



**METANIN KURU REFORMLANMA REAKSİYONU İÇİN YENİ
KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Çiğdem OKUTAN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2020

Çiğdem OKUTAN tarafından hazırlanan “METANIN KURU REFORMLANMA REAKSİYONU İÇİN YENİ KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

İkinci Danışman: Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Serpil TAKAÇ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Ayla ALTINTEN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Emine BAYRAKTAR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Meltem DOĞAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Süleyman KARACAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 17/09/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Cevriye GENCER

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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.

Çiğdem OKUTAN

17/09/2020

METANIN KURU REFORMLANMA REAKSİYONU İÇİN YENİ KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

(Doktora Tezi)

Çiğdem OKUTAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2020

ÖZET

Bu çalışmada, metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile sentez gazı eldesi için aktif, kararlı ve karbon oluşumuna karşı dirençli katalizörler geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, SBA-15 destekli Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti katalizörleri ile Al-SBA-15 ve Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörleri farklı sentez yöntemleri ile hazırlanmıştır. Mezogözenekli SBA-15 destek malzemesi hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Al-SBA-15 ve Zr-SBA-15 destek malzemeleri tek-kap hidrotermal sentez yöntemiyle HCl (A), NaCl (S) ve HCl ile NaCl'ün (B) birlikte ilave edildiği üç farklı sentez koşulunda sentezlenmiştir. Hazırlanan tüm katalizörlerin reaksiyon öncesi ve/veya sonrası XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, ICP-OES, SEM, TEM, TG, piridin adsorplanmış FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki aktiviteleri 750 °C sıcaklıkta sabit yataklı reaktör sisteminde test edilmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 destekli Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti katalizörleri arasında en yüksek aktivite 5Ni@ katalizöründen elde edilirken, bu katalizörün yapısında yüksek miktarda karbon birikimi belirlenmiştir. Sentez çözeltisine HCl ve NaCl'ün birlikte ilave edilerek hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni (5Ni@10Al-B) katalizörü yüksek katalitik aktivite göstermesine rağmen bu katalizörün yapısında da yüksek miktarda karbon birikimi olmuştur. Alüminyum kaynağının katalizörün aktivitesine ve karbon oluşumu üzerine etkisini incelemek amacıyla alüminyum nitrat tuzu kullanılarak sentezlenen 5Ni@10Al (n)-B katalizöründe bu çalışmada ulaşılan en yüksek katalitik aktivite (%86 CH₄ ve %88 CO₂ dönüşümü, 1,36 H₂ verimi) elde edilmiş ve dört saatlik reaksiyon sonrası katalizör yüzeyindeki karbon miktarı da %0,015 olarak bulunmuştur. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörleri arasında en yüksek aktiviteyi ve aktiviteye göre en düşük karbon oluşumunu 5Ni@10Zr-A katalizörü ile elde edilmiştir. Sentez koşulunun ürünün yapısal ve fiziksel özelliklerini ve özellikle SBA-15 malzemesinin morfolojisini ve asiditesini değiştirdiği belirlenmiştir. 5Ni@10Al(n)-B katalizörü üzerinde yürütülen deneysel çalışmalar sonucu reaksiyonun görünür aktivasyon enerjisi 16,45 kcal/mol bulunmuştur.

Bilim Kodu : 91209

Anahtar Kelimeler : Metanın kuru reformlanma reaksiyonu, SBA-15, Al-SBA-15, Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörler

Sayfa Adedi : 129

Danışman : Prof.Dr. Nail YAŞYERLİ

İkinci Danışman : Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ

DEVELOPMENT OF NEW CATALYSTS FOR DRY REFORMING OF METHANE

(Ph. D. Thesis)

Çiğdem OKUTAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2020

ABSTRACT

The aim of this study is to develop active, stable and carbon-resistant catalysts to produce synthesis gas by dry reforming of methane. For this purpose, SBA-15 supported Ni, Ni-Al, Ni-Zr, and Ni-Ti catalysts and Al-SBA-15, Zr-SBA-15 supported Ni catalysts were synthesized by different methods. Mesoporous SBA-15 support material was synthesized by using a hydrothermal procedure. Al-SBA-15 and Zr-SBA-15 support materials were synthesized following a one-pot hydrothermal synthesis method in three different synthesis conditions using HCl (A), NaCl (S) and both HCl and NaCl (B). All catalysts were characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption isotherms, ICP-OES, SEM, TEM, TG and pyridine adsorbed FTIR analysis before and/or after reaction tests. All prepared catalysts were tested in dry reforming of methane at 750 °C in a fixed bed reactor. Among SBA-15 supported Ni, Ni-Al, Ni-Zr, and Ni-Ti catalysts prepared by the impregnation method, 5Ni@ catalyst showed the highest catalytic activity in dry reforming of methane; however, a high amount of carbon formation was obtained in the structure of this catalyst. Although Al-SBA-15 supported Ni catalyst prepared by adding HCl and NaCl together to the synthesis solution showed high catalytic activity, there was also a high amount of carbon deposition in the structure of this catalyst. The highest catalytic activity achieved in this study (86% CH₄ and 88% CO₂ conversion, 1.36 H₂ yield) was obtained in 5Ni@10Al (n)-B catalyst, which was synthesized using aluminium nitrate salt to investigate the effect of aluminium source on catalyst activity and carbon formation, and the amount of carbon on catalyst surface at the end of 4 h reaction was 0.015%. Among Zr-SBA-15 supported Ni catalysts, the highest catalytic activity was obtained with 5Ni@10Zr-A catalyst. It was found that the synthesis condition changed the structural and physical properties of the product, and in particular the morphology and acidity of the SBA-15 material. The apparent activation energy of the reaction was found to be 16.45 kcal/mol as a result of experimental studies conducted on 5Ni@10Al (n)-B catalyst.

Science Code : 91209

Key Words : Dry reforming of methane, SBA-15, Al-SBA-15, Zr-SBA-15 supported Ni catalysts

Page Number : 129

Supervisor : Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

Co-Supervisor : Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam boyunca değerli bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ'ye teşekkürlerimi sunuyorum. Güvenini, desteğini ve samimiyetini daima bana hissettiren, yol göstericiliği ile çalışmalarına ışık tutan Sayın Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmalarına değerli bilgileriyle ışık tutan Sayın Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ hocama en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez izleme komitesi toplantılarında değerli bilgi ve tecrübelerini bizden esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Meltem DOĞAN ve Sayın Prof. Dr. Süleyman KARACAN hocalarıma çok teşekkür ederim.

Manevi desteğini esirgemeyen ve beni yetiştirerek bu günlere gelmemi sağlayan canım BABAMA, canım ANNEME, AİLEME, her zaman yanımda olan hayat arkadaşım çok değerli eşim Ramazan OKUTAN'a tüm desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora çalışmalarım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen ve her zaman bana destek olan Hale AKANSU, Büşra ERYILDIRIM ve Mert Yekta DOĞAN'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarına BİDEB 2211-A Genel Yurt İçi Doktora Burs Programı ile destek veren TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına 06/2018-16 No' lu proje ile destek veren Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu	3
2.2. SBA-15 Destek Malzemeleri ile Literatürde Yapılan Çalışmalar.....	9
2.3. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu için Yapılan Kinetik Çalışmalar	18
3. DENEYSEL METOD	19
3.1. Katalizör Sentezi	19
3.1.1. Saf SBA-15 malzemesinin sentezi	20
3.1.2. SBA-15 destekli Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti içerikli katalizörlerin sentezi.....	21
3.1.3. Alüminyum veya Zirkonyum içerikli SBA-15 destek malzemelerinin sentezi.....	23
3.1.4. Alüminyum veya Zirkonyum içerikli SBA-15 destekli Ni katalizörlerin sentezi	27
3.2. Katalizör Karakterizasyon Çalışmaları	30
3.2.1. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi	30
3.2.2. X-ışını kırınımı (XRD) analizi	30

Sayfa

3.2.3. Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) analizi	32
3.2.4. Piridin adsorplanmış malzemelerin FTIR analizi	32
3.2.5. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM).....	32
3.2.6. Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM).....	32
3.2.7. Termogravimetrik (TG) analizi	33
3.3. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu Deneyleri.....	34
3.3.1. Sabit yatak reaktör sistemi.....	34
3.3.2. Kinetik çalışma için yürütülen aktivite deneyleri.....	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları	39
4.1.1. Saf SBA-15	39
4.1.2. SBA-15 destekli Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti katalizörlerinin karakterizasyonu.....	44
4.1.3. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin karakterizasyonu.....	54
4.1.4. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin karakterizasyonu.....	69
4.2. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu Aktivite Test Sonuçları	79
4.2.1. SBA-15 destekli Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti katalizörlerinin aktivite deneyleri ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları	81
4.2.2. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin aktivite deneyleri ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları	87
4.2.3. Alüminyum kaynağının katalitik aktiviteye ve karbon birikimine etkisi	93
4.2.4. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin aktivite deneyleri ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları	99
4.2.5. 5Ni@10Al (n)-B Katalizörü Üzerinde Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu için Görünür Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	105
5. SONUÇLAR.....	109
KAYNAKLAR	113

Sayfa

EKLER.....	121
EK-1. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen metan ve karbondioksit dönüşümü, karbon monoksit ve hidrojen seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama	122
EK-2. Scherrer yasası ile belirlenen nikelin kristal boyutu için örnek bir hesaplama.....	127
EK-3. Bragg yasası ile belirlenen duvar kalınlığı için örnek bir hesaplama	128
ÖZGEÇMİŞ	129

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Ni ve Pt katalizörleri üzerinde görünür aktivasyon enerjileri	18
Çizelge 3.1. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörler ve metal oranları	29
Çizelge 3.2. Hazırlanan katalizörlere uygulanan reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon testleri	33
Çizelge 4.1. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan SBA-15 malzemesinin fiziksel özellikleri	40
Çizelge 4.2. Emdirme yöntemi hazırlanan katalizörlerin fiziksel özellikleri	44
Çizelge 4.3. 5Ni@ katalizörü için XRD analizi	48
Çizelge 4.4. Emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 destekli katalizörlerin Ni kristal boyutu	49
Çizelge 4.5. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin ICP-OES analiz sonucu	50
Çizelge 4.6. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin fiziksel özellikleri	55
Çizelge 4.7. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin XRD analizi	58
Çizelge 4.8. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin Ni kristal boyutu	59
Çizelge 4.9. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin ICP-OES analiz sonucu	59
Çizelge 4.10. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan SBA-15 malzemesinin fiziksel özellikleri	64
Çizelge 4.11. 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün XRD analizi	66
Çizelge 4.12. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin fiziksel özellikleri	70
Çizelge 4.13. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin XRD analizi	73
Çizelge 4.14. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin Ni kristal boyutu	74
Çizelge 4.15. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin ICP-OES analiz sonucu	75
Çizelge 4.16. Emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 destekli katalizörlerin aktivite test sonuçları (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1)	84
Çizelge 4.17. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin aktivite test sonuçları (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1)	91

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.18. Farklı alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin aktivite test sonuçları (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1).....	96
Çizelge 4.19. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin aktivite test sonuçları (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1).....	103

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan SBA-15 malzemesinin şematik gösterimi	21
Şekil 3.2. SBA-15 destekli Ni içerikli katalizörün emdirme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi	23
Şekil 3.3. SBA-15 destekli Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti içerikli katalizörlerin emdirme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi	23
Şekil 3.4. Tek-kap hidrotermal yöntem ile HCl varlığında sentezlenen Al veya Zr içerikli SBA-15 destek malzemesinin şematik gösterimi	25
Şekil 3.5. Tek-kap hidrotermal yöntem ile NaCl varlığında sentezlenen Al veya Zr içerikli SBA-15 destek malzemesinin şematik gösterimi	26
Şekil 3.6. Tek-kap hidrotermal yöntem ile hem HCl hem de NaCl varlığında sentezlenen Al veya Zr içerikli SBA-15 destek malzemesinin şematik gösterimi	27
Şekil 3.7. 5Ni@10Al-A katalizörünün emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi	29
Şekil 3.8. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için kullanılan dolgulu kolon sürekli akış reaktör sistemi	35
Şekil 4.1. Saf SBA-15 malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	40
Şekil 4.2. Saf SBA-15 malzemesinin gözenek çap dağılımı	41
Şekil 4.3. Saf SBA-15 malzemesinin dar açılı X-ışını kırınım deseni	42
Şekil 4.4. Saf SBA-15 malzemesinin geniş açılı X-ışını kırınım deseni	42
Şekil 4.5. Piridin adsorplanmış saf SBA-15 malzemesinin FTIR sonucu	43
Şekil 4.6. a) saf SBA-15 ve Ni içerikli b) Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti içerikli katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	45
Şekil 4.7. a) saf SBA-15 ve Ni içerikli b) Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti içerikli katalizörlerin gözenek çap dağılımları	46
Şekil 4.8. Emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 destekli Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti katalizörlerinin dar açılı XRD desenleri	47
Şekil 4.9. Emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 destekli Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti katalizörlerinin geniş açılı XRD desenleri (+ Ni, Δ Tetragonal-ZrO ₂ , $\circ$ Anatase-TiO ₂ , $\diamond$ Rutile-TiO ₂)	49

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. Piridin adsorplanmış SBA-15 ve SBA-15 destekli 5Ni@, 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörlerinin FTIR sonucu.....	51
Şekil 4.11. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) gözenek çap dağılımları	56
Şekil 4.12. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin dar açılı XRD desenleri.....	57
Şekil 4.13. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin geniş açılı XRD desenleri (+ Ni).....	58
Şekil 4.14. Piridin adsorplanmış SBA-15 ve Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin FTIR sonucu	60
Şekil 4.15. 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) gözenek çap dağılımı	65
Şekil 4.16. 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün a) dar açılı XRD deseni b) geniş açılı XRD deseni (+ Ni)	67
Şekil 4.17. Piridin adsorplanmış 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün FTIR sonucu.....	68
Şekil 4.18. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) gözenek çap dağılımları	71
Şekil 4.19. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin dar açılı XRD desenleri.....	72
Şekil 4.20. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin geniş açılı XRD desenleri (+ Ni).....	74
Şekil 4.21. Piridin adsorplanmış Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin FTIR sonucu	76
Şekil 4.22. SBA-15 destekli 5Ni@, 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörleri ile elde edilen a) CH ₄ ve b) CO ₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1)	82
Şekil 4.23. SBA-15 destekli 5Ni@, 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörleri ile elde edilen metan dönüşümüne göre belirlenen a) H ₂ ve b) CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1)	83
Şekil 4.24. SBA-15 destekli 5Ni@, 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörleri ile elde edilen karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen a) H ₂ ve b) CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1)	83

Şekil	Sayfa
Şekil 4.25. SBA-15 destekli 5Ni@, 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA sonuçları.....	85
Şekil 4.26. SBA-15 destekli 5Ni@, 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analizi.....	87
Şekil 4.27. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen a) CH ₄ ve b) CO ₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1).....	89
Şekil 4.28. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen metan dönüşümüne göre belirlenen a) H ₂ ve b) CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1).....	90
Şekil 4.29. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen a) H ₂ ve b) CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1).....	90
Şekil 4.30. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA sonuçları.....	91
Şekil 4.31. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analizi.....	93
Şekil 4.32. Farklı alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen a) CH ₄ ve b) CO ₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1).....	94
Şekil 4.33. Farklı alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen metan dönüşümüne göre belirlenen a) H ₂ ve b) CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1).....	96
Şekil 4.34. Farklı alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen a) H ₂ ve b) CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1).....	96
Şekil 4.35. Farklı alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA sonuçları.....	97
Şekil 4.36. Farklı alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analizi.....	99

Şekil	Sayfa
Şekil 4.37. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen a) CH ₄ ve b) CO ₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1)	100
Şekil 4.38. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen metan dönüşümüne göre belirlenen a) H ₂ ve b) CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1)	102
Şekil 4.39. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen a) H ₂ ve b) CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1)	102
Şekil 4.40. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA sonuçları	103
Şekil 4.41. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analizi	105
Şekil 4.42. Tekrar sentezi gerçekleştirilen 5Ni@10Al (n)-B-T katalizörünün CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri (Reaksiyon şartları: 750 °C; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1)	106
Şekil 4.43. 923 ve 1023 K sıcaklık aralığında Arrhenius grafiği. Katalizör: 5Ni@10Al (n)-B-T. (Reaksiyon şartları: 0,05 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1. GHSV = 72,000 mL/h.g-kat)	107

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. SBA-15'in oluşum mekanizması.....	10
Resim 2.2. Zr (IV) iyonlarının SBA-15 morfolojisi üzerine etkisinin şematik gösterimi	15
Resim 4.1. Saf SBA-15 malzemesinin SEM görüntüleri a) 30 000 ve b) 50 000 büyütme	43
Resim 4.2. a) Saf SBA-15, b) 5Ni@, c) 5Ni-10Al@ ve d) 5Ni-10Zr@ katalizörlerinin 50 000 büyütmede SEM görüntüleri.....	52
Resim 4.3. İndirgenmiş SBA-15 destekli 5Ni@ katalizörünün a) analiz çalışmasının yapıldığı bölgenin TEM fotoğrafı b) silindirik kanallar c) bal peteği yapısı.....	53
Resim 4.4. 5Ni-10Al@ katalizörünün a) analiz çalışmasının yapıldığı bölgenin TEM fotoğrafı b) silindirik kanallar c) bal peteği yapısı.....	54
Resim 4.5. a) 5Ni@10Al-A, b) 5Ni@10Al-S, c) 5Ni@10Al-B katalizörlerinin SEM görüntüleri	61
Resim 4.6. 5Ni@10Al-B katalizörünün TEM görüntüsü a) bal peteği yapısı, b) silindirik kanallar.....	62
Resim 4.7. 5Ni@10Al-B katalizörünün a) EDX haritalamasının yapıldığı bölgenin TEM fotoğrafı b) Ni & Al & Si haritası (kırmızı noktalar: nikel, yeşil noktalar: alüminyum, mavi noktalar: silisyum).....	63
Resim 4.8. 5Ni@10Al-S katalizörünün TEM görüntüsü a) 500 nm b) 100 nm.....	63
Resim 4.9. 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün farklı büyütmede SEM fotoğrafları.....	69
Resim 4.10. a) 5Ni@10Zr-A, b) 5Ni@10Zr-B, c) 5Ni@10Zr-S katalizörlerinin SEM görüntüleri	77
Resim 4.11. a) 5Ni@10Zr-A, b) 5Ni@10Zr-B, c) 5Ni@10Zr-S katalizörlerinin TEM görüntüleri.....	79
Resim 4.12. SBA-15 destekli 5Ni@, b) 5Ni-10Al@ ve c) 5Ni-10Zr@ katalizörlerinin reaksiyon sonrası 50 000 büyütmede SEM fotoğrafları	85
Resim 4.13. a) 5Ni@10Al-B ve b)5Ni@10Al-S katalizörlerinin reaksiyon sonrası 50 000 büyütmede SEM fotoğrafları.....	92
Resim 4.14. a) 5Ni@10Al (n)-B ve b)5Ni@10Al-B katalizörlerinin reaksiyon sonrası 100 000 büyütmede SEM fotoğrafları	98

Resim**Sayfa**

Resim 4.15. a) 5Ni@10Zr-A, b)5Ni@10Zr-S ve c) 5Ni@10Zr-B katalizörlerinin reaksiyon sonrası 50 000 büyütmede SEM fotoğrafları.....	104
---	-----

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

d	Düzlemler arasındaki mesafe
B_{gerçek}	FWHM (Full width at half maximum), radyan
L	Kristal boyutu, nm
n	Kristal şekil faktörü
ΔH°	Reaksiyon entalpisi, kJ/mol
θ	Kırınım açısı
λ	Dalga boyu, Å
E_A	Aktivasyon enerjisi, kcal/mol
X_{CH4}	Metanın dönüşümü
F_{CH4}	Metanın beslemedeki akış hızı, mol/s
m	Katalizör miktarı, g
-R_{CH4}	Reaksiyon hızı, mol/g.s
k	Reaksiyon hız sabiti, mol/g.s
R	İdeal gaz sabiti, kcal/mol.K
T	Sıcaklık, K

Kısaltmalar

Açıklamalar

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyes-Halenda
FTIR	Fourier transform infrared spektrometresi
GC	Gaz kromatografi
ICP-OES	Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon
spektrometresi	
SBA	Santa Barbara Amorf
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi

Kısaltmalar**Açıklamalar****TGA**

Termogravimetrik analiz

XRD

X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Dünyada bilinen fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesi nedeni ile yakın gelecekte enerji kıtlığının ortaya çıkması beklenmektedir [1]. Diğer taraftan, fosil yakıtların kullanımı sonucu artan küresel ısınma ile birlikte son yıllarda yapılan çalışmalar daha temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına odaklanmıştır [2-3]. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri de organik atıkların anaerobik dönüşümü ile elde edilen biyogazdır [4-6]. Biyogaz; renksiz, kokusuz ve yanıcı bir gaz olmakla birlikte biyogazın enerji değerini yapısındaki metan (CH_4) miktarı tayin eder. Genellikle biyogazdaki metan miktarı hacimce %50-75 arasında değişirken, biyogazın ikinci önemli bileşeni olan karbondioksit (CO_2) biyogazda hacimce %25-50 arasında bulunur. Dolayısıyla biyogazın büyük bir kısmını önemli ölçüde sera etkisi yaratan metan ve karbondioksit oluşturur [7]. Biyogaz, metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile hidrojen ve karbon monoksit (sentez gazı) karışımına dönüştürülebilir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonucu elde edilen sentez gazındaki H_2/CO oranı yaklaşık 1:1 olup bu orandaki sentez gazı “Fischer-Tropsch” yöntemiyle üretilecek birçok sıvı hidrokarbonların sentezinde hammadde olarak kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır [8-11]. Ayrıca, elde edilen sentez gazından metanol, amonyak gibi değerli kimyasalların üretimi de yapılabilir [12]. Ancak, metanın kuru reformlanma reaksiyonunun dışında paralel olarak gerçekleşebilen yan tepkimeler de vardır. Bu yan reaksiyonlardan metanın parçalanması ve “Boudouard” reaksiyonları karbon oluşumuna neden olurken, ters su gazı reaksiyonu ve metanın su buharı ile reformlanma reaksiyonu H_2/CO mol oranının birden daha düşük değerde olmasına yol açmaktadır.

Araştırmacılar, metanın kuru reformlanma reaksiyonunda genel olarak karbon oluşumuna dirençli, kararlı ve yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizörlerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yaygın olarak Rh, Ru, Pt ve Ir gibi soy metaller ve Ni, Co gibi geçiş metalleri katalizörün aktif bileşeni olarak kullanılmaktadır [13-15]. Rh, Ru gibi soy metaller oldukça kararlı ve aktif olmalarına rağmen Ni katalizörleri daha ekonomik ve doğada bol bulunmaları nedeniyle metanın kuru reformlanma reaksiyonunda sıkça kullanılmaktadır [16]. Ancak, Ni katalizörlerinin sinterleşme, karbon oluşumu gibi deaktivasyona neden olan sorunları bulunmaktadır. Tek metalli katalizörlerin yanı sıra Ni-Co gibi bimetalik katalizörler de katalitik aktiviteyi artırmak için literatürde çalışılmıştır [17-18]. Katalizör destek malzemesi olarak ise ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 gibi malzemelerinin yanı sıra düzenli gözenek yapısına sahip MCM-41

ve SBA-15 gibi mezogözenekli malzemeler de çokça kullanılmaktadır. Literatürde yüzey asiditesi nötr olan SBA-15 malzemesinin yüzeyinde asidik bölgeler yaratmak ve termal kararlılığını artırmak için yapısına metal iyonlarını (Al, Zr, Ti) eklenmesi üzerine çalışmalar yürütülmüştür [19-21]. Ancak, SBA-15 malzemesinin sentez şartlarının oldukça asidik olması ($\text{pH} \ll 1$) metal iyonlarının tek-kap hidrotermal sentez yöntemi ile yapıya yerleştirilmesini zorlaştırmaktadır [22]. Literatürde metal iyonlarının yapıya istenilen miktarda yerleşmesi amacıyla SBA-15 sentez çözeltisinin asidik özelliği değiştirilerek çalışmalar yürütülmüştür. Bu amaçla sentez çözeltisine inorganik tuzlar (NaCl, KCl) eklenerek SBA-15 destek malzemesinin yapısına metal iyonları yerleştirilmeye çalışılmıştır [21].

Doktora çalışması kapsamında, SBA-15 destekli Al, Zr ve Ti içerikli Ni katalizörleri emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Literatürde tek-kap hidrotermal yöntem ile oldukça asidik ortamda sentezlenen SBA-15 yapısına metal iyonlarının yerleştirebilmek amacıyla sentez sırasında NaCl tuzu kullanılmıştır. Al ve Zr içerikli SBA-15 destek malzemeleri üç farklı ortamda hazırlanmıştır. Birincisi, sentez sırasında HCl asit kullanılarak kütlece %10 metal içerecek şekilde Al-SBA-15 ve Zr-SBA-15 destek malzemeleri hazırlanmıştır. İkinci olarak, sentez sırasında NaCl tuzu kullanılarak kütlece %10 metal içerecek şekilde Al-SBA-15 ve Zr-SBA-15 destek malzemeleri sentezlenmiştir. Son olarak da, sentez sırasında hem HCl hem de NaCl birlikte kullanılarak kütlece %10 metal içerecek şekilde Al-SBA-15 ve Zr-SBA-15 destek malzemeleri sentezlenmiştir. Hazırlanan tüm katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonunda 0,1 g katalizör kullanılarak 750°C sıcaklıkta ve $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$ besleme oranında aktiviteleri test edilmiştir. Alüminyum kaynağının katalitik aktiviteye ve karbon oluşumu üzerine etkisini incelemek amacıyla farklı alüminyum kaynağı kullanılarak HCl ve NaCl varlığında sentezlenen katalizör de metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivitesi test edilmiştir. Hazırlanan tüm katalizörlerin reaksiyon öncesi X-ışınım kırınım deseni (XRD), N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), piridin adsorplanmış numunelerin FTIR, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası karbon analizi yapabilmek amacıyla kullanılmış katalizörlerin termogravimetrik (TG), XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda yüksek ve kararlı aktivite gösteren ve karbon oluşumuna dirençli katalizör üzerinde kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

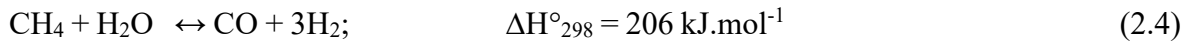
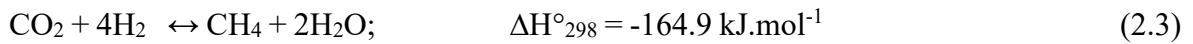
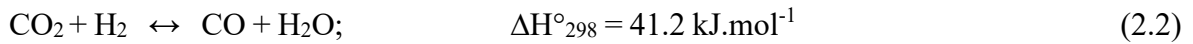
Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için yeni katalizörlerin tasarlanması ve geliştirilmesi ile ilgili literatür araştırması üç bölümden meydana gelmektedir. İlk bölümde metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili yapılan çalışmalar özetlenmiştir. Daha sonraki bölümde katalizör destek maddesi olarak kullanılan SBA-15 malzemeleri ve bu malzemelere metal yüklenmesi ile ilgili çalışmalara yer verilmiştir. Son bölümde ise metanın kuru reformlanma reaksiyonu için yapılan kinetik çalışmalar verilmiştir.

2.1. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu

Metanın karbon dioksit ile reformlanması sonucu sentez gazı üretimi, büyük oranda sera etkisine neden olan iki gazı (CH_4 ve CO_2) kullandığı için oldukça önemli bir reaksiyondur. Sentez gazı ($\text{H}_2 + \text{CO}$) saflaştırılma işleminden sonra yakıt hücrelerinde hidrojen üretimi için de kullanılabilir [23-24]. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu (Eş. 2.1) endotermik bir reaksiyon olup elde edilen sentez gazındaki H_2/CO oranı yaklaşık 1/1'dir.

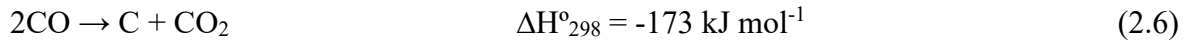
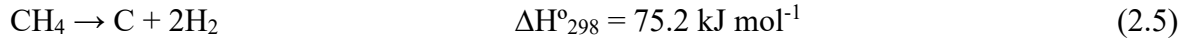


Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonucunda oluşan H_2 ortamdaki CO_2 ile reaksiyona girerek ters su gazı reaksiyonu (Eş. 2.2) gerçekleşebilmekte ve bu yan reaksiyon sebebiyle sentez gazındaki H_2/CO mol oranı birden daha düşük değerde olmaktadır. Bu yan reaksiyona ilave olarak metanlaşma reaksiyonu (Eş. 2.3) ve metanın su buharı ile reformlanma reaksiyonu (Eş. 2.4) da gerçekleşebilmektedir. Bu iki reaksiyon da H_2 verimini ve H_2/CO mol oranını etkilemektedir.



Metanın kuru reformlanma reaksiyonun en önemli sorunlarından biri reaksiyon sırasında karbon oluşumuna neden olan yan reaksiyonların gerçekleşmesidir. Karbon oluşumuna

neden olan reaksiyonlar CH_4 parçalanması (Eş. 2.5) ve/veya “Boudouard” (Eş. 2.6) reaksiyonlarıdır. Metanın parçalanması reaksiyonu endotermik reaksiyon olup 550-600 °C’den yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, “Boudouard” reaksiyonu ise ekzotermik reaksiyon olması nedeniyle 650 °C’den daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [25-26]. Bu yan reaksiyonlar sebebiyle katalizörün yüzeyinde biriken karbon, katalizörün aktivitesini düşürmekte ve reaktörün tıkanmasına yol açmaktadır.



Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılacak katalizörler, yüksek, kararlı aktiviteye sahip ve karbon oluşumuna karşı dirençli olmalıdır. Literatürde metanın kuru reformlanma reaksiyonu için yaygın olarak Ru, Rh, Pt, Ir gibi soy metaller ve Ni, Co gibi geçiş metalleri katalizörün aktif metali olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Soy metallere göre daha ekonomik olması ve doğada fazla miktarda bulunması nedeniyle Ni katalizörlerinin geliştirilmesi üzerine literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Ni katalizörleri metanın kuru reformlanma reaksiyonunda çok fazla tercih edilmelerine rağmen karbon oluşumuna karşı iyi direnç gösterememesi nedeniyle araştırmacılar katalizör yüzeyinde karbon oluşumunu azaltmak amacıyla Ni katalizörlerinin modifikasyonu üzerine yoğunlaşmıştır [27].

Literatürde metanın kuru reformlanma reaksiyonunda Ni katalizörünün hem aktivitesini artırmak hem de karbon oluşumunu azaltmak amacıyla katalizörünün yapısına bazı soy metallerin veya yükseltgeyicilerin ilave edildiği çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla, Arbag ve diğerlerinin (2010) yaptıkları çalışmada; Rh içerikli Ni-MCM-41 katalizörleri metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. Ni esaslı katalizöre Rh ilavesiyle katalizörün hem aktivitesinin hem de kararlılığının artırılabilirdiğini göstermişlerdir [28]. Aynı çalışma grubunun 2011 yılında yaptığı bir diğer çalışmada Ru ve Mg içerikli Ni-MCM-41 katalizörleri hazırlanarak Ru ve Mg metallerinin katalizörün aktivitesine olan etkisi araştırılmıştır. Öncelikle doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan Ni-MCM-41 katalizörünün yapısına farklı oranlarda Ru ilave edilerek hazırlanan katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. %1 Ru içeren katalizörün metanın kuru reformlanma reaksiyonunda hidrojen verimini artırarak H_2/CO oranının bire yaklaştığı ifade edilmiştir. Daha sonra Ru içerikli Ni-MCM-41 katalizörüne farklı oranlarda eklenen Mg

metalinin reaksiyonda metan dönüşümünü artırdığı ve ters su gazı reaksiyonunu baskıladığı gözlemlenirken, Mg metalinin ise karbon oluşumu üzerinde bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir [27]. Arbag ve diğerlerinin (2013) yürüttükleri başka bir çalışmada ise metanın kuru reformlanma reaksiyonunda W ve Mg metallerinin mezogözenekli alümina destekli Ni katalizörlerine olan etkisi incelenmiştir. Katalizöre W eklenmesi reaksiyon sırasında oluşan karbonun oluşumunu azaltırken, Mg'un ise karbon oluşumunu azaltmaya yönelik bir etkisinin olmadığı ifade edilmiştir [29]. De Miguel ve diğerleri (2012) hazırladıkları Pt içerikli Al_2O_3 destekli Ni katalizörlerinin aktivitesini metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denemişlerdir. Reaksiyon sonucunda katalizör yapısına eklenen çok az miktardaki Pt'nin katalizördeki karbon birikimini azalttığını ve katalizörün kararlılığını artırdığını gözlemlemişlerdir [30]. De Souza ve diğerleri (2009) gerçekleştirdikleri çalışmada, metanın kuru reformlanma reaksiyonu için CaO metalinin ZrO_2 destekli Ni katalizörünün aktivitesi üzerine olan etkisini incelemişlerdir. En yüksek katalitik aktiviteyi molce %8 oranında CaO içeren katalizörden elde edildiğini ve CaO'in oksijen değişimi kapasitesinin Ni katalizöründe oluşan karbonun giderilmesinde etkili olduğunu belirlemişlerdir [31]. Qian ve diğerlerinin (2014) yaptıkları bir çalışmada ise emdirme yöntemi ile hazırlanan La içerikli Ni/SBA-15 katalizörünü metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denemişlerdir. Katalizörün yapısına ilave edilen La metali, SBA-15 üzerinde Ni dağılımını iyileştirdiğini ve böylelikle katalizörün aktivitesini ve kararlılığını artırdığını belirtmişlerdir [32]. Daza ve diğerleri (2009) Ce içerikli Al ile modifiye edilmiş mineral kil destekli Ni katalizörlerini metanın kuru reformlanma reaksiyonu için sentezlemişlerdir. Katalizördeki Ce varlığının katalizörün yüzeyinde oluşan karbon birikimini azalttığını ve buna bağlı olarak katalizörün kararlılığını artırdığını belirlemişlerdir. En düşük karbon miktarını kütlece %3 oranında Ce içeren katalizörde gözlemlemişlerdir [33].

Nikel metaline ilave olarak kobaltın da metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek aktivite ve kararlılık gösterdiği literatürde bildirilmektedir. Arbag ve diğerlerinin (2016) metanın kuru reformlanma reaksiyonu için mezogözenekli alümina destekli bimetalik Ni-Co katalizörleriyle yürüttükleri bir çalışmada Ni-Co alaşım oluşumunun, katalizörün aktivitesini ve kararlılığını geliştirdiğini ve katalizörü karbon oluşumuna karşı dirençli hale getirdiğini belirtmişlerdir [34]. Monometalik Ni/ CeO_2 ve bimetalik Co-Ni/ CeO_2 katalizörlerinin metanın kuru reformlanma reaksiyonu için aktivitesinin karşılaştırıldığı Turap ve diğerleri (2019) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise; Co/Ni oranının 0,8 olan katalizörün en yüksek katalitik aktivite ve kararlılık gösterdiğini ve Co'nın karbon oluşumunu

azaltmaya yönelik önemli bir etkisinin olduğunu raporlamışlardır [17]. Gao ve diğerlerinin (2017) SiO_2 destekli bimetalik Ni-Co katalizörleri üzerine yaptığı bir çalışmada ise; 700 °C’de gerçekleştirilen metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonucunda %82 CO_2 ve %79 CH_4 dönüşümlerinin karbon oluşumu gözlenmeden elde edildiğini bildirmişlerdir [35]. Al-Fatesh ve diğerlerinin (2019) yaptıkları çalışmada ise $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ destekli Ni ve/veya Co katalizörlerini metanın kuru reformlanma reaksiyonu için incelemişlerdir. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında hazırladıkları katalizörlerin katalitik aktivite testlerini 500-800 °C aralığında yürütmüşlerdir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonucunda en yüksek CH_4 dönüşümü (%91) ve H_2/CO oranını (0,96) 800 °C sıcaklıkta yapılan kalsinasyon işlemine tabii tutulan bimetalik %2,5Co-%2,5Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ katalizöründen elde edildiğini bildirmişlerdir. Bu durumu, Ni ve Co arasındaki sinerjinin etkili olması ve yüksek sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon işleminin metal-destek maddesi etkileşimini geliştirerek katalizörün kararlılığını artırması ile ilgili olduğunu açıklamışlardır [36]. Bimetalik Ni-Co katalizörlerinde Co’ın etkisini araştıran bir başka çalışma da Movasati ve diğerleri (2019) tarafından yapılmıştır. Hazırladıkları $\text{CeO}_2\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$ destekli Ni ve Ni-Co katalizörlerini metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denemişlerdir. Katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarına göre katalizöre Co’ın eklenmesiyle katalizörün fiziksel/kimyasal özelliklerinin geliştiğini ve aktif metal/destek maddesinin güçlü etkileşmesi nedeniyle katalizörün karbon oluşumuna karşı dirençli hale geldiğini belirtmişlerdir [37].

Literatürde reaksiyon sırasında meydana gelen karbon oluşumunu azaltması için yer alan başka bir yaklaşım ise Ni esaslı katalizörlerin farklı destek maddesi ile hazırlanarak metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denenmesidir. Pizzolitto ve diğerleri (2019) yaptıkları bir çalışmada CeO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 ve TiO_2 destekli Ni katalizörlerini metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denemişlerdir. Düşük yüzey alanı ve düzensiz Ni partiküllerinin dağılımı nedeniyle TiO_2 destekli katalizörün metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite göstermediğini, SiO_2 ve ZrO_2 destekli katalizörlerin ise orta düzeyde aktivite gösterdiğini ifade etmişlerdir. Diğer taraftan, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve CeO_2 destekli katalizörlerin diğer katalizörlere göre daha iyi aktivite ve kararlılık gösterdiğini, özellikle uzun ömürlülük aktivite deneyinde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destekli katalizörün sabit H_2 verimi ile 70 saat boyunca yüksek ve kararlı aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir [38]. Destek malzemesinin Ni katalizörü üzerine etkisini araştıran bir başka çalışma ise Rong-jun ve diğerleri (2015) tarafından yapılmıştır. Gerçekleştirdikleri çalışmada SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (MA), ZrO_2 ve MgO destekli Ni katalizörlerini metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir.

Metal-destek maddesi arasındaki yüksek etkileşim nedeniyle en yüksek aktivite ve kararlılığı MgO ile modifiye edilmiş Al_2O_3 destekli katalizörünün gösterdiğini ifade etmişlerdir. MgO- Al_2O_3 destekli katalizörün 100 saatlik uzun ömürlülük testinde de üstün katalitik performans gösterdiğini belirtmişlerdir [39]. MgO- Al_2O_3 destekli Ni katalizörlerini Bach ve diğerleri (2020) de metanın kuru reformlanma reaksiyonu için incelemişlerdir. Destek malzemesinin asidik veya bazik yapıda olması katalizörün aktifliğini ve karbon oluşumunu etkilediğini, bu nedenle katalizöre MgO ilave edilmesi katalizörün bazikliğini artırdığını, aktif metal ve destek maddesi arasındaki etkileşimini geliştirerek nikelin destek malzemesi üzerine olan dağılımını iyileştirdiğini ve katalizörün koklaşma sebebiyle deaktivasyona uğramasına engel olduğunu belirtmişlerdir [40].

Literatürde yüksek yüzey alanına ve düzenli gözenek dağılımına sahip mezogözenekli destek malzemelerinin mikro gözenekli malzemelere göre karbon oluşumuna karşı daha iyi direnç gösterdiği belirtilmiştir [41]. Mustu ve diğerleri (2015) farklı yüzey aktif maddeler kullanarak sentezledikleri mezogözenekli ZrO_2 destekli Ni katalizörlerini metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denemişlerdir. P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) blok kopolimeri kullanarak hidrotermal yöntem ile sentezledikleri 5Ni- ZrO_2 -P katalizörünün en yüksek yüzey alanına sahip olduğunu ve nikelin destek malzemesine uygun dağılım gösterdiğini belirtmişlerdir. 5Ni- ZrO_2 -P katalizörü ile 600 °C ve $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{CO}_2$:1/1/1 besleme oranında gerçekleştirdikleri 4 saatlik aktivite deneyinde katalizörün kararlı aktivite gösterdiğini ve TGA analizi sonucunda katalizörde karbon oluşumuna rastlanılmadığını ifade etmişlerdir [42]. Katalizör destek malzemesi morfolojisinin katalizörün aktivitesine ve kararlılığına olan etkisini araştıran Sokolov ve diğerleri (2012) hazırladıkları nanoyapılı, mezogözenekli ve makrogözenekli La_2O_3 - ZrO_2 destekli Ni katalizörlerini metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denemişlerdir. Mezogözenekli Ni/ La_2O_3 - ZrO_2 katalizörünün 180 saatlik uzun ömürlülük testinde kararlı aktivite gösterdiğini, nanoyapılı ve makrogözenekli Ni/ La_2O_3 - ZrO_2 katalizörlerinin ise 100 saatlik uzun ömürlülük testinde başlangıçtaki aktivitelerinin %20'sini kaybettiğini bildirmişlerdir. Mezogözenekli katalizörde NiO parçacıklarının destek malzemesi üzerinde daha iyi dağılım göstermesi nedeniyle metal-destek malzemesi etkileşiminin arttığı ve grafit karbon nedeniyle deaktivasyona karşı daha dirençli hale geldiğini ifade etmişlerdir [43]. Sun ve diğerlerinin (2011) yaptıkları bir çalışmada ise P123 blok kopolimeri kullanarak mezogözenekli CaO - ZrO_2 destekli Ni katalizörlerini birlikte çöktürme veya emdirme yöntemleri ile sentezlemişlerdir. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörün diğer katalizöre göre metan dönüşümünün ve kararlılığının daha

yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Sentez yönteminin katalizörün fizikokimyasal özelliklerini önemli derecede etkilediğini belirtmişlerdir [44]. Literatürde düzenli yapıli mezogözenekli silika malzemelerinin keşfinden sonra MCM-41 ve SBA-15 malzemelerinin metanın kuru reformlanma reaksiyonu için destek malzemesi olarak kapsamlı bir şekilde araştırıldığı görölmektedir. Liu ve diğlerleri (2009) tarafından yapılan bir çalışmada farklı oranlarda Ni içerecek şekilde MCM-41 destekli Ni katalizörlerini doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlemişlerdir. Hazırladıkları katalizörleri metanın kuru reformlanma reaksiyonunda 750 °C ve CH₄/CO₂/He=1/1/2 besleme oranında denemişlerdir. Ni katalizörlerinin yüksek aktivite göstermelerine rağmen reaksiyon sırasında oluşan karbonun aktiviteyi olumsuz etkilediğini bildirmişlerdir [45]. Aynı çalışma grubunun yaptığı bir başka çalışmada ise bimetalik Ni-Ti-, Ni-Mn- ve Ni-Zr-MCM-41 katalizörlerini metal-destek maddesini etkileşiminin artırılması amacıyla hazırlamışlardır. Ti- ve Mn- içereikli katalizörlerde metal dağılımının Zr içereikli Ni-MCM-41 katalizörüne göre daha düşük olduğunu bildirmişlerdir. Ti- ve Mn- içereikli Ni-MCM-41 katalizörlerinin Ni-MCM-41 katalizörüne göre daha düşük aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. Zr- içereikli Ni katalizörü Ni-MCM-41 katalizöründen daha kararlı aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir [46]. Katalizörün asiditesini değıştirerek katalizörün kararlılığının artırılması ve karbon oluşumuna karşı dirençli katalizörler geliştirilmesi amacıyla Lovell ve diğlerleri (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, Al içereikli ve Na formlu MCM-41 destekli Ni katalizörleri hazırlanmıştır. Al içereikli katalizörde katalizörün asiditesi artarken, Na formlu katalizörde katalizörün asiditesinin azaldığı bildirilmiştir [47].

Literatürde metanın kuru reformlanma reaksiyonu için yapılan çalışmaların incelenmesi sonucunda katalizör destek malzemelerinin katalizörün yapısı, aktivitesi ve reaksiyon sırasında oluşan karbon üzerinde önemli bir etkisinin olduğu belirlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalara dayanarak mezogözenekli destek malzemelerinin mikrogözenekli destek malzemelerine göre üstün özelliklerinin olduğu anlaşılmıştır. Özellikle, 1992 yılında Mobil Araştırma ve Geliştirme Grubu, silika yapıli ve düzenli gözenek yapısına sahip mezogözenekli M41S olarak bilinen malzeme grubunu sentezlemişlerdir [48]. Bu malzeme grubu içerisinde en çok bilinen MCM-41 malzemesidir. 1998 yılında ise silika yapıli mezogözenekli malzeme grubuna SBA aile grubu eklenmiştir. Bu grubun da en çok bilineni SBA-15 malzemesidir [49]. Adsorbent, katalizör ve katalizör destek malzemesi olarak silika yapıli mezogözenekli MCM-41 ve SBA-15 malzemeleri birçok reaksiyonda yoğun şekilde araştırılmıştır. MCM-41 ve SBA-15 mezogözenekli malzemeler karşılaştırıldığında ise

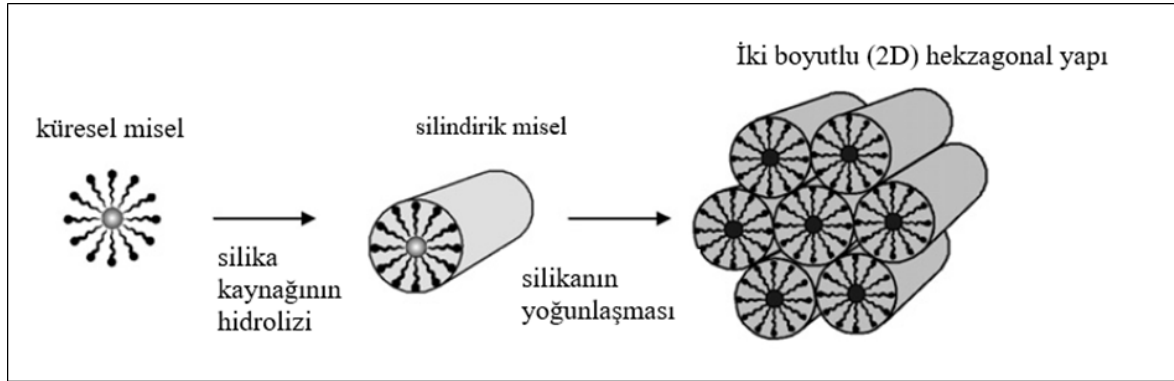
SBA-15'in yüzey alanının, gözenek boyutunun ve duvar kalınlığının MCM-41'den daha yüksek olması nedeniyle SBA-15'in yüksek termal kararlılığa sahip bir malzeme olduğu literatürde raporlanmıştır [22]. Bu çalışmada metanın kuru reformlanma reaksiyonu için kararlı ve yüksek aktiviteye sahip karbon oluşumuna dirençli yeni katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, SBA-15 destekli Ni katalizörleri Al, Zr ve Ti metalleri ile modifiye edilerek sentezlenmiştir. SBA-15 destek malzemesi doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanırken, Ni, Al, Zr ve Ti yüklemeleri emdirme ve/veya doğrudan hidrotermal sentez yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan bu katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenerek, metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktiviteleri ve karbon oluşumuna karşı gösterdiği eğilim incelenmiştir. Ayrıca çalışmanın son aşamasında kararlı ve yüksek aktiviteye sahip katalizör kullanılarak reaksiyonun görünür aktivasyon enerjisi bulunmuştur.

2.2. SBA-15 Destek Malzemeleri ile Literatürde Yapılan Çalışmalar

1998 yılında iyonik olmayan bir triblok kopolimer ajanı kullanılarak düzenli gözenek yapısına sahip ve mezogözenekli silika malzemesi sınıfında yer alan SBA (Santa Barbara Asitleri) malzeme grubu sentezlenmiştir [50]. SBA malzeme grubunda birçok farklı yapıda malzeme sentezlenmiştir. Bu malzeme grubu içerisinde öne çıkan özellikleri nedeniyle SBA-15 araştırmacıların dikkatini çekmiştir. SBA-15 yapısında mikro gözenekler de ihtiva eden, iki boyutlu hekzagonal yapıda ve 4-14 nm arasında homojen gözenek boyut dağılımına sahip mezogözenekli bir malzemedir. Yapısındaki mikrogözenekler, daha büyük düzenli mezogözenekler arasında bağlantı sağlar [51]. Yüksek yüzey alanına ($600-1000 \text{ m}^2/\text{g}$) ve gözenek boyutuna (5-10 nm) sahip SBA-15 malzemesi, daha kalın (3-6 nm) duvarlı olması sebebiyle termal ve hidrotermal kararlılığının MCM-41 gibi diğer mezogözenekli silika malzemelerinden yüksek olduğu literatürde belirtilmiştir [22, 49, 52].

SBA-15 malzemesinin oluşum mekanizması ile ilgili literatürde çalışmalar yer almaktadır. Zholobenko ve diğerleri (2008), SBA-15 malzemesinin oluşum mekanizmasını çalışmışlardır. Yüzey aktif maddenin sulu çözeltisinde oluşan misellerin, silika kaynağı (TEOS) eklenmeden önce küresel yapıda olduğunu bildirmişlerdir. Hidrofobik olan silika kaynağı sulu çözeltiye eklendiğinde, silika türlerinin misel yapının çekirdeğine nüfuz ettiğini belirlemişlerdir. Silika türleri hidroliz olduğunda, bu türler misel çekirdeğinden ayrılıp yüzey aktif maddenin hidrofilik kısmına, yani miselin korona bölgesine bağlandığını

belirtmişlerdir. Daha sonra silika türlerinin yoğunlaşması ile yüzey aktif madde-silikat silindirik hekzagonal misellerinin oluştuğunu raporlamışlardır. Kalsinasyon işleminden sonra yüzey aktif madde yapıyı terk ederek düzenli hekzagonal gözeneklerden oluşan mezogözenekli bir yapı elde edildiğini ifade etmişlerdir. SBA-15'in oluşum mekanizması Resim 2.1'de verilmiştir [53].



Resim 2.1. SBA-15'in oluşum mekanizması [53]

Saf SBA-15 malzemeleri, yüzeylerinde sadece düşük asit sitelerine sahip ve katalitik olarak aktif olmayan silanol gruplarından oluştuğu belirtilmiştir. Ayrıca, katalitik reaksiyonlarda SBA-15 malzemesinin hidrotermal kararlılığı istenilen düzeyde değildir. Bu nedenlerle, literatürde SBA-15 malzemelerinin yüzeyinde asidik bölgeler oluşturmak ve hidrotermal kararlılığının artırılması için metallerin yapıya ilave edilmesi çalışmaları yürütülmüştür. Literatürde yapılan çalışmalarda metallerin SBA-15 yapısına ilave edilmesi için iki yöntem geliştirilmiştir. Birincisi metalin doğrudan (tek-kap sentezi) SBA-15 yapısına ilave edilmesi ve diğeri ise sentez sonrasında metalin yapıya yüklenmesidir. Ancak, sentez sonrasında metalin SBA-15 yapısına ilave edilmesinde başarılı sonuçlar elde edilmesine rağmen oldukça yüksek asidik koşullarda sentezlenen SBA-15 malzemesinin yapısına doğrudan metal ilavesi konusunda henüz kesin sonuca ulaşamamıştır [54].

Literatürde metal iyonlarının yapıya yüksek miktarda yerleşmesi amacıyla SBA-15 sentez çözeltisinin asidik özelliği değiştirilerek çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla sentez sırasında çözeltiye inorganik tuzlar (NaCl, KCl) eklenerek SBA-15 malzemesinin yapısına metal iyonları yüklenmeye çalışılmıştır. Li ve diğerleri (2007) SBA-15/Al-SBA-15 malzemelerini NaCl varlığında sentezlemişlerdir. Ayrıca, bu çalışmada SBA-15/Al-SBA-15 malzemelerinin sentezinde yüzey aktif madde olan P123 ile birlikte yarı florlu yüzey aktif madde (FSO-100) de kullanılmıştır. Al-SBA-15 sentezinde alüminyum kaynağı olarak

NaAlO_2 kullanılmıştır. Çalışmada sentezlenen Al-SBA-15 malzemesinin hidrotermal kararlılığının SBA-15 malzemesine kıyasla daha iyi olduğu belirtilmiştir. Ancak, sentezin başında Si/Al oranının 5 olarak ayarlanmasına rağmen EDX sonuçlarına göre son Si/Al oranının 30 olduğu bildirilmiştir. Dolayısıyla Al metalinin SBA-15 yapısına istenilen oranda yüklenemediğini ve Al metalinin sentez sırasında yıkama suyuna geçtiğini raporlamışlardır [21]. Wang ve diğerleri (2007) yaptıkları bir çalışmada Sn ve Al içerikli SBA-15 malzemelerini doğrudan EISA (“evaporation induced self assembly”) sentez yöntemi ile mineral asit (HCl) koymadan çözücü olarak etanol kullanarak sentezlemişlerdir. Çalışmada Sn metal kaynağı olarak $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Al metal kaynağı olarak ise $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kimyasalları kullanılmıştır. Al içerikli SBA-15 malzemesinde, yüklenmek istenilen Al miktarının yaklaşık %60 oranında yapıya yüklenildiğini bildirmişlerdir. Sn içerikli SBA-15 malzemesinde ise yapıda Sn iyonu olarak değil SnO_2 olarak yüklenildiğini raporlamışlardır. Doğrudan EISA yönteminin sentez sırasında mineral asit kullanmadan ve hidrotermal işleme gerek olmadan metallerin SBA-15 yapısına ilave edilebildiği elverişli bir yöntem olduğunu bildirmişlerdir [55].

Al-SBA-15 malzemelerini asit koymadan doğrudan sentez yöntemi ile hazırlayan Lin ve diğerleri (2011) yaptıkları çalışmada, Al kaynağının TEOS’un hidrolizi için gerekli asiditeyi sağlayıp sağlamayacağı yönünde araştırma yapmışlardır. Bu çalışmada Al kaynağı olarak $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ kimyasalı kullanılmıştır. Tüm sentezlenen malzemelerde SBA-15 yapısı olarak bilinen düzenli hekzagonal p6mm simetrisinin görüldüğü bildirilmiştir. Al kaynağının hidrolizi ile ortamda oluşan SO_4^{2-} ve HSO_4^- sayesinde silika kaynağının hafif asidik koşulda hidrolizinin gerçekleştiğini ve geliştirilen malzemelerin hidrotermal kararlılıklarının iyi olduğunu raporlamışlardır. [56].

Literatürde metal içerikli SBA-15 malzemelerinin sentezinde Si/metal oranının önemli bir parametre olduğunu bildirmişlerdir. Kumaran ve diğerleri (2006) gerçekleştirdikleri çalışmada Al kaynağı olarak alüminyum isopropoksit kullanılarak Al-SBA-15 malzemelerini farklı Si/Al oranlarında (10-40) sentezlemişlerdir. Si/Al oranının 10 olduğu Al-SBA-15 malzemesinin dar açılı XRD deseninde karakteristik piklerin daha belirgin görüldüğü belirtilmiştir. Çalışmada gerçekleştirilen aktivite deneyleri sonunda Al-SBA-15 destekli katalizörler SBA-15 destekli katalizörlere kıyasla daha aktif olduğunu raporlamışlardır [57]. Al-SBA-15 malzemesinde Si/Al oranının etkisini araştıran bir başka çalışma ise Klimova ve diğerleri (2008) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada farklı

Si/Al molar oranlarında (10-50) sentezledikleri NiMo/Al-SBA-15 katalizörlerini hidrodesülfürizasyon reaksiyonunda denemişlerdir. Al kaynağı olarak $AlCl_3$ kimyasalı SBA-15 malzemesi sentezlendikten sonra etanolde çözülerek SBA-15 üzerine ilave edilmiştir. Tüm Si/Al molar oranlarında Al^{+3} katyonları oktahedral pozisyondan daha çok tetrahedral pozisyonda yer aldığını bildirmişlerdir. Ancak, Al miktarı arttıkça oktahedral pozisyondaki Al^{+3} katyonlarının arttığını belirtmişlerdir. Azalan Si/Al molar oranlarında Brønsted asiditenin arttığını ve Si/Al molar oranının 10-30 arasında yüksek aktivite gösterdiğini raporlamışlardır [58]. Lindo ve diğerleri (2010) sentezledikleri farklı Si/Al molar oranlardaki (20-240) içerikli Ni/Al-SBA-15 katalizörlerini etanolün buhar reformlanma reaksiyonunda denemişlerdir. Al atomlarının SBA-15 yapısına ilave edilmesiyle destek malzemesinde asidik bölgelerin oluştuğunu ve dolayısıyla Al metalinin ürün dağılımına etkisinin olduğunu belirtmişlerdir. Destek malzemesinin asidik olması etanol dehidrasyonunu artırdığını, yüksek miktarda kok oluşturduğunu ve hidrojen seçiciliğini azalttığını bildirmişlerdir. Sonuç olarak, etanolün buhar ile reformlanma reaksiyonu sonucunda en yüksek katalitik aktiviteyi ve en düşük kok oluşumunu Ni/SBA-15 katalizöründen elde edildiğini raporlamışlardır [59]. Bhange ve diğerleri (2011) yaptıkları çalışmada Al-SBA-15 malzemelerini doğrudan sentez yöntemi ile farklı Si/Al oranlarında hazırlamışlardır. Al metalinin SBA-15 yapısına eklendiği malzemelerde SBA-15 yapısının korunduğu bildirilmiştir. Al metalinin çoğunun yapıda tetrahedral pozisyonda olduğunu raporlamışlardır. Sentezledikleri malzemeleri asetik asidin esterleştirilmesi ve anisolün benzilasyonunda denemişlerdir. Asetik asidin esterleştirilmesi reaksiyonunda Si/Al oranının 20 olduğu malzemede yüksek aktivite görülmüştür ve tetrahedral pozisyonda olan Al-SBA-15 malzemesinin etkili olduğunu raporlamışlardır. Anisolün benzilasyonunda ise Si/Al oranının 5 olduğu malzemenin yüksek aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir [60]. Gallo ve diğerleri (2010) yaptıkları çalışmada [Al]-SBA-15 malzemelerini üç farklı doğrudan sentez yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir. Hazırlanan malzemelerin fizikokimyasal ve yüzey asit özelliklerini incelemişlerdir. Al metalinin SBA-15 yapısına eklenmesi ile malzemede Brønsted asit sitelerinin oluştuğunu belirlemişlerdir. İzledikleri sentez yöntemine bağlı olarak malzemelerin yüzey asitlikleri ve fizikokimyasal özelliklerinin farklı olduğunu gözlemlemişlerdir [61].

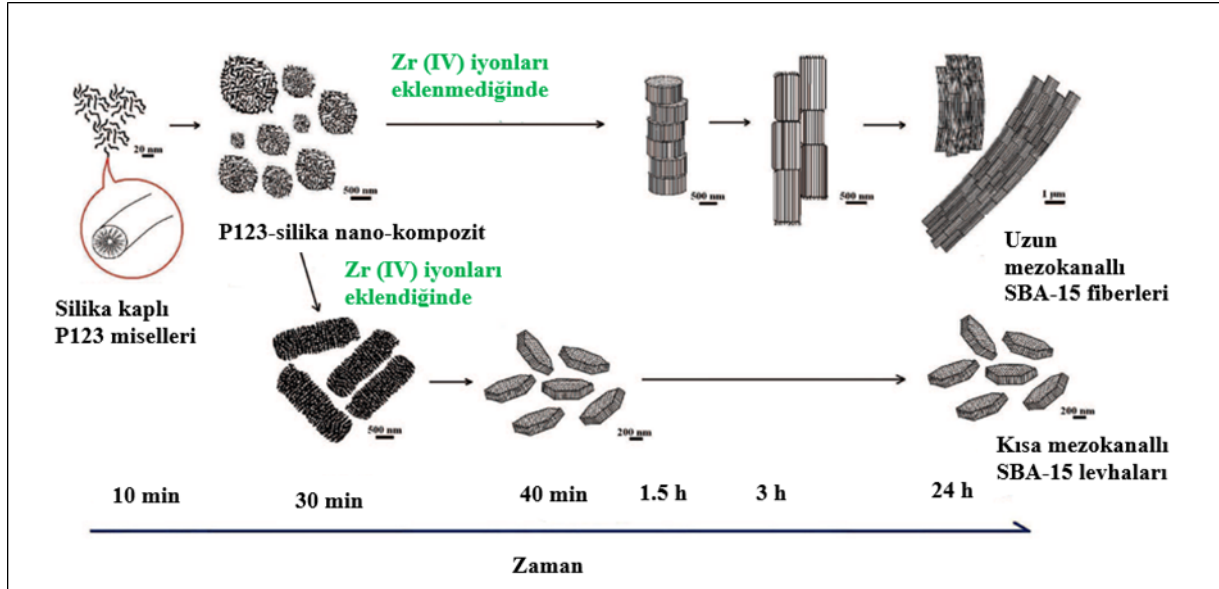
Luan ve diğerleri (1999) yaptıkları çalışmada sentez sonrasında (“post synthesis”) Al metallerini üç farklı yöntem ile SBA-15 yapısına yüklemişlerdir. Birinci yöntemde, SBA-15 malzemesini doğrudan hidrotermal yöntem ile sentezledikten sonra bir miktar SBA-15

malzemesini etanol içerisinde çözdükten sonra Al kaynağı ($AlCl_3$) ilave edilip karıştırılmıştır. İkinci yöntemde bir miktar SBA-15 malzemesini etanol yerine hekzan içerisinde çözdükten sonra Al kaynağı olarak bu sefer alüminyum isopropoksit ilave edilip karıştırılmıştır. Son yöntemde ise bir miktar SBA-15 malzemesi su içerisinde çözdükten sonra Al kaynağı olarak sodyum alüminat ilave edilip karıştırılmıştır. Üç farklı sentez yöntemi ile hazırlanan bu malzemeler yıkanmış ve kurutulmuştur. $AlCl_3$ ile hazırlanan AlSBA-15 malzemesinin gözenek yapısı SBA-15 malzemesine benzemesine rağmen diğer iki yöntemle hazırlanan AlSBA-15 malzemelerinde bazı yapısal bozulmaların görüldüğü bildirilmiştir. Ancak, bu malzemelerin tetrahedral simetrisinde alüminyum yüzdesi en fazla sodyum alüminat kullanılarak sentezlenen AlSBA-15 malzemesinde belirlenmiştir. Sonuç olarak, yapının tetrahedral simetrisine yüklenen alüminyumun iyon değişim sitesi olarak hizmet ettiğini ve bu sitede yer alan alüminyum iyonları sayesinde malzemenin hidrotermal kararlılığının arttığını bildirmişlerdir [62]. Wu ve diğerleri (2004) yaptıkları bir çalışmada ise Al ve Ti metallerini SBA-15 yapısına sentez sonrasında (“postsynthesis”) amonyak ilave ederek yüklemeye çalışmışlardır. Al-SBA-15 malzemesinin sentezinde Al kaynağı olarak $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ve Ti-SBA-15 malzemesinin sentezinde ise Ti kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanılmıştır. Sentez sonrasında amonyak ilave edilerek çözeltinin pH’ını 7,5 olarak ayarlamışlardır. Çözeltinin pH’ını sentez sonrasında ayarlayarak metal iyonlarının yapıya yüksek oranda yüklendiğini bildirmişlerdir [63].

Literatürde Zr içerikli SBA-15 malzemelerinin sentezlenmesi üzerine çalışmalar da yürütülmüştür. Newalkar ve diğerleri (2001) yaptıkları bir çalışmada Zr-SBA-15 malzemelerini farklı Si/Zr (10, 20, 40 ve 80) oranlarında mikrodalga-hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlamışlardır. Si/Zr oranının 20 olduğu malzemede yüksek yüzey alanı ve homojen gözenek dağılımı gözlemlenirken, Zr oranının arttığı (Si/Zr=10) malzemeden yapısal bozulmalar görülmüştür. Si/Zr= 20, 40, 80 olan malzemelerin katalitik reaksiyonlar için seçici oksidasyon katalizörü olarak faydalı olmasının beklendiği belirtilmiştir [64]. Aynı çalışma grubunun 2001 yılında yaptığı bir diğer çalışmada ise mezogözenekli SBA-15 yapısında mikrogözeneklilik kontrolü için mikrodalga-hidrotermal koşullar altında tuz ilavesinin etkisi araştırılmıştır. Kristalize numunelerin mikrogözenekliliğinin eklenen tuz konsantrasyonunun bir fonksiyonu olduğu, yani tuz konsantrasyonunda bir artışla mikrogözenek hacminin azaldığını bildirmişlerdir. Böyle bir davranış, ilk kez, düzenli mezogözenekli SBA-15’in gözenek duvarları içindeki gözenek büyüklüğü ve

mikrogözenekliliğin, mikrodalga-hidrotermal koşullar altında tuz ilavesi ile ayarlanabileceğini gösterdiğini raporlamışlardır [65].

Mutlu ve diğerleri (2016) yaptıkları bir çalışmada sentezledikleri Zr-SBA-15 ve $\text{WO}_3/\text{Zr-SBA-15}$ malzemelerini setil alkolün palmitik asit ile esterleştirilmesi için denemişlerdir. Zr metal kaynağı olarak $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak sentez sırasında HCl kullanmadan sentezlemişlerdir. İki farklı Zr/Si oranında (%8 ve %10) sentezledikleri Zr-SBA-15 malzemelerinin Brønsted asiditesinin $\text{WO}_3/\text{Zr-SBA-15}$ malzemesine kıyasla daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. En yüksek miktarda Brønsted asit bölgesine sahip olan Zr-SBA-15 katalizörü maksimum setil palmitat verimini (%63,1) elde edildiğini bildirmişlerdir [66]. Chen ve diğerleri (2004) gerçekleştirdikleri bir çalışmada farklı Zr/Si oranlarında (%0-%10) Zr-SBA-15 malzemelerini mineral asit (HCl) kullanmadan Zr kaynağının sentez sırasında oluşturduğu asidite ile hazırlamışlardır. Sentezlenen katalizörlerde Zr kaynağı olarak $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Zr/Si oranının 0,02'den düşük veya 0,08'den yüksek olduğu değerlerdeki katalizörlerde yapının bozulduğu belirtilmiştir. Zr(IV) iyonunun sentez sırasında TEOS'un hidrolizi için gerekli asiditeyi sağladığını ve Zr/Si oranının 0,05 olduğu malzemede SBA-15 yapısına ait 2D-hekzagonal $P6mm$ simetrisinin olduğu gözlemlenmiştir. Zr/Si oranının 0,01'den 0,1'e artan oranlarda pH değerinin yaklaşık 2,25'ten 1,23'e düştüğü belirtilmiştir. Ancak, sentezlenen malzemede Zr miktarı arttıkça misel ve silika kaynağının bir araya gelmesinin zorlaştığı belirtilmiştir [19]. Chen ve diğerlerinin (2008) yaptıkları bir başka çalışmada ise farklı miktarlardaki Zr(IV) ($\text{Zr/Si}=0,03-0,1$) iyonlarının SBA-15 morfolojisine olan etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada da Zr metal kaynağı olarak $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kimyasalı kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin dar açılı XRD desenlerinde SBA-15 yapısına ait olan üç karakteristik pikin oluştuğunu belirtmişlerdir. Zr (IV) iyonunun etkisiyle sentez ortamının asidik özelliğinin arttığını ve yüksek asidik koşullarda sentezlenen malzemenin morfolojisi klasik SBA-15 morfolojisinden (fiber veya çubuksu) farklı olarak hekzagonal levha ("hexagonal platelet") şeklinde ve kısa mezokanallı ("short mesochannels") olduğunu bildirmişlerdir. Zr (IV) iyonunun sentez sırasında misel ile TEOS etkileşimini hızlandığını, moleküler difüzyonu kolaylaştırdığını ve sorpsiyon/reaksiyon deneylerinde daha az gözenek tıkanması olasılığının olduğunu belirtmişlerdir. Zr (IV) iyonlarının SBA-15 mezoyapısının gelişimi ve morfolojisi üzerindeki etkisinin şematik gösterimi Resim 2.2'de verilmiştir [67].



Resim 2.2. Zr (IV) iyonlarının SBA-15 morfolojisi üzerine etkisinin şematik gösterimi [67]

Thunyaratchatanon ve diğerleri (2017) gerçekleştirdikleri bir çalışmada farklı Zr/Si oranlarında Zr-SBA-15 malzemelerini mineral asit kullanmadan sadece NaCl varlığında sentezlemişlerdir. Hazırladıkları katalizörleri CO₂'nin adsorpsiyonunda denemişlerdir. Zr metal kaynağı olarak ZrOCl₂·8H₂O kimyasalı kullanılmıştır. Malzemelerin dar açılı XRD desenlerinde bilinen SBA-15 yapısının oluştuğu ve Zr metal kaynağının SBA-15 yapısını oluşturabilmek için yeterli asiditenin sağlandığı belirtilmiştir. Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan Zr-SBA-15 malzemelerine Zr hemen hemen istenilen oranda yüklenebildiğini bildirmişlerdir. En yüksek CO₂ adsorplama yeteneği gösteren 0,03Zr-SBA-15 malzemesi saf SBA-15 malzemesine göre %20 daha fazla performans gösterdiğini ifade etmişlerdir [68]. Zr içerikli SBA-15 malzemelerinin CO₂ adsorpsiyonuna olan etkisini inceleyen bir başka çalışma ise Sakwa-Novak ve diğerleri (2015) tarafından yapılmıştır. Zr içerikli SBA-15 malzemeler iki yöntemle hazırlanmışlardır. Birincisi SBA-15 sentezi sırasında TEOS eklenmeden önce Zr kaynağı olan ZrOCl₂·8H₂O eklendiğini, ikincisi de SBA-15 malzemesi sentezlendikten sonra Zr kaynağı emdirme yöntemi ile ilave edildiğini belirtmişlerdir. Zr içerikli SBA-15 malzemelerde mikrogözenekliliğinin azaldığı, daha büyük gözenek boyutu ve gözenek hacmine sahip olduğu raporlanmıştır. Ancak, SBA-15 yapısına Zr ilavesinin CO₂ adsorplama kapasitesinde hafif artış olduğunu bildirmişlerdir [69].

Cakiryilmaz ve diğerleri (2018) gerçekleştirdikleri bir çalışmada Zr-SBA-15 destekli Ni veya Ni-W katalizörlerini asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda denemişlerdir. Molce %25 Zr içeren Zr-SBA-15 destek malzemesini, Zr metal kaynağı olarak zirkonyum

oksinitrat hidrat kullanılarak tek kap hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlamışlardır. Sentez yönteminde Zr kaynağı SBA-15 sentezi sırasında TEOS kaynağından sonra sentez çözeltisine ilave edilmiştir. $Zr/Si=0,25$ olacak şekilde hazırladıkları 25Zr-SBA-15 malzemesinin ICP-MS sonucunda $Zr/Si=0,06$ olduğu görülmüştür. Malzemenin sentez basamaklarından biri olan yıkama esnasında Zr'un yıkama suyuna geçtiği XRF analizinden doğrulandığı belirtilmiştir [70]. Zirkonyum oksinitrat hidrat kaynağı kullanılarak sentezlenen Zr-SBA-15 malzemeleri Tao ve diğerleri (2010) tarafından da çalışılmıştır. Gerçekleştirdikleri çalışmada farklı Zr/Si oranlarda (1/100, 1/50, 1/20, 1/8 ve 1/3) hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Co katalizörleri Fischer–Tropsch sentezinde kullanılmıştır. Destek malzemesinin sentezinde Zr kaynağı TEOS eklenmeden önce sentez çözeltisine eklenmiştir. SBA-15 yapısına $Zr/Si=1/20$ oranına kadar yüklenen Zr ilavesinin SBA-15 yapısını etkilemediği; ancak, bu orandan daha fazla yüklenen Zr'un SBA-15 mezogözenek yapısını bozduğu bildirilmiştir. Zr ilavesinin Co_3O_4 'ün CoO 'ya indirgenmesini kolaylaştırdığını, daha yüksek Zr içerikli katalizörlerde ise yüzey alanının ve gözenek hacminin azaldığını raporlamışlardır [71].

Literatürde Ti içerikli SBA-15 malzemelerinin doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanması üzerine de çalışmalar yürütülmüştür. Lualdi ve diğerleri (2012) yaptıkları bir çalışmada Ti ve Al metallerini SBA-15 yapısına doğrudan yüklemişlerdir. Kütlece %5 ve %10 metal (Ti, Al) içerecek şekilde hazırladıkları Ti-SBA-15 veya Al-SBA-15 destekli Co katalizörlerini Fischer-Tropsch sentezi için denemişlerdir. Ti-SBA-15 malzemesinin bilinen SBA-15 yapısından çok daha kısa kanallara sahip olduğunu bildirmişlerdir. Diğer taraftan Al ilavesinin kanal uzunluğu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını belirtmişlerdir [72]. Chen ve diğerlerinin (2014) yürüttükleri bir çalışmada farklı oranlarda (molce %0,808-%6,78) Ti içerecek şekilde tek kap hidrotermal sentez yöntemi kullanarak hazırladıkları Ti-SBA-15 malzemelerini biyodizel yakıt üretimi için denemişlerdir. Farklı oranlarda Ti içerecek şekilde hazırlanan Ti-SBA-15 malzemelerinin sentezi sırasında HCl yerine NaCl kullanılmıştır. Çalışmada %2,46 mol Ti içeren SBA-15 malzemesinin en yüksek performans sergilediği belirtilmiştir [73]. Kuo ve diğerleri (2013) gerçekleştirdikleri bir çalışmada Ti içerikli SBA-15 malzemelerini tek kap hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlamışlardır. Bu çalışmada Ti metal kaynağı olarak titanyum izopropoksit kullanılmış olup sentez sırasında Ti kaynağını TEOS'dan önce ve sonra eklemişlerdir. Ti kaynağının sentez sırasında ilave edilme sırasının Ti-SBA-15'in yapısal ve katalitik özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Çalışmada Ti kaynağının P123 misel çözeltisine TEOS'dan önce eklenip 3 saat

karıştırıldıktan sonra elde edilen Ti-SBA-15 malzemesinde, Ti(IV) iyonlarının SBA-15 yapısının yüzeysel bölgelerine daha çok yerleştiğini ve bu durumun katalitik reaksiyonlarda daha iyi olduğunu raporlamışlardır. Ti kaynağının TEOS'dan 3 saat sonra eklenmesiyle hazırlanan Ti-SBA-15 malzemesinde Ti (IV) iyonlarının SBA-15 yapısının daha iç bölgelerine yerleştiğini belirtmişlerdir [74].

Literatürde Al, Zr ve Ti içerikli SBA-15 malzemelerinin dışında V, Ce, Fe gibi metaller de SBA-15 yapısında doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile ilave edilmeye çalışılmıştır. Aktaş ve diğerleri (2010) yaptıkları bir çalışmada V- ve Ce- içerikli SBA-15 katalizörlerini propanın seçici oksidasyonu ile propilen üretimi için farklı pH değerlerinde kütlece %5 V veya %5 Ce içerecek şekilde tek kap hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlamışlardır. Ayrıca, bu çalışmada bimetalik V (kütlece %2,5) ve Ce (kütlece %2,5) içeren SBA-15 katalizörleri de sentezlenmiştir. Sentez sırasında iki farklı konsantrasyonda (0,03 M ve 2 M) HCl kimyasalı kullanılarak sentez çözeltisinin pH değeri ayarlanmıştır. 2 M HCl kullanıldığında sentez çözeltisinin pH değeri 1'den düşük olurken, 0,03 M HCl kullanıldığında sentez çözeltisinin son pH değeri 1,5 olduğu belirtilmiştir. Farklı pH değerlerinde sentezlenen malzemelerin yapısal ve kimyasal davranışlarının farklı olduğu raporlanmıştır. Metal tuzları sentez sırasında TEOS'dan önce P123 misel çözeltisine eklenmiştir. Çalışmada en yüksek propilen seçiciliğinin pH=1,5 değerinde hazırlanan V içerikli SBA-15 katalizöründen elde edildiği belirtilmiştir. Sentez sonrasında katalizörlerin metal içeriğine bakıldığında pH <<1 değerinde hazırlanan katalizörlerde istenilen miktarda metal yüklemesinin gerçekleşmediği görülmüştür [22]. Ce-SBA-15 malzemelerini doğrudan sentez yöntemi ile hazırlayan bir başka çalışma ise Wu ve diğerleri (2009) tarafından gerçekleştirilmiştir. Farklı Ce/Si (= 0-1/5) oranlarında hazırladıkları Ce-SBA-15 destekli Rh katalizörlerini CO₂'nin etanol ile reformlanma reaksiyonu sonucu hidrojen üretimi için denemişlerdir. Bu çalışmada en yüksek hidrojen üretiminin Ce/Si molar oranının 1/20 olduğu katalizörden elde edildiğini bildirmişlerdir. Ce/Si=0'dan Ce/Si=1/20'ye kadar %1 Rh/Ce-SBA-15 katalizörün katalitik aktivitesinin arttığı belirtilmiştir. SBA-15 yapısına Ce ilavesinin katalizörün yüzeyindeki oksijen türlerinin artmasına sebep olduğu ve Ce miktarı arttıkça katalitik aktivitenin arttığı belirtilmiştir [75]. Zhao ve diğerlerinin (2020) gerçekleştirdikleri bir çalışmada doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırladıkları Fe-SBA-15 katalizörlerini propilenin katalitik parçalanması için incelemişlerdir. Sentez sırasında HCl asit kullanmadan Fe kaynağının (FeCl₃·6H₂O) oluşturduğu asidite ile katalizörleri hazırlamışlardır. Farklı Fe/Si (0,01;0,05;0,15) oranlarında hazırlanan Fe-SBA-15 malzemelerinde Fe miktarı arttıkça

katalizörün daha asidik karakterde olduğunu ve katalizörün aktivitesinin arttığını bildirmişlerdir. Ancak, fazla miktarda Fe ilavesinin yapıda bozulmalara neden olduğunu da vurgulamışlardır [76].

2.3. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu için Yapılan Kinetik Çalışmalar

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için yaygın olarak Ni, Co veya Ru, Rh, Pt, Ir gibi soy metaller katalizörün aktif metali olarak kullanılmaktadır. Literatürde metanın kuru reformlanma reaksiyonu için görünür aktivasyon enerjisi farklı katalizörler üzerinde raporlanmıştır. SiO₂, TiO₂, MgO ve aktif karbon destekli Ni katalizörleri üzerinde kinetik çalışmalar Bradford ve Vannice (1996) tarafından gerçekleştirilmiştir [77]. Farklı katalizörler ile yürütülen çalışmada elde edilen görünür aktivasyon enerjileri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Bradford ve Vannice (1996) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise TiO₂, ZrO₂ ve Cr₂O₃ destekli Pt katalizörleri üzerinde kinetik çalışmalar yürütülmüştür [78]. Bu çalışmada da elde edilen görünür aktivasyon enerjileri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Genel olarak CH₄ tüketimi için aktivasyon engelini CO₂ tüketiminden daha yüksek bulunduğunu bildirmişlerdir. H₂ üretimi için görünür aktivasyon enerjisinin de CO üretimi için gereken görünür aktivasyon enerjisinden daha büyük olduğunu ve bunun nedeni olarak ters su gazı reaksiyonu yoluyla H₂’nin CO’nun üretimi için tüketilmesi olarak belirtmişlerdir. Bu gözlemlere dayanarak, CO ve H₂ için görünür aktivasyon enerji değerlerinin ters su gazı reaksiyonundan güçlü bir şekilde etkilendiğini ifade etmişlerdir

Çizelge 2.1. Ni ve Pt katalizörleri üzerinde görünür aktivasyon enerjileri [77-78]

Katalizör	E _A (kcal/mol)			
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO
Ni/SiO ₂	23	19	20	27
Ni/MgO	22	21	21	35
Ni/TiO ₂	26	21	23	32
Ni/C	20	22	24	32
Pt/ZrO ₂	24	20	21,6	34
Pt/TiO ₂	23	19	20,5	32
Pt/Cr ₂ O ₃	16	15	16	19

3. DENEYSEL METOD

Bu çalışma kapsamında metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile sentez gazı üretimi için mezogözenekli SBA-15 destekli Ni ve Ni-metal (Al, Zr ve Ti) katalizörleri farklı yöntemlerle sentezlenerek katalitik aktivite deneyleri gerçekleştirilmiştir. Katalizör sentez çalışmalarının birinci aşamasında saf SBA-15, Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti hazırlanmıştır. Saf SBA-15 malzemesinin sentezinde hidrotermal sentez yöntemi kullanılmıştır. Saf SBA-15 malzemesinin yapısına metal ilavesi (Ni, Al, Zr ve Ti) emdirme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin katalitik aktivite deney sonuçlarına göre reaksiyonda aktif olan metaller belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise belirlenen aktif metaller saf SBA-15 sentezi sırasında doğrudan sentez çözeltisine üç farklı koşulda (HCl ve/veya NaCl varlığında) ilave edilerek metal-SBA-15 destekli Ni katalizörleri hazırlanmıştır. Sentezlenen bu katalizörlerde metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite deneyleri yürütülmüştür. Hazırlanan tüm katalizörlerin reaksiyon öncesi ve/veya sonrası N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, ICP-OES, piridin adsorplanmış numunelerinin FTIR, SEM, TEM, TG analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizör sentezi, katalizör karakterizasyon çalışmaları ve aktivite deneylerini içeren deneysel metot alt başlıklar halinde detaylı olarak verilmiştir. Deneysel çalışma kapsamında yürütülen katalizör sentezi ve karakterizasyon çalışmaları ile aktivite test çalışmalarını içeren deneysel metot alt başlıklar halinde detaylı olarak verilmiştir.

3.1. Katalizör Sentezi

Saf SBA-15 destek malzemeleri hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti metalleri SBA-15 yapısına emdirme yöntemi ile ilave edilmiştir. Al veya Zr metali SBA-15 sentezi sırasında üç farklı sentez koşulunda (HCl ve/veya NaCl) tek-kap hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak SBA-15 yapısına eklenmiştir. Son olarak sentez çözeltisindeki metal kaynağının malzemenin yapısına etkisinin araştırılması amacıyla kullanılan alüminyum kaynağı değiştirilerek yerine alüminyum tuzu hem HCl hem de NaCl varlığında SBA-15 malzemesinin yapısına ilave edilmiştir. SBA-15 yapısına metal ilavesinin emdirme yöntemi ile yapılan katalizörler için adlandırma “kütlece metal içerik@” olarak yapılmıştır. SBA-15 yapısına metal ilavesinin tek-kap hidrotermal yöntem kullanılarak HCl varlığında sentezlenen malzemeler için “kütlece metal içerik-A”, NaCl varlığında sentezlenen malzemeler için “kütlece metal içerik-S” ve hem HCl hem de NaCl

varlığında sentezlenen malzemeler için ise “kütlece metal içerik-B” adlandırılması kullanılmıştır. Metal kaynağı değiştirilerek hem HCl hem de NaCl varlığında sentezlenen katalizör için “kütlece metal içerik (n)-B” adlandırılması kullanılmıştır. Çalışmada tek bir destek maddesi kullanıldığı için katalizör isimlendirilmesinde destek maddesinin adı kullanılmamıştır. Son olarak tekrar sentezlenen katalizör için “kütlece metal içerik (n)-B_T” adlandırılması kullanılmış olup T harfi tekrar sentezlenen katalizör anlamına gelmektedir.

3.1.1. Saf SBA-15 malzemesinin sentezi

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörler için destek maddesi olarak mezogözenekli saf SBA-15 malzemesi hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Hidrotermal sentez basamakları ve sentez sırasında kullanılan kimyasallara ilişkin detaylı bilgi aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

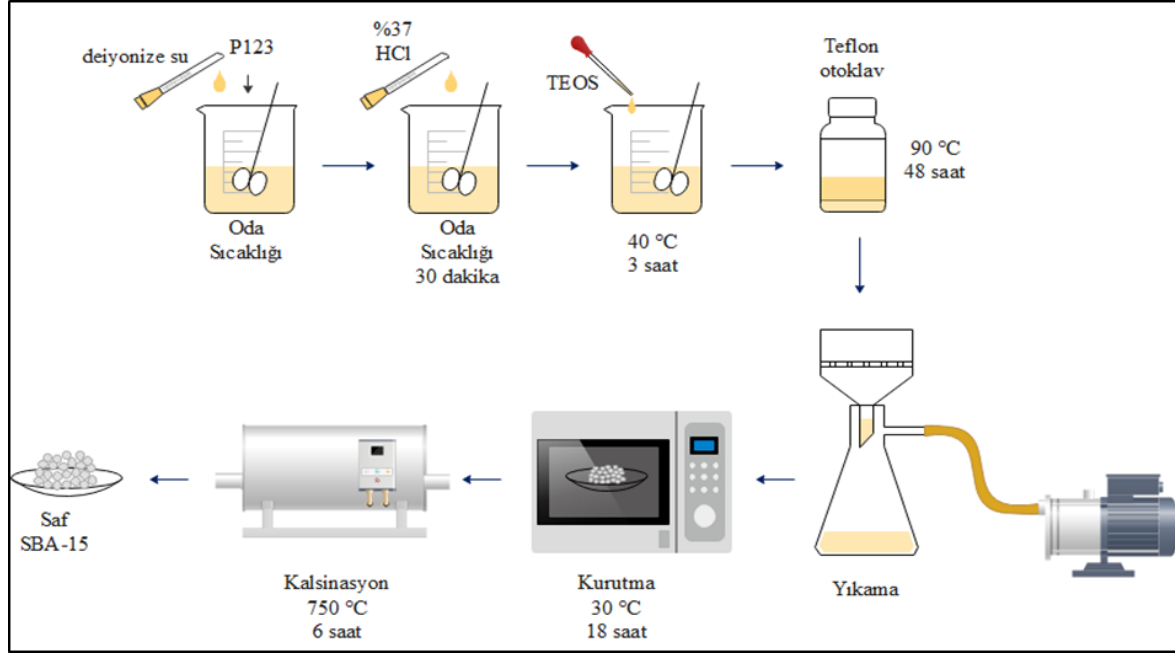
- Yüzey aktif madde; triblok kopolimer Pluronic 123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, Sigma-Aldrich)
- Silika kaynağı; tetraetilortosilikat (TEOS, Merck)
- Asit kaynağı; hidroklorik asit (%37 HCl, Merck)
- Çözücü; deiyonize su (“Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems” adlı cihazdan elde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

Sentez basamakları

1. Yüzey aktif madde Pluronic 123 bir miktar deiyonize suda oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak çözülür.
2. Çözeltiye %37’lik HCl belirlenen miktarda ilave edilerek 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır.
3. Sıcaklığı 40°C’ye ayarlanan çözeltiye silika kaynağı (TEOS) damla damla eklenerek 3 saat karıştırılmaya bırakılır.
4. Çözelti teflon otoklava alınarak 90°C sıcaklıkta 48 saat boyunca hidrotermal işleme tabi tutulur.
5. Otoklavdan alınan jelimsi numune süzülür ve belli bir miktar deiyonize su ile yıkanarak 30°C sıcaklıkta 18 saat kurutulur.

6. Kurutulan toz numune, kalsinasyon işlemi için tüp fırına alınır. Kuru hava akışı altında, oda sıcaklığından 1 °C/dakikalık sıcaklık artışıyla 750°C'ye ısıtılır ve 6 saat boyunca 750°C sıcaklıkta kalsine edilir.

Saf SBA-15 destek maddesinin hidrotermal yöntem ile hazırlanmasının şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan SBA-15 malzemesinin şematik gösterimi

3.1.2. SBA-15 destekli Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti içerikli katalizörlerin sentezi

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda destek maddesi olarak hidrotermal yöntem ile hazırlanan SBA-15 malzemesine metaller (Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti) emdirme yöntemi kullanılarak ilave edilmiştir. SBA-15 destek malzemesine kütlece %5 Ni emdirilen katalizör (5Ni@) hazırlanmış ile aynı anda kütlece %5 Ni – kütlece %10 metal (5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@, 5Ni-10Ti@) emdirilen katalizörler hazırlanmıştır. Metal kaynağının deiyonize su içerisinde çözülerek destek malzemesinin yapısına ilave edilmesi olarak bilinen emdirme yöntemi sentez basamakları ve kullanılan kimyasallar aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

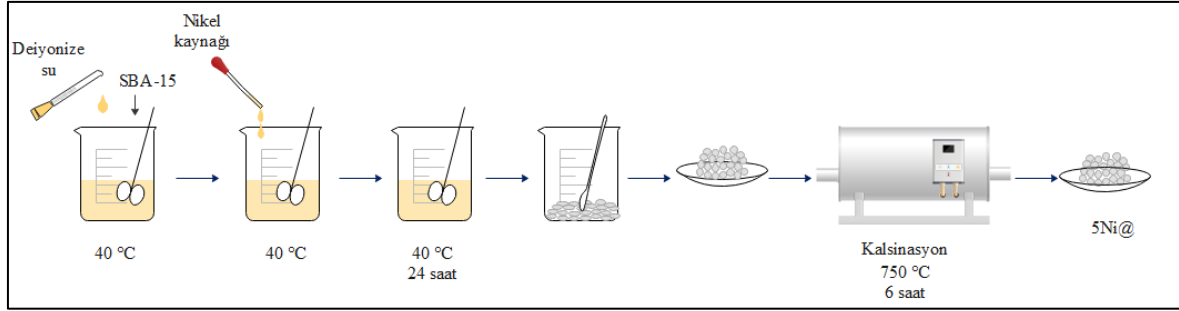
- Hidrotermal yöntem ile hazırlanan SBA-15 destek malzemesi

- Nikel kaynağı; nikel nitrat hekzahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck)
- Alüminyum kaynağı; alüminyum izopropoksit (AIP, $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$, Merck)
- Zirkonyum kaynağı; zirkonyum (IV) oksit klorür oktahidrat ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Merck)
- Titanyum kaynağı; titanyum (IV) izopropoksit ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, Merck)
- Çözücü; deiyonize su (“Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems” adlı cihazdan elde edilmiştir.)

Sentez basamakları

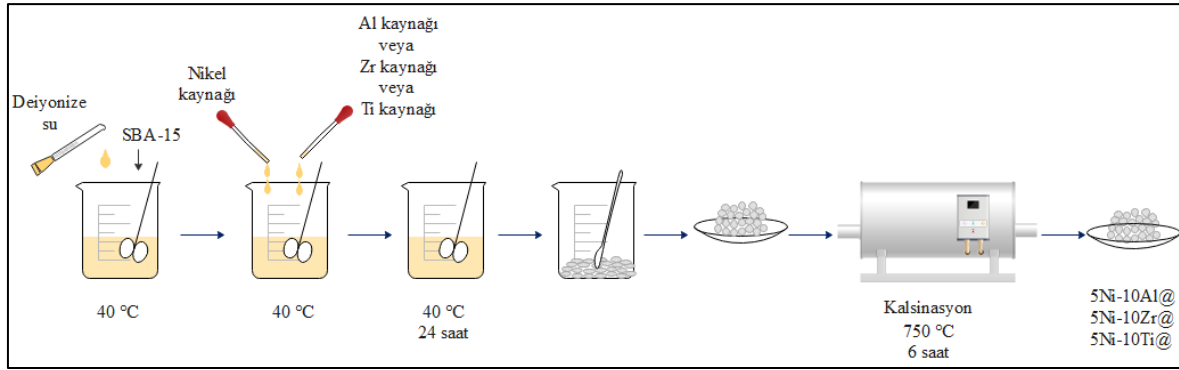
1. Saf SBA-15 malzemesinden bir miktar alınarak üzerine deiyonize su ilave edilir. Manyetik karıştırıcı ısıtıcıda sıcaklık 40 °C’ye ayarlanarak hazırlanan karışım karıştırılmaya bırakılır.
2. Metal kaynağı (nikel kaynağı, nikel-alüminyum kaynağı, nikel-zirkonyum kaynağı ve nikel-titanyum kaynağı) deiyonize su ile ayrı yerlerde çözülerek sürekli karıştırılan karışıma damla damla ilave edilir.
3. Elde edilen karışım 24 saat boyunca 40°C sıcaklıkta karıştırılır ve böylelikle suyun tamamının uzaklaştırılması sağlanır.
4. Deiyonize suyun tamamının uzaklaştırılmasından sonra elde edilen katı numune beherden kazınarak alınır.
5. Elde edilen katı numune tüp fırında oda sıcaklığından 1°C/dakikalık artışla 750°C sıcaklığa getirilerek kuru hava akımı altında 6 saat 750°C sıcaklıkta kalsine edilir.
6. Numune tüp fırında oda sıcaklığından 1°C/dakikalık sıcaklık artışıyla 750°C sıcaklığa getirilerek 6 saat boyunca 750°C sıcaklıkta kalsinasyon işlemi gerçekleştirilir.
7. Elde edilen metal veya metal-metal içerikli SBA-15 katalizörü metanın kuru reformlanma reaksiyon sisteminde aktivite testi öncesinde 750°C’de H_2 gazı akışında 1 saat indirgenir.

SBA-15 destekli kütlece %5 Ni içeren katalizörün emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. SBA-15 destekli Ni içerikli katalizörün emdirme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi

SBA-15 destekli 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörlerinin emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi ise Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3. SBA-15 destekli Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti içerikli katalizörlerin emdirme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi

3.1.3. Alüminyum veya Zirkonyum içerikli SBA-15 destek malzemelerinin sentezi

Literatürde sentez koşulunun SBA-15 yapısına yüklenen metal miktarını etkilediği belirtilmiştir. Dolayısıyla kütlece %10 alüminyum veya kütlece %10 zirkonyum içeren SBA-15 destek malzemeleri tek-kap hidrotermal yöntem kullanılarak üç farklı sentez koşulunda sentezlenmiştir. Tek-kap hidrotermal sentez yönteminde metal kaynağı deiyonize su içerisinde çözülerek SBA-15 sentezi sırasında doğrudan malzeme yapısına eklenir. Birinci sentez koşulunda, sentez çözeltisine asit kaynağı (HCl) eklendikten sonra Al veya Zr metal kaynağı ilave edilmiştir. İkinci sentez koşulunda, asit kaynağı kullanmadan onun yerine sentez çözeltisine tuz kaynağının (NaCl) ilave edilmiştir. Son sentez koşulunda ise sentez çözeltisine hem asit kaynağı (HCl) hem de tuz kaynağı (NaCl) ilave edildikten sonra Al veya Zr metal kaynağı eklenmiştir. Sentez çözeltisine HCl ve/veya NaCl eklenerek

hazırlanan metal içerikli SBA-15 destek malzemelerinin tek-kap hidrotermal sentez basamakları ve kullanılan kimyasallar aşağıda verilmiştir.

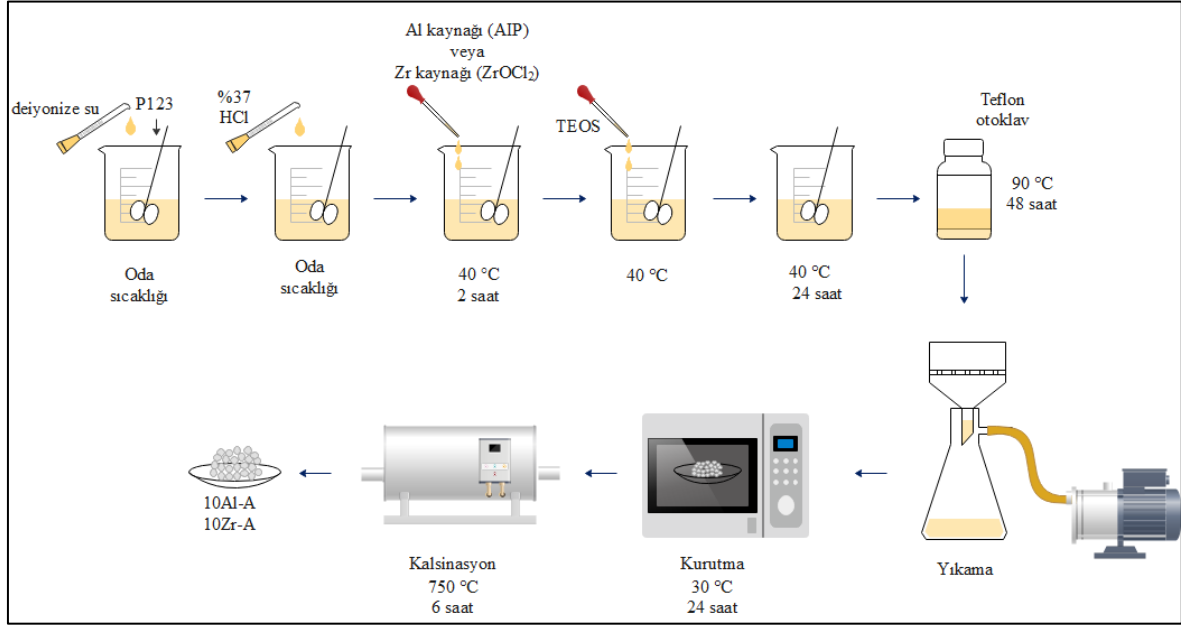
Kullanılan kimyasallar

- Yüzey aktif madde; triblok kopolimer Pluronic 123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Sigma-Aldrich)
- Silika kaynağı; tetraetilortosilikat (TEOS, Merck)
- Asit kaynağı; hidroklorik asit (%37 HCl, Merck)
- Tuz kaynağı; sodyum klorür (NaCl , Merck)
- Alüminyum kaynağı; alüminyum izopropoksit (AIP, $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$, Merck)
- Alüminyum kaynağı; alüminyum nitrat nonahidrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck)
- Zirkonyum kaynağı; zirkonyum (IV) oksit klorür oktahidrat ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Merck)
- Çözücü; deiyonize su ("Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems" adlı cihazdan elde edilmiştir.)

Sentez basamakları-I

1. Yüzey aktif madde Pluronic 123 bir miktar deiyonize suda oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak çözülür.
2. Çözeltiye %37'lik HCl belirlenen miktarda ilave edilerek 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır.
3. Metal kaynağı olan alüminyum izopropoksit (AIP) veya zirkonyum oksiklorür (ZrOCl_2) suda çözüldükten sonra sürekli karıştırma esnasında damla damla 40°C 'ye ayarlanan çözeltiye eklenerek 2 saat karıştırmaya bırakılır.
4. 2 saatin sonunda çözeltiye silika kaynağı (TEOS) damla damla eklenerek 24 saat beherin ağzı parafilm ile kapatılarak karıştırılmaya bırakılır.
5. Çözelti teflon otoklava alınarak 90°C sıcaklıkta 48 saat boyunca hidrotermal işleme tabi tutulur.
6. Otoklavdan alınan jelimsi numune süzülür ve belli bir miktar deiyonize su ile yıkanarak 30°C sıcaklıkta 24 saat kurutulur.
7. Kurutulan toz numune, kalsinasyon işlemi için tüp fırına alınır. Kuru hava akışı altında, oda sıcaklığından $1^\circ\text{C}/\text{dakikalık}$ sıcaklık artışıyla 750°C 'ye getirilir ve 6 saat boyunca 750°C sıcaklıkta kalsine edilir.

10Al-A veya 10Zr-A içerikli SBA-15 destek malzemelerinin tek-kap hidrotermal yöntem ile asit kaynağı (HCl, %37) eklenerek hazırlanmasının şematik gösterimi Şekil 3.4’de verilmiştir.



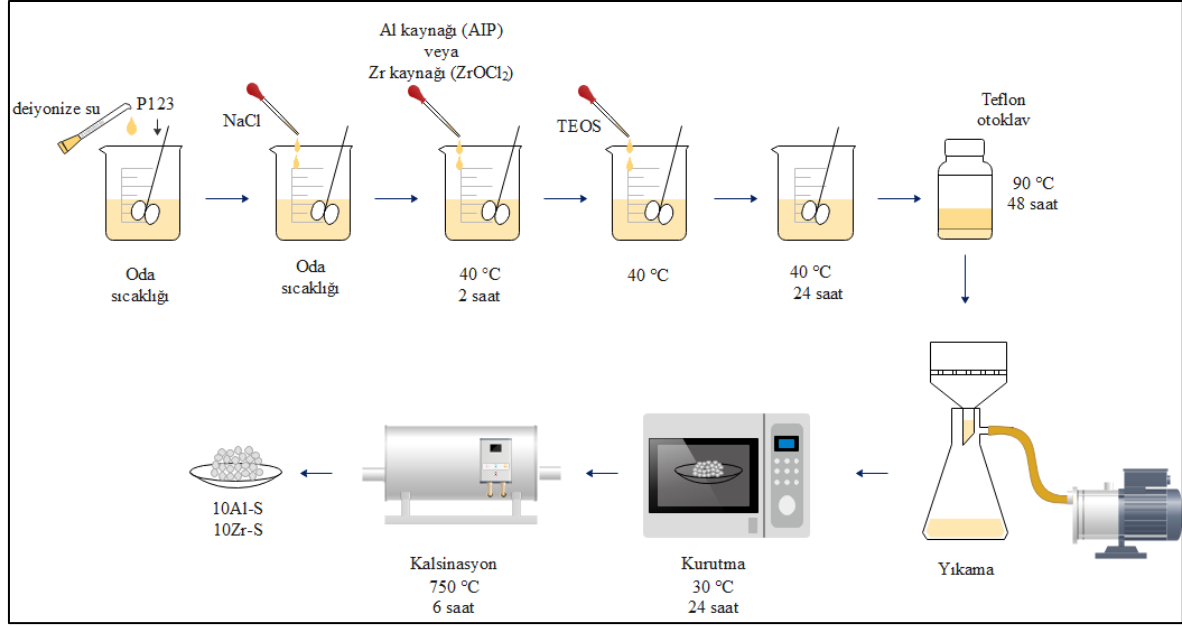
Şekil 3.4. Tek-kap hidrotermal yöntem ile HCl varlığında sentezlenen Al veya Zr içerikli SBA-15 destek malzemesinin şematik gösterimi

Sentez basamakları-II

1. Yüzey aktif madde Pluronic 123 bir miktar deiyonize suda oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak çözülür.
2. Çözeltiye NaCl belirlenen miktarda ilave edilir ve çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılır.
3. Metal kaynağı olan alüminyum izopropoksit (AIP) veya zirkonyum oksiklorür (ZrOCl₂) suda çözüldükten sonra sürekli karıştırma esnasında damla damla 40°C'ye ayarlanan çözeltiye eklenerek 2 saat karıştırmaya bırakılır.
4. 2 saatin sonunda çözeltiye silika kaynağı (TEOS) damla damla eklenir ve 24 saat boyunca beherin ağzı parafilm ile kapatılarak karıştırılmaya bırakılır.
5. Çözelti teflon otoklava alınarak 90°C sıcaklıkta 48 saat boyunca hidrotermal işleme tabi tutulur.
6. Otoklavdan alınan jelimsi numune süzülür ve belli bir miktar deiyonize su ile yıkanarak 30°C sıcaklıkta 24 saat kurutulur.

7. Kurutulan toz numune, kalsinasyon işlemi için tüp fırına alınır. Kuru hava akışı altında, oda sıcaklığından 1°C/dakikalık sıcaklık artışıyla 750°C'ye getirilir ve 6 saat boyunca 750°C sıcaklıkta kalsine edilir.

10Al-S veya 10Zr-S içerikli SBA-15 destek malzemelerinin tek-kap hidrotermal yöntem ile tuz kaynağı eklenerek hazırlanmasının şematik gösterimi Şekil 3.5'de verilmiştir.



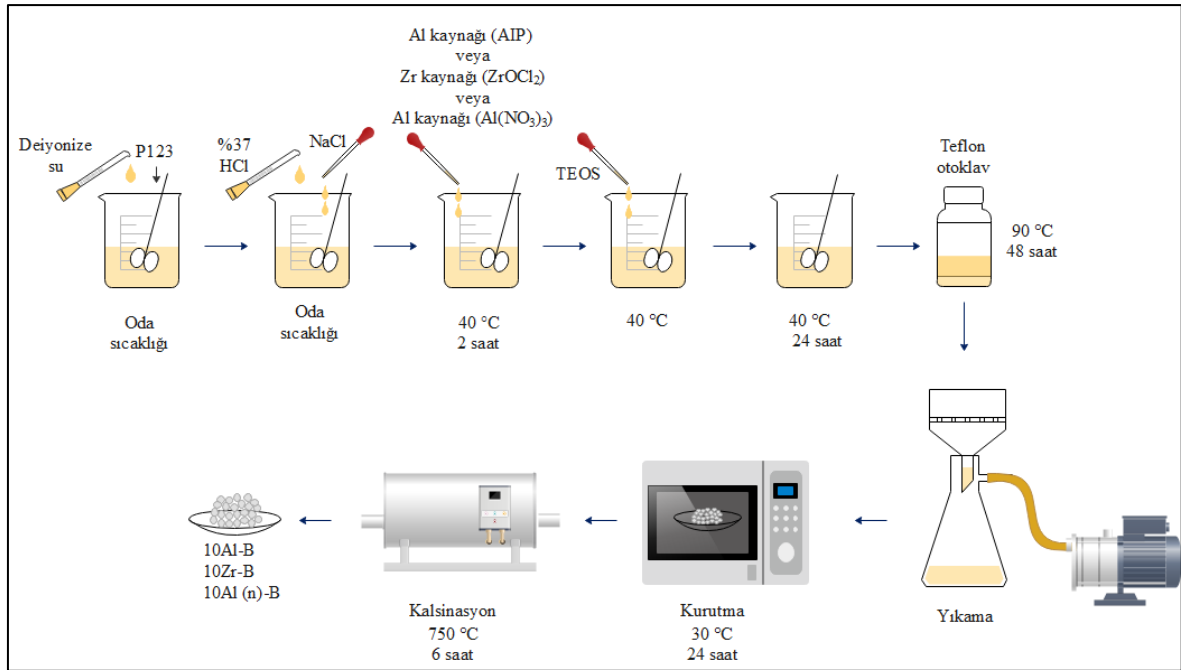
Şekil 3.5. Tek-kap hidrotermal yöntem ile NaCl varlığında sentezlenen Al veya Zr içerikli SBA-15 destek malzemesinin şematik gösterimi

Sentez basamakları-III

1. Yüzey aktif madde Pluronic 123 bir miktar deiyonize suda oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak çözülür.
2. Çözeltiye %37'lik HCl belirlenen miktarda ilave edilerek 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır.
3. Çözeltiye NaCl belirlenen miktarda ilave edilir ve karıştırılmaya devam edilir.
4. Metal kaynağı olan alüminyum izopropoksit (AIP) veya zirkonyum oksiklorür (ZrOCl₂) ve alüminyum nitrat (Al(NO₃)₃) suda çözüldükten sonra sürekli karıştırma esnasında damla damla 40°C'ye ayarlanan çözeltiye eklenerek 2 saat karıştırmaya bırakılır.
5. 2 saatin sonunda çözeltiye silika kaynağı (TEOS) damla damla eklenir ve 24 saat boyunca beherin ağzı parafilm ile kapatılarak karıştırılmaya bırakılır.

6. Çözelti teflon otoklava alınarak 90°C sıcaklıkta 48 saat boyunca hidrotermal işleme tabi tutulur.
7. Otoklavdan alınan jelimsi numune süzülür ve belli bir miktar deiyonize su ile yıkanarak 30°C sıcaklıkta 24 saat kurutulur.
8. Kurutulan toz numune, kalsinasyon işlemi için tüp fırına alınır. Kuru hava akışı altında, oda sıcaklığından 1 °C/dakikalık sıcaklık artışıyla 750°C'ye getirilir ve 6 saat boyunca 750°C sıcaklıkta kalsine edilir.

Alüminyum veya zirkonyum içerikli SBA-15 destek malzemelerinin tek-kap hidrotermal yöntem ile hem asit kaynağı (HCl, %37) hem de tuz kaynağı (NaCl) eklenerek hazırlanmasının şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Tek-kap hidrotermal yöntem ile hem HCl hem de NaCl varlığında sentezlenen Al veya Zr içerikli SBA-15 destek malzemesinin şematik gösterimi

3.1.4. Alüminyum veya Zirkonyum içerikli SBA-15 destekli Ni katalizörlerin sentezi

Farklı sentez koşullarında Al veya Zr ilavesinin SBA-15 malzemesinin yapısal özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla kütlece %5 nikel, tek-kap hidrotermal yöntem ile sentezlenen alüminyum veya zirkonyum içerikli SBA-15 destek malzemesine emdirme yöntemi kullanılarak ilave edilmiştir. Metal kaynağının deiyonize su içerisinde çözülerek destek malzemesinin

yapısına ilave edilmesi olarak bilinen emdirme yöntemi sentez basamakları ve kullanılan kimyasallar aşağıda verilmiştir.

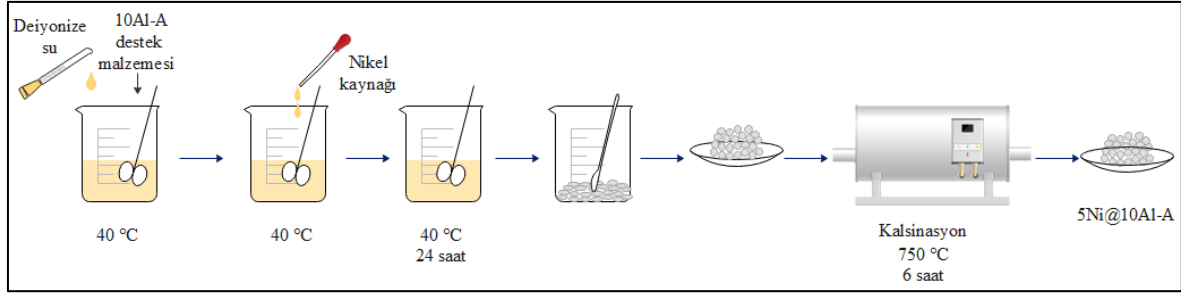
Kullanılan kimyasallar

- Alüminyum içerikli SBA-15 destek malzemeleri (10Al-A; 10Al-S; 10Al-B; 10Al (n)-B)
- Zirkonyum içerikli SBA-15 destek malzemeleri (10Zr-A; 10Zr-S; 10Zr-B)
- 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

1. Farklı koşullarda sentezlenen Al-SBA-15 veya Zr-SBA-15 malzemesinden bir miktar alınarak üzerine deiyonize su ilave edilir. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sıcaklık 40 °C’ye ayarlanarak hazırlanan karışım karıştırılmaya bırakılır.
2. Nikel kaynağı deiyonize su içerisinde çözülerek sürekli karıştırılan karışıma damla damla ilave edilir.
3. Elde edilen karışım 24 saat boyunca 40°C sıcaklıkta karıştırılır ve böylelikle suyun tamamının uzaklaştırılması sağlanır.
4. Deiyonize suyun tamamının uzaklaştırılmasından sonra elde edilen katı numune beherden kazınarak alınır.
5. Elde edilen katı numune tüp fırında oda sıcaklığından 1°C/dakikalık artışla 750°C sıcaklığa getirilerek kuru hava akımı altında 6 saat 750°C sıcaklıkta kalsine edilir.
6. Numune tüp fırında oda sıcaklığından 1°C/dakikalık sıcaklık artışıyla 750°C sıcaklığa getirilerek 6 saat boyunca 750°C sıcaklıkta kalsinasyon işlemi gerçekleştirilir.
7. Elde edilen Al veya Zr içerikli SBA-15 destekli Ni katalizörü metanın kuru reformlanma reaksiyon sisteminde aktivite testi öncesinde 750°C’de H_2 gazı akışında 1 saat indirgenir.

Kütlece %5 oranında Ni içeren asit varlığında (HCl) sentezlenen Al-SBA-15 destekli katalizör (5Ni@10Al-A) için örnek emdirme sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. 5Ni@10Al-A katalizörünün emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi

Çalışmada kapsamında hazırlanan katalizörler, katalizörlerin destek malzemeleri ve içerdikleri metal miktarları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörler ve metal oranları

Katalizör	Destek Malzemesi ve Hazırlanma Yöntemi	Metal Miktarı ve Metal Yükleme Yöntemi
SBA-15	Hidrotermal	-
5Ni@	SBA-15, Hidrotermal	%5 Ni, Emdirme
5Ni-10Al@	SBA-15, Hidrotermal	%5 Ni -%10 Al, Emdirme
5Ni-10Zr@	SBA-15, Hidrotermal	%5 Ni-%10 Zr, Emdirme
5Ni-10Ti@	SBA-15, Hidrotermal	%5 Ni -%10 Ti, Emdirme
10Al-A	Tek-kap Hidrotermal	%10 Al, Tek-kap (HCl)
10Al-S	Tek-kap Hidrotermal	%10 Al, Tek-kap (NaCl)
10Al-B	Tek-kap Hidrotermal	%10 Al, Tek-kap (HCl, NaCl)
10Al (n)-B	Tek-kap Hidrotermal	%10 Al(n), Tek-kap (HCl, NaCl)
10Al (n)-B-T	Tek-kap Hidrotermal	%10 Al(n), Tek-kap (HCl, NaCl)
10Zr-A	Tek-kap Hidrotermal	%10 Zr, Tek-kap (HCl)
10Zr-S	Tek-kap Hidrotermal	%10 Zr, Tek-kap (NaCl)
10Zr-B	Tek-kap Hidrotermal	%10 Zr, Tek-kap (HCl, NaCl)
5Ni@10Al-A	10Al-A, Hidrotermal	%5 Ni, Emdirme
5Ni@10Al-S	10Al-S, Hidrotermal	%5 Ni, Emdirme
5Ni@10Al-B	10Al-B, Hidrotermal	%5 Ni, Emdirme
5Ni@10Al (n)-B	10Al (n)-B, Hidrotermal	%5 Ni, Emdirme
5Ni@10Al (n)-B-T	10Al (n)-B, Hidrotermal	%5 Ni, Emdirme
5Ni@10Zr-A	10Zr-A, Hidrotermal	%5 Ni, Emdirme
5Ni@10Zr-S	10Zr-S, Hidrotermal	%5 Ni, Emdirme
5Ni@10Zr-B	10Zr-B, Hidrotermal	%5 Ni, Emdirme

5Ni@10Al (n)-B-T katalizör sentezi reaksiyonun görünür aktivasyon enerjisinin belirlenmesi deneylerinde kullanılmak üzere tekrardan sentezlenmiştir.

3.2. Katalizör Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışma kapsamında hazırlanan SBA-15 destekli Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti içerikli katalizörler ile Al-SBA-15 veya Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla metanın kuru reformlanma reaksiyon öncesi ve/veya sonrası karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Hazırlanan katalizörlerin reaksiyon öncesi N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını Kırınım Deseni (XRD), Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM) ve piridin adsorplanmış malzemelerin FTIR analizleri, reaksiyon sonrası ise Termogravimetrik (TG), XRD ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

Hazırlanan katalizörlerin yüzey alanlarının, gözenek çap dağılımlarının ve gözenek hacimlerinin belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi yapılmıştır. Katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri için Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan QuantoChrome-Autosorb-1C cihazı kullanılmıştır. Yüzey alanı ölçümleri yapılmadan önce numunelerin gözeneklerinin boşaltılması için 150 °C’da degaz işlemi gerçekleştirilmiştir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizinden elde edilen veriler “Bulgular ve Tartışma” bölümünde verilmiştir.

3.2.2. X-ışını kırınımı (XRD) analizi

Sentezlenen malzemelerin kristal yapısı, kristal boyutu ve içerdiği fazlar ile ilgili bilgi edinebilmek için X-ışını kırınımı analizi yapılmıştır. XRD analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Rigaku marka D/MAX 2200 cihazı (X-ışını kaynağı Cu K α , $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SBA-15 malzemesinin 2 θ 'da 10°’den daha düşük kırınım açısı değerlerinde üç karakteristik piki bulunmaktadır. Geniş aç (2 θ =10–90°) aralığında ise metal içerikli malzemelerin karakteristik pikleri gözlenmektedir.

Dolayısıyla malzemelerin hem dar açı ($2\theta=0,5-10^\circ$ aralığında) hem de geniş açı ($2\theta=10-90^\circ$ aralığında) kırınım desenleri elde edilmiştir.

Malzemelerin kristal düzlemler arasındaki mesafeyi (d) belirlemek için Bragg yasası (Eş. 3.1) kullanılmaktadır.

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

Burada;

λ : Dalga boyu

n: XRD analizinde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan bir sabit (XRD desenlerinin yorumlanması sırasında 1,0 olarak kabul edilmiştir.)

d: Düzlemler arası mesafe

θ : Kırınım açısı

Scherrer yasası (Eş 3.2) ise malzemelerin kristal boyutunu belirlemek için kullanılmaktadır.

$$L = \frac{n\lambda}{B_{gerçek} \cos \theta}$$

Burada;

L: Kristal boyutu

n: XRD analizinde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan bir sabit (XRD desenlerinin yorumlanması sırasında 0,89 olarak kabul edilmiştir.)

λ : Dalga boyu

$B_{gerçek}$: XRD desenindeki metala ait en yüksek pikin yarısının genişliği (“Full width at half maximum”, FWHM)

θ : Kırınım açısı

Sentezlenen malzemelerin X-ışını kırınım desenleri Bragg ve Scherrer yasaları kullanılarak yorumlanmıştır. XRD analizi verileri “Bulgular ve Tartışma” bölümünde verilmiştir.

3.2.3. Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) analizi

ICP-OES analizi sentezde hesaplanan teorik metal miktarlarının sentez sonrasında elde edilen metal miktarlarının karşılaştırılması amacıyla yapılmıştır. ICP-OES analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Optima 4300DV cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ICP-OES analizi verileri “Bulgular ve Tartışma” bölümünde verilmiştir.

3.2.4. Piridin adsorplanmış malzemelerin FTIR analizi

Sentezlenen malzemelerin yüzey asitliklerinin belirlenebilmesi amacıyla piridin adsorpsiyon FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Jasco FT-IR 4700 cihazı ile yapılmıştır. Piridin adsorplanmış malzemelerin FTIR analizi verileri “Bulgular ve Tartışma” bölümünde verilmiştir.

3.2.5. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Sentezlenen malzemelerin morfolojik yapısının belirlenmesi için taramalı elektron mikroskopisi analizi gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan yüksek çözünürlüğe sahip QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile yapılmıştır. SEM analizinden elde edilen veriler “Bulgular ve Tartışma” bölümünde verilmiştir.

3.2.6. Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM)

Malzemenin morfolojik yapısı ile ilgili bilgi edinebilmek için TEM analizi gerçekleştirilmiştir. TEM analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarında bulunan yüksek çözünürlüklü Jeol 2100F 200kV HRTEM cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin içerisindeki metallerin EDX haritalama

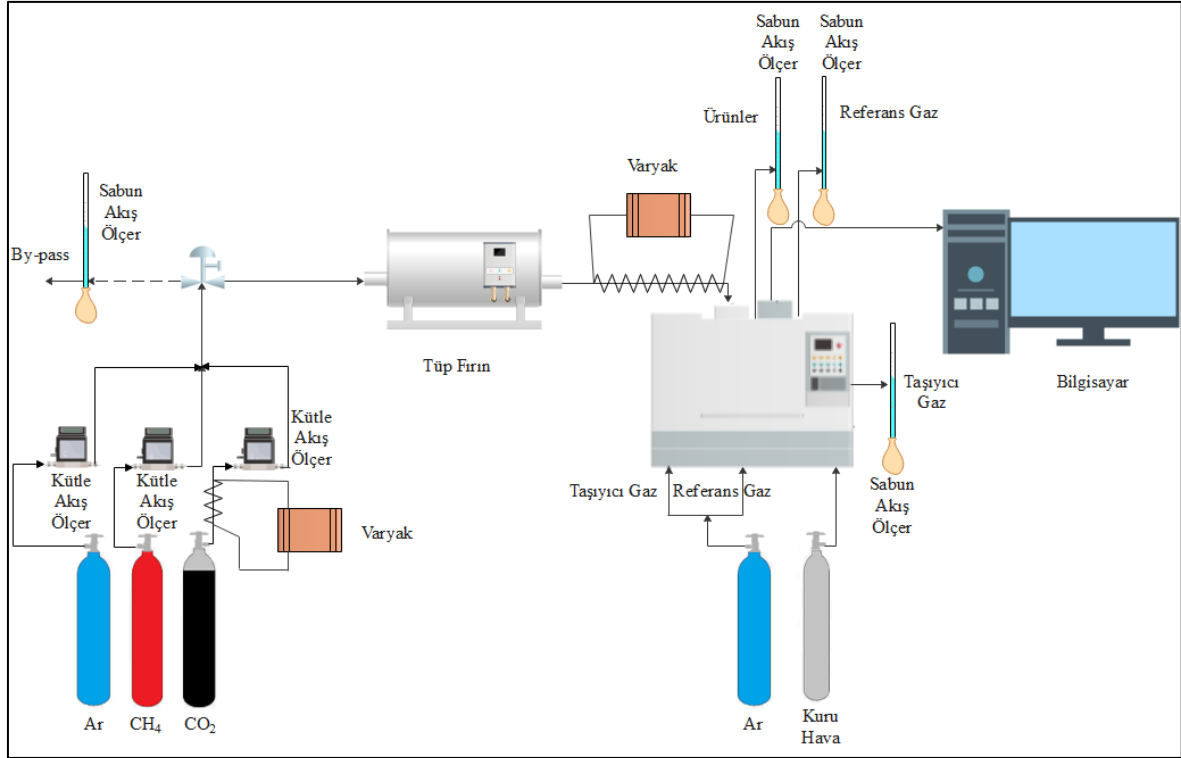
3.3. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu Deneyleri

3.3.1. Sabit yatak reaktör sistemi

Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktiviteleri test edilmiştir. Katalizörlerin aktivite deneyleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan sabit yatak reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sabit yatak reaksiyon sistemi üç bölümden meydana gelmektedir. Bunlar:

1. Besleme gaz karışımının bulunduğu bölüm,
2. Diferansiyel reaktörün yerleştirildiği ve reaksiyonun sabit sıcaklıkta gerçekleşmesinin sağlandığı sıcaklık kontrollü tüp fırın bölümü,
3. Çıkan ürünlerin analizinin gerçekleştirildiği gaz kromatograf cihazının bulunduğu bölümdür (Şekil 3.8).

Gaz kromatograf olarak sisteme ‘on-line’ bağlı Perkin Elmer marka gaz kromatograf cihazı kullanılmıştır. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin analiz edildiği gaz kromatograf cihazı bir termal iletkenlik dedektörü ve “Carbosphere” kolonu içermektedir. Çalışma kapsamında hidrotermal yöntem ile hazırlanmış olan mezogözenekli SBA-15 destekli Ni, Ni-Al, Ni-Zr, Ni-Ti katalizörleri ile tek-kap hidrotermal yöntem ile farklı sentez koşullarında hazırlanmış mezogözenekli Al ve Zr içerikli SBA-15 destekli Ni katalizörlerin dolgu kolon reaksiyon sisteminde dört saatlik aktivite deneyleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için kullanılan tüp fırının içinde yer alan dolgulu kolon sürekli akış reaktör sistemi

Dolgulu kolon sürekli akış reaktör sisteminde yürütülen metanın kuru reformlanma reaksiyonu çalışmalarında aşağıdaki basamaklar gerçekleştirilmiştir:

1. 750°C'de 20 mL/dakika H₂ gazı akışında 1 saat indirgen katalizörden 0,4 gram alınır ve numuneye 60 saniye süreyle 100 bar basınç uygulanır. Tablet haline gelen katalizör elek üzerinde kırılır ve 1-2 mm'lik eleklerde elenerek aynı boyutta katalizör elde edilir.
2. 0,1 gram katalizör kuvars cam reaktöre yerleştirilmeden önce cam pamuğu reaktöre konulur. Daha sonra katalizör reaktöre yerleştirilir ve diğer tarafı cam pamuğu ile desteklenerek katalizör yatağı oluşturulur.
3. Kuvars cam reaktör reaksiyon sıcaklığını sağlayacak tüp fırın içerisine yerleştirilir ve bağlantıları yapılır.
4. Gaz kromatografi (Perkin Elmer marka autosystem XL) cihazı için referans ve taşıyıcı gaz olarak kullanılan argon gazı açılarak akış hızı 30 mL/dakika olarak ayarlanır. Gaz kromatografi cihazı açılarak fırın sıcaklığı 130°C'ye ve termal iletkenlik dedektörünün sıcaklığı ise 200°C'ye ayarlanır.
5. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda reaktantlardan biri olan CO₂'in salınım yapmaması için CO₂ besleme tüpü-kütle akış ölçer arasında bulunan varyak açılır ve

ısıtıcı bantların sıcaklığı 62°C' ye getirilir. Aynı şekilde reaksiyon sonucunda oluşan suyun ortamda birikmemesi için reaktör-gaz kromatografi arasında bulunan varyak açılır ve ısıtıcı bantların sıcaklığı 84°C' ye getirilir.

6. Reaksiyona başlamadan önce argon gazının akış hızı 20 mL/dakika olacak şekilde sistem “by-pass” hattında iken ayarlanır. Daha sonra argon gazı reaksiyon sistemine verilerek gaz kromatografi cihazı çıkışında ürünler için bulunan sabun akış ölçer ile akış hızı ölçülür. Reaksiyon sisteminde herhangi bir kaçak veya katalizör yatağından kayanaklanan herhangi bir tıkanıklık olup olmadığının kontrolü sağlanır.
7. Sistem kontrolü gerçekleştirildikten sonra argon gazı tekrar “by-pass” hattına alınır ve tüp fırının sıcaklığı 150°C'ye getirilir. Karbondioksit ve metan gazları açılır. Beslemedeki CH₄/CO₂/Ar oranı 1/1/1 ve toplam besleme miktarı gaz kromatografi cihazının çıkışında 60 mL/dakika olacak şekilde ayarlanır.
8. Tüp fırının sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına (750°C) getirilmesi için reaktantlar “by-pass” hattına çevrilir ve tüp fırının sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına kadar artırılır.
9. Tüp fırının sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına geldiği zaman “by-pass hattındaki” besleme gaz karışımı reaksiyon sistemine verilerek gaz kromatografından zamana karşı kromatogramlar her on beş dakikada bir dört saat süreyle alınır.
10. Dört saatlik deneysel çalışma tamamlandıktan sonra karbondioksit ve metan besleme gazları kapatılır. Reaksiyon sistemine sadece argon gazı gönderilerek sistem süpürülür.

Metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki katalitik aktivite sonuçları aşağıda yer alan formüllerle metan ve karbondioksit dönüşümleri, hidrojen ve karbon monoksit seçicilikleri ve verimleri açısından değerlendirilmiştir.

$$\text{CH}_4 \text{ dönüşümü (\%)} = \frac{(\text{CH}_{4\text{giren}} - \text{CH}_{4\text{çıkan}})}{\text{CH}_{4\text{giren}}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşümü (\%)} = \frac{(\text{CO}_{2\text{giren}} - \text{CO}_{2\text{çıkan}})}{\text{CO}_{2\text{giren}}} \times 100 \quad (3.4)$$

Ürünlerin metana göre seçicilikleri reaksiyon sonucu oluşan ürün miktarının reaksiyona girmeyen metan miktarına oranı olarak tanımlanmıştır (Eş. 3.5 ve 3.6).

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (metana göre)} = S_{\text{H}_2(\text{CH}_4)} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CH}_{4\text{giren}} - \text{CH}_{4\text{çıkan}})} \quad (3.5)$$

$$\text{CO seçiciliği (metana göre)} = S_{\text{CO}(\text{CH}_4)} = \frac{\text{CO}}{(\text{CH}_{4\text{giren}} - \text{CH}_{4\text{çıkan}})} \quad (3.6)$$

Ürünlerin karbondioksit göre seçicilikleri reaksiyon sonucu oluşan ürün miktarının reaksiyona girmeyen karbondioksit miktarına oranı olarak tanımlanmıştır (Eş. 3.7 ve 3.8).

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (karbondioksit göre)} = S_{\text{H}_2(\text{CO}_2)} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CO}_{2\text{giren}} - \text{CO}_{2\text{çıkan}})} \quad (3.7)$$

$$\text{CO seçiciliği (karbondioksit göre)} = S_{\text{CO}(\text{CO}_2)} = \frac{\text{CO}}{(\text{CO}_{2\text{giren}} - \text{CO}_{2\text{çıkan}})} \quad (3.8)$$

Ürün verimleri reaksiyon sonucu oluşan ürün miktarının başlangıçtaki metan miktarına oranı olarak tanımlanmıştır (Eş. 3.9 ve Eş. 3.10).

$$\text{H}_2 \text{ verimi} = \frac{\text{H}_2}{\text{CH}_{4\text{giren}}} \quad (3.9)$$

$$\text{CO verimi} = \frac{\text{CO}}{\text{CH}_{4\text{giren}}} \quad (3.10)$$

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen metan-karbondioksit dönüşümleri, hidrojen-karbon monoksit seçiciliği ve verimi için yapılan örnek bir hesaplama EK-1' de verilmiştir.

3.3.2. Kinetik çalışma için yürütülen aktivite deneyleri

Alüminyum kaynağı olarak alüminyum nitrat tuzu kullanılarak hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörü üzerinde reaksiyonun görünür aktivasyon enerjisi belirlenmiştir. Sabit katalizör miktarı (0,05 g) ve akış hızı (60 mL/dk) üzerinden farklı sıcaklıklarda (923 K, 973K, 1023K) deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörünün dört saatlik deneysel çalışmasında 60. dakikasından sonra dönüşüm değerleri değişmediği için diğer deneysel çalışmalar bu süre temel alınarak yürütülmüştür.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, çalışma kapsamında hazırlanan SBA-15 destekli Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti içerikli katalizörler ile farklı sentez koşullarında ve farklı metal kaynağı kullanılarak hazırlanan Al-SBA-15 veya Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları ve metanın kuru reformlanma reaksiyonu için sabit yataklı reaktör sisteminde yürütülen katalitik aktivite sonuçlarına yer verilmiştir. Ayrıca, metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denenen katalizörlerden en yüksek katalitik aktivite ve kararlılık gösteren katalizör ile kinetik çalışma yürütülmüş olup kinetik çalışma sonuçları bu bölümde yer verilmiştir.

4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Doktora tez çalışması kapsamında hazırlanan SBA-15 destekli Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti içerikli katalizörler ile farklı sentez koşullarında ve farklı metal kaynağı kullanılarak hazırlanan Al-SBA-15 veya Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin tayin edilebilmesi için farklı karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemlerden elde edilen karakterizasyon sonuçları alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.1.1. Saf SBA-15

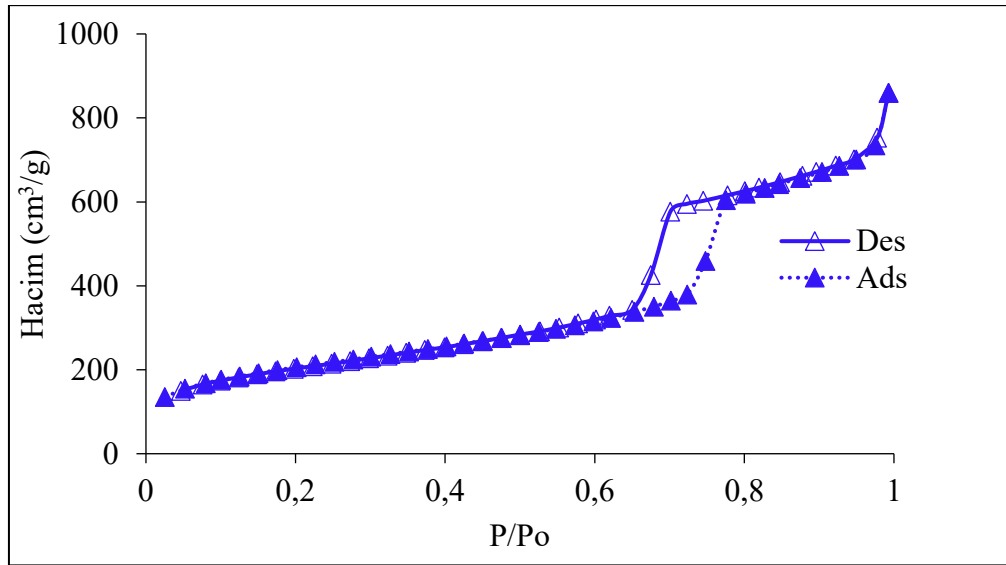
Bu bölümde hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan mezogözenekli SBA-15 malzemelerinin karakterizasyon sonuçlarına yer verilmiştir. Saf SBA-15 malzemesinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM ve piridin adsorplanmış FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Hidrotermal yöntem ile hazırlanan SBA-15 malzemesinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. SBA-15 malzemesinin BET adsorpsiyon çoklu nokta yüzey alanı 719 m²/g olarak belirlenirken, BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon ortalama gözenek çapı ise 9,0 nm olarak bulunmuştur. Saf SBA-15 malzemesinin Bragg yasası ile belirlenen duvar kalınlığı 3,21 nm olarak bulunmuştur. Bragg yasası ile yapılan saf SBA-15 malzemesine ait duvar kalınlığı hesaplaması EK-3’de verilmiştir.

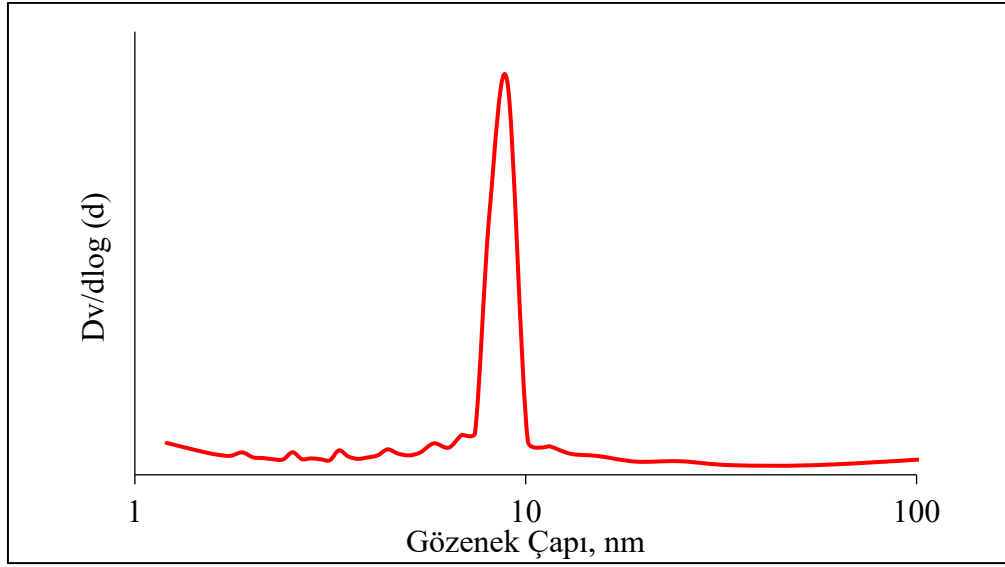
Çizelge 4.1. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan SBA-15 malzemesinin fiziksel özellikleri

Numune Adı	BET Çoklu Nokta Yüzey Alanı, m ² /g	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm	Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi, cc/g
SBA-15	719	9,0	1,35

Hidrotermal yöntem ile hazırlanan saf SBA-15 malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.1’de verilmiştir. Elde edilen izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV ile uyumlu olduğu gözlenmektedir. Saf SBA-15 malzemesi için elde edilen izotermde adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin birbirine paralel olması ve aralarında histerisiz halkasının (“hysteresis loop”) oluşması sebebiyle SBA-15 malzemesinin düzenli gözenekleri olan mezogözenekli bir yapıda olduğunu desteklemektedir. BJH ("Barrett-Joyne-Halenda") yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon gözenek çap dağılımı grafiği ise Şekil 4.2’de verilmiştir. Gözenek çap dağılımı grafiği de hidrotermal yöntem ile hazırlanan saf SBA-15 malzemesinin mezogözenekli yapıda olduğunu ve tek tip düzenli gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir.

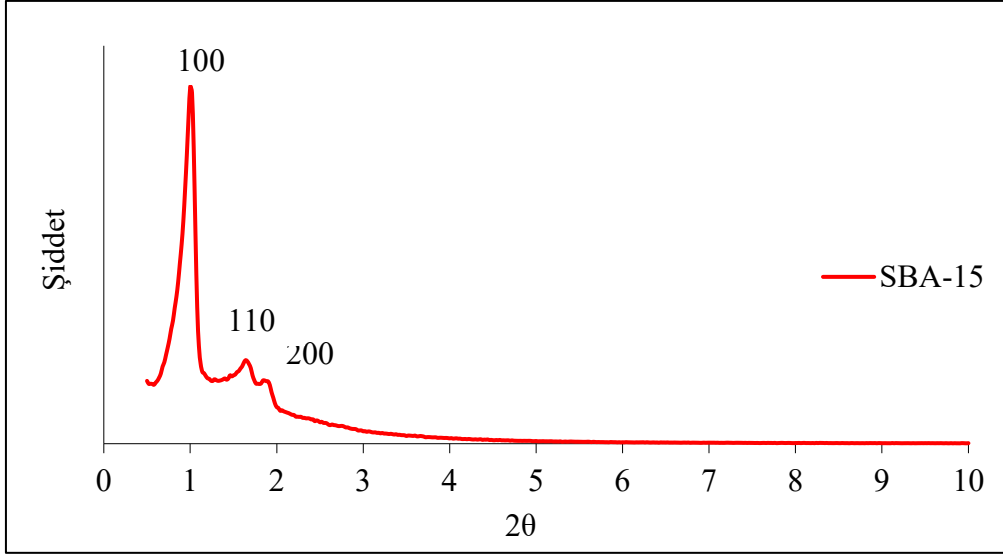


Şekil 4.1. Saf SBA-15 malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

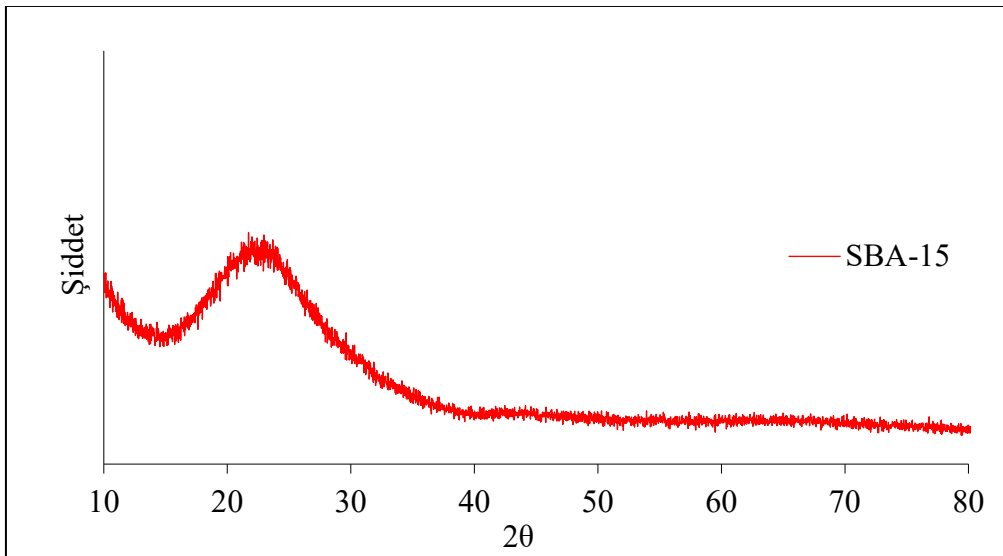


Şekil 4.2. Saf SBA-15 malzemesinin gözenek çap dağılımı

Hazırlanan mezogözenekli SBA-15 destek malzemesinin 750°C' da kalsinasyon işlemi sonrası dar açı aralığında (2θ : 0,5°-10°) X-ışını kırınım deseni Şekil 4.3'te verilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda mezogözenekli ve hekzagonal yapıdaki SBA-15 malzemesinin 2θ 'da 10°'den daha düşük kırınım açısı değerlerinde üç karakteristik pikinin olduğu raporlanmıştır [79]. Bu piklerden d_{100} 'e karşılık gelen karakteristik pikinin malzemenin hekzagonal yapıda olduğunu gösteren yüksek şiddetli ana pik olduğu, d_{110} ve d_{200} 'de görülen karakteristik piklerinin ise düşük şiddetli olduğu literatürde belirtilmiştir [80]. Saf SBA-15 malzemesinin XRD deseninde, SBA-15 yapısına ait d_{100} 'e karşılık gelen 2θ : 1,01°'de yüksek şiddetli ana pikinin yanı sıra 2θ : 1,64° ve 1,88°'de sırasıyla d_{110} ve d_{200} 'a karşılık gelen düşük şiddetli iki pikinin de olduğu gözlenmiştir. Elde edilen XRD kırınım desenleri literatür ile uyumlu olup iki boyutlu hekzagonal yapı SBA-15 malzemesinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. SBA-15 malzemesi amorf yapıda olduğundan geniş açı (2θ :10°-90°) aralığında kırınım piki gözlenmemektedir. Literatürde SBA-15 malzemesine ait XRD kırınım deseninde 2θ : 20-30° aralığında malzemenin amorf yapıda olduğunu gösteren geniş yayvan bir pikinin olduğu bildirilmektedir [22]. Bu çalışmada hazırlanan saf SBA-15 malzemesinin geniş açı aralığındaki XRD deseninde 2θ : 21,80°'de geniş yayvan bir pik gözlenmiş olup malzemenin amorf yapıda olduğunu desteklemektedir (Şekil 4.4).



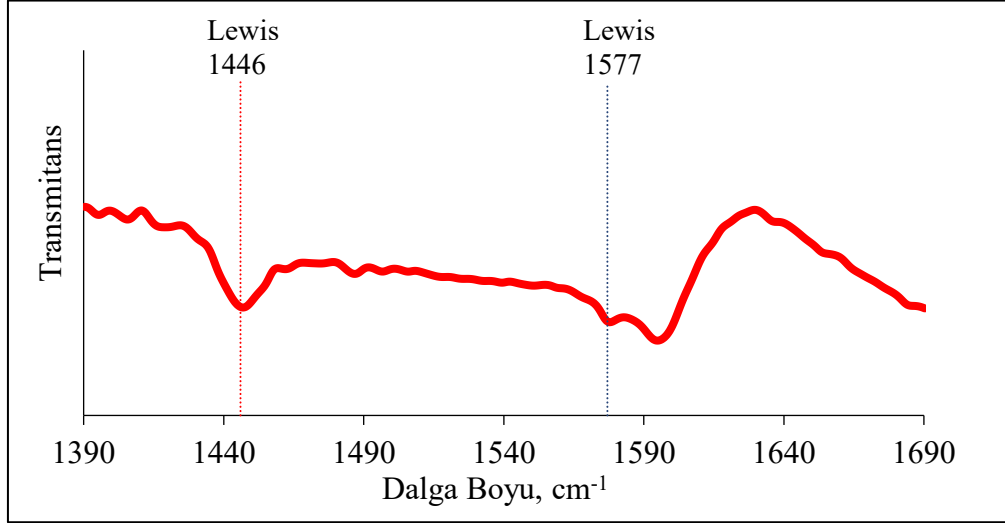
Şekil 4.3. Saf SBA-15 malzemesinin dar açılı X-ışını kırınım deseni



Şekil 4.4. Saf SBA-15 malzemesinin geniş açılı X-ışını kırınım deseni

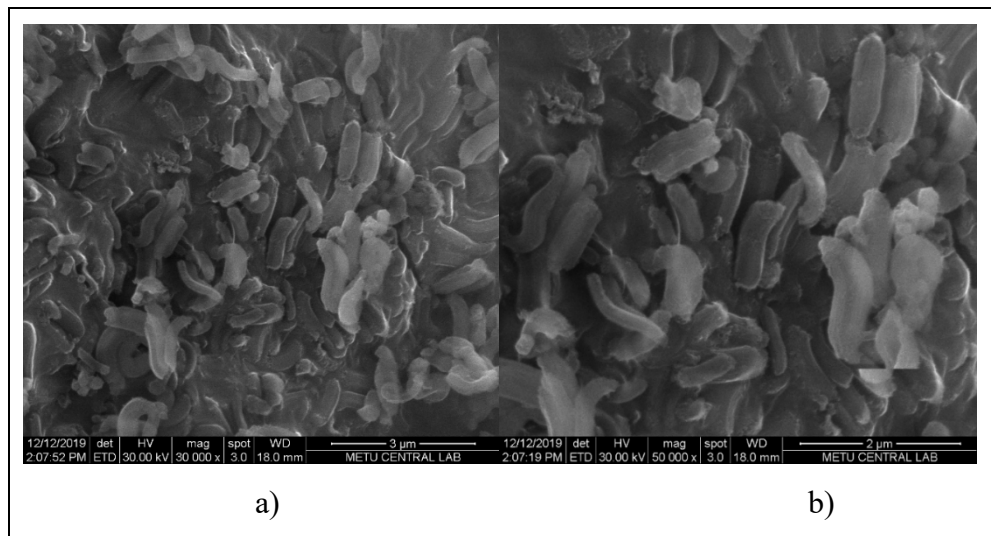
Hidrotermal yöntem ile hazırlanan saf SBA-15 malzemesinin yüzey asitliğinin belirlenebilmesi amacıyla piridin adsorplanmış SBA-15 malzemesinin FTIR analizi yapılmıştır (Şekil 4.5). Literatüre bakıldığında, Lewis asiditenin $1445\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında ve Brønsted asiditenin ise yaklaşık 1546 ve 1640 cm^{-1} dalga boylarında pikler verdiği rapor edilmiştir [22, 58, 81]. Ayrıca, 1577 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikin ise zayıf Lewis asit merkezine ait olduğu belirtilmiştir [82]. Şekil 4.5’de 1446 cm^{-1} ve 1577 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen sırasıyla büyük ve küçük absorbands piklerinin saf SBA-15 numunesinin yapısında Lewis asit bölgelerinin bulundurduğunu göstermektedir. 1595 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikin ise adsorplanmış hidrojen bağı oluşturmuş piridine ait pik olduğu literatürde

raporlanmıştır [58]. Piridin adsorplanmış SBA-15 numunesinin FTIR sonucunda Brønsted asit sitelerini gösteren 1546 ve 1640 cm^{-1} dalga boyundaki pikler görülmemiştir. Bu nedenle saf SBA-15 malzemesi için Lewis asitliği görülürken Brønsted asitliği tespit edilmemiştir.



Şekil 4.5. Piridin adsorplanmış saf SBA-15 malzemesinin FTIR sonucu

Saf SBA-15 malzemesinin yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiştir (Resim 4.1). Literatürde belirtildiği üzere geleneksel saf SBA-15 malzemesinin morfolojisi çubuksu (“rod-like”) veya fiber (“fiber-like”) şeklindedir [83]. Saf SBA-15 malzemesinin SEM görüntüsünde çubuksu yapılar görülmektedir. Dolayısıyla sentezlenen SBA-15 malzemesinin SEM görüntüsü literatürde belirtilen bilinen SBA-15 morfolojisi ile uyumludur.



Resim 4.1. Saf SBA-15 malzemesinin SEM görüntüleri a) 30 000 ve b) 50 000 büyütme

4.1.2. SBA-15 destekli Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti katalizörlerinin karakterizasyonu

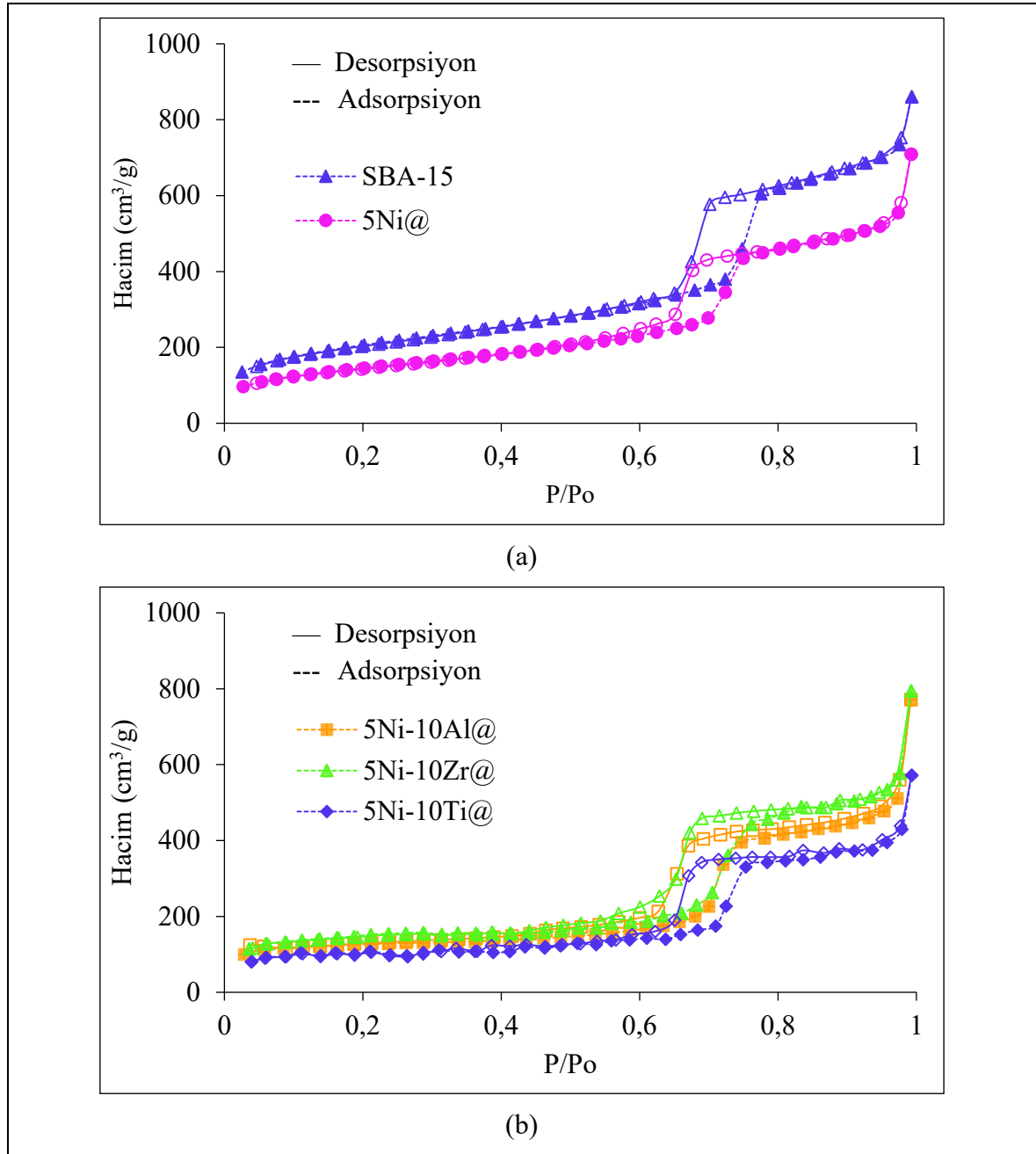
Çalışma kapsamında saf SBA-15 destek malzemesine kütlece %5 nikel, kütlece %5 nikel ve %10 Al, kütlece %5 nikel ve %10 Zr ve kütlece %5 nikel ve %10 Ti emdirilerek hazırlanan 5Ni@, 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörleri metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. Hazırlanan bu katalizörler aktivite testi öncesinde 750°C sıcaklıkta hidrojen ortamında 1 saat indirgenmiş ve katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları indirgenme işlemi sonrasında gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin indirgendikten sonraki yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, ICP-OES, SEM, TEM, piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

SBA-15 destekli 5Ni@ 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucu elde edilen fiziksel özellikleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Saf SBA-15 malzemesinin BET yüzey alanı 719 m²/g olarak belirlenmiştir. Emdirme yöntemi ile saf SBA-15 malzemesinin yapısına nikel ilavesi ile elde edilen 5Ni@ katalizörünün BET yüzey alanı ise 503 m²/g olarak belirlenmiştir. Yüzey alanında meydana gelen bu azalmanın metal ilavesi ile birlikte SBA-15 malzemesinin gözeneklerinin kapanması nedeniyle gerçekleştiği değerlendirilmektedir. Aynı şekilde saf SBA-15 malzemesine birlikte emdirmeye yöntemi ile ilave edilen metallerin katalizörün BET yüzey alanını daha fazla düşürdüğü saptanmıştır. Saf SBA-15 malzemesine metal ilavesi ile katalizörün gözenek çapı ve hacminde meydana gelen azalışın da gözeneklerin kapanmasından kaynaklandığı görüşünü destekler niteliktedir.

Çizelge 4.2. Emdirme yöntemi hazırlanan katalizörlerin fiziksel özellikleri

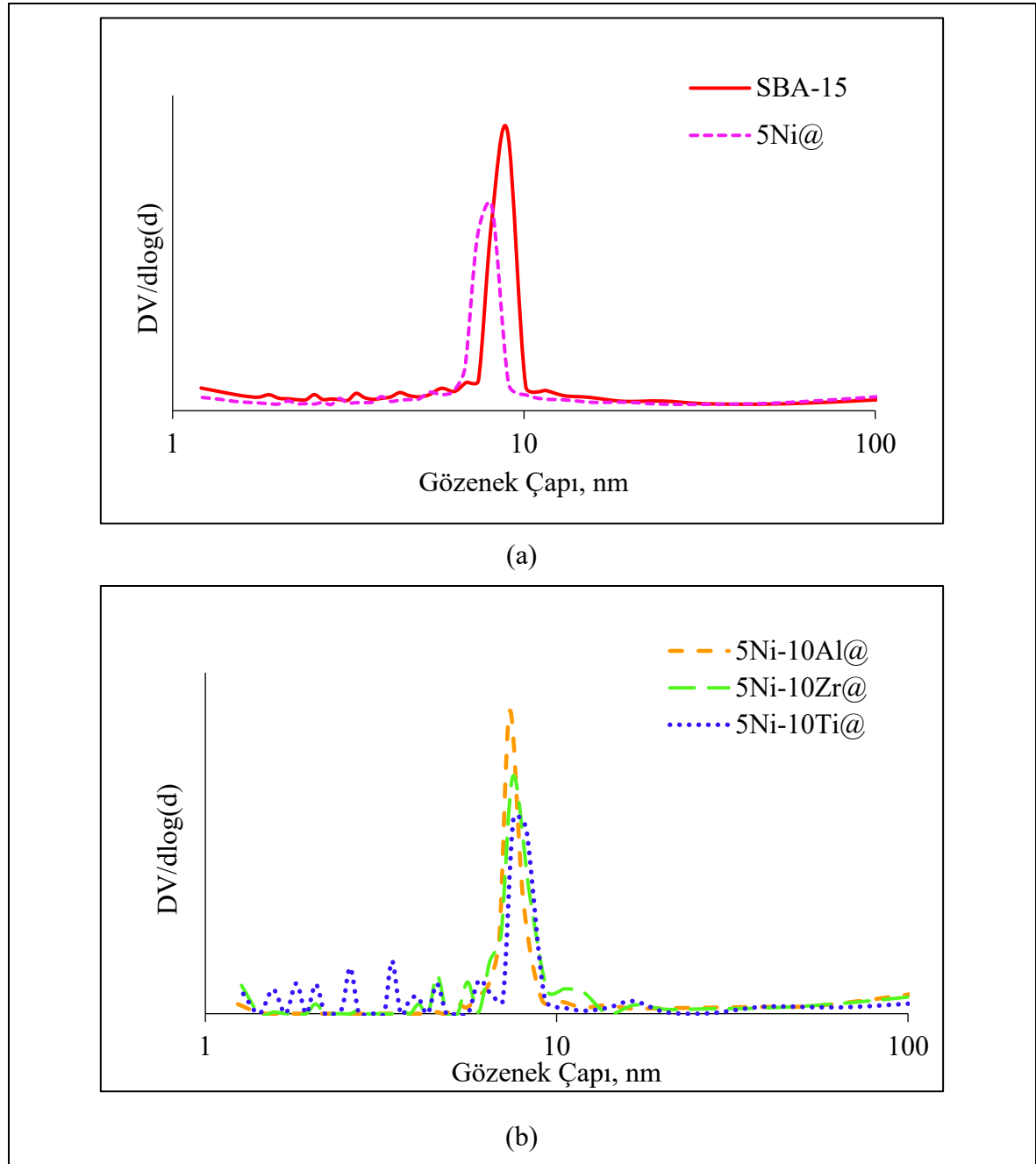
Numune Adı	Metal Miktarı, Kütlece	BET Çoklu Nokta Yüzey Alanı, m ² /g	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm	Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi, cc/g
SBA-15	-	719	9,0	1,35
5Ni@	%5 Ni	503	8	1,11
5Ni-10Al@	%5 Ni, %10 Al	403	7,35	1,20
5Ni-10Zr@	%5 Ni, %10 Zr	491	7,50	1,30
5Ni-10Ti@	%5 Ni, %10 Ti	403	7,35	1,20

Hazırlanan saf SBA-15 malzemesine ve SBA-15 destekli Ni katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.6a’da, SBA-15 destekli Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti içerikli katalizörlerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ise Şekil 4.6b’de verilmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan tüm katalizörlerden elde edilen izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi ile uyumlu olduğu ve katalizörlerin mezogözenekli bir yapıda olduğu tespit edilmiştir.



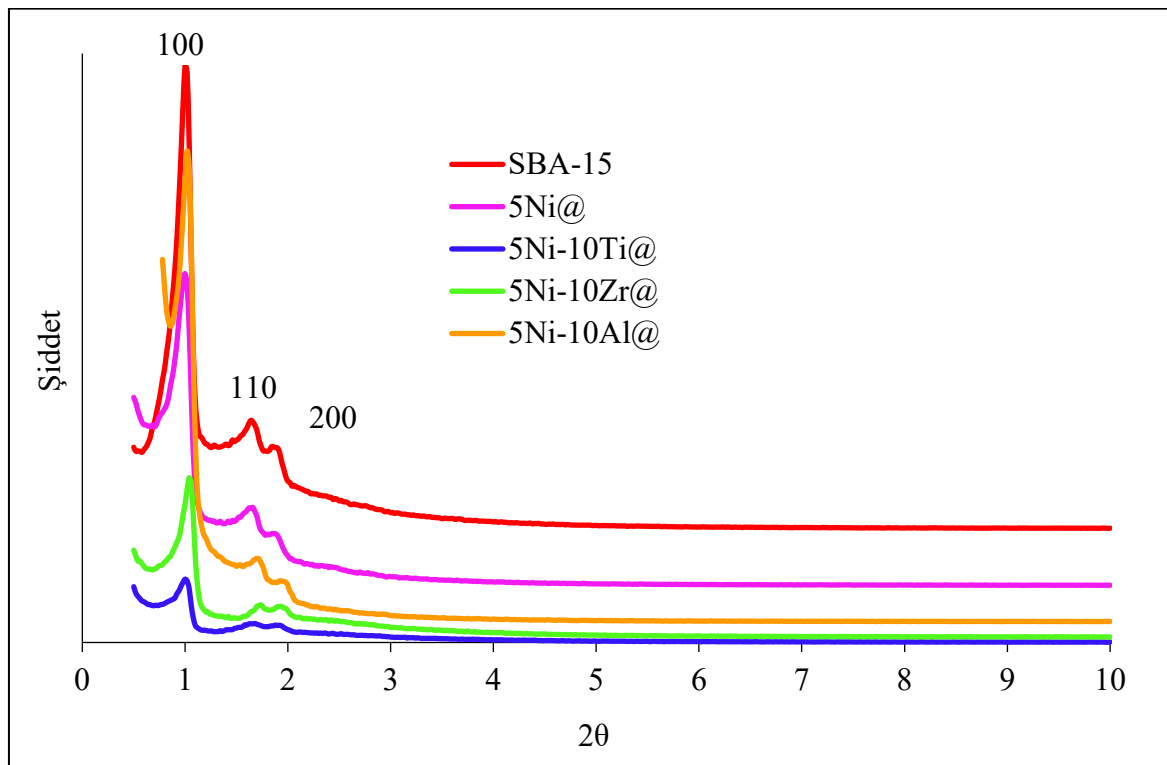
Şekil 4.6. a) Saf SBA-15 ve Ni içerikli b) Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti içerikli katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Hazırlanan saf SBA-15 malzemesine ve SBA-15 destekli Ni katalizörüne ait BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon gözenek çap dağılımları Şekil 4.7a'da ve SBA-15 destekli Ni-Al, Ni-Zr, Ni-Ti içerikli katalizörlerine ait adsorpsiyon gözenek çap dağılımları ise Şekil 4.7b'de verilmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan tüm katalizörler 7-8 nm arasında değişen ortalama gözenek çap dağılımına ve tek tip düzenli gözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. a) Saf SBA-15 ve Ni içerikli b) Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti içerikli katalizörlerin gözenek çap dağılımları

Emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 destekli katalizörlerin kristal yapısını belirlemek için 750°C sıcaklıkta indirgenme işlemi sonrası dar açı aralığında (2θ : 0,5°-10°) X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.8’de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere emdirme yöntemi ile hazırlanan tüm katalizörlerin dar açı XRD desenlerinde SBA-15 yapısına ait üç karakteristik pik (2θ : 1,01°; 1,64° ve 1,88°) gözlenmektedir. Metal ilave edilmiş katalizörlerin XRD desenlerinde SBA-15 yapısına ait bu karakteristik piklerin şiddetlerinde saf SBA-15 malzemesine göre bir düşüş olduğu görülse de hekzagonal ve mezogözenekli yapının korunduğu görülmektedir.



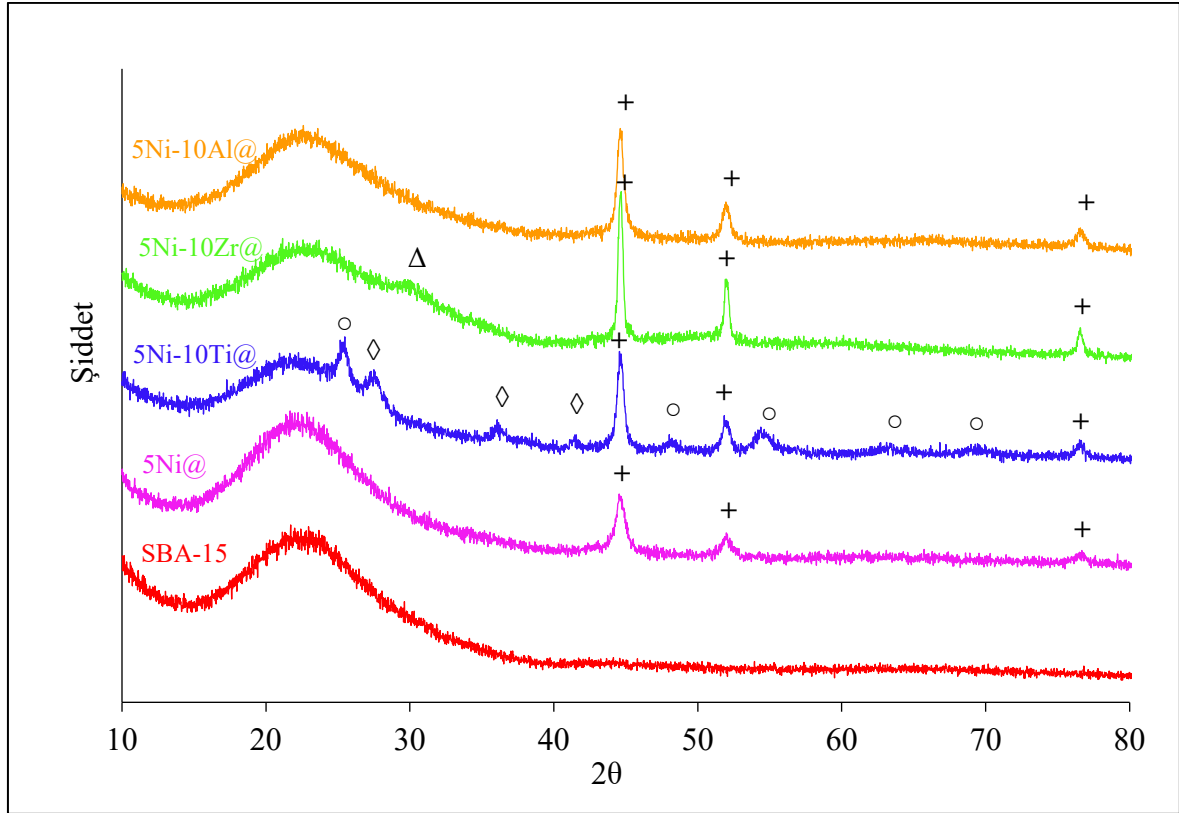
Şekil 4.8. Emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 destekli Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti katalizörlerinin dar açı XRD desenleri

Emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 destekli katalizörlerin kristal yapısını belirlemek için 750°C sıcaklıkta indirgenme işlemi sonrası geniş açı aralığında (2θ : 10°-90°) X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.9’da verilmiştir. Saf SBA-15 malzemesi için 2θ : 20-30° aralığında malzemenin amorf yapıda olduğunu gösteren geniş yayvan bir pikinin olduğu bildirilmektedir [22]. SBA-15 destek malzemesine emdirme yöntemi ile metal ilave edilmesi sonucu elde edilen XRD desenlerinde 2θ : 20-30° aralığında görülen geniş yayvan pikler, SBA-15 malzemesinin amorf yapısını koruduğunu göstermektedir. Literatürde elementel nikel için karakteristik pikler 2θ : 44,6°, 52,1° ve 76,6° olarak verilmektedir [28]. Emdirme

yöntemi ile sentezlenen tüm katalizörlerde elementel nikel a ait üç karakteristik pikin bulunduğu görölmektedir (Şekil 4.9). 5Ni@ katalizörünün XRD verilerinin Bragg yasası (Eş. 3.1) ile yorumlanması sonucunda elde edilen d değeri Çizelge 4.3’de verilmiştir. İndirgenmiş tüm katalizörlerin XRD desenlerinde NiO’ a ait karakteristik pikler (2θ : 37,2°, 43,2° ve 62,8°) gözlenmemiştir. Bu sonuçtan yola çıkarak NiO’nun indirgeme sırasında elementel nikel indirgendiği veya NiO kristal boyutunun XRD cihazının tayin sınırı altında kaldığı düşünölmektedir. 5Ni-10Al@ katalizörünün XRD deseninde Al metaline ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu durum Al metalinin katalizör yapısına iyi bir şekilde dağıldığının veya kristal boyutunun XRD cihazının tayin sınırı altında kaldığının göstergesidir. Ayrıca, 5Ni-10Al@ katalizörünün yapısında elementel nikel (Ni^0) a ait pikler 2θ : 44,57°, 51,93° ve 76,46°’de görölmektedir. 5Ni-10Zr@ katalizörünün XRD deseninde ise 2θ : 29,95°’de küçük ve yayvan bir pik gözlenmektedir. Literatüre bakıldığında ZrO_2 ’nin tetragonal fazına ait pik 2θ : 30° olarak verilmektedir [85]. Dolayısıyla 5Ni-10Zr@ katalizörünün XRD deseninde görölen bu pikin ZrO_2 ’nin tetragonal fazına ait olduğu düşünölmektedir. Ayrıca, 5Ni-10Zr@ katalizörünün yapısında elementel nikel (Ni^0) a ait pikler 2θ : 44,59°, 51,93° ve 76,56°’de görölmektedir. 5Ni-10Ti@ katalizörünün XRD desenine bakıldığında ise TiO_2 ’ye ait karakteristik pikler görölmektedir. 5Ni-10Zr@ katalizörünün XRD deseninde 2θ : 25,4°, 48,12°, 54,43°, 63,24° ve 68,81°’de görölen pikler TiO_2 ’nin “anatase” fazına ait olduğu, 2θ : 27,37°, 36,05° ve 41,18°’de görölen piklerin ise TiO_2 ’nin “rutile” fazına ait olduğu belirlenmiştir [86]. Ayrıca, 5Ni-10Ti@ katalizörünün yapısında elementel nikel (Ni^0) a ait pikler 2θ : 44,59°, 51,86° ve 76,37° kırınım açılarında görölmektedir.

Çizelge 4.3. 5Ni@ katalizörü için XRD analizi

Numune			Ni [84] Dosya No: 4-850	
2θ	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
44,58	2,03	100	2,03	100
51,81	1,76	25	1,76	40
76,58	1,24	18	1,25	20



Şekil 4.9. Emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 destekli Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti katalizörlerinin geniş açılı XRD desenleri (+ Ni, Δ Tetragonal-ZrO₂, $\circ$ Anatase-TiO₂, $\diamond$ Rutile-TiO₂)

Emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 destekli katalizörlerin Ni kristal boyutunun hesaplanması için nikelin ana karakteristik piki (5Ni@ için 2θ : 44,58°; 5Ni-10Al@ için 2θ : 44,57°; 5Ni-10Zr@ için 2θ : 44,59° ve 5Ni-10Ti@ için 2θ : 44,59°) kullanılmıştır. Scherrer yasası (Eş 3.2) kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda Ni kristal boyutları Çizelge 4.4’de verilmiştir. En yüksek kristal boyutu 5Ni-10Zr@ katalizöründe 25,3 nm olarak belirlenirken, en düşük Ni kristal boyutu 5Ni@ katalizöründe 10,7 nm olarak belirlenmiştir. Scherrer yasası ile yapılan 5Ni@ katalizörüne ait örnek bir hesaplama EK-2’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 destekli katalizörlerin Ni kristal boyutu

Numune	t, nm
5Ni@	10,7
5Ni-10Al@	16,3
5Ni-10Zr@	25,3
5Ni-10Ti@	15,8

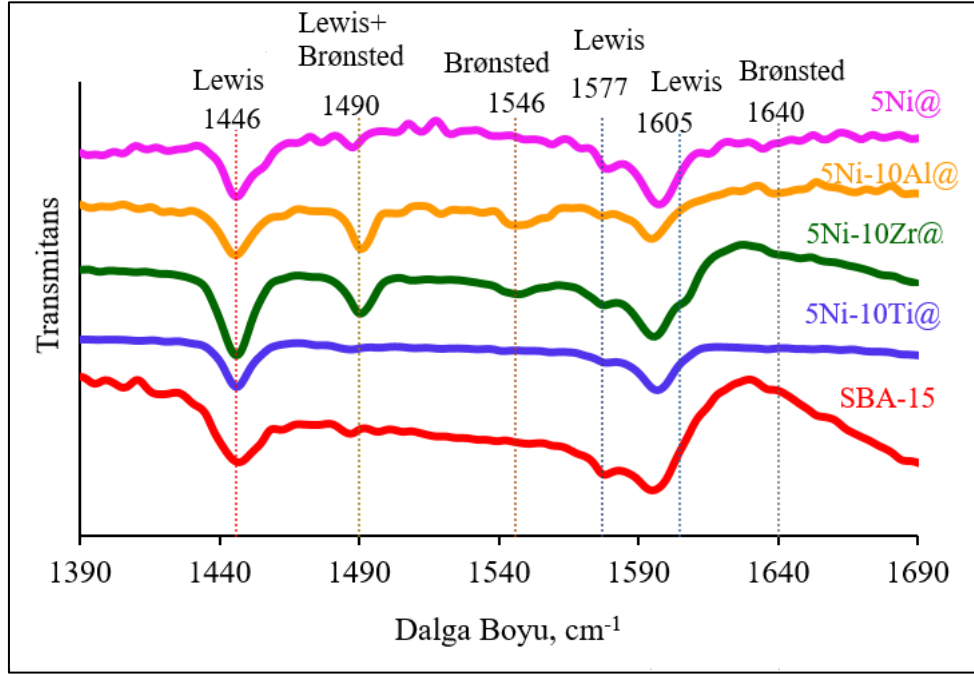
Emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 destekli 5Ni@, 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörlerinin sentezinde kullanılan kütlece metal oranlarının sentez sonrasında elde edilen kütlece metal oranlarıyla uyumlu olup olmadıklarını belirlemek amacıyla ICP-OES analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.5’de verilmiştir. ICP-OES sonuçlarından elde edilen kütlece metal oranlarının sentez çözeltisindeki kütlece metal oranlarına yakın olduğu belirlenmiştir. Bu durum emdirme yöntemiyle metallerin destek malzemesi yapısına istenilen oranda yüklenebildiğini göstermiştir.

Çizelge 4.5. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin ICP-OES analiz sonucu

Numune	Sentez Çözeltisi Kütlece metal miktarı, %	ICP-OES, %
5Ni@	5 Ni	5,00 Ni
5Ni-10Al@	5 Ni, 10 Al	4,00 Ni, 8,6 Al
5Ni-10Zr@	5Ni, 10 Zr	4,69 Ni, 9,0 Zr
5Ni-10Ti@	5Ni, 10 Ti	4,88 Ni, 7,8 Ti

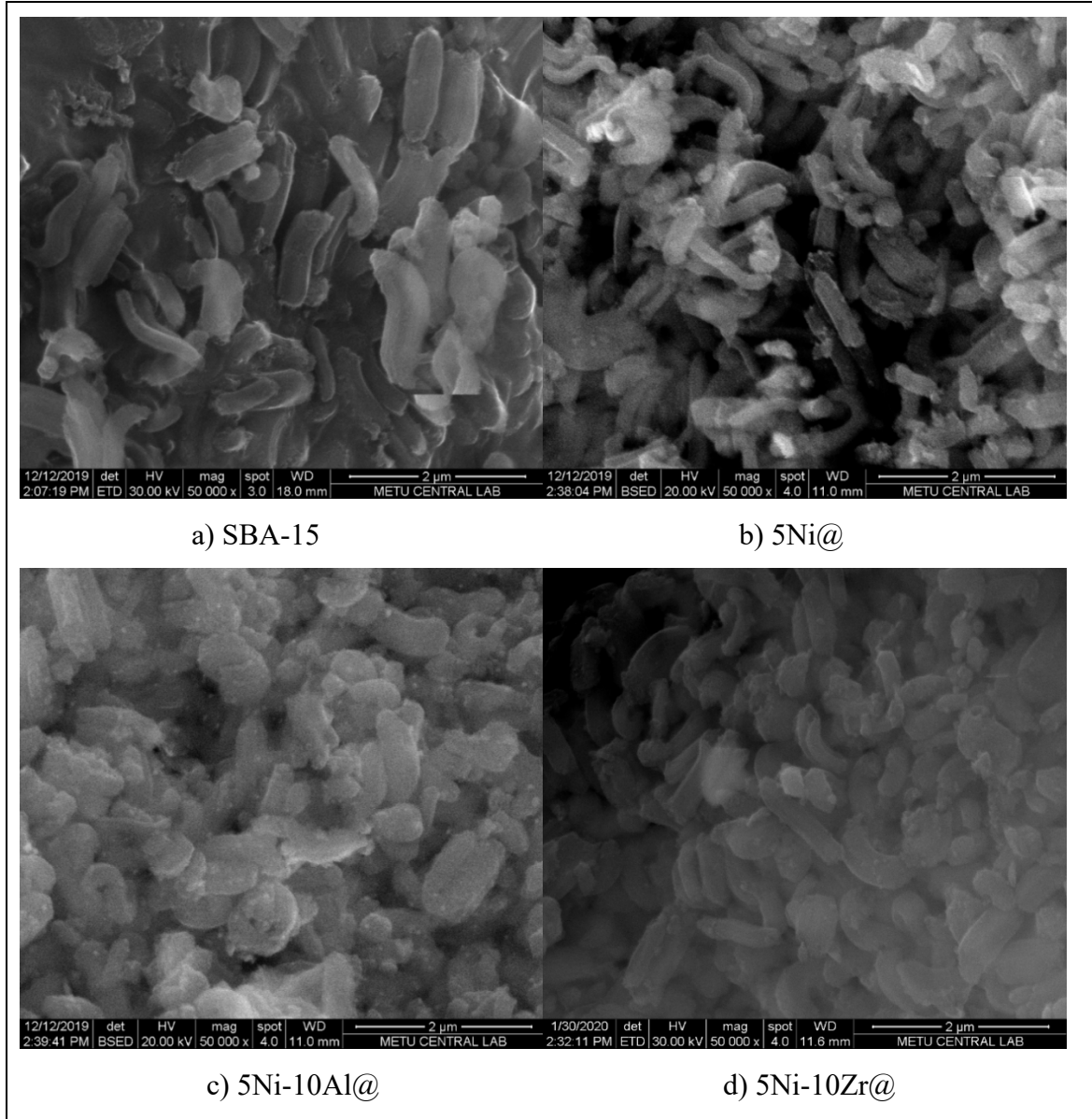
SBA-15 destek malzemesine metal ilave edildikten sonra katalizörlerin yüzey asitliğinin belirlenebilmesi amacıyla piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizi yapılmıştır (Şekil 4.10). Piridin adsorplanmış 5Ni-10Zr@ katalizörünün FTIR sonucuna bakıldığında diğer katalizörlere göre 1446 cm^{-1} dalga boyunda şiddetli bir pik gözlenmiştir. 5Ni-10Zr@ katalizörünün ICP-OES analizinin sonucunda Zr metalinin yapıya kütlece %9 oranında yüklendiği belirlenmiştir. Dolayısıyla yapıya daha fazla miktarda yüklenen Zr metal ilavesi nedeniyle en yüksek Lewis asidite 5Ni-10Zr@ katalizöründen elde edilmiştir. Diğer taraftan piridin adsorplanmış SBA-15 malzemesinin FTIR sonucunda Brønsted asit siteleri gözlenmemiştir (Şekil 4.5). SBA-15 destek malzemesine metal ilavesi ile birlikte bazı katalizörler için Brønsted asit bölgelerinin oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.10). Özellikle 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Al@ katalizörlerinin piridin adsorplanmış FTIR spektrumunda 1546 cm^{-1} dalga boyunda görülen geniş yayvan pikin katalizörlerin yapısında Brønsted asit bölgelerini bulundurduğunu göstermektedir [82]. Ayrıca, 1490 cm^{-1} bandında görülen pikin hem Lewis hem de Brønsted asit bölgelerine ait olduğu literatürde belirtilmiştir. Piridin adsorplanmış 5Ni@, 5Ni-10Al@ ve 5Ni-10Zr@ katalizörlerinin FTIR spektrumuna bakıldığında 1490 cm^{-1} dalga boyunda hem Lewis hem de Brønsted asit bölgelerinin olduğunu gösteren pik gözlenmiştir. Bu katalizörler arasında en asidik katalizörün 5Ni-10Zr@ katalizörü olduğu tespit edilmiştir. Bu katalizörün nikel kristal boyutunun da en yüksek olduğu Çizelge 4.4’de belirtilmiştir. Dolayısıyla nikel kristal boyutunun ve yapıya

yüklenen metal miktarının katalizörlerin yüzey asitliği üzerinde önemli bir etkisinin olduğu düşünülmektedir.



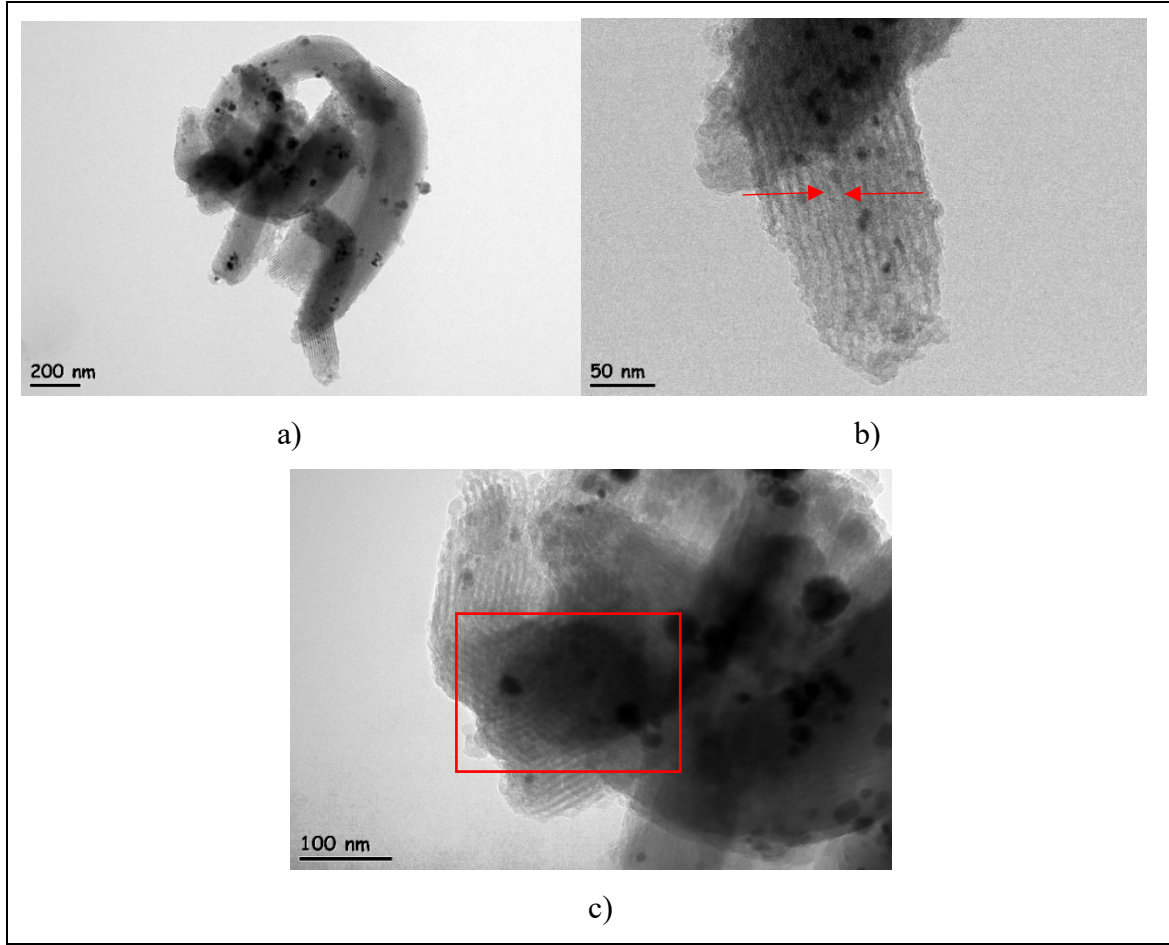
Şekil 4.10. Piridin adsorplanmış SBA-15 ve SBA-15 destekli 5Ni@, 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörlerinin FTIR sonucu

SBA-15 destek malzemesine emdirme yöntemi kullanılarak metal ilave edilmesi ile elde edilen 5Ni@, 5Ni-10Al@ ve 5Ni-10Zr@ katalizörlerinin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiştir (Resim 4.2). Bu katalizörlerin SEM görüntüleri incelendiğinde SBA-15 destek malzemesinin çubuksu şeklindeki yapısının korunduğu görülmektedir.



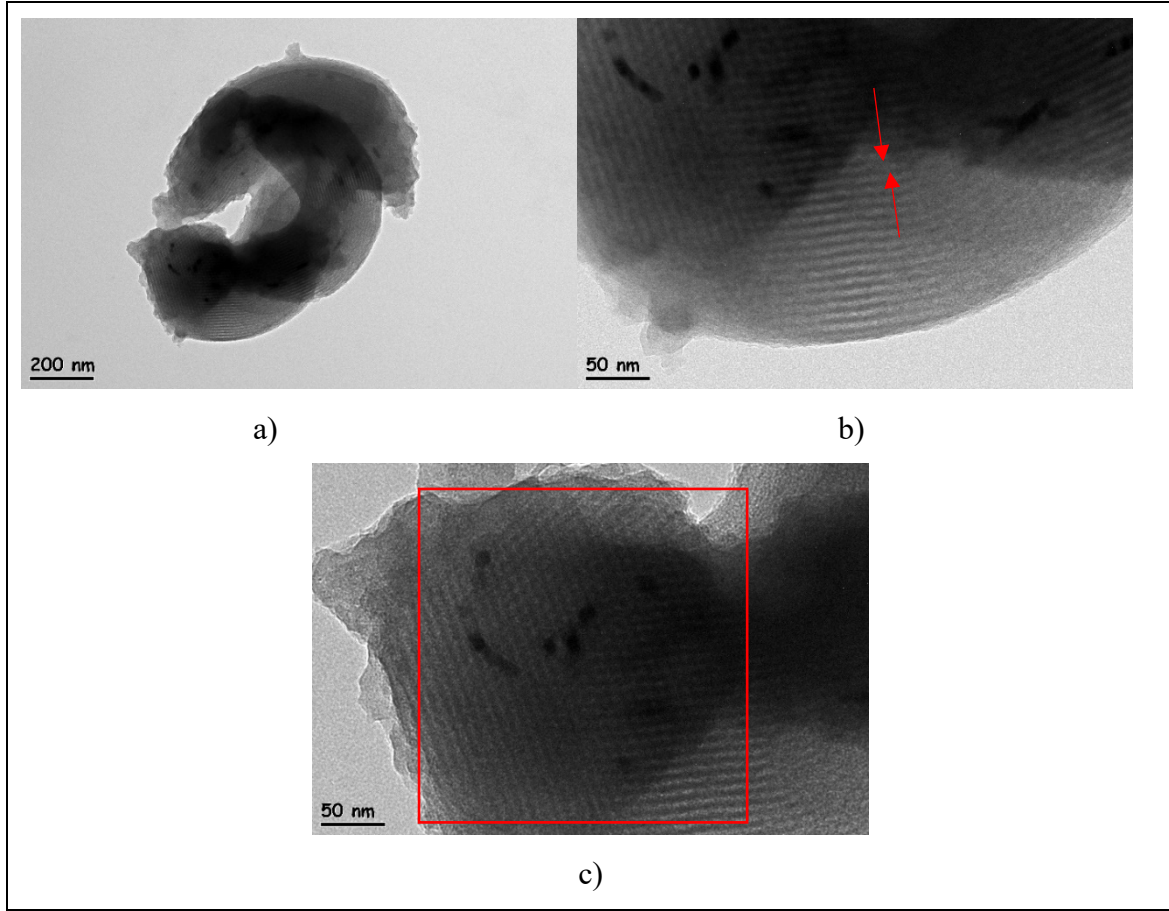
Resim 4.2. a) Saf SBA-15, b) 5Ni@, c) 5Ni-10Al@ ve d) 5Ni-10Zr@ katalizörlerinin 50 000 büyütmede SEM görüntüleri

Emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 destekli katalizörlerin mezogözenekli yapısının görülebilmesi amacıyla TEM görüntüleri alınmıştır. Resim 4.3a’da SBA-15 destekli 5Ni@ katalizörünün analiz çalışmasının yapıldığı bölgenin TEM fotoğrafı verilmiştir. Resim 4.3b’de katalizör yapısındaki silindirik kanalların olduğu görülmektedir. Resim 4.3c’de ise 5Ni@ katalizörünün TEM görüntüsündeki hegzagonal (bal peteği) yapısı katalizörün düzenli mezogözenek yapısını doğrulamaktadır.



Resim 4.3. İndirgenmiş SBA-15 destekli 5Ni@ katalizörünün a) analiz çalışmasının yapıldığı bölgenin TEM fotoğrafı b) silindirik kanallar c) bal peteği yapısı

SBA-15 destekli 5Ni-10Zr@ katalizörünün TEM görüntüleri Resim 4.4’de verilmiştir. Resim 4.4a’da analiz için görüntülemenin yapıldığı partikülün genel görüntüsü verilmiştir. Resim 4.4b’de katalizör yapısındaki silindirik kanalların olduğu görülmektedir. 5Ni-10Zr@ katalizörünün TEM görüntüsündeki hekzagonal (bal peteği) yapının varlığı katalizörün düzenli mezogözenek yapısını doğrulamaktadır (Resim 4.4c).



Resim 4.4. 5Ni-10Al@ katalizörünün a) analiz çalışmasının yapıldığı bölgenin TEM fotoğrafı b) silindirik kanallar c) bal peteği yapısı

4.1.3. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin karakterizasyonu

Emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 destekli 5Ni-10Al@ katalizörü metanın kuru reformlanma reaksiyonunda iyi performans göstermiştir. Dolayısıyla Al metalinin SBA-15 destek malzemesinin yapısına tek-kap hidrotermal yöntem ile ilave edilmesine karar verilmiştir. SBA-15 destek malzemesinin yapısına tek-kap hidrotermal sentez yöntemiyle istenilen oranda metal yüklemesinin zorluğu literatürde belirtilmiştir [70]. Bu nedenle Al-SBA-15 destek malzemeleri hazırlanması sırasında sentez çözeltisine HCl ve/veya NaCl eklenerek yapıya Al ilave edilmeye çalışılmıştır. Daha sonra emdirme yöntemi ile Ni metali Al-SBA-15 destek malzemesine ilave edilmesiyle hazırlanan katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. Hazırlanan bu katalizörler aktivite testi öncesinde 750°C sıcaklıkta hidrojen ortamında 1 saat indirgenmiş ve katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları indirgenme işlemi sonrasında gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin indirgendikten sonraki yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla N₂

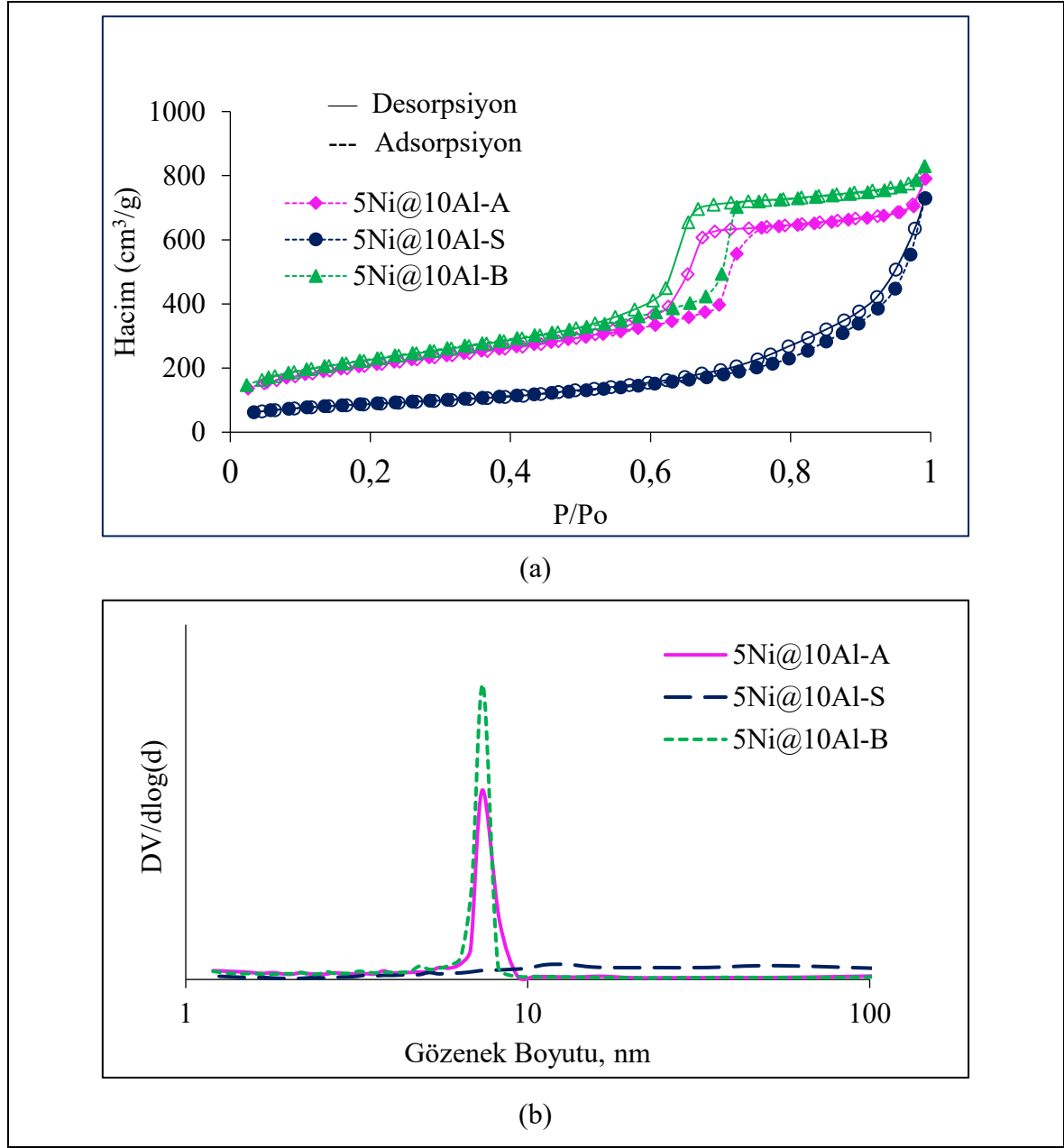
adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, ICP-OES, SEM, TEM, piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Üç farklı sentez koşulunda hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucu elde edilen fiziksel özellikleri Çizelge 4.6’de verilmiştir. En yüksek BET yüzey alanı (807 m²/g) hem HCl hem de NaCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Al-B katalizöründen elde edilmiştir. NaCl varlığında sentezlenen katalizörün (5Ni@10Al-S) BET yüzey alanı ise çok düşük bulunmuştur. 5Ni@10Al-A ve 5Ni@10Al-B katalizörlerinin ortalama gözenek boyutu, SBA-15 malzemesinin gözenek boyutundan düşük bulunurken, 5Ni@10Al-A ve 5Ni@10Al-B katalizörlerinin duvar kalınlıkları sırasıyla 3,71 nm ve 4,17 nm bulunarak SBA-15 malzemesinin duvar kalınlığından yüksek çıkmıştır.

Çizelge 4.6. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin fiziksel özellikleri

Numune Adı	Metal Miktarı, Kütleye	BET Çoklu Nokta Yüzey Alanı, m ² /g	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm	Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi, cc/g
5Ni@10Al-A (HCl)	%5 Ni, %10 Al	741	7,36	1,25
5Ni@10Al-S (NaCl)	%5 Ni, %10 Al	310	1,35	1,13
5Ni@10Al-B (HCl, NaCl)	%5 Ni, %10 Al	807	7,40	1,31

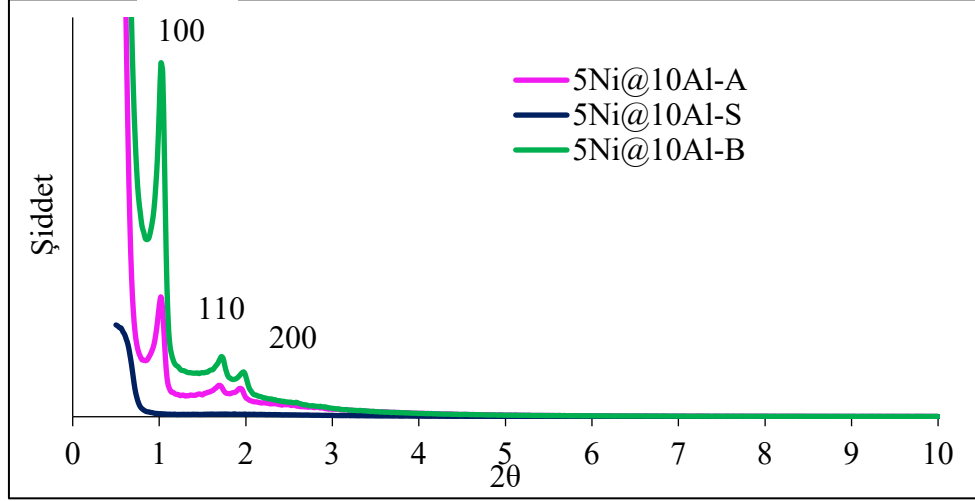
Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.11a’da ve gözenek çap dağılımları da Şekil 4.11b’de verilmiştir. 5Ni@10Al-A ve 5Ni@10Al-B katalizörlerinden elde edilen izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi ile uyumlu olup katalizörlerin mezogözenekli bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak, sadece NaCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Al-S katalizöründen elde edilen izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi ile uyumlu değildir. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin gözenek çap dağılımlarına bakıldığında 5Ni@10Al-S katalizörünün BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapı 1,35 nm olarak bulunurken tek tip düzenli gözenek yapısına sahip olmadığı ve katalizörün adsorplama gücünün düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.11b).



Şekil 4.11. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) gözenek çap dağılımları

Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin kristal yapısını belirlemek için 750°C sıcaklıkta indirgenme işlemi sonrası dar açı aralığında (2θ : 0,5°-10°) X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere 5Ni@10Al-A ve 5Ni@10Al-B katalizörlerinin dar açı XRD desenlerinde hekzagonal SBA-15 yapısına ait üç karakteristik pik gözlenmektedir. Ancak, NaCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Al-S katalizörünün XRD deseninde SBA-15 yapısına ait d_{100} ’e karşılık gelen ana karakteristik pik ile d_{110} ve d_{200} ’e karşılık gelen diğer iki karakteristik pik görülmemekte ve bu da iki boyutlu

mezogözenekli SBA-15 yapısının oluşmadığını göstermektedir. Bu sonuç 5Ni@10Al-S katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon sonucu ile tutarlıdır.

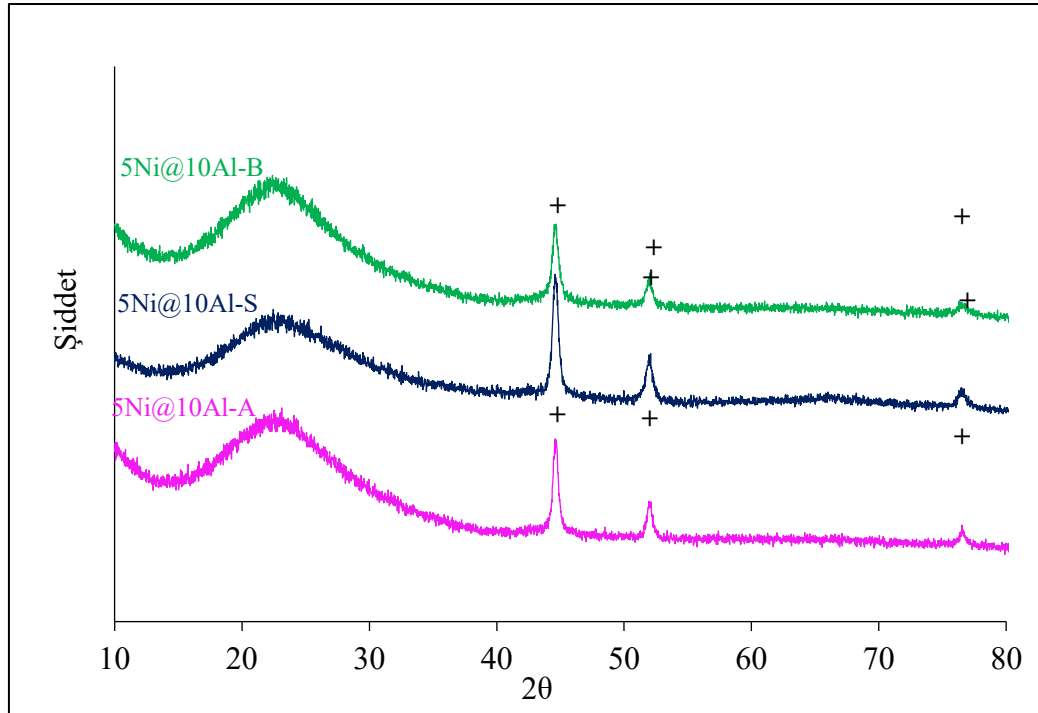


Şekil 4.12. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin dar açılı XRD desenleri

Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin kristal yapısını belirlemek için 750°C sıcaklıkta indirgenme işlemi sonrası geniş açı aralığında (2θ : 10° - 90°) X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.13’de verilmiştir. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinden elde edilen XRD desenlerinde 2θ : 20 - 30° aralığında görülen geniş yayvan pik amorf yapının oluştuğunu ve metal yükleme sonrasında amorf yapının korunduğunu göstermektedir. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin geniş açılı XRD desenlerinde elementel nikel a ait üç karakteristik pikin olduğu görülmektedir (Çizelge 4.7). Alüminyum kristal fazlarına ait pikler 5Ni@10Al-A katalizörünün XRD deseninde görülmemektedir. Ancak, Al metalinin katalizör yapısına iyi bir şekilde dağıldığı veya kristal boyutunun XRD cihazının tayin sınırı altında kaldığı konusunda kesin bir yorum yapılamamaktadır. Çünkü 5Ni@10Al-A katalizörünün ICP-OES sonucunda katalizöre yüklenen alüminyum miktarı ICP-OES cihazının tayin sınırı altında kaldığı için belirlenememiştir. 5Ni@10Al-B katalizörünün XRD deseninde alüminyum kristal fazlarına ait pikler görülmemekte ve XRD verilerinin Bragg yasası (Eş. 3.1) ile yorumlanması sonucunda elde edilen d değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. 5Ni@10Al-S katalizörünün XRD deseninde alüminyum kristal fazlarına ait karakteristik piklerin görülmemesi metalin malzeme yapısına iyi bir şekilde dağıldığının veya Al kristal boyutunun XRD cihazının tayin sınırı altında kaldığının göstergesidir. 5Ni@10Al-S katalizörünün XRD deseninde görülen piklerin elementel nikel (Ni^0) a ait olduğu değerlendirilmiştir (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin XRD analizi

Numune			Ni [84]	
5Ni@10Al-A			Dosya No: 4-850	
2θ	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
44,58	2,03	100	2,03	100
51,85	1,76	29	1,76	40
76,55	1,24	20	1,25	20
5Ni@10Al-S			Ni [84]	
			Dosya No: 4-850	
2θ	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
44,57	2,03	100	2,03	100
51,90	1,76	35	1,76	40
76,34	1,24	18	1,25	20
5Ni@10Al-B			Ni [84]	
			Dosya No: 4-850	
2θ	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
44,55	2,03	100	2,03	100
51,95	1,76	25	1,76	40
76,53	1,24	16	1,25	20



Şekil 4.13. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin geniş açılı XRD desenleri (+ Ni)

Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin Ni kristal boyutunun hesaplanması için nikelin ana karakteristik piki (5Ni@10Al-A için 2θ: 44,58°; 5Ni@10Al-B için 2θ: 44,55° ve 5Ni@10Al-S için 2θ: 44,57°) kullanılmıştır. Scherrer yasası

(Eş 3.2) kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda Ni kristal boyutları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin Ni kristal boyutu

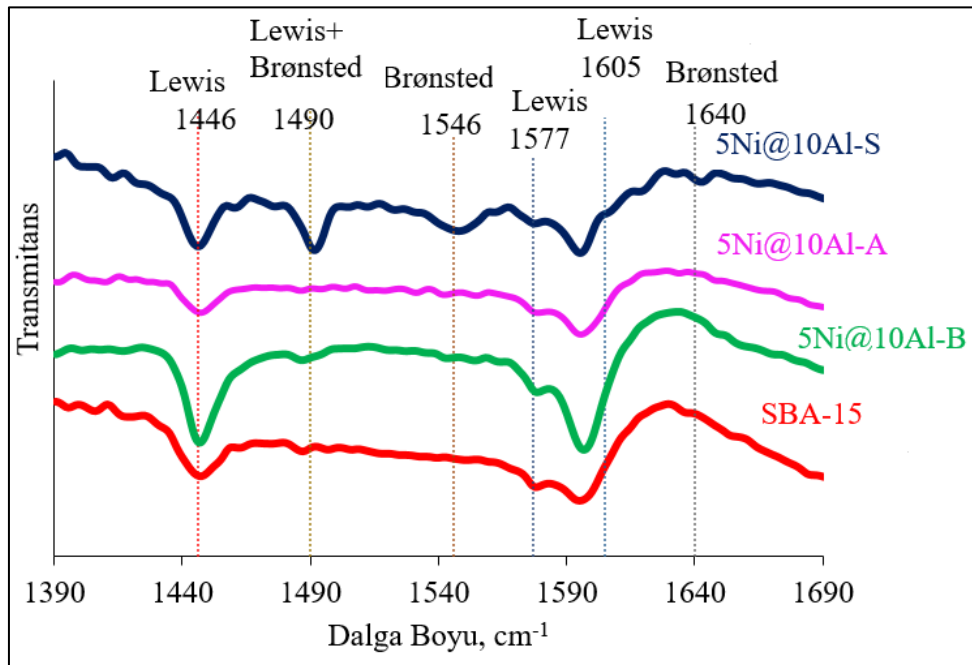
Numune	t, nm
5Ni@10Al-A	18,9
5Ni@10Al-S	18,9
5Ni@10Al-B	15,4

Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin sentezinde kullanılan kütlece metal oranlarının sentez sonrasında elde edilen kütlece metal oranlarıyla uyumlu olup olmadıklarını belirlemek amacıyla ICP-OES analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.9’da verilmiştir. Asit ortamında sentezlenen 5Ni@10Al-A katalizörünün ICP-OES analiz sonucuna göre katalizör yapısında alüminyum metali tespit edilememiştir. Bu sonuç metallerin SBA-15 yapısına tek-kap hidrotermal yöntem ile yüklenememesini doğrulamakta ve literatür ile uyumludur [70]. Asit kullanmadan NaCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Al-S katalizörünün yapısında ise kütlece alüminyum oranı sentez çözeltisindeki kütlece alüminyum oranına yakın değerde bulunmuştur. Ancak, bu katalizörün hem azot adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları hem de XRD analiz sonuçları hekzagonal ve mezogözenekli SBA-15 yapısının oluşmadığını göstermektedir. Bu durumda alüminyum kaynağı TEOS’un hidrolizi için gerekli asiditeyi sağlayamadığı ve bu nedenle mezogözenekli SBA-15 yapısının oluşmadığı değerlendirilmiştir. Hem HCl hem de NaCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Al-B katalizörünün ICP-OES sonucuna bakıldığında katalizörün yapısında çok düşük miktarda (%0,11 Al) alüminyum miktarı tespit edilmiştir. Bu katalizörde de asit ortamında istenilen miktarda metal yüklenemediği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.9. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin ICP-OES analiz sonucu

Numune	Sentez Çözeltisi Kütlece metal miktarı, %	ICP-OES, %
5Ni@10Al-A (HCl)	5 Ni, 10 Al	4,3 Ni, - Al
5Ni@10Al-S (NaCl)	5 Ni, 10 Al	4,9 Ni, 8,7 Al
5Ni@10Al-B (HCl, NaCl)	5 Ni, 10 Al	5,3 Ni, 0,11 Al

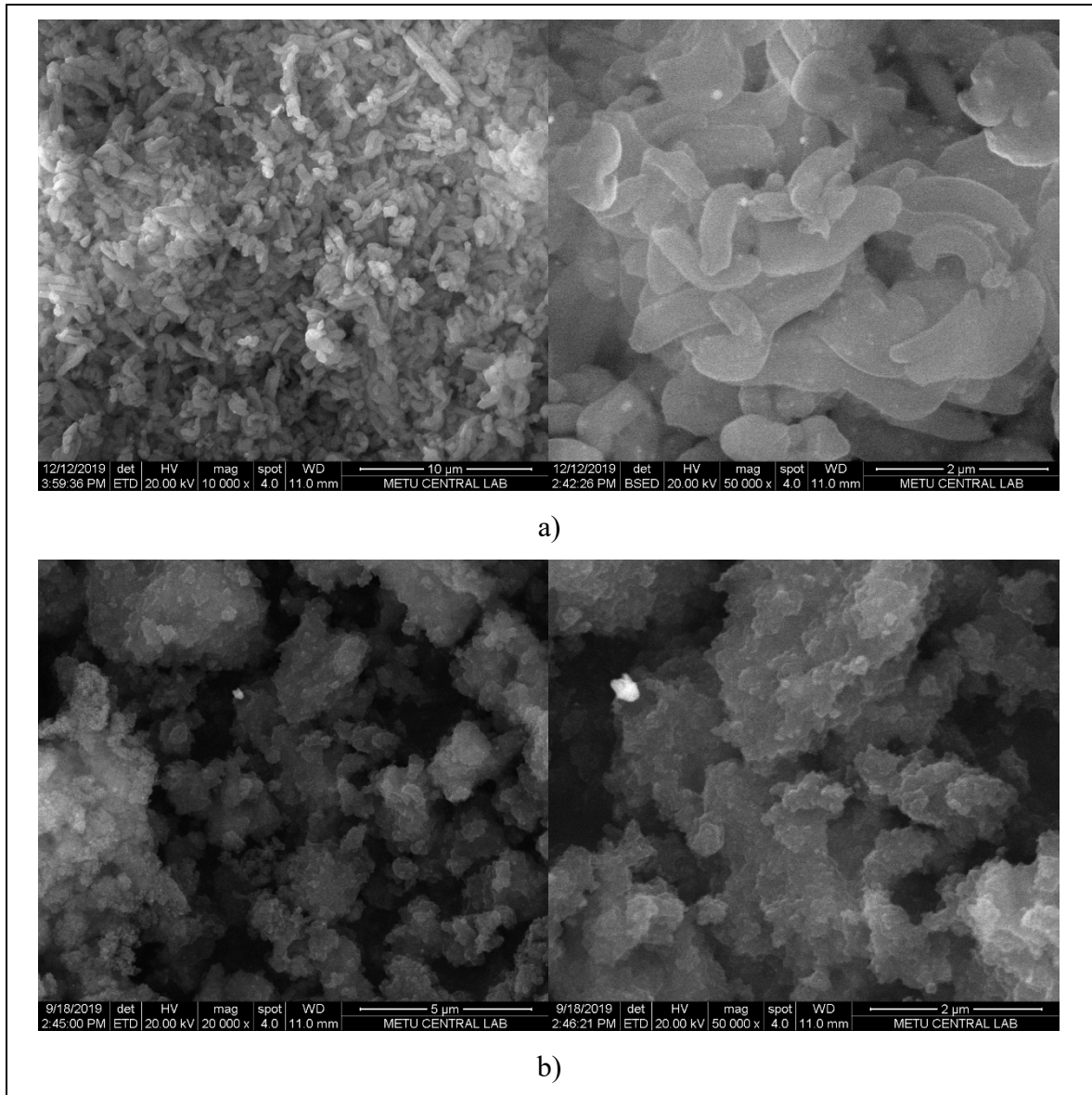
Farklı sentez koşullarında sentezlenen Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin yüzey asitliklerinin belirlenebilmesi amacıyla piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizi yapılmıştır (Şekil 4.14). Piridin adsorplanmış 5Ni@10Al-B katalizörünün FTIR sonucuna bakıldığında diğer Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlere göre 1446 cm^{-1} dalga boyunda Lewis asit sitelerinin olduğunu gösteren şiddetli bir pik gözlenmiştir. Bu nedenle 5Ni@10Al-B katalizörünün Lewis asitliği diğer katalizörlere göre çok yüksektir. 5Ni@10Al-S katalizörünün piridin adsorpsiyon spektrumuna bakıldığında ise Brønsted asit sitelerinin olduğunu gösteren 1546 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} dalga boylarında pikler görülmüştür. Özellikle 1490 cm^{-1} dalga boyunda katalizörün hem Lewis hem de Brønsted asit sitelerinin olduğunu gösteren şiddetli bir pik görülmüştür. 5Ni@10Al-S katalizörünün ICP-OES analizi sonucunda yapısında kütlece %8,7 Al metalinin olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.9). Bu sonuç katalizör yapısına Al ilavesinin malzemenin Brønsted asitliğini artırdığını göstermektedir. 5Ni@10Al-S katalizörünün Brønsted asitliği diğer katalizörlere göre çok yüksektir. 5Ni@10Al-A katalizörünün piridin adsorpsiyon spektrumunda ise Brønsted asit sitelerini gösteren 1546 ve 1640 cm^{-1} dalga boyundaki pikler görülmemiştir. Bu sonuca göre 5Ni@10Al-A katalizörünün Brønsted asitliği zayıftır.



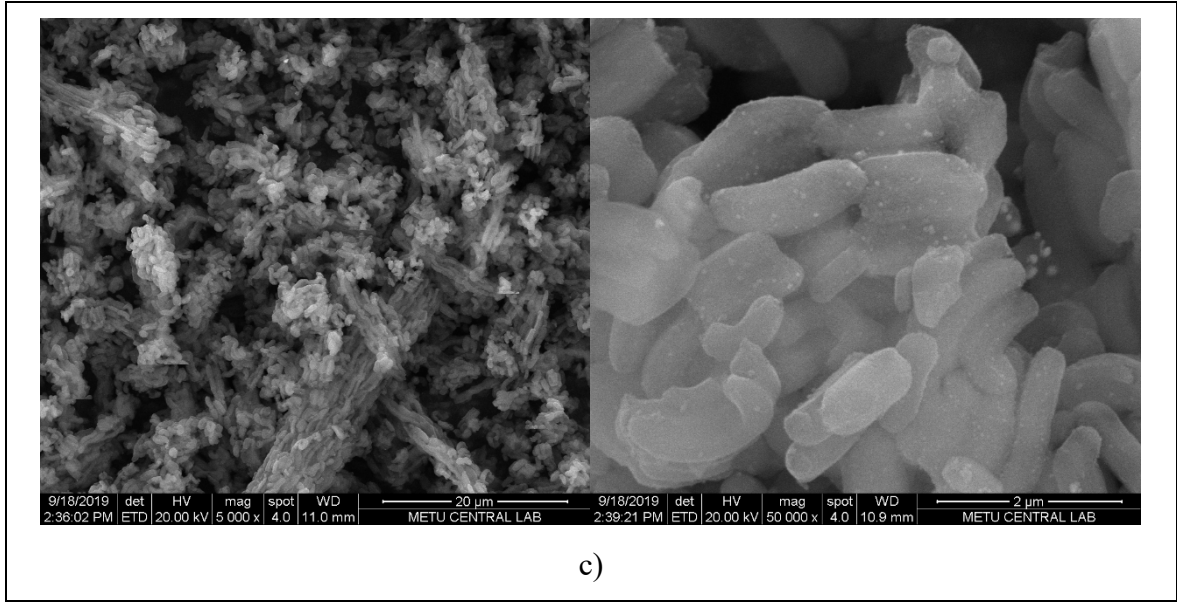
Şekil 4.14. Piridin adsorplanmış SBA-15 ve Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin FTIR sonucu

Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiştir (Resim 4.5).

5Ni@10Al-A ve 5Ni@10Al-B katalizörlerinin SEM fotoğraflarında (Resim 4.5a ve 4.5c) SBA-15'in bilinen çubuksu yapılarının olduğu görülmektedir. 5Ni@10Al-B katalizörünün 5 000 büyütmede SEM görüntüsünde yer yer çubuksu yapıların birleşerek fiber yapıların oluştuğu görülmektedir (Resim 4.5c). 5Ni@10Al-S katalizörünün SEM fotoğraflarına bakıldığında ise SBA-15 malzemesinin çubuksu yapısından farklı olduğu görülmektedir. SEM analiz sonuçları bu katalizörün hem azot adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçlarını hem de XRD analiz sonuçlarını destekler niteliktedir.

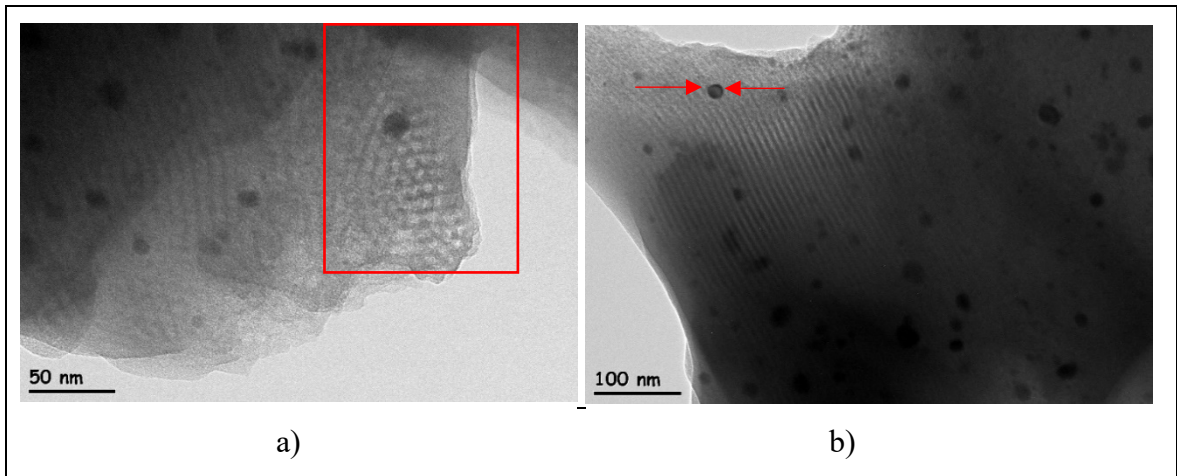


Resim 4.5. a) 5Ni@10Al-A, b) 5Ni@10Al-S, c) 5Ni@10Al-B katalizörlerinin SEM görüntüleri



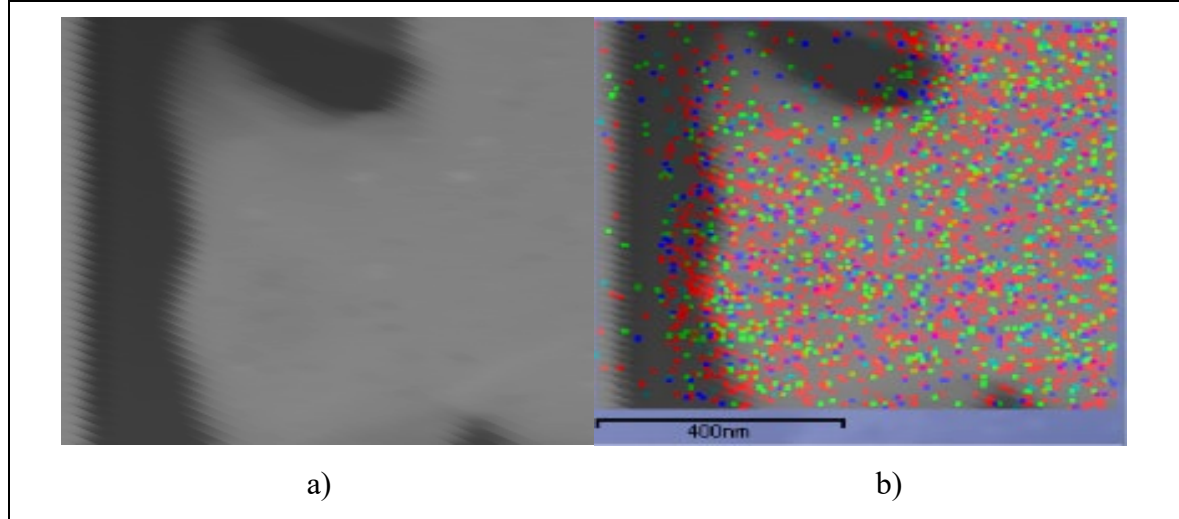
Resim 4.5. (devam) a) 5Ni@10Al-A, b) 5Ni@10Al-S, c) 5Ni@10Al-B katalizörlerinin SEM görüntüleri

Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin mezogözenekli yapısının görülebilmesi amacıyla TEM analizi gerçekleştirilmiştir (Resim 4.6). 5Ni@10Al-B katalizörünün mezogözenekli yapısının görülebilmesi amacıyla TEM analizi gerçekleştirilmiştir. 5Ni@10Al-B katalizörüne ait TEM görüntüsü Resim 4.6’da verilmiştir. Hem HCl hem de NaCl varlığında sentezlenen Al-SBA-15 destekli Ni katalizörünün TEM görüntüsündeki hegzagonal (bal peteği) yapısı katalizörün düzenli mezogözenek yapısını doğrulamaktadır (Resim 4.6a). Katalizör yapısındaki silindirik kanallar Resim 4.6b’de görülmektedir.



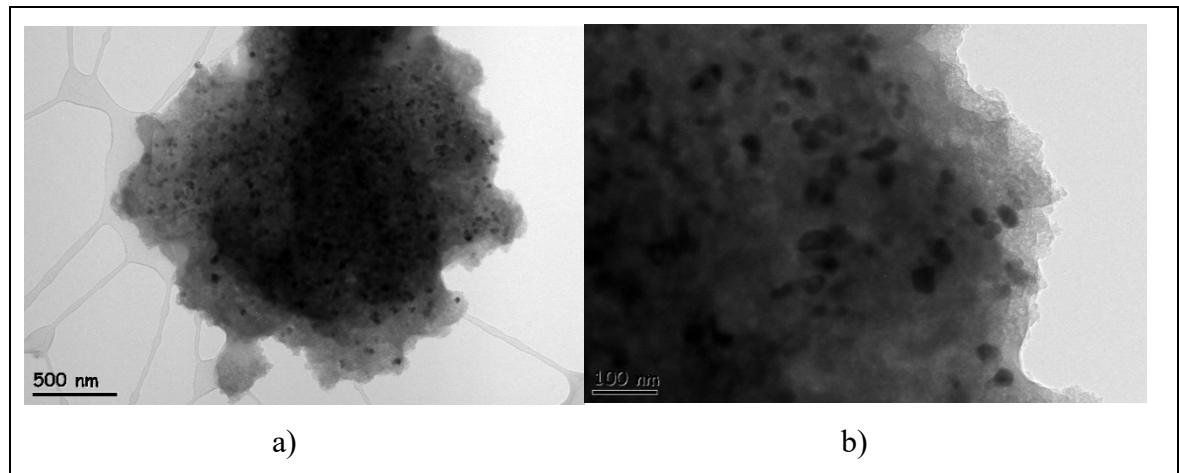
Resim 4.6. 5Ni@10Al-B katalizörünün TEM görüntüsü a) bal peteği yapısı, b) silindirik kanallar

5Ni@10Al-B katalizörünün yapısındaki metallerin dağılımının görülmesi amacıyla TEM-EDX haritalama analizi gerçekleştirilmiştir (Resim 4.7). Resim 4.7a'da EDX haritalamasının yapıldığı bölgenin TEM fotoğrafı verilmiştir. EDX haritalama analiziyle katalizörün yapısındaki metallerin düzgün bir şekilde dağıldığı görülmektedir (Resim 4.7b).



Resim 4.7. 5Ni@10Al-B katalizörünün a) EDX haritalamasının yapıldığı bölgenin TEM fotoğrafı b) Ni & Al & Si haritası (kırmızı noktalar: nikel, yeşil noktalar: alüminyum, mavi noktalar: silisyum)

Diğer taraftan NaCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Al-S katalizörünün yapısı hakkında fikir edinebilmek amacıyla TEM görüntüleri alınmıştır (Resim 4.8). Resimden de görüldüğü üzere düzenli mezogözenek yapısını gösteren hekzagonal (bal peteği) yapısı ve SBA-15'in silindirik kanalları görülmemektedir. Bu sonuç SBA-15 yapısının bu katalizörde oluşmadığını göstermekte ve önceki karakterizasyon sonuçlarını doğrulamaktadır.



Resim 4.8. 5Ni@10Al-S katalizörünün TEM görüntüsü a) 500 nm b) 100 nm

Al kaynağının etkisi

Literatürde alüminyum metalinin SBA-15 yapısına tek-kap hidrotermal yöntem ile ilave edilmesinde birçok alüminyum kaynağı kullanılmıştır. Buraya kadarki çalışmamızda alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit kullanılmıştır. Ancak, inorganik tuz ilavesinin SBA-15 morfolojisini etkilediği literatürde bildirilmiştir [87]. Sentez çözeltisindeki tuz etkisinin artırılması amacıyla alüminyum kaynağı olarak alüminyum nitrat tuzu kullanılmış olup 5Ni@10Al (n)-B katalizörü sentez sırasında HCl ve NaCl birlikte ilave edilerek hazırlanmıştır. Alüminyum kaynağı katalizörün morfolojisini önemli derecede etkilediği ve morfolojinin de metanın kuru reformlanma reaksiyonunda ve karbon oluşumunda önemli rol oynadığı, katalizörün aktivite deneyleri ve reaksiyon sonrası analiz sonuçları bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.

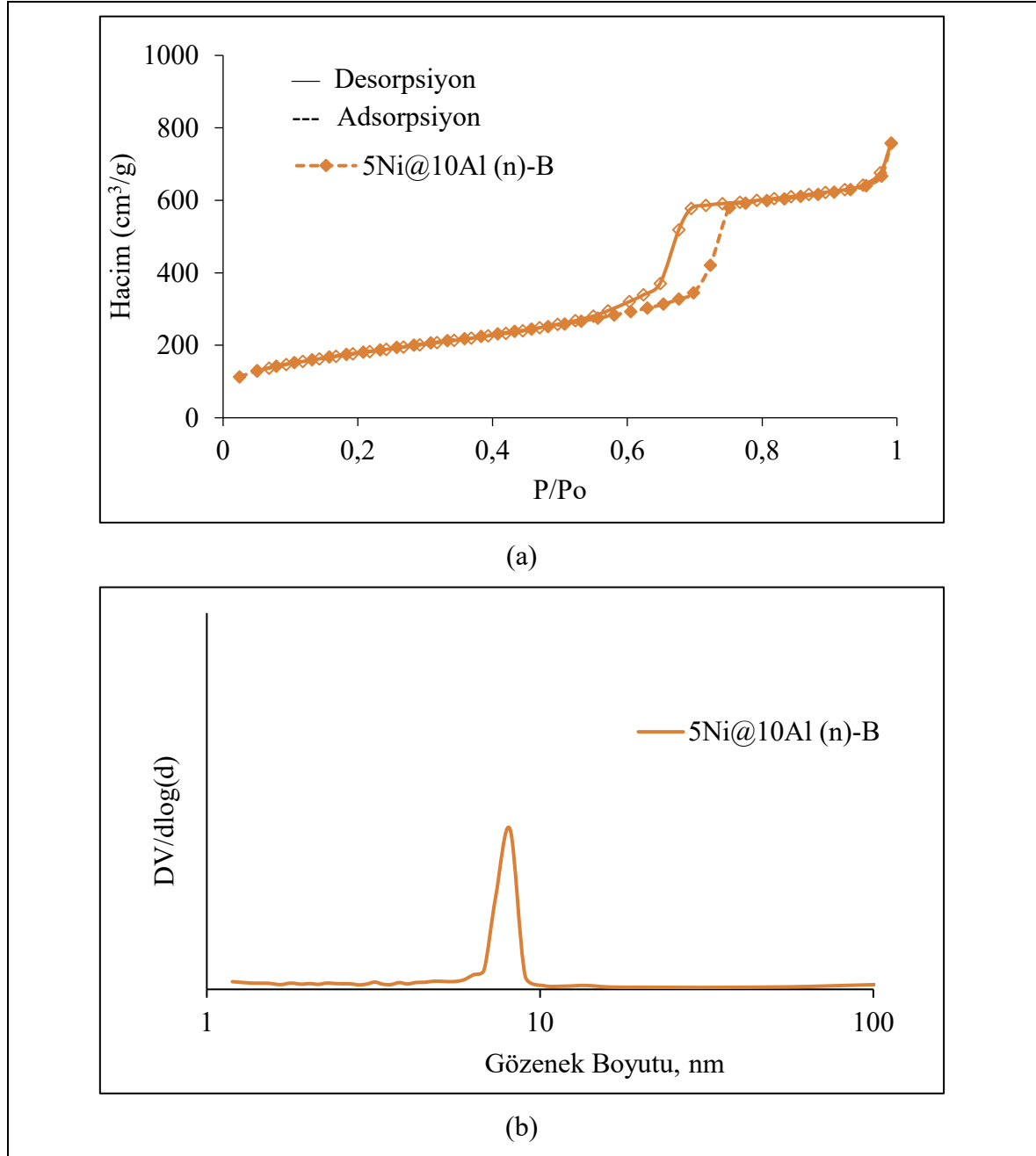
Alüminyum kaynağı olarak alüminyum nitrat (n) kullanılarak hem HCl hem de NaCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir. 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün BET adsorpsiyon çoklu nokta yüzey alanı $641 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenirken, BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon ortalama gözenek çapı ise 8,12 nm olarak bulunmuştur. Alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit kullanılarak aynı sentez koşullarında sentezlenen 5Ni@10Al-B katalizörünün BET yüzey alanı $807 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenirken, BJH yöntemiyle belirlenen adsorpsiyon ortalama gözenek çapı ise 7,40 nm olarak bulunmuştur (Çizelge 4.6). 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün BET yüzey alanının düşmesi metal partiküllerinin birleşerek gözenekleri kapatması şeklinde açıklanabilir. 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün ortalama gözenek boyutu, SBA-15 malzemesinin gözenek boyutundan düşük bulunurken, duvar kalınlığı (3,72 nm) SBA-15 malzemesinin duvar kalınlığından yüksek çıkmıştır.

Çizelge 4.10. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan SBA-15 malzemesinin fiziksel özellikleri

Numune Adı	BET Çoklu Nokta Yüzey Alanı, m^2/g	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm	Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi, cc/g
5Ni@10Al (n)-B (HCl, NaCl)	641	8,12	1,21

5Ni@10Al (n)-B katalizörünün azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV ile uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 4.15a). 5Ni@10Al

(n)-B katalizörünün gözenek çap dağılımına bakıldığında malzemenin mezogözenekli yapıda ve tek tip düzenli gözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.15b).



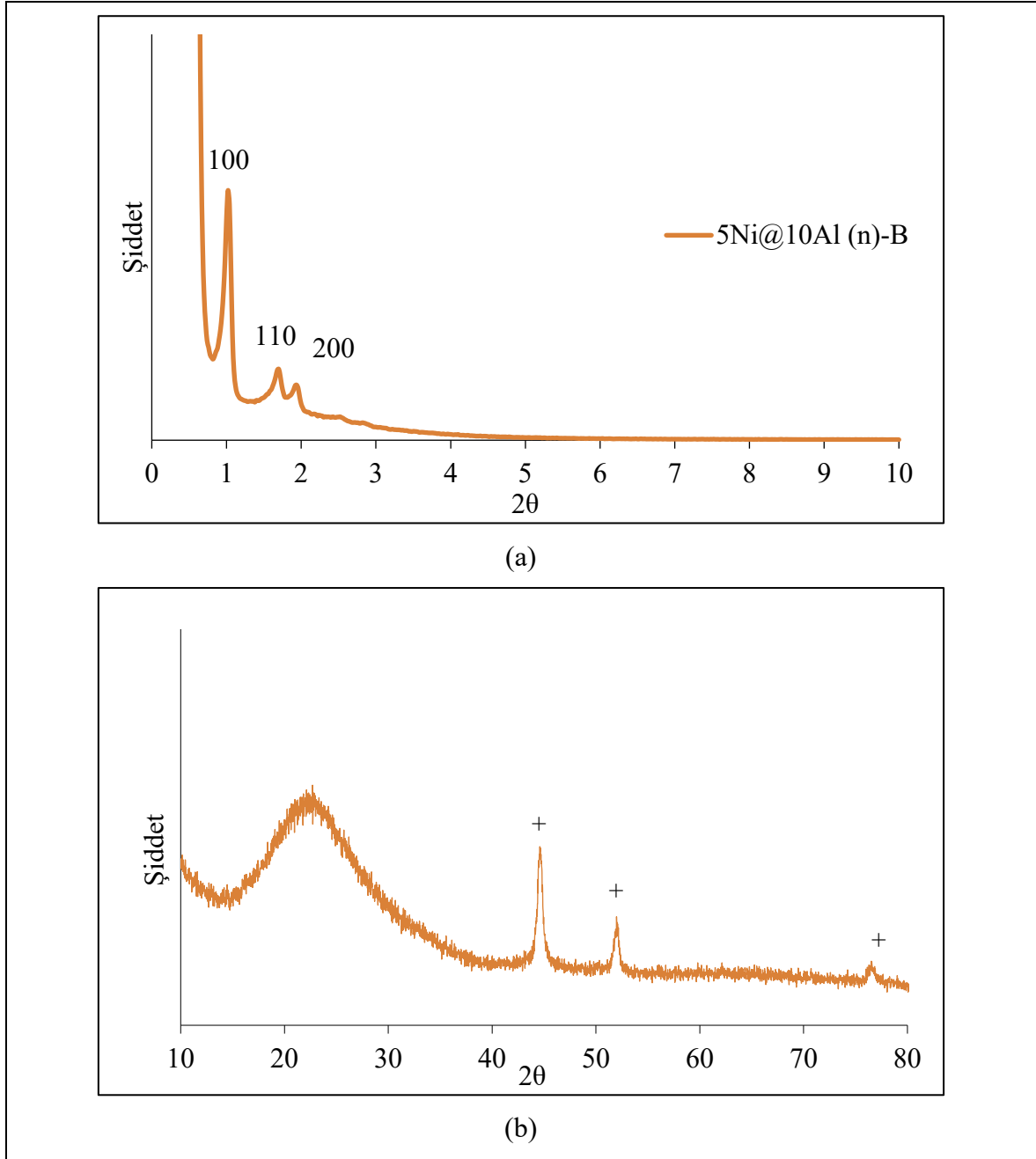
Şekil 4.15. 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) gözenek çap dağılımı

Farklı alüminyum kaynağı kullanılarak sentezlenen 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün kristal yapısını belirlemek için 750°C sıcaklıkta indirgenme işlemi sonrası dar açılı aralığında (2θ : 0,5°-10°) X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.16a’da verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere katalizörün dar açılı XRD deseninde malzemenin hekzagonal yapıda olduğunu gösteren ana

pik ile diğer yansımasının da olduğu görülmektedir. Katalizörün geniş aç aralığında (2θ : 10° - 90°) X-ışını kırınım desenleri ise Şekil 4.16b’de verilmiştir. Katalizörden elde edilen XRD deseninde $21,88^\circ$ kırınım açısında görülen geniş yayvan pik SBA-15 malzemesinden kaynaklı amorf yapının oluştuğunu ve metal yüklemesi sonrasında amorf yapının korunduğunu göstermektedir. Katalizörün XRD deseninde 2θ : $44,61^\circ$, $52,01^\circ$ ve $76,57^\circ$ kırınım açılarında görülen pikler elementel nikel (Ni^0) ait karakteristik pikler olduğu bilinmektedir. XRD verilerinin Bragg yasası (Eş. 3.1) ile yorumlanması sonucunda elde edilen d değerleri Çizelge 4.11’de verilmiştir. Alüminyum kristal fazlarına ait pikler katalizörün XRD deseninde görülmemektedir. Ancak, Al metalinin katalizör yapısına iyi bir şekilde dağıldığı veya kristal boyutunun XRD cihazının tayin sınırı altında kaldığı konusunda kesin bir yorum yapılamamaktadır. Çünkü katalizörün ICP-OES sonucunda katalizöre yüklenen alüminyum miktarı belirlenememiştir. Ni kristal boyutunun hesaplanması için nikelin ana karakteristik piki (2θ : $44,58^\circ$) kullanılmıştır. Scherrer yasası (Eş. 3.2) kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda Ni kristal boyutu 15,8 nm olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.11. 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün XRD analizi

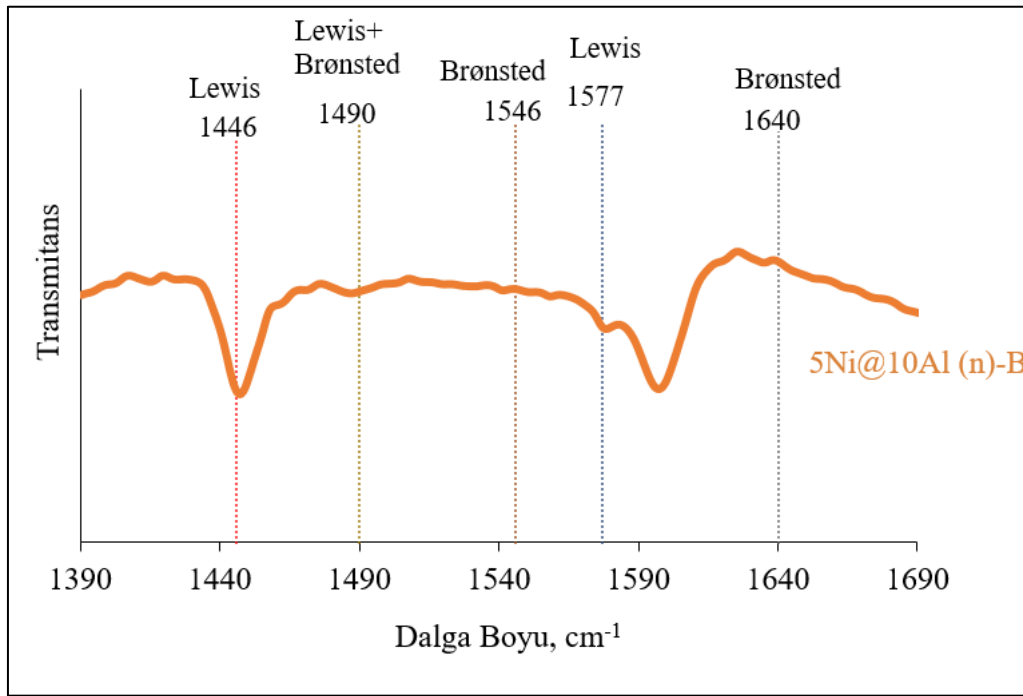
Numune			Ni [84] Dosya No: 4-850	
2θ	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
44,61	2,03	100	2,03	100
52,01	1,76	35	1,76	40
76,57	1,24	16	1,25	20



Şekil 4.16. 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün a) dar açılı XRD deseni b) geniş açılı XRD deseni (+ Ni)

5Ni@10Al (n)-B katalizörünün sentezinde eklenen metallerin katalizörün yapısına yüklenip yüklenemediği konusunda fikir sahibi olabilmek için ICP-OES analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda destek malzemesinin yapısına emdirme yöntemi ile eklenen kütlece %5 Ni metalinin yaklaşık kütlece % 4,3 oranında yüklendiği görülmüştür. Ancak, tek-kap hidrotermal yöntem ile destek malzemesi yapısına yüklenmek istenilen kütlece % 10 Al metali ICP-OES analiz sonucunda katalizörün yapısında tayin edilememiştir. Bu sonuç metallerin SBA-15 yapısına asit ortamında tek-kap hidrotermal yöntem ile yüklenememesini doğrulamaktadır.

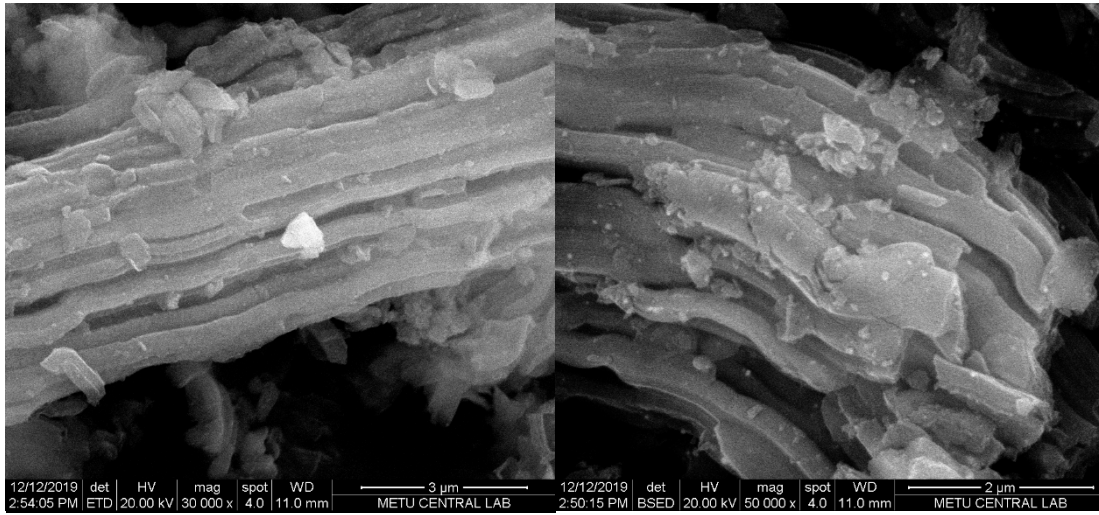
5Ni@10Al (n)-B katalizörünün yüzey asitliğinin belirlenebilmesi amacıyla piridin adsorplanmış numunenin FTIR analizi yapılmıştır (Şekil 4.17). Piridin adsorplanmış 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün FTIR sonucuna bakıldığında 1446 cm^{-1} dalga boyunda yapısında Lewis asit sitelerinin olduğunu gösteren şiddetli bir pik gözlenmiştir. Bu nedenle 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün Lewis asitliğinin yüksek olduğu söylenebilir. Katalizörün yapısında hem Lewis hem de Brønsted asit sitelerinin olduğunu gösteren 1490 cm^{-1} dalga boyundaki pik ise geniş ve yayvan olarak çıkmıştır. Ayrıca, katalizörün piridin adsorpsiyon spektrumunda Brønsted asit sitelerini gösteren 1546 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler görülmemiştir. Bu sonuçlara göre 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün Brønsted asitliği zayıftır. Önceki kısımlarda katalizör yapısına Al metal ilavesinin katalizörün Brønsted asitliğini artırdığını gözlemlemiştik. Ancak, bu katalizörün ICP-OES analizi sonucunda yapısına Al metali yüklenememiştir. Dolayısıyla katalizörün yapısında Al metalinin olmaması katalizörün Brønsted asitliğinin zayıf olduğu sonucunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.17. Piridin adsorplanmış 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün FTIR sonucu

Alüminyum nitrat kaynağı kullanılarak hem HCl hem de NaCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiştir (Resim 4.9). Bu katalizörün SEM fotoğrafları incelendiğinde SBA-15 malzemesinin çubuk şeklindeki (“rodlike”) yapıları zincir gibi birbirine bağlanarak daha uzun fiber yapıları (“fiberlike”) oluşturduğu düşünülmektedir. Literatürde Kubo ve diğerleri

(2007) yaptıkları bir çalışmada SBA-15 sentezi sırasında eklenen inorganik tuzun (NaCl) sentez çözeltisindeki ortamın polaritesini düşürdüğünü bildirmişlerdir. Ortamın düşük polaritede olması küçük çubuk şeklindeki (“rodlike”) düzenli yapıların zincir gibi birbirine bağlanmasına ve daha uzun fiber (“fiberlike”) yapıların oluşmasına yol açtığını bildirmişlerdir [87]. Alüminyum tuzu kullanılarak sentezlenen 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün SEM fotoğraflarında bu fiber yapıların daha uzun ve homojen olduğu görülmektedir. Dolayısıyla sentez çözeltisindeki tuz etkisinin artmasıyla katalizörün morfolojisinin fiber yapılara dönüştüğü doğrulanmakta ve bu sonuç ile literatür uyumlu bulunmuştur.



Resim 4.9. 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün farklı büyütmede SEM fotoğrafları

4.1.4. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin karakterizasyonu

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek performans gösteren ikinci katalizör SBA-15 destekli Ni-Zr katalizörü olması sebebiyle Zr metalinin SBA-15 destek malzemesinin yapısına tek-kap hidrotermal yöntem ile ilave edilmesine karar verilmiştir. Cakiryilmaz ve diğerleri (2018) yaptıkları bir çalışmada geleneksel SBA-15 malzemesinin sentezi sırasında Zr metalini tek-kap hidrotermal sentez yöntemiyle yapıya istenilen oranda yükleyememişlerdir. [70]. Bu nedenle Zr-SBA-15 destek malzemeleri hazırlanması sırasında sentez çözeltisine HCl ve/veya NaCl eklenerek Zr metalini SBA-15 yapısına istenilen oranda yüklemeye çalışılmıştır. Daha sonra emdirme yöntemi ile Ni metalinin Zr-SBA-15 destek malzemesine ilave edilmesiyle hazırlanan katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. Hazırlanan bu katalizörler aktivite testi

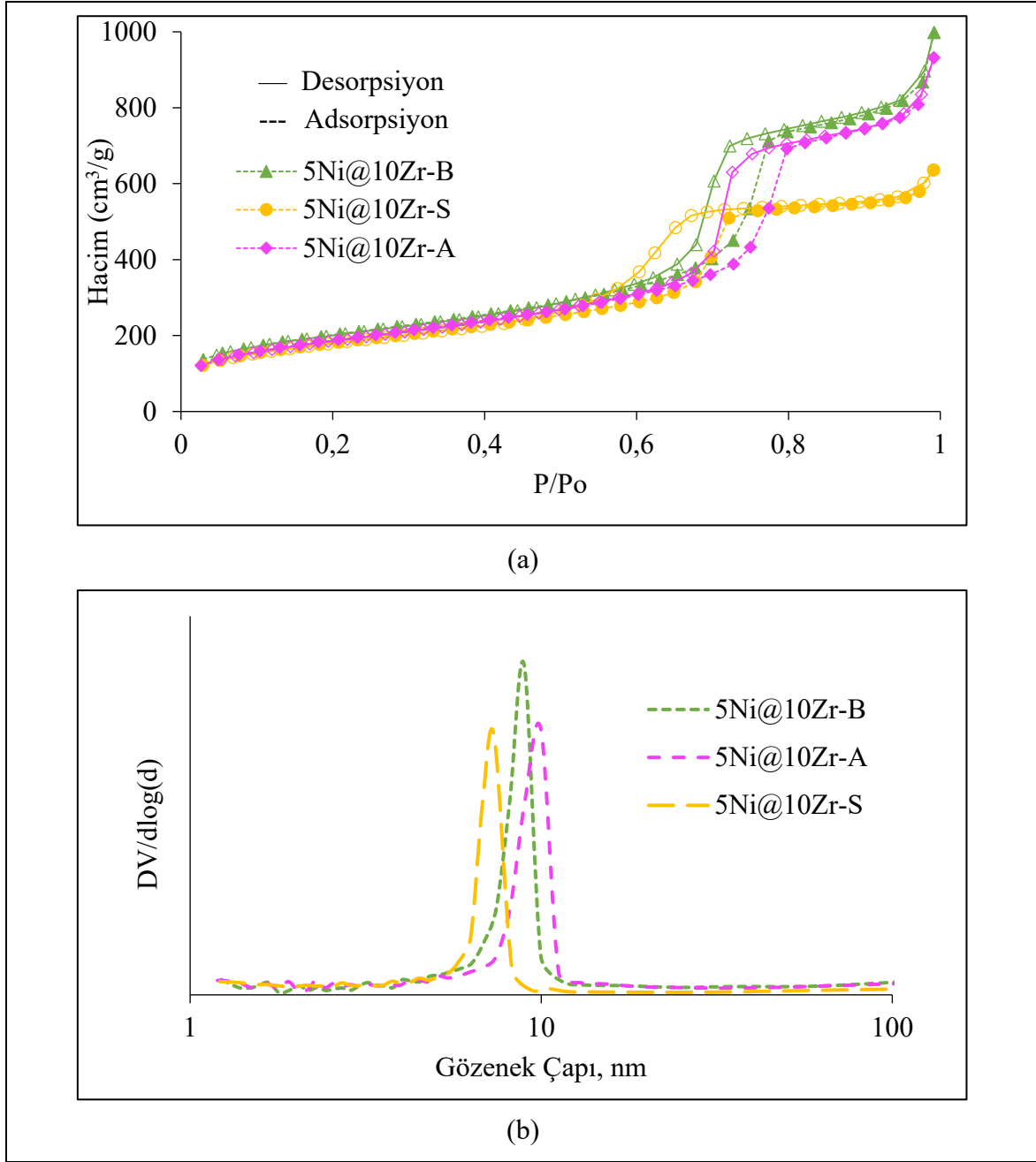
öncesinde 750°C sıcaklıkta hidrojen ortamında 1 saat indirgenmiş ve katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları indirgenme işlemi sonrasında gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin indirgendikten sonraki yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, ICP-OES, SEM, TEM, piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Üç farklı sentez koşulunda hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucu elde edilen fiziksel özellikleri Çizelge 4.12’de verilmiştir. En yüksek BET yüzey alanı (708 m²/g) hem HCl hem de NaCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Zr-B katalizöründen elde edilirken, en düşük BET yüzey alanı (634 m²/g) ise NaCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Zr-S katalizöründen elde edilmiştir. Sadece HCl kullanılan sentezde saf SBA-15 malzemesine göre gözenek çapı 9 nm’den 10 nm’e ve gözenek hacmi de 1,35’ten 1,5 cm³/g’a geliştirilmiştir. Sentez esnasında eklenen Zr’un katalizörün fiziksel özelliklerini geliştirdiği düşünülmektedir. Sadece NaCl kullanıldığında ise gözenek hacminde düşüş gözlenmiştir. 5Ni@10Zr-A, 5Ni@10Zr-S ve 5Ni@10Al-B katalizörlerinin duvar kalınlıkları sırasıyla 3,40 nm, 4,57 nm ve 3,55 nm bulunarak saf SBA-15 malzemesinin duvar kalınlığından yüksek çıkmıştır.

Çizelge 4.12. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin fiziksel özellikleri

Numune Adı	Metal Miktarı, Kütlece	BET Çoklu Nokta Yüzey Alanı, m ² /g	BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm	Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi, cc/g
5Ni@10Zr-A (HCl)	%5 Ni, %10 Zr	664	10	1,5
5Ni@10Zr-S (NaCl)	%5 Ni, %10 Zr	634	7,3	1,0
5Ni@10Zr-B (HCl, NaCl)	%5 Ni, %10 Zr	708	8,9	1,6

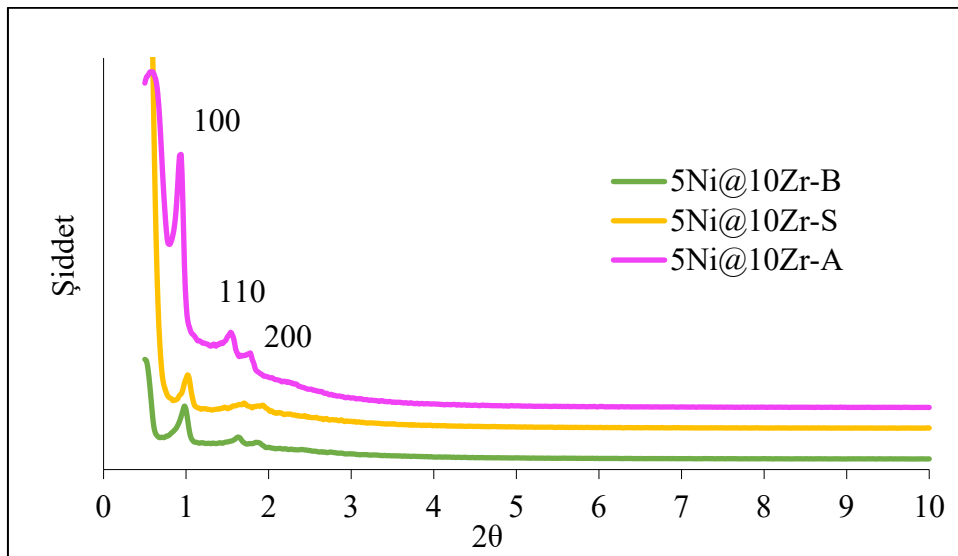
Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.18a’da ve gözenek çap dağılımları Şekil 4.18b’de verilmiştir. Tüm katalizörlerden elde edilen izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermi ile uyumlu olup katalizörlerin mezogözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin gözenek çap dağılımlarına bakıldığında katalizörlerin BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapları 7-10 nm arasında bulunurken, katalizörlerin tek tip düzenli gözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.18b).



Şekil 4.18. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) gözenek çap dağılımları

Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin kristal yapısını belirlemek için 750°C sıcaklıkta indirgenme işlemi sonrası dar açı aralığında (2θ : 0,5°-10°) X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin dar açı XRD desenlerinde SBA-15 malzemesinin hegzagonal yapıda olduğunu gösteren üç karakteristik pik gözlenmektedir. Sentez sırasında NaCl eklenen katalizörlerin (5Ni@10Zr-B ve 5Ni@10Zr-S) dar açılı XRD desenlerinde piklerin şiddetinde düşüş meydana gelmiştir. Buna rağmen bu katalizörlerde SBA-15 yapısının

oluştugu ve yapının korunduğu gözlenmiştir. Thunyaratchatanon ve diğerleri, Zr içerikli SBA-15 malzemelerini bu çalışmamızdaki 5Ni@10Zr-S katalizörünün sentez yöntemini kullanarak sentezlemişlerdir. Çalışmalarında zirkonyum kaynağı olarak zirkonyum oksiklorür kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin dar açılı XRD desenlerinde Zr ilavesi ile piklerin şiddetinde bir düşüş meydana geldiğini bildirmişlerdir. Ancak, düşüşe rağmen SBA-15 yapısının oluştuğunu ve zirkonyum kaynağının (zirkonyum oksiklorür) SBA-15 yapısının oluşabilmesi için yeterli asiditeyi sağladığını rapor etmişlerdir [68]. Bu çalışmamızda NaCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Al-S katalizöründe alüminyum kaynağı yeterli asiditeyi sağlayamadığı için SBA-15'e ait söz konusu piklerin dar açılı XRD deseninde mevcut olmadığı gözlenmiştir (Şekil 4.12). Ancak, 5Ni@10Zr-S katalizörünün sadece NaCl varlığında SBA-15 yapısını oluşturabilecek şekilde başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür. Bu sonuç, metal kaynağının tek-kap hidrotermal yönteminde önemli rol oynadığını göstermektedir. Diğer taraftan 5Ni@10Zr-A katalizörünün dar açılı XRD deseninde d_{100} 'e karşılık gelen pikinin sola doğru kaydığı gözlenmiştir. Literatürde ana pikin sola kaymasını katalizörün büyük gözenek çapına sahip olması ile ilgili olduğunu belirtmişlerdir [88]. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonucunda ise 5Ni@10Zr-A katalizörü gözenek çapı 10 nm olarak bulunmuştur. Dolayısıyla azot adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları katalizörün dar açılı XRD desenlerini desteklemektedir.



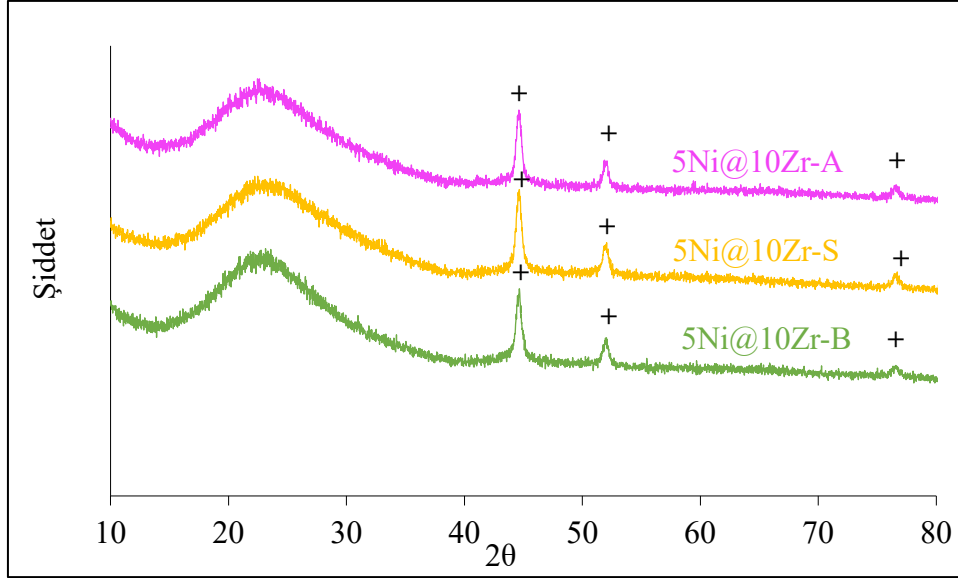
Şekil 4.19. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin dar açılı XRD desenleri

Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin kristal yapısını belirlemek için 750°C sıcaklıkta indirgenme işlemi sonrası geniş açı aralığında (2θ : 10°-90°)

X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.20’de verilmiştir. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinden elde edilen XRD desenlerinde 2θ : 20 - 30° aralığında görülen geniş yayvan pik amorf yapının oluştuğunu ve metal yüklemesi sonrasında amorf yapının korunduğunu göstermektedir. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin geniş açılı XRD desenlerinde elementel nikel (Ni^0) ait üç karakteristik pikin olduğu görülmektedir. Katalizörlerin XRD verilerinin Bragg yasası (Eş. 3.1) ile yorumlanması sonucunda elde edilen d değerleri Çizelge 4.13’de verilmiştir. Katalizörlerin geniş açılı XRD deseninde NiO ’ya karşılık gelen karakteristik pikler (2θ : $37,2^\circ$, $43,2^\circ$ ve $62,8^\circ$) gözlenmemiştir. Bu sonuçtan yola çıkarak NiO ’nun indirgeme sırasında elementel nikel indirgendiği veya NiO kristal boyutunun XRD cihazının tayin sınırı altında kaldığı değerlendirilmektedir. Diğer taraftan zirkonyum kristal fazlarına ait karakteristik pikler de gözlenmemiştir. Bu durum zirkonyumun SBA-15 destek malzemesi yapısına iyi bir şekilde dağıldığını veya kristal boyutunun XRD cihazının tayin sınırı altında kaldığı düşünülmektedir. XRD analiz sonuçları tek-kap hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

Çizelge 4.13. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin XRD analizi

Numune			Ni [84]	
5Ni@10Zr-A			Dosya No: 4-850	
2θ	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
44,58	2,03	100	2,03	100
51,85	1,76	31	1,76	40
76,55	1,24	15	1,25	20
5Ni@10Zr-S			Ni [84]	
			Dosya No: 4-850	
2θ	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
44,58	2,03	100	2,03	100
51,94	1,76	32	1,76	40
76,46	1,24	17	1,25	20
5Ni@10Zr-B			Ni [84]	
			Dosya No: 4-850	
2θ	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
44,57	2,03	100	2,03	100
52,00	1,76	26	1,76	40
76,50	1,24	16	1,25	20



Şekil 4.20. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin geniş açılı XRD desenleri (+ Ni)

Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin Ni kristal boyutunun hesaplanması için nikelin ana karakteristik piki (5Ni@10Zr-A için 2θ : $44,58^\circ$; 5Ni@10Zr-B için 2θ : $44,57^\circ$ ve 5Ni@10Zr-S için 2θ : $44,58^\circ$) kullanılmıştır. Scherrer yasası (Eş 3.2) kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda Ni kristal boyutları Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin Ni kristal boyutu

Numune	t, nm
5Ni@10Zr-A	16,5
5Ni@10Zr-S	15,9
5Ni@10Zr-B	15,7

Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin sentezinde kullanılan kütlece metal oranlarının sentez sonrasında elde edilen kütlece metal oranlarıyla uyumlu olup olmadıklarını belirlemek amacıyla ICP-OES analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.15’de verilmiştir. Asit kullanmadan NaCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Zr-S katalizörünün yapısında ise kütlece zirkonyum oranı (%9,3) sentez çözeltisindeki kütlece zirkonyum oranına (%10) yakın değerde bulunmuştur. 5Ni@10Zr-B ve 5Ni@10Zr-A katalizörlerinin yapısındaki zirkonyum miktarı ise sentez sonrasında elde edilen zirkonyum miktarı ile uyumlu olmadığı görülmüştür (Çizelge 4.15). 5Ni@10Zr-A ve 5Ni@10Zr-B katalizörlerinde yüklenmek istenilen zirkonyum miktarının

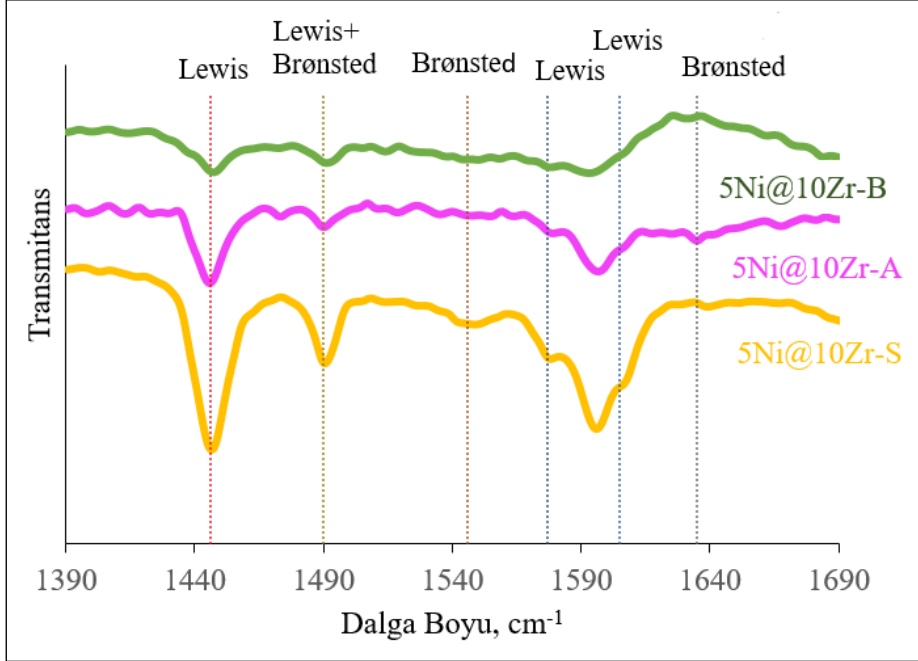
yaklaşık yarısı kadar Zr yapıya ilave edilebilmiştir. Bir önceki bölümde Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin ICP-OES sonuçlarına göre tek-kap hidrotermal yöntem ile Al kaynağı yapıya ya hiç yüklenemediği ya da çok az miktarda yüklendiği belirlenmiştir. Diğer taraftan NaCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Al-S katalizörünün yapısına alüminyum kaynağı yüklenebilmiş olmasına rağmen bu katalizörde de mezogözenekli hekzagonal SBA-15 yapısının oluşmadığı tespit edilmiştir. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin ICP-OES sonuçlarına göre bakıldığında ise zirkonyum kaynağı yapıya istenilen oranda yüklenemese de alüminyum kaynağına göre daha yüksek oranda yapıya yüklenebilmiştir. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin XRD analiz sonuçlarına göre mezogözenekli ve hekzagonal SBA-15 yapısının oluştuğu gözlenmiştir. Bu sonuç, sentez ortamı ve metal kaynağı katalizör yapısına yüklenmek istenilen metal miktarı önemli ölçüde etkilediği görülmektedir.

Çizelge 4.15. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin ICP-OES analiz sonucu

Numune	Sentez Çözeltisi Kütlece metal miktarı, %	ICP-OES, %
5Ni@10Zr-A (HCl)	5 Ni, 10 Zr	4,1 Ni, 4,5 Zr
5Ni@10Zr-S (NaCl)	5 Ni, 10 Zr	5,2 Ni, 9,3 Zr
5Ni@10Zr-B (HCl, NaCl)	5 Ni, 10 Zr	4,7 Ni, 4,9 Zr

Farklı sentez koşullarında sentezlenen Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin yüzey asitliklerinin belirlenebilmesi amacıyla piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizi yapılmıştır (Şekil 4.21). Piridin adsorplanmış 5Ni@10Zr-S katalizörünün FTIR spektrumu incelendiğinde 1446 cm^{-1} dalga boyunda şiddetli bir pik gözlenmiştir. 5Ni@10Zr-S katalizörünün ICP-OES analizi sonucunda Zr metalinin yapıya kütlece %9,3 oranında yüklendiği gözlenmiştir. Dolayısıyla yapıya daha fazla miktarda yüklenen Zr ilavesi nedeniyle en yüksek Lewis asidite 5Ni@10Zr -S katalizöründen elde edilmiştir. 5Ni@10Zr-S katalizörünün piridin adsorplanmış FTIR spektrumunda 1490 cm^{-1} bandında görülen pikin diğer katalizörlere göre daha şiddetli olması Zr ilavesinin katalizörün yapısında hem Lewis hem de Brønsted asit sitelerinin olduğunu göstermektedir. Ek olarak, katalizörün 1546 cm^{-1} dalga boyunda görülen geniş yayvan pik yapısında Brønsted asit bölgelerini bulundurduğunu doğrulamaktadır. Bu sonuç katalizör yapısına Zr ilavesinin malzemenin Brønsted asitliğini artırdığını göstermektedir. Katalizörlerin piridin adsorplanmış analizinde 5Ni@10Zr-A katalizörünün Lewis asiditesi 5Ni@10Zr-B katalizörünün Lewis asiditesinin daha yüksek

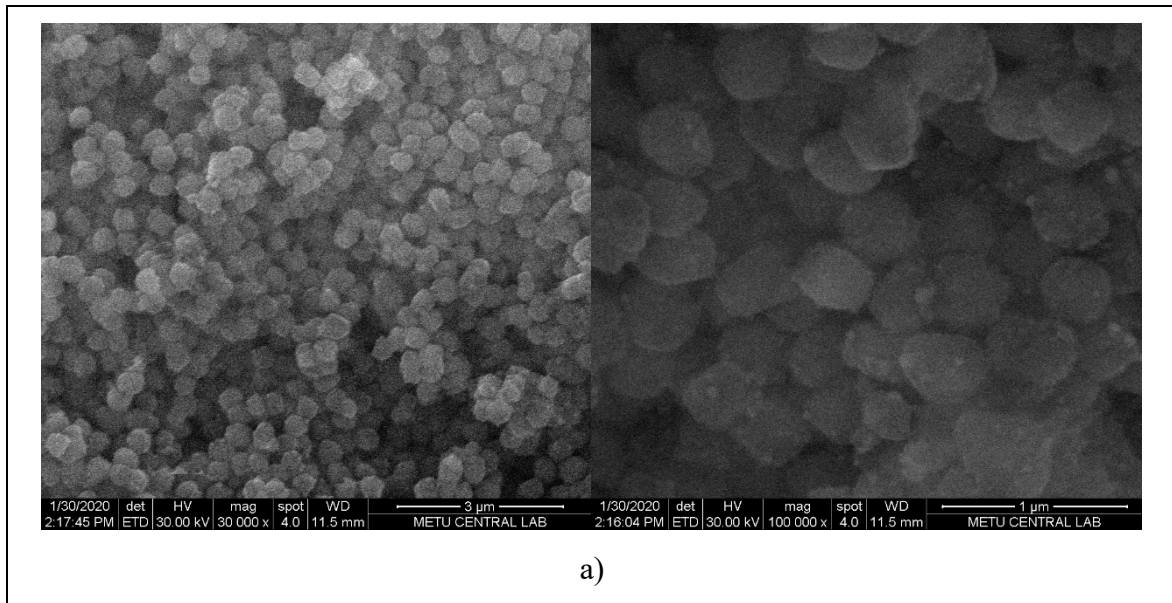
olduğu gözlenmiştir. 5Ni@10Zr-A ve 5Ni@10Zr-B katalizörlerinin yapısına yaklaşık kütlece %5 Zr yüklenmesinden dolayı 1490 cm^{-1} bandında görülen pikin katalizörlerde hem Lewis hem de Brønsted asit sitelerinin olduğunu göstermektedir.



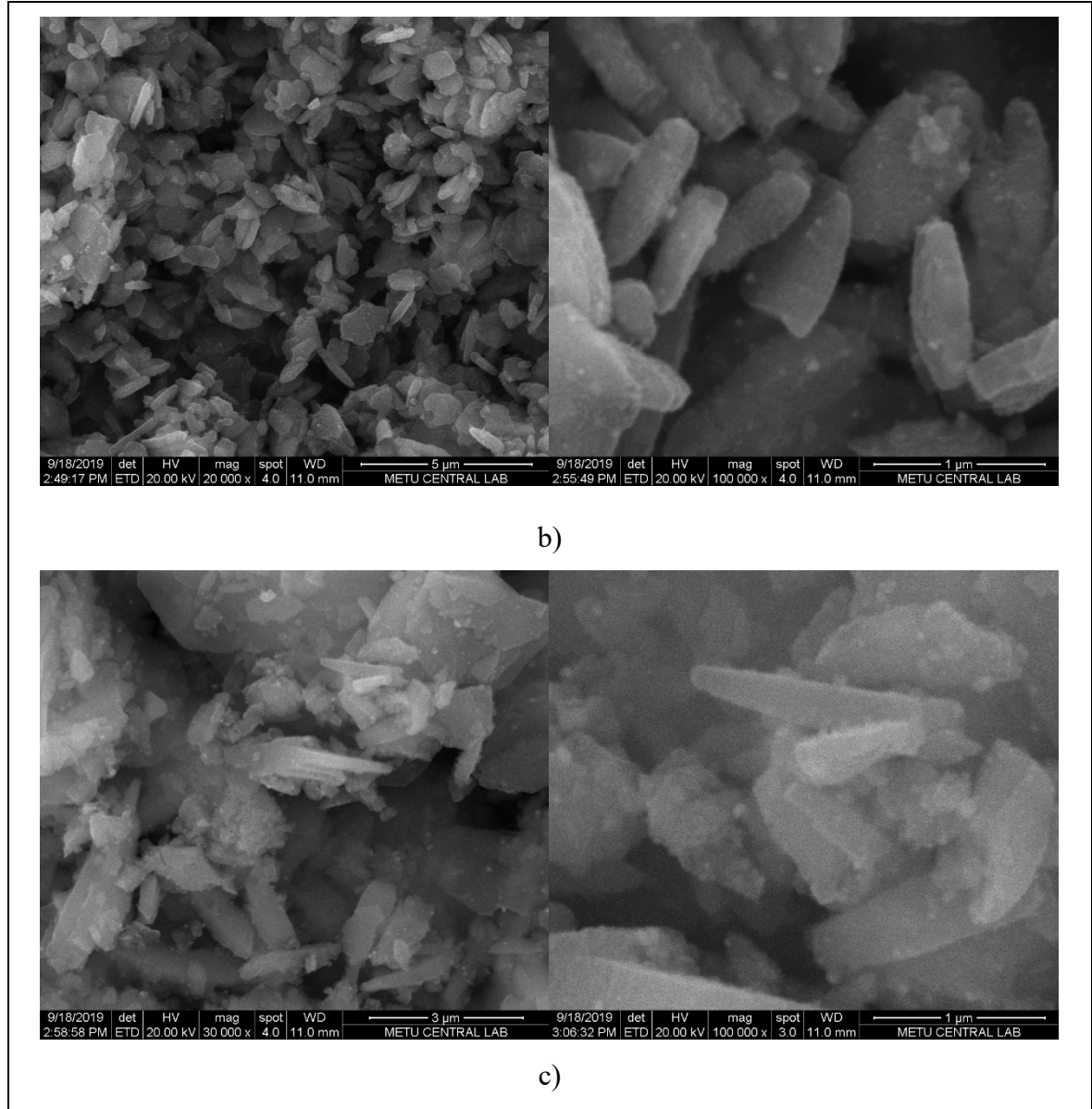
Şekil 4.21. Piridin adsorplanmış Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin FTIR sonucu

Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiştir (Resim 4.10). Literatürde belirtildiği üzere bilinen saf SBA-15 malzemesinin morfolojisi genellikle çubuksu (“rod-like”) veya fiber (“fiber-like”) şeklindedir [83]. Bir önceki bölümde Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinde inorganik tuz ilavesi ile SBA-15 çubuksu yapıların birbirine zincir gibi bağlanarak fiber yapıların oluştuğunu gözlemlemiştik. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinde ise HCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Zr-A katalizörünün morfolojisi diğer katalizörlerden farklı olarak kısa kanallı ve altıgen prizma şeklinde olduğu görülmektedir (Şekil 4.10a). Literatürde Chen ve diğerleri (2008) HCl varlığında Zr (IV) içerikli SBA-15 malzemesini tek-kap sentez yöntemiyle sentezlemişlerdir. Çalışmada Zr içerikli SBA-15 malzemesinin yapısı bilinen SBA-15 (çubuksu veya fiber yapılı) yapısına göre farklı oluştuğunu, yeni malzemenin daha kısa kanallı ve altıgen prizma (“hexagonal platelet”) şeklinde olduğunu raporlamışlardır. Bunun nedeni olarak sentez çözeltisine Zr (IV) ilavesinin P123 etrafındaki bölgesel TEOS konsantrasyonunu artırdığını ve böylelikle Zr metalinin eklenmesiyle P123 üzerindeki TEOS’un hidrolizini ve yoğunlaşmasını

hızlandırdığını bildirmişlerdir. Sonuç olarak P123 ve TEOS çok hızlı etkileşime geçmesi sebebiyle bilinen çubuksu veya fiber yapıları SBA-15 malzemesi yerine birbirinden bağımsız kısa kanallı ve altıgen prizma şeklinde SBA-15 partiküllerinin oluştuğunu raporlamışlardır [67]. Bir başka çalışmada ise HCl ve $ZrOCl_2$ kullanarak sentezledikleri Zr içerikli SBA-15 katalizörünün saf SBA-15 katalizörüne nispeten daha kısa kanallı olduğu ve daha geniş gözenek boyutuna sahip olduğunu raporlamışlardır [88]. Sonuç olarak çalışmamızda HCl ve $ZrOCl_2$ kullanılarak sentezlenen $5Ni@10Zr-A$ katalizöründen elde edilen kısa kanallı ve altıgen prizma şeklindeki yapılar literatür ile uyumlu bulunmuştur. Diğer taraftan NaCl kullanılarak hazırlanan $5Ni@10Zr-S$ ile HCl ve NaCl kullanılarak $5Ni@10Zr-B$ katalizörlerinin SEM fotoğraflarında daha çubuksu ve dar yapılar görülmüştür. Bu sonuç literatür ile uyumludur [19]. Çalışmamızda hazırlanan $5Ni@10Zr-S$ katalizörünün SEM fotoğraflarında yer yer çubuksu yapıların oluştuğu fakat homojen bir görüntü olmadığı görülmektedir.

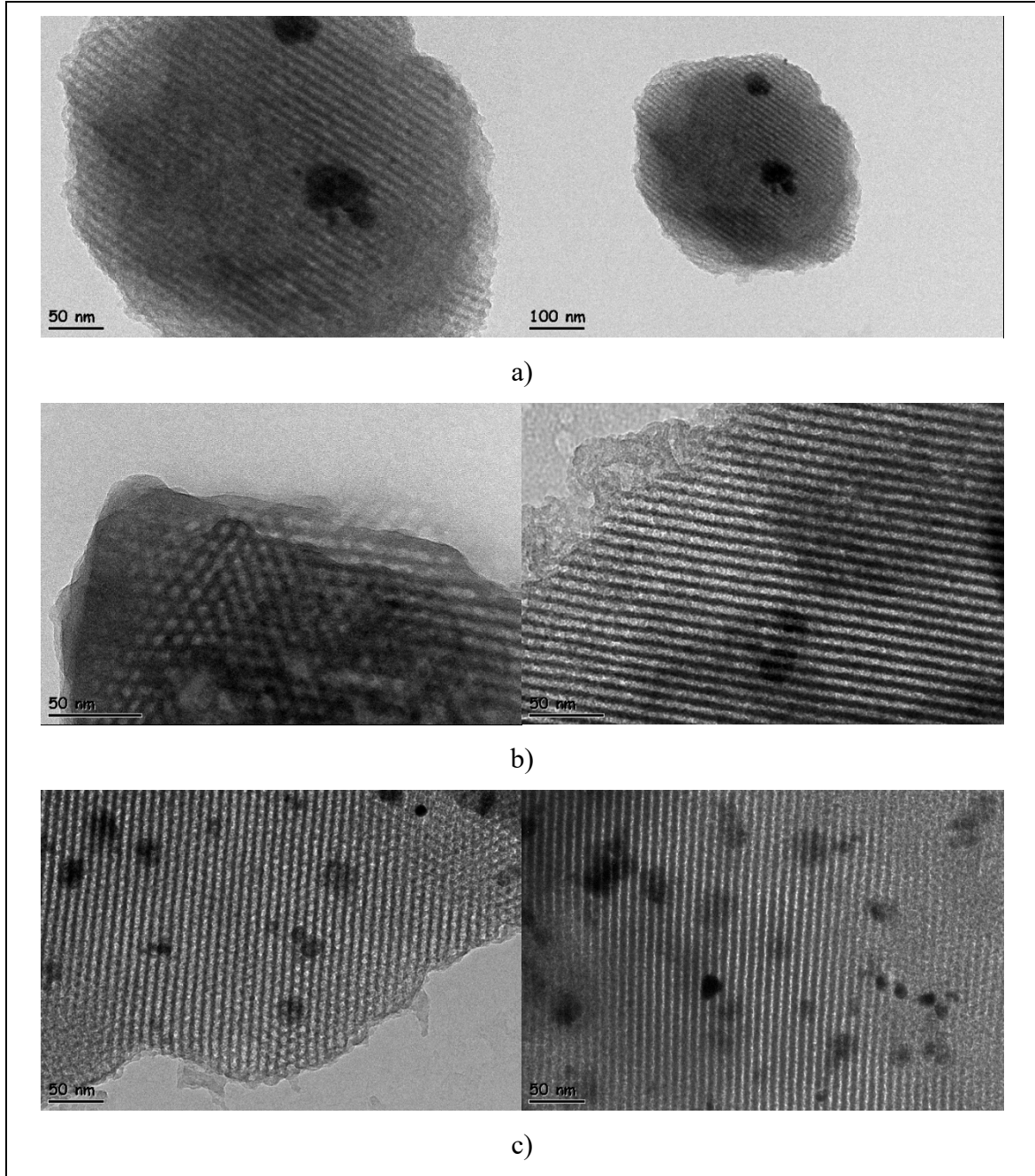


Resim 4.10. a) $5Ni@10Zr-A$, b) $5Ni@10Zr-B$, c) $5Ni@10Zr-S$ katalizörlerinin SEM görüntüleri



Resim 4.10. (devam) a) 5Ni@10Zr-A, b) 5Ni@10Zr-B, c) 5Ni@10Zr-S katalizörlerinin SEM görüntüleri

Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin mezogözenekli yapılarının görülebilmesi amacıyla TEM analizi gerçekleştirilmiştir. Tüm Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin TEM fotoğraflarında gözlenen hekzagonal (bal peteği) yapı ve silindirik kanallar, katalizörlerin düzenli mezogözenek yapıda olduğunu doğrulamaktadır (Resim 4.11). Ayrıca, 5Ni@10Zr-A katalizörünün TEM fotoğrafında ise katalizörün altıgen prizma şeklinde olduğu görülmektedir (Resim 4.11a).



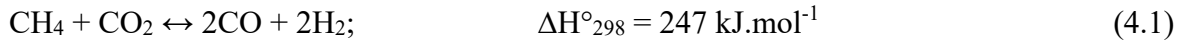
Resim 4.11. a) 5Ni@10Zr-A, b) 5Ni@10Zr-B, c) 5Ni@10Zr-S katalizörlerinin TEM görüntüleri

4.2. Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu Aktivite Test Sonuçları

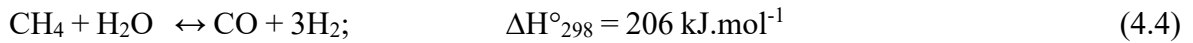
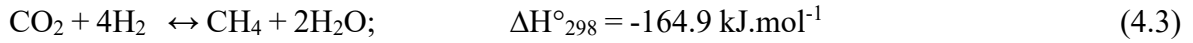
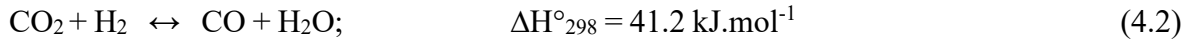
Doktora tez çalışması kapsamında, farklı yöntemlerle hazırlanan katalizörler metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. Sabit yataklı reaktör sisteminde yürütülen metanın kuru reformlanma reaksiyon deneyleri dört saat boyunca 750°C sıcaklıkta yürütülmüştür. Hazırlanan katalizörler katalitik aktivite testleri öncesinde 750°C sıcaklıkta hidrojen gazı ortamında 1 saat indirgenmişlerdir. Bu çalışmada öncelikle SBA-15 destekli

Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti katalizörleri hazırlanarak katalitik aktivite deneyleri yürütülmüştür. Bu katalizörlerin aktivite test sonuçlarına bakılarak metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite gösteren metaller belirlenmiştir. Belirlenen metaller destek malzemesine tek-kap hidrotermal yöntem ile ilave edilmeye çalışılmıştır. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 ve Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörleri metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite deneyleri yürütülmüştür. Reaksiyona yüksek aktivite gösteren katalizör üzerinde görünür aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

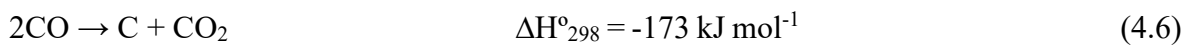
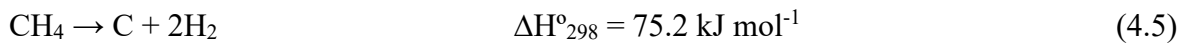
Metanın kuru reformlanma reaksiyonu (Eş. 4.1) endotermik bir reaksiyon olup elde edilen sentez gazındaki H_2/CO oranı yaklaşık 1/1'dir.



Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun yanı sıra ters su-gazı reaksiyonu (Eş. 4.2) ("reverse water gas shift"), metanlaşma reaksiyonu (Eş. 4.3) ("methanation") ve metanın su buharı ile reformu (Eş.4.4) ("steam reforming of methane") reaksiyonlar da gerçekleşebilmektedir.



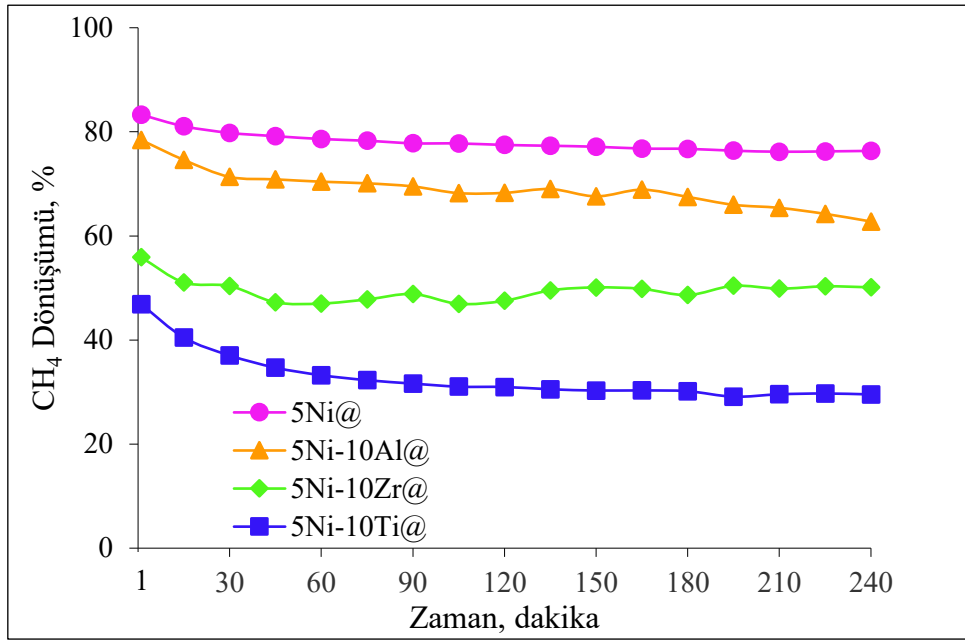
Metanın kuru reformlanma reaksiyonun en önemli problemlerinden biri reaksiyon sırasında oluşan elementel karbondur. Karbon oluşumuna neden olan yan reaksiyonlar, metan parçalanması (Eş.4.5) ("methane decomposition") ve karbon monoksitin karbon ve karbondioksit'e dönüşüm (Eş.4.6) ("Boudouard") reaksiyonlarıdır.



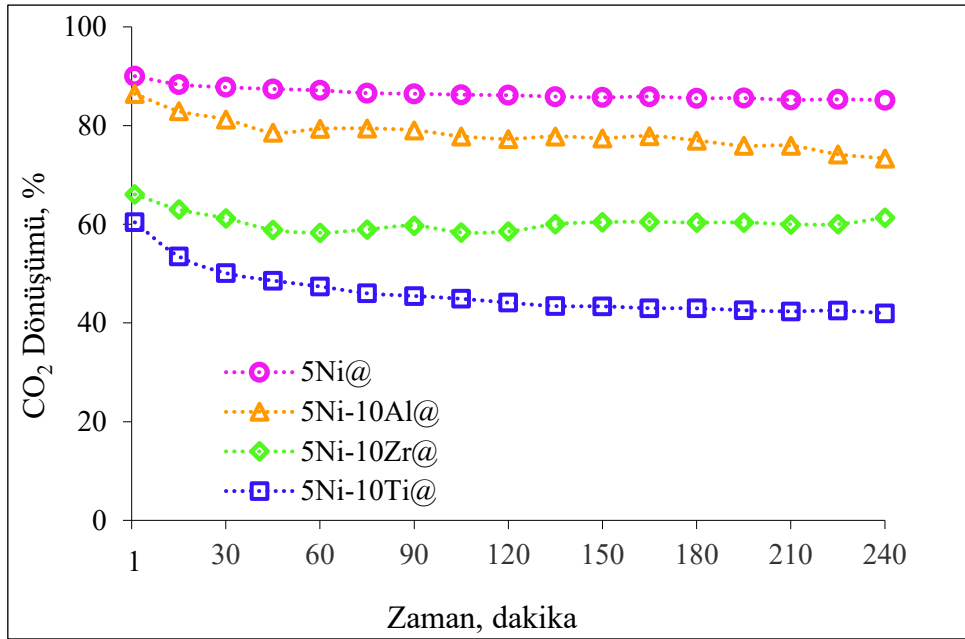
Bu çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite ve karbon analizi sonuçları üç alt bölümde verilmiştir. Son bölümde ise yüksek aktivite gösteren katalizörün kinetik çalışma sonuçlarına yer verilmiştir.

4.2.1. SBA-15 destekli Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti katalizörlerinin aktivite deneyleri ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları

Çalışma kapsamında saf SBA-15 destek malzemesine kütlece %5 nikel, kütlece %5 nikel ve kütlece %10 metal (Al/Zr/Ti) emdirilerek hazırlanan 5Ni@, 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörlerinin 750°C sıcaklıkta yürütülen katalitik testleri sonunda belirlenen metan ve karbondioksit dönüşümleri Şekil 4.12’de verilmiştir. Bu katalizörler ile elde edilen CO₂ dönüşümleri CH₄ dönüşümlerine göre daha yüksek çıkmıştır. CO₂ dönüşümünün yüksek olması, metanın kuru reformlanma reaksiyonunun yanı sıra ters su gazı reaksiyonunun da gerçekleşmesiyle açıklanabilir. Dört saatlik aktivite testi sonunda 5Ni@ katalizörüyle %76 CH₄ ve %85 CO₂ dönüşümleri elde edilmiştir. Arbağ ve diğerlerinin (2018) bir çalışmasında 750°C’de, atmosferik basınçta ve CH₄/CO₂/Ar=1/1/1 besleme oranında metan ve karbondioksit termodinamik denge dönüşüm değerlerini sırasıyla %86 ve %92 olarak bildirmişlerdir [82]. Al, Zr ve Ti emdirmeli katalizörlerde ise en yüksek katalitik aktiviteyi 5Ni-10Al@ katalizörü göstermiştir (Şekil 4.12). Dört saatlik aktivite testi sonunda 5Ni-10Al@ katalizöründen %62 CH₄ ve %73 CO₂ dönüşümleri elde edilmiştir.



(a)

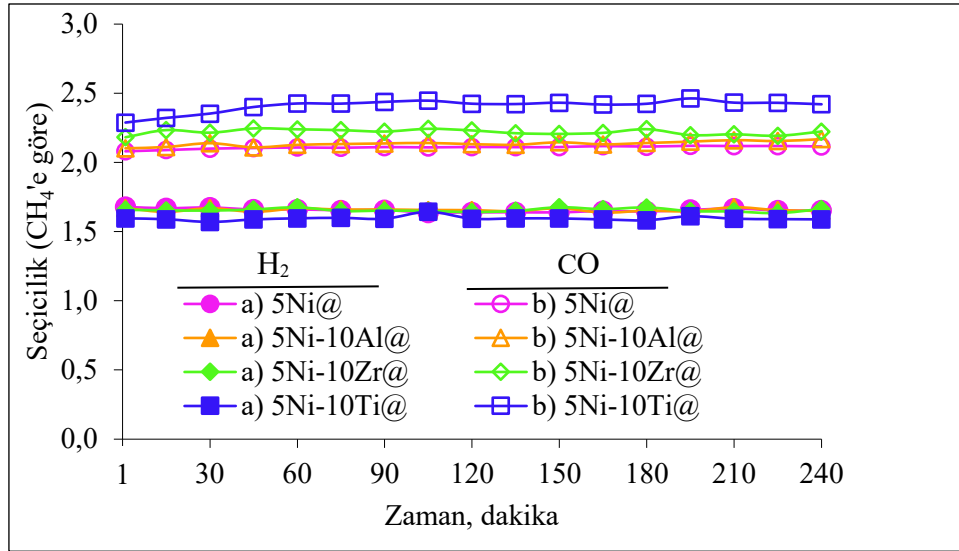


(b)

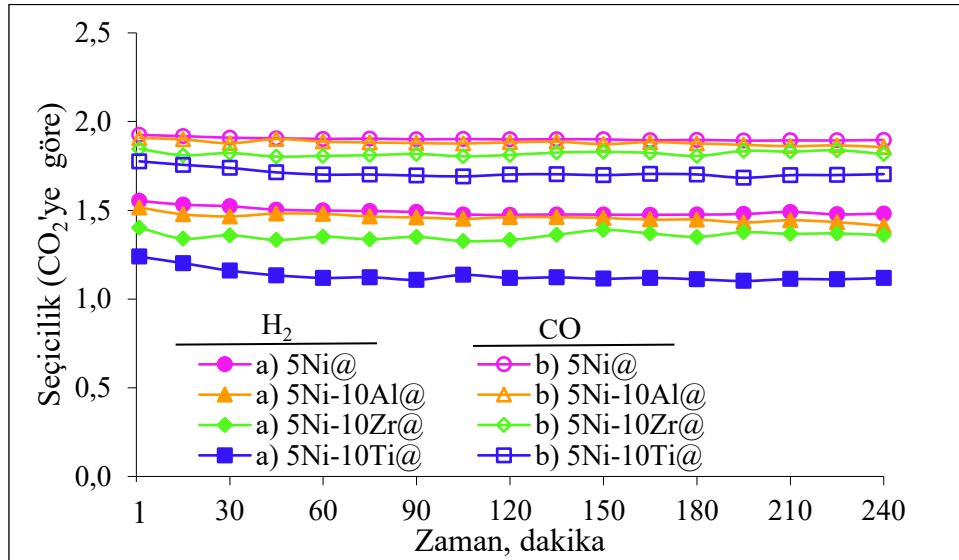
Şekil 4.22. SBA-15 destekli 5Ni@, 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörleri ile elde edilen a) CH₄ ve b) CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda CH₄ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilik değerlerinin zamana göre değişimi Şekil 4.13'te, CO₂ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilik değerlerinin zamana göre değişimi ise Şekil 4.14'te verilmiştir. Her iki şekilde de görüldüğü üzere CO seçiciliği H₂ seçiciliğinden ters su gazı reaksiyonu sebebiyle

daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuç, H_2/CO oranının 1'den düşük olmasına neden olmaktadır. SBA-15 destekli 5Ni@, 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörleri arasında en yüksek H_2/CO oranı 5Ni@ katalizöründen 0,78 olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.16). Buna ilave olarak H_2 ve CO verim değerleri de Çizelge 4.16'da verilmiştir. 5Ni@ katalizöründen elde edilen H_2 verimi diğer katalizörlere göre daha yüksek çıkmıştır.



Şekil 4.23. SBA-15 destekli 5Ni@, 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörleri ile elde edilen metan dönüşümüne göre belirlenen a) H_2 ve b) CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: $750^\circ C$; 0,1 g katalizör; $CH_4/CO_2/Ar=1/1/1$)



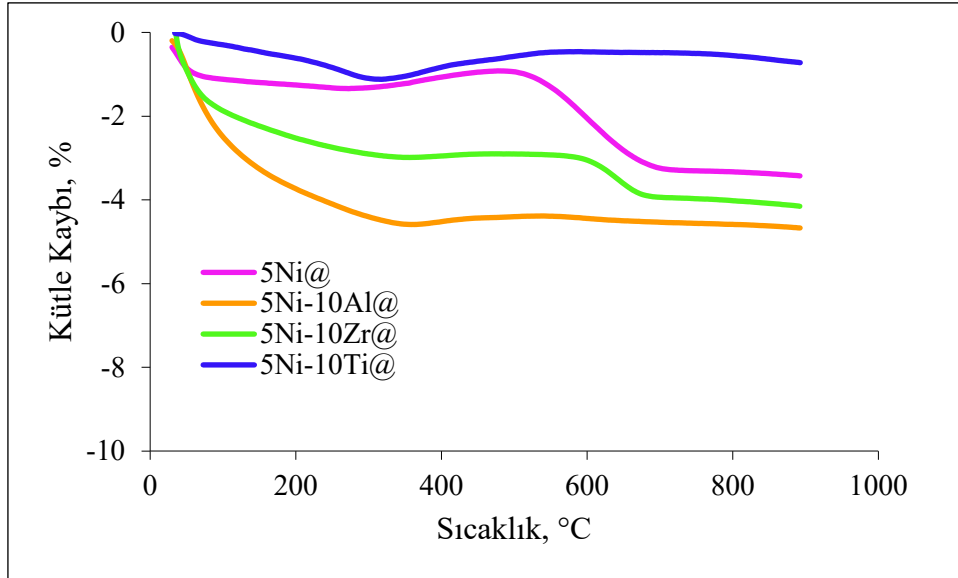
Şekil 4.24. SBA-15 destekli 5Ni@, 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörleri ile elde edilen karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen a) H_2 ve b) CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: $750^\circ C$; 0,1 g katalizör; $CH_4/CO_2/Ar=1/1/1$)

Çizelge 4.16. Emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 destekli katalizörlerin aktivite test sonuçları (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

Katalizör	H ₂ Verimi	CO Verimi	H ₂ /CO
5Ni@	1,26	1,61	0,78
5Ni-10Al@	1,04	1,36	0,76
5Ni-10Zr@	0,83	1,11	0,75
5Ni-10Ti@	0,46	0,71	0,66

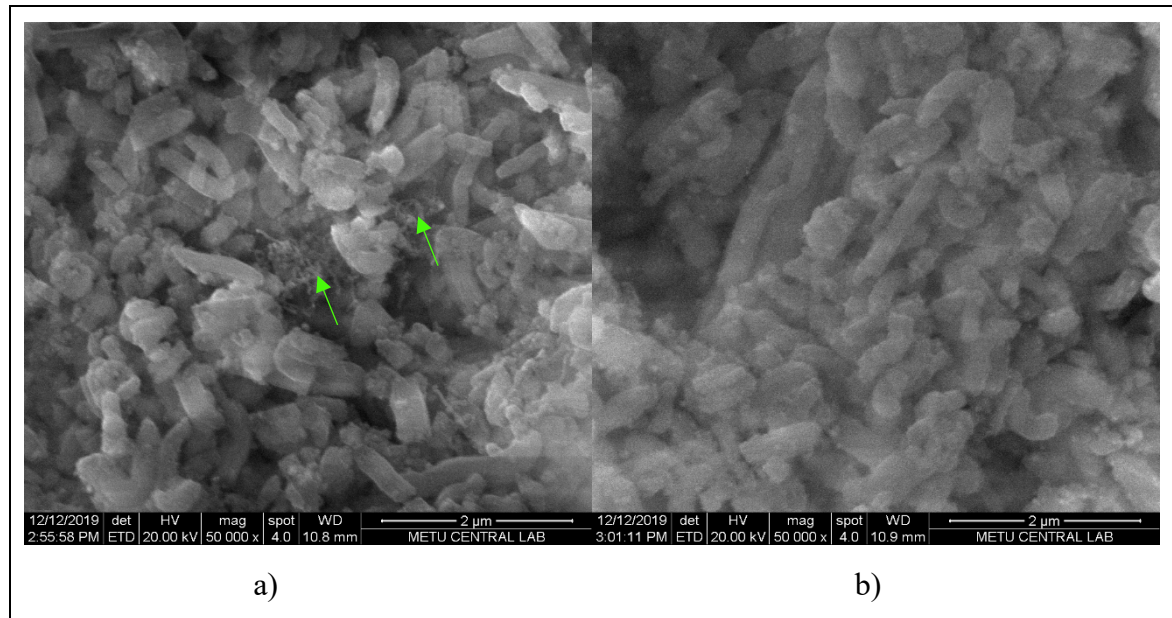
SBA-15 destekli 5Ni@, 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörlerinin reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları

Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında karbon oluşumuna neden olan metanın parçalanması ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) ve “Boudouard” reaksiyonu ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) gerçekleşebilmektedir. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan karbon, katalizörün yüzeyinde birikerek gözeneklerinin tıkanmasına ve katalizörün aktivite kaybına yol açmaktadır. Dört saatlik reaksiyon sonrasında katalizörün yüzeyinde oluşan karbon birikimini tayin edilebilmesi amacıyla denenmiş katalizörlerin hava ortamında termogravimetrik analiz (TGA) çalışmaları yürütülmüştür (Şekil 4.15). Literatürde 230°C sıcaklığa kadar olan kütle kayıplarının katalizör yüzeyinden suyun desorpsiyonundan, 400°C sıcaklıktan başlayan ve 900°C sıcaklığa kadar devam eden kütle kayıplarının ise katalizörün yüzeyinde biriken karbonun oksidasyonundan kaynaklanabildiği belirtilmiştir [89]. Dört saatlik reaksiyon sonunda emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörler için 400-900°C aralığında hesaplanan kütle kaybı değerleri sırasıyla 5Ni-10Ti@ (%0,11) < 5Ni-10Al@ (%0,15) < 5Ni-10Zr@ (%1,24) < 5Ni@ (%2,38) olarak bulunmuştur. 5Ni-10Ti@ katalizöründe en düşük karbon birikimi gözlenmiştir. Ancak, bu katalizörün aktivitesi diğer katalizörlere göre çok düşük bulunmuştur. En yüksek karbon birikimi ise 5Ni@ katalizöründe belirlenmiştir.

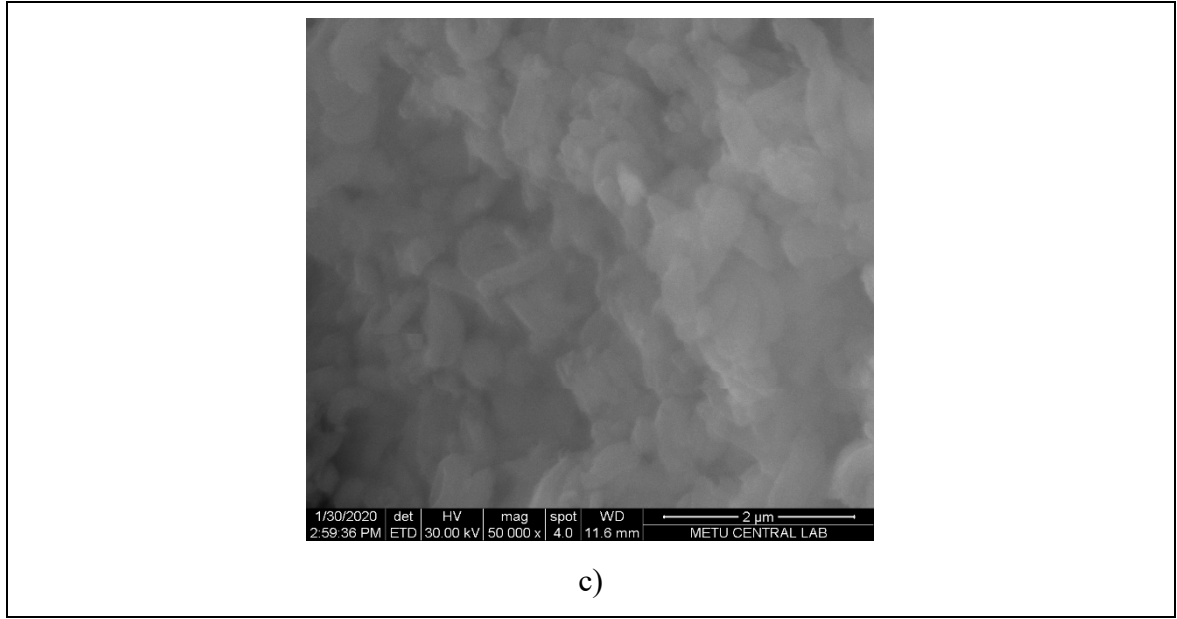


Şekil 4.25. SBA-15 destekli 5Ni@, 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA sonuçları

SBA-15 destekli 5Ni@, b) 5Ni-10Al@ ve c) 5Ni-10Zr@ katalizörlerinin dört saatlik reaksiyon sonrası SEM fotoğrafları Resim 4.12'de verilmiştir. SBA-15 destekli 5Ni@ katalizörünün SEM görüntüsünde katalizörün yüzeyinde karbon filamentleri görülmektedir.

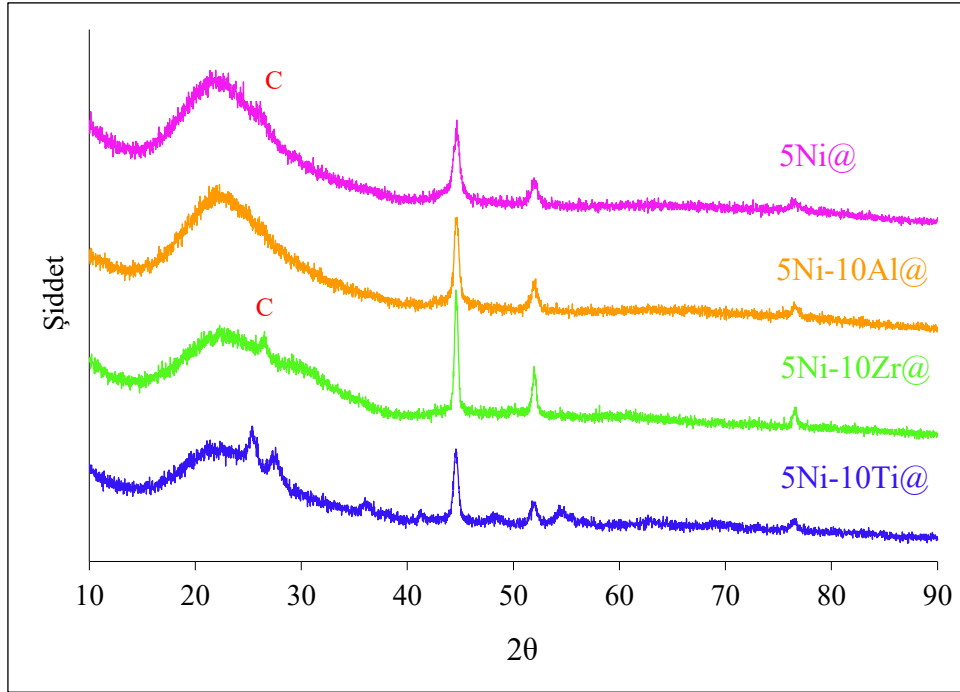


Resim 4.12. SBA-15 destekli a) 5Ni@, b) 5Ni-10Al@ ve c) 5Ni-10Zr@ katalizörlerinin reaksiyon sonrası 50 000 büyütmede SEM fotoğrafları



Resim 4.12. (devam) SBA-15 destekli a) 5Ni@, b) 5Ni-10Al@ ve c) 5Ni-10Zr@ katalizörlerinin reaksiyon sonrası 50 000 büyütmede SEM fotoğrafları

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilen emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analiz sonuçları Şekil 4.16’da verilmiştir. Şekilde 2θ : $26,1^\circ$ ’de görülen pikin karbona ait karakteristik pik olduğu düşünülmektedir. Reaksiyon sonrası XRD analizi yapılan katalizörlerden karbon piki SBA-15 destekli 5Ni@ ve 5Ni-10Zr@ katalizöründe gözlenmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörleri için reaksiyon öncesinde görülen nikel a ait karakteristik pikler reaksiyon sonrasında da korunduğu görülmektedir.

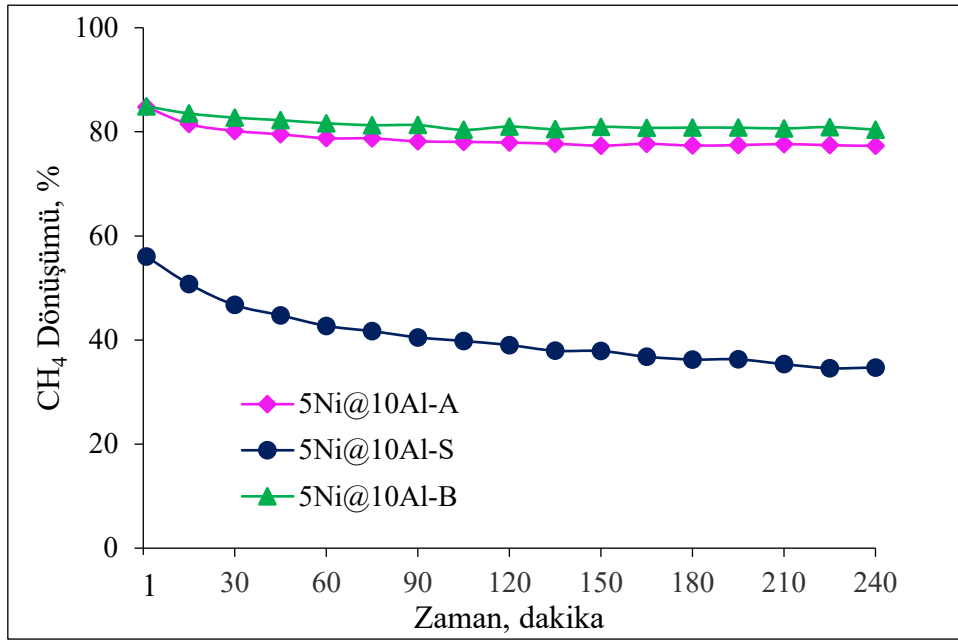


Şekil 4.26. SBA-15 destekli 5Ni@, 5Ni-10Al@, 5Ni-10Zr@ ve 5Ni-10Ti@ katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analizi

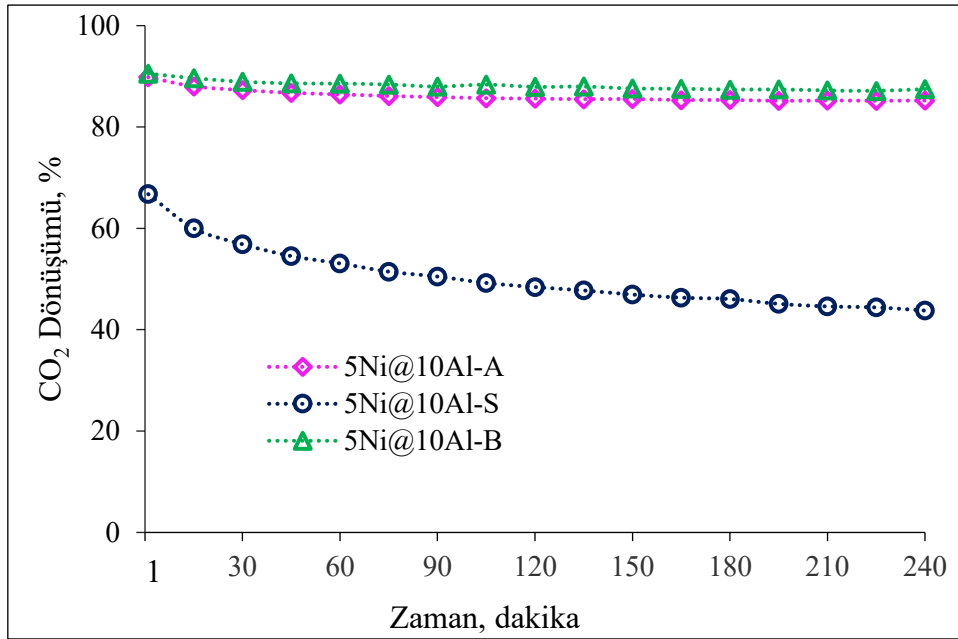
4.2.2. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin aktivite deneyleri ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları

Sentez çözeltisine HCl ve/veya NaCl eklenerek hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri metanın kuru reformlanma reaksiyonunda 750°C’de, atmosferik basınçta ve $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$ besleme oranında aktivite testleri yürütülmüştür. Dört saat boyunca gerçekleştirilen katalitik aktivite test çalışmaları sonunda katalizörlerin metan ve karbondioksit dönüşümleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Bu katalizörler ile elde edilen CO_2 dönüşümleri CH_4 dönüşümlerine göre yüksek çıkmıştır. CO_2 dönüşümünün yüksek olması, metanın kuru reformlanma reaksiyonunun yanı sıra ters su gazı reaksiyonunun gerçekleşmesiyle açıklanabilmektedir. Dört saatlik aktivite testi sonunda 5Ni@10Al-B katalizörüyle %80 CH_4 ve %87 CO_2 dönüşümleri elde edilmiştir. Arbağ ve diğerlerinin (2018) bir çalışmasında 750°C’de, atmosferik basınçta ve $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$ besleme oranında metan ve karbondioksit termodinamik denge dönüşüm değerlerini sırasıyla %86 ve %92 olarak bildirilmiştir [82]. Bu değerlere göre 5Ni@10Al-B katalizörünün metan ve karbondioksit dönüşümleri, termodinamik denge dönüşüm değerlerine oldukça yakın çıkmıştır. 5Ni@10Al-B katalizörünün N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucu elde edilen fiziksel özelliklerine bakıldığında ise en yüksek BET yüzey alanına (807 m²/g) sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.6). Ayrıca, piridin adsorplanmış 5Ni@10Al-B

katalizörünün FTIR sonucuna bakıldığında 1446 cm^{-1} dalga boyunda Lewis asit sitelerinin olduğunu gösteren şiddetli bir pik gözlenmiştir. Bu nedenle $5\text{Ni}@10\text{Al-B}$ katalizörünün Lewis asitliği diğer katalizörlere göre en yüksek değerdedir (Şekil 4.14). En yüksek katalitik aktiviteyi de $5\text{Ni}@10\text{Al-B}$ katalizörünün göstermesi sebebiyle Lewis asitliğinin metanın kuru reformlanma reaksiyonu için önemli olduğu düşünülmektedir. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri arasında en kötü katalitik performansı ise %35 CH_4 ve %44 CO_2 dönüşüm değerleriyle $5\text{Ni}@10\text{Al-S}$ katalizörü göstermiştir. $5\text{Ni}@10\text{Al-S}$ katalizörünün piridin adsorpsiyon spektrumuna bakıldığında ise Brønsted asit sitelerinin olduğunu gösteren 1546 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} dalga boylarında pikler görülmüştür (Şekil 4.14). Özellikle 1490 cm^{-1} dalga boyunda katalizörün hem Lewis hem de Brønsted asit sitelerinin olduğunu gösteren şiddetli bir pik görülmüştür (Şekil 4.14). $5\text{Ni}@10\text{Al-S}$ katalizörünün ICP-OES analizi sonucunda yapısında kütlece %8,7 Al metalinin olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.9). Bu oran diğer katalizörlere göre en yüksek değerdir. Dolayısıyla $5\text{Ni}@10\text{Al-S}$ katalizörünün yüzeyinde Brønsted asitliğinin artmasına neden olarak yapıda bulunan alüminyum gösterilebilir. Ayrıca, $5\text{Ni}@10\text{Al-S}$ katalizörünün XRD analiz sonuçları ve SEM görüntülerine bakıldığında bilinen SBA-15 yapısının oluşmadığı görülmüştür. Bu nedenle katalizörün katalitik performansının düşük olmasında destek malzemesinin mezogözenekli yapısının oluşmaması da gösterilebilir.



(a)

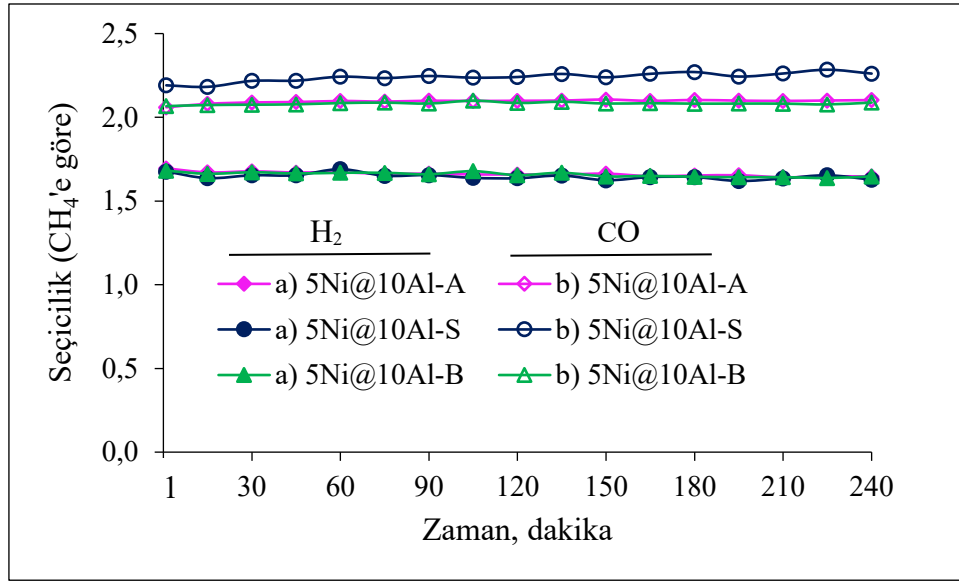


(b)

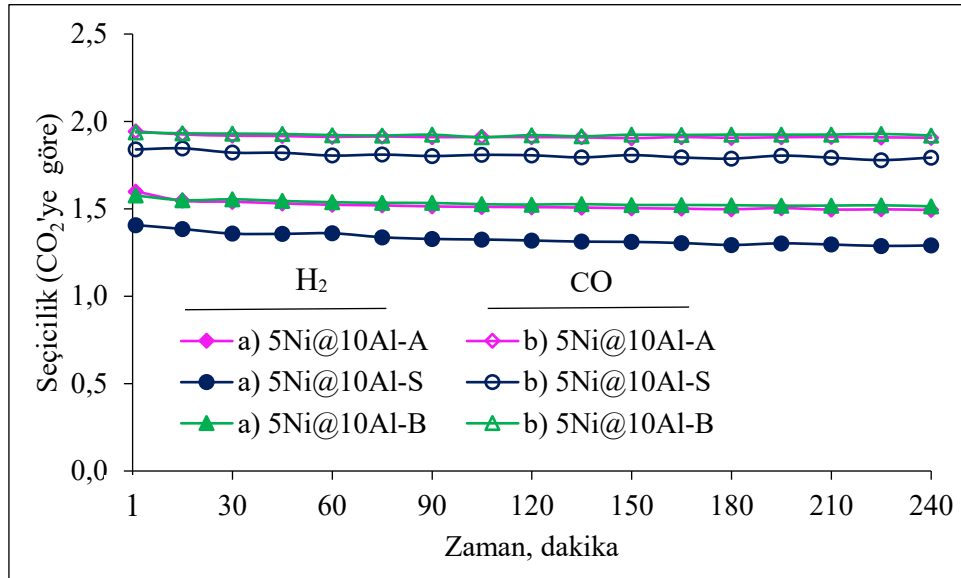
Şekil 4.27. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen a) CH₄ ve b) CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda CH₄ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilik değerlerinin zamana göre değişimi Şekil 4.18’de, CO₂ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilik değerlerinin zamana göre değişimi ise Şekil 4.19’da verilmiştir. Her iki şekilde de görüldüğü üzere CO seçiciliği H₂ seçiciliğinden ters su gazı reaksiyonu sebebiyle

daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuç, H_2/CO oranının 1'den düşük olmasına neden olmaktadır. Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri arasında en yüksek H_2/CO oranı 5Ni@10Al-B katalizöründen 0,80 olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.17). Buna ilave olarak H_2 ve CO verim değerleri de Çizelge 4.17'de verilmiştir. 5Ni@10Al-B katalizöründen elde edilen H_2 verimi diğer katalizörlere göre daha yüksek çıkmıştır.



Şekil 4.28. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen metan dönüşümüne göre belirlenen a) H_2 ve b) CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; $CH_4/CO_2/Ar=1/1/1$)



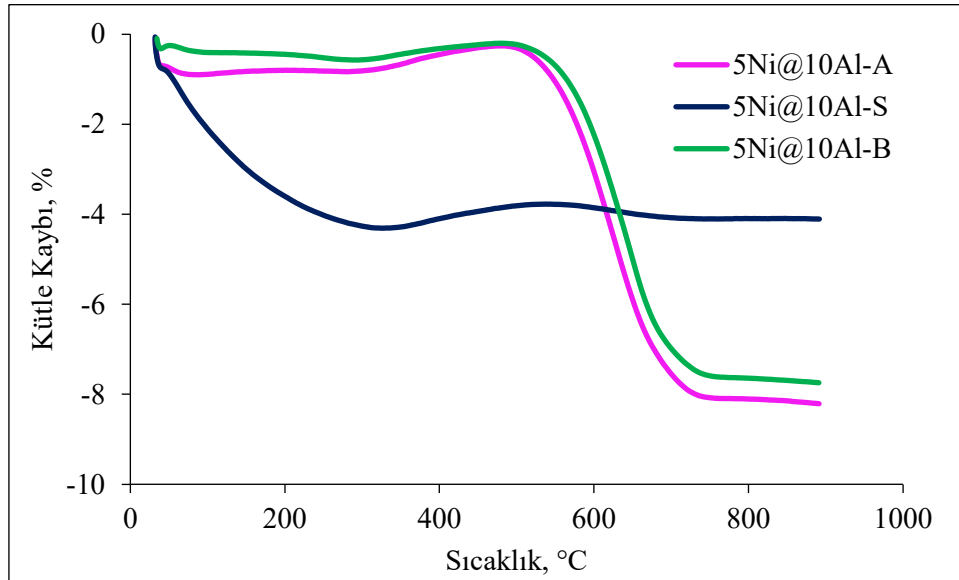
Şekil 4.29. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen a) H_2 ve b) CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; $CH_4/CO_2/Ar=1/1/1$)

Çizelge 4.17. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin aktivite test sonuçları (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

Katalizör	H ₂ Verimi	CO Verimi	H ₂ /CO
5Ni@10Al-A	1,27	1,62	0,79
5Ni@10Al-S	0,56	0,78	0,72
5Ni@10Al-B	1,32	1,67	0,80

Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları

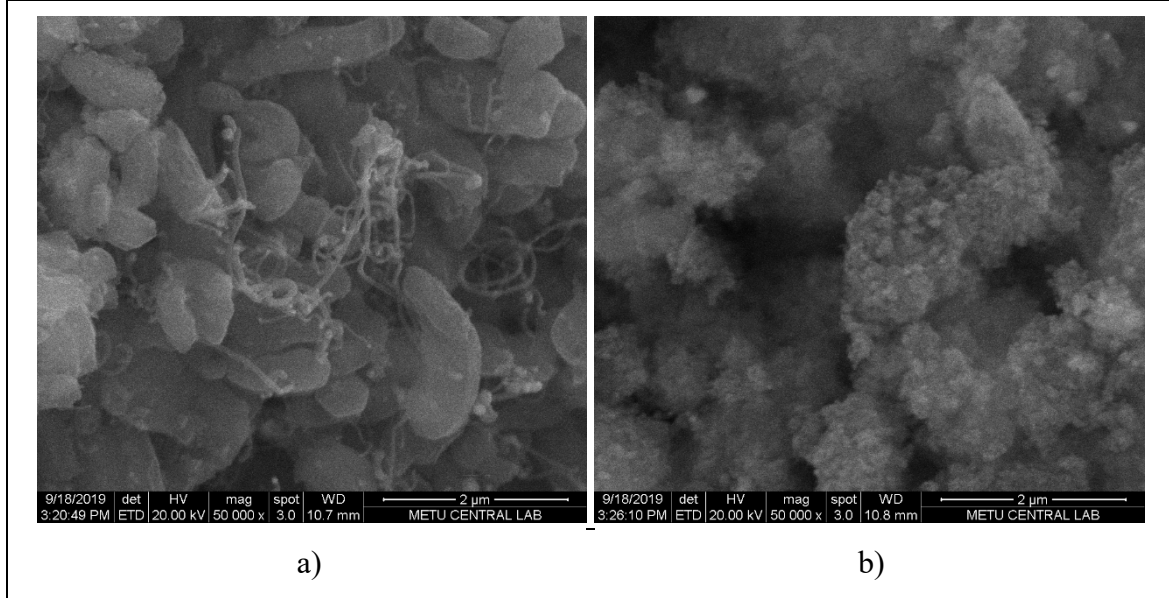
Dört saatlik reaksiyon sonrasında katalizörün yüzeyinde oluşan karbon birikimini belirlenmesi amacıyla katalizörlerin hava ortamında termogravimetrik analiz (TGA) çalışmaları yürütülmüştür (Şekil 4.20). Dört saatlik reaksiyon sonunda Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri için 400-900°C aralığında hesaplanan kütle kaybı değerleri sırasıyla 5Ni@10Al-S (%0,008) < 5Ni@10Al-B (%7,45) < 5Ni@10Al-A (%7,79) olarak bulunmuştur. 5Ni@10Al-S katalizöründe en düşük karbon birikimi gözlenmiştir. Ancak, bu katalizörün aktivitesi diğer katalizörlere göre çok düşük bulunmuştur. Karbon birikimi 5Ni@10Al-A ve 5Ni@10Al-B katalizörlerinde yüksek bulunmuştur.



Şekil 4.30. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA sonuçları

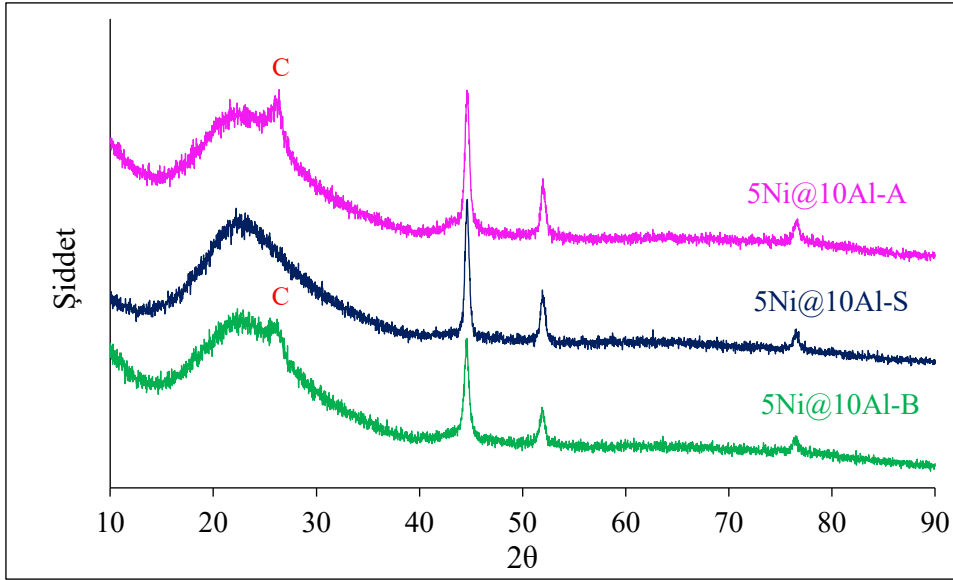
5Ni@10Al-B ve 5Ni@10Al-S katalizörlerinin reaksiyon sonrası SEM fotoğrafları Resim 4.13'te verilmiştir. 5Ni@10Al-B katalizörünün SEM görüntüsünde katalizörün yüzeyinde

yoğun karbon filamentleri görülürken, 5Ni@10Al-S katalizöründe karbon filamentlerine rastlanmamıştır. TGA sonuçları ile uyumlu bulunmuştur.



Resim 4.13. a) 5Ni@10Al-B ve b)5Ni@10Al-S katalizörlerinin reaksiyon sonrası 50 000 büyütmede SEM fotoğrafları

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denenen farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analiz sonuçları Şekil 4.21’de verilmiştir. Şekilde 2θ : $26,1^\circ$ ’de görülen pikin karbona ait karakteristik pik olduğu düşünülmektedir. Reaksiyon sonrası XRD analizi yapılan katalizörlerden karbon piki 5Ni@10Al-A katalizöründe ve 5Ni@10Al-B katalizöründe şiddetli olarak gözlenmiştir. Bu sonuç, katalizörlerin reaksiyon sonrası TGA sonuçlarını desteklemektedir. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri için reaksiyon öncesinde görülen nikel a ait karakteristik pikler reaksiyon sonrasında da korunduğu görülmektedir.

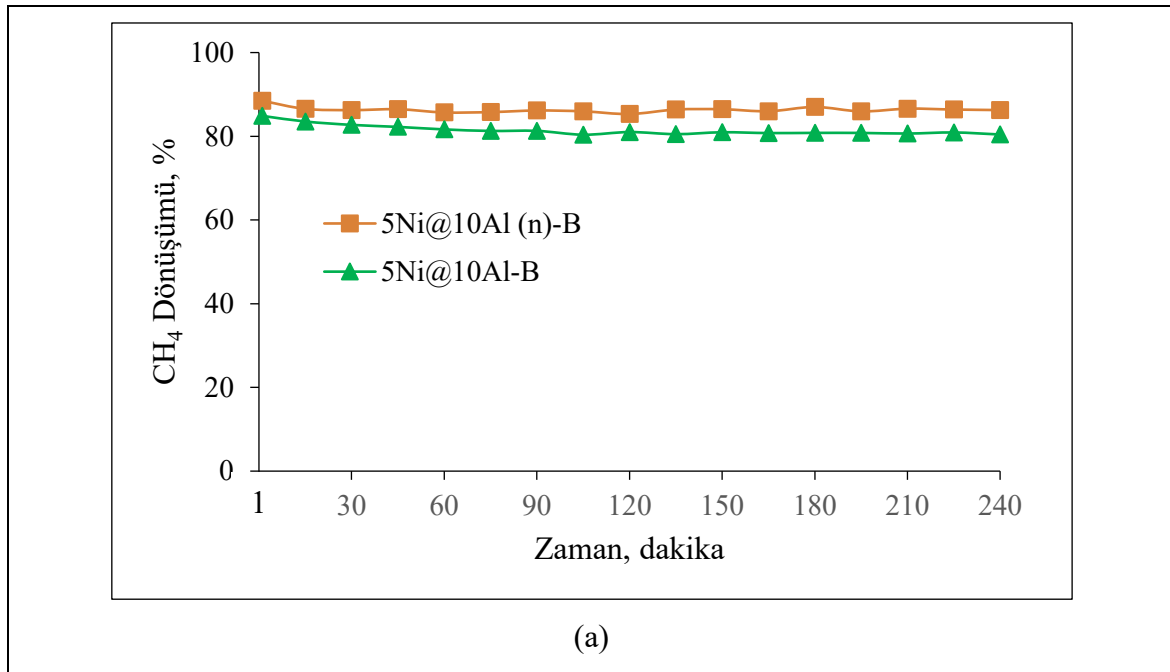


Şekil 4.31. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analizi

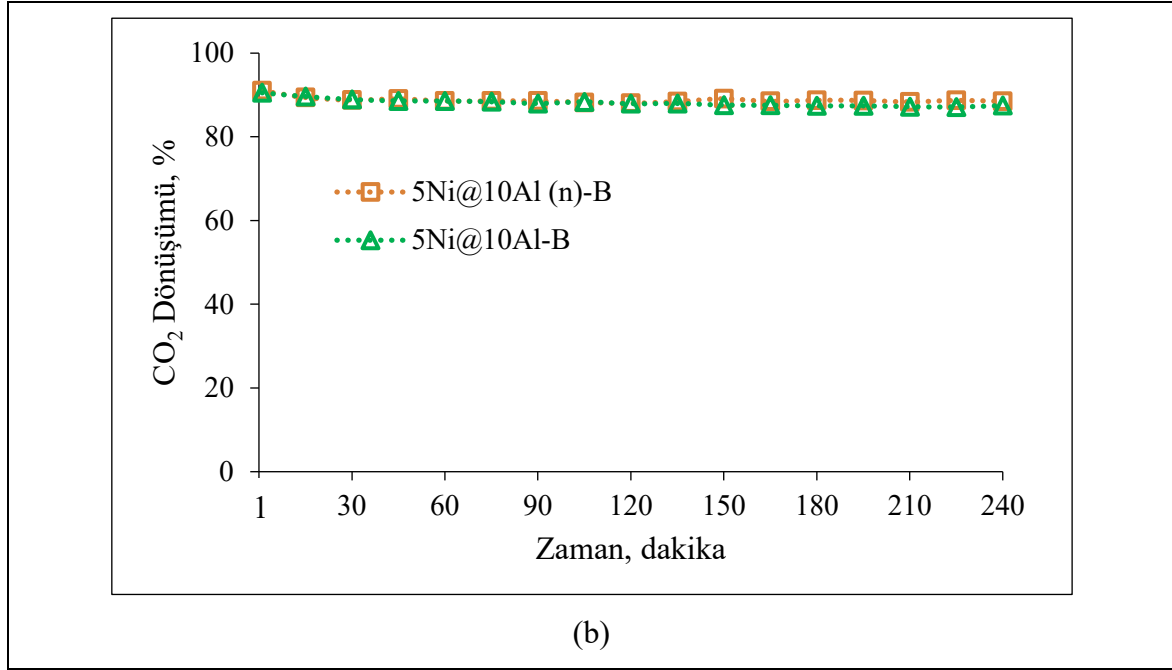
4.2.3. Alüminyum kaynağının katalitik aktiviteye ve karbon birikimine etkisi

Çalışma kapsamında farklı alüminyum kaynağı kullanılarak alüminyum kaynağının katalizörün aktivitesine ve karbon oluşumuna olan etkisi araştırılmıştır. Alüminyum kaynağı olarak alüminyum nitrat tuzu kullanılarak hazırlanan 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün metanın kuru reformlanma reaksiyonunda 750°C’de, atmosferik basınçta ve $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$ besleme oranında aktivite test çalışması yürütülmüştür. Çalışma kapsamında alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit kullanılarak hazırlanan 5Ni@10Al-B katalizörünün 750°C’de gerçekleştirilen katalitik aktivite deney sonuçları önceki bölümde verilmişti. Ancak, alüminyum kaynağı farklı olan katalizörlerin aktivitesini karşılaştırmak amacıyla dört saat boyunca test edilen bu iki katalizörün metan ve karbondioksit dönüşümleri Şekil 4.22’de verilmiştir. Bu katalizörler ile elde edilen CO_2 dönüşümleri CH_4 dönüşümlerine göre yüksek çıkmıştır. CO_2 dönüşümünün yüksek olması, metanın kuru reformlanma reaksiyonunun yanı sıra ters su gazı reaksiyonunun gerçekleşmesiyle açıklanabilmektedir. Dört saatlik aktivite testi sonunda 5Ni@10Al (n)-B katalizöründen %86 CH_4 ve %88 CO_2 dönüşümleri elde edilmiştir. Metan ve karbondioksit dönüşüm oranının birbirine yakın bulunması yan reaksiyon olan ters su gazı reaksiyonunun bu katalizör kullanıldığında baskın olmadığı düşünülmektedir. Dört saatlik aktivite testi boyunca 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün 5Ni@10Al-B katalizörüne göre daha kararlı katalitik aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. Literatürde Kubo ve diğerleri (2007)

yaptıkları bir çalışmada SBA-15 sentezi sırasında eklenen inorganik tuzun (NaCl) sentez çözeltisindeki ortamın polaritesini düşürdüğünü bildirmişlerdir. Ortamın düşük polaritede olması küçük çubuk şeklindeki (“rodlike”) düzenli yapıların zincir gibi birbirine bağlanmasına ve daha uzun fiber (“fiberlike”) yapıların oluşmasına yol açtığını raporlamışlardır [87]. Alüminyum tuzu kullanılarak NaCl ve HCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün SEM fotoğraflarında bu fiber yapıların oluştuğunu göstermektedir (Resim 4.9). Aktivite sonuçlarından yola çıkarak bu fiber yapıların katalizörün hidrotermal kararlılığını artırdığı düşünülmektedir.

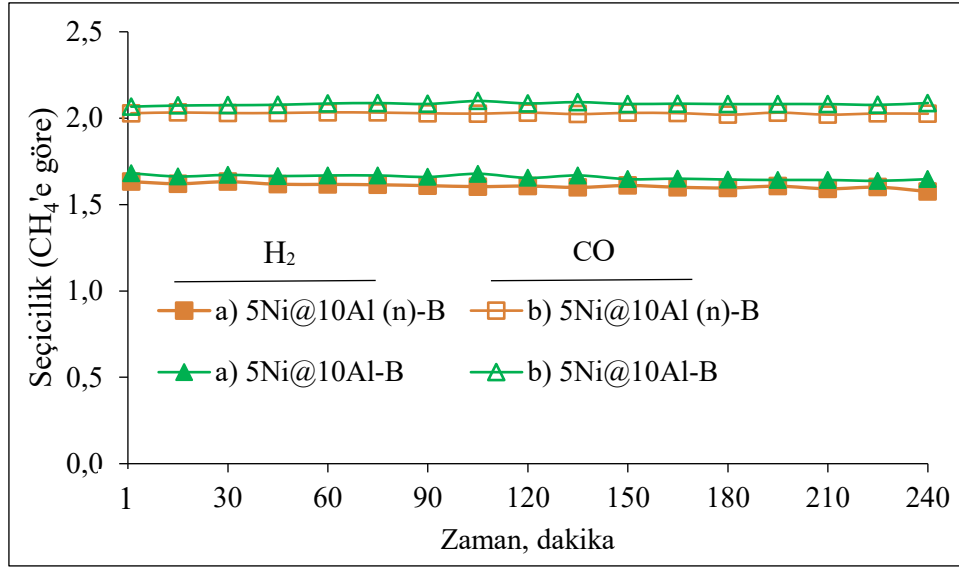


Şekil 4.32. Farklı alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen a) CH₄ ve b) CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

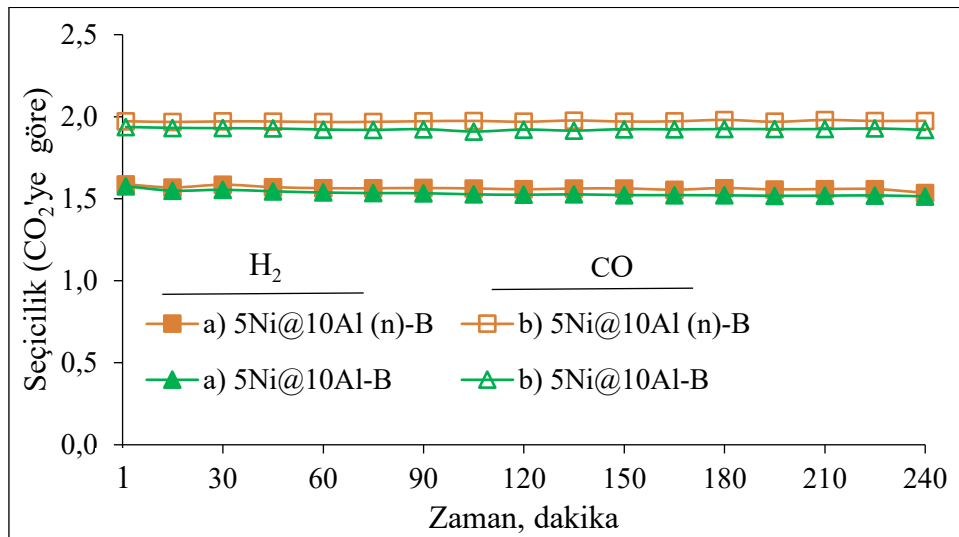


Şekil 4.32. (devam) Farklı alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen a) CH₄ ve b) CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda CH₄ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilik değerlerinin zamana göre değişimi Şekil 4.23’de, CO₂ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilik değerlerinin zamana göre değişimi ise Şekil 4.24’de verilmiştir. Her iki şekilde de görüldüğü üzere CO seçiciliği H₂ seçiciliğinden ters su gazı reaksiyonu sebebiyle daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuç, H₂/CO oranının 1’den düşük olmasına neden olmaktadır. Her iki katalizör için H₂/CO birbirine yakın bulunmuştur. Buna ilave olarak H₂ ve CO verim değerleri Çizelge 4.18’de verilmiştir. 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün H₂ verimi 5Ni@10Al-B katalizörün yüksek çıkmıştır. Katalizör morfolojisinin katalizörün aktivitesi üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.33. Farklı alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen metan dönüşümüne göre belirlenen a) H₂ ve b) CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)



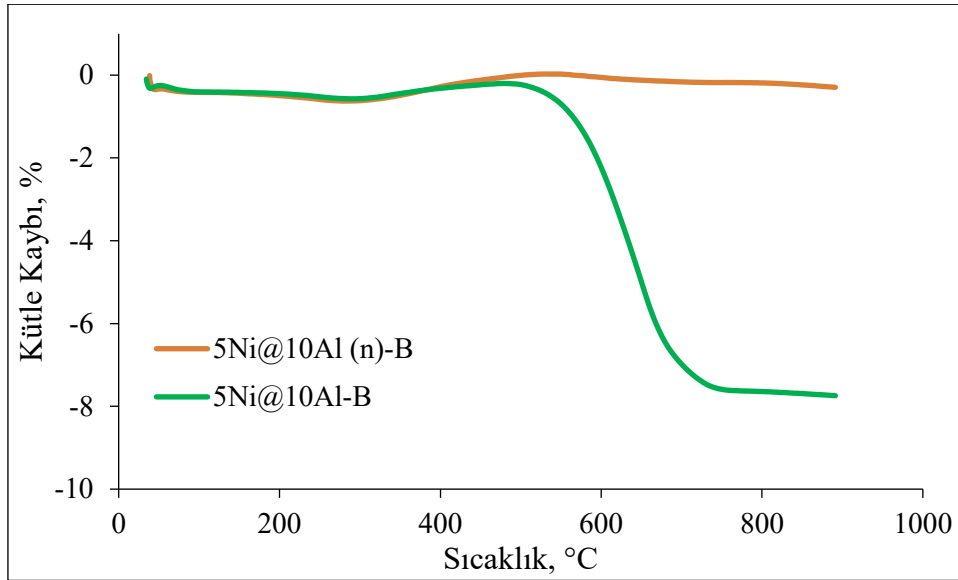
Şekil 4.34. Farklı alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen a) H₂ ve b) CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

Çizelge 4.18. Farklı alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin aktivite test sonuçları (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

Katalizör	H ₂ Verimi	CO Verimi	H ₂ /CO
5Ni@10Al (n)-B	1,36	1,75	0,78
5Ni@10Al-B	1,32	1,67	0,79

Alüminyum kaynağının karbon birikimine etkisi

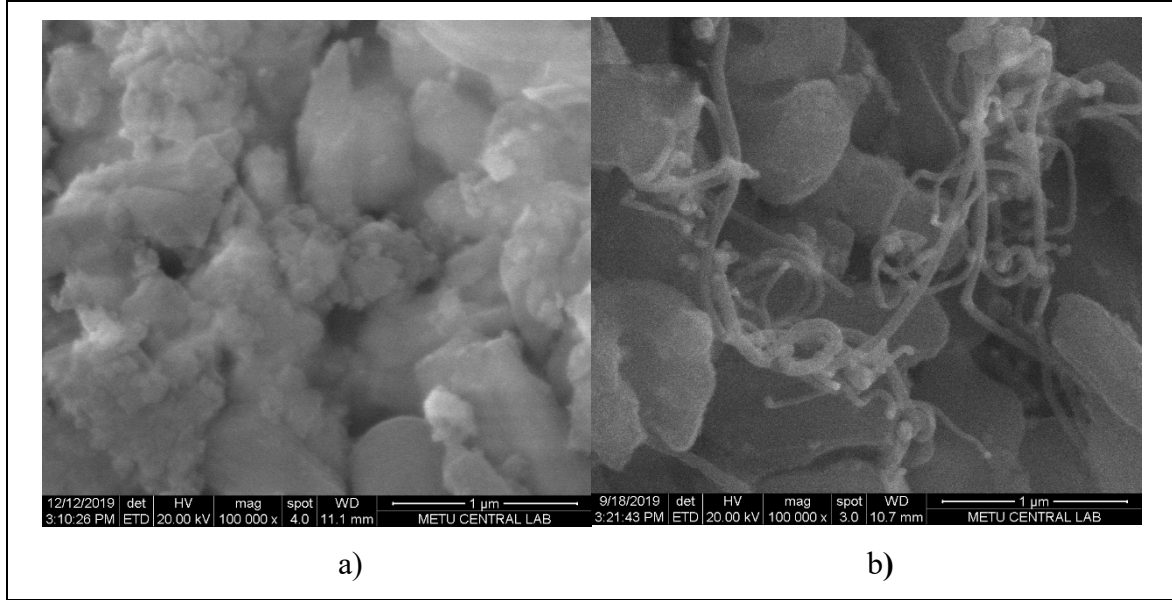
Dört saatlik reaksiyon sonrasında katalizörün yüzeyinde oluşan karbon birikimini belirlenmesi amacıyla 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün hava ortamında termogravimetrik analiz (TGA) çalışmaları yürütülmüştür. Çalışma kapsamında alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit kullanılarak hazırlanan 5Ni@10Al-B katalizörünün TGA sonuçları önceki bölümde verilmişti. Ancak, alüminyum kaynağı farklı olan katalizörlerde oluşan karbon birikimini karşılaştırmak amacıyla bu iki katalizörün TGA sonuçları Şekil 4.25’de verilmiştir. Dört saatlik reaksiyon sonunda 400-900°C aralığında hesaplanan kütle kaybı değerleri sırasıyla 5Ni@10Al (n)-B (%0,015) < 5Ni@10Al-B (%7,45) olarak bulunmuştur. Alüminyum kaynağı olarak alüminyum tuzu kullanarak ve sentez sırasında HCl ve NaCl’ün birlikte ilave edilerek hazırlanan 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün yüksek katalitik aktivite (%86 CH₄ ve %88 CO₂ dönüşümü) göstermesine rağmen katalizör yüzeyinde karbon birikiminin çok düşük çıkması katalizörün sentez koşulunun ve bunun sonucunda oluşan morfolojisinin katalizörün aktivitesini ve karbon birikimini önemli derecede etkilediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.35. Farklı alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA sonuçları

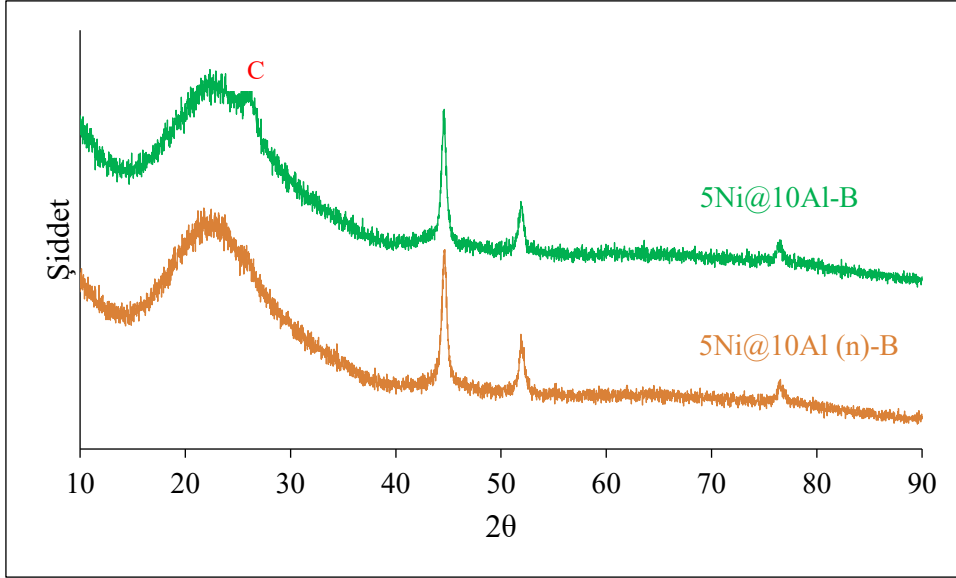
Farklı alüminyum kaynağı kullanarak aynı sentez basamakları takip edilerek hazırlanan 5Ni@10Al (n)-B ve 5Ni@10Al-B katalizörlerinin reaksiyon sonrası SEM fotoğrafları Resim 4.14’de verilmiştir. 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün SEM fotoğrafında karbon

filamentlerine rastlanmazken, 5Ni@10Al-B katalizörünün SEM görüntüsünde katalizörün yüzeyinde yoğun karbon filamentleri gözlenmiştir. SEM fotoğrafları da TGA sonuçlarını desteklemektedir.



Resim 4.14. a) 5Ni@10Al (n)-B ve b) 5Ni@10Al-B katalizörlerinin reaksiyon sonrası 100 000 büyütmede SEM fotoğrafları

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denenen farklı alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün reaksiyon sonrası XRD analiz sonucu Şekil 4.26’da verilmiştir. Reaksiyon sonrası XRD analizi yapılan katalizörlerden 5Ni@10Al-B katalizöründe $2\theta: 26,2^\circ$ ’de şiddetli pik gözlenmiştir. Bu pikin karbona ait karakteristik pik olduğu düşünülmektedir. 5Ni@10Al (n)-B katalizöründe ise karbona ait pik gözlenmemiştir. Bu sonuç, katalizörlerin reaksiyon sonrası TGA ve SEM sonuçlarını desteklemektedir. Her iki katalizör için reaksiyon öncesinde görülen nikel a ait karakteristik pikler reaksiyon sonrasında da korunduğu görülmektedir.

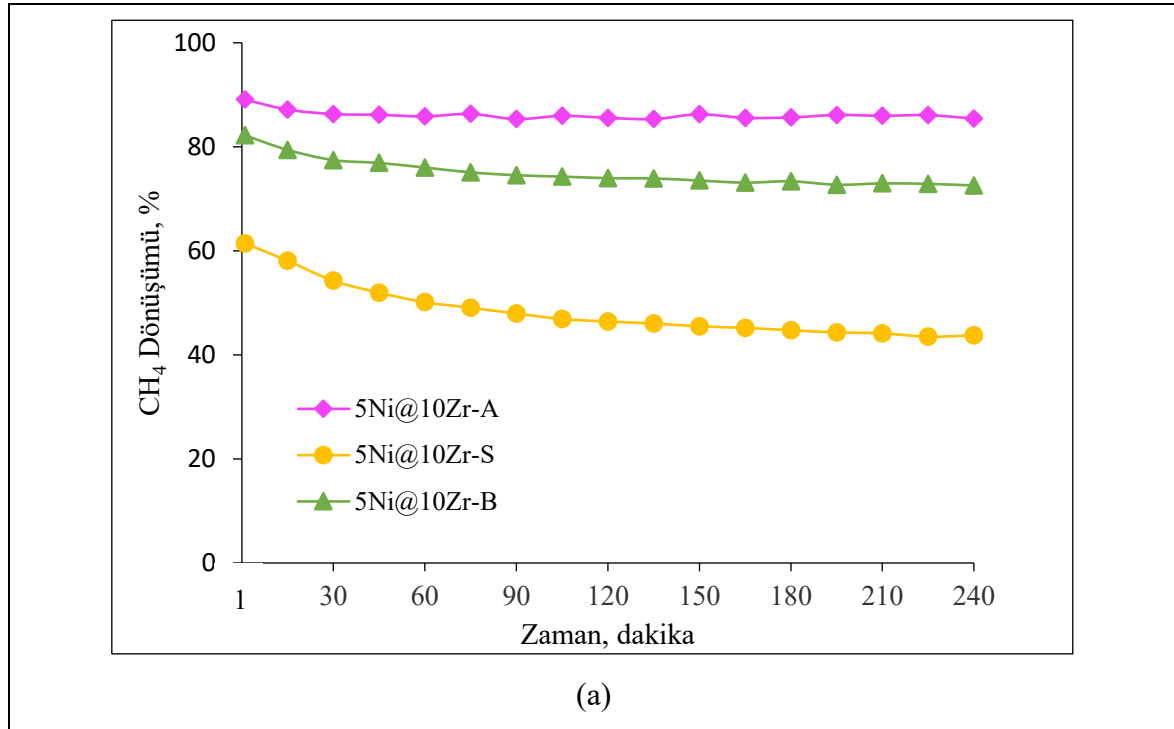


Şekil 4.36. Farklı alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analizi

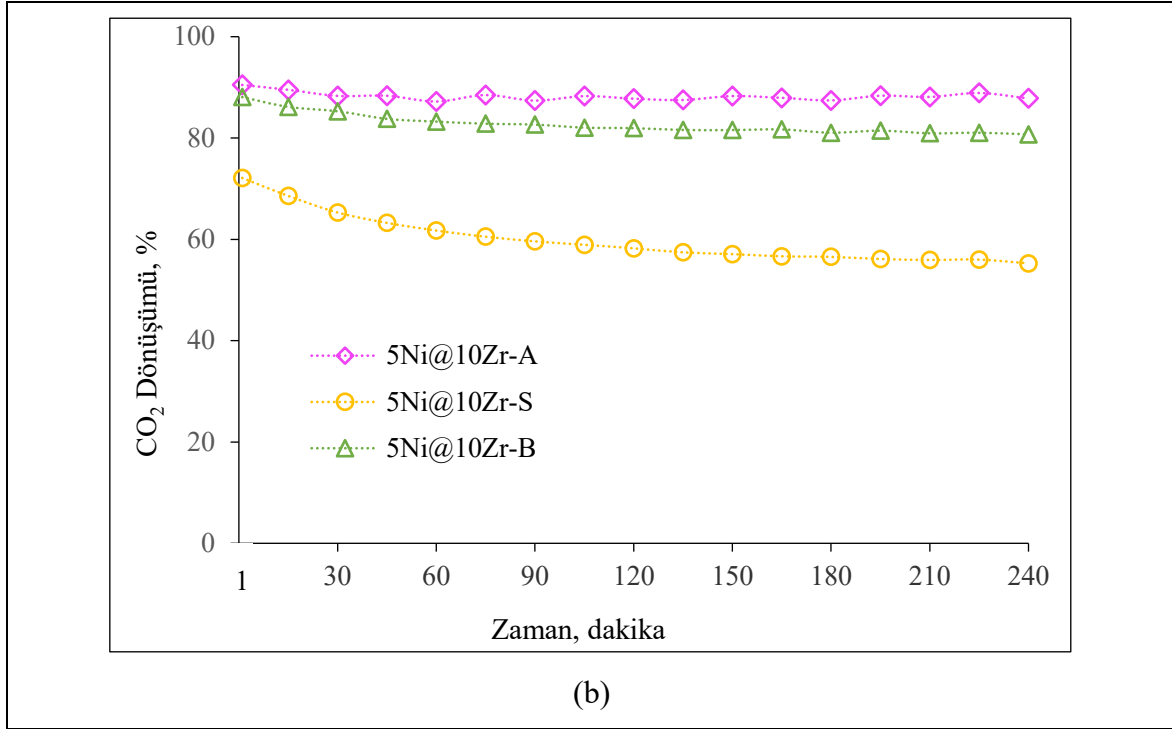
4.2.4. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin aktivite deneyleri ve reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları

Sentez çözeltisine HCl ve/veya NaCl eklenerek hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörleri metanın kuru reformlanma reaksiyonunda sabit yatak reaktör sisteminde 750°C’de, atmosferik basınçta ve $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$ besleme oranında aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Dört saat boyunca gerçekleştirilen katalitik aktivite test çalışmaları sonunda katalizörlerin metan ve karbondioksit dönüşümleri Şekil 4.27’de verilmiştir. Bu katalizörler ile elde edilen CO_2 dönüşümleri CH_4 dönüşümlerine göre yüksek çıkmıştır. Önceki bölümlerde de belirtildiği üzere CO_2 dönüşümünün yüksek olması, metanın kuru reformlanma reaksiyonunun yanı sıra ters su gazı reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Dört saatlik aktivite testi sonunda bu katalizörler arasında 5Ni@10Zr-A katalizörüyle %85 CH_4 ve %87 CO_2 dönüşümleri elde edilmiştir. HCl ve NaCl’ün birlikte ilave edilerek hazırlanan 5Ni@10Zr-B katalizörü ise metanın kuru reformlanma reaksiyonunda zamana göre azalan bir aktivite göstermiştir (Şekil 4.27). Bu katalizör ile dört saatlik test sonrasında elde edilen CH_4 ve CO_2 dönüşüm değerleri sırasıyla %72 ve %80 olarak belirlenmiştir. Sadece NaCl kullanılarak hazırlanan 5Ni@10Zr-S katalizörü metanın kuru reformlanma reaksiyonunda zamana göre ciddi azalan bir aktivite göstermiştir. Ayrıca, reaksiyon başlangıcında da elde edilen CH_4 ve CO_2 dönüşümleri diğer iki katalizöre göre düşüktür (Şekil 4.27). Dört saatlik test sonrasında, bu katalizör ile elde edilen CH_4 ve CO_2 dönüşümleri sırasıyla %44 ve %55’tir. Reaksiyon çalışmaları, HCl

varlığında sentezlenen 5Ni@10Zr-A katalizörünün hem daha kararlı hem de daha yüksek aktivite gösteren bir katalizör olduğunu göstermiştir. Chen ve diğerlerinin (2008) sentezledikleri saf SBA-15 ile mezokanallı ve hekzagonal yapıdaki Zr katkılı SBA-15 malzemelerini karşılaştırdıkları çalışmada Zr-SBA-15 malzemesinin moleküler difüzyonu hızlandığını ve daha az gözenek tıkanmasına yol açtığını belirlemişlerdir. Zr-SBA-15 malzemesinin bilinen SBA-15 malzemesine göre daha üstün özelliklere sahip olduğunu raporlamışlardır [67]. Doktora tez çalışması kapsamında sentezlenen 5Ni@10Zr-A katalizörünün yapısında hedeflenen miktardan daha az oranda Zr (kütlece %4,5) ilave edilmiş olsa bile ilave edilen Zr miktarı katalizörün morfolojik yapısını değiştirerek katalizörün aktivitesini ve kararlılığını iyileştirdiği düşünülmektedir. NaCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Zr-S katalizörünün yapısında kütlece %9,3 Zr olmasına rağmen katalizörün düşük açılı XRD deseni ve SEM fotoğrafları SBA-15 yapılarında daha fazla bozulmalar meydana geldiğini göstermiştir. Ayrıca, bu katalizörün gözenek hacminin diğer iki katalizöre göre düşük olduğu gözlenmiştir.

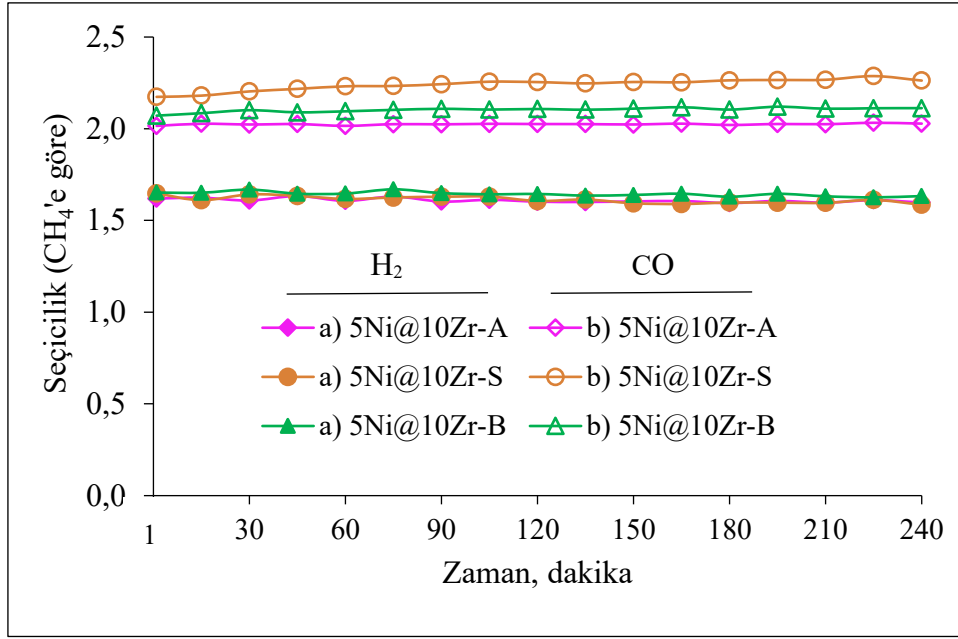


Şekil 4.37. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen a) CH₄ ve b) CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

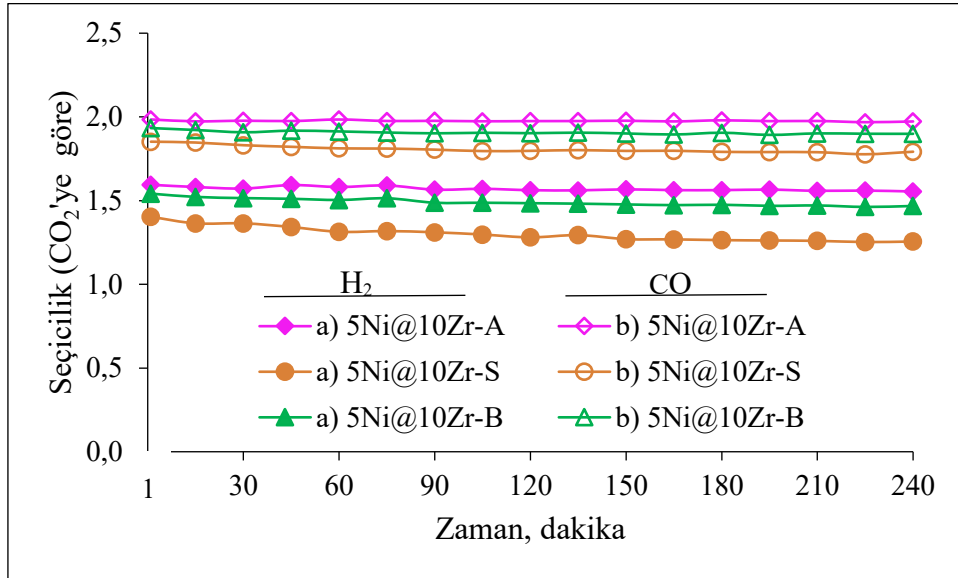


Şekil 4.37. (devam) Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen a) CH₄ ve b) CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda CH₄ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilik değerlerinin zamana göre değişimi Şekil 4.28’de, CO₂ dönüşümüne göre belirlenen H₂ ve CO seçicilik değerlerinin zamana göre değişimi ise Şekil 4.29’da verilmiştir. Her iki şekilde de görüldüğü üzere CO seçiciliği H₂ seçiciliğinden ters su gazı reaksiyonu sebebiyle daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuç, H₂/CO oranının 1’den düşük olmasına neden olmuştur. Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörleri arasında en yüksek H₂/CO oranı 5Ni@10Al-A katalizöründen 0,79 olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.19). Buna ilave olarak H₂ ve CO verim değerleri de Çizelge 4.19’da verilmiştir. 5Ni@10Al-A katalizöründen elde edilen H₂ verimi diğer iki katalizöre göre daha yüksek çıkmıştır.



Şekil 4.38. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen metan dönüşümüne göre belirlenen a) H₂ ve b) CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)



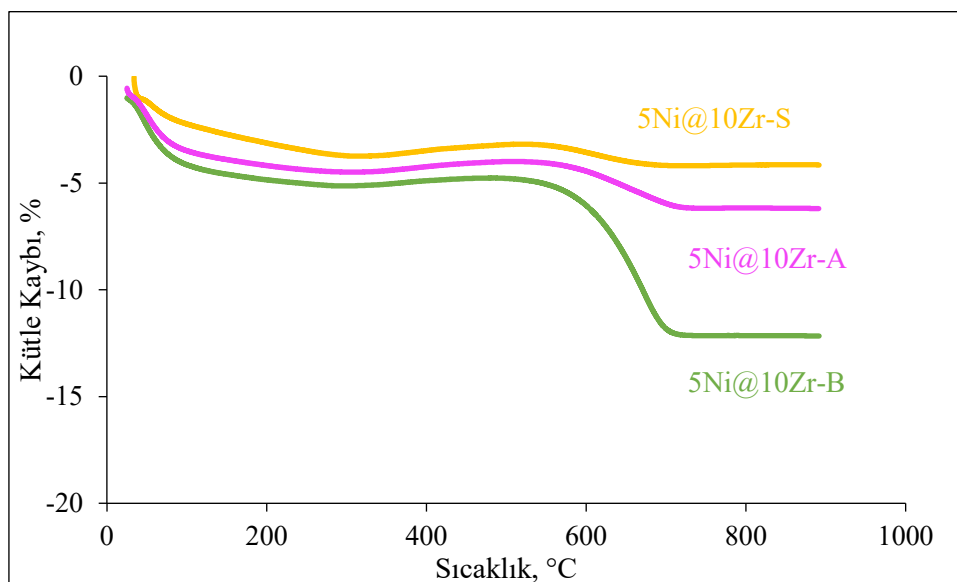
Şekil 4.39. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörleri ile elde edilen karbondioksit dönüşümüne göre belirlenen a) H₂ ve b) CO seçiciliklerinin zamana göre değişimi (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

Çizelge 4.19. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerin aktivite test sonuçları (Reaksiyon şartları: 750°C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

Katalizör	H ₂ Verimi	CO Verimi	H ₂ /CO
5Ni@10Zr-A	1,37	1,73	0,79
5Ni@10Zr-S	0,69	0,99	0,70
5Ni@10Zr-B	1,18	1,53	0,77

Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları

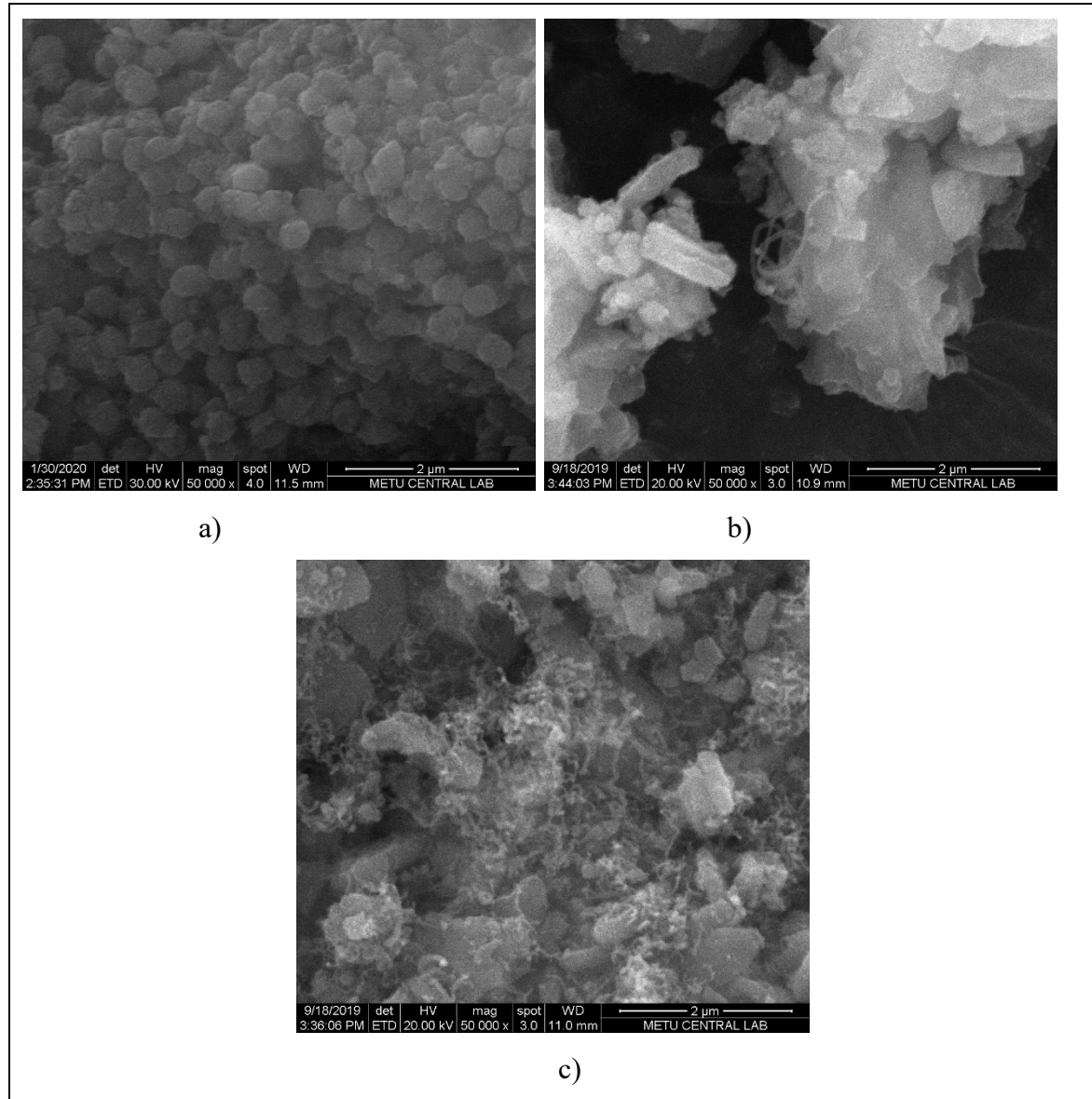
Dört saatlik reaksiyon sonrasında katalizörün yüzeyinde oluşan karbon birikimini belirlenmesi amacıyla katalizörlerin hava ortamında termogravimetrik analiz (TGA) çalışmaları yürütülmüştür (Şekil 4.30). Dört saatlik reaksiyon sonunda Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörleri için 400-900°C aralığında hesaplanan kütle kaybı değerleri sırasıyla 5Ni@10Zr-S (% 0,69) < 5Ni@10Zr-A (% 2,05) < 5Ni@10Zr-B (% 7,65) olarak bulunmuştur. 5Ni@10Al-S katalizöründe en düşük karbon birikimi gözlenmiştir. Ancak, bu katalizörün aktivitesi diğer iki katalizöre göre düşük bulunmuştur. Karbon birikiminden kaynaklı kütle kaybı 5Ni@10Zr-B katalizöründe yüksek bulunmuştur.



Şekil 4.40. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA sonuçları

5Ni@10Zr-A, 5Ni@10Zr-S ve 5Ni@10Zr-B katalizörlerinin dört saatlik reaksiyon testi sonrası SEM fotoğrafları Resim 4.15'te verilmiştir. 5Ni@10Zr-B katalizörünün yüzeyinde

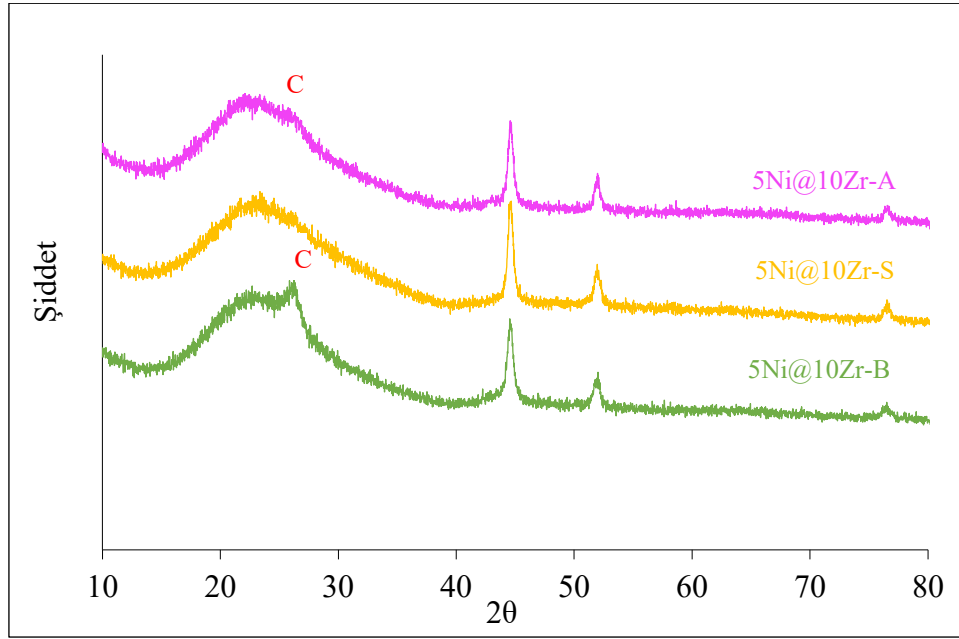
karbon filamentleri yoğun bir şekilde gözlenmektedir (Resim 4.15c). Reaksiyon sonrası XRD ve TG analizlerinde daha düşük karbon birikimi tespit edilen 5Ni@10Zr-A ve 5Ni@10Zr-S katalizörlerinin SEM fotoğraflarında karbon filamentleri de yoğun değildir (Resim 4.15a ve 4.15b).



Resim 4.15. a) 5Ni@10Zr-A, b) 5Ni@10Zr-S ve c) 5Ni@10Zr-B katalizörlerinin reaksiyon sonrası 50 000 büyütmede SEM fotoğrafları

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda denenen farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analiz sonuçları Şekil 4.21’de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi test edilmiş 5Ni@10Zr-B katalizörünün XRD deseninde 2θ: 26,1°’de görünen şiddetli pikin karbon piki olduğu düşünülmektedir.

5Ni@10Zr-A katalizöründe ise 2θ : $26,4^\circ$ 'de çok düşük şiddette ve yayvan bir pikin olduğu görünmekte ve bu pikin de karbona ait olduğu değerlendirilmektedir. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörleri için reaksiyon öncesinde görülen nikel ile ait karakteristik pikler reaksiyon sonrasında da korunduğu görülmektedir. XRD analiz sonuçları TG ve SEM analiz sonuçlarını destekler nitelikte olup en yüksek karbon birikimi 5Ni@10Zr-B katalizöründe tespit edilmiştir.

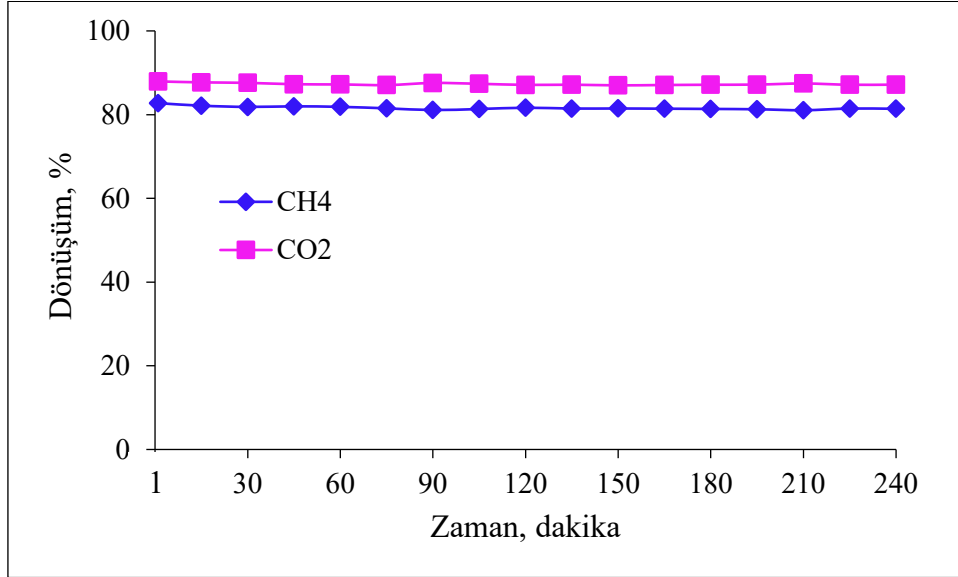


Şekil 4.41. Farklı sentez koşullarında hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analizi

4.2.5. 5Ni@10Al (n)-B Katalizörü Üzerinde Metanın Kuru Reformlanma Reaksiyonu için Görünür Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Yapılan tüm deneysel çalışmalar sonunda, en iyi aktivite ve kararlılık gösteren katalizör tek-kap sentez yöntemi ile hazırlanan 5Ni@10Al (n)-B katalizörü olarak bulunmuştur. Katalizörün dört saatlik aktivite deneyi sonunda CH_4 ve CO_2 dönüşümleri sırasıyla %86 ve %88 olarak bulunurken karbondan kaynaklı kütle kaybı ise %0,015 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, 5Ni@10Al (n)-B katalizörü metanın kuru reformlanma reaksiyonunun görünür aktivasyon enerjisi hesaplamalarında kullanılmak üzere tekrardan sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizör metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aynı koşullarda (750°C ; 0,1 g katalizör; $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$) dört saat tekrar deneyi gerçekleştirilmiştir. Tekrar sentezlenen katalizörün CH_4 ve CO_2 dönüşümleri Şekil 4.32'de verilmiştir. Dört saatlik

tekrar deneyi sonunda CH₄ ve CO₂ dönüşümleri (%81 CH₄ ve %87 CO₂) önceki sentezlenen katalizöre göre bir miktar düşse de katalizörün kararlılığı benzer olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.42. Tekrar sentezi gerçekleştirilen 5Ni@10Al (n)-B-T katalizörünün CH₄ ve CO₂ dönüşümleri (Reaksiyon şartları: 750 °C; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1)

Diferansiyel reaktör kabulü ile dolgulu kolon sürekli akış reaktör sisteminde ürün dönüşümünün ve görünür aktivasyon enerjisinin hesaplanması gerçekleştirilmiştir. Dalgulu akış reaktöründe, metana göre reaksiyon hızı (R_{CH_4}) katalizör miktarı cinsinden yazıldığında,

$$-R_{CH_4} = \frac{X_{CH_4} F_{CH_4}}{m} \quad (4.7)$$

ifadesi ile bulunur.

X_{CH_4} : Metanın dönüşümü

F_{CH_4} : Metanın beslemedeki akış hızı; mol.s⁻¹

m : Katalizör miktarı; g

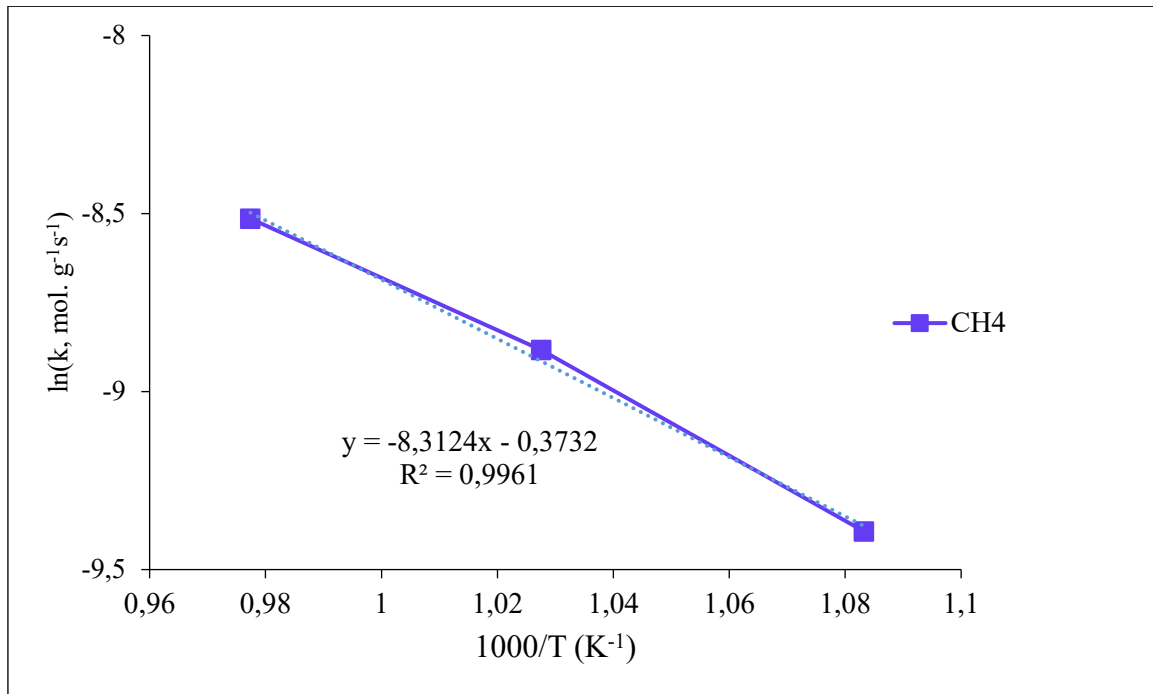
$(-R_{CH_4})$: reaksiyon hızı; mol.g⁻¹.s⁻¹

Üç farklı sıcaklıkta (923 K, 973 K, 1023 K) yapılan deneysel verilerle Arrhenius denkleminin (Eş 4.8 ve Eş 4.9) eğiminden yararlanılarak reaksiyonun görünür aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (4.8)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (4.9)$$

Elde edilen $\ln k - 1/T$ grafiği Şekil 4.33’de verilmiştir.



Şekil 4.43. 923 ve 1023 K sıcaklık aralığında Arrhenius grafiği. Katalizör: 5Ni@10Al (n)-B-T. (Reaksiyon şartları: 0,05 g katalizör; CH₄/CO₂/Ar=1/1/1. GHSV = 72,000 mL/h.g-kat)

E_A değeri 16,45 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan görünür aktivasyon enerjisi literatür ile uyumlu bulunmuştur (Çizelge 2.1).

5. SONUÇLAR

Doktora tez çalışması kapsamında, metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek ve kararlı aktiviteye sahip ve karbon oluşumunu azaltan yeni katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, SBA-15 destekli Ni, Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti katalizörleri ile Al-SBA-15 ve Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörleri farklı sentez yöntemleri kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler 750°C sıcaklıkta hidrojen gazı ortamında 1 saat indirgendikten sonra metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktiviteleri incelenmiştir. Çalışmada farklı sentez koşullarında SBA-15 malzemesinin yapısına Al veya Zr ilavesinin katalizörün aktivitesine ve karbon oluşumuna etkileri detaylı olarak değerlendirilmiştir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek ve kararlı aktiviteye sahip ve karbon birikimi en düşük bulunan katalizör üzerinde kinetik çalışmalar yürütülmüştür. Hazırlanan katalizörlerin reaksiyon öncesi ve/veya sonrası XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, ICP-OES, piridin adsorplanmış FTIR, SEM, TEM ve TG analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- Hidrotermal yöntem ile hazırlanan saf SBA-15 malzemesinin ve emdirme yöntemi ile hazırlanan SBA-15 destekli Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti katalizörlerinin mezogözenekli yapıda olduğu N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermiyle belirlenmiştir.
- Tek kap hidrotermal sentez yöntemi ile HCl ve/veya NaCl eklenerek hazırlanan Al-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinden NaCl varlığında sentezlenen katalizör hariç katalizörlerin mezogözenekli yapıda olduğu N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermiyle belirlenmiştir. Ayrıca, farklı alüminyum kaynağı (alüminyum nitrat tuzu) kullanılarak HCl ve NaCl'ün birlikte ilave edilmesi ile hazırlanan katalizörün de mezogözenekli yapıda olduğu N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermiyle belirlenmiştir.
- Tek kap hidrotermal sentez yöntemi ile SBA-15 malzemesinin yapısına Al ve Zr ilavesi SBA-15 malzemesinin duvar kalınlığını artırmıştır.
- Tek kap hidrotermal sentez yöntemi ile HCl ve/veya NaCl eklenerek hazırlanan Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin mezogözenekli yapıda olduğu N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermiyle belirlenmiştir.
- Katalizörlerin dar açılı XRD desenlerinde SBA-15 yapısına ait karakteristik pikler 5Ni@10Al-S katalizörü hariç gözlenmiştir. Katalizörlerin geniş açılı XRD desenlerinde ise SBA-15 yapısının amorf yapıda olduğu belirlenmiştir.

- ICP-OES analiz sonuçlarına göre emdirme yöntemi ile ilave edilen katalizördeki metal oranlarının sentez sırasında kullanılan metal oranlarıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir.
- SBA-15 destek malzemesine tek-kap hidrotermal sentez yöntemi ile ilave edilen alüminyum oranlarının sentez sırasında kullanılan alüminyum oranlarıyla uyumlu olması literatür dikkate alındığında sentez koşuluna ve asiditesine bağlı olduğu bilinmektedir. ICP-OES analizine göre NaCl varlığında sentezlenen katalizörün yapısındaki alüminyum oranı sentez sırasında kullanılan oran ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ancak, 5Ni@10Al-S katalizöründe alüminyum kaynağı yeterli asiditeyi sağlayamadığı için SBA-15 yapısı oluşmamıştır. HCl ve NaCl'ün birlikte ilave edilerek hazırlanan katalizöründe SBA-15 yapısına Al kütlece %0,11 oranında yüklenirken, sadece HCl varlığında sentezlenen katalizörde ise Al katalizör yapısında saptanamamıştır. Aynı şekilde, farklı alüminyum kaynağı kullanılarak hazırlanan 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün yapısında da Al metali tespit edilememiştir.
- Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörlerinin ICP-OES analizine göre NaCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Zr-S katalizörünün yapısındaki zirkonyum oranı sentez sırasında kullanılan oran ile uyumludur. Ancak, hem HCl hem de NaCl ve sadece HCl varlığında sentezlenen 5Ni@10Zr-B ve 5Ni@10Zr-A katalizörlerde yüklenmek istenilen miktarın yaklaşık yarısı kadar Zr metali SBA-15 yapısına ilave edilebilmiştir.
- Emdirme yöntemi ile hazırlanan metal içerikli SBA-15 katalizörlerinin SEM fotoğraflarında SBA-15 malzemesinin bilinen çubuksu yapının oluştuğunu ve metal ilavesiyle de yapının korunduğu görülmektedir.
- Tek-kap hidrotermal sentez yöntemi ile SBA-15 malzemesine metal ilavesi katalizörün morfolojik yapısını etkilediği belirlenmiştir. Al kaynağı olarak alüminyum tuzu kullanılarak sentezlenen 5Ni@10Al (n)-B katalizörünün SEM fotoğrafında uzun zincirler şeklinde fiber yapıların oluştuğu görülmektedir. Tek-kap hidrotermal yöntem ile hazırlanan 5Ni@10Zr-A katalizörünün SEM fotoğrafında ise altıgen prizma şeklinde yapıların oluştuğu belirlenmiştir.
- 5Ni@10Al-S katalizörü hariç diğer katalizörlerin TEM görüntüsünde balpeteği yapısı ve silindirik kanalların olması katalizörlerin düzenli mezogözenek yapısını doğrulamaktadır.
- Tek-kap hidrotermal sentez yöntem ile NaCl varlığında SBA-15 destek malzemesine metal yüklenmesinde ortamın pH'ı yükseldiğinden SBA-15 düzenli mezogözenek yapısı oluşmamaktadır.

- Al-SBA-15 destekli Ni katalizörleri arasında 5Ni@10Al-B katalizörü yüksek aktivite göstermesine rağmen reaksiyon sonrası katalizörün yapısında yüksek miktarda karbon olmuştur.
- Zr-SBA-15 destekli Ni katalizörleri arasında 5Ni@10Zr-A katalizörünün daha aktif olduğu belirlenmiştir.
- Çalışma kapsamında Al kaynağı değiştirilerek sentezlenen 5Ni@10Al (n)-B katalizörü en yüksek katalitik aktivite gösterirken aynı zamanda karbon oluşumuna karşı daha dirençli olduğu belirlenmiştir.
- Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda en yüksek ve kararlı aktivite gösteren 5Ni@10Al (n)-B katalizörü kullanılarak reaksiyonun görünür aktivasyon enerjisi (E_A) 16,45 kcal/mol olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak tek-kap hidrotermal sentez yöntemi ile SBA-15 yapısına metal yüklenmesinin istenilen oranda olmamasına rağmen metallerin SBA-15 sentezi sırasında eklenmesi, SBA-15 malzemesinin morfolojisinin değişmesine ve bu da katalizörün daha aktif ve karbon oluşumuna karşı daha dirençli olmasına yol açtığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Omoregbe, O., Danh, H. T., Abidin, S. Z., Setiabudi, H. D., Abdullah, B. and Vu, K. B. (2016). Influence of lanthanide promoters on Ni/SBA-15 catalysts for syngas production by methane dry Reforming. *Procedia Engineering*, 148, 1388-1395.
2. Kaydouh, M.-N., El Hassan, N., Davidson, A., Casale, S., El Zakhem, H. and Massiani, P. (2015). Effect of the order of Ni and Ce addition in SBA-15 on the activity in dry reforming of methane. *Comptes Rendus Chimie*, 18, 293-301.
3. Santos, R. G. dos and Alencar, A. C. (2020). Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 18114-18132.
4. Khatri, N. and Khatri, K. K. (2020). Hydrogen enrichment on diesel engine with biogas in dual fuel mode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 7128-7140.
5. Durán, P., Sanz-Martínez, A., Soler, J., Menéndez, M. and Herguido, J. (2019). Pure hydrogen from biogas: Intensified methane dry reforming in a two-zone fluidized bed reactor using permselective membranes. *Chemical Engineering Journal*, 370, 772-781.
6. Izquierdo-Colorado, A., Dëbek, R., Da Costa, P. and Gálvez, M. E. (2018). Excess-methane dry and oxidative reforming on Ni-containing hydrotalcite-derived catalysts for biogas upgrading into synthesis gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 11981-11989.
7. Doğan Özcan, M., Özcan, O., Kibar, M. E. and Akın, A. N. (2019). Biyogazın oksidatif buhar reformlaması için Ni-CeO₂/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörün hazırlanması. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34, 1127-1141.
8. Zuo, Z. J., Shen, C. F., Tan, P. J. and Huang, W. (2013). Ni based on dual-support Mg-Al mixed oxides and SBA-15 catalysts for dry reforming of methane. *Catalysis Communications*, 41, 132-135.
9. Whang, H. S., Choi, M. S., Lim, J., Kim, C., Heo, I., Chang, T. S. and Lee, H. (2017). Enhanced activity and durability of Ru catalyst dispersed on zirconia for dry reforming of methane. *Catalysis Today*, 293-294, 122-128.
10. Schiaroli, N., Lucarelli, C., Luna, G. S. De, Fornasari, G. and Vaccari, A. (2019). Ni-based catalysts to produce synthesis gas by combined reforming of clean biogas. *Applied Catalysis A: General*, 582, 117087.
11. Razali, S. M., Asikin-mijan, N. and Sivasangar, S. (2018). Enhanced dry reforming toward hydrogen production over Ni/CeO₂-SiO₂ via different catalyst synthesis routes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 20738-20750.
12. Abdulrasheed, A., Jalil, A. A., Gambo, Y., Ibrahim, M., Hambali, H. U. and Shahul Hamid, M. Y. (2019). A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 108, 175-193.

13. El Hassan, N., Kaydouh, M. N., Geagea, H., El Zein, H., Jabbour, K., Casale, S., El Zakhem, H. and Massiani, P. (2016). Low temperature dry reforming of methane on rhodium and cobalt based catalysts: Active phase stabilization by confinement in mesoporous SBA-15. *Applied Catalysis A: General*, 520, 114-121.
14. Wang, F., Xu, L., Yang, J., Zhang, J., Zhang, L., Li, H., Zhao, Y., Li, H. X., Wu, K., Xu, G. Q. and Chen, W. (2017). Enhanced catalytic performance of Ir catalysts supported on ceria-based solid solutions for methane dry reforming reaction. *Catalysis Today*, 281, 295-303.
15. Chein, R. Y. and Fung, W. Y. (2019). Syngas production via dry reforming of methane over CeO₂ modified Ni/Al₂O₃ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 14303-14315.
16. Gao, Y., Jiang, J., Meng, Y., Aihemaiti, A., Ju, T., Chen, X. and Yan, F. (2020). A novel nickel catalyst supported on activated coal fly ash for syngas production via biogas dry reforming. *Renewable Energy*, 149, 786-793.
17. Turap, Y., Wang, I., Fu, T., Wu, Y., Wang, Y. and Wang, W. (2020). Co-Ni alloy supported on CeO₂ as a bimetallic catalyst for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 6538-6548.
18. Wang, H., Dong, X., Zhao, T., Yu, H. and Li, M. (2019). Dry reforming of methane over bimetallic Ni-Co catalyst prepared from La(Co_xNi_{1-x})_{0.5}Fe_{0.5}O₃ perovskite precursor: Catalytic activity and coking resistance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 245, 302-313.
19. Chen, S. Y., Jang, L. Y. and Cheng, S. (2004). Synthesis of Zr-incorporated SBA-15 mesoporous materials in a self-generated acidic environment. *Chemistry of Materials*, 16, 4174-4180.
20. Lin, Y. C., Chang, C. C., Sung, K. H., Lee, J. F. and Cheng, S. (2018). Importance of solvents in preparing highly active Ti-SBA-15 catalysts by grafting method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 272, 276-285.
21. Li, C., Wang, Y., Guo, Y., Liu, X., Guo, Y., Zhang, Z., Wang, Y. And Lu, G. (2007). Synthesis of highly ordered, extremely hydrothermal stable SBA-15/Al-SBA-15 under the assistance of sodium chloride. *Chemistry of Materials*, 19, 173-178.
22. Aktas, O., Yasyerli, S., Dogu, G. and Dogu, T. (2010). Effect of synthesis conditions on the structure and catalytic performance of V- and Ce-incorporated SBA-15-like materials in propane selective oxidation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49, 6790-6802.
23. Alves, H. J., Bley Junior, C., Niklevicz, R. R., Frigo, E. P., Frigo, M. S. and Coimbra-Araújo, C. H. (2013). Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 5215-5225.
24. Aguiar, M., Cazula, B. B., Saragiotto Colpini, L. M., Borba, C. E., Alves da Silva, F., Noronha, F. B. and Alves, H. J. (2019). Si-MCM-41 obtained from different sources of silica and its application as support for nickel catalysts used in dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 32003-32018.

25. Cai, W. J., Qian, L. P., Yue, B. and He, H. Y. (2014). Rh doping effect on coking resistance of Ni/SBA-15 catalysts in dry reforming of methane. *Chinese Chemical Letters*, 25, 1411-1415.
26. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G., Dogu, T., Crnivec, I. G. O. and Pintar, A. (2015). Coke minimization during conversion of biogas to syngas by bimetallic tungsten–nickel incorporated mesoporous alumina synthesized by the one-pot route. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 2290-2301.
27. Yasyerli, S., Filizgok, S., Arbag, H., Yasyerli, N. and Dogu, G. (2011). Ru incorporated Ni/MCM-41 mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Effects of Mg addition, feed composition and temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 4863-4874.
28. Arbag, H., Yasyerli, N., Yasyerli, S. and 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, 2296-2304.
29. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, T. and Dogu, G. (2013). Coke minimization in dry reforming of methane by Ni based mesoporous alumina catalysts synthesized following different routes: Effects of W and Mg. *Topics in Catalysis*, 56, 1695-1707.
30. De Miguel, S. R., Vilella, I. M. J., Maina, S. P., San José-Alonso, D., Román-Martínez, M. C. and Illán-Gómez, M. J. (2012). Influence of Pt addition to Ni catalysts on the catalytic performance for long term dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 435-436, 10-18.
31. De Souza, E., Peko, J. M., Assaf, E. M. and Bellido, J. D. A. (2009). Effect of adding CaO to ZrO₂ support on nickel catalyst activity in dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 358, 215-223.
32. Qian, L., Ma, Z., Ren, Y., Shi, H., Yue, B., Feng, S. and Shen, J. (2014). Investigation of La promotion mechanism on Ni/SBA-15 catalysts in CH₄ reforming with CO₂. *Fuel*, 122, 47-53.
33. Daza, C. E., Kiennemann, A., Moreno, S. and Molina, R. (2009). Dry reforming of methane using Ni-Ce catalysts supported on a modified mineral clay. *Applied Catalysis A: General*, 364, 65-74.
34. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G. and Dogu. (2016). Enhancement of catalytic performance of Ni based mesoporous alumina by Co incorporation in conversion of biogas to synthesis gas. *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 254-265.
35. Gao, X., Tan, Z., Hidajat, K. and Kawi, S. (2017). Highly reactive Ni-Co/SiO₂ bimetallic catalyst via complexation with oleylamine/oleic acid organic pair for dry reforming of methane. *Catalysis Today*, 281, 250-258.
36. Al-fatesh, A. S., Abu-dahrieh, J. K., Atia, H., Armbruster, U., Ibrahim, A. A., Khan, W. U., Abasaeed, A. E. and Fakeeha, A. H. (2019). Effect of pre-treatment and calcination temperature on Al₂O₃-ZrO₂ supported Ni-Co catalysts for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 21546–21558.

37. Movasati, A., Mehdi, S. and Mazloom, G. (2019). Dry reforming of methane over CeO₂-ZnAl₂O₄ supported Ni and Ni-Co nano-catalysts. *Fuel*, 236, 1254-1262.
38. Pizzolitto, C., Pupulin, E., Menegazzo, F., Ghedini, E., Di, A., Mattarelli, M. and Cruciani, G. (2019). Nickel based catalysts for methane dry reforming : Effect of supports on catalytic activity and stability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 28065-28076.
39. Rong-jun, Z., Guo-fu, X., Ming-feng, L., Yu, W., Hong, N. and Da-dong, L. (2015). Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 43, 1359-1365.
40. Bach, R. V., De Camargo, A. C., De Souza, T. L., Cardozo-Filho, L. and Alves, H. J. (2020). Dry reforming of methane over Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 5252-5263.
41. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G. ve Dogu, T. (2018). Metanın kuru reform reaksiyonunda indirgeme ve reaksiyon sıcaklıklarının mezogözenekli alümina destekli nikel katalizörlerin aktivitelerine ve karbon oluşumuna etkileri. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33, 63-73.
42. Mustu, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G., Dogu, T., Djinić, P. and Pintar, A. (2015). Effect of synthesis route of mesoporous zirconia based Ni catalysts on coke minimization in conversion of biogas to synthesis gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 3217-3228.
43. Sokolov, S., Kondratenko, E. V., Pohl, M., Barkschat, A. and Rodemerck, U. (2012). Stable low-temperature dry reforming of methane over mesoporous La₂O₃-ZrO₂ supported Ni catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 113-114, 19-30.
44. Sun, N., Wen, X., Wang, F., Peng, W., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., Sun, Y. and Kang, J. (2011). Catalytic performance and characterization of Ni-CaO-ZrO₂ catalysts for dry reforming of methane. *Applied Surface Science*, 257, 9169-9176.
45. Liu, D., Lau, R., Borgna, A. and Yang, Y. (2009). Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 358, 110-118.
46. Liu, D., Quek, X. Y., Cheo, W. N. E., Lau, R., Borgna, A. and Yang, Y. (2009). MCM-41 supported nickel-based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: Effect of strong metal-support interaction. *Journal of Catalysis*, 266, 380-390.
47. Lovell, E., Jiang, Y., Scott, J., Wang, F., Suhardja, Y., Chen, M., Huang, J. And Amal, R. (2014). CO₂ reforming of methane over MCM-41-supported nickel catalysts : altering support acidity by one-pot synthesis at room temperature. *Applied Catalysis A: General*, 473, 51-58.
48. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359, 710-712.

49. Aktas, O., Yasyerli, S., Dogu, G. and Dogu, T. (2011). Structural variations of MCF and SBA-15-like mesoporous materials as a result of differences in synthesis solution pH. *Materials Chemistry and Physics*, 131, 151-159.
50. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., and Stucky, G. D. (1998). Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120, 6024-6036.
51. Flodström, K., Wennerström, H. and Alfredsson, V. (2004). Mechanism of mesoporous silica formation. A time-resolved NMR and TEM study of silica-block copolymer aggregation. *Langmuir*, 20, 680-688.
52. Meynen, V., Cool, P. and Vansant, E. F. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 125, 170-223.
53. Zholobenko, V. L., Khodakov, A. Y., Impéror-clerc, M., Durand, D. and Grillo, I. (2008). Initial stages of SBA-15 synthesis : An overview. *Advances in Colloid and Interface Science*, 142, 67-74.
54. Dragoi, B., Dumitriu, E., Guimon, C. and Auroux, A. (2009). Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 121, 7-17.
55. Wang, J. (2007). Synthesis and characterization of Sn or Al-containing SBA-15 mesoporous materials without mineral acids added. *Microporous and Mesoporous Materials*, 102, 51-57.
56. Lin, S., Shi, L., Ribeiro Carrott, M. M. L., Carrott, P. J. M., Rocha, J., Li, M. R. and Zou, X. D. (2011). Direct synthesis without addition of acid of Al-SBA-15 with controllable porosity and high hydrothermal stability. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142, 526-534.
57. Kumaran, G. M., Garg, S., Soni, K., Kumar, M., Sharma, L. D., Dhar, G. M. and Rama Rao, K. S. (2006). Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts. I. Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities. *Applied Catalysis A: General*, 305, 123-129.
58. Klimova, T., Reyes, J., Gutiérrez, O. and Lizama, L. (2008). Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio. *Applied Catalysis A: General*, 335, 159-171.
59. Lindo, M., Vizcaino, A. J., Calles, J. A. and Carrero, A. (2010). Ethanol steam reforming on Ni/Al-SBA-15 catalysts : Effect of the aluminium content. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5895-5901.
60. Bhange, P., Bhange, D. S., Pradhan, S. and Ramaswamy, V. (2011). Direct synthesis of well-ordered mesoporous Al-SBA-15 and its correlation with the catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, 400, 176-184.

61. Gallo, J. M. R., Bisio, C., Gatti, G., Marchese, L. and Pastore, H. O. (2010). Physicochemical characterization and surface acid properties of mesoporous [Al]-SBA-15 obtained by direct synthesis. *Langmuir*, 26, 5791-5800.
62. Luan, Z., Hartmann, M., Zhao, D., Zhou, W. and Kevan, L. (1999). Alumination and ion exchange of mesoporous SBA-15 molecular sieves. *Chemistry of Materials*, 11, 1621-1627.
63. Wu, S., Han, Y., Zou, Y., Song, J., Zhao, L. and Di, Y. (2004). Synthesis of heteroatom substituted SBA-15 by the "pH-Adjusting" method. *Chemistry of Materials*, 16, 486-492.
64. Newalkar, B. L., Olanrewaju, J. and Komarneni, S. (2001). Microwave-Hydrothermal Synthesis and Characterization of Zirconium Substituted SBA-15 Mesoporous Silica. *Chemistry of Materials*, 13, 8356-8360.
65. Newalkar, B. L. and Komarneni, S. (2001). Control over microporosity of ordered microporous-mesoporous silica SBA-15 framework under microwave-hydrothermal conditions: Effect of salt addition. *Chemistry of Materials*, 13, 4573-4579.
66. Mutlu, V. N. and Yilmaz, S. (2016). Esterification of cetyl alcohol with palmitic acid over WO₃/Zr-SBA-15 and Zr-SBA-15 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 522, 194-200.
67. Chen, S. Y., Tang, C. Y., Chuang, W. T., Lee, J. J., Tsai, Y. L., Chan, J. C., Lin, C. Y., Liu, Y. C. and Cheng, S. (2008). A facile route to synthesizing functionalized mesoporous SBA-15 materials with platelet morphology and short mesochannels. *Chemistry of Materials*, 20, 3906-3916.
68. Thunyaratchatanon, C., Luengnaruemitchai, A., Chaisuwan, T., Chollacoop, N., Chen, S. Y. and Yoshimura, Y. (2017). Synthesis and characterization of Zr incorporation into highly ordered mesostructured SBA-15 material and its performance for CO₂ adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 253, 18-28.
69. Sakwa-Novak, M. A., Holewinski, A., Hoyt, C. B., Yoo, C. J., Chai, S. H., Dai, S. and Jones, C. W. (2015). Probing the role of Zr addition versus textural properties in enhancement of CO₂ adsorption performance in silica/PEI composite sorbents. *Langmuir*, 31, 9356-9365.
70. Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G. and 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, 3629-3642.
71. Tao, C., Li, J., Zhang, Y. and Yong, K. (2010). Effect of isomorphic substitution of zirconium on mesoporous silica as support for cobalt Fischer – Tropsch synthesis catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 331, 50-57.
72. Lualdi, M., Di, G., Lögdberg, S., Järås, S., Boutonnet, M., Parola, V. L., Liotta, L. F., Ingo, G. M. and Venezia, A. M. (2012). Effect of Ti and Al addition via direct synthesis to SBA-15 as support for cobalt based Fischer-Tropsch catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 443-444, 76-86.

73. Chen, S. Y., Mochizuki, T., Abe, Y., Toba, M. and Yoshimura, Y. (2014). Ti-incorporated SBA-15 mesoporous silica as an efficient and robust Lewis solid acid catalyst for the production of high-quality biodiesel fuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, 148-149, 344-356.
74. Kuo, F. T., Chen, S. Y., Lin, T. H., Lee, J. F. and Cheng, S. (2013). Effect of combination sequence of precursors on the structural and catalytic properties of Ti-SBA-15. *Royal Society of Chemistry Advances*, 3, 12604-12610.
75. Wu, X. and Kawi, S. (2009). Rh/Ce-SBA-15: Active and stable catalyst for CO₂ reforming of ethanol to hydrogen. *Catalysis Today*, 148, 251-259.
76. Zhao, Y., Wang, W., Jing, X., Gong, X., Wen, H. and Deng, Y. (2020). Catalytic cracking of polypropylene by using Fe-SBA-15 synthesized in an acid-free medium for production of light hydrocarbon oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 146, 104755.
77. Bradford, M. C. J. and Albert, M. V. (1996). Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics. *Applied Catalysis A: General*, 142, 97-122.
78. Bradford, M. C. J. and Vannice, M. A. (1998). CO₂ Reforming of CH₄ over Supported Pt Catalysts. *Journal of Catalysis*, 173, 157-171.
79. Fuxiang, L., Feng, Y., Yongli, L., Ruifeng, L. and Kechang, X. (2007). Direct synthesis of Zr-SBA-15 mesoporous molecular sieves with high zirconium loading: Characterization and catalytic performance after sulfated. *Microporous Mesoporous Materials*, 101, 250-255.
80. Wang, N., Yu, X., Shen, K., Chu, W. and Qian, W. (2013). Synthesis, characterization and catalytic performance of MgO-coated Ni/SBA-15 catalysts for methane dry reforming to syngas and hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 9718-9731.
81. Kilos, B., Aouine, M., Nowak, I., Ziolek, M. and Volta, J. C. (2004). The role of niobium in the gas- and liquid-phase oxidation on metallosilicate MCM-41-type materials. *Journal of Catalysis*, 224, 314-325.
82. Arbag, H. (2018). Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalysts in dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 6561-6574.
83. Chen, S. Y., Yokoi, T., Huang, S. and Chan, J. (2012). Synthesis and catalytic activity of amino-functionalized SBA-15 materials with controllable channel lengths and amino loadings. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 2233-2243.
84. Smith, D. K., Mrose, M. E., Berry, L. G. and Bayliss, P. (1974). *Selected powder diffraction data for minerals* (1.Basim). Pennsylvania: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 30-33.
85. Lim, H.S., Ahmad, A. and Hamzah H. (2013). Synthesis of Zirconium Oxide Nanoparticle by Sol-Gel Technique. *AIP Conference Proceedings*, 1571, 812-816.

86. Johari, N. D., Rosli, Z. M., Juoi, J. M. and Yazid, S. A. (2019). Comparison on the TiO₂ crystalline phases deposited via dip and spin coating using green sol-gel route. *Journal of Materials Research and Technology*, 8, 2350-2358.
87. Kubo, S. and Kosuge, K. (2007). Salt-induced formation of uniform fiberlike SBA-15 mesoporous silica particles and application to toluene adsorption. *Langmuir*, 23, 11761-11768.
88. Wisniewska, J., Grzelak, K., Huang, S. P., Sobczak, I., Yang, C. M. and Ziolek, M. (Baskıda). The influence of Zr presence in short channel SBA-15 on state and activity of metallic modifiers (Ag, Au, Cu, Fe). *Catalysis Today*.
89. Erdogan, B., Arbag, H. and 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, 1396-1405.

EKLER

EK-1. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen metan ve karbondioksit dönüşümü, karbon monoksit ve hidrojen seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilen katalizörlerin aktivitelerinin tayin edilebilmesi için CH_4 ve CO_2 dönüşümleri, H_2 -CO seçicilikleri ve verimleri hesaplanmıştır. 5Ni@10Al (n)-B katalizörü kullanılarak 750°C sıcaklıkta yürütülen metanın kuru reformlanma reaksiyonu başlangıç anı (1. dakika) katalitik aktivite deneyi sonuçları aşağıda verilmiştir. Aktivite sonuçlarına örnek bir hesaplama aşağıda yapılmıştır.

5Ni@10Al (n)-B katalizörünün metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmesi sonrasında reaksiyonun 1. dakikasında gaz kromatografisi cihazından alınan CH_4 , CO_2 , H_2 ve CO gazların alanları Çizelge 1.1' de verilmiştir.

Çizelge 1.1. 5Ni@10Al (n)-B katalizörü için 1. dakikada gaz kromatografisiyle belirlenen CH_4 , CO_2 , H_2 ve CO gazların alanları

Ürün ve Reaktant Gazları	Gaz Kromatografisi ile Belirlenen Alanlar
CH_4	16590
CO_2	4428
H_2	790865
CO	83358

Her bir gaz için kalibrasyon eğrilerinin eğim değerleri ile alan değerleri kullanılarak ürün içerisindeki gazların hacimce yüzdeleri hesaplanmıştır.

CH_4 gazının hacimce yüzdesi= CH_4 gazının alanı x kalibrasyon eğrisinin eğimi

CH_4 gazının hacimce yüzdesi= $16590 \times 1,26 \times 10^{-6} = 0,0209$

CH_4 , CO_2 , H_2 ve CO gazları için kullanılan kalibrasyon eğrisi eğim değerleri ve hesaplamalar sonucunda belirlenen ürün içerisindeki gazların hacimce yüzdeleri Çizelge 1.2' de verilmiştir.

EK-1. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen metan ve karbondioksit dönüşümü, karbon monoksit ve hidrojen seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

Çizelge 1.2. Üründeki gazların kalibrasyon eğrisi eğimleri ve üründeki hacimce yüzdeleri

Ürün ve Reaktant Gazları	Gaz Kromatografisi ile Belirlenen Alanlar	Kalibrasyon Eğrisi Eğimi	Üründeki Gazların Hacimce Yüzdeleri
CH ₄	16590	$1,26 \times 10^{-6}$	0,0209
CO ₂	4428	$4,14 \times 10^{-6}$	0,0183
H ₂	790865	$3,31 \times 10^{-7}$	0,2617
CO	83358	$3,92 \times 10^{-6}$	0,3267

Gaz kromatografına verilen reaktant veya ürünlerin konsantrasyonlarının doğru belirlenmesinde verilen numune miktarına karşılık gaz kromatografından elde edilen alanların arasında bir korelasyonun belirlenmesi gerekir. Bu amaçla her bir ürün ve reaktantın kalibrasyon faktörü (β) hesabı yapılmıştır.

$$\beta = \text{Üründeki gaz yüzdesi} / \text{Gazın alanı} \quad (1.1)$$

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

$$\beta_{\text{CH}_4} = 0,0209/16590 = 1,26 \times 10^{-6}$$

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

$$\beta_{\text{CO}_2} = 0,0183/4428 = 4,13 \times 10^{-6}$$

$$\beta' = \beta / \beta_{\text{CO}_2} \quad (1.2)$$

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

$$\beta'_{\text{CH}_4} = 1,26 \times 10^{-6} / 4,13 \times 10^{-6} = 0,3$$

$$\text{Molar Akış Hızı} = F_A = \beta'_A \times \text{Gazın alanı} \quad (1.3)$$

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

$$F_{\text{CH}_4} = 0,3 \times 16590 = 4977$$

Her bir ürün ve reaktantın β , β' ve F_A değerleri Çizelge 1.3'de verilmiştir.

EK-1. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen metan ve karbondioksit dönüşümü, karbon monoksit ve hidrojen seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

Çizelge 1.3. Üründeki gazların molar akış hızları

Ürün ve Reaktant Gazları	Gaz Kromatografisi ile Belirlenen Alanlar	Üründeki Gazların Hacimce Yüzdeleri	β	β'	F_A
CH ₄	16590	0,0209	$1,26 \times 10^{-6}$	0,3	4977
CO ₂	4428	0,0183	$4,13 \times 10^{-6}$	1,0	4428
H ₂	790865	0,2617	$3,30 \times 10^{-7}$	0,08	63269
CO	83358	0,3267	$3,92 \times 10^{-6}$	0,95	79190

Karbon denkliği kullanılarak başlangıçtaki metan ve karbondioksitin molar akış hızları belirlenmiştir. Reaksiyon gerçekleştirildiği anda karbon miktarı çok düşük olduğu varsayılmıştır. Eş. 1.4'de verilen denklem kullanılarak karbon denkliği kurulmuştur.

Karbon denkliği;

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

(1.4)

Kabuller;

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

$$F_{Karbon} \approx 0$$

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

$$2F^{\circ}_{CH_4} = 4428 + 4977 + 79190 = 88595$$

$$F^{\circ}_{CH_4} = F^{\circ}_{CO_2} = 44298$$

Metan ve karbondioksit dönüşümleri;

CH₄ dönüşümü:

$$X_{CH_4} = \frac{(CH_{4giren} - CH_{4çıkan})}{CH_{4giren}} \quad (1.5)$$

$$CH_4 \text{ dönüşümü: } X_{CH_4} = \frac{(44298 - 4977)}{44298} = 0,88$$

EK-1. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen metan ve karbondioksit dönüşümü, karbon monoksit ve hidrojen seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CO}_2} = \frac{(\text{CO}_{2\text{giren}} - \text{CO}_{2\text{çıkan}})}{\text{CO}_{2\text{giren}}} \quad (1.6)$$

$$\text{CO}_2 \text{ dönüşümü: } X_{\text{CO}_2} = \frac{(44298 - 4428)}{44298} = 0,90$$

Hidrojen seçicilikleri:

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (metana göre): } S_{\text{H}_2(\text{CH}_4)} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CH}_{4\text{giren}} - \text{CH}_{4\text{çıkan}})} \quad (1.7)$$

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (metana göre): } S_{\text{H}_2(\text{CH}_4)} = \frac{63269}{(44298 - 4977)} = 1,61$$

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CO}_2\text{'ye göre): } S_{\text{H}_2(\text{CO}_2)} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CO}_{2\text{giren}} - \text{CO}_{2\text{çıkan}})} \quad (1.8)$$

$$\text{H}_2 \text{ seçiciliği (CO}_2\text{'ye göre): } S_{\text{H}_2(\text{CO}_2)} = \frac{63269}{(44298 - 4428)} = 1,58$$

Karbon monoksit seçicilikleri:

$$\text{CO seçiciliği (metana göre): } S_{\text{CO}(\text{CH}_4)} = \frac{\text{CO}}{(\text{CH}_{4\text{giren}} - \text{CH}_{4\text{çıkan}})} \quad (1.9)$$

$$\text{CO seçiciliği (metana göre): } S_{\text{CO}(\text{CH}_4)} = \frac{79190}{(44298 - 4977)} = 2,01$$

$$\text{CO seçiciliği (CO}_2\text{'ye göre): } S_{\text{CO}(\text{CO}_2)} = \frac{\text{CO}}{(\text{CO}_{2\text{giren}} - \text{CO}_{2\text{çıkan}})} \quad (1.10)$$

EK-1. (devam) Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilen katalizörler için belirlenen metan ve karbondioksit dönüşümü, karbon monoksit ve hidrojen seçiciliği ve verimi için örnek bir hesaplama

CO seçiciliği (CO₂'ye göre):

$$S_{CO(CO_2)} = \frac{79190}{(44298-4428)} = 1,98$$

H₂ ve CO verimleri;

$$H_2 \text{ verimi:} \quad V_{H_2} = \frac{H_2}{CH_{4giren}} \quad (1.11)$$

$$H_2 \text{ verimi:} \quad V_{H_2} = \frac{63269}{44298} = 1,42$$

$$CO \text{ verimi:} \quad V_{CO} = \frac{CO}{CH_{4giren}} \quad (1.12)$$

$$CO \text{ verimi:} \quad V_{CO} = \frac{79190}{44298} = 1,78$$

EK-2. Scherrer yasası ile belirlenen nikelin kristal boyutu için örnek bir hesaplama

750°C sıcaklıkta indirgenmiş olan 5Ni@ katalizörünün yapısında bulunan nikelin kristal boyutunu hesaplayabilmek için daha önce Eş. 3.2' de verilmiş olan Scherrer denklemi kullanılmıştır.

$$L = \frac{n\lambda}{B_{\text{gerçek}} \cos\theta} \quad (3.2)$$

Burada,

L: Kristal boyutu (nm)

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

n = 0,89

$2\theta = 44,58^\circ$ (Bu değer XRD analizi sonucunda nikelin en yüksek pikin kırınım açısıdır.)

$B_{\text{gerçek}} = 0,79^\circ$ (Bu değer XRD analizi sonucunda cihaz tarafından hesaplanan değerdir.)

$$L = \frac{0,89 \times 0,15406}{(0,79 \times \frac{\pi}{180}) \times \cos(\frac{44,58}{2})} = 10,7 \text{ nm}$$

EK-3. Bragg yasası ile belirlenen duvar kalınlığı için örnek bir hesaplama

Bragg yasasından yararlanılarak düzlemlerarası mesafe bulunur. Bulunan düzlemler arasındaki mesafeden malzemenin iki gözenek merkezi arasındaki uzaklığı (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) hesaplanabilmektedir. SBA-15 malzemesinin hekzagonal yapısından dolayı duvar kalınlığı için Eş. 3.2 ve Eş. 3.3’de verilen denklemler kullanılmıştır.

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

$$d = \lambda n / 2 \sin \theta$$

$$2\theta = 1,0167^\circ$$

$$\theta = 0,508^\circ$$

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

$$n = 1$$

Düzlemler arasındaki mesafe:

$$d_{100} = (0,15406 * 1) / (2 * \sin(0,508))$$

$$d_{100} = 8,68 \text{ nm (Hesap makinesi radyal modda kullanılmalıdır)}$$

İki düzlem arasındaki uzaklık:

$$a = 2 * d / \sqrt{3} = 2 * 8,68 / \sqrt{3} = 10,02 \text{ nm} \quad (3.2)$$

Duvar kalınlığı:

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

2r: ortalama gözenek çapı (azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda BJH desorpsiyon verisi kullanıldı)

$$\delta = 10,02 - 6,81 = 3,21 \text{ nm}$$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : OKUTAN, Çiğdem
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 02.01.1988, Şiran
 Medeni hali : Evli
 e-mail : ekmen.cigdem@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Yüksek lisans	Boğaziçi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2014
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2011

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015-Halen	TÜBİTAK	Bilimsel Programlar Uzmanı
2010	TÜPRAŞ	Stajyer
2009	Tusaş Havacılık ve Uzay Sanayi A.Ş	Stajyer

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Okutan, C., Arbag, H., Yasyerli, N. and 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.

Hobiler

Yüzme, seyahat etmek



GAZİ GELECEKTİR..