

NİKEL İÇERİKLİ TUD-1 VE AI-TUD-1 DESTEKLİ KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN ÜRETİM ÇALIŞMALARINDA PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ

Merve ORUÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2020

Merve ORUÇ tarafından hazırlanan "NİKEL İÇERİKLİ TUD-1 VE Al-TUD-1 DESTEKLİ KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN ÜRETİM ÇALIŞMALARINDA PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi		
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.		
Başkan: Prof. Dr. Nuray OKTAR		
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi		
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.		
Üye: Doç. Dr. Levent DEĞİRMENCİ		
Proses ve Reaktör Tasarımı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi		
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.		

Tez Savunma Tarihi: 19/06/2020

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

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

- 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 çalışmasında 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.

Merve ORUÇ 19/06/2020

NİKEL İÇERİKLİ TUD-1 VE AI-TUD-1 DESTEKLİ KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN ÜRETİM ÇALIŞMALARINDA PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Merve ORUÇ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2020

ÖZET

Artan enerji tüketimi yanı sıra petrol rezervlerinin her geçen gün azalması ve ekolojik endişeler alternatif enerji kaynaklarına yönelmeyi gerektirmektedir. Gerceklestirilen yüksek lisans tez çalışması kapsamında biyokütle kaynaklı asetik asitten reformlama reaksiyonu ile hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmak üzere yüksek ve kararlı bir katalitik aktiviteye sahip, kok oluşumuna dirençli ve özgün Ni içerikli TUD-1 ve Al-TUD-1 destekli katalizörler sentezlenmiştir. Hazırlanan silika esaslı Ni içerikli katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, ICP-MS ve Pridin-DRIFT analizleri gerçekleştirilmiştir. Tez çalışması kapsamında silika esaslı destek malzemesi yapısına farklı molar oranlarda Al ilavesinin, farklı katalizör sentez yöntemleri ile hazırlanmış Ni içerikli katalizörlerin ve reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerin asetik asit su buharı reformlama reaksiyonu ve katalizör aktivitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivite testleri konvansiyonel sistemle ısıtılan dolgulu kolon sürekli akış reaktör sisteminde yürütülmüştür. Katalizörlerin farklı reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen katalitik aktivite çalışmalarında düşük sıcaklıkta hidrojen seçiciliğinin arttığı görülmüştür. Tek-kap sentez yöntemi ile hazırlanmış katalizörlere ait katalitik aktivite test sonuçlarının emdirme yöntemiyle hazırlanmış katalizörlere ait test sonuçlarına göre daha yüksek hidrojen seçiciliği vermişlerdir. 650°C sıcaklıkta yürütülen katalitik aktivite test çalışmaları sonucunda 5Ni@TUD-1, 5Ni/TUD-1 ve Si/Al molar oranı 10 olan 5Ni/Al-10TUD-1 katalizörlerinin asetik asit buhar reformlama reaksiyonunda yüksek hidrojen verimi (hidrojen seçicilikleri sırasıyla 2,88, 2,89 ve 2,96) ve kararlı aktivite gösterdikleri gözlemlenmiştir. Reformlama reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerin reaksiyon sonrası TGA-DTA analizleri gerceklestirilmis ve reaksivon sonucunda olusabilecek muhtemel karbon analiz edilmiştir. En yüksek hidrojen verimine ve kararlılığa sahip katalizörler içerisinde en düşük kok oluşumu (%32) tek-kap sentez yöntemi ile hazırlanmış 5Ni/Al-10TUD-1 katalizöründe gözlemlenmiştir. Gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışması sonucu sentezlenen katalizörler ile yüzev aktif madde içermeyen çevre dostu ve ekonomik katalizörler varlığında asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda alternatif yakıt olarak kullanılabilecek hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bilim Kodu	:	91209
Anahtar Kelimeler	:	Mezogözenekli malzemeler, Enerji, Asetik asit, Hidrojen, Reformlama
Sayfa Adedi	:	110
Danışman	:	Prof. Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND DETERMINATION OF CATALYTIC PERFORMANCE OF NICKEL-BASED TUD-1 AND AI-TUD-1 CATALYSTS IN HYDROGEN PRODUCTION

(M. Sc. Thesis)

Merve ORUÇ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2020

ABSTRACT

Alongside decreasing oil reserves, increasing energy consumption and ecological concerns require turning to alternative energy sources. In the frame of this master's thesis study, TUD-1 and Al-TUD-1 supported catalysts with a high and stable catalytic activity, coke formation resistant and original Ni content were synthesized so as to be used as a catalyst in hydrogen production via reforming reaction from acetic acid from biomass. In order to specify the structural and physical properties of the prepared silica-based Ni-containing catalysts, XRD, N₂ adsorption-desorption, ICP-MS and Pridin-DRIFT analyses were performed. Within the scope of the thesis study, the effects of the addition of Al in different molar ratios to the silica based support material structure, Ni-containing catalysts which were prepared with different catalyst synthesis methods and parameters such as reaction temperature on acetic acid water vapor reforming reaction and catalyst activity were investigated. The catalytic activity tests of the synthesized catalysts were carried out in the filled column continuous flow reactor system heated by the conventional system. In catalytic activity studies that were carried out at different reaction temperatures of the catalysts, it was observed that hydrogen selectivity increased at low temperature. The catalytic activity test results of the catalysts prepared by the single-pot synthesis method resulted in higher hydrogen selectivity than the test results of the catalysts prepared by the impregnation method. As a result of the catalytic activity test studies conducted at 650°C, high hydrogen efficiency (hydrogen selectivity of 2,88, 2,89 and 2,96 respectively) of 5Ni@TUD-1, 5Ni/TUD-1 and 5Ni/Al-10TUD-1 catalysts with Si / Al molar ratio of 10 and they were observed to show stable activity. Post-reaction TGA-DTA analyses of the catalysts used in the reforming reactions were carried out and the possible carbon that may occur as a result of the reaction was analysed. The lowest coke formation (32%) among the catalysts with the highest hydrogen produced and stability was observed in the 5Ni/Al-10TUD-1 catalyst prepared by the single-pot synthesis method. In the presence of environmentally friendly and economical catalysts which do not contain surfactants and synthesized catalysts as a result of the current study, hydrogen was produced that can be used as an alternative fuel in acetic acid vapor reforming reaction.

Science Code	: 91209
Key Words	: Mesoporous materials, Energy, Acedic acid, Hydrogen, Reformin
Page Number	: 110
Supervisor	: Prof. Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesini esirgemeyen, çalışmalarıma yön veren değerli tez danışmanım Prof. Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen yol gösteren değerli hocalarım Prof. Dr. Gülşen DOĞU'ya ve Prof. Dr. Nuray OKTAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen yol gösteren değerli hocalarım Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a ve Araş. Gör. Dr. Emine KAYA EKİNCİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan, desteklerini ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen, hastalıklarla mücadele ederken dahi beni düşünen değerli annem Fatma Ruşen ORUÇ, en büyük destekçim babam Sıtkı ORUÇ ve sevgili kardeşim Sena ORUÇ'a çok teşekkür ederim. Fedakarlıkları, sevgisi ve desteğini esirgemeden her zaman yanımda olan Ulaş KARATAŞ'a çok teşekkür ederim. Manevi destekleri için yakın arkadaşlarım Ezgi KARATAŞ, Fulya KALKAN KARSLI ve Arif YILDIZLI'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana destek ve yardımcı olan değerli hocalarım Araş. Gör. Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU ve Araş. Gör. Birce PEKMEZCİ KARAMAN'a, çok teşekkür ederim. Tez çalışmalarım sırasında karakterizasyon çalışmalarıma yardımcı olan Araş. Gör. Hale AKANSU'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana verdikleri manevi desteklerinden dolayı lisans eğitimimden bu yana yanımda olan canım arkadaşım Pelin YAĞANOĞLU'na ve yüksek lisansım sırasında tanıştığım değerli arkadaşım Nagehan ÇELİK'e çok teşekkür ederim. Bu süreçte Kinetik Laboratuvarında birlikte çalıştığım arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmamda kısmi mali desteklerinden dolayı Gazi Üniversitesi Bilimel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje no: 06/2017-19 ve Proje no: 06/2018-09) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	х
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	XV
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Yüzey Aktif Madde İçermeyen, Mezogözenekli ve Silika İçerikli (TUD-1 ve Al-TUD-1) Malzemeler ile İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar	5
2.1.1. TUD-1	5
2.1.2. Al-TUD-1	12
2.2. Biyokütle Kaynaklı Asetik Asidin Su Buharı Reformlanma Reaksiyonu ile Hidrojen Üretimi	18
2.2.1. Asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonu için literatürde gerçekleştirilen çalışmalar	20
3. DENEYSEL YÖNTEM	31
3.1. Katalizör Hazırlama Yöntemleri	31
3.1.1. Hidrotermal sentez yöntemi ile üstün özelliklere sahip silika esaslı destek malzemelerin sentezi	31
3.1.2. Islak emdirme yöntemi ile Ni içerikli Ni@TUD-1 ve Ni@Al-TUD-1 katalizörlerinin sentezi	34
3.1.3. Tek-Kap yöntemi ile Ni içerikli Ni/TUD-1 ve Ni/Al-TUD-1 katalizörlerinin sentezi	36
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	39

Sayfa

3.2.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizi	39
3.2.2. Brunauer, Emmett ve Teller (BET-BJH) yüzey alan ölçümü ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi	40
3.2.5. Termogravimetrik analiz-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA)	41
3.2.6. Endüktif eşleşmiş kütle plazma spektroskopisi (ICP-MS)	41
3.2.7. Pridin-DRIFT	42
3.3. Farklı Sıcaklıklarda Asetik Asidin Su Buharı Reformlanma Test Çalışmaları	43
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	47
4.1. Hazırlanan Destek Malzemeler ile Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi ve Sonrası Karakterizasyon Sonuçları	47
4.1.1. TUD-1 destek malzemesi	47
4.1.2. Al-TUD-1 destek malzemesi	51
4.1.3. TUD-1 destekli nikel içerikli katalizörler	57
4.1.4. Al-TUD-1 destekli nikel içerikli katalizörler	62
4.2. Farklı Sıcaklıklarda Asetik Asidin Su Buharı Reformlanma Reaksiyonunda Test Edilen Katalizörlerin Katalitik Aktivite Test Sonuçları	68
4.2.1. TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörlerin aktivite test sonuçları	69
4.2.2. Al-TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörlerin aktivite test sonuçları	73
4.3. Kok Oluşumu	77
4.3.1. TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörler	77
4.3.2. Al-TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörler	81
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	87
KAYNAKLAR	91
EKLER	95
EK-1. Al-25TUD-1 (Si/Al=25) malzemesine ait dar açı XRD deseni	96
EK-2. Scherrer yasası kullanılarak Ni içerikli katalizörler için örnek kristal boyut hesabı	97
EK-3. Asetik asit su buharı reformlama reaksiyonu sonucunda asetik asit dönüşüm ve hidrojen seciciliklerini belirlemek için yapılan örnek hesaplama yöntemi	98

Sayfa

EK-4. TUD-1 destek malzemesi ve Ni içerikli TUD-1 destekli katalizörlerin ürün dağılım grafikleri	102
EK-5. Al-TUD-1 destek malzemesi ve Ni içerikli Al-TUD-1 destekli katalizörlerin ürün dağılım grafikleri	106
ÖZGEÇMİŞ	109

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge		Sayfa
Çizelge 1.1.	Biyokütle kaynakları	. 3
Çizelge 2.1.	Asedik asidin su buharı reformlanma reaksiyonu ile birlikte gerçekleşmesi muhtemel yan reaksiyonlar	. 19
Çizelge 3.1.	Hazırlanan destek malzemeler ve katalizörlerin sentez yöntemleri ile katalizör içerisindeki kütlece yüzde metal (Ni) içerikleri ve Si/Al oranları	. 38
Çizelge 3.2.	Sentezlenen katalizörler ile gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları	. 42
Çizelge 4.1.	TUD-1 destek malzemesinin yapısal ve fiziksel özellikleri	. 48
Çizelge 4.2.	Al-TUD-1 destek malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri	. 53
Çizelge 4.3.	Al-TUD-1 (Si/Al molar oranları 10 ve 25) destek malzemelerinin ICP-MS analizi sonuçları	. 56
Çizelge 4.4.	TUD-1 destekli nikel içerikli katalizörlerin XRD ve d-değerleri sonuçları	. 58
Çizelge 4.5.	TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri.	. 59
Çizelge 4.6.	5Ni@TUD-1 ve 5Ni/TUD-1 katalizörlerinin ICP-MS analizi sonuçları	. 61
Çizelge 4.7.	Al-TUD-1 destekli nikel içerikli katalizörlerin XRD ve d-değerleri sonuçları	. 63
Çizelge 4.8.	Al-TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri	. 64
Çizelge 4.9.	Al-TUD-1 destek malzemeleri, 5Ni/Al-10TUD-1 ve 5Ni/Al-25TUD- 1 katalizörlerinin ICP-MS analizi sonuçları	. 66
Çizelge 4.10.	Deney şartları	. 68
Çizelge 4.11.	Asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonunda sıcaklık taraması test edilen katalizörlerin katalitik aktivite verileri	. 71
Çizelge 4.12.	Asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonunda saf Al-TUD-1 ve Al-TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörlerin katalitik aktivite verileri	. 74
Çizelge 4.13.	Asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonunda en iyi katalizörlerin katalitik aktivite verileri	. 76

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil		Sayfa
Şekil 1.1.	a) Dünyanın 2010-2050 yılları arasında enerji kaynaklarına göre enerji tüketimi (katrilyon Btu), b) 2018 ve 2050 yıllarında enerji kaynaklarına göre dağılımlar (%)	. 2
Şekil 2.1.	TUD-1 Sentez mekanizması	. 7
Şekil 2.2.	Mezogözenekli Al-TUD-1 malzemesinin olası oluşum mekanizması	. 13
Şekil 3.1.	Yeni nesil mezogözenekli TUD-1 katalizörü sentez şeması	. 33
Şekil 3.2.	Yeni nesil mezogözenekli Al-TUD-1 katalizörü sentez şeması	. 34
Şekil 3.3.	Emdirme yöntemi ile Ni içerikli TUD-1 ve Al-TUD-1 destekli malzemelerin sentez şeması	. 35
Şekil 3.4.	Tek-kap yöntemi ile Ni/TUD-1 katalizörü sentez şeması	. 37
Şekil 3.5.	Tek-kap yöntemi ile Ni/Al-TUD-1 katalizörü sentez şeması	. 38
Şekil 3.6.	Konvansiyonel bir tüp fırın ile ısıtmanın sağlandığı dolgulu kolon sürekli akış reaktör sistemi	. 44
Şekil 4.1.	TUD-1 destek malzemesinin X-ışını kırınım (XRD) deseni (dar açı)	. 48
Şekil 4.2.	TUD-1 destek malzemesine ait N2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	. 49
Şekil 4.3.	TUD-1 destek malzemesine ait gözenek çap dağılımı	. 49
Şekil 4.4.	Kalsinasyon öncesi TUD-1 destek malzemesinin TGA-DTA analizi sonuçları	. 50
Şekil 4.5.	Pridin adsorplanmış saf TUD-1 destek malzemesinin DRIFT analizi sonucu	. 51
Şekil 4.6.	Al-10TUD-1 (Si/Al=10) ve TUD-1 destek malzemelerine ait X-ışını kırınım (XRD) desenleri (dar açı)	. 52
Şekil 4.7.	Al-10TUD-1 ve Al-25TUD-1 (Si/Al molar oranları 10 ve 25) Al-TUD-1 destek malzemelerine ait X-ışını kırınım (XRD) desenleri (geniş açı)	. 52
Şekil 4.8.	Al-10TUD-1 (Si/Al=10) destek malzemesine ait N ₂ adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi	. 53
Şekil 4.9.	Al-10TUD-1 (Si/Al=10) destek malzemesine ait gözenek çap dağılımı	. 54

Şekil

Sayfa

xii

Şekil 4.10.	Al-25TUD-1 (Si/Al=25) destek malzemesine ait N ₂ adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.	55
Şekil 4.11.	Al-25TUD-1 (Si/Al=25) destek malzemesine ait gözenek çap dağılımı	55
Şekil 4.12.	Pridin adsorplanmış Al-10TUD-1 (Si/Al=10) malzemesinin DRIFT analizi sonucu	56
Şekil 4.13.	Saf TUD-1 destek malzemesi, Ni içerikli Ni@TUD-1 (emdirme) ve Ni/TUD-1 (tek-kap) katalizörlerine ait XRD desenleri (geniş açı)	58
Şekil 4.14.	Saf TUD-1 destek malzemesi ve Ni içerikli Ni@TUD-1 ile Ni/TUD-1 katalizörlerine ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri	60
Şekil 4.15.	Saf TUD-1 destek malzemesi ve Ni içerikli Ni@TUD-1 ile Ni/TUD-1 katalizörlerine ait gözenek çap dağılımları	60
Şekil 4.16.	Pridin adsorplanmış saf TUD-1 ve Ni içerikli 5Ni/TUD-1 (tek-kap) malzemelerinin DRIFT analizi sonucu	61
Şekil 4.17.	Saf Al-TUD-1 (Si/Al molar oranı 10 ve 25) destek malzemeleri, Ni içerikli Ni@Al-10TUD-1 (emdirme) ve Ni/Al-TUD-1 (Si/Al molar oranı 10 ve 25) (tek-kap) katalizörlerine ait XRD desenleri (geniş açı)	63
Şekil 4.18.	Saf Al-TUD-1 (Si/Al=10) destek malzemesi ve Ni içerikli Ni@Al- TUD-1 (Si/Al=10 ve 25) ile Ni/Al-TUD-1 (Si/Al=10 ve 25) katalizörlerine ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri	65
Şekil 4.19.	Saf Al-TUD-1 (Si/Al=10) destek malzemesi ve Ni içerikli Ni@Al-TUD-1 (Si/Al=10 ve 25) ile Ni/Al-TUD-1 (Si/Al=10 ve 25) katalizörlerine ait gözenek çap dağılımları	65
Şekil 4.20.	Pridin adsorplanmış Al-10TUD-1 ve Ni içerikli 5Ni/Al-10TUD-1 (tek-kap) malzemelerinin DRIFT analizi sonuçları	67
Şekil 4.21.	Pridin adsorplanmış 4 numunenin sonuçlarının karşılaştırılmış (TUD-1, 5Ni/TUD-1, Al-10TUD-1 ve 5Ni/Al-10TUD-1) DRIFT analizi sonuçları	67
Şekil 4.22.	Emdirme yöntemi ile hazırlanmış %5 Ni içerikli TUD-1 destekli katalizörün farklı sıcaklıklardaki H ₂ seçicilikleri	72
Şekil 4.23.	Tek-kap yöntemi ile hazırlanmış %5 Ni içerikli TUD-1 destekli katalizörün farklı sıcaklıklardaki H2 seçicilikleri	72
Şekil 4.24.	Saf TUD-1 ve %5 Ni içerikli TUD-1 katalizörlerinin 650°C sıcaklıkta H ₂ seçicilikleri	73
Şekil 4.25.	TUD-1 ve Al-TUD-1 destek malzemelerinin 650°C'de H2 seçicilikleri	75

Şekil

Şekil	5	Sayfa
Şekil 4.26.	Al-TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörlerin 650°C'de H ₂ seçicilikleri	76
Şekil 4.27.	Gerçekleştirilen deneyler sonucu 650°C sıcaklıkta en iyi katalizörlere ait H ₂ seçicilikleri	77
Şekil 4.28.	Emdirme yöntemi ile hazırlanmış 5Ni@TUD-1 katalizörlerin farklı reaksiyon sıcaklıklarında (750, 700, 650 ve 600°C), 3 saatlik katalitik aktivite testi sonrası TGA sonuçları	78
Şekil 4.29.	Tek-kap yöntemi ile hazırlanmış 5Ni/TUD-1 katalizörlerin, farklı reaksiyon sıcaklıklarında (750, 700, 650 ve 600°C), 3 saatlik katalitik aktivite testi sonrası TGA sonuçları	79
Şekil 4.30.	Emdirme ve tek-kap sentez yöntemleri ile hazırlanmış 5Ni@TUD-1 ve 5Ni/TUD-1 katalizörlerinin 3 saatlik katalitik aktivite testi sonrası TGA sonuçları a) 750°C'de gerçekleştirilen deney b) 650°C gerçekleştirilen deney	80
Şekil 4.31.	Emdirme ve tek-kap sentez yöntemleri ile hazırlanmış 5Ni@TUD-1 ve 5Ni/TUD-1 katalizörlerinin 650°C'de 3 saatlik katalitik aktivite testi sonrası DTA sonuçları	81
Şekil 4.32.	Emdirme ve tek-kap sentez yöntemleri ile hazırlanmış 5Ni@Al- 10TUD-1, 5Ni/Al-10TUD-1 ve 5Ni/Al-25TUD-1 katalizörlerinin 650°C sıcaklıkta 3 saatlik katalitik aktivite testi sonrası TGA sonuçları	82
Şekil 4.33.	Emdirme ve tek-kap sentez yöntemleri ile hazırlanmış 5Ni@Al- 10TUD-1, 5Ni/Al-10TUD-1 ve 5Ni/Al-25TUD-1 katalizörlerinin 650°C'de 3 saatlik katalitik aktivite testi sonrası DTA sonuçları	83
Şekil 4.34.	Gerçekleştirilen deneyler sonucu 650°C sıcaklıkta en iyi katalizörlere ait TGA analizi sonuçları	84
Şekil 4.35.	Gerçekleştirilen deneyler sonucu 650°C sıcaklıkta en iyi katalizörlere ait DTA analizi sonuçları	85

RESIMLERIN LISTESI

Resim	Sayfa
Resim 1.1. 2017 yılına ait türlerine göre fosil yakıt rezervlerinin kalan ömürleri	. 1

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
°C	Derece, selsiyus
d	Malzemeye ait örgü düzlemleri arası mesafe
g	Gram
L	Kristal parçacık boyutu
Mw	Molekül ağırlığı
ml	Mililitre
n	Kristal şekil faktörü
nm	Nanometre
S	Seçicilik
β	Kalibrasyon sabiti
ΔHo	Reaksiyon entalpisi
θ	Kırınım açısı
λ	Dalga boyu, nm
Kısaltmalar	Açıklamalar
BET	"Brunauner, Emmett ve Teller"
BJH	"Barrett, Joynes, Halenda"
FWHM	"full width at half maximum"
GC	Gaz kromatograf
ICP-MS	Endüktif eşleşmiş kütle plazma spektroskopisi
TGA-DTA	Termogravimetrik-diferansiyel termal
XRD	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Hızla artan dünya nüfusu ve ekolojik belirsizlikler, fosil yakıtların tükenmesi ve enerji talebinin artması sebebiyle yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi her geçen gün artmaktadır. Nüfus ve gelir artışı, dünya birincil enerji tüketiminin artmasına neden olan en temel etkenlerdendir. Dünya fosil yakıt rezervleri hızla azalmaktadır ve özellikle petrol ve doğal gaz rezervleri kritik seviyelere yaklaşmaktadır. Dünyada toplam petrol rezervleri yaklaşık 51 yıllık tüketimi, dünya doğal gaz rezervleri ise 53 yıl gibi bir süre boyunca tüketimi karşılamak için yeterlidir. Dünya kömür rezervleri 114 yıl boyunca tüketimi karşılamaya yeterlidir. Dünyadaki bütün yakıtlar arasında en yüksek rezerv üretim oranına sahip olan kaynak kömürdür. 2017 yılına ait türlerine göre yakıt rezervlerinin kalan ömürleri Resim 1.1'de verilmiştir [1].



Resim 1.1. 2017 yılına ait türlerine göre fosil yakıt rezervlerinin kalan ömürleri [1]

Amerika Enerji Bilgi Yönetimi (U.S. Energy Information Administration, EIA) Uluslararası Enerji 2019 (International Energy Outlook 2019, IEO) dergisinden alınan verilere göre yenilenebilir enerji dünyanın en hızlı büyüyen enerji biçimi olmasına rağmen, fosil yakıtlar dünyanın enerji talebinin çoğunu karşılamaya devam etmektedir. Yenilenebilir enerji tüketiminin 2018-2050 yılları arasında yılda %3, nükleer enerji tüketiminin ise yılda %1 artacağı öngörülmektedir. Birincil enerji tüketiminin payı olarak, petrol ve diğer sıvı yakıtlar 2018'de %32 iken 2050'de %27'ye düşeceği beklenmektedir. Doğal gaz ile sıvı yakıtların yıllık %0,6 büyümesi ve kömürün yıllık %0,4 büyümesine oranla, dünyanın en hızlı büyüyen fosil yakıtıdır (Şekil 1a-1b) [2].



Şekil 1.1. a) Dünyanın 2010-2050 yılları arasında enerji kaynaklarına göre enerji tüketimi (katrilyon Btu), b) 2018 ve 2050 yıllarında enerji kaynaklarına göre dağılımlar (%) [2]

21. yüzyılın en temiz enerji potansiyelinden biri olarak kabul edilen hidrojen (H₂); küresel ısınmaya etkisi olmayan, çevre dostu ve enerji üretimi için önemli bir alternatif kaynaktır. Yanı sıra enerjide dışa bağımlılığı önleyebilecek, yanma işlemi sırasında tek ürün olarak su oluşumu gözlenen ve sürekli kullanıma elverişli olması ile çekici bir alternatif enerji kaynağıdır [3-4]. Hidrojen; birincil enerji kaynaklarından su, biyokütle ve fosil yakıt gibi hammaddelerin kullanılmasıyla üretilen doğal olmayan bir yakıttır ve bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine (\sim 120,7 kj/g) sahiptir. Yakıt pillerinde elektrik üretimi için kullanılabilmesi ve fosil yakıt kullanımının çevreye olan etkilerini azaltması nedeniyle hidrojen geleceğin enerjisi olarak görülmektedir [4-5]. Şu anda, hidrojen üretiminin %50'den fazlası dikkate değer bir karbon emisyonuna yol açan hidrokarbonların buhar reformlanması ile üretilmektedir. Dolayısıyla, eğer H₂ biyokütle kaynağından elde edilirse, teorik olarak kapalı karbon döngüsü nedeniyle hidrojen ekonomisine yönelik önemli çevresel faydalar sağlanabilir [6].

Biyokütle, dünya çapında daha fazla kullanılabilirliğe sahip yenilenebilir enerji kaynağıdır ve yüksek enerji potansiyeline sahiptir. Asetik asit, biyokütleden elde edilen sıvı ürünün sulu fazı içinde önemli bir bileşendir ve biyokütle içinde kütlece %32'ye ulaşabilir. Asetik asit, hidrojen üretimi için biyokütlenin model bileşiği olarak kullanılmaktadır. Biyokütlenin

buharlı reformlanması, biyo-yağda depolanan enerjiyi kolay bir şekilde kullanılabilir hidrojene dönüştürmenin önemli bir yoludur. Asetik asidin su buharı ile katalitik reformlanması üzerine yapılan termodinamik incelemeler ile düşük sıcaklıklarda ana ürün olarak metan oluşumu gözlenirken yüksek sıcaklıklarda hidrojence zengin sentez gazı üretilebilmektedir. Asetik asidin su buharı ile reformlanma reaksiyonu endotermik bir reaksiyondur ve kullanılacak katalizör yüksek termal dayanım göstermelidir [6-7]. Zayıf bir asit olan ve insan sağlığı üzerine zararlı etki göstermeyen asetik asidin buhar reformlanması ile hidrojen üretimi, dünya genelinde büyük bir çevre sorunu olan karbondioksit emisyonunun da nötr olması sebebiyle oldukça önemlidir [8].

Çizelge 1.1'de verilen biyokütle kaynaklarına bakıldığında biyokütleyi oluşturan bitkilerin yetiştirilmesine elverişli tarım alanları ülkemizde mevcuttur. Ayrıca ülkemiz hayvancılık açısından yüksek bir potansiyele sahiptir ve hayvansal biyokütle kaynaklarına ulaşılabilir. Tüm bu avantajlar, ülkemiz için temiz ve güvenilir bir yakıt olan hidrojenin biyokütle kaynaklı asetik asitten üretilerek hem hidrojen ekonomisine katkısı hem de tarımsal alanların, hayvancılığın ve atıkların değerlendirilmesi açısından önem taşımaktadır.

Biyokütle Kaynakları		
Bitkisel Biyokütle Kaynakları	 Yağlı tohumlu bitkiler (kanola, ayçiçek, soya v.b.) Şeker ve nişasta bitkileri (patates, buğday, mısır, şeker pancarı v.b.) Bitkisel ve tarımsal artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk, v.b.) 	
Orman ve Orman Ürünlerinden Elde Edilen Biyokütle Kaynakları	 Odun ve orman atıkları (enerji ormanları ve enerji bitkileri, çeşitli ağaçlar) 	
Hayvansal Biyokütle Kaynakları	 Sığır, at, koyun, tavuk gibi hayvanların dışkıları, mezbahane atıkları ve hayvansal ürünlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklar 	
Organik çöpler, Şehir ve Endüstriyel Atıklardan Elde Edilen Biyokütle Kaynakları	 Kanalizasyon ve dip çamurları, kağıt, sanayi ve gıda sanayi atıkları, endüstriyel ve evsel atık sular, belediye ve büyük sanayi tesisleri atıkları 	

Çizelge 1.1. Biyokütle kaynakları [9]

Mezogözenekli silisyumlu malzemeler birçok ayarlanabilir özelliği olan çok yönlü malzemelerdir. 1992 yılında sentezlenen M41S ailesinden olan MCM-41 hakkındaki ilk raporlar bu çok işlevli malzemelerin geliştirilmesine itici güç kazandırmış ve o zamandan beri birçok farklı şekilde yapılandırılmış mezogözenekli silisyumlu malzemeler

açıklanmıştır. Mezogözenekli silisyumlu bir malzeme olan TUD-1 malzemesi ilk olarak 2001 yılında Jansen ve arkadaşları tarafından Hollanda Delft Teknoloji Üniversitesi'nde sentezlenmiştir. Üniversitenin ismini alan (Technische Universiteit Delft) yeni nesil mezogözenekli TUD-1 malzemesi, diğer mezogözenekli malzemelere kıyasla sentezi daha kolay olmakla birlikte çevre ve insan sağlığı açısından zararlı yüzey aktif bileşen bulundurmaz. Sünger benzeri bir gözenek yapısına sahiptir, yani gözenek sistemi üç boyutlu ve düzensizdir. Bu şekilde gözenek yapısına ve termal olarak da daha kararlı bir yapıya sahip olan TUD-1 malzemesi katalizör geliştirme için ideal bir destek malzemesidir. TUD-1'in temel özelliklerinden biri, basit sentez yöntemidir. Bu özellik, metallerin TUD-1 yapısına eklenebilmesi için sentez yönteminin kolayca değiştirilebilmesine olanak tanır. Yapıya metal eklenmiş M-TUD-1 katalizörlerinin birçok farklı katalitik aktivite verdikleri ve çok kararlı oldukları kanıtlanmıştır. İki metalin (alüminyum (Al) ve zirkonyum (Zr) gibi) bir TUD-1 katalizörü içinde birleştirilmesiyle de Lewis ve Brønsted asit siteleri oluşturulabilmektedir [10].

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen bu çalışma ile kimyasal proseslerde kullanılmak üzere yüksek yüzey alan değerine sahip, mezogözenekli, düzgün gözenek boyut dağılımına ve yüksek termal kararlılığa sahip silisyum esaslı TUD-1 ve alüminyum eklenmiş Al-TUD-1 malzemeleri ile Ni içerikli katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin, öncelikli karakterizasyonları; X-ışını kırınım desenleri (XRD), N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon (BET-BJH), Termogravimetrik-Diferansiyel Termal analiz (TGA-DTA), Endüktif Eşleşemiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) ve Pridin-DRIFT analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen malzemelerin katalitik aktivite testleri sürekli akış dolgulu kolon reaktör sisteminde, toplam akış hızı sabit tutularak; farklı reaksiyon sıcaklıklarında yürütülmüştür. Katalitik aktivite testleri ile asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu incelenmiş, H₂ seçicilikleri ve asetik asitten hidrojen dönüşüm oranları değerlendirilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Asetik asidin su buharı reformlanma reaksiyonu ile hidrojen üretimi için silika içerikli katalizör geliştirilmesi ile ilgili yapılan literatür incelemesi aşağıda iki temel bölüm halinde verilmiştir. İlk bölümde katalizör ve katalizör destek maddesi olarak kullanılan mezogözenekli, yüzey aktif madde içermeyen, silika içerikli (TUD-1 ve Al-TUD-1) malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar özetlenmiştir. İkinci bölümde işe asetik asidin su buharı reformlanma reaksiyonuyla ilgili yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

2.1. Yüzey Aktif Madde İçermeyen, Mezogözenekli ve Silika İçerikli (TUD-1 ve Al-TUD-1) Malzemeler ile İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar

Reformlanma reaksiyonlarında kullanılmak üzere hazırlanan katalizörlerin mezogözenekli olmaları, yüksek yüzey alan değeri, düzgün gözenek boyut dağılımı ile yüksek termal kararlılığa sahip olmaları önemlidir. Yanı sıra reaksiyon sonrası kok oluşumunun minimize edilmesi de büyük önem taşımaktadır. Gözenekli katılar yüksek yüzey alanları sayesinde adsorbent, katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılırlar. Bu işlemlerde kullanılacak olan katı malzemeler için önemli bir özellik olan gözeneklilik (porozite), gözenek hacim oranı olarak bilinir ve malzemeye yüksek yüzey alanı sağlar. Gözenekli malzemeler "International Union of Pure and Applied Chemistry" (IUPAC) tanımına göre 3 sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar mikrogözenekli (gözenek çapı 2 nm'den küçük), mezogözenekli (gözenek çapı 2 nm ve 50 nm arasında) ve makrogözenekli (gözenek çapı 50 nm'den büyük) malzemelerdir [11]. Son yıllarda yapılan çalışmalar yüksek yüzey alanlı, homojen gözenek boyut dağılımına sahip mezogözenekli, çevreye ve insan sağlığına zararlı etkileri olan yüzey aktif bileşenler içermeyen TUD-1'in üstün özellikleriyle ideal bir katalizör desteği olduğunu göstermektedir. Tüm bu özelliklere sahip mezogözenekli TUD-1 katalizörü, katalitik reaksiyonlar için tercih edilebilir.

2.1.1. TUD-1

Jansen ve diğerleri (2001) yaptıkları çalışmada, yüksek yüzey alanlı, hidrotermal olarak kararlı, köpük benzeri mezogözenek ağların sentezini kolaylaştıran ucuz ve yüzey aktif olmayan kimyasallar kullanan yeni bir şablonlama yöntemi geliştirmişlerdir. Başlangıçta su, silika kaynağı ve şablon olmak üzere üç farklı bileşenden oluşan bir sistemle; sıcaklık ile farklı bileşenler arasındaki etkileşimlerin mekanizmasındaki değişimi dikkate alarak,

karakterize edilebilen yeni bir malzemeyi sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu yeni malzeme, kolayca ayarlanabilen mezogözenek boyut dağılımına (25-250 Å çapında), üç boyutlu bağlanabilirlik yapısına (köpük tipi yapı), yüksek yüzey alanına (yaklaşık 1000 m²/g'a kadar) sahiptir. Bunlarla birlikte yüksek termal ve hidrotermal kararlılığa (12 saat boyunca 650°C'de (kalsinasyon işlemi ile) ihmal edilebilir bozunma veya 2 saat boyunca suda kaynama, 2 saat boyunca 1000°C'ye kadar ısıtma (kalsinasyon işlemi ile) veya 17 saat boyunca suda kaynatma sonrası az bozunma) sahiptir. TUD-1 sentezinde; yüksek kaynama noktasına (yaklaşık 340°C) sahip trietanolamin (TEA), suya ve silisyum kaynaklarına karışabilen ucuz ve kararlı bir organik şablon olarak seçilmiştir. İlk aşama olarak, tetraetil ortosilikat (TEOS), trietanolamin (TEA) ile deiyonize su oda sıcaklığında karıştırılmış ve homojen bir karışım elde edilmiştir. Yaşlandırma ve kurutma işlemlerinden sonra homojen bir jel oluşturulmuştur. Bu malzemenin hidrotermal işleme tabii tutulması malzeme yapısını mezo-yapılandırılmış hale getirmiştir. Son olarak, kalsinasyon işlemi sonrası beyaz renkte mezogözenekli bir katı elde edilmiştir. Elde edilen TUD-1 malzemesinin X-ışını kırınım deseni ile düşük açıda tek pik göstermiştir (20: 0,5-40°) bu da malzemenin mezogözenek yapısına sahip bir malzeme olduğunu gösterir. Malzemeye ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, sentez koşullarına bağlı olarak 500-1000 m 2 /g arasında tekrarlanabilir yüzey alanı ve 0,6-1,7 cm3/g arasında gözenek hacmi elde edilmiştir. TUD-1 üzerinde yüksek oranda dağılmış metal parçacıkları hazırlamak kolay olabilir, ayrıca mezogözenekler, asidik hale getirilebilir ve asit katalizörlü reaksiyonlarda uygulama için geniş bir alan sunabilmektedir [12].

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen TUD-1 katalizörünün sentezinde, silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS) tercih edilen başlangıç malzemesidir. Diğer birçok mezogözenekli malzemenin hazırlanmasından farklı olarak, düzenli bir gözenek yapısına ulaşmak için hiçbir yüzey aktif madde kullanılmamaktadır. Yüzey aktif madde yerine gözenekli bir yapı elde etmek için önemli olan trietanolamin (TEA) ya da tetraetilen glikol (TEG) gibi şelat maddeler kullanılır. TUD-1 malzemesine ait sentez mekanizması Şekil 2.1'de verilmiştir. Trietanolamin (TEA) ile silika malzemesi olan tetraetil ortosilikat (TEOS) bir atran oluşturur ve bu da silatrandır. İlk silatran dimer, trimer ve benzerlerini oluşturabilir ve böylece hem şablon hem de silika kaynağı olarak işlev görür. Son zamanlarda yüzey aktif madde eklenmeden gözenekli bir madde oluşumunun yolu açıklanmıştır. Bu da temel olarak TUD-1'in yüzey aktif madde içermeyen ve benzersiz sentezini yeniden doğrular. TEA, su ve TEOS karıştırıldıktan sonra homojen bir çözelti elde edilir. Yaşlandırma işlemi, jel oluşumuna yol açar ve kurutma işlemine hazır hale gelir. Kurutma işlemi sonrası elde edilen katı henüz tipik TUD-1 yapısına sahip değildir. Porselen havanda öğütülür ve daha sonra bir otoklavda hidrotermal olarak işleme tabi tutulur. Hidrotermal işlemden sonra malzeme tipik TUD-1 yapısına sahip hale gelir. Bir diğer şelatör olarak tetraetilen glikol (TEG) hem silika kaynağını hem de diğer metal oksitleri kompleksleştirir. Prensipte trietanolamin (TEA) ile benzer sonuçlar elde edilir. TEG malzemesinin önemli bir avantajı, silisli TUD-1 malzemesine daha yüksek metal yüklemelerinin gerçekleştirilebilmesidir [10].



Şekil 2.1. TUD-1 Sentez mekanizması [10]

Haddoum ve diğerleri (2012) yaptıkları çalışmada, Si/Fe molar oranları 85, 65 ve 45 olan Fe-TUD-1 katalizörlerini hidrotermal tek-kap sentez yöntemiyle hazırlamışlardır. Mezogözenekli katalizörlerin sentezinde, silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS, %98), şablon olarak trietanolamin (TEA, %97), deiyonize su ve tetraetil amonyum hidroksit (TEAOH, %35) kullanmışlardır. Farklı Si/Fe oranlarına sahip mezogözenekli Fe-TUD-1 katalizörlerini, 1SiO₂: xFe: 0,5TEAOH: 1TEA: 11H₂O molar oranına göre hidrotermal olarak hazırlamışlardır. Sentez aşamasında trietanolamini, deiyonize suya ilave etmişlerdir. Ardından tetraetil ortosilikat ve metal kaynağı karışımı içeren çözeltiye ilave etmişlerdir. Ortaya çıkan karışımı, 45 dakika boyunca bir manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırmış ve daha sonra tetraetil amonyum hidroksit ilave etmişlerdir. Oluşan jeli, oda sıcaklığında 24 saat yaşlandırmışlar, 90°C'de 24 saat kurutma işlemine tabii tutmuşlardır. Daha sonra, paslanmaz çelik teflon kaplamalı bir otoklavda 180°C'de 8 saat hidrotermal işlem uygulamışlardır. Son olarak sentezlenen mezogözenekli katıyı, 10 saat süresince 600°C'de kalsine etmişlerdir. Hazırladıkları katalizörlerin karakterizasyonlarını XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, UV-vis ve XPS yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlara bakarak demirin Fe-TUD-1 yapısına yerleştirilebildiğini görmüşlerdir. Hazırlanan katalizörlerin katalitik aktivite testlerini; atmosferik basınç altında, 200-400°C sıcaklık aralıklarında metil siklopentan (MCP) reaksiyonunun hidrojen ile dönüşümünün incelenmesiyle gerçekleştirmişlerdir. TUD-1 malzemesinin demir içeriğinin arttırılması ile MCP dönüşümününün önemli ölçüde arttığını gözlemlemişlerdir. Tüm katalizörler için, katalitik aktivite sıcaklıkla artmıştır. Katalitik aktivite test sonuçlarında, Fe/O/Si türlerinden bir atomun MCP dönüşümünde reaksiyona girerek tekli C/C bağlarının kopmasını desteklediğini görmüşlerdir [13].

Dam ve diğerleri (2013) yaptıkları çalışmada, Si/W molar oranları 10-50 olan tungsten içerikli TUD-1 katalizörlerini, emdirme yöntemi ve tek-kap sol-jel yöntemleri ile hazırlamışlardır. İlk yöntemde, TUD-1 malzemesinin sol-jel yöntemiyle hazırlanmasının ardından WO₃'i emdirme yöntemiyle yapıya eklemişlerdir. İkinci yöntemde ise, W-TUD-1 katalizörlerini tek-kap sol-jel sentez yöntemiyle hazırlamışlardır. Hazırladıkları katalizörlerin karakterizasyonlarını XRD, N2 adsorpsiyon-desorpsiyon, UV-vis, Raman spektroskopisi, TEM, FT-IR, H₂ TPR ve NH₃-TPD yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde nano WO3 partiküllerine ek olarak yığın WO₃ partikülleri gözlemlemişlerdir. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan W-TUD-1 malzemesi üzerinde, yığın WO₃ partikülleri (Si/W molar oranları 20 üzeri için) olmadan ince bir şekilde dağılmış nano WO3 partikülleri görmüşlerdir. Katalizörün geri dönüsümünün, aktiviteyi azalttığı ama seçiciliği koruduğunu belirtmişlerdir. Bu durumun sebebini reaksiyon sırasında tungsten nano-taneciklerinin sinterleşmesi ile açıklamışlardır. Her iki yöntemle hazırlanan katalizörlerin aktif asidik katalizör oldukları ve katalitik aktivitenin ince dağılmış tungsten oksit (WO₃) nano parçacıklardan kaynaklandığını görmüşlerdir [14].

Arafat ve diğerleri (2014) yaptıkları çalışmada, farklı Si/Fe molar oranlarına (100, 50, 20 ve 10) sahip üç boyutlu mezogözenekli (Fe-TUD-1) katalizörleri hidrotermal tek-kap sentez yöntemiyle hazırlamışlardır. Sentez sırasında şablon olarak trietanolamin (TEA, %97), silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS, %98), deiyonize su, tetraetil amonyum hidroksit

(TEAOH, %35) ve demir klorür kullanmışlardır. Hazırladıkları katalizörlerin karakterizasyonlarını XRD, N2 adsorpsiyon-desorpsiyon, UV-vis spektroskopisi ve HR-TEM yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları ile katı, mezogözenekli malzemelerin oluşumunu ve hazırlanan Fe-TUD-1 numunelerinde Fe₂O₃ nano partiküllerinin varlığını görmüşlerdir. Fe-TUD-1 katalizörlerinin katalitik aktivite testlerini tek halkalı aromatik bileşiklerin (Örneğin: toluen (T), etil benzen (EB) ve kümen (C)) Friedel-Crafts alkilasyonlarında benzil alkol (BnOH) ile gerçekleştirmişlerdir. Fe (III)'ün TUD-1 malzemesinin mezogözenekli matrisinde dağılmasını, saf Fe₂O₃ ve saf TUD-1 katalizörleri ile kıyaslamışlardır. Aromatik bileşiklerin alkilasyonunda Fe-TUD-1'in katalitik aktiviteyi arttırdığını gözlemlemişlerdir. Katalitik aktivitenin, Si/Fe molar oranının azalmasıyla daha da arttığı anlaşılmıştır. Si/Fe molar oranı 10 olan Fe-TUD-1 katalizörü ile 30 dakikada %95 seçicilik ve neredeyse %100 BnOH dönüşümü gözlemlemişlerdir. Fe-TUD-1'in katalitik performansının, diğer metal içeren TUD-1 (örneğin: Ga, Sn ve Ti) katalizörlere göre veya diğer Fe içeren katalizörlere (örn. Fe-MCM-41, ZSM-5 ve Fe-HMS) göre daha üstün olduğunu görmüşlerdir. Aynı zamanda mezogözeneklerde Fe₂O₃ nano partiküllerinin varlığının, alkilasyonun hızlandırılmasında ek bir avantaj olduğunu ve demir yüklü TUD-1 katalizörlerinin, sıcak filtrasyon sonrası aktivite kaybı yaşamadan tekrar kullanılabilir olduklarını kanıtlanmışlardır [15].

Hamdy'nin yaptığı çalışmada (2016) farklı Si/Au molar oranlarında (100 ve 200) üç boyutlu amorf mezogözenekli altın içerikli TUD-1 katalizörü tek aşamalı hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. Sentez sırasında şablon olarak trietanolamin (TEA, %97), silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS, %98), deiyonize su, tetraetil amonyum hidroksit (TEAOH, %35) ve altın (III) klorür trihidrat (HAuCl₄, %99) kullanılmıştır. Farklı Si/Au oranlarına sahip mezogözenekli Au-TUD-1 katalizörleri, SiO₂: xAu: 0,5TEAOH: 1TEA: 11H₂O molar oranına göre hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonları Xışını kırınımı (XRD), UV-vis spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), yüksek çözünürlüklü geçiş elektron mikroskobu (HR-TEM), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Altın metali, tek-kap sentez yöntemiyle mezogözenekli TUD-1 malzemesinin yapısına başarıyla eklenmiştir. Elde edilen karakterizasyon verileri ile TUD-1 matrisinin mezogözeneklerinde altın (Au) nano partiküllerinin oluşumu teyit edilmiştir. Sentezlenen Au-TUD-1 numunelerinin yüksek yüzey alanına (572-644 m²/g) ve geniş gözenek boyutuna (4,8-7,3 nm) sahip olduğu gözlemlenmiştir. Au-TUD-1 katalizörünün aktif, kararlı ve geri dönüştürülebilir bir katalizör olması ile dört katalitik döngüden sonra aktivitede değişiklik meydana gelmediğini ve daha da önemlisi sinterleşme olmadığı görülmüştür. Au-TUD-1 mezogözenekli malzemesinin, diğer Au içeren mikrogözenekli (örneğin: SiO₂) veya mezogözenekli malzemelere (örneğin: MCM-41, SBA-15) göre üstün aktivite gösterdiği belirtilmiştir [16].

Li ve diğerleri (2015) yaptıkları çalışmada, katalizörleri üç boyutlu, mezogözenekli TUD-1 malzeme cercevesine farklı metaller (Zr, Hf ve Sn) ekleyerek sol-jel yöntemiyle sentezlemişlerdir. Sentez sırasında şablon olarak trietanolamin (TEA, %97), silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS, %98), deiyonize su, tetraetil amonyum hidroksit (TEAOH, %35), kalay (IV) klorür pentahidrat (SnCl₄.5H₂O), zirkonyum (IV) propoksit (Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄ (1-propanol içinde ağırlıkça %70) ve hafniyum (IV) klorür (HfCl₄) kullanmışlardır. Hazırlanan TUD-1 malzemelerinin mezogözenekliliğini, X-ışını kırınımı (XRD), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ve TEM yöntemlerini kullanarak doğrulamışlardır. Metallerin silikat yapısına dahil edilmesini FT-IR ve UV-vis spektroskopisi yöntemleri ile arastırmıslardır. Her üç metali de içeren TUD-1 malzemelerinin, Lewis ve hafif Brønsted asit sitelerinin bir kombinasyonunu oluşturduklarını piridin adsorpsiyonu TPD-FT-IR ile belirlemişlerdir. Metal içeren TUD-1 malzemelerinin aktivitilerini, üç biyo temelli bileşiğin değerli kimyasal ürünlere dönüştürülmesinde katı asit katalizörler olarak test etmişlerdir. Katalitik aktivite test sonuçlarına göre üç heterojen katalizörün de benzer aktivite gösterdiğini ve Hf-TUD-1 katalizörünün en yüksek dönüşümü verdiğini belirtmişlerdir. TUD-1 katalizörlerinin aktivite kaybı olmadan verimli bir şekilde tekrar kullanılabilir olduğunu ve yenilenebilir hammaddenin ilgili ürünlere dönüştürülmesi için heterojen katalizörler olarak Sn-, Zr- ve Hf-TUD-1'in çok yönlülüğünü göstermişlerdir [17].

Fu ve diğerleri (2015) yaptıkları çalışmada, oldukça aktif üç boyutlu Zr modifiyeli TUD-1 mezogözenekli malzemelerini yaşlandırma, kurutma, hidrotermal işlem ve kalsinasyon prosedürleri yoluyla sol-jel yöntemi ile sentezlemişlerdir. Sentez sırasında şablon olarak trietanolamin (TEA) ve yardımcı şablon olarak da tetraetil amonyum hidroksit (TEAOH) kullanmışlardır. Zr içerikli mezogözenekli Zr-TUD-1 katalizörlerini, SiO2: xZrOCl₂: 0,4TEAOH: 0,5TEA: 11H₂O molar oranına göre hazırlamışlardır. Sentezlenen malzemelerin karakterizasyon çalışmalarını XRD, SEM, TEM, BET ve UV-vis DRS yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Karakterizasyon çalışmaları sonucu zirkonyum metalinin TUD-1 malzemesi çerçevesine başarıyla dahil edildiğini ve sentezlenen malzemenin geniş gözenek boyutuna, yüksek yüzey alanına ve yüksek gözenek

hacmine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin, hidrodesülfürizasyon (HDS) reaksiyonlarında katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Si/Zr molar oranı 100 olan katalizörün kullanıldığı aktivite testi sonucunda en yüksek HDS verimliliğine %99,3 ile ulaşmışlardır [18].

Quek ve diğerleri (2010) yaptıkları çalışmada, nikel içikli TUD-1 katalizörlerini aşılama, doğrudan hidrotermal sentez ve emdirme yöntemleri ile sentezlemişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin katalitik aktiviteleri metanın karbondioksit reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. Bilinen doğrudan hidrotermal sentez ve emdirme metodu ile katalizör hazırlama yöntemlerinden farklı olarak aşılama yöntemi ile hazırlanan numuneleri, 2 g TUD-1 ile 120 ml tolüen (%99,8) ilave edilerek ve 110°C'de 5 saat N₂ akışı altında hazırlamışlardır. Daha sonra, 80°C'de tolüen içinde önceden çözülmüş 0,51 g nikel (II) asetilasetonatı (%95) önceden hazırlanan süspansiyona ilave etmişler ve 110°C'de 12 saat daha N2 gaz akışı altında tutmuşlardır. Karışımı daha sonra süzme, yıkama ve 80°C'de kurutma işlemine tabii tutmuşlardır. Sentezlenen numuneler, fizikokimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi için Xışını kırınımı (XRD), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, H₂ sıcaklık programlı indirgeme, TG/DTA, Raman ve TEM karakterizasyon yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan Ni içerikli katalizörün, metanın karbondioksit reformlama reaksiyonu sırasında en iyi performansı gösterdiğini fakat aşılama ile hazırlanmış katalizörün, uzun süreli aktivite ve kararlılık değerlendirmesinde diğer tüm Ni içerikli katalizörlere kıyasla en iyi sonuçları verdiğini gözlemlemişlerdir. Bu sebeple aşılama yöntemi (grafting) ile hazırlanmış Ni-TUD-1 katalizörünün, metanın karbondioksit ile reformlanma reaksiyonu için üstün bir katalizör adayı olduğunu belirtmişlerdir [19].

Parkhomenko ve diğerleri (2012) yaptıkları çalışmada, ağırlıkça farklı Ni içeriğine (0-10) sahip Ni-TUD-1 amorf malzemelerini sol-jel tek-kap yöntemi ile sentezlemişlerdir. Sentez aşamasında nikel asetilasetonat, trietanolamin (TEA), tetraetilamonyum hidroksit (TEAOH, %35 suda), tetraetil ortosilikat (TEOS) kullanmışlardır. Hazırlanan malzemelerin karakterizasyon çalışmalarını XRD, TEM, BET, TPR ve TPO yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Metan (DRM) kuru reformlama reaksiyonunda malzeme etkinliğini karşılaştırmışlar ve hazırlanan katalizörlerde en uygun Ni metali miktarını değerlendirmişlerdir. Ni-TUD-1 katalizörlerinin metan kuru reformlama reaksiyonunda karbon oluşumuna karşı hem dikkate değer aktivite hem de kararlılık gösterdiğini belirlemişlerdir. TUD-1 malzemesinin amorf silika çerçevesinde ağırlıkça %3 Ni metali

içeren 3Ni-TUD-1 katalizörünün, sentezlenen malzemeler arasında en yüksek aktiviteye sahip olduğunu görmüşlerdir. Kararlılık testleri sırasında önemli bir deaktivasyon ve karbon birikimi tespit etmemişlerdir [20].

Maschmeyer ve diğerleri (2001) yaptıkları çalışmada, Ti içerikli mezogözenekli silika esaslı MCM-41 katalizörü ile karşılaştırılabilir özelliklere sahip, oldukça aktif, üç boyutlu, mezogözenekli bir Ti-TUD-1 malzemesini tek-kap yöntemiyle sentezlemişlerdir. Şablon olarak yüzey aktif olmayan bir kimyasal olan trietanolamin (TEA), silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS, %98), deiyonize su, tetraetil amonyum hidroksit (TEAOH, %25) ve titanyum (IV) butoksit (%99) kullanmışlardır. Ti içerikli Ti-TUD-1 katalizörlerini, SiO₂: $0,02TiO_2$: $(0,1 \pm 0,3)TEAOH$: $(0,25 \pm 2)TEA$: $11H_2O$ molar oranına göre hazırlamışlardır. Hazırlanan katalizörlerin katalitik aktiviteleri, N₂ akışı altında 40°C'de siklohekzen epoksidasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Ti-TUD-1 katalizörünün Ti-MCM-41 katalizörüne göre yaklaşık altı kat daha aktif olduğu gözlemlenmiştir. Ti-TUD-1 malzemesinin yüksek katalitik aktivitesinin, substratların hem üç boyutlu mezogözenek sistemi tarafından sağlanan katalitik bölgeye yüksek erişilebilirliğinden hem de mezogözenek duvarının yüzeyinde titanyum açısından zenginleştirilmiş bir fazın oluşumundan kaynaklandığını belirtilmiştir [21].

2.1.2. Al-TUD-1

Gözenekli alüminalar, kimyasal işlemlerde katalizörler ve katalizör destekleri olarak yaygın kullanılmaktadır. Hidro-arıtma, Claus reaksiyonu, bütanın hidrojen giderimi ve alkollerin dehidrasyon reaksiyonları bu kimyasal işlemlere örnektir. Bununla birlikte, alümina malzemelerinin katalitik materyaller olarak kullanması sırasındaki problemler, geniş gözenek boyutu dağılımları ve mikro gözeneklerin spesifik yüzey alanı ile ilişkisinden kaynaklanmaktadır. Bu durum reaktiflerin ve ürünlerin katalizör taneciklerinini içine ve dışına difüzyonunu engelleyen zayıf seçiciliğe ve ciddi gözenek tıkanmasına bağlı olarak deaktivasyonun meydana gelmesine neden olabilmektedir [22,23]. Katalitik aktiviteyi artırmak ve kok oluşumuna bağlı deaktivasyonu azaltmak için M41S, MSU-n ve SBA-n gibi mezogözenekli silikaların sentezi için kullanılan kimyasallar ve yüzey aktif maddelerin bir araya getirilmesiyle, alümina parçacıkları içinde mezogözenekler elde edilebilmektedir [24].

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen mezogözenekli alümina, Al-TUD-1, katalizörünün sentezinde şablon olarak tetraetilen glikol (TEG) malzemesi kullanılmıştır. Sentez aşamasında kullanılan diğer kimyasallar; alüminyum izopropoksit (Al(i-C₃H₇O)₃), çözücü olarak etanol (CH₃CH₂OH) ve izopropanol ((CH₃)₂CHOH) karışımlarıdır. Tetraetilen glikol (TEG) ve çözücülerin hazırlanan malzemelerin gözenek yapısı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Mezogözenekli yapının elde edilmesinde tetraetilen glikolün (TEG) şablon olarak kullanılması ile yakından ilişkili olduğu da anlaşılmaktadır. Tetraetilen glikol (TEG) ile mezogözenekli yapının olası oluşum mekanizması Şekil 2.2'de verilmiştir. Yüzey aktif olmayan sablon kullanılan sentez aşamasında alüminyum izopropoksit (Al(i-PrO)₃) başlangıçta 40°C'de alkol çözücü içinde çözülmüş (a), 1 saat sürekli karıştırma altında tutulmuştur. Ardından tetraetilen glikol (TEG) eklenmiştir (b, c) ve TEG oligomerleri oluşmuştur. Daha sonra eklenen deiyonize su ile alüminyum izopropoksitin hidrolizi sağlanmıştır (d). Daha sonra 9 saat boyunca oda sıcaklığında yaşlandırma ve katı bir jel elde etmek için 343-373°C'de 2-24 saat süresince kurutma işlemi yapılmıştır (e). Oluşan katı jel bir otoklav içinde 12 saat boyunca 120°C'de hidrotermal işlem uygulanmıştır (f). Son olarak, organik şablonu uzaklaştırmak için 6 saat kuru hava akışında 600°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir (g) [23].



Şekil 2.2. Mezogözenekli Al-TUD-1 malzemesinin olası oluşum mekanizması [23]

Shan ve diğerlerinin (2003) yaptığı çalışmada, yüzey aktif olmayan organik moleküller kullanılarak, yeni nesil, kararlı, üç boyutlu mezogözeneklere sahip, silika esaslı ve yüksek yüzey alanlı TUD-1 yapı tipinde, mezogözenekli alüminalar sentezlenmiştir. Organik şablon olarak, yüzey aktif olmayan ekonomik organik moleküllerden trietanolamin (TEA) malzemesinin yanısıra farklı bir organik şablon olarak tetraetilen glikol (TEG) kullanılarak yüksek yüzey alanlı, kararlı, mezogözenekli alüminaların (Al-TUD-1) sentezini rapor etmişlerdir. Şablon olarak tetraetilen glikol (TEG) kullanılarak sentezlenen Al-TUD-1 katalizörlerini 10 saat boyunca kuru hava akışında 600°C'de kalsinasyon işlemine tabii tutmuşlardır. Elde edilen amorf mezogözenekli alüminaların yüzey alanlarını yaklaşık 500-530 m²/g, gözenek boyutları ve yüzey alanlarını ise sırasıyla 250-530 m²/g yüzey alanları ise 3-13 nm arasında belirlemişlerdir [24].

Simons ve diğerleri (2004) yaptıkları çalışmada, yeni nesil mezogözenekli, yüksek yüzey alanına sahip ideal özelliklerde Brønsted asidik alüminosilikat olan Al-TUD-1 malzemesini sol-jel yöntemiyle sentezlemişlerdir. Şablon olarak yüzey aktif olmayan bir kimyasal olan tetraetilen glikol (TEG), alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit, çözücü olarak etanol ve 2-propanol, silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS) ve deiyonize su kullanmışlardır. Gözenekli malzemeler için yeni bir şablonlama yönteminin belirlenmesinin, mezogözenekli Al-TUD-1'in (gözenek çapı 2-50 nm) geliştirilmesi için başlangıç noktası olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada yüksek yüzey alanlarına (yaklaşık 1000 m²/g'a kadar) sahip ve üç boyutlu mezogözenekli malzemeler üretmek için ucuz, yüzey aktif olmayan kimyasallar kullanılan sentez yöntemi ile mezogözenekli MCM-41 gibi malzemelerde bulunan tek boyutlu gözenek sistemlerine kıyasla katalizöre daha iyi erişilebilirlik sağlanmasının mümkün olduğunu gözlemlemişlerdir. Sentezlenen bu yeni Al-TUD-1 malzemesinin, geniş yüzey alanlı, mezogözenekli yapıya sahip ve yüksek oranda Brønsted asit sitelerine sahip anyonik bir taşıyıcı için istenen tüm özelliklere sahip olduğunu görmüşlerdir [25].

Lima ve diğerleri (2010) yaptıkları çalışmada, tek-kap sol-jel yöntemiyle sentezlenen, Si/Al molar oranı 25 olan, üç boyutlu, mezogözenekli alüminyum içerikli Al-TUD-1 varlığında sakkaritlerin (ksilen, sükroz, glikoz, fruktoz, ksiloz) asit katalize edilerek furanik aldehitlere dönüştürülmesini araştırmışlardır. Yenilenebilir biyokütle kaynaklarının petrol türevi olmayan yakıtlara ve kimyasallara dönüştürülmesinin, küresel ısınmayı önlemenin ve enerji kaynaklarını çeşitlendirmenin bir yolu olduğunu belirtmişlerdir. Katalitik aktivite testlerini

170°C'de, borusal mikro-reaktörde, bitki kaynaklı biyokütlenin ana bileşenleri olan karbonhidratların, 2-furfuraldehite (FUR) veya 5-hidroksimetilfurfural'a (HMF) dönüştürülmesi ile gerçekleştirmişlerdir. Al-TUD-1 katalizörünü hazırlarken, Al kaynağı olarak alüminyum (III) izopropoksit, Si kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS) ve şablon olarak trietanolamin (TEA) kullanmışlardır. Hazırlanan malzemelerin karakterizasyon çalışmalarını toz X-ışını kırınımı (XRD), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM, Al-NMR spektroskopisi yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucu Si/Al oranını 21 olarak bulmuşlardır. Al-TUD-1'in X-ışını kırınım deseni ile mezogözenekli bir malzeme yapısına sahip olduğunu, N2 adsorpsiyon izotermi ile birbirine bağlı bir gözenek ağına sahip mezogözenekli malzemenin varlığını kanıtlayan Tip IV özelliklerine ve H2 tip histerisizine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Aktivite testleri sonucunda, pentozların (ksiloz) ve heksozların (glikoz ve fruktoz) Al-TUD-1 varlığında 170°C'de gerçekleştirilen reaksiyonların ile sırasıyla FUR ve HMF verdiğini; 6 saatlik heksoz reaksiyonları ile %17-20 HMF verimi, ksiloz reaksiyonları ile %60 FUR verimi verdiğini görmüşlerdir. Bunun sebebinin Al-TUD-1 katalizörünün asidik özelliklerinden (yüksek Lewis asiditesi ve zayıf Brønsted asiditesi) kaynaklandığını ve katalizörün, ksilozu FUR'e dönüstürmek için daha uygun olduğunu gözlemlemişlerdir [26].

Telalovic ve diğerleri (2013) yaptıkları çalışmada, silika esaslı TUD-1 malzemesi içindeki tetrahedral olarak koordine edilmiş alüminyum miktarını arttırmayı amaçlamışlardır. Bu şekilde hazırlanan tetrahedral olarak koordine edilmiş alüminyumun, Brønsted asit bölgelerine sahip olduğunu belirtmiş ve bu doğrultuda iki farklı alüminosilikat hazırlamışlardır. H-Al-TUD-1 ve Na-Al-TUD-1 malzemelerini sentezlemiş ve farklı katyonların, tetrahedral olarak koordine edilen alüminyum miktarı ile yapısal özellikleri üzerindeki etkisi değerlendirmişlerdir. Si/Al molar oranı 4 olan, mezogözenekli, amorf TUD-1 malzemesini sol-jel yöntemini kullanarak başarıyla sentezlemişlerdir. Katalizörü hazırlarken; şablon olarak yüzey aktif olmayan bir kimyasal olan tetraetilen glikol (TEG), alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit, çözücü olarak etanol ve 2-propanol, silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS) ve deiyonize su kullanmışlardır. Çalışmada, farklı Na/Al oranları ile iki Na-Al-TUD-1 (Na-Al-TUD-1,4 ve Na-Al-TUD-0,7) malzemeleri başarıyla sentezlemişlerdir. Katalizörler hazırlanırken şablon olarak tetraetilen glikol (TEG) yerine trietanolamin (TEA) kullanmışlardır. Hazırlanan malzemelerin karakterizasyon çalışmalarını, X-ışını kırınımı (XRD), N2 adsorpsiyon-desorpsiyon, ICP, TEM, sıcaklık programlı amonyak desorpsiyonu (NH3-TPD) analiz yöntemleri ile

gerçekleştirmişlerdir. Katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları sonucu mezogözenekli yapıya sahip olduklarını belirtmişlerdir. Hazırlanan tüm malzemelerin katalitik aktivitelerini, benzaldehitin n-bütanol ile reaksiyonu ve benzaldehitin etilen glikol ile reaksiyona girmesiyle asit katalizörlü asetal oluşumunu inceleyerek gerçekleştirmişlerdir. Karşı iyon olarak sodyum ile, malzemelerin düşük asitlik ve dolayısıyla düşük katalitik aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. İyon değiştirilmiş H-Al-TUD-1,4-IE ve H-Al-TUD-0,7-IE ile katalize edilmiş reaksiyonlarda 4 saat ve 2 saat sonra sırasıyla maksimum %51 ve %53 verim elde etmişlerdir [27].

Srinivasan ve diğerleri (2015) yaptığı çalışmada, amorf, üç boyutlu, mezogözenekli silika esaslı TUD-1 malzemesini monometalik (Al³⁺, Fe³⁺) ve bimetalik (Al³⁺-Fe³⁺) olarak tek-kap sol-jel sentez yöntemi ile hazırlamışlardır. Si/M (M= Al veya Fe) molar oranı 40 olan monometalik Al-TUD-1 ve Fe-TUD-1 ve bimetalik Al/Fe oranı 1 olan Si/(Al+Fe) molar orani 40 olan Al-Fe-TUD-1 malzemelerini hazırlarken, şablon olarak trietanolamin (TEA), alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit, demir kaynağı olarak demir (III) nitrat nanohidrat, çözücü olarak etanol ve 2-propanol, silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS), baz olarak tetraetil amonyum hidroksit (TEAOH) ve deiyonize su kullanmışlardır. Hazırlanan malzemelerin karakterizasyon çalışmalarını X-ışını kırınımı (XRD), N2 adsorpsiyon-desorpsiyon, FT-IR, sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD) ve kimyasal analiz (ICP-OES) yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Gerçekleştirilen XRD analizleri ile katalizörlerin mezogözenekli amorf yapıda olduklarını ve yüksek seviyede kristal oksit (Al₂O₃ veya Fe₂O₃) türü içermediklerini kanıtlamışlardır. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri ile Al-TUD-1, Fe-TUD-1 ve Al-Fe-TUD-1 katalizörlerine ait yüzey alanlarını sırasıyla 558, 634 ve 521 m²/g olarak, gözenek boyutu dağılımını 3-20 nm arasında bulmuşlardır. Amonyak-TPD çalışmaları ile malzemelerin asitliği Al-TUD-1> Al-Fe-TUD-1>Fe-TUD-1 olarak belirtilmiştir. Pridin adsorplanmış FT-IR analizleri sonucunda, asitliğin TPD çalışmaları ile benzer şekilde olduğunu ve Lewis asit bölgelerine ait yoğun bantlar gözlemlemişlerdir. Al-Fe-TUD-1 katalizörünün çeşitli asit katalizli reaksiyonlar için aktif olduğunu gösteren hem Lewis hem de Brønsted asit bölgelerine sahip olduğunu ve TUD-1 malzemesi içindeki Al ve Fe bölgeleri arasındaki sinerji nedeniyle, Hantzsch ve Mannich reaksiyonu yoluyla 1,4-dihidropiridin ve b-amino karbonil bileşiklerinin sentezi için etkili bir katalizör olduğu belirtmişlerdir [28].

Xia ve diğerleri (2017) yaptığı çalışmada, silika esaslı TUD-1 mezogözenekli malzemesini, tek-kap sol-jel tekniği ile hazırlamışlardır. Ardından alüminyum kaynağı olan alüminyum izopropoksiti ekleyerek farklı Al içerikli PAT (sentez sonrası alüminyum modifiye edilmiş TUD-1) malzemelerini sentez sonrası yöntemle hazırlamışlardır. Destek ve katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarını N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM, Py-IR, ICP, Al MAS NMR, UV-vis, H₂-TPR ve HR-TEM yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. XRD ve N₂-adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları sonucu sentez sonrası Al aşılama işleminin Si-TUD-1 malzemesinin gözenek yapısının üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermişlerdir. Ayrıca, Py-IR ve Al MAS NMR sonuçları, Si-TUD-1 malzemesine Al türlerinin eklenmesi ile, malzemede Lewis ve Brønsted asit sitelerinin oluşacağını belirtmişlerdir. Sentezlenen malzemelerin katalitik aktivite testlerini, FCC dizel için hidrodesülfürizasyon (HDS) reaksiyonları ile gerçekleştirmişlerdir. Tüm katalizörlerin HDS verimliliklerini, besleme olarak FCC dizel kullanılarak ve sabit yataklı bir mikro reaktörde test etmişlerdir. Katalitik sonuçlar doğrultusunda NiMo/APAT-3 katalizörünün en yüksek HDS verimliliğine (%97) sahip olduğunu görmüşlerdir [29].

Pasupathi ve diğerleri (2018) yaptıkları çalışmada, yüzey aktif olmayan bir şablon olan trietanolamin (TEA) kullanarak, bimetalik (Al⁺³ ve Ti⁺⁴ iyonları), mezogözenekli AlTiTUD-1 (Si/(Al+Ti) = 50) katalizörünü tek-kap sol-jel sentez yöntemi ile hazırlamışlardır. AlTiTUD-1 katalizörünü hazırlarken, şablon olarak trietanolamin (TEA), alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit, titanyum kaynağı olarak titanyum (IV) n-bütoksit, çözücü olarak etanol ve 2-propanol, silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS), baz olarak tetraetil amonyum hidroksit (TEAOH) ve deiyonize su kullanmışlardır. Hazırlanan malzemenin karakterizasyon çalışmalarını XRD, N2 adsorpsiyon-desorpsiyon, FTIR, SEM, TEM. DR-UV ve piridin adsorbe edilmis FT-IR yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. XRD ve N2 adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları sonucu amorf ve mezogözenekli yapıya sahip malzemenin 590 m²/g BET yüzey alanına ve 4,4 nm gözenek çapına sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Piridin adsorbe edilmiş FTIR analizi ile katalitik aktiviteden sorumlu olan Bronsted (B) ve Lewis (L) asitliğini ortaya çıkarmışlardır. Ayrıca ICP-OES analizi ile metal iyonlarının büyük bir kısmının TUD-1 yapısına dahil edildiğini ve sentez ile hemen hemen yakın molar oranda (Si/(Al+Ti) = 58) olduğunu görmüşlerdir. Mezogözenekli asidik AlTiTUD-1 katalizörünü, aromatik aldehitlerin etil asetoasetat ve tiyoüre ile Biginelli reaksiyonları için kullanmış ve reaksiyon sonucu yaklaşık %70 verim elde etmişlerdir [30].

2.2. Biyokütle Kaynaklı Asetik Asidin Su Buharı Reformlanma Reaksiyonu ile Hidrojen Üretimi

Biyokütle, yüksek enerji potansiyeline ve dünya genelinde yüksek miktarda kullanılabilirliğe sahip yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Biyokütleyi oluşturan orman atıkları, bitkisel ve hayvansal atıklar, organik çöpler ile şehir ve endüstriyel atıklar çevre kirliliğine neden olabilecek atıklardır. Bu atıkların dönüştürülmesi çevre kirliliğinin azaltılması ve yenilenebilir enerji üretimi açısından önem taşımaktadır. Asetik asit, biyokütlenin pirolizi ile elde edilen sıvı üründen biyo-yağ içindeki en önemli bileşendir. Asetik asidin su buharı ile reformlanma reaksiyonu; biyokütlenin pirolizi ile elde edilen asetik asidin su buharı ile katalitik reaksiyonu sonucu hidrojen ve karbon dioksitin oluştuğu reaksiyondur. Asetik asidin su buharı ile katalitik reformlanması üzerine literatürde yapılan termodinamik çalışmalar, düşük sıcaklıklarda ana ürün olarak metan oluşumunu ve yüksek sıcaklıklarda hidrojence zengin sentez gazı oluşumunu göstermektedir.

Aşağıda verilen asetik asidin su buharı ile reformlanma reaksiyonu (R.1) endotermik bir reaksiyondur ve ulaşılabilecek maksimum hidrojen verimi bir mol asetik asitten dört mol hidrojendir. Buhar reformlanma toplam reaksiyonunun yanında gerçekleşebilecek yan reaksiyonlar Çizelge 2.1'de verilmiştir.

$$CH_3COOH + 2H_2O \leftrightarrow 4H_2 + 2CO_2 \qquad \Delta H^o = 131,4 \text{ kJ/mol}$$
 (R.1)

Asetik asidin su buharı ile reformlanması sırasında gerçekleşen yan reaksiyonlar hidrojen verimini düşürmekte olup CO ve CH₄ derişimini artırmaktadır. Yan reaksiyon olarak gerçekleşen metanın parçalanması ve/veya karbonmonoksitin elementel karbon ve karbondioksite dönüşüm (CO disproportionation - Boudouard) reaksiyonları ise katalitik aktivite testlerinde kullanılan katalizör yüzeyinde kok oluşumunu (Elementel C) artırarak katalizörün katalitik aktivitesini düşürmektedir. Bu kimyasal proseste kullanılmak üzere sentezlenecek katalizörün yan reaksiyonlar için yüksek aktivite göstermemesi bu reaksiyonların minimum miktarda gerçekleşmesi açısından önem taşımaktadır.

Reaksiyon		ΔH^{o} (kj/mol)
Buhar Reformlanma (Toplam reaksiyon)	$CH_{3}COOH + 2H_{2}O \leftrightarrow 4H_{2} + 2CO_{2}$	131,4
Yan Reaksiyonlar		I
Ters Su Gazı Reaksiyonu	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$	-41,2
Metanlaşma	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206,1
	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165,1
	$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	-247,3
Termal Parçalanma	$\rm CH_3COOH \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	213,7
	CH ₃ COOH \leftrightarrow C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₄ , Kok	ΔH>0
Ketonlaşma	Dekarboksilasyon	
	$\mathrm{CH}_3\mathrm{COOH}\leftrightarrow\mathrm{CH}_4+\mathrm{CO}_2$	-33,5
	$2CH_{3}COOH \leftrightarrow (CH_{3})_{2}CO + H_{2}O + CO_{2}$	16,7
	$\rm CH_3COOH \leftrightarrow \rm CH_2CO + \rm H_2O$	144,4
	$2CH_2CO \rightarrow C_2H_4 + 2CO$	-76,9
	$2CH_2CO \rightarrow C_3H_4 + CO_2$	-110,7
Karbon Oluşumu		
	$CO_2+2H_2 \leftrightarrow C+2H_2O$	-90,1
	$CO+H_2 \leftrightarrow C + H_2O$	-131,3
	$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$	74,8
	Boudouard Reaksiyonu	
	$2CO \leftrightarrow C + CO_2$	-172,4

Çizelge 2.1. Asedik asidin su buharı reformlanma reaksiyonu ile birlikte gerçekleşmesi muhtemel yan reaksiyonlar

2.2.1. Asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonu için literatürde gerçekleştirilen çalışmalar

Gerçekleştirilen literatür çalışmaları sonucunda; fosil kaynakların hızla tükenmesi ve küresel ısınmayla ilgili artan endişeler nedeniyle hidrojen, yakıt pili gibi çeşitli alanlar için gelecek vaat eden, çevre dostu alternatif bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Hidrojen enerjisi; doğal gaz, nafta ve kömür gibi fosil yakıtlardan elde edilebilmektedir. Hidrojen elde etmek için, doğal gaz veya petrol bazlı kaynakların katalitik buharlı reformu (CSR) ve kömürün gazlaştırılması ticari olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu işlemler karbondioksit (CO₂) gibi sera gazları yaymaktadırlar. Bu nedenle, biyokütle gibi yenilenebilir bir enerji kaynağı alternatif bir hammadde olarak kullanılabilmektedir. Biyokütleden hidrojen elde edilmesi ile net bir CO₂ salınımı ve düşük kükürt içeriğinden dolayı olumlu çevresel özelliklere sahip bir yöntem olduğu belirtilmektedir. Biyokütlenin pirolizi ile biyoyağlar elde edilir ve daha sonra elde edilen biyoyağlar, katalitik buharlı reformlama reaksiyonu ile hidrojene dönüştürülmektedir [8-33]. Literatürde yapılan çalışmalar ile asetik asit buhar reformlama reaksiyonlarında farklı destekler (CeO₂-ZrO₂, MgO, MgO-CaO, alümina, La₂O₃, MCM-41 ve SBA-15) kullanılarak hidrojen eldesi gerçekleştirilmektedir [4-8,38-40]. Yapılan çalışmalarda; nikel, kobalt, bakır, platin, rutenyum ve rodyum gibi metaller asetik asit buhar reformlanma reaksiyonunda katalizör desteklerine katılarak kullanılmışlardır [33-42]. Literatürde katalizör geliştirilmesi ve reformlama reaksiyonu sırasında kok oluşumunu en aza indirmeye yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Wang ve diğerleri (2017) yaptığı çalışmada, γ -Al₂O₃ (alümina) destekli Ni içerikli katalizörler kullanılarak asetik asit buharlı reformlanma ile hidrojen üretiminde, γ -Al₂O₃ yerine La₂O₃ desteğinin kullanılmasının etkisini incelemişlerdir. Kütlece La/(La+Al) oranı 0-1 arasında değişen La₂O₃ ve/veya γ -Al₂O₃ destekleri ile kütlece %10 Ni metali içeren katalizörleri birlikte çöktürme sentez yöntemi ile hazırlamışlardır. Hazırlanan katalizörlerin katalitik reformlanma reaksiyonları; 500-700°C sıcaklık aralığında, 0,2 g katalizör kullanılarak dikey sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Alümina destekli Ni içerikli katalizörün reformlama reaksiyonu sonucu oldukça düşük karbon dönüşümü ve düşük H₂ üretimi gösterdiği görülmüştür. Bu durumun γ -Al₂O₃ ile şiddetli kok birikiminden meydana gelebileceğini belirlenmiş ve La etkisini incelemişlerdir. Ni/La-3Al olarak adlandırılan katalizör (La/(La+Al) kütlece oranı 0,25 olan) ile yapılan çalışmada, karbon dönüşümü ve
hidrojen verimini sırasıyla %100 ve %72,72 olarak elde edilmiştir. Bu sonucun 700°C'deki diğer katalizörlerle yapılan çalışmalara kıyasla açıkça daha yüksek olduğunu ve alüminaya La ilavesinin verim üzerinde olumlu etkisi olduğu belirlenmiştir. Ni/La-3Al katalizörünün 700°C'de kararlılık testi yapılmış ve reaksiyonun yüksek performansının 30 saat boyunca başarıyla korunduğu gözlemlenmiştir [3].

Resende ve diğerleri (2015) yaptığı calışmada, reformlanma reaksiyonlarında geleneksel olarak kullanılan nikel bazlı katalizörlerden perovskit tipi (LaNiO₃) katalizörler ile biyoyağın sulu fraksiyonu olan asetik asitten hidrojen üretimini araştırmışlardır. Çalışmada özellikle LaNiO₃, LaPrNiO₃ ve LaSmNiO₃ malzemelerini asetik asidin buhar reaksiyonu ve oksidatif reformlama reaksiyonu için katalizör olarak test etmişlerdir. 600°C sıcaklıkta gerçekleştirilen katalitik aktivite testleri sonucu asetik asidin buhar reformlanmasında elde edilen veriler ile perovskit tipi katalizörlerin hidrojen üretimi için seçici katalitik malzemeler olduğunu belirtmişlerdir. Numune yüzeylerini TPD analizi ile gözlemlemişler ve katalizörlerin asetik asidi adsorbe etmesi ve ayrıştırmasıyla yüksek seçiciliğe ulaşılabildiğini açıklamışlardır. Katalitik oksidatif reformlama reaksiyonları ile, az miktarda O₂ varlığının, reaksiyon sırasında katalizörün deaktive olmaması için kok oluşumunu azaltmaya katkıda bulunduğunu gözlemlemişlerdir. Çalışılan koşullar arasında, en yüksek hidrojen seçiciliğine 600°C'de, az miktarda O2 varlığında ve LaNiO3 katalizörü ile ulaşılmıştır. LaNiO3 katalizörünün maliyet açısından da en avantajlı olduğunu belirtmişlerdir. Perovskit tip katalizör yapısına Pr ve Sm ilavesinin, katalizör aktivitesini önemli ölçüde etkilemediği ve katalizörün maliyetini arttırdığını görmüşlerdir [4].

Pu ve diğerlerinin (2017) yaptıkları çalışmada asetik asit buhar reformlama reaksiyonunda, γ-Al₂O₃ (alümina) destekli malzemesine seryum dioksit (CeO₂) ilavesinin bimetalik Ni-Ru/Al₂O₃ katalizörleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Alümina destek malzemesine CeO₂ (kütlece %10 ve %20) emdirme yöntemi ile yüklenerek 10CeO₂-Al₂O₃ ve 20CeO₂-Al₂O₃ destek malzemelerini hazırlamışlardır. Bu destek malzemelere %15 Ni ve %2 Ru metalleri emdirme yöntemi ile ekleyerek bimetalik 15Ni-2Ru/Al₂O₃, 15Ni-2Ru/10CeO₂-Al₂O₃ ve 15Ni-2Ru/20CeO₂-Al₂O₃ (NiRu/Al, NiRu/10CeAl ve NiRu/20CeAl) katalizörlerini elde etmişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarını N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını kırınımı (XRD), H₂-TPR ve XPS yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Katalitik aktive testlerini 650-750°C sıcaklık aralığında incelemişlerdir. Malzemeye CeO₂'nin eklenmesinin, katalizörün aktivitesini ve kararlılığını önemli ölçüde geliştirdiğini aynı zamanda asetik asit dönüşümü ve hidrojen verimini de artırdığını belirtmişlerdir. İncelenen katalizörler arasında NiRu/10CeAl katalizörünün, katalizör yüzeyindeki bol miktarda Ce⁺³ sayesinde en yüksek katalitik aktivitenin yanı sıra iyi bir kararlılık gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Aktivite testlerinden sonra katalizörlerin üzerinde biriken kok miktarını ve türlerini DTG analizi ile belirlemişler ve NiRu/10CeAl katalizörünün karbon oluşumuna karşı en iyi direnci gösterdiğini belirtmişlerdir [5].

Li ve diğerleri (2018) yaptıkları çalışmada, La_{1-x}Ce_xNiO₃ perovskit tipi oksit türevi katalizörleri, asetik asit buhar reformlama (AcSR) işlemi ile hidrojen üretimi için sentezlemişler ve seryum (Ce) etkisini araştırmışlardır. La_{1-x}Ce_xNiO₃ malzemelerini (x = 0, 0,05, 0,1, 0,2 ve 0,3) sitrat ayrışma metodu ile hazırlamışlardır. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarını X-ışını kırınımı (XRD), N2 adsorpsiyon-desorpsiyon, TPR, TEM ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Katalitik aktivite ve kararlılık testlerini, dolgulu bir reaktörde, reaktör merkezinde 500 mg katalizör ile 650, 700 ve 750°C sıcaklıklarda ve buhar/karbon (S/C) oranı 3 olan asetik asit ve su karışımı ile gerçekleştirmişlerdir. Karakterizasyon sonuçları ile perovskit tipi oksit türevi katalizörlerin düzgün Ni dağılımına ve küçük Ni parçacık boyutuna sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Seryumun (Ce), perovskit tipi katalizör özellikleri üzerinde önemli bir etki gösterdiğini ve metal destek etkileşimini önemli ölçüde arttırdığını, kok direncini ve su gazı kaydırma reaksiyonunu geliştirdiğini belirtmişlerdir. Aktivite testleri sonucu en iyi performansı 750°C sıcaklıkta, C-C ve C-H bağı kopması için aktif bölge olarak kabul edilen küçük Ni parçacıkları ve yüksek Ni yüzey alanına sahip La_{0.9}Ce_{0.1}NiO₃ katalizörü ile elde etmişlerdir. Bu katalizörün, 30 saatlik kararlılık testinde ortalama %90 H₂ verimi, %95 asetik asit dönüşümü ve %11,8 kok birikimi ile asetik asit buhar reformlanması (AcSR) için en iyi performansı sergilediğini gözlemlemişlerdir [6].

Nabgan ve diğerlerinin (2017) yaptığı çalışmada, lantan (III) oksit (La₂O₃) destekli nikelkobalt (Ni-Co) içerikli katalizörler, tek aşamalı sabit yataklı reaktörde buhar reformlanma reaksiyonuyla asetik asitten hidrojen üretiminde incelenmek üzere emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Ağırlıkça %90 La₂O₃ ile ağırlıkça %10 aktif metal (Ni-Co için ağırlıkça %5 Ni ve %5 Co) kullanarak Ni/La₂O₃, Ni-Co/La₂O₃, Co/La₂O₃ katalizörleri elde edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları; X-ışını kırınımı (XRD), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, sıcaklık programlı indirgeme (TPR), sıcaklık programlı amonyak ve karbondioksit (TPD-NH₃ ve CO₂) desorpsiyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. N₂ adsorpsiyondesorpsiyon analizi ile Ni/La₂O₃ üzerinde kobalt (Co) varlığının, katalizörün yüzey alanını, gözenek çapını ve gözenek hacmini arttırarak katalizörün dokusal özelliklerini geliştirdiğini gözlemlenmiştir. Katalitik aktivite testleri 0,36 ml/dk asetik asit akış hızı ve 0,2 gr katalizör kullanılarak 500-700°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda Ni/La₂O₃ katalizörünün 700°C'de yüksek asetik asit dönüşümüne (%100) sahip olduğu gözlemlenmiş ancak Ni-Co/La₂O₃ ve Co/La₂O₃ katalizörlerine kıyasla daha fazla kok oluşumu görülmüştür. Bununla birlikte, Ni/La₂O₃ katalizörüne Co ilave edilmesinin, kok oluşumunu azalttığı ve hidrojen seçiciliğini arttırdığı belirtilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde Ni-Co/La₂O₃ katalizörünün 550°C sıcaklıkta en iyi H₂ verimini verdiği, Ni/La₂O₃ katalizörünün ise 550°C'de en yüksek (%95,7) asetik asit dönüşümünü verdiği ifade edilmiştir [7].

Thaicharoensutcharittham ve diğerleri (2011) yaptıkları çalışmada, α-Al₂O₃, Ce_{0,75} Zr_{0,25}O₂ ve MgO gibi metal oksit destek malzemeler kullanılarak Ni metali içerikli katalizörler ile biyokütle pirolizinden elde edilen biyoyağın sulu fazı içinde bir bileşik olan asetik asidin buharlı reformlanmasını test etmişlerdir. Ce0,75 Zr0,25O2 ve MgO desteklerini sırasıyla üre hidrolizi ve çöktürme yöntemleri ile hazırlamış α-Al₂O₃'yı ise ticari olarak kullanmışlardır. %5-25 Ni içerikli Ce_{0.75} Zr_{0.25}O₂ destekli, %15 Ni içerikli MgO ve α-Al₂O₃ destekli katalizörleri emdirme yöntemi ile hazırlamışlardır. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarını BET, XRD, TPR, TPO ve TEM yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Katalitik aktivite testlerini 650°C sıcaklıkta, 0,1 gr katalizör kullanarak farklı buhar/karbon (S/C=1-6) oranlarında kuvars tüplü mikro-reaktörde gerçekleştirmişlerdir. İncelenen katalizörler için katalitik aktivitenin ve karbon oluşumunun, Ni içeriğine ve desteğin doğasına önemli ölçüde bağlı olduğunu bulmuşlardır. %15 Ni içerikli Ce0.75 Zr0.25O2 katalizörünün buhar/karbon oranı 6 olan katalitik aktivite testi ile C-C kırılma dönüşümü ve hidrojen verimi açısından en yüksek katalitik performansı sergilediğini, %15 Ni içerikli α-Al₂O₃ katalizörünün ise buhar reformlama reaksiyonu için en düşük aktiviteye sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu sonucun, %15 Ni içerikli Ce_{0.75} $Zr_{0.25}O_2$, MgO ve α -Al₂O₃ katalizörleri ile yapılan testlerde farklı metal dağılım derecelerinin (sırasıyla %3,06, 2,11 ve 1,98) farklı desteklere bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Tüm sonuçlar doğrultusunda, su gazı kaydırma dengesindeki hidrojen üretimine doğru

kaymaya bağlı olarak, karbon veriminin karbon dioksit konsantrasyonuna paralel olarak buhar/karbon (S/C) oranındaki artışla birlikte sürekli arttığını gözlemlemişlerdir [8].

Bimbela ve diğerleri (2007) yaptıkları çalışmada, asetik asit buhar reformlama reaksiyonu için farklı miktarlarda nikel metali içerikli üç farklı katalizör hazırlayarak (%23, 28 ve %33 Ni/(Ni+Al), farklı reaksiyon parametrelerinin (katalizör indirgeme süresi, reaksiyon sıcaklığı, katalizör ağırlığı/asetik asit akış oranı (W/m_{HAc}) ve nikel içeriğinin etkisi) etkisini incelemişlerdir. İndirgeme süresindeki artış (indirgeme sıcaklığı 650°C) ile H₂, CO ve CO₂ veriminde fazla önem arz etmeyen bir artış gözlemlemişlerdir. Katalizör ağırlığı/asetik asit akış oranı (W/m_{HAc}) ile gaz verimleri arasında doğru orantı olduğunu belirtmişlerdir. İncelenen reaksiyon sıcaklıkları (550, 650 ve 750°C) ile aynı deney koşulları altında 750°C'de ürün gazı veriminde bir azalma gözlemlememişlerdir. Bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda (650 ve 550°C) bir miktar düşüş gözlemlemişlerdir. Çalışmada en yüksek hidrojen verimini 750°C sıcaklıkta %28 Ni oranı ile elde etmişlerdir [31].

Goicoechea ve diğerleri (2015) yaptığı çalışmada, asetik asit buhar reformlama (AcOH SR) reaksiyonunun termodinamik analizini Aspen Plus programı ile gerçekleştirerek parametrelerinin denge kompozisyonu üzerindeki etkisini, özellikle yakıt hücresinde kullanılan H₂ ve CO ürünlerinin üretimine odaklanarak incelemişlerdir. Sıcaklık, buhar/asetik asit oranı ve bunlara göre daha az ölçüde basınç gibi parametrelerin, buhar reformlaması (SR), termal parçalanma (TD) ve ters su gazı (WSG) reaksiyonu üzerindeki etkileri nedeniyle ürün dağılımını önemli ölçüde etkilediğini belirtmişlerdir. Sıcaklığın, esas olarak asetik asit buhar reformlamasının ürün denge dağılımını etkileyen bir parametre olduğunu gözlemlemişlerdir. Sıcaklık artışının, endotermik bir reaksiyon olan buhar reformlama reaksiyonunun olmasını desteklediğini, ancak ekzotermik reaksiyonlar olan termal parçalanma ve ters su gazı reaksiyonlarını engellediğini belirtmişlerdir. Su buharı/asetik asit (H2O/AcOH) besleme oranının, önemli ölçüde WGS dengesini ve SR reaksiyonlarını etkileyen ikinci en önemli parametre olduğunu bildirmişlerdir. Gerçekleştirilen bu çalışma ile su buharı/asetik asit (H₂O/AcOH) oranı 2 iken ve 700°C'nin üstünde olan sıcaklıklarda termodinamik olarak hidrojence zengin sentez gazı üretmenin mümkün olduğunu belirlemişlerdir [32].

Chen ve diğerleri (2017) yaptıkları derleme çalışmasında, asetik asit buhar reformlama (AASR) reaksiyonuna yönelik katalizör gelişimi ve katalizör deaktivasyonunu içeren

katalizörler hakkında mevcut araştırmaları değerlendirmişlerdir. AASR reaksiyonunda kullanılan katalizörler arasında, rodyum (Rh) ve platin (Pt) içerikli katalizörlerin verimli olduğunu ancak yüksek maliyetleri sebebiyle büyük ölçekte kullanımı sınırlandırıldığını belirtmişlerdir. Maliyet sorununu çözebilmek için daha ucuz geçiş metallerinden, özellikle nikel (Ni) içerikli katalizörlerin de yüksek aktivite gösterdiğini fakat esas olarak kok oluşumundan kaynaklanan katalizör deaktivasyonunun üstesinden gelinmesi gereken en büyük zorluk olduğunu vurgulamışlardır. Zirkonyum (Zr) içerikli CeO₂ katalizörün, kok birikimini azaltabildiğini ve La₂O₃ desteğinin La₂O₂CO₃ oluşturarak iyi bir karbon direnci özelliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu nedenle Zr, Ce ve La türleri tarafından desteklenen Ni içerikli katalizörlerin, büyük ölçüde asetik asit buhar reformlama reaksiyonu için umut verici olabileceğini eklemişlerdir [33].

Hu ve diğerleri (2012) yaptığı çalışmada, alümina (Al₂O₃) destekli farklı metalik nikel (Ni) türlerinin asetik asit ve asetondan hidrojen üretimi reaksiyonunda katalitik davranışı incelemişlerdir. Alümina ile zayıf bir şekilde etkileşime giren Ni türleri, sadece ihmal edilebilir bir reformlama aktivitesi gösterirken, alümina ile etkileşime giren Ni türlerinin, buhar reformlama reaksiyonu için oldukça aktif ve etkili olduğunu belirtmişlerdir. Farklı nikel türleri karşılaştırıldığında, alümina ile güçlü bir şekilde etkileşime giren Ni türlerinin, daha büyük parçacık boyutlarında olup yan reaksiyonlar ile yan ürünlere (CH₄, CO) neden olduğu ve sonuç olarak ciddi kok oluşumuna yol açtığını gözlemlemişlerdir. Bu çalışma ile farklı nikel türlerinin asetik asit buhar reformlama reaksiyonunda ayırt edici aktiviteler gösterdiğini ve büyük partikül boyutlu (13 ve 28 nm) nikel içerikli alümina katalizörlerin yan reaksiyonlara ve bu reaksiyonlara bağlı olarak kok oluşumuna neden olduğunu belirtmişlerdir [34].

Pu ve diğerleri (2018) yaptığı çalışmada, asetik asit buhar reformlanma reaksiyonlarında kullanılmak üzere metal sinterleşme ve kok oluşumuna karşı yüksek dirençli yeni bir katalizör elde etmek için SiO₂, AI₂O₃, CeO₂ ve TiO₂ destekli nikel çekirdekli kabuk katalizörleri hazırlamışlardır. Kabuk kalınlığı, kabuk türleri ve çekirdek partikül büyüklüğünün asetik asidin buharlı reformlanma reaksiyonu üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Hazırlanan Ni çekirdekli kabuk katalizörlerinin, nikel partikülleri ile karşılaştırıldığında, kabukların koruması sayesinde nikel sinterleşmesine karşı yüksek direnç gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Aktivite testleri sonucu kullanılan çekirdek-kabuk katalizörleri üzerinde oluşan kokun, esas olarak grafit karbon olduğu ve Ni@Al₂O₃

katalizörünün düşük miktarda kok oluşumu göstererek üstün bir kok direnci sergilediğini belirtmişlerdir. Katalitik aktivite testleri sonucu Ni@Al₂O₃ katalizörünün, çok daha küçük nikel parçacık boyutundan dolayı neredeyse tam asetik asit dönüşümü ve 750°C'de %100 dönüşüm ve %91,2'ye kadar hidrojen seçiciliği ile mükemmel bir aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir [35].

Choi ve diğerleri (2019) yaptıkları çalışmada, biyokütleden elde edilen asetik asit katalitik buhar reformlama reaksiyonu ile hidrojen üretimini Mg, La, Cu ve K ile modifiye edilmiş nikel alümina (NA) katalizörlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Hazırlanan Ni/ɣ-Al₂O₃, Ni/Mg/ɣ-Al₂O₃, Ni/La/ɣ-Al₂O₃, Ni/Cu/ɣ-Al₂O₃ ve Ni/K/ɣ-Al₂O₃ katalizörlerini; NA, NMA, NLA, NCA ve NKA olarak adlandırmışlardır. Mg içerikli NA katalizörünün (NMA) düşük sıcaklıkta asetik asit reformlama reaksiyonu için en iyi performansı (Reaksiyon sıcaklığı olarak oldukça düşük bir sıcaklık olan 450°C'de yaklaşık %100 H₂ ve karbon seçiciliği) gösterdiğini, en kötü performansı ise Cu içerikli NCA katalizörünün (yaklaşık %60 dönüşüm ve yaklaşık %70 H₂ seçiciliği) gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Bunun yanı sıra Ni/Mg/ɣ-Al₂O₃ katalizörü üzerinde biriken karbon miktarının, Ni/ɣ-Al₂O₃ üzerinde biriken karbon miktarının [36].

Karaman ve diğerleri (2017) yaptıkları çalışmada, asetik asit (AcOH) buhar reformlama reaksiyonunu, mezogözenekli alümina destekli mono- ve bi-metalik nikel (Ni) ve/veya bakır (Cu) içeren katalizörler varlığında araştırmışlardır. Mono-metalik ve bi-metalik Cu ve/veya Ni içeren alümina katalizörlerini, EISA prosedürü ile mezogözenekli alümina (MA) sentezini takiben emdirme yöntemiyle metalleri ilave ederek hazırlamışlardır. Asetik asit buhar reformlama reaksiyonunda mezogözenekli alümina destekli Cu ve Ni bazlı katalizörlerin katalitik performanslarının karşılaştırılması ile Ni bazlı katalizörlerin daha aktif olduğunu, denge sınırına oldukça yakın olan %70'e yaklaşan yüksek hidrojen seçicilik değerleri verdiğini yanısıra ters su gazı reaksiyonu için de yüksek aktiviteye sahip olduklarını gözlemlemişlerdir. Ni içeren katalizörlerin katalitik aktivitelerinin asetik asit buhar reformlama reaksiyonunda oldukça yüksek olmasına rağmen, Cu içeren katalizörlere kıyasla daha fazla kok oluşumu gözlemlemişlerdir. Mono-metalik Ni ve bi-metalik Ni-Cu içeren mezogözenekli alümina katalizörlerin performanslarının karşılaştırılması sonucu bi-metalik katalizörün daha iyi performans gösterdiği görülmüş ve bu katalizör ile daha az metan (CH₄) oluşumu elde etmişlerdir [37].

Çakıryılmaz ve diğerleri (2018) yaptıkları çalışmada, zirkonyum (Zr) dahil edilmiş SBA-15 tipi mezogözenekli malzemeyi tek-kap hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlemişlerdir. Hazırlanan Zr-SBA-15 malzemesini, nikel (Ni) ve bi-metalik nikel-tungsten (Ni-W) içerikli katalizörlerin sentezinde katalizör desteği olarak kullanmışlardır. Bu katalizörlerin katalitik aktivite testlerini asetik asit buhar reformlama reaksiyonu ile gerçekleştirmişlerdir. Katalitik aktivite testleri ile SBA-15 ve Zr-SBA-15 destekli Ni bazlı katalizörlerin performanslarının oldukça kararlı olduğunu ve ayrıca asetik asit buhar reformasyonunda çok yüksek aktivite gösterdiğini ve 700°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda tam dönüşüm sağladığını gözlemlemişlerdir. Katalizöre tungsten (W) ilavesinin ürün dağılımında önemli değişikliklere neden olduğunu, aynı reaksiyon koşullarında 5Ni-50W@Zr-SBA15 katalizörü ile çok az miktarda sentez gazı CO₂ ve CH₄ (sırasıyla yaklaşık %3 ve %2) ile eşit molar miktarlarda H₂ ve CO (her biri yaklaşık %47,5) gözlemlemişlerdir. Elde edilen gaz karışımı ile bir sentez gazı üretilmesinin, dimetil eter ve Fischer-Tropsch sentezi için bir kaynak olması açısından oldukça çekici olduğunu düşünmüşlerdir. Ni içeren katalizörlere W ilavesinin, katalizörlerin kok direncini de önemli ölçüde geliştirdiğini ve asetik asit buhar reformasyonu sırasında daha yüksek kararlılığa neden olduğunu belirtmişlerdir [38].

Xue ve diğerleri (2017) yaptığı çalışmada, Ni/La₂O₃-ZrO₂ katalizörü kullanılarak asetik asit buharlı reformlama ile hidrojen üretimini araştırmışlardır. Mezogözenekli La₂O₃-ZrO₂ desteğini sol-jel sentez yöntemiyle, kütlece farklı oranlarda (%5-25) nikel (Ni) içerikli katalizörleri ise mezogözenekli La₂O₃-ZrO₂ desteği üzerine emdirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Hazırladıkları katalizörlerin katalitik aktivitesini, 550-750°C sıcaklık aralığında incelemişlerdir. Katalitik aktivite sonuçları doğrultusunda %15 Ni içerikli 15Ni/La₂O₃-ZrO₂ katalizörünün iyi bir katalitik aktivite gösterdiğini ve 600°C sıcaklıkta hidrojen (H₂) ile karbondioksit (CO₂) verimlerinin sırasıyla %89,27 ve %80,41 olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca 15Ni/La₂O₃-ZrO₂ katalizörünün, 20 saatlik bir süre boyunca kararlı katalitik aktivite sürdürdüğünü belirtmişlerdir [39].

Çakıryılmaz ve diğerleri (2019) yaptığı çalışmada, zirkonyum (Zr) ilave edilmiş MCM-41 (25Zr-MCM-41) destekli nikel (Ni) veya bakır (Cu) içerikli katalizörlerin katalitik performanslarını, 750°C sıcaklıkta asetik asit buhar reformlama reaksiyonu ile araştırmışlardır. Yeni bir mezogözenekli katalizör destek malzemesini, Zr metalinin MCM-41 yapısına tek-kap sentez yöntemi kullanılarak eklenmesiyle sentezlenmişlerdir. MCM-41 ve Zr metalinin dahil olduğu MCM-41 (25Zr-MCM-41) destekli Ni veya Cu (%5 ve %10)

içerikli katalizörleri emdirme sentez yöntemi ile sentezlemişlerdir. Zr katkısı sonucunda **MCM-41** malzemesinin düzenli gözenek yapısında bir miktar deformasyon gözlemlemişlerdir. Katalitik aktivite testi sonuçları ile Zr'un dahil olduğu MCM-41 malzemelerinin katalitik performanslarının MCM-41 destekli malzemelerden daha kararlı olduğunu ve Cu ve Ni içerikli katalizörlerin performanslarının karşılaştırılması sonucu Cu'ın asetik asit buhar reformlama reaksiyonu için iyi bir katalizör olmadığını gözlemlemişlerdir. %5 ve %10 Ni içerikli katalizörlerin, yüksek hidrojen seçiciliği elde etmek için oldukça umut verici sonuçlar verdiğini, katalizörlerin optimum Ni içeriğinin %5 olarak belirlendiğini ve %10 Ni içeren malzemenin katalitik performansının, daha büyük Ni kristallerinin oluşumu nedeniyle %5 Ni içeren katalizör kadar iyi olmadığını belirtmişlerdir. Zirkonyumun MCM-41 yapısına tek-kap sentez yöntemiyle eklenmesinin aktiviteyi ve Ni emdirilmiş katalizörlerin kararlılığını arttırdığı sonucuna ulaşmışlardır. Gerçekleştirilen çalışma sonucu %5 Ni emdirilmiş 25Zr-MCM-41 malzemesinin asetik asit buhar reformasyonu ile hidrojen üretimi için oldukça umut verici bir katalizör olduğunu kanıtlamışlardır [40].

Junior ve diğerleri (2019) yaptığı çalışmada, asetik asit buhar reformlama gibi katalitik sistemlerde kalsiyum (Ca) içeriğinin aktivite ve sentez gazı oluşumuna etkisini araştırmayı amaçlamışlardır. Asetik asit buharlı reformlama reaksiyonu için La_{1-x}Ca_xNiO₃ perovskit tip malzemeleri (x =0; 0,15; 0,3 ve 0,5) indirgeyerek Ni/CaO-La₂O₃ katalizörlerini hazırlamışlar ve değerlendirmişlerdir. Hazırlanan malzemelerin karakterizasyon çalışmalarını X-ışını kırınımı (XRD) ve sıcaklık programlı indirgeme (TPR) yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Katalitik aktivite testlerini, 400-700°C sıcaklıklar arasında indirgenmiş La_{1-x}Ca_xNiO₃ katalizörleri ile 600°C sıcaklıkta değerlendirmişlerdir. Katalitik aktivite test sonuçları ile daha fazla miktarda suyun dönüştürülebilmesi ile kalsiyum oksit varlığının doğrudan hidrojen oluşumunu desteklediğini ve ketonlaşma oluşumunu sınırladığını belirtmişlerdir [41].

Kumar ve diğerleri (2019) yaptığı çalışmada, asetik asit buhar reformlama reaksiyonu (AASR) sırasında katalizör yüzeyi üzerinde kok birikmesine neden olabilecek reaksiyonları araştırmışlardır. Mevcut literatüre dayanan bu çalışmada esas olarak kok birikimi nedeniyle katalizör deaktivasyonuna ve AASR sırasında katalizör deaktivasyonunu en aza indirmeye odaklanmışlardır. Sıcaklık ve buhar/karbon besleme (S/C) oranı gibi farklı çalışma parametrelerinin sadece ürün dağılımını değil, reaksiyon sırasındaki karbon oluşumunu da etkilediğini belirtmişlerdir. Katalizör hazırlama yöntemlerinin, bi-metalik katalizörleri

içeren aktif metal katalizörünün, katalizörlerin destek türünün ve mikro-yapısının, reformlama reaksiyonları sırasında kok direnci davranışı ve katalizör stabilitesi üzerindeki etkilerini ayrıntılı olarak açıklamışlardır. Mevcut katalizörler arasında Rh ve Pt bazlı katalizörlerin mükemmel katalitik aktivite, uzun süreli kararlılık ve düşük kok oluşumu sergilediğini fakat yüksek maliyetleri sebebiyle endüstriyel ölçekte kullanılmalarının sınırlı olduğunu belirtmişlerdir. Farklı geçiş metalleri arasında, Ni bazlı katalizörlerin daha ucuz ve hidrojen üretimine karşı yüksek performans gösterdiğini, nikel metalinin ZrO₂, CeO₂, LaO₂ tipi oksit desteği üzerinde umut verici bir katalizör olabileceğini söylemişlerdir. Reformlama reaksiyonu sırasında az miktarda oksijen eklenmesinin katalizör yüzeyi üzerinde biriken karbonu gazlaştırarak koklaşmayı en aza indirmeye de yardımcı olduğunu belirtmişlerdir [42].

Zhang ve diğerleri (2020) yaptıkları çalışmada, nikel (Ni) içerikli alümina (Al₂O₃) katalizörüne baryum (Ba) ilavesinin, asetik asit reformlama reaksiyonunda oluşan ara ürünler üzerindeki etkisini, katalizörün koklasmaya karşı direncini ve reaksiyon sonrası oluşan kokun özelliklerini incelemişlerdir. Katalizör hazırlanırken ticari Al₂O₃ destek malzemesi kullanmışlar, malzeme yapısına baryum (%0, 0,5, 1, 2,5, 5, 7,5, 10 ve 15) ve (%15) nikel metallerini ıslak emdirme yöntemi ile eklemişlerdir. Hazırlanan Ba-Ni/Al₂O₃ katalizörünün karakterizasyon çalışmalarını XRD, H₂-TPR, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ve TPD yöntemlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Katalizörün katalitik aktivite testlerini, 300-600°C sıcaklık aralığında buhar reformlama reaksiyonu ile 0,5 gr katalizör ve sabit buhar/karbon oranı (S/C=5) ile incelemişlerdir. Alümina (Al₂O₃) ve BaO arasındaki katı faz reaksiyonu, alümina yapısını yeniden şekillendiren BaAl₂O₄'i oluşturduğunu, bu durumda da spesifik yüzey alanında bir azalmaya ve metalik nikelin sinterleşmeye karşı direncinde bir artışa neden olduğunu gözlemlemişlerdir. Özellikle, Ni esaslı katalizörlere Ba metali eklenmesinin, asetik asit buhar reformlanmasına yönelik katalitik aktivitelerini önemli ölçüde arttırdığını belirtmişlerdir. Sonuçlar doğrultusunda, 600°C'de %2,5 Ba içerikli Ni/Al₂O₃ katalizörünün yüksek asetik asit dönüşümü ve hidrojen verimi verdiğini gözlemlemişlerdir [43].

3. DENEYSEL YÖNTEM

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, kimyasal proseslerde kullanılmak üzere mezogözenekli, yüksek yüzey alan değerine, düzgün gözenek boyut dağılımına ve yüksek termal kararlılığa sahip malzeme geliştirilmesi ile geliştirilen katalizörlerin asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonunda aktivite testleri amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda üstün özelliklere sahip silika esaslı TUD-1 ve Al-TUD-1 destek malzemeleri hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiştir. Destekler üzerine Ni metali emdirilerek Ni@TUD-1 ile Ni@Al-TUD-1 katalizörleri ve doğrudan sentez yöntemiyle Ni/TUD-1 ile Ni/Al-TUD-1 katalizörleri hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları; X-ışını kırınımı (XRD), N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon (BET-BJH), Termogravimetrik analiz-Diferansiyel termal analiz (TGA-DTA), Endüktif eşleşmiş kütle plazma spektroskopisi (ICP-MS) ve Pridin-DRIFT analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin asetik asit su buharı reformlama reaksiyonunda aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Katalitik aktivite testleri 1/2,5 (Asetik Asit/Su) besleme oranında ve toplam akış hızı sabit tutularak (82,5 cm³/dk); farklı reaksiyon sıcaklıklarında (600-750°C) sürekli akış dolgulu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. H₂ seçicilikleri ve asetik asitten hidrojen dönüşüm oranları değerlendirilmiştir. Deneysel yöntem; destek malzemeler ile katalizörlerin sentezi, katalizörlerin karakterizasyonu ve farklı sıcaklıklarda asetik asidin su buharı reformlanma çalışmaları olmak üzere üç ana başlık olarak sunulmuştur.

3.1. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Bu bölümde hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiş üstün özelliklere sahip silika esaslı (TUD-1, Al-TUD-1) destek malzemelerin, emdirme yöntemiyle sentezlenmiş silika destekli (TUD-1) Ni içerikli katalizörlerin (Ni@TUD-1, Ni@Al-TUD-1) ve doğrudan sentez yöntemiyle hazırlanan Ni içerikli katalizörlerin (Ni/TUD-1, Ni/Al-TUD-1) sentez basamakları verilmiştir.

3.1.1. Hidrotermal sentez yöntemi ile üstün özelliklere sahip silika esaslı destek malzemelerin sentezi

Yürütülen yüksek lisans çalışmasında silika esaslı TUD-1 ve Al-TUD-1 destek malzemeleri hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. Sentezde kullanılan kimyasal malzemeler ve sentez basamakları aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

- 1. Trietanolamin (C₆H₁₅NO₃), (TEA, %97), Merck
- 2. Tetraetil ortosilikat ((C2H5O)4Si), (TEOS, %98), Merck
- 3. Tetraetilamonyum hidroksit (C8H21NO), (TEAOH, %35 suda), Aldrich
- 4. Tetraetilen glikol ($C_8H_{18}O_5$), (TEG, \geq %98), Merck
- 5. Alüminyum izopropoksit (C₉H₂₁AlO₃), (\geq %98), Merck
- 6. Etanol (C₂H₆O), (\geq %99,9), Merck
- 7. 2-Propanol (C₃H₈O), (\geq %99,5), Sigma-Aldrich
- 8. Deiyonize su

i) <u>TUD-1 sentez yöntemi</u>

TUD-1 sentezinde 4 ana bileşen vardır. Bu bileşenler; şablon (template) olarak trietanolamin (TEA), silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS), tetraetil amonyum hidroksit (TEAOH) ve çözücü olarak deiyonize sudur. Bu bileşenlerin TUD-1 sentezinde molar oranı; 1SiO₂: 0,3TEAOH: 1TEA: 11H₂O olarak kullanılmıştır.

Hidrotermal sentez basamakları

- 1) Öncelikle belirtilen oranlarda trietanolamin (TEA, %97) ve su (H₂O) karışımı hazırlanır.
- 2) Karışıma tetraetil ortosilikat (TEOS, %98) damla damla ilave edilir.
- 3) Karıştırma işleminin sonunda, tetraetilamonyum hidroksit (TEAOH, %35) karışıma damla damla ilave edilir.
- 4) Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılır.
- 5) Karışım 24 saat boyunca oda sıcaklığında yaşlandırma işlemine tabi tutulur.
- 6) Yaşlandırma işlemi sonrası 100°C'de 24 saat kurutulur.
- Teflon kaplı otoklavda 180°C'de 4 saat hidrotermal sentez gerçekleştirilir. Elde edilen katıya kuru hava akışı altında 650°C'de 10 saat süreyle kalsinasyon işlemi uygulanır.

Şekil 3.1'de hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan TUD-1 katalizörünün sentez basamakları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Yeni nesil mezogözenekli TUD-1 katalizörü sentez şeması

ii) <u>Al-TUD-1 sentez yöntemi</u>

Al-TUD-1 malzemesinin sentezinde alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit ve şablon (template) olarak da trietanolamin (TEA) yerine tetraetilen glikol (TEG) kullanılmıştır. Destek malzemesinin sentezindeki bileşenlerin molar oranı; 1(Al(iPrO)₃): 1(TEG): 8(EtOH): 6(i-PrOH): 2-20(H₂O) şeklindedir.

Hidrotermal sentez basamakları

- Öncelikle alüminyum kaynağı alüminyum izopropoksit, etanol ve 2-propanol ile çözülerek 45°C'de karıştırılmaya başlanır.
- Karışıma silika kaynağı (TEOS, %98) ve tetraetilen glikol TEG ilave edilir. 1 saat 45°C'de karıştırılır.
- 3) Daha sonra deiyonize su, etanol ve 2-propanol içinde çözülür.
- Hazırlanan çözelti 1 saat süresince 45°C'de karışmış olan karışım üzerine damla damla eklenir.
- 5) Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılır.
- 6) Karışım 12-24 saat arasında oda sıcaklığında yaşlandırma işlemine tabi tutulur.
- 7) Yaşlandırma işlemi sonrası 100°C'de 24 saat kurutulur.

 Teflon kaplı otoklavda 180°C'de 20 saat hidrotermal sentez gerçekleştirilir. Elde edilen katıya kuru hava akışı altında 650°C'de 10 saat süreyle kalsinasyon işlemi uygulanır.

Şekil 3.2'de hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan Al-TUD-1 katalizörünün sentez basamakları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Yeni nesil mezogözenekli Al-TUD-1 katalizörü sentez şeması

3.1.2. Islak emdirme yöntemi ile Ni içerikli Ni@TUD-1 ve Ni@Al-TUD-1 katalizörlerinin sentezi

Tez çalışması kapsamında kütlece %5 Ni içerecek şekilde nikel nitrat tuzu kullanılarak TUD-1 ve Al-TUD-1 destekli malzemeler emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir.

Kullanılan kimyasallar

- TUD-1
- Al-TUD-1
- Nikel (II) nitrat hekzahidrat (Ni(NO₃)₂.6H₂O) (\geq %99), Merck
- Deiyonize su

Ni içerikli malzemelerin sentez basamakları

- 1) 650°C'de kalsine edilen destek malzemesi TUD-1 ve Al-TUD-1, kütlece yüzdesi belirlenen miktarda nikel kaynağından hazırlanan 0,1 M çözeltisine eklenir.
- 2) Karışım 80°C'de 2 saat karıştırılır.
- 3) 110°C de bir gece etüvde bekletilerek kurutma işlemi gerçekleştirilir.
- 4) Elde edilen katalizörler 10 saat süresince 650°C sıcaklıkta kuru hava akışı altında kalsinasyona tabi tutulur.
- 5) Daha sonra 2 saat 750°C sıcaklıkta hidrojen akışı altında indirgeme işlemi yapılır.

Şekil 3.3'te emdirme yöntemiyle hazırlanan Ni@TUD-1 ve Ni@Al-TUD-1 katalizörlerinin sentez basamakları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Emdirme yöntemi ile Ni içerikli TUD-1 ve Al-TUD-1 destekli malzemelerin sentez şeması

3.1.3. Tek-Kap yöntemi ile Ni içerikli Ni/TUD-1 ve Ni/Al-TUD-1 katalizörlerinin sentezi

i) <u>Tek-kap yöntemi ile Ni/TUD-1 sentezi</u>

Tek-kap yöntemiyle hazırlanan Ni/TUD-1 sentezinde kullanılan kimyasalların molar oranı; 1SiO₂: 0,3TEAOH: 1TEA: 11H₂O şeklindedir ve Ni miktarı da kütlece %5 olacak şekilde ayarlanmıştır.

Ni/TUD-1 sentez basamakları

- 1) Öncelikle belirtilen oranlarda trietanolamin (TEA, %97) ve su (H₂O) karışımı hazırlanır.
- Üzerine nikel tuzu eklenir ve ardından karışıma tetraetil ortosilikat (TEOS, %98) damla damla ilave edilir.
- 3) Karıştırma işleminin sonunda, tetraetilamonyum hidroksit (TEAOH, %35) karışıma damla damla ilave edilir.
- 4) Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılır.
- 5) Karışım 24 saat boyunca oda sıcaklığında yaşlandırma işlemine tabi tutulur.
- 6) Yaşlandırma işlemi sonrası 100°C'de 24 saat kurutulur.
- 7) Teflon kaplı otoklavda 180°C'de 4 saat hidrotermal sentezi gerçekleştirilir.
- 8) Elde edilen katı kuru hava akışı altında 750°C'de 10 saat süreyle kalsinasyon işlemi uygulanır. Daha sonra 2 saat 750°C sıcaklıkta hidrojen akışı altında indirgeme yapılır.

Şekil 3.4'te tek-kap yöntemiyle hazırlanan Ni/TUD-1 katalizörünün sentez basamakları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Tek-kap yöntemi ile Ni/TUD-1 katalizörü sentez şeması

ii) <u>Tek-kap yöntemi ile Ni/Al-TUD-1 sentezi</u>

Tek-kap yöntemiyle Ni/Al-TUD-1 malzemesinin sentezinde alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit, şablon (template) olarak da TEA yerine tetraetilen glikol (TEG) kullanılır. Sentezindeki bileşenlerin molar oranı; 1(Al(iPrO)₃): 1(TEG): 8(EtOH): 6(i-PrOH): 2–20(H₂O) şeklindedir.

Ni/Al-TUD-1 sentez basamakları

- Öncelikle alüminyum kaynağı etanol ve 2-propanol ile çözülerek üzerine nikel kaynağı olan nikel nitrat tuzu eklenir.
- 2) Daha sonra silika kaynağı TEOS ve TEG ilave edilir.
- 3) Yarım saat karıştırıldıktan sonra damla damla deiyonize su ve TEAOH eklenir.
- 4) Yarım saat daha karıştırılıp 6-12 saat arasında yaşlanmaya bırakılır.
- 5) Takiben 100°C'de 24 saat kurutulur.
- 6) Hidrotermal işlem için teflon kaplı bir otoklav içinde 200°C'de 4 saat tutulur.
- Sentezin devamında 750°C'de 10 saat süreyle kuru hava akışı altında kalsinasyona tabi tutulur. Daha sonra 2 saat 750°C sıcaklıkta hidrojen akışı altında indirgeme yapılır.

Şekil 3.5'te tek-kap yöntemiyle hazırlanan Ni/Al-TUD-1 katalizörünün sentez basamakları şematik olarak gösterilmiştir



Şekil 3.5. Tek-kap yöntemi ile Ni/Al-TUD-1 katalizörü sentez şeması

Çizelge 3.1'de hazırlanan destek malzemeler ve katalizörlerin sentez yöntemleri ile katalizör içerisindeki kütlece yüzde metal (Ni) içerikleri belirtilmiştir.

Çizelge 3.1. Hazırlanan destek malzemeler ve katalizörlerin sentez yöntemleri ile katalizör içerisindeki kütlece yüzde metal (Ni) içerikleri ve Si/Al oranları

Katalizör	Sentez Yöntemi	Kütlece % Ni	Si/Al Molar Oranı
TUD-1	Hidrotermal Sentez	-	-
Al-TUD-1	Hidrotermal Sentez	-	10-25
5Ni@TUD-1	Emdirme Yöntemi	5	-
5Ni/TUD-1	Tek-kap Yöntemi	5	-
5Ni@Al-10TUD-1	Emdirme Yöntemi	5	10
5Ni/Al-10TUD-1	Tek-kap Yöntemi	5	10
5Ni@Al-25TUD-1	Emdirme Yöntemi	5	25
5Ni/Al-25TUD-1	Tek-kap Yöntemi	5	25

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında sentezlenen destek malzemeler ve katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri (XRD), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri (BET-BJH), Termogravimetrik-Diferansiyel Termal analiz (TGA-DTA), Endüktif Eşleşmiş Kütle Plazma Spektroskopisi (ICP-MS) ve Pridin-DRIFT analizleri ile karakterize edilmiştir.

3.2.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizi

XRD analizi malzemelerin kristal yapıları ile katı fazlarının belirlenebilmesi amacıyla kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. Sentezlenen malzemelerin düşük açı bölgesindeki (2θ;0-10°) yansımalar mezogözenekli bir silika olan TUD-1 karakterizasyonunda önemlidir. Geniş açı bölgesi (2θ;10-90°) ise nikel (Ni) metalinin tayini açısından incelenmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan destek malzemeleri ve katalizörlerin XRD analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar'da bulunan Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı (Cu, Kα radyasyonuna sahip, dalga boyu 1,5406 Å olan Rigaku marka D/MAX 2200 modeli) ile gerçekleştirilmiştir.

Malzemelerin düzlemler arası uzaklık (d) değerleri Bragg yasası [44] olarak bilinen aşağıdaki eşitlik (Eş.3.1) yardımıyla belirlenmektedir.

$$n\lambda = 2dsin\theta \tag{3.1}$$

Bu eşitlikte;

n; XRD analizinde kullanılan cihaz ve numuneye bağlı olan bir sabittir ve bu çalışmada 1 olarak kabul edilmiştir,

 λ ; Dalga boyu (Cu K α =0,15406 nm),

d; Malzemelerin düzlemler arası uzaklığı ve

 θ ise kırınım (Bragg) açısını (derece) ifade etmektedir.

Ayrıca malzemelerin kristal boyutunu belirleyebilmek için Scherrer yasası (Eş.3.2) kullanılmaktadır [44].

$$L = \frac{n\lambda}{\beta cos\theta}$$
(3.2)

Burada eşitlikte;

L; Kristal boyutu,

 λ ; Dalga boyu (Cu K α =0,15406 nm),

n; XRD analizinde kullanılan cihaz ve numuneye bağlı olan bir sabittir ve bu çalışmada 1 olarak kabul edilmiştir,

β; XRD deseninde metalin en yüksek pikinin yarı genişliği (radyan), (full width at half maximum, FWHM),

 θ ise kırınım (Bragg) açısını (derece) ifade etmektedir.

Sentezlenen destek malzemeler ile katalizörlerin XRD analizi sonuçları Bragg ve Scherrer yasalarından yararlanarak yorumlanmıştır.

3.2.2. Brunauer, Emmett ve Teller (BET-BJH) yüzey alan ölçümü ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi

Katalizörlerin yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve ortalama gözenek çapı tayini N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon analizleri ile gerçekleştirilmiştir. BET izotermleri ve BJH gözenek boyut dağılımları çizilerek malzemenin gözenek davranışı hakkında bilgi edinilmiştir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan QuantoChrome-Autosorb-1C cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi için öncelikle analizi gerçekleştirilecek numune tartılır ve boş numune kabına alınır. Analiz işlemini başlatmadan önce numuneler, gözeneklerinin tamamen boşalmasını sağlamak ve içerdikleri nemi uzaklaştırmak için vakumlu ısıtma yapan degas işlemine tabii tutulurlar. Bilgisayar programı yardımıyla degas işlemi başlatılır. Degas

işlemi sona erdiğinde numune degas ünitesinden çıkarılır. Hassas terazi ile tartım işlemi yapılır ve boş kabın ağırlığından çıkarılarak analizi yapılacak nemi uzaklaşmış numunenin ağırlığı belirlenir. Numune kabı cihazın analiz ünitesine alınır, sıvı azot kabı doldurulur ve bilgisayar programı ile azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizine tabi tutulur. Bu analiz sonucunda malzemelerin "adsorpsiyon izotermleri" elde edilir. Elde edilen veriler sonuçlar ve değerlendirilmesi bölümünde verilmiştir.

3.2.5. Termogravimetrik analiz-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA)

Termogravimetrik analiz-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA), malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. TGA-DTA analizi malzeme yapısında bulunan nem miktarının belirlenebilmesi ve bozunma sıcaklığının tespit edilmesi amacıyla eşzamanlı olarak gerçekleştirilebilen bir yöntemdir. Artan sıcaklığa bağlı olarak malzeme yapısında meydana gelen kütle değişimi (TGA) ve referans malzeme ile numune arasındaki sıcaklık farkı (DTA) bu analizde birlikte ölçülmektedir. Analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan "Setaram Labsys Termogravimetri Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi (TG/DT)" ile yaptırılmıştır. Yanısıra reaksiyon sonrası katalizörlerin termal davranışları, kok oluşumları hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla TGA-DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda elde edilen TGA-DTA analizleri, sonuçlar ve değerlendirmeler bölümünde detaylı olarak incelenmiştir.

3.2.6. Endüktif eşleşmiş kütle plazma spektroskopisi (ICP-MS)

Endüktif eşleşmiş kütle plazma spektroskopisi (ICP-MS), numunelerin yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya (genellikle argon) gönderilerek moleküler bağların kırıldığı ve atomların iyonlaştırıldığı bir analitik tekniktir. ICP-MS çok hızlı bir şekilde farklı kütleleri ölçebildiği için, çoklu element ölçüm cihazı olarak düşünülebilir. ICP-MS analizi, hazırlanan katalizörlerin içerisindeki metal konsantrasyonunu belirleyerek % Ni miktarını tayin etmek amacıyla yapılmıştır. Analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer DRC II model ICP-MS cihazı ile yapılmıştır.

3.2.7. Pridin-DRIFT

Sentezlenen katalizörlerin asidik bölgelerinin belirlenebilmesi için Pridin-DRIFT analizleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan JASCO marka FT/IR-4700 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan destek malzemeleri ile katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla yürütülen karakterizasyon çalışmaları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

	Reaksiyon öncesi				Reaksiyon sonrası	
	XRD	BET-BJH	TGA-DTA	ICP-MS	Pridin- DRIFT	TGA-DTA
	Hidroterma	l sentez yöntei	mi ile hazırlana	in destek malze	emeler	
TUD-1	\checkmark	\checkmark	\checkmark	-	\checkmark	\checkmark
Al-10TUD-1	\checkmark	\checkmark	-	\checkmark	\checkmark	\checkmark
Al-25TUD-1	\checkmark	\checkmark	-	\checkmark	-	-
	En	ndirme yöntem	i ile hazırlanan	katalizörler		
5Ni@TUD-1	\checkmark	\checkmark	-	\checkmark	-	\checkmark
5Ni@Al-10TUD-1	\checkmark	\checkmark	-	-	-	\checkmark
5Ni@Al-25TUD-1	\checkmark	\checkmark	-	-	-	-
Tek-kap yöntemi ile hazırlanan katalizörler						
5Ni/TUD-1	\checkmark	\checkmark	-	\checkmark	\checkmark	\checkmark
5Ni/Al-10TUD-1	\checkmark	\checkmark	-	\checkmark	\checkmark	\checkmark
5Ni/Al-25TUD-1	\checkmark	\checkmark	-	\checkmark	-	\checkmark

	$\gamma_{2} = 1 = 2 \gamma_{1}$	O = + 1 = =	1	1	1-14:	- ··· 1 ··· - 1-·	· - ····	1	- 1
	170000 1700	Nentezienen	karalizorier.	The $\sigma eration rate of the constant of the co$	PRIESTITI	en karaki	erizasvon a	ranem	aian
•	φ 1201 g φ $J. 2$.	Dentezienen	Ratanzontei	IIC gois	<i>c</i> Kicştii II	on Karak		çanşını	ulull
	, .			<u> </u>	, ,		2	, ,	

3.3. Farklı Sıcaklıklarda Asetik Asidin Su Buharı Reformlanma Test Çalışmaları

Yürütülen yüksek lisans tez çalışması kapsamında sentezlenen Ni içerikli katalizörlerin asetik asitin su buharı reformlanma reaksiyonunda katalitik aktivitelerinin incelenmesi toplam besleme akış hızı (82,5 ml) ve beslemedeki Asetik asit/Su/Argon molar oranı (1/2,5/2) sabit tutularak farklı reaksiyon sıcaklıklarında (600, 650, 700 ve 750°C), Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisligi Bölümü Kimyasal Reaksiyon Mühendisligi ve Kinetik Laboratuvarı'nda mevcut olan sürekli akış dolgulu reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada reaktan ve ürün analizlerinde Propaq S kolonu içeren, termal iletkenlik dedektörlü (TCD) Gaz Kromotograf cihazı kullanılmıştır. Deney sistemi, besleme gaz karışımının oluşturulduğu bölüm, sabit sıcaklıkta reaksiyonun gerçekleştiği tüp firin bölümü ve reaktör çıkışındaki gazların analizinin yapıldığı gaz kromatografi (GC) bölümü olmak üzere 3 kısımdan oluşmaktadır.

Besleme gaz karışımının oluşturulduğu bölüm bir adet Ar gaz tüpü, şırınga pompa, evaporatör, varyak, by-pass hattı ve sabun akış ölçerden oluşmaktadır. Sistemdeki argon gazı taşıyıcı gaz olarak kullanılmaktadır. Asetik asit/Su karışımı şırınga pompa ile evaporatöre gönderilir. Varyak ve ısıtıcı bantlar buharlaştırıcıda gaz haline getirilmiş reaktanların sıvılaşmasını önler. By-pass hattı gaz akış hızının kontrolünü sağlamaktadır.

Sabit sıcaklıkta reaksiyonun gerçekleştiği tüp fırın bölümü tüp fırın, quartz cam reaktör, varyak, sabun akış ölçer ve geri soğutucu sistemini içermektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda toz halde kullanılan katalizörlerin basınç düşüşüne sebep olması nedeniyle katalizörler pellet haline getirilerek iç çapı 6 mm olan quartz cam reaktör merkezine her iki taraftan da cam yünü ile desteklenerek doldurulur ve reaktör sabit sıcaklıkta reaksiyon gerçekleştirilmek üzere tüp fırına yerleştirilir. Varyak ile ısıtılan ısıtıcı bantlar reaksiyon sonucunda oluşan ürünün gaz akış hattı boyunca yoğuşmasını önler. Sistemdeki geri soğutucu, asetik asit su buharı ile reformlama reaksiyonuna girmeyen asetik asit ve suyun ortamda birikmesi için kurulmuştur. Bu bölümde bulunan sabun akış ölçer de gaz akış hızının kontrolünü sağlamaktadır.

Deney sisteminin son bölümü ise reaktörden çıkan gaz ürünlerin analizinin gerçekleştiği kısımdır. Bu bölüm gaz kromotograf cihazından (GC) (Agilent Model 6890N), bu cihazın taşıyıcı gazı ve referans gazı olan Ar tüpü ile kuru hava tüpünden ve GC cihazından alınan

verilerin aktarılarak görüntülendiği bilgisayardan oluşmaktadır. Sistemdeki GC cihazı bir TCD (Termal İletkenlik Detektörü) ve bir Porapak S kolonu ile donatılmıştır. Sıvı ve gaz ürünler ayrı olarak enjeksiyon yapılarak gaz kromatografi cihazı ile analiz edilmektedir.

Farklı sıcaklıklarda asetik asidin su buharı reformlanma reaksiyonunda kullanılan deneysel sistemin şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Konvansiyonel bir tüp fırın ile ısıtmanın sağlandığı dolgulu kolon sürekli akış reaktör sistemi

Farklı sıcaklıklarda asetik asidin su buharı reformlanma deneylerinin yapılışında aşağıdaki basamaklar izlenmiştir:

- Katalizörler deney sisteminde test edilmeden önce 750°C'de 2 saat boyunca H₂ gazı akışında indirgenir.
- 2. İndirgenmiş katalizörden 0,25 g tartılır, numuneye 90 sn 100 bar basınç uygulanır. Tablet haline gelen katalizör kırılarak 1-2 mm'lik elekler yardımıyla elenerek eşit boyutta partiküller oluşturulur. Pellet haline getirilen katalizörden 0,1 g hazırlanarak iç çapı 6 mm olan quartz cam reaktör merkezine her iki taraftan da cam yünü ile desteklenerek doldurulur.
- 3. Sistemin by-pass hattı kontrol ve güvenlik için sol tarafa çevrilir. Daha sonra sistemin taşıyıcı gazı olan Ar gazı açılır.

- 4. Asetik asit/Su (molar oranı 1/2,5) karışımı şırıngaya çekilir ve şırınga pompaya yerleştirilir. Ardından şırınga pompa açılır.
- 5. Katalizör doldurulmuş quartz reaktör sabit sıcaklıkta reaksiyonun gerçekleşeceği tüp fırına yerleştirilir.
- 6. Gaz kromotograf cihazı için gereken taşıyıcı gaz ve referans gaz olan Ar gazı ile kuru hava açılır.
- Deney sisteminde gaz akış kontrolüne başlanır. Gaz akış hızları normal ise (5 ml'yi ≈ 10 sn) sistemdeki tüm cihazların fişleri takılır.
- Evaporatör sıcaklığı 150°C'ye ayarlanır. Tüp firin sıcaklığı deneyin yapılacağı sıcaklığa (600, 650, 700 ya da 750°C) ayarlanır. Sistemdeki varyakların sıcaklıkları sırasıyla soldan sağa olmak üzere 240, 270 ve 100°C'ye ayarlanır.
- 9. GC cihazı açılır ve hazır duruma geldikten sonra bilgisayar açılır. Pc analiz için ayarlandıktan sonra deneye başlanır.
- 10. Şırınga pompa akış hızı 1 ml/dk ayarlanır sabun akış ölçerler ile akış kontrolünün ardından şırınga pompa 0,047 ml/dk'ya ayarlanır. Tekrar akış kontrolünün ardından sistem by-pass hattından GC tarafına çevrilir. 30 dk'da bir analiz yapılarak 3 saat boyunca deney gerçekleştirilir. Deneyin 1., 2. ve 3. saatlerinde geri soğutucuda biriken sıvılar toplanır ve tartım yapılır.
- 11. Üç saatlik analizin ardından katalizör dolu quartz reaktör tüp fırından çıkarılır ve boş quartz reaktör tüp fırına yerleştirilir. Deney sırasında toplanan sıvılar GC cihazına enjekte edilerek analizleri gerçekleştirilir.
- 12. Sıvı analizleri sırasında deney sistemindeki hatların temizlenmesi için sisteme şırınga pompa ile etanol verilir. Sıvı analizlerinin sonunda GC cihazını temizleme amacıyla son olarak cihaza etanol enjekte edilir.
- 13. Etanol analizinin ardından bilgisayar kapatılır ve GC cihazının soğuması beklenir. Soğuma tamamlandıktan sonra tüm gazlar kapatılarak deney sonlandırılır.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında yapılan bu çalışma ile biyokütle kaynaklı asetik asitten reformlama reaksiyonu ile hidrojen üretiminde kullanılmak üzere mezogözenekli, yüksek yüzey alan değerine ve yüksek katalitik aktiviteye sahip, kok oluşumuna dirençli, düzgün gözenek boyut dağılımı ile yüksek termal kararlılığa sahip malzeme geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda silika esaslı TUD-1 ve Al-TUD-1 (Si/Al=10 ve Si/Al=25 olan) destek malzemeleri hidrotermal sentez yöntemiyle, kütlece %5 Ni içerikli Ni@TUD-1 ve Ni@Al-TUD-1 katalizörleri emdirme yöntemiyle ve kütlece %5 Ni içerikli Ni/TUD-1 ve Ni/Al-TUD-1 katalizörleri tek-kap yöntemiyle hazırlanmıştır.

Bu bölüm, hazırlanan destek malzemeler ile katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon sonuçları ve farklı sıcaklıklarda asetik asidin su buharı reformlanma reaksiyonunda test edilen katalizörlerin katalitik aktivite test sonuçları olmak üzere iki ana kısımdan oluşmaktadır.

4.1. Hazırlanan Destek Malzemeler ile Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi ve Sonrası Karakterizasyon Sonuçları

Gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışması kapsamında sentezlenen mezogözenekli destek malzemeler ile katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için farklı karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Hazırlanan mezogözenekli destek malzemelerin ve metal içerikli katalizörlerin karakterizasyon bulgularına ait sonuçlar alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.1.1. TUD-1 destek malzemesi

Saf TUD-1 destek malzemesi hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan TUD-1 destek malzemesinin öncelikli, karakterizasyonu; XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, reaksiyon öncesi TGA-DTA ve Pridin-Drift analizleri gerçekleştirilmiştir.

Hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmış, 650°C sıcaklıkta kalsine edilmiş saf TUD-1 malzemesinin yapı tayini için yapılan X-ışını kırınım (XRD) deseni Şekil 4.1'de verilmiştir. Literatür araştırması sonucunda TUD-1 malzemesinin XRD analizlerinde karakteristik bir adet pik verdiği görülmüştür. TUD-1 malzemesine ait silika yapısını gösteren bu ana

karakteristik pik 20: 0,5-2° aralığında görülmektedir [29]. Sentezlenen TUD-1 malzemesinin Şekil 4.1'de verilen XRD deseni incelendiğinde TUD-1'in yapısına ait karakteristik pik (20: 1,72°) görülmektedir. Analiz sonucunda, elde edilen sonucun literatür değerleriyle karşılaştırılması neticesinde TUD-1 destek malzemesinin başarıyla sentezlendiği görülmüştür [10-29].



Şekil 4.1. TUD-1 destek malzemesinin X-ışını kırınım (XRD) deseni (dar açı)

Saf TUD-1 malzemesinin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi gibi özelliklerinin belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen TUD-1 destek malzemesinin yapısal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. TUD-1 destek malzemesinin çoklu nokta yüzey alanı 780 m²/g olarak, BJH adsorpsiyon gözenek çapı ise 4,2 nm olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. TUD-1 destek malzemesinin yapısal ve fiziksel özellikleri

Numune	Adsorpsiyon Çoklu Numune Nokta Yüzey Alanı (S _{BET}), m²/g		Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi (V _g), cm ³ /g
TUD-1	780	4,2	0,88

Hazırlanan TUD-1 destek malzemesinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.2'de, BJH adsorpsiyon yöntemiyle belirlenen gözenek çapı dağılımı Şekil 4.3'te verilmiştir. Sentezlenen TUD-1 destek malzemesi IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözenekli yapı ile uyumlu Tip IV türü izoterm davranışı göstermektedir. Bu izoterm türü hazırlanan malzemenin yapısının mezogözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir [29]. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri arasında H2 tipi histerisiz vardır. Bu sonuç, TUD-1 destek malzemesinin adsorpiyon-desorpsiyon mekanizmasının birbirinden farklı olduğunu göstermektedir. Gözenek çap dağılımı grafiği de sentezlenen TUD-1'in mezogözenekli yapıda olduğunu ve tek tip gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.2. TUD-1 destek malzemesine ait N2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.3. TUD-1 destek malzemesine ait gözenek çap dağılımı

Hazırlanan TUD-1 destek malzemesinin termal davranışını belirlemek amacıyla kalsine edilmemiş numuneye TGA-DTA analizi uygulanmıştır. 30-1000°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızında ve hava ortamında gerçekleştirilen saf TUD-1 destek malzemesine ait TGA-DTA analizi sonuçları Şekil 4.4'te verilmiştir. Mezogözenekli bir silika olan ve katalizör desteği olarak sıklıkla kullanılan MCM-41 malzemesi ile karşılaştırıldığında yüksek lisans tez çalışması kapsamında sentezlenen mezogözenekli TUD-1 malzemesinin hidrotermal dayanımının benzer fakat bir miktar daha yüksek olduğu görülmektedir [40]. TUD-1 katalizörü 650°C'den itibaren termal kararlılığa ulaşmakta ve daha yüksek sıcaklıklara kadar kararlı yapısını korumaktadır.



Şekil 4.4. Kalsinasyon öncesi TUD-1 destek malzemesinin TGA-DTA analizi sonuçları

TUD-1 malzemesinin yüzey asitliklerinin belirlenebilmesi amacıyla DRIFT kullanılarak piridin adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Literatür çalışmaları doğrultusunda piridin adsorplanmış numunelerin FTIR spektrumunda Lewis asit bölgeleri 1445-1450 cm⁻¹ ve 1595 cm⁻¹ dalga boylarında pik ve Bronsted asit bölgeleri 1540 ve 1640 cm⁻¹ dalga boylarında pik vermektedir [29-44]. 1490 cm⁻¹ dalga boyundaki pik ise hem Lewis hem de Brønsted asit bölgelerinden kaynaklanmaktadır [28-29]. Saf TUD-1 destek malzemesine ait Piridin-DRIFT analiz sonucu Şekil 4.5'te verilmiştir. Piridin adsorplanmış saf TUD-1 malzemesi için gerçekleştirilen DRIFT analizinde 1446 cm⁻¹ ve 1595 cm⁻¹ dalga boylarında gözlenen absorbans pikleri TUD-1 malzemesinin yapısında Lewis asit bölgelerini bulundurduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5. Pridin adsorplanmış saf TUD-1 destek malzemesinin DRIFT analizi sonucu

4.1.2. Al-TUD-1 destek malzemesi

Si/Al molar oranı 10 ve 25 olan Al-TUD-1 destek mazlemeleri hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmışlardır. Hazırlanan malzemeler Si/Al molar oranlarına göre Al-10TUD-1 ve Al-25TUD-1 olarak isimlendirilmişlerdir Sentezlenen Al-TUD-1 (Si/Al=10) destek malzemelerinin öncelikli, karakterizasyon çalışmaları; XRD, N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon, reaksiyon sonrası TGA-DTA, Pridin-Drift ve ICP-MS analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

650°C'de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen Al-10TUD-1 (Si/Al molar oranı 10) destek malzemesinin yapı tayini için yapılan X-ışını kırınım deseni (dar açı) Şekil 4.6'de verilmiştir. Al-10TUD-1'in XRD deseninde silika yapısına ait 20: 0,5-2° aralığında tek karakteristik pik (20: 1,38) görülmüştür. Literatüre bakılarak bu analiz sonucuna göre Al-TUD-1 destek malzemesinin başarıyla sentezlendiği görülmüştür [29]. Al-TUD-1 (Si/Al molar oranı 10 ve 25) malzemelerine ait geniş açı (20: 10-90°) XRD desenleri Şekil 4.7'de verilmiştir. Al-25TUD-1 (Si/Al=25) malzemesine ait (dar açı) X-ışını kırınım (XRD) analiz sonucu EK-1'de verilmiştir.



Şekil 4.6. Al-10TUD-1 (Si/Al=10) ve TUD-1 destek malzemelerine ait X-ışını kırınım (XRD) desenleri (dar açı)



Şekil 4.7. Al-10TUD-1 ve Al-25TUD-1 (Si/Al molar oranları 10 ve 25) Al-TUD-1 destek malzemelerine ait X-ışını kırınım (XRD) desenleri (geniş açı)

Al-TUD-1 destek malzemesinin yüzey alanı, gözenek çapı ile gözenek hacmi gibi yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Al-TUD-1 (Si/Al molar oranı 10 ve 25) destek malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Al-10TUD-1 ve Al-25TUD-1 malzemelerinin çoklu nokta yüzey alanları sırasıyla 237 m²/g ve 385 m²/g olarak,

BJH adsorpsiyon gözenek çapı ise sırasıyla 3,73 nm ve 3,79 nm olarak belirlenmiştir. Saf TUD-1 destek malzemesi ile Al-TUD-1 (Si/Al molar oranı 10 ve 25) destek malzemeleri karşılaştırıldığında yüzey alanının 780 m²/g'dan 237 ve 385 m²/g'a ve gözenek çapının 4,2 nm'den 3,73 ve 3,79 nm'ye düştüğü görülmüştür.

Numune	Si/Al Molar Oranı	Adsorpsiyon Çoklu Nokta Yüzey Alanı (S _{BET}), m²/g	Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı (Dg), nm	Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi (Vg), cm ³ /g
Al-10TUD-1	10	237	3,73	0,92
Al-25TUD-1	25	385	3,79	0,31

Çizelge 4.2. Al-TUD-1 destek malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri

Al-10TUD-1 malzemesinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.8'de, BJH adsorpsiyon yöntemiyle belirlenen gözenek çapı dağılımı Şekil 4.9'da verilmiştir. Sentezlenen Al-10TUD-1 (Si/Al=10) destek malzemesi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV türü izoterm davranışı göstermektedir. Bu izoterm türü hazırlanan malzemenin yapısının mezogözenekli yapısını koruduğunu göstermektedir [29]. Gözenek çap dağılımı grafiği de sentezlenen Al-10TUD-1'in mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. Al-10TUD-1 (Si/Al=10) destek malzemesine ait N2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.9. Al-10TUD-1 (Si/Al=10) destek malzemesine ait gözenek çap dağılımı

Al-25TUD-1 malzemesinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.10 ile, BJH adsorpsiyon yöntemiyle belirlenen gözenek çapı dağılımı da Şekil 4.11 ile verilmiştir. Sentezlenen Al-25TUD-1 (Si/Al=25) destek malzemesi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV türü izoterm davranışı göstermektedir. Bu izoterm türü hazırlanan malzemenin yapısının mezogözenekli yapısını koruduğunu göstermektedir [29]. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri arasında histerisiz bulunmaktadır. Bu da Al-25TUD-1 destek malzemesinin adsorpiyon-desorpsiyon mekanizmasının birbirinden farklı olduğunu göstermektedir. Bu sonuç malzemenin mezogözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Gözenek çap dağılımı grafiği de sentezlenen Al-25TUD-1'in mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Yanı sıra Al-25TUD-1 malzemesinin gözenek çap dağılımının Al-10TUD-1 malzemesine göre daha düzgün dağılım gösterdiği görülmüştür. Al miktarı arttıkça gözenek yapısının düzensiz hale gelmesi, malzeme içerisinde bulunan alüminyum (Al) miktarının artışı ile yapının fiziksel olarak olumsuz etkilenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuç doğrultusunda Si/Al molar oranı maksimum 10 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10. Al-25TUD-1 (Si/Al=25) destek malzemesine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.11. Al-25TUD-1 (Si/Al=25) destek malzemesine ait gözenek çap dağılımı

Al-10TUD-1 malzemesinin yüzey asitliklerinin belirlenebilmesi amacıyla DRIFT kullanılarak piridin adsorpsiyon çalışması yapılmıştır ve analiz sonucu Şekil 4.12'de verilmiştir. Piridin adsorplanmış Al-10TUD-1 (Si/Al=10) için gerçekleştirilen DRIFT analizinde 1446 cm⁻¹ ve 1595 cm⁻¹ dalga boylarında gözlenen absorbans pikleri Al-10TUD-1 destek malzemesinin yapısında Lewis asit bölgelerini, 1490 cm⁻¹ dalga boyundaki pik ise hem Lewis hem de Brønsted asit bölgelerini bulundurduğunu göstermektedir. Saf TUD-1

analizleri ile karşılaştırıldığında alüminyumun yapıya Lewis-Bronsted asit bölgelerini katttığı görülmüştür.



Şekil 4.12. Pridin adsorplanmış Al-10TUD-1 (Si/Al=10) malzemesinin DRIFT analizi sonucu

Al-TUD-1 destek malzemelerinin hazırlanmasında kullanılan Si/Al oranlarının sentez sonrasında elde edilen Si/Al oranlarıyla uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla ICP-MS analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.3'te Si/Al oranı 10 ve 25 olan Al-TUD-1 destek malzemelerine ait ICP-MS analiz sonuçları verilmiştir. Bu sonuç ile elde edilen malzemelerin Si/Al oranlarının sentezi planlanan oranlardan (10 ve 25) düşük değerler (5,1 ve 6) olduğu bulunmuştur. Özellikle Si/Al molar oranı 25 olan numuneye ait değerin sentezi planlanan numune ile karşılaştırıldığında oldukça düşük bir değerlerde olduğu görülmüştür. Bu da alüminyumun istenilen oranda yüklenemediği ve yapıya girmediği şeklinde yorumlanabilir.

Çizelge 4.3. Al-TUD-1 (Si/Al molar oranları 10 ve 25) destek malzemelerinin ICP-MS analizi sonuçları

Numune	Santaz Matadu	Si/Al molar oranı		
	Seniez Meiodu	Sentez	ICP-MS	
Al-10TUD-1	Hidrotermal sentez	10	5,1	
Al-25TUD-1	Hidrotermal sentez	25	6	
4.1.3. TUD-1 destekli nikel içerikli katalizörler

Biyokütle kaynaklı asetik asitten reformlama reaksiyonuyla hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmak üzere TUD-1 destekli nikel içerikli katalizörler sentezlenmiştir. Yapısında kütlece %5 Ni metali içeren Ni@TUD-1 ve Ni/TUD-1 katalizörleri sırasıyla emdirme yöntemi ve tek-kap yöntemi ile hazırlanmışlardır. Asetik asidin su buharı ile reformlanma reaksiyonlarından önce katalizörler 750°C sıcaklıkta H₂ gazı akışında 2 saat indirgenmişlerdir. Metal içerikli katalizörlerin karakterizasyon işlemleri indirgenme işlemi sonrasında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan malzemelerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD, N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon, ICP-MS ve Pridin-DRIFT analizleri gerçekleştirilmiştir.

750°C sıcaklıkta H₂ gazı akışında indirgenmiş TUD-1 destekli Ni içerikli 5Ni@TUD-1 (emdirme) ve 5Ni/TUD-1 (tek-kap) katalizörlerinin kristal yapısını belirlemek için yapılan X-ışını kırınım (XRD) analizi ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.13'te verilmiştir. Silika yapısına ait geniş açı (20: 10-90°) XRD desenlerinde karakteristik pik literatürde 20: 21,7°'dir [45]. Şekil 4.13'te nikel (Ni) içerikli TUD-1 katalizörlerin geniş açı XRD desenlerinde, saf TUD-1 katalizörünün silika yapısına ait karakteristik pik (20: 22,47°) ile karşılaştırıldığında metal yüklemesi sonunda silika yapılarının bozulmadığı görülmüştür. Metal yükleme sonrası 5Ni@TUD-1 ve 5Ni/TUD-1 katalizörlerinde silika yapısına ait bu karakteristik pikin (sırasıyla 20: 22,24° ve 22,57°) varlığı TUD-1 malzemesinin mezogözenekli yapısını koruduğunu ve gözenek yapısını bozmadan nikel içerikli katalizörlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğinin göstermektedir. Elementel nikele (Ni) ait karakteristik pikler literatürde 20: 44,60°, 51,91°, 76,08° olarak verilmiştir [46,47-48]. Şekil 4.13'te verildiği üzere sentezlenen katalizörlerden emdirme yöntemi ile hazırlanmış TUD-1 destekli Ni içerikli 5Ni@TUD-1 katalizörünün geniş açı XRD deseninde elementel nikele ait pikler 20: 44,58°, 51,93°, 76,45° olarak gözlenmiştir. Tek-kap yöntemi ile hazırlanan TUD-1 destekli Ni içerikli 5Ni/TUD-1 katalizöründe nikele ait bu piklerden 20: 44,62°, 52,04°'de metalik nikele ait karakteristik pikler düşük şiddetlerde görülürken, karakteristik olarak 20: 76,08°'deki metalik nikele ait karakteristik pik görülmemektedir (Şekil 4.13). Bu sonuç nikel metalinin tek-kap yöntemi ile hazırlanmış katalizör yapısına iyi bir şekilde dağıldığının göstergesidir. Analiz sonucunda TUD-1 yapısında görülen elementel nikele ait bu pikler H₂ gazı altında indirgeme işlemi sonucunda katalizörde metal oksit formunda bulunan nikelin başarıyla metalik nikele indirgendiğinin göstergesidir. 5Ni@TUD-1 ve 5Ni/TUD-1 katalizörlerinin yapılarındaki elementel nikelin kristal boyutunu belirleyebilmek için Eşitlik 3.2'de verilen Scherrer denklemi ve nikelin ana karakteristik piki olan 20: 44,58, 44,62°'deki pikler kullanılmıştır. Scherrer denklemi ile elementel nikelin kristal boyutunu hesaplama yöntemi EK-2'de verilmiştir. Eşitlik 3.2 kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda 5Ni@TUD-1 ve 5Ni/TUD-1 katalizörlerinin yapısındaki elementel nikelin kristal boyutları sırasıyla 20,74 nm ve 17,35 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.13. Saf TUD-1 destek malzemesi, Ni içerikli Ni@TUD-1 (emdirme) ve Ni/TUD-1 (tek-kap) katalizörlerine ait XRD desenleri (geniş açı)

XRD analizi ile elde edilen verilerin literatür değerleriyle [48] karşılaştırılması Çizelge 4.4'te verilmiştir.

	XRD Analiz Sonuçları			Literatür Verileri			
	(20: 10-90°)			Ni (File No=4-850) [48]			
	20	d (Â)	I/I ₀	20	d (Â)	I/I ₀	
Ni Pikleri	44,58	2,03	100	44,60	2,03	100	
5Ni@TUD-1	51,93	1,76	46	51,91	1,76	40	
	76,45	1,25	26	76,08	1,25	20	
Ni Pikleri	44,62	2,03	100	44,60	2,03	100	
5Ni/TUD-1	52,04	1,76	61	51,91	1,76	40	
	-	-	-	76,08	1,25	20	

Çizelge 4.4. TUD-1 destekli nikel içerikli katalizörlerin XRD ve d-değerleri sonuçları

TUD-1 destekli Ni içerikli 5Ni@TUD-1 ve 5Ni/TUD-1 malzemelerinin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi gibi özelliklerinin belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyondesorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Sentezlenen saf TUD-1 destek malzemesinin yapısına metal ilavesiyle yüzey alanının 780 m²/g'dan 544 m²/g ve 106 m²/g'a düştüğü görülmektedir. Katalizör yüzey alanlarındaki bu düşüşler TUD-1 yapısına Ni ilavesiyle katalizör yapısındaki bazı gözeneklerin kapanması ile gerçekleşmiştir. TUD-1 destek malzemesine Ni ilavesi ile beklenildiği üzere gözenek çapı ve ortalama gözenek hacminde bir miktar düşüşlere sebep olmuştur.

Numune	Kütlece % Ni	Adsorpsiyon Çoklu Nokta Yüzey Alanı (S _{BET}), m ² /g	Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı (Dg), nm	Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi (Vg), cm ³ /g
TUD-1	-	780	4,2	0,88
5Ni@TUD-1	5	544	4,32	0,62
5Ni/TUD-1	5	106	3,81	0,63

Çizelge 4.5. TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri

Sentezlenen saf TUD-1 destek malzemesine ve Ni içerikli TUD-1 katalizörlerine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Şekil 4.14'te verilmiştir. BJH adsorpsiyon yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımları da Şekil 4.15'te verilmiştir. Sentezlenen Ni içerikli katalizörler TUD-1 destek malzemesi ile benzer olarak mezogözenekli malzeme yapısına uygun olan Tip IV izoterm davranışını sergilemişlerdir. Nikel metali içeren malzemelerin TUD-1 destek malzemesi ile karşılaştırıldıklarında, BET izotermlerinde gözlemlenen histerisizlerin, nikel (Ni) metallerinin kümeleşerek mikrogözenek yapısı oluşturduğunu destekler. Gözenek çap dağılımı grafiği de emdirme yöntemiyle sentezlenen 5Ni@TUD-1 katalizörünün TUD-1 destek malzemesi ile benzer şekilde mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir (Şekil 4.15). Tek-kap yöntemiyle hazırlanmış 5Ni/TUD-1 katalizörünün gözenek çap dağılımı ile de gözeneklerin homojen bir dağılım göstermediği aynı zamanda mikrogözenekliliğe de sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu da nikel metalinin gözeneklere farklı şekilde yüklenmesi olarak yorumlanmıştır.



Şekil 4.14. Saf TUD-1 destek malzemesi ve Ni içerikli Ni@TUD-1 ile Ni/TUD-1 katalizörlerine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri



Şekil 4.15. Saf TUD-1 destek malzemesi ve Ni içerikli Ni@TUD-1 ile Ni/TUD-1 katalizörlerine ait gözenek çap dağılımları

TUD-1 destekli Ni içerikli 5Ni@TUD-1 ve 5Ni/TUD-1 katalizörlerinin hazırlanmasında kullanılan nikel metalinin kütlece oranının sentez sonrasında elde edilen metalin kütlece oranıyla uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla ICP-MS analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.6'da kütlece %5 nikel içeren TUD-1 destekli katalizörlere ait ICP-MS analiz sonuçları verilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen Ni oranları sentezi planlanan orana (%5 Ni) çok

yakın değerde (5Ni@TUD-1 için %4,7 ve 5Ni/TUD-1 için %4,6) bulunmuştur. Bu sonuçlar doğrultusunda, nikel metalinin katalizör yapısına istenilen oranlarda yerleştiği görülmektedir.

Numuna	Santaz Matadu	Kütlece % Ni			
Nulliulle	Sentez Metodu	Sentez	ICP-MS		
5Ni@TUD-1	Emdirme	5	4,7		
5Ni/TUD-1	Tek-kap	5	4,6		

Çizelge 4.6. 5Ni@TUD-1 ve 5Ni/TUD-1 katalizörlerinin ICP-MS analizi sonuçları

Ni içerikli 5Ni/TUD-1 (tek-kap) katalizörünün yüzey asitliğinin belirlenebilmesi amacıyla DRIFT analizleri gerçekleştirilmiştir. TUD-1 destek malzemesi ile hazırlanan numunenin Pridin-DRIFT analiz sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 4.16'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi piridin adsorplanmış TUD-1 ve 5Ni/TUD-1 için gerçekleştirilen DRIFT analizinde 1446 cm⁻¹ ve 1595 cm⁻¹ dalga boylarında gözlemlenen absorbans pikleri malzeme yapılarında Lewis asit bölgelerinin varlığını göstermektedir (Şekil 4.16). Bu sonuçlar doğrultusunda %5 Ni içerikli 5Ni/TUD-1 (tek-kap) katalizörü için gerçekleştirilen Pridin-DRIFT analizi ile katalizör yapısına nikel metali eklenmesiyle malzemenin Lewis asiditesinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.16. Pridin adsorplanmış saf TUD-1 ve Ni içerikli 5Ni/TUD-1 (tek-kap) malzemelerinin DRIFT analizi sonucu

4.1.4. Al-TUD-1 destekli nikel içerikli katalizörler

Biyokütle kaynaklı asetik asitten reformlama reaksiyonuyla hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmak üzere Al-TUD-1 destekli nikel içerikli katalizörler sentezlenmiştir. Yapısında Si/Al molar oranı 10 ile 25 olan ve kütlece %5 Ni içeren, Ni@Al-TUD-1 ile Ni/Al-TUD-1 katalizörleri sırasıyla emdirme yöntemi ve tek-kap yöntemi ile hazırlanmışlardır. Metal içerikli katalizörlerin karakterizasyon işlemleri indirgenme işlemi sonrasında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen malzemelerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD, BET, ICP-MS ve Pridin-DRIFT analizleri gerçekleştirilmiştir.

İndirgenmiş Al-TUD-1 destekli Ni içerikli 5Ni@Al-TUD-1 (emdirme) ve 5Ni/Al-TUD-1 (tek-kap) katalizörlerinin kristal yapısını belirlemek için yapılan X-ışını kırınım analizi sonucunda elde edilen X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekilde nikel (Ni) icerikli Al-TUD-1 destekli katalizörlerin geniş açı (20: 10-90°) XRD desenlerinde, saf Al-TUD-1 katalizörü ile karşılaştırıldığında metal yüklemesi sonunda silika yapılarının bozulmadığı görülmüştür. Metal yükleme sonrası silika yapısına ait bu karakteristik pikin varlığı Al-TUD-1 malzemesinin gözenek yapısını bozmadan nikel içerikli katalizörlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Elementel nikele (Ni) ait karakteristik pikler literatürde 20: 44,60°, 51,91°, 76,08°'dir [46,47-48]. Şekil 4.17'de verildiği üzere sentezlenen katalizörlerden emdirme yöntemi ile hazırlanmış Al-TUD-1 (Si/Al=10) destekli Ni içerikli 5Ni@Al-10TUD-1 katalizörünün geniş açı XRD deseninde elementel nikele ait pikler 20: 44,59°, 51,87°, 76,50° olarak gözlemlenmiştir. Tek-kap yöntemi ile hazırlanan Ni içerikli 5Ni/Al-10TUD-1 katalizöründe nikele ait pikler 20: 44,57°, 52,07°'de metalik nikele ait karakteristik pikler düşük şiddetlerde gözlemlenirken, 20: 76,68°'deki metalik nikele ait karakteristik pik net olarak görülmemektedir. Tek-kap yöntemi ile hazırlanan Si/Al molar oranı 25 olan %5 Ni içerikli 5Ni/Al-25TUD-1 katalizöründe nikele ait pikler 20: 44,58°, 52,02°'de metalik nikele ait karakteristik pikler düşük şiddetlerde görülürken ve 20: 76,34°' deki metalik nikele ait karakteristik pik görülmemektedir (Şekil 4.17). Bu sonuç nikel metalinin katalizör yapısına iyi bir şekilde dağıldığının göstergesidir. Analiz sonucunda Al-TUD-1 yapısında görülen elementel nikele ait bu pikler malzemelerin H2 gazı altında indirgeme işlemine tabii tutulduklarının göstergesidir. Eşitlik 3.2'de verilen Scherrer denklemi kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda Ni içerikli Al-TUD-1 destekli 5Ni@Al10TUD-1, 5Ni/Al-10TUD-1 ve 5Ni/Al-25TUD-1 katalizörlerinin yapısındaki elementel nikelin kristal boyutları sırasıyla 18,71, 14,68 ve 13,63 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.17. Saf Al-TUD-1 (Si/Al molar oranı 10 ve 25) destek malzemeleri, Ni içerikli Ni@Al-10TUD-1 (emdirme) ve Ni/Al-TUD-1 (Si/Al molar oranı 10 ve 25) (tekkap) katalizörlerine ait XRD desenleri (geniş açı)

XRD analizi ile elde edilen verilerin literatür değerleriyle [48] karşılaştırılması ve elementel Ni metaline ait d-değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Numune	XI 5 (2	RD Anal Sonuçlar 20:10-90	izi 1 °)	Literatür Verileri Ni (File No=4-850)		
	20	d (Â)	I/I ₀	20	d (Â)	I/I ₀
Ni Pikleri	44,59	2,03	100	44,60	2,03	100
5Ni@Al-10TUD-	51,87	1,76	43	51,91	1,76	40
1	76,50	1,24	30	76,08	1,25	20
Ni Diklori	44,57	2,03	100	44,60	2,03	100
5Ni/Al-10TUD-1	52,07	1,75	50	51,91	1,76	40
	76,68	1,24	35	76,08	1,25	20
Ni Pikleri	44,58	2,03	100	44,60	2,03	100
5Ni/Al-25TUD-1	52,02	1,76	55	51,91	1,76	40
	-	-	-	76,08	1,25	20

Çizelge 4.7. Al-TUD-1 destekli nikel içerikli katalizörlerin XRD ve d-değerleri sonuçları

Al-TUD-1 destekli %5 Ni içerikli 5Ni@Al-TUD-1 (Si/Al=10 ve 25) ve 5Ni/Al-TUD-1 (Si/Al=10 ve 25) malzemelerinin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi gibi özelliklerinin belirlenmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Al-TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Emdirme yöntemiyle sentezlenen 5Ni@Al-10TUD-1 ve 5Ni@Al-25TUD-1 katalizörlerinin yüzey alanları sırasıyla 413 m²/g ve 199 m²/g olarak, ortalama gözenek çapları ise sırasıyla 3,39 ve 3,44 nm olarak bulunmuştur. Tek-kap yöntemiyle sentezlenen 5Ni/Al-10TUD-1 ve 5Ni/Al-25TUD-1 katalizörlerinin yüzey alanları sırasıyla 364 m²/g ve 626 m²/g olarak, ortalama gözenek çapları ise sırasıyla 3,43 ve 3,83 nm olarak bulunmuştur.

Numune	Si/AlAdsorpsiyon ÇokluMolar OranıNokta Yüzey Alanı (SBET), m²/g		Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı (Dg), nm	Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Hacmi (Vg), cm ³ /g
Al-10TUD-1	10	237	3,73	0,92
Al-25TUD-1	25	385	3,79	0,31
5Ni@Al-10TUD-1	10	413	3,39	0,57
5Ni@Al-25TUD-1	25	199	3,44	0,19
5Ni/Al-10TUD-1	10	364	3,43	0,47
5Ni/Al-25TUD-1	25	626	3,83	0,79

Çizelge 4.8. Al-TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri

Sentezlenen Ni içerikli Al-TUD-1 katalizörlerine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Şekil 4.18'de verilmiştir. BJH adsorpsiyon yöntemiyle belirlenen gözenek çap dağılımları da Şekil 4.19'da verilmiştir. Emdirme ve tek-kap yöntemleriyle sentezlenen %5 Ni içerikli Si/Al molar oranı 10 olan katalizörler mezogözenekli malzeme yapısına uygun olan Tip III izoterm davranışını sergilemişlerdir. Tek tabaka adsorpsiyon oluşumu tamamlandıktan sonra çok tabakalı adsorpsiyon oluşumu başlamıştır. Bu da malzemelerin 3 boyutlu gözenek yapısına sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Emdirme ve tek-kap yöntemleriyle sentezlenen %5 Ni içerikli Si/Al molar oranı 25 olan katalizörler, Al-25TUD-1 destek malzemesi ile benzer olarak mezogözenekli malzeme yapısına uygun olan Tip IV izoterm davranışını sergilemişlerdir. Şekil 4.19'da görüldüğü üzere de katalizörlerin gözenek çap dağılımları malzemelerin mezogözenekli yapıda olduklarını göstermişlerdir.



Şekil 4.18. Saf Al-TUD-1 (Si/Al=10) destek malzemesi ve Ni içerikli Ni@Al-TUD-1 (Si/Al=10 ve 25) ile Ni/Al-TUD-1 (Si/Al=10 ve 25) katalizörlerine ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri



Şekil 4.19. Saf Al-TUD-1 (Si/Al=10) destek malzemesi ve Ni içerikli Ni@Al-TUD-1 (Si/Al=10 ve 25) ile Ni/Al-TUD-1 (Si/Al=10 ve 25) katalizörlerine ait gözenek çap dağılımları

Tek-kap sentez yöntemiyle hazırlanmış %5 Ni içerikli 5Ni//Al-10TUD-1 ve 5Ni/Al-25TUD-1 katalizörlerinin hazırlanmasında kullanılan Si/Al molar oranı ile nikel (Ni) metalinin kütlece oranlarının sentez sonrasında elde edilen malzemelerin Si/Al molar oranları ile metalin kütlece oranlarıyla uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla ICP-MS analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.9'da katalizörlere ait ICP-MS analiz sonuçları verilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen Si/Al molar oranları ve kütlece Ni metali oranları sentezi planlanan oranlara çok yakın değerlerde (Si/Al molar oranı 10 ve 25 olan katalizörlerin ICP-MS sonuçları 10,2 ve 20,3 olarak, kütlece %5 olarak ayarlanan Ni metali oranları ise 4,2 ve 4,5 olarak) bulunmuştur. Bu sonuçlar doğrultusunda, Si/Al molar oranları istenilen değerlerde olduğu ve nikel metalinin de katalizör yapısına istenilen oranlarda yerleştiği görülmektedir.

N		Si/Al mo	olar oranı	Kütlece % Ni		
Numune	Sentez Metodu	Sentez	ICP-MS	Sentez	ICP-MS	
Al-TUD-1	Hidrotermal sentez	10	5,1	-	-	
Al-TUD-1	Hidrotermal sentez	25	6	-	-	
5Ni/Al-10TUD-1	Tek-kap	10	10,2	5	4,2	
5Ni/Al-25TUD-1	Tek-kap	25	20,3	5	4,5	

Çizelge 4.9. Al-TUD-1 destek malzemeleri, 5Ni/Al-10TUD-1 ve 5Ni/Al-25TUD-1 katalizörlerinin ICP-MS analizi sonuçları

%5 Ni içerikli 5Ni/Al-10TUD-1 (tek-kap) katalizörünün yüzey asitliğinin belirlenebilmesi amacıyla DRIFT analizi gerçekleştirilmiştir. Al-10TUD-1 (Si/Al=10) destek malzemesi ve 5Ni/Al-10TUD-1 malzemesinin Pridin-DRIFT analiz sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 4.20'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere piridin adsorplanmış Al-10TUD-1 ve 5Ni/Al-10TUD-1 için gerçekleştirilen DRIFT analizlerinde 1446 cm⁻¹ ve 1595 cm⁻¹ dalga boylarında gözlemlenen absorbans pikleri malzeme yapılarında Lewis asit bölgelerinin varlığını, 1490 cm⁻¹ dalga boyundaki pik ise hem Lewis hem de Brønsted asit bölgelerini bulundurduğunu göstermektedir (Şekil 4.20). Bu sonuçlar doğrultusunda %5 Ni içerikli 5Ni/Al-10TUD-1 (tek-kap) katalizörü için gerçekleştirilen Pridin-DRIFT analizi ile katalizör yapısına nikel (Ni) metali eklenmesiyle malzemenin Lewis ve Brønsted asiditelerinin belirgin şekilde arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.20. Pridin adsorplanmış Al-10TUD-1 ve Ni içerikli 5Ni/Al-10TUD-1 (tek-kap) malzemelerinin DRIFT analizi sonuçları

Ayrıca Pridin-DRIFT analizleri gerçekleştirilmiş 4 numuneye (TUD-1, 5Ni/TUD-1, Al-10TUD-1 ile 5Ni/Al-10TUD-1) ait sonuçlar karşılaştırılmış ve Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere TUD-1 malzeme yapısına alüminyum (Al) ve nikel (Ni) metali ilavesinin katalizör asitliğinin arttırdığı görülmüştür (Şekil 4.21).



Şekil 4.21. Pridin adsorplanmış 4 numunenin sonuçlarının karşılaştırılmış (TUD-1, 5Ni/TUD-1, Al-10TUD-1 ve 5Ni/Al-10TUD-1) DRIFT analizi sonuçları

4.2. Farklı Sıcaklıklarda Asetik Asidin Su Buharı Reformlanma Reaksiyonunda Test Edilen Katalizörlerin Katalitik Aktivite Test Sonuçları

Asetik asit reformlama reaksiyonu, alternatif bir enerji kaynağı olan hidrojen üretimi için önemli bir reaksiyondur. Su buharı reformlama reaksiyonu (R.1) endotermik bir reaksiyondur ve aşağıda verilmiştir.

$$CH_{3}COOH + 2H_{2}O \leftrightarrow 4H_{2} + 2CO_{2} \qquad \Delta H^{o} = 131,4 \text{ kJ/mol}$$
(R.1)

Metanlaşma, dekarboksilasyon, termal parçalanma, metan parçalanma ve/veya boudouard reaksiyonları, aktivite testleri sırasında meydana gelmesi mümkün olan ve hidrojen seçiciliğine, kok oluşumu ile katalizörlerin katalitik aktivitelerine etki edebilecek yan reaksiyonlardır.

Gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışmasında asetik asidin buharlı reformlanması ile hidrojen üretimi reaksiyonunda yeni nesil mezogözenekli TUD-1 ve Al-TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörlerin katalitik aktivitelerinin incelenebilmesi amacıyla deneyler konvansiyonel sistemde yapılmıştır. Deney şartları Çizelge 4.10'da verilmiştir. Hazırlanan katalizörler 1-2 mm çapında pellet haline getirilerek kuvars reaktöre doldurulmuş ve reaksiyon testleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörler ile sıcaklık taraması yapılmıştır. Sıcaklık taraması sonucunda yapılan aktivite testlerinde 650°C rekasiyon sıcaklığında yüksek dönüşüm ve yüksek aktivite gözlemlendiği için diğer katalizörler için reaksiyon çalışmaları bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Konvansiyonel bir tüp firin ile ısıtmanın sağlandığı dolgulu kolon sürekli akış reaktör sisteminde test edilmek üzere hazırlanan katalizörlerin katalitik aktivite testleri TUD-1 ve Al-TUD-1 destekli katalizörleri olarak 2 alt bölümde incelenmiştir.

Çizelge 4.10. Deney şartları

Deney Şartları					
Sıcaklık, °C	750, 700, 650, 600				
Besleme Oranı, AA/H ₂ O	1 / 2,5				
Toplam Hacimsel Akış Hızı, ml/dk	82,5				
Kullanılan Katalizör Miktarı, gr	0,1				

Katalitik aktivite test sonuçlarının değerlendirilmesi amacıyla ana reaktant olan asetik asit (AA) için dönüşüm tanımlaması yapılmış ve Eşitlik 4.1'de verilmiştir. Bu eşitlik tüketilen asetik asidin başlangıçtaki miktarına oranı olarak tanımlanmıştır;

Asetik Asit (AA) Dönüşümü:
$$X_{AA} = \frac{(AAgiren - AAçıkan)}{AAgiren}$$
 (4.1)

Asedik asidin su buharı reformlama reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin (H₂, CO, CH₄ ve CO₂) seçicilik tanımlamaları yapılmıştır. Ürünlerin seçicilikleri tanımlanırken harcanan asetik asit miktarı göz önüne alınmıştır. H₂, CO, CH₄, CO₂ miktarlarının tüketilen asetik asit miktarına oranı olarak tanımlanan seçicilikleri sırasıyla Eşitlik 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'te verilmiştir.

H₂ için Seçicilik:
$$S_{H2} = \frac{H2, mol}{(AAgiren - AAçıkan), mol}$$
 (4.2)

CO için Seçicilik: $S_{CO} = \frac{CO, mol}{(AAgiren - AAçıkan), mol}$ (4.3)

CH₄ için Seçicilik:
$$S_{CH4} = \frac{CH4, mol}{(AAgiren - AAçıkan), mol}$$
 (4.4)

CO₂ için Seçicilik:
$$S_{CO2} = \frac{CO2, mol}{(AAgiren - AAçıkan), mol}$$
 (4.5)

Katalitik aktivite test sonuçlarının değerlendirilmesi sonucunda elde edilen asetik asit dönüşümü ve hidrojen ürününün seçiciliğini bulmak için yapılan örnek hesaplama yöntemi EK-3'te verilmiştir.

4.2.1. TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörlerin aktivite test sonuçları

Gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışması kapsamında ilk olarak emdirme ve tek-kap yöntemleri ile hazırlanan TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörler ile sıcaklık taraması yapılmıştır. Saf ve Ni içerikli katalizörlerin farklı sıcaklıklar ile üç saatlik katalitik aktivite testleri sonucunda elde edilen asetik asit dönüşümü, ürün dağılımındaki ortalama yüzdeler ve hidrojen seçiciliği değerleri Çizelge 4.11'de verilmiştir. Emdirme yöntemi ve tek-kap yöntemiyle hazırlanan Ni içerikli TUD-1 destekli katalizörler ile farklı reaksiyon sıcaklıklarında (750, 700, 650°C) yürütülen çalışmalarda neredeyse hiç metan oluşumu

gözlenmemiş olup, düşük sıcaklıkta asetik asit dönüşümünün azaldığı, ürün dağılımı içerisindeki H₂ yüzdesinin arttığı görülmüştür (Çizelge 4.11). Asetik asit (AA) dönüşümünün düşük sıcaklıklarda azalması su buharı reformlama reaksiyonunun endotermik bir reaksiyon olması ile açıklanırken, H₂ seçiciliğinin artması düşük sıcaklıklarda ekzotermik bir reaksiyon olan su gazı reaksiyonunun ($CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$) daha baskın olduğunu göstermektedir. Düşük sıcaklık etkisini gözlemleyebilmek için 600°C sıcaklıkta 5Ni@TUD-1 katalizörünün katalitik aktivite testi gerçekleştirilmiş ve ürün dağılımı içerisindeki H₂ yüzdesinin azaldığı, AA dönüşümünün ise değişmediği ve diğer sıcaklıklara göre CO₂ mol yüzdesinin arttığı görülmüştür (Cizelge 4.11). Calışılan en düşük sıcaklık olan 600°C sıcaklıkta CO2 seçiciliğinin artması da su gazı reaksiyonunun baskın olduğunu doğrulamaktadır. Çakıryılmaz ve diğerlerinin (2018) sentezledikleri Ni içerikli MCM-41 ve SBA-15 katalizörlerinin 750°C sıcaklıkta asetik asit buharlı reformlama reaksiyon sonucunda H₂ seçicilikleri (sırasıyla 2,54 ve 2,81) ile bu çalışmada Ni içerikli TUD-1 katalizörü ile 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda H₂ seçiciliği (2,88) karşılaştırılmıştır [38-40]. Bu sonuçlar doğrultusunda daha az enerji harcamak ve yüksek H₂ seçiciliğine ulaşmak için ideal deney sıcaklığı 650°C olarak belirlenerek calışmalar bu sıcaklıkta yürütülmüştür.

Emdirme yöntemiyle hazırlanmış 5Ni@TUD-1 katalizörü ile tek-kap yöntemiyle hazırlanmış 5Ni/TUD-1 katalizörünün 650°C'de gerçekleştirilen deney sonuçlarına göre hidrojen seçicilikleri birbirine yakın ve yüksek değerlerde bulunurken asetik asit dönüşümleri karşılaştırıldığında tek-kap yöntemiyle hazırlanan katalizörde daha yüksek dönüşüm oranı (%95) elde edilmiştir. Bu sonuca dayanarak tek-kap yöntemiyle sentezlenen 5Ni/TUD-1 katalizöründe Ni metalinin TUD-1 destek yapısına daha iyi dağılım gösterdiğini söyleyebiliriz. Bunun yanı sıra emdirme yöntemi ile hazırlanmış 5Ni@TUD-1 katalizörü yapısındaki elementel nikelin kristal boyutu (20,74 nm) ile tek-kap yöntemi ile hazırlanan 5Ni/TUD-1 katalizörünün yapısındaki elementel nikelin kristal boyutu (17,35 nm) daha küçük olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Saf TUD-1 ve Ni içerikli TUD-1 destekli katalizörlerin aktivite testleri sonucunda elde edilen ürün mol dağılımı grafikleri EK-4'te verilmiştir.

Reaksiy	Reaksivon	Asetik Asit	Asetik Asit H ₂		Ürün Dağılımı, % mol				
Katalizör	Sıcaklığı, °C	Dönüşümü, %	Seçiciliği	H ₂	СО	CH ₄	CO ₂		
TUD-1	650	53	0,33	14	30	23,5	32,5		
	750	100	2,74	58	24,50	0,5	17		
5Ni@TUD-1	700	98	2,81	58,5	21,5	1	19		
(Emdirme)	650	91	2,88	59	17,5	1,50	22		
	600	91	2,86	58,5	11	2,5	28		
5NE/TUD 1	750	100	2,78	58	23	1	18		
(Tak kap)	700	92	2,85	58,5	16,5	1,5	23,5		
(тек-кар)	650	95	2,89	59	12,50	2	26,5		

Çizelge 4.11. Asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonunda sıcaklık taraması test edilen katalizörlerin katalitik aktivite verileri

Emdirme yöntemi ile hazırlanan 5Ni@TUD-1 katalizörünün farklı sıcaklıklara ait hidrojen seçicilikleri Şekil 4.22'de, tek-kap yöntemi ile hazırlanan 5Ni/TUD-1 katalizörüne ait sonuçlar ise Şekil 4.23'te verilmiştir. Asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonunun stokiyometrisine göre 1 mol asetik asit dönüşümüne karşı 4 mol hidrojen üretilmektedir. 750°C'de gerçekleştirilen test sonuçlarına göre emdirme yöntemi ile hazırlanan 5Ni@TUD-1 katalizörünün hidrojen seçiciliği başlangıç anında 2,86 iken reaksiyon süresince giderek düşmüştür (Şekil 4.22). Tek-kap yöntemi ile hazırlanan 5Ni/TUD-1 katalizörünün de hidrojen seçiciliği başlangıç anında 2,95 iken, reaksiyon süresince giderek düşmektedir (Şekil 4.23). Katalitik aktivitelerdeki bu düşüşün sebebi asetik asidin su buharı reaksiyonu yanı sıra gerçekleşen metan parçalanma (CH₄ \leftrightarrow C + H₂) ve/veya boudouard (2CO \leftrightarrow C + CO₂) reaksiyonlarının oluşması ile açıklanabilir. 650°C sıcaklıkta emdirme yöntemi ile hazırlanan 5Ni@TUD-1 katalizörü ile sırasıyla reaksiyon süresince artan ve kararlı hidrojen seçiciliği (2,88 ve 2,89 mol/AA dönüşen) elde edilmiştir. (Şekil 4.22 ve Şekil 4.23).



Şekil 4.22. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış %5 Ni içerikli TUD-1 destekli katalizörün farklı sıcaklıklardaki H₂ seçicilikleri



Şekil 4.23. Tek-kap yöntemi ile hazırlanmış %5 Ni içerikli TUD-1 destekli katalizörün farklı sıcaklıklardaki H₂ seçicilikleri

TUD-1 malzemesine Ni ilavesi ile ürün mol dağılımındaki H₂ miktarı %14'ten %59'a artmış, CH₄ miktarı ise %23,5'ten %1,5'a düşmüştür (Çizelge 4.11). Bu sonuç, nikel ilavesiyle dekarboksilasyon reaksiyonunun (CH₃COOH \leftrightarrow CH₄ + CO₂) oluşumunun azaldığını göstermektedir. Ürün dağılımı içerisindeki CH₄ miktarının azalması, TUD-1 destek malzemesine nikel ilavesi ile C-C ve C-H bağlarının kırıldığını desteklemektedir. Saf TUD-1 ve Ni içerikli katalizörlere ait aynı sıcaklıkta (650°C) gerçekleştirilen test sonuçlarına göre hidrojen seçicilikleri Şekil 4.24'te verilmiştir. Belirlenen çalışma sıcaklığı olan 650°C sıcaklıkta saf ve metal içerikli katalizörlerin H₂ seçicilikleri ile AA dönüşümleri karşılaştırıldığında en yüksek dönüşüm (%95) ve seçiciliğe (2,89) tek-kap yöntemi ile hazırlanan 5Ni/TUD-1 katalizörü ile ulaşılmıştır (Çizelge 4.11).



Şekil 4.24. Saf TUD-1 ve %5 Ni içerikli TUD-1 katalizörlerinin 650°C sıcaklıkta H₂ seçicilikleri

4.2.2. Al-TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörlerin aktivite test sonuçları

Gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışması kapsamında TUD-1 destek yapısına alüminyum eklenerek termal dayanım ve stabilitenin arttırılması hedeflenmiştir. Emdirme ve tek-kap yöntemleri ile hazırlanan, farklı Si/Al oranlarında Al-TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörler ile asetik asit su buharı reformlama deneyleri yapılmıştır. Saf Al-TUD-1 ve Ni içerikli Al-TUD-1 destekli katalizörlerin 650°C sıcaklıkta üç saatlik katalitik aktivite testleri sonucunda elde edilen asetik asit dönüşümü, ürün dağılımındaki ortalama yüzdeler ve hidrojen seçiciliği değerleri Çizelge 4.12'de verilmiştir. Gerçekleştirilen katalitik aktivite test sonuçlarına göre silisyum temelli TUD-1 destek malzemesinin yapısına alüminyum ilavesi, reaksiyon süresince termal dayanım ve stabiliteyi istenildiği gibi arttırmıştır. Saf TUD-1 malzemesi ile yapılan deney sonucunda olduğu gibi saf Al-TUD-1 (Si/Al=10) malzemesine Ni ilavesi ile de ürün mol dağılımındaki H₂ miktarı %5'ten %60'a yükselmiş, CH₄ miktarı ise %32'den %2'ye düşmüştür (Çizelge 4.12). Al-TUD-1 destek malzemesine nikel ilavesiyle

dekarboksilasyon reaksiyonunun (CH₃COOH \leftrightarrow CH₄ + CO₂) oluşumunun azaldığı görülmüştür. Si/Al molar oranı 10 olan emdirme yöntemi ile hazırlanmış 5Ni@Al-10TUD-1 katalizörü varlığında 650°C'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucu emdirme yöntemi ile hazırlanmış 5Ni@TUD-1 katalizörü ile karşılaştırıldığında asetik asit dönüşümü %91'den %96'ya yükselmiş ancak hidrojen seçiciliği 2,88'den 2,73'e düşmüştür. Bu sonucun sebebi alüminyumun malzeme yapısına Lewis asit siteleri katması olarak düşünülmüştür. Lewis asit siteleri hidrojen seçiciliğini azaltmaktadır [27]. Si/Al molar oranı 25 olan emdirme ve tek-kap yöntemi ile hazırlanmış Ni içerikli Al-TUD-1 destekli katalizörlere ait reaksiyon sonuçları incelenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda asetik asit dönüşümleri ve ürün mol dağılımları neredeyse aynı değerlerde bulunmuştur. Sadece destek malzemeleri varlığında yapılan reaksiyon çalışmalarının sonuçları da bunu desteklemektedir. TUD-1 varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonuçlarında hidrojen seçiciliği 0,33 iken Al-TUD-1 varlığında 0,11 olarak bulunmuştur.

	Reaksivon	Asetik Asit		Ürün Dağılımı, % mol			
Katalızör	Sıcaklığı, °C	Dönüşümü, %	H ₂ Seçiciliği	H_2	СО	CH ₄	CO ₂
Al-10TUD-1		45	0,11	5	41	32	22
5Ni@Al-10TUD-1 (Emdirme)		96	2,73	58	16	2,5	23,5
5Ni/Al-10TUD-1 (Tek-kap)	650	76	2,96	60	11,5	2	26,5
5Ni@Al-25TUD-1 (Emdirme)		80	2,75	58	13	2,5	26,5
5Ni/Al-25TUD-1 (Tek-kap)		85	2,74	58	13	3	26

Çizelge 4.12. Asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonunda saf Al-TUD-1 ve Al-TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörlerin katalitik aktivite verileri

Gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında destek olarak kullanılan silisyum temelli TUD-1 ve Al-TUD-1 destek malzemelerinin tek başına yeterli aktivite gösteremedikleri anlaşılmıştır. Hazırlanan TUD-1 ve Al-TUD-1 destek malzemelerine ait 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyler sonucu H₂ seçicilikleri Şekil 4.25'te verilmiştir.



Şekil 4.25. TUD-1 ve Al-TUD-1 destek malzemelerinin 650°C'de H₂ seçicilikleri

Si/Al molar oranı 10 olan saf Al-10TUD-1 ve farklı Si/Al molar oranlarında (10-25) emdirme ve tek-kap yöntemleri ile hazırlanmış Ni içerikli katalizörlerin 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen katalitik aktivite test sonuçlarına göre H₂ seçicilikleri Şekil 4.26'da verilmiştir. Hazırlanan katalizörlere ait katalitik aktivite sonuçları yakın değerlerde bulunmuştur. Bu sonuçlar karşılaştırıldığında, neredeyse hiç metan oluşumu gözlenmeden en yüksek H₂ seçiciliğine (2,96) tek-kap yöntemi ile hazırlanan Si/Al molar oranı 10 olan %5 Ni içerikli 5Ni/Al-10TUD-1 katalizörü ile ulaşılmıştır. Bu sonuca dayanarak emdirme yöntemi ile hazırlanmış Al-TUD-1 destekli katalizörlere göre tek-kap yöntemiyle sentezlenen katalizörde Ni metalinin Al-TUD-1 destek yapısına daha iyi dağılım gösterdiğini söyleyebiliriz. Saf Al-TUD-1 ve Ni içerikli Al-TUD-1 katalizörlerinin aktivite testi sonucunda elde edilen ürün mol dağılımı grafikleri EK-5'te verilmiştir.



Şekil 4.26. Al-TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörlerin 650°C'de H₂ seçicilikleri

Gerçekleştirilen bütün çalışmalar doğrultusunda belirlenen en iyi katalizörlere ait asetik asit dönüşümü, ürün dağılımındaki ortalama yüzdeler ve hidrojen seçiciliği değerleri Çizelge 4.13'te verilmiştir. Emdirme ve tek-kap yöntemi ile hazırlanmış Ni içerikli TUD-1 destekli katalizörler ve tek-kap yöntemi ile hazırlanmış Ni içerikli silisyum esaslı TUD-1 malzemesine alüminyum eklenmiş Al-TUD-1 destekli katalizöre ait 650°C sıcaklıkta üç saatlik katalitik aktivite testleri sonucunda elde edilen H₂ seçicilikleri Şekil 4.27'de verilmiştir. Bütün sonuçlar, 5Ni/Al-10TUD-1 katalizörünün asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonu için yüksek termal dayanıma ve kararlılığa sahip, denge sınırlarına yaklaşan bir katalizör olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.13. Asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonunda en iyi katalizörlerin katalitik aktivite verileri

Votelizër	Reaksiyon	Asetik Asit	U Sociailiži	Ü	rün Dağılımı, % mol		
Katalizoi	Sıcaklığı, ⁰C	%	11 ₂ Seçiciliği	H_2	СО	CH ₄	CO ₂
5Ni@TUD-1 (Emdirme)		91	2,88	59	17,5	1,5	22
5Ni/TUD-1 (Tek-kap)	650	95	2,89	59	12,5	2	26,5
5Ni/Al-10TUD-1 (Tek-kap)		76	2,96	60	11,5	2	26,5



Şekil 4.27. Gerçekleştirilen deneyler sonucu 650°C sıcaklıkta en iyi katalizörlere ait H₂ seçicilikleri

4.3. Kok Oluşumu

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan malzemelerin katalitik aktivite testleri asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Ana reaksiyon olan buhar reformlama reaksiyonu yanında metan parçalanma (Cracking) (CH₄ \leftrightarrow C + 2H₂) ve/veya "boudouard" (2CO \leftrightarrow C + CO₂) gibi karbon oluşumuna neden olabilecek ve buna bağlı olarak katalizörlerin aktivitesini düşüren yan reaksiyonlar gerçekleşebilmektedir. Gerçekleşen bu yan reaksiyonlar; elementel karbon oluşumuna neden olur ve kok oluşumu olarak adlandırılır. Katalizör yüzeyinde oluşan kok, katalizörün aktif bölgelerinin tıkanmasına neden olarak deaktivasyona sebep olabilmektedir. Kok oluşumuna sebep olan yan reaksiyonlardan olan metan parçalanma reaksiyonu endotermik bir reaksiyon olup yüksek sıcaklıklarda aktif durumda iken boudouard reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur ve düşük sıcaklıklarda daha aktif rol oynamaktadır. Sentezlenen malzemelerin katalitik aktivite testleri esnasında karbon oluşumunun analiz edilebilmesi için reaksiyonlarda kullanılan katalizörlerin reaksiyon sonrası termogravimetrik (TGA-DTA) analizleri gerçekleştirilerek sonuçlar değerlendirilmiştir.

4.3.1. TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörler

Asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonu ile farklı sıcaklıklarda (750, 700, 650 ve 600°C) 3 saatlik katalitik aktivite testleri gerçekleştirilen emdirme yöntemi ile hazırlanmış

TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörlerin termogravimetrik (TG) analiz sonuçları Şekil 4.28'de verilmiştir. Gerçekleştirilen analizler sonucu 100°C'deki düşük sıcaklıkta kütle kaybı katalizör yapısında bulunan nemin giderilmesine karşılık gelirken, 200°C sıcaklığa kadar meydana gelen kütle kayıpları, katalizör yüzeyinde bulunan karbondioksitin (CO₂) veya kolay oksitlenebilen karbon türlerinin malzeme yapısından uzaklaşmasından kaynaklanabileceği düşünülebilir. 500°C sıcaklıkta başlayarak 700°C sıcaklığa kadar oluşan kütle kayıplarının sebebi reaksiyon esnasında katalizör yüzeyinde biriken karbondur. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış malzemelerin TG analizi sonuçlarına göre en az kütle kaybı (%5), 750°C'de yapılan aktivite testi sonucunda görülmüştür. Ancak 750°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon sonrası hidrojen (H₂) seçiciliklerinin, bu sıcaklıktan düşük sıcaklıklarda daha yüksek olduğu reaksiyon sonuçlarının değerlendirildiği bölümde verilmiştir. Aynı katalizöre ait farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu TG analizleri değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı azaldıkça kütle kaybının arttığı görülmektedir. Bu sonuç doğrultusunda 700, 650 ve 600°C reaksiyon sıcaklıklarında metan Boudouard reaksiyonlarının parçalanma (Cracking) ve meydana gelebileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.28. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış 5Ni@TUD-1 katalizörlerin farklı reaksiyon sıcaklıklarında (750, 700, 650 ve 600°C), 3 saatlik katalitik aktivite testi sonrası TGA sonuçları

Asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonu ile farklı sıcaklıklarda (750, 700 ve 650°C) 3 saatlik katalitik aktivite testleri gerçekleştirilen tek-kap yöntemi ile hazırlanmış TUD-1

destekli Ni içerikli katalizörlerin termogravimetrik (TG) analiz sonuçları Şekil 4.29'da verilmiştir. Tek-kap sentez yöntemi ile hazırlanmış 5Ni/TUD-1 katalizörünün farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen aktivite testleri sonrası TG analizi sonuçlarında, emdirme yöntemi ile hazırlanmış 5Ni@TUD-1'in aktivite testleri sonrası TG analizi sonuçlarına benzer şekilde en az kütle kaybı (23,5), 750°C'de yapılan aktivite testi sonucunda görülmüştür. 5Ni/TUD-1 katalizörünün farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu TG analizleri değerlendirildiğinde reaksiyon sıcaklığı azaldıkça kütle kaybının arttığı görülmektedir. Bu sonuç doğrultusunda 700°C ve 650°C reaksiyon sıcaklıklarında metan parçalanma (Cracking) ve Boudouard reaksiyonlarının meydana gelebileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.29. Tek-kap yöntemi ile hazırlanmış 5Ni/TUD-1 katalizörlerin, farklı reaksiyon sıcaklıklarında (750, 700, 650 ve 600°C), 3 saatlik katalitik aktivite testi sonrası TGA sonuçları

Sırasıyla emdirme ve tek-kap sentez yöntemleri ile hazırlanan 5Ni@TUD-1 ve 5Ni/TUD-1 katalizörlerinin 750 ve 650°C'de reaksiyon sonrası termogravimetrik (TG) analiz sonuçları Şekil 4.30'da verilmiştir. Emdirme yöntemiyle hazırlanan 5Ni@TUD-1 katalizöründe 750°C sıcaklıktaki reaksiyon sonrası kok oluşumu TG analizine göre kütlece %5 iken tek-kap yöntemiyle hazırlanan 5Ni/TUD-1 katalizöründe %23,5 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.30-a). Emdirme yöntemiyle hazırlanan 5Ni@TUD-1 katalizöründe 650°C sıcaklıktaki reaksiyon sonrası kok oluşumu TG analizine göre kütlece %44, tek-kap yöntemiyle hazırlanan 5Ni/TUD-1 katalizöründe %43,5 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.30-b). Önceki

bölümde hidrojen seçiciliklerinin karşılaştırılması sonucu en yüksek H₂ seçiciliklerini veren 650°C sıcaklıktaki testler sonrası gerçekleştirilen TG analizleri sonucu iki farklı yöntemle hazırlanmış %5 Ni içerikli TUD-1 destekli katalizörlerin yakın değerlerde kok oluşumu verdikleri gözlemlenmiştir.



Şekil 4.30. Emdirme ve tek-kap sentez yöntemleri ile hazırlanmış 5Ni@TUD-1 ve 5Ni/TUD-1 katalizörlerinin 3 saatlik katalitik aktivite testi sonrası TGA sonuçları a) 750°C'de gerçekleştirilen deney b) 650°C gerçekleştirilen deney

Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda 650°C sıcaklıkta 3 saat aktiviteleri denenen 5Ni@TUD-1 ve 5Ni/TUD-1 katalizörlerin reaksiyon sonrası katalizörlerin yüzeyinde oluşan karbon türlerini belirlemek için yapılan DTA analiz sonuçları Şekil 4.31'de verilmiştir. Literatür çalışmalarına bakıldığında 500°C sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda amorf yapıda karbonun, 500-750°C sıcaklık aralığında filament karbon formunun, 750°C sıcaklık üzerinde ise grafit karbon türünün oluştuğu görülmektedir [37-49]. 5Ni@TUD-1 ve 5Ni/TUD-1 katalizörlerine ait DTA analizleri sonucu 600-700°C'de görülen pikler filament karbon formunda koklaşma olduğunu göstermektedir (Şekil 4.31).



Şekil 4.31. Emdirme ve tek-kap sentez yöntemleri ile hazırlanmış 5Ni@TUD-1 ve 5Ni/TUD-1 katalizörlerinin 650°C'de 3 saatlik katalitik aktivite testi sonrası DTA sonuçları

4.3.2. Al-TUD-1 destekli Ni içerikli katalizörler

Asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonu ile 650°C sıcaklıkta 3 saatlik katalitik aktivite testleri gerçekleştirilen, farklı Si/Al molar oranlarına (10 ve 25) sahip ve %5 Ni içerikli katalizörlerin termogravimetrik (TG) analiz sonuçları Şekil 4.32'de verilmiştir. Gerçekleştirilen analizler sonucu 100°C'deki düşük sıcaklıkta kütle kaybı katalizör yapısında bulunan nemin giderilmesine karşılık gelirken, 200°C sıcaklığa kadar meydana gelen kütle kayıpları, katalizör yüzeyinde bulunan karbondioksitin (CO₂) veya kolay oksitlenebilen karbon türlerinin malzeme yapısından uzaklaşmasından kaynaklanabileceği düşünülebilir. 500°C sıcaklıkta başlayarak 700°C sıcaklığa kadar oluşan kütle kayıplarının sebebi reaksiyon esnasında katalizör yüzeyinde biriken karbondur. 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen aktivite testleri sonrası yapılan TG analizleri sonucu emdirme yöntemi ile hazırlanmış 5Ni@Al-10TUD-1 (Si/Al=10) malzemesinde, tek-kap yöntemi ile hazırlanmış 5Ni/Al-10TUD-1 (Si/Al=10) ve 5Ni/Al-25TUD-1 (Si/Al=25) malzemelerine göre daha fazla kütle kaybı (%63) görülmüştür. Farklı Si/Al molar oranları ve sentez yöntemleri ile hazırlanmış katalizörlere ait 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu TG analizleri değerlendirildiğinde en az kütle kaybının (%32) tek-kap sentez yöntemi ile hazırlanmış Si/Al molar oranı 10 olan 5Ni/Al-10TUD-1 katalizöründe meydana geldiği görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda aynı Si/Al molar oranına (10) sahip farklı sentez

yöntemleri ile hazırlanan katalizörlerden tek-kap yöntemi ile sentezlenmiş 5Ni/Al-10TUD-1'in kütle kaybının yaklaşık %30 daha az olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.32).



Şekil 4.32. Emdirme ve tek-kap sentez yöntemleri ile hazırlanmış 5Ni@Al-10TUD-1, 5Ni/Al-10TUD-1 ve 5Ni/Al-25TUD-1 katalizörlerinin 650°C sıcaklıkta 3 saatlik katalitik aktivite testi sonrası TGA sonuçları

Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda 650°C sıcaklıkta 3 saat aktiviteleri denenen 5Ni@Al-10TUD-1, 5Ni/Al-10TUD-1 ve 5Ni/Al-25TUD-1 katalizörlerin reaksiyon sonrası katalizörlerin yüzeyinde oluşan karbon türlerini belirlemek için yapılan DTA analiz sonuçları Şekil 4.33'te verilmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış 5Ni@Al-10TUD-1 katalizörüne ait DTA analizleri sonucu 600-750°C'de (665 ve 744°C) görülen pikler filament karbon formunda koklaşma olduğunu, tek-kap yöntemi ile hazırlanmış 5Ni/Al-10TUD-1 ve 5Ni/Al-25TUD-1 katalizörlerine ait DTA analizleri sonuçları sonuçlarında da 600-750°C'de (634 ve 680°C) görülen pikler filament karbon formunda koklaşma olduğuna karbon formunda koklaşma olduğunu göstermektedir (Şekil 4.33).



Şekil 4.33. Emdirme ve tek-kap sentez yöntemleri ile hazırlanmış 5Ni@Al-10TUD-1, 5Ni/Al-10TUD-1 ve 5Ni/Al-25TUD-1 katalizörlerinin 650°C'de 3 saatlik katalitik aktivite testi sonrası DTA sonuçları

Gerçekleştirilen bütün çalışmalar doğrultusunda belirlenen en iyi katalizörlere ait 650°C sıcaklıkta asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonu ile 3 saat süresince katalitik aktivite testleri sonrası katalizörlerin termogravimetrik (TG) analiz sonuçları Şekil 4.34'te verilmiştir. Emdirme ve tek-kap yöntemi ile hazırlanmış %5 Ni içerikli TUD-1 destekli katalizörler ve tek-kap yöntemi ile hazırlanmış %5 Ni içerikli Si/Al molar oranı 10 olan TUD-1 malzemesine alüminyum eklenmiş Al-TUD-1 destekli katalizöre ait TG analizi sonuçlarıda en az kütle kaybı (%32) 5Ni/Al-10TUD-1 katalizöründe görülmüştür. Emdirme ve tek-kap yöntemleri ile hazırlanmış N içerikli TUD-1 destekli katalizörlerde kütle kaybı, 5Ni/Al-10TUD-1 katalizörüne göre yaklaşık %10 daha fazladır. Bu durumun sebebinin, 5Ni/Al-10TUD-1 katalizörünün yapısındaki elementel nikel kristal boyutunun (14,68 nm) 5Ni@TUD-1 ve 5Ni/TUD-1 katalizörlerinin yapısındaki elementel nikel kristal boyutlarına (sırasıyla 20,74 ve 17,35 nm) göre daha küçük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.34. Gerçekleştirilen deneyler sonucu 650°C sıcaklıkta en iyi katalizörlere ait TGA analizi sonuçları

Gerçekleştirilen bütün çalışmalar doğrultusunda belirlenen en iyi katalizörlere ait 650°C sıcaklıkta asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonu ile 3 saat süresince katalitik aktivite testleri sonrası katalizörlerin yüzeyinde oluşan karbon türlerini belirlemek için yapılan DTA analiz sonuçları Şekil 4.35'te verilmiştir. İncelenen üç katalizörün (5Ni@TUD-1, 5Ni/TUD-1 ve 5Ni/Al-10TUD-1) de yüzeyinde DTA analizleri sonucu 600-750°C sıcaklık aralığında görülen pikler filament karbon formunda koklaşma olduğunu göstermektedir (Şekil 4.35).



Şekil 4.35. Gerçekleştirilen deneyler sonucu 650°C sıcaklıkta en iyi katalizörlere ait DTA analizi sonuçları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünya nüfusunun hızla artması ile dünyada enerji tüketimi ve buna bağlı olarak enerji ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Artan enerji tüketimine paralel olarak dünya fosil yakıt rezervleri gün geçtikçe azalmakta ve bu sebeple yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi artmaktadır. Bununla birlikte fosil yakıtların kullanılması sonucunda ortaya çıkan zehirli sera gazları, ekolojik dengenin bozulmasına ve küresel ısınmaya neden olmaktadır. Son dönemlerin en temiz enerji potansiyellerinden biri olarak kabul edilen hidrojen enerjisi, cevre dostu bir alternatif enerji kaynağıdır. Hidrojen enerjisi; su, biyokütle ve fosil yakıt gibi hammaddelerin kullanılmasıyla üretilen doğal olmayan bir alternatif yakıttır. Ülkemiz tarımsal faaliyetlerin yoğun olarak yapıldığı tarımsal alanlara sahip olması sebebiyle yenilenebilir enerji kaynağı olan yüksek enerji potansiyeline sahip biyokütle bakımından oldukça zengindir. Biyokütlenin pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerin reformlanması, hidrojen üretiminin en ekonomik süreçlerinden biridir. Bu çalışmada, biyokütleden elde edilen sıvı ürünün sulu fazı içinde önemli bir bileşen olan asetik asidin su buharı reformlanması ile hidrojen üretimi için sentez esnasında kullanılan kimyasallar bakımından cevreci ve ekonomik olan mezogözenekli silika (TUD-1 ve Al-TUD-1) destekli Ni icerikli katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin kalsinasyon ve indirgeme işlemleri sonrası XRD, N2 adsorpsiyon-desorpsiyon, ICP-MS, TGA-DTA ve piridin adsorplanmış DRIFT analizleri ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlere ait katalitik aktivite testleri konvansiyonel bir tüp firin ile ısıtmanın gerçekleştiği dolgulu kolon sürekli akış reaktör sisteminde yürütülmüştür. Bu çalışma ile silika esaslı destek malzemesi yapısına farklı molar oranlarda Al ilavesinin, farklı katalizör sentez yöntemleri ile hazırlanmış Ni içerikli katalizörlerin ve reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerin asetik asit su buharı reformlama reaksiyonu ve katalizör aktivitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Katalitik aktivite testlerinde kullanılan katalizörlerin reaksiyon sonrası TGA-DTA analizleri gerçekleştirilmiş ve karbon analizleri yapılmıştır. Gerçekleştirilen tüm bu çalışmalar doğrultusunda elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir;

 Sentezlenen saf TUD-1 ve Al-TUD-1 desteklerinin XRD analizleri sonucunda gözlemlenen silika yapısına ait tek karakteristik pik malzemelerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

- Saf TUD-1 ve Al-TUD-1 katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri katalizörlerin mezogözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.
- TUD-1 ve Al-TUD-1 katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin geliştirilmesi amacıyla sentezlenen Ni metali içerikli katalizörlerin XRD analizinde elementel Ni pikleri görülmüş ve elementel nikele ait bu piklerin literatür değerleri ile uyuşması katalizörlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.
- Sentezlenen Ni içerikli katalizörlere ait elementel nikel parçacık boyutlarının literatür çalışmalarında verilen partikül boyutları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Yanı sıra tekkap sentez yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin partikül boyutlarının emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin partikül boyutlarına göre daha küçük olduğu bulunmuştur.
- Emdirme ve tek-kap olmak üzere iki farklı sentez yöntemi ile sentezlenmiş kütlece %5 Ni metali içeren TUD-1 ve Al-TUD-1 (Si/Al molar oranı 10 ve 25) katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri katalizörlerin mezogözenekli yapılarını koruduklarını göstermektedir.
- Saf TUD-1 destek malzemesinin BET yüzey alanı 780 m²/g olarak bulunurken, Al eklenmiş TUD-1 (Si/Al molar oranları 10 ve 25 olan) malzemelerinin BET yüzey alanları 200-400 m²/g aralığında değişmektedir.
- Emdirme yöntemi ile hazırlanmış 5Ni@TUD-1 katalizörünün BET yüzey alanı 544 m²/g iken tek-kap sentez yöntemi ile hazırlanmış 5Ni/TUD-1 katalizörünün BET yüzey alanı 106 m²/g olarak bulunmuştur.
- Emdirme sentez yöntemi ile hazırlanmış 5Ni@Al-10TUD-1 ile 5Ni@Al-25TUD-1 katalizörlerinin ve tek-kap sentez yöntemi ile hazırlanmış 5Ni/Al-10TUD-1 ile 5Ni/Al-25TUD-1 katalizörlerinin BET yüzey alanları 200-650 m²/g aralığında bulunmuştur
- TUD-1, Al-10TUD-1, 5Nİ/TUD-1 ve 5Ni/Al-10TUD-1 katalizörlerinin piridin adsorplanmış DRIFT analizleri sonucunda TUD-1 malzeme yapısına alüminyum (Al) ve nikel (Ni) metali ilavesinin katalizör asiditesini arttırdığı görülmüştür.
- Emdirme ve tek-kap sentez yöntemleri ile hazırlanmış 5Ni@TUD-1, 5Ni/TUD-1 katalizörleri ile tek-kap sentez yöntemiyle hazırlanmış 5Ni/Al-10TUD-1 ve 5Ni/Al-25TUD1 katalizörlerinin ICP-MS analizleri sonucunda istenilen metal yüklemelerinin başarıyla gerçekleştirildiği görülmüştür.
- Katalizörlerin farklı reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen katalitik aktivite çalışmalarında düşük sıcaklıkta hidrojen seçiciliğinin arttığı ve bu durumun sebebinin düşük sıcaklıklarda ekzotermik bir reaksiyon olan su gazı reaksiyonunun daha baskın

olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra düşük sıcaklık değerlerinde CO₂ seçiciliğindeki artış da bu sonucu doğrulamaktadır.

- TUD-1 destek malzemesi varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonuçlarında hidrojen seçiciliği 0,33 iken Al-TUD-1 varlığında 0,11 olarak bulunmuştur. Gerçekleştirilen Pridin-DRIFT analizi sonucunda TUD-1 malzeme yapısına alüminyum (Al) ilavesinin katalizör asitliğinin arttırdığı görülmüştür. Destek malzemeleri varlığında gerçekleştirilen aktivite test sonuçları doğrultusunda da alüminyum ilavesinin yapıya Lewis asit siteleri kattığı ve bu durumun da hidrojen seçiciliğini azalttığı görülmüştür.
- Tek-kap sentez yöntemi ile hazırlanmış katalizörlere ait katalitik aktivite test sonuçlarının emdirme yöntemiyle hazırlanmış katalizörlere ait test sonuçlarına göre daha yüksek hidrojen seçiciliği vermişlerdir. Bu durumun sebebinin tek-kap sentez yöntemiyle TUD-1 sentezi esnasında sentez çözeltisine Ni metali ilavesinin doğrudan yapılması ile ikelin TUD-1 yapısına katılarak Ni metalinin katalizörde daha homojen dağılması olarak yorumlanmıştır. Bunun yanı sıra tek-kap yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin partikül büyüklüklerinin emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlere kıyasla daha küçük olması bir avantajdır.
- 650°C sıcaklıkta yürütülen katalitik aktivite test çalışmaları sonucunda 5Ni@TUD-1, 5Ni/TUD-1 ve Si/Al molar oranı 10 olan 5Ni/Al-10TUD-1 katalizörlerinin asetik asit buhar reformlama reaksiyonunda (hidrojen seçicilikleri sırasıyla 2,88, 2,89 ve 2,96) yüksek ve kararlı aktivite gösterdikleri belirlenmiştir.
- Asetik asit buhar reformlama reaksiyonunda kararlı ve en yüksek aktiviteyi veren katalizörler arasında reaksiyon sonrası TGA-DTA analizleri sonucu en düşük kok oluşumuna 5Ni/Al-10TUD-1 katalizörü ile ulaşılmıştır. Bu durumun sebebi 5Ni/Al-10TUD-1 katalizörünün yapısındaki elementel nikel partikül boyutunun (14,68 nm) diğer en iyi katalizörler ile kıyaslandığında daha küçük olmasıdır.

Sonuç olarak yüksek lisans tez çalışması kapsamında sentezlenen yüzey aktif madde içermeyerek çevre dostu ve düşük maliyetli katalizörler varlığında asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda alternatif yakıt olarak kullanılabilecek hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalara bakıldığında Ni içerikli TUD-1 katalizörünün asetik asitin reformlanma reaksiyonu ile hidrojen eldesinde kullanımına rastlanmamıştır. Bununla birlikte Ni içerikli Al-TUD-1 malzemesi ilk defa tarafımdan bu çalışma kapsamında sentezlenmiştir. Tüm bu araştırmalar ve gerçekleştirilen çalışmalar bir ilk teşkil etmektedir.

KAYNAKLAR

- 1. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. (2017). *Dünya ve ülkemiz enerji ve tabii kaynaklar görünümü* (Sayı:15). Ankara: Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 3-5.
- 2. U.S. Energy Information Administration. (2019). *International energy outlook*. Washington: U.S. Energy Information Administration, 31-32.
- 3. Wang, M., Zhang, F. and Wang, S. (2017). Effect of La₂O₃ replacement on g-Al₂O₃ supported nickel catalysts for acetic acid steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 20540-20548
- 4. Resende, K. A., Ávila-Netoa, C. N., Rabelo-Neto, R. C., Noronha, F. B. and Hori, C. E. (2015). Hydrogen production by reforming of acetic acid using La–Ni type perovskites partially substituted with Sm and Pr. *Catalysis Today*, 242, 71-79.
- Pu, J., Ikegami, F., Nishikado, K. and Qian, E.W. (2017). Effect of ceria addition on Ni-Ru/CeO₂-Al₂O₃ catalysts in steam reforming of acetic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 19733-19743.
- 6. Li, L., Jiang, B., Tang, D., Zhang, Q. and Zheng, Z. (2018). Hydrogen generation by acetic acid steam reforming over Ni-based catalysts derived from La_{1-x}Ce_xNiO₃ perovskite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 6795-6803.
- Nabgan, W., Abdullah, T. A., Mat, R., Nabgan, B., Jalil, A. A., Firmansyah, L. and Triwahyono, S. (2017). Production of hydrogen via steam reforming of acetic acid over Ni and Co supported on La₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 8975-8985.
- 8. Thaicharoensutcharittham, S., Meeyoo, V., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P. and Rirksomboon, T. (2011). Hydrogen production by steam reforming of acetic acid over Ni-based catalysts. *Catalysis Today*, 164, 257-261.
- 9. İnternet: T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. Biyokutle. URL: https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Biyokutle, Son Erişim Tarihi: 07.04.2020.
- 10. Telalovic, S., Ramanathan, A., Mul, G. and Hanefeld, U. (2010). TUD-1: synthesis and application of a versatile catalyst, carrier, material. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 642-658.
- 11. Ciesla, U. and Schüth, F. (1999). Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 131-149.
- 12. Jansen, J. C., Shan, Z., Marchese, L., Zhou, W., Puil, N. V. D. and Maschmeyer, T. (2001). A new templating method for three-dimensional mesopore networks. *Chemical Communications*, 713–714.
- 13. Haddoum, S., Fechete, I., Donnio, B., Garin, F., Lutic, D. and Chitour, C.E. (2012). Fe-TUD-1 for the preferential rupture of the substituted C\C bond of methylcyclopentane (MCP). *Catalysis Communications*, 27, 141-147.

- Dam, J., Badloe, D., Ramanathan, A., Djanashvili, K., Kapteijn, F. and Hanefelda, U. (2013). Synthesis, characterisation and catalytic performance of a mesoporous tungsten silicate: W-TUD-1. *Applied Catalysis A: General*, 468, 150-159.
- 15. Arafat, A. and Bamufleh, H.S. (2014). Fe₂O₃/TUD-1: an efficient catalysts for Friedel-Crafts alkylation of aromatics. *Journal of Porous Materials*, 21, 1091-1100.
- 16. Hamdy, M. S. (2016). Au-TUD-1: A new catalyst for aerobic oxidation of cyclohexene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 220, 81-87.
- 17. Li, L., Cani, D. and Pescarmona, P. P. (2015). Metal-containing TUD-1 mesoporous silicates as versatile solid acid catalysts for the conversion of bio-based compounds into valuable chemicals. *Inorganica Chimica Acta*, 431, 289-296.
- Fu, J., Zheng, P., Du, P., Duan, A., Zhao, Z., Jiang, G., Liu, J., Wei, Y., Xu, C. and Chi, K. (2015). Zirconium modified TUD-1 mesoporous catalysts for the hydrodesulfurization of FCC diesel. *Applied Catalysis A: General*, 502, 320-328.
- 19. Quek, X. Y., Liu, D., Cheo, W. N. E., Wang, H., Chen, Y. and Yang, Y. (2010). Nickelgrafted TUD-1 mesoporous catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95, 374-382.
- Parkhomenkoa, K., Tyunyaev, A., Tejadaa, L. M., Komissarenko, D., Dedov, A., Loktev, A., Moiseev, I. and Roger, A. C. (2012). Mesoporous amorphous silicate catalysts for biogas reforming. *Catalysis Today*, 189, 129-135.
- Shan, Z., Gianotti, E., Jansen, J. C., Peters, J.A., Marchese, L. and Maschmeyer, T. (2001). One-step synthesis of a highly active, mesoporous, titanium-containing silica by using bifunctional templating. *Chemistry European Journal*, 7, 1437-1443.
- 22. Misra, C. (1986). *Industrial Alumina Chemicals*. Washington DC: American Chemical Society, 140-165.
- 23. Zhang, Z. X., Bai, P., Xu, B. and Yan, Z. F. (2006). Synthesis of mesoporous alumina TUD-1 with high thermostability. *Journal of Porous Materials*, 13, 245-250.
- 24. Shan, Z., Jansen, J. C., Zhou, W. and Maschmeyer, T. (2003). Al-TUD-1, stable mesoporous aluminas with high surface areas. *Applied Catalysis A: General*, 254, 339-343.
- Simons, C., Hanefeld, U., Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A. and Maschmeyer, T. (2004). Noncovalent anchoring of asymmetric hydrogenation catalysts on a new mesoporous aluminosilicate: Application and solvent effects. *Chemistry a European Journal*, 10, 5829–5835.
- Lima, S., Antunes, M. M., Fernandes, A., Pillinger, M., Ribeiro, M. F. and Valente, A. A. (2010). Acid-catalysed conversion of saccharides into furanic aldehydes in the presence of three-dimensional mesoporous Al-TUD-1. *Molecules*, 15, 3863-3877.
- 27. Telalovic, S., Karmee, S. K., Ramanathan, A. and Hanefeld, U. (2013). Al-TUD-1: Introducing tetrahedral aluminium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 368-369, 88-94.
- 28. Srinivasan, V. V., Ramanathan, A., Maheswari, R., Imran, G., Rajalakshmi, R. and Nilamadanthai, A. (2015). Characterizations and synergistic catalytic activity of bimetallic Al-Fe-TUD-1. *Materials Research Bulletin*, 70, 914-919.
- 29. Xia, Z., Fu, J., Duan, A., Han, L., Wu, H., Zhao, Z., Xu, C., Wang, D., Wang, B. and Meng, Q. (2017). Post synthesis of aluminum modified mesoporous TUD-1 materials and their application for FCC diesel hydrodesulfurization catalysts. *Catalysts*, 7, 141.
- Pasupathi, M., Santhi, N., Pachamuthu, M.P., Mangai, G.A. and Ragupathi, C. (2018). Aluminium and titanium modified mesoporous TUD-1: A bimetal acid catalyst for Biginelli reaction. *Journal of Molecular Structure*, 1160, 161-166.
- 31. Bimbela, F., Oliva, M., Ruiz, J., Garcia, L. and Arauzo, J. (2007). Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetic acid, a model compound of biomass pyrolysis liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79, 112-120.
- 32. Goicoechea, S., Ehrich, H., Arias, P. L. and Kockmann, N. (2015). Thermodynamic analysis of acetic acid steam reforming for hydrogen production. *Journal of Power Sources*, 279, 312-322.
- 33. Chen, G., Tao, J., Liu, C., Yan, B., Li, W. and Li, X. (2017). Hydrogen production via acetic acid steam reforming: A critical review on catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 1091-1098.
- 34. Hu, X., Zhang, L. and Lu, G. (2012). Pruning of the surface species on Ni/Al₂O₃ catalyst to selective production of hydrogen via acetone and acetic acid steam reforming. *Applied Catalysis A: General*, 427-428, 49-57.
- 35. Pu, J., Nishikado, K., Wang, N., Nguyen, T. T., Maki, T. and Qian, E. W. (2018). Coreshell nickel catalysts for the steam reforming of acetic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 69-79.
- 36. Choi, I. H., Hwang, K. R., Lee, K. Y. and Lee, I. G. (2019). Catalytic steam reforming of biomass-derived acetic acid over modified Ni/γ-Al₂O₃ for sustainable hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 180-190.
- 37. Karaman, B., Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2017). Performance comparison of mesoporous alumina supported Cu & Ni based catalysts in acetic acid reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 26257-26269.
- 38. 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.
- 39. Xue, Y. P., Yan, C. F., Zhao, X., Huang, S. and Guo, C. (2017). Ni/La₂O₃-ZrO₂ catalyst for hydrogen production from steam reforming of acetic acid as a model compound of bio-oil. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(2), 305-313.
- 40. Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2019). Catalytic performances of Ni and Cu impregnated MCM-41 and Zr-MCM-41 for hydrogen production through steam reforming of acetic acid. *Catalysis Today*, 323, 191-199.

- 41. Junior, R. B. S., Rabelo-Neto, R. C., Gomes, R. S., Noronha, F. B., Fréty, R. and Brandão, S. T. (2019). Steam reforming of acetic acid over Ni-based catalysts derived from La_{1-x}Ca_xNiO₃ perovskite type oxides. *Fuel*, 254, 115714.
- 42. Kumar, A., Singh, R. and Sinha, A. S. K. (2019). Catalyst modification strategies to enhance the catalyst activity and stability during steam reforming of acetic acid for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 12983-13010.
- 43. Zhang, Z., Wang, Y., Sun, K., Shao, Y., Zhang, L., Zhang, S., Zhang, X., Liu, Q., Chen, Z. and Hu, X. (2020). Steam reforming of acetic acid over Ni–Ba/Al₂O₃ catalysts: Impacts of barium addition on coking behaviors and formation of reaction intermediates. *Journal of Energy Chemistry*, 43, 208-219.
- 44. Ramanathan, A., Villalobos, M. C. C., Kwakernaak, C., Telalovic, S. and Hanefeld, U. (2008). Zr-TUD-1: A Lewis Acidic, Three-Dimensional, Mesoporous, Zirconium Containing Catalyst. *Chemistry a European Journal*, 14, 961-972.
- 45. Dong, X., Ma, X., Xu, H. and Ge, Q. (2016). Comparative study of silica-supported copper catalysts prepared by different methods: formation and transition of copper phyllosilicate. *Catalysis Science Technolgy*, 6, 4151-4158.
- 46. Devi, T. G. and Kannan, M. P. (2007). X-ray diffraction (XRD) studies on the chemical states of some metal species in cellulosic chars and the ellingham diagrams. *Energy & Fuels*, 21(2), 596–601.
- 47. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G. and Dogu, T. (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.
- 48. Powder Diffraction File. (1989). The joint committee on powder diffraction standards. *International Centre for Diffraction Data*, USA.
- Arbağ, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G., Dogu, T., Osojnic, I. G. C. 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*, 54, 2290–2301.

EKLER

EK-1. Al-25TUD-1 (Si/Al=25) malzemesine ait dar açı XRD deseni



Si/Al molar oranı 25 olan Al-25TUD-1 destek malzemesinin dar açı (20: 0-10) XRD deseni

EK-2. Scherrer yasası kullanılarak Ni içerikli katalizörler için örnek kristal boyut hesabı

750°C sıcaklıkta H₂ gazı altında 2 saat süresince indirgenen 5Ni@TUD-1 katalizörünün yapısında bulunan nikel metalinin kristal boyutunu belirleyebilmek için Scherrer yasası kullanılmıştır (Eşitlik 3.2).

Scherrer denklemi;

$$L = \frac{n\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{3.3}$$

Bu eşitlikte;

L; Kristal boyutu

 λ ; Dalga boyu: 0,15406 nm

n; XRD analizinde kullanılan cihaz ve numuneye bağlı olan bir sabittir ve bu çalışmada 1 olarak kabul edilmiştir,

β; XRD deseninde metalin en yüksek pikinin yarı genişliği (radyan), (full width at half maximum, FWHM),

 θ , kırınım (Bragg) açısını (derece) ifade etmektedir.

5Ni@TUD-1 katalizörü için;

- n = 1
- $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$
- $2\theta = 44,58^{\circ}$
- β (FWHM) = 0,46°

Hesap makinası radyan moduna ayarlanarak hesaplama yapılmıştır.

$$L = \frac{1 \times 0,15406}{\left(0,46 \times \frac{\pi}{180}\right) \times \cos(\frac{44,58}{2} \times \frac{\pi}{180})} = 20,74 \, nm$$

L = 20,74 nm

EK-3. Asetik asit su buharı reformlama reaksiyonu sonucunda asetik asit dönüşüm ve hidrojen seçiciliklerini belirlemek için yapılan örnek hesaplama yöntemi

Deney Şartları

Katalizör	5Ni@TUD-1
Reaksiyon sıcaklığı	650°C
Sistemin taşıyıcı gazı olan argon gazının akış hızı	30 ml/dk
Toplam besleme akış hızı	82,5 ml/dk

Seçicilik ve Dönüşüm Hesaplanması

Asetik asit su buharı ile reformlama reaksiyonu ile katalitik aktivite testi, %5 Ni içerikli 5Ni@TUD-1 katalizörü ile 650°C sıcaklıkta ve besleme molar oranı AcOH/H₂O/Ar: 1/2,5/2 reaksiyon şartlarında gerçekleştirilmiştir. Deneyin 60. dakikasında alınan veriler çizelgede verilmiştir.

Ürün	Kalibrasyon Sabiti	Alan
H ₂	0,112	43677
СО	1,087	1381,7
CH ₄	0,295	393,057
CO ₂	1	1763,024

Gaz Kromatograf (GC) Verileri (Örnek; 5Ni@TUD-1 katalizörü 60. dakika)

Deneyin 60. dakikasına ait alan değerleri çizelgede verilen ürünlerin reaktör çıkışı mol miktarları Eşitlik 1.1'de verilen denklem ile hesaplanmıştır.

$$A \ maddesinin \ mol \ miktari = (Alan)_{A \ maddesi} \times \beta_{A \ maddesi} \tag{1.1}$$

Bu eşitlikte;

β: Asetik asit su buharı reformlaması ile elde edilen her bir ürüne ait kalibrasyon sabiti değerleri

H₂ mol miktarı = $43677 \times 0,112 = 4891,824$ mol CO mol miktarı = $1381,7 \times 1,087 = 1501,908$ mol CH₄ mol miktarı = $393,057 \times 0,295 = 115,952$ mol CO₂ mol miktarı = $1763,024 \times 1 = 1763,024$ mol

EK-3. (devam) Asetik asit su buharı reformlama reaksiyonu sonucunda asetik asit dönüşüm ve hidrojen seçiciliklerini belirlemek için yapılan örnek hesaplama yöntemi

Ürün	Mol Miktarı	
H ₂	4891,824	
СО	1501,908	
CH_4	115,952	
CO ₂	1763,024	
	Toplam mol miktarı = 8272,71 mol	

Oluşan Ürünlerin Mol Miktarları

Deneyin 60. dakikasında elde edilen reaktör çıkışı ürün dağılımları hesaplaması Eşitlik 1.2'de verilen denklem kullanılarak yapılmıştır.

$$\chi_{A} = \frac{n_{A \text{ maddesi miktarı}}}{n_{Toplam \, \ddot{u}t\ddot{u}n \, miktarı}} \times 100 \tag{1.2}$$

$$x_{H_2} = \frac{4891,824}{8272,71} \times 100 = 59,13$$
$$x_{CO} = \frac{1501,908}{8272,71} \times 100 = 18,16$$
$$x_{CH_4} = \frac{115,952}{8272,71} \times 100 = 1,4$$
$$x_{CO_2} = \frac{1763,024}{8272,71} \times 100 = 21,31$$

Deney çalışması sonucu asetik asit dönüşüm hesaplaması Eşitlik 1.3'te verilen denklem kullanılarak yapılmıştır.

$$\chi_{CH3COOH} = \frac{Q \frac{A0 \beta^*}{V_{SIVI}} V \frac{Af \beta^*}{V_{SIVI}}}{Q \frac{A0 \beta^*}{V_{SIVI}}}$$
(1.3)

Bu eşitlikte;

Ao: Başlangıç anında besleme akışında bulunan asetik asit GC analiz sonucu

- EK-3. (devam) Asetik asit su buharı reformlama reaksiyonu sonucunda asetik asit dönüşüm ve hidrojen seçiciliklerini belirlemek için yapılan örnek hesaplama yöntemi
- Af: Reaktör çıkışında alınan asetik asit GC analiz sonucu
- Q: Asetik asit miktarı (pompa akış hızı x zaman), ml
- V: 60. dakika sonunda alınan sıvı hacmi, ml
- $V_{\mbox{\tiny SIV1}}$: GC'ye şırınga ile basılan sıvı hacmi, 0,4 μl
- β^* : Sıvı haldeki asetik asit kalibrasyon sabiti

Eşitlik 1.3'te verilen denklem sadeleştirilerek Eşitlik 1.4'te verilen denklem elde edilmiştir.

$$\chi_{CH3COOH} = \frac{Q \frac{A0 \beta^*}{V_{SIVI}} V \frac{Af \beta^*}{V_{SIVI}}}{Q \frac{A0 \beta^*}{V_{SIVI}}}$$
(1.3)

$$=\frac{QA_{0-VA_{f}}}{QA_{0}} \times 100\%$$
(1.4)

60. dakikada asetik asit dönüşümü hesaplanması;

$$A_{f} = 2500,5$$

$$A_{0} = 9816,5$$

$$Q = 0,047 \text{ ml/dk x } 60 \text{ dk} = 2,82 \text{ ml}$$

$$V = 0,1385 \text{ ml}$$

$$x_{CH3COOH} = \frac{(2,82 \times 9816,5) - (0,1385 \times 2500,5)}{2,82 \times 9816,5} \times 100$$

$$x_{CH3COOH} = \%98,75$$

Asetik asit buhar reformlanma reaksiyonu sonucu oluşan ürünlere ait seçicilik değerleri (S_i) Eşitlik 1.5'te verilen denklem ile hesaplanmıştır.

$$S_{i} = \frac{F_{i}}{F_{CH3COOH_{reaksiyona\,giren}}}$$
(1.5)
(i; H₂, CO, CH₄, CO₂)

EK-3. (devam) Asetik asit su buharı reformlama reaksiyonu sonucunda asetik asit dönüşüm ve hidrojen seçiciliklerini belirlemek için yapılan örnek hesaplama yöntemi

Karbon denkliğinden yararlanılarak;

$$F_{CH3COOH_{reaksiyona\,giren}} = \frac{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}}{2}$$
(1.6)

 $(F_i = A_i \ge \beta_i)$

60. dakikadaki H₂ seçicilik hesaplaması;

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{CH_3COOH_{reaksiyona\ giren}}} = \frac{F_{H_2}}{\frac{F_{CO2} + F_{CO2} + F_{CH4}}{2}}$$
$$= \frac{4891,824}{\frac{(1501,908 + 115,952 + 1763,024)}{2}} = 2,89$$

 $S_{H_2} = 2,89$



EK-4. TUD-1 destek malzemesi ve Ni içerikli TUD-1 destekli katalizörlerin ürün dağılım grafikleri

TUD-1 destek malzemesinin 650°C sıcaklıkta aktivite testi sonucunda elde edilen ürün dağılımı grafiği



5Ni@TUD-1 (emdirme) katalizörünün 750°C sıcaklıkta aktivite testi sonucunda elde edilen ürün dağılımı grafiği





5Ni@TUD-1 (emdirme) katalizörünün 700°C sıcaklıkta aktivite testi sonucunda elde edilen ürün dağılımı grafiği



5Ni@TUD-1 (emdirme) katalizörünün 650°C sıcaklıkta aktivite testi sonucunda elde edilen ürün dağılımı grafiği





5Ni@TUD-1 (emdirme) katalizörünün 600°C sıcaklıkta aktivite testi sonucunda elde edilen ürün dağılımı grafiği



5Ni/TUD-1 (tek-kap) katalizörünün 750°C sıcaklıkta aktivite testi sonucunda elde edilen ürün dağılımı grafiği





5Ni/TUD-1 (tek-kap) katalizörünün 700°C sıcaklıkta aktivite testi sonucunda elde edilen ürün dağılımı grafiği



5Ni/TUD-1 (tek-kap) katalizörünün 650°C sıcaklıkta aktivite testi sonucunda elde edilen ürün dağılımı grafiği





Al-10TUD-1 destek malzemesinin 650°C sıcaklıkta aktivite testi sonucunda elde edilen ürün dağılımı grafiği



5Ni@Al-10TUD-1 (emdirme) katalizörünün 650°C sıcaklıkta aktivite testi sonucunda elde edilen ürün dağılımı grafiği



EK-5. (devam) Al-TUD-1 destek malzemesi ve Ni içerikli Al-TUD-1 destekli katalizörlerin ürün dağılım grafikleri

5Ni@Al-25TUD-1 (emdirme) katalizörünün 650°C sıcaklıkta aktivite testi sonucunda elde edilen ürün dağılımı grafiği



5Ni/Al-10TUD-1 (tek-kap) katalizörünün 650°C sıcaklıkta aktivite testi sonucunda elde edilen ürün dağılımı grafiği



EK-5. (devam) Al-TUD-1 destek malzemesi ve Ni içerikli Al-TUD-1 destekli katalizörlerin ürün dağılım grafikleri

5Ni/Al-25TUD-1 (tek-kap) katalizörünün 650°C sıcaklıkta aktivite testi sonucunda elde edilen ürün dağılımı grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı	: ORUÇ, Merve
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 08.11.1992, Kütahya
Medeni hali	: Bekar
Telefon	: 0 (553) 092 43 90
e-mail	: orucmrv@gazi.edu.tr



EğitimDereceEğitim BirimiMezuniyet TarihiYüksek lisansGazi Üniversitesi / Kimya MühendisliğiDevam ediyorLisansGazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği2015LiseKonuralp Anadolu Lisesi2010

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2018-2019	Gazi Üniversitesi	Kısmi Zamanlı Öğrenci
		Asistanlığı

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

- 1. Oruc, M., Ekinci, E. ve Mürtezaoglu, K. (2017-2019). Üstün özellikli TUD-1 adsorbent sentezi ve yapısal karakterizasyonunun belirlenmesi. Gazi Üniversitesi BAP 06/2017-19.
- 2. Oruc, M., Ekinci, E., Mürtezaoglu, K., Oktar, N. (2018-2019). Nikel içerikli TUD-1 ve Al-TUD-1 destekli katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve hidrojen üretim çalışmalarında performanslarının belirlenmesi. Gazi Üniversitesi BAP 06/2018-09.
- 3. Oruc, M., Ekinci, E., Arbag, H., Mürtezaoglu, K. (2018). *Mesoporous Ni-TUD-1:* synthesis, characterization and catalytic performances in steam reforming of acetic acid. 9th Eastern Mediterranean Chemical Engineering Conference (EMCC-9), Ankara, Türkiye.

4. Oruc, M., Ekinci, E., Arbag, H., Mürtezaoglu, K. (2018). *TUD-1 destekli Ni katalizörlerin varlığında asetik asitten reformlama reaksiyonuyla hidrojen üretimi*. 13. National Chemical Engineering Congresses (UKMK-13) (Sözlü Sunum), Van, Türkiye.

Hobiler

Gezi, Yüzme, Yürüyüş Yapmak, Yemek Yapmak, Film İzlemek



GAZİ GELECEKTİR...