ Influence of composition of MgAlO₄ supported NiCeO₂ZrO₂ catalysts on coke formation and catalysts stability for dry reforming of methane”, *Catalysis Today*, 138: 28- 32 (2008).
50. Daza, C.E., Gallego, J., Mondragon, F., Moreno, S., Molina, R., “ High stability of Ce promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane”, *Fuel*, 89: 592-603 (2010).

51. Daza, C.E., Kiennemann, A., Moreno, S., Molina, R., “Dry reforming of methane using Ni-Ce catalysts supported on a modified mineral clay”, ***Applied Catalysis A: General***, 364: 65-74 (2009).
52. Bellido, J.D.A., “Effect of adding CaO to ZrO₂ support on nickel catalyst activity in the dry reforming of methane”, ***Applied Catalysis A: General***, 358: 215-223 (2009).
53. Smith, J.M., Van-Ness, H.C., Abbott, M.M., “Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics Fifth Edition”, ***Mc Graw Hill***, New York, 400-435 (1996).
54. Arbag H., "Karbondiyoksit aktivasyonu ile metandan hidrojen üretimi reaksiyonunun MCM-41 destekli katalizörlerde incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 91-118 (2008).
55. Jianjun G., Hui Lou., “The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl₂O₄ catalyst”, ***Carbon*** 45 , 1314: 1321 (2007).

EKLER

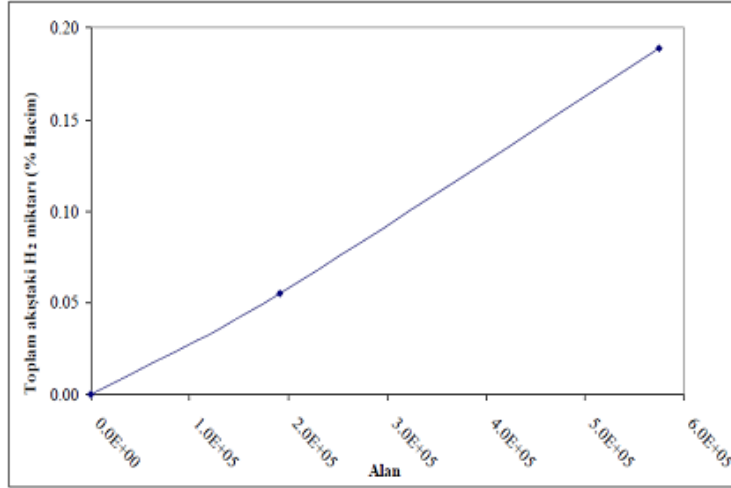
EK-1. Ürün ve reaktant gazlarının gaz kromatografi cihazıyla kalibrasyonu [54]

Metanın kuru reform reaksiyonu sonucu oluşan sentez gazlarını analiz etmek için gaz kromatografinin kalibrasyonunun yapılması gerekmektedir. Böylelikle analiz edilecek CH_4 , CO_2 , H_2 ve CO gazlarına ait piklerin yerleri kromatogramda belirlenebilir.

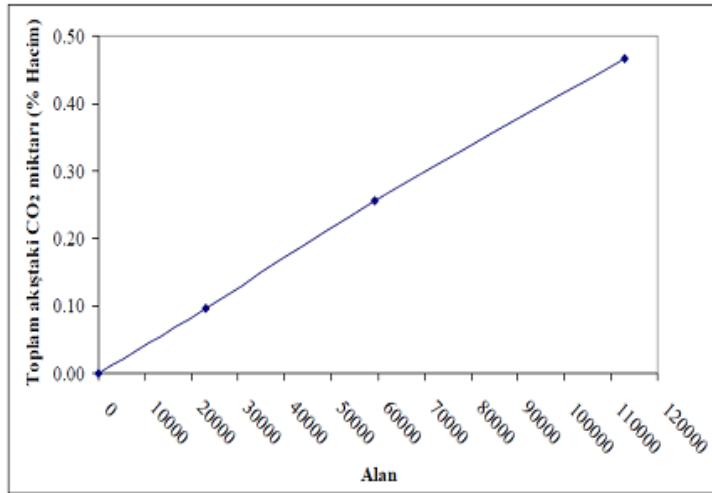
Gaz kromatografi cihazının kalibrasyon için yapılan işlemler aşağıda verilmiştir:

1. Ürün ve reaktantlar açılarak belirli bir akış hızında bir gaz karışımı elde edilir.
 2. Gaz kromatografi açılarak istenilen herhangi bir fırın sıcaklığı ve dedektör sıcaklığı belirlenir.
 3. Gaz karışımı direk olarak gaz kromatografına gönderilerek her bir gazın kromatogramdaki yeri belirlenir.
 4. Kromatogramdaki piklerde bir çakışma varsa veya gazlardan biri kromatogramda görülüyorsa gaz kromatografinin fırın sıcaklığı ve/veya dedektör sıcaklığı değiştirilir. Her bir gaz kromatogramda ayrı yarı pikler halinde görülünceye kadar bu işlem tekrarlanır.
 5. Bütün gazlar kromatogramda ayrı ayrı pikler halinde görülmesiyle gaz kromatografi fırın sıcaklığı ve dedektör sıcaklığı belirlenen sıcaklıklarda sabit tutulur. Hangi pikin hangi gaza ait olduğunu belirleyebilmek için gazların biri hariç diğerleri kapatılarak kromatogramları alınır ve hangi pikin hangi gaza ait olduğu tek tek belirlenir.
 6. Kromatogramda yerleri belirlenen piklerin alanları gazların gaz karışımındaki miktarlarının bir göstergesidir. Her bir gazın kalibrasyonunun yapılabilmesi için farklı akış hızlarındaki gaz, toplam akış hızı 60 ml/dak olacak biçimde argon gazı ile ayarlanır ve gaz karışımı gaz kromatografına gönderilir.
- Bu şekilde üç farklı hacimsel oranda H_2 gazı içeren gaz karışımı gaz kromatografına gönderilir. Bu karışım oranı her bir gaz için tekrarlanır. CO_2 , CH_4 , H_2 ve CO gazları için belirlenen kalibrasyon sonuçları sırasıyla Şekil 1.1, Şekil 1.2, Şekil 1.3 ve Şekil 1.4'te verilmiştir.

EK-1. (Devam) Ürün ve reaktant gazlarının gaz kromatografı cihazıyla kalibrasyonu [54]

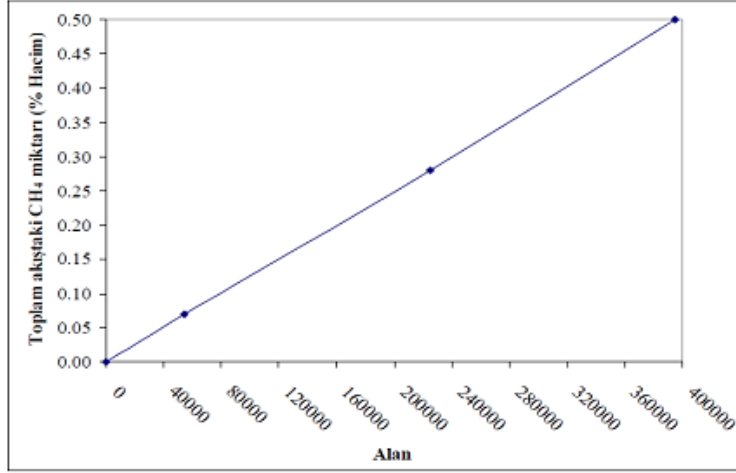


Şekil 1.1. H₂ gazı için belirlenen kalibrasyon grafiği

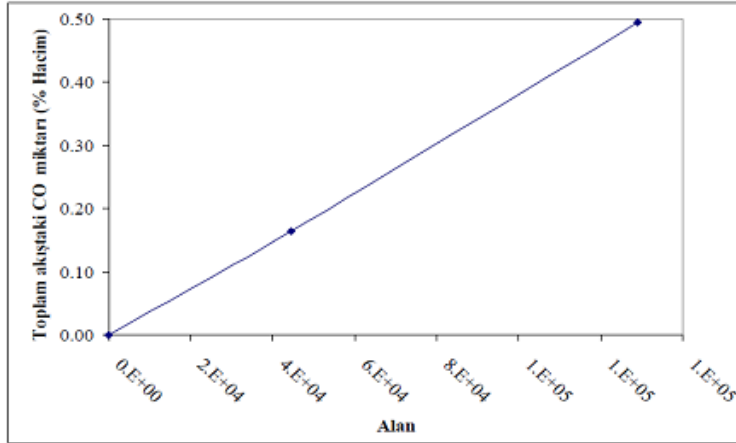


Şekil 1.2. CO₂ gazı için belirlenen kalibrasyon grafiği

EK-1. (Devam) Ürün ve reaktant gazlarının gaz kromatografı cihazıyla kalibrasyonu [54]



Şekil 1.3. CH₄ gazı için belirlenen kalibrasyon grafiği



Şekil 1.4. CO gazı için belirlenen kalibrasyon grafiği

EK-2. Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen hidrotalsit benzeri malzemeler için belirlenen $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ dönüşümü, CO-H_2 seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

Metanın kuru reform reaksiyon deneylerinde katalizörlerinin aktivitelerinin belirlenebilmesi amacıyla metan ve karbondioksit dönüşümleri, hidrojen ve karbon monoksit seçicilikleri ve verimleri hesaplanmıştır. Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen Ni/Mg mol oranı 0,2 ve (Ni+/Mg)/Al mol oranı 3 olan Ni-MgAlO₃ malzemesinin, reaksiyonun 1. dakikasında gaz kromatografisi cihazından alınan CH_4 , CO_2 , H_2 ve CO gazlarının alanları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Ni-MgAlO₃ malzemesi için 1. dakikada gaz kromatografisiyle belirlenen CH_4 , CO_2 , H_2 ve CO gazların alanları

Gaz	Alan
CH_4	122 102
CO_2	29 182
H_2	500 896
CO	53 675

Çizelge 2.1’de verilen alanlar ile EK-1’de her bir gaz için verilen kalibrasyon eğrileri kullanılarak ürün içerisindeki gazların hacimce yüzdeleri hesaplanmıştır.

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

$$\text{Metan gazının hacimce yüzdesi} = 122\,102 \times 1,26 \times 10^{-6} = 0,153$$

Diğer gazlar için kullanılan kalibrasyon eğrisi eğim değerleri ve hesaplamalar sonunda belirlenen ürünlerdeki hacimce yüzdeleri Çizelge 2.2’de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Diğer gazlar için kullanılan kalibrasyon eğrisi eğim değerleri hacimce yüzdeleri

Gaz	Alan	Kalibrasyon Eğrisi Eğimi	Üründeki gazların hacimce yüzdeleri
CH_4	122 102	$1,26 \times 10^{-6}$	0,153
CO_2	29 182	$4,13 \times 10^{-6}$	0,121
H_2	500 896	$3,21 \times 10^{-7}$	0,161
CO	53 675	$3,41 \times 10^{-6}$	0,181

EK-2. (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen hidrotalsit benzeri malzemeler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

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

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

$$\beta_{\text{CH}_4} = 0,153 / 122\,102 = 1,26 \times 10^{-6}$$

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

$$\beta_{\text{CO}_2} = 0,121 / 29\,182 = 4,13 \times 10^{-6}$$

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

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

$$\beta'_{\text{CH}_4} = 1,26 \times 10^{-6} / 4,13 \times 10^{-6} \\ = 0,31$$

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

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

$$F_{\text{CH}_4} = 0,31 \times 122\,102 = 37851$$

Her bir gaz için hesaplanan β , β' ve F_A değerleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Üründeki gazların molar akış hızları

Gaz	Alan	Üründeki gazların hacimce yüzdeleri	β	β'	F_A
CH ₄	122 102	0,153	$1,26 \times 10^{-6}$	0,31	37 851
CO ₂	29 182	0,121	$4,13 \times 10^{-6}$	1,00	29 182
H ₂	500 896	0,161	$3,21 \times 10^{-7}$	0,01	38 568
CO	53 675	0,181	$3,41 \times 10^{-6}$	0,83	44 550

Reaktantların başlangıçtaki molar akış hızları belirlenirken karbon denkliği kullanılmıştır. Reaksiyonda analiz gerçekleştirildiği anda katalizör yüzeyinde oluşan

EK-2. (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen hidrotalsit benzeri malzemeler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

karbon miktarının çok düşük olduğu varsayılarak oluşturulan karbon denkliği aşağıda verilmektedir.

Karbon denkliği;

$$F_{CH_4}^0 + F_{CO_2}^0 = F_{CO_2} + F_{CH_4} + F_{CO} + F_{Karbon}$$

$$F_{CO_2}^0 = 1,5 F_{CH_4}^0$$

$$F_{Karbon} \approx 0$$

$$2,5 F_{CH_4}^0 = F_{CO_2} + F_{CH_4} + F_{CO}$$

$$2,5 F_{CH_4}^0 = 29\,182 + 37\,851 + 44\,550 = 111\,583$$

$$F_{CH_4}^0 = 2/3 F_{CO_2}^0$$

$$F_{CH_4}^0 = 44\,633$$

$$F_{CO_2}^0 = 66\,949$$

Metan ve karbondioksit dönüşümleri

$$\text{CH}_4 \text{ dönüşümü: } X_{CH_4} = \frac{(CH_4 \text{ g} - CH_4 \text{ ç})}{CH_4 \text{ g}}$$

$$\text{CH}_4 \text{ dönüşümü: } X_{CH_4} = \frac{(44\,633 - 37\,851)}{44\,633} = 0,15$$

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşüm } X_{CO_2} = \frac{(CO_2 \text{ g} - CO_2 \text{ ç})}{CO_2 \text{ g}}$$

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşüm } X_{CO_2} = \frac{(66\,949 - 29\,182)}{66\,949} = 0,56$$

EK-2. (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen hidrotalsit benzeri malzemeler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

Hidrojen seçicilikleri

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CH}_4 \text{ e göre)} \quad S_{\text{H}_2(\text{CH}_4)_2} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CH}_4 \text{ g} - \text{CH}_4 \text{ ç})}$$

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CH}_4 \text{ e göre)} \quad S_{\text{H}_2(\text{CH}_4)_2} = \frac{38\,568}{(44\,633 - 37\,851)} = 1,9$$

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CO}_2 \text{ e göre)} \quad S_{\text{H}_2(\text{CO}_2)_2} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CO}_2 \text{ g} - \text{CO}_2 \text{ ç})}$$

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CO}_2 \text{ e göre)} \quad S_{\text{H}_2(\text{CO}_2)_2} = \frac{38\,568}{(66\,949 - 29\,182)} = 1,35$$

$$\text{CO seçiciliği (CH}_4 \text{ e göre)} \quad S_{\text{CO}(\text{CH}_4)_2} = \frac{\text{CO}}{(\text{CH}_4 \text{ g} - \text{CH}_4 \text{ ç})}$$

$$\text{CO seçiciliği (CH}_4 \text{ e göre)} \quad S_{\text{CO}(\text{CH}_4)_2} = \frac{44\,550}{(44\,633 - 37\,851)} = 2,41$$

$$\text{CO seçiciliği (CO}_2 \text{ e göre)} \quad S_{\text{CO}(\text{CO}_2)_2} = \frac{\text{CO}}{(\text{CO}_2 \text{ g} - \text{CO}_2 \text{ ç})}$$

$$\text{CO seçiciliği (CO}_2 \text{ e göre)} \quad S_{\text{CO}(\text{CO}_2)_2} = \frac{44\,550}{(66\,949 - 29\,182)} = 1,70$$

EK-2. (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen hidrotalsit benzeri malzemeler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

H₂ ve CO verimleri

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

$$\text{H}_2 \text{ verimi: } V_{\text{H}_2} = \frac{38568}{44633} = 0,86$$

$$\text{CO verimi } V_{\text{co}} = \frac{\text{CO}}{\text{CH}_4 \text{ g}}$$

$$\text{CO verimi } V_{\text{co}} = \frac{44550}{44633} = 0,9$$

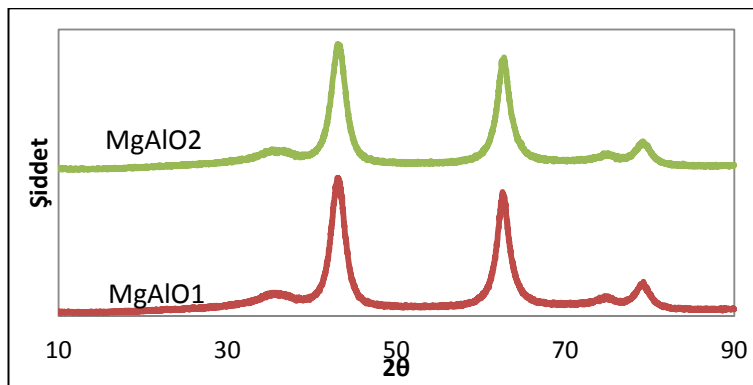
EK-3. Hidrotalsit benzeri malzemelerin hazırlama çalışmaları için ön deneyler

Nikel esaslı HT benzeri katalizörlerin destek maddeleri olan $\text{Me}^{+2}/\text{Me}^{+3}$ mol oranı 3 olan MgAlO malzemeleri birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentez esnasında yıkama basamağı ve kalsinasyon sıcaklığı parametreleri değiştirilerek hazırlanan malzemelerin yapıdaki değişimleri gözlenmiştir. Sentezlenen malzemeler ve değişim parametreleri Çizelge 3.1’de görüldüğü gibidir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen MgAlO malzemelerinin özellikler

Numune Adı	$\text{Me}^{+2}/\text{Me}^{+3}$ mol oranı	Yıkama Basamağı (pH değeri)	Kalsinasyon sıcaklığı
MgAlO1	3	5. Yıkama pH: 8,72	500°C
MgAlO2	3	9. Yıkama pH: 8.20	500°C
MgAlO3	3	9. Yıkama pH: 8,20	600°C

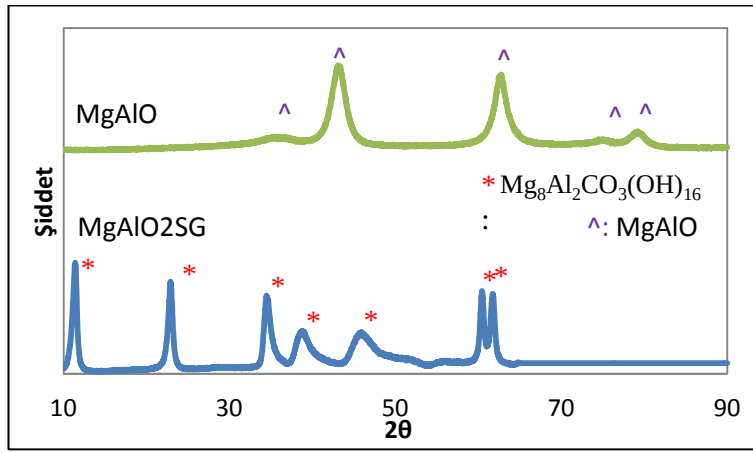
Çizelge 3.1’den de anlaşılabacağı üzere yıkama basamağının yani pH’ın, ve kalsinasyon sıcaklığının sentezlenen MgAlO malzemesinin oluşumunda farklılık meydana getirip getirmediğine bakılmıştır. Farklı yıkama basamaklarında yani pH’ları farklı olan MgAlO malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 3.2’de, kalsinasyon sıcaklıkları farklı olan MgAlO malzemeleri ve kalsine edilmemiş hidrotalsitin X-ışını kırınım desenleri Şekil 3.3’de ve BET yüzey alanı sonuçları Çizelge 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Farklı yıkama basamaklarında hazırlanan MgAlO malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri

EK-3. (Devam) Hidrotalsit benzeri malzemelerin hazırlama çalışmaları için ön deneyler

Şekil 3.2’de farklı yıkama basamaklarında yani farklı pH’lara sahip olan MgAlO malzemelerinin X-ışını kırınım desenlerinde yani katının gözenek yapısında bir farklılık meydana gelmediği görülmektedir. Ancak yıkama basamağı arttıkça BET yüzey alanında yaklaşık olarak nerdeyse üç katına yakın bir artış olduğu gözlenmektedir. Bu da yıkama işleminin artması ile yüksek yüzey alanına sahip malzemeler elde edileceğini ortaya koymaktadır.



Şekil 3.3. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek hazırlanan MgAlO ve kalsine edilmemiş MgAlO2SG malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 3.2.Sentezlenen Mg-Al hidrotalsit benzeri malzemelerin BET yüzey alanı analiz sonuçları

Numune Adı	Mg/Al Mol Oranı	Yıkama Basamakları pH değerleri	Kalsinasyon Sıcaklıkları	BET m ² /g
MgAlO1	3	5. Yıkama 8,72	500 C	93,44
MgAlO2SG	3	9. Yıkama 8,20	-	72,42
MgAlO2	3	9. Yıkama 8,20	500 C	261,64
MgAlO3	3	9. Yıkama 8,20	600 C	276,68

Şekil 3.3’de farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek hazırlanan MgAlO malzemelerinin ve kalsine edilmemiş hidrotalsitin (MgAlO2SG) X-ışını kırınım desenlerine bakıldığında 600⁰C’de kalsine edilen numune ile 500⁰C de kalsine edilen numune arasında piklerde bir değişim olmadığı ancak kalsinasyon sıcaklığı arttıkça BET

EK-3. (Devam) Hidrotalsit benzeri malzemelerin hazırlama çalışmaları için ön deneyler

yüzey alanında artış olduğu gözlenmektedir. Buda kalsinasyon sıcaklığı artışı ile yapının safsızlıklardan arındığı anlamına gelmektedir. Farklı yıkama basamakları ve kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen katalizörlerin XRD ve d- değerleri sonuçları sırası ile Çizelge 3.3, Çizelge 3.4, Çizelge 3.5, Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.3. MgAlO1 (Mg/Al:3) malzemesinin XRD ve d- değerleri sonuçları

MgAlO1 numunesinin XRD Analiz Sonuçları		Literatür Verileri (Tsyganok ve ark., 2005)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
2,53	17	2,50	16
2,10	100	2,06	100
1,48	88	1,46	79
1,27	14	1,26	6
1,21	23	1,20	14
-	-	-	-
-	-	-	-
-	-	-	-

Çizelge 3.4. MgAlO2 (Mg/Al:3) numunesi için XRD ve d- değerleri sonuçları

MgAlO2 numunesinin XRD Analiz Sonuçları		Literatür Verileri (Tsyganok ve ark., 2005)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
2,54	18	2,50	16
2,10	10	2,06	100
1,48	89	1,46	79
1,26	15	1,26	6
1,20	24	1,20	14
-	-	-	-
-	-	-	-
-	-	-	-

EK-3. (Devam) Hidrotalsit benzeri malzemelerin hazırlama çalışmaları için ön deneyler

Çizelge 3.5. $\text{MgAlO}_3(\text{Mg}/\text{Al}:3)$ numunesi için XRD ve d- değerleri sonuçları

MgAlO ₃ numunesinin XRD Analiz Sonuçları		Literatür Verileri (Tsyganok ve ark., 2005)	
d Değeri (Å)	I/I ₀	d Değeri (Å)	I/I ₀
2,56	15	2,50	16
2,09	100	2,06	100
1,48	88	1,46	79
1,26	13	1,26	6
1,20	23	1,20	14
-	-	-	-
-	-	-	-
-	-	-	-

Çizelge 3.6. $\text{MgAlOSG}(\text{Mg}/\text{Al}:3)$ numunesi için XRD ve d- değerleri sonuçları

MgAlOSG numunesinin XRD Analiz Sonuçları		Literatür Verileri (Tsyganok ve ark., 2005)		Mg ₈ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ .4H ₂ O Pikleri (File No:14-191)	
d Değeri (Å)	I/I ₀	d Değeri (Å)	I/I ₀	d Değeri (Å)	I/I ₀
7,78	100	7,47	100	7,69	100
3,88	83	3,86	83	3,88	70
2,60	71	2,56	68	2,58	20
2,32	38	2,30	25	2,30	20
2,30	35	1,97	23	1,96	20
1,53	79	1,54	62	1,85	10
1,42	76	1,49	59	1,75	10
-	-	-	-	-	-

MgAlOSG yapısının X-ışını kırınım desenlerine ve d- değerleri sonuçlarına bakıldığında $\text{Mg}_8\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}.4\text{H}_2\text{O}$ hidrotalsit yapısının karakteristik pikleri görülmüştür. Bu karakteristik pikler hidrotalsit yapısının sentezlendiğini açıkça belirtmektedir.

EK-4. Ni- MgAlO katalizörünün XRD ve d- değerleri sonuçları

Çizelge 4.1. Ni-MgAlO₂ katalizörü için XRD analizi ve d değeri sonuçları

Ni-MgAlO ₂ numunesinin XRD Analiz sonuçları (20:10-90°)		Ni-MgAlO (Tsyganok ve ark., 2005)		Literatür NiO Pikleri (File No:4-835)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
2,52	30	2,45	42	2,41	91
2,23	100	2,07	100	2,09	100
1,74	90	1,48	76	1,48	57
1,60	19	1,30	13	1,26	16
1,57	28	1,25	17	1,21	13
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-

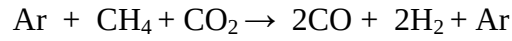
Çizelge 4.2. Ni-MgAlO₃ katalizörü için XRD analizi ve d değeri sonuçları

Ni-MgAlO ₃ numunesinin XRD Analiz sonuçları (20:10-90°)		Ni-MgAlO (Tsyganok ve ark., 2005)		Literatür NiO Pikleri (File No:4-835)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
2,55	25	2,45	42	2,41	91
2,24	100	2,07	100	2,09	100
1,73	60	1,48	76	1,48	57
1,60	22	1,30	13	1,26	16
1,57	28	1,25	17	1,21	13
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-

EK-5. Metanın kuru reformunun denge dönüşümünün hesaplanması

Çizelge 5.1. Reaktant ve Ürünlerin Molar Isı Kapasiteleri ($C_p = \text{cal/mol.K}$) [57]

Reaktant ve Ürünler	a	$b \times 10^2$	$c \times 10^5$	$d \times 10^9$
CH ₄	4,75	1,2	0,303	-2,63
CO ₂	5,316	1,4235	-0,8362	1,748
CO	6,726	0,04001	0,1283	-0,5307
H ₂	6,952	-0,04576	0,09563	-0,2079



(A) (B) (C) (D)

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3$$

$$\Delta C_p = 72,390 - 0,111T + 4,41 \times 10^{-5}T^2 - 2,64 \times 10^{-9}T^3 \quad (\text{J/mol.K})$$

Çizelge 5.2. Reaksiyona giren ve çıkan gazların oluşum entalpileri ve gibbs enerjileri 298K'de kcal/mol cinsinden [57]

Reaktant ve Ürünler	ΔH°_f (Kcal/mol)	ΔG° (Kcal/mol)	Stokiyometrik oran
CH ₄	-17,889	-12,14	-1
CO ₂	-94,052	-94,26	-1
CO	-26,416	-32,808	2
H ₂	0	0	2

$$\Delta G^\circ_{298} = -RT \ln K_{298}$$

$$170639,7 = -8,314 \times 298 \times \ln K_{298}$$

Çizelge 5.3. Reaksiyonun toplam entalpisi, gibbs serbestlik enerjisi ve reaksiyon denge sabiti (298 K de)

ΔH°_{298}	ΔG°_{298}	$\ln K_{298}$
+247423 J/mol	170639,7 J/mol	-68,9

EK-5. (Devam) Metanın kuru reformunun denge dönüşümünün hesaplanması

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

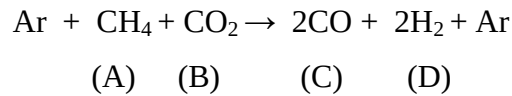
$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T (72,390 - 0,111T + 4,41 \times 10^{-5} T^2 - 2,64 \times 10^{-9} T^3) dT$$

$$\Delta H_T = 230422,93 + 72,390T - 0,0555T^2 + 1,367 \times 10^{-5} T^3 - 0,66 \times 10^{-9} T^4$$

$$\ln K_T = \ln K_{298} + 1/R \int_{298}^T \frac{\Delta H_T}{T^2} dT$$

$$\ln K_T = -68,9 + (1/R) \int_{298}^T \left\{ \frac{230422,93 + 72,390T - 0,0555T^2 + 1,367 \times 10^{-5} T^3 - 0,66 \times 10^{-9} T^4}{T^2} \right\} dT$$

$$\ln K_T = -68,9 + (1/8.314) \left\{ -230422,93 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + 72,380 \ln(T/298) + 0,0555(T-298) - 10,6835 \times 10^{-5} (T^2 - 298^2) - 0,22 \times 10^{-9} (T^3 - 298^3) \right\}$$



$$F_C = F_{\text{karbonmonoksit}}$$

$$F_D = F_{\text{hidrojen}}$$

$$F_A = F_{\text{metan}}$$

$$F_B = F_{\text{karbondioksit}}$$

$$F_{B0} = F_{A0}$$

$$F_C = F_{C0} + 2F_{A0} * X_{Ae} \quad \Longrightarrow \quad F_C = 2F_{A0} * X_{Ae}$$

$$F_D = F_{D0} + 2F_{A0} * X_{Ae} \quad \Longrightarrow \quad F_D = 2F_{A0} * X_{Ae}$$

$$F_B = F_{B0} - F_{A0} * X_{Ae} \quad \Longrightarrow \quad F_B = F_{A0}(1 - X_{Ae})$$

$$F_A = F_{A0} - F_{A0} * X_{Ae} \quad \Longrightarrow \quad F_A = F_{A0}(1 - X_{Ae})$$

EK-5. (Devam) Metanın kuru reformunun denge dönüşümünün hesaplanması

$$F_T = F_{T0} + 2 F_{A0} \cdot X_{Ae}$$

İdeal olmayan gaz karışımları için; $K_f = K_\phi K_y P^{\Delta n}$

$$K_T = K_Y \cdot K_f \cdot P^{\Delta n}, K_f = 1$$

$$K_T = K_Y \cdot K_f \cdot P^{\Delta n} \quad \Delta n = -2, P: 1 \text{ bar}$$

$$y_A = \frac{F_A}{F_T}, y_B = \frac{F_B}{F_T}, y_C = \frac{F_C}{F_T}, y_D = \frac{F_D}{F_T}$$

$$y_A = \frac{F_{A0}(1 - x_{Ae})}{F_{T0} + 2F_{A0}x_{Ae}}, y_B = \frac{F_{A0}(1 - x_{Ae})}{F_{T0} + 2F_{A0}x_{Ae}}$$

$$y_C = \frac{2F_{A0}x_{Ae}}{F_{T0} + 2F_{A0}x_{Ae}}, y_D = \frac{2F_{A0}x_{Ae}}{F_{T0} + 2F_{A0}x_{Ae}}$$

$$K_y = \frac{y_C^2 \cdot y_D^2}{y_A \cdot y_B}$$

$$K_y = \frac{\left[\frac{2F_{A0}X_{Ae}}{F_{T0} + 2F_{A0}x_{Ae}} \right]^2 \left[\frac{2X_{Ae}}{F_{T0} + 2F_{A0}x_{Ae}} \right]^2}{\left[\frac{F_{A0}(1 - x_{Ae})}{F_{T0} + 2F_{A0}x_{Ae}} \right] \left[\frac{F_{A0}(1 - x_{Ae})}{F_{T0} + 2F_{A0}x_{Ae}} \right]}$$

$$K_y = K_T$$

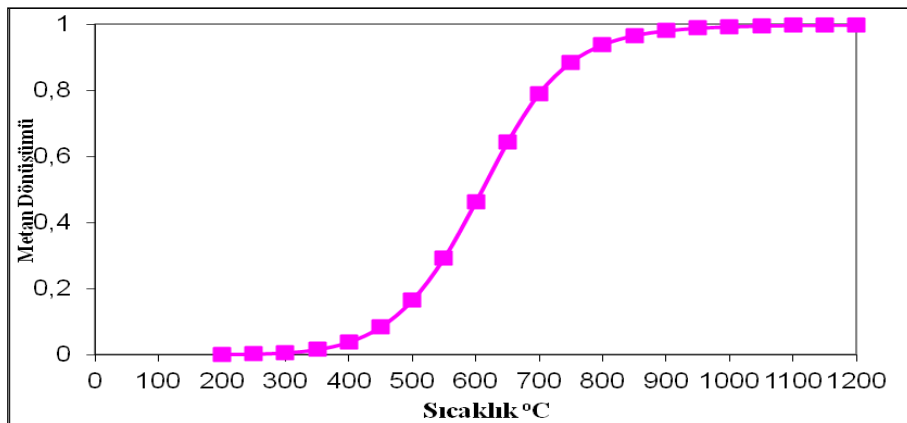
*İnert madde oranının artırılması ile denge dönüşümünde nasıl bir değişim olduğuna bakılacaktır.

- CH₄/CO₂/Ar:1/1/1
- CH₄/CO₂/Ar:1/1/0.5
- CH₄/CO₂/Ar:1/1/3
- CH₄/CO₂/Ar:1/1/8

EK-5. (Devam) Metanın kuru reformunun denge dönüşümünün hesaplanması

Çizelge 5.4. Farklı sıcaklıklar için metanın kuru reform reaksiyonunda belirlenen denge sabitleri ve denge dönüşüm değerleri $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=(1:1:1)$

T, °C	T, K	$\text{Ln}K_{298}$	$\text{Ln}K$	k	Xae
200	473	-68,9	-31,49	2,13E-14	0,00027
250	523	-68,9	-25,28	1,03E-11	0,00126
300	573	-68,9	-20,16	1,73E-09	0,0046
350	623	-68,9	-15,85	1,31E-07	0,0135
400	673	-68,9	-12,14	5,26E-06	0,0338
450	723	-68,9	-8,95	1,28E-04	0,075
500	773	-68,9	-6,15	2,08E-03	0,1494
550	823	-68,9	-3,7	2,42E-02	0,269
600	873	-68,9	-1,55	0,213	0,433
650	923	-68,9	0,41	1,487	0,6155
700	973	-68,9	2,15	8,504	0,7702
750	1023	-68,9	3,72	41,019	0,8730
800	1073	-68,9	5,2	170,84	0,9313
850	1123	-68,9	6,5	626,33	0,9623
900	1173	-68,9	7,65	2053,75	0,9786
950	1223	-68,9	8,74	6104,7	0,9874
1000	1273	-68,9	9,74	16638,1	0,9923
1050	1323	-68,9	10,7	41982,8	0,9952
1100	1373	-68,9	11,6	98897,1	0,9968
1150	1423	-68,9	12,4	219058,9	0,9979
1200	1473	-68,9	13,08	459103,0	0,9985

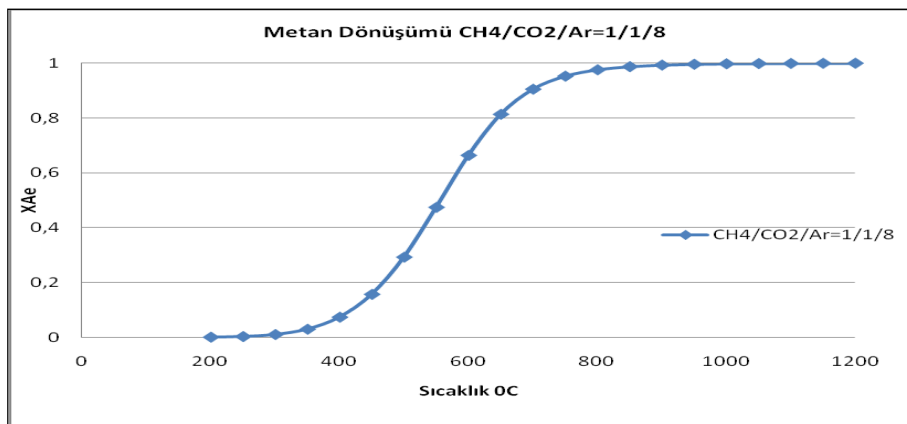


Şekil 5.1. Metanın farklı sıcaklıkta denge dönüşüm grafiği ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}:1/1/1$)

EK-5. (Devam) Metanın kuru reformunun denge dönüşümünün hesaplanması

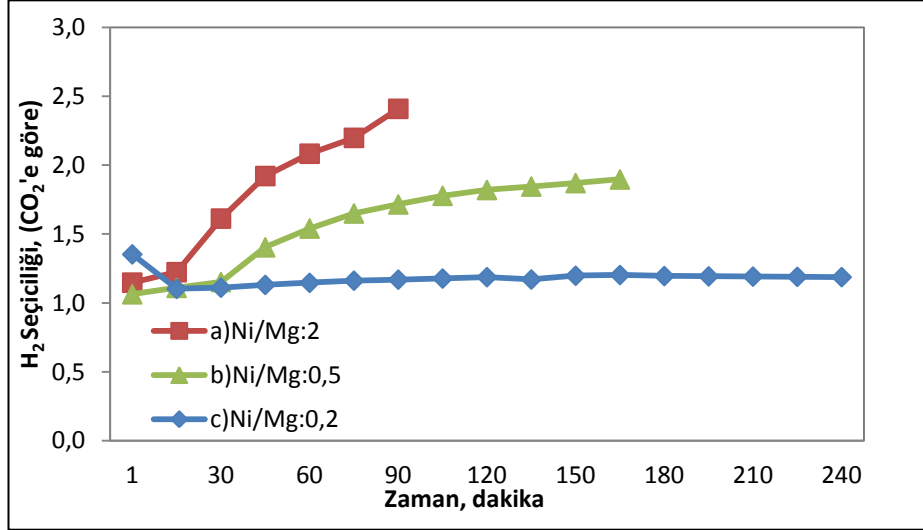
Çizelge 5.5. Farklı sıcaklıklar için metanın kuru reform reaksiyonunda belirlenen denge sabitleri ve denge dönüşüm değerleri $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=(1:1:8)$

$T, ^\circ\text{C}$	T, K	$\text{Ln}K_{298}$	$\text{Ln}K$	k	X_{ae}
200	473	-68,9	-31,49	2,13E-14	0,000604
250	523	-68,9	-25,28	1,03E-11	0,00283
300	573	-68,9	-20,16	1,73E-09	0,01019
350	623	-68,9	-15,85	1,31E-07	0,0296
400	673	-68,9	-12,14	5,26E-06	0,0735
450	723	-68,9	-8,95	1,28E-04	0,1568
500	773	-68,9	-6,15	2,08E-03	0,2923
550	823	-68,9	-3,7	2,42E-02	0,474
600	873	-68,9	-1,55	0,213	0,6635
650	923	-68,9	0,41	1,487	0,81336
700	973	-68,9	2,15	8,504	0,9049
750	1023	-68,9	3,72	41,019	0,9524
800	1073	-68,9	5,2	170,84	0,9756
850	1123	-68,9	6,5	626,33	0,9870
900	1173	-68,9	7,65	2053,75	0,9927
950	1223	-68,9	8,74	6104,7	0,9958
1000	1273	-68,9	9,74	16638,1	0,9974
1050	1323	-68,9	10,7	41982,8	0,9984
1100	1373	-68,9	11,6	98897,1	0,9989
1150	1423	-68,9	12,4	219058,9	0,9993
1200	1473	-68,9	13,08	459103,0	0,9995

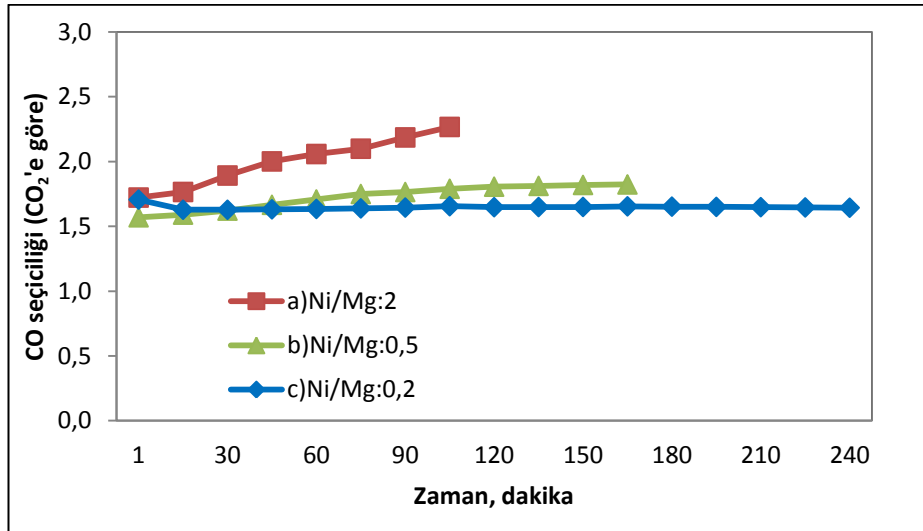


Şekil 5.2. Metanın farklı sıcaklıkta denge dönüşüm grafiği

EK-6. Ni-MgAlO katalizörlerinin aktivite sonuçları ve reaksiyon sonrası XRD ve d-değerleri sonuçları

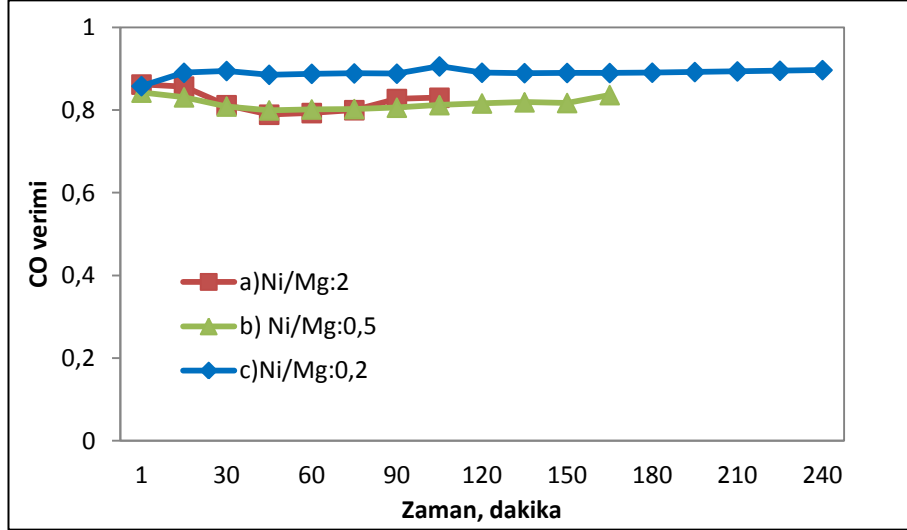


Şekil 6.1. a) Ni-MgAlO1, b) Ni-MgAlO2, c) Ni-MgAlO3 katalizörleri ile elde edilen CO₂ dönüşümüne göre belirlenen H₂ seçiciliği

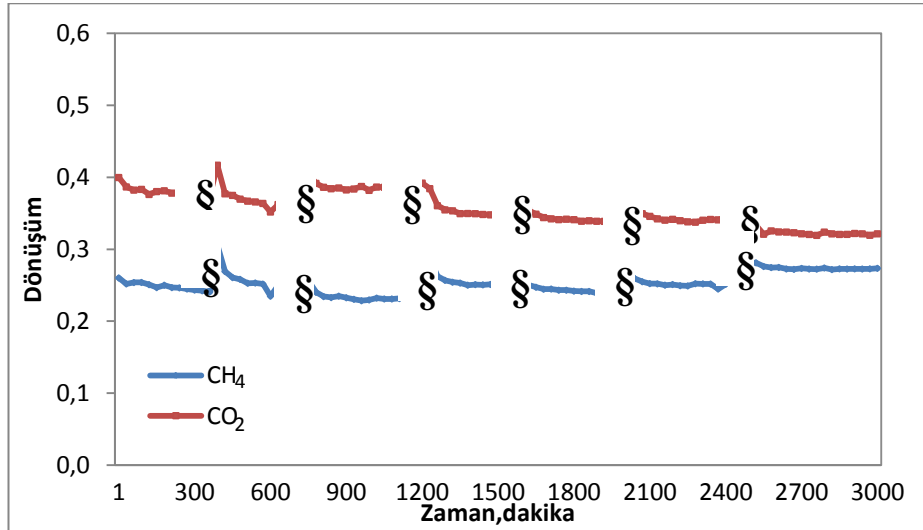


Şekil 6.2. a) Ni-MgAlO1, b) Ni-MgAlO2, c) Ni-MgAlO3 katalizörleri ile elde edilen CO₂ dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliği

EK-6. (Devam) Ni-MgAlO katalizörlerinin aktivite sonuçları ve reaksiyon sonrası XRD ve d-değerleri sonuçları

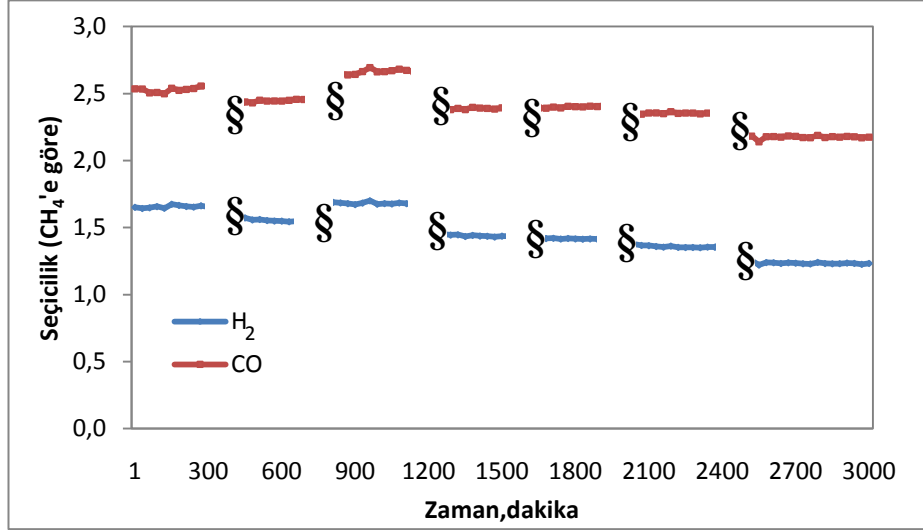


Şekil 6.3. a) Ni-MgAlO1, b) Ni-MgAlO2, c) Ni-MgAlO3 Ni-MgAlO katalizörlerinin CO verimi

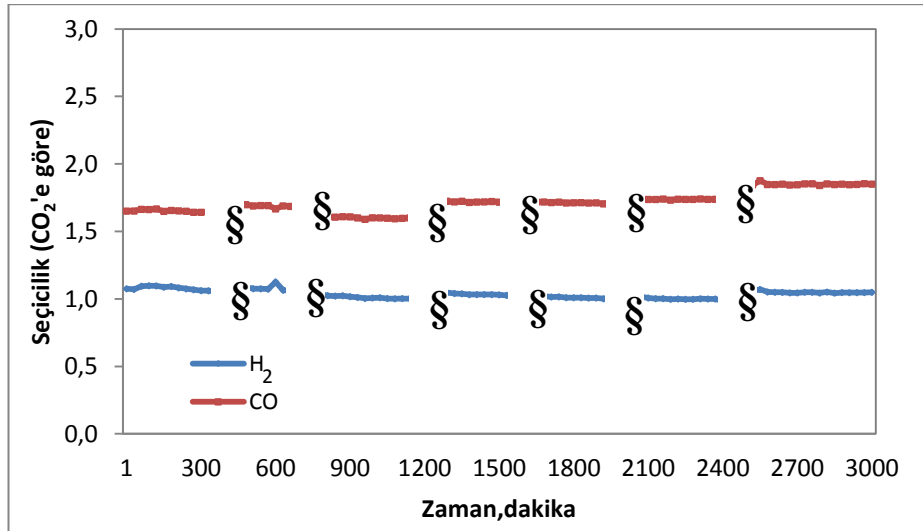


Şekil 6.4. Ni-MgAlO3 katalizörü ile elde edilen metan ve CO₂ dönüşümü (3 000 dakika)

EK-6. (Devam) Ni-MgAlO katalizörlerinin aktivite sonuçları ve reaksiyon sonrası XRD ve d-değerleri sonuçları

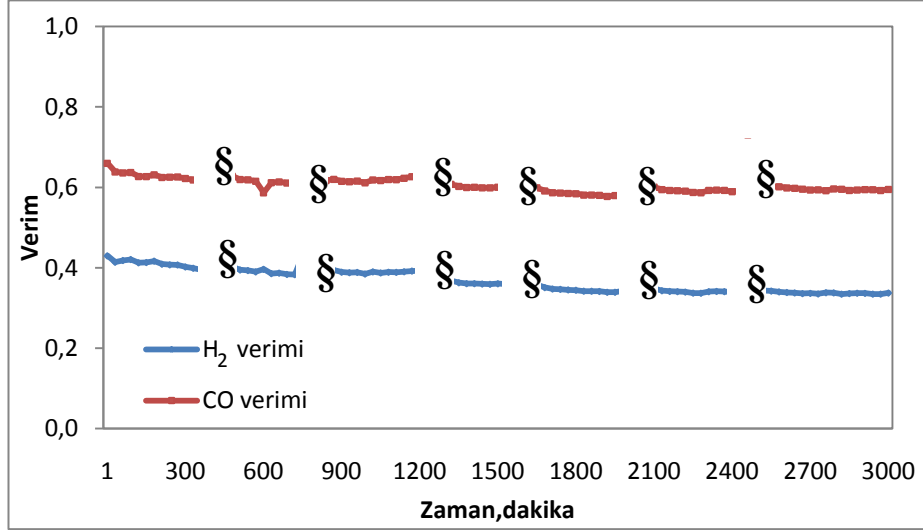


Şekil 6.5. Ni-MgAlO₃ katalizörü ile elde edilen CH₄ dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (3000 dakika)



Şekil 6.6. Ni-MgAlO₃ katalizörü ile elde edilen CO₂ dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (3000 dakika)

EK-6. (Devam) Ni-MgAlO katalizörlerinin aktivite sonuçları ve reaksiyon sonrası XRD ve d-değerleri sonuçları



Şekil 6.7. Ni-MgAlO₃ katalizörünün CO ve H₂ verimi (3000 dakika)

Çizelge 6.1. Ni-MgAlO₂ katalizörünün reaksiyon sonrası X-ışını kırınım desenleri ve d-değeri

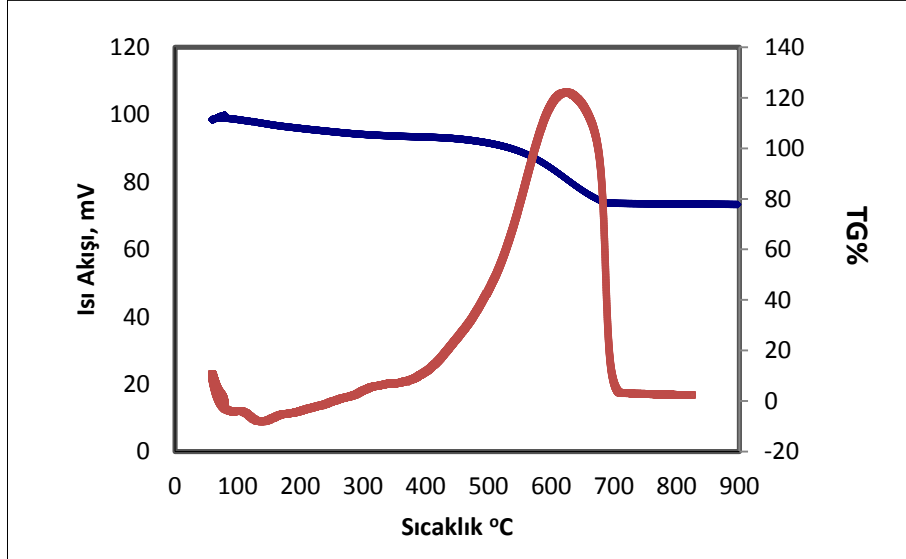
Numune		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler	
Ni-MgAlO ₂ Ni/Mg:0,5 XRD Analiz Sonuçları -		Ni-MgAlO _x (Tysganok ve ark., 2005)		Ni(File No=4-850)		C(File No=26-1076)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
3,37	100	-	-	-	-	3,35	100
2,41	12	2,45	42	-	-	-	-
2,07	49	2,07	100	-	-	2,08	10
2,04	62	-	-	2,03	100	2,03	10
1,76	43	-	-	1,76	44	-	-
-	-	-	-	-	-	1,67	10
1,47	32	1,48	40	-	-	-	-
1,26	17	1,30	20	1,25	14	1,24	10
1,24	17	1,25	20	-	-	-	-
-	-	-	-	1,06	11	-	-

EK-6. (Devam) Ni-MgAlO katalizörlerinin aktivite sonuçları ve reaksiyon sonrası XRD ve d-değerleri sonuçları

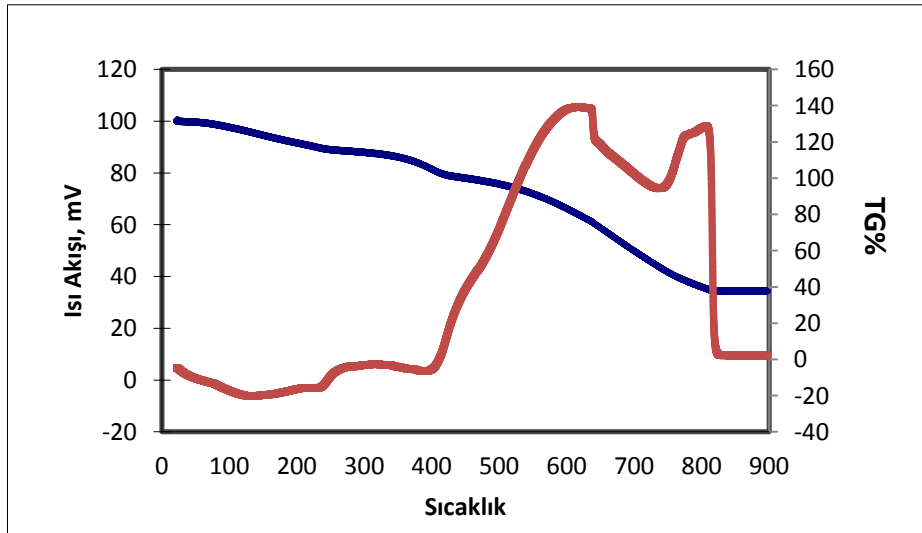
Çizelge 6.2. Ni-MgAlO₃ katalizörünün reaksiyon sonrası X-ışını kırınım desenleri ve d-değeri (240 dak.)

Numune		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler		Literatürde Verilen Değerler	
Ni-MgAlO ₃ Ni/Mg:0,2 XRD Analiz Sonuçları -		Ni-MgAlO _x (Tysganok ve ark., 2005)		Ni(File No=4-850)		C(File No=26-1076)	
d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io	d Değeri (Å)	I/Io
3,42	14	-	-	-	-	3,35	100
2,53	23	2,45	42	-	-	-	-
2,08	100	2,07	100	2,03	100	2,08	10
1,76	4	-	-	1,76	44	-	-
-	-	-	-	-	-	1,67	10
1,47	36	1,48	40	-	-	-	-
1,24	8	1,30	20	1,25	14	1,24	10
1,20	9	1,25	20	-	-	-	-
-	-	-	-	1,06	11	-	-

EK-7. Farklı sürelerde reaksiyona giren Ni-MgAlO₃ katalizörlerinin TGA/DTA analiz grafikleri

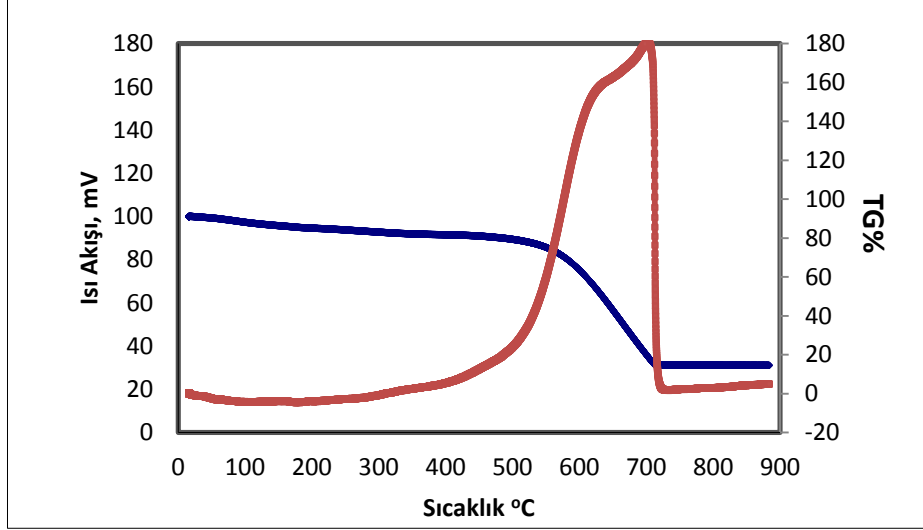


Şekil 7.1. Ni-MgAlO₃ katalizörünün 240 dak. reaksiyon sonrasında TGA/DTA analiz grafiği



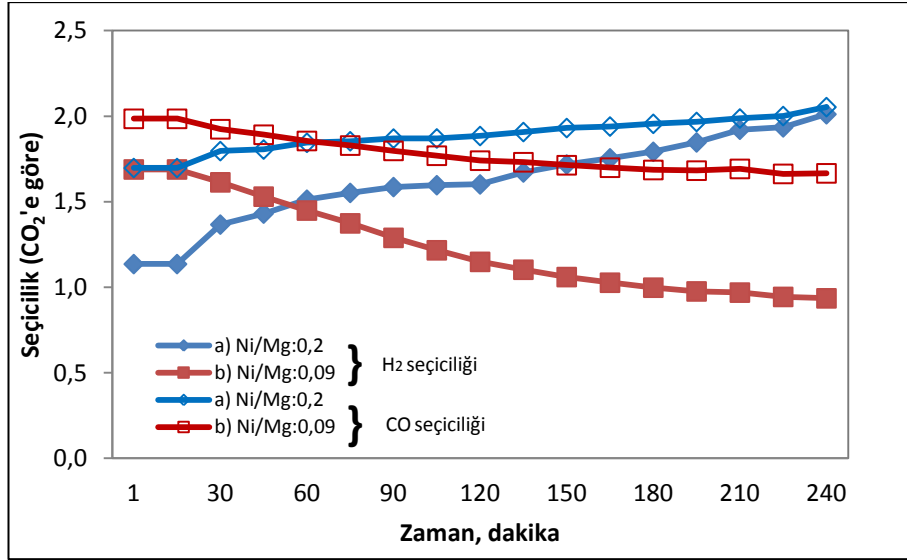
Şekil 7.2. Ni-MgAlO₃ katalizörünün 1440 dak. reaksiyon sonrasında TGA/DTA analiz grafiği

EK-7. (Devam) Farklı sürelerde reaksiyona giren Ni-MgAlO₃ katalizörlerinin TGA/DTA analiz grafikleri

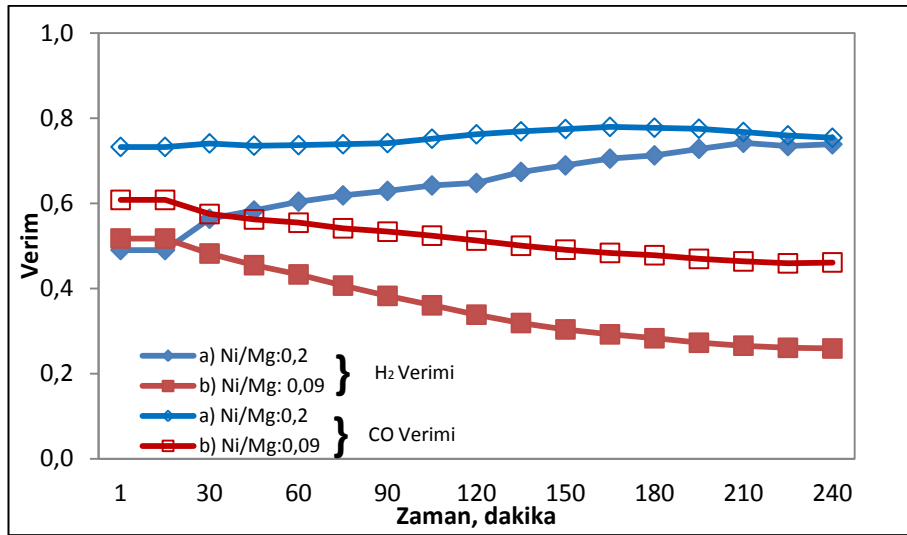


Şekil 7.3. Ni-CaAlO katalizörünün 240 dak. reaksiyon sonrasında TGA/DTA analiz grafiği

EK-8. Ni içerikli Ni-MgAlO, Ni@MgAlO ve Ni-CaAlO Ni@CaAlO katalizörlerinin aktivite sonuçları

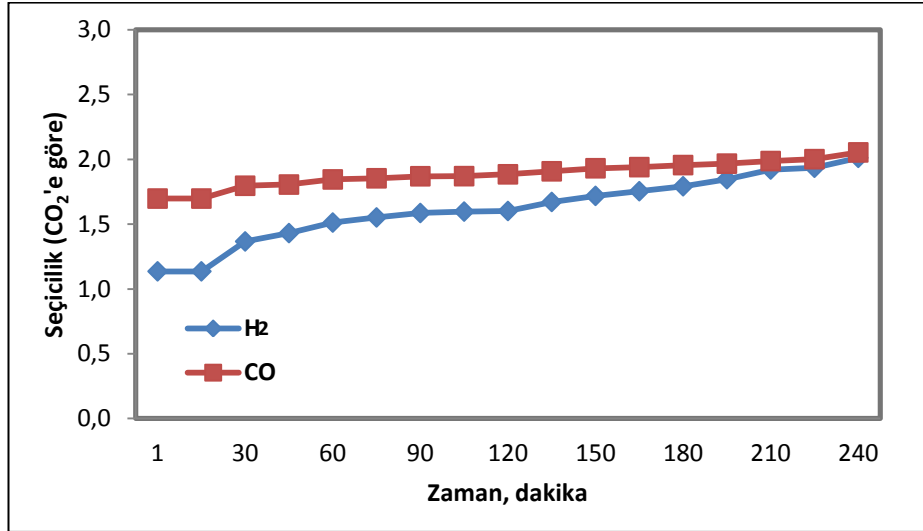


Şekil 8.1. a)Ni@MgAlO, b) Ni@MgAlO₂ katalizörleri ile elde edilen CO₂dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçiciliği

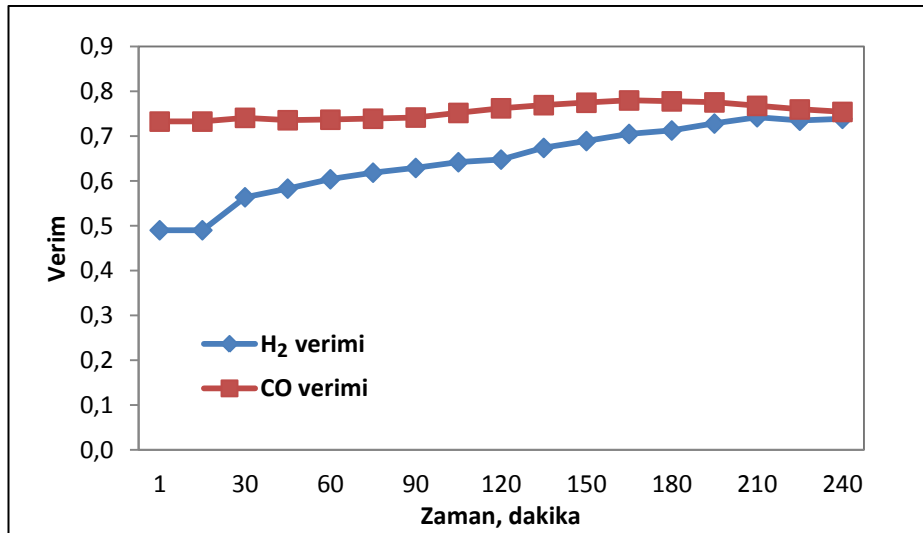


Şekil 8.2. a)Ni@MgAlO, b) Ni@MgAlO₂ katalizörlerinin H₂ ve CO verimi

EK-8. (Devam) Ni içerikli Ni-MgAlO, Ni@MgAlO ve Ni-CaAlO Ni@CaAlO katalizörlerinin aktivite sonuçları

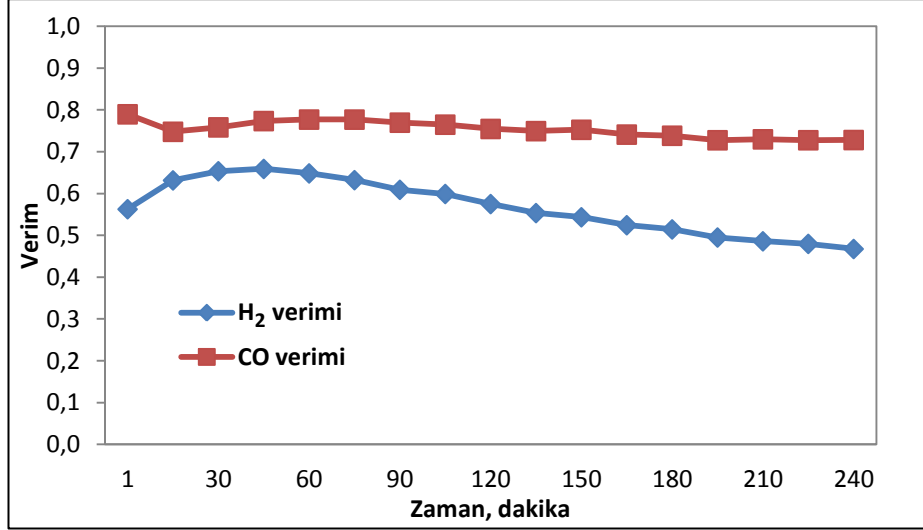


Şekil 8.3. Ni@MgAlO1 katalizörü ile elde edilen CO₂ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçiciliği

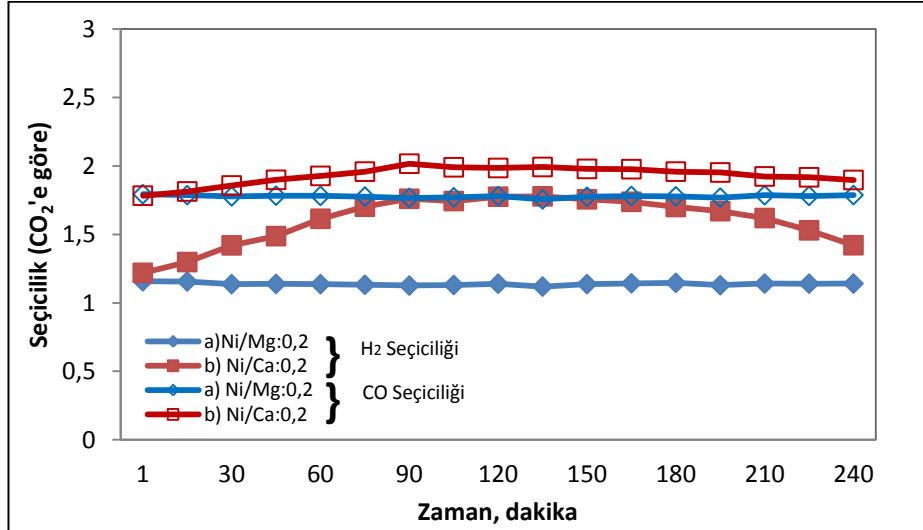


Şekil 8.4. Ni@MgAlO1 katalizörünün CO ve H₂ verimi

EK-8. (Devam) Ni içerikli Ni-MgAlO, Ni@MgAlO ve Ni-CaAlO Ni@CaAlO katalizörlerinin aktivite sonuçları

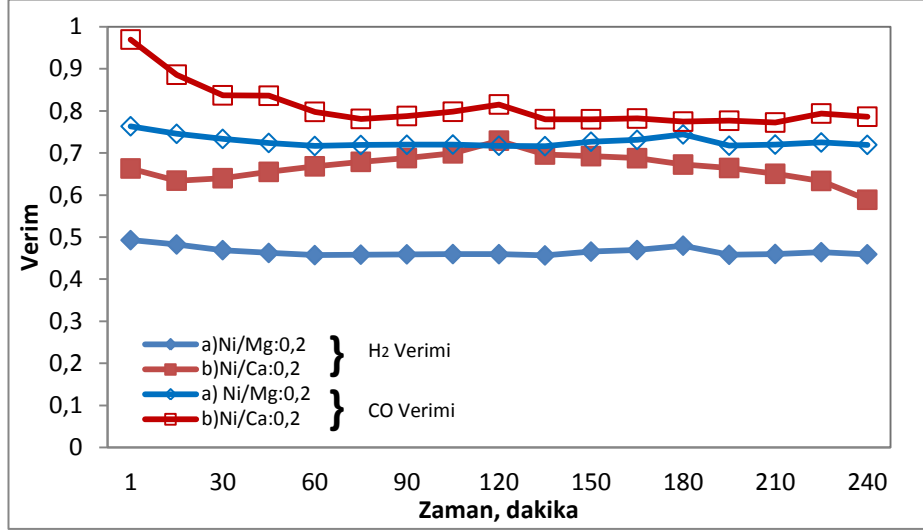


Şekil 8.5. Ni@CaAlO katalizörünün H₂ ve CO verimi



Şekil 8.6. a) Ru@Ni-MgAlO, b) Ru@Ni-CaAlO katalizörleri ile elde edilen CO₂ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilikleri

EK-8. (Devam) Ni içerikli Ni-MgAlO, Ni@MgAlO ve Ni-CaAlO Ni@CaAlO katalizörlerinin aktivite sonuçları



Şekil 8.7. a) Ru@Ni-MgAlO, b) Ru@Ni-CaAlO katalizörlerinin H₂ ve CO verimleri

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : TOPALOĞLU Gülçin
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 03.12.1984, ANKARA
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 273-22-42
 e-mail : yerlikayagulcin@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Fen Bilimleri Enstitüsü	2012
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2008
Lise	Etimesgut Anadolu Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008-2009	Bağdat baharatları Gıda San. Ltd. Şti.	Üretim Müh./Dış Tic. Uzmanı
2010-.....	Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı	İş Müfettişi Yardımcısı

Yabancı Dil

İngilizce
 Almanca