



**METANIN KURU REFORMLANMA REAKSİYONU İÇİN
MEZOGÖZENEKLİ NİKEL KATALİZÖRÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ**

Sevtap ALP

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2023

ETİK BEYAN

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

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

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

Sevtap ALP

13/07/2023

METANIN KURU REFORMLANMA REAKSİYONU İÇİN MEZOGÖZENEKLİ NİKEL KATALİZÖRÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Sevtap ALP

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2023

ÖZET

Metanın kuru reformu (MKR), iki ana sera gazı olan metan (CH_4) ve karbondioksiti (CO_2), küresel ısınma sorunlarını azaltmak için yararlı olan sentez gazına (H_2 ve CO karışımı) dönüştürmek için kullanılan bir süreçtir. Bu süreçte karbon birikimi, kükürt zehirlenmesi gibi sorunların minimize edilmesi için katalizör geliştirilmesi son derece önemlidir. Tez çalışmasında, metanın kuru reformlanma reaksiyonunda SBA-15 destekli nikel katalizörlere bor ilavesinin katalizörün kok oluşumuna ve H_2S zehirlenmesine karşı direncinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla destek malzemesi olarak SBA-15 malzemesi hidrotermal metodla sentezlenmiştir. Öncelikle SBA-15 destekli bor ilaveli nikel katalizörleri tek kap hidrotermal metod ile farklı asiditedeki ortamlarda sentezlenmeye çalışılmış, fakat yıkama işleminde nikelin yıkama suyuna geçmesi nedeniyle yapıya girmedeği gözlenmiştir. Daha sonra SBA-15 destekli, bor içermeyen ve içeren (kütlece % 1, 2 ve 5) ve % 5 nikel içeren katalizörler birlikte emdirme yöntemleri ile hazırlanmıştır. Birlikte emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonu için H_2S yokluğunda ve 50 ppm H_2S varlığında aktivasyon testleri 750°C sıcaklıkta, atmosferik basınçta (1 atm) ve beslemedeki $\text{CH}_4/\text{CO}_2/(\text{H}_2\text{S}+\text{Ar})$ gaz karışımı oranı 1/1/1 iken gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon öncesi ve sonrası yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla çeşitli karakterizasyon çalışmaları (XRD, SEM, N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon, DRIFTS, TGA) gerçekleştirilmiştir. SBA-15 destekli katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları tip IV ile uyumlu olup, bu durum yapının mezogözenekli olduğunun bir göstergesidir. Ancak yapıya eklenen bor miktarının artmasıyla birlikte N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde değişimler gözlenmiştir. DRIFT analizlerine bakıldığında yapıya eklenen borun, nikel katalizörünün asiditesini düşürdüğü gözlenmiştir. Aktivasyon sonuçları değerlendirildiğinde 5Ni@SBA-15 katalizörü için $t=1$ anındaki metan dönüşümü % 70 iken kütlece % 5 oranında eklenen bor ile birlikte % 10'a kadar düşmüştür. TGA sonuçları yapıya eklenen borun, nikel katalizörü için karbon birikimini azalttığını göstermektedir. H_2S varlığında yürütülen katalitik aktivite testlerinde bor ilavesinin nikel katalizörünün H_2S direncini iyileştirmedeği belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 91209

Anahtar Kelimeler : Biyogaz, metanın kuru reformlanma reaksiyonu, SBA-15, nikel, bor

Sayfa Adedi : 75

Danışman : Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

DEVELOPMENT OF MESOPOROUS NICKEL CATALYST FOR THE DRY
REFORMING REACTION OF METHANE

(M. Sc. Thesis)

Sevtap ALP

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2023

ABSTRACT

Dry reforming of methane (MDR) is a process used to convert the two main greenhouse gases, methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2), into syngas (a mixture of H_2 and CO) which is useful for reducing global warming problems. In this process, it is extremely important to develop a catalyst to minimize problems such as carbon accumulation and sulfur poisoning. In the thesis study, it was aimed to investigate the resistance of the addition of boron to the SBA-15 supported nickel catalysts against the coke formation and H_2S poisoning of the catalyst in the dry reforming reaction of methane. For this purpose, SBA-15 material was synthesized by hydrothermal method as support material. First of all, SBA-15 supported boron added nickel catalysts were tried to be synthesized in different acidity environments by the one-pot hydrothermal method, but it was observed that nickel did not enter the structure in the washing process. Then, SBA-15 supported, boron-free catalysts containing 1, 2 and 5% boron and 5% nickel by mass were prepared by co-impregnation methods. Activation tests of catalysts prepared using co-impregnation method for the dry reforming reaction of methane in the absence of H_2S and in the presence of 50 ppm H_2S gas mixture ratio at 750°C , atmospheric pressure (1 atm) and $\text{CH}_4/\text{CO}_2/(\text{H}_2\text{S}+\text{Ar})$ gas mixture ratio in the feed 1/1/1 while it was carried out. Various characterization studies (XRD, SEM, N_2 adsorption/desorption, DRIFTS, TGA) were carried out in order to determine their structural, physical and chemical properties before and after the reaction. The N_2 adsorption-desorption results of SBA-15 supported catalysts are compatible with type IV, an indication that the structure is mesoporous. However, with the increase in the amount of boron added to the structure, changes were observed in the N_2 adsorption-desorption isotherms. When the DRIFT analyses were examined, it was observed that the boron added to the structure decreased the acidity of the nickel catalyst. When the activation results were evaluated, while the methane conversion at $t=1$ time was 70 % for the $5\text{Ni}@ \text{SBA-15}$ catalyst, it decreased to 10% with the boron added at the rate of 5 % by mass. TGA results show that boron added to the structure reduces carbon deposition for the nickel catalyst. In the catalytic activity tests carried out in the presence of H_2S , it was determined that the addition of boron did not improve the H_2S resistance of the nickel catalyst.

Bilim Kodu : 91209

Anahtar Kelimeler : Biogas, dry reforming of methane, SBA-15, nickel, boron

Sayfa Adedi : 75

Danışman : Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca değerli tecrübesini, bilgisini, fikrini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ'ye teşekkürlerimi sunarım. Desteğini, güler yüzünü, sabrını çalışmam boyunca esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübesini paylaşan, güler yüzünü esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Beni yetiştiren hiçbir fedakârlıklarını benden esirgemeyen sevgili annem Elmas TOZAN'a ve sevgili babam Kudret TOZAN'a teşekkürlerimi sunarım. Her zaman beni destekleyen sevgili eşim Kurtay ALP'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen, stresimi ve heyecanımı paylaşan Araş. Gör. Hale AKANSU'na teşekkürlerimi sunarım.

Kinetik Labaratuvarında çalışırken fikir danıştığım, ilgisini, bilgisini ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocalarım ve sevgili arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu.....	5
2.1.1. Bor etkisinin araştırıldığı çalışmalar.....	7
2.1.2. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kükürt zehirlenmesini önlemek için yapılan çalışmalar.....	15
3. DENEYSEL METOD.....	21
3.1. Katalizör Sentezi.....	21
3.1.1. SBA-15 destek malzemesinin hidrotermal yöntem ile sentezlenmesi.....	21
3.1.2. Bor ve nikelin destek maddesi SBA-15'in yapısına tek kap yöntemi ile ilavesi.....	23
3.1.3. SBA-15 destek malzemesi üzerine Ni ve B metallerinin birlikte emdirme yöntemi ile ilavesi.....	24
3.2. Katalizörlerin H ₂ S İçermeyen ve İçeren Gaz Karışımı Kullanılarak Gerçekleştirilen Katalitik Aktivite Testleri	25
3.2.1. Sabit yataklı reaktör sistemi.....	25
3.3. Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi ve Reaksiyon Sonrası Karakterizasyon Çalışmalarının Gerçekleştirilmesi.....	27
3.3.1. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri.....	28

Sayfa

3.3.2. X- Işını Kırınım Deseni (XRD) analizleri.....	28
3.3.3. Temogravimetrik termal analiz (TGA).....	30
3.3.4.Taramalı elektron mikroskopisi analizi (SEM).....	30
3.3.5. DRIFT analizi.....	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları.....	33
4.1.1. SBA-15'in karakterizasyonu.....	33
4.1.2. SBA-15 destekli bor katkılı nikel katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları.....	36
4.2. Katalizörlerin Aktivasyon Sonuçları.....	44
4.3. Karbon ve Kükürt Analizi.....	52
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR.....	63
EKLER.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	75

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için seçilen katalizörler.....	7
Çizelge 2.2. Bor ilavesinin etkisinin araştırıldığı çalışmalar.....	12
Çizelge 2.3. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kükürt zehirlenmesini önlemek için yapılan çalışmalar.....	18
Çizelge 3.1. Reaksiyon öncesi ve sonrası yapılan karakterizasyon testleri.....	31
Çizelge 4.1. SBA-15 destekli katalizörlerin sentez yöntemleri ve fiziksel özellikleri..	38
Çizelge 4.2. SBA-15 destekli katalizörler için H ₂ S yokken CO ₂ dönüşümü/CH ₄ dönüşümü oranı.....	46

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. SBA-15 desteğinin hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.2. Bor ve nikelin destek maddesi SBA-15'in yapısına tek kap yöntemi ile ilavesinin şematik gösterimi.....	24
Şekil 3.3. Bor ve nikelin destek maddesi SBA-15'in yapısına birlikte emdirme Yöntemi ile ilavesinin şematik gösterimi.....	25
Şekil 3.4. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun aktivasyon testinin şematik gösterimi.....	26
Şekil 3.5. Gönderilen X-ışını, yansıma açısı ve ışın ile düzlem arasındaki açı.....	28
Şekil 4.1 SBA-15 'in XRD deseni.....	33
Şekil 4.2. SBA-15'in azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi.....	34
Şekil.4.3. SBA-15'in gözenek çap dağılımı.....	35
Şekil 4.4. İndirgenmiş katalizörlerin reaksiyon öncesi XRD analizleri.....	39
Şekil 4.5. İndirgenmiş katalizörlerin reaksiyon öncesi azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi.....	40
Şekil 4.6. İndirgenmiş katalizörlerin reaksiyon öncesi gözenek çap dağılımı.....	40
Şekil 4.7. Piridin adsorbe edilmiş SBA-15 ve katalizörlerin DRIFT spektrumları.....	43
Şekil 4.8. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için katalizörlerin metan dönüşümleri.....	45
Şekil 4.9. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için katalizörlerin karbon dioksit dönüşümleri.....	46
Şekil 4.10. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için katalizörlerin karbon monoksit verimleri.....	47
Şekil 4.11. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için katalizörlerin hidrojen verimleri.....	47
Şekil 4.12. 5Ni@SA-15 katalizörünün H ₂ S yokluğunda ve 50 ppm H ₂ S varlığındaki dönüşüm değerleri a) Metan dönüşümü b) karbon dioksit dönüşümü.....	48
Şekil 4.13. 5Ni-1B@SA-15 katalizörünün H ₂ S yokluğunda ve 50 ppm H ₂ S varlığındaki dönüşüm değerleri a) metan dönüşümü b) karbon dioksit dönüşümü.....	51
Şekil 4.14. 5Ni@SA-15 ve 5Ni-1B@SA-15 50 ppm H ₂ S varlığında reaksiyondaki dönüşüm değerleri a) Metan dönüşümü b) Karbon dioksit dönüşümü.....	52
Şekil 4.15. H ₂ S yokluğunda yapılan reaksiyon sonrası katalizörlerin TGA profilleri.....	55
Şekil 4.16. 50 ppm H ₂ S varlığındaki Reaksiyon Sonrası XRD analizleri.....	57

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Hidrotermal yöntemle sentezlenen SBA-15'in SEM görüntüsü.....	35
Resim 4.2. Tek kap yöntemi ile sentezlenen B katkılı SBA-15 destekli Ni katalizörlerin SEM görüntüleri a) HCl kullanılarak hazırlanan katalizör b)NaCl kullanılarak hazırlanan katalizör c)HCl+NaCl kullanılarak hazırlanan katalizör.....	37
Resim 4.3. Hazırlanan katalizörlerin reaksiyon öncesi SEM görüntüleri a)SBA-15 b)5Ni@SBA-15 c)5Ni-1B@SBA-15 d)5Ni-2B@SBA-15 e)5Ni-5B@SBA-15.....	42
Resim 4.4. Hazırlanan katalizörlerin H ₂ S yok iken gerçekleşen reaksiyon sonrası SEM görüntüleri a)5Ni@SBA-15 b)5Ni-1B@SBA-15 c)5Ni-2B@SBA-15 d)5Ni-5B@SBA-15.....	56
Resim 4.5. Hazırlanan katalizörlerin 50 ppm H ₂ S varlığında gerçekleşen reaksiyon sonrası SEM görüntüleri a)5Ni@SBA-15 b)5Ni-1B@SBA-15.....	58

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda gösterilmiştir:

Simgeler	Açıklamalar
d_{hkl}	Düzlemler arasındaki mesafe, Å ⁰
F	Molar akış hızı
FWHM	En büyük yansıma pikinin yarısının genişliği
L	Kristal boyut, nm
n	Şekil sabiti
ΔH^0	Reaksiyon entalpisi, kJ/mol
θ	Bragg açısı
λ	X ışınının dalga boyu, Å ⁰
Kısaltmalar	Açıklamalar
BET	Brunauer-Emmett Teller
BJH	Barrett-Joyne-Halenda
DRIFT	Dağınık yansıma Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
GC	Gaz kromatografisi
MKR	Metanın kuru reformlanması
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TGA	Termogravimetrik termal analiz
XRD	X Işını kırınım deseni

1. GİRİŞ

Modern endüstrinin gelişmesi ve dünya nüfusunun artması ile birlikte fosil yakıt tüketimi hızla artmaktadır. Bunun neticesinde de sera gazlarının emisyonundan kaynaklı küresel ısınma sorunu tüm dünyayı etkilemektedir. Sera etkisinin artmasıyla birlikte, küresel ısınmanın olası etkilerini azaltmak dünya çapında büyük bir önem arz etmektedir. İki ana sera gazı olarak metan (CH_4) ve karbondioksiti (CO_2) dönüştürme işlemi sera etkisini azaltmak için büyük önem taşımaktadır. Metanın kuru reformu (MKR), iki ana sera gazı olan metan (CH_4) ve karbondioksiti (CO_2), küresel ısınma sorunlarını azaltmak için yararlı olan sentez gazına (H_2 ve CO karışımı) dönüştürmek için kullanılan bir süreçtir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonucu elde edilen sentez gazındaki H_2/CO oranı yaklaşık 1:1'dir. Bu orandaki sentez gazı “Fischer-Tropsch” aracılığıyla üretilcek birçok sıvı hidrokarbonların sentezinde hammadde olarak kullanılabilir. Elde edilen sentez gazından metanol, dimetil eter, amonyak vb. değerli kimyasalların üretimi de gerçekleştirilebilmektedir [1-3].

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu endotermik bir reaksiyon olup $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ şeklinde gösterilebilmektedir. Ancak, ana reaksiyonla birlikte istenmeyen yan reaksiyonlar da oluşmaktadır. Bunlar; Ters su - gaz değişimi, metanın ayrışması, Boudouard reaksiyonlarıdır. Metanın ayrışması ve Boudouard sonucu oluşan karbonlar birikerek koklaşmaya neden olmakta ve katalizörün deaktivasyonuna neden olmaktadır [4].

Reaksiyon sırasında yüksek katalitik aktiviteye, stabiliteye sahip ve karbon oluşumunun en aza indirilmesini sağlayan yeni katalizörler geliştirmek büyük önem arz etmektedir. Son yıllarda soy metaller (Pt, Pd, Rh, Ir ve Ru) ve geçiş metalleri (Ni ve Co) metanın kuru reformlanması için yaygın kullanılan katalizörlerdir. Soy metal katalizörlerin, reaksiyon sırasında düşük karbon oluşumu ile yüksek katalitik aktivite ve stabilite gösterdiği bildirilmiştir. Bununla birlikte, yüksek maliyetleri ve sınırlı bulunabilirlikleri nedeniyle endüstriyel kullanımda diğer metallere yönelinmiştir. Geçiş metalleri arasında Ni, düşük maliyeti ve geniş bulunabilirliği nedeniyle metanın kuru reformlanma reaksiyonu için büyük önem kazanmıştır [5].

Ni bazlı katalizörler, metanın kuru reformlanmasında mükemmel katalitik aktivite göstermiş olsalar da, reaksiyon sırasında karbon oluşumu nedeniyle ciddi katalizör deaktivasyonu ile

karşı karşıyadırlar. Bu nedenle, katalizör yüzeyinde karbon oluşumunu azaltmak için Ni bazlı katalizörlerin modifikasyonu üzerine bir dizi çalışma yapılmıştır. Kok oluşumunu engellemek için Ni katalizörüne ZrO_2 , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , SiO_2 gibi birçok katkı maddesi eklenerek etkileri gözlenmiştir. Bunlara ek olarak son yıllarda yapılan çalışmalar, çeşitli reformasyon proseslerinde aktif metal katalizörlerin hazırlanmasına destek maddesi olarak mezogözenekli silisyum içerikli SBA-15 materyalinin inanılmaz potansiyelinin olduğu bulunmuştur. Mezogözenekli SBA-15 desteği, geniş yüzey alanı, kalın çerçeve duvarları ve yüksek termal kararlılığı olan tekdüze mezo gözeneklere sahiptir. Ek olarak, SBA-15 desteğinin sıralı altıgen mezo gözenek yapısı, nanopartikülleri kanallarının içine sabitlemek için büyük bir hapsedme etkisi sağlar ve böylece metal sinterlenmesini ve karbonlu türlerin birikmesini önlemektedir [4-5].

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda karşılaşılabilecek önemli sorunlardan biri de besleme gazında bulunma ihtimalinin yüksek olduğu sülfür ve bileşenlerinin katalizörü deaktive etmesidir. Beslemede, kükürt giderme işlemlerinden sonra doğal gaz veya biyogazda kalan eser seviyelerde bile kükürt bileşiklerinin varlığı, katalizörün deaktive olması için yeterlidir [25].

Literatürde metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizör yüzeyindeki kok birikimini azaltmak amacıyla kullanılan katalizörler, farklı aktif metaller ve farklı destek malzemeleri ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Ancak, kükürt direnci, aktivitesi, kararlılığı ve hidrojen seçiciliği yüksek katalizör geliştirme çalışmalarının oldukça sınırlı olduğu görülmüştür. Yapılan bu tez çalışmasında, yüksek yüzey alanına ve mezogözenekli yapıya sahip olan SBA-15 destekli nikel katalizörlerinin hazırlanması ve katalizör yapısına bor ilavesiyle oluşması muhtemel karbon birikiminin azaltılması amaçlanmıştır. Bu çalışma kapsamında; ilk olarak destek maddesi olan SBA-15 hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve tek kap yöntemi ile bor/SBA-15 katkılı Ni katalizörü hazırlanmıştır. Daha sonra SBA-15 destekli ve Bor katkılı Ni katalizörünün birlikte emdirme yöntemi ile sentezi yapılmıştır. En sonunda da elde edilen katalizörlerin özelliklerini ve aktifliklerini anlamak için yapılan karakterizasyon ve aktivasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca reaktant gazın içerisinde bulunabilecek H_2S gazının neden olabileceği zehirlenme sonucu katalizörün deaktivasyonunun bor ilavesi ile engellenip engellenmediğinin test edilmesi amaçlanmıştır. Aynı zamanda ülkemizde zengin rezervi bulunan bor mineralinin yeni bir uygulama alanı

bulabilmesi amacıyla katalizörlerde güçlendirici bileşenin (promoter) kullanılabilirliği test edilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

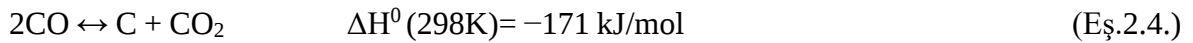
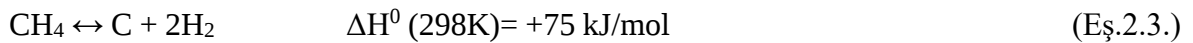
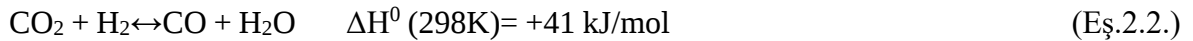
Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için SBA-15 destekli Ni katalizörünün geliştirilmesi konusunda yapılan literatür araştırması; metanın kuru reformlanma reaksiyonu, bor etkisinin araştırılması ve hidrojen sülfür zehirlenmesine karşı katalizör geliştirilmesini içeren çalışmalar olmak üzere üç başlık altında incelenmiştir.

2.1. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu iki sera gazından kullanılabilir kimyasal ürün olan sentez gazının (H_2+CO) elde edilebilmesi nedeniyle önemli bir süreçtir [2].



Metanın kuru reformlanma reaksiyonu (Eş.2.1.) ile gösterilmiştir. Bu reaksiyon endotermiktir ve oluşan hidrojen gazının mol miktarının oluşan karbon monoksit gazına oranı bire eşittir. Bu durum ürün gazları olan hidrojen ve karbon dioksitin Fischer-Tropsch senteziyle sıvı yakıtların üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesi açısından önemlidir. Bu reaksiyonda istenmeyen reaksiyonların gerçekleşmesi bu sürecin dezavantajıdır [5].



(Eş.2.2.) ile gösterilen reaksiyon yan reaksiyondur ve ters-su gazı reaksiyonu olarak adlandırılır. (Eş.2.3.) ile gösterilen reaksiyon metanın parçalanma reaksiyonudur. (Eş.2.4.) ile gösterilen reaksiyon ise Boudouard reaksiyonudur. Yan reaksiyonlar nedeniyle oluşan karbonlar katalizörün üzerinde biriktiğinde oluşan kok nedeniyle katalizör deaktive olmaktadır [5].

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek sıcaklıklarda (750°C ve üstü sıcaklıklar) çalışılması ve gerçekleşen yan reaksiyonlar sonucu oluşan karbon birikiminden dolayı kullanılan katalizör ve destek malzemelerin seçimi büyük önem arz etmektedir [6].

Çizelge 2.1. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için seçilen katalizörleri, avantajlarını ve dezavantajlarını göstermektedir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için Ru, Rh, Pt vb. soy metaller yüksek aktivite, kararlılık ve kok birikimine karşı direnç göstermelerine rağmen, maliyetlerinin yüksek oluşu ve geçiş metallerine göre daha az bulunabilirlikleri nedeniyle araştırmacılar çalışmalarını Ni ve Co esaslı katalizörler üzerine yoğunlaştırmışlardır. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun yanı sıra reaksiyon ortamında eş zamanlı olarak gerçekleşen Boudouard ve metanın parçalanma reaksiyonları sebebiyle Ni esaslı katalizör yüzeyinde kok birikimi gerçekleşerek katalizör hızlı bir şekilde deaktive olabilmektedir. Bu nedenle nikel esaslı katalizörlere eklenecek olan katkı maddesi çok önemlidir. Literatürde katalizörlerin yüzeylerindeki kok birikimini azaltmak amacıyla Ni içerikli katalizörlerin yapısına ikinci bir metal (alkali, toprak alkali veya geçiş metali) ilavesinin yapıldığı pek çok çalışmada yer almaktadır. Bunlara ek olarak sıralı altılı yapıya sahip olan mezo gözenekli destek maddesi SBA-15 de literatürdeki çalışmalarda görülmektedir. Mezogözenekli SBA-15 desteği, geniş özgül yüzey alanı, kalın çerçeve duvarları ve yüksek termal kararlılığı olan tekdüze mezo gözeneklere (genişliği 2-50 nm arası olan gözenek)[28] sahiptir. Ek olarak, SBA-15 desteği sıralı altıgen mezo gözenek yapısı, nanopartikülleri kanallarının içine sabitlemek için büyük bir hapsetme etkisi sağlamakta ve böylece metal sinterlenmesini ve karbonlu türlerin birikmesini önemli ölçüde azaltmaktadır [5,7].

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda karşılaşılabilecek önemli sorunlardan bir tanesi besleme gazında bulunan kükürtlü bileşiklerin katalizörü deaktive etmesidir[25]. Kükürtlü bileşikler varlığında gerçekleşen reaksiyonlar ve katalizörün nasıl deaktive olduğu ‘Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonunda Kükürt Zehirlenmesini Önlemek İçin Yapılan Çalışmalar’ bölümünde verilmiştir. Karbon birikimini önlemek kadar kükürtlü bileşiklerin neden olduğu zehirlenme etkisini azaltmak için seçilen destek maddesi ve hazırlanacak katalizör önem taşımaktadır.

Çizelge 2.1. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için seçilen katalizörler

Katalizör Yapımında Kullanılan Metaller	Avantajı	Dezavantajı
Soy Metalleri (Pt,Pd, Rh, Ir ve Ru gibi)	Reaksiyon sırasında düşük karbon oluşumu ile yüksek katalitik aktivite ve stabilite sahip olmaları.	Yüksek maliyetleri ve sınırlı bulunabilirliklerinin olması.
Geçiş Metalleri (Ni ve Co gibi)	Düşük maliyeti ve geniş bulunabilirliklerinin olması ve yüksek katalitik aktivite göstermesi.	Reaksiyon sırasında karbon oluşumu nedeniyle ciddi katalizör deaktivasyonun olması.

Literatürde metanın kuru reformlanma reaksiyonunda, maliyetinin düşük olması ve kolay bulunabilmesi ve yüksek aktivesi nedeniyle nikel en çok tercih edilen katalizörlerden biridir. Ancak Ni katalizörü ile birlikte kullanılan destek ve diğer mateller metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki olumsuzları önlemek açısından önemlidir. Örneğin; Okutan ve arkadaşları (2020) yaptıkları bir çalışmada, SBA-15 destekli Ni katalizörüne tek kap ve/veya emdirme yöntemiyle Al, Zr ve Ti ekleyerek yüksek metan ve karbon dioksit dönüşümleri elde etmişler ve bu katalizörün metan kuru reformasyonunda oldukça kararlı bir aktivite gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır [5].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda kullanılan destek maddesine ilave olarak borun da yapıya ilavesi ile birlikte kok birikiminin azaltıldığı görülmüştür [5].

2.1.1. Bor etkisinin araştırıldığı çalışmalar

Metanın kuru reformu gibi reaksiyonlarda bor ilaveli katalizörler kullanılarak özellikle karbon birikiminin azaltılması amaçlanmıştır. Bununla birlikte bor ilavesinin aktivite ve dönüşüme olan etkileri de açıklanmaya çalışılmıştır. Yapıya çeşitli oranlarda bor eklenerek optimum miktar belirlenmiş ve eklenen fazla borun olumsuz etkilerinden bahsedilmiştir. Bor etkisinin araştırıldığı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

Siang ve çalışma arkadaşları (2018) Sıralı Islak Emdirme Metodu ile bor ve SBA-15 katkılı Ni katalizörünü sentezleyerek Metan bi-Reformlanma reaksiyonunda kullanmışlardır. 1073 K reaksiyon sıcaklığını kullanarak, sırasıyla yaklaşık % 67,3 CH₄ dönüşümü ve 2,7 H₂/CO molar oranı elde etmişlerdir. Ortaya çıkan ürün oranı, Fischer-Tropsch (FT) sentezi için

oldukça uygun olduğu belirlenmiştir. Raman ve XRD analizleri ile B katkılı katalizörde nikelin ilk katmanındaki oktahedral yapının bor tarafından tutulduğunu ve böylece karbon birikiminin baskılandığı sonucuna varılmıştır [7].

Singh ve çalışma arkadaşları (2020), B ilaveli mezogözenekli Ni/SBA-15 katalizörünü sıralı ıslak emdirme metodu ile sentezlemişlerdir. Katalizörler, metanın kuru reformlanma reaksiyonu için 1023 K'de $P_{CH_4} = 20$ kPa ve $P_{CO_2} = 20$ kPa kısmi basınçtaki akışta 10 saat süreyle test edilmiştir. Sonuçlar, bor ilaveli Ni / SBA-15 katalizörlerinin CH_4 ve CO_2 dönüşümleri için önemli katalitik aktivite elde edildiğini göstermiştir. Daha düşük bor konsantrasyonunun (% 1 ve 2) daha yüksek katalitik aktivite elde etmek için daha uygun olduğu ve yüksek bor içeriği (%3 ve %5), SBA-15 desteğinin gözeneklerini kapladığı ve dolayısıyla SBA-15 desteğinin gözenekleri tıkadığı için aktiviteyi düşürdüğü sonucuna varmışlardır. Ayrıca artan bor konsantrasyonu ile birlikte karbon birikimi azalmıştır. BO_3 'ün rehidrasyonundan üretilen B-OH türlerinin katalizör yüzeyinde biriken karbonların gazlaşmasını kolaylaştırdığı için karbon birikiminin azalttığı yorumunu yapmışlardır [8].

Xu ve çalışma arkadaşları (2009), sulu bulamaç yöntemi ile sentezledikleri bor katkılı Ni ve γ - Al_2O_3 katalizörlerini kullanarak buhar metan reformlanma reaksiyonunu 800 °C ve 1 atm basınçta yürütmüşlerdir. % 1 oranında eklenen borun, γ - Al_2O_3 desteği ve Ni partikülleri üzerinde adsorbe olduğunu ve aktivasyonun değişmeden kararlılığı arttırdığı sonucuna ulaşmışlardır. SEM çalışmaları, karbon birikiminin %80 oranında azaldığını göstermiştir. Ayrıca eklenen bor ile metan dönüşümünün %56'dan % 61'e çıktığını görmüşlerdir [9].

Wu ve çalışma arkadaşları (2019), kütlece %10 ve % 0,5 Ni ve bor $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ destekli Ni bazlı katalizörleri birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Hazırlanan katalizörler etanolün buharla reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. Bor katkılı katalizörler için, $CeBO_3$ oluşmuş ve ortamın oksijen tutma kapasitesini artırarak karbonun uzaklaşmasını sağlayarak kok oluşumunu azaltmıştır. Ayrıca yapıya bor ilavesiyle hidrojen seçiciliği artmıştır [10].

Fouskas ve çalışma arkadaşları (2013), birlikte ıslak emdirme yöntemi ile sentezledikleri bor katkılı Ni/ Al_2O_3 katalizörünü metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanmışlardır. Düşük miktarda eklenen bor (kütlece % 0,6-5,6 B_2O_3) karbon birikimini önemli ölçüde azaltmıştır. Bu durumun nedenini borun Ni partiküllerinin boyutlarını küçültmesine

bağlamışlardır. Yüksek miktarda eklenen borun (kütlece %12,3 B_2O_3) ise nikelin yapısını bozduğunu görmüşlerdir [11].

Cao ve çalışma arkadaşları (2018), yaptıkları testler sonucunda Ni/ h-BNNS katalizörünün Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kok oluşumuna karşı direnç gösterdiğini ortaya koymuşlardır [12].

Bu ve çalışma arkadaşları (2019), katmanlı çift hidroksitler ve h-BN destek malzemelerini kullanarak sentezledikleri (NiMA-BN-M-R) katalizörlerini 750 °C'de 1 atm basınçta metanın kuru reformlanma reaksiyonu için test etmişlerdir. H-BN, katalizörün termal stabilitesini iyileştirmiştir. Aynı zamanda yüksek sıcaklık, reaksiyon sırasında (Ni, Mg) Al_2O_4 karışık oksit tabakalarının çökmesini engellemiştir [13].

Al Abdulghani ve çalışma arkadaşları (2020), Co/ZrO₂ katalizörünü borlu ve borsuz olarak metanın kuru reformlanma reaksiyonu için 750°C de test etmişlerdir. Aynı zamanda DFT (yoğunluk fonksiyonel teorisi) yapmışlardır. Hem hesaplamalar hem de deneysel veriler CH₄ ve CO₂'nin reaktivesinin arttığını ortaya koymuştur. Co(B)/ZrO₂ katalizöründe sonuçların daha kararlı olduğu ortaya konmuştur. Bor ilave edilmiş Co katalizöründe CH₄ ün parçalanması sonucu oluşan C ve H atomları CO₂'nin parçalanması sonucu oluşan O₂ ile reaksiyona girerek katalözürün deaktivasyonu önlendiği yorumunda bulunmuşlardır [14].

Siang ve çalışma arkadaşları (2018) ıslak sıralı emdirme yöntemi ile farklı oranlarda (%1-3-5) bor ilavesiyle %10 Ni/SBA-15 katalizörünü sentezleyerek metanın CO₂ ve H₂O ile reformlanma reaksiyonu için farklı sıcaklıklarda (973, 1073, 2023 K) test etmişlerdir. BET yüzey alanında, % 1'den % 5'e bor yüklemesi ile birlikte beklenen düşüş, B_2O_3 partiküllerinin aglomerasyonundan ve kalsinasyon sırasından yüksek sıcaklıkta SBA-15 desteğinin mezo gözeneklerini bloke etmesinden kaynaklanabileceğini söylemişlerdir. NiO fazının indirgeme sıcaklığının, asidik B_2O_3 ve bazik NiO fazları arasındaki etkileşimin arttırılması nedeniyle daha yüksek sıcaklığa kaydırıldığı vurgulanmıştır. Kullanılan tüm reaksiyon sıcaklıkları için, %3 B, reaktant dönüşümleri açısından en iyi sonucu vermiştir. 973 K'da %3B-10%Ni/SBA-15 katalizöründe yapıya eklenen bor grafit karbon oluşumunu engellemiştir. Bor ilavesinden bağımsız olarak reaksiyonların endotermik olması nedeniyle sıcaklığın artması ile katalitik aktivite artmıştır [15].

Lu ve çalışma arkadaşları (2020), metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmak üzere karbon birikimine dirençli BN-nanoseryum destekli Ni katalizörü sentezlemişlerdir. Bu çalışmadaki amaç, CeO_2 ile BN arasına enkapsüle ederek nikel ve BN-nanoseryum arasında güçlü etkileşim oluşturmak ve hem kararlı hem de koklaşmaya dirençli katalizör geliştirmektir. Nikel ve BN-nanoseryum arayüzleri arasındaki güçlü etkileşim, daha yüksek Ce^{+3} türlerinin konsantrasyonunun artmasını sağlar bu da CO_2 'nin adsorpsiyonunu ve aktivasyonunu kolaylaştırır ve böylece -OH türlerinin oluşumu hızlanır. Aktif -OH türleri, kok oluşumunu önlemek ve Ni katalizörlerinin kararlılığının geliştirilmesi için çok önemlidir. DRIFT sonuçları, BN-nanoseryum arayüzünden kaynaklanan -OH türlerinin hızlı oluşumunun, kok oluşumunu önlediğini ve böylece Ni katalizörlerinin kararlılığını artırdığını desteklemiştir [16].

Wu ve çalışma arkadaşları (2009), metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanmak üzere bimetal (Rh-Ni) yüklü bor nitrür (BN) ve $-\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerini birlikte ıslak emdirme metodunu kullanarak sentezlemişlerdir. Rh-Ni/BN katalizörlerinde CH_4 'ün CO_2 ile dönüşümleri Rh-Ni / $-\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinden daha yüksek olduğu, geleneksel $-\text{Al}_2\text{O}_3$ desteği ile karşılaştırıldığında, BN'de daha iyi sonuçlar elde edildiği ve asidik alanların bulunmaması nedeniyle BN'de kok oluşumunun azaldığı farkedilmiştir [17].

Zhang ve çalışma arkadaşları (2020), ($\text{Ni}_2/\text{h-BN}$ and $\text{Ni}_2/\text{h-BN-B-D}$) ve Ni (111) katalizörlerini metanın kuru reformlanma reaksiyonu için DFT (yoğunluk fonksiyonel testleri) hesaplamalarını kullanarak karşılaştırmışlardır. $\text{Ni}_2/\text{h-BN-B-D}$ katalizörlerinde $\text{Ni}_2/\text{h-BN}$ ve Ni (111) ile kıyaslandığında, karbonun birikmesine neden olan CH_4 ün parçalanma reaksiyonu ve Boudouard reaksiyonlarının enerjilerinin arttığı dolayısıyla bu reaksiyonların neden olduğu kok birikiminin azaldığı vurgulanmıştır. Yani yapılan çalışma neticesinde bor ilavesinin, kok oluşumunu azalttığı sonucuna ulaşılmıştır [18].

Cao ve çalışma arkadaşları (2017), Ni/BN@mSiO_2 katalizörünü metanın kuru reformlanma reaksiyonu için değerlendirmişlerdir. Yaptıkları aktivasyon ve karakterizasyon sonuçlarına göre Ni/BN@mSiO_2 katalizöründe Ni/ SiO_2 katalizörüne göre daha fazla CH_4 dönüşümü sağlamıştır ve oluşan H_2/CO oranı 1'e çok yakın bulunmuştur. Çalışma sonucunda h-BN'nin kok oluşumuna karşı direnç göstermesi, mezo gözenekli SiO_2 'nin hapsetme etkisi, Ni-BN arayüzü üzerinde oluşan B-OH etkisi kok oluşumuna karşı dirençli katalizörün geliştirilmesini ve aktivitenin artmasını sağlamıştır [19].

Fu ve çalışma arkadaşları (2022), Ni/MgO katalizörüne emdirme metodu ile B_2O_3 kullanarak farklı oranlarda (0,1–2,0 kütlece %) ekleyerek metanın kuru reformlanma reaksiyonu için test etmişlerdir. $4Ni_xB/MgO$ katalizörleri, sabit yataklı bir reaktörde $800\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta 1 saat süreyle test edilmiştir. Sonuçlar, yalnızca kütlece %0,25 B_2O_3 'ün $4Ni/MgO$ katalizörüne eklenmesinin katalizörün etkinliğini, kararlılığını ve karbon direncini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir. Karakterizasyon testleri, B_2O_3 'ün MKR sırasında Ni-MgO etkileşimini zayıflatmadan Ni indirgenabilirliğini önemli ölçüde artırdığını, böylece Ni nanoparçacıklarının dağılımından ve kararlılığından ödün vermeden aktiviteyi iyileştirdiğini göstermiştir. TPO sonucuna göre B_2O_3 ilavesi ile neredeyse kaybolan $4Ni/MgO$ üzerinde lifli ve grafit karbon tespit edilmiştir. Sonuç olarak, $4Ni_1B/MgO$ ve $4Ni_2B/MgO$ 'nun hafif deaktivasyonunun sinterleşmeden ziyade koklaştırma ile indüklenmesi daha olası olduğu yorumunu yapmışlardır. NH_3 -TPD sonuçları için tüm katalizörler, $100\text{--}300\text{ }^{\circ}C$ arasında değişen NH_3 desorpsiyon bölgelerine göre zayıf asitlik sergilemiştir. B_2O_3 içeriği arttığında omzun en yüksek noktası 185° 'den $240\text{ }^{\circ}C$ 'ye kaymıştır. Bu nedenle, fazla B_2O_3 girişi, katalizörün asitliğini artırmıştır, bu da metanın parçalanma yoluyla $4Ni_1B/MgO$ ve $4Ni_2B/MgO$ katalizörleri üzerinde karbon birikimini artırmıştır. Sonuç olarak düşük miktarda eklenen bor kok oluşumunu engellemiştir [20].

Deng ve çalışma arkadaşları (2022), Ni katalizörünü BN ile kaplayarak $\gamma\text{-Al}_2O_3$, $LaNiO_3$, ZrO_2 metal oksitleri ilave ederek metanın kuru reformlanma reaksiyonu için kok oluşumuna karşı dirençli katalizörler elde etmişlerdir. Katalizörlerin karakterizasyonları yapılarak kok oluşumuna karşı gösterdikleri direnç tespit edilmiştir. BN kaplamadan sonra geliştirilen CO_2 adsorpsiyonu ve aktivasyonu, karbonun gazlaştırılmasını hızlandırmıştır. Bu nedenle, karbon oluşumu ve uzaklaştırılmasının dinamik dengesi, $Ni/ZrO_2@BN$ üzerindeki karbon birikimini etkili bir şekilde bastırmıştır. Sonuç olarak, $Ni/ZrO_2@BN$, 200 saatlik MKR reaksiyonundan sonra aktivite kaybı olmaksızın en iyi kararlılığı göstermiştir [21].

Deng ve çalışma arkadaşları (2022), metanın kuru reformlanma reaksiyonu için bor nitrür destekli nikel alüminat spinellere gömülü ortaya çıkan Ni nanopartiküller ile karbon birikimine dirençli katalizörler geliştirmişlerdir. Tipik olarak, nikel alüminat spinelleri BN üzerinde biriktirilmiştir ve ortaya çıkan nikel nanopartiküller sonraki indirgemedenden sonra nikel alüminat spinellerinden ayrılmıştır. Sonuç olarak, Ni nanopartiküller ve nikel alüminat spinelleri arasındaki gelişmiş metal destekli etkileşim ve BN ve nikel alüminat spinelleri arasındaki artan temas arayüzü, metal sinterleşmesini önlemiştir. $Ni\text{-}AlO_x/BN$ ve Ni/BN

katalizörleri ile kıyaslandığında Ni/AlOx katalizörü metanın kuru reformlanma reaksiyonu için daha iyi aktivite göstermiştir ancak daha fazla birikmiş karbon (kütlece %6,4) gözlenmiştir ve bu da koklaşma direnci için BN'nin önemini vurgulamıştır [22].

Park ve çalışma arkadaşı (2022), metanın kuru reformlanma reaksiyonu için borun Co katalizörü üzerindeki etkisini araştırmıştır. Çok düşük miktarda eklenen bor (kütlece 0,05) CH₄ ve CO₂ dönüşümünü etkilememiştir. Ancak bor miktarının biraz artırılması dönüşüm değerlerinde azalmaya neden olmuştur. B-destekli katalizörlerin deaktivasyon derecesi, bor eklenmeyen Co/PA katalizörününkinden bir veya iki kat daha düşüktür. Test edilen katalizörler arasında CoB(0,1)/PA katalizörü en düşük deaktivasyon derecesini sergilemiştir. CoB(0,1)/PA katalizörü, TGA'da nispeten küçük bir kütle değişikliği ortaya çıkarmıştır [23].

Çizelge 2.2. Bor ilavesinin etkisinin araştırıldığı çalışmalar

Çalışma Grubu	Kullanılan Destek Malzemesi	Kullanılan Katalizör	Sentez Yöntemi	Sonuçlar
Siang ve Çalışma Ark. [7]	SBA-15 Ve Bor	Ni	Sıralı Islak Emdirme Metodu	Sırasıyla yaklaşık % 67,3 ve 2,7'lik CH ₄ dönüşümü ve H ₂ /CO molar oranını elde etmişlerdir. 10Ni/SBA-15 üzerinde bor ilavesinin karbonlu türlerin yeniden oksidasyonunu ve birikmesini önleyebileceği sonucuna varılmıştır.
Singh ve Çalışma Ark. [8]	SBA-15 Ve Bor	Ni	Sıralı Islak Emdirme Metodu	%2 oranında eklenen bor ile karbon birikimi %14'ten % 1,3'e düşmüştür. Artan bor yüzdesi ile birlikte karbon birikimi azalmıştır, ancak dönüşüm değeri azalmıştır.
Xu ve Çalışma Ark. [9]	Bor	Ni ve γ -Al ₂ O ₃	Sulu Bulamaç Yöntemi	Karbon birikimi %80 oranında azalmıştır. Eklenen bor ile metan dönüşümünün %56'dan %61'e çıkmıştır.
Wu ve Çalışma Ark. [10]	Bor Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	Ni	Birlikte Çöktürme Yöntemi	Kok oluşumunu azalmıştır. Ayrıca yapıya bor ilavesiyle hidrojen seçiciliği artmıştır.

Çizelge 2.2. (devam) Bor ilavesinin etkisinin araştırıldığı çalışmalar

Çalışma Grubu	Kullanılan Destek Malzemesi	Kullanılan Katalizör	Sentez Yöntemi	Sonuçlar
Fouskas ve Çalışma Ark. [11]	Bor	Ni ve Al ₂ O ₃	Islak Birlikte Emdirme Yöntemi	Yapıya eklenen bor ile karbon birikimi %76-84 oranında düşmüştür. Yapıya eklenen fazla miktarda bor yapıyı bozmaktadır.
Cao ve Çalışma Ark. [12]	h-BNNS	Ni	Emdirme Yöntemi	CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri artmıştır. Karbon birikimi azalmıştır.
Bu ve Çalışma Ark [13]	Katmanlı çift hidroksitler ve h-BN	Ni	Ultrasonik	H-BN, katalizörün termal stabilitesini iyileştirmiştir ve yüksek sıcaklık reaksiyonu sırasında (Ni, Mg) Al ₂ O ₄ karışık oksit tabakalarının çökmesini engellemiştir.
Al Abdulghani ve Çalışma Ark [14]	Bor	Co	Tek Kap	CH ₄ ve CO ₂ nin reaktivesi artmıştır. Co(B)/ZrO ₂ katalizöründe sonuçların daha kararlı olduğu ortaya konmuştur.
Siang ve Çalışma Ark. [15]	Bor ve SBA-15	Ni	Sıralı Islak Emdirme Metodu	973 K'da %3B-10%Ni/SBA-15 katalizöründe yapıya eklenen bor grafit karbon oluşumunu engellemiştir. Sıcaklığın artması ile katalitik aktivite artmıştır.
Lu ve Çalışma Ark. [16]	BN-nanoseryum	Ni	Islak Emdirme Metodu	Kok oluşumunu önlediğini ve böylece Ni katalizörlerinin kararlılığını artırdığı vurgulanmıştır.
Wu ve Çalışma Ark. [17]	Rh BN	Ni ve γ -Al ₂ O ₃	Birlikte Islak Emdirme Metodu	% 72 CH ₄ ve % 81 CO ₂ dönüşümleri elde edilmiştir. Kok oluşumu azalmıştır.
Zhang çalışma Ark.[18]	h-BN ve bor	Ni		Yapılan çalışma neticesinde bor ilavesinin kok oluşumunu azalttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 2.2. (devam) Bor ilavesinin etkisinin araştırıldığı çalışmalar

Cao ve Çalışma Ark. [19]	h-BN mesoSiO ₂	Ni		Ni/ SiO ₂ katalizörüne göre daha fazla CH ₄ dönüşümü sağlamıştır.Oluşan H ₂ / CO oranı 1 e çok yakın bulunmuştur. Kok oluşumuna karşı dirençli katalizör geliştirilmiştir.
Fu ve Çalışma Ark. [20]	Bor	Ni/MgO	Geleneksel Emdirme Yöntemi	Düşük miktarda eklenen bor kok oluşumunu engellemiştir.
Deng ve Çalışma Ark. [21]	Bor nitrür γ -Al ₂ O ₃ , LaNiO ₃ , ZrO ₂	Ni	Emdirme Yöntemi	Ni/ZrO ₂ @BN, 200 saatlik DRM reaksiyonundan sonra aktivite kaybı olmaksızın en iyi kararlılığı göstermiştir.
Deng ve Çalışma Ark. [22]	Bor nitrür	Nikel alüminat	Emdirme Yöntemi	Ni-AlOx/BN ve Ni/BN katalizörleri kıyaslandığında Ni/AlOx katalizörü metanın kuru reformlanma reaksiyonu için daha iyi aktivite göstermiştir, ancak daha fazla birikmiş karbon (kütlece % 6.4) gözlenmiştir ve bu da koklaşma direnci için BN'nin önemini vurgulamıştır.
Park ve Çalışma Ark. [23]	Bor	Co/P/Al ₂ O ₃	Emdirme Yöntemi	Çok düşük miktarda eklenen bor (kütlece 0,05) CH ₄ ve CO ₂ dönüşümünü etkilememiştir. Ancak bor miktarının biraz artırılması dönüşüm değerlerinde azalmaya neden olmuştur.

Çizelge 2.2. bor etkisinin araştırıldığı çalışmaların özetini içermektedir. Yapılan çalışmalar metanın kuru reformlanma reaksiyonu gibi sera gazlarından hidrojen gazının üretildiği reaksiyonlarda kullanılan katalizöre, uygun miktarda eklenen borun kok birikimini

azalttığını ve hatta az miktarlarda eklenen borun dönüşüm değerlerini artırdığını göstermektedir. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen metanın kuru reformlanma reaksiyonunda SBA-15 destekli nikel katalizörüne kütlece % 1, 2 ve 5 oranlarında eklenen borun kok oluşumuna etkisi ve H₂S varlığında katalizörün aktivitesine etkileri ‘Bulgular ve Tartışma’ bölümünde verilmiştir.

2.1.2. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kükürt zehirlenmesini önlemek için yapılan çalışmalar

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda, karbon birikiminin yanı sıra karşılaşılabilecek önemli sorunlardan biri de besleme gazında bulunma ihtimalinin yüksek olduğu bilinen sülfür ve bileşenlerinin katalizörü deaktive etmesidir. Beslemede, kükürt giderme işlemlerinden sonra doğal gaz veya biyogazda kalan eser seviyelerde bile kükürt bileşiklerinin varlığı, katalizörün deaktive olması için yeterlidir [25]. Literatüre bakıldığında kükürt zehirlenmesine karşı yapılan çalışma sayısı azdır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir:

Mancino ve çalışma arkadaşı (2015), ıslak emdirme yöntemini kullanarak alümina destekli La ile kararlı olan Rh katalizörünü sentezlemişler ve metanın kuru reformlanma reaksiyonu için kükürtlü ve kükürtsüz ortamda test etmişlerdir. Sentezlenen katalizörün 400-900°C sıcaklık aralığında aktivite testlerini gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra optimum çalışma sıcaklığı olarak belirlenen 800°C’de sülfür etkisini test etmek için 20 ppm SO₂’yi besleme gazına eklemişlerdir. Kükürt etkisi ile katalitik performansta 7 dakikada ciddi bir düşüş yaşanmıştır. Kükürtsüz ortamda mükemmel aktivite sağlayan Rh katalizörü kükürt zehirlenmesine karşı beklenen direnci gösterememiştir. Artan miktarlarda SO₂ veya H₂S ile yapılan katalitik testler, zehirlenme eşiğinin 1 ppm’nin oldukça altında olduğunu ve S içeren bileşiğin türünden bağımsız olarak yaklaşık 10 ppm’de bir doyma seviyesine ulaşıldığını ortaya koymuştur. Beslemeden kükürtün çıkarılması, orijinal performansı tamamen geri kazanarak katalitik yüzeyi yeniden oluşturmak için yeterli olmuştur [24].

Cimino ve çalışma arkadaşları (2017), metanın kuru reformasyonun, kükürt zehirlenmesine karşı dirençlerini arttırma olasılığını araştırmak için fosfor ilave edilmiş Rh bazlı katalizörler üzerinde çalışmışlardır. Islak emdirme yöntemini kullanarak üç farklı katalizör (Rh/La, Rh/PA, Rh/AlPO₄) hazırlamışlardır. Birinci katalizör (Rh/La) fosfor La ile stabilize edilerek γ -Al₂O₃ üzerine rodyum ile dağıtılarak hazırlanmıştır. İkinci katalizör (Rh/PA) γ -Al₂O₃

fosfor ile stabilize edilerek sonra üzerine dağıtılmıştır. Üçüncü katalizör ise amorf AlPO_4 üzerine rodyum dağıtılarak elde edilmiştir. Referans olarak La ile kararlı hale getirilmiş $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerinde Rh destekli katalizör kullanılmıştır. Yapıya fosfor eklenmesi kükürtsüz ortamda kok oluşmasına neden olmuştur. Aynı zamanda fosforun $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile reaksiyona girmesi (AlPO_4 oluşması) nedeniyle aktiviteyi düşürmüştür. Lantan eklenmesi ile sağlanan bazik bölgeler ise CO_2 aktivasyonunu artmasını sağlamıştır. Beslemeye kükürt ilavesi, metanın kuru reformasyonunu güçlü ve hızlı bir şekilde engellemiş, dönüşüm seviyesinde hızlı bir düşüşe ve endotermik reaksiyonun inhibisyonundan kaynaklanan katalizörlerin sıcaklığında eş zamanlı bir artışa neden olmuştur. Ters-Su gazı reaksiyonu kükürt zehirlenmesinden etkilenmediğinden ortamda CO saptanmıştır. Beslemeye kükürt ilave edildiği deneyler için, kükürtün doğrudan Rh aktif bölgelerine saldırdığını ve bu bölgelere bağlandığını, düşük S içeriklerinde bile sentez gazı üretiminde hızlı bir düşüşe neden olduğu belirtilmiştir [25].

Chein ve çalışma arkadaşları (2021), metanın kuru reformlanma reaksiyonu için Ni bazlı katalizörde kükürt zehirlenmesini ele almışlardır. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda H_2S varlığında gerçekleşmesi olası reaksiyonlar şu şekilde sıralamışlardır [26]:



(Eş.2.5.) ile gösterilen reaksiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden (Eş.2.6.) ile gösterilen reaksiyonun gerçekleşme olasılığının daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Kükürt kimyasal adsorpsiyonunun Ni üzerindeki reaksiyonu şu şekilde ifade edilmiştir[26]:



(Eş.2.7.) ile gösterilen reaksiyon ekzotermik ve tersinir bir reaksiyon olduğundan yüksek sıcaklıkta geri dönüşebilir. Yüzey tarafından adsorbe edilen kükürt oksitlenebilir NiO 'ya geri döndürülebilir[26]:





Sisteme 2 saat boyunca verilen O₂ gazı ile (Eş.2.8.) ile gösterilen reaksiyon gerçekleşmiştir. Hatta yüksek O₂ akışı ile (Eş.2.9.) ile gösterilen reaksiyon da gerçekleşmektedir. Benzer şekilde sistem O₂ gazı yerine su buharı ile beslenirse gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [26]:



Bu işlemten sonra iki saat boyunca bir H₂ gazı akışı sağlayarak, NiO aktif Ni bölgelerine indirgeneceği söylenmiştir.

Gerçekleştirilen aktivasyon testlerinin sonucu şu şekilde rapor edilmiştir: Katalizör zehirlenmesi hem reaksiyon sıcaklığına hem de zamana bağlıdır. Katalizör yüzeyindeki H₂S kaplaması artan reaksiyon sıcaklığı ile azalır. Düşük sıcaklıklarda zehirlenen katalizör geri dönüştürülemez. Sıcaklığın artması kükürt zehirlenmesini azaltır [26].

Akansu H. ve çalışma arkadaşları (2022) tarafından nikel bazlı alümina katalizörünü sol jel yöntemi ile sentezlenmiş ve H₂S (2 ppm ve 50 ppm) varlığında ve yokluğunda metanın kuru reformlanma reaksiyonu için 750⁰Cde ve atmosferik basınçta test etmişlerdir. H₂S'nin kuru reformasyonu için katalitik aktivite üzerindeki etkisini açıklamak için farklı gaz karışımları (H₂S + He, H₂S + CO₂ + He ve H₂S + CO₂ + CH₄ + He) ile reaksiyon testleri yapmışlardır. Reaksiyon testlerinde FTIR analizleri ile H₂S, COS, S, SO₂ gibi farklı kükürt bileşenleri ve H₂O gözlemişlerdir. Besleme akışında H₂S bulunması durumunda, ağırlıklı olarak COS ve H₂O oluştuğunu bildirmişlerdir. Mn katılması, katalizör yüzeyinde sülfat oluşumu nedeniyle Ni katalizörünün kükürt direncini artırmadığı sonucuna varmışlardır [27].

Çizelge 2.3. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kükürt zehirlenmesini önlemek için yapılan çalışmalar

Çalışma Grubu	Kullanılan Destek Malzemesi	Kullanılan Katalizör	Sentez Yöntemi	Sonuçlar
Mancino ve çalışma ark. [24]	Alümina	Rh	Islak Emdirme Yöntemi	Optimum çalışma sıcaklığı 800°C olarak belirlenmiştir. Girişteki 1 ppm in altında verilen kükürt bile H ₂ ve CO verimini düşürmüştür. Kükürt içermeyen ortama göre kok birikiminde artış yaşandı.
Cimino ve çalışma ark. [25]	Alümina ve Fosfor	Rh	Islak Emdirme Yöntemi	Desteklere fosfor eklenmesi yüzey asitliğini arttırmış ve CO ₂ aktivasyonunu engellemiş, böylece metan DR sırasında kullanılan destekli Rh katalizörlerinin hem aktivitesini hem de kok oluşumuna karşı direncini azaltmıştır. Aksine, bazik La-destekli alümina üzerinde desteklenen katalizörler, 750-800°C'de dengeye yaklaşan kararlı bir sentez gazı üretimi sağlamıştır. Beslemeye kükürt ilavesi katalizörün deaktivasyonuna neden olmuştur.
Chein ve Çalışma Ark. [26]		Ni		Kükürt zehirlenmesi sıcaklığa ve zamana bağlıdır. Yüksek sıcaklıkta kükürt zehirlenmesi daha azdır ve katalizör geri dönüştürülebilir.
Akansu ve çalışma Ark. [27]	Alümina, mangan	Ni	Sol-jel yöntemi	Mn katılması, katalizör yüzeyinde sülfat oluşumu nedeniyle Ni katalizörünün kükürt direncini artırmadığı sonucuna varmışlardır.

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kükürt zehirlenmesine karşı direnci artırmak için yapılan çalışmaların özeti Çizelge 2.3. 'te verilmiştir. Sonuçlar; kükürt direncine karşı katalizörler geliştirilirken yapıya eklenen malzemelerin kükürt direncini artırmasına rağmen aktiviteyi olumsuz etkileyebileceği yönündedir. Hatta bazı çalışmalarda hem kok oluşumuna hem de kükürt direncine dayanıklı katalizörler geliştirilmeye çalışılmış ve sonuçlar

açıklanırken durum kompleks bir hal almıştır. Tez çalışması kapsamında, metanın kuru reformlanma reaksiyonunda nikel katalizörüne eklenen borun karbon oluşumuna etkisi araştırılırken en iyi aktiviteyi gösteren katalizörlerin kükürte karşı nasıl direnç gösterdiği ve bor ilavesinin etkisi incelenmiş ve sonuçlar ‘Bulgular ve Tartışma’ bölümünde verilmiştir.

3. DENEYSEL METOD

Çalışma kapsamında SBA-15 destekli Ni katalizörleri hazırlanmıştır. SBA-15 malzemesinin yapısına metaller (Ni ve B) tek kap ve birlikte emdirme yöntemleri ile ilave edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin katalitik aktivite testleri sabit yataklı bir reaktörde 750°C sıcaklıkta, atmosferik basınçta (1 atm) gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonu öncesi ve sonrası yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla çeşitli karakterizasyon çalışmaları (XRD, SEM, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, DRIFTS, TGA) gerçekleştirilmiştir.

3.1. Katalizörlerin Sentezi

Katalizörlerin sentezi; SBA-15 desteğinin hidrotermal metod [4-5,39] ile sentezlenmesi, bor ve nikelin aynı anda SBA-15 desteğine tek kap metoduyla ilavesi [4,39] ve hazırlanan SBA-15 desteğine nikel ve borun birlikte emdirme metoduyla ilavesinden oluşmaktadır. SBA-15 destek malzemesinin hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanması temel olarak hidrotermal işlem, yıkama, kurutma ve kalsinasyon basamaklarından oluşmaktadır [4]. Çalışmada kullanılan bir diğer yöntem tek kap yöntemidir. Yapıya eklenen borik asit bor kaynağı olarak kullanılmıştır. Aynı zamanda Ni de yapıya ilave edilmeye çalışılmıştır. Yine tek kap yöntemi ile sentez sırasında borik asit ile birlikte HCl ve/veya NaCl eklenerek asiditesi farklı ortamlarda bor ve nikel aynı anda SBA-15 in yapısına eklenmeye çalışılmıştır. Bir sonraki aşamada SBA-15 üzerine Ni ve B aynı anda birlikte emdirme yöntemi [27] ile ilave edilmiştir.

3.1.1. SBA-15 destek malzemesinin hidrotermal yöntem ile sentezlenmesi

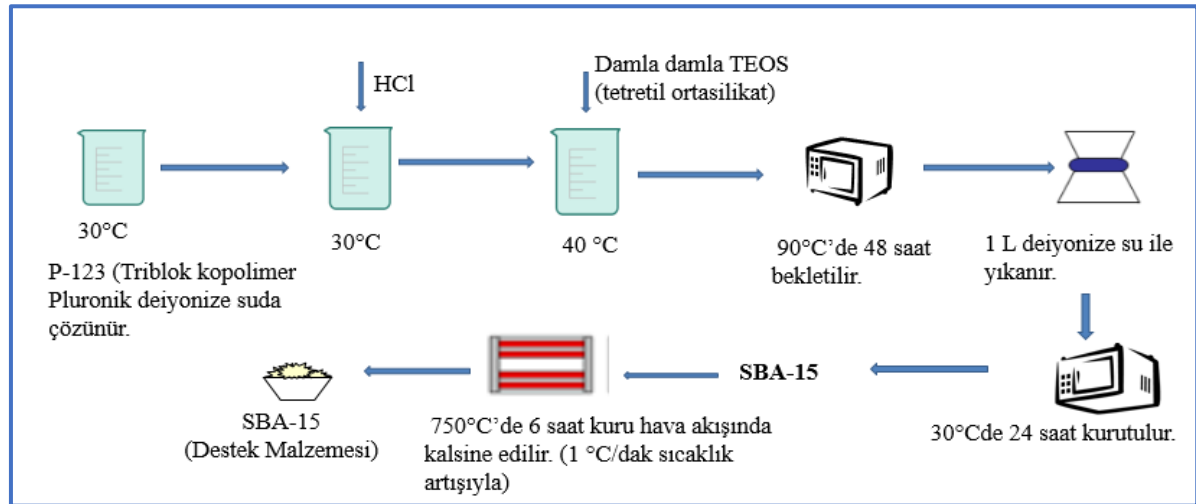
Kullanılan Kimyasallar

- Yüzey aktif madde; triblok kopolimer Pluronic 123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, Sigma-Aldrich)
- Silika kaynağı; tetraetilortosilikat (TEOS, Merck)
- Asit kaynağı; hidroklorik asit (%37 HCl, Merck)
- Çözücü; deiyonize su ("Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems" adlı cihazdan elde edilmiştir.)

Sentez Basamakları

- Mezogözenekli SBA-15 desteği, hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir.
- Bu yöntemde, yapılandırıcı ajan (template) olarak kullanılan triblok kopolimerin (Pluronic®123, Sigma-Aldrich), 30°C'de manyetik karıştırıcı kullanılarak deiyonize suda çözünmesi sağlanmıştır.
- Daha sonra 30°C'de çözeltiye belirlenen miktarda HCl (%37, Merck) ilavesi gerçekleştirilmiştir.
- Ardından, silika kaynağı olarak kullanılan tetraetil ortosilikat (TEOS, Merck), sürekli karıştırılarak 40°C'deki sentez çözeltisine damla damla ilave edilmiştir.
- Birkaç saat karıştırıldıktan sonra sentez çözeltisi teflon otoklava alınır ve 90°C'de 48 saat boyunca hidrotermal işlemin gerçekleştirilmesi sağlanmıştır.
- Hidrotermal işlem sonunda ürün süzülüp ve birkaç kez deiyonize suyla yıkanmıştır ve 24 saat boyunca etüdde 30°C'de kurutulmuştur.
- Son olarak ürün, 6 saat boyunca 1°C/dakikalık sıcaklık artışıyla 750°C'de hava akışı altında kalsine edilmiştir.

Şekil 3.1.'de SBA-15 desteğinin hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.1. SBA-15 desteğinin hidrotermal yöntem ile sentezlenmesinin şematik gösterimi

3.1.2. Bor ve nikelin destek maddesi SBA-15'in yapısına tek kap yöntemi ile ilavesi

Yapılan pek çok çalışmada birçok metal ve katkı maddeleri SBA-15 desteğinin yapısına emdirme yöntem ile başarılı bir şekilde ilave edilmiştir. SBA-15 desteğinin yapısına metal yüklenmesi zor bir süreçtir. Özellikle tek kap yöntemi ile yapıya metal yüklemesinin yapıldığı çalışma sayısı sınırlıdır. Okutan ve çalışma arkadaşları (2020) SBA-15 desteğine Al metalini tek kap yöntemi başarılı bir şekilde ilave etmişlerdir [5]. Tez çalışması kapsamında bor ve nikel, SBA-15 in yapısına tek kap yöntemi ile ilave edilmeye çalışılmıştır. Sonuçlar, “Bulgular ve Tartışma” bölümünde açıklanmıştır.

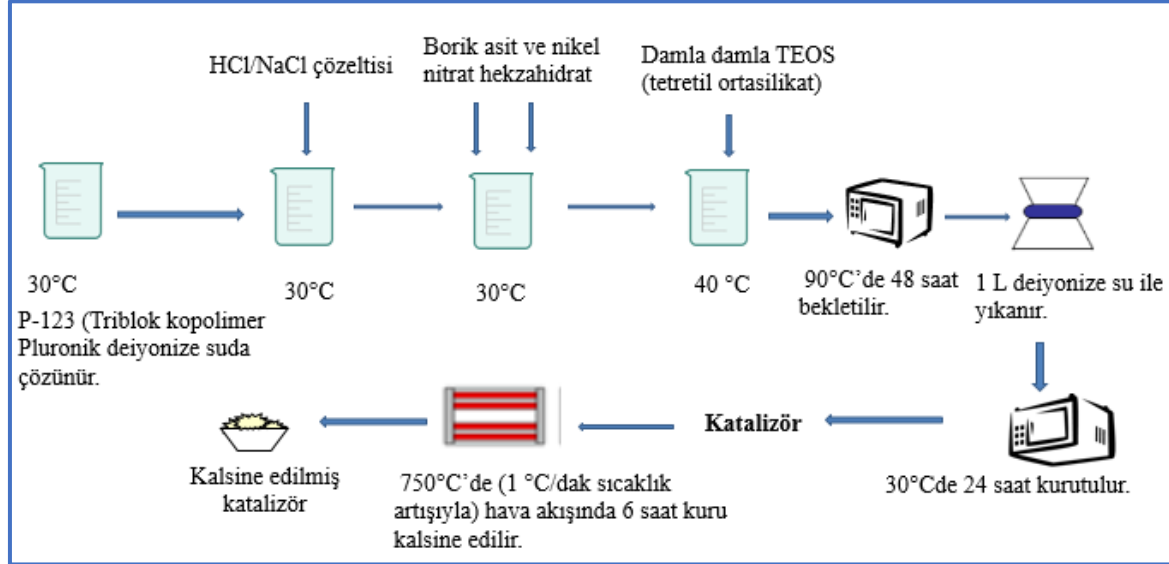
Kullanılan Kimyasallar

- Yüzey aktif madde; triblok kopolimer Pluronic 123 (EO20PO70EO20, Sigma-Aldrich)
- Silika kaynağı; tetraetilortosilikat (TEOS, Merck)
- Asit kaynağı; hidroklorik asit (%37 HCl, Merck)
- Bor kaynağı; borik asit (Boric acid, Merck)
- Tuz kaynağı; sodyum klorür (NaCl, Merck)
- Nikel kaynağı; nikel nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck)
- Çözücü; deiyonize su (“Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems” adlı cihazdan elde edilmiştir.)

Sentez Basamakları

- Bu yöntemde, yapılandırıcı bir ajan olarak kullanılan triblok kopolimer Pluronic®123 (Sigma-Aldrich), 30 °C'de manyetik karıştırıcı kullanılarak deiyonize suda çözündürülmüştür.
- Gerekli miktarda borik asit ve nikel nitrat kaynağı (nikel nitrat heksahidrat) deiyonize su içinde çözündürülmüştür.
- Bir önceki basamakta hazırlanan çözeltilere HCl ve/veya NaCl çözeltisi birkaç saat sürekli karıştırılarak çözeltiye eklenmiştir.
- Daha sonra 40°C'de TEOS eklenir ve çözelti 24 saat 40°C'de karıştırılır.
- Elde edilen çözelti Teflon kaplı bir otoklavda. 48 saat 90°C'de etüvde tutulur.
- Sonrasında süzülerek, deiyonize suyla yıkanmıştır.
- 30°C'de etüvde kurutulmuştur.
- 6 saat boyunca 750°C'de 1°C/dakikalık sıcaklık artışıyla hava akışı içinde kalsine edilmiştir.

Şekil 3.2.'de bor ve nikelin destek maddesi SBA-15'in yapısına tek kap yöntemi ile ilavesinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.2. Bor ve nikelin destek maddesi SBA-15'in yapısına tek kap yöntemi ile ilavesinin şematik gösterimi

3.1.3. SBA-15 destek malzemesi üzerine Ni ve B metallerinin birlikte emdirme yöntemi ile ilavesi

Kullanılan Kimyasallar

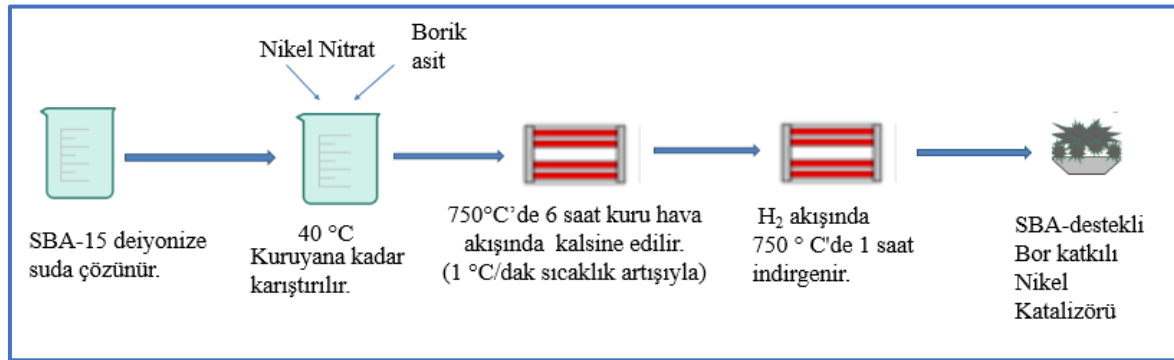
- Önceki basamakta hazırlanan SBA-15
- Bor kaynağı; borik asit (Boric acid, Merck)
- Nikel kaynağı; nikel nitrat hekzahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck)
- Çözücü; deiyonize su ("Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems" adlı cihazdan elde edilmiştir.)

Sentez Basamakları

- Birlikte emdirme yöntemi ile katalizör sentezi sonucunda SBA-15 destekli kütlece %5 Ni ve kütlece %1, 2 ve 5 B içerikli katalizörler hazırlanmıştır.
- Nikel metali kaynağı (nikel nitrat hekzahidrat) ve bor yarı metali kaynağı (borik asit) az miktarda deiyonize su içerisinde çözdürülür ve 40°C'de aynı anda olacak şekilde daha önceden hazırlanmış olan belirli miktarda SBA-15 destek malzemesi içeren süspansiyona damla damla ilave edilmiştir.

- Çözelti, 40°C'de kuruyana kadar karıştırılmıştır. Böylece SBA-15 destekli ve bor katkılı Ni katalizörü elde edilmiştir.
- Kurutulmuş katalizör daha sonra kuru hava akışı altında 750°C'de 6 saat süreyle kalsine edilir ve H₂ gazı akışında 750°C'de 1 saat süreyle indirgenmiştir.

Şekil 3.3.'te bor ve nikelin destek maddesi SBA-15'in yapısına birlikte emdirme yöntemi ile ilavesinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.3. Bor ve nikelin destek maddesi SBA-15'in yapısına birlikte emdirme yöntemi ile ilavesinin şematik gösterimi

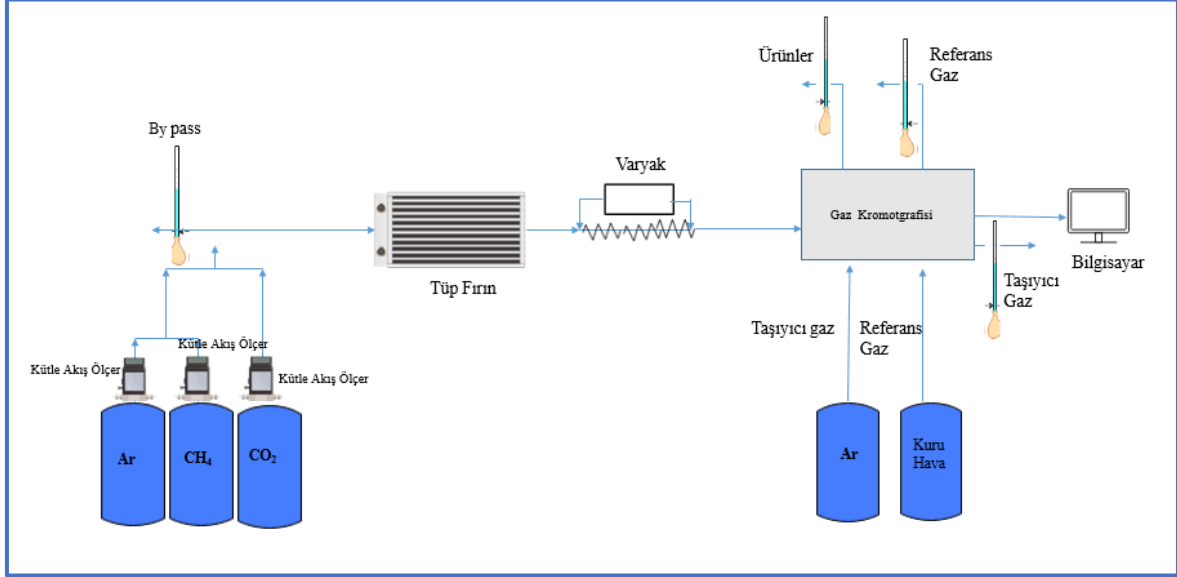
3.2. Katalizörlerin H₂S İçermeyen ve İçeren Gaz Karışımı Kullanılarak Gerçekleştirilen Katalitik Aktivite Testleri

Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivite testleri sabit yataklı reaktörde 750°C sıcaklıkta, atmosferik basınçta (1 atm) ve beslemedeki CH₄/CO₂/(H₂S+Ar) gaz karışımı oranı 1/1/1 iken yürütülmüştür. Katalitik aktivite testlerinde öncelikle SBA-15 destekli Ni ve Ni-B içerikli katalizörler H₂S bulunmayan ortamda test edilmiştir ve bu ortamda en iyi katalitik aktiviteyi gösteren 5Ni-1B@SBA-15 ve 5Ni@SBA-15 katalizörlerinin, içeriğinde 50 ppm H₂S bulunan gaz karışımı kullanılarak katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Sabit yataklı reaktör sistemi

Hazırlanan katalizörlerin aktivite testleri gaz kromatografisinin olduğu sabit yataklı reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Bu sistem üç bölümden oluşmaktadır. Bunlar; besleme gazlarının olduğu kısım, reaktörün bulunduğu ve test boyunca sıcaklığın sabit tutulduğu fırın kısmı ve gaz kromatografisinin olduğu kısımlardır.

Hazırlanan katalizörlerin 750 °C’de ve 1 atm basınçta ve besleme gazının toplam hacimsel akış hızı 60 ml/dak olacak şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 3.4. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun aktivasyon testinin şematik gösterimi

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun aktivasyon testlerinin gerçekleştirildiği sistem Şekil 3.4. ile gösterilmiştir.

Metanın kuru reformlanma reaksiyonundan önce ve reaksiyon için gerçekleştirilen işlemler aşağıdaki gibidir:

1. Reaksiyondan önce katalizörler 750°C sıcaklıkta 20 mL/dakika H₂ akış hızında 1 saat indirgenmiştir.
2. Katalizörler 100 bar basınç altında 3-5 dakika hidrolik pres ile tablet haline getirilir, kırılır ve 1 ve 2 mm elekler kullanılarak eşit boyutta tanelere dönüştürülmüştür.
3. Hazırlanan katalizörden 0,1 g tartılır ve iki tarafı cam pamukla kapatılan cam reaktöre yerleştirilmiştir.
4. Reaktör sabit sıcaklıkta tutulan fırına yerleştirilmiştir.
5. Referans ve taşıyıcı gaz olarak kullanılan argon gazı açılmıştır ve akış hızı 30 mL/dakikaya ayarlanmıştır.
6. Besleme gazlarının akış hızları ayarlanmıştır ve by pass hattına verilmiştir.
7. Fırın sıcaklığı 750°C'ye gelince besleme gazları sisteme verilmiştir. 4 saat boyunca 15 dakika aralıklarla Gaz Kromatografisinden (Perkin Elmer marka, Autosystem XL) kromatogramlar alınmıştır.

8. H₂S'li aktivite testleri için H₂S gazı 30. dakikada sisteme verilmeye başlanmıştır.
9. Daha sonra alınan kromotogramlar kullanılarak aşağıdaki eşitliklerden yararlanarak CH₄ ve CO₂ dönüşümleri, hidrojen ve karbon monoksit verimleri hesaplanmıştır.

$$\text{Metan Dönüşümü}(\%) = \frac{\text{CH}_4(\text{giren}) - \text{CH}_4(\text{çıkan})}{\text{CH}_4(\text{giren})} * 100 \quad (3.1.)$$

$$\text{Karbon Dioksit Dönüşümü}(\%) = \frac{\text{CO}_2(\text{giren}) - \text{CO}_2(\text{çıkan})}{\text{CO}_2(\text{giren})} * 100 \quad (3.2.)$$

Metan ve karbon dioksit dönüşüm değerleri, yukarıda verilen Eşitlik (3.1.) ve (3.2.) yardımıyla hesaplanmıştır.

H₂ ve CO verimi CH₄'e göre hesaplanmıştır ve hesaplamak için aşağıdaki Eşitlik (3.3.) ve (3.4.) kullanılmıştır.

$$\text{Hidrojen verimi} = \frac{H_2(\text{oluşan})}{\text{CH}_4(\text{giren})} \quad (3.3.)$$

$$\text{Karbonmonoksit verimi} = \frac{CO(\text{oluşan})}{\text{CH}_4(\text{giren})} \quad (3.4.)$$

CH₄ dönüşümü, CO₂ dönüşümü, H₂ ve CO verimleri değerleri grafiğe dökülerek 'Bulgular ve Tartışma' kısmında yorumlanmıştır.

3.3. Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi Ve Reaksiyon Sonrası Karakterizasyon Çalışmalarının Gerçekleştirilmesi

Sentezlenen katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonu öncesi ve sonrası fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla çeşitli karakterizasyon çalışmaları (XRD, SEM, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, DRIFTS, TGA vb.) gerçekleştirilmiştir. Gözenek boyutu, gözenek çapı ve yüzey alanının belirlenebilmesi amacıyla reaksiyon öncesi katalizörlere N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, reaksiyon öncesi ve sonrası kristal-amorf yapının ve metal partikül boyutlarının belirlenmesi amacıyla XRD analizi, reaksiyon öncesi ve sonrası katalizör morfolojisinin incelenebilmesi ve yapıdaki kütlece metal yüzdelерinin ve destek malzemesi üzerindeki homojen olması planlanan dağılımlarının incelenebilmesi amacıyla SEM analizleri, katalizörün asit bölgelerinin belirlenmesi için DRIFTS analizi, ve

yine reaksiyon sonrası karbon birikiminin açıklanabilmesi amacıyla TGA analizleri yapılmıştır.

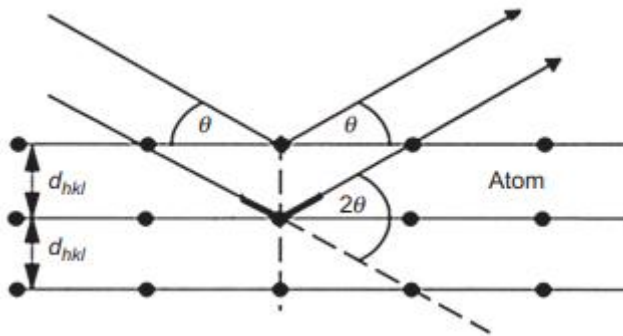
3.3.1. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri

N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, 77 K sıcaklığında sıvı azotun bulunduğu ortamda N₂ gazı adsorpsiyonuna bağlı malzemenin gözenek boyutu, çap dağılımını belirlemek için kullanılan bir analizdir. BET (Brunauer-Emmett-Teller) bu analiz için kullanılan bir yöntemdir [28]. Elde edilen sonuçlardan hesaplanan değerler grafiğe geçirilerek izoterm grafiğine göre gözenek boyutları hakkında yorumlar yapılmıştır. Bu kısım “Bulgular ve Tartışma” bölümünde verilmiştir.

N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ODTÜ (Ankara) Merkez Laboratuvarı’nda Yüzey Karakterizasyon Cihazı I (AUTOSORB-1C/MS) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. X-Işını kırınımı deseni (XRD) analizleri

XRD yöntemi, atomlara periyodik olarak gönderilen X-ışınlarının kırınımına ve kırınım sinyalinin açı veya enerji çözömlü tespitine dayanmaktadır. X ışınının dalga boyu 0,5 Å ile 2,5Å arasında değişmektedir. X-Işını kırınımı deseni (XRD) analizi ile malzemenin kristal ya da amorf yapıda olup olmadığı, kristal boyutu gibi bilgilere ulaşılmaktadır.



Şekil 3.5. Gönderilen X-ışını, yansıma açısı ve ışın ile düzlem arasındaki açı [29]

Şekil 3.5.’te cisme gönderilen ışın, yansıyan ışın ve yansıyan ışın ile düzlen arasındaki θ açısı ve 2θ gösterilmiştir. Şekle göre Bragg denklemi Eşitlik (3.7.) ile gösterilmiştir [29].

$$n \lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.7.)$$

n:Yansıma Derecesi

λ :X ışınının dalga boyu

d_{hkl} : Düzlemler arasındaki mesafe

Katalizörlerin kristal yapılarını belirlemek için kullanılan eşitlik ise Scherrer denklemidir. Scherrer denklemi Eşitlik (3.8.) ile gösterilmektedir [30].

$$FWHM = \frac{n \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta} \quad (3.8.)$$

FWHM: “Full width at half maximum” en büyük yansıma pikinin yarısının genişliği

n: Şekil sabiti

λ :X ışınının dalga boyu, Å

L:kristal boyutu, nm

θ : Bragg Açısı

Scherrer denkleminin, 600 nm'ye kadar olan kristalitler için geçerli olduğu varsayılmıştır. Ancak $2\theta > 60^\circ$ pikler gönderilirse Scherrer denkleminin kullanım sınırının 1 mm'ye kadar çıkacağı önerilmiştir [30].

Katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrasında X-ışını kırınımı deseni analizleri ODTÜ (Ankara) Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku marka Ultima IV X-Işını Difraktometresi cihazı kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırılarak “Bulgular ve Tartışma” bölümünde değerlendirilmiştir.

3.3.3. Termogravimetrik termal analiz (TGA)

Termogravimetrik termal analiz (TGA) malzemeye verilen yüksek sıcaklık ile malzemenin kütle kaybından yola çıkarak malzeme tayini yapmayı sağlayan bir yöntemdir. Bizim katalizörümüz için kütle kaybının nedeni karbondur. Özellikle 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kütle kaybının nedeninin oluşan kokun CO gibi karbon ve oksijenli gazlara dönüşmesinden kaynaklandığı önceki çalışmalarda bildirilmiştir [31].

Tez kapsamında hazırlanan katalizörlerin termogravimetrik analiz (TGA) ODTÜ (Ankara) Merkez Laboratuvarı'nda bulunan "Setaram Labsys Termogravimetri Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi" ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar "Bulgular ve Tartışma" kısmında değerlendirilmiştir.

3.3.4. Taramalı elektron mikroskopisi analizi (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisi analizi (SEM) malzemenin morfolojisini incelemek amacıyla odaklanmış elektron demetlerinin numune yüzeyine gönderilerek numunenin yakından ve net bir şekilde görüntü alınmasını sağlayan bir analiz yöntemidir. Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin morfolojik yapısının belirlenmesi amacıyla yapılan Taramalı elektron mikroskopisi analizi (SEM) ODTÜ (Ankara) Merkez Laboratuvarı'nda bulunan "QUANTA 400F Field Emission SEM Cihazı" ile yapılmıştır. SEM analiz sonuçları "Bulgular ve Tartışma" kısmında değerlendirilmiştir.

3.3.5. DRIFT analizi

Malzemenin yüzey asitliğinin belirlenmesi için numuneye piridin adsorbe edilerek gerçekleştirilen analizdir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda karbon birikiminin önlenmesi için nikelden gelen asitliğin azaltılması gerekmektedir. Bu nedenle yapıya eklenen bor miktarının asiditeyi nasıl etkilediğini bilmemiz önemlidir. DRIFT analizi Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Jasco FT-IR 4700 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar "Bulgular ve Tartışma" kısmında değerlendirilmiştir.

Katalizörlere yapılan karakterizasyon testleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Reaksiyon öncesi ve sonrası yapılan karakterizasyon testleri

Katalizör	Reaksiyon Öncesi Karakterizasyon Sonuçları				Reaksiyon Sonrası (H ₂ S yokken)		Reaksiyon Sonrası (50 ppm H ₂ S varken)	
	XRD	BET	DRIFT	SEM	TGA	SEM	XRD	SEM
SBA-15	✓	✓	-	✓	-	✓	-	-
5Ni@SBA-15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
5Ni-1B@SBA-15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
5Ni-2B@SBA-15	✓	✓	-	✓	✓	✓	-	-
5Ni-5B@SBA-15	✓	✓	-	✓	-	✓	-	-

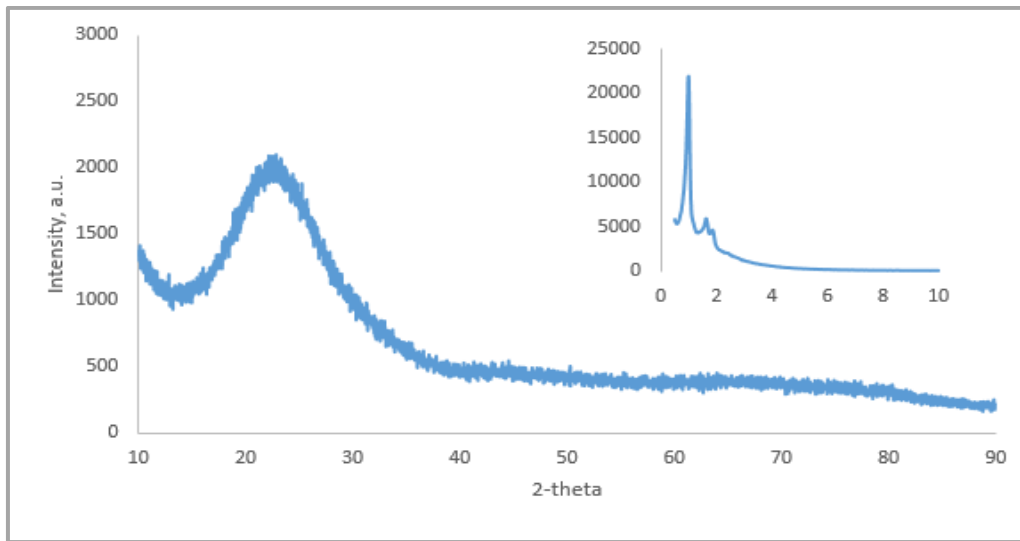
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölüm, hazırlanan katalizörlerin sentez ve karakterizasyon sonuçları, aktivasyon sonuçları ve bor ilavesinin ve kükürtün etkileri olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Öncelikle hidrotermal metodla sentezlenen SBA-15 desteğinin karakterizasyon sonuçları verilmiştir. Daha sonra nikel ve borun tek kap sentez metodu ile SBA-15 desteğine ilave edilmeye çalışıldığı katalizörlerin karakterizasyonları ele alınmıştır. Emdirme yöntemi ile bor ve nikelin SBA-15'in yapısına ilave edildiği katalizörlerin karakterizasyon sonuçları verilerek yapıya eklenen bor miktarının katalizörün fiziksel özelliğini nasıl etkilediği tartışılmıştır. Sonuçlar aktivasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Son olarak yapıya eklenen bor ve bor miktarının karbon birikimine ve kükürte karşı nasıl etki gösterdiği açıklanmıştır.

4.1. Sentez ve Karakterizasyon Sonuçları

Burada öncelikle sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları yapılarak literatür ile karşılaştırılmıştır. Öncelikle hidrotermal metodla sentezlenen destek malzemesi SBA-15'in karakterizasyonu yapılarak, istediğimiz mezogözenekli yapının oluşup oluşmadığı incelenmiştir. Destek malzemesine ilave edilmek istenen bor ve nikelin yapıya girip girmediği analizler ile yorumlanmıştır.

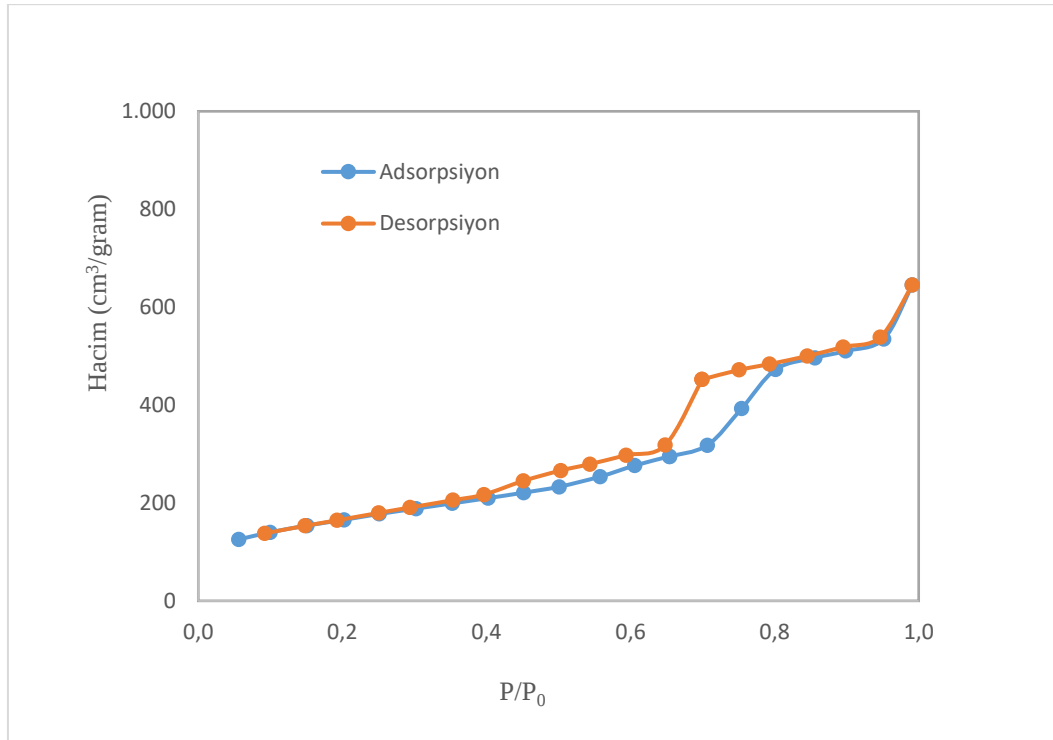
4.1.1. SBA-15' in karakterizasyonu



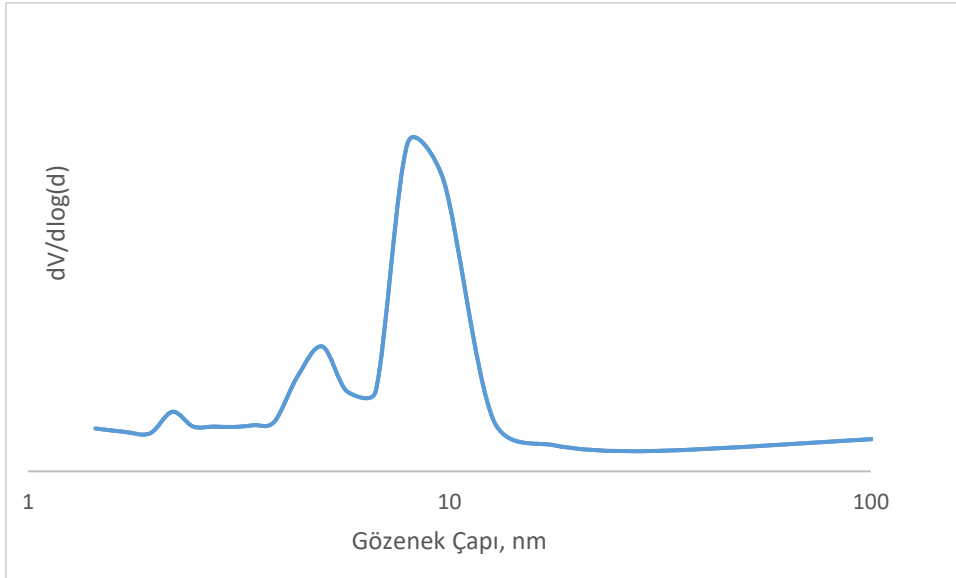
Şekil 4.1 SBA-15 'in XRD deseni

Şekil 4.1. sentezlenen SBA-15 destek malzemesine ait dar ve geniş açılarla elde edilen XRD desenini göstermektedir. Erdoğan ve çalışma arkadaşları (2018) yaptıkları çalışmada belirttiği gibi, geniş açılı XRD 15° - 40° aralığındaki kamburumsu çıkıntı silikaya aittir ve 15° - 40° aralığında amorf yapının oluştuğunu göstermektedir [4]. Şekil 4.1.'de SBA-15'in dar açılı desenine bakıldığında $2\theta=1,6^{\circ}$ ve $1,8^{\circ}$ civarında iki pik gözlenmiştir. Can ve çalışma arkadaşları (2022), SBA-15'in dar açılı XRD desenine baktıklarında $2\theta=1,6$ ve $1,8^{\circ}$ piklerinin SBA-15'e ait karakteristik pikler olduğunu söylemişlerdir [32]. Sonuç olarak, istenen SBA-15 destek malzemesi başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

Şekil 4.2. ve Şekil 4.3. SBA-15 destek malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve BJH (Barrett-Joyne-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımını göstermektedir. Şekil 4.2.ve Şekil 4.3. incelendiğinde elde edilen izoterm altı tip izoterm içinden Tip IV ile uyumludur. Yani, mezogözeneklerde meydana gelen kılcal yoğunlaşma ile ilişkili histerisis döngüsünün olduğu tip ile uyumlu olduğu görülmektedir [28]. Çizelge 4.1.'de de görüldüğü gibi SBA-15'in BJH adsorpsiyon gözenek çapı 7,96 nm olarak bulunmuştur.

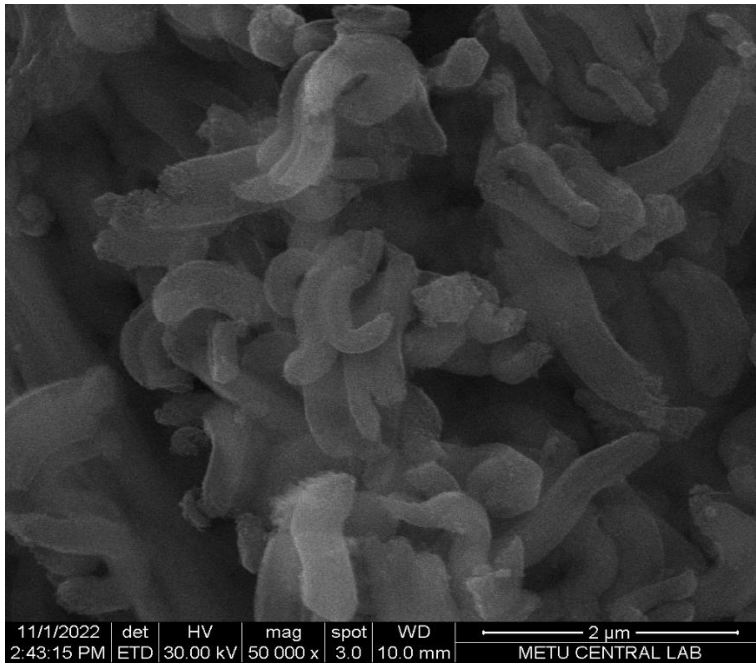


Şekil 4.2. SBA-15'in azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil.4.3. SBA-15'in Gözenek Çap Dağılımı

Resim 4.1.'de hidrotermal metodla sentezlenen saf SBA-15'in SEM görüntüsü verilmiştir. SBA-15 'in morfolojik yapısına bakıldığında uzayan kıvrımlı yapılardan oluştuğu görülmektedir. Bu görüntü literatürdeki SBA-15'in SEM görüntüleri ile uyumlu çıkmıştır [35].



Resim 4.1. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen SBA-15'in SEM görüntüsü

4.1.2. SBA-15 destekli bor katkılı nikel katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları

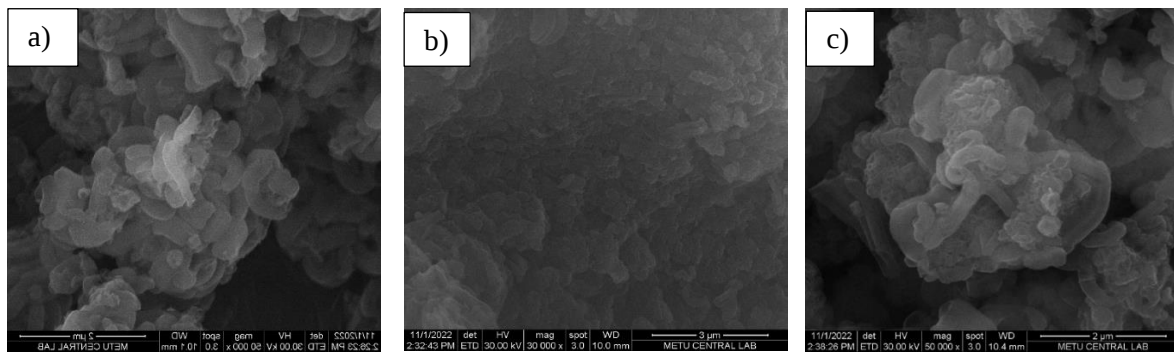
Bu bölümde tek kap ve emdirme yöntemiyle sentezlenen bor ilaveli SBA-15 destekli nikel katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları verilmiştir.

Tek kap yöntemi ile sentezlenen B katkılı SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları

Tez çalışmasında öncelikle bor ve nikel, SBA-15'in yapısına tek kap yöntemiyle ilave edilmeye çalışılmıştır. Bu bölüm tek kap yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon sonuçlarından oluşmaktadır.

Literatürdeki çalışmalara bakıldığında genellikle emdirme yöntemi kullanılarak metaller SBA-15 'in yapısına eklenmeye çalışılmıştır. Tek kap yöntemiyle metal yüklemesinin yapıldığı çalışma sayısı çok azdır. Çünkü SBA-15'in çok asidik ($\text{pH} < 1$) ortamda sentezlenmesi nedeniyle metalin silikatın yapısına giremediği bildirilmiştir [35]. Bu amaçla, inorganik tuzlar kullanılarak asiditenin düşürülerek silikanın yapısına metal eklendiği çalışmalar literatürde mevcuttur. Okutan ve çalışma arkadaşları yaptıkları araştırmada, HCl ve NaCl kullanarak oluşturdukları farklı asiditilere sahip ortamlarda Al metalini SBA-15'in yapısına ilave etmişlerdir [5]. Tez çalışması kapsamında öncelikle tek kap yöntemiyle farklı asiditedeki ortamlarda bor ve nikel aynı anda SBA-15'in yapısına eklenmeye çalışılmıştır. Bunun için HCl, NaCl ve HCl+NaCl içeren ortamlarda kütlece % 10 bor ve kütlece % 5 nikel yapıya ilave edilmeye çalışılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüleri Resim 4.4. de verilmiştir. HCl içeren ortamda hazırlanan katalizörün görüntüsüne bakıldığında saf SBA-15'de görülen uzayan kıvrımlı yapı dikkat çekmektedir. EDX analizine baktığımızda ise nikelin yapıya girmediği kaydedilmiştir. Yıkama işlemi sırasında altta kalan suyun, nikelden gelen yeşilimsi renkte olması bu sonuçla örtüşmektedir. Bor, enerjisinin düşük olması nedeniyle EDX analinde bulunamamıştır. Siang ve çalışma arkadaşları (2018) kütlece % 3 bor ilave ettikleri katalizörün SEM görüntüsünde borun yapıda herhangi bir değişikliğe neden olmadığını belirtmişlerdir [15]. Dolayısıyla test sonucu literatür ile uyumlu çıkmıştır. NaCl kullanılarak hazırlanan katalizörde ise SBA-15 yapısının bozulduğu saf SBA-15'te görülen uzayan kıvrımlı yapının kaybolduğu görülmektedir. HCl+NaCl bulunan ortamda hazırlanan katalizörde SBA-15'in morfolojik yapısı korunmuştur. Ancak yapıya nikel ilave edilememiştir ve düşük enerjili olduğu için EDX analizinde bor elementine rastlanmamıştır.

Siang ve çalışma arkadaşları (2019) ıslak emdirme yöntemiyle hazırladıkları kütlece %3 bor içeren katalizörün EDX spektrumunda bora rastlamamışlardır. Bor oksidin camsı bir yapıya sahip olması nedeniyle kristalleşmesinin zor olduğu ve bu nedenle EDX ölçümü ile zor tespit edilebileceği bildirmişlerdir [7]. Bu durum, SEM ve EDX analizinde rastlanmamasına rağmen borun yapıya girme ihtimalinin olduğunu göstermektedir. Bor ve nikel aynı anda tek kap metoduyla SBA-15 desteğinin yapısına başarılı bir şekilde ilave edilememiştir. Sentez için gerekli olan yıkama işlemi sırasında nikelin yıkama suyuna geçmesinden dolayı her üç ortamda da nikel destek maddesi olan SBA-15'in yapısına girmemiştir. Çakıryılmaz ve çalışma arkadaşları (2018) Zr'un yıkama suyunun altında kalması nedeniyle tek kap yöntemini kullanarak SBA-15'in yapısına istedikleri oranda ilave edemediklerini bildirmişlerdir [38]. Özetle, HCl içeren ortamda uygun asiditedinin sağlanmasıyla SBA-15 yapısı korunmuş ancak nikel ve bor yapıya girmemiştir ve literatürdeki çalışmalar incelendiğinde beklenen bir durumdur. NaCl bulunan ortamda ise uygun asiditenin sağlanamamasından dolayı SBA-15 yapısı oluşmamıştır. Hekzanol yapının oluşması için gerekli P123 ve TEOS etkileşiminin uygun asidik ortamda gerçekleşebileceği önceki çalışmalarda belirtilmiştir [35]. HCl+NaCl kullanılarak hazırlanan orta asiditedeki ortamın da nikel ve borun silika yapına aynı anda girmesi için uygun ortamı sağlayamadığı değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmalar tek kap yöntemiyle SBA-15'in yapısına ilave edilecek metalin türünün de önemli olduğunu göstermektedir. Tek kap yönteminden sonra nikel ve bor metalleri katalizör yapısına birlikte emdirme yöntemiyle ilave edilmiştir.



Resim 4.2. Tek Kap Yöntemi ile Sentezlenen B Katkılı SBA-15 Destekli Ni Katalizörlerin SEM görüntüleri a) HCl kullanılarak hazırlanan katalizör b)NaCl kullanılarak hazırlanan katalizör c)HCl+NaCl kullanılarak hazırlanan katalizör

Bor ve nikelin destek maddesi SBA-15'in yapısına ilavesinde emdirme yöntemi kullanılarak elde edilen katalizörlerin karakterizasyon sonuçları

Bu kısımda birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon sonuçları verilmiştir. Çizelge 4.1'de hazırlanan katalizörlerin sentez yöntemleri, kütlece içerikleri, BJH adsorpsiyon gözenek hacmi, BET çoklu nokta yüzey alanı, BJH adsorpsiyon gözenek çapı ve kristal boyutu değerleri verilmiştir. SBA-15'e eklenen nikel ile birlikte BET çoklu nokta yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi azalmıştır. Yapıya borun da ilavesiyle bu değerlerde genel olarak daha çok düşüş yaşanmıştır. Özellikle 5Ni-5B@SBA-15 katalizöründe kütlece %5 oranında eklenen bor gözeneklerin iyice tıkanmasına neden olmuştur. Scherrer denklemi kullanılarak kristal boyutları hesaplanmıştır. Örnek hesaplama EK-1'de verilmiştir. Kütlece % 5 nikel ve % 5 bor ilaveli katalizörün kristal boyutu 7,93 nm'ye kadar düşmüştür.

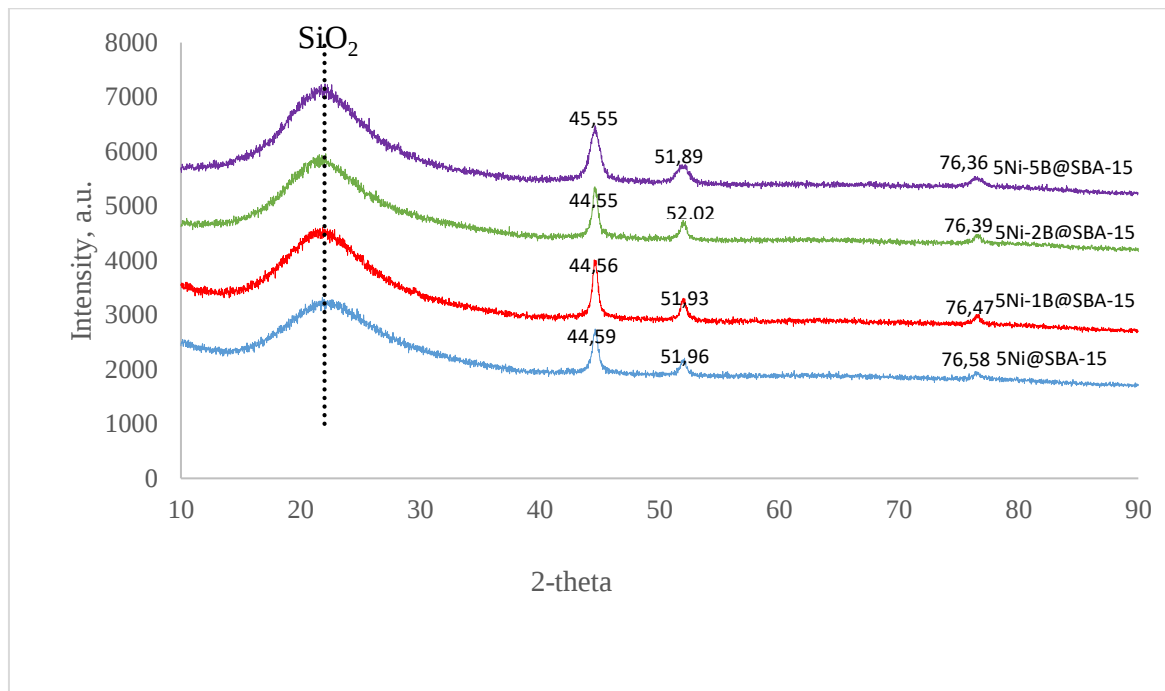
Çizelge 4.1. SBA-15 destekli katalizörlerin sentez yöntemleri ve fiziksel özellikleri

Numune	Sentez Yöntemi	Metal İçeriği, Kütlece %	BJH Ads. Gözenek Hacmi cm ³ /g	BET Çoklu Nokta Yüzey Alanı m ² /g	BJH Ads. Gözenek Çapı nm	Kristal Boyutu nm
SBA-15	Hidrotermal	—	0,9838	586,1	7,96	—
5Ni@SBA-15	Birlikte Emdirme	% 5 Ni	0,8148	400,8	7,82	12,19
5Ni-1B@SBA-15	Birlikte Emdirme	% 5, % 1 B	1,034	333,4	7,85	15,32
5Ni-2B@SBA-15	Birlikte Emdirme	% 5Ni, % 2 B	0,1893	70,72	4,9	15,4
5Ni-5B@SBA-15	Birlikte Emdirme	% 5Ni, % 5 B	0,1185	12,52	4,41	7,93

Şekil 4.4'de hazırlanan katalizörlerin reaksiyon öncesi için 2θ' da geniş açılı XRD analiz sonuçları verilmiştir. Bütün bileşiklerde görülen ilk kamburumsu çıkıntı SiO₂'ye aittir ve 15⁰-30⁰ aralığında amorf yapının oluştuğunu göstermektedir [4]. Tez kapsamında hazırlanan katalizörlerde belirgin üç pike (2θ:44,620; 52,020 ve 76,60) rastlanmıştır. Arbağ ve çalışma arkadaşları (2010) yaptıkları çalışmada Toz Kırınım Standartları (JCPDS) veri tabanıyla karşılaştırarak 44, 52 ve 76⁰ civarında görülen piklerin Ni elementine ait olduğunu kaydetmişlerdir [33]. Arbağ ve çalışma arkadaşları NiO'e ait piklerin 37,26, 43.32 ve 62,8438⁰'de olduğunu kaydetmişlerdir. Hazırladığımız katalizörlerde bu piklere rastlanmamış olunması indirgeme işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. Tez çalışması

kapsamında hazırlanan katalizörlerde B_2O_3 'e ait olabilecek herhangi pike rastlanmamıştır. Sharanjit ve çalışma arkadaşları bor ilave ettikleri SBA-15 destekli nikel katalizörünün XRD analizinde bekledikleri B_2O_3 'e ait olan tipik $2\theta=27,8^0$ 'de piki görememişlerdir. Bunun nedeninin B_2O_3 partiküllerinin SBA-15 desteği üzerinde yüksek dağılımından olabileceği ve XRD tespit limitinin ötesinde daha küçük boyutlu B_2O_3 kristallerinden kaynaklı olabileceğini değerlendirmişlerdir [8]. Bu kapsamda değerlendirildiğinde XRD analiz sonucu literatürdeki sonuçlar ile uyumlu çıkmıştır.

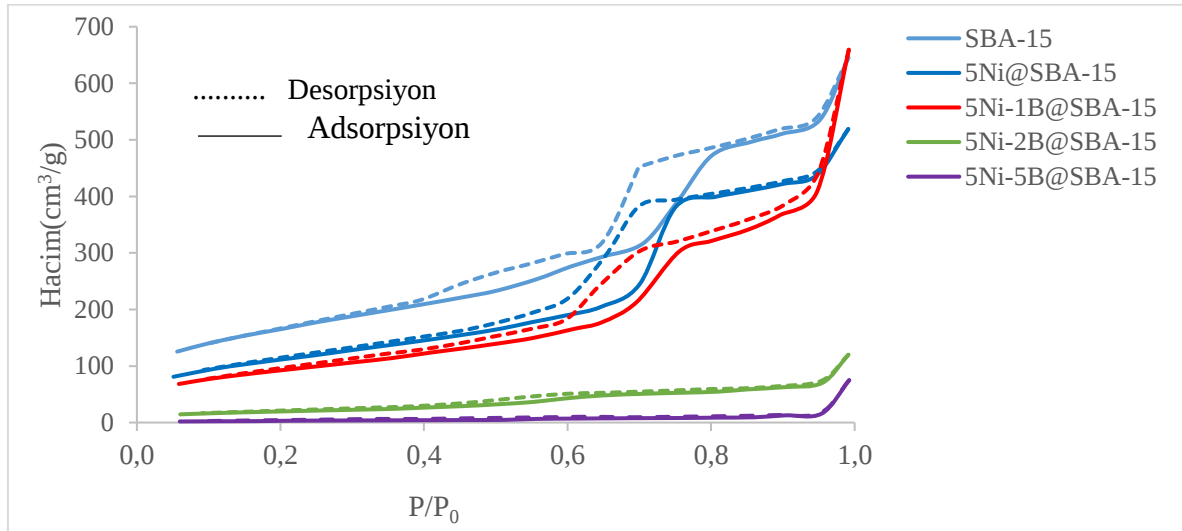
Bor ilave edilen katalizörlerde oluşması muhtemel bor-nikel alaşımından kaynaklı piklerin kaydığı ve genişlediği görülmektedir. Tez çalışmasında XRD ve Çizelge 4.1'deki gözenek çapı değerleri birlikte değerlendirildiğinde eklenen bor miktarının artmasıyla birlikte pikler kaymış ve gözenek çapı azalmıştır. Dolayısıyla sonuçlar literatür ile uyumlu çıkmıştır.



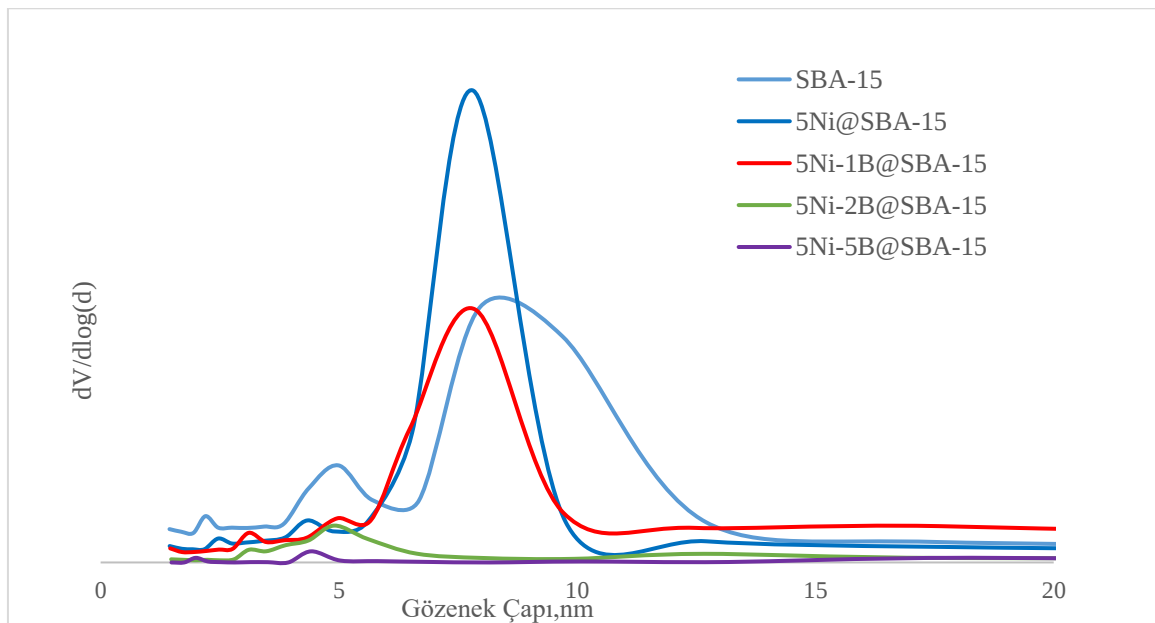
Şekil 4.4. İndirgenmiş katalizörlerin reaksiyon öncesi XRD analizleri

Şekil 4.5. İndirgenmiş katalizörlerin reaksiyon öncesi azot adsorpsiyon-desorpsiyon İzotermelerini göstermektedir. Saf SBA-15'in azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi mezo gözenekli malzemeler için görülen Tip IV ile uyumlu çıkmıştır. İndirgenmiş katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine bakıldığında katalizörlerde kılcal yoğunlaşma görülmüştür. SBA-15 destek malzemesi ve 5Ni@SBA-15, 5Ni-1B@SBA-15 katalizörlerinde dar gözenek boyutu dağılımlarına sahip olduğu bilinen gözenekli

malzemelerle ilişkilendirilen H1 tipi histerisis döngüsü [28] görülmüştür. Hazırlanan katalizörler kıyaslandığında, yapıya % 2 ve % 5 oranlarında bor eklenen katalizörlerde azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermelerinin değiştiği görülmektedir. Şekil 4. 6. İndirgenmiş katalizörlerin reaksiyon öncesi gözenek çap dağılımını göstermektedir. Bütün malzemeler mezo gözenekli yapıdadır. Çizelge 4.1.'de verilen BJH adsorpsiyon gözenek çapları değerlerine bakıldığında da görüldüğü gibi SBA-15'e nikel ve bor eklenmesi ile birlikte gözenek çaplarının azaldığı görülmektedir.

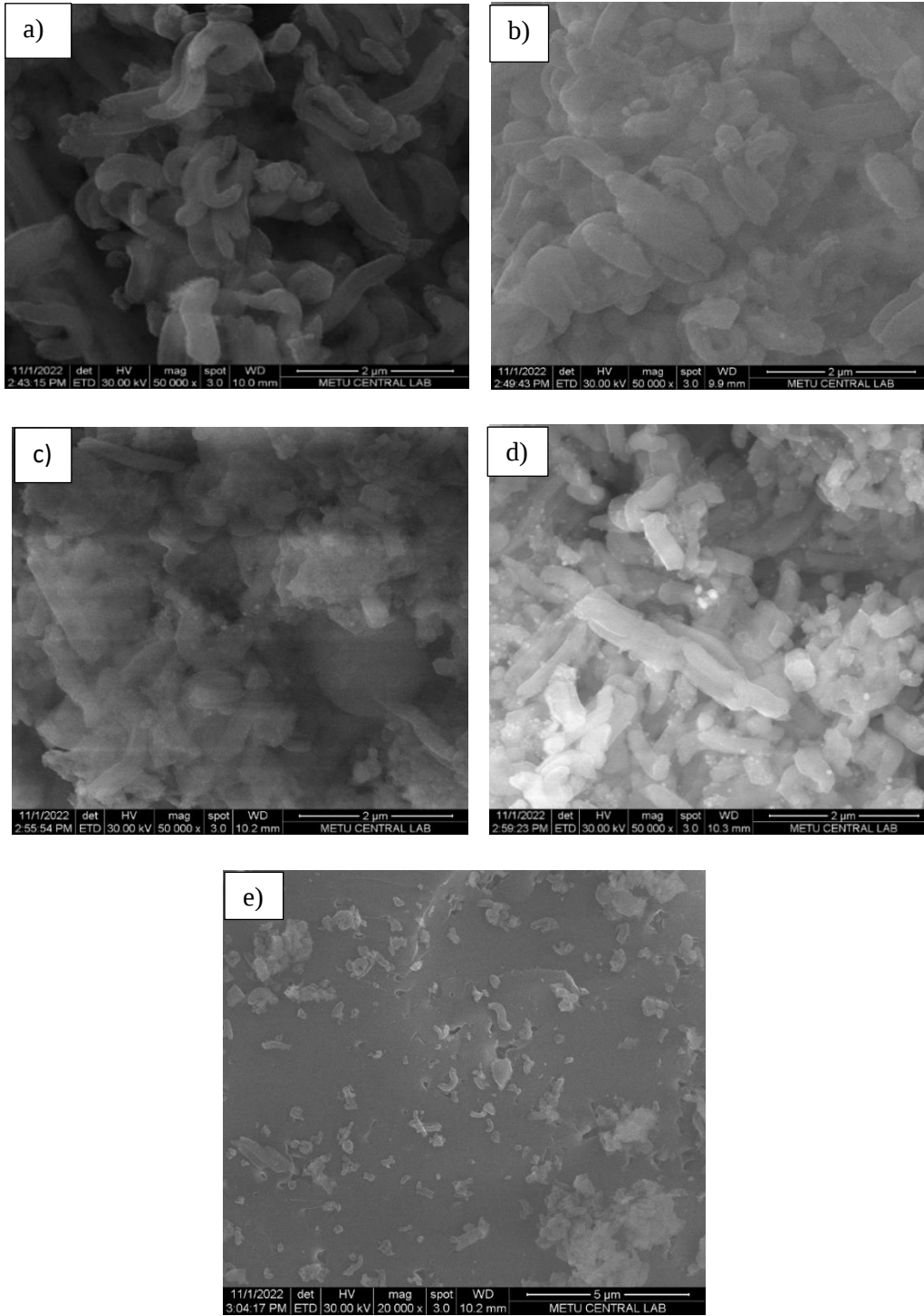


Şekil 4.5. İndirgenmiş katalizörlerin reaksiyon öncesi azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermeleri

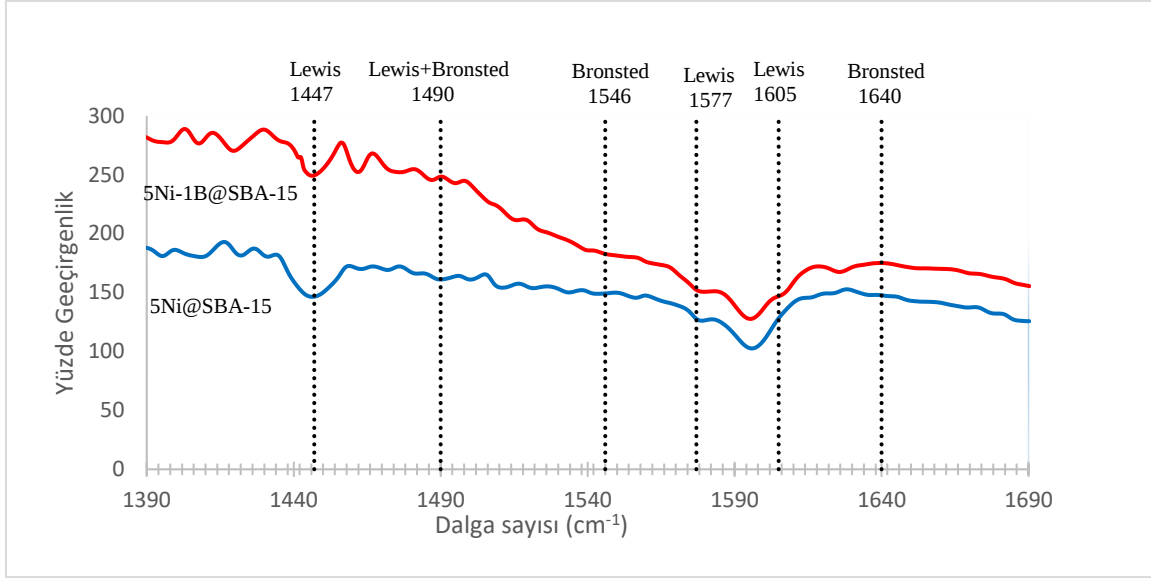


Şekil 4.6. İndirgenmiş katalizörlerin reaksiyon öncesi gözenek çap dağılımı

Saf SBA-15 ve emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüleri Resim 4.3.'te verilmiştir. 5Ni@SBA-15, 5Ni-1B@SBA-15, 5Ni-2B@SBA-15 katalizörlerinde elde edilen görüntülerde de saf SBA-15 gibi uzayan kıvrımlı yapılar görülmektedir. Ancak 5Ni-5B@SBA-15 katalizörünün görüntüsüne baktığımızda yapının değiştiği görülmektedir. Çizelge 4.1.'deki katalizörlerin BJH adsorpsiyon gözenek çaplarına baktığımızda da artan bor miktarı ile birlikte gözeneklerin daha çok tıklandığı görülmektedir. B₂O₃ eriği nedeniyle gözeneklerin tıklandığı ve özellikle 5Ni-5B@SBA-15 katalizöründe yapının bozulduğu değerlendirilmektedir. EDX spektrumları incelendiğinde tek kap yönteminin aksine yapıya nikelin girdiği bilinmektedir. Ancak Resim 4.3.'teki SEM görüntüleri değerlendirildiğinde, özellikle 5Ni-2B@SBA-15 katalizöründe 5Ni@SBA-15 katalizörüne göre metallere ait olduğu bilinen küçük parlaklıklar [4] artmıştır. Artan bu küçük nispeten parlak görüntülerin bor metalinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Diğer bir çalışmada olduğu gibi [7] bor enerjisi düşük olduğu EDX analizinde saptanmamıştır.



Resim 4.3. Hazırlanan katalizörlerin reaksiyon öncesi SEM görüntüleri a)SBA-15 b)5Ni@SBA-15 c)5Ni-1B@SBA-15 d)5Ni-2B@SBA-15 e)5Ni-5B@SBA-15



Şekil 4.7. Piridin adsorbe edilmiş katalizörlerin DRIFT spektrumları

Daha önce yapılan çalışmalarda katalizör yüzeyinin asiditesinin kok oluşumu ve aktivasyon üzerinde etkili olduğu rapor edilmiştir [16,17,36]. Nikelden gelen asitliğin kok oluşumunu tetiklediği ve bu nedenle nikel katalizörlerine eklenen metallerle asidik özelliğin azaltılarak kok oluşumunun azaltılabileceği belirtilmiştir [35]. Bu nedenle sentezlenen katalizörlerin piridin adsorbe edilerek DRIFT spektrumlarına bakılmıştır. Şekil 4. 7. piridin adsorbe edilmiş katalizörlerin DRIFT spektrumlarını göstermektedir.

1595 cm^{-1} dalga boyunda görülen piklerin adsorplanmış piridine ait olduğu daha önceki çalışmalarda raporlanmıştır [35]. 1447 cm^{-1} dalga boyunda lewis asidine olan pik katalizörler için gözlenmiştir. Yapıya bor ilave edilmesiyle 1447 cm^{-1} dalga boyundaki Lewis asidine ait olan pik zayıflamıştır. Yapıya eklenen % 1 oranındaki bor nikelden gelen asitliğin azalmasını sağlamıştır. Şekil 4.15. H_2S yokluğunda yapılan reaksiyon sonrası katalizörlerin TGA profillerine baktığımızda eklenen bor ile birlikte karbon birikiminin azaldığı değerlendirilmiştir. DRIFT analizi ile TGA analiz sonucu birbirini desteklemektedir. Wu ve çalışma arkadaşı (2009), metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanmak üzere bimetal (Rh–Ni) yüklü bor nitrür (BN) ve Al_2O_3 katalizörlerini birlikte ıslak emdirme metodunu kullanarak sentezlemişlerdir. BN’de daha iyi sonuçlar elde edildiği ve asidik alanların bulunmaması nedeniyle BN’de kok oluşumunun azaldığını rapor etmişlerdir. Yani yapıya ekledikleri bor ile asitliği düşürerek kok oluşumunu engellediklerini bildirmişlerdir [17]. Bizim sonucumuzda da literatürdeki çalışmalara paralel olarak asidik bölgelerin azalması ile

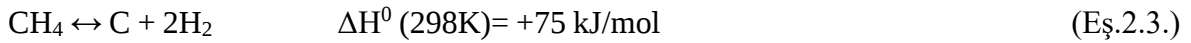
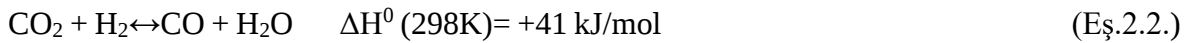
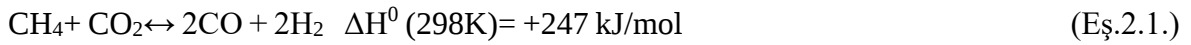
karbon birikimi azalmıştır. Aynı zamanda eklenen borla birlikte asiditenin düşmesiyle birlikte dönüşüm değerlerinin de düşebileceği değerlendirilmektedir.

5Ni-2B@SBA-15 ve 5Ni-5B@SBA-15 katalizörlerinde ise Lewis ve Bronsted asitlerine ait dalga boylarında pikler net bir şekilde görülememiştir. Bunun nedeninin bor ve nikel alaşımından [10] kaynaklı olarak gözeneklerin kapanması olarak değerlendirilmektedir. Bu durum SEM sonuçları ve Çizelge 4.1’de verilen gözenek çapı değerleri sonuçları ile uyumludur.

4.2. Katalizörlerin Aktivasyon Sonuçları

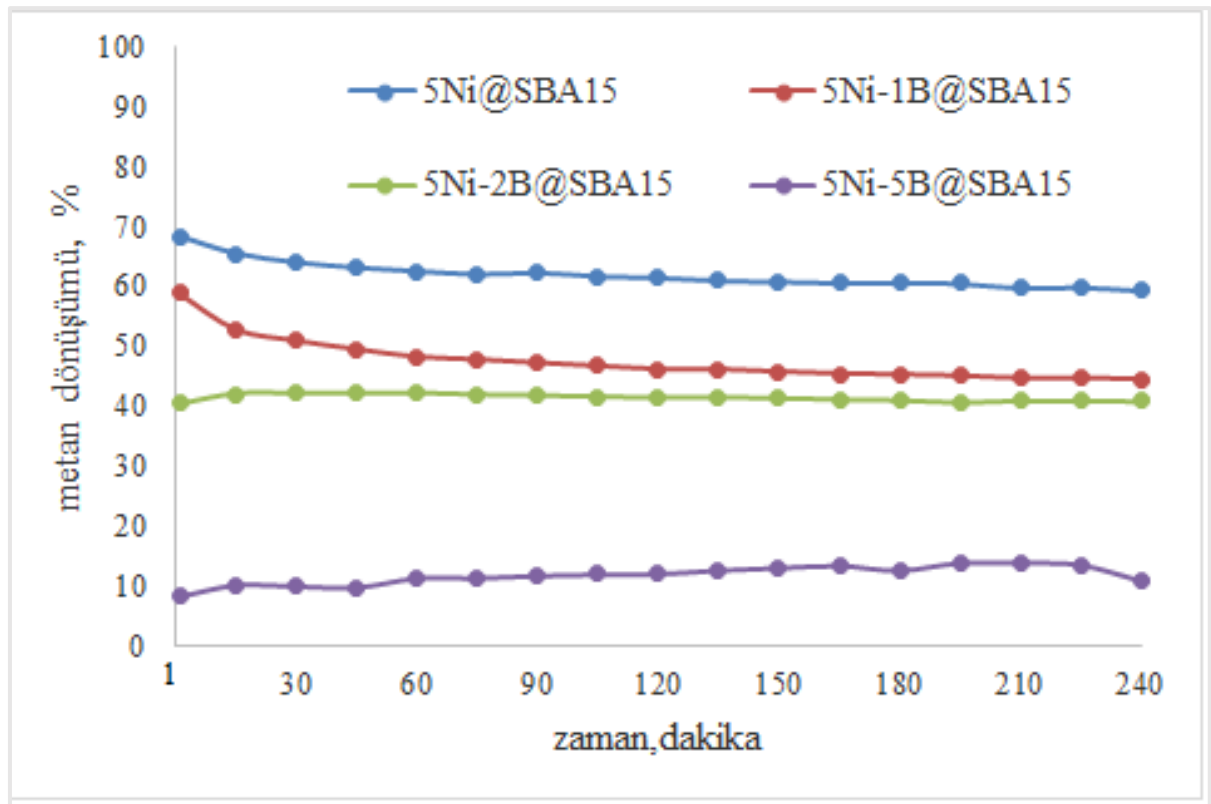
Birlikte emdirme yöntemiyle hazırlanan 5Ni@SBA-15, 5Ni-1B@SBA-15, 5Ni-2B@SBA-15 ve 5Ni-5B@SBA-15 katalizörlerinin aktivasyon testleri 750°C’de, 1 atm basınçta ve beslemedeki CH₄/CO₂/Ar oranı 1/1/1 olduğu durum için yürütülmüştür.

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu (Eş.2.1.) ile gösterilmiştir. Bu reaksiyon endotermiktir ve oluşan hidrojen gazının molce miktarının oluşan karbon monoksit gazına oranının bire eşit olması beklenmektedir. Bu reaksiyonda istenmeyen reaksiyonların gerçekleşmesi bu sürecin dezavantajıdır [5].

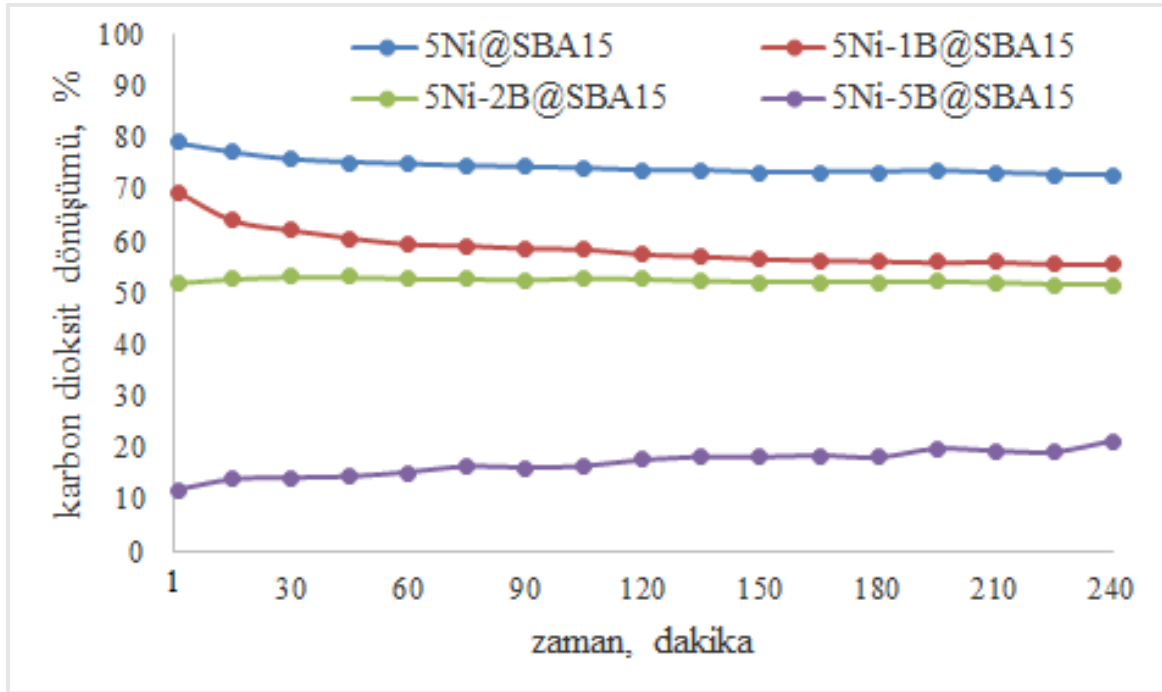


(Eş.2.2.) ile gösterilen reaksiyon yan reaksiyondur ve ters-su gazı reaksiyonu olarak adlandırılır. (Eş.2.3.) ile gösterilen reaksiyon metanın ayrışma reaksiyonudur ve (Eş.2.4.) ile gösterilen reaksiyon ise Boudouard reaksiyonudur. Metanın ayrışma reaksiyonu ve Boudouard reaksiyonu sonucu oluşan elementel karbonlar nedeniyle kok oluşumu bu reaksiyonların dezavantajıdır [5]. Katalizörlerin aktivasyon sonuçları, bu reaksiyonlar ve karakterizasyon sonuçlarıyla birlikte yorumlanmıştır.

Şekil 4.8. nikel miktarının aynı, bor miktarının farklı (kütlece % 0, 1, 2, 5) olduğu katalizörlerin metan dönüşüm yüzdelerini göstermektedir. Bor ilavesiz 5Ni@SBA-15 katalizörü için t=1 dak anında % 70 dönüşüm değeri elde edilmiş ve bu değer bir süre sonra % 60 'a düşerek sabitlenmiştir. Bu azalmanın nedeninin oluşan karbon nedeniyle katalizörün aktif bölgesini kaplamasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir. t=1 dak süredeki 5Ni@SBA-15 katalizörü için % 70 bulunan dönüşüm değeri, 5Ni-1B@SBA-15 için % 60, 5Ni-2B@SBA-15 için % 40 ve 5Ni-5B@SBA-15 katalizörü için % 10 olarak bulunmuştur. Şekil 4.9.'de metanın kuru reformlanma reaksiyonu için katalizörlerin karbon dioksit dönüşümleri gösterilmektedir. t=1 dak anında 5Ni@SBA-15 katalizörü için karbon dioksit dönüşümü % 80, 5Ni-1B@SBA-15 için % 70, 5Ni-2B@SBA-15 için % 50 ve 5Ni-5B@SBA-15 katalizörü için % 10 olarak bulunmuştur. Metan dönüşümünde olduğu gibi eklenen bor miktarı arttıkça karbon dioksit dönüşümü de azalmıştır. Bu durumun eklenen borla birlikte yüzey asiditesinin azalmasıyla, borun gözenekleri kapamasıyla ilgili olduğu değerlendirilmektedir. Bu sonuç Çizelge 4.1.'deki gözenek çapı ve Şekil.4.7.'deki piridin adsorbe edilmiş katalizörlerin DRIFT spektrumları ile uyumlu çıkmıştır.



Şekil 4.8. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için katalizörlerin metan dönüşümleri



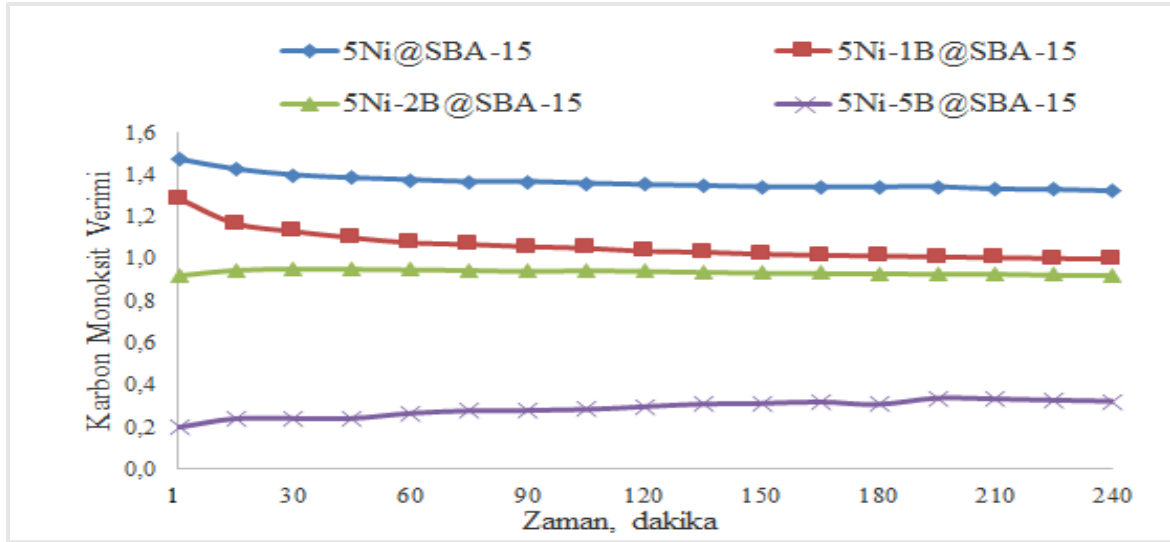
Şekil 4.9. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için katalizörlerin karbon dioksit dönüşümleri

Çizelge 4.2. SBA-15 destekli katalizörler için H₂S olmadığı durum için CO₂/CH₄ dönüşüm oranları

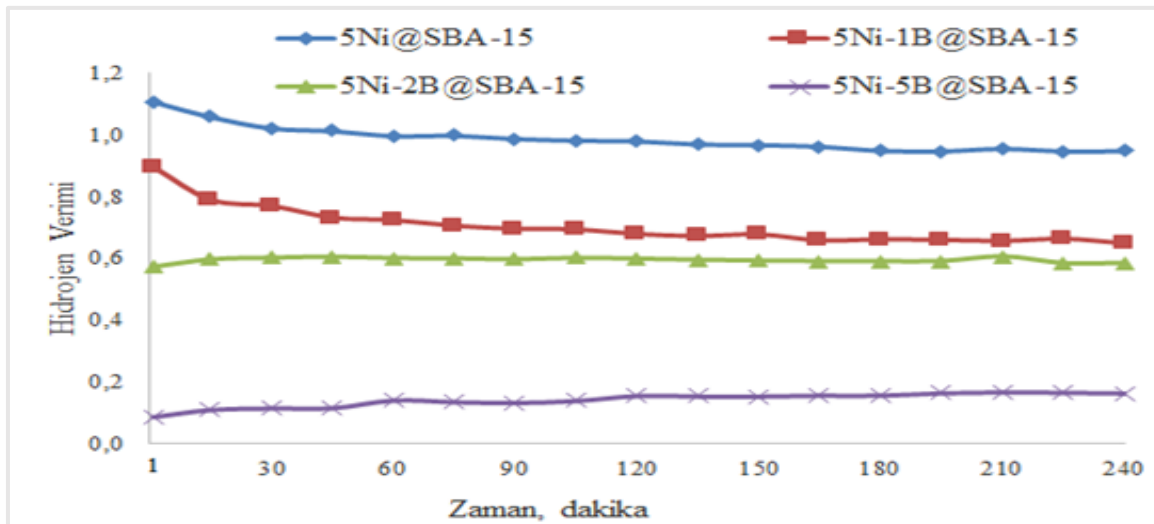
Katalizör	t=1,dak	t=60,dak	t=120,dak	t=180,dak	t=240,dak
5Ni@SBA-15	1,158	1,192	1,198	1,209	1,225
5Ni-1B@SBA-15	1,179	1,233	1,246	1,242	1,251
5Ni-2B@SBA-15	1,275	1,255	1,273	1,268	1,258
5Ni-5B@SBA-15	1,455	1,357	1,478	1,441	1,969

$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ $\Delta H^0 (298\text{K}) = +247 \text{ kJ/mol}$ (Eş.2.1.) Metanın kuru reformlanma reaksiyonuna baktığımızda eşit mollerde beslenen CH₄ ve CO₂ gazları için dönüşüm değerlerinin aynı olmasını, yani CO₂ dönüşümü/CH₄ dönüşümü oranının 1'e eşit olmasını bekleriz. Ancak metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile birlikte gerçekleşen diğer reaksiyonlar bu değerin 1'den uzaklaşmasına neden olmuştur. Çizelge 4.2. SBA-15 destekli katalizörler için CO₂ dönüşümü/CH₄ dönüşümü oranı değerlerini vermektedir. Çalışılan katalizörler için karbon dioksit dönüşümü metan dönüşümünden yüksek olup, metanın kuru

reformlanma reaksiyonu ile birlikte ters su gazı reaksiyonunun da birlikte gerçekleştiğinin göstergesidir. Yapıya eklenen bor miktarı arttıkça CO_2 dönüşümü/ CH_4 dönüşümü oranı değeri de artmaktadır. $t = 1$ dak 'da CO_2 dönüşümü/ CH_4 dönüşümü oranı değeri, 5Ni@SBA-15 için 1,158 iken 5Ni-5B@SBA-15 için 1,455 olmuştur. Bu sonuç yapıya eklenen bor miktarı ile birlikte ters-su gazı yan reaksiyonunun önem kazandığını göstermektedir.



Şekil 4.10. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için katalizörlerin karbon monoksit verimleri

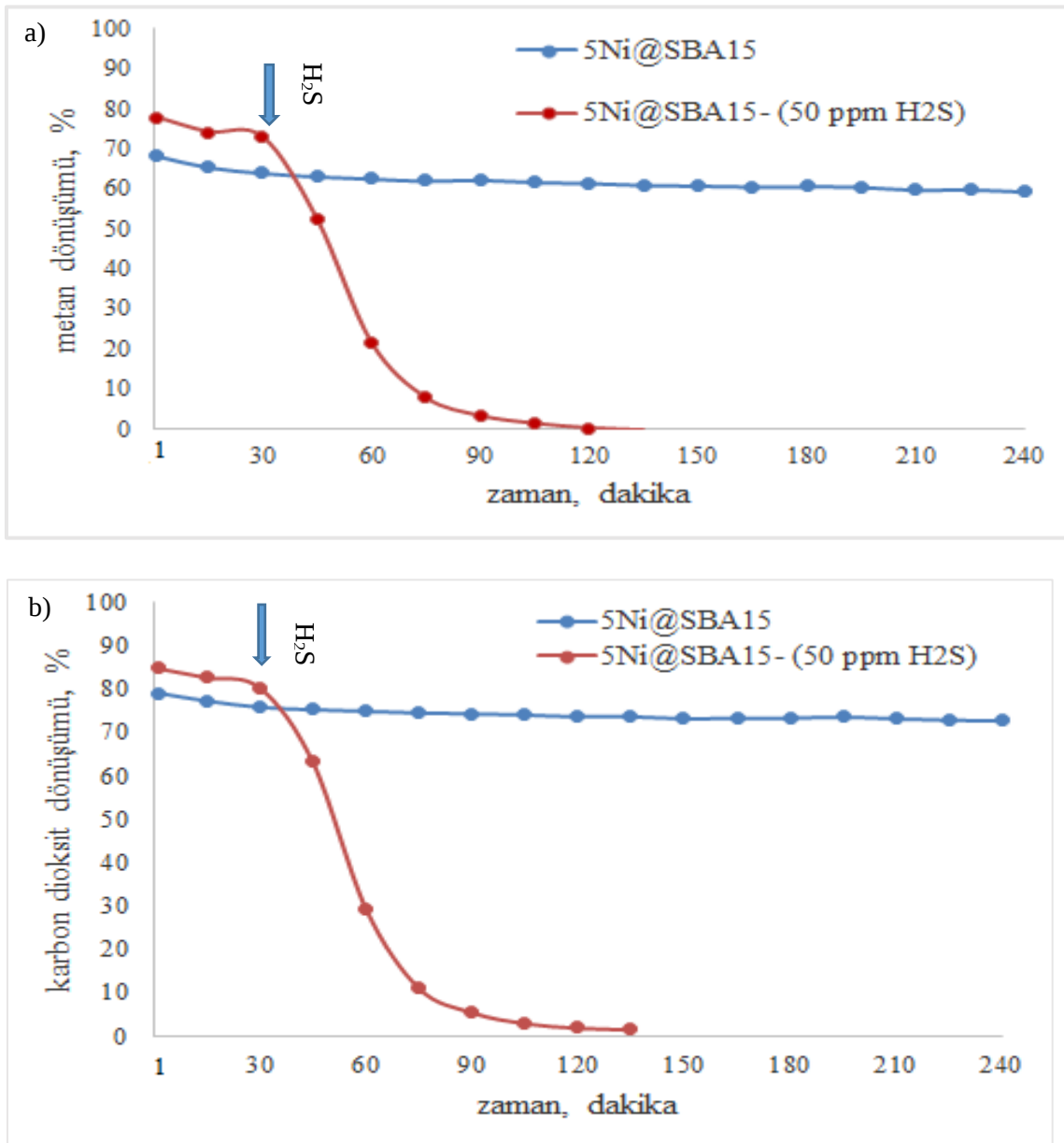


Şekil 4.11. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için katalizörlerin hidrojen verimleri

CH_4 'e göre hidrojen ve karbon monoksit verimleri Eşitlik (3.3.) ve (3.4.) ile gösterilmektedir. Karbon monoksit ve hidrojen dönüşüm değerleri Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 ile gösterilmiştir. Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.'de görüldüğü gibi CO verimi değerleri H_2 verimi

değerlerinden yüksektir. Bu sonuç ters-su gazı yan reaksiyonunun gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Dönüşüm değerlerinde olduğu gibi verim değerleri de eklenen bor miktarı ile azalmıştır.

Özetle oluşan nikel-bor alaşımları [10] nedeniyle gözeneklerin kapanması ve aktif bölgelerin bloke edilmesi nedeniyle bor miktarının artmasının dönüşüm değerlerinin azalmasına neden olduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlar Resim 4.3'te verilen SEM görüntüleri ve Çizelge 4.1.'deki katalizörlerin BJH adsorpsiyon gözenek çapı değerleriyle uyumludur.

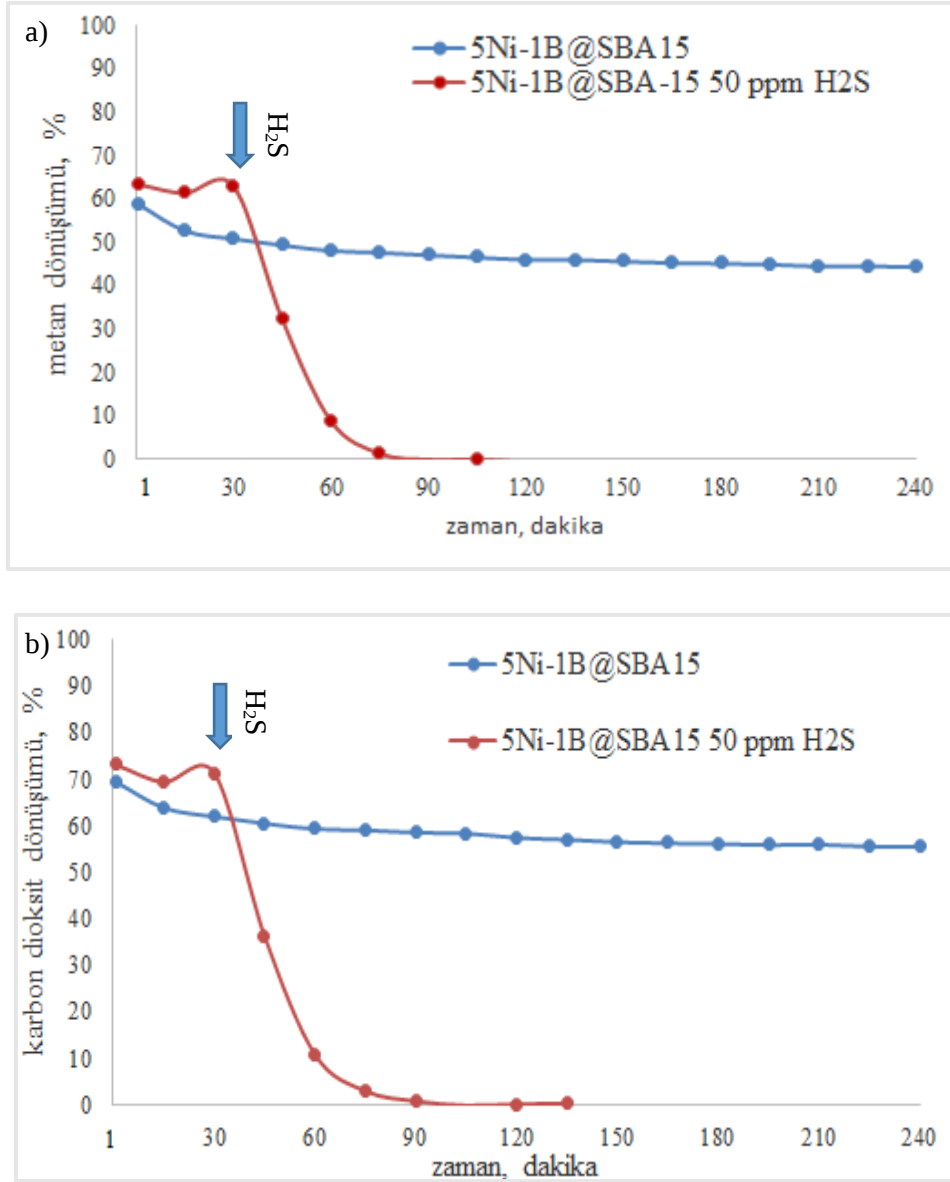


Şekil 4.12. 5Ni@SA-15 katalizörünün 50 ppm H₂S olduğu ve H₂S olmadığı durum için dönüşüm değerleri a) metan dönüşümü b) karbon dioksit dönüşümü

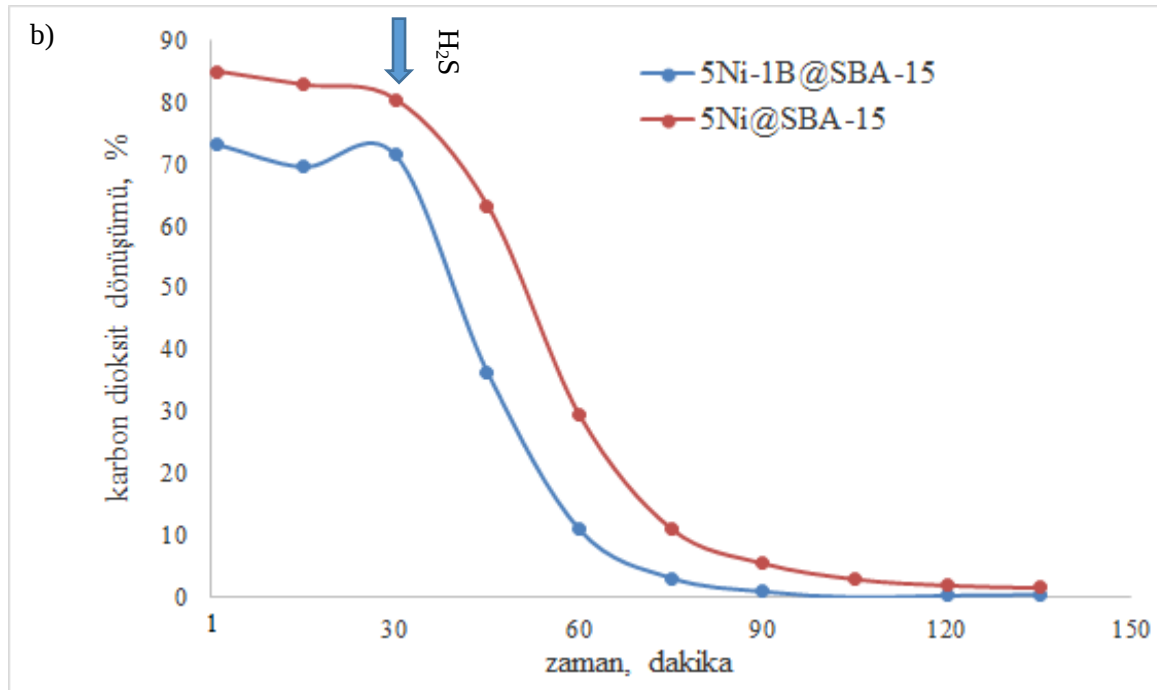
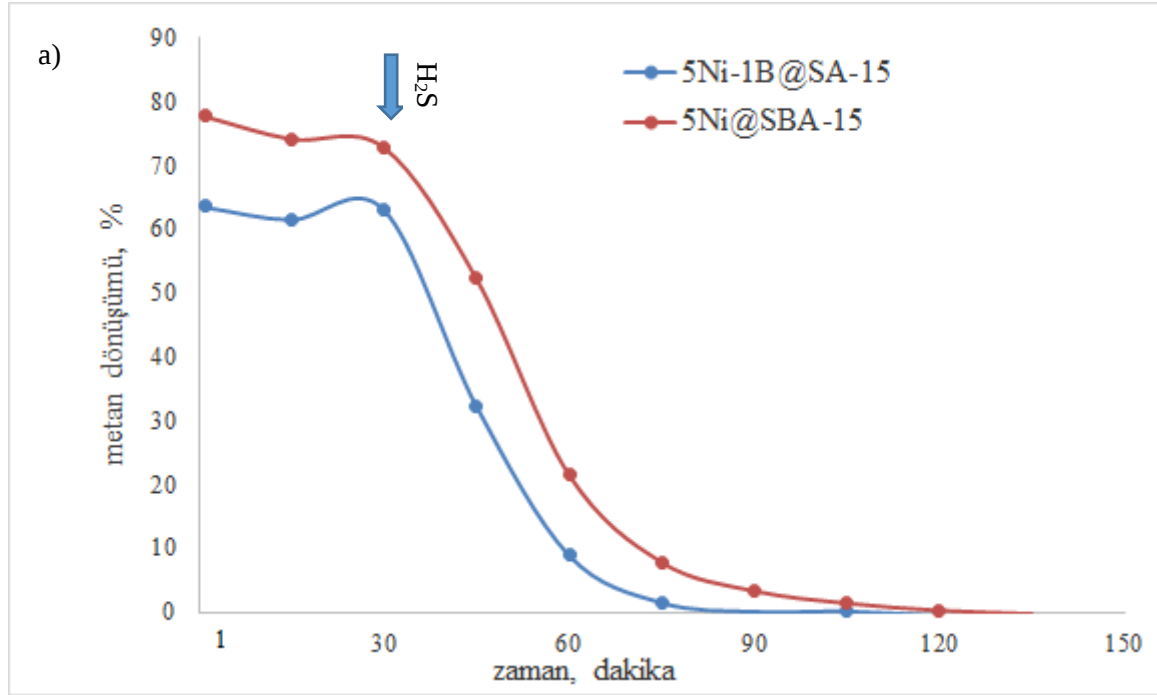
Besleme gazında H₂S gazı yok iken en iyi aktiveyi gösteren iki katalizörden biri 5Ni@SBA katalizörüdür. Ortama 50 ppm H₂S verildiğinde nasıl bir etki oluşturacağı test edilmiştir. Şekil 4.12.'de 5Ni@SBA-15 katalizörünün H₂S yokluğunda ve beslemede 50 ppm H₂S varlığında dönüşüm değerleri verilmiştir. 50 ppm H₂S beslemeye 30. Dakikadan itibaren verilmiştir ve bu dakikadan itibaren hem CH₄ hem de CO₂ dönüşümü değerlerinde ani bir düşüş yaşanmıştır. Bunun nedeninin H₂S varlığında $H_2S + Ni \leftrightarrow Ni-S + H_2$ (Eş.2.7.) reaksiyonunun gerçekleşerek nikel katalizörünü deaktive etmesi olarak değerlendirilmektedir. H₂S gazı sisteme verildiği anda yani 30. Dakikada CO₂ dönüşümü/CH₄ dönüşümü değeri 1,103 olarak hesaplanmıştır. Bu değer ortamda H₂S yok iken 5Ni@SBA katalizörü için 1,185 olarak bulunmuştur. Bu durum, karbon dioksitin kullanıldığı yan reaksiyon olan ters-su gazı reaksiyonunun yavaşlamasından kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca, metan dönüşümü 105. dakikadan itibaren sıfıra inerken, karbon dioksit dönüşümü 135. dakikada sıfıra yaklaşmıştır. Bu durum ise $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ ΔH^0 (298K)= +41 kJ/mol (Eş.2.2.) ile gösterilen yan reaksiyon olan ters-su gazı reaksiyonunun devam ettiğinin bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir.

Ortamda H₂S yok iken bor ilaveli katalizörlerden en iyi aktiviteyi veren 5Ni-1B@SBA-15 katalizörüdür. Bu nedenle 50 ppm H₂S varlığındaki dayanıklılığı ve ortamdaki H₂S gazının aktiviteye etkisi 5Ni-1B@SBA-15 için de test edilmiştir. Şekil 4.13. 5Ni-1B@SBA-15 katalizörü için H₂S gazı yokluğunda ve varlığında metan ve karbon dioksit dönüşümü değerlerini vermektedir. Ortama H₂S verildiği anda yani 30. dakikadan itibaren hem metan hem de karbon dioksit gazı dönüşümünde ciddi bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun nedeni 5Ni@SBA-15 katalizöründe olduğu gibi H₂S varlığında $H_2S + Ni \leftrightarrow Ni-S + H_2$ (Eş.2.7.) reaksiyonunun gerçekleşerek nikel katalizörünü deaktive etmesi olarak değerlendirilmektedir. H₂S eklenen ortam için 30. dakikada CO₂ dönüşümü/CH₄ dönüşümü değeri 1,130 olarak hesaplanmıştır. Aynı değer H₂S yokken 5Ni@SBA-15 için 1,218 olarak hesaplanmıştır. Ortama kükürt eklenmesi ters-su gazı reaksiyonun yavaşlamasına neden olmuştur yorumu yapılabilir. Metan dönüşümü 75. dakikadan itibaren sıfıra yaklaşırken, karbon dioksit dönüşümü 90. dakikadan itibaren sıfıra yaklaşmıştır. 5Ni@SBA-15 katalizörü için de söylendiği gibi bu durumun nedeni $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ ΔH^0 (298K)= +41 kJ/mol (Eş.2.2.) ile gösterilen yan reaksiyon olan ters-su gazı reaksiyonunun yavaş da olsa devam etmesinden kaynaklandığı söylenebilir.

5Ni@SBA-15, 5Ni-1B@SBA-15, 5Ni-2B@SBA-15 ve 5Ni-5B@SBA-15 katalizörlerinin H₂S yokluğunda gerçekleştirilen aktivite sonuçları Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Çizelge 4.2’de verilmiştir. Eklenen bor ile birlikte aktivite azalmıştır, bunun nedeninin gözeneklerin tıkanması ve aynı zamanda asiditenin düşmesinin neden olduğu değerlendirilmiştir. Yapıya bor eklenmesi ile Çizelge 4.1.’deki gözenek çapı boyutunun azalması ve Şekil. 4.7.’deki DRIFT analiz sonuçları bunu desteklemektedir. En iyi aktiviteyi gösteren 5Ni@SBA-15 ve 5Ni-1B@SBA-15 katalizörlerinin ayrı ayrı aktivite sonuçları Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’te verilmiştir. Şekil 4.14.’te ise % 1 oranında eklenen borun H₂S varlığında aktiviteyi nasıl etkilediği görülmektedir. İlk 30 dakika ortamda H₂S yoktur. Şekil 4.12’ye bakıldığında ortamda H₂S yok iken 5Ni@SBA-15 katalizörü için hem metan hem de karbon dioksit dönüşüm değerleri 5Ni-1B@SBA-15 katalizörüne göre yüksektir. Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Çizelge 4.2 birlikte değerlendirildiğinde bu beklenen bir sonuçtur. 30. dakikada ortama 50 ppm H₂S eklenmesiyle birlikte iki katalizör için de metan ve karbon dioksit dönüşümleri ani bir şekilde düşmüştür. 5Ni@SBA-15 katalizöründe metan dönüşümü 105. dakikada sıfıra yaklaşırken, 5Ni-1B@SBA-15 katalizöründe 75. dakikada sıfıra ulaşmıştır. % 1 oranında eklenen bor, katalizörün dayanma süresinin 30 dakika kısalmasına neden olmuştur. Oluşması muhtemel B₂S₃ bileşiğinin erime noktasının ($\approx 563^{\circ}\text{C}$)[38,40] çalışma sıcaklığından (750°C) daha düşük olmasından dolayı oluşan B₂S₃ eriği nedeniyle katalizörün aktif yüzeyini kaplamasından kaynaklı olabileceği değerlendirilmiştir. Akçınar (2018) çalışmasında sıcakta borun kükürt ile tepkimeye gireceğini belirtmiştir[41]. Katalizörleri karbon dioksit dönüşümü için incelediğimizde, 5Ni@SBA-15 katalizörü için karbon dioksit dönüşümü 135. dakikada sıfıra yaklaşırken 5Ni-1B@SBA için bu değer 90 dakikaya düşmüştür. Kükürtsüz ortamda gerçekleşen reaksiyon için yapıya eklenen bor miktarı ile birlikte ters-su gazı yan reaksiyonunun önem kazandığını söylemek mümkündür. Kükürtlü ortam için de durum aynıdır. t=30 dak anında CO₂ dönüşümü/CH₄ dönüşümü oranı 5Ni@SBA-15 için 1,103 iken 5Ni-1B@SBA-15 için 1,130 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.13. 5Ni-1B@SA-15 katalizörünün 50 ppm H₂S olduğu ve H₂S olmadığı durum için dönüşüm değerleri a) metan dönüşümü b) karbon dioksit dönüşümü

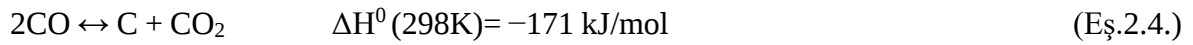
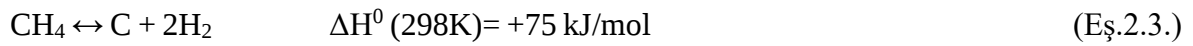


Şekil 4.14. 5Ni@SA-15 ve 5Ni-1B@SA-15 50 ppm H₂S Varlığında Reaksiyondaki Dönüşüm Değerleri a) Metan Dönüşümü b) Karbon Dioksit Dönüşümü

4.3. Karbon ve Kükürt Analizi

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için SBA-15 malzemesi destekli Ni ve/veya B içerikli katalizörlerin farklı sentez yöntemleri ile hazırlanması ve kok oluşumuna dayanıklı

katalizörlerin hazırlanması amaçlanmıştır. Aynı zamanda ülkemizde rezervi oldukça fazla olan bor mineralinin yeni bir uygulama alanı bulabilmesi amaçlanarak katalizörlerde güçlendirici bileşen (promoter) olarak kullanılması sağlanmıştır. Bu amaçla farklı oranlarda eklenen bor ilaveli katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası analizleri yapılmıştır. Böylece, bor ilavesinin karbon oluşumuna ve kükürt zehirlenmesine etkisi incelenmiştir. TGA analizine bakıldığında bor ilavesi ile karbon birikiminin azaldığı görülmektedir. Aktivasyon ve analiz sonuçları değerlendirildiğinde bor ilavesinin kükürt zehirlenmesine olumlu bir etkisi görülmemiştir.



Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi (Eş.2.3.) ile gösterilen reaksiyon metanın bozunma reaksiyonudur ve (Eş.2.4.) ile gösterilen reaksiyon ise Boudouard reaksiyonudur. Metanın bozunma reaksiyonu ve Boudouard reaksiyonu sonucu oluşan elementel karbon kok oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum da metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörün deaktivasyonuna neden olmaktadır [5].

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda H_2S varlığında gerçekleşme olasılığı olan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [26]:



(Eş.2.5.) ile gösterilen reaksiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden (Eş.2.6.) ile gösterilen reaksiyonun gerçekleşme olasılığının daha yüksek olduğu belirtilmiştir[26].

Kükürt kimyasal adsorpsiyonunun Ni üzerindeki reaksiyon mekanizması şu şekilde ifade edilmiştir [26]:



(Eş.2.7.) ile gösterilen reaksiyon ekzotermik ve tersinir bir reaksiyon olduğundan yüksek sıcaklıkta geri dönüşebilir. Yüzey tarafından adsorbe edilen kükürt oksitlenebilir NiO'ya geri döndürülebilir [26]:

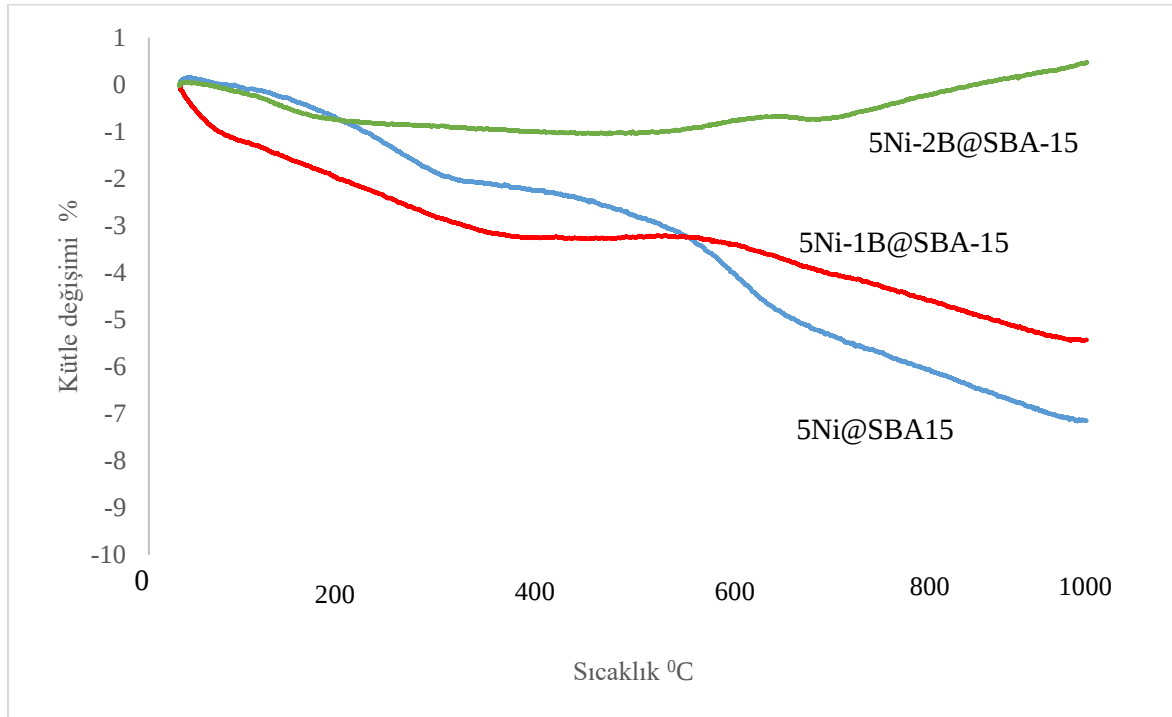


Sistemde O₂ varlığında gerçekleşme olasılığı olan reaksiyonlar (Eş.2.8.) ve (Eş.2.9.) ile gösterilmiştir. H₂O su buharı varlığında ise gerçekleşme olasılığı olan reaksiyonlar (Eş.2.10.), (Eş.2.11.) ve (Eş.2.12.) ile gösterilmiştir[26]. (Eş.2.2.) ile gösterilen CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O ΔH⁰ (298K)= +41 kJ/mol yan reaksiyonu sonucu oluşan su buharı bu reaksiyonları tetikleyebilmektedir [26].

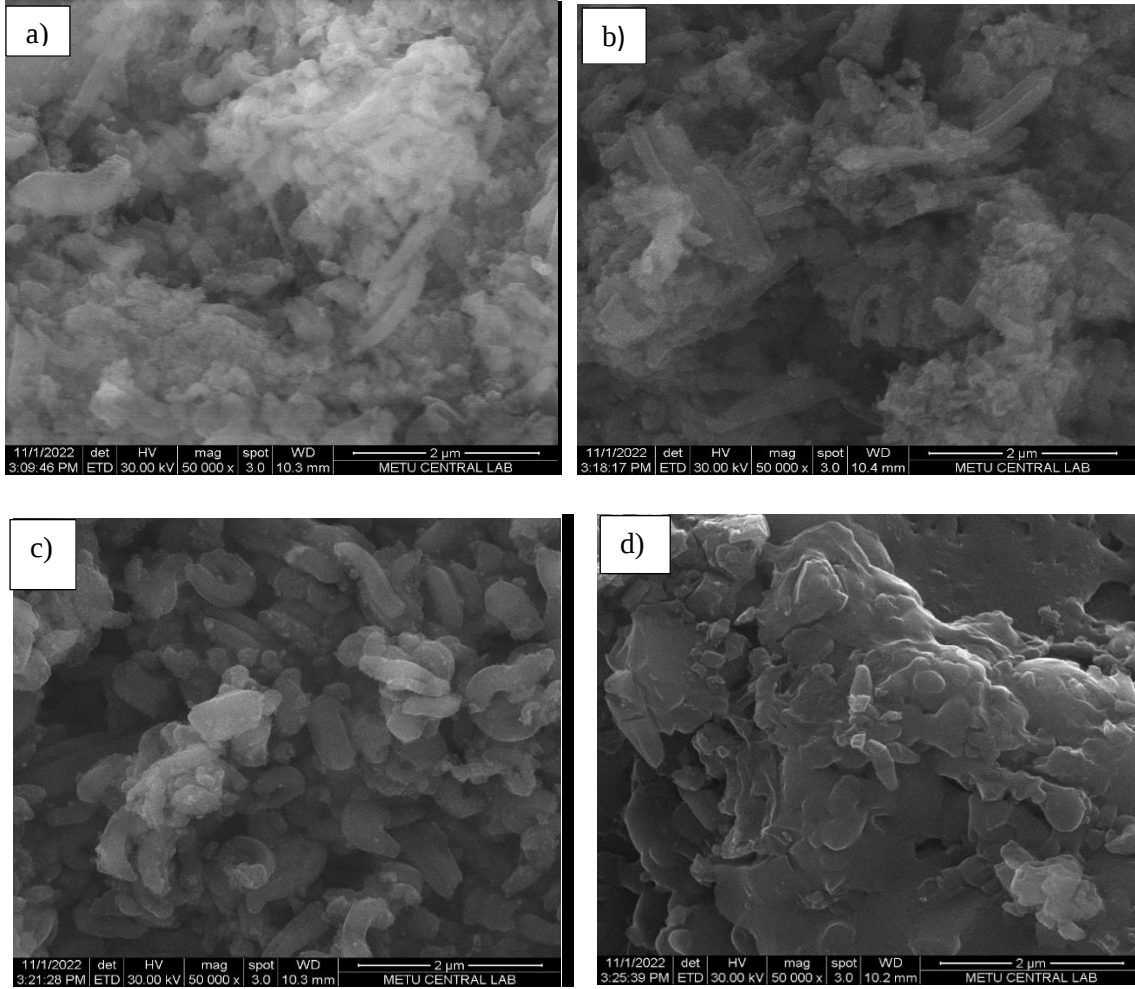


5Ni@SBA-15, 5Ni-1B@SBA ve 5Ni-2B@SBA-15 katalizörleri için kütle kaybı Perkin Elmer Pyris 1 TGA'da hava ortamında 25°C-950°C sıcaklık aralığında 10°C/dakika ısıtma hızında ölçülmüştür. 5Ni@SBA-15, 5Ni-1B@SBA-15 ve 5Ni-2B@SBA-15 katalizörlerinin TGA analizleri yapılarak yapıya eklenen borun karbon birikimine etkisi analiz edilmiştir. 400°C ve altındaki sıcaklıklardaki kütle kaybının suyun desorpsiyonundan ve amorf karbonun giderilmesinden kaynaklı olduğu önceki çalışmalarda rapor edilmiştir [4]. Daha yüksek sıcaklıklardaki kütle kaybının nedeni ise kokun oksijen ile reaksiyonundan kaynaklı oluşan karbonlu gazların uzaklaşmasından dolayı meydana gelmiştir [4]. Tez kapsamında hazırlanan 5Ni@SBA-15, 5Ni-1B@SBA-15 ve 5Ni-2B@SBA-15 katalizörlerinin TGA profilleri Şekil 4. 15.'te gösterilmektedir. Tez kapsamında hazırlanan 5Ni@SBA-15, 5Ni-1B@SBA-15 ve 5Ni-2B@SBA-15 katalizörleri incelendiğinde 400°C'den itibaren kütle kayıplarına bakıldığında yaklaşık % 5 ile en fazla 5Ni@SBA-15 katalizöründe görülmüştür. Kok oksidasyonundan kaynaklı kütle kaybı yüzdesi 5Ni-1B@SBA-15 katalizörü için %2,18 ve 5Ni-2B@SBA-15 için neredeyse yoktur. 5Ni-2B@SBA-15 katalizörü için 570°C' den itibaren gözlenen kütle artışı bor ve nikelin oksidasyonu ile açıklanabilir. TGA sonucuna

göre eklenen bor miktarının artmasıyla birlikte karbon birikimi önemli ölçüde azalmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda asiditenin azalmasının kok oluşumunu önleyeceği rapor edilmiştir [16,17]. Şekil 4.7. 'deki DRIFT analizinde yapıya eklenen borun asiditeyi azalttığı görülmektedir. Dolayısıyla eklenen bor ile birlikte asidik özelliğin azalmasından dolayı kok birikiminin azaldığı değerlendirilmektedir. Daha önce yapılan pek çok çalışmada yapıya eklenen borun karbon birikimini azalttığı rapor edilmiştir [8,12,14,15,16,17,18]. TGA sonucu Şekil 4.7.'deki DRIFT analizi ve literatürdeki diğer çalışmalarla uyumlu çıkmıştır.

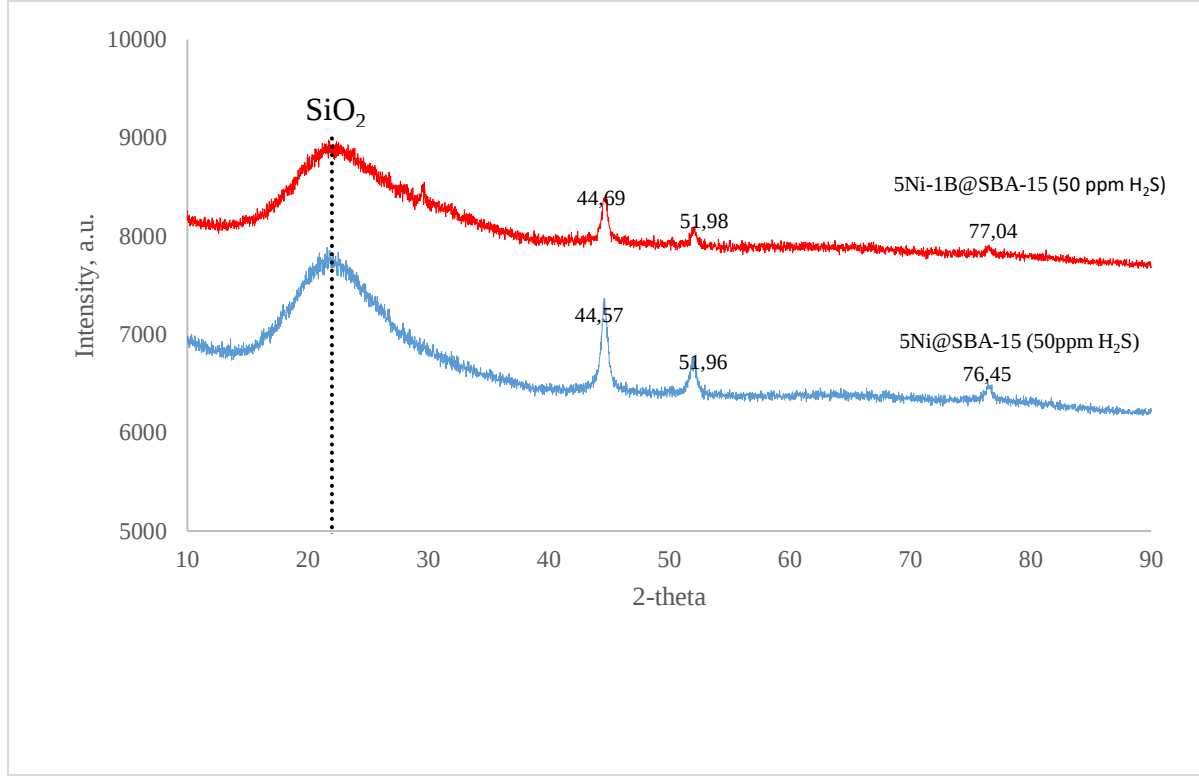


Şekil 4.15. H₂S yokluğunda yapılan reaksiyon sonrası katalizörlerin TGA profilleri



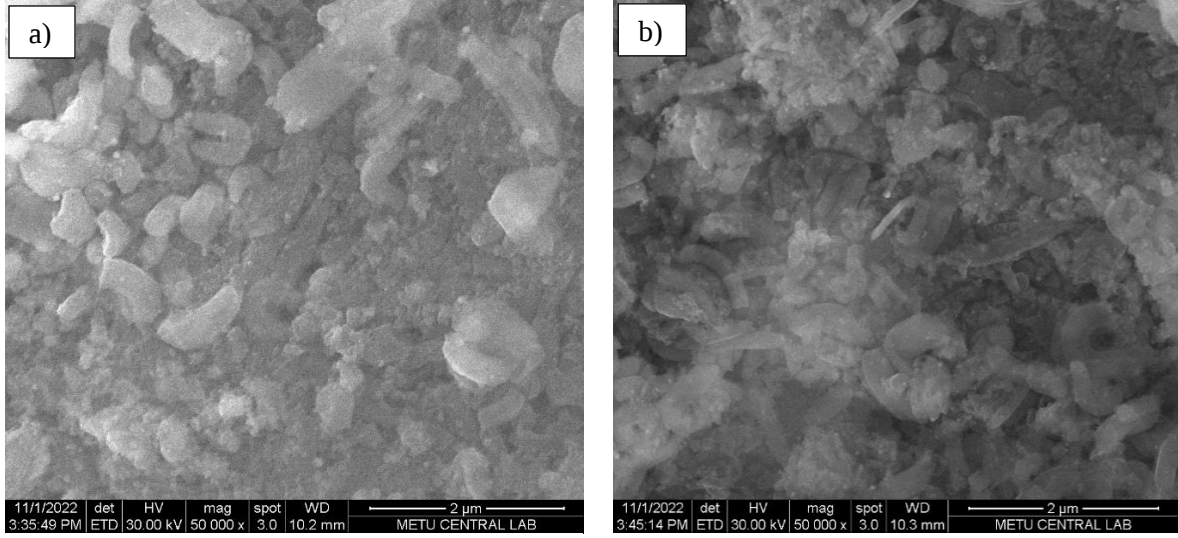
Resim 4.4. Hazırlanan katalizörlerin H_2S yok iken gerçekleşen reaksiyon sonrası SEM görüntüleri a)5Ni@SBA-15 b)5Ni-1B@SBA-15 c)5Ni-2B@SBA-15 d)5Ni-5B@SBA-15

Ortama H_2S gazı verilmeden gerçekleştirilen aktivasyon testlerinin sonucunda katalizörlerin SEM görüntüleri Resim 4.4. ile gösterilmektedir. Xu ve çalışma arkadaşları (2009) karbon birikimi için SEM analizinin sadece nitel bilgi sağladığını nicel olarak katkı sağlamadığını bildirmişlerdir [9]. Resim 4.4.'teki SEM görüntülerine baktığımızda sadece 5Ni@SBA için filament şeklinde karbon görünmektedir. Reaksiyon öncesi SEM görüntülerinde olduğu gibi reaksiyon sonrası görüntü için de 5Ni-5B@SBA-15 için yapının bozulduğu ve gözeneklerin tıklandığı söylenebilir. EDX sonucuna baktığımızda 5Ni@SBA-15 için kütlece % 21,17 olarak belirlenen karbon miktarı, 5Ni-5B@SBA-15 katalizörü için % 17,25 olarak bulunmuştur. Katalizörün belli bölgesine bakılarak yapılan EDX analizinin yanı sıra kesin sonuç veren TGA analizine baktığımızda da eklenen bor miktarının karbon birikimini azalttığı söylenmiştir. TGA analizi ile nicel olarak tespit edilen bu sonuç SEM görüntüleri ile nitel olarak desteklenmiştir.



Şekil 4.16. 50 ppm H₂S varlığındaki reaksiyon sonrası XRD analizleri

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için H₂S yokken gerçekleştirilen aktivasyon testlerinde en iyi aktivasyonu gösteren iki katalizörün 50 ppm H₂S varlığında aktivasyon testleri yapılmıştır. Şekil 4.16. 50 ppm H₂S varlığında gerçekleşen metanın kuru reformlanma reaksiyonundan sonra 5Ni@SBA-15 ve 5Ni-1B@SBA-15 katalizörlerinin XRD analizlerini göstermektedir. Reaksiyon öncesi katalizörlerin testinde (Şekil 4.4.) olduğu gibi görülen ilk kamburumsu çıkıntı SiO₂'ye aittir ve 15^o-40^o aralığında amorf yapının oluştuğunu göstermektedir [4]. 5Ni@SBA-15 ve 5Ni-1B@SBA-15 katalizörleride .(2θ:44,620; 52,020 ve 76,60) yakın yerlerde görülen belirgin üç pik ise Ni elementine ait olan üç pike aittir [4]. XRD sonuçlarına göre reaksiyon sonrasında katalizörlerin amorf yapısının korunduğu görülmektedir. Bor ilave edilen katalizörde piklerin sağ tarafa kaydığı ve genişlediği görülmektedir Bunun nedeninin Ni-B alaşımından [10] kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında XRD analizinde piklerin sağa kaymasının gözenek çapının azalmasından kaynaklandığı belirtilmiştir [35]. XRD sonucu literatür ile uyumlu çıkmıştır. XRD analizinde kükürtlü bir bileşiğe ait olabileceği değerlendirilen herhangi bir pike rastlanmamıştır.



Resim 4.5. Hazırlanan katalizörlerin 50 ppm H₂S varlığında gerçekleşen reaksiyon sonrası SEM görüntüleri a)5Ni@SBA-15 b)5Ni-1B@SBA-15

En iyi katalitik aktiviteyi gösteren 5Ni@SBA ve 5Ni-1B@SBA-15 katalizörlerinin 50 ppm H₂S varlığında aktivite testleri gerçekleştirilerek eklenen borun kükürt direncine etkisinin anlaşılması amaçlanmıştır. Resim 4.5. 50 ppm H₂S varlığında gerçekleşen reaksiyon sonrası 5Ni@SBA-15 ve 5Ni-1B@SBA-15 katalizörlerinin SEM görüntülerini vermiştir. İki katalizörde net bir karbon flamentine rastlanmamıştır. EDX analizlerini değerlendirdiğimizde ise, 5Ni@SBA-15 için % 1,52 oranında belirlenen kükürt, 5Ni-1B@SBA-15 katalizörü için dört farklı yerden alınan örnek için saptanmamıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Metanın kuru reformu (MKR), iki ana sera gazı olan metan (CH_4) ve karbondioksiti (CO_2), küresel ısınma sorunlarını azaltmak için yararlı olan sentez gazına (H_2 ve CO karışımı) dönüştürmek için kullanılan bir süreçtir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için katalizör sentezi çok önemlidir. Çünkü metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında gerçekleşen metanın ayrışması ve Boudouard sonucu oluşan karbonlar birikerek koklaşmaya neden olmakta ve katalizörün deaktivasyonuna neden olmaktadır. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda karşılaşılabilecek önemli sorunlardan biri de besleme gazında bulunma ihtimalinin yüksek olduğu sülfür ve bileşenlerinin katalizörü deaktive etmesidir. Beslemede, kükürt giderme işlemlerinden sonra doğal gaz veya biyogazda kalan eser seviyelerde bile kükürt bileşiklerinin varlığı, katalizörün deaktive olması için yeterlidir. Bu çalışmada, metanın kuru reformlanma reaksiyonu için bor ilaveli SBA-15 destekli mezogözenekli nikel katalizörler sentezlenmiştir. Bunun için öncelikle bor ve nikel HCl ve/veya NaCl varlığında farklı asiditedeki ortamlarda SBA-15' in yapısına tek kap yöntemiyle birlikte ilave edilmeye çalışılmıştır. Saf SBA-15 desteği hidrotermal metoduyla elde edilmiştir. Tek kap metoduyla elde edilen katalizörler için SEM analizi yapılmıştır. Hidrotermal metodla hazırlanan SBA-15'in yapısına nikel ve bor birlikte emdirme yöntemiyle ilave edilmiştir. Kütlece % 5 nikel ve % 0, 1, 2 ve 5 oranlarında bor ilaveli SBA-15 destekli katalizörlerin 750 $^{\circ}\text{C}$ ' sıcaklıkta ve 1 atm basınçta aktivasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonu öncesi ve sonrası yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları (XRD, SEM, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, DRIFTS, TGA) gerçekleştirilmiştir. Gözenek boyutu, gözenek çapı ve yüzey alanını belirleyerek eklenen bor miktarının gözenek çapını ve kristal boyutu nasıl etkilediğini anlamak amacıyla reaksiyon öncesi katalizörlere N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi yapılmıştır. Reaksiyon öncesi ve sonrası kristal-amorf yapıyı belirlemek ve oluşan pikler literatür ile karşılaştırılarak yapıda bulunan metal ve bileşikler tayin etmek için XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon öncesi ve sonrası sentezlenen bor ilaveli/ilavesiz katalizörlerin morfolojisinin incelenebilmesi ve yapıdaki kütlece metal yüzdelерinin belirlenmesi amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. Yapıya eklenen borun yüzey asiditesini nasıl etkilediğini anlamak için DRIFTS analizi ve borun karbon birikimine etkisini tespit etmek amacıyla TGA analizleri yapılmıştır. Karakterizasyon ve aktivasyon sonuçları aşağıdaki şekilde verilmiştir:

- SBA-15 destek malzemesinin XRD geniş açılı analizinde amorf yapının olduğu görülmüştür. Ayrıca dar açılı desende SBA-15'e ait pikler görülmüştür.
- SBA-15 destek malzemesinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve BJH (Barrett-Joyne-Halenda) yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımı incelendiğinde elde edilen izoterm altı tip izoterm içinden Tip IV ile uyumludur yani mezo gözenekli yapının olduğu görülmektedir.
- SBA-15 'in SEM görüntüsüne bakıldığında uzayan kıvrımlı yapılardan olduğu görülmektedir. Bu görüntü literatürdeki SBA-15'in SEM görüntüleri ile uyumlu çıkmıştır.
- Tek kap yöntemi ile sentezlenen B Katkılı SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin SEM sonuçları değerlendirildiğinde nikelin ve borun başarılı bir şekilde yapıya eklenemediği söylenebilmektedir. HCl içeren ortamda uygun asiditedinin sağlanmasıyla SBA-15 yapısı korunmuş ancak nikel ve bor pH'ın düşük olmasından dolayı yapıya girmediği değerlendirilmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde beklenen bir durumdur. NaCl bulunan ortamda ise asidik uygun asiditenin sağlanamamasından dolayı SBA-15 yapısı bozulmuştur. Hekzanol yapının oluşması için gerekli P123 ve TEOS etkileşiminin uygun asidik ortamda gerçekleşebileceği önceki çalışmalarda belirtilmiştir [35]. HCl+NaCl kullanılarak hazırlanan orta asiditedeki ortamın da nikel ve borun silika yapısına aynı anda girmesi için uygun asiditeyi sağlayamadığı değerlendirilmiştir. Ayrıca metal türünün de etkili olduğu değerlendirilmektedir.
- Birlikte emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörler için yapıya eklenen bor miktarının artmasıyla birlikte genel olarak BJH Ads. Gözenek hacmi, BET çoklu nokta yüzey alanı, BJH Ads. gözenek çapı değerlerinde düşüş görülmüştür. Özellikle 5Ni-5B@SBA-15 katalizöründe kütlece %5 oranında eklenen bor gözeneklerin iyice tıkanmasına neden olmuştur.
- Birlikte emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin XRD analizlerinden amorf yapının korunduğunu, nikelin bor ile alaşım oluşturma ihtimalinin olduğu sonuçlarına varılmıştır.
- İndirgenmiş katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine bakıldığında 5Ni-2B@SBA-15 ve 5Ni-5B@SBA-15 hariç katalizörlerde kılcal yoğunlaşma görülmüştür. SBA-15 desteğinde, 5Ni@SBA-15 ve 5Ni-1B@SSBA-15 katalizöründe dar gözenek boyutu dağılımlarına sahip olduğu bilinen gözenekli malzemelerle ilişkilendirilen H1 tipi histerisis döngüsü görülmüştür. Hazırlanan katalizörler kıyaslandığında yapıya % 2 ve %

5 oranlarında bor eklenen katalizörlerde gözeneklerin kapanmasından kaynaklı N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin değiştiği değerlendirilmektedir.

- 5Ni@SBA-15, 5Ni-1B@SBA-15, 5Ni-2B@SBA-15 katalizörlerinde elde edilen SEM görüntülerden saf SBA-15 gibi uzayan kıvrımlı yapılar görülmektedir.

Ancak, 5Ni-5B@SBA-15 katalizörünün görüntüsüne baktığımızda gözeneklerin kapanmasından dolayı yapının değiştiği değerlendirilmektedir.

- Yapıya eklenen % 1 oranındaki bor nikelden gelen asitliğin azalmasını sağlamıştır. % 2 ve % 5 oranında bor eklenen katalizörlerde Lewis ve Bronsted asitlerine ait dalga boylarında pikler net bir şekilde görülememiştir
- TGA profillerine baktığımızda borla birlikte asiditenin düşmesinden kaynaklı olarak eklenen bor ile birlikte karbon birikiminin azaldığı değerlendirilmiştir.
- Kütlece % 5 oranında eklenen bor ile birlikte metan dönüşümü % 70'ten % 10'a, karbon dioksit dönüşümü % 80'den % 10'a düşmüştür. Dönüşüm değerlerinin eklenen bor miktarı ile azalmasının nedeninin; eklenen borla birlikte asiditenin azalması, borun gözenekleri kapamasıyla ve kristal boyutun azalmasıyla ilgili olduğu değerlendirilmektedir.
- Yapıya eklenen bor miktarı ile birlikte ters-su gazı yan reaksiyonunun önem kazandığı görülmektedir.
- 30. dakikadan itibaren beslemeye verilen 50 ppm H_2S gazı bu dakikadan itibaren hem CH_4 hem de CO_2 dönüşümü değerlerinde nikel katalizörünün deaktivasyonuna bağlı olarak ani bir düşüş yaşanmasına neden olduğu değerlendirilmektedir.
- % 1 oranında bor eklenen katalizörün aktivasyon test sonuçlarına bakıldığında eklenen borun kükürt direncine karşı bir iyileştirme sağlamadığını söylemek mümkündür.

Öneriler:

- Kok birikimini önlerken aktivitenin düşmesini engellemek için yapıya çok az miktarlarda bor eklenmesi önerilmektedir.
- Kükürt zehirlenmesine karşı direncin artırılması için eser miktarlarda Na, K gibi aktif metallerin yapıya eklenerek aktivasyon testlerinin gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Li, L., Chen, J., Zhang, Q., Yang, Z., Sun, Y., & Zou, G. (2020). Methane dry reforming over activated carbon supported Ni-catalysts prepared by solid phase synthesis. *Journal of Cleaner Production*, 274, 122256.
2. Bu, K., Kuboon, S., Deng, J., Li, H., Yan, T., Chen, G., & Zhang, D. (2019). Methane dry reforming over boron nitride interface-confined and LDHs-derived Ni catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 252, 86-97.
3. Jang, W. J., Shim, J. O., Kim, H. M., Yoo, S. Y., & Roh, H. S. (2019). A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties. *Catalysis Today*, 324, 15-26.
4. Erdogan, B., Arbag, H., & Yasyerli, N. (2018). SBA-15 supported mesoporous Ni and Co catalysts with high coke resistance for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(3), 1396-1405.
5. Okutan, C., Arbag, H., Yasyerli, N., & Yasyerli, S. (2020). Catalytic activity of SBA-15 supported Ni catalyst in CH₄ dry reforming: effect of Al, Zr, and Ti co-impregnation and Al incorporation to SBA-15. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(27), 13911-13928.
6. Tu, X., Gallon, H. J., Twigg, M. V., Gorry, P. A., & Whitehead, J. C. (2011). Dry reforming of methane over a Ni/Al₂O₃ catalyst in a coaxial dielectric barrier discharge reactor. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(27), 274007.
7. Siang, T. J., Bach, L. G., Singh, S., Truong, Q. D., Phuc, N. H. H., Alenazey, F., & Vo, D. V. N. (2019). Methane bi-reforming over boron-doped Ni/SBA-15 catalyst: Longevity evaluation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(37), 20839-20850.
8. Singh, S., Nguyen, T. D., Siang, T. J., Phuong, P. T., Phuc, N. H. H., Truong, Q. D., & Vo, D. V. N. (2020). Boron-doped Ni/SBA-15 catalysts with enhanced coke resistance and catalytic performance for dry reforming of methane. *Journal of the Energy Institute*, 93(1), 31-42.
9. Bu, K., Deng, J., Zhang, X., Kuboon, S., Yan, T., Li, H., ... & Zhang, D. (2020). Promotional effects of B-terminated defective edges of Ni/boron nitride catalysts for coking-and sintering-resistant dry reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 267, 118692.
10. Xu, J., Chen, L., Tan, K. F., Borgna, A., & Saeys, M. (2009). Effect of boron on the stability of Ni catalysts during steam methane reforming. *Journal of Catalysis*, 261(2), 158-165.
11. Wu, R. C., Tang, C. W., Huang, H. H., Wang, C. C., Chang, M. B., & Wang, C. B. (2019). Effect of boron doping and preparation method of Ni/CeO₂, 5ZrO₂ catalysts on the performance for steam reforming of ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(28), 14279-14289.
12. Fouskas, A., Kollia, M., Kambolis, A., Papadopoulou, C., & Matralis, H. (2014). Boron-modified Ni/Al₂O₃ catalysts for reduced carbon deposition during dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 474, 125-134.

13. Cao, Y., Maitarad, P., Gao, M., Taketsugu, T., Li, H., Yan, T., & Zhang, D. (2018). Defect-induced efficient dry reforming of methane over two-dimensional Ni/h-boron nitride nanosheet catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 238, 51-60.
14. Bu, K., Kuboon, S., Deng, J., Li, H., Yan, T., Chen, G., & Zhang, D. (2019). Methane dry reforming over boron nitride interface-confined and LDHs-derived Ni catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 252, 86-97.
15. Al Abdulghani, A. J., Park, J. H., Kozlov, S. M., Kang, D. C., AlSabban, B., Pedireddy, S., & Takanabe, K. (2020). Methane dry reforming on supported cobalt nanoparticles promoted by boron. *Journal of Catalysis*, 392, 126-134.
16. Siang, T. J., Pham, T. L., Van Cuong, N., Phuong, P. T., Phuc, N. H. H., Truong, Q. D., & Vo, D. V. N. (2018). Combined steam and CO₂ reforming of methane for syngas production over carbon-resistant boron-promoted Ni/SBA-15 catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 262, 122-132.
17. Lu, M., Zhang, X., Deng, J., Kuboon, S., Faungnawakij, K., Xiao, S., & Zhang, D. (2020). Coking-resistant dry reforming of methane over BN–nanoceria interface-confined Ni catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 10(13), 4237-4244.
18. Wu, J. C., & Chou, H. C. (2009). Bimetallic Rh–Ni/BN catalyst for methane reforming with CO₂. *Chemical Engineering Journal*, 148(2-3), 539-545.
19. Zhang, Y., Yao, Y. F., Qiao, Y. Y., & Wang, G. C. (2021). First-principles theoretical study on dry reforming of methane over perfect and boron-vacancy-containing h-BN sheet-supported Ni catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(1), 617-627.
20. Cao, Y., Lu, M., Fang, J., Shi, L., & Zhang, D. (2017). Hexagonal boron nitride supported mesoSiO₂-confined Ni catalysts for dry reforming of methane. *Chemical Communications*, 53(54), 7549-7552.
21. Fu, Y., Kong, W., Pan, B., Yuan, C., Li, S., Zhu, H., & Zhang, J. (2022). Boron-promoted Ni/MgO catalysts for enhanced activity and coke suppression during dry reforming of methane. *Journal of the Energy Institute*.
22. Deng, J., Bu, K., Shen, Y., Zhang, X., Zhang, J., Faungnawakij, K., & Zhang, D. (2022). Cooperatively enhanced coking resistance via boron nitride coating over Ni-based catalysts for dry reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 302, 120859.
23. Deng, J., Yang, B., Liu, Y., Zhang, X., Zheng, J., & Zhang, D. (2022). Sintering-and coking-resistant nickel catalysts embedded in boron nitride supported nickel aluminate spinels for dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 118706.
24. Park, J. H., & Chang, T. S. (2022). Enhanced coke resistance of boron-promoted Co/P/Al₂O₃ catalysts in dry reforming of methane. *Research on Chemical Intermediates*, 48(8), 3403-3413.
25. Mancino, G., Cimino, S., & Lisi, L. (2016). Sulphur poisoning of alumina supported Rh catalyst during dry reforming of methane. *Catalysis Today*, 277, 126-132.
26. Cimino, S., Lisi, L., & Mancino, G. (2017). Effect of phosphorous addition to Rh-supported catalysts for the dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(37), 23587-23598.

27. Chein, R. Y., Chen, Y. C., & Chen, W. H. (2021). Experimental Study on Sulfur Deactivation and Regeneration of Ni-Based Catalyst in Dry Reforming of Biogas. *Catalysts*, 11(7), 777.
28. Akansu, H., Arbag, H., Tasdemir, H. M., Yasyerli, S., Yasyerli, N., & Dogu, G. (2022). Nickel-based alumina supported catalysts for dry reforming of biogas in the absence and the presence of H₂S: Effect of manganese incorporation. *Catalysis Today*, 397, 37-49.
29. Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
30. Epp, J. (2016). X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (pp. 81-124). Woodhead publishing.
31. Muniz, F. T. L., Miranda, M. R., Morilla dos Santos, C., & Sasaki, J. M. (2016). The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 72(3), 385-390.
32. Arbağ, H. (2017). Ni-Co içelikli bimetalik katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki performanslarına katalizör sentez sürecindeki emdirme sırasının etkileri. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 22(1), 39-52.
33. Can, M., Akça, B., Yilmaz, A., & Üner, D. (2005). Synthesis and characterization of Co-Pb/SBA-15 mesoporous catalysts. *Turkish Journal of Physics*, 29(5), 287-294.
34. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., & Dogu, G. (2010). Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(6), 2296-2304.
35. Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G., & Dogu, T. (2019). Catalytic performances of Ni and Cu impregnated MCM-41 and Zr-MCM-41 for hydrogen production through steam reforming of acetic acid. *Catalysis Today*, 323, 191-199.
36. Okutan, Ç., Arbağ, H., Yaşyerli, N., & Yaşyerli, S. (2023). Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda karbon oluşumunu azaltan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin geliştirilmesi: Sentez ortamının etkisi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 38(1), 71-84.
37. Arbağ, H., Yaşyerli, S., Yaşyerli, N., Doğu, G., & Doğu, T. (2018). Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda indirgeme ve reaksiyon sıcaklıklarının mezogözenekli alümina destekli nikel katalizörlerin aktivitelerine ve karbon oluşumuna etkileri. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33(1), 63-73.
38. Bloyer, D. R., Cho, J., & Martin, S. W. (1993). Infrared Spectroscopy of Wide Composition Range $x\text{Na}_2\text{S}+(1-x)\text{B}_2\text{S}_3$ Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(11), 2753-2759.
39. Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G., & Dogu, T. (2018). Effect of W incorporation on the product distribution in steam reforming of bio-oil derived acetic acid over Ni based Zr-SBA-15 catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(7), 3629-3642.

40. Chen, H. Y., & Gilles, P. W. (1970). High molecular weight boron sulfides. V. Vaporization behavior of the boron-sulfur system. *Journal of the American Chemical Society*, 92(8), 2309-2312.
41. Akçınar, C. N. (2018). *Borfosfatlar ve metal borfosfatlar üzerine yapılan ve elde edilen bilimsel sonuçların kronolojik olarak değerlendirilmesi* Master's thesis, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

EKLER

EK-1. Scherrer Denklemi ile Belirlenen Kristal Boyut için Örnek Hesaplama

$$FWHM = \frac{n \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta} \quad (\text{Scherrer Denklemi})$$

FWHM: “Full width at half maximum” en büyük yansıma pikinin yarısının genişliği

n: Şekil sabiti

λ : X ışınının dalga boyu

L: kristal boyutu

θ : Bragg Açısı

İndirgenmiş 5Ni@SBA-15 katalizörünün kristal boyutunu belirlemek için yapılan örnek hesaplama:

$$FWHM = 0,645^\circ$$

$$n = 0,89$$

$$\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$$

L: kristal boyutu

$$2\theta = 44,59^\circ$$

$$\theta = 22,295^\circ$$

$$L = \frac{(0,89) \cdot \frac{1,5406 \text{ \AA}}{10 \text{ nm}}}{(0,645^\circ \cdot (\frac{\pi}{180^\circ})) \cdot \cos(22,295^\circ \cdot \frac{\pi}{180^\circ})} = 12,19 \text{ nm}$$

EK-2. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ dönüşümü ve $\text{H}_2\text{-CO}$ verimini belirlemek için yapılan örnek hesaplamalar

Reaktant gazların (CH_4 ve CO_2) ve ürün olarak oluşan gazların (H_2 ve CO) için gaz kromatografisiyle kalibrasyonları yapılmıştır [38].Yapılan kalibrasyon sonucunda elde edilen eğimlerin eğrileri Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Reaktanta ve Ürün Gazların Gaz Kromatografisi için Kalibrasyon Eğrisi Eğim Değerleri

Reaktant ve Ürün Gazlar	Kalibrasyon Eğrisi Eğimi
CH_4	$1,25 \cdot 10^{-6}$
CO_2	$3,76 \cdot 10^{-6}$
H_2	$3,27 \cdot 10^{-7}$
CO	$3,85 \cdot 10^{-6}$

Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu için metan ve karbon dioksit için dönüşüm değerleri ve metana göre hidrojen ve karbon monoksitin verim değerleri hesaplanmıştır. Hazırlanan katalizörlerden 5Ni@SBA-15 için 750°C sıcaklık ve 1 atm basınçta ve ortamda H_2S yokken gerçekleşen aktivite testinin 60. dakikasındaki alan değerleri kullanılmıştır. Gazların alan değerleri Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. 5Ni@SBA-15 katalizörü için 60. dakikada ortamda H_2S yokken GC'den belirlenen reaktant ve ürün gazların alan değerleri

Reaktant ve Ürün Gazlar	Alan Değerleri
CH_4	61703
CO_2	13096
H_2	633528
CO	74094

X gazının hacimce yüzdesi = (X gazının alanı x X gazı için oluşturulan kalibrasyon eğrisinin eğimi) formülü kullanılarak reaktant ve ürün gazların hacimce yüzdeleri hesaplanmıştır ve değerler Çizelge 2.3.'te verilmiştir.

EK-2. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için CH₄-CO₂ dönüşümü ve H₂-CO verimini belirlemek için yapılan örnek hesaplamalar

Çizelge 2.3. 5Ni@SBA katalizörü için 60. dakikada reaktant ve ürün gazlarının reaktör çıkışındaki hacimce yüzde değerleri

Reaktant ve Ürün Gazlar	Hacimce Yüzde Değerleri
CH ₄	0,0771
CO ₂	0,0492
H ₂	0,2072
CO	0,2853

$\beta_X = (\text{Üründeki X gazının yüzdesi} / \text{X gazının alanı})$ ve $\beta'_X = \beta_X / \beta_{CO_2}$ olmak üzere CH₄, CO₂, H₂ ve CO için β ve β' faktörleri Çizelge 2.4'te verilmiştir. GC cihazı çıkışındaki X gazının molar akış hızı $F_X = \beta'_X \cdot X \text{ gazının alanı}$ olmak üzere GC çıkışındaki gazların molar akış hızları da Çizelge 2.4.'te yer almaktadır.

Çizelge 2.4. GC Çıkışında gazların molar akış hızları

Reaktant ve Ürün Gazlar	Alan	β	β'	F
CH ₄	61703	$1,25 \cdot 10^{-6}$	0,3	18510,9
CO ₂	13096	$3,76 \cdot 10^{-6}$	1	13096
H ₂	633528	$3,27 \cdot 10^{-7}$	0,08	50682,24
CO	74094	$3,85 \cdot 10^{-6}$	0,95	70389,3

Reaktant gazlar olan metan ve karbon dioksitin girişteki molar akış hızlarını belirleyebilmek için karbon denkliği kurulmuştur.

Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu: $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$

Ters Su Gazı Reaksiyonu: $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$

Karbon denkliği: $F^o_{CH_4} + F^o_{CO_2} = F_{CO_2} + F_{CH_4} + F_{CO} + F_{Karbon}$

$$F^o_{CH_4} = F^o_{CO_2}$$

$$F_{Karbon} \approx 0$$

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

EK-2. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için CH₄-CO₂ dönüşümü ve H₂-CO verimini belirlemek için yapılan örnek hesaplamalar

$$2F^o_{CH_4} = (18510,9) + (13096) + (70389,3)$$

$$F^o_{CH_4} = F^o_{CO_2} = 50998,1$$

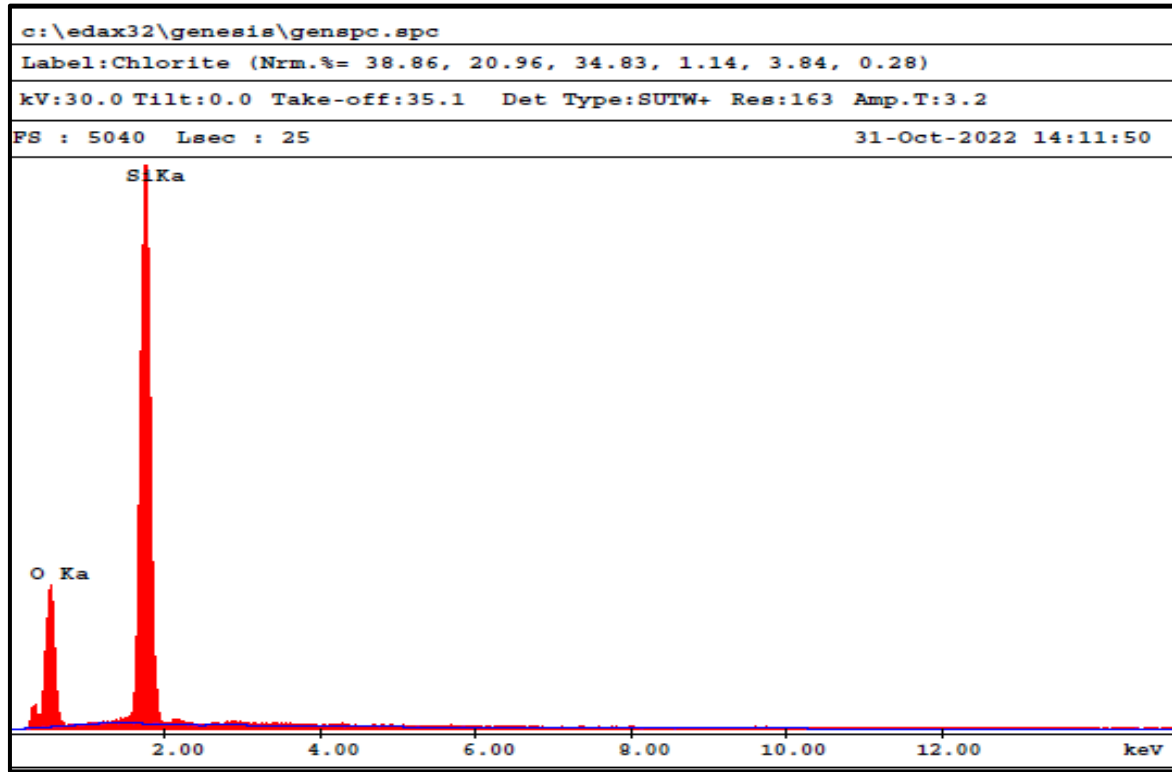
$$\text{Metan Dönüşümü(\%)} = \frac{CH_{4,giren} - CH_{4,çıkan}}{CH_{4,giren}} * 100 = \frac{50998,1 - 18510,9}{50998,1} * 100 = \% 67,3$$

$$\text{Karbon Dioksit Dönüşümü(\%)} = \frac{CO_{2,giren} - CO_{2,çıkan}}{CO_{2,giren}} * 100 = \frac{50998,1 - 13096}{50998,1} * 100 = \% 74,3$$

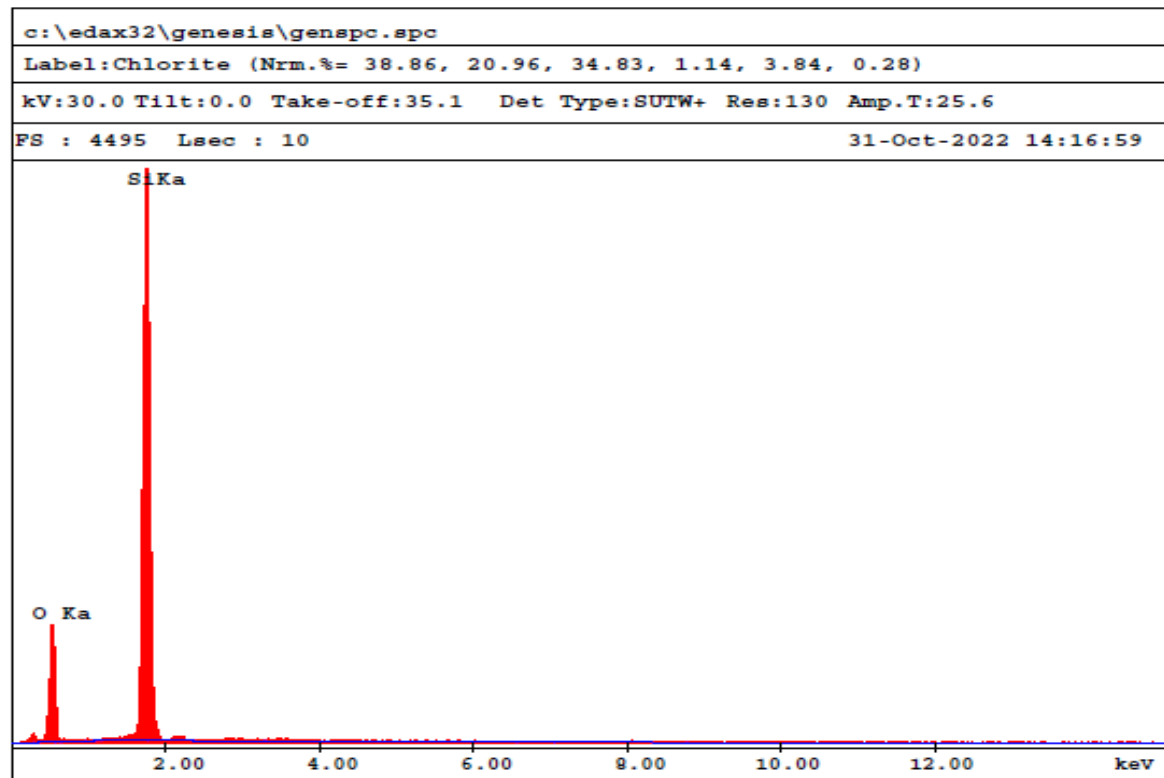
$$H_2 \text{ verimi} = \frac{H_2}{CH_{4,giren}} = \frac{50682,24}{50998,1} = 0,993$$

$$CO \text{ verimi} = \frac{CO}{CH_{4,giren}} = \frac{70389,3}{50998,1} = 1,38$$

EK-3. Tek kap yöntemiyle elde edilen malzemelerin EDX analiz sonuçları

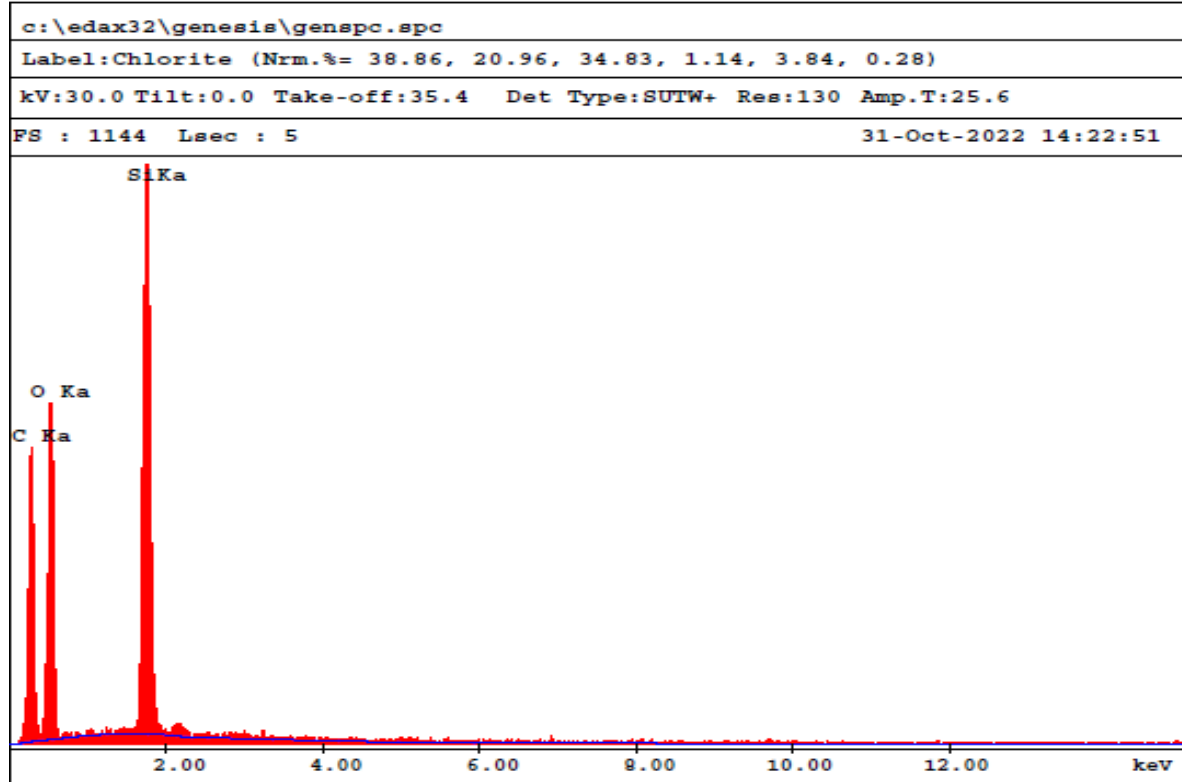


Şekil 3.1. HCl bulunan ortamda sentezlenen malzemenin EDX analiz sonucu



Şekil 3.2. NaCl bulunan ortamda sentezlenen malzemenin EDX analiz sonucu

EK-3. (devam) Tek kap yöntemiyle elde edilen malzemelerin EDX analiz sonuçları



Şekil 3.3. HCl+NaCl bulunan ortamda sentezlenen malzemenin EDX analiz sonucu

Şekil 3.3.'te görülen karbonun SEM analizi öncesi kullanılan karbon kağıdından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.



Gazili olmak ayrıcalıktır