

**KARBONDİOKSİT AKTİVASYONU İLE METANDAN HİDROJEN
ÜRETİMİ REAKSİYONUNUN MCM-41 DESTEKLİ
KATALİZÖRLERDE İNCELENMESİ**

Hüseyin ARBAĞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2008

ANKARA

Hüseyin ARBAĞ tarafından hazırlanan KARBONDİOKSİT AKTİVASYONU İLE METANDAN HİDROJEN ÜRETİMİ REAKSİYONUNUN MCM-41 DESTEKLİ KATALİZÖRLERDE İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Gülşen DOĞU

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

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

(Ünvanı, Adı ve Soyadı)	
(Anabilim Dalı, Üniversite Adı)	
(Ünvanı, Adı ve Soyadı)	
(Anabilim Dalı, Üniversite Adı)	
(Ünvanı, Adı ve Soyadı)	
(Anabilim Dalı, Üniversite Adı)	
(Ünvanı, Adı ve Soyadı)	
(Anabilim Dalı, Üniversite Adı)	
(Ünvanı, Adı ve Soyadı)	
(Anabilim Dalı, Üniversite Adı)	

Tarih:/...../.....

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

Prof. Dr. Nermin ERTAN

.....

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.

Hüseyin ARBAĞ

**KARBONDİOKSİT AKTİVASYONU İLE METANDAN HİDROJEN
ÜRETİMİ REAKSİYONUNUN MCM-41 DESTEKLİ KATALİZÖRLERDE
İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Hüseyin ARBAĞ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2008**

ÖZET

Metanın karbondioksit aktivasyonu ile sentez gazı üretim reaksiyonu, metan ve karbondioksitin kullanılabilir kimyasal ürünlere dönüşümü nedeniyle önemli bir reaksiyondur. Bu çalışmada yüksek yüzey alanına sahip ve mezogözenekli MCM-41 destekli nikel ve nikel-rodyum katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonuna gösterdikleri aktiviteleri incelenmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde, farklı Ni/Si oranında Ni-MCM-41 katalizörleri doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. Rodyum ise emdirme yöntemiyle Ni-MCM-41 katalizörünün yapısına ilave edilmiştir. Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilecek olan katalizörler reaksiyondan önce H₂ gazı akışında indirgenmişlerdir. Hidrotermal sentezin son basamağı olan kalsinasyon işleminden sonra ve indirgeme işleminden sonra olmak üzere, hazırlanan katalizörlerin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD, BET yüzey alanı, EDS ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Metanın kuru reform reaksiyonunun gerçekleştirilebilmesi amacıyla dolgu kolon reaktör sistemi kurulmuştur. Gaz analizleri reaktör çıkışına doğrudan bağlı olan gaz kromatograf ile yapılmıştır. Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörlerin katalitik test sonuçları metan ve karbondioksit dönüşümü, hidrojen ve karbon monoksit seçiciliği ve verimleri yardımıyla değerlendirilmiştir. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizöründe ilk andaki CO₂

dönüşümünün (0,41) metan dönüşümünden (0,31) ve CO veriminin (0,72) H₂ veriminden (0,50) daha yüksek olması ters su gazı reaksiyonu ile açıklanabilir. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörünün 25 saat süreyle metanın kuru reform reaksiyonundaki katalizör ömrü araştırılarak, 25 saat sonunda katalizörün aktifliğini tam olarak kaybetmediği ve 25. saatin sonunda metan dönüşümünün 0,10 olduğu belirlenmiştir. Rodyumun emdirme yöntemiyle Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörünün yapısına eklenerek, katalizörün aktivitesinin arttırılabildiği görülmüştür.

Bilim Kodu : 912.1.080
Anahtar Sözcükler : Metanın kuru reform reaksiyonu, Ni ve Rh katalizörler, MCM-41
Sayfa Numarası : 122
Tez Yöneticisi : Prof.Dr. Gülşen DOĞU

**INVESTIGATION OF PRODUCTION OF HYDROGEN BY CARBON
DIOXIDE REFORMING OF METHANE OVER MCM-41 SUPPORTED
CATALYSTS
(M. Sc. Thesis)**

Hüseyin ARBAÇ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2008

ABSTRACT

Production of synthesis gas by CO₂ reforming of methane is an important reaction because of converting CO₂ and CH₄ into a useful chemical product. In this study, activities of high surface area, nickel and nickel-rhodium incorporated MCM-41 like mesoporous catalysts in dry reforming of methane were investigated. In the first part of the study, Ni-MCM-41 catalysts with different Ni/Si ratio were synthesized by direct hydrothermal synthesis. Rh was incorporated to Ni-MCM-41-I by impregnation method. Before the dry reforming of methane, the catalysts were reduced by hydrogen. Physical and structural properties of catalysts were investigated by XRD, BET surface area, EDS and SEM analysis after calcination, the last step of hydrothermal synthesis, and after reduction. Fixed-bed reactor system was set up for dry reforming methane. Reaction products were analyzed by online gas chromatography. Catalytic activity data for the catalysts in dry reforming of methane were evaluated in terms of methane and CO₂ conversion, selectivity and yield of hydrogen and CO. Over Ni-MCM-41(0,2)-TB catalyst, higher CO₂ conversion (0.41) than the initial methane conversion (0.31) and higher CO yield (0.72) than H₂ yield (0.50) were considered to be due to the occurrence of reverse water gas shift reaction. Long time activity and stability test of Ni-MCM-41(0,2)-TB catalyst was carried out for 25 hours. At the end of 25th hour

the catalyst didn't lose its activity and methane conversion was found as 0.1. By the incorporation of Rh into Ni-MCM-41(0,2)-I catalyst, the activity of catalyst was increased.

Science Code : 912.1.080

Key Words : Dry reforming of methane, Ni and Rh catalyst, MCM-41

Page Number: 122

Adviser : Prof.Dr. Gülşen DOĞU

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.

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

Bugünlere gelmemde yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen annem Halime ARBAĞ, babam Ömer ARBAĞ, kardeşlerim Tuğba ARBAĞ ve Abdulkadir ARBAĞ'a ve tüm akrabalarım, ayrıca halam Nazmiye BİÇER'e, ağabeyim Hakkı BİÇER'e, teyzem Saliha BİÇER ve ailesine teşekkürü bir borç bilirim.

Tezle veya bölüm işleriyle ilgili herhangi bir anda sıkıştığım anda benden desteklerini esirgemeyen oda kardeşlerim Zeynep ÖZAYDIN ve Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU'ya, yine bölümle ilgili çalışmalarında benden desteklerini esirgemeyen Fatma DURAN, Mehmet TAŞDEMİR, Osman AFYON, Uğur HARBİLİ, Derya ÖNCEL ÖZGÜR, Emine KAYA, Alpay ŞAHİN, Arzu SOLMAZ arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim. Kinetik laboratuvarında bana gösterdikleri sabır, anlayış ve desteklerinden dolayı Özge AKTAŞ, Levent DEĞİRMENCİ, Nalan ÖZBAY, Veli ŞİMŞEK, Özlem YILDIZ, Selen ÖZKOÇER ve Esra SARIER arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemizi sağlayan Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine, Kimya Mühendisliği Kimya Laboratuvarı çalışanlarına ve tüm asistan arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. Bu çalışmaya yaptıkları kısmi destekten dolayı TÜBİTAK (Proje No: 107M066) ve Gazi Üniversitesi Araştırma Fonu'na (Proje No: 06/2006-11) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	2
2.1. M41S Ailesi ve MCM-41 ile İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar.....	2
2.2. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu.....	10
2.2.1. Metanın kuru reform reaksiyonu için literatürde yapılan çalışmalar.....	12
3. DENEYSEL METOD.....	20
3.1. Sentez Çalışmaları.....	20
3.1.1. Saf MCM-41'in hidrotermal sentezi.....	20
3.1.2. Ni-MCM-41'in doğrudan hidrotermal sentezi.....	22
3.1.3. Rh@Ni-MCM-41 katalizörlerinin emdirme yöntemiyle hazırlanması.....	24
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları.....	26
3.2.1. X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD).....	27
3.2.2. BET (Brunauer, Emmett, Teller) Yüzey Alanı.....	28

	Sayfa
3.2.3. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS).....	29
3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).....	29
3.3. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu Deneyleri.....	30
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	35
4.1. Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları.....	35
4.1.1. Saf MCM-41.....	35
4.1.2. Nikel içerikli MCM-41 katalizörleri.....	39
4.1.3. Rodyum içerikli Ni-MCM-41 katalizörü.....	52
4.1.4. Hazırlanan malzemelerin özelliklerinin karşılaştırılması.....	54
4.2. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu Deneysel Sonuçları.....	59
4.2.1. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,5)-İ (toz) katalizörlerinin aktivite sonuçları.....	63
4.2.2. Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörünün metanın kuru reform reaksiyonu için aktivite sonuçları.....	68
4.2.3. Farklı oranlarda Ni içeren MCM-41 katalizörlerinin aktivite sonuçları (1-2 mm tane çapında).....	71
4.2.4. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörlerinin aktivite sonuçlarının karşılaştırılması.....	78
4.2.5. Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörünün uzun ömürlülük aktivite testi.....	81
5. SONUÇLAR	84
KAYNAKLAR.....	86
EKLER.....	90
EK-1. Ürün Ve Reaktant Gazlarının Gaz Kromatografi Cihazıyla Kalibrasyonu.....	91
EK-2. Kalsine Edilmiş Ni-MCM-41 Katalizörlerinin XRD Analizleri ve d-değeri Sonuçları.....	94
EK-3. Kalsine Edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri.....	99
EK-4. Kalsine Edilmiş Ni-MCM-41 Numunelerinin SEM Fotoğrafları.....	102

Sayfa

EK-5. İndirgenmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD analizleri ve d-değeri sonuçları.....	104
EK-6. İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizi grafikleri.....	108
EK-7. İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ Numunelerinin SEM Fotoğrafları.....	109
EK-8. İndirgenmiş Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinin EDS analizi grafiği.....	111
EK-9. Diferansiyel Reaktörde Madde Denkliği.....	112
EK-10 Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen CH ₄ -CO ₂ dönüşümü, CO-H ₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama.....	114
EK-11. Ni-MCM-41-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan ve karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H ₂ seçicilikleri.....	119
EK-12. Ni-MCM-41-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için CO ve H ₂ verimleri.....	121
ÖZGEÇMİŞ.....	122

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Hazırlanan saf MCM-41, Ni-MCM-41 ve Rh@Ni-MCM-41 malzemelerinin sentez yöntemleri, numune adları ve sentez çözeltisindeki metal oranları	26
Çizelge 4.1. MCM-41 ve T-MCM-41'in XRD ve d-değerleri sonuçları.....	36
Çizelge 4.2. Saf MCM-41 (MCM-41 ve T-MCM-41) malzemelerinin yüzey alanları.....	37
Çizelge 4.3. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41(0,5) numunesi için XRD analizi ve d-değeri sonuçları.....	41
Çizelge 4.4. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi sonuçları.....	42
Çizelge 4.5. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 malzemelerinin BET yüzey alanları ve BJH ortalama gözenek çapları.....	44
Çizelge 4.6. İndirgenmiş Ni-MCM-41(0,2) numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları.....	48
Çizelge 4.7. İndirgenmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi sonuçları...	48
Çizelge 4.8. İndirgenmiş Ni-MCM-41 malzemelerinin yüzey alanları.....	50
Çizelge 4.9. İndirgenmiş Rh@Ni-MCM-41(0,2) numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları.....	53
Çizelge 4.10. İndirgenmiş Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ numunesinin EDS analizi...	54
Çizelge 4.11. İndirgenmiş ve kalsine edilmiş Ni-MCM-41 numunelerinin EDS analizi sonuçları.....	55
Çizelge 4.12. Kalsine edilmiş ve indirgenmiş Ni-MCM-41 numunelerinin tek nokta BET yüzey alanları ve BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapları	57
Çizelge 4.13. Metanın kuru reform reaksiyonunda kullanılan Ni-MCM-41 katalizörleri ve EDS analizleriyle belirlenen Ni/Si molar oranları (1-2 mm tane çapında)	72

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Saf MCM-41'in hidrotermal sentezinin şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.2. Ni-MCM-41'in doğrudan hidrotermal sentezi ile üretiminin şematik gösterimi.....	24
Şekil 3.3. Rh@Ni-MCM-41 katalizörünün emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi.....	25
Şekil 3.4. H ₂ gazı için belirlenen kalibrasyon grafiği.....	32
Şekil 3.5. CH ₄ , CO ₂ , H ₂ ve CO gaz karışımı için örnek bir gaz kromatogramı...	32
Şekil 3.6. Metanın kuru reform reaksiyonu deney sisteminin şematik gösterimi.	34
Şekil 4.1. Saf MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (a) MCM-41 (b) T-MCM-41.....	36
Şekil 4.2. MCM-41 numunesinin 77K'de azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.....	37
Şekil 4.3. MCM-41 numunesinin BJH adsorpsiyon yöntemiyle belirlenen gözenek çapı dağılımı.....	38
Şekil 4.4. Doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle üretilmiş Ni-MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (Kalsine edilmiş), (a) Ni-MCM-41(0,02), (b) Ni-MCM-41(0,05), (c) Ni-MCM-41(0,1), (d) Ni-MCM-41(0,2), (e) Ni-MCM-41(0,5), (f) T-Ni-MCM-41(0,5).....	40
Şekil 4.5. Ni-MCM-41 katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	43
Şekil 4.6. Ni-MCM-41 katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımları.....	44
Şekil 4.7. İndirgenmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri (a) Ni-MCM-41(0,02)-İ, (b) Ni-MCM-41(0,05)-İ, (c) Ni-MCM-41(0,1)-İ, (d) Ni-MCM-41(0,2)-İ, (e) Ni-MCM-41(0,5)-İ.....	47
Şekil 4.8. İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ numunelerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	49
Şekil 4.9. İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ numunelerin ortalama gözenek çapları....	50

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörünün XRD deseni.....	53
Şekil 4.11. Ni-MCM-41(0,2), Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Rh@Ni-MCM-41(0,2) numunelerinin XRD desenleri.....	55
Şekil 4.12. MCM-41, Ni-MCM-41(0,2) ve Ni-MCM-41(0,2)-İ numunelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	56
Şekil 4.13. MCM-41, Ni-MCM-41(0,2) ve Ni-MCM-41(0,2)-İ numunelerinin BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapları.....	58
Şekil 4.14. Metanın kuru reform reaksiyonu için termodinamik denge eğrisi ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$).....	62
Şekil 4.15. Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizöründe metanın kuru reform reaksiyonu için CH_4 ve CO_2 dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör).....	64
Şekil 4.16. Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizöründe metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve H_2 seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör).....	64
Şekil 4.17. Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizöründe metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H_2 seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör).....	65
Şekil 4.18. Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizöründe metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H_2 verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör).....	65
Şekil 4.19. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,5)-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan ve karbondioksit dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör).....	66
Şekil 4.20. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,5)-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen H_2 ve CO seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör)...	67
Şekil 4.21. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,5)-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H_2 ve CO seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör).....	67

Şekil	Sayfa
Şekil 4.22. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,5)-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için H ₂ ve CO verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör).....	68
Şekil 4.23. Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan ve karbondioksit dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör).....	69
Şekil 4.24. Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör).....	70
Şekil 4.25. Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör).....	70
Şekil 4.26. Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için H ₂ ve CO verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör).....	71
Şekil 4.27. Ni-MCM-41-İ-TB katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör).....	73
Şekil 4.28. Ni-MCM-41-İ-TB katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör).....	73
Şekil 4.29. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizöründe metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçicilikleri (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör).....	74
Şekil 4.30. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizöründe metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçicilikleri (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör).	75
Şekil 4.31. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizöründe metanın kuru reform reaksiyonu için CO ve H ₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör).....	76
Şekil 4.32. Farklı Ni/Si oranlarında Ni-MCM-41-İ-TB katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için 1. dakikada belirlenen CO ve H ₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör).....	77

Şekil	Sayfa
Şekil 4.33. Farklı Ni/Si oranlarında Ni-MCM-41-İ-TB katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için 240. dakikada belirlenen CO ve H ₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör).....	77
Şekil 4.34. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörlerde metan ve karbondioksit dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)	78
Şekil 4.35. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörlerde metan dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçicilikleri (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)	79
Şekil 4.36. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörlerde karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçicilikleri (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)	80
Şekil 4.37. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörlerde H ₂ ve CO verimleri (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör).....	81
Şekil 4.38. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörü için belirlenen metan ve karbondioksit dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör).....	82
Şekil 4.39. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörü için belirlenen metan dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör).....	82
Şekil 4.40. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörü için belirlenen karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H ₂ ve CO seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör).....	83
Şekil 4.41. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörü için belirlenen H ₂ ve CO verimleri (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör).....	83

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. M41S ailesi yapısı.....	3
Resim 4.1. MCM-41 numunesinin SEM fotoğrafı (a) 5 000, (b) 10 000 büyütme.....	38
Resim 4.2. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 numunelerinin SEM fotoğrafları (5 000 büyütme) (A) MCM-41, (B) Ni-MCM-41(0,02), (C) Ni-MCM-41(0,05), (D) Ni-MCM-41(0,1), (E) Ni-MCM-41(0,2), (F) Ni-MCM-41(0,5).....	45
Resim 4.3. İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ numunelerinin SEM fotoğrafı (5 000 büyütme) (A)MCM-41, (B)Ni-MCM-41(0,1)-İ, (C)Ni-MCM-41(0,2)-İ, (D) Ni-MCM-41(0,5)-İ.....	51
Resim 4.4. (a) MCM-41, (b) Ni-MCM-41(0,2) ve (c) Ni-MCM-41(0,2)-İ numunelerinin SEM fotoğrafları (5 000 büyütme).....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
a	İki gözenek merkezi arasındaki uzaklık
B	FWHM (Full width at half maximum), radyan
L	Kristalin partikül boyutu, nm
S_{H₂} (CH₄)	Metan dönüşümüne göre hidrojen seçiciliği
S_{H₂} (CO₂)	Karbondioksit dönüşümüne göre hidrojen seçiciliği
S_{CO} (CH₄)	Metan dönüşümüne göre karbon monoksit seçiciliği
S_{CO} (CO₂)	Karbondioksit dönüşümüne göre karbon monoksit seçiciliği
X_{CH₄}	Metan dönüşümü
X_{CO₂}	Karbondioksit dönüşümü
V_{H₂}	Hidrojen verimi
V_{CO}	Karbon monoksit verimi
ΔH	Reaksiyon entalpisi, kJ/mol
λ	X-ışını dalgaboyu, Å ⁰
θ	Kırınım açısı

Kısaltmalar	Açıklama
BET	“Brunauer-Emmett-Teller”
CTMABr	Setiltrimetil amonyum bromür
EDS	Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron Mikroskopisi
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı

GİRİŞ

Yüksek yüzey alanına sahip gözenekli malzemeler adsorbent, katalizör ve/veya katalizörün destek maddesi olarak kullanılmaktadırlar. “Mobil Araştırma ve Geliştirme Grubu”, 1992 yılında M41S olarak adlandırılan bir grup mezogözenekli malzemeyi sentezlemişlerdir. M41S ailesinin keşfinden sonra mezogözenekli malzemeler üzerine sentez çalışmaları da artmıştır. M41S ailesinde bir boyutlu hekzagonal gözenek yapısındaki MCM-41 ile birlikte, üç-boyutlu kübik gözenek yapısına sahip MCM-48 ve kararlı olmayan ince tabakalı yapıya sahip MCM-50 malzemeleri mevcuttur [1-3].

Silisli mezogözenekli malzemeler katalitik aktivite için yeterli gerçek aktiviteye sahip değildirler. Katalitik aktivite, silikaya diğer elementlerin (genellikle metaller) ilave edilerek modifiye edilmesiyle sağlanabilir. Bu amaçla; Emdirme Yöntemi (Impregnation Method), Doğrudan Hidrotermal Sentez (Direct Hydrothermal Synthesis) ve Şablonlu İyon Değişim (Template Ion Exchange) metodları kullanılmaktadır [4-13].

Kuru reform reaksiyonu, metanın karbondioksit ile aktivasyonu sonucunda sentez gazının elde edilmesi olarak tanımlanmaktadır. Katalizör yardımıyla gerçekleşen metanın kuru reform reaksiyonu sera etkisine neden olan metan ve karbondioksitin kullanılabilir kimyasal ürünlere (sentez gazı: H_2 ve CO) dönüştürülmesi nedeniyle önemlidir. Bu reaksiyon sonucunda çıkan sentez gazı (H_2+CO) enerji deposu olarak kullanılabilirdiği gibi, reaksiyon sonucunda oluşan sentez gazında H_2 'nin CO 'e oranının yaklaşık bire eşit ($H_2/CO \approx 1$) olması nedeniyle bu ürünler, sıvı karbonların Fischer-Tropsch senteziyle üretiminde hammadde olarak da kullanılabilirler. Metanın kuru reform reaksiyonunun en önemli dezavantajı ise elementel karbon oluşumudur. Karbon birikimi katalizörün aktivitesini düşürmekte bunun sonucunda istenilen ürünlere dönüşüm azalmaktadır [16-21].

Demir (Fe), kobalt (Co), nikel (Ni), platin (Pt), rutenyum (Ru), rodyum (Rh) ve paladyum (Pd) gibi VIII B metallerinin metanın kuru reform reaksiyonunda

kullanılabildiği literatürde belirtilmektedir [16-39]. VIII B metalleri arasında Rh ve Ru, metanın kuru reform reaksiyonuna yüksek aktivite ve elementel karbon oluşumuna karşı iyi direnç gösterdiği literatürde vurgulanmaktadır [18,26,33-39]. Ru ve Rh gibi metallerin yüksek maliyeti çalışmaların nikel katalizörlerde yoğunlaşmasına neden olmuştur. Ni katalizörlerinin metanın kuru reform reaksiyonunda yüksek aktivite gösterdiği, buna rağmen elementel karbon oluşumuna karşı direnç göstermediği literatürde yer almaktadır [17,20-22].

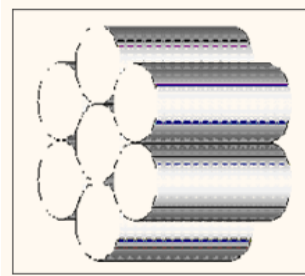
Bu çalışmada karbondioksit aktivasyonu ile metandan hidrojen üretiminin gerçekleştirilebilmesi için, yüksek yüzey alanına sahip ve mezogözenekli MCM-41 destekli Ni ve Ni-Rh katalizörleri hazırlanmıştır. Çalışma için gerekli kaynak araştırması yapılmış, saf MCM-41'in sentezi gerçekleştirilmiş ve tekrarlanabilirliği sağlanmıştır. MCM-41 destekli Ni katalizörleri doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. Ayrıca emdirme yöntemiyle Rh emdirilmiş Rh@Ni-MCM-41 katalizörü hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla X-ışını kırınım desenleri (XRD), Taramalı elektron Mikroskopisi (SEM), Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS), N₂-Adsorpsiyon izotermi analizleri gerçekleştirilmiştir. Metanın kuru reform reaksiyonunun gerçekleştirilebilmesi amacıyla dolgulu kolon reaktör sistemi kurulmuştur. Dolgulu kolon reaktör sisteminde katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonunda katalitik testleri gerçekleştirilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

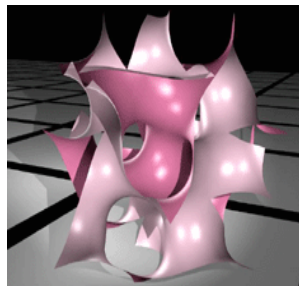
Metanın kuru reform reaksiyonu için katalizör geliştirilmesi konusuyla ilgili olarak literatür araştırması iki bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde katalizöre destek maddesi olarak kullanılan MCM-41 malzemesinin sentezi ve karakterizasyonu, ikinci bölümde ise metanın kuru reform reaksiyonuyla ilgili çalışmalar aşağıda alt başlıklar halinde özetlenmiştir.

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

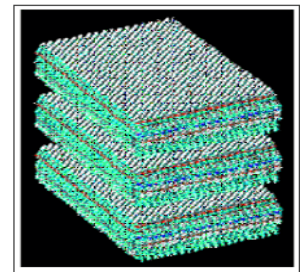
Yüksek yüzey alanına sahip, yapısal özellikleri iyi tanımlanabilen gözenekli malzemeler adsorbent, katalizör veya katalizörün destek maddesi olarak kullanılmaktadırlar. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) sınıflandırmasına göre gözenekli katılar üç sınıfa ayrılmaktadırlar; mikro gözenekli (<2 nm), mezogözenekli (2–50 nm) ve makro gözenekli (>50 nm). Mezogözenekli yapıda olan ve M41S olarak adlandırılan malzemeler “Mobil Araştırma ve Geliştirme Grubu” araştırmacıları tarafından 1992 yılında keşfedilmiştir. Bu malzemeler 2-10 nm arasında değişen düzenli gözenek çap dağılımına ve yüksek yüzey alanına sahiptirler [1]. M41S ailesi bir-boyutlu hekzagonal gözenek yapısındaki MCM-41 (Resim 2.1.a), üç-boyutlu kübik gözenek yapısına sahip MCM-48 (Resim 2.1.b) ve kararlı olmayan ince tabakalı yapıya sahip MCM-50 (Resim 2.1.c) yapılarından oluşmaktadır [1].



a) MCM-41



b) MCM-48



c) MCM-50

Resim 2.1. M41S ailesi yapısı

MCM-41 (Mobil Compositon of Matter-41)'in keşfinden sonra araştırmalar genel olarak aşağıda verilen konularda yoğunlaşmıştır:

- i) Karakterizasyon çalışmaları
- ii) Oluşum mekanizması
- iii) MCM-41'in sentez fikrine dayanan yeni malzemelerin sentezi
- iv) MCM-41'in kullanım alanları ve buna bağlı mezogözenekli malzemeler [2].

M41S'in malzemesinin sentezinde, yapı-yönetici yüzey aktif maddeler, silika kaynağı, çözücü ve katalizör (bir asit veya baz) olmak üzere dört ana bileşen gerekmektedir. Mobil araştırmacılar alkalitrimetil amonyum halojen tuzlarını yüzey aktif madde olarak ve sodyum silikat, tetraetoksi silikat (TEOS), toz silika ve ludoxu silikat kaynağı olarak kullanmışlardır. Mobil araştırmacılar sentez çözeltisinde kullanılan bileşenlerin derişimlerinin, son gözenekli yapıyı önemli ölçüde etkilediğini belirlemişlerdir. Ayrıca araştırmacılar yüzey aktif maddenin zincir uzunluğu arttıkça MCM-41'in gözenek çapının arttığını göstermişlerdir. Daha sonraki çalışmalarda ise sentez yöntemlerinde yenilikler de yapılmıştır. Örnek olarak sentez sırasında asit ekleme, sentez çözeltisinin pH'ını ayarlama, florür iyonları ekleme, ikinci bir yüzey aktif madde ekleme verilebilir [1].

MCM-41'in sentezinde hidrotermal sentez yöntemi kullanılmaktadır. Silisli mezogözenekli malzemeler tek başına katalitik aktiviteye sahip olmadıkları için farklı metaller yüklenerek katalitik aktivite kazanmaları sağlanmaktadır. Bu amaçla kullanılan yöntemler ise;

- 1) Emdirme Metodu (Impregnation Method)
- 2) Doğrudan Hidrotermal Sentez (Direct Hydrothermal Synthesis)
- 3) Şablonlu İyon Değişim (Template Ion Exchange) metodlarıdır [1-15].

Emdirme yöntemi (Impregnation method)

Emdirme yöntemi, hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen saf MCM-41'in üzerine metal kaynağının eklenmesi esasına dayanmaktadır. Emdirme yönteminde metal kaynağı uygun bir çözücüyle çözülerek MCM-41 üzerine eklenir ve sürekli karıştırılarak kurutulur [6,9,11,12,15]. Bu aşama sonucunda metal, MCM-41 yapısına yüklenmiş olur.

Doğrudan hidrotermal sentez (Direct hydrothermal method)

Doğrudan hidrotermal sentez yönteminin emdirme yönteminden farkı, uygun bir çözücüyle çözünen metal kaynağının, yüzey aktif maddenin deiyonize suda çözünüp silika kaynağının bu çözeltiye eklenmesinden sonra elde edilen jele damla damla eklenerek karıştırılmasıdır. Bu aşamadan sonra saf MCM-41'in hidrotermal sentez yöntemi prosedüründeki işlemlerin aynısı uygulanmaktadır [4,7,10].

Şablonlu iyon değişim metodu (Template ion exchange)

Bu metod metal iyonlarının MCM-41 üzerine yerleştirilmesi esasına dayanmaktadır. Yöntemde katalizör oluşumu, hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen MCM-41'in kanallarını kaplayan katyonlarla, çözelti içerisindeki metal iyonlarının yer değişimiyle gerçekleşmektedir [8,15].

Mezogözenekli katalizörün karakterizasyonunda X-ışını kırınımı (X-ray diffraction, XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), N₂ adsorpsiyon ölçümleri, taramalı elektron mikroskopisi (Scanning Electron Microscopy, SEM), geçirimli elektron mikroskobu (Transmission Electron Microscopy, TEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) gibi yöntemler kullanılmaktadır.

MCM-41 sentezi ve karakterizasyonu için literatürde yapılan çalışmalar

Kresge ve ark. (1992), MCM-41 katalizörlerini hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlamışlardır. Hidrotermal sentez 150°C 'de ve 48 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Sentezledikleri MCM-41'in 2θ 'da alınan düşük açılı X ışını kırınım (XRD) deseninde MCM-41'e ait 4 karakteristik pik (2θ : 2,22, 3,86, 4,86, 5,93) gözlemlemişlerdir. Bu düşük açılarda Bragg yasası ile belirledikleri d değerleri 39,8, 22,9, 19,8 14,9 Å'dur [3].

Güçbilmez ve ark. (2005), doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle vanadyum esaslı MCM-41 katalizörlerini hazırlamışlardır. Silika kaynağı olarak sodyum silikat, yüzey aktif madde olarak setrimetil amonyum bromür (CTMABr) kullanmışlardır. Vanadil sülfat hidrat ($\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ve amonyum vanadat'ı (NH_4VO_3) vanadyum kaynağı olarak kullanmışlardır. Katalizörlerin karakterizasyonunda X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), atomik kuvvet mikroskobu (atomic force microscope, AFM) , X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), BET (Brunauer-Emmett-Teller), atomik absorpsiyon spektroskopisi ve helyum piknometri yöntemlerini kullanmışlardır. XPS ve EDS analizleriyle, vanadyum kaynağı olarak vanadil sülfat hidrat kullanıldığında vanadyumun MCM-41 yapısına başarılı bir şekilde yerleştirilebildiğini, amonyum vanadat kullanıldığında ise vanadyumun MCM-41 yapısına vanadil sülfat hidrat kadar başarılı bir şekilde yerleştirilemediğini belirlemişlerdir [4].

Gaydhankar ve ark. (2005), farklı silika kaynakları kullanarak silika kaynağının (toz-fumed silika, FS, silika sol, SS, ve etil silikat, ES,) MCM-41 ve MCM-48'in yapısına olan etkisini araştırmışlardır. Katalizörlerin karakterizasyonunda X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve azot adsorpsiyon analiz yöntemlerini kullanmışlardır. Silika kaynağının MCM-41 morfolojisine etkisini SEM analizleriyle belirlemişlerdir. Silika sol ve toz silika kaynaklarıyla üretilen MCM-41 solucan şeklinde bir morfoloji gösterirken, etil silikatla üretilen MCM-41 topaklanmış partiküller görünümünde olduğunu belirtmişlerdir [5].

Jia ve ark. (2003), Ni/MCM-41 katalizörlerini emdirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Saf MCM-41'in sentezinde yüzey aktif madde olarak hekzadesiltrimetil amonyum bromür, silika kaynağı olarak sodyum silikat kullanmışlardır. Sodyum silikatı ve yüzey aktif maddeyi birleştirerek jel halinde bir karışım oluşturduktan sonra jelin pH'ını 4N sülfürik asit ile 11'e ayarlamışlardır. Hazırlanan jeli otoklava alıp 120°C'de 96 saat bekleterek hidrotermal sentezi gerçekleştirmişlerdir. 96 saat sonra otoklavdan çıkarılan numune filtrelerden geçirilmiş ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Numune vakumda 313K'de kurutulduktan sonra 823K'de 6 saat kalsinasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Nikel kaynağı olarak kullanılan nikel nitrat çözeltisine MCM-41 tozlarını ekleyip, oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcıyla karıştırarak emdirme işlemini gerçekleştirmişlerdir. Jia ve Arkadaşları MCM-41 ve Ni/MCM-41 (nikel kütlece %4,8'lik) üretiminden sonra bu numunelerin BET yüzey alanlarını karşılaştırmışlardır. MCM-41 katalizörüne nikel metalinin eklenmesiyle BET yüzey alanının düştüğünü gözlemlemişlerdir [6].

Kilos ve ark. (2004), doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle vanadyum (V), niyobyum (Nb) ve molibden (Mo) MCM-41 katalizörlerini sentezlemişlerdir. Sentezde silika kaynağı olarak sodyum silikat, yüzey aktif madde olarak ise n-hekzadesiltrimetil amonyum klorür kullanmışlardır. Hidrotermal sentezin gerçekleşebilmesi için numuneyi 100°C'de 48 saat bekletmişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonunda yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM), N₂ adsorpsiyon izotermi ve X-ışını kırınımı (XRD) yöntemlerini kullanmışlardır. HRTEM fotoğraflarıyla MCM-41 ve Nb/MCM-41 katalizörlerin hekzagonal (bal peteği) yapıda olduğunu gözlemlemişlerdir [7].

Zhang ve ark. (2002), şablonlu iyon değişim yöntemi (Template Ion Exchange) ve doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle Mn/MCM-41 katalizörlerini hazırlamışlardır. Hidrotermal sentez ile ürettikleri MCM-41 katalizörlerine şablonlu iyon değişim metoduyla Mangan (Mn) yükleyerek Mn/MCM-41 katalizörlerini sentezlemişlerdir. Katalizörlerin karakterizasyonunda elektron spin rezonansı

(Electron spin resonance, ESR), X-ışını absorpsiyon spektroskopisi (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES), dağılmış yansıma mor ötesi-görünür bölge spektroskopisi (Diffuse reflectance UV–VIS), mor ötesi-Raman (UV–Raman) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analiz yöntemlerini kullanmışlardır. Hem doğrudan hidrotermal sentez yöntemi hem de şablonlu iyon değişim yöntemiyle üretilen Mn/MCM-41 yapısında Mn^{+2} ve Mn^{+3} iyonlarının birlikte bulunduğunu ve doğrudan hidrotermal sentez ile mangan atomlarının büyük bir kısmının MCM-41'in yapısına yerleştirilebildiğini belirlemişlerdir [8].

Wojcieszak ve ark. (2004), farklı oranlarda Ni (kütlece %1,7, %3, %5) içeren MCM-41 katalizörlerini emdirme yöntemiyle hazırlamışlardır. Hazırlanan bu katalizörlerin X-ışını kırınım (XRD) desenlerinde, MCM-41 içerisindeki Ni miktarı arttıkça MCM-41'in varlığını gösteren piklerin şiddetlerinin düştüğünü gözlemlemişlerdir [9].

Samanta ve ark. (2005), Cr/MCM-41 katalizörlerini doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlamışlardır. Cr/MCM-41 sentezinde silika kaynağı olarak tetraetil orto silikat (TEOS), yüzey aktif madde olarak ise setrimetil amonyum bromür kullanmışlardır. Katalizörlerin karakterizasyonu için X-ışını kırınımı (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu- enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDS), N_2 sorpsiyon, Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (Fourier Transform Infrared, FT-IR) ve mor ötesi-görünür bölge dağılmış yansıma (UV–vis diffuse reflectance) yöntemlerini kullanmışlardır. N_2 sorpsiyon analiziyle katalizör yapısına yüklenen metal miktarı arttıkça, hazırlanan katalizörlerin yüzey alanlarının da düştüğünü belirlemişlerdir [10].

Wang ve ark. (2002), MCM-41 destekli Ni ve/veya Mo katalizörlerini ıslak emdirme yöntemiyle hazırlamışlardır. Farklı oranlarda Ni ve/veya Mo içeren katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin 4. tip izoterme uyduğunun gözlemlemişlerdir [11].

Solsona ve ark. (2001), mezogözenekli MCM-41 destekli vanadyum oksit katalizörlerini ıslak emdirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Katalizörün karakterizasyonunda X-ışını kırınımı (XRD), ^{51}V nükleer manyetik rezonans (NMR), dağılmış yansıma (diffuse reflectance) ve hidrojenle sıcaklık programlı indirgeme (TPR- H_2) tekniklerini kullanmışlardır. Silika kaynağı olarak Aerosil-200, yüzey aktif madde olarak setiltrimetil amonyum bromür ve tetrametilamonyum hidroksit kullanmışlardır. XRD desenlerinde katalizör yapısına yüklenen vanadyum miktarı arttıkça MCM-41'i gösteren piklerin şiddetlerinin azaldığını gözlemlemişlerdir [12].

Tsoncheva ve ark. (2005), bakır ve demir içeren MCM-41 katalizörlerini hazırlamışlardır. Katalizörlerin karakterizasyonunda N_2 fizisorpsiyon, X-ışını kırınımı (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Moessbauer spektroskopu, hidrojenle sıcaklık programlı indirgeme yöntemlerini kullanmışlardır. N_2 fizisorpsiyon analiziyle Barret–Joyner–Halenda (BJH) teorisini kullanarak MCM-41 katalizörünün gözenek çapını 2,98 nm olarak belirlemişlerdir [13].

Amama ve ark. (2005), farklı oranlarda kolloidal (Cab-O-Sil, HiSil-915 ve sodyum silikat) ve çözünür (tetrametil amonyum silikat, TMASiO_2) silikanın MCM-41'in fizikokimyasal özelliklerine (yüzey alanı, gözeneklilik, termal kararlılığı, bağımsız silanol gruplarının yoğunluğu) etkisini incelemişlerdir. Hidrotermal olarak sentezlenen MCM-41 malzemelerinin karakterizasyonunda X-ışını kırınımı (XRD), N_2 fizisorpsiyon ve kızılötesi (IR) spektroskopisi yöntemlerini kullanmışlardır. Sodyum silikat hariç, kolloidal silikaların (Cab-O-Sil ve HiSil-915) çözünür silikaya (TMASiO_2) oranı arttıkça MCM-41'in yapısal bütünlüğünün arttığını ve daha istikrarlı mezogözenekli yapıda gözeneklerin elde edildiğini gözlemlemişlerdir. %80 Cab-O-Sil veya HiSil-915 ve %20 TMASiO_2 ile hazırlanan MCM-41'in geleneksel oranlarda ($\approx 70:30$) hazırlanan MCM-41'e göre daha yüksek bir yapısal bütünlük (yapısal düzen derecesi, düzenli mezogözeneklilik, 2-3 nm) gösterdiğini belirlemişlerdir. Farklı oranlarda sodyum silikat ve TMASiO_2 kullanılmasıyla hazırlanan MCM-41'in yapısı ise, tamamen sodyum silikat kullanılmasıyla elde edilen MCM-41'e göre daha kötü bir yapısal düzen gösterdiğini belirlemişlerdir [14].

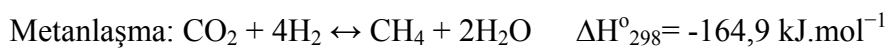
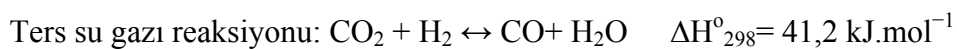
Li ve ark. (2005), MCM-41 destekli rutenyum (Ru) ve nikel (Ni) katalizörlerini emdirme (IMP) ve şablonlu iyon değişim (TIE) yöntemleriyle üretmişlerdir. Destek maddesi olarak SiO₂, MCM-41 ve SBA-15 malzemelerini kullanmışlardır. Ru ve Ni katalizörlerine yükseltgeyici olarak potasyum (K) da yüklemişlerdir. Emdirme yöntemiyle üretilen Ni/MCM-41(IMP) katalizörünün yüzey alanının (860 m²/g) şablonlu iyon değişim yöntemiyle üretilen Ni/MCM-41(TIE) katalizörünün yüzey alanından (449 m²/g) daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Potasyumun Ni/MCM-41 katalizörlerinin yapısına eklenmesiyle katalizörlerin yüzey alanlarında düşüş gözlemlenmiştir [15].

2.2. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu

Metanın karbondioksit ile katalitik aktivasyonu sonucu sentez gazı oluşumu metanın kuru reform reaksiyonu olarak bilinmektedir. Günümüzde metanın karbondioksit ile reformu sera etkisine neden olan metan ve karbondioksitin kullanılabilir kimyasal ürünler olan sentez gazına (H₂ ve CO) dönüştürülmesi nedeniyle önem kazanmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda elde edilen sentez gazındaki H₂/CO oranı $\approx 1/1$ 'dir. Bu oranda elde edilen sentez gazı, sıvı hidrokarbonların Fischer-Tropsch senteziyle üretiminde hammadde olarak kullanılabilir. Elde edilen sentez gazı H₂+CO halinde enerji deposu olarak da kullanılabilir. Metanın kuru reformu endotermik bir reaksiyondur ve aşağıda verilmektedir;



Metanın kuru reform reaksiyonunda ürün olarak elde edilen H₂, bazı yan reaksiyonların da gerçekleşmesini sağlayabilir. Bu yan reaksiyonlar son H₂ konsantrasyonunu ve H₂/CO oranını da etkilemektedirler:



Ayrıca yan reaksiyonlarla oluşan su, metanın su buharı ile reformuna yol açabilmektedir:



Metanın kuru reform reaksiyonunun önemli bir dezavantajı elementel karbon oluşumudur. Karbon birikimi katalizörün aktivitesini düşürmektedir. Elementel karbon, CH_4 parçalanması (methane cracking) ve/veya CO'nin elementel karbon ve karbondioksit'e dönüşüm (CO disproportionation-Boudouard) reaksiyonlarıyla oluşabilmektedir:



Literatürde Fe, Co, Ni, Pt, Ru, Rh ve Pd gibi VIII B metallerinin metanın kuru reform reaksiyonunda aktivite gösterdiği belirtilmektedir. VIII B metalleri arasında Rodyum (Rh) ve Rutenyum (Ru) katalizörleri metanın kuru reform reaksiyonuna yüksek aktivite ve karbon oluşumuna karşı iyi direnç göstermektedirler. Fakat bu soy metallerin doğada az miktarda bulunmaları ve maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle soy metal olmayan metaller endüstriyel çalışmalarda tercih edilmektedir. Literatürde yapılan metanın kuru reform reaksiyonu çalışmalarının çoğunda doğada bol bulunması ve maliyetinin düşük olması nedeniyle bu reaksiyonda iyi aktiflik gösteren nikel katalizörler kullanılmıştır. Nikel katalizörler elementel karbon oluşumuna karşı iyi direnç gösterememektedirler. Nikel katalizörlerin aktivitelerinin artırılmasıyla ilgili çalışmalar devam etmektedir. Metanın kuru reform reaksiyonunda destek maddesi olarak zeolitler ve metal oksitleri kullanılmaktadır. Katalizörün destek maddesi de katalizörün aktivitesini ve karbon oluşumuna karşı gösterdiği direnci etkilemesi nedeniyle önemlidir. Yapılan çalışmalarda nikel katalizörlerine Rh gibi soy metal ilave ederek katalizörlerin aktiviteleri ve karbon oluşumuna karşı dirençleri artırılmaya çalışılmaktadır.

Metanın karbondioksit ile reaksiyonunda yükseltgeyiciler (promoter) de katalizörlere yüklenerek karbon oluşumunu azaltması ve katalizörün aktivitesini artırması nedeniyle tercih edilmektedirler. Yükseltgeyici olarak alkali (Na, Li, K) veya alkali metal oksitleri ve VII veya VIII geçiş metal oksitleri tercih edilmektedir.

2.2.1. Metanın kuru reform reaksiyonu için literatürde yapılan çalışmalar

Fajordo ve ark. (2005), nikel (Ni) emdirilmiş Al_2O_3 katalizörlerinin metanın kuru reform reaksiyonuna gösterdikleri aktiviteyi incelemişlerdir. Reaksiyonu $650^{\circ}C$ 'de ve atmosferik basınçta gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyondan önce katalizör üzerinden H_2 geçirilerek katalizör indirgenmiştir. Reaksiyon sonucundaki ürünlerin ve dönüşmemiş reaktantların analizi için Porapak Q ve 5 A moleküler elek kolonlarını ve TCD dedektörü içeren "online" gaz kromatografi cihazını kullanmışlardır. Ni katalizörünün metanın kuru reform reaksiyonuna yüksek aktivite ve kararlılık gösterdiğini gözlemlemişlerdir [16].

Nimwattanakul ve ark. (2005), klinoptilolit destekli Ni katalizörlerinin metanın karbondioksit ile sentez gazına dönüşüm reaksiyonunda test etmişlerdir. Farklı oranlarda nikel içeren katalizörler sentezleyerek bu katalizörlerin metanın kuru reformuna karşı gösterdikleri aktivitelerini belirlemişlerdir. Metanın kuru reform reaksiyonunda test etmeden önce katalizörleri H_2 gazı ile indirgemişlerdir. Reaksiyon $700^{\circ}C$ 'de ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Oluşan ürünlerin ve dönüşmemiş reaktantların analizinde "carbosphere" kolonu ve termal iletkenlik dedektörü (TCD) içeren online gaz kromatografi cihazını kullanmışlardır. Kütlece %1, 3, 5, 8, 10 ve 15 nikel içeren katalizörlerden $700^{\circ}C$ 'de ve atmosferik basınçta en yüksek aktiviteyi kütlece %8 Ni içeren katalizörde elde etmişlerdir [17].

Nagaoka ve ark. (2001), SiO_2 , TiO_2 , MgO ve Al_2O_3 destekli rutenyum (Ru) katalizörlerini farklı basınçlarda (0,1MPa: atmosferik basınç ve 2 MPa: endüstriyel koşullar) metanın CO_2 ile reaksiyonunda test etmişler. Test edilen katalizör arasında 0,1 MPa'da en iyi aktiviteyi Ru/MgO katalizörü, 2 MPa'da en iyi aktiviteyi Ru/ SiO_2 'nin verdiğini gözlemlemişlerdir. 0,1 MPa'da hiçbir katalizörlerde karbon

birikimi gözlenmezken, 2 MPa'da SiO_2 , MgO ve Al_2O_3 destekli katalizörlerde karbon oluşumu gözlemlenmiştir. 2 MPa'da en yüksek karbon birikiminin $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizöründe gözlemlendiği belirtilmiştir [18].

Ballarini ve ark. (2005), metanın kuru reform reaksiyonunu atmosferik basınçta 873 ve 1073 K sıcaklık aralığında gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonda Al_2O_3 , $\text{Na}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ve ZrO_2 destekli Pt katalizörlerini kullanmışlardır. Kullanılan bu katalizörler arasında en yüksek metan dönüşümünü Pt/Na (kütlece %0,3)- Al_2O_3 katalizöründe elde etmişlerdir [19].

Cheng ve ark. (2001), indirgenmemiş ve indirgenmiş katalizörleri karşılaştırarak, indirgeme sıcaklığının katalizörlerin metanın karbondioksit ile reaksiyonuna karşı gösterdikleri aktivitelerine yaptığı etkiyi incelemişlerdir. İndirgenmemiş $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü metanın kuru reform reaksiyonu için test edildiğinde reaksiyon sıcaklığı 650°C 'ye gelinceye kadar katalizörün aktiflik göstermediğini ve sentez gazı üretiminin gerçekleşmediğini gözlemlemişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı 650°C 'yi geçtiğinde ise indirgenmemiş katalizör metanın kuru reform reaksiyonuna aktivite göstermeye başlamıştır. 900°C 'de indirgenen katalizörün ise 650°C 'de indirgenen katalizöre göre daha yüksek aktivite gösterdiğini ve daha fazla sentez gazı üretiminin gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir [20].

Jeong ve ark. (2005), magnezyum (Mg), mangan (Mn), potasyum (K) ve kalsiyum (Ca) yükseltgeyicileri (promoter) ile desteklenmiş Ni/HY katalizörlerinin metanın karbondioksit ile reaksiyonuna gösterdikleri aktiviteyi ve elementel karbon oluşumuna karşı gösterdikleri direnci incelemişlerdir. Metanın kuru reform reaksiyonunu atmosferik basınçta ve 700°C 'de gerçekleştirmişlerdir. Bu yükseltgeyiciler arasında metanın kuru reform reaksiyonuna en kararlı aktiviteyi ve elementel karbon oluşumuna karşı en iyi direnci Mg içeren katalizörün gösterdiğini belirlemişlerdir [21].

Pompeo ve ark. (2005), yükseltgeyicilerin (promoter) metanın kuru reform reaksiyonuna etkisini incelemek amacıyla nikel katalizörlere lityum (Li)

eklemişlerdir. Ni/Li-SiO₂ katalizörüyle Ni/SiO₂ katalizörünü karşılaştırarak, Ni/Li-SiO₂ katalizörünün karbon oluşumunu daha fazla engellediğini göstermişlerdir [22].

Wisniewski ve ark. (2005), metanın kuru reform reaksiyonu için iridyum (Ir) yüklenmiş Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}(Ir/CGO) katalizörlerini 600-800°C sıcaklık aralığında ve beslemedeki CH₄/CO₂ oranı 2-0.66 arasında test etmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda beslemedeki CH₄/CO₂ oranı arttıkça CO₂ dönüşümünün arttığını, metan dönüşümünün ise azaldığını belirlemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda beslemedeki CH₄/CO₂ oranı arttıkça H₂/CO oranının bire daha da yaklaştığını belirlemişlerdir. Araştırmacılar beslemedeki CH₄/CO₂ oranının yan reaksiyonlar sonucunda oluşan suyun konsantrasyonuna etkisini de incelemişlerdir. Araştırmaları sonucunda, beslemedeki CH₄/CO₂ oranı düştükçe ve reaksiyon sıcaklığı 700°C oluncaya kadar su konsantrasyonunun arttığını, tüm CH₄/CO₂ oranları için daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarında su konsantrasyonunun tekrar düştüğünü gözlemlemişlerdir [23].

Chen ve ark. (2004), mikro kuvars reaktörlerini sabit yatak/akışkan yatak (fixed bed/fluidized bed) halinde değiştirerek reaktör tipinin metanın kuru reform reaksiyonuna etkisini incelemişlerdir. Reaksiyonda kütlece %13 NiO/ γ -Al₂O₃ katalizörünü kullanmışlardır. Reaksiyon 800°C'de ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Beslemedeki CO₂/CH₄ molar oranı ise 1,5'dir. Akışkan yataklı reaktörde metan ve karbondioksit dönüşümünün sabit yataklı reaktöre göre daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. [24].

Darujati ve Thomson (2005), Al₂O₃, ZrO₂ ve MgO destekli molibden karbürün (Mo₂C) metanın kuru reform reaksiyonunda test etmişlerdir. Katalizörlere seryum (Ce), potasyum (K), ve zirkonyum (Zr) yükseltgeyicileri de yükleyerek bu yükseltgeyicilerin katalizör aktivitesine ve karbon oluşumuna olan etkisini incelemişlerdir. Reaksiyon 900°C'de, 1 bar'da ve stokiometrik besleme oranlarında gerçekleştirilmiştir. Yüksek yüzey alanı ve termal kararlılığı nedeniyle γ -alüminanın diğer destek malzemelerine göre daha iyi olduğunu ve Mo₂C/ γ -Al₂O₃ katalizörünün yığın Mo₂C katalizörüne göre daha yüksek aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. Ce

yükseltgeyicisinin redoks özelliklerinden dolayı katalizör üzerine Ce yükleyerek katalizörün kararlılığının arttırılabileceğini belirtmişlerdir [25].

Portugal ve ark. (2002), metanın kuru reform reaksiyonunda rodyum (Rh) katalizörlerini test etmişlerdir. Rodyum katalizörlerinde destek madde olarak NaY zeoliti ve γ -Al₂O₃, Nb₂O₅ ve TiO₂ oksit taşıyıcılarını kullanmışlardır. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında (773K ve 873K) çalışarak Rh katalizörlerinin karbondioksit ile metanın kuru reform reaksiyonuna gösterdikleri aktiviteyi incelemişlerdir. Katalizörlerin aktiviteleri karşılaştırıldığında metanın kuru reform reaksiyonu sırasında ters su gazı reaksiyonunun da gerçekleşmesi nedeniyle oksit destekli Rh katalizörlerinin zeolit destekli katalizöre göre daha yüksek aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. Aktivitedeki ve termal kararlılıktaki farkın desteğin doğasıyla ilişkili olduğunu belirtmişlerdir [26].

Sehested (2006), nikel katalizörlerinin su buharı reform reaksiyonunda aktivite, kükürt zehirlenmesi, karbon oluşumu ve sinterleşme gibi 4 önemli katalitik sorunlarını incelemiştir. Nikel katalizörlerinde oluşan karbonun pirolitik (erimiş-pyrolytic), kapsül (encapsulating), tel (whisker) tipinde olduğunu belirtmiştir [27].

Nagaoka ve ark. (2003), yüksek basınçta gerçekleştirilen metanın kuru reform reaksiyonunda Co/TiO₂ katalizörünün aktivitesine indirgeme sıcaklığının etkisini incelemişlerdir. İndirgeme sıcaklığının (973-1223K) kütlece %0,5 Co/TiO₂ katalizörünün 2,0 MPa basınçta gerçekleştirilen metanın kuru reform reaksiyonuna gösterdiği aktivitesindeki etkiyi incelemişlerdir. 1123K'nin altında (1073- 1023-973K) indirgenen Co/TiO₂ katalizörlerinin reaksiyonun başlangıcında aktivitelerini kaybettiğini gözlemlemişlerdir. 1123K ve üzerinde indirgenen Co/TiO₂ katalizörlerinin 24 saatlik reaksiyon süresince kararlı bir aktivite gösterdiğini ve önemli miktarda karbon (kütlece %0,25 karbon) oluşmadığını belirlemişlerdir. Daha düşük sıcaklıklarda indirgenen katalizörlerde ise yüksek miktarda (24 saatte kütlece %2,9 karbon) biriktiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca Co/TiO₂ katalizörlerine

Rutenyum ($Ru/Co=0,05$) ekleyerek katalizörün karbon oluşumuna karşı daha iyi direnç gösterdiğini gözlemlemişlerdir [28].

Valentini ve ark. (2003), Ni/Al_2O_3 katalizörlerine vanadyum (V) ekleyerek, vanadyumun metanın kuru reform reaksiyona etkisini incelemişlerdir. Reaksiyon paslanmaz çelik sabit yataklı bir reaktörde içerisinde gerçekleştirilmiştir. Reaktör içerisine 0,05 g katalizör yerleştirilerek bu katalizör reaksiyondan önce $650^{\circ}C$ 'de ($10^{\circ}C/dak$) 1 saat hidrojen akışında indirgenmiştir. Beslemedeki azot, metan ve karbondioksit oranı 5:1:1'dir. Reaksiyon $625^{\circ}C$ 'de ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda ürünlerin analizi, "Porapak Q" ve "5A moleküler elek" kolonlarını ve termal iletkenlik dedektörünü içeren "online" gaz kromatografında gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar katalizör üzerine vanadyum yüklemenin karbon oluşumunu arttırdığını ve vanadyumun CH_4 'nın parçalanma reaksiyonunu desteklediğini belirtmişlerdir [29].

Damyanova ve Bueno (2003), $CeO_2-Al_2O_3$ ile desteklenen platin (Pt) katalizörlerine farklı oranlarda CeO_2 (%0,5-10,3 kütlece) ekleyerek bu yüklemenin Pt katalizörlerinin metanın karbondioksit ile reform reaksiyonuna karşı gösterdiği aktiviteye olan etkisini incelemişlerdir. Metanın kuru reform reaksiyonu $723-873K$ 'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyondan önce %10 H_2/N_2 gaz karışımıyla (50 ml/dak) 1 saat indirgenmiştir. Beslemedeki $CH_4/CO_2/N_2$ oranları 40/40/20 ve 50/25/25 ve toplam besleme miktarı 100, 200 ve 300 ml/dak olarak değişmektedir. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünler termal iletkenlik dedektörleri içeren iki gaz kromatografisi cihazıyla belirlenmiştir. Gaz kromatografisi kolonu olarak Porapak N ve moleküler elek 13 X kullanılmıştır. Katalizöre CeO_2 eklemenin metanın kuru reform reaksiyonu için katalizörün performansını geliştirdiğini gözlemlemişlerdir. Yüksek Pt yayılımıyla metal-destek ara fazındaki artış nedeniyle, kütlece %1 CeO_2 yüklenen Pt katalizörü en yüksek aktiviteyi ve kararlılığı göstermiştir [30].

Wang ve ark. (2003), kobalt (Co) eklenmiş nikel (Ni) esaslı "magnetoplumbite" ($LaNi_xCo_{1-x}Al_{11}O_{19+\delta}$) katalizörlerini metanın karbondioksit reformuyla sentez gazı üretimi reaksiyonunda test etmişlerdir. Reaksiyondan önce katalizörler $900^{\circ}C$ 'de 30

ml/dak H_2 akışında indirgenmişlerdir. Reaksiyon $650^\circ C$ ve $800^\circ C$ 'de, atmosferik basınçta, beslemedeki $CH_4:CO_2$ oranı 1:1 alınarak gerçekleştirilmiştir. Katalizör yapısındaki nikel ve kobaltın değerini gösteren x değeri 0,375'ten küçük veya eşit olduğunda katalizörün reaksiyona gösterdiği aktivitenin arttığını, fakat $0,375 \leq x \leq 1,0$ aralığında ise katalizör aktivitesinin sabit kaldığını belirlemişlerdir [31].

Naito ve ark. (2002), desteksiz ve zirkonyum dioksit (ZrO_2) destekli molibden karbür (Mo_2C) katalizörlerini metanın kuru reform reaksiyonunda test etmişlerdir. ZrO_2 destekli Mo_2C katalizörleri metanın kuru reform reaksiyonuna desteksiz Mo_2C katalizörüne göre daha yüksek aktivite göstermiştir. ZrO_2 üzerine yüklenen Mo_2C miktarı arttıkça yüksek CH_4/CO_2 oranlarında iyi aktivite elde edildiği ve katalizörün deaktivasyonunun önlendiği belirtilmiştir [32].

Hou ve ark. (2006), metanın karbondioksit ile reform reaksiyonunda Ru, Rh, Pt, Pd, Ir, Ni ve Co katalizörlerini denemişlerdir. Katalizörlere destek maddesi olarak $\alpha - Al_2O_3$ ve mezogözenekli Al_2O_3 kullanmışlardır. Reaksiyondan önce $800^\circ C$ 'de 1 saat H_2 ile katalizörü indirgemişlerdir. $800^\circ C$ 'de gerçekleştirilen metanın kuru reform reaksiyonuna $\alpha - Al_2O_3$ destekli kütlece %5 soy metal içeren katalizörlerin kütlece %10 Ni veya kütlece %10 Co içeren katalizöre göre karbon birikimine karşı daha yüksek direnç gösterirken metanın kuru reform reaksiyonuna daha az aktivite gösterdiğini gözlemlemişlerdir. CO'nin Puls Adsorpsiyon deneyleriyle soy metallerin katalizör yapısına yayılımının yüklenen miktar ve katalizörün yüzey alanı ile ilgili olduğunu belirlemişlerdir. Mezogözenekli Al_2O_3 destek malzemesine yüklenen Rh'un daha iyi yayıldığını ve bu katalizörün karbonlaşmaya karşı direncinin ve reaksiyona gösterdiği aktivitenin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Ni katalizörlere az miktarda Rh ekleyerek katalizörün aktivitesinin ve karbon oluşumuna karşı gösterdiği direncin arttırılabildiğini gözlemlemişlerdir [33].

Jing ve ark. (2004), akışkan yataklı reaktörde Ni/MgO-SiO₂ katalizörlerini metanın karbondioksit ve oksijen ile reformuyla düşük H_2/CO oranında sentez gazı üretim reaksiyonunda test etmişlerdir. Katalizör akış hızının metan dönüşümündeki etkisini Ni/MgO-SiO₂ ve Pt-Ni/MgO-SiO₂ katalizörlerinde test etmişlerdir. Akışkan yataklı

reaktörde Ni/MgO-SiO₂ partiküllerinin sirkülasyonunun gerçekleştiğini, sabit yataklı reaktörde ise katalizör sirkülasyonu gerçekleşmemesi nedeniyle akışkan yataklı reaktörlerde sabit yataklı reaktörlere göre daha yüksek metan dönüşümünün elde edildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca akışkan yataklı reaktörde karbon birikiminin önlenemediği gözlemlenmiştir [34].

Chen ve ark. (2005), sabit ve akışkan yataklı reaktörde NiO/ γ -Al₂O₃ katalizörlerini metanın kuru reform reaksiyonunda test etmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda yürütülen metanın kuru reform reaksiyonunda akışkan yataklı reaktörde hem metan hem de CO₂ dönüşümünün sabit yataklı reaktörden daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Araştırmacılar farklı boşluk hızlarında yürüttükleri reaksiyonlarda ise boşluk hızı arttıkça hem sabit hem de akışkan yataklı reaktörde metan ve CO₂ dönüşümünün azaldığını gözlemlemişlerdir [35].

Wang ve ark. (2006), Rh ve CeO₂ arasındaki etkileşimi incelemek amacıyla metanın karbondioksit ile kuru reform reaksiyonunda Rh-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünü kullanmışlardır. Rh/Al₂O₃ katalizörüne CeO₂ eklediklerinde metan dönüşümünün arttığını ve karbon oluşumunun azaldığını gözlemlemişlerdir [36].

Wang ve ark. (2007), metanın kuru reform reaksiyonunda Rh/Al₂O₃, Rh/SiO₂ ve Rh/CeO₂ katalizörlerini deneyerek metal-destek etkileşiminin karbon oluşumuna etkisini incelemişlerdir. Kullanılan destek maddeleri arasında karbon oluşumuna karşı en iyi direnci CeO₂'in verdiğini gözlemlemişlerdir [37].

Wang ve Ruckenstein (2000), farklı destek maddeleri içeren Rh katalizörlerini metanın karbondioksit ile reaksiyonunda denemişlerdir. Destek maddeleri olarak indirgenebilir (CeO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, TiO₂ ve ZrO₂) ve indirgenemez (γ -Al₂O₃, La₂O₃, MgO, SiO₂ ve Y₂O₃) oksitleri kullanmışlardır. İndirgenemez metal oksitlerden γ -Al₂O₃, La₂O₃ ve MgO'nun deney süresince karalı hal gösterdiğini ve aktivitelerinin La₂O₃ < γ -Al₂O₃ $\approx$ MgO olduğunu belirlemişlerdir. SiO₂ ve Y₂O₃ katalizörlerinde ise deaktivasyonun gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. İndirgenebilir

oksitler arasında Nb_2O_5 'te düşük aktivite, CeO_2 ve ZrO_2 'te iyi aktivite ve Ta_2O_5 ve TiO_2 katalizörlerinde ise deaktivasyon gözlemlenmiştir. Araştırmacılar birçok indirgenebilir oksidin indirgenemez oksitlere göre daha düşük H_2 ve CO verimi gösterdiğini ve metanın kuru reformunda kullanılmak üzere Rh katalizörleri için uygun bir destek maddesi olmadığını belirtmişlerdir [38].

Aparicio ve ark. (2000), metanın kuru reform reaksiyonunu Rh ve Cu içeren katalizörlerde denemişlerdir. Destek maddesi olarak Al_2O_3 kullanmışlardır. Katalizör içerisindeki Rh/Cu oranını değiştirmişlerdir. Metan dönüşümüne etki etmeyen bakır gibi bir metali katalizöre yükleyerek Rh/ Al_2O_3 ara yüzünün reaksiyona olan etkisini incelemişlerdir. Katalizörün içinde bakır bulunmasının katalizörün ilk aktifliğini değiştirmedığını fakat katalizörün kararlılığını etkilediğini gözlemlemişlerdir [39].

Bu çalışmada yüksek yüzey alanına ve mezogözenekli yapıya sahip MCM-41 destekli nikel ve rodyum katalizörlerinin metanın kuru reform reaksiyonuna gösterdikleri aktiflikleri incelenmiştir.

3. DENEYSEL METOD

Çalışma kapsamında metanın kuru reform reaksiyonu için Rh ve Ni içeren MCM-41 destekli katalizörler hazırlanmış ve bu katalizörlerin aktiflikleri test edilmiştir. Yürütülen deneysel çalışmada katalizörler, saf MCM-41 malzemesi hidrotermal sentez ile, farklı Ni/Si oranlarında Ni-MCM-41 katalizörleri doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle ve Rh@Ni-MCM-41 katalizörü ise emdirme yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Aynı özelliklerde malzeme sentezi için saf MCM-41 ve sentez çözeltisindeki Ni/Si molar oranı 0,5 olan Ni-MCM-41 katalizörlerinin sentezleri aynı şartlarda tekrarlanmışlardır. Hazırlanan malzemelerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD (X-ışını kırınım desenleri), BET yüzey alanı (single point ve multi point) ve gözenek dağılımı, EDS (Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi) ve SEM (Taramalı Elektron mikroskobu) ölçümleri yapılmıştır. Katalitik testlerin yürütüldüğü dolgu kolon reaktör sistemi hazırlanmış ve testler gerçekleştirilmiştir. Yürütülen deneysel çalışmalar ayrıntılı olarak alt başlıklar halinde özetlenmektedir.

3.1. Sentez Çalışmaları

3.1.1. Saf MCM-41'in hidrotermal sentezi

Saf MCM-41 malzemeleri hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmışlardır. Genel olarak çözelti hazırlama, termal işlem, yıkama ve kalsinasyon işlemlerinden oluşan hidrotermal sentezde kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda verilmektedir.

Kullanılan kimyasallar

Saf MCM-41'in hidrotermal sentezinde yüzey aktif madde (surfactant) olarak setiltrimetil amonyum bromür (CTMABr, $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, %99 saflıkta, Merck), silika kaynağı olarak sodyum silikat, (%27 SiO_2 + %8 Na_2O + %65 H_2O , Merck), çözücü olarak deiyonize su (euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse-

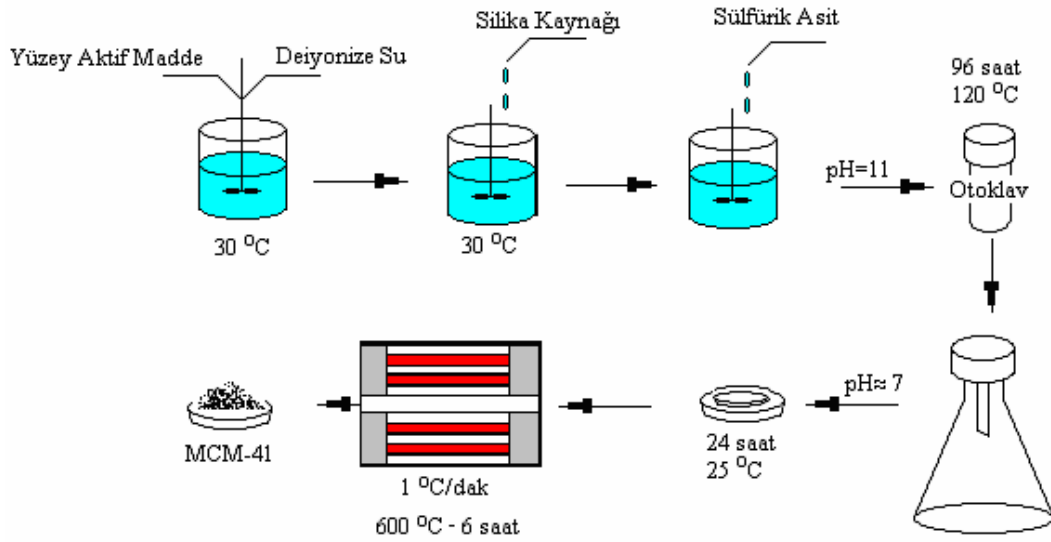
Osmosis System adlı cihazdan elde edilmiştir), katalizör olarak sülfürik asit (4N, Merck) kullanılmıştır.

Hidrotermal sentez basamakları

Saf MCM-41'in hidrotermal sentez yöntemiyle üretim basamakları aşağıda verilmiştir.

1. Yüzey aktif madde ile deiyonize su, 28-30°C arasında tutularak berrak bir çözelti elde edilinceye kadar sürekli karıştırılır.
2. Aynı sıcaklıkta bu berrak çözeltiye silika kaynağı belirli aralıklarla damla damla eklenir ve ekleme esnasında çözelti karıştırılmaya devam edilir.
3. Silika kaynağının eklenmesinden sonra oluşan jelin pH'ı yaklaşık 12 civarındadır. Bu jele pH'ı 11-11,1 oluncaya kadar asit eklemesi yapılır.
4. pH ayarlama işleminden sonra jel otoklava alınır ve 120°C'de 4 gün otoklav içerisinde bekletilir.
5. Dördüncü günün sonunda otoklavdan çıkarılan ürün deiyonize su ile pH'ı 7-7,5 oluncaya veya sabitleninceye kadar yıkanır.
6. Elde edilen katı numune 24 saat oda sıcaklığında kurutulur.
7. Numunenin kurutma işlemi tamamlandıktan sonra MCM-41'in gözenekleri arasında bulunan organik bileşikler uzaklaştırmak amacıyla numune üzerinden kuru hava geçirilirken, oda sıcaklığından 1°C/dak'lık sıcaklık artış hızına sahip fırın ile 600°C'ye getirilir ve 600°C'de 6 saat bekletilerek kalsinasyon gerçekleştirilir.

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



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

3.1.2. Ni-MCM-41'in doğrudan hidrotermal sentezi

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

Kullanılan kimyasallar

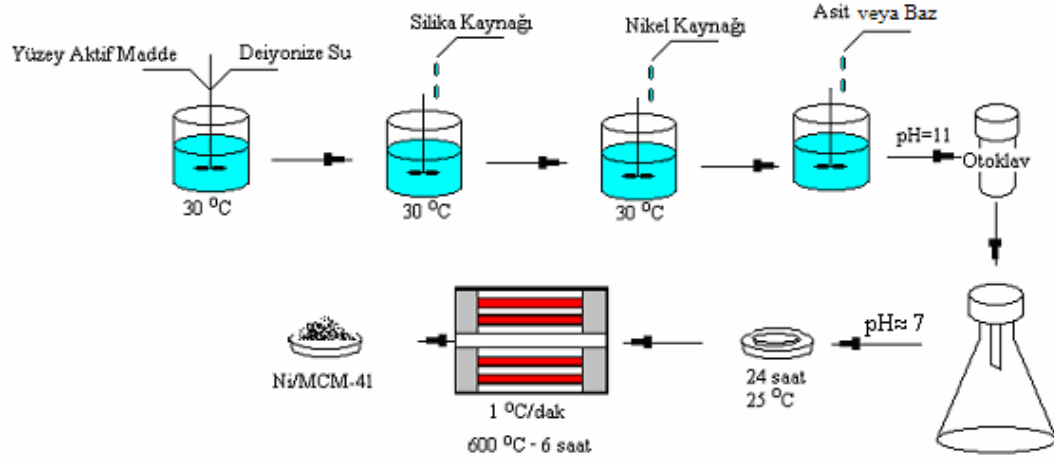
Ni-MCM-41'in doğrudan hidrotermal sentezinde yüzey aktif madde (surfactant) olarak setiltrimetil amonyum bromür (CTMABr, $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, %99 saflıkta, Merck), silika kaynağı olarak sodyum silikat, (%27 SiO_2 + %8 Na_2O + %65 H_2O , Merck), çözücü olarak deiyonize su (euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse-Osmosis System adlı cihazdan elde edilmiştir), katalizör olarak sülfürik asit (4N, Merck) veya NaOH (1N, Merck) kullanılmıştır. Ni-MCM-41 üretimi için gerekli olan metal kaynağı olarak nikel nitrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck) kullanılmıştır.

Doğrudan hidrotermal sentez basamakları

Doğrudan hidrotermal sentez yönteminin sentez basamakları aşağıda verilmiştir;

1. Yüzey aktif madde ile deiyonize su, 28-30°C arasında tutularak berrak bir çözelti elde edinceye kadar sürekli karıştırılır.
2. Aynı sıcaklıkta bu berrak çözeltiye silika kaynağı belirli aralıklarla damla damla eklenir ve ekleme esnasında çözelti karıştırılmaya devam edilir.
3. Silika kaynağının eklenmesinden sonra oluşan jel karıştırılmaya devam edilirken, istenilen Ni/Si oranı göre nikel kaynağı ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) deiyonize suda çözünür ve çözeltiye belirli aralıklarla damla damla eklenir.
4. Jelin pH'ı ölçülür ve pH 11'den yüksek ise sülfürik asit (H_2SO_4 , 4N), düşük ise sodyum hidroksit (NaOH , 1N) eklenerek pH 11-11,1'e ayarlanır.
5. pH ayarlama işleminden sonra jel otoklava alınır ve 120°C'de 4 gün otoklav içerisinde bekletilir.
6. Dördüncü günün sonunda otoklavdan çıkarılan ürün deiyonize su ile pH'ı 7-7,5 oluncaya veya sabitleninceye kadar yıkanır.
7. Elde edilen katı numune 24 saat oda sıcaklığında kurutulur.
8. Numunenin kurutma işlemi tamamlandıktan sonra MCM-41'in gözenekleri arasında bulunan organik bileşikler uzaklaştırmak amacıyla numune üzerinden kuru hava geçirilirken, numune oda sıcaklığından 1°C/dak'lık sıcaklık artış hızına sahip fırın ile 600°C'ye getirilir ve 600°C'de 6 saat bekletilerek kalsinasyon gerçekleştirilir.

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



Şekil 3.2. Ni-MCM-41'in doğrudan hidrotermal sentezi ile üretiminin şematik gösterimi

3.1.3. Rh@Ni-MCM-41 katalizörlerinin emdirme yöntemiyle hazırlanması

Emdirme yöntemi hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen saf MCM-41 malzemesine veya doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen Ni-MCM-41 malzemesi üzerine metal kaynağının bir çözücünde çözülerek yapıya yerleştirilmesi esasına dayanmaktadır. Sentez çözeltisindeki Ni/Si molar oranı 0,2 olan katalizöre kütlece %1 Rodyum (Rh) yüklenmiştir. Emdirme yönteminde kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda verilmektedir.

Kullanılan kimyasallar

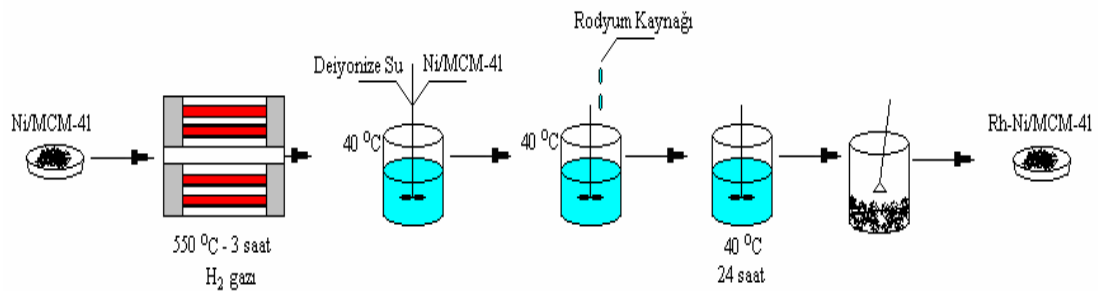
Emdirme yöntemiyle Rh@Ni-MCM-41 katalizörünün hazırlanmasında doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen Ni-MCM-41 malzemesi, rodyum kaynağı olarak rodyum(III) klorür hidrat ($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, %40 Rh, Aldrich) ve deiyonize su (euRO 10-DI model, Operating Instructions Reverse-Osmosis System adlı cihazdan elde edilmiştir) kullanılmıştır.

Emdirme yöntemi sentez basamakları

Emdirme yönteminin sentez basamakları aşağıda verilmiştir;

1. Doğrudan sentez yöntemiyle üretilen Ni-MCM-41 katalizörü 550°C’de üzerinden 3 saat süreyle 20 ml/dak H₂ gazı geçirilerek indirgenir.
2. İndirgenmiş Ni-MCM-41 malzemesinden bir miktar alınarak üzerine 25 ml deiyonize su eklenir ve 30-60 dakika sürekli karıştırılır.
3. Rodyum kaynağı deiyonize suda çözülür ve deiyonize su-Ni-MCM-41 karışımına 40°C’de damla damla eklenerek karıştırılmaya devam edilir.
4. Elde edilen karışım 24 saat 40°C’de sürekli karıştırılarak suyun uzaklaşması sağlanır.
5. Su uzaklaştırıldıktan sonra numune beherden kazınarak alınır ve oda sıcaklığında 24 saat bekletilir.

Rh@Ni-MCM-41 katalizörünün emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.3’te verilmiştir.



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

Hidrotermal, doğrudan hidrotermal ve emdirme yöntemiyle hazırlanan malzemelerin sentez yöntemleri, adları ve sentez çözeltisindeki metal oranları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Hazırlanan malzemelerden saf MCM-41 ve çözeltideki Ni/Si molar oranı 0,5 olan malzemelerden tekrarlanabilirliğin yapılabilmesi amacıyla iki defa sentezlenmiştir.

Çizelge 3.1. Hazırlanan saf MCM-41, Ni-MCM-41 ve Rh@Ni-MCM-41 malzemelerinin sentez yöntemleri, numune adları ve sentez çözeltisindeki metal oranları

Numune Adı	Sentez Yöntemi	Çözeltideki Ni/Si Molar Oranı	Rh Oranı (% Kütlece)
MCM-41	Hidrotermal Sentez	-	-
T-MCM-41	Hidrotermal Sentez	-	-
Ni-MCM-41(0,02)	Doğrudan Hidrotermal S.	0,02	-
Ni-MCM-41(0,05)	Doğrudan Hidrotermal S.	0,05	-
Ni-MCM-41(0,1)	Doğrudan Hidrotermal S.	0,1	-
Ni-MCM-41(0,2)	Doğrudan Hidrotermal S.	0,2	-
Rh@Ni-MCM-41(0,2)	Emdirme Yöntemi	0,2	%1
Ni-MCM-41(0,5)	Doğrudan Hidrotermal S.	0,5	-
T-Ni-MCM-41(0,5)	Doğrudan Hidrotermal S.	0,5	-

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Hazırlanan saf MCM-41, nikel ve/veya rodyum içerikli katalizörlerin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla X-ışını kırınımı (XRD), BET (Brunauer, Emmett, Teller) yüzey alanı (single point ve multi point), Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) ve Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. X-Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD)

X-ışını kırınım desenleri, malzemenin yapı tayininde kullanılmaktadır. Malzemenin kristal yapısı ve kristal boyutu XRD analizleriyle belirlenebilmektedir. Mezogözenekli malzemelerde sadece 2 ile 10° gibi düşük açı aralığında pikler görülmektedir. Daha yüksek açılarda pikler gözlenmez.

Düzlemler arasındaki mesafeyi belirlemek için Bragg yasası (Eş. 3.1) kullanılmaktadır [40];

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

İki gözenek arasında uzaklık denklem Eş. 3.2 ile ve duvar kalınlığı ise Eş. 3.3 ile ifade edilmektedir.

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

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

Burada;

λ : Dalga boyu (1,5406 Å)

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

θ : Kırınım açısı

a : İki gözenek merkezi arasındaki uzaklık

δ : Gözenek duvar kalınlığı

2r : Gözenek çapı

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

Malzemenin kristal boyutunu belirlemek için Sherrer yasası (Eş. 3.4) kullanılmaktadır [41] .

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

Burada;

L : Kristal boyutu

λ : Dalga boyu (1,5406 Å)

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

θ : Kırınım açısı

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

Hazırlanan katalizörlerin XRD analizler sonuçları Bragg ve Sherrer yasaları kullanılarak yorumlanmıştır.

X-ışını kırınım desenleri, Cu K_{α} radyasyonu (dalga boyu 1,5406 Å) ile Rigaku marka D/MAX 2200 modeli kullanılarak Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. Kırınım açıları, saf MCM-41 için 1-10, Ni-MCM-41 katalizörleri için 1-90 derece arasında 0,02 adım aralığında taranarak belirlenmiştir. Elde edilen XRD verileri sonuçlar bölümünde verilmiştir.

3.2.2. BET (Brunauer, Emmett, Teller) Yüzey Alanı

Brunauer, Emmett ve Tellerin geliştirdiği BET izotermi, gaz moleküllerinin katı yüzeyine adsorplanması esasına dayanmakta olup malzemelerin yüzey alanının, gözenek boyutunun ve dağılımının belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Tek Nokta (Single point) BET

Malzemenin tek nokta BET yüzey alanı Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Quantachrome Monosorb model sorptometre cihazıyla belirlenmiştir. Cihaz, %30 N₂ ve %70 He gaz karışımıyla çalışmaktadır. Sorptometre, gaz karışımındaki N₂ gazının, ölçüm yapılacak yüzeyde BET izotermine göre davranış gösterdiği temeline dayanarak çalışmaktadır. Cihazla çalışmaya başlamadan önce cihazın kalibrasyonunun yapılması gerekmektedir. Bu amaçla cihaza 1 ml hava enjekte edilerek cihazın 2,84 değerini okuması beklenir. Bu değer enjekte edilen 1 ml havanın yüzey alanı değeridir (2,84 m²/ml N₂). Yüzey alanı belirlenecek olan malzeme tartılır ve cihazda kullanılan boş numune kabına yerleştirilir. Daha sonra bu numune dolu kap, cihaza yerleştirilir ve cihaz çalıştırılır. Cihaz numune kabını sıvı azot dolu kaba daldırır. Numunenin sıvı azot kabının içinde olduğu durumda gaz karışımı gönderilir ve gaz karışımındaki N₂ malzemenin yüzeyinde adsorplanır. Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra sıvı azot kabı kendiliğinden aşağıya doğru iner. Cihaz numune kabına sıcak hava üfler ve numune yüzeyine adsorplanmış olan azot desorpsiyona uğrar. Desorplanan azotun yüzey alanı cihazın göstergesinden okunur. Elde edilen bu değer ilk tartılan numunenin ağırlığına bölünürse gram başına düşen yüzey alanı m²/g biriminden hesaplanmış olur. Elde edilen tek nokta BET yüzey alanı verileri sonuçlar bölümünde verilmiştir.

Çoklu Nokta (Multi point) BET

Malzemenin çoklu nokta BET analizinde Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan QuantoChrome-Autosorb-1C cihazı kullanılmıştır. Cihaza bağlı bir bilgisayarla birlikte helyum ve azot gazları bulunmaktadır. Cihaz ve bilgisayar açıldıktan sonra helyum ve azot tüplerinin dış basınç göstergesi 10 psig olacak şekilde ayarlanır. Analiz gerçekleştirilmeden önce numunenin gözeneklerinin boşaltılması için numune “degas” işlemine tabii tutulur. Cihazda “degas” işlemi için iki ayrı istasyon vardır. “Degas” işlemi için numune ısıtıcılı bir kılıfın içerisine yerleştirilir ve istasyonlardan birine takılır. Bilgisayardan ilgili yazılım (software) açıldıktan sonra “autosorb outgasser” penceresi açılır. Numunenin yerleştirildiği

istasyon seçildikten sonra “load” düğmesine basılır. Cihaz üzerindeki “outgas” vanasının ışığı yanınca sıcaklık ayarı cihaz üzerinden 150°C’ye ayarlanır ve ısıtıcı düğmesi açılır.

“Degas” işleminden sonra analizi için iki adet sıvı azot kabı doldurulur ve cihaza yerleştirilir. Bilgisayardan ilgili yazılımın programından “fizisorpsiyon analiz parametreleri” penceresi açılır. Çıkan pencerede numune hakkındaki bilgiler ve analiz için istenilen girdiler yazıldıktan sonra “start” düğmesine basılarak analiz başlatılır. Elde edilen çoklu nokta yüzey alanı verileri sonuçlar bölümünde verilmiştir.

3.2.3. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS)

Malzeme içerisindeki metalin konsantrasyonunu belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. EDS analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü’nde bulunan Jeol Marka JSM-6400 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. EDS analizi verileri sonuçlar bölümünde verilmiştir.

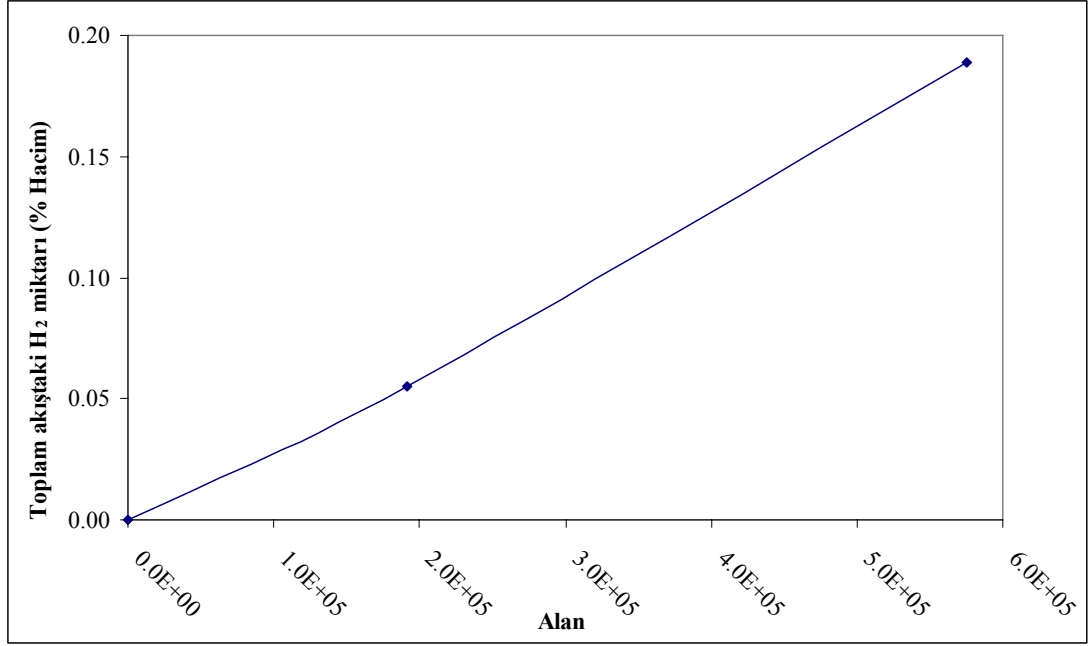
3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Bir malzemenin çok küçük bir yüzeyine odaklanarak yüksek enerjili elektronlarla taranması esasına dayanmaktadır. Hazırlanan malzemelerin morfolojik yapısının belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. SEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü’nde bulunan Jeol Marka JSM-6400 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SEM analizi verileri sonuçlar bölümünde verilmiştir.

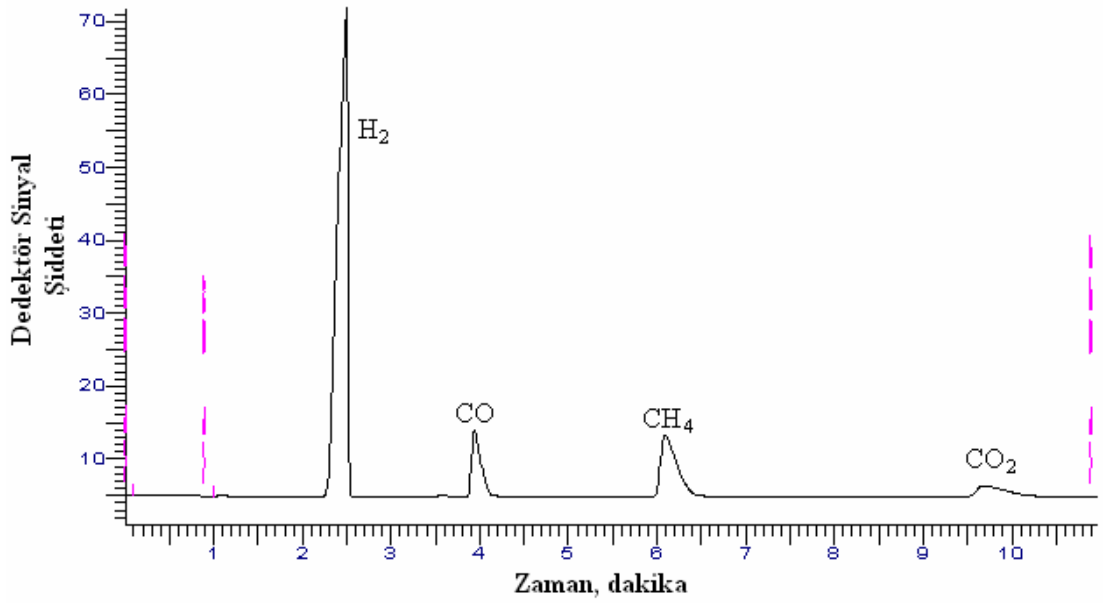
3.3. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu Deneyleri

Bu çalışmanın amacı sera etkisine neden olan metan ve karbondioksitten kullanılabilir ürün olan sentez gazına dönüşümü için uygun MCM-41 destekli katalizörler geliştirmektir. Bu amaçla farklı Ni/Si oranlarında Ni-MCM-41 katalizörleri doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle, Rh@Ni-MCM-41 katalizörü ise emdirme yöntemiyle hazırlanmış ve bu katalizörlerin katalitik aktiviteleri metanın kuru reform reaksiyonunda test edilmiştir. Reaksiyon çalışmalarının yürütülebilmesi amacıyla dolgulu kolon reaktör sistemi kurulmuştur. Reaktör olarak ısıya dayanıklı 6 mm iç çapında kuvars cam boru kullanılmıştır. Reaksiyon sistemi, besleme gaz karışımının oluşturulduğu bölüm, reaksiyonun sabit sıcaklıkta gerçekleşmesinin sağlayan sıcaklık kontrollü tüp fırın bölümü ve çıkan ürünlerin analizinin gerçekleştirildiği gaz kromatografi cihazının bulunduğu bölüm olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Gaz kromatografi olarak Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Perkin Elmer marka autosystem XL Gaz Kromatografi cihazı kullanılmıştır. Gaz kromatografi bir termal iletkenlik dedektörü ve “Carbosphere” kolonu içermektedir. Analizlerde gaz kromatografi fırın sıcaklığı 130°C, dedektör sıcaklığı 200°C olarak ayarlanmıştır. Metanın kuru reform reaksiyon çalışmaları, 600°C’de ve CH₄:CO₂:Ar 1/1/1 gaz karışımıyla, 60 ml/dak toplam akış hızında gerçekleştirilmiştir.

Metanın kuru reform reaksiyonu sonucunda oluşan ürünler (CO ve H₂) ve reaktantlar (CH₄ ve CO₂) için gaz kromatografinin kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografinin kalibrasyonunda, analiz edilecek olan gazlara ait piklerin kromatogramda yerlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla gazın analizi için uygun gaz kromatografi dedektör ve fırın sıcaklığı belirlenmiştir. Kromatogramdaki yerleri belirlenen gazların kalibrasyonunun yapılabilmesi için farklı konsantrasyonda gaz karışımları oluşturularak gazların pik alanlarına karşı konsantrasyon grafikleri çizilmiştir. Şekil 3.4’te H₂ gazı için belirlenen kalibrasyon grafiği verilmiştir. Gaz kromatografinin kalibrasyonu için yapılan çalışmalar ve her bir gaz için belirlenen kalibrasyon sonuçları EK-1’te verilmiştir. Gaz kromatografinin kalibrasyonundan sonra elde edilen örnek bir kromatogram Şekil 3.5’te verilmiştir.



Şekil 3.4. H₂ gazı için belirlenen kalibrasyon grafiği



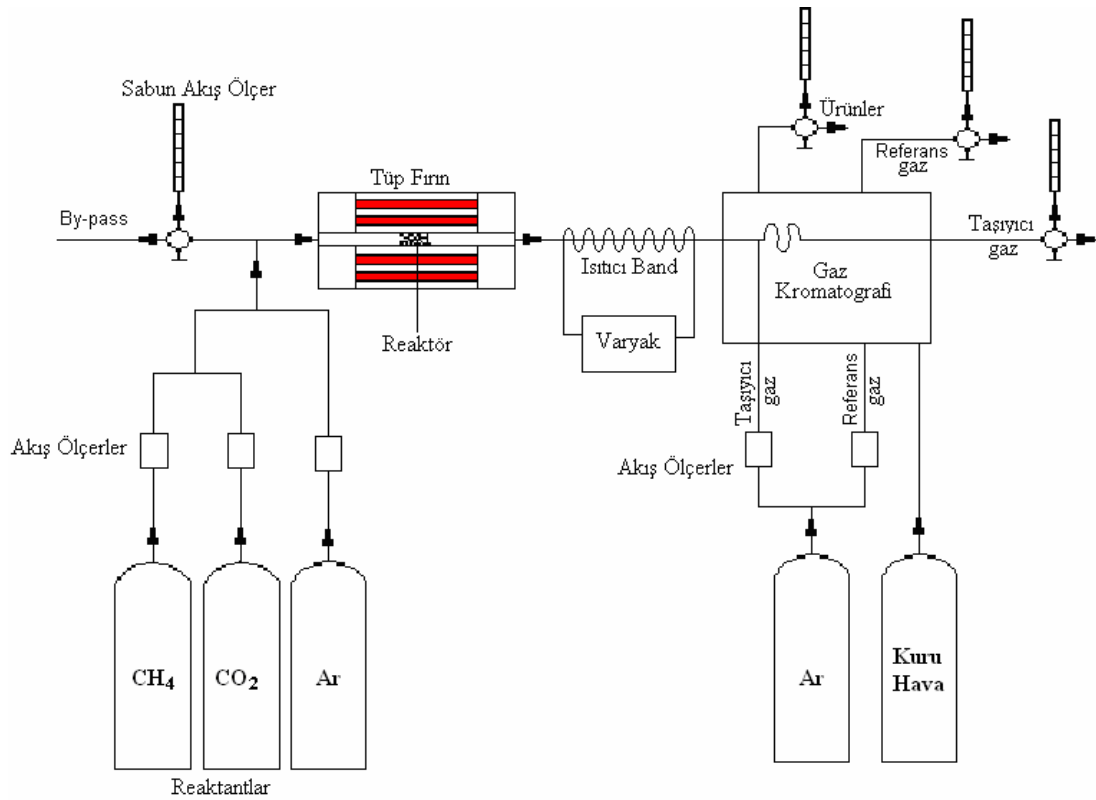
Şekil 3.5. CH₄, CO₂, H₂ ve CO gaz karışımı için örnek bir gaz kromatogramı

Metanın kuru reform reaksiyonu deneyinin yapılışında aşağıdaki basamaklar gerçekleştirilmiştir:

1. Katalizörler metanın kuru reform reaksiyonundan test edilmeden önce 550°C’de 3 saat 20 ml/dak H₂ gazı akışında indirgenir.
2. Hazırlanan katalizörlerin toz halinde reaktöre yerleştirilmesiyle gerçekleştirilen metanın kuru reform reaksiyonu deneylerinde basınç düşüşü görülmüştür. Bu nedenle katalitik testler toz ve tablet katalizörlerde gerçekleştirilmiştir. Tabletlerin oluşturulabilmesi için katalizörlerden 0,25 g alınır ve numuneye 30 sn 100 bar basınç uygulanır. Tablet haline gelen katalizör kırılır ve 1 ile 2 mm’lik eleklerde elenerek aynı boyutta partiküller elde edilir.
3. 0,1 g katalizör (toz veya 1-2 mm çapa sahip partiküller) alınır iki tarafı cam pamuğu ile desteklenerek kuvars cam reaktöre yerleştirilir.
4. Kuvars reaktör reaksiyon sıcaklığını sağlayacak olan tüp fırına yerleştirilir.
5. Gaz kromatografi cihazı için gerekli olan referans ve taşıyıcı gazları açılır. Referans ve taşıyıcı gaz olarak argon gazı kullanılmaktadır. Ar gazının akış hızı 30 ml/dak olarak ayarlanır. Gaz kromatografi cihazı açılarak fırının sıcaklığı 130°C’ye, termal iletkenlik dedektörünün sıcaklığı ise 200°C’ye ayarlanır.
6. Metanın kuru reform reaksiyonunda yan reaksiyonlar sonucunda oluşan suyun ortamda birikmemesi için reaktör ile gaz kromatografi arasında bulunan varyak açılır ve ısıtıcı şeridin sıcaklığı 120°C’ye getirilir.
7. Reaksiyona başlamadan önce tüp fırının sıcaklığı 150°C’ye (metanın kuru reform reaksiyonunun gerçekleştirebileceği sıcaklığın altında) getirilir ve besleme akış hızları ayarlanır. Beslemedeki CH₄:CO₂:Ar oranı 1/1/1’dir. Toplam besleme miktarı gaz kromatografi cihazının çıkışında 60 ml/dak olacak şekilde ayarlanır.

8. Besleme akış hızı ayarlandıktan sonra reaktantlar “by-pass” hattına verilir ve tüp fırının sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına (600°C) getirilir.
9. Tüp fırının sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına geldiğinde “by-pass” hattındaki gaz karışımı dolgulu kolona gönderilerek zamana karşı gaz kromatografından kromatogramlar alınır.

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



Şekil 3.6. Metanın kuru reform reaksiyonu deney sisteminin şematik gösterimi

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

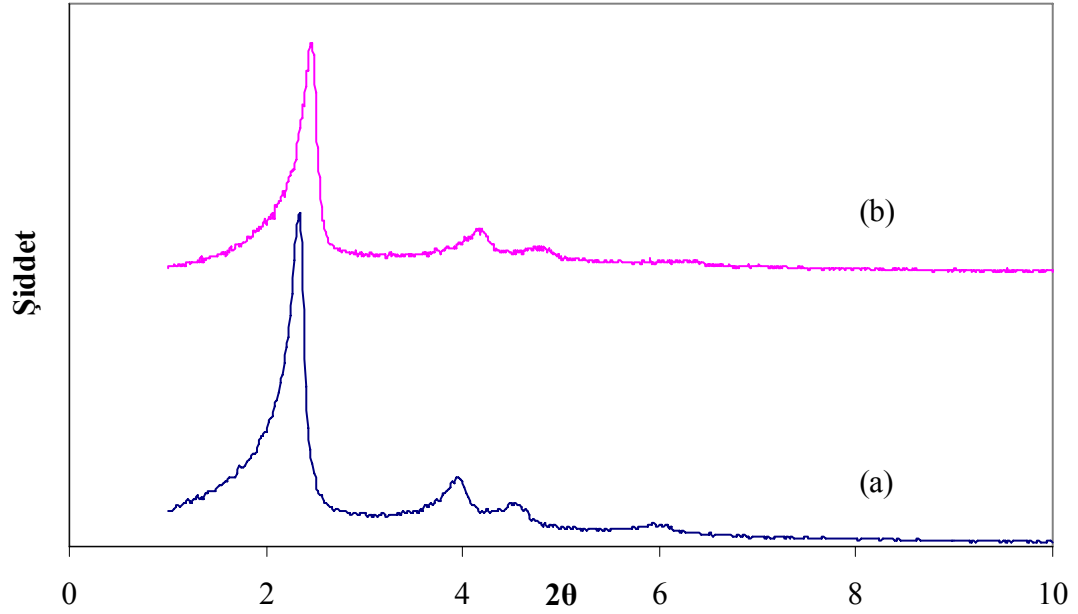
Bu bölüm, çalışma kapsamında hazırlanan saf MCM-41, Ni-MCM-41 ve Rh@Ni-MCM-41 katalizörlerinin sentez, karakterizasyon sonuçları ve metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörlerin katalitik aktivite sonuçları olmak üzere iki ana kısımdan oluşmaktadır. Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar alt başlıklar halinde aşağıda özetlenmektedir.

4.1. Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. Saf MCM-41

Saf MCM-41 hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmış ve aynı özelliklerde ürün elde edilebilmesi amacıyla sentez çalışmaları tekrarlanmıştır. Saf MCM-41'in yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD (X-ışını kırınım), BET yüzey alanı (tek nokta ve çoklu nokta) ve gözenek dağılımı ve SEM (Taramalı elektron mikroskopisi) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Saf MCM-41 malzemelerinin (MCM-41 ve T-MCM-41) yapı tayini için yapılan X-ışını kırınım analizi sonucunda elde edilen X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.1'de, analiz verilerinin Bragg yasası ile yorumlanmasından sonra elde edilen d-değeri sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. XRD analizleri yorumlanmasında MCM-41 bölgesi için 2θ 'da 1-10 kırınım açısı aralığı kullanılmıştır. MCM-41 bölgesi için hazırlanan katalizörlerin karakteristik pikleri Kresge ve arkadaşlarının 1992 yılında yayınladıkları makaledeki MCM-41'in karakteristik pikleri göz önüne alınarak değerlendirilmiştir [3]. XRD analizlerinde görüldüğü gibi MCM-41 yapısına ait karakteristik dört pik (2θ : 2,34, 3,98, 4,50, 5,94) bulunmaktadır. MCM-41'in tekrar sentezi sonucunda aynı özellikte X-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Saf MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (a) MCM-41 (b) T-MCM-41

Çizelge 4.1. MCM-41 ve T-MCM-41'in XRD ve d-değerleri sonuçları

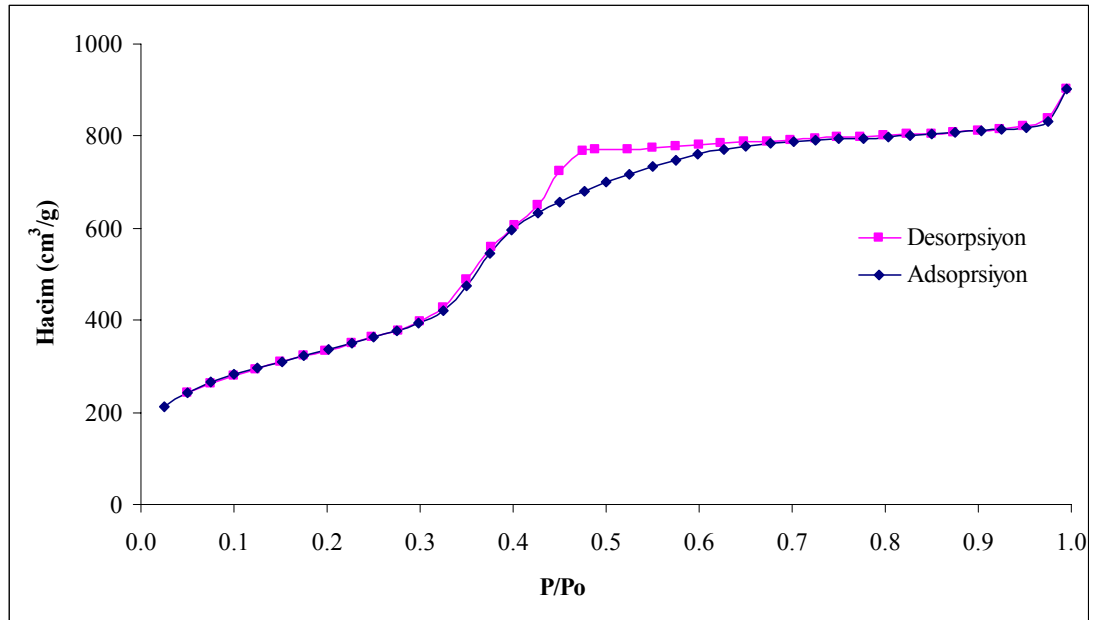
Numune Adı	XRD Analizi Sonuçları MCM-41 Bölgesi			Literatür Verileri (Kresge ve ark., 1992)		
	2θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
MCM-41	2,34	37,72	100	2,22	39,80	100
	3,98	22,18	16	3,86	22,90	8
	4,50	19,62	7	4,46	19,80	7
	5,94	14,87	3	5,93	14,90	5
T-MCM-41	2,46	35,90	100	2,22	39,80	100
	4,20	21,00	12	3,86	22,90	8
	4,79	18,40	4	4,46	19,80	7
	6,40	13,80	2	5,93	14,90	5

Saf MCM-41 malzemelerinin yüzey alanları ölçülmüş ve analiz sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Hazırlanan iki katalizörün tek nokta BET yüzey alanlarının birbirine yakın olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. Saf MCM-41 (MCM-41 ve T-MCM-41) malzemelerinin yüzey alanları¹

Numune Adı	Yüzey Alanı Tek Nokta, m ² /g
MCM-41	1389
T-MCM-41	1415

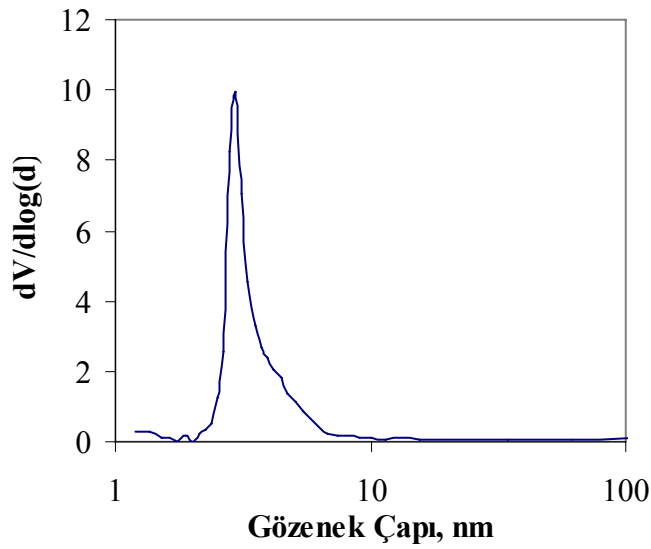
MCM-41 malzemesinin 77K’de farklı bağıl basınçlarda belirlenen azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterminin Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.2’deki izotermin, IV. tip izoterme uyduğu ve numunenin mezogözenekli yapıda olduğu belirlenmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi adsorpsiyon izoterminin desorpsiyon izotermleri arasında histerisiz vardır.



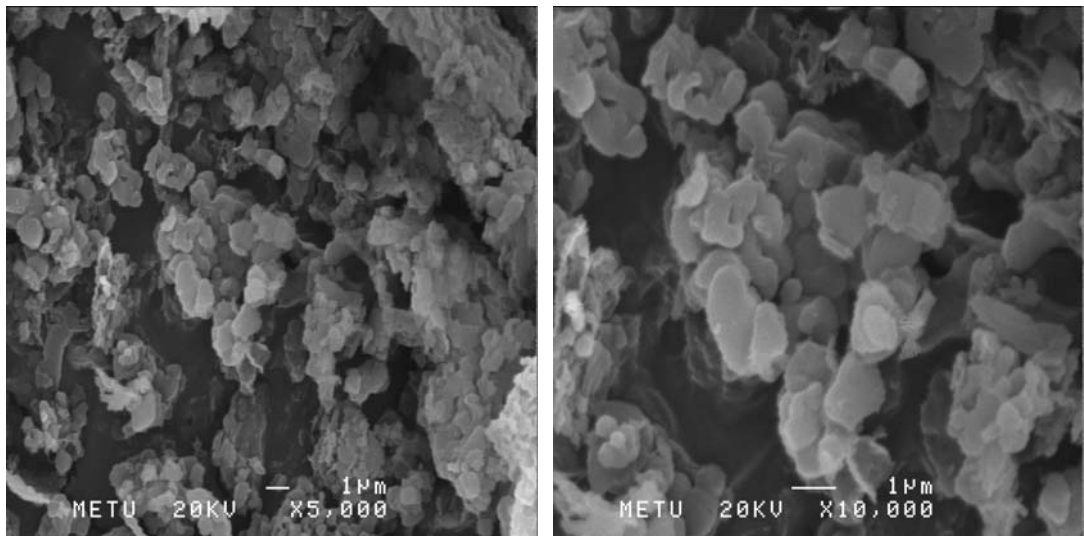
Şekil 4.2. MCM-41 numunesinin 77K’de azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterminin

¹ QuantoChrome Monosorb model sorptometre cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

BJH (Barret–Joyner–Halenda) adsorpsiyon yöntemiyle belirlenen gözenek çapı dağılımı Şekil 4.3’de verilmiştir. MCM-41 malzemesinin BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon gözenek çapı 2,97 nm, desorpsiyon gözenek çapı 2,98 nm olarak bulunmuştur. BJH yöntemiyle belirlenen gözenek çapları, sentezlenen MCM-41’in mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. MCM-41 malzemesinin SEM fotoğrafı Resim 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.3. MCM-41 numunesinin BJH adsorpsiyon yöntemiyle belirlenen gözenek çapı dağılımı



(a)

(b)

Resim 4.1. MCM-41 numunesinin SEM fotoğrafı (a) 5 000, (b) 10 000 büyütme

4.1.2. Nikel içerikli MCM-41 katalizörleri

Metandan karbondioksit aktivasyonu ile hidrojen üretimi reaksiyonunda katalitik aktivitelerinin incelenmesi amacıyla nikel içerikli MCM-41 katalizörleri sentezlenmiştir. Yapısında farklı oranlarda Ni/Si (sentez çözeltisindeki Ni/Si molar oranı 0,5, 0,2, 0,1, 0,05, 0,02) içeren Ni-MCM-41 katalizörleri doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmışlardır. Aynı özellikte ürün elde edilebilmesi amacıyla sentez çözeltisindeki Ni/Si molar oranı 0,5 olan katalizörün sentez çalışması tekrarlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için XRD, BET yüzey alanı, gözenek çapı, EDS ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Nikel içerikli katalizörlerin karakterizasyon sonuçları iki bölümde incelenmiştir. Birinci bölümde doğrudan hidrotermal sentez yönteminin son basamağı olan kalsinasyon işleminden sonra yapılan karakterizasyon çalışmaları özetlenmiştir. İkinci bölümde ise, katalizörün yapısındaki NiO'nin metalik nikel indirgeme işleminden sonra yapılan karakterizasyon çalışmaları verilmiştir.

Kalsinasyon işleminden sonra Ni-MCM-41 Katalizörleri

Doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle sentez çözeltisindeki Ni/Si molar oranı 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 (sırasıyla Ni-MCM-41(0,02), Ni-MCM-41(0,05), Ni-MCM-41(0,1), Ni-MCM-41(0,2), Ni-MCM-41(0,5)) olan farklı nikel içerikli MCM-41 katalizörleri hazırlanmıştır. Kalsinasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.4'te verilmiştir. Çizelge 4.3'te Ni-MCM-41(0,5) numunesinin XRD analiz sonuçları verilmiştir. Diğer numuneler için gerçekleştirilen XRD analizleri EK-2'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle üretilmiş Ni-MCM-41 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (Kalsine edilmiş)
 (a) Ni-MCM-41(0,02), (b) Ni-MCM-41(0,05), (c) Ni-MCM-41(0,1), (d) Ni-MCM-41(0,2), (e) Ni-MCM-41(0,5),
 (f) T-Ni-MCM-41(0,5)

Çizelge 4.3. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41(0,5) numunesi için XRD analizi ve d-değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (2θ:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
2θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
2,02	43,70	100	2,22	39,80	100
-	-	-	3,86	22,90	8
-	-	-	4,46	19,80	7
-	-	-	5,93	14,90	5
NiO Pikleri (2θ:30-90°)			Literatür NiO (File No=4-835)		
2θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2θ Derece	d değeri (Å)	I/I ₀
37,26	2,41	60	37,28	2,41	91
43,32	2,09	100	43,25	2,09	100
62,84	1,48	61	62,92	1,48	57
75,44	1,26	24	75,45	1,26	16
79,38	1,21	19	79,39	1,21	13

XRD analizlerinin yorumlanmasında MCM-41 bölgesi için 2θ’da 1-10 kırınım açısı aralığı, yapıdaki nikel için ise 30-90 kırınım açısı aralığı kullanılmıştır. MCM-41 bölgesi için Kresge ve arkadaşlarının 1992 yılında yayınladıkları makaledeki MCM-41’in karakteristik pikleri göz önüne alınmıştır [3]. Katalizör yapısına ilave edilen nikel miktarının artmasıyla MCM-41 malzemesinin piklerinde bozulmalar görülmüştür. Yapılan XRD analizlerinde elde edilen sonuçlar literatür verileriyle karşılaştırıldığında kalsinasyon işlemi sonrasında MCM-41 yapısındaki nikelin “NiO” formunda olduğu görülmüştür. Ni-MCM-41(0,5) numunesinin XRD desenindeki (Şekil 4.4) şiddetli pikler (2θ: 37,28, 43,32, 62,92, 75,45, 79,39 kırınım açıları) yapıdaki NiO’ten kaynaklanmaktadır. Diğer katalizörlerde bu piklerin şiddetlerinin daha düşük olması nikelin MCM-41’in yapısına iyi dağıldığının bir göstergesi olarak açıklanabilir.

MCM-41 yapısına yüklenen metalin kristal boyutunun belirlenebilmesi amacıyla Sherrer yasası kullanılmıştır. Sentez çözeltisindeki Ni/Si molar oranı 0,5 olan Ni-MCM-41(0,5) ve T-Ni-MCM-41(0,5) katalizörlerindeki nikel oksidin kristal boyutları sırasıyla 25,7 nm ve 18,9 nm olarak belirlenmiştir. Diğer numuneler için yapılan XRD analizinde nikel aile pik gözlemlenmemiştir. Bu nedenle bu numuneler için kristal boyutu hesaplanmamıştır.

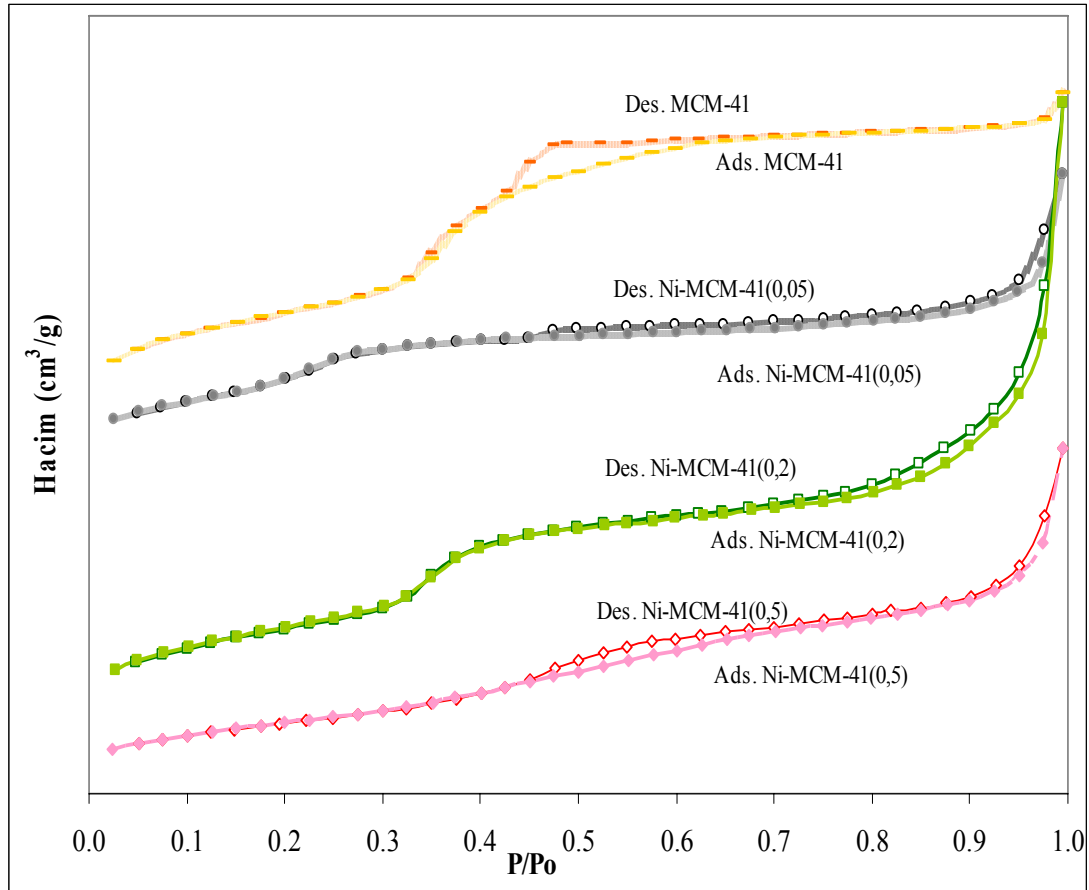
Ni-MCM-41 katalizörleri için EDS analizleri yapılarak MCM-41 yapısına yüklenen nikelin atomik ve kütle konsantrasyonları belirlenmiştir. Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir. Numuneler için elde edilen EDS analizinin grafikleri EK-3'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi sonuçları

Numune Adı	Sentez Çözeltisindeki Ni/Si Molar Oranı	Ni/Si Molar Oranı
Ni-MCM-41(0,02)	0,02	0,04
Ni-MCM-41(0,05)	0,05	0,12
Ni-MCM-41(0,1)	0,1	0,21
Ni-MCM-41(0,2)	0,2	0,21
Ni-MCM-41(0,5)	0,5	0,47
T-Ni-MCM-41(0,5)	0,5	0,67

Ni-MCM-41 katalizörleri için yapılan EDS analizleri sonucunda Ni-MCM-41(0,2) ve Ni-MCM-41(0,5) katalizörlerinin sentezi esnasında hazırlanan Ni/Si molar oranının, EDS analizi sonucunda MCM-41 yapısına yüklenen Ni/Si molar oranıyla örtüştüğü görülmektedir. Ni-MCM-41(0,02), Ni-MCM-41(0,05) ve Ni-MCM-41(0,1) numunelerinde EDS analiziyle belirlenen Ni/Si molar oranlarının sentez esnasında hazırlanan Ni/Si molar oranlarından daha yüksek çıktığı görülmektedir. Yapıdaki Ni/Si oranındaki bu artışın, hidrotermal sentez basamaklarından biri olan yıkama işlemi esnasında, bu numuneler için silisyum kaybının fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ni-MCM-41 katalizörlerinin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi Şekil 4.5'te verilmiştir. Numuneler için elde edilen izotermi IV. tip izotermle uyuşmaktadır.

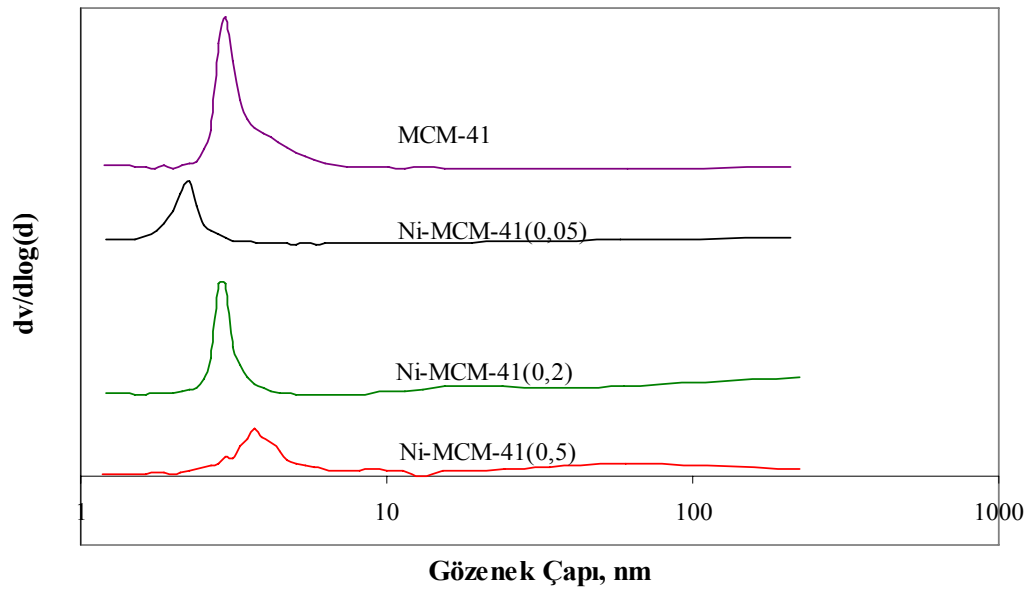


Şekil 4.5. Ni-MCM-41 katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Ni-MCM-41 numunelerinin BET yüzey alanları ve BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon gözenek çapları Çizelge 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.6'da farklı Ni/Si molar oranlarındaki numunelerin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımları verilmiştir. MCM-41 yapısındaki nikel miktarı arttıkça numunelerin ortalama gözenek çapları düşmektedir. Yüksek konsantrasyonda nikel içeren katalizörlerde ise ortalama gözenek çaplarında artış görülmektedir. Bu artış, nikel miktarı arttıkça MCM-41 yapısının bozulduğunun bir göstergesi olarak açıklanabilir. Yüksek miktarda nikel içeren katalizörlerde makro gözeneklilik de görülmektedir.

Çizelge 4.5. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 malzemelerinin BET yüzey alanları ve BJH ortalama gözenek çapları

Numune Adı	EDS Analiziyle Belirlenen Ni/Si Molar Oranı	BET Yüzey Alanı Tek Nokta, m ² /g	BET Adsorpsiyon Çoklu Nokta Yüzey Alanı, m ² /g	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm
MCM-41	-	1200 ¹	1229 ¹	2,969 ¹
Ni-MCM-41(0,02)	0,04	1312 ²	-	-
Ni-MCM-41(0,05)	0,12	1048 ¹	1136 ¹	2,252 ¹
Ni-MCM-41(0,1)	0,21	956 ²	-	-
Ni-MCM-41(0,2)	0,21	1162 ¹	1188 ¹	2,814 ¹
Ni-MCM-41(0,5)	0,47	651 ¹	672 ¹	2,972 ¹
T-Ni-MCM-41(0,5)	0,67	715 ²	-	-



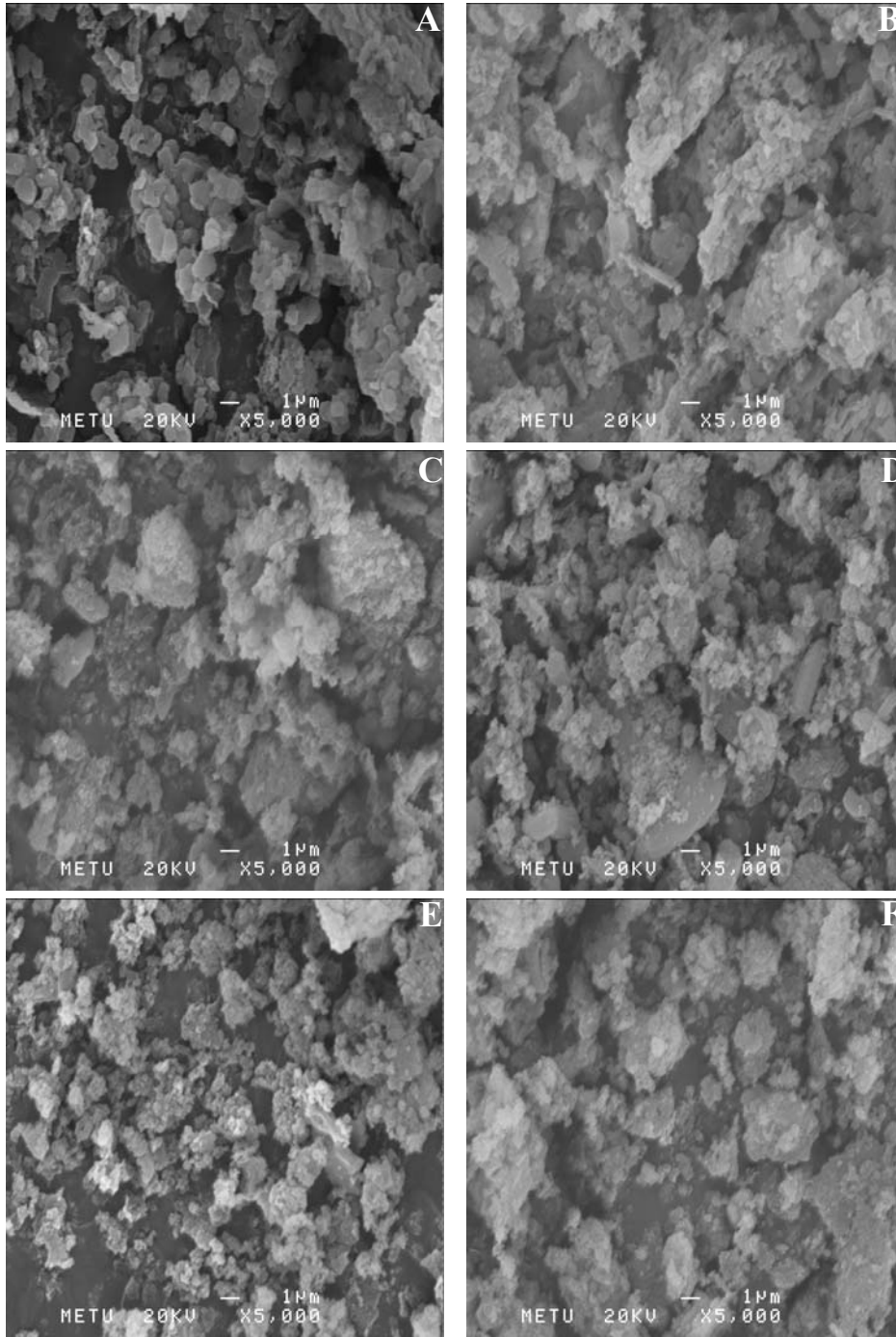
Şekil 4.6. Ni-MCM-41 katalizörlerinin BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımları

Kalsinasyon işleminden sonra Ni-MCM-41 malzemelerinin SEM fotoğrafları Resim 4.2’de verilmiştir. Farklı büyütmelerde alınan SEM fotoğrafları EK-4’te verilmiştir.

¹ QuantoChrome-Autosorb-1C cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

² QuantoChrome Monosorb model sorptometre cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

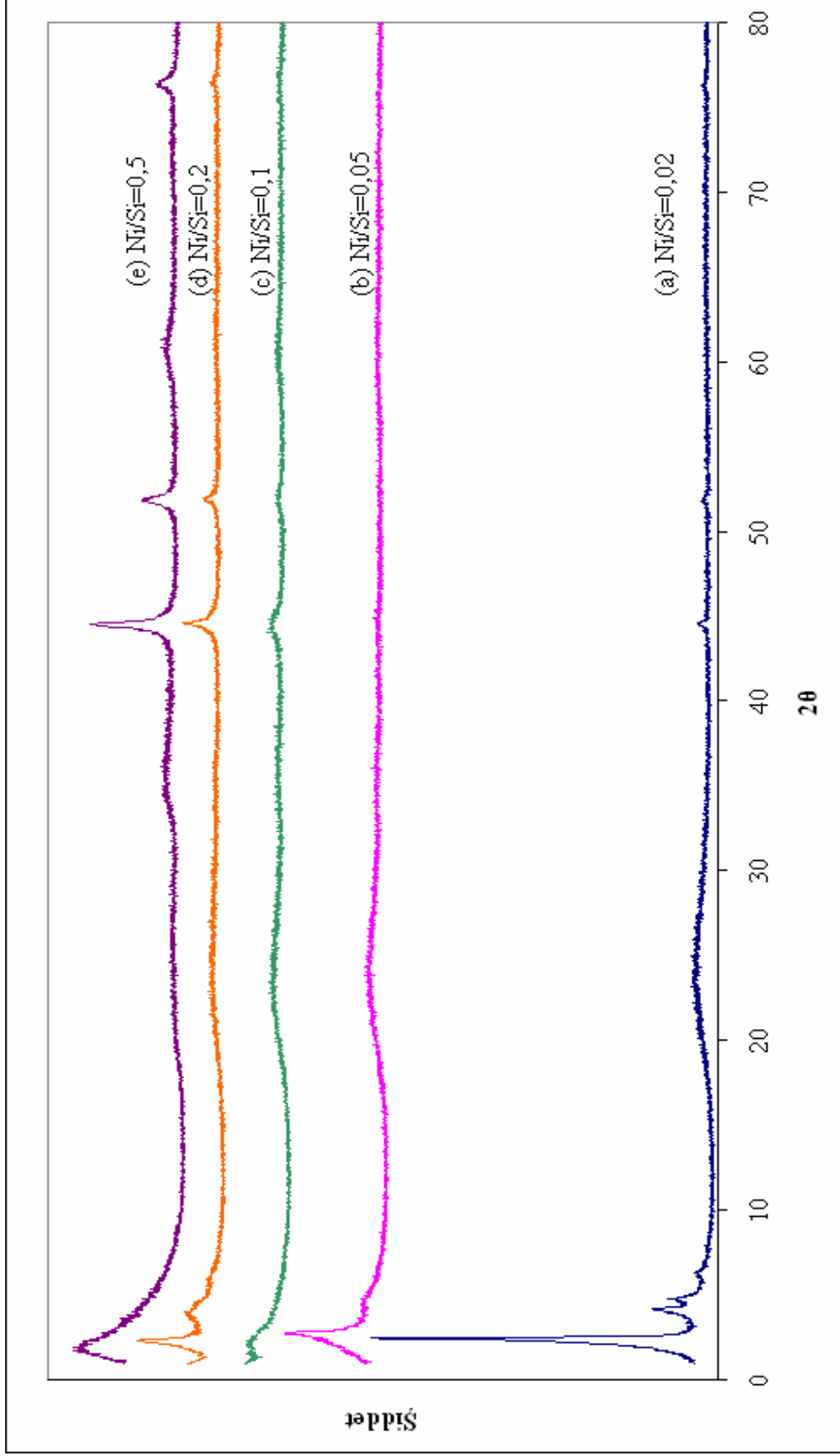
Resim 4.2’de görüldüğü gibi MCM-41 yapısına yüklenen nikel miktarı arttıkça MCM-41’in morfolojisinde değişiklik olmaktadır. Bu değişiklik nikel miktarı arttıkça MCM-41 yapısının bozulduğunun göstergesidir.



Resim 4.2. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 numunelerinin SEM fotoğrafları (5 000 büyütme) (A) MCM-41, (B) Ni-MCM-41(0,02), (C) Ni-MCM-41(0,05), (D) Ni-MCM-41(0,1), (E) Ni-MCM-41(0,2), (F) Ni-MCM-41(0,5)

İndirgeme işleminden sonra Ni-MCM-41 katalizörleri

Ni-MCM-41 katalizörleri metanın kuru reform reaksiyonunda test edilmeden önce genellikle hidrojen gazı akışında indirgenirler. Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörler 550°C sıcaklıkta hidrojen ortamında indirgenmişlerdir. Ni-MCM-41 numunelerinin indirgeme işleminden sonra elde edilen X-ışını kırınım deseni Şekil 4.7’de verilmiştir. Çizelge 4.6’da Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörünün XRD analiz sonuçları verilmiştir. Diğer numuneler için gerçekleştirilen XRD analizi sonuçları EK-5’te verilmiştir. Yapısında nikel bulunduran Ni-MCM-41 numunelerine indirgeme işleminden sonra yapılan XRD analizleri, yapıdaki nikel formunun belirlenebilmesi amacıyla 2θ ’da 30-90 kırınım açıları aralığında literatür değerleriyle karşılaştırılmıştır [42]. Yapılan XRD analizlerinde elde edilen sonuçlar literatür verileriyle karşılaştırıldığında indirgeme işlemi sonrasında MCM-41 yapısındaki nikelin elementel Ni formunda olduğu görülmüştür [42]. İndirgenmiş Ni-MCM-41(0,2)-İ numunesinin XRD deseninde (Şekil 4.7) görülen şiddetli pikler (2θ : 44,60, 51,92, 76,48 kırınım açılarında) yapıdaki nikelin elementel nikel formunda olduğunun göstergesidir.



Şekil 4.7. İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri (a) Ni-MCM-41(0,02)-İ, (b) Ni-MCM-41(0,05)-İ, (c) Ni-MCM-41(0,1)-İ, (d) Ni-MCM-41(0,2)-İ, (e) Ni-MCM-41(0,5)-İ

Çizelge 4.6. İndirgenmiş Ni-MCM-41(0,2)-İ numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (20:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
20 Derece	d Değeri (Å)	I/Io	20 Derece	d Değeri (Å)	I/Io
2,32	38,05	100	2,22	39,80	100
4,00	22,07	19	3,86	22,90	8
5,88	15,02	6	4,46	19,80	7
-	-	-	5,93	14,90	5
Ni Pikleri (20:2-90°)			Ni(File No=4-850)		
20 Derece	d Değeri (Å)	I/Io	20 Derece	d Değeri (Å)	I/Io
44,60	2,03	100	44,60	2,03	100
51,92	1,76	44	51,91	1,76	40
76,48	1,24	22	76,08	1,25	20

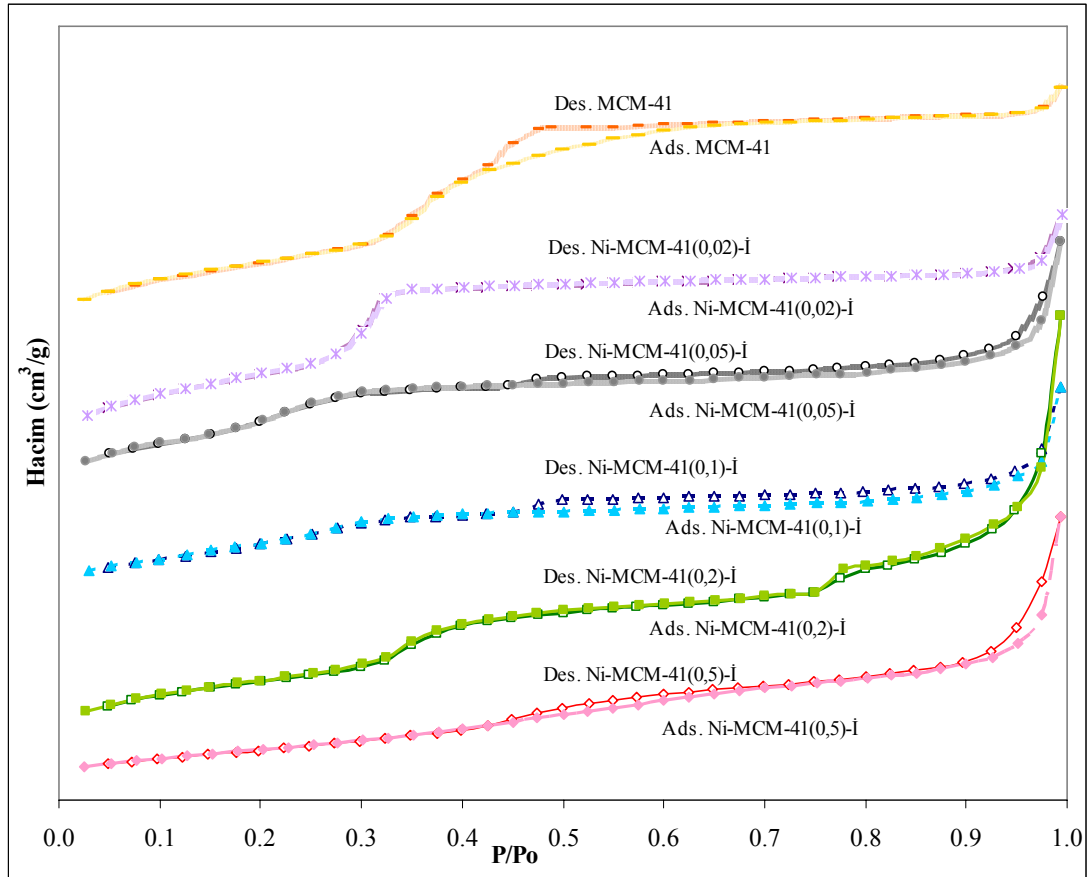
İndirgenmiş Ni-MCM-41(0,5)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinin kristal boyutları sırasıyla 24,0 nm ve 30,1 nm olarak belirlenmiştir. Diğer numuneler için nikel aile piklerinin çok düşük olması nedeniyle kristal boyutları hesaplanmamıştır.

İndirgenmiş Ni-MCM-41(0,1)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörleri için EDS analizi sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir. Numuneler için elde edilen EDS analizinin grafikleri EK-6’da verilmiştir.

Çizelge 4.7. İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizi sonuçları

Numune Adı	Sentez Çözeltilisindeki Ni/Si Molar Oranı	Ni/Si Molar Oranı
Ni-MCM-41(0,1)-İ	0,1	0,18
Ni-MCM-41(0,2)-İ	0,2	0,19

Şekil 4.8’de indirgenmiş Ni-MCM-41-İ numunelerinin 77K azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi verilmektedir. Numuneler için elde edilen izotermi IV. tip izotermle uyumaktadır.

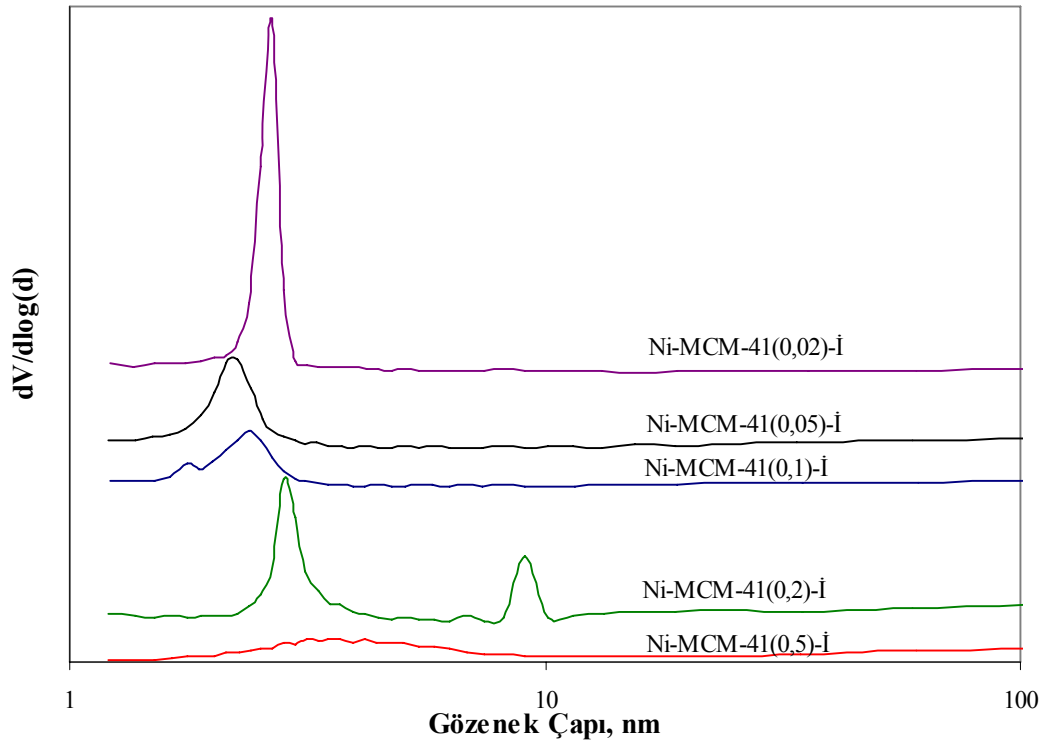


Şekil 4.8. İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ numunelerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

İndirgenmiş Ni-MCM-41 numunelerinin BET yüzey alanları ve BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon çapları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Şekil 4.9’da BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon gözenek çapları verilmiştir. Çizelge 4.8’de ve Şekil 4.9’da düşük konsantrasyonlarda nikel yüklenen katalizörlerin gözenek çaplarının düştüğü, yüksek konsantrasyona nikel yüklenen katalizörlerde ise ortalama gözenek çaplarının tekrar arttığı görülmektedir. Gözenek çapların bu artış yapıya yüklenen nikel miktarı arttıkça MCM-41 yapısının bozulduğu şeklinde açıklanabilir.

Çizelge 4.8. İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ malzemelerinin yüzey alanları¹

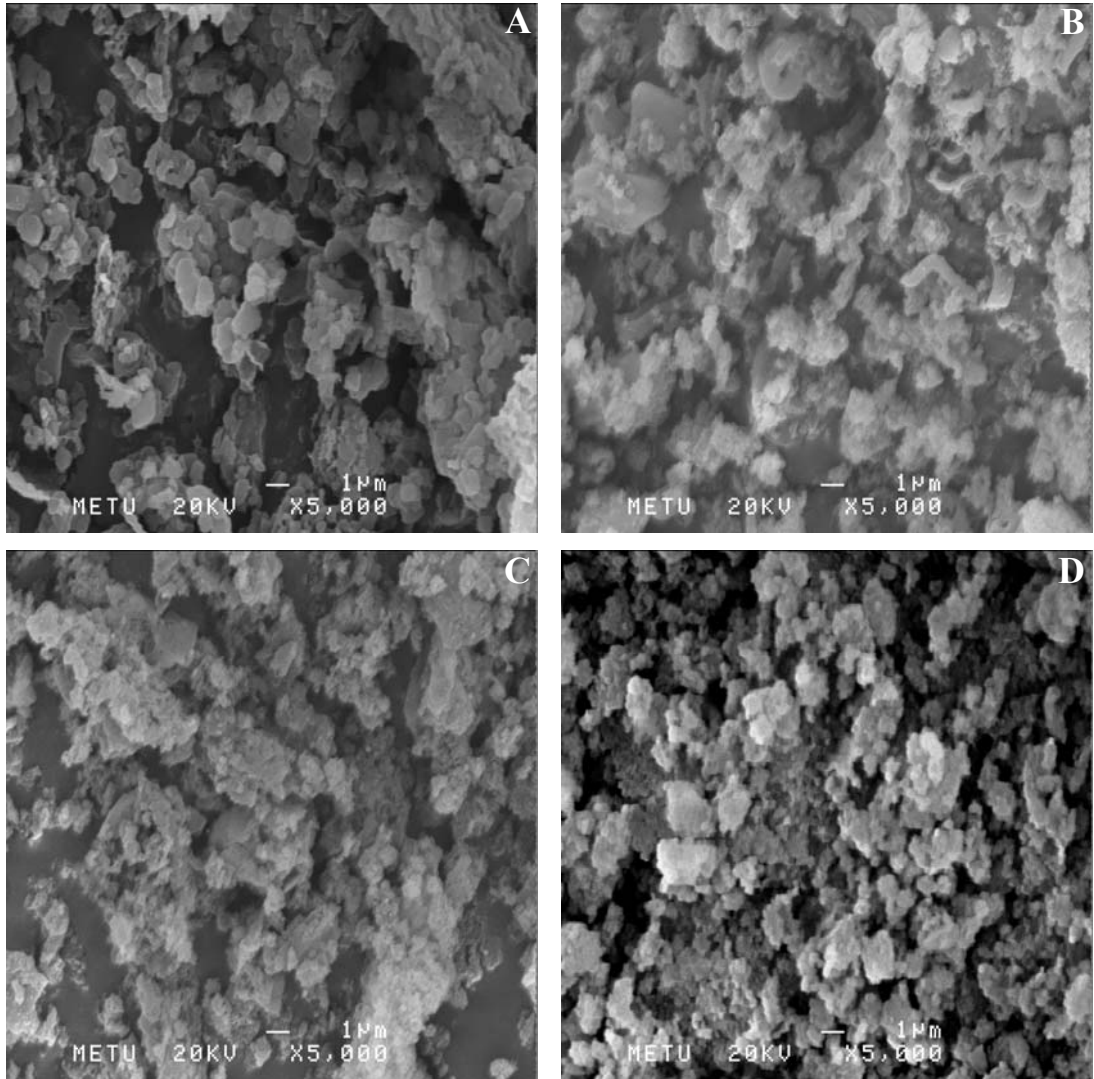
Numune Adı	EDS Analiziyle Belirlenen Ni/Si Molar Oranı	BET Yüzey Alanı Tek Nokta, m ² /g	BET Adsorpsiyon Çoklu Nokta Yüzey Alanı, m ² /g	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm
MCM-41	-	1200	1229	2,969
Ni-MCM-41(0,02)-İ	-	1352	1353	2,664
Ni-MCM-41(0,05)-İ	-	1265	1371	2,257
Ni-MCM-41(0,1)-İ	0,18	907	957	2,382
Ni-MCM-41(0,2)-İ	0,19	1025	1048	2,816
Ni-MCM-41(0,5)-İ	-	587	605	3,145



Şekil 4.9. İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ numunelerin ortalama gözenek çapları

¹ QuantoChrome-Autosorb-1C cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

İndirgeme işleminin MCM-41 morfolojisine etkisinin gözlemlenebilmesi amacıyla indirgenmiş Ni-MCM-41 malzemelerinin SEM fotoğrafları alınmıştır. Saf MCM-41, Ni-MCM-41(0,1)-İ, Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,5)-İ numunelerinin SEM fotoğrafı Resim 4.3'te verilmiştir. Farklı büyütmelerde alınan indirgenmiş numunelerin SEM fotoğrafları EK-7'de verilmiştir.



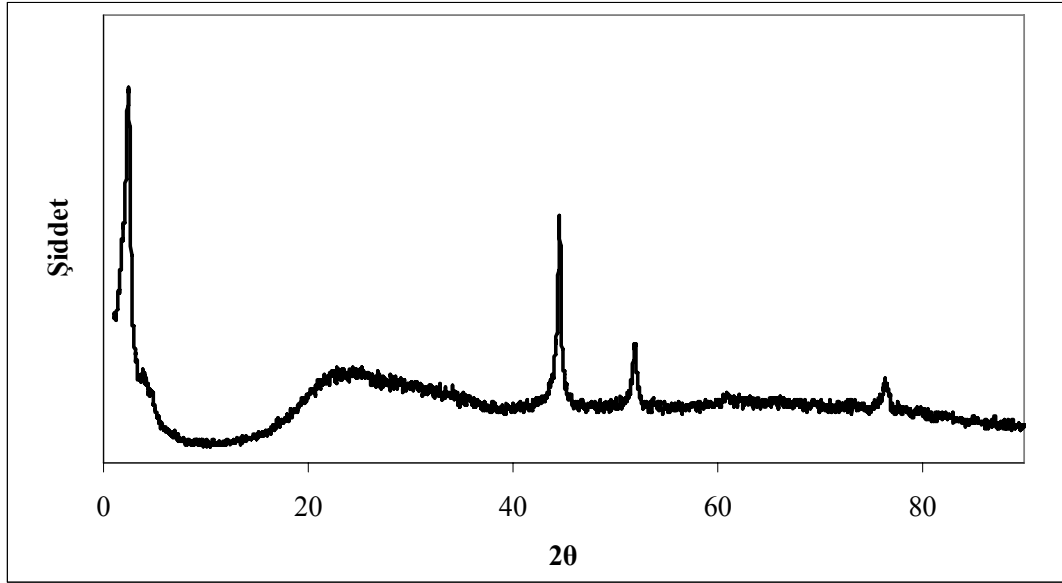
Resim 4.3. İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ numunelerinin SEM fotoğrafı (5 000 büyütme) (A)MCM-41, (B)Ni-MCM-41(0,1)-İ, (C)Ni-MCM-41(0,2)-İ, (D) Ni-MCM-41(0,5)-İ

4.1.3. Rodyum içerikli Ni-MCM-41 katalizörü

Metanın kuru reform reaksiyonunda katalizör aktivitesine rodyumun etkisini incelemek amacıyla rodyum (Rh) içeren Rh@Ni-MCM-41 katalizörleri emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu amaçla Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörü kullanılmıştır. Emdirme yöntemiyle hazırlanan rodyum içerikli Ni-MCM-41 katalizörü (Rh@Ni-MCM-41(0,2)) indirgendikten sonra yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla X-ışını kırınım, BET tek nokta ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

Doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle üretilen Ni-MCM-41(0,2) katalizörünün yapısına emdirme yöntemiyle rodyumun yüklenmesinden sonra katalizörün yüzey alanında düşüş gözlenmiştir. İndirgeme işleminden sonra Ni-MCM-41 katalizörünün yüzey alanı 1025 m²/g iken emdirme yöntemiyle yapıya rodyum yüklendiğinde hazırlanan Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörünün tek nokta BET yüzey alanı 502 m²/g olarak belirlenmiştir.

İndirgenmiş Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörünün X-ışını kırınım deseni Şekil 4.10'da, XRD analiz sonuçları ve d-değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. Yapısında rodyum bulunduran Rh@Ni-MCM-41(0,2) numunesi için indirgeme işleminden sonra yapılan XRD analizinde yapıdaki nikel ve rodyum formunun belirlenebilmesi amacıyla 2θ'da 30-90 kırınım açıları aralığında belirlenen pikler ve kırınım açıları literatür değerleriyle karşılaştırılmıştır [42]. Yapılan XRD analizlerinde elde edilen sonuçlar literatür verileriyle karşılaştırıldığında indirgeme işlemi sonrasında MCM-41 yapısındaki nikelin elementel Ni formunda olduğu görülmüştür. Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ numunesindeki nikelin kristal boyutu 25,8 nm olarak belirlenmiştir. MCM-41 yapısındaki rodyum ise XRD analizinde gözlenmemiştir. XRD desenlerinde rodyumun görülememesinin sebebi rodyumun kristal boyutunun küçük olmasından kaynaklanabilmektedir. Ni-MCM-41 katalizörünün yapısına rodyum yüklendikten sonra MCM-41 yapısının korunduğu XRD deseninde görülmektedir.



Şekil 4.10. Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörünün XRD deseni

Çizelge 4.9. İndirgenmiş Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (2θ:1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
2θ Derece	d değeri (Å)	I/Io	2θ Derece	d değeri (Å)	I/Io
2,38	37,09	100	2,22	39,80	100
3,88	22,75	7	3,86	22,90	8
4,72	18,71	6	4,46	19,80	7
-	-	-	5,93	14,90	5
Ni Pikleri (2θ:2-90°)			Ni(File No=4-850)		
2θ derece	d değeri (Å)	I/Io	2θ derece	d değeri (Å)	I/Io
44,56	2,03	100	44,60	2,03	100
51,86	1,76	36	51,91	1,76	40
76,42	1,25	18	76,08	1,25	20

Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ yapısındaki Ni, Si ve Rh atomik ve kütle konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla yapılan EDS analizi sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir. EDS analizi sonucunda MCM-41 yapısına kütlece %1,86 Rh yüklendiği görülmektedir. Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ numunesi için elde edilen EDS analizinin grafiği EK-8'de verilmiştir.

Çizelge 4.10. İndirgenmiş Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ numunesinin EDS analizi

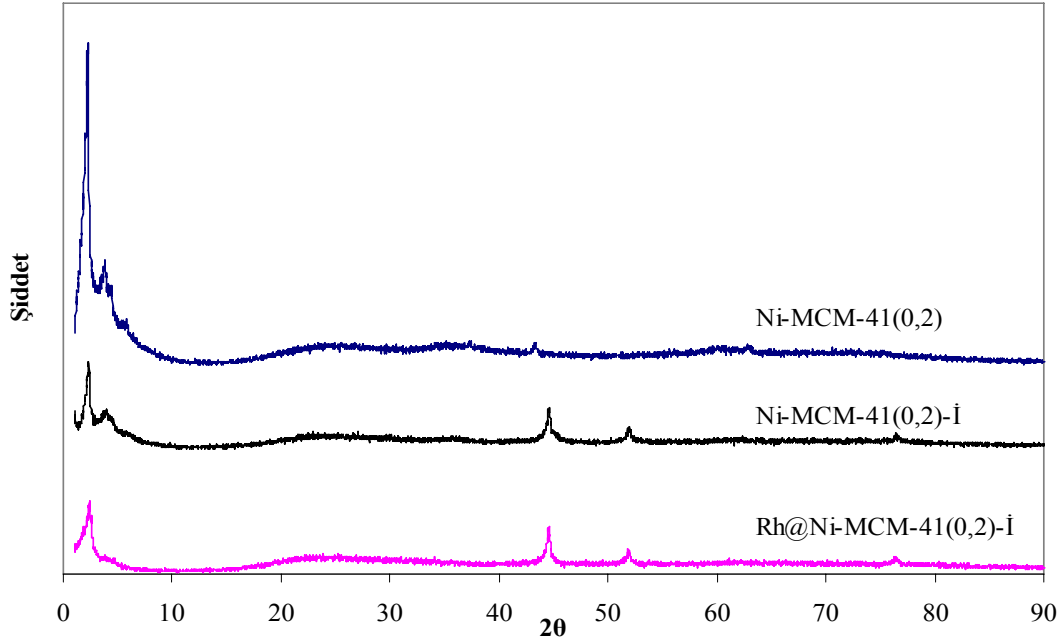
Numune Adı	Sentez Çözel. Ni/Si Molar Oranı	Sentez Çözel. Kütlece % Rh	Ni/Si Molar Oranı (EDS)	Kütlece % Rh (EDS)	Rh/Si Molar Oranı (EDS)
Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ	0,20	1	0,26	1,86	0,008

4.1.4. Hazırlanan malzemelerin özelliklerinin karşılaştırılması

Bu bölümde hazırlanan Ni-MCM-41 katalizörlerin H₂ gazıyla indirgendikten sonra ve yapıya rodyum yüklendikten sonra katalizör yapısında meydana gelen değişiklikleri incelemek amacıyla indirgeme öncesi ve sonrası ile Rh ilavesinden sonra katalizörlerin XRD, BET yüzey alanı, gözenek çapları ve EDS analizleri karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.11'de kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen Ni-MCM-41(0,2), aynı katalizörün indirgeme işleminden sonra Ni-MCM-41(0,2)-İ ve rodyum emdirilmiş Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinin XRD desenleri birlikte verilmiştir. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41(0,2) katalizörünün XRD deseninde NiO'e ait çok küçük pikler görülmektedir. İndirgeme işleminden sonra Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörünün XRD deseninde 30-80 kırınım açısı aralığında görülen şiddetli pikler elementel nikel ile ilgili piklerdir. MCM-41 yapısına ait piklerin şiddetinde azalma görülmektedir. İndirgenmiş Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörüne rodyum emdirildikten sonra hazırlanan Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörünün XRD deseninde elementel nikel formuna ait pikler görülmekte, rodyuma ait pikler görülmemektedir. Rodyuma ait piklerin

görülmemesinin nedeni rodyumun kristal boyutunun çok küçük olmasından veya yapıya iyi dağılmış olmasından kaynaklanabilmektedir.



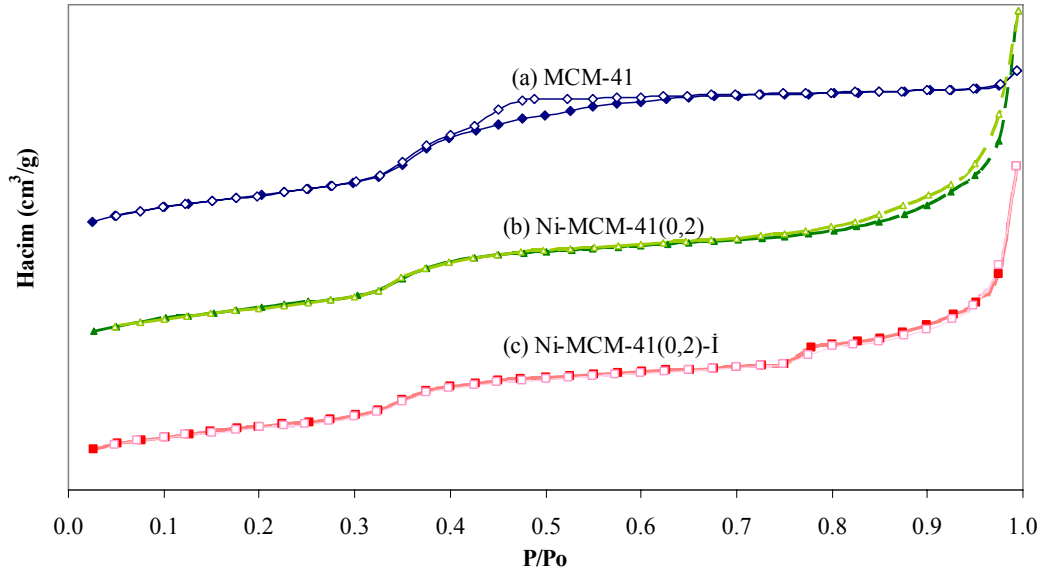
Şekil 4.11. Ni-MCM-41(0,2), Ni-MCM-41(0,2)-I ve Rh@Ni-MCM-41(0,2)-I numunelerinin XRD desenleri

Çizelge 4.11’de indirgenmiş ve kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi sonuçları verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi indirgeme işleminden sonra Ni/Si molar oranında önemli bir değişim yoktur.

Çizelge 4.11. İndirgenmiş ve kalsine edilmiş Ni-MCM-41 numunelerinin EDS analizi sonuçları

Numune Adı	Sentez Çözel. Ni/Si Molar Oranı	Kalsinasyondan Sonra	İndirgemedan Sonra
		Ni/Si Molar Oranı	Ni/Si Molar Oranı
Ni-MCM-41(0,02)	0,02	0,04	-
Ni-MCM-41(0,05)	0,05	0,12	-
Ni-MCM-41(0,1)	0,1	0,21	0,18
Ni-MCM-41(0,2)	0,2	0,21	0,19
Ni-MCM-41(0,5)	0,5	0,47	-

Şekil 4.12’de saf MCM-41, kalsine edilmiş Ni-MCM-41(0,2) ve indirgenmiş Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinin azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri görülmektedir. Numuneler için elde edilen izotermeler karşılaştırıldığında izotermelerin IV. tip izotermle uyuşmakta oldukları görülmektedir.



Şekil 4.12. MCM-41, Ni-MCM-41(0,2) ve Ni-MCM-41(0,2)-İ numunelerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri

Saf MCM-41, kalsine edilmiş ve indirgenmiş farklı Ni/Si molar oranındaki Ni-MCM-41 katalizörlerinin ve indirgenmiş Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinin BET tek nokta yüzey alanları ve BJH yöntemiyle hesaplanan ortalama gözenek çapları Çizelge 4.12’de verilmiştir. Ni-MCM-41 katalizörlerinin kalsinasyon işleminden sonra ve indirgeme işleminden sonra BET yüzey alanlarında ve ortalama gözenek çaplarında önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. Düşük konsantrasyonlarda nikel yüklenen Ni-MCM-41(0,02), Ni-MCM-41(0,05) katalizörlerinin ortalama gözenek çaplarının MCM-41 katalizörüyle karşılaştırıldığında nikel miktarı arttıkça katalizörlerin gözenek çaplarının düştüğü görülmektedir. Yüksek miktarlarda nikel yüklenen Ni-MCM-41(0,1), Ni-MCM-41(0,2) ve Ni-MCM-41(0,5) katalizörlerinde ise gözenek çaplarının tekrar yükseldiği görülmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda nikel yüklenen katalizörlerin gözenek çaplarındaki bu artış MCM-41 yapısının bozulmaya başladığı şeklinde açıklanabilir.

Rodyum emdirilmiş Rh@Ni-MCM-41(0,2) katalizörünün yüzey alanıyla Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörünün yüzey alanı karşılaştırıldığında, katalizör yapısına rodyum yüklendiğinde yüzey alanının düştüğü görülmektedir.

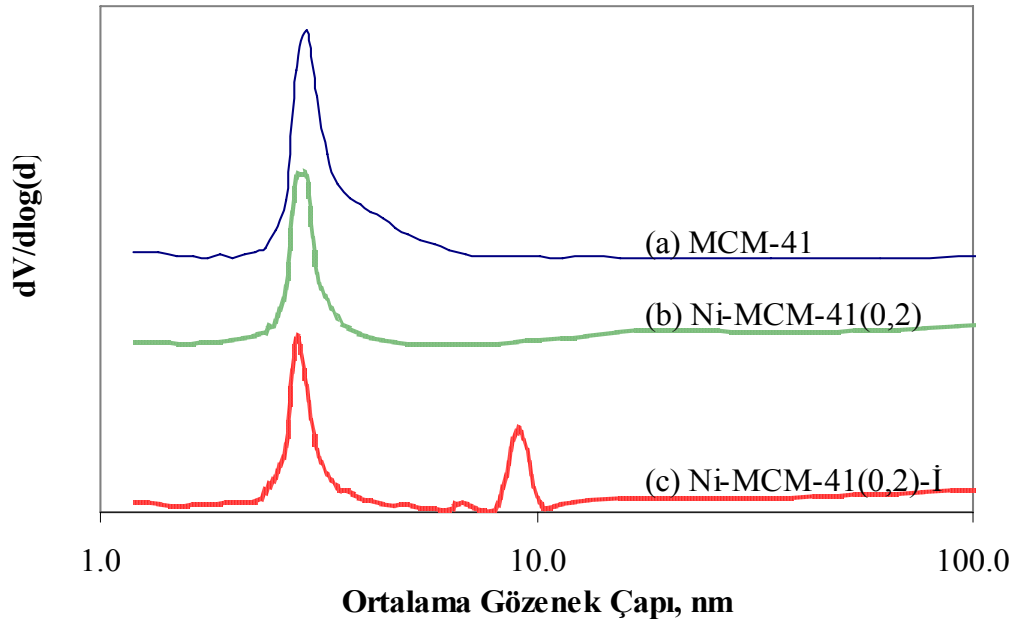
Çizelge 4.12. Kalsine edilmiş ve indirgenmiş Ni-MCM-41 numunelerinin tek nokta BET yüzey alanları ve BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapları

Numune Adı	Kalsinasyon İşleminden Sonra		İndirgeme İşleminden Sonra	
	BET Yüzey Alanı Tek nokta, m ² /g	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm	BET Yüzey Alanı Tek Nokta, m ² /g	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm
MCM-41	1200 ¹	2,969	-	-
Ni-MCM-41(0,02)	1312 ²	-	1352 ¹	2,664
Ni-MCM-41(0,05)	1048 ¹	2,252	1265 ¹	2,257
Ni-MCM-41(0,1)	956 ²	-	907 ¹	2,382
Ni-MCM-41(0,2)	1162 ¹	2,814	1025 ¹	2,816
Ni-MCM-41(0,5)	651 ¹	2,972	587 ¹	3,145
Rh@Ni-MCM-41(0,2)	-	-	502 ²	-

Şekil 4.13'te saf MCM-41, kalsine edilmiş Ni-MCM-41(0,2) ve indirgenmiş Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörünün BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapları verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi yapısına nikel yüklenmiş katalizörleri ortalama gözenek çaplarında düşüş görülmektedir. İndirgenmiş Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörüyle kalsine edilmiş Ni-MCM-41(0,2) katalizörünün ortalama gözenek çapları karşılaştırıldığında indirgenme işleminden sonra farklı büyüklükte gözeneklerin oluştuğu görülmektedir.

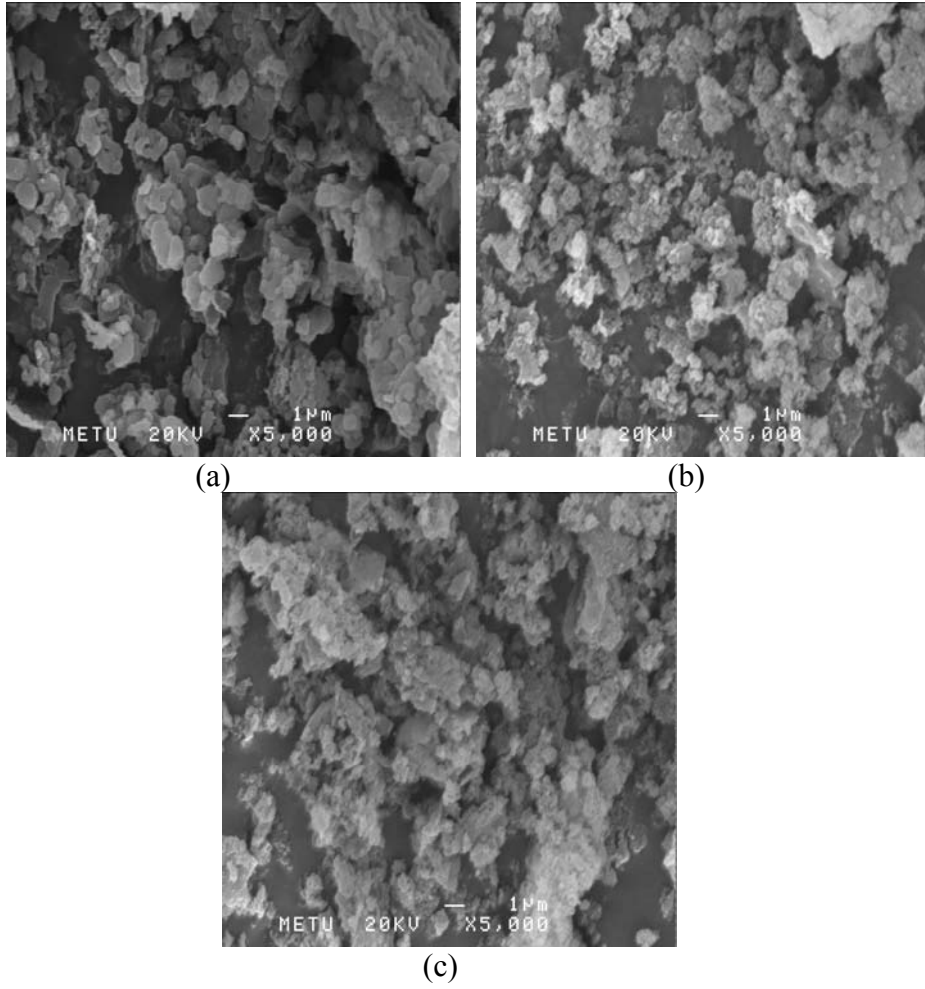
¹ QuantoChrome-Autosorb-1C cihazıyla belirlenen analiz sonuçları

² QuantoChrome Monosorb model sorptometre cihazıyla belirlenen analiz sonuçları



Şekil 4.13. MCM-41, Ni-MCM-41(0,2) ve Ni-MCM-41(0,2)-İ numunelerinin BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapları

Saf MCM-41, kalsine edilmiş Ni-MCM-41(0,2) ve indirgenmiş Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinin SEM fotoğrafları Resim 4.4'te verilmiştir. Resimde de görüldüğü gibi MCM-41 yapısına yüklenen yüksek miktardaki nikel MCM-41 yapısında bozulmaya yol açmaktadır.



Resim 4.4. Numunelerin SEM fotoğrafları (a) MCM-41, (b) Ni-MCM-41(0,2) ve (c) Ni-MCM-41(0,2)-İ (5 000 büyütme)

4.2. Metanın Kuru Reform Reaksiyonu Deneysel Sonuçları

Karbondioksit aktivasyonu ile metandan sentez gazı üretim reaksiyonu, sera etkisine neden olan metan ve karbondioksitin sentez gazlarına dönüştürülmesi nedeniyle önemli bir reaksiyondur. Metanın kuru reform reaksiyonu endotermik bir reaksiyondur;



Metanın kuru reform reaksiyonu esnasında yan reaksiyonlar olarak ters su gazı, metanlaşma ve metanın su buharı reformu reaksiyonları da gerçekleşmektedir.



Ayrıca metan parçalanması ve karbon monoksitin elementel karbona ve karbon monoksite dönüşümü gibi katalizör üzerinde elementel karbonun birikmesine yol açan yan reaksiyonlarda görülmektedir. Elementel karbon oluşumu katalizörün aktivitesinin düşmesine neden olan önemli bir yan reaksiyondur.



Metanın karbondioksit aktivasyonu ile sentez gazı üretim reaksiyonu esnasında gerçekleşen yan reaksiyonlar metan ve karbondioksit dönüşümlerine etkiledikleri gibi H_2 ve CO seçiciliklerini ve verimlerini de etkilerler.

Bu çalışmada metanın karbondioksit aktivasyonu ile hidrojen üretimi reaksiyonunda katalitik aktivitelerinin incelenmesi amacıyla MCM-41 destekli Ni ve Ni-Rh katalizörleri hazırlanmıştır. Metanın kuru reform reaksiyonu dolgu kolon reaktörde atmosferik basınçta ve 600°C 'de yürütülmüştür. Dolgu kolon reaktör olarak 6 mm iç çapında 85 cm uzunluğunda kuvars cam boru reaktör kullanılmıştır. Katalizör miktarı diferansiyel reaktör şartlarını sağlayacak şekilde belirlenmiştir. Diferansiyel reaktör için geçerli olan madde denkliği Ek-9'da verilmiştir. Metanın kuru reform reaksiyonunda aktiviteleri test edilecek olan katalizörler toz halinde ve tablet haline getirilerek reaksiyonda denenmişlerdir. Toplam besleme miktarı 60 ml/dak, beslemedeki $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}$ oranı 1:1:1'dir. Reaksiyon sonucunda çıkan ürünlerin analizi reaktör çıkışına bağlı olan "online" gaz kromatografisi cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon gerçekleşirken farklı zaman aralıklarında kromatogramlar alınarak çıkan ürünlerin analizi yapılmıştır. Kromatogramlarda

görülen piklerin altında kalan, o gazın toplam karışımdaki miktarının bir göstergesidir. Her bir gaz için gaz kromatografinin kalibrasyonu gerçekleştirilerek gazların konsantrasyonları belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar zamana karşı metan-karbondiyoksit dönüşümü ve hidrojen-karbon monoksit seçicilikleri ve verimleri olarak değerlendirilmiştir.

Yapılan deneyin değerlendirilebilmesi için metanın kuru reform reaksiyonunda reaktantlar olan metan ve karbondiyoksit için dönüşüm tanımlaması yapılmıştır. Metan ve karbondiyoksit dönüşümleri (Eş. 4.1 ve 4.2) tüketilen reaktantın başlangıçtaki miktarına oranı olarak tanımlanmıştır;

$$\text{CH}_4 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CH}_4} = \frac{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})}{\text{CH}_4 \text{ giren}} \quad (4.1)$$

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CO}_2} = \frac{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})}{\text{CO}_2 \text{ giren}} \quad (4.2)$$

Reaksiyon sonucu oluşan hidrojen ve karbon monoksit için ise seçicilik ve verim tanımlaması yapılmıştır. Seçicilik tanımlanırken tüketilen metan ve karbondiyoksitin miktarları göz önüne alınmıştır. Seçicilikler üretilen H₂ veya CO miktarlarının tüketilen metan veya karbondiyoksite oranı olarak ikiye ayrılmaktadır (Eş. 4.3- 4.4- 4.5- 4.6).

Hidrojen seçicilikleri;

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (Metana göre): } S_{\text{H}_2 (\text{CH}_4)} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})} \quad (4.3)$$

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CO}_2 \text{'e göre): } S_{\text{H}_2 (\text{CO}_2)} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})} \quad (4.4)$$

Karbon monoksit seçicilikleri;

$$\text{CO seçiciliği (Metana göre): } S_{\text{CO} (\text{CH}_4)} = \frac{\text{CO}}{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})} \quad (4.5)$$

CO seçiciliği (CO₂'e göre):
$$S_{CO (CO_2)} = \frac{CO}{(CO_2 \text{ giren} - CO_2 \text{ çıkan})} \quad (4.6)$$

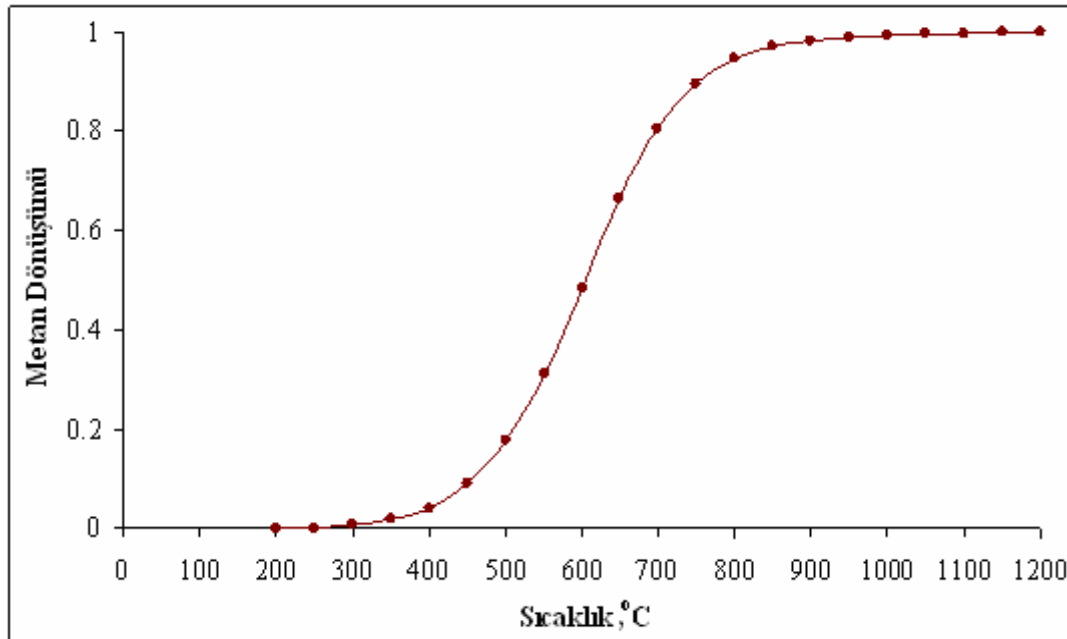
H₂ ve CO için ayrıca verim tanımlaması da yapılmıştır. Verim, reaksiyon sonucu oluşan H₂ veya CO miktarının başlangıçtaki metan miktarına oranı olarak tanımlanmıştır (Eş. 4.7 ve 4.8).

H₂ verimi:
$$V_{H_2} = \frac{H_2}{(CH_4 \text{ giren})} \quad (4.7)$$

CO verimi:
$$V_{CO} = \frac{CO}{(CH_4 \text{ giren})} \quad (4.8)$$

Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, H₂-CO seçiciliği ve verimi için yapılan örnek bir hesaplama EK-10'da verilmiştir.

Metanın karbondioksit aktivasyonu ile sentez gazı üretim reaksiyonu için belirlenen termodinamik denge dönüşümü grafiği Şekil 4.14'te verilmiştir.



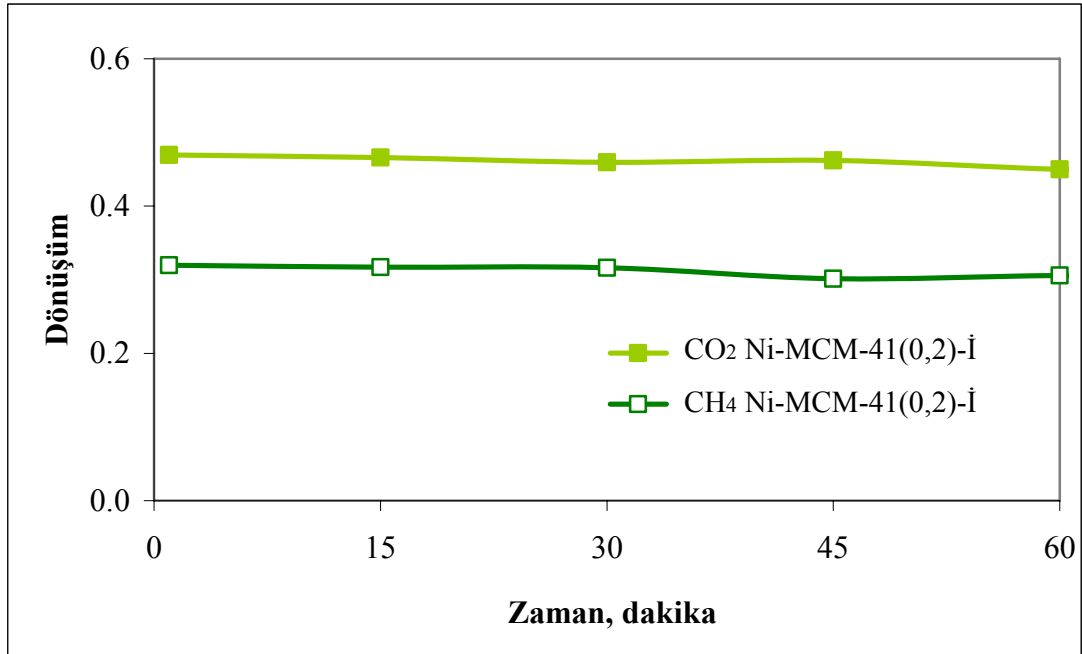
Şekil 4.14. Metanın kuru reform reaksiyonu için termodinamik denge eğrisi (CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilmek üzere doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan Ni-MCM-41 katalizörleri dolgulu kolon reaktöre toz halinde veya 1-2 mm tane çapında olmak üzere iki farklı şekilde yerleştirilerek deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Metanın kuru reform reaksiyonları atmosferik basınçta ve 600°C’de gerçekleştirilmiştir.

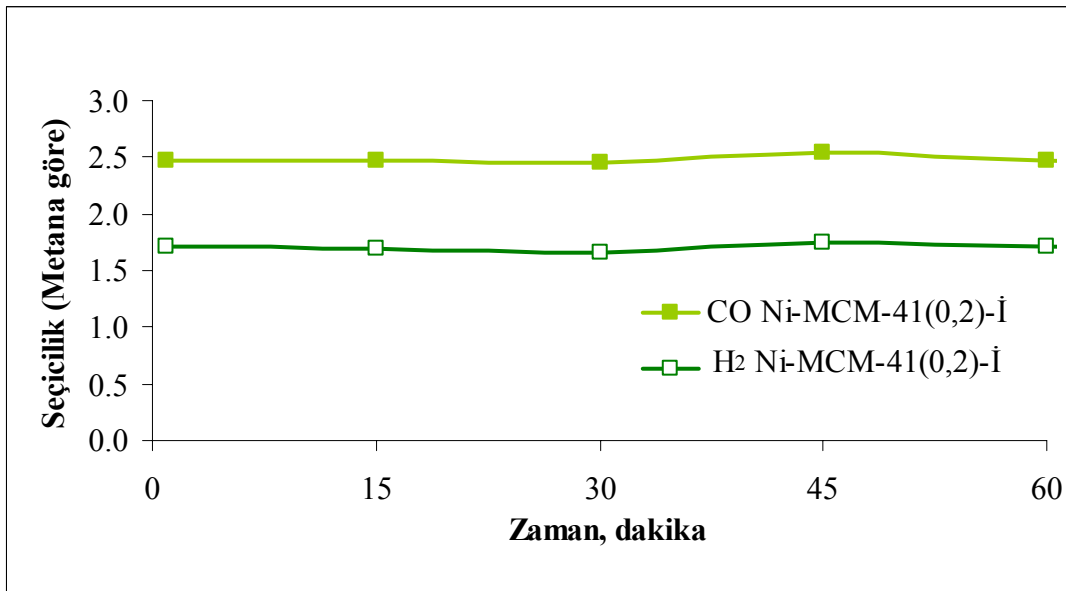
4.2.1. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,5)-İ (toz) katalizörlerinin aktivite sonuçları

Sentez çözeltisinde Ni/Si molar oranı 0,5 (Ni-MCM-41(0,5)-İ) ve 0,2 (Ni-MCM-41(0,2)-İ) olan Ni-MCM-41 malzemeleri toz halinde dolgulu kolon reaktöre yerleştirilerek metanın kuru reform reaksiyonunda test edilmişlerdir.

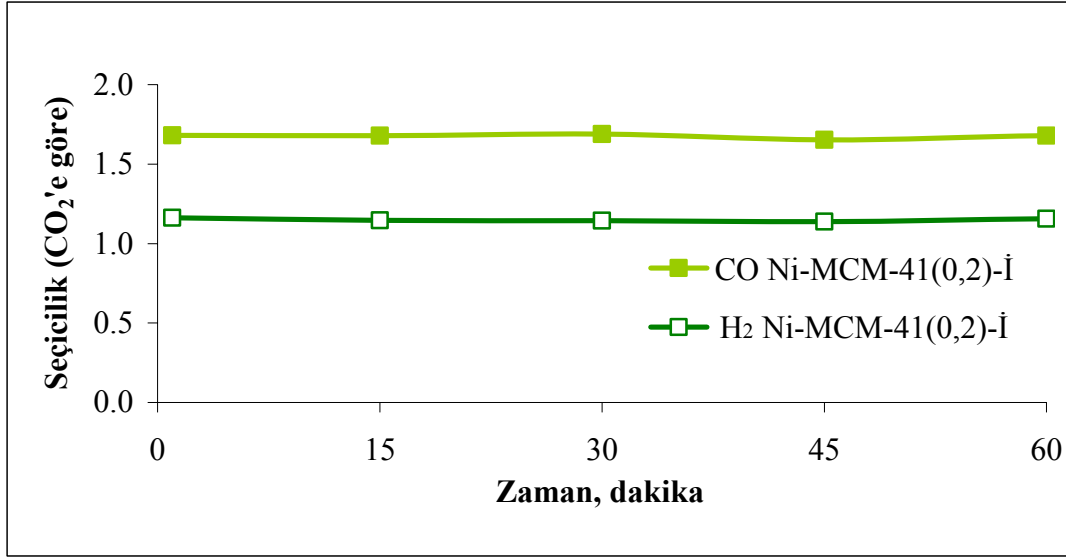
Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörünün 600°C sıcaklıkta gerçekleştirilen metanın karbondioksit ile kuru reform reaksiyonunda test edilmesiyle belirlenen metan ve karbondioksit dönüşümü Şekil 4.15’te verilmiştir. Şekil 4.15’te karbondioksit dönüşümünün metan dönüşümünden daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de metan ve karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçicilikleri verilmiştir. Karbondioksit dönüşümünün metan dönüşümünden, metana ve karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin (Eş. 4.5 ve 4.6) H₂ seçiciliğinden (Eş. 4.3 ve Eş. 4.4) daha yüksek olması, ters su gazı reaksiyonu ile karbondioksitin kullanımından kaynaklanabilmektedir.



Şekil 4.15. Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizöründe metanın kuru reform reaksiyonu için CH₄ ve CO₂ dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör)

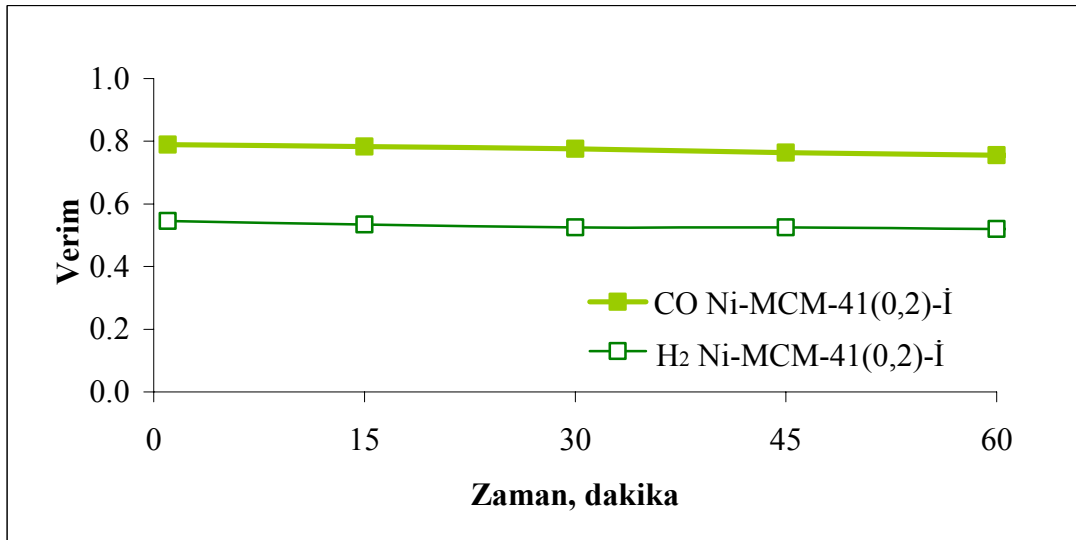


Şekil 4.16. Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizöründe metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör)



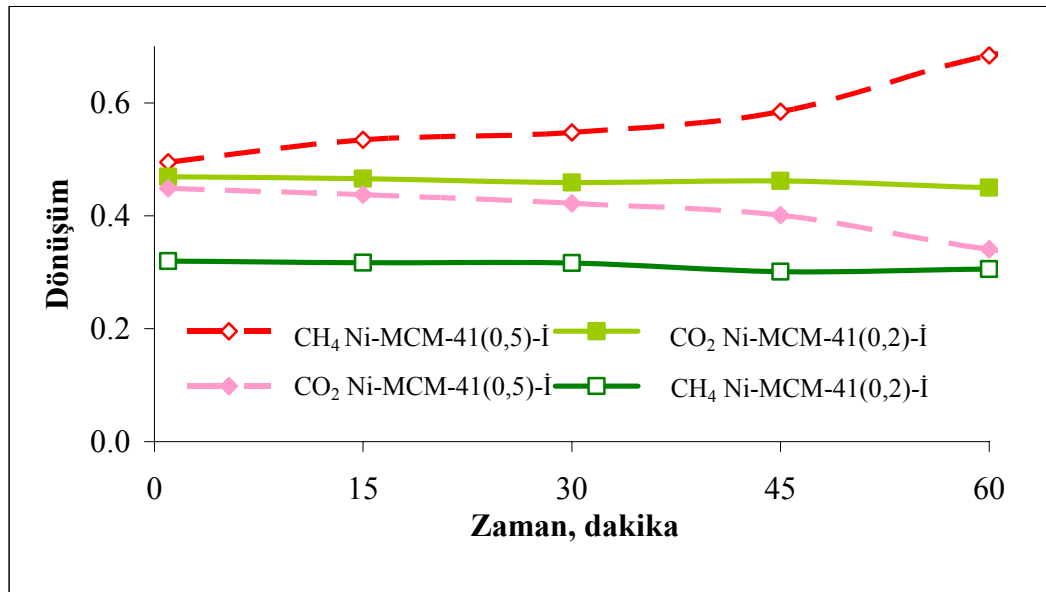
Şekil 4.17. Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizöründe metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör)

Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizöründe CO ve H₂ verimi karşılaştırıldığında CO veriminin H₂ veriminden daha yüksek olduğu Şekil 4.18’de görülmektedir. 45. dakikada H₂/CO oranı 0,69 olarak belirlenmiştir.



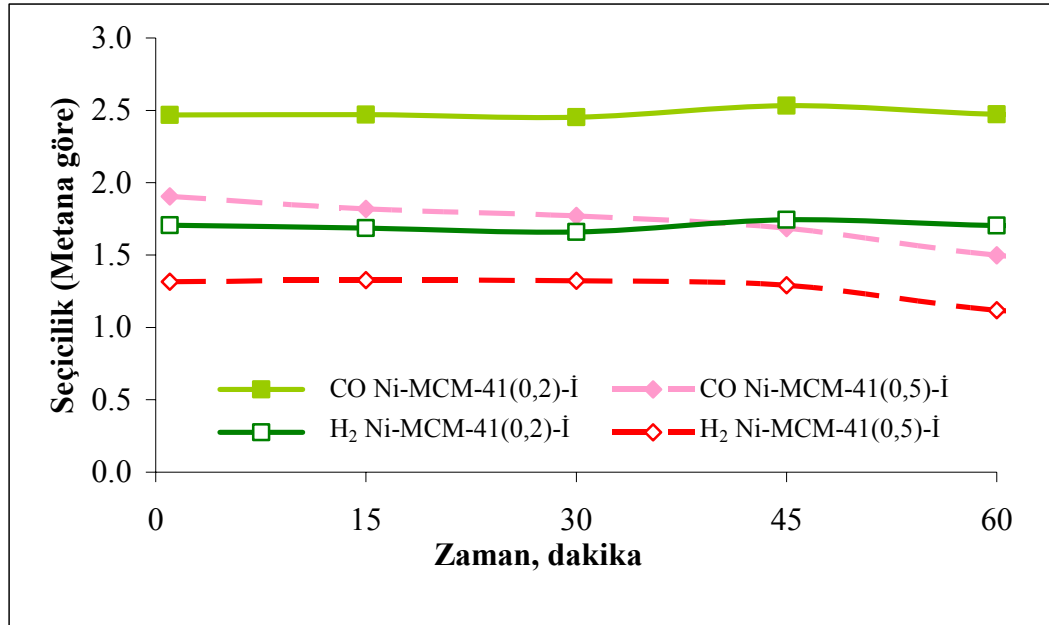
Şekil 4.18. Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizöründe metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör)

Katalizör yapısındaki nikel miktarının reaksiyona olan etkisinin belirlenebilmesi için Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,5)-İ katalizörleri ile gerçekleştirilen metanın kuru reform reaksiyonu sonuçları (metan ve karbondioksit dönüşümleri) Şekil 4.19’da verilmiştir. Şekil 4.19’da Ni-MCM-41(0,5)-İ katalizörü için belirlenen metan dönüşümünün Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörü için belirlenen metan dönüşümünden daha yüksek olduğu görülmektedir. Katalizör yapısındaki nikel miktarının artması metan dönüşümünü karbondioksit dönüşümünden yüksek yapmaktadır. Ni-MCM-41(0,5)-İ katalizöründe metan dönüşümünün karbondioksit dönüşümünden yüksek olması, elementel karbon oluşumu reaksiyonlarının, metan parçalanması ve karbon monoksitin CO₂ ve elementel karbona dönüşümü reaksiyonlarının gerçekleşmesine yardımcı olması ile açıklanabilir.

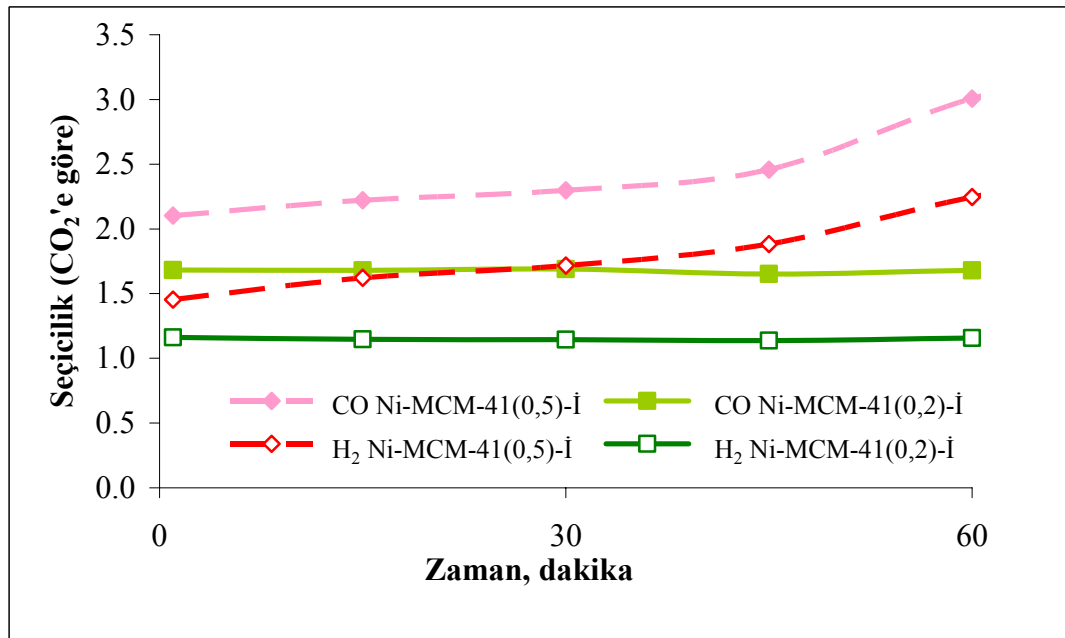


Şekil 4.19. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,5)-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan ve karbondioksit dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör)

Ni-MCM-41(0,5)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörleri için metan ve karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçicilikleri Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de verilmiştir. Nikel miktarındaki artması seçicilik yönünde bir değişim yapmamış ve CO seçiciliği, H₂ seçiciliğinden yüksek bulunmuştur.

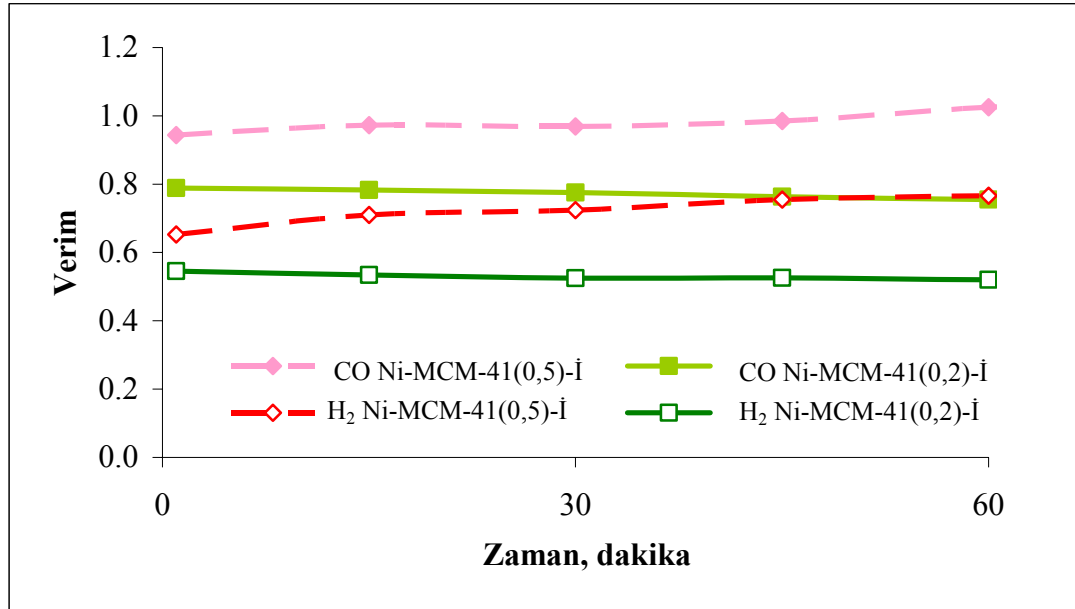


Şekil 4.20. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,5)-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör)



Şekil 4.21. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,5)-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör)

Şekil 4.22’de Ni-MCM-41(0,5)-İ katalizöründe karbon monoksit veriminin hidrojen veriminden yüksek olduğu görülmektedir.

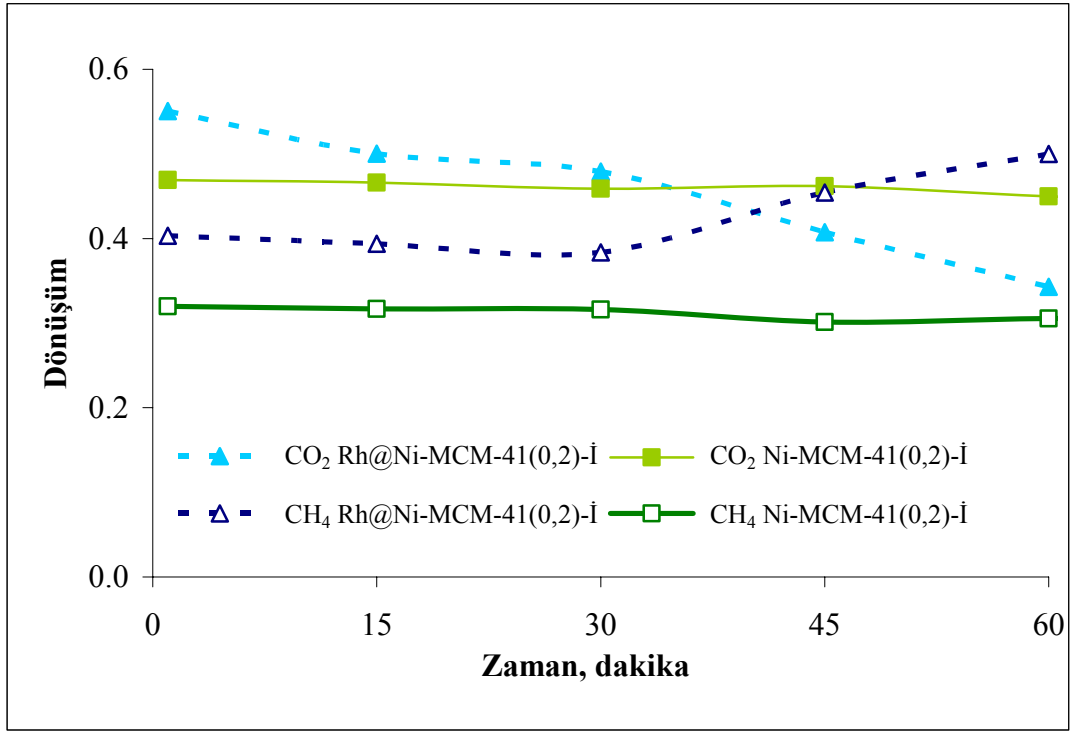


Şekil 4.22. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,5)-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için H₂ ve CO verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör)

4.2.2. Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörünün metanın kuru reform reaksiyonu için aktivite sonuçları

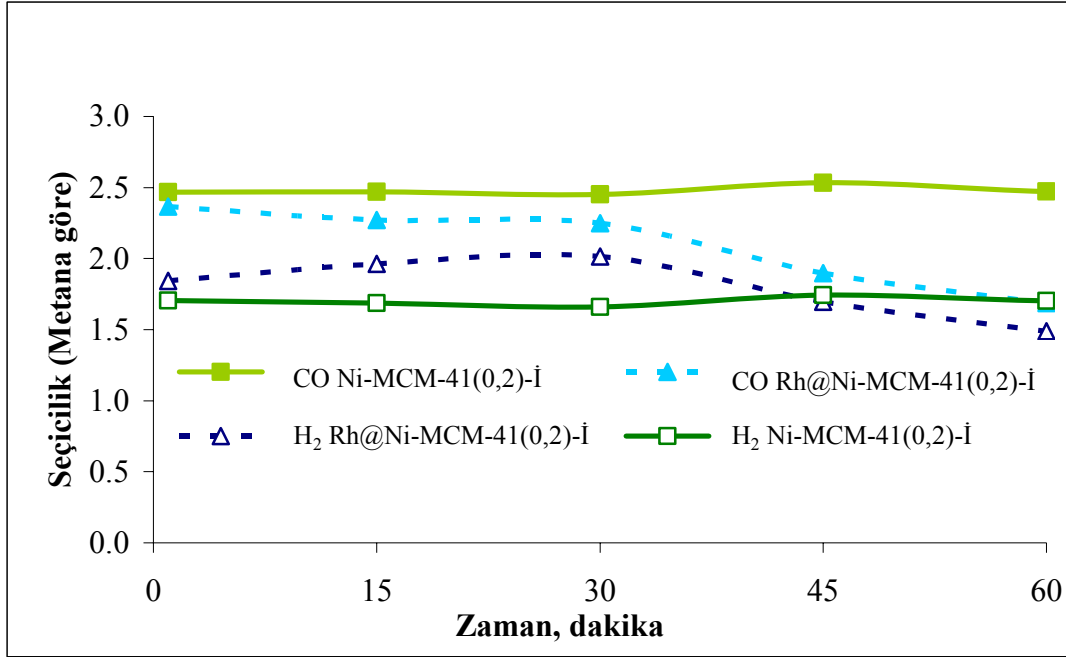
Rodyum ve rutenyum katalizörlerinin metanın kuru reform reaksiyonuna yüksek aktivite ve karbon oluşumuna karşı iyi direnç gösterdiği literatür çalışmalarında belirtilmektedir. Bu çalışmada nikel katalizörünün aktivitesini arttırabilmek amacıyla rodyum, emdirme yöntemiyle Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörüne yüklenmiştir. Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörü dolgu kolon reaktör içerisine toz halinde yerleştirilmiştir. Şekil 4.23’te Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinin metan ve karbondioksit dönüşümleri verilmiştir. Şekil 4.23’te görüldüğü gibi katalizör yapısına rodyum yükleyerek metan ve karbondioksit dönüşümü arttırılabilmektedir. İlerleyen reaksiyon süresinde metan dönüşümündeki artış ve karbondioksit dönüşümündeki düşüş Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizöründe

karbon oluşumuna neden olan reaksiyonların oluşmaya başladığı şeklinde açıklanabilir.

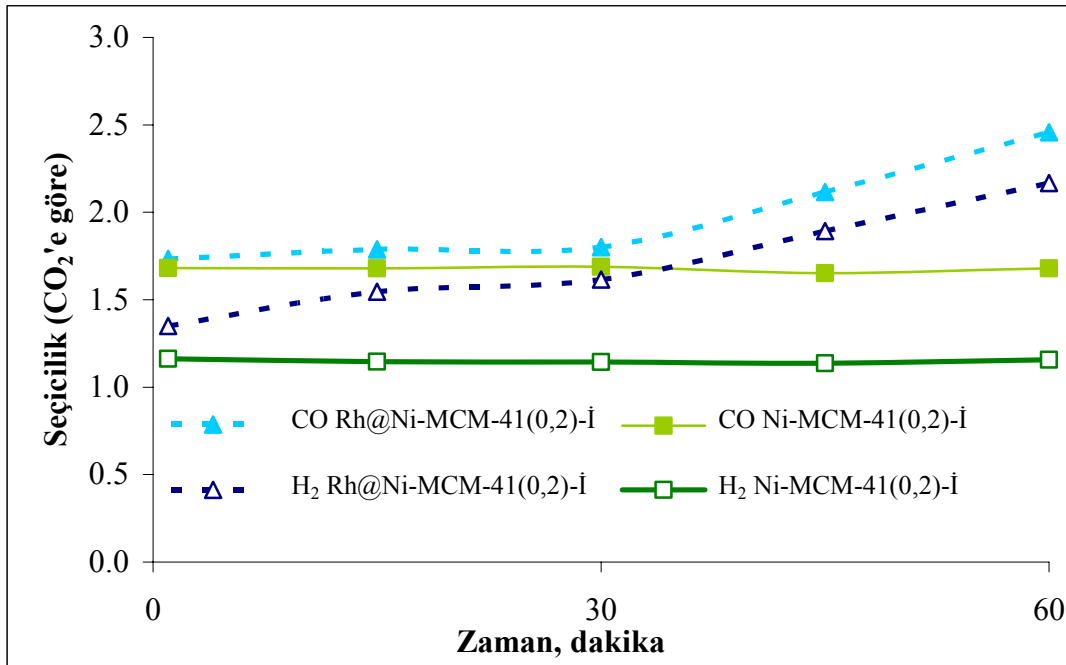


Şekil 4.23. Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan ve karbondioksit dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör)

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörleri için metan ve karbondioksit dönüşümlerine göre belirlenen CO ve H₂ seçicilikleri verilmiştir. Her iki katalizörde de CO seçiciliği H₂ seçiciliğinden yüksek bulunmuştur.

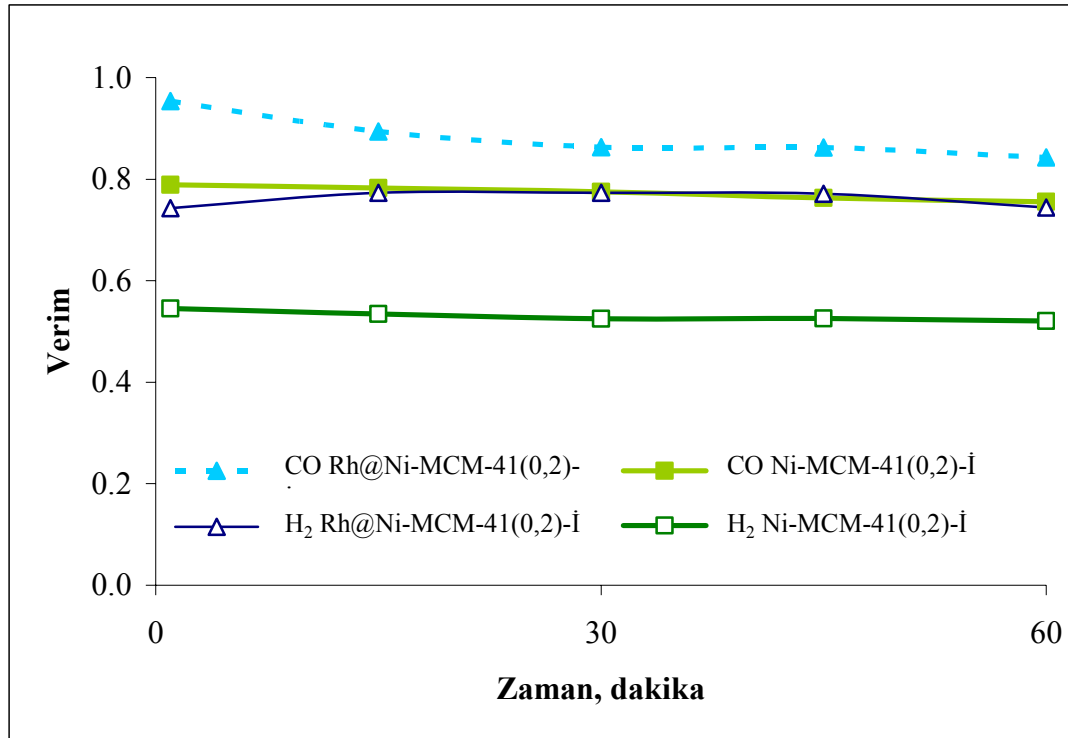


Şekil 4.24. Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör)



Şekil 4.25. Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör)

Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinde CO ve H₂ verimleri karşılaştırıldığında rodyum emdirilmiş katalizörde CO ve H₂ verimlerinin Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizöründen daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.26. Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için H₂ ve CO verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g toz katalizör)

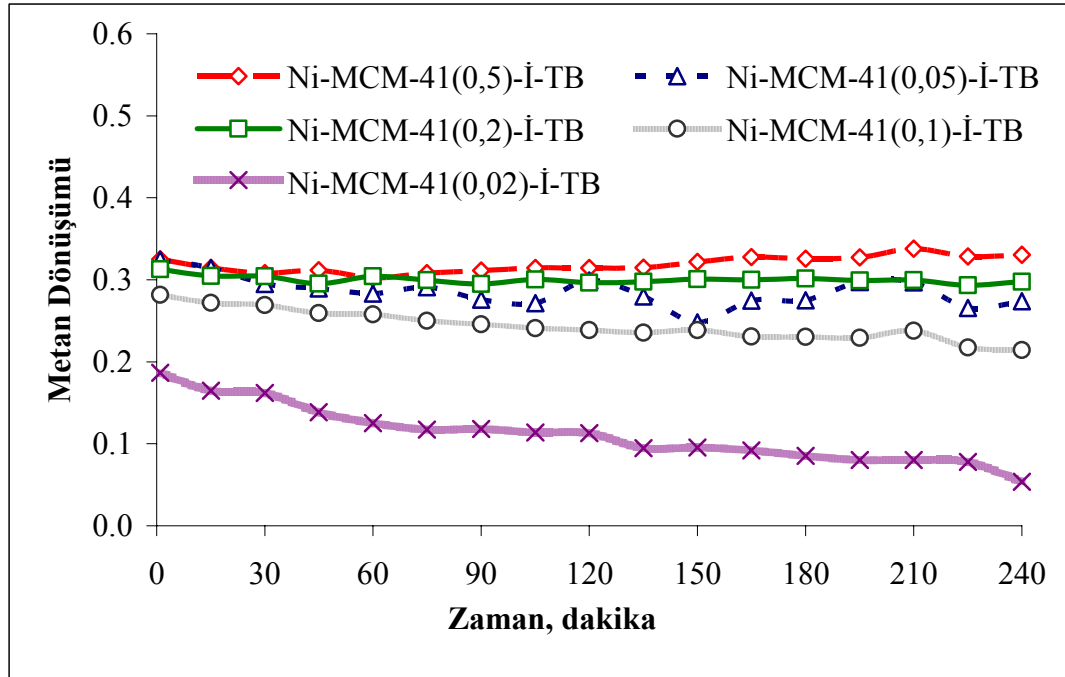
4.2.3. Farklı oranlarda Ni içeren MCM-41 katalizörlerinin aktivite sonuçları (1-2 mm tane çapında)

Metanın kuru reform reaksiyonunda dolgu kolon reaktöre toz olarak yerleştirilen katalizörlerin aktivite testlerinde basınç düşüşü gözlemlendiği için metanın kuru reform reaksiyon deneylerinde katalizörler tablet haline getirilmiş, sonra kırılıp 1-2 mm tane çapında boyutlara getirilerek aktivite testlerine devam edilmiştir. Çizelge 4.13'te çalışmanın devamında yapısında farklı oranlarda nikel bulunduran katalizörlerin fiziksel özellikleri verilmiştir.

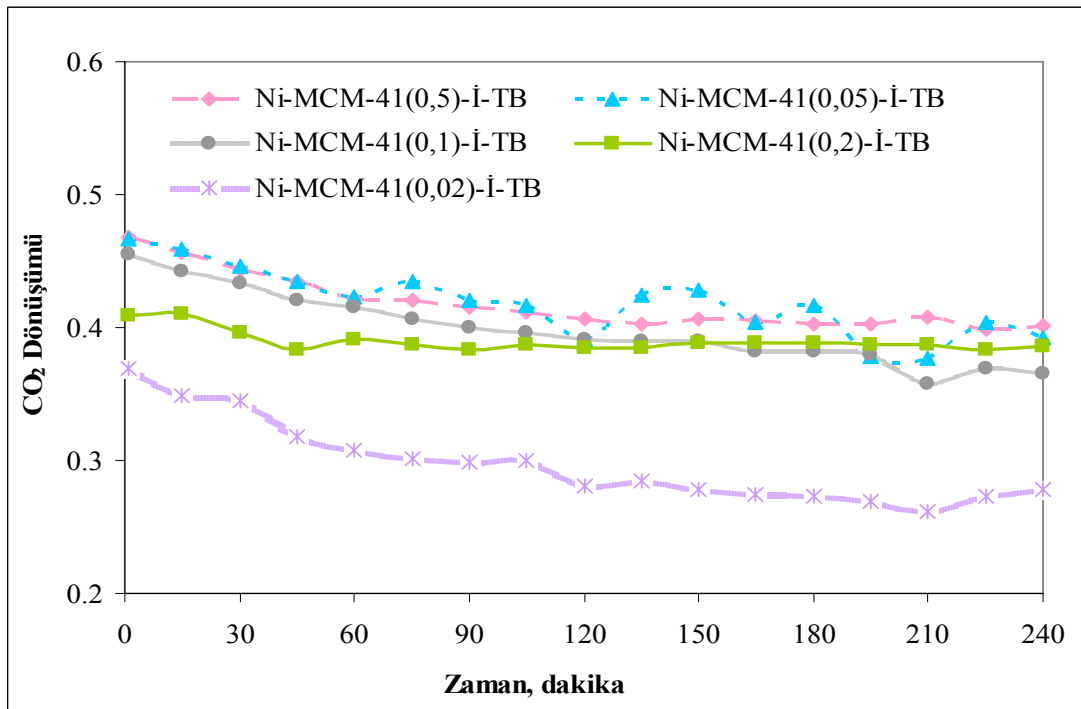
Çizelge 4.13. Metanın kuru reform reaksiyonunda kullanılan Ni-MCM-41 katalizörleri ve EDS analizleriyle belirlenen Ni/Si molar oranları (1-2 mm tane çapında)

Numune Adı	Sentez Çözel. Ni/Si Molar Oranı	Kalsinasyondan Sonra	İndirgemen Sonra
		Ni/Si EDS Molar Oranı	Ni/Si EDS Molar Oranı
Ni-MCM-41(0,02)-İ-TB	0,02	0,04	-
Ni-MCM-41(0,05)-İ-TB	0,05	0,12	-
Ni-MCM-41(0,1)-İ-TB	0,1	0,21	0,18
Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB	0,2	0,21	0,19
Ni-MCM-41(0,5)-İ-TB	0,5	0,47	-

Metanın kuru reform reaksiyonlarında test edilen Ni-MCM-41 katalizörlerden 1. dakikada belirlenen en yüksek metan ve karbondioksit dönüşümü Ni-MCM-41(0,5)-İ-TB katalizöründe gözlemlenmiştir (Şekil 4.27 ve Şekil 4.28) . Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’de verilen metan ve CO₂ dönüşümleri karşılaştırıldığında tüm katalizörlerde CO₂ dönüşümünün ters su gazı reaksiyonu nedeniyle metan dönüşümünden yüksek olduğu görülmektedir. Metan ve karbondioksit dönüşümü en yüksek olan Ni-MCM-41(0,5)-İ-TB katalizöründe ilerleyen reaksiyon sürelerinde metan dönüşümünün artışı metan parçalanması reaksiyonun gerçekleştiği şeklinde açıklanabilir. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizöründe 240 dakikalık reaksiyon süresince metan ve karbondioksit dönüşümlerinin önemli bir değişime uğramadığı Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’da görülmektedir. Ni-MCM-41 katalizörleri ile gerçekleştirilen metanın kuru reform reaksiyonunda metan dönüşümü Ni-MCM-41(0,02)-İ-TB katalizörü hariç yaklaşık sabit kalmıştır (Şekil 4.27). Ni-MCM-41(0,02)-İ-TB katalizörü hariç diğer katalizörlerde metan dönüşümleri yaklaşık birbirine yakın bulunmuştur. CO₂ dönüşümünde ise zaman ile azalır bir eğilim göstermiş ve Ni-MCM-41(0,02)-İ-TB katalizörü haricinde dönüşüm değerleri yakın bulunmuştur. Sonuç olarak yapısındaki nikel miktarı en düşük olan Ni-NMCM-41(0,02)-İ-TB katalizörü metanın kuru reform reaksiyonuna en düşük aktiviteyi göstermiştir.

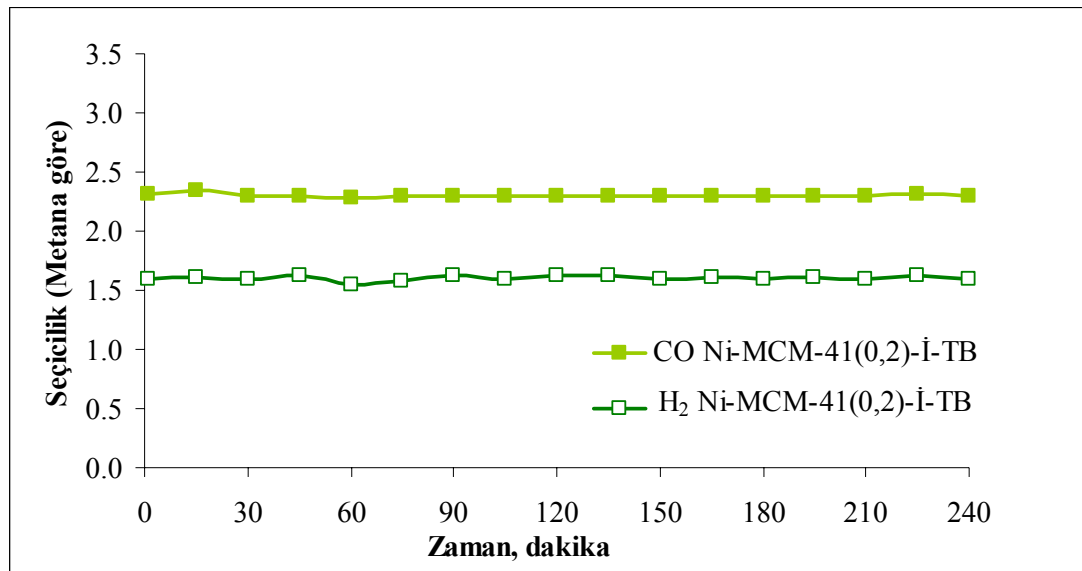


Şekil 4.27. Ni-MCM-41-İ-TB katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör)

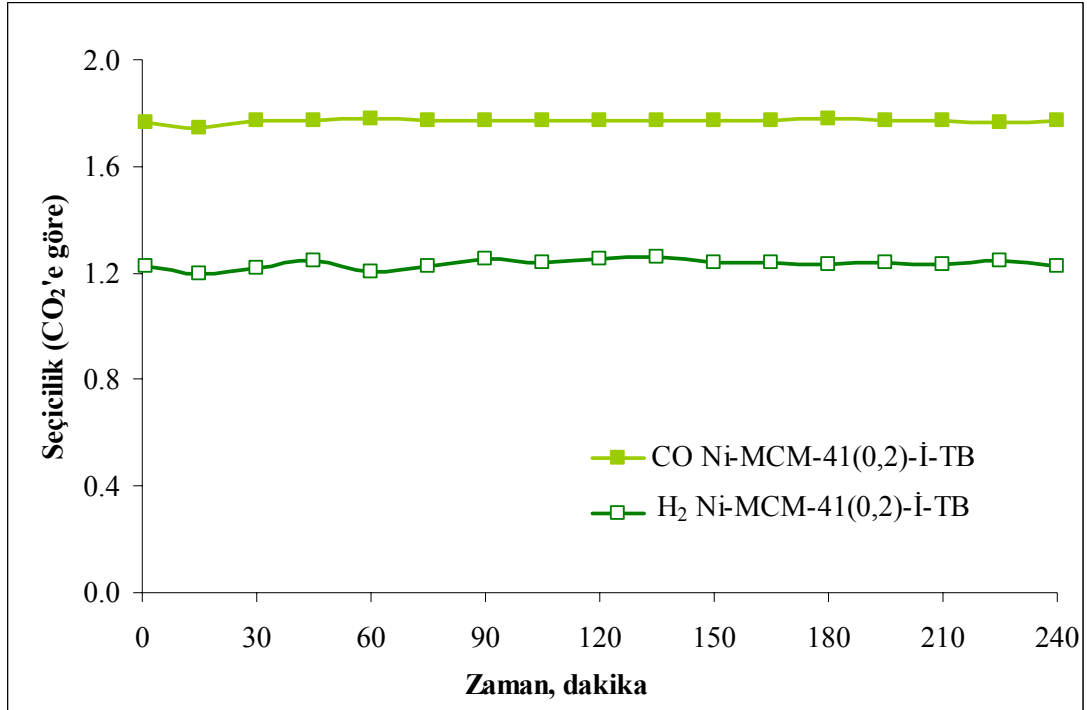


Şekil 4.28. Ni-MCM-41-İ-TB katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör)

Metanın kuru reform reaksiyonlarında aktivitesi test edilen Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörünün metan ve karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H_2 ve CO seçicilikleri Şekil 4.29 ve Şekil 4.30’da verilmiştir. Metan ve karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliğinin H_2 seçiciliğinden ters su gazı reaksiyonu nedeniyle yüksek olduğu Şekil 4.29 ve Şekil 4.30’da görülmektedir. Farklı Ni/Si molar oranındaki Ni-MCM-41-İ-TB katalizörlerinin metan ve karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H_2 ve CO seçicilikleri EK-11’da verilmiştir.

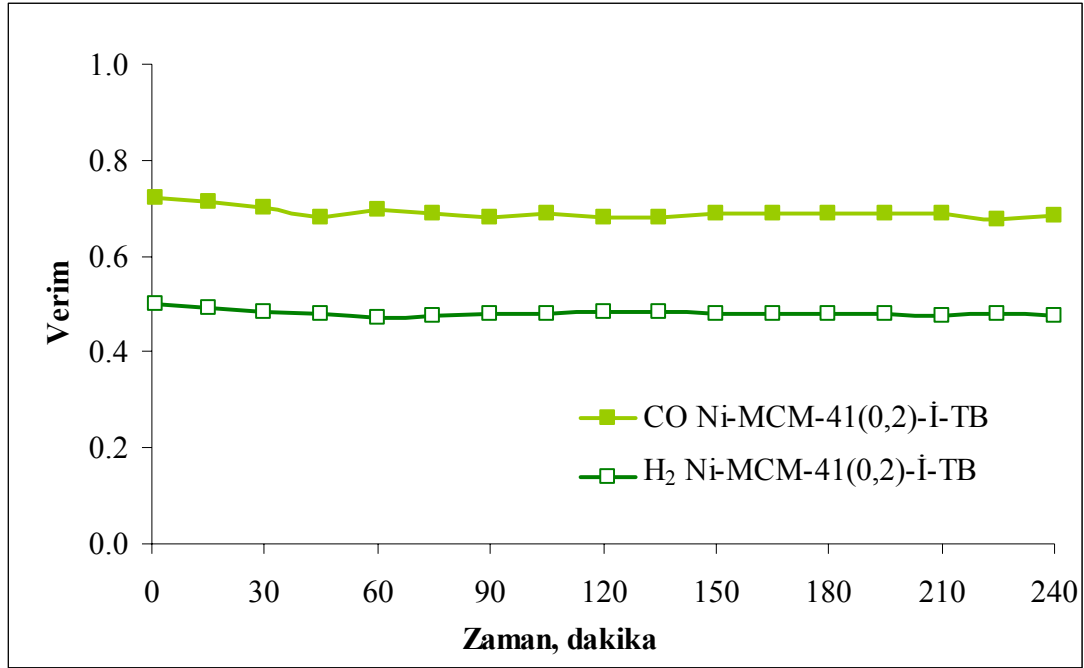


Şekil 4.29. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizöründe metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen H_2 ve CO seçicilikleri (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör)



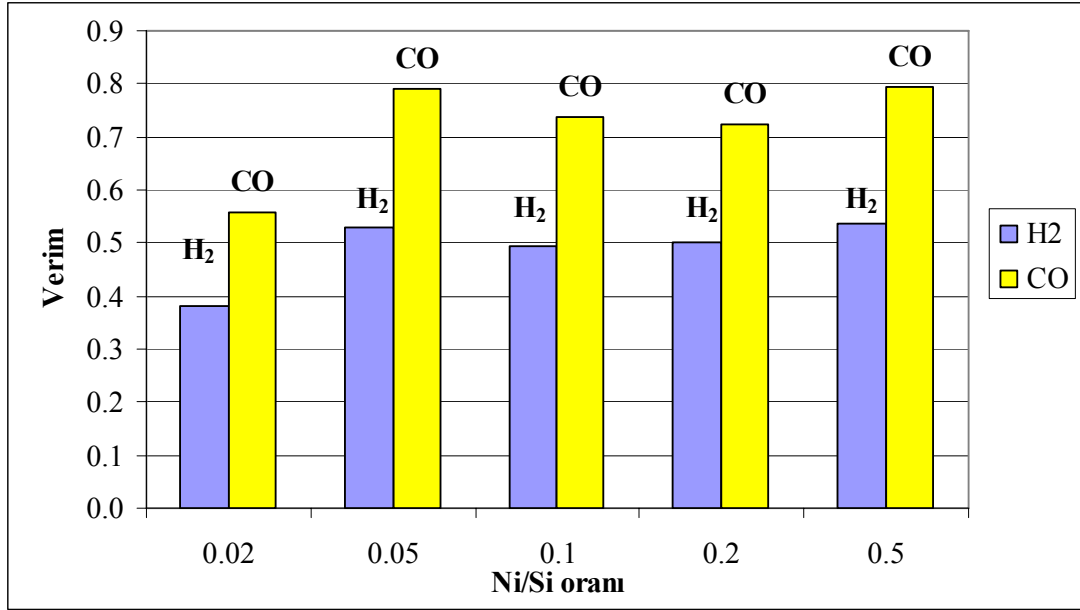
Şekil 4.30. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizöründe metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilikleri (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör)

Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörünün H₂ ve CO verimleri Şekil 4.31’de verilmiştir. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizöründe H₂ ve CO veriminin reaksiyon süresince önemli bir değişime uğramadığı Şekil 4.31’de görülmektedir. 45. dakikada H₂/CO oranı 0,69 olarak belirlenmiştir. Diğer katalizörler için belirlenen H₂ ve CO verimleri EK-12’de verilmiştir.

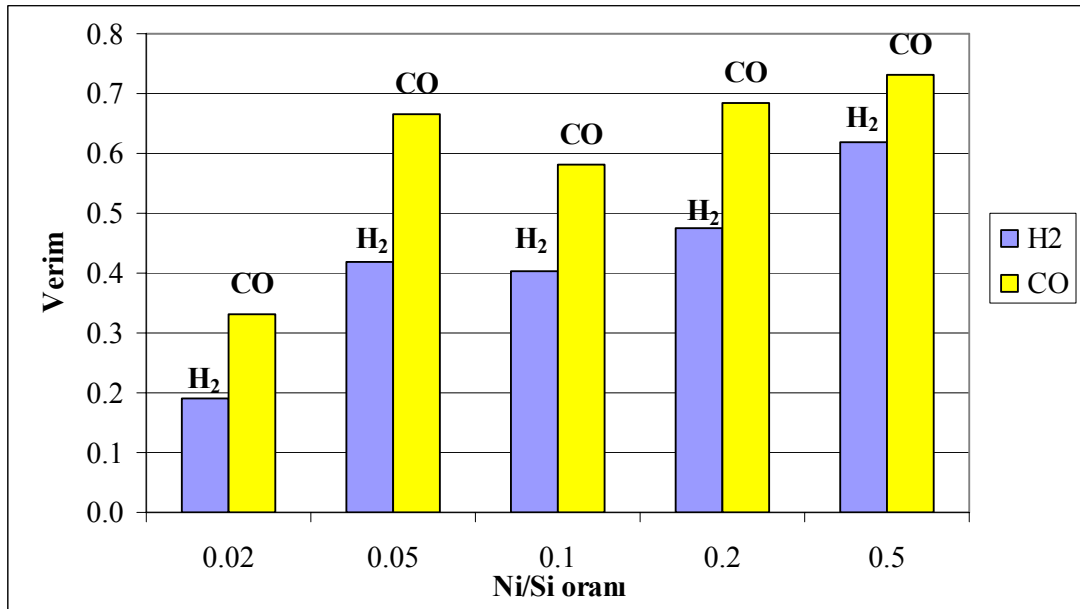


Şekil 4.31. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizöründe metanın kuru reform reaksiyonu için CO ve H₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör)

Farklı Ni/Si molar oranındaki Ni-MCM-41-İ-TB katalizörlerinin 1. ve 240. dakikada belirlenen H₂ ve CO verimleri Şekil 4.32 ve Şekil 4.33’de verilmiştir. Tüm Ni-MCM-41 katalizörleri için CO seçiciliğinin H₂ seçicilinden yüksek olmasının sebebi ters su gazı reaksiyonuyla açıklanabilir. 1. dakikada ve 240. dakika en yüksek H₂ ve CO verimi Ni-MCM-41(0,5)-İ-TB katalizöründe elde edilmiştir. 1. ve 240. dakikada belirlenen CO ve H₂ verimleri karşılaştırıldığında Ni-MCM-41(0,5)-İ-TB katalizöründe CO veriminin düştüğü, H₂ veriminin ise arttığı görülmektedir. CO verimindeki düşüş karbon monoksitin elementel karbon ve karbondioksit dönüşüm reaksiyonuyla, H₂ verimindeki artış ise metan parçalanması reaksiyonuyla açıklanabilir. 1. dakikada ve 240. dakikadaki H₂ ve CO verimleri karşılaştırıldığında Ni-MCM-41(0,02)-İ-TB, Ni-MCM-41(0,05)-İ-TB ve Ni-MCM-41(0,1)-İ-TB katalizörlerinde verimlerin düştüğü görülmektedir. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörü için belirlenen verimlerde önemli bir değişimin olmadığı gözlemlenmiştir.



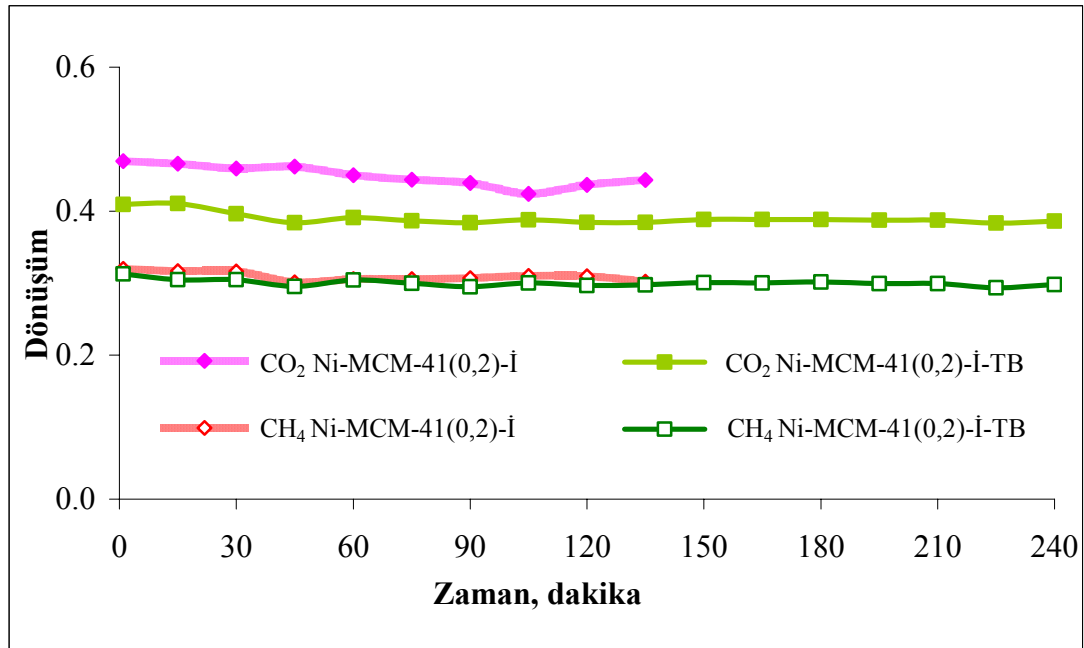
Şekil 4.32. Farklı Ni/Si oranlarında Ni-MCM-41-İ-TB katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için 1. dakikada belirlenen CO ve H₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör)



Şekil 4.33. Farklı Ni/Si oranlarında Ni-MCM-41-İ-TB katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için 240. dakikada belirlenen CO ve H₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör)

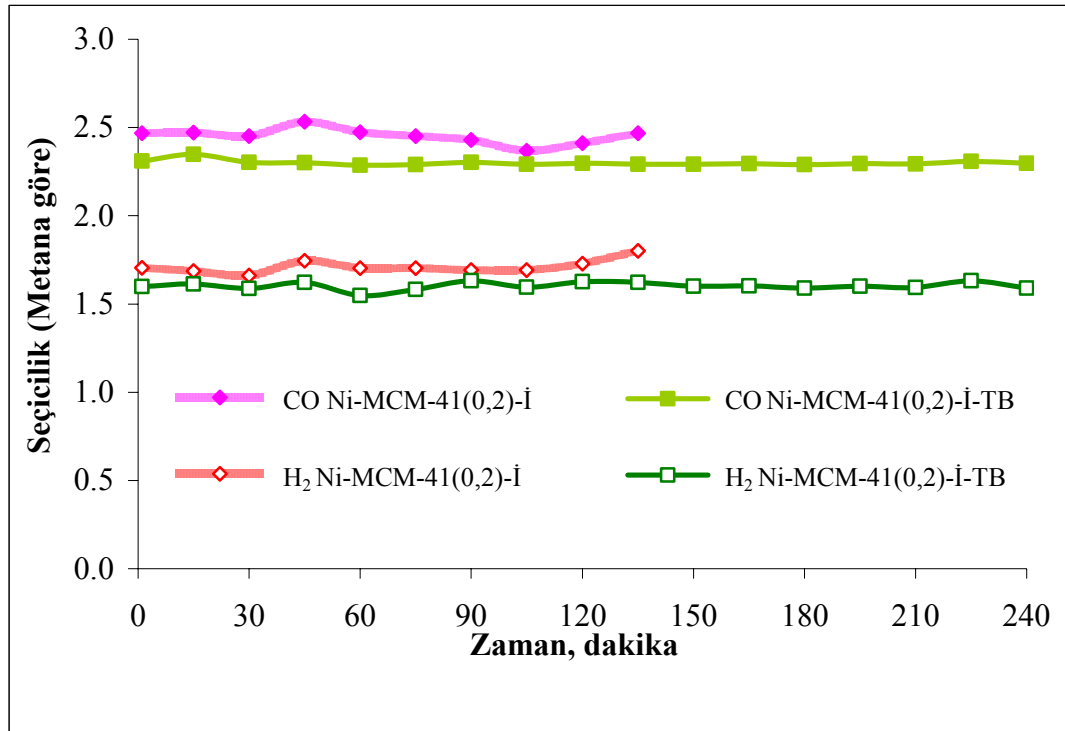
4.2.4. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörlerinin aktivite sonuçlarının karşılaştırılması

Dolgulu kolon reaktör sisteminde yürütülen metanın kuru reform reaksiyon çalışmalarının başlangıcında katalizörler reaktör içerisine toz halinde yerleştirilmişlerdir. Bu katalizörlerin aktivite testlerinde basınç düşüşü meydana gelmesi nedeniyle katalizörler 1-2 mm tane çapında boyutlara getirilerek katalizör içerisine yerleştirilmişlerdir. Bu bölümde toz (Ni-MCM-41(0,2)-İ) ve 1-2 mm tane çapındaki (Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB) katalizörlerin aktivite testleri karşılaştırılmıştır. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörlerinin metanın kuru reform reaksiyonunda test edilmesiyle belirlenen metan ve karbondioksit dönüşümleri Şekil 4.34'te verilmiştir. Şekil 4.34'te görüldüğü gibi toz ve 1-2 mm tane çapındaki katalizörlerde metan dönüşümü değişmezken, karbondioksit dönüşümü toz katalizörde 1-2 mm tane çapındaki katalizörden biraz daha yüksektir. Bu farklılığın tablet şeklindeki katalizörlerde difüzyon etkilerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

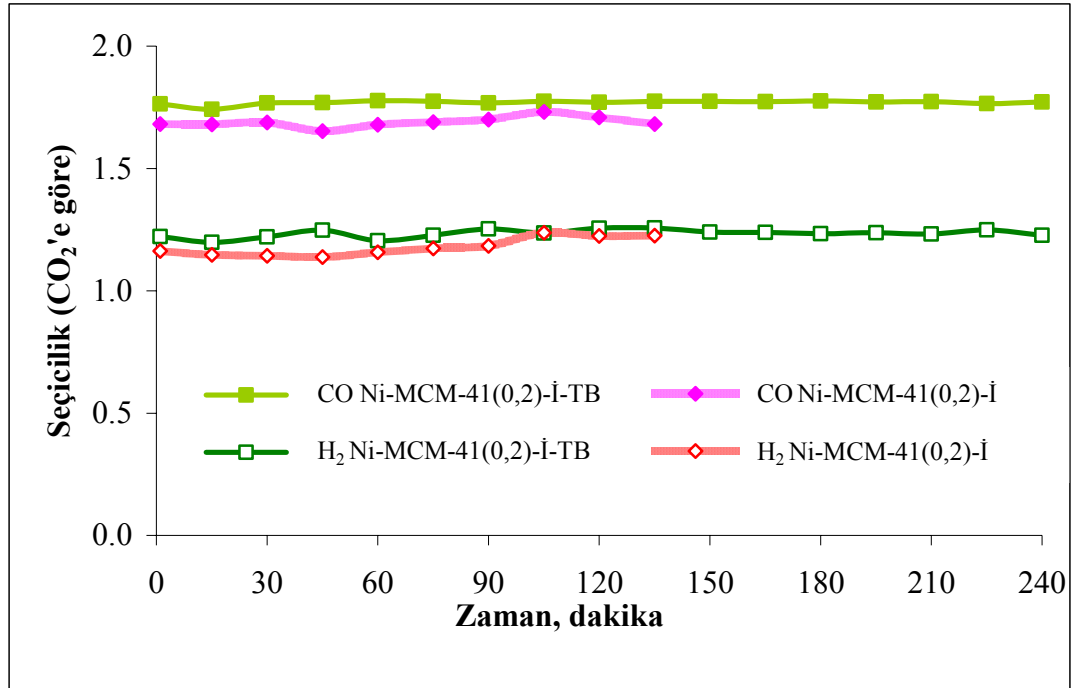


Şekil 4.34. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörlerde metan ve karbondioksit dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörleri için metan ve karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H_2 ve CO seçicilikleri Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da verilmiştir. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörleri için belirlenen H_2 ve CO seçiciliğinde önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir.

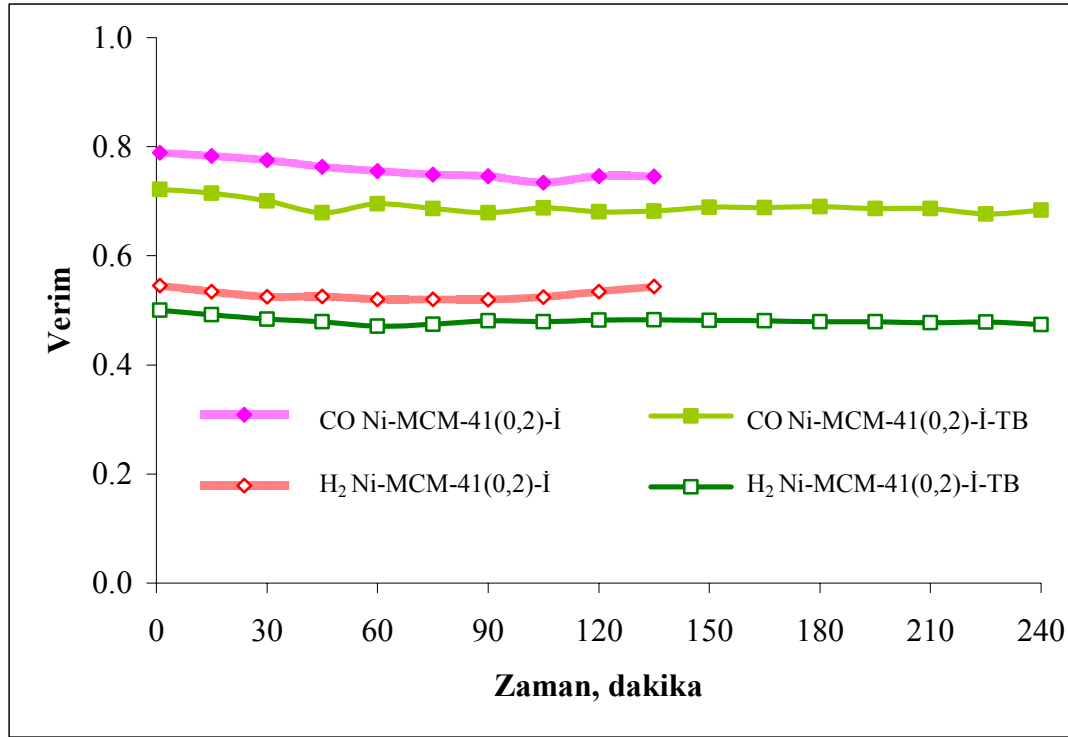


Şekil 4.35. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörlerde metan dönüşümüne göre belirlenen H_2 ve CO seçicilikleri (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)



Şekil 4.36. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörlerde CO₂ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilikleri (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

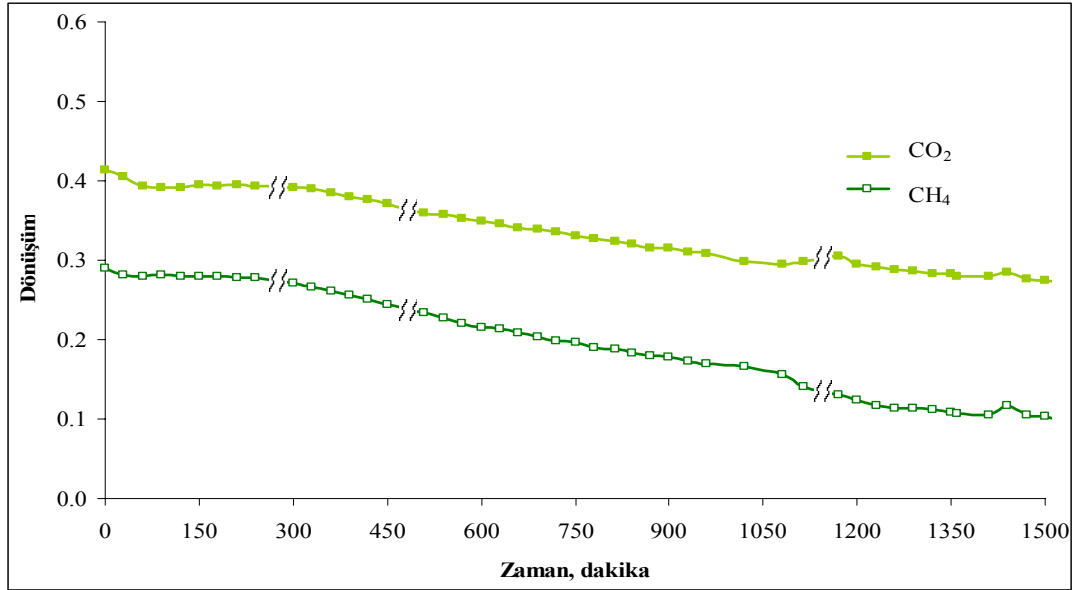
Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörler için H₂ ve CO seçicilikleri Şekil 4.37’de verilmiştir. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörleri için belirlenen H₂ ve CO verimlerinde önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.37. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörlerde H₂ ve CO verimleri (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g katalizör)

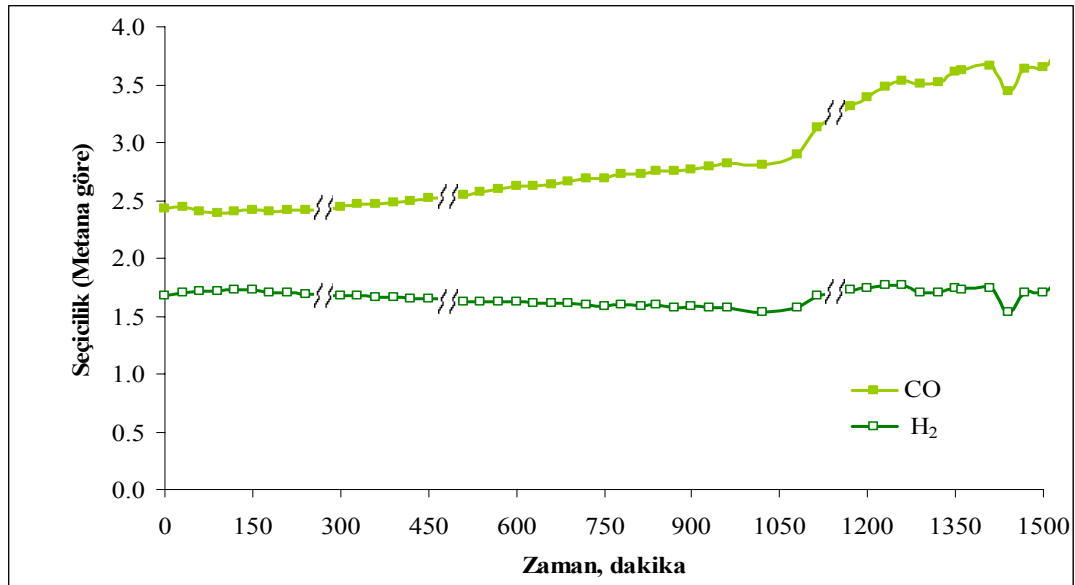
4.2.5. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörünün uzun ömürlülük aktivite testi

Metanın kuru reform reaksiyonuna yüksek ve kararlı aktivite gösteren Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörünün 1500 dakika (25 saat) süreyle katalizörün aktivite testi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.38). Reaksiyonunun ilk zamanlarında metan ve CO₂ dönüşümleri sırasıyla 0,29 ve 0,41 değerlerindeyken ilerleyen reaksiyon süresinde dönüşüm değerlerinde azalma gözlenmiştir (Şekil 4.38). 25 saat gerçekleştirilen metanın kuru reform reaksiyonunda Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörünün aktivitesini tam olarak kaybetmediği Şekil 4.38’de görülmektedir. Aktivite azalması koklaşma reaksiyonunun bir sonucudur.

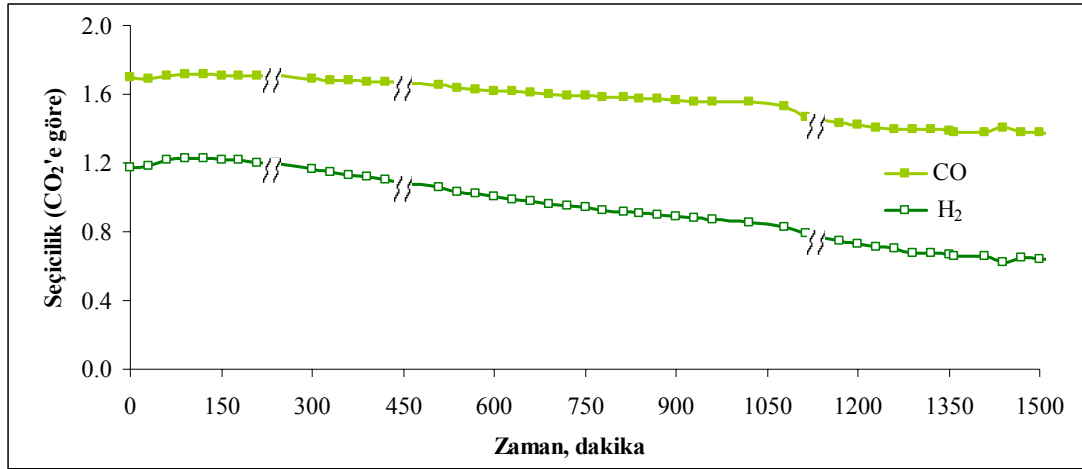


Şekil 4.38. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörü için belirlenen metan ve karbondioksit dönüşümü (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör)

Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörü için metan ve karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilikleri Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'ta verilmiştir.

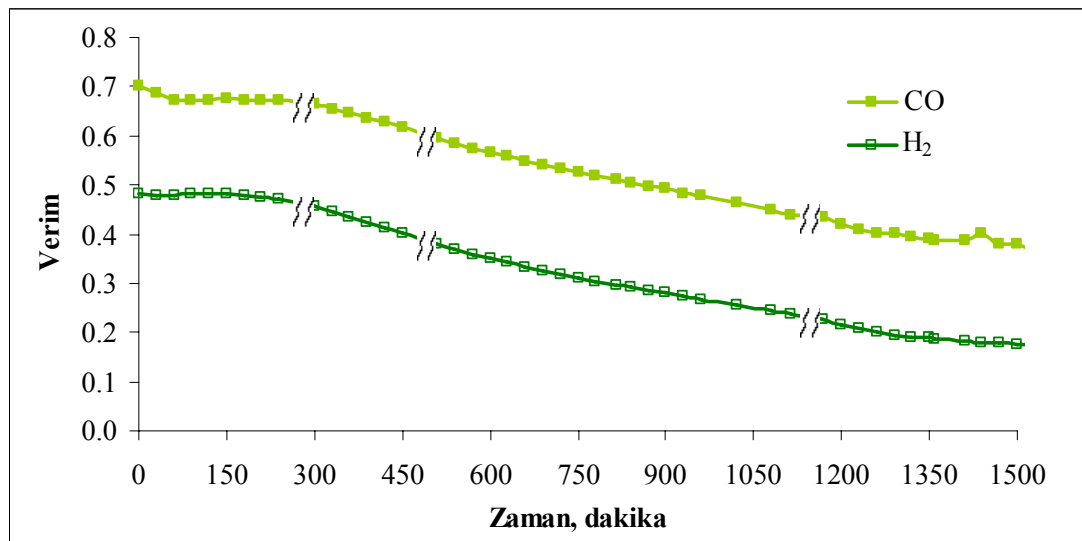


Şekil 4.39. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörü için belirlenen metan dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör)



Şekil 4.40. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörü için belirlenen karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör)

Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörü için belirlenen H₂ ve CO verimleri Şekil 4.41'de verilmiştir. 25 saatlik reaksiyon süresince H₂ ve CO veriminin düştüğü görülmektedir. Reaksiyon süresince CO ve H₂ verimlerinin sıralanmasında bir değişim olmamış ve H₂ veriminin CO verimi oranı başlangıçta yaklaşık 0,68 iken ilerleyen reaksiyon süresinde bu oranın 0,45'e doğru yaklaştığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.41. Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörü için belirlenen H₂ ve CO verimleri (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör)

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada metanın kuru reform reaksiyonunda aktivelerini incelemek amacıyla MCM-41 destekli Ni ve Ni-Rh katalizörleri hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin yapı ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla hidrotermal sentezin son basamağı olan kalsinasyon işleminde ve katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonunda aktiviteleri test edilmeden önce yapılan hidrojen gazıyla indirgeme işleminden sonra olmak üzere ayrı ayrı XRD, BET yüzey alanı, EDS ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin metanın kuru reform reaksiyonuna gösterdikleri aktivitelerinin belirlenebilmesi amacıyla dolgulu kolon reaktör sistemi kurulmuştur. Katalizörler ilk olarak dolgulu kolon reaktör içerisine toz halinde yerleştirilerek aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Ni-MCM-41(0,2)-İ ve Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinin metanın kuru reform reaksiyonunda aktiviteleri incelenmiştir. Reaktör içerisine toz halinde yerleştirilen katalizörlerde basınç düşüşü meydana gelmesi nedeniyle katalizörlerden tabletler hazırlanmış ve bu tabletler kırılıp 1-2 mm tane çapındaki boyutlara getirilmişlerdir. Yapısında farklı oranlarda nikel bulunduran katalizörlerin bu reaksiyonda aktiviteleri incelenmiştir. Metanın kuru reform reaksiyonuna iyi aktivite gösteren Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörünün uzun ömürlülük testi 25 saat gerçekleştirilen reaksiyon çalışmasında incelenmiştir. Yapılan bu çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- Hazırlanan saf MCM-41 ve tekrar sentezinin X-ışını kırınım desenlerinde MCM-41 yapısına ait 4 karakteristik pik olduğu gözlemlenmiştir.
- Hazırlanan saf MCM-41 ve Ni-MCM-41 katalizörlerinin mezogözeneki yapıda olduğu N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermiyle belirlenmiştir.
- Hazırlanan nikel içerikli katalizörlerin BET yüzey alanları 600-1300 m²/g aralığında değişirken, nikel ve rodyum içerikli Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörünün yüzey alanı 502 m²/g bulunmuştur.
- 600°C’de yürütülen katalitik çalışmalarda Ni/Si molar oranı 0,21 olan Ni-MCM-41-İ katalizörü metanın kuru reform reaksiyonuna yüksek ve kararlı aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

- Ni-MCM-41 yapısına Rh yükleyerek katalizörün aktivitesinin ve H₂ seçiciliğinin arttırılabildiği görülmüştür. Reaksiyonun başlangıcında H₂ seçiciliği rodyum ilavesiyle 1,70'den 1,84'e yükselmiştir.
- 25 saat gerçekleştirilen metanın kuru reform reaksiyonunda Ni-MCM-41(0,2)-İ-TB katalizörünün 25. saatin sonunda aktivitesini tam olarak kaybetmediği gözlemlenmiş ve 25. saatin sonunda metan dönüşümünün 0,1 olduğu belirlenmiştir.
- Geliştirilen katalizörlerde 600°C'de metan dönüşümünde denge dönüşümüne yaklaştığı gözlemlenmiştir (Ni/Si:0,21 $X_{CH_4}=0,32$, $X_{CH_4denge} = 0,48$).

Sonuç olarak çalışma kapsamında hazırlanan katalizörler metanın kuru reform reaksiyonuna yüksek aktivite ve kararlılık göstermişlerdir.

KAYNAKLAR

1. Øye. G., Sjoblom J., Stocker M., “Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range” , ***Advances in Colloid and Interface Science***, 89-90: 439-466 (2001).
2. Ciesla U., Schüth F., “Ordered mesoporous materials” , ***Microporous and Mesoporous Materials***, 27: 131–149 (1999).
3. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., “Ordered mesoporous molecular sieve synthesized by a liquid-crystal template mechanism” , ***Natura***, 359: 710-712 (1992).
4. Gucbilmez Y., Dogu T., Balci S., “Vanadium incorporated high surface area MCM-41 catalysts” , ***Catalysis Today***, 100: 473–477 (2005).
5. Gaydhankar T. R., Taralkar U. S., Jha R. K., Joshi P. N., Kumar R., “Textural/structural, stability and morphological properties of mesostructured silicas (MCM-41 and MCM-48) prepared using different silica sources” , ***Catalysis Communications***, 6: 361- 366 (2005).
6. Jia J., Wang Y., Tanabe E., Shishido T., Takehira K., “Carbon fibers prepared by pyrolysis of methane over Ni/MCM-41 catalyst” , ***Microporous and Mesoporous Materials***, 57: 283-289 (2003).
7. Kilos B., Aouine M., Nowak I., Ziolk M., Volta J.C., “The role of niobium in the gas- and liquid-phase oxidation on metallosilicate MCM-41-type materials” , ***Journal of Catalysis***, 224: 314–325 (2004).
8. Zhang Q., Wang Y., Itsuki S., Shishido T., Takehira K., “Manganese-containing MCM-41 for epoxidation of styrene and stilbene” , ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***, 188: 189–200 (2002).
9. Wojcieszak R., Monteverdi S., Mercy M. , Nowak I., Ziolk M., Bettahar M. M., “Nickel containing MCM-41 and AlMCM-41 mesoporous molecular sieves Characteristics and activity in the hydrogenation of benzene” , ***Applied Catalysis A: General***, 268: 241–253 (2004).
10. Samanta S., Malb N.K., Bhaumika A., “Mesoporous Cr-MCM-41: An efficient catalyst for selective oxidation of cycloalkanes” , ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***, 236: 7–11 (2005).
11. Wang A., Wang Y., Kabe T., Chen Y., Ishihara A., Qian W., Yao P., “Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported catalysts” , ***Journal of Catalysis***, 210: 319–327 (2002).

12. Solsona B., Blasco T., L'opez Nieto J. M., Pena M. L., Rey F., Vidal-Moya A., "Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of alkanes" , *Journal of Catalysis*, 203: 443–452 (2001).
13. Tsoncheva T., Areva S., Dimitrov M., Paneva D., Mitov I., Linden M., Minchev C., "MCM-41 silica modified with copper and iron oxides as catalysts for methanol decomposition" , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246: 118–127 (2005).
14. Amama P. B., Lim S., Ciuparu D., Pfefferle L., Haller G. L., "Hydrothermal synthesis of MCM-41 using different ratios of colloidal and soluble silica" , *Microporous and Mesoporous Materials*, 81: 191-200 (2005).
15. Li X., Ji W., Zhao J., Wang S., Au C., "Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15" , *Journal of Catalysis*, 236: 181–189 (2005).
16. Fajardo H. V., Martins A. O., de Almeida R. M., Noda L. K., Probst L. F.D., Carren˜o N. L.V., Valentini A., "Synthesis of mesoporous Al₂O₃ microspheres using the biopolymer chitosan as a template: A novel active catalyst system for CO₂ reforming of methane" , *Materials Letters*, 59: 3963 – 3967 (2005).
17. Nimwattanakul W., Luengnaruemitchai A., Jitkarnka S., "Potential of Ni supported on clinoptilolite catalysts for carbon dioxide reforming of methane" , *International Journal of Hydrogen Energy*, 31: 93 – 100 (2006).
18. Nagaoka K., Okamura M., Aika K., "Titania supported ruthenium as coking-resistant catalyst for high pressure dry reforming of methane" , *Catalyst Communcation*, 2: 255-260 (2001).
19. Ballarini A. D., de Miguel S. R., Jablonski E. L., Scelza O. A., Castro A. A., "Reforming of CH₄ with CO₂ on Pt-supported catalysts Effect of the support on the catalytic behaviour" , *Catalysis Today*, 107–108: 481–486 (2005).
20. Cheng Z. X., Zhao X. G., Li J. L., Zhu Q. M., "Role of support in CO₂ reforming of CH₄ over a Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst" , *Applied Catalysis A: General*, 205: 31–36 (2001).
21. Jeong H., Kim K. I., Kimb D., Songa I. K., "Effect of promoters in the methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/HY catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246: 43–48 (2005).
22. Pompeo F., Nichio N. N., Gonza'lez M. G., Montes M., "Characterization of Ni/SiO₂ and Ni/Li-SiO₂ catalysts for methane dry reforming" , *Catalysis Today*, 107–108: 856–862 (2005).

23. 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).
24. Chen X., Honda K., Zhang Z., "CO₂–CH₄ reforming over NiO/ γ -Al₂O₃ in fixed bed/fluidized-bed switching mode", **Catalysis Today**, 93–95: 87–93 (2004).
25. Darujati A. R. S., Thomson W. J., "Stability of supported and promoted-molybdenum carbide catalysts in dry-methane reforming", **Applied Catalysis A: General**, 296: 139–147 (2005).
26. Portugal U. L., Santos A. C. S. F., Damyanova S., Marques C. M. P., Buenob J. M. C., "CO₂ reforming of CH₄ over Rh-containing catalysts", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 184: 311–322 (2002).
27. Sehested J., "Four challenges for nickel steam-reforming catalysts", **Catalysis Today**, 111: 103–110 (2006).
28. Nagaoka K., Takanabe K., Aika K., "Influence of the reduction temperature on catalytic activity of Co/TiO₂ (anatase-type) for high pressure dry reforming of methane", **Applied Catalysis A: General**, 255: 13–21 (2003).
29. Valentini A., Carreño N. L. V., Probst L. F. D., Lisboa-Filho P. N., Schreiner W. H., Leite E. R., Longo E., "Role of vanadium in Ni:Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane", **Applied Catalysis A: General**, 255: 211–220 (2003).
30. Damyanova S., Bueno J. M. C., "Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts", **Applied Catalysis A: General**, 253: 135–150 (2003).
31. Wang J., Liu Y., Cheng T., Li W., Bi Y., Zhen K., "Methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Co-doped Ni-based magnetoplumbite catalysts", **Applied Catalysis A: General**, 250: 13–23 (2003).
32. Naito S., Tsuji M., Miyao T., "Mechanistic difference of the CO₂ reforming of CH₄ over unsupported and zirconia supported molybdenum carbide catalysts", **Catalysis Today**, 77: 161–165 (2002).
33. Hou Z., Chen P., Fang H., Zheng X., Yashima T., "Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts", **International Journal of Hydrogen Energy**, 31: 555–561 (2006).
34. Jing Q. S., Fei J. H., Lou H., Mo L. Y., Zheng X. M., "Effective reforming of methane with CO₂ and O₂ to low H₂/CO ratio syngas over Ni/MgO–SiO₂ using fluidized bed reactor", **Energy Conversion and Management**, 45: 3127–3137 (2004).

35. Chen X., Honda K., Zhang Z., “A comprehensive comparison of CH₄-CO₂ reforming activities of NiO/Al₂O₃ catalysts under fixed- and fluidized-bed operations”, *Applied Catalysis A: General*, 288: 86–97 (2005).
36. Wang R., Xu H., Liu X., Ge Q., Li W., “Role of redox couples of Rh⁰/Rh^{δ+} and Ce⁴⁺/Ce³⁺ in CH₄/CO₂ reforming over Rh–CeO₂/Al₂O₃ catalyst” , *Applied Catalysis A: General*, 305: 204–210 (2006).
37. Wang R., Liu X., Chen Y., Li W., Xu H., “Effect of metal–support interaction on coking resistance of Rh-based catalysts in CH₄/CO₂ reforming” , *Chin J Catal*, 28(10): 865–869 (2007).
38. Wang H.Y., Ruckenstein E., “Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: the effect of support” , *Applied Catalysis A: General*, 204: 143–152 (2000).
39. Aparicio P. F., Garcia M. F., Ruiz A. G., Ramos I. R., “Evaluation of the Role of the Metal-Support Interfacial Centers in the Dry Reforming of Methane on Alumina-Supported Rhodium Catalysts” , *Journal of Catalysis*, 190: 296–308 (2000).
40. Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., “Enstrümantal analiz yöntemleri”, *Hacettepe Üniv. Yayınları A-64*, Ankara, 73-145 (1997).
41. Wachs, I. E., “Characterization of catalytic materials”, *Manning publications Co.*, Greenwich, 153 (1992).
42. Powder Diffraction File, The Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *International Centre for Diffraction Data*, USA, (1989).

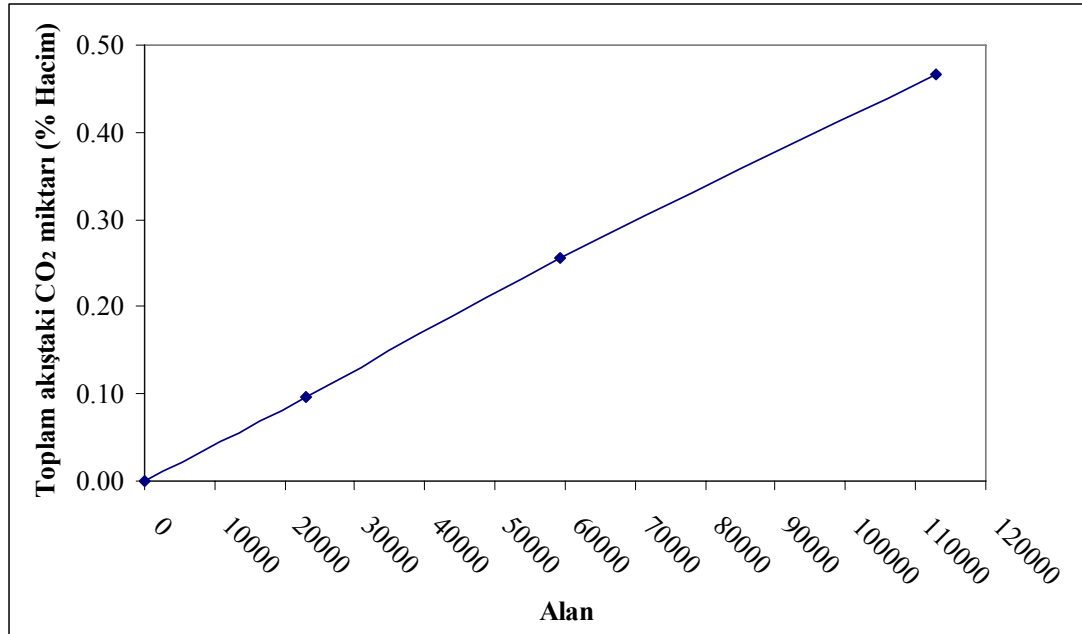
EKLER

EK-1 Ürün ve reaktant gazlarının gaz kromatografi cihazıyla kalibrasyonu

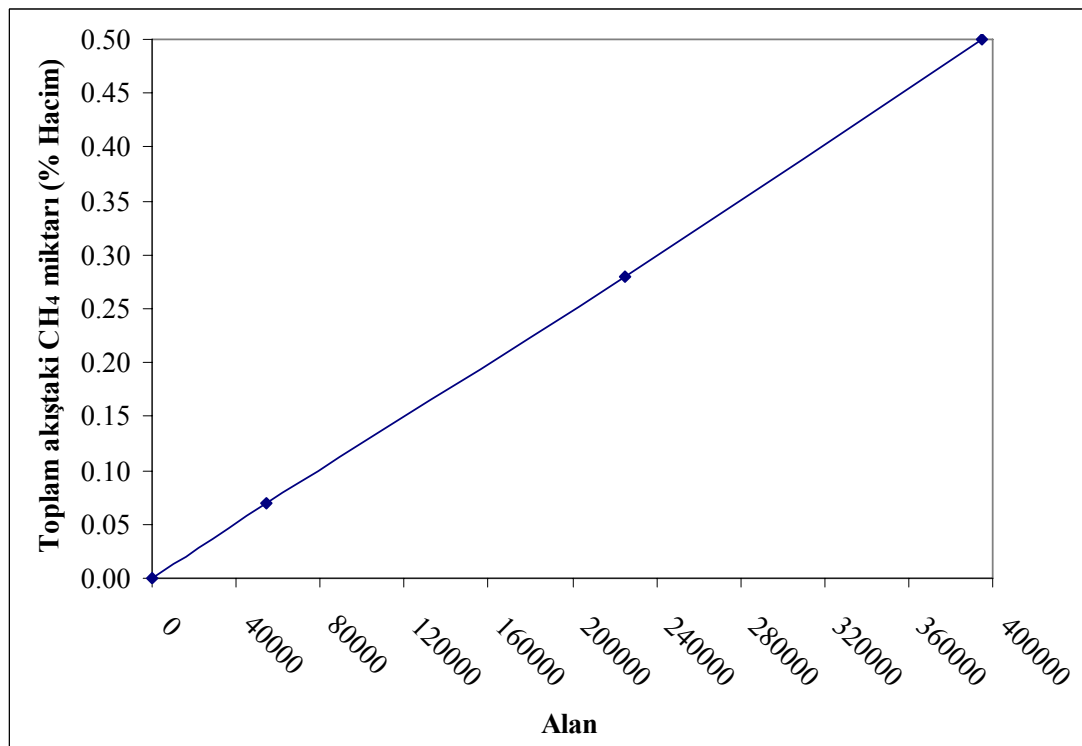
Gaz kromatografi cihazının kalibrasyon için yapılan işlemler aşağıda verilmiştir:

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

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

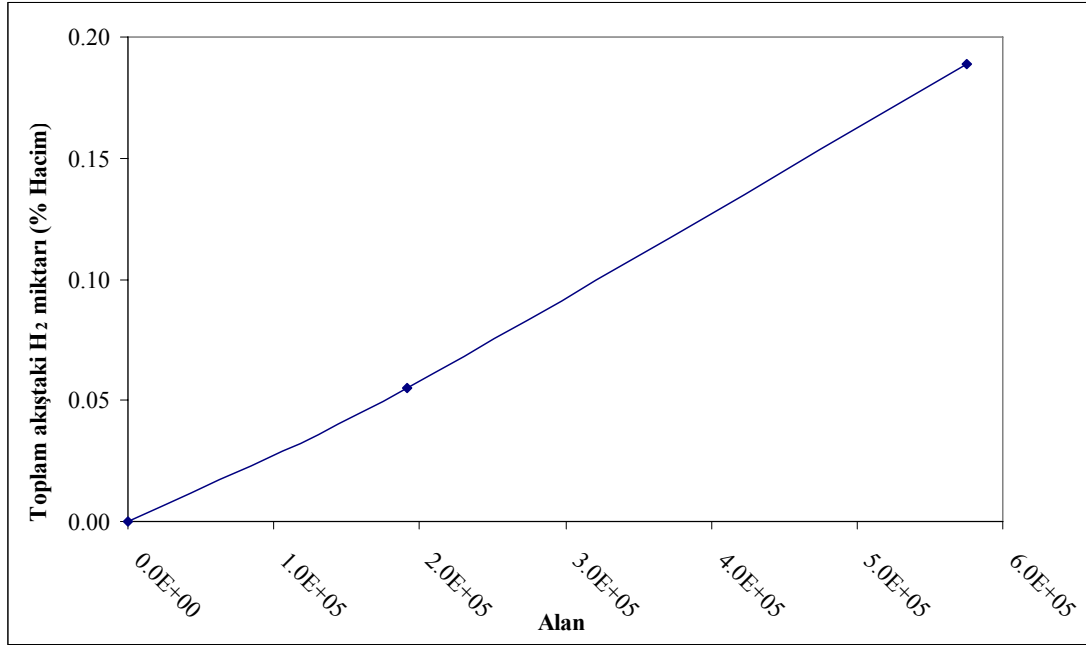


Şekil 1.1. CO₂ gazının kalibrasyonu

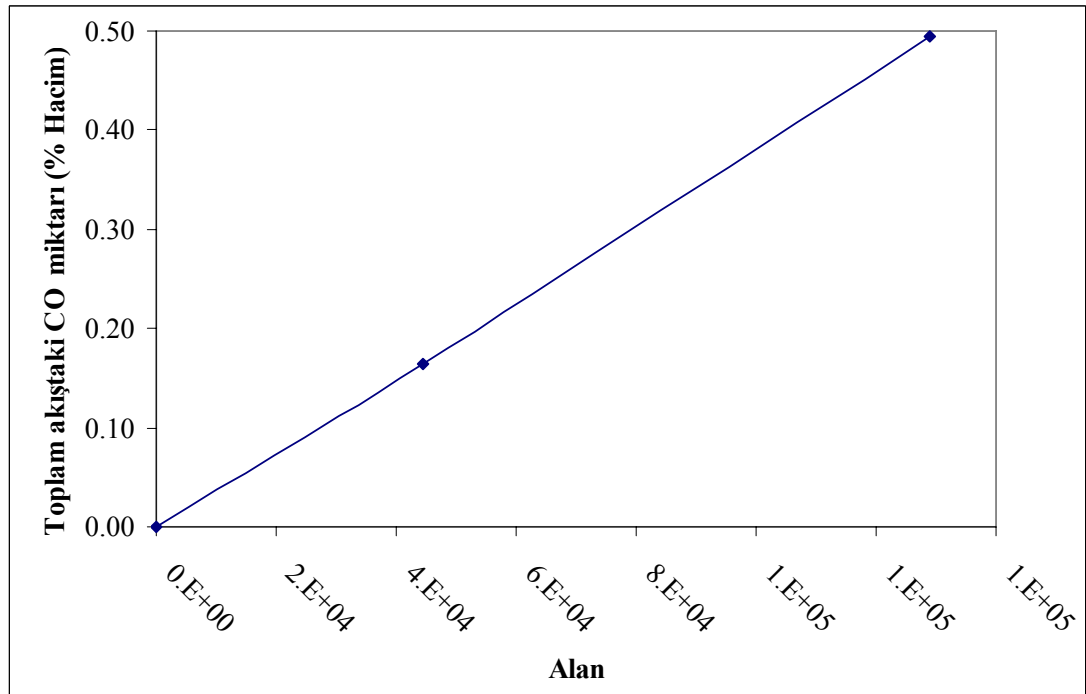


Şekil 1.2. CH₄ gazının kalibrasyonu

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



Şekil 1.3. H₂ gazı için belirlenen kalibrasyon grafiği



Şekil 1.4. CO gazının kalibrasyonu

EK-2 Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD analizleri ve d-değeri sonuçları

Çizelge 2.1. Kalsine edilmiş T-Ni-MCM-41(0,5) numunesi için XRD analizi ve d-değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (2 θ :1-10 $^{\circ}$)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
2,08	42,44	100	2,22	39,80	100
-	-	-	3,86	22,90	8
-	-	-	4,46	19,80	7
-	-	-	5,93	14,90	5
NiO Pikleri (2 θ :30-90 $^{\circ}$)			Literatür NiO (File No=4-835)		
2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
37,26	2,41	58	37,28	2,41	91
43,32	2,09	100	43,25	2,09	100
62,94	1,48	46	62,92	1,48	57
75,50	1,26	22	75,45	1,26	16
79,42	1,21	14	79,39	1,21	13

EK-2 (Devam) Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD analizleri ve d-değeri sonuçları

Çizelge 2.2. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41(0,2) numunesi için XRD analizi ve d-değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (2 θ :1-10 $^{\circ}$)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark, 1992)		
2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
2,24	39,41	100	2,22	39,80	100
3,84	22,99	13	3,86	22,90	8
4,48	19,71	10	4,46	19,80	7
5,76	15,33	6	5,93	14,90	5
NiO Pikleri (2 θ :30-90 $^{\circ}$)			Literatür NiO (File No=4-835)		
2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
37,38	2,40	56	37,28	2,41	91
43,32	2,09	100	43,25	2,09	100
62,84	1,48	69	62,92	1,48	57
-	-	-	75,45	1,26	16
-	-	-	79,39	1,21	13

EK-2 (Devam) Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD analizleri ve d-değeri sonuçları

Çizelge 2.3. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41(0,1) numunesi için XRD analizi ve d-değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (2 θ :1-10 $^{\circ}$)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
2,64	33,44	100	2,22	39,80	100
4,44	19,89	8	3,86	22,90	8
-	-	-	4,46	19,80	7
-	-	-	5,93	14,90	5
NiO Pikleri (2 θ :30-90 $^{\circ}$)			Literatür NiO (File No=4-835)		
2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
-	-	-	37,28	2,41	91
-	-	-	43,25	2,09	100
-	-	-	62,92	1,48	57
-	-	-	75,45	1,26	16
-	-	-	79,39	1,21	13

EK-2 (Devam) Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD analizleri ve d-değeri sonuçları

Çizelge 2.4. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41(0,05) numunesi için XRD analizi ve d-değeri sonuçları

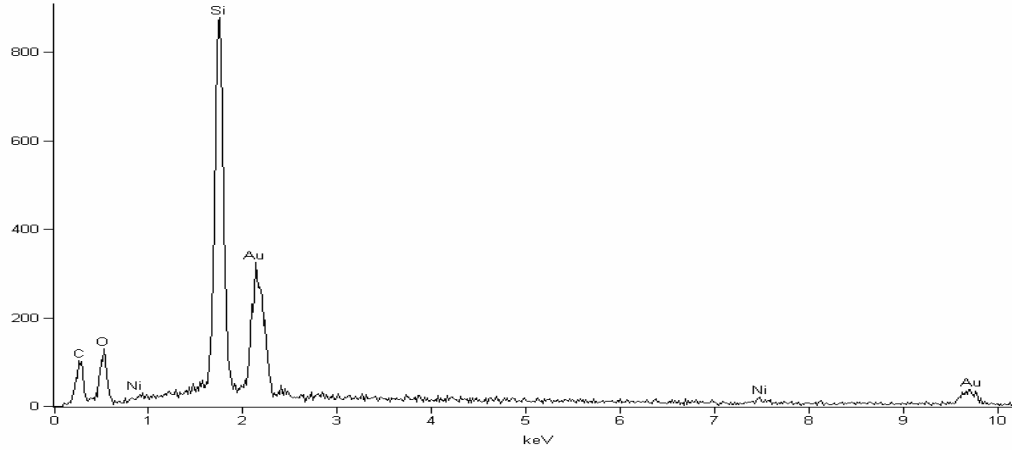
MCM-41 Bölgesi (2 θ :1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
2,70	32,70	100	2,22	39,80	100
3,86	22,87	2	3,86	22,90	8
4,64	19,03	8	4,46	19,80	7
5,30	16,66	3	5,93	14,90	5
NiO Pikleri (2 θ :30-90°)			Literatür NiO (File No=4-835)		
2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
-	-	-	37,28	2,41	91
43,34	2,09	100	43,25	2,09	100
62,32	1,49	56	62,92	1,48	57
-	-	-	75,45	1,26	16
-	-	-	79,39	1,21	13

EK-2 (Devam) Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD analizleri ve d-değeri sonuçları

Çizelge 2.5. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41(0,02) numunesi için XRD analizi ve d-değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (2 θ :1-10 $^{\circ}$)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
2,44	36,18	100	2,22	39,80	100
4,16	21,22	15	3,86	22,90	8
4,78	18,47	8	4,46	19,80	7
6,32	13,97	3	5,93	14,90	5
NiO Pikleri (2 θ :30-90 $^{\circ}$)			Literatür NiO (File No=4-835)		
2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
37,32	2,41	52	37,28	2,41	91
43,32	2,09	100	43,25	2,09	100
62,96	1,48	64	62,92	1,48	57
-	-	-	75,45	1,26	16
-	-	-	79,39	1,21	13

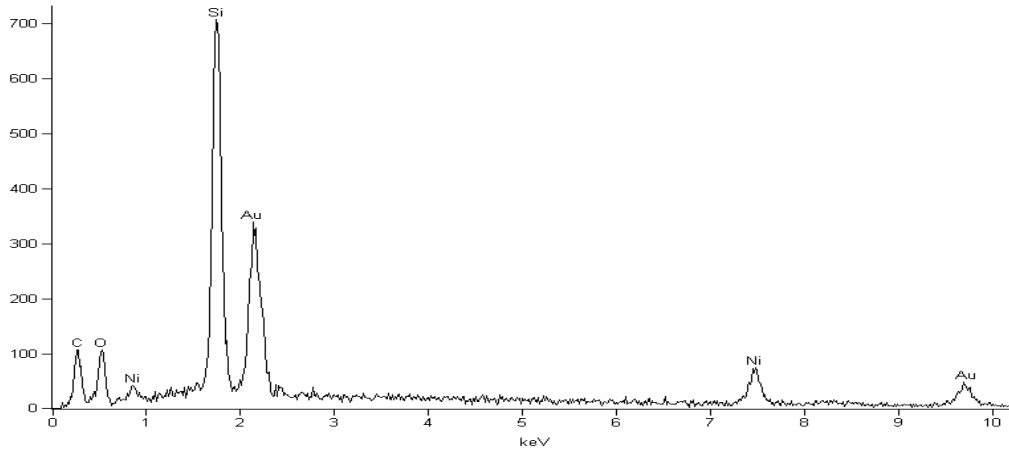
EK-3 Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri



Şekil 3.1. Ni-MCM-41(0,02) katalizörlerinin EDS analizi grafiği

Çizelge 3.1. Ni-MCM-41(0,02) katalizörlerinin EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	93.26	96.66
Ni	6.74	3.34

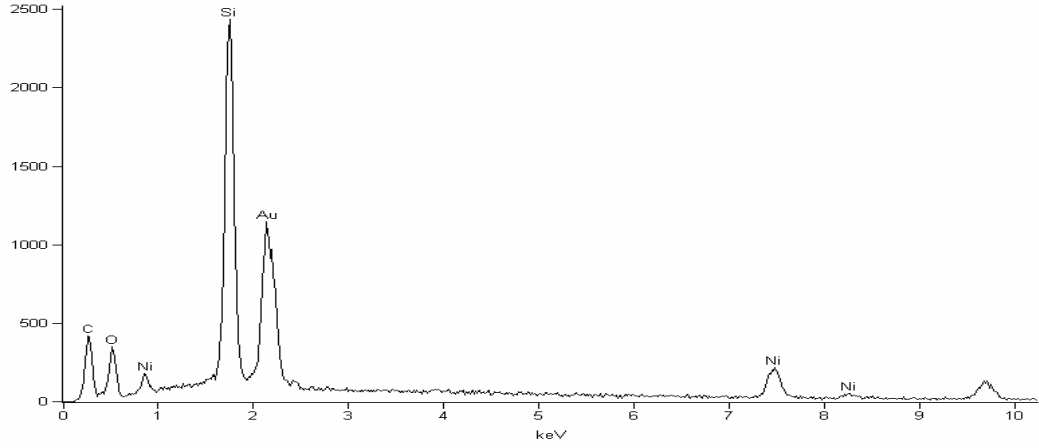


Şekil 3.2. Ni-MCM-41(0,1) katalizörlerinin EDS analizi grafiği

Çizelge 3.2. Ni-MCM-41(0,1) katalizörlerinin EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	69.91	82.93
Ni	30.09	17.07

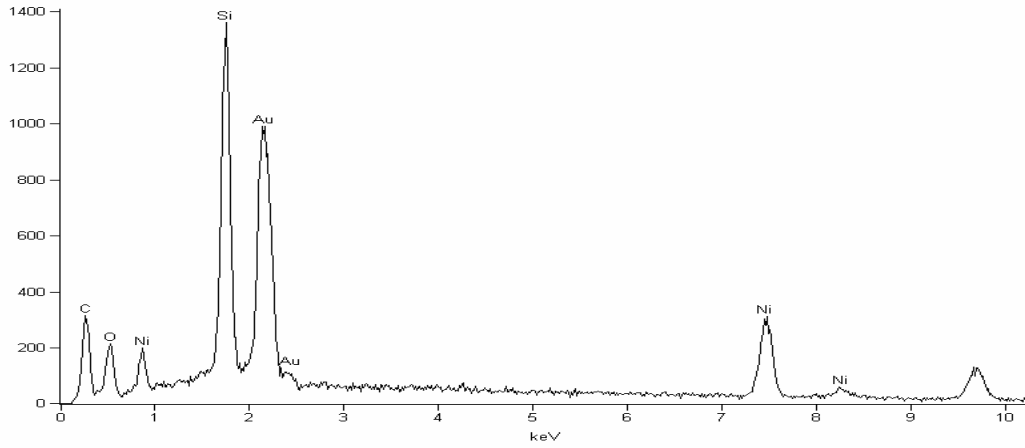
EK-3 (Devam) Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin EDS analizi grafikleri



Şekil 3.3. Ni-MCM-41(0,2) katalizörlerinin EDS analizi grafiği

Çizelge 3.3. Ni-MCM-41(0,2) katalizörlerinin EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	69.42	82.59
Ni	30.58	17.41

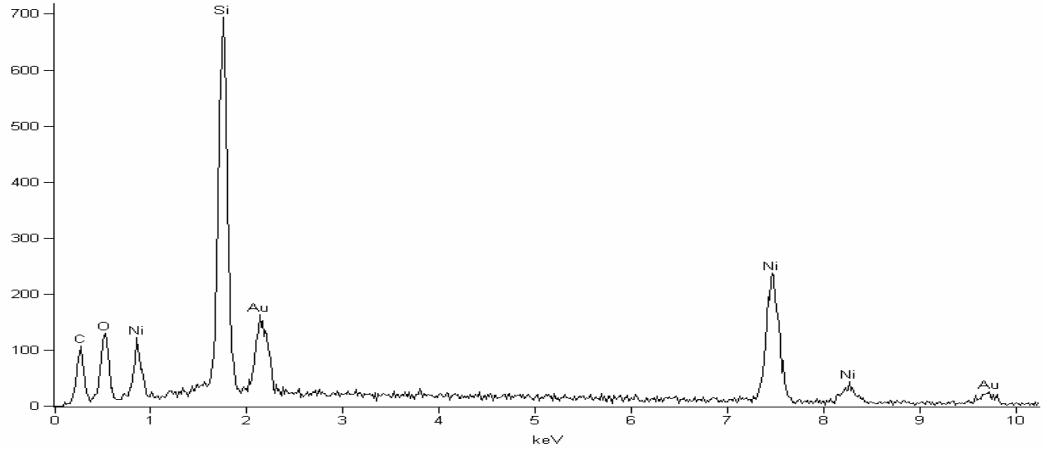


Şekil 3.4. Ni-MCM-41(0,5) katalizörlerinin EDS analizi grafiği

Çizelge 3.4. Ni-MCM-41(0,5) katalizörlerinin EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	50.38	67.97
Ni	49.62	32.03

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

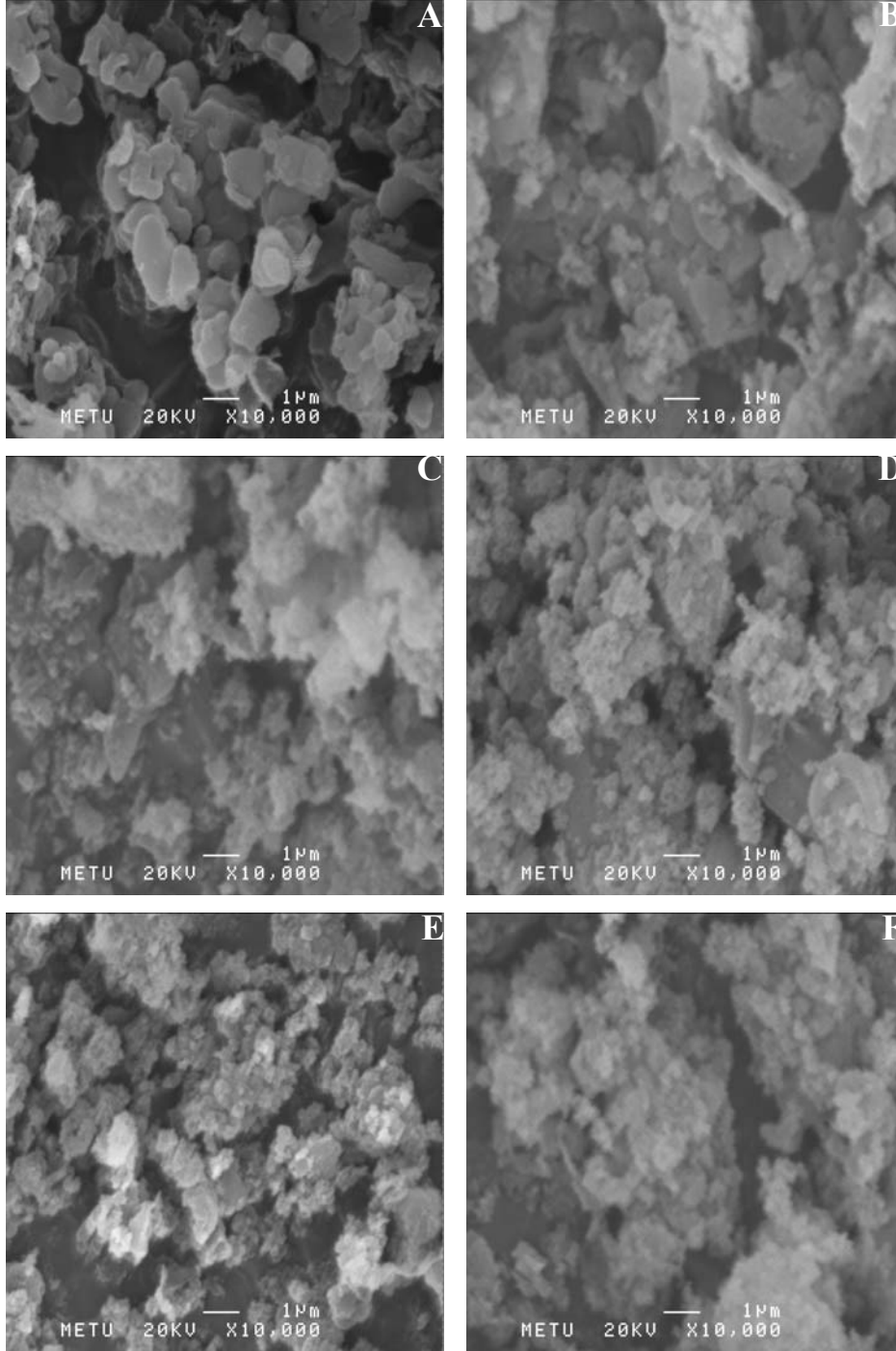


Şekil 3.5. T-Ni-MCM-41(0,5) katalizörlerinin EDS analizi grafiği

Çizelge 3.5. T-Ni-MCM-41(0,5) katalizörlerinin EDS analizi sonuçları

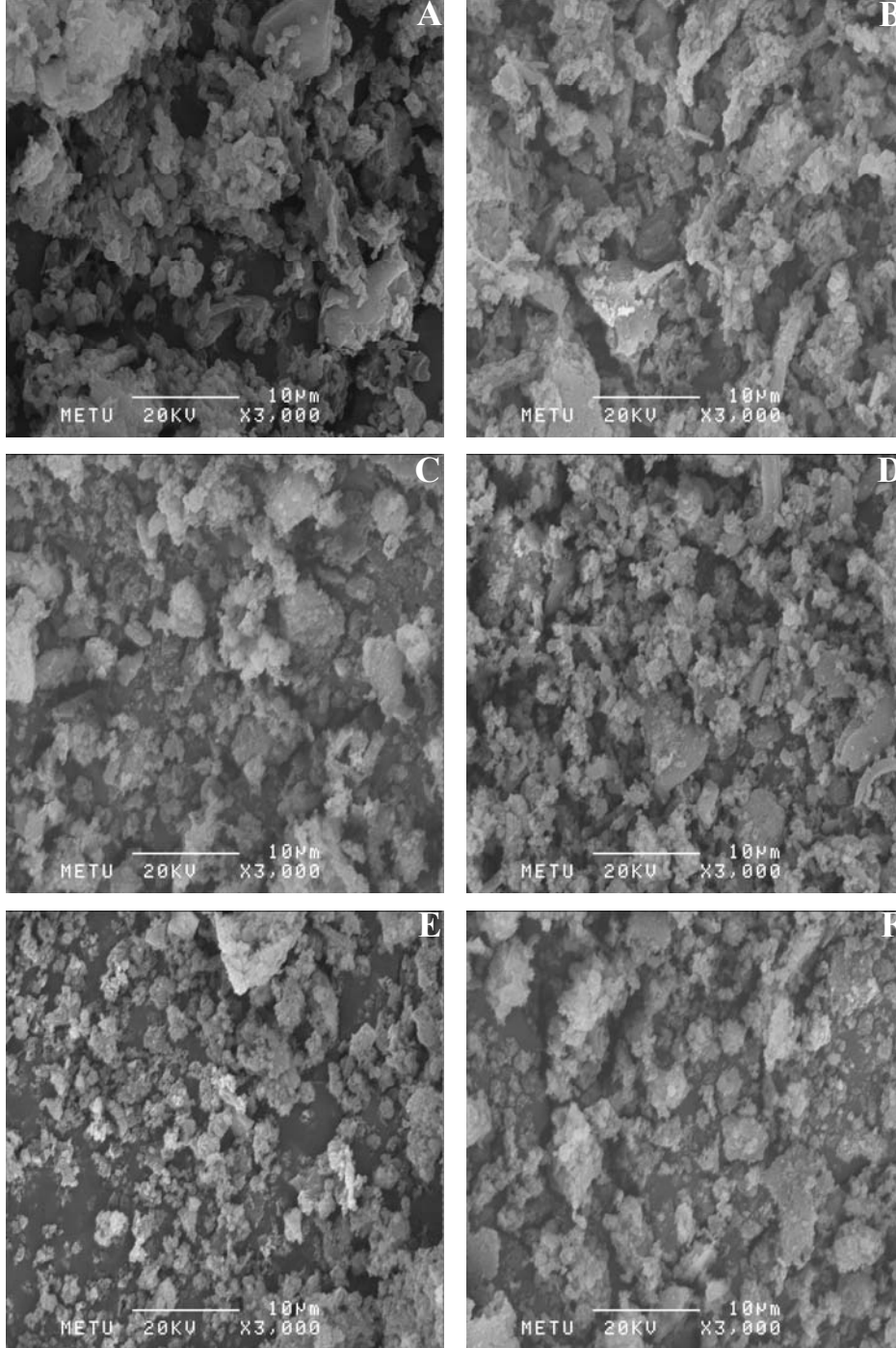
<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
<i>Si</i>	41.55	59.77
<i>Ni</i>	58.45	40.23

EK-4 Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 numunelerinin SEM fotoğrafları



Resim 4.1. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 numunelerinin SEM fotoğrafları (10 000 büyütme) (A) MCM-41, (B) Ni-MCM-41(0,02), (C) Ni-MCM-41(0,05) (D) Ni-MCM-41(0,1), (E) Ni-MCM-41(0,2), (F) Ni-MCM-41(0,5)

EK-4 (Devam) Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 numunelerinin SEM fotoğrafları



Resim 4.2. Kalsine edilmiş Ni-MCM-41 numunelerinin SEM fotoğrafları (3 000 büyütme) (A) MCM-41, (B) Ni-MCM-41(0,02), (C) Ni-MCM-41(0,05), (D) Ni-MCM-41(0,1), (E) Ni-MCM-41(0,2), (F) Ni-MCM-41(0,5)

EK-5 İndirgenmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD analizleri ve d-değeri sonuçları

Çizelge 5.1. İndirgenmiş Ni-MCM-41(0,02)-İ numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (2 θ :1-10 $^{\circ}$)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
2,44	36,18	100	2,22	39,80	100
4,20	21,02	8	3,86	22,90	8
4,80	18,39	7	4,46	19,80	7
6,46	13,67	2	5,93	14,90	5
Ni Pikleri (2 θ :30-90 $^{\circ}$)			Ni(File No=4-850)		
2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
44,6	2,03	100	44,60	2,03	100
51,88	1,76	36	51,91	1,76	40
-	-	-	76,08	1,25	20

EK-5 (Devam) İndirgenmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD analizleri ve d-değeri sonuçları

Çizelge 5.2. İndirgenmiş Ni-MCM-41(0,05)-İ numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (2 θ :1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
2 θ Derece	d değeri (Å)	I/Io	2 θ Derece	d değeri (Å)	I/Io
2,74	32,22	100	2,22	39,80	100
4,04	21,85	16	3,86	22,90	8
4,5	19,62	7	4,46	19,80	7
-	-	-	5,93	14,90	5
Ni Pikleri (2 θ :30-90°)			Ni(File No=4-850)		
2 θ Derece	d değeri (Å)	I/Io	2 θ Derece	d değeri (Å)	I/Io
-	-	-	44,60	2,03	100
-	-	-	51,91	1,76	40
-	-	-	76,08	1,25	20

EK-5 (Devam) İndirgenmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD analizleri ve d-değeri sonuçları

Çizelge 5.3. İndirgenmiş Ni-MCM-41(0,1)-İ numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

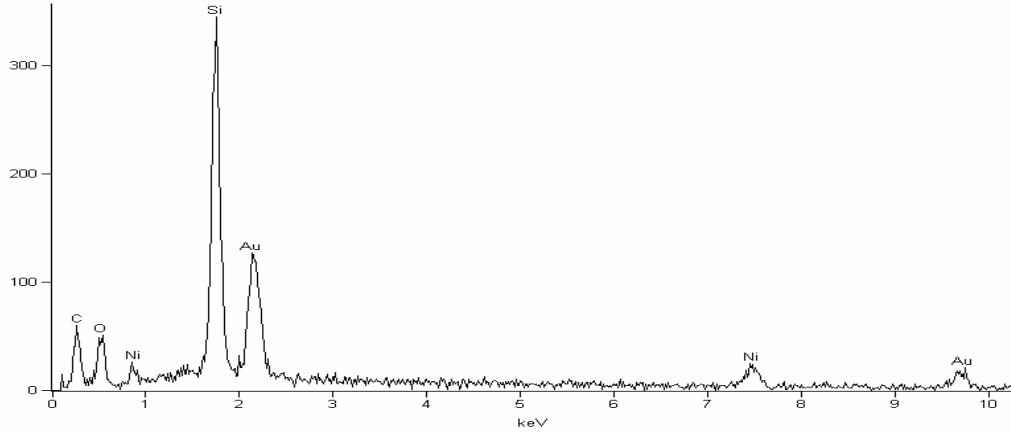
MCM-41 Bölgesi (2 θ :1-10 $^{\circ}$)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
2,3	38,38	100	2,22	39,80	100
-	-	-	3,86	22,90	8
-	-	-	4,46	19,80	7
-	-	-	5,93	14,90	5
Ni Pikleri (2 θ :30-90 $^{\circ}$)			Ni(File No=4-850)		
2 θ Derece	d değeri (Å)	I/I ₀	2 θ Derece	d değeri (Å)	I/I ₀
44,6	2,03	100	44,60	2,03	100
51,92	1,76	38	51,91	1,76	40
-	-	-	76,08	1,25	20

EK-5 (Devam) İndirgenmiş Ni-MCM-41 katalizörlerinin XRD analizleri ve d-değeri sonuçları

Çizelge 5.4. İndirgenmiş Ni-MCM-41(0,5)-İ numunesinin XRD analizi ve d-değeri sonuçları

MCM-41 Bölgesi (2 θ :1-10°)			MCM-41 Bölgesi Literatür (Kresge ve ark., 1992)		
2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
1,92	45,97	100	2,22	39,80	100
-	-	-	3,86	22,90	8
-	-	-	4,46	19,80	7
-	-	-	5,93	14,90	5
Ni Pikleri (2 θ :30-90°)			Ni(File No=4-850)		
2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀	2 θ Derece	d Değeri (Å)	I/I ₀
44,54	2,03	100	44,60	2,03	100
51,92	1,76	33	51,91	1,76	40
76,34	1,25	20	76,08	1,25	20

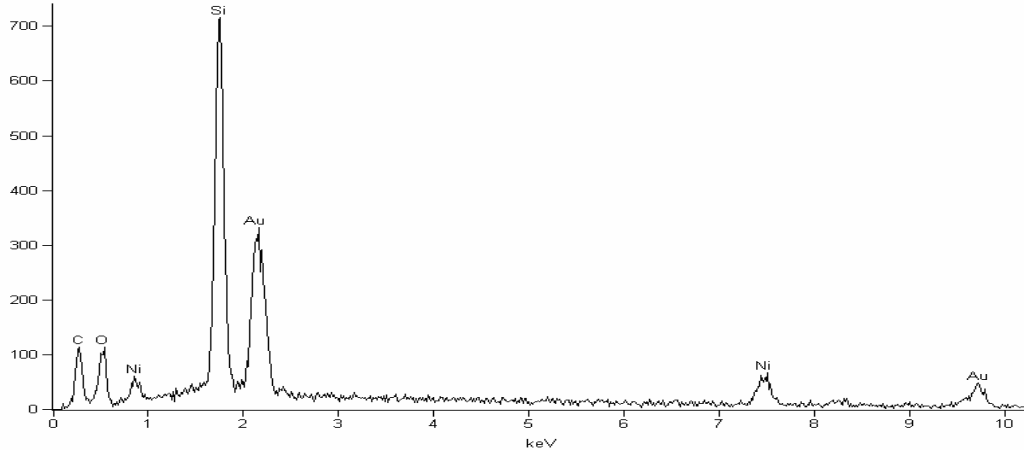
EK-6 İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ katalizörlerinin EDS analizi grafikleri



Şekil 6.1. Ni-MCM-41(0,1)-İ katalizörlerinin EDS analizi grafiği

Çizelge 6.1. Ni-MCM-41(0,1)-İ katalizörlerinin EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	72.66	84.75
Ni	27.34	15.25

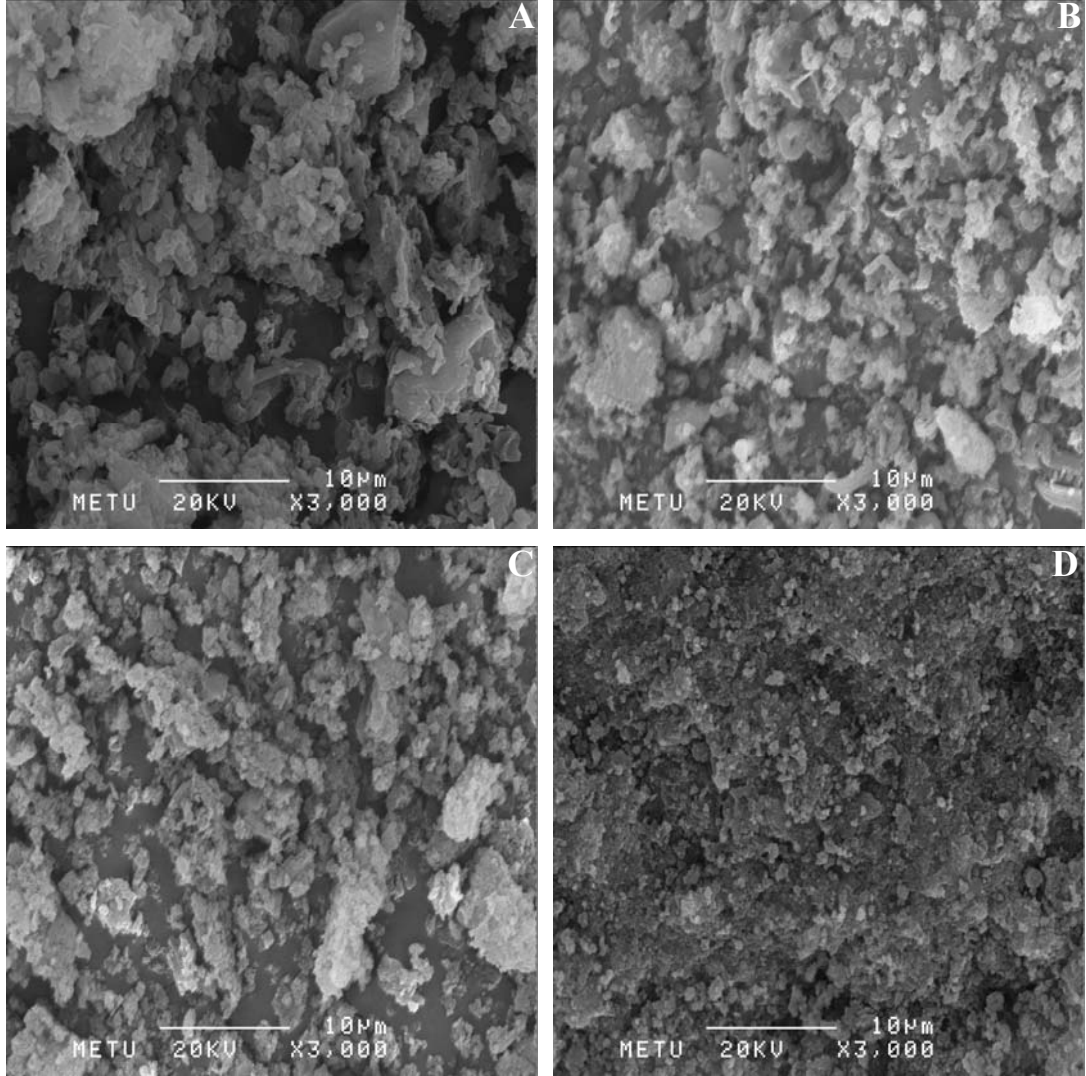


Şekil 6.2. Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinin EDS analizi grafiği

Çizelge 6.2. Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinin EDS analizi sonuçları

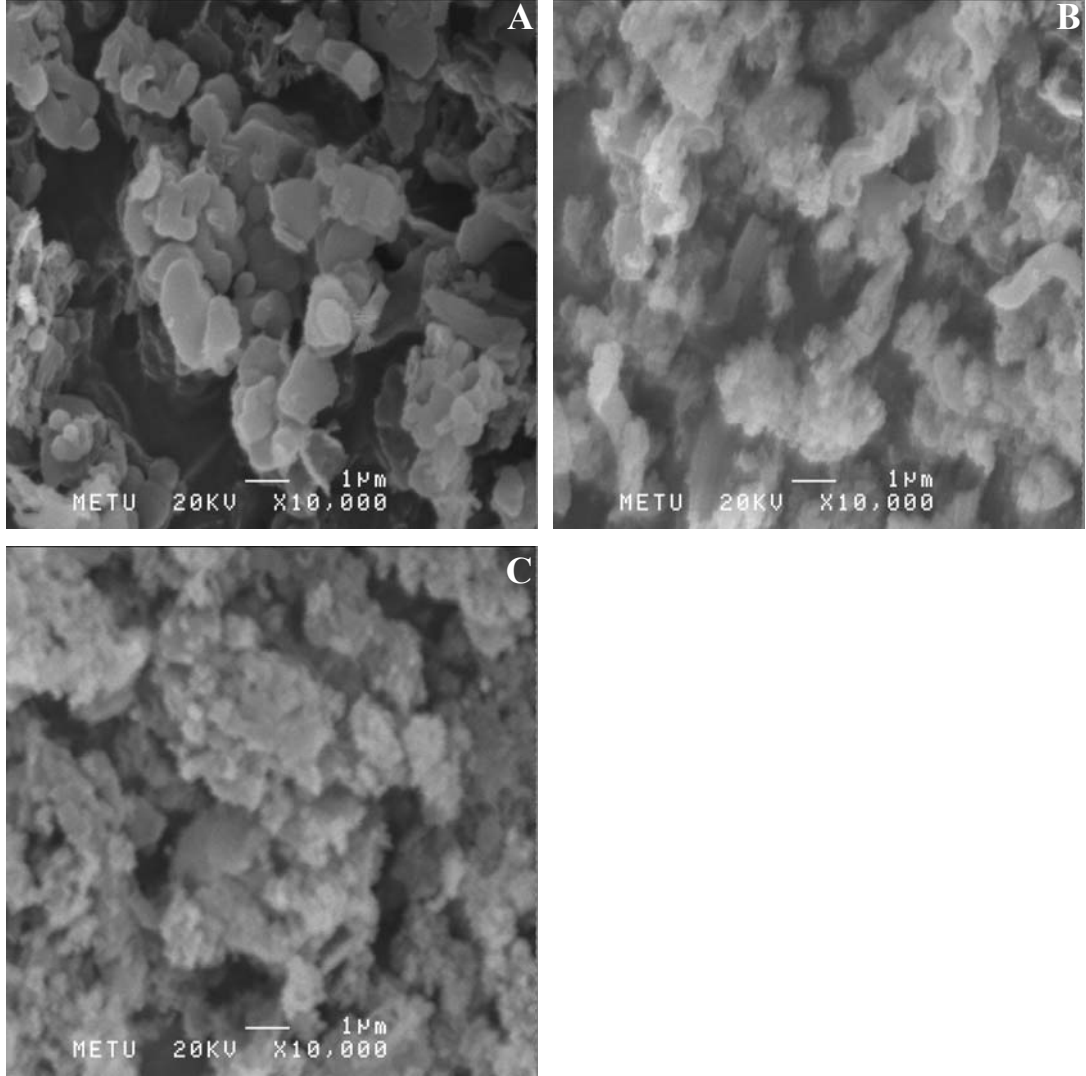
<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	71.06	83.69
Ni	28.94	16.31

EK-7 İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ numunelerinin SEM fotoğrafları



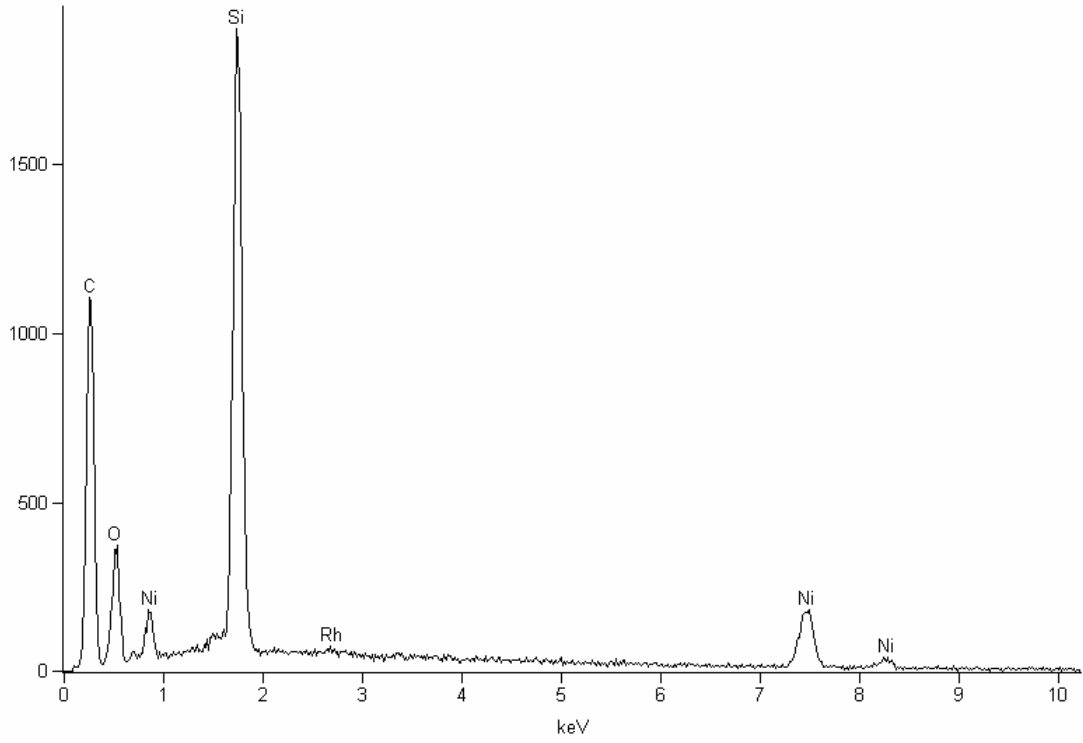
Resim 7.1. İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ numunelerinin SEM fotoğrafları (3 000 büyütme) (A)MCM-41, (B) Ni-MCM-41(0,1)-İ, (C)Ni-MCM-41(0,2)-İ, (D) Ni-MCM-41(0,5)-İ

EK-7 (Devam) İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ numunelerinin SEM fotoğrafları



Resim 7.2. İndirgenmiş Ni-MCM-41-İ numunelerinin SEM fotoğrafları (10 000 büyütme) (A) MCM-41, (B) Ni-MCM-41(0,1)-İ, (C) Ni-MCM-41(0,2)-İ

EK-8 İndirgenmiş Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinin EDS analizi grafiği



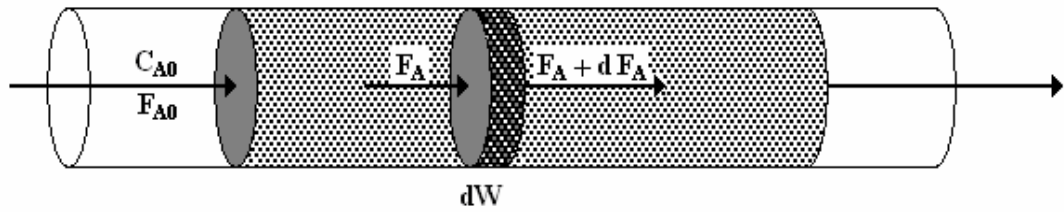
Şekil 8.1. İndirgenmiş Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinin EDS analizi grafiği

Çizelge 8.1. İndirgenmiş Rh@Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörlerinin EDS analizi sonuçları

<i>Element</i>	<i>Weight Conc %</i>	<i>Atom Conc %</i>
Si	63.67	78.93
Ni	34.47	20.44
Rh	1.86	0.63

EK-9 Diferansiyel Reaktörde Madde Denkliği

Metanın kuru reform reaksiyonunda kullanılan dolgulu kolon reaktörünün şematik gösterimi Şekil 9.1’de verilmiştir. Şekil 9.1’de F_{A0} , beslemedeki metan gazının molar akış ve C_{A0} , metan gazının beslemedeki metan gazının giriş konsantrasyonudur.



Şekil 9.1 Dolgulu kolon reaktörün şematik gösterimi

Reaktör içerisinde CH_4 gazı madde denkliği kütle transfer dirençlerinin ve eksenel dağılımın olmadığı, izotermal şartların sağlandığı ve sözde yataşın durum (pseudo-steady state) varsayımıyla aşağıdaki denklemler diferansiyel hacim elemanı için (Eş.9.1 ve Eş.9.2) yazılmıştır.

$$\text{Giren}_A - \text{Çıkan}_A = \text{Harcanan}_A + \text{Birikim}_A$$

$$\text{Birim reaktör hacim için: } F_A - (F_A + dF_A) - (-r_A)dV = 0 \quad (9.1)$$

$$\text{Birim katalizör kütlesi için: } F_A - (F_A + dF_A) - (-r_A')dW = 0 \quad (9.2)$$

$$dF_A = -(-r_A)dV_K = -(-r_A')dW \quad (9.3)$$

$$F_{A0}dX_A = (-r_A)dV_K = (-r_A')dW \quad (9.4)$$

$$\frac{V_K}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (9.5)$$

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A'} \quad (9.6)$$

EK-9 (Devam) Diferansiyel Reaktörde Madde Denkliği

Burada,

C_{A0} : A gazının ilk konsantrasyonu

F_A : A gazının molar akış hızı

F_{A0} : A gazının başlangıçtaki molar akış hızı

$-r_A$: A gazının reaksiyon hızı, molA/cm³.saat

$-r_A^1$: A gazının reaksiyon hızı, molA/g_{kat}.saat

V_K : Toplam katalizör hacmi

W : Toplam katalizör ağırlığı

X_A : A gazının dönüşümü

EK-10 Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen CH_4 - 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. Aşağıda Ni-MCM-41(0,2)-İ Tablet katalizörünün metanın kuru reform reaksiyonuna 1. dakika sonrasında gösterdiği aktivite sonucunda belirlenen metan ve karbondioksit dönüşümleri, hidrojen ve karbon monoksit seçicilikleri ve verimleri için örnek bir hesaplama verilmiştir.

Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörünün metanın kuru reform reaksiyonunda testi sonrasında reaksiyonun 1. dakikasında gaz kromatografı cihazından alınan CH_4 , CO_2 , H_2 ve CO gazların alanları Çizelge 10.1’de verilmiştir.

Çizelge 10.1. Ni-MCM-41(0,2)-İ katalizörü için 1. dakikada gaz kromatografıyla belirlenen CH_4 , CO_2 , H_2 ve CO gazların alanları

Gaz	Alan
CH_4	139 851
CO_2	37 123
H_2	397 833
CO	48 694

Çizelge 10.1’de verilen alanlar 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

$$\text{Metan gazının hacimce yüzdesi} = 139851 \times 1,26 \times 10^{-6} = 0,176$$

Diğer gazlar için kullanılan kalibrasyon eğrisi eğim değerleri ve hesaplamalar sonucunda belirlenen ürünlerdeki hacimce yüzdeleri Çizelge 10.2’de verilmiştir.

EK-10 (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

Çizelge 10.2. Üründeki gazların kalibrasyon eğrisi eğimleri ve üründeki hacimce yüzdeleri

Gaz	Alan	Kalibrasyon eğrisi eğimi	Üründeki gazların hacimce yüzdeleri
CH ₄	139851	1,26x10 ⁻⁶	0,176
CO ₂	37123	4,14x10 ⁻⁶	0,151
H ₂	397833	3,31x10 ⁻⁷	0,128
CO	48694	3,92x10 ⁻⁶	0,185

$$\beta = \text{Üründeki gaz yüzdesi} / \text{Gazın alanı} \quad (10.1)$$

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

$$\beta_{CH_4} = 0,176 / 139851 = 1,26 \times 10^{-6}$$

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

$$\beta_{CO_2} = 0,151 / 37123 = 4,08 \times 10^{-6}$$

$$\beta' = \beta / \beta_{CO_2} \quad (10.2)$$

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

$$\beta'_{CH_4} = 1,26 \times 10^{-6} / 4,08 \times 10^{-6} = 0,3$$

$$\text{Molar Akış Hızı} = F_A = \beta'_A \times \text{Gazın alanı} \quad (10.3)$$

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

$$F_{CH_4} = 0,3 \times 139\,851 = 43\,205$$

Her bir gaz için hesaplanan β , β' ve F_A değerleri Çizelge 10.3'te verilmiştir.

EK-10 (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

Çizelge 10.3. Üründeki gazların molar akış hızları

Gaz	Alan	Üründeki gazların hacimce yüzdeleri	β	β^I	F _A
CH ₄	139 851	0,176	$1,26 \times 10^{-6}$	0,3	43 205
CO ₂	37 123	0,151	$4,08 \times 10^{-6}$	1,0	37 123
H ₂	397 833	0,128	$3,22 \times 10^{-7}$	0,1	31 444
CO	48 694	0,185	$3,80 \times 10^{-6}$	0,9	45 400

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

Karbon denkliği;

$$F_{CH_4}^0 + F_{CO_2}^0 = F_{CO_2} + F_{CH_4} + F_{CO} + F_{Karbon} \quad (10.4)$$

$$F_{CH_4}^0 = F_{CO_2}^0$$

$$F_{Karbon} \approx 0$$

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

$$2F_{CH_4}^0 = 37 123 + 43 205 + 45 400 = 125 728$$

$$F_{CH_4}^0 = F_{CO_2}^0 = 62 864$$

Metan ve karbondioksit dönüşümleri:

$$CH_4 \text{ dönüşümü: } X_{CH_4} = \frac{(CH_4 \text{ giren} - CH_4 \text{ çıkan})}{CH_4 \text{ giren}} \quad (10.5)$$

$$CH_4 \text{ dönüşümü: } X_{CH_4} = \frac{(62 864 - 43 205)}{62 864} = 0,313$$

$$CO_2 \text{ dönüşümü: } X_{CO_2} = \frac{(CO_2 \text{ giren} - CO_2 \text{ çıkan})}{CO_2 \text{ giren}} \quad (10.6)$$

EK-10 (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen CH₄-CO₂ dönüşümü, CO-H₂ seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CO}_2} = \frac{(62\,864 - 37\,123)}{62\,864} = 0,409$$

Hidrojen seçicilikleri:

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (Metana göre): } S_{\text{H}_2 (\text{CH}_4)} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})} \quad (10.7)$$

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (Metana göre): } S_{\text{H}_2 (\text{CH}_4)} = \frac{31\,444}{(62\,864 - 43\,205)} = 1,60$$

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CO}_2 \text{ 'ye göre): } S_{\text{H}_2 (\text{CO}_2)} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})} \quad (10.8)$$

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CO}_2 \text{ 'ye göre): } S_{\text{H}_2 (\text{CO}_2)} = \frac{31\,444}{(62\,864 - 37\,123)} = 2,31$$

Karbon monoksit seçicilikleri:

$$\text{CO seçiciliği (Metana göre): } S_{\text{CO} (\text{CH}_4)} = \frac{\text{CO}}{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})} \quad (10.9)$$

$$\text{CO seçiciliği (Metana göre): } S_{\text{CO} (\text{CH}_4)} = \frac{45\,400}{(62\,864 - 43\,205)} = 1,22$$

$$\text{CO seçiciliği (CO}_2 \text{ 'ye göre): } S_{\text{CO} (\text{CO}_2)} = \frac{\text{CO}}{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})} \quad (10.10)$$

$$\text{CO seçiciliği (CO}_2 \text{ 'ye göre): } S_{\text{CO} (\text{CO}_2)} = \frac{45\,400}{(62\,864 - 37\,123)} = 1,76$$

H₂ ve CO verimleri:

$$\text{H}_2 \text{ verimi: } V_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2}{\text{CH}_4 \text{ giren}} \quad (10.11)$$

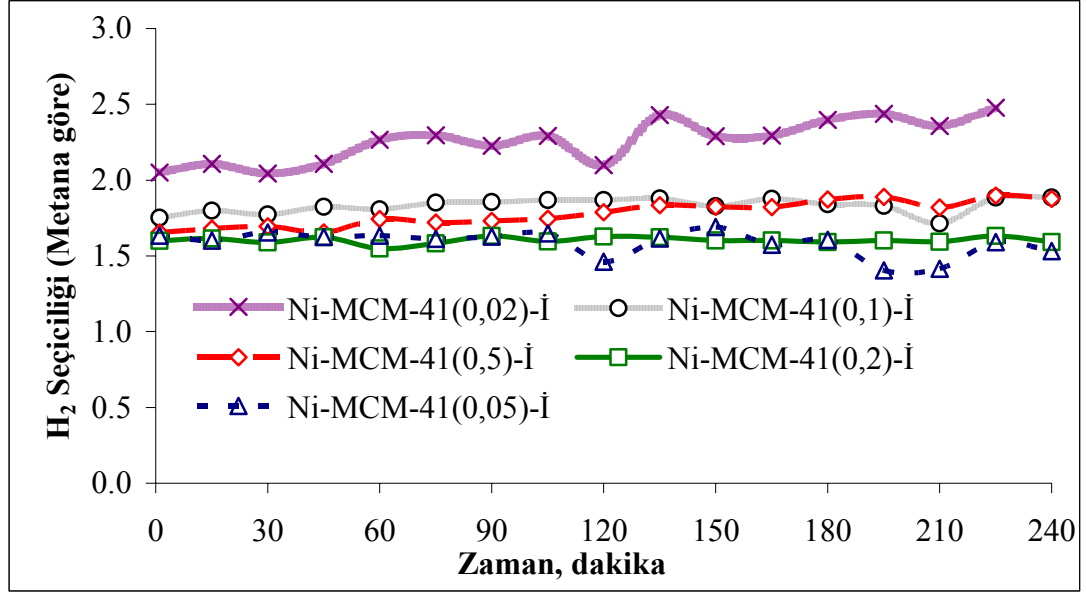
EK-10 (Devam) Metanın kuru reform reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ dönüşümü, CO-H_2 seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

$$\text{H}_2 \text{ verimi:} \quad V_{\text{H}_2} = \frac{31\,444}{62\,864} = 0,50$$

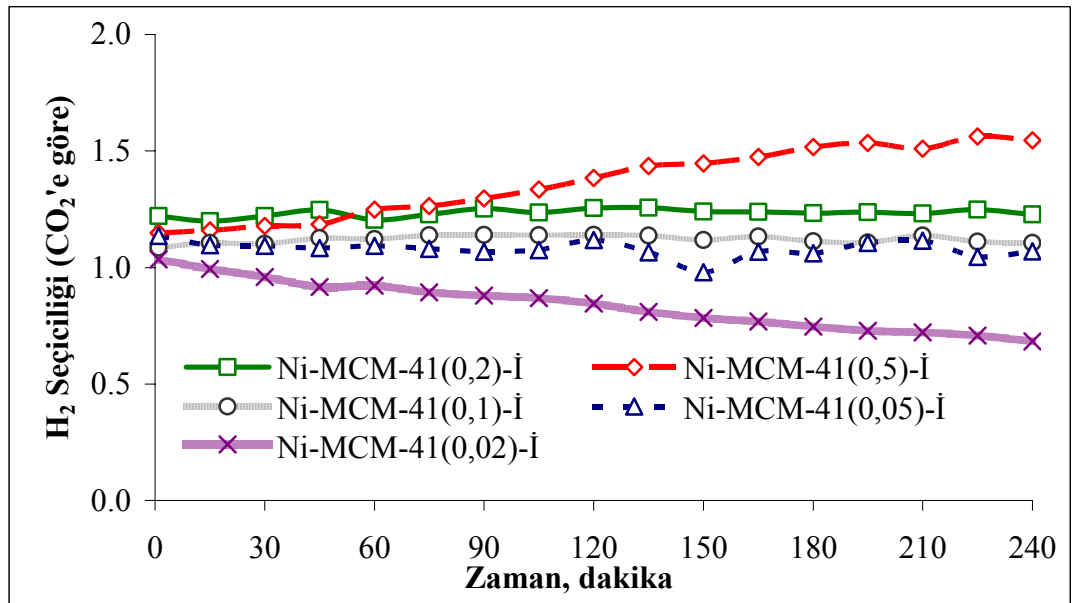
$$\text{CO verimi:} \quad V_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}}{\text{CH}_4 \text{ giren}} \quad (10.12)$$

$$\text{CO verimi:} \quad V_{\text{CO}} = \frac{45\,400}{62\,864} = 0,72$$

EK-11 Ni-MCM-41-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan ve karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçicilikleri

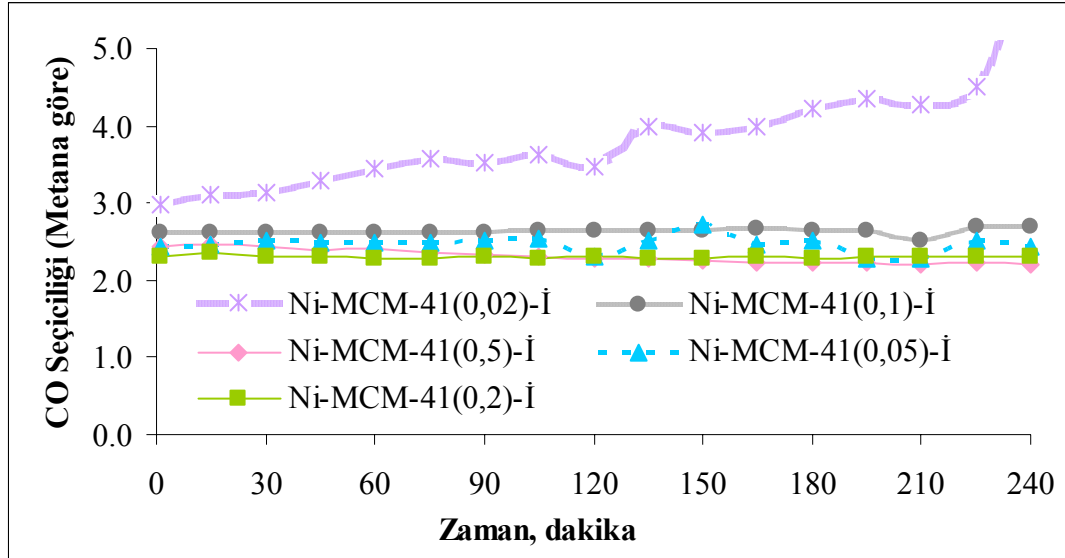


Şekil 11.1. Ni-MCM-41-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör)

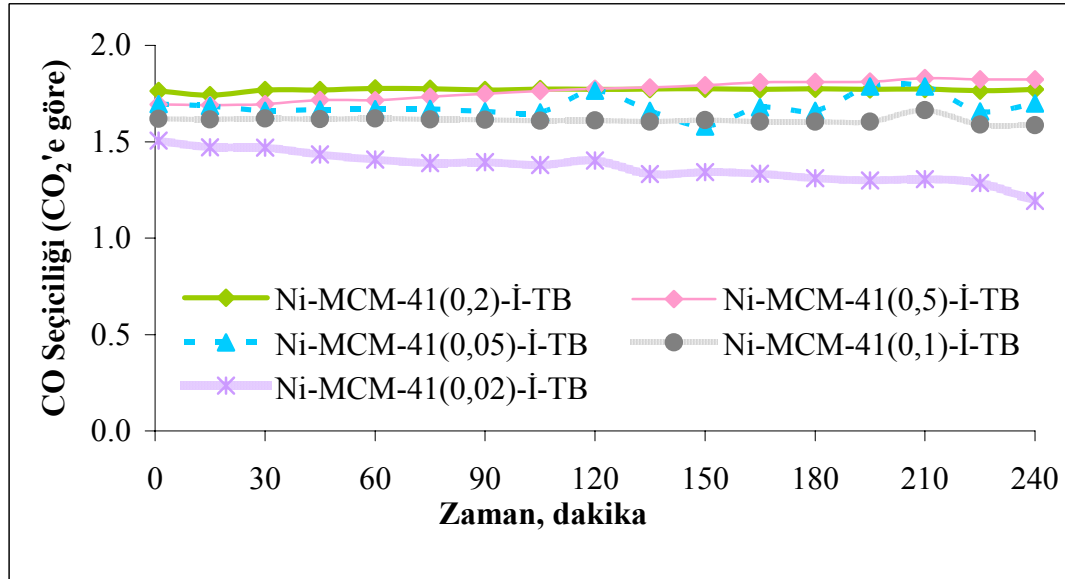


Şekil 11.2. Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen H₂ seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör)

EK-11 (Devam) Ni-MCM-41-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan ve karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO ve H₂ seçicilikleri

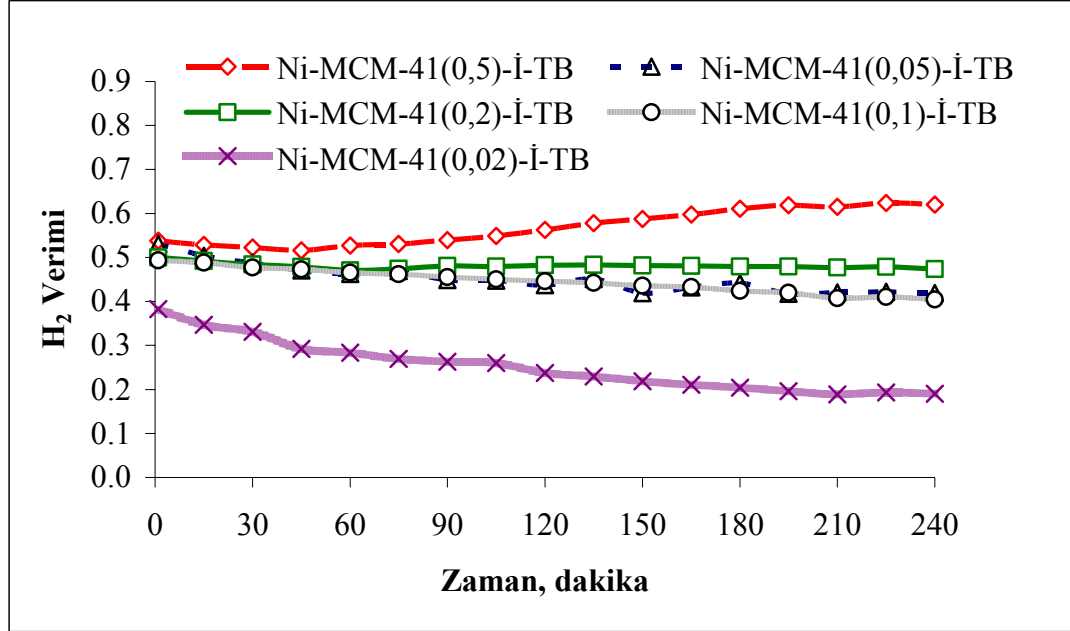


Şekil 11.3. Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için metan dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör)

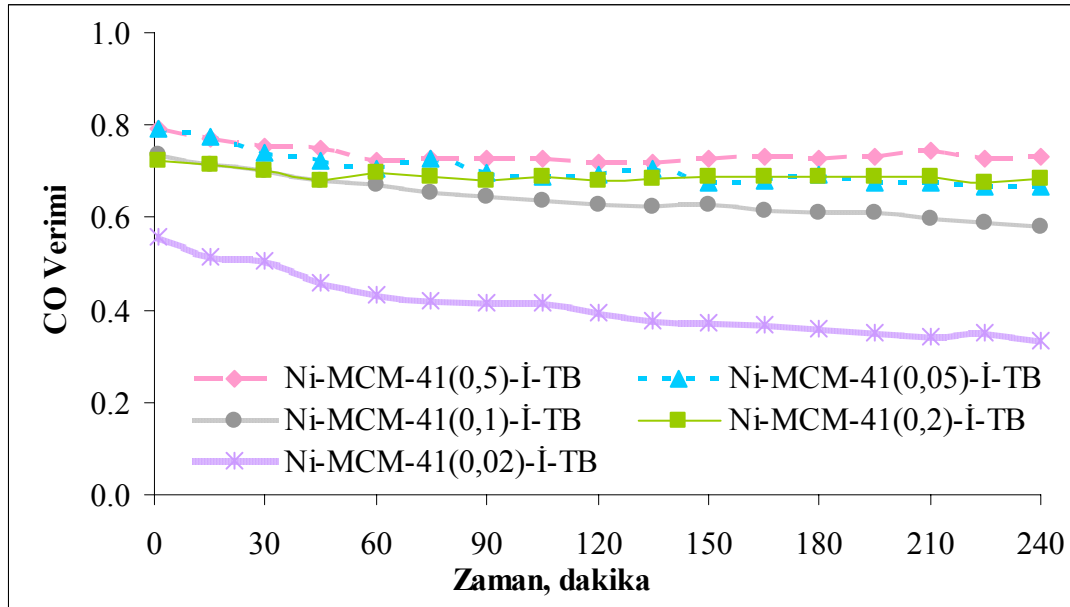


Şekil 11.4. Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen CO seçiciliği (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör)

EK-12 Ni-MCM-41-İ katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için CO ve H₂ verimleri



Şekil 12.1. Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için H₂ verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör)



Şekil 12.2. Ni-MCM-41 katalizörlerinde metanın kuru reform reaksiyonu için CO verimi (Reaksiyon koşulları: 600°C, 0,1 g tablet katalizör)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ARBAĞ, Hüseyin
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 01.04.1982 Ceyhan
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 231 7400/2504
 Faks : 0 (312) 320 8434
 e-mail : harbag@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Anabilim D.	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Bölümü	2005
Lise	Ceyhan Lisesi	2000

Akademik Durumu

Yıl	Yer	Görev
2005-	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Çalıştay

25-29 Eylül 2006, “First Anatolian School on Catalysis (ASC-1)”, ODTÜ, Ankara, TÜRKİYE