



**NİKEL VE KOBALT İÇERİKLİ MEZOGÖZENEKLİ ALÜMİNA
KATALİZÖRLERİ İLE HİDROJENCE ZENGİN SENTEZ GAZI ÜRETİMİ**

Şahika ÖZEL ŞAHİN

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2019

Şahika ÖZEL ŞAHİN tarafından hazırlanan “NİKEL VE KOBALT İÇERİKLİ MEZOGÖZENEKLİ ALÜMİNA KATALİZÖRLERİ İLE HİDROJENCE ZENGİN SENTEZ GAZI ÜRETİMİ” 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. Nuray OKTAR

Ana Bilim Dalı, Üniversite Adı (Örnek: Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi)

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Unvanı Adı SOYADI

Ana Bilim Dalı, Üniversite Adı (Örnek: Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi)

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Unvanı Adı SOYADI

Ana Bilim Dalı, Üniversite Adı (Örnek: Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi)

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi:/...../.....

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 çalışmada;

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

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

Şahika ÖZEL ŞAHİN

...../...../.....

NİKEL VE KOBALT İÇERİKLİ MEZOGÖZENEKLİ ALÜMİNA KATALİZÖRLERİ İLE HİDROJENCE ZENGİN SENTEZ GAZI ÜRETİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Şahika ÖZEL ŞAHİN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2019

ÖZET

Hızlı bir şekilde artan dünya nüfusu, enerji gereksinimi arttırmakta ve fosil yakıt kaynaklarının hızla azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca bu yakıtlar, küresel ısınmaya neden olan sera gazlarının artışında da önemli bir etkiye sahiptir. Enerjiye dayalı çevre sorunlarını en aza indirmek için araştırmacılar çevre dostu yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmişlerdir. Reformlanma reaksiyonlarının sonucunda temiz bir alternatif yakıt olan hidrojenin üretilmesi mümkündür. Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan bu çalışmada, reformlanma reaksiyonlarında kullanılabilecek alümina destekli katalizörlerin, asetik asidin buharlı reformlanma reaksiyonunda gösterdikleri aktiviteleri incelenmiştir. Sol-jel (SGA) yöntemi ile sentezlenen mezogözenekli alümina desteğinin yapısına farklı metaller (Co, Ni ve Mg) emdirme yöntemiyle ilave edilmiş, hazırlanan katalizörlerin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi için XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, ICP-MS, SEM ve TGA-DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin aktivite test çalışmaları, konvansiyonel sistemle ısıtılan dolgulu kolon sürekli akış reaktör sisteminde 3 saat yürütülmüştür. Hazırlanan katalizörlerin aktivite testleri sonucunda, 750°C’de bimetalik alümina destekli Co-Ni katalizörlerinin aktiviteleri, monometalik 5Co@SGA katalizörünün aktivitesine göre daha yüksektir ve TGA analizi, bimetalik katalizörlerde monometalik 5Co@SGA katalizörüne göre daha az karbon biriktiğini göstermiştir. Sentezlenen bimetalik katalizörler arasında 750°C’de, en yüksek asetik asit dönüşümü (%95) ve hidrojen seçiciliği (%70), 4Ni-1Co@SGA katalizöründe elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda ise, Ni içerikli katalizörlere Co ilavesinin, düşük (550°C) sıcaklıkta hidrojen seçiciliğini ve asetik asit dönüşümünü arttırdığı belirlenmiştir. Reaksiyon sonrası yapılan TGA analizi sonucunda, 750°C’de yürütülen aktivite testi sonrası katalizör yüzeyinde oluşan karbon, Mg ilavesi ile oluşan trimetalik 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizöründe %7’ye kadar düşürülmüştür.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : Asetik asit, reformlanma reaksiyonu, kobalt, nikel, magnezyum
Sayfa Adedi : 78
Danışman : Prof. Dr. Nuray OKTAR

PRODUCTION OF HYDROGEN RICH SYNTHESIS GAS WITH NICKEL AND
COBALT CONTAINING MESOPOROUS ALUMINA CATALYSTS

(M. Sc. Thesis)

Şahika ÖZEL ŞAHİN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2019

ABSTRACT

The population of the world is increasing dramatically so also needing of the energy is increasing day by day. Because fossil fuels are from non-renewable energy sources and lead to carbon dioxide emissions that cause greenhouse effect, researchers have focused on alternative renewable and clean energy sources. Hydrogen is environment-friendly and sustainable energy source so hydrogen energy has become an important research area worldwide. With in the scope of this study, alumina supported different metal (Co, Ni and Mg) catalysts, which can be used in the acetic acid reforming reactions, were prepared. Mesoporous alumina material was synthesized by sol-gel method and metals (Co, Ni and Mg) were impregnated into the structure of the alumina. XRD, N₂ adsorption-desorption, ICP-MS, SEM and TGA-DTA analyzes were performed to determine some physicochemical properties of the synthesized catalysts. The activity test results showed that the bi-metallic 4Ni-1Co@SGA catalyst showed high and stable activity in steam reforming of acetic acid, giving a high hydrogen selectivity at 750°C. Co catalyst showed less performance than bi-metallic Ni-Co catalysts, yielding more methane production and coke deposition. Activity of Ni catalysts was decreased by Co incorporation high reaction temperature of 750°C in terms of AcOH conversion; however, was improved by Co incorporation low reaction temperature of 550°C in terms of AcOH conversion and H₂ selectivity. The coke resistance of the catalyst and further, among the bi- and tri-metallic catalysts was enhanced by Mg incorporation, the lowest coke deposition was obtained 4Ni-1Co-3Mg@SGA catalyst at 750°C.

Science Code : 91209

Key Words : Acetic acid, Steam Reforming, Hydrogen, Cobalt, Nickel, Magnesium

Page Number : 78

Supervisor : Prof. Dr. Nuray OKTAR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışması olarak bu konuyu bana sunan, çalışmalarım süresince yardım ve katkılarıyla her konuda destek veren çok değerli Sayın Prof. Dr. Nuray OKTAR hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında bana bilgileriyle ışık tutan Sayın Prof. Dr. Gülşen DOĞU, Sayın Prof. Dr. Timur DOĞU ve Sayın Prof. Dr. Kırvali MÜRTEZAOĞLU hocalarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca her konuda beni destekleyen, çalışmalarında bana yön veren, laboratuarda herhangi bir anda sıkıştığımda yanımda olan, hem hocam hem ağabeyim olarak benimsediğim Sayın Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ hocama en içten teşekkürlerimi sunarım. Yine yüksek lisans eğitimim süresince her konuda bana yardımcı olan, pratik çözümleriyle eğitimimi kolaylaştıran, gülyüzlü ve yardımsever Sayın Arş. Gör. Birce PEKMEZCİ KARAMAN hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca benden desteklerini esirgemeyen, bugünlere gelmemi borçlu olduğum fedakâr annem Nesrin ÖZEL'e ve babam Mehmet ÖZEL'e teşekkür ederim.

Kinetik laboratuvarında ilk tanıştığım ekip arkadaşım, büyük emeklerle kurduğu sistemini benimle paylaşan, sakin ve sevecen tavrıyla mükemmel bir öğreten, tüm laboratuvar deneyimim boyunca telefonun ucunda olan, beni her anlamda büyüten ve yetiştiren çok sevgili dostum Nurbanu ÇAKIRYILMAZ ŞAHİNGÖZ'e teşekkür ederim.

Eğitimim süresince aynı laboratuvarı paylaşıp, her konuda benden desteklerini ve öğrendiklerini esirgemeyen, yardıma ihtiyacım olduğunda koşup gelen, beraber sıkıntı çekip aynı zamanda beraber gülümsediğimiz dostlarım Derya ERKAL, Büşra ERYILDIRIM, Merve ÇELİK, Pınar ÇİTLİ, Berna ERDOĞAN ve Töre SİLİS'e teşekkür ederim. Her zaman gösterdikleri manevi desteklerinden ötürü dostlarım Meltem KARTALHAN, Yunus Emre ELMA, Belde BAYINDIRLI ve Gaye SARITAŞ'a teşekkür ederim.

Bu çalışmaya yaptıkları destekten dolayı TÜBİTAK (Proje No: 114M578) ve Gazi Üniversitesi Araştırma Fonu'na (Proje No: 06/2017-18) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Alümina İle İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar	3
2.2. Asetik Asitin Buharlı Reformlanma Reaksiyonu ile Hidrojen Üretimi	7
2.2.1. Asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonu ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar	8
3. DENEYSEL METOT	17
3.1. Katalizörlerin Sentezi.....	17
3.1.1. Alümina destek malzemesinin sol-jel yöntemi ile sentezi	18
3.1.2. Alümina destekli Ni veya Co esaslı katalizörlerin sentezi.....	20
3.1.3. Alümina destekli Ni-Co katalizörlerinin sentezi.....	21
3.1.4. Alümina destekli Ni-Co-Mg katalizörlerinin sentezi.....	22
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	24
3.2.1. X- ışını kırınımı (XRD).....	24
3.2.2. BET (brunauer, emmet, teller) yüzey alanı.....	25
3.2.3. Endüktif eşleşmiş kütle plazma spektroskopisi (ICP-MS)	26
3.2.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)	26
3.2.5. Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA)	26

	Sayfa
3.3. Asetik Asitin Su Buharlı Reformlanma Reaksiyonu Deneylei.....	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
4.1. Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyon Analizleri Sonuçları	31
4.1.1. Saf alümina malzemesinin karakterizasyonu	31
4.1.2. Ni veya Co içerikli alümina katalizörlerinin karakterizasyonları	33
4.1.3. Ni-Co içerikli alümina destekli bimetalik katalizörlerin karakterizasyonları	37
4.1.4. Ni-Co-Mg içerikli alümina destekli trimetalik katalizörlerin karakterizasyonları	39
4.2. Asetik Asitin Su Buharı Reformlanma Reaksiyonu Deneysel Sonuçları	42
4.2.1. Saf alümina katalizörünün aktivite test sonuçları	44
4.2.2. Ni ve/veya Co içerikli alümina katalizörlerinin aktivite test sonuçları.....	45
4.1.3. Ni-Co-Mg içerikli alümina destekli trimetalik katalizörlerin aktivite test sonuçları	50
4.3. Karbon Analizi Sonuçları.....	54
4. SONUÇLAR.....	61
KAYNAKLAR	65
EKLER.....	71
EK-1. Katalitik aktivite testleri sonucunda asetik asitin dönüşümünü ve hidrojen seçiciliğini bulmak için örnek hesaplama yöntemi.....	72
EK-2. Scherer denkleminde yararlanılarak nikelin kristal boyutun belirlenmesi.....	76
ÖZGEÇMİŞ	77

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Asetik asitin su buharlı reformlanma reaksiyonunda oluşabilecek yan reaksiyonlar	8
Çizelge 3.1. Asetik asitin su buharlı reformlanma reaksiyonu için sentezlenen katalizörler ve metal miktarları	23
Çizelge 3.2. GC kalibrasyon faktörleri	28
Çizelge 4.1. Alümina malzemesinin sentez yöntemi ve fiziksel özellikleri	31
Çizelge 4.2. Alümina malzemesinin X-ışını kırınımı verileri	33
Çizelge 4.3. Alümina destekli katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri	34
Çizelge 4.4. Ni-Co içerikli alümina destekli bimetalik katalizörlerin sentez yöntemi ve fiziksel özellikleri	37
Çizelge 4.5. Ni-Co-Mg içerikli alümina destekli bimetalik katalizörlerin sentez yöntemi ve fiziksel özellikleri	40
Çizelge 4.6. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda test edilen SGA katalizörünün aktivite verileri.....	44
Çizelge 4.7. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda test edilen 5Co@SGA katalizörünün aktivite verileri	46
Çizelge 4.8. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda test edilen 2,5Ni-2,5Co@SGA ve 4Ni-1Co@SGA katalizörlerinin aktivite verileri	47
Çizelge 4.9. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda test edilen 5Ni@SGA ve 4Ni-1Co@SGA katalizörlerinin aktivite verileri.....	50
Çizelge 4.10. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda test edilen 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin aktivite verileri....	51
Çizelge 4.11. 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda 550-750 ⁰ C'deki aktivite verileri.....	53
Çizelge 4.12. Literatürdeki bazı asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu çalışmalarının sonuçları	58

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Biyokütle kaynaklı hidrojen üretimi	2
Şekil 2.1. Al ₂ O ₃ destek malzemesinin farklı sıcaklıklardaki formları	3
Şekil 3.1. Alümina malzemesinin sol-jel yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi	19
Şekil 3.2. Emdirme metodu ile hazırlanan Ni@SGA ve Co@SGA katalizörlerinin sentez basamaklarının şematik gösterimi	21
Şekil 3.3. Emdirme metodu ile hazırlanan Ni-Co@SGA katalizörlerinin sentez basamaklarının şematik gösterimi	22
Şekil 3.4. Emdirme metodu ile hazırlanan Ni-Co-Mg@SGA katalizörlerinin sentez basamaklarının şematik gösterimi	23
Şekil 3.5. Dolgulu kolon sürekli akış reaktör sistemi	27
Şekil 3.6. Reaksiyon termodinamik dengedeyken Gaseq programından alınan ürün dağılımı	30
Şekil 4.1. Alümina malzemesinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	32
Şekil 4.2. Alümina malzemesinin gözenek çap dağılımı	32
Şekil 4.3. Alümina malzemesinin X-ışını kırınım deseni (. γ -Al ₂ O ₃)	33
Şekil 4.4. 5Co@SGA ve 5Ni@SGA malzemelerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	35
Şekil 4.5. 5Co@SGA ve 5Ni@SGA katalizörlerinin gözenek çap dağılımları	35
Şekil 4.6. 5Co@SGA ve 5Ni@SGA malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (* γ -Al ₂ O ₃)	36
Şekil 4.7. 2,5Ni-2,5Co@SGA ve 4Ni-1Co@SGA malzemelerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	38
Şekil 4.8. 2,5Ni-2,5Co@SGA ve 4Ni-1Co@SGA malzemelerinin gözenek çap dağılımı	38
Şekil 4.9. 2,5Ni-2,5Co@SGA ve 4Ni-1Co@SGA malzemelerinin X-ışını kırınım deseni(* γ -Al ₂ O ₃)	39
Şekil 4.10. 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA malzemelerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	40
Şekil 4.11. 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA malzemelerinin gözenek çap dağılımı	41

Şekil	Sayfa
Şekil 4.12. 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA malzemelerinin X-ışını kırınım deseni (* γ -Al ₂ O ₃)	42
Şekil 4.13. 4Ni-1Co@SGA katalizörünün a) SEM görüntüsü b) Ni haritası (yeşil noktalar nikel metaline aittir) c) Co haritası (mavi noktalar kobalt metaline aittir).....	42
Şekil 4.14. Alümina katalizörünün asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonundaki aktivite testi sonucu oluşan ürünlerin dağılım grafiği	45
Şekil 4.15. 5Co@SGA katalizörünün asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda aktivite testi sonucu oluşan ürünlerin dağılım grafiği	46
Şekil 4.16. 2,5Ni-2,5Co@SGA katalizörünün asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda aktivite testi sonucu oluşan ürünlerin dağılım grafiği	48
Şekil 4.17. 4Ni-1Co@SGA katalizörünün asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda aktivite testi sonucu oluşan ürünlerin dağılım grafiği	48
Şekil 4.18. 2,5Ni-2,5Co@SGA ve 4Ni-1Co@SGA katalizörlerinin hidrojen seçicilikleri (%).....	49
Şekil 4.19. 4Ni-1Co@SGA, 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin katalizörlerinin hidrojen seçicilikleri (%)	51
Şekil 4.20. Sentezlenen katalizörlerin asetik asit dönüşümleri.....	52
Şekil 4.21. Sentezlenen katalizörlerin hidrojen seçicilikleri (%) ve asetik asit dönüşümleri	53
Şekil 4.22. 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörünün 550-750 ⁰ C sıcaklık aralığındaki katalitik aktivite sonunda hidrojen seçicilikleri (%).....	54
Şekil 4.23. Reaksiyon sonrası SGA, 5Co@SGA, 2,5Ni-2,5Co@SGA, 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin TGA analiz sonuçları.....	55
Şekil 4.24. 4Ni-1Co@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin XRD analizi (* γ -Al ₂ O ₃).....	56
Şekil 4.25. Reaksiyon sonrası SGA, 5Co@SGA, 2,5Ni-2,5Co@SGA, 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin DTA analizi sonuçları.....	56
Şekil 4.26. 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörünün farklı sıcaklıklardaki (550-750 ⁰ C) katalitik aktivitesi sonrası yapılan TGA analizi sonuçları.....	57
Şekil 4.27. 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörünün SEM görüntüleri a) reaksiyon öncesi b) reaksiyon sonrası.....	58

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

ΔH

Reaksiyon entalpisi

Nm

Nanometre

θ

Kırınım açısı

d

Malzemenin örgü düzlemleri arasındaki mesafe

β

Kalibrasyon sabiti

Kısaltmalar

Açıklamalar

BET

“Brunauer-Emmet-Teller”

BJH

“Barret-Joynes-Halenda”

GC

Gaz Kromatograf

ICP-MS

Endüktif Eşleşmiş Kütle Plazma Spektroskopisi

SEM

Taramalı Elektron Mikroskopisi

TGA-DTA

Termogravimetrik-diferansiyel termal analiz

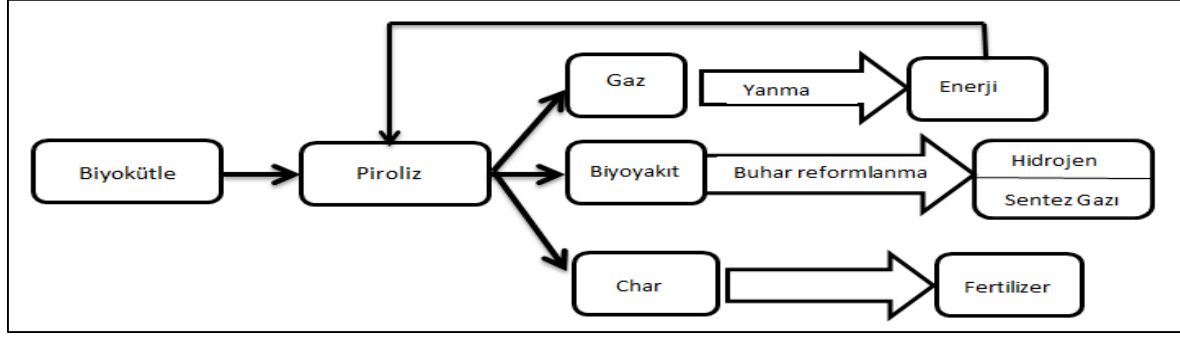
XRD

X- ışını Kırınımı

1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusu, insanoğlunun yaşam kalitesini yükseltmek istemesi, enerjiye ihtiyacı artırmakta ve fosil yakıt kaynaklarının tüketiminde hızla artmasına neden olmaktadır. Petrol, kömür, doğalgaz gibi fosil yakıtların yatırım maliyetinin düşük olması, geniş alanlarda çalışılabilmesi gibi özellikleri kullanımının yaygınlaşmasındaki temel unsurlardandır. Ancak dünyanın enerji ihtiyacını karşılayan bu yakıtlar, küresel ısınmanın en önemli sebebi olan sera gazlarını (CO₂) arttırmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) tarafından hazırlanan Dünya Enerji Durumuna Bakış (WEO) 2019 dergisine göre fosil yakıt kaynaklı enerji tüketiminin neden olduğu CO₂ emisyonlarının 10 yıla kadar 13 milyar ton artacağı belirtilmiştir. Son yıllardaki çalışmalar yenilenebilir enerji kaynaklarının, CO₂ ve sera gazı emisyonlarına neden olmadıklarından, küresel ısınmanın azaltılmasında önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Dergiden alınan verilere göre, enerji tüketiminde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması durumunda CO₂ emisyonlarının %17 oranında azalabileceği öngörülmektedir [1]. Tüm bu nedenlerden dolayı enerjiye dayalı çevre sorunlarını en aza indirmek amacıyla; araştırmacılar, çevre dostu yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmişlerdir. Hidrojen, birim kütle başına enerji yoğunluğunun yüksekliği ve temiz yanma özellikleriyle çevre için güvenli bir yenilenebilir yakıt alternatifidir.

Hidrojen, kömürün gazlaştırılması ile, biyokütleden, elektroliz ile sudan, bor minerallerinden, kısmi oksidasyondan ve ısıl ayrışma ile elde edilebilmektedir. Son yıllardaki çalışmalar, hidrojen üretiminin en ekonomik ve çevre dostu süreçlerinden birinin biyokütlenin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerden asetik asitin (biyoyağ) su buharı ile reformlanması olduğunu göstermiştir (Şekil 1.1) [2]. Piroliz sonucu elde edilen biyoyağ fazı içerisindeki bileşiklerden asetik asit, bu fazda %12 oranında bulunmaktadır ve asetik asitin katalitik reformlanmasıyla hidrojen zengin sentez gazı üretimi mümkündür. Asetik asitin bu yöntemle eldesi hem atıkların değerlendirilmesine hem de çevre dostu bir enerjinin ortaya çıkmasını sağlamaktadır [3,4].



Şekil 1.1. Biyokütle kaynaklı hidrojen üretimi [2]

Asetik asitin su buharı reformlanma reaksiyonu ($\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$) endotermik bir reaksiyondur. Asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyon stokiyometrisine göre 1 mol asetik asit dönüşümüne karşı 4 mol hidrojen üretilmektedir. Bu reaksiyon ile birlikte asetik asitin termal parçalanması ($\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) ve dekarboksilasyonu ($\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$) gibi bazı yan reaksiyonlar da oluşabilmekte ve hidrojen seçiciliğini önemli bir şekilde etkilemektedir. Bu yan reaksiyonlarla birlikte kok oluşuma neden olan Boudouard ($2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$) ve metanın parçalanması ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) gibi reaksiyonlar da gerçekleşebilmektedirler. Kok oluşumu katalizörün aktif yüzeyini kaplayarak aktivitesinin düşmesine neden olabilmektedir [5-7].

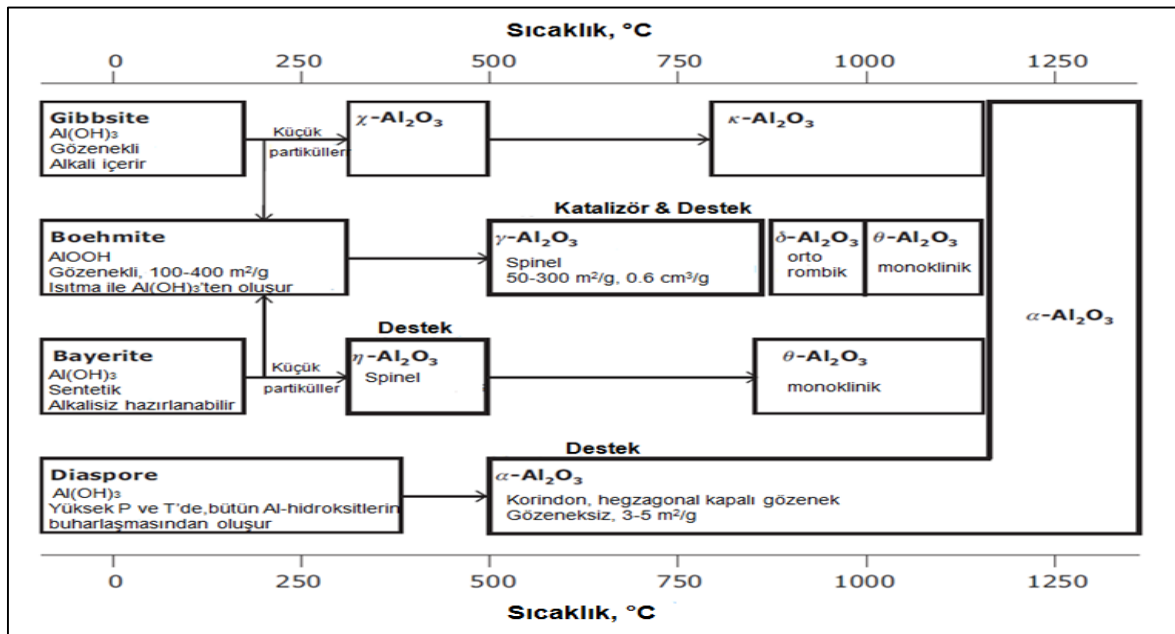
Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan bu çalışmada, asetik asitin su buharı ile reformlanma reaksiyonunda kullanılacak karbon oluşumuna dirençli bir katalizörün geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışma kapsamında sol-jel (SGA) yöntemi ile sentezlenen mezogözenekli alümina desteğinin yapısına farklı metaller (Ni, Co ve Mg) ilave edilmiş, sentezlenen katalizörlerin asetik asitin su buharı ile reformlanma reaksiyonuna gösterdikleri aktiviteleri incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını kırınımı deseni (XRD), Endüktif Eşleşmiş Kütle Plazma Spektroskopisi (ICP-MS), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Termogravimetrik-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA) analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonundaki aktivite testleri, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarında bulunan dolgulu kolon sürekli akış reaksiyon sisteminde yürütülmüştür.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Asetik asidin buharlı reformlanma reaksiyonu için katalizör geliştirilmesi konusuyla ilgili olarak yapılan literatür araştırmasının ilk kısmında katalizörlere destek malzemesi olarak kullanılan alümina sentezi ve karakterizasyonu çalışmalarına, ikinci kısmında ise asetik asidin buharlı reformlanma reaksiyonuyla ilgili yapılan çalışmalara yer verilmiştir.

2.1. Alümina İle İlgili Literatürde Yapılan Çalışmalar

Katalizör destek malzemelerinin yapısal ve fiziksel özellikleri reaksiyonlardaki katalitik aktivitelerini önemli ölçüde etkilemektedir. Yüksek yüzey alanı, düzenli gözenek çap dağılımı ve düşük difüzyon direncine sahip olan mezogözenekli malzemeler, reformlanma reaksiyonlarında katalizörlere destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Mezogözenekli alümina destek malzemeleri, $\text{Al}(\text{OH})_3$ veya AlOOH 'in dehidrasyonu ile elde edilmekte olup, çok farklı yapılarda bulunmalarına rağmen, kristal yapıdaki gözeneksiz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile gözenekli amorf yapıdaki η ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazları ön plana çıkmaktadır. Şekil 2.1.'de farklı sıcaklıklarda oluşan alümina formları verilmiştir [8].



Şekil 2.1. Al_2O_3 destek malzemesinin farklı sıcaklıklardaki formları

Bir destek malzemesi olarak $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 50-400 m^2/g yüzey alanı, 5-20 nm aralığında ayarlanabilir mezogözenek yapısı ve yüksek termal kararlılık gibi uygun özelliklere

sahiptir. Mezogözenekli γ -Al₂O₃ destek malzemesi hidrotermal, sol-jel gibi yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Bu malzemenin sentez yöntemi ve koşulları termal kararlılığını ve gözenek yapısını etkileyen en önemli parametrelerdir. γ -Al₂O₃ yüksek sıcaklıktaki buharlı reformlanma reaksiyonlarda kullanılan oldukça kararlı bir destek malzemesidir. Ancak pek çok reaksiyon için katalitik aktivitesi yeterli olmamakta ve katalitik etkiyi artırmak için yapıya metal ilavesi yapılmaktadır.

Alümina sentezi ve karakterizasyonu için literatürde yapılan çalışmalar

Arbağ ve arkadaşları (2013), mezogözenekli alümina malzemelerini sol-jel yöntemini kullanarak sentezlemişlerdir. Ön başlatıcı olarak alüminyum triizopropilat kullanmışlardır. Nitrik asit ve 1,3 bütandiol ilavesinden sonra karışımı 24 saat karıştırmaya bırakmışlardır. Oluşan çözeltiden nem ve suyu uzaklaştırarak jel oluşumunu sağlamışlardır. Jel halindeki malzemeyi kül fırında 800°C'de 6 saat kalsinasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Sentezlenen alümina malzemesinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucu, mezogözenekli yapıda olduğunu ve yaklaşık 200 m²/g alana sahip olduğunu belirtmişlerdir [9].

Wang ve arkadaşları (2014), mezogözenekli alümina malzemelerini solvotermal ön-hidroliz sentez yöntemi ile hazırlamışlardır. Mezogözenekli alüminanın sentezinde ilk aşamada ön başlatıcı olarak Al(NO₃)₃.9H₂O ve çözücü olarak deiyonize su kullanmışlardır. Ön başlatıcıyı çözücü içerisinde çözdükten sonra karışımı 80°C'de 5 saat süreyle solvotermal ön-hidroliz işlemine tabi tutmuşlardır. Daha sonra elde edilen kyrojeli, P123 (E0₂₀PO₇₀EO₂₀, EO: etilen oksit, PO: propilen oksit) yüzey aktif maddesi ve sitrik asit içeren susuz etanol çözeltisinde çözerek 30°C'de 24 saat boyunca kuvvetli karıştırmaya bırakmışlardır. Meydana gelen karışımı 45°C'de 48 saatte buharlaştırmışlar ve 100°C'de 24 saat boyunca ısı işleme tabi tutmuşlardır. Son olarak yapıdaki sitrik asiti uzaklaştırmak için kalsinasyon işlemini 400°C'de 5 saat süreyle yaparak sentez işlemini tamamlamışlardır. Aynı yöntemle ikinci aşamada ön başlatıcı olarak AlCl₃.6H₂O ve Al₂(SO₄)₃.18H₂O kullanarak mezogözenekli alümina sentezini yapmışlardır. Elde edilen malzemelerin, termal kararlılığını 750°C ve 900°C'de araştırmışlar, karakterizasyonlarını çeşitli metodlar kullanarak yapmışlardır. Sonuç olarak, Al(NO₃)₃.9H₂O başlatıcısı kullanılarak sentezlenen mezogözenekli alüminanın diğerlerine göre 900°C'de daha düzenli mezogözenekli yapıya ve daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [10].

Xu ve arkadaşları (2009), mezogözenekli alüminayı glikoz, sükroz, nişasta ve β -siklodekstrin gibi farklı sakkarit moleküllerini kullanarak sol-gel yöntemiyle sentezlemişler; ayrıca, sentez esnasındaki pH değerinin malzemenin gözenek boyutuna etkisini araştırmışlardır. Sentezlenen malzemelerin karakterizasyonlarını X-ışını kırınımı (XRD), TEM ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon metotlarını kullanarak yapmışlardır. XRD ve TEM analizleri sonucunda sentezlenen tüm malzemelerin mezogözenekli alümina yapısına sahip oldukları gözlemlenmiştir. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçlarına göre ise, malzemelerin gözenek boyutu, hacmi gibi fiziksel özelliklerinin sentez esnasındaki pH değerinden etkilendiğini belirlemişlerdir. β -siklodekstrin ve nişasta sakkaritleri kullanılarak sentezlenen mezogözenekli alümina malzemelerinin yüzey alanının, diğer sakkaritlerle sentezlenen alümina malzemelerine göre daha yüksek ve gözenek çap dağılımının daha düzenli olduğu sonucuna varmışlardır [11].

Lesaint ve arkadaşları (2008), mezogözenekli alümina malzemesini hidrotermal sentez yöntemiyle, farklı iki alümina kaynağının karıştırılması sonucunda sentezlemişlerdir. Sentezlenen alümina malzemelerini X-ışını kırınımı (XRD) ve BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemleri kullanılarak karakterize etmişlerdir. Elde edilen alümina malzemelerinin düzenli gözenek çap dağılımına ve mezogözenekli yapıya sahip olduğunu belirlemişler, her iki alümina malzemesinin de yüzey alanını yaklaşık $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, gözenek hacmini $0,5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ve gözenek boyutunu 100 \AA 'dan büyük olarak bulmuşlardır. Yüzey aktif madde seçiminin malzemenin yüzey alanına ve gözenek çap dağılımına etkisinin oldukça önemli olduğu sonucuna varmışlardır [12].

Li ve arkadaşları (2014), dar bir gözenek yapısına sahip olan mezogözenekli zirkonyum alümina malzemesini, one-pot hidrotermal sentez yöntemiyle etanol çözeltisi içerisinde ucuz bir yüzey aktif madde olan polioksietilen eteri (AE0-7) kullanarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen malzemeyi X-ışını kırınımı (XRD), TEM ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Zr/Al mol oranı 0,1 ve malzemenin kalsinasyon sıcaklığı 400°C olduğunda malzemenin en yüksek yüzey alanına ($313 \text{ m}^2/\text{g}$) ve en yüksek gözenek hacmine ($0,57 \text{ cm}^3/\text{g}$) ulaştığını tespit etmişlerdir [13].

Yuan ve arkadaşları (2011), mezogözenekli alümina malzemesini sol- gel yöntemi ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen alümina malzemesinde alümina kaynağı olarak alüminyum izopropoksit, çözücü olarak ise etanol kullanmışlardır. Hazırlanan alümina malzemesini

700°C'de 4 saat kalsinasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Sentezlenen malzemeyi X-ışını kırınımı (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Sonuç olarak, sentezledikleri alümina malzemesinin 308 m²/g yüzey alanına ve 0,77 gözenek hacmine sahip olduğunu belirlemişlerdir [14].

Sirijaruphan ve arkadaşları (2003), alümina malzemesini sol-jel yöntemiyle hazırlamışlar ve Co metalini emdirme yöntemi ile alümina yapısına katmışlardır. Sentezlenen Co içerikli katalizörü farklı kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine etmişlerdir. Hazırlanan Co içerikli alümina malzemelerini X-ışını kırınımı (XRD), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon metodları ile karakterize etmişlerdir. Karakterizasyon sonuçlarına göre yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen Co içerikli katalizörün yapısında CoAl₂O₄ yapısının oluştuğunu tespit etmişlerdir [15].

Morris ve arkadaşları (2008), sol jel yöntemini kullanarak Ni içerikli alümina destekli katalizörler hazırlamışlardır. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan alümina malzemesinde ön başlatıcı olarak Pluronic123 blok kopolimerini, çözücü olarak ise, etanol kullanmışlardır. Sentezlenen tüm katalizörleri 900°C'de 4 saat kalsine etmişlerdir. Karakterizasyon testleri sonucunda, hazırlanan Ni içerikli alümina malzemesinin saf alümina malzemesine göre daha yüksek yüzey alanına ve gözenek çapına sahip olduğunu tespit etmişlerdir [16].

Pekmezci ve arkadaşları (2017), mezogözenekli alümina malzemesini hidrotermal yöntem ile sentezlemişler, emdirme yöntemi ile Cu ve Ni metallerini destek malzemesinin yapısına ilave etmişlerdir. Sentezlenen Cu ve Ni içerikli alümina destekli katalizörlerin 750°C'de asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Alümina malzemesinin sentezinde ön başlatıcı olarak Pluronic123, çözücü olarak etanol, alümina kaynağı olarak ise alüminyum triizopropilat kullanmışlardır. 18 saat oda sıcaklığında karıştırmaya bıraktıkları karışımı, 6 saat boyunca 750°C'de kalsinasyon ve indirgeme işlemlerine tabi tutmuşlardır. Elde edilen alümina destek malzemesinin yapısına emdirme yöntemi ile Cu ve Ni metallerini ilave etmişlerdir. Yapılan N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri sonucunda, alümina destek malzemesinin yapısına metal ilave edildikçe yüzey alanının düştüğünü belirlemişlerdir. Sentezlenen Cu ve Ni içerikli alümina malzemelerinin katalitik aktivite testleri sonucunda ise Ni içerikli alümina destekli katalizörün Cu içerikli katalizörden daha iyi aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir [17].

Safariamin ve arkadaşları (2009), sol-jel yöntemi ile sentezledikleri alümina destek malzemesine emdirme metodu ile farklı oranlarda Ce ve Ru metallerini ilave etmişler ve sentezlenen katalizörleri metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. Alümina sentezinde alüminyum kaynağı olarak alüminyum sec-butoxide ve çözücü olarak 1,3 bütandiol kullanmışlardır. Ce ve Ru metallerini alümina yapısına emdirme yöntemi ile eklemişler ve sentezlenen tüm katalizörleri 600°C’de 4 saat kalsine etmişlerdir. Sonuç olarak, 5Ce10Al katalizörünün metanın kuru reformlanma reaksiyonunda diğer Ce ve Ru içerikli katalizörlerden daha iyi aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir [18].

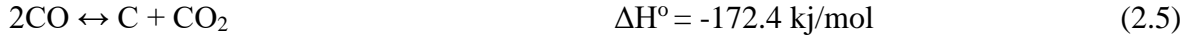
2.2. Asetik Asitin Buharlı Reformlanma Reaksiyonu ile Hidrojen Üretimi

Biyokütlenin (tarımsal atık, orman atıkları, endüstriyel odun atıkları, saman vb.) pirolizi ile elde edilen biyo-yağ fazı içerisindeki bileşiklerden asetik asit, bu fazda %12 oranında bulunmaktadır ve asetik asitin katalitik reformlanmasıyla sentez gazı üretilmektedir. Asetik asitin su buharı ile reformlanma reaksiyonu endotermik bir reaksiyondur ve reaksiyon stokiyometrisine göre 1 mol asetik asit dönüşümüne karşı 4 mol hidrojen üretilmektedir (Eşitlik 2.1) [19-21].



Asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonun yanı sıra asetik asitin termal parçalanma reaksiyonu (Eşitlik 2.2) ve ters su gazı reaksiyonu (Eşitlik 2.3) gibi hidrojen seçiciliğini önemli ölçüde etkileyen yan reaksiyonlarında oluşması mümkündür. Yan reaksiyonların meydana gelmesi CO ve CH₄ konsantrasyonunu arttırdığı için hidrojen verimini düşürür [21-26]. Meydana gelecek yan reaksiyonlardan metanın parçalanması (Eşitlik 2.4) ve karbondioksite dönüşüm (Boudouard) (Eşitlik 2.5) reaksiyonları sonucunda çıkan karbon; kok oluşumuna sebep olarak, katalizörün katalitik aktivitesini önemli ölçüde düşürmektedir [26-29]. Oluşabilecek diğer reaksiyonlar Çizelge 2.1 ‘de verilmiştir.





Çizelge 2.1. Asetik asitin su buharlı reformlanma reaksiyonunda oluşabilecek yan reaksiyonlar

Reaksiyon		ΔH° (kJ/mol)
Metanlaşma	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165,1
	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206,1
	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-247,3
Termal Parçalanma	$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_4,$ Kok	$\Delta H^\circ > 0$
Ketonlaşma	Dekarboksilasyon $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-33,5
	$2\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	16,7
	$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	144,4
	$2\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CO}$	-76,9
	$2\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4 + \text{CO}_2$	-110,7
Karbon Oluşumu	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90,1
	$\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131,3

2.2.1. Asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonu ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar

Literatürde asetik asitin su buharı ile reformlanma reaksiyonları çalışmalarında farklı destek malzemeli (La_2O_3 , MCM-41, SBA-15, Al_2O_3) ve metal içerikli katalizörlerin kullanıldığı görülmektedir. Bu malzemelerden alümina, yüksek sıcaklıklardaki buharlı reformlanma reaksiyonlarında kullanılabilen oldukça kararlı bir destek malzemesidir. Ancak pek çok reaksiyon için katalitik aktivitesi yeterli olmamakta ve katalitik etkiyi artırmak için yapıya metal ilavesi yapılmaktadır. Literatür araştırmalarında, Co, Ni gibi geçiş metallerinin (Pt, Cu, Ru, Rh, Pd) buharlı reformlanma reaksiyonlarında katalitik aktivite gösterdikleri belirtilmiştir [2-8, 21-29]. Bu metaller arasındaki Co metali, buharlı reformlanma reaksiyonlarında yüksek aktivite ve karbon oluşumuna direnç göstermektedir. Co metali ile hazırlanan katalizörlerde, Co metalinin destek malzemeleri ile etkileşimi ve oksitlenme problemi, reaksiyonlardaki katalitik aktivitesini olumsuz etkilemekte ve kok oluşumuna neden olabilmektedir [15, 30-33]. Literatürde, Co metalinin Ni metali ile kombinasyonunun sinerjik etkisinin hazırlanan katalizörlerin buharlı reformlanma

reaksiyonlarındaki katalitik aktivitesine olumlu bir etkisi olduğu belirtilmiştir [33]. Ni içerikli katalizörler, buharlı reformlanma reaksiyonlarında oldukça aktif olmalarına rağmen karbon oluşumuna dirençleri düşüktür [34-37]. Co ve Ni içerikli bimetalik katalizörlerin, Co ve Ni metallerinin olumlu sinerjik etkisi ile reformlanma reaksiyonlarında kok birikimini önemli ölçüde azalttığı belirlenmiştir [32, 38].

Literatür araştırmaları sonucunda Mg, Ca, K gibi alkali metallerin, katalizör yapısına ilavesiyle katalizör yüzeyindeki asitliği azalttığı belirlenmiştir [9, 39-42]. Mg metalinin alümina destek malzemesine ilavesiyle oluşan $MgAl_2O_4$ spinel oluşumunun, katalizör yüzeyindeki asitliği azaltarak, katalitik aktiviteyi artırabildiği ve aynı zamanda kok oluşumunu azalttığı vurgulanmaktadır [39-42].

Verykios ve arkadaşları. (2007), asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonu için farklı metal içerikli ve farklı destek malzemeli katalizörler kullanmışlardır. Metal olarak Pt, Rh, Ru ve Ni kullanmışlar, Al_2O_3 , La_2O_3/Al_2O_3 , MgO/Al_2O_3 ve CeO_2/Al_2O_3 destek malzemeleriyle bu metalleri destekleyerek katalizörleri ıslak emdirme yoluyla sentezlemişlerdir. Katalizörlerin metal yüklemelerini % 0,5 Rh katalizörü, %1 Pd ve Pt katalizörleri, % 1 ve % 5 Ru katalizörleri ve %17 Ni katalizörleri olarak belirlemişlerdir. Bu katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki (550-800°C) asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu üzerindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Reaksiyonda taşıyıcı gaz olarak He ve parçacık boyutu 0,18-0,25 mm olan 100 mg katalizör kullanmışlardır. AA/H_2O mol oranı 1/3 alınarak 290 cm^3/min akış hızıyla asetik asit-su karışımını sisteme beslemişlerdir. Sıcaklığın reaksiyona etkisini incelediklerinde; sıcaklık arttıkça asetik asit dönüşümünün arttığını gözlemlemişlerdir. Gerçekleştirdikleri aktivite testleri sonucunda, Pt ve Pd içeren katalizörler çok düşük aktivite gösterirken, Ni, Rh ve Ru içeren katalizörlerin çok daha yüksek aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. Buna ek olarak Al_2O_3 destekli katalizörlerin reaksiyon sonunda karbon birikimlerinin diğer destekli katalizörlerden farklı olduğunu tespit etmişlerdir. Kok birikimini en düşük MgO/Al_2O_3 destekli Ru ve Ni katalizörlerinde gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak katalizör aktivitelerine bakıldığında en yüksek hidrojen seçiciliğini Ni ve Ru içeren Al_2O_3 destekli katalizörlerin gösterdiği belirlemişlerdir [43].

Hu ve arkadaşları, (2010), ıslak emdirme yoluyla sentezledikleri alümina destekli Ni, Co, Fe ve Cu içerikli katalizörlerin katalitik aktivitelerini asetik asit buharlı reformlanma

reaksiyonunda incelemişlerdir. Reaksiyonları 573-873 K arasında gerçekleştirmişlerdir. Aktivite testleri sonucunda, Fe/Al₂O₃ ve Cu/Al₂O₃ katalizörlerinin, Ni/Al₂O₃ ve Co/Al₂O₃ katalizörlerine göre daha az aktivite gösterdiklerini gözlemlemişlerdir. Bu farklılığın nedenini; asetik asit molekülünde bulunan kimyasal bağların kırılması için metalik fazların farklı aktivitelerde olmasıyla ilişkilendirmişlerdir. Fe metalinin yalnız C-C bağlarını ve Cu metalinin yalnız C-H bağlarını kırmak için aktifken, Ni ve Co metallerinin yalnız C-C bağlarını değil aynı zamanda C-H bağlarını kırmak için de aktif olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca, asetik asit dönüşümünün 723K'de Ni/Al₂O₃ ve Co/Al₂O₃ katalizörleri varlığında %100 iken, Fe/Al₂O₃ ve Cu/Al₂O₃ katalizörleri varlığında %30 olduğunu vurgulamışlardır. Aktivite testleri sonucunda Ni/Al₂O₃ ve Co/Al₂O₃ katalizörlerini karşılaştırdıklarında ise, Ni/Al₂O₃ katalizörünün nikel metalinin oksidasyona karşı daha dirençli olmasından dolayı Co/Al₂O₃ katalizöründen daha yüksek hidrojen seçiciliği ve daha kararlı bir aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir [44].

Hu ve arkadaşları (2013), farklı oranlarda nikel yüklü olan Ni/ZrO₂-CeO₂ katalizörlerinin asetik asitin buharlı reformlanmasında gösterdiği katalitik aktivitelerini ve karbon birikimlerini incelemişlerdir. Katalizörleri ıslak emdirme metoduyla, destekleri ise çöktürme metoduyla sentezlemişlerdir. Katalizörlerin BET, XRD, TGA, DTA, SEM ve EDX metodlarıyla karakterizasyonlarını yapmışlardır. Reaksiyon sıcaklık aralığını 550-800°C, AA/H₂O molar oranını 1/3 alarak buharlı reformlanma reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Katalitik aktivite testleri sonucunda, yüksek asetik asit dönüşümünün ve hidrojen veriminin 650-750°C sıcaklık aralığında, %12Ni/ZrO₂-CeO₂ katalizöründe sağlandığını belirlemişlerdir. Reaksiyon sonrası gerçekleştirdikleri TGA analizinde ise %12Ni/ZrO₂-CeO₂ katalizörü üzerinde grafit tipi karbonun meydana geldiğini ve katalizörün deaktivasyonuna sebep olduğunu tespit etmişlerdir [45].

Lu ve arkadaşları (2010), Co/Al₂O₃, Co-Ce/Al₂O₃ ve Co-La/Al₂O₃ katalizörlerinin aktivitelerini asetik asitin buharlı reformasyonu için incelemişlerdir. Ce ve La elementlerini, Co/Al₂O₃ katalizörünün yapısına emdirme metoduyla eklemişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonlarını H₂-TPR, XRD, TGA-DTA yöntemleriyle yapmışlardır. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunu, 350-450°C sıcaklık aralığında, AA/H₂O molar oranını 1/7,5 alarak gerçekleştirmişlerdir. Katalitik aktivite testleri sonucunda, Co/Al₂O₃ katalizörünün, tek başına asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda Co metalinin oksidasyonu ve kok oluşumundan dolayı hızlı deaktive olup

yeterli aktivite gösteremediğini tespit etmişlerdir. Ce ve La metallerinin eklenmesinin, katalizörün kok oluşumuna karşı direncini ve katalitik aktivitesini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak en yüksek katalitik aktiviteyi La ilavesi ile sentezlenen Co-La/Al₂O₃ katalizöründe 350°C sıcaklıkta tespit etmişler, bu koşullarda asetik asit dönüşümünün %81,9'a ulaştığını belirlemişlerdir [46].

Nabgan ve arkadaşları (2017), monometalik Ni veya Co ve bimetalik Ni-Co içerikli La₂O₃ destekli katalizörlerin aktivite testlerini asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda sabit yataklı reaktör kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemlerini kullanmışlardır. Katalitik aktivite testleri sonucunda monometalik Co ve bimetalik Ni-Co/La₂O₃ içerikli katalizörlerine kıyasla monometalik Ni içerikli katalizörün daha yüksek katalitik performans gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Ni/La₂O₃ katalizörünün 700°C' de en yüksek asetik asit dönüşümüne (%96) ve en yüksek hidrojen seçiciliğine (%65) ulaştığını belirlemişlerdir. Reaksiyonlar sonrası yapılan TGA testleri sonucunda bimetalik Ni-Co/La₂O₃ katalizöründe monometalik Ni içerikli katalizöre kıyasla daha az kok birikimi olduğunu tespit etmişler, böylelikle Co metalinin katalizör yüzeyinde karbon oluşumunu engellediğini vurgulamışlardır [47].

Bimbela ve arkadaşları (2007), Ni-Al katalizörünün aktivitesini asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda incelemişlerdir. Bu çalışmada Ni-Al katalizörünün indirgenme süresinin, kütlece nikel oranının asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda etkisini araştırmışlardır. Ayrıca farklı reaksiyon sıcaklıklarında aktivite testlerini tamamlayarak en iyi reaksiyon sıcaklığını tespit etmişlerdir. Sonuç olarak, katalitik aktivite testlerinde en yüksek hidrojen verimini ve asetik asit dönüşümünü %28 Ni içerikli katalizörde 750°C'de elde etmişlerdir [48].

Zhang ve çalışma arkadaşları (2017), Ni ve Co içerikli La₂O₃ ve Al₂O₃ katalizörlerinin katalitik aktivitelerini asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda incelemişlerdir. Aktivite testlerini 500-700°C arasında ve AA/H₂O molar oranını 1/2,5 alarak gerçekleştirmişlerdir. Aktivite testleri sonucunda, La₂O₃ destekli katalizörlerin daha bazik olmasından dolayı Al₂O₃ katalizörlerine kıyasla daha iyi performans gösterdiğini belirlemişlerdir. Bunun yanı sıra Ni içerikli katalizörlerin Co içerikli katalizörlere kıyasla daha aktif olduğunu tespit etmişlerdir. Sonuç olarak 700°C'de Ni/ La₂O₃ katalizörünün

diğer tüm sentezlenen katalizörlerden %100 asetik asit dönüşümü ve %81 hidrojen verimi ile daha iyi katalitik performans gösterdiğini tespit etmişlerdir [49].

Assaf ve arkadaşları. (2013), Al_2O_3 destekli Ni ve Co katalizörlerinin asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu için katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Ni/ Al_2O_3 , Co/ Al_2O_3 ve bimetalik Ni-Co/ Al_2O_3 katalizörlerini, ticari alüminaya Ni-Co metalleri ıslak emdirme yoluyla ilave ederek sentezlemişlerdir. Monometalik Ni ve Co içeren katalizörlere kütlece %10, %20 ve %30 metal yüklerlerken, bimetalik katalizörlerin birine %25 Ni, %5 Co diğerine ise %20Ni, %10 Co yüklemişlerdir. Bu katalizörlerin karakterizasyonlarını XRD, SEM, BET ve TPR- H_2 analiz yöntemlerini kullanarak yapmışlardır. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunu AA/ H_2O molar oranını 1/3 olarak sabit yataklı reaktörde $500^\circ C$ ve $600^\circ C$ 'de gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, bimetalik katalizörlerin, monometalik Ni ve Co içeren katalizörlerle karşılaştırıldığında daha iyi aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. En yüksek H_2 seçiciliğinin ve en düşük CO oluşumunun bimetalik katalizörlerde olduğunu tespit etmişlerdir. Bimetalik katalizör içerisindeki Co metalinin katalizör üzerinde oluşan karbon birikimini azalttığını tespit etmişlerdir. Katalitik aktivite testlerinde $600^\circ C$ 'de en iyi aktivite sonucunun %25 Ni, %5 Co içeren Al_2O_3 destekli katalizöründe olduğunu belirlemişlerdir. $500^\circ C$ ve $600^\circ C$ 'de yapılan aktivite testlerinde ise, $600^\circ C$ 'de bimetalik 25Ni-5Co/ Al_2O_3 katalizörlerinin H_2 seçiciliğinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak, $500^\circ C$ 'de 25Ni-5Co/ Al_2O_3 katalizöründe %60 hidrojen seçiciliği ve %100 asetik asit dönüşümü elde etmişlerdir [50].

Mohanty ve arkadaşları (2012), Cu-Zn/Ca-Al katalizörlerinin aktivitelerini asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. Kalsiyum alüminat desteğini $1350^\circ C$ sıcaklıkta hazırlamışlardır. Cu ve Zn elementlerini ıslak emdirme yoluyla sırasıyla %10 ve %1 olarak destek üzerine yüklemişlerdir. Katalizörlerin karakterizasyonlarını XRD, BET, SEM ve TEM yöntemlerini kullanarak yapmışlardır. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunu, $600-800^\circ C$ sıcaklık aralığında, 3 g katalizör kullanarak ve AA/ H_2O molar oranını 1/9 olarak gerçekleştirmişlerdir. Kalsiyum alüminat desteğine Cu ve Zn metalleri eklenmesinin katalizörünün deaktivasyonunu azaltarak hidrojen seçiciliğini arttırdığını belirlemişlerdir. Cu-Zn/Ca-Al katalizöründe en yüksek hidrojen verimini (%80) $800^\circ C$ sıcaklıkta elde etmişlerdir [51].

Pant ve arkadaşları (2013), monometalik Ni ve bimetalik Ni-Co içerikli CeO_2 , $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 ve ticari Al_2O_3 destekli katalizörleri asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunda incelemişlerdir. Aktivite testlerini $500\text{-}750^\circ\text{C}$ arasında ve AA/ H_2O molar oranını $1/2,5$ olarak gerçekleştirmişlerdir. Monometalik Ni içeren katalizörlere kütlece %17 Ni metali yüklerken, bimetalik katalizörlere kütlece %4 Ni ve %1 Co yüklemişlerdir. Katalitik aktivite testleri sonucunda $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ destekli katalizörlerin diğer desteklerden daha iyi katalitik aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. Monometalik Ni ve bimetalik Ni-Co içerikli $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerini kıyasladıklarında ise, bimetalik katalizörün monometalik Ni içerikli katalizörden daha iyi katalitik aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. Sonuç olarak, bimetalik kütlece %4 Ni, %1 Co içeren $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün 600°C 'de %93 asetik asit dönüşümü ve %65 hidrojen seçiciliği ile en iyi katalitik performansı gösterdiğini belirlemişlerdir [52].

Çakıryılmaz ve arkadaşları (2017), mezogözenekli SBA-15 ve zirkonyum içeren SBA-15 destek malzemelerine Ni ve W metallerini emdirme yöntemi ile ekleyerek elde edilen katalizörlerin asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonundaki aktivitelerini incelemişlerdir. Katalitik aktivite testleri sonucunda, 750°C 'de zirkonyum içerikli Zr-SBA-15 katalizörünün saf SBA-15 katalizörüne göre daha kararlı ve yüksek bir aktiviteye sahip olduğunu belirlemişler, Zr metalinin SBA-15 desteğini daha kararlı bir yapı haline getirdiğini tespit etmişlerdir. Ni ve W katkılı zirkonyum içerikli SBA-15 destekli katalizörlerin aktivitelerini kıyasladıklarında ise 5Ni@Zr-SBA-15 katalizörünün, 750°C 'de en yüksek asetik asit dönüşümüne (%100) ve en yüksek hidrojen seçiciliğine (%58) ulaştığını belirlemişlerdir. Ayrıca reaksiyon sonrası yapılan TGA testlerinde, 5Ni@SBA-15 katalizöründe oldukça düşük (%7) kok birikimi olduğunu belirlemişler ve bu sonucu Ni metalinin SBA-15 desteğinin yapısına tam olarak yerleşerek desteğe aktif ve kararlı bir yapı sağlaması ile açıklamışlardır [53].

Guilherme ve arkadaşları (2014), Al içerikli Ni ve bimetalik Ni-Mg katalizörlerinin katalitik aktivitelerini asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda incelemişlerdir. Bu çalışmada, yapısında kütlece %15 Ni bulunduran Al içerikli nikel katalizörlerine kütlece %1, %5 ve %15 oranında Mg metalini ıslak emdirme metodu ile ilave etmişlerdir. Asetik asidin buharlı reformlanma reaksiyonunda gerçekleştirilen aktivite testlerinde 600°C 'de, kütlece % 5 Mg içeren nikel katalizörünün en yüksek asetik asit dönüşümü ve en yüksek hidrojen seçiciliğine ulaştığını belirlemişlerdir. Bunlara ek olarak, reaksiyon sonrası

yapılan TGA testlerinde Ni ve Mg içerikli katalizörün yüzeyinde oluşan karbon miktarının sadece Ni içerikli katalizöre kıyasla oldukça az olduğunu gözlemlemişler ve Mg metalinin katalizörün asitliğini düşürerek kok oluşumunu engellediği sonucuna varmışlardır [54].

Goicoechea ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2016), ticari alümina ve zirkonyum oksit destekleri üzerine kütlece farklı oranlarda Ni, Co emdirilmiş katalizörlerin, asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini farklı sıcaklıklarda incelemişlerdir. Katalizörlerin katalitik aktivite testlerini AA/H₂O molar oranı 1/2 iken 500-800°C sıcaklık aralığında yürütmüşlerdir. Testler sonucunda, en iyi sonucu 800°C sıcaklıkta Ni içerikli alümina destekli katalizörde elde etmişler ayrıca zirkonyum oksit desteğine Co metali emdirilerek hazırlanan katalizörün, zirkonyum oksit destekli Ni katalizörüne göre daha iyi performans gösterdiğini belirlemişlerdir. Katalitik aktivite sırasını Ni/Al₂O₃>Co/ZnO>NiZnO olarak tespit etmişlerdir [55].

Çakıryılmaz ve arkadaşları (2019), mezogözenekli MCM-41 ve zirkonyum eklenmiş MCM-41 (25Zr-MCM-41) destekli Ni, Cu katalizörlerinin katalitik aktivitelerini, 750°C'de asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. Gerçekleştirdikleri karakterizasyon analizleri ve katalitik aktivite testleri sonucunda, MCM-41 desteğine zirkonyum ilavesinin, malzemenin yüzey alanını ve gözenek çapını oldukça düşürdüğünden, katalitik aktiviteyi düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Kütlece % 5 ve % 10 Ni içeren MCM-41 malzemelerinin ise, asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda yüksek hidrojen seçiciliğine sahip olduğunu, Cu içerikli katalizörlerin asetik asitin dekarboksilasyonu reaksiyonuna neden olduğu için katalitik aktivitesinin düşük olduğunu gözlemlemişlerdir [56].

Galdamez ve arkadaşları (2005), Ni-Al katalizörlerinin aktivitelerini asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. Katalizörlerin aktivitelerini arttırmak amacıyla yapıya La₂O₃ ilavesi yapmışlardır. Ni metalini her bir katalizöre %12 oranında ıslak emdirme metoduyla yüklemişlerdir. Katalizörlerin karakterizasyonlarını XRD, BET, ve SEM kullanarak yapmışlardır. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunu, 400-700°C sıcaklık aralığında, 0,5 g katalizör kullanarak ve AA/H₂O molar oranını 1/3 olarak gerçekleştirmişlerdir. Ni-Al katalizörüne La₂O₃ ilavesinin katalizörün termal kararlılığını ve hidrojen seçiciliğini arttırdığını belirlemişlerdir. La₂O₃ içerikli Ni-Al katalizöründe en yüksek hidrojen verimini 650°C sıcaklıkta elde etmişlerdir [57].

Bossola ve arkadaşları (2016), Mg(Al)O destekli kütlece % 0,5 Ru ve Rh katalizörlerini asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. Destek malzemesi üzerine metalleri emdirme yöntemi ve SCMNPs ('size-controlled metal nanoparticles deposition') yöntemi olarak 2 çeşitte yüklemişlerdir. Yapılan karakterizasyon analizleri sonucunda SCMNPs yöntemi ile desteğe yüklenen metallerin katalizör yüzeyine daha iyi yerleştiği ve bu nedenle daha aktif olduğunu gözlemlemişlerdir. Gerçekleştirdikleri asetik asit buharlı reformlanma deneyleri sonucunda, SCMNPs yöntemi ile Mg(Al)O desteğine yüklenmiş Ru katalizörlerinin, Rh katalizörlerine göre daha iyi katalitik aktivite gösterdiklerini belirlemişlerdir. Sonuç olarak katalitik aktivite testlerinde en yüksek hidrojen verimini (%70) ve asetik asit dönüşümünü (%100), % 0,5 Ru içerikli katalizörlerde 700°C'de elde etmişlerdir [58].

Mizuno ve arkadaşları (2017), biyokütlenin pirolizi ile elde edile asetik asitin, MgAl₂O₄ destekli kütlece farklı oranlarda monometalik Co veya Ni ve bimetalik Co-Ni katalizörleriyle buharlı reformlanma reaksiyonunu incelemişlerdir. Gerçekleştirdikleri karakterizasyon testlerinden X-ışını kırınımı testinde Co metalinin kalsinasyon işlemi sonrası oksidasyona maruz kalıp CoAl₂O₄ formunda kaldığını belirlemişler ve bu nedenle aktivite testleri sonucunda Ni içerikli katalizörlerin Co içerikli katalizörlere göre katalitik aktivitesinin daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Katalitik aktivite testleri sonucunda, MgAl₂O₄ desteğine Co ve Ni metallerinin eklenmesinin ketonizasyon reaksiyonu ile aseton oluşumuna neden olduğunu tespit etmişlerdir. En yüksek asetik asit dönüşümünü (%100) %20 Ni içeren katalizörde elde etmişlerdir. Reaksiyon sonrası yapılan karakterizasyon testlerinde monometalik Co ve bimetalik Ni-Co katalizörlerin yüzeyinde karbon oluşumunun diğer katalizörlerden daha az olduğunu belirlemişler, bunu Co metalinin karbon oluşumunu baskıladığı yönünde açıklamışlardır [59].

Goicoechea ve arkadaşları (2015), asetik asitin su buharı reformlanması reaksiyonunun Aspen Plus programı ile termodinamik olarak analizini gerçekleştirmişlerdir. Yürüttükleri çalışmada, reaksiyon sıcaklığını 200°C ve 1000°C aralığında taramışlardır. Termodinamik analiz sonucunda, hidrojen ve karbonmonoksit içeren sentez gazını, AA/H₂O oranı 2 olarak alındığında ve 700°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda elde etmişlerdir [60].

Zhang ve arkadaşları (2014), MgO destekli farklı oranlarda Ni ve Co içeren katalizörleri asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. Katalitik aktivite testleri

sonucunda, 600°C' de en yüksek asetik asit dönüşümünü $Ni_{0,2}Co_{0,8}Mg_6O_7$ katalizöründe elde etmişlerdir. Reaksiyon stokiyometresine göre 4 mol hidrojenin oluşabildiği reaksiyonda, hidrojen verimini 3,1mol- H_2 /mol-AC olarak elde etmişlerdir. Gerçekleştirdikleri karakterizasyon analizleri sonucunda, katalizörlerin buharlı reformlanma reaksiyonlarındaki performanslarının, içerdikleri metallerin okside olup olmamaları, kok oluşumuna karşı dirençleri ve katalizörlerin yapılarının kararlılıklarına bağlı olduğunu belirtmişlerdir [61].

Zhang ve arkadaşları (2019), farklı oranlarda potasyum hidroksit (KOH), monometalik %1, 3, 5, 10, 20 Ni içerikli $\gamma-Al_2O_3$ destekli katalizörlere eklenmesinin, asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonundaki etkilerini incelemişlerdir. Karakterizasyon analizleri sonucunda, KOH ilavesinin, nikel bazlı katalizörlerin fizikokimyasal özelliğini ve katalitik performansını büyük ölçüde değiştirdiğini gözlemlemişlerdir. Potasyum hidroksit, katalizörlerin kalsinasyonu sırasında Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ yapısı ile reaksiyona girerek reaksiyon ara maddesi olarak $Al(OH)_3$ ile $\alpha-Al_2O_3$ yapılarını oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Bu yapıların Ni içerikli katalizörün yüzey alanının azalmasına ve nikelin sinterlenmesine yol açtığını belirtmişlerdir. Katalitik aktivite testleri sonucunda KOH eklenmesinin, düşük Ni içeren katalizörlerin (%1Ni/ $\gamma-Al_2O_3$) aktivitesine önemli bir etkisi bulunurken, yüksek Ni içerikli (%20Ni/ $\gamma-Al_2O_3$) katalizörlerin katalitik aktivitesine etkisinin bulunmadığı belirlenmiştir. Aktivite testleri sonucunda, en iyi hidrojen verimini (%60) %5KOH-1Ni/ Al_2O_3 katalizöründe 600°C'de elde etmişlerdir [62].

Literatür taraması, asetik asitin su buharı ile reformlanma reaksiyonu için yüksek ve kararlı aktiviteye sahip, karbon oluşumuna dirençli katalizörlerin geliştirilmesinin önemli olduğunu göstermektedir. Alümina, yüksek sıcaklıktaki buharlı reformlanma reaksiyonlarda kullanılan oldukça kararlı bir destek malzemesidir. Ancak pek çok reaksiyon için katalitik aktivitesi yeterli olmamakta ve katalitik etkiyi artırmak için yapıya metal ilavesi yapılmaktadır. Literatürde bu zamana kadar yapılan asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu çalışmalarında, destek malzemesi olan alüminanın çoğunlukla ticari alümina olduğu görülmektedir. Bu çalışmada, asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda destek malzemesi olarak sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş mezogözenekli alümina (SGA) kullanılmıştır. Mezogözenekli alümina destekli mono- (Co) ve (Ni), bi- (Ni-Co) ve trimetalik (Ni-Co-Mg) katalizörlerin, asetik asitin buharlı reformlanması ile hidrojen üretiminde kullanılması literatürde bir ilktir.

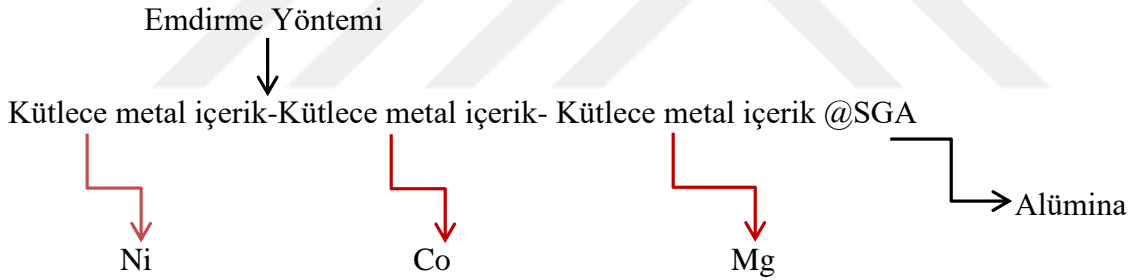
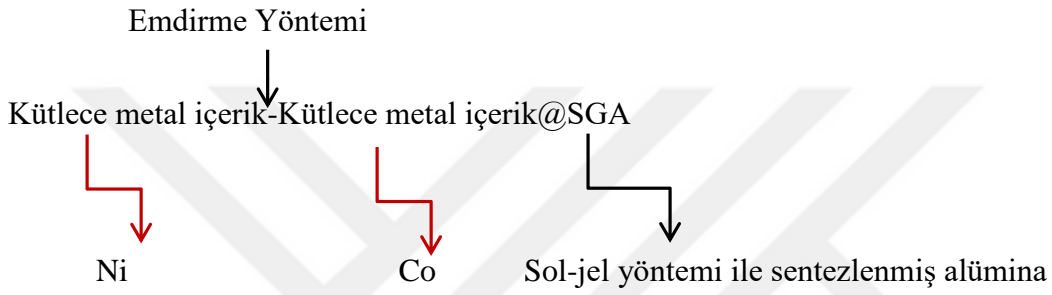
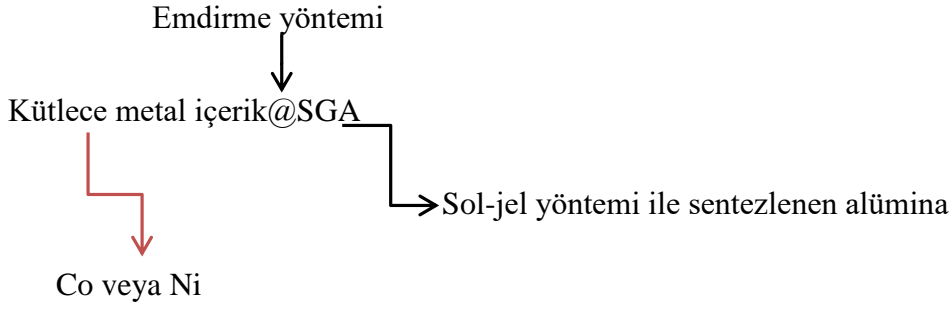
3. DENEYSEL METOT

Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan bu çalışmada, asetik asitin su buharı ile reformlanma reaksiyonunda kullanılacak, karbon oluşumuna dirençli, sol-jel (SGA) yöntemi ile sentezlenen mezogözenekli alümina destekli farklı metal içerikli mono- (Co) ve (Ni), bi- (Ni-Co) ve trimetalik (Ni-Co-Mg) katalizörler hazırlanmıştır. Alümina yapısına metal ilaveleri emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını kırınımı deseni (XRD), Endüktif Eşleşmiş Kütle Plazma Spektroskopisi (ICP-MS), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Termogravimetrik-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA) analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonundaki aktivite testleri, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarında bulunan dolgulu kolon sürekli akış reaksiyon sisteminde yürütülmüştür. Devam eden bölümlerde katalizörlerin sentezi, karakterizasyon analizleri ve katalitik aktivite deneylerini içeren deneysel çalışmalar alt başlıklar halinde özetlenmektedir.

3.1. Katalizörlerin Sentezi

Asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunda kullanılacak olan destek malzemesi alüminanın sentezi sol-jel yöntemi ile (SGA) gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan destek üzerine Co (mono), Ni (mono), Ni-Co (bimetalik) ve Ni-Co-Mg (trimetalik) ilavesi emdirme yöntemiyle yapılarak 5Co@SGA, 5Ni@SGA 2,5Ni-2,5Co@SGA, 4Ni-1Co@SGA, 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörleri sentezlenmiştir.

Alümina destekli katalizörlerin adlandırılması:



3.1.1. Alümina destek malzemesinin sol-jel yöntemi ile sentezi

Alümina malzemesinin asidik yapıda olup, buharlı refomlanma reaksiyonlarında kullanıldığı literatürde görülmektedir [43-52]. Literatürde alümina malzemesinin, hidrotermal, solvotermal ön-hidroлиз, sol jel yöntemleri gibi yöntemlerle sentezlenebildiği belirtilmiştir [9-18]. Bu yöntemlerden olan alümina malzemesinin sol-jel yöntemi ile sentezi halinde malzemenin yüksek yüzey alanı ve geniş bir gözenek yapısına sahip olduğu literatür araştırmaları sonucunda tespit edilmiştir [9, 32, 39]. Alüminanın sol-jel yöntemi ile sentezinde kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda verilmiştir.

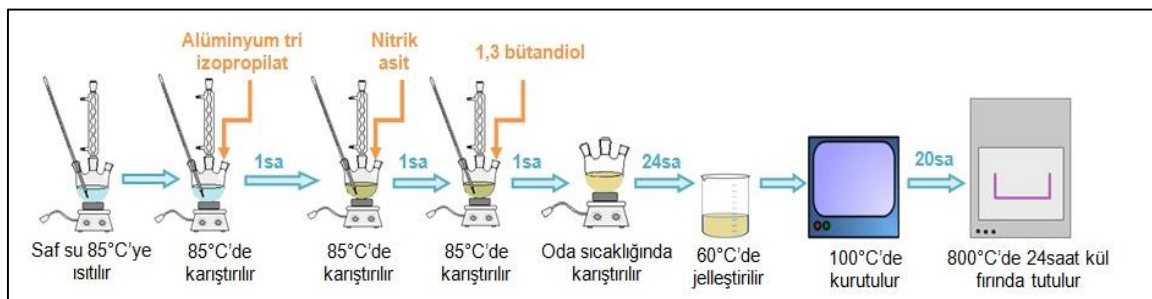
Kullanılan kimyasallar

- Alüminyum triizopropilat ($[(CH_3)_2CHO].3Al$, Merck)
- 1,3 Bütandiol ($C_4H_{10}O_2$, Merck)
- Nitrik asit (HNO_3 , Merck)
- Deiyonize su

Sol-jel yöntemi ile sentez basamakları

- Deiyonize su $85^\circ C$ 'ye ısıtılır, geri soğutucu sistemi bağlanır.
- Alüminyum triizopropilat ısıtılmış suya eklenir ve 1 saat süresince 275 rpm'de karıştırmaya bırakılır.
- Nitrik asit (HNO_3) bu çözeltiye kuvvetli bir karıştırma altında eklenir ve çözelti $85^\circ C$ 'de 1 saat süresince karıştırmaya bırakılır.
- Daha sonra 1,3 bütandiol karışıma eklenir ve $85^\circ C$ 'de 1 saat süresince karıştırılır.
- 1 saatin sonunda ısıtıcı kapatılarak çözelti 24 saat boyunca orta şiddette karıştırmaya tabii tutulur.
- Oluşan homojen çözelti geniş bir behere alınır ve karıştırma yapılmaksızın $60^\circ C$ 'de çözücünün buharlaştırılması işlemine başlanır. Böylece yaklaşık olarak 3 saat sonunda jel oluşumu gözlenir.
- Bu noktadan sonra jelin $100^\circ C$ 'de, 20 saat boyunca kurutma işlemi gerçekleştirilir.
- Kurutma sonrasında çatlaklar içermeyen jel, $800^\circ C$ 'de 24 saat boyunca kül fırında yüksek sıcaklık işlemine tabi tutulur.
- Sentez sonunda beyaz renkte mezogözenekli alümina malzemesi elde edilir

Hazırlanan alümina destek malzemesinin sentez basamakları Şekil 3.1' de verilmiştir.



Şekil 3.1. Alümina malzemesinin sol-jel yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi

Literatüre bakıldığında alümina malzemesinin yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonunun malzemenin termal kararlılığını ve yüzey alanını artırdığı belirtilmiş bu yüzden kalsinasyon sıcaklığı olarak 800°C olarak tercih edilmiştir.

3.1.2. Alümina destekli Ni veya Co esaslı katalizörlerin sentezi

Literatür araştırmalarında, Co, Ni gibi geçiş metallerinin (Pt, Cu, Ru, Rh, Pd) buharlı reformlanma reaksiyonları için katalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir. Bu metaller arasından olan Co ve Ni metalleri, buharlı reformlanma reaksiyonlarında yüksek aktivite göstermektedir [2-8, 21-29]. Asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunda test edilmek üzere, hazırlanan destek üzerine kütlece %5 oranında Co (mono) veya Ni (mono) metalleri emdirme yöntemi ile ilave edilmiştir. Sentezde kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda verilmiştir.

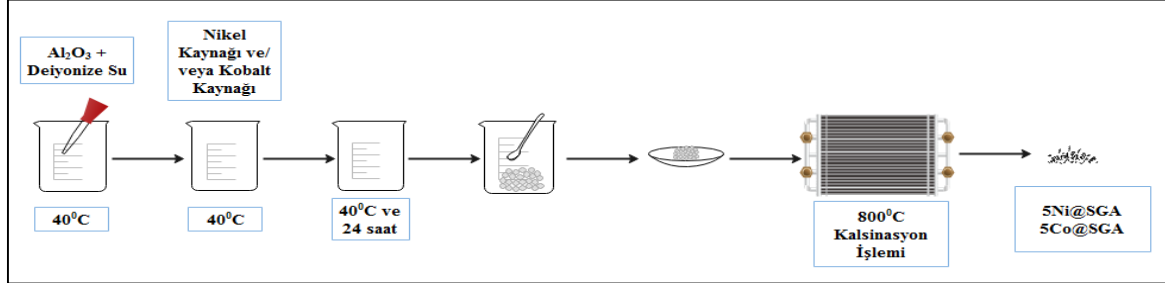
Kullanılan kimyasallar

- Sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş saf alümina katalizörü
- Nikel metal kaynağı: Nikel nitrat hekza hidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck)
- Kobalt metal kaynağı: Kobalt nitrat hekza hidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck)
- Deiyonize su

Emdirme yöntemi ile sentez basamakları

- Sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş saf alümina katalizöründen gereken miktarda konularak deiyonize su ile 40°C' de orta şiddette karıştırılmaya başlanır.
- Metal kaynağı (nikel veya kobalt) deiyonize suda çözülerek, damla damla karışıma ilave edilir.
- Elde edilen karışım 24 saat 40°C sıcaklıkta orta şiddette karıştırmaya bırakılır. Böylece suyun ve bazı safsızlıkların karışımdan uzaklaşması gerçekleştirilir.
- Uzaklaştırma işlemi sonrası kalan çökelti beherden kazınarak toz haline getirilir.
- Sentez sırasında kullanılan yüzey aktif maddenin ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla malzeme kuru hava ile kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi oda sıcaklığından 1°C/dakika sıcaklık artışı ile 800°C'ye ısıtıldıktan sonra 800°C'de 6 saat kuru hava akışı ortamında gerçekleştirilmiştir.

- İndirgeme işlemi, hidrojen gazı ortamında oda sıcaklığında 10°C/dakika sıcaklık artışıyla 750°C'ye ısıtıldıktan sonra 750°C'de 1 saat süreyle bekletilerek gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Emdirme metodu ile hazırlanan Ni@SGA ve Co@SGA katalizörlerinin sentez basamaklarının şematik gösterimi

Alümina destekli Co veya Ni içerikli katalizörlerin sentez basamakları yukardaki gibi olup 2. aşamada nikel için nikel kaynağı, kobalt için kobalt kaynağı kullanılarak kütlece %5 oranında Ni içeren 5Ni@SGA ve kütlece %5 oranında Co içeren 5Co@SGA katalizörleri sentezlenmiştir.

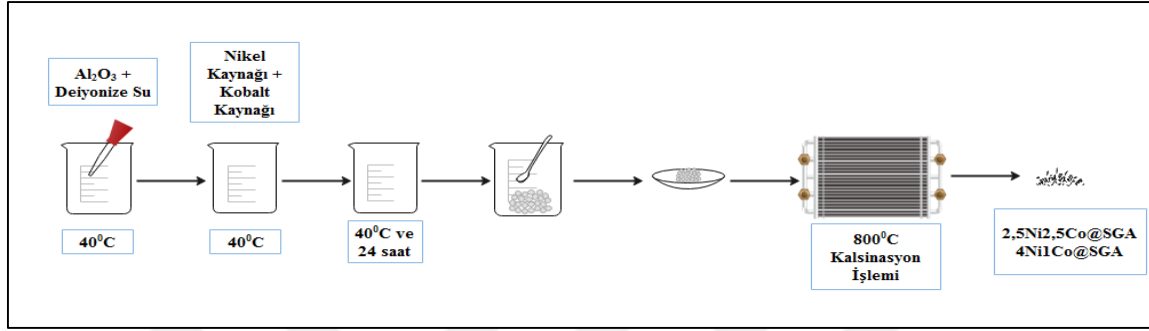
3.1.3. Alümina destekli Ni-Co katalizörlerinin sentezi

Literatürde, Co metalinin Ni metali ile kombinasyonunun sinerjik etkisinin hazırlanan katalizörlerin buharlı reformlanma reaksiyonlarındaki katalitik aktivitesine olumlu bir etkisi olduğu belirtilmiştir [33, 52, 55]. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen alümina malzemesine, Ni ve Co metallerinin birlikte emdirme yöntemi ile ilave edilerek elde edilen bimetalik katalizörlerin sentezi aşağıda basamaklar halinde verilmiştir.

- Sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş saf alümina katalizöründen gereken miktarda konularak deiyonize su ile 40°C'de orta şiddette karıştırılmaya başlanır.
- Nikel kaynağı ve kobalt kaynağı ayrı ayrı deiyonize suda çözülerek, aynı anda damla damla karışıma ilave edilir.
- Elde edilen karışım 24 saat 40°C sıcaklıkta orta şiddette karıştırmaya bırakılır. Böylece suyun karışımdan uzaklaşması gerçekleştirilir.
- Su uzaklaştırıldıktan sonra kalan çökelti beherden kazınarak toz haline getirilir.
- Sentez sırasında kullanılan yüzey aktif maddenin ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla katalizörler kuru hava ile kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi oda sıcaklığından

1°C/dakika sıcaklık artışı ile 800°C'ye ısıtıldıktan sonra 800°C'de 6 saat kuru hava akışı ortamında gerçekleştirilmiştir.

- İndirgeme işlemi, hidrojen gazı ortamında oda sıcaklığında 10°C/dakika sıcaklık artışıyla 750°C'ye ısıtıldıktan sonra 750°C'de 1 saat süreyle bekletilerek gerçekleştirilmiştir



Şekil 3.3. Emdirme metodu ile hazırlanan Ni-Co@SGA katalizörlerinin sentez basamaklarının şematik gösterimi

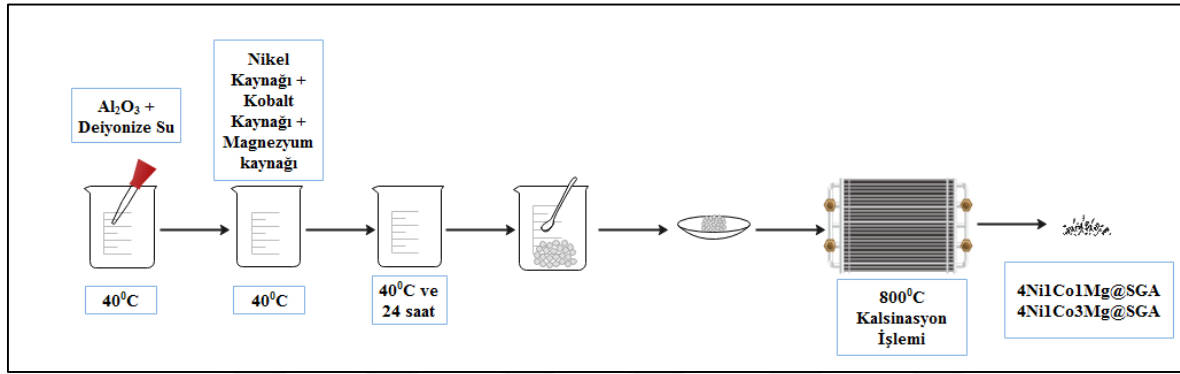
Alümina destekli, Ni ve Co içerikli katalizörlerin sentezi sonucunda, kütlece %2,5 oranında Ni ve Co içeren 2,5Ni-2,5Co@SGA ve kütlece %4 ve %1 oranında sırasıyla Ni ve Co içeren 4Ni1-Co@SGA katalizörleri hazırlanmıştır.

3.1.4. Alümina destekli Ni-Co-Mg katalizörlerinin sentezi

Gerçekleştirilen literatür araştırmaları sonucunda Mg, Ca, K gibi alkali metallerin, katalizör yapısına ilavesiyle katalizör yüzeyindeki asitliğin azaltıldığı belirlenmiştir [9, 39-42]. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen alümina malzemesine, Ni, Co ve Mg metallerinin birlikte emdirme yöntemi ile ilave edilmesiyle oluşan trimetalik katalizörlerin sentezi aşağıda basamaklar halinde verilmiştir.

- Sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş saf alümina katalizöründen gereken miktarda konularak deiyonize su ile 40°C' de orta şiddette karıştırılmaya başlanır.
- Nikel kaynağı, kobalt kaynağı ve magnezyum kaynağı (magnezyum nitrat hekza hidrat: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Merck) ayrı ayrı deiyonize suda çözülerek, aynı anda damla damla karışıma ilave edilir.
- Elde edilen karışım 24 saat 40°C sıcaklıkta orta şiddette karıştırmaya bırakılır. Böylece suyun karışımdan uzaklaşması gerçekleştirilir.

- Su uzaklaştırıldıktan sonra kalan çökelti beherden kazınarak toz haline getirilir.
- Sentez sırasında kullanılan yüzey aktif maddenin ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla katalizörler kuru hava ile kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi oda sıcaklığından 1°C/dakika sıcaklık artışı ile 800°C'ye ısıtıldıktan sonra 800°C'de 6 saat kuru hava akışı ortamında gerçekleştirilmiştir.
- İndirgeme işlemi, hidrojen gazı ortamında oda sıcaklığında 10°C/dakika sıcaklık artışıyla 750°C'ye ısıtıldıktan sonra 750°C'de 1 saat süreyle bekletilerek gerçekleştirilmiştir



Şekil 3.4. Emdirme metodu ile hazırlanan Ni-Co-Mg@SGA katalizörlerinin sentez basamaklarının şematik gösterimi

Alümina destekli Ni, Co ve Mg içerikli katalizörlerin sentezleri sonucunda, kütlece %4, %1 ve %1 oranında sırasıyla Ni, Co ve Mg içeren 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve kütlece %4, %1 ve %3 oranında sırasıyla Ni, Co ve Mg içeren 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörleri elde edilmiştir.

Yüksek Lisans tez çalışması kapsamında asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu için sentezlenen katalizörler Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Asetik asitin su buharlı reformlanma reaksiyonu için sentezlenen katalizörler ve metal miktarları

Katalizör	Destek Malzemesinin Hazırlanma Yöntemi	Metal Miktarı ve Metal Yükleme Yöntemi
Al ₂ O ₃	Sol-Jel	-
5Ni@Al ₂ O ₃	Sol-Jel	%5 Ni, Emdirme
5Co@Al ₂ O ₃	Sol-Jel	%5 Co, Emdirme

Çizelge 3.1. (devam) Asetik asitin su buharlı reformlanma reaksiyonu için sentezlenen katalizörler ve metal miktarları

2,5Ni -2,5Co@Al ₂ O ₃	Sol-Jel	%2,5 Ni-2,5Co, Emdirme
4Ni-1Co@Al ₂ O ₃	Sol-Jel	%4Ni-%1Co, Emdirme
4Ni-1Co-1Mg@Al ₂ O ₃	Sol-Jel	%4Ni-%1Co-%1Mg, Emdirme
4Ni-1Co-3Mg@Al ₂ O ₃	Sol-Jel	%4Ni-%1Co-%3Mg, Emdirme

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Bu çalışma kapsamında hazırlanan Ni, Co ve Mg içerikli alümina destekli katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla reaksiyon öncesi, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını kırınımı deseni (XRD), Endüktif Eşleşmiş Kütle Plazma Spektroskopisi (ICP-MS), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve reaksiyon sonrası SEM ve Termogravimetrik-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA) analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. X- ışını kırınımı (XRD)

Sentezlenen numunelerin katı fazlarını, parçacık boyutunu ve düzenli gözenek dizilimini belirlemek için X-ışını kırınım analizi kullanılmıştır. Bu analizde malzeme üzerine X-ışınları θ açısı yapacak şekilde gönderilir ve ışın yine aynı açıyı yaparak yansır. Yansıma açısı ile maddenin örgü düzlemleri arasındaki uzaklık (d) Bragg Yasası ile ifade edilir. Bragg açısı (2θ) 0.5° ile 10° arasında difraksiyonları alınırken, yapıdaki metal oksitlerin fazlarının yorumlanabilmesi için 2θ değeri 10° ile 90° arasında difraksiyonları alınmıştır.

Bragg yasası

Difraksiyona uğramış bir X-ışını demeti birbirlerini kuvvetlendiren çok sayıda saçılmış ışıklardan meydana gelmiş bir demet olarak tarif edilebilir. Difraksiyon tamamen bir saçılma olayıdır. Atomlar gelen X-ışınlarını her doğrultuda saçar. Bu doğrultulardan bazılarında saçılan demetler, aynı fazda olduğundan birbirlerini kuvvetlendirerek difraksiyon demetleri oluştururlar. Bragg yasası adı verilen bu eşitlik yüzeye çarpan x-ışınının λ dalgaboyu ve d hkl kristal düzlemleri arası mesafe cinsinden kırınımına uğrayan ışınların birbirini güçlendirmesi için gerekli açısal bağıntıyı vermektedir. Çözümlemede

çoğunlukla $n=1$ olan birinci basamak kırınımı kullanıldığından Bragg yasası $\lambda = 2d\sin\theta$ şeklini alır. Bu eşitlikte;

n : Analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan bir sabit

λ : Dalga boyu

d : Malzemenin örgü düzlemleri arasındaki mesafe

θ : Kırınım açısı

Hazırlanan malzemelerin XRD analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında Rigaku marka D/MAX 2200 cihazı ile yapılmıştır. Cihazın X-ışını kaynağı Cu $K\alpha$ 'dır. Elde edilen veriler, sonuçlar bölümünde verilmiştir.

3.2.2. BET (brunauer, emmet, teller) yüzey alanı

Bu yöntem gaz moleküllerinin katı yüzeyde adsorplanmasına dayanmaktadır. BET metodu kullanılarak fiziksel adsorpsiyon izoterm verileri ile yüzey alanının ölçüsü belirlenmektedir.

BET denklemi;

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cp}{(p_0 - p) \left[1 + \frac{(c-1)p}{p_0} \right]} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte;

V : Birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın hacmi

V_m : Birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın tek tabaka hacmi

c : Adsorpsiyon ısısı ile ilgili bir sabit

p : Denge basıncı

p_0 : Adsorplanan denge buhar basıncı

p / p_0 : Bağıl basınç

Hazırlanan katalizörlerin yüzey alanını, gözenek boyut dağılımını ve gözenek hacimlerini belirleyebilmek için N_2 adsorpsiyon desorpsiyon analizi kullanılmıştır. Malzemelerin azot adsorpsiyon desorpsiyon analizleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarındaki "Quantochrome

Autosorp 6 Fiziksel Adsorpsiyon Cihazı” ile gerçekleştirilmiştir. Analize başlamadan önce numunelerin gözeneklerinin açılması için 6 saat 120⁰C’de bekletilerek "degaz (gaz giderme)" işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra malzemeler, cihazın analiz kısmına alınmış ve sıvı azot sıcaklığında kısmi basınç aralığı $5 \times 10^{-2} < P/P_0 < 0,99$ olacak şekilde helyum-azot gaz karışımı numune üzerinden geçirilmiş ve izotermeler alınmıştır. Elde edilen veriler, sonuçlar bölümünde verilmiştir.

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

ICP-MS (Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi) katı ve sıvı numunelerdeki elementlerin doğru bir biçimde nitelik ve nicelik açısından ölçülmesini sağlayan bir tekniktir. ODTÜ Merkezi Laboratuvarındaki “Perkin Elmer DRC II model ICP-MS, Cihazı” ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler, sonuçlar bölümünde verilmiştir.

3.2.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Hazırlanan malzemelerin morfolojik yapısının belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Taramalı elektron mikroskopisi; katı örneğin yüzeyinde çeşitli sinyaller oluşturmak için yüksek enerjili (30-50 kV) elektronların odaklanmış ışınlarını kullanır. Elektron mikroskopisi desteklenmiş partiküllerin şeklini ve boyutunu belirlemede oldukça doğru sonuçlar veren bir tekniktir. Bununla beraber katının bileşimi ve partiküllerin iç yapısı ile ilgili de bilgi vermektedir. SEM analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez laboratuvarında QUANTA 400F Field Emission SEM Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler, sonuçlar bölümünde verilmiştir.

3.2.5. Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA)

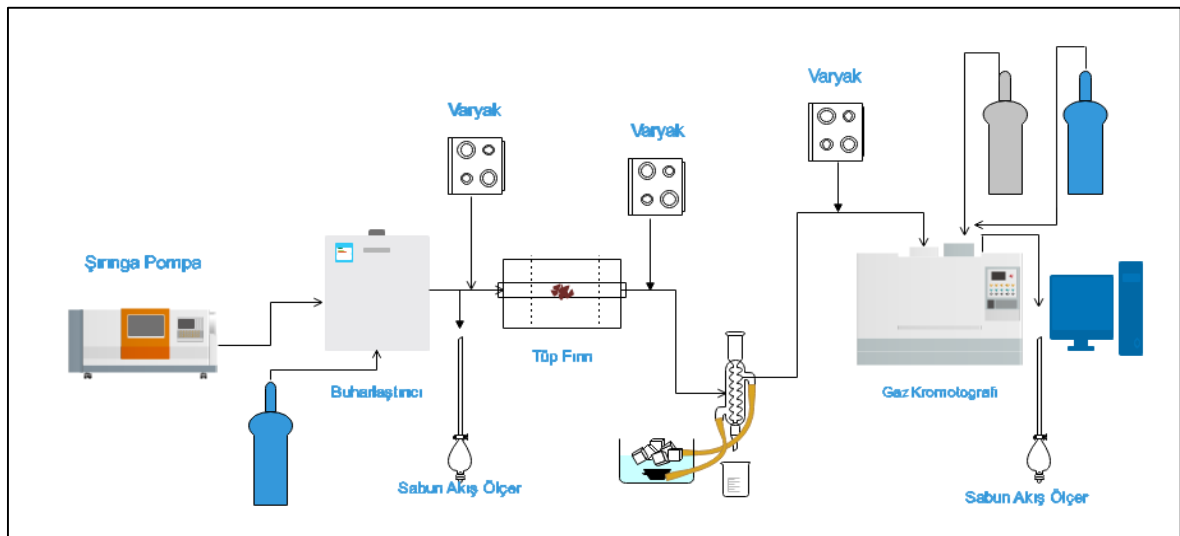
Bu yöntemin esası bir numunenin kütlelerinin, numunenin sıcaklığına ve zamana göre değişiminin ölçülmesidir. Bir numunenin termogravimetrik yöntemle incelenebilmesi için sıcaklık değişiminin numunenin kütlelerinde bir değişim oluşturması gerekir. TGA yöntemi; çok bileşenli malzemelerin ve alaşımların bileşim analizi, ısıl denge, ürün ömrü, bozunma kinetiği ve malzeme içindeki katkı maddeleri, nem ve uçucu bileşen oranlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Reaksiyon sonrası katalizörlerde karbon oluşumu

nedeniyle meydana gelen kütle değişimini belirlemek amacıyla katalizörlerin termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Katalizörlerin TGA analizleri, 250-900°C sıcaklık aralığında 100°C/dakika ısıtma hızında, kuru hava ortamında yapılmıştır. TGA analizleri Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz Cihazı ile yapılmıştır. Elde edilen veriler sonuçlar bölümünde verilmiştir.

3.3. Asetik Asitin Su Buharlı Reformlanma Reaksiyonu Deneyleri

Bu çalışmada, asetik asitin su buharı ile reformlanma reaksiyonunda kullanılacak, karbon oluşumuna dirençli, sol-jel (SGA) yöntemi ile sentezlenen mezogözenekli alümina desteğinin yapısına farklı metaller (Ni, Co ve Mg) ileve edilmiş, sentezlenen katalizörlerin asetik asitin su buharı ile reformlanma reaksiyonuna gösterdikleri aktiviteleri incelenmiştir.

Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu, sürekli akış dolgulu kolon reaktör sisteminde yürütülmüştür. Reaksiyon çalışmaları Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Laboratuvarında bulunan reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Sürekli akışlı dolgulu kolon reaktör sistemi; beslenen gaz karışımının olduğu kısım, reaktörün bulunduğu ve asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunun meydana geldiği tüp fırın kısmı ve ürünlerin analizinin oluşturulduğu gaz kromatografinin olduğu kısım olmak üzere üç kısımdan meydana gelmektedir. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda reaktör kısmında, kuvars cam borudan yararlanılmıştır.



Şekil 3.5. Dolgulu kolon sürekli akış reaktör sistemi

Sistem, şırınga pompa, beslemeyi buharlaştırıp gaz haline getiren fırın, konvansiyonel sistemle ısıtılan tüp fırın, geri soğutucu ve gaz kromatografından oluşmaktadır. Gaz kromatografı olarak Agilent 6890N marka cihazdan yararlanılmıştır. Bu cihaz termal iletkenlik dedektörü ve 'Propak S' kolonu içermektedir. Reaksiyonlar 82,5 ml/dk akış hızında, AA/H₂O/Ar: 1/2,5/2 gaz karışımı ile gerçekleştirilmiştir. Sistem 'bypass' hatları ile güvenli hale getirilmiştir.

Reaksiyon sonrasında oluşan ürünlerin piklerinin gaz kromatografında belirlenebilmesi amacıyla gaz kromatografının kalibrasyonu yapılmıştır. Oluşan ürünlerden her birinin kalibrasyon faktörü (β) belirlenmiştir. Analizlerde fırın sıcaklığı 175°C'ye, dedektör sıcaklığı 200°C'ye ayarlanmış olup, reaksiyona giren ve oluşan maddeler için bulunan kalibrasyon sabiti değerleri Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2. GC kalibrasyon faktörleri [63]

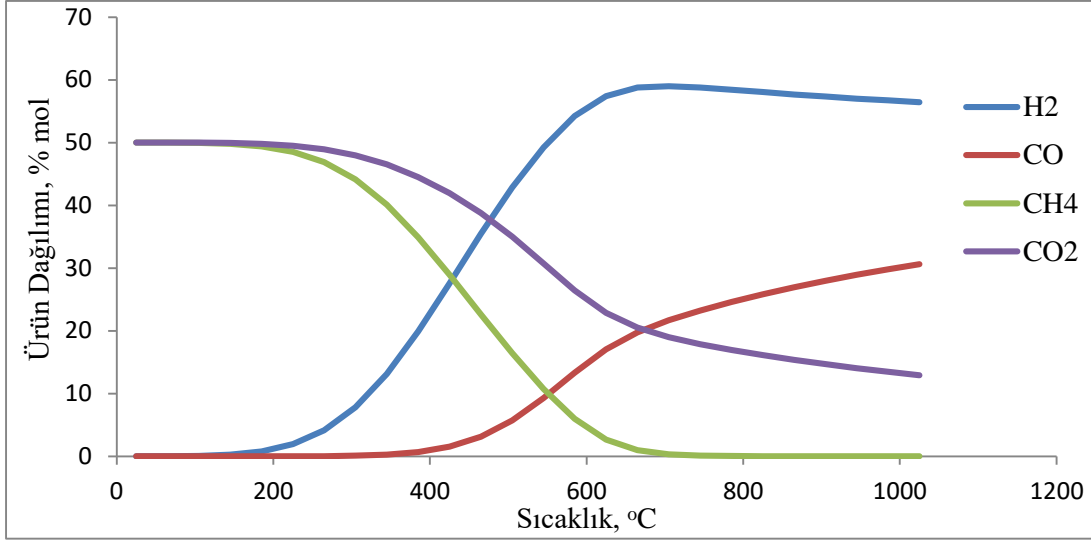
Reaksiyona giren ve oluşan maddeler	Gaz kromatograf cihazındaki alıkonma süreleri, dk	Beta sabiti (β)
H ₂	1,3-1,4	0,112
CO	1,6-1,7	1,087
CH ₄	2,4-2,5	0,295
CO ₂	4,4-4,6	1,000
CH ₃ COOH	34-35	0,003
H ₂ O	12,3-12,5	0,110

Asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonu deneyinin yapılış basamakları detaylı olarak verilmiştir:

- Katalizör, reaksiyon sisteminde basınç düşüşünü önlemek amacıyla tablet şeklinde kullanılmıştır.
- 0,1 g malzeme alınır ve kuvars cam reaktörün ortasına iki tarafı cam pamuğu ile desteklenerek yerleştirilir.
- Kuvars reaktör reaksiyon sıcaklığını sağlayarak sabit sıcaklıkta tutan ve konvansiyonel ısıtmalı tüp fırına yerleştirilir.

- Argon gazının (taşıyıcı ve referans gaz) akış hızı 30 ml/dakika olacak şekilde ayarlanır. Sistemde herhangi bir kaçak oluşumuna karşı sistemin kontrolü, sabun akış ölçerlerle argon gazının giriş ve çıkışlardaki akış hızı kontrol edilerek sağlanır.
- Buharlaştırıcı açılarak sıcaklığı 175°C'ye getirilir.
- Sistemde asetik asitin ve suyun yoğunlaşmasını önlemek için varyaklar açılır ve ısıtıcı bantların sıcaklığı 200 °C'ye getirilir.
- Tüp fırın açılarak sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına getirilir.
- Geri soğutucu açılır.
- AA/H₂O/Ar oranı: 1/2,5/2 olacak şekilde asetik asit-su karışımı ayarlanır. Toplam akış hızı 82,5 ml/dakika' dır.
- Hazırlanan asetik asit-su karışımı şırınga pompayla buharlaştırıcıya, buradan da argonla birlikte reaktöre gönderilir.
- Reaktörden çıkan gaz karışımının analizi gaz kromatografisi cihazıyla yapılır.
- Reaksiyona girmeden kalan asetik asit ve su ise geri soğutucuda toplanır. Üç saat süren deney sonunda toplanan sıvılar enjeksiyon yöntemi kullanılarak gaz kromatografina enjekte edilip analizleri gerçekleştirilir.
- Deney sonrası sistemden etanol geçirilerek temizlenmesi sağlanır.

Reaksiyonun çalışma koşullarını belirlemek amacıyla Gaseq programı kullanılarak asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonun termodinamik olarak ürün dağılımları incelenmiştir. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda reaksiyonun akış hızı 82,5 ml/dk ve AA/H₂O/Ar: 1/2,5/2 olarak alındığında, reaksiyonun termodinamik dengede olduğu durumda programdan elde edilen ürün dağılımı Şekil 3.6' da verilmiştir.



Şekil 3.6. Reaksiyon termodinamik dengedeleyen Gaseq programından alınan ürün dağılımı

Analizden elde edilen verilere göre, asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda en yüksek hidrojen mol yüzdesine 700°C'de ulaşılmaktadır. 700°C sıcaklıkta yüksek hidrojen veriminin yanı sıra en düşük metan oluşumu gözlemlenmiştir. Bu nedenle çalışmada kullanılan katalizörlerin aktivite deneyleri çoğunlukla 750°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve elde edilen verilerin sonuçlar bölümünde tartışılmıştır.

Katalitik aktivite test çalışmalarında kullanılan katalizörlerin katalitik aktivitelerinin değerlendirilebilmesi için reaksiyonda reaktan olan asetik asitin dönüşümü ve reaksiyon sonrası meydana gelen ürünlerin seçicilikleri hesaplanmıştır. Örnek hesaplama EK-1' de verilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu kısım, çalışma kapsamında hazırlanan mezogözenekli alümina desteğinin yapısına farklı metaller (Ni, Co ve Mg) ilave edilmesi ile elde edilen katalizörlerin, karakterizasyon sonuçları ve asetik asidin buharlı reformlanma reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri olmak üzere iki ana kısımdan oluşmaktadır. Elde edilen sonuçlar aşağıda başlıklar halinde özetlenmektedir.

4.1. Hazırlanan Katalizörlerin Karakterizasyon Analizleri Sonuçları

Katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için hazırlanan katalizörler çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile analiz edilmiştir. Karakterizasyon analizlerinin sonucunda elde edilen veriler, alt başlıklar halinde açıklanmıştır.

4.1.1. Saf alümina malzemesinin karakterizasyonu

Al_2O_3 malzemesi asidik bir yapıya sahiptir ve katalizörlerde destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Hazırlanan saf alümina malzemelerinin fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla malzemenin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon ve X-ışını kırınımı analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan SGA malzemesinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

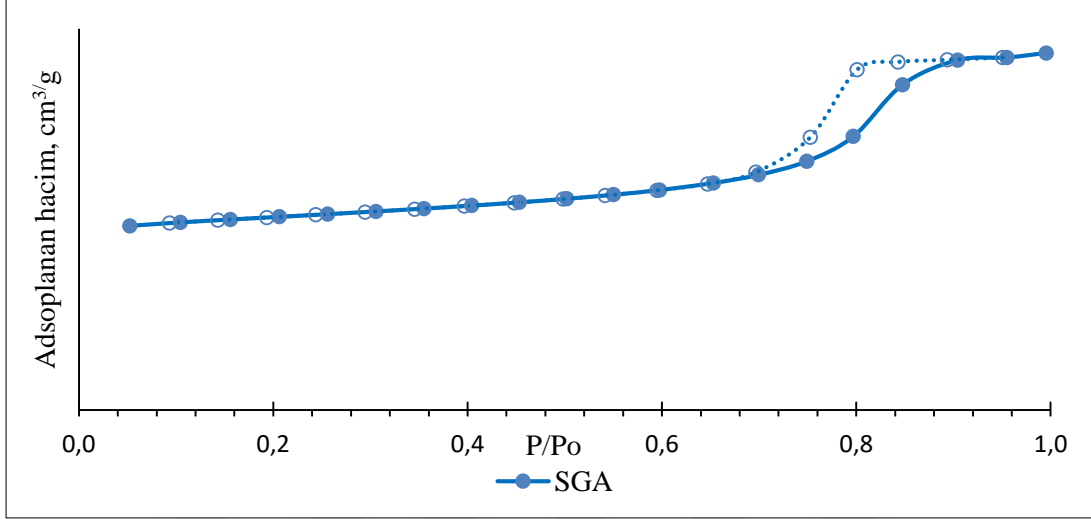
Çizelge 4.1. Alümina malzemesinin sentez yöntemi ve fiziksel özellikleri

Katalizör	Sentez Yöntemi	BET Yüzey Alanı, m^2/g	Ortalama Gözenek Çapı, nm	Ortalama Gözenek Hacmi, cc/g
Al_2O_3	Sol-jel	248	12,18	0,57

Sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş alüminanın farklı bağıl basınçlarda elde edilen N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.1’ de verilmiştir.

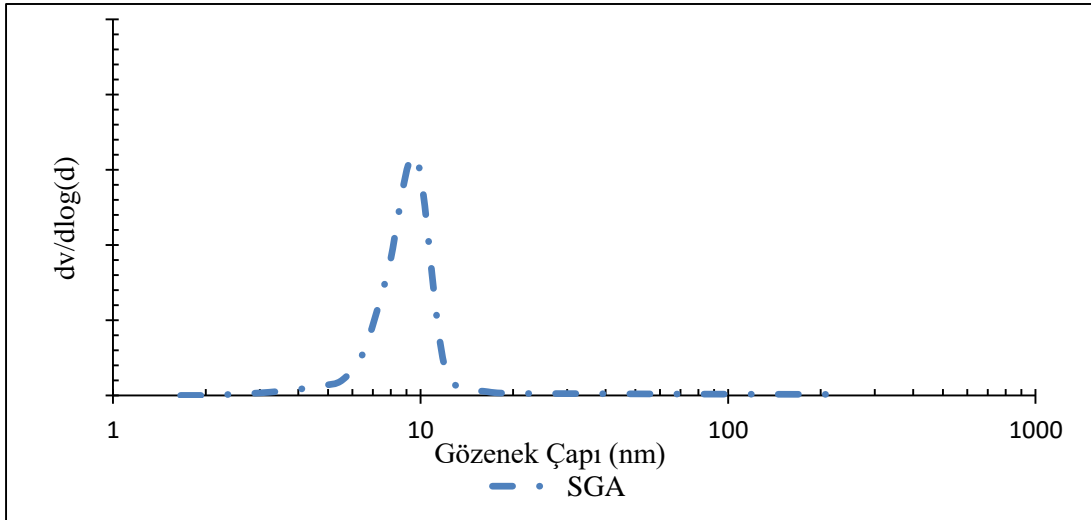
Sentezlenen saf alümina malzemesinin yüzey alanının $248 m^2/g$ olduğu Çizelge 4.1’de görülmektedir. Alümina malzemesinin farklı basınçlarda belirlenen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, hazırlanan malzemenin Tip IV ile uyumlu olup, malzemenin mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Alümina malzemesinin literatürde yer

alan izotermelerinde belirgin bir histerisiz görülmektedir [9-11]. Şekil 4.1’de gösterildiği gibi sentezlenen malzemede de belirgin bir histerisiz mevcuttur.



Şekil 4.1. Alümina malzemesinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

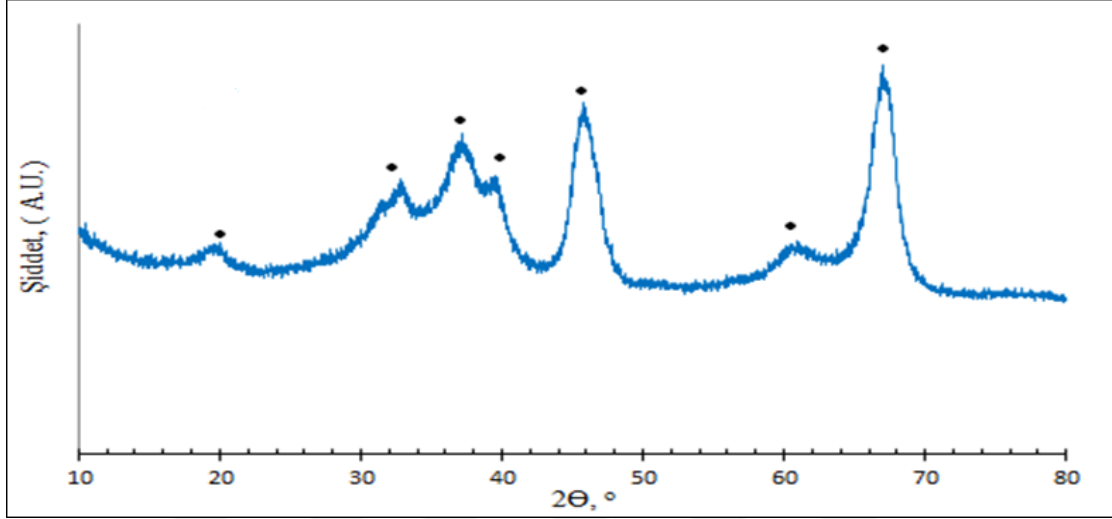
N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda elde edilen gözenek çap dağılımı grafiği Şekil 4.2’de verilmiştir. Grafik, sentezlenen alümina malzemesinin mezogözenekli ve tek tip bir gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.2. Alümina malzemesinin gözenek çap dağılımı

Hazırlanan sol-jel alüminanın 800°C ’de kalsinasyonundan sonra elde edilen malzemenin, geniş açılı X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.3’de verilmiştir. Alümina malzemelerinin XRD desenlerinde 2θ : 37.6 , 39.5 , 45.8 , 60.8 ve 66.8° ’de gözükten pikler $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ’ya ait

karakteristik piklerdir ve literatür ile uyduğu görülmektedir [8-12]. Alümina malzemesi başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.



Şekil 4.3. Alümina malzemesinin X-ışını kırınım deseni (γ -Al₂O₃)

Alümina malzemesinin XRD analizi sonuçlarının Bragg yasasına uygulanmasından sonra elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Alümina malzemesinin X-ışını kırınımı verileri

Sentezlenen SGA			Literatür SGA [9]		
2θ	d(Å)	I/I ₀	2θ	d(Å)	I/I ₀
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-
35,9	2,40	15	37,3	2,41	17
39,4	2,27	8	38,97	2,31	13
45,9	1,97	58	45,96	1,97	61
60,9	1,52	7	60,70	1,52	8
66,7	1,40	100	66,84	1,40	100

4.1.2. Ni veya Co içerikli alümina katalizörlerinin karakterizasyonları

Alümina yüksek sıcaklıktaki buharlı reformlanma reaksiyonlarında sıklıkla kullanılan bir malzemedir. Ancak katalitik aktivitesi yeterli olmamakta ve katalitik etkiyi artırmak için yapıya metal ilavesi yapılmaktadır. Bu çalışmada, asetik asitin buharlı reformlanma

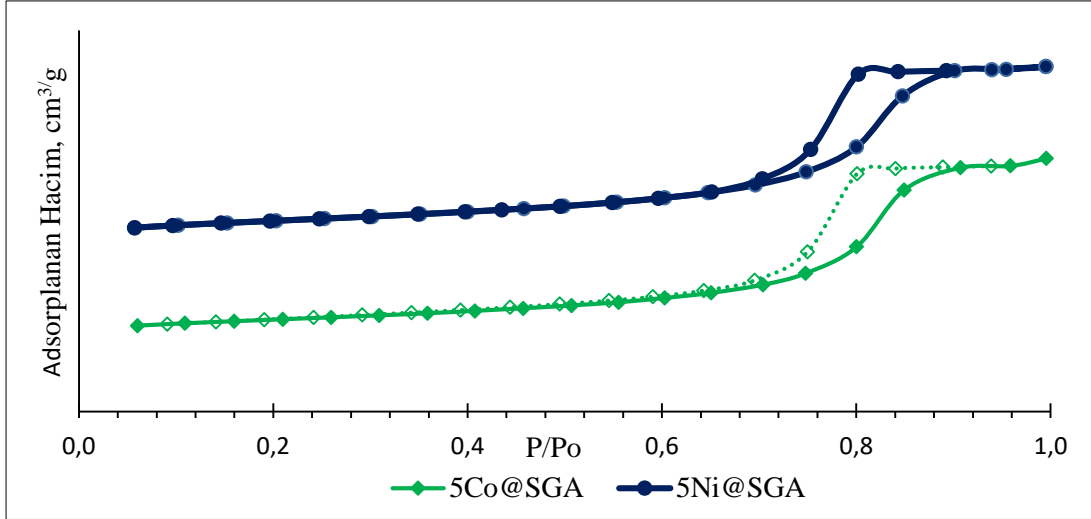
reaksiyonu için alümina destek malzemesinin katalitik aktivitesini arttırmak amacıyla, yapıya Ni veya Co metalleri emdirme yöntemi ile eklenmiştir. Kütlece %5 nikel ve kütlece % 5 kobalt içeren alümina destekli 5Ni@SGA ve 5Co@SGA monometalik katalizörleri hazırlanmıştır. Reaksiyondan önce 800°C’de 6 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuşlar ardından 750°C’de 1 saat indirgeme işlemi ile asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda kullanılmak üzere hazır hale getirilmişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal özellikleri, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını kırınımı ve ICP-MS analizleri ile belirlenmiştir.

Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri ve ICP-MS analizleri sonucunda alümina destekli Ni veya Co içerikli katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Alümina destekli katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri

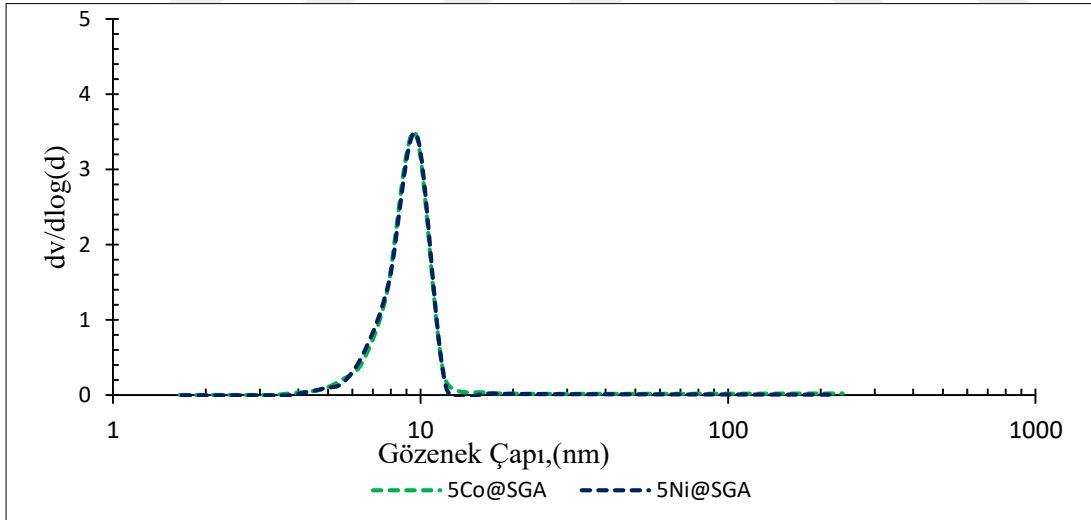
Katalizör	Sentez Metodu	Metal İçeriği	ICP-MS sonucu	Yüzey alanı, m ² /g	Ortalama gözenek çapı, nm	Ortalama gözenek hacmi, cc/g
5Co@SGA	Emdirme	%5Ni	%4,27Ni	202	12,34	0,54
5Ni@SGA	Emdirme	%5Co	%4,13Co	208	12,32	0,53

Sentezlenen katalizörlerin, farklı basınçlarda elde edilen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.4’de verilmiştir. 5Co@SGA ve 5Ni@SGA katalizörlerinin farklı basınçlarda belirlenen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, hazırlanan malzemelerin Tip IV ile uyumlu olup, malzemenin mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi desteğe metal yüklemesi olduğunda, gözenek çapının ve hacminin düştüğünü göstermektedir. Bu durumun metal partiküllerinin gözenekleri kapamasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir [64]. Ek olarak ICP-MS analizi ile, 5Co@SGA ve 5Ni@SGA katalizörlerinin sentezinde kullanılan metal oranının sentez sonrasında elde edilen metal oranıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.4. 5Co@SGA ve 5Ni@SGA malzemelerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

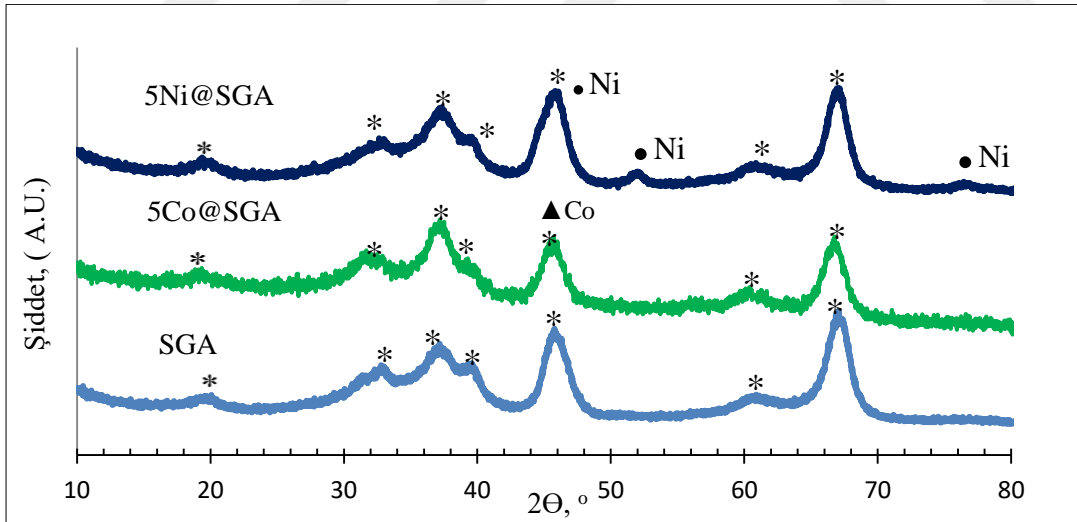
5Co@SGA ve 5Ni@SGA N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda elde edilen gözenek çap dağılımı grafiği Şekil 4.5’de verilmiştir. Grafik, sentezlenen malzemelerin mezogözenekli tek tip bir gözenek yapısına sahip olduğunu ve ortalama gözenek çapının yaklaşık 12 nm olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5. 5Co@SGA ve 5Ni@SGA katalizörlerinin gözenek çap dağılımları

800°C’ de 6 saat kalsinasyon ve daha sonra 750°C’de 1 saat süreyle ile indirgeme işlemi sonrasında elde edilen malzemelerin, X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.6’da verilmiştir. X-ışını kırınım desenlerinde, saf alümina malzemesine metal ilavesi sonrası γ -Al₂O₃’ya ait karakteristik piklerde düşüş görülse de yapının korunup, bozulmadığı görülmektedir. Metalik kobaltın (Co⁰) karakteristik pikleri literatürde 2 θ : 44.23°, 51.60° ve 76.09°’de

(JCPDS 15-806) gözlemlenirken, metalik nikel (Ni^0) ait karakteristik pikler 2θ : 44.51° , 51.85° ve 76.37° 'de (JCPDS 4-0850) değerlerinde olduğu tespit edilmiştir [34-38]. Metalik nikel ve kobaltın karakteristik ana piklerinin sırasıyla 44.23° ve 44.51° 'de gözlenmesi beklenmektedir. Metallerin ait karakteristik ana pikler, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün karakteristik piklerinde olan 45.8° 'deki pik ile aynı yerde görülmektedir. Bu nedenle bu piklerin ayırt edilebilmesi oldukça zordur. Metallerin ana karakteristik pikleri $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ya ait karakteristik pikler ile çakışmıştır. 800°C 'de kalsine edilmiş ve 750°C 'de indirgenmiş katalizörlerden $5\text{Ni}@\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün 51.85° ve 76.37° 'deki karakteristik pikleri açıkça görülmekle birlikte, $5\text{Co}@\text{Al}_2\text{O}_3$ malzemesinin XRD analizinde metalik kobaltın piklerinden olan 51.60° ve 76.09° 'da herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu sonuç yüksek indirgeme sıcaklarında bile kobaltın CoAl_2O_4 yapısında kalabileceğinin bir göstergesidir. Alümina malzemesi ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen kalsinasyon işlemlerinde CoAl_2O_4 spinel yapısında bileşimler oluşabilmektedir. Bu yapıların indirgeme işlemleri oldukça zor olup, metaller indirgeme işlemi sonrasında metalik formda değil, CoAl_2O_4 formunda kalabilmektedir. Bu durum hazırlanan malzemenin katalitik aktivitesini olumsuz etkilemektedir. Reaksiyon sonuçları bölümünde elde edilen veriler, bu durumu desteklemektedir.



Şekil 4.6. $5\text{Co}@SGA$ ve $5\text{Ni}@SGA$ malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri (* $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

4.1.3. Ni-Co içerikli alümina destekli bimetalik katalizörlerin karakterizasyonları

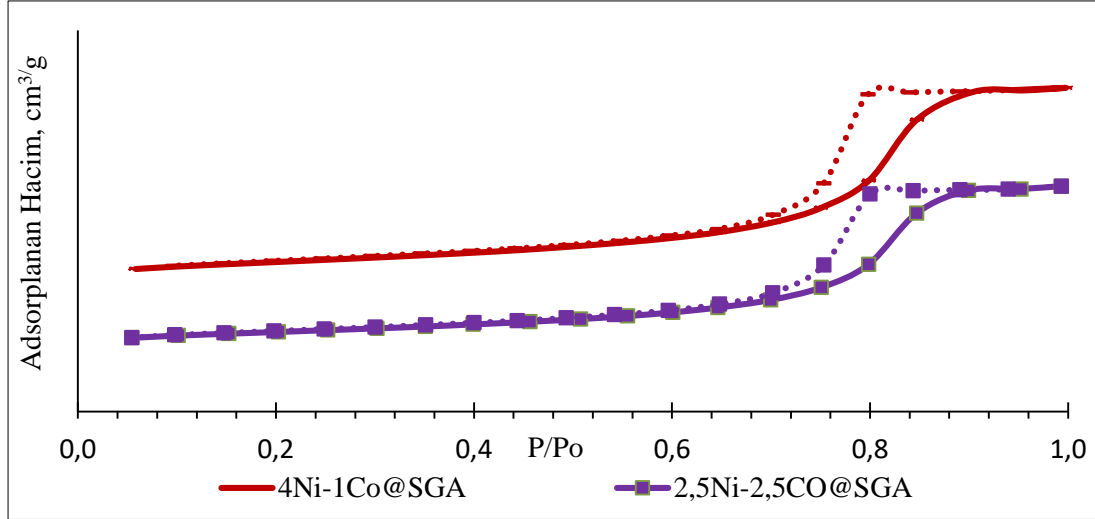
Literatürde, Co metalinin Ni metali ile kombinasyonunun sinerjik etkisinin, hazırlanan katalizörlerin buharlı reformlanma reaksiyonlarındaki katalitik aktivitesine olumlu bir etkisi olduğu belirtilmiştir [32, 33, 38]. Katalitik aktiviteyi artırması amacıyla, asetik asitin reformlanma reaksiyonu için kütlece %2,5 Ni ve Co içeren 2,5Ni-2,5Co@SGA ve kütlece %4Ni, %1Co içeren 4Ni-1Co@SGA bimetalik katalizörleri hazırlanmıştır. Reaksiyondan önce 800°C’de 6 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuşlar, 750°C’de 1 saat indirgeme işlemi ile asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda kullanılmak üzere hazır hale getirilmişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve yapısal özellikleri, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını kırınımı ve ICP-MS analizleri ile belirlenmiştir.

Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri ve ICP-MS analizleri sonucunda alümina destekli Ni ve Co içerikli katalizörlerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Ni-Co içerikli alümina destekli bimetalik katalizörlerin sentez yöntemi ve fiziksel özellikleri

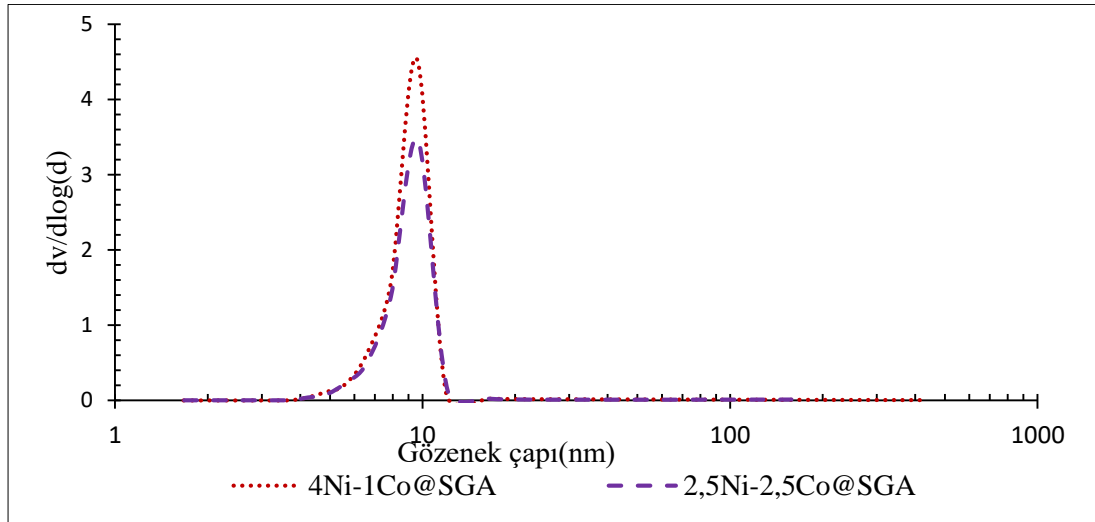
Katalizör	Sentez Metodu	Metal İçeriği	ICP-MS sonucu	Yüzey alanı, m ² /g	Ortalama gözenek çapı, nm	Ortalama gözenek hacmi, cc/g
2,5Ni-2,5Co@SGA	Birlikte Emdirme	%2,5Ni %2,5Co	%2,3Ni %2,15Co	181	12,94	0,5
4Ni-1Co@SGA	Birlikte Emdirme	%4Ni %1Co	%3,41Ni %0,73Co	227	12,22	0,52

2,5Ni-2,5Co@SGA ve 4Ni-1Co@SGA malzemelerinin farklı basınçlarda elde edilen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.7’ de verilmiştir. 2,5Ni-2,5Co@SGA ve 4Ni-1Co@SGA katalizörlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve sonuçları, 4Ni-1Co@SGA malzemesinin yüzey alanında diğer monometalik ve bimetalik katalizörlerden daha az bir düşüş olduğunu göstermektedir. Bu durumun, ilerleyen bölümlerdeki reaksiyon sonuçlarına bakıldığında, katalitik aktivitesini olumlu yönde etkilediği belirlenecektir. Ayrıca ICP-MS analizi ile 2,5Ni-2,5Co@SGA ve 4Ni-1Co@SGA katalizörlerinin sentezinde kullanılan metal oranının sentez sonrasında elde edilen metal oranıyla uyumlu olduğu ile belirlenmiştir.



Şekil 4.7. 2,5Ni-2,5Co@SGA ve 4Ni-1Co@SGA malzemelerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

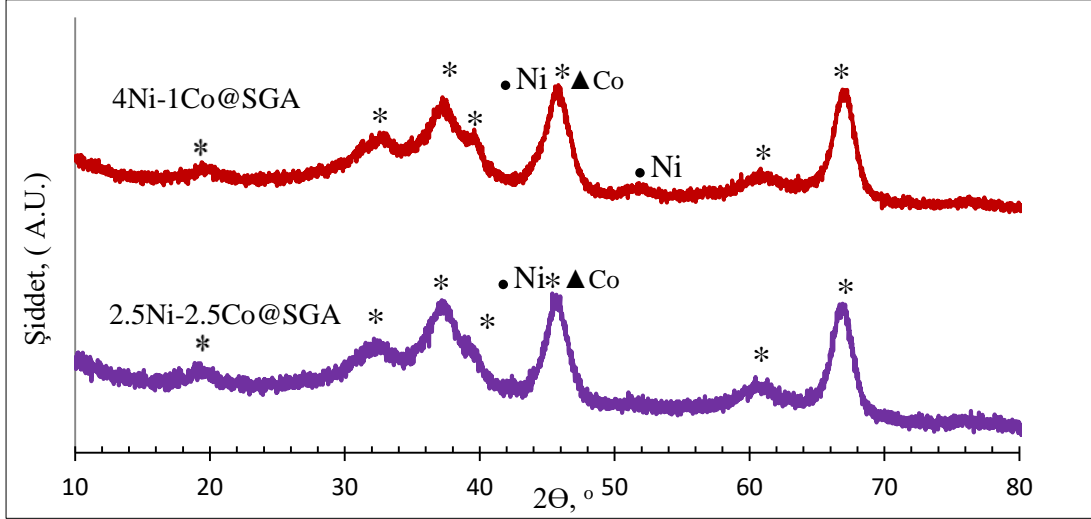
2,5Ni-2,5Co@SGA ve 4Ni-1Co@SGA N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda elde edilen gözenek çap dağılımı grafiği Şekil 4.8’de verilmiştir. Grafik, sentezlenen malzemelerin mezogözenekli ve tek tip bir gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. 2,5Ni-2,5Co@SGA ve 4Ni-1Co@SGA malzemelerinin gözenek çap dağılımı

Numunelerin 800°C’de 6 saat kalsinasyon, 750°C’de 1 saat süreyle indirgeme işlemi sonrasında elde edilen malzemelerin, X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.9’da verilmiştir.

X-ışını kırınımı desenlerine bakıldığında, katalizörlerin yapısındaki nikel içeriği %4'e (4Ni-1Co@SGA) yükseltildiğinde, yeni ve geniş bir pikin 50 ° ve 54° aralığında görünür hale geldiği belirlenmiştir. Tepe noktası 51.85°'de görülen bu pikin, elementel nikelin karakteristik pikinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.9. 2,5Ni-2,5Co@SGA ve 4Ni-1Co@SGA malzemelerinin X-ışını kırınım deseni(* γ -Al₂O₃)

4.1.4. Ni-Co-Mg içerikli alümina destekli trimetalik katalizörlerin karakterizasyonları

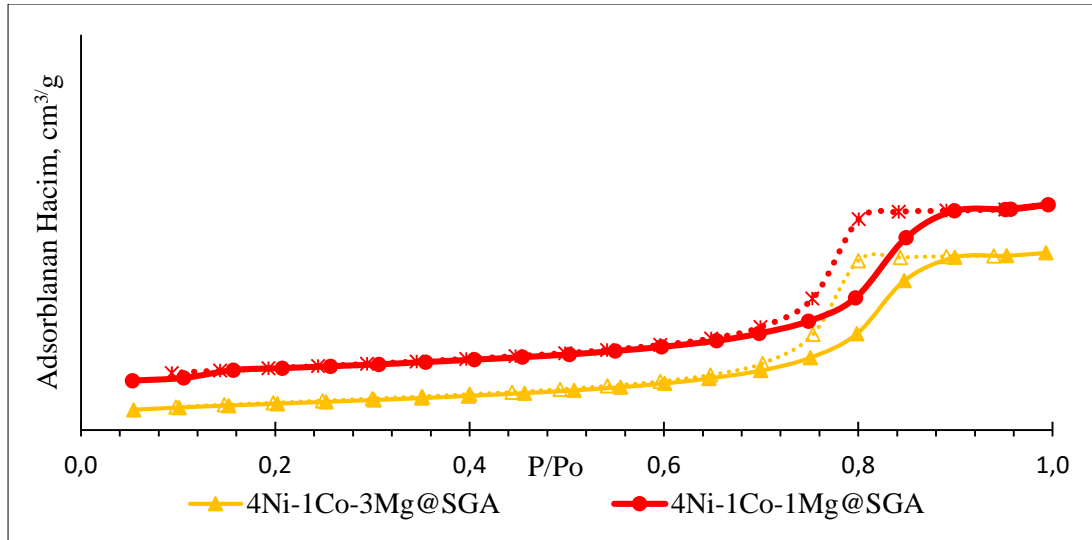
Literatür araştırmaları sonucunda Mg, Ca, K gibi alkali metallerin, katalizör yapısına ilavesiyle katalizör yüzeyindeki asitliği azalttığı belirlenmiştir. Mg metalinin alümina destek malzemesine ilavesiyle oluşan MgAl₂O₄ spinel oluşumunun, katalizör yüzeyindeki asitliği azaltarak, katalitik aktiviteyi arttırdığı ve aynı zamanda kok oluşumunu azalttığı vurgulanmaktadır [39-42]. Katalitik aktiviteyi arttırmak ve reaksiyon sonrasında katalizör yüzeyindeki kok birikimini azaltmak amacıyla, asetik asitin reformlanma reaksiyonu için Ni, Co ve Mg içerikli katalizörler birlikte emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Reaksiyondan önce 800°C'de 6 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuşlar ve 750°C'de 1 saat indirgeme işlemi ile asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda kullanılmak üzere hazır hale getirilmişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal özellikleri, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını kırınımı deseni ve ICP-MS analizleri ile belirlenmiştir.

Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri ve ICP-MS analizleri sonucunda alümina destekli Ni-Co-Mg içerikli katalizörlerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Ni-Co-Mg içerikli alümina destekli bimetalik katalizörlerin sentez yöntemi ve fiziksel özellikleri

Katalizör	Sentez Metodu	Metal İçeriği	ICP-MS sonucu	Yüzey alanı, m ² /g	Ortalama gözenek çapı, nm	Ortalama gözenek hacmi, cc/g
4Ni-1Co-1Mg@SGA	Birlikte Emdirme	%4Ni %1Co %1Mg	%3,09Ni %0,73Co %0,73Mg	200	12,26	0,53
4Ni-1Co-3Mg@SGA	Birlikte Emdirme	%4Ni %1Co %3Mg	%3,10Ni %1,07Co %2,64Mg	180	12,21	0,50

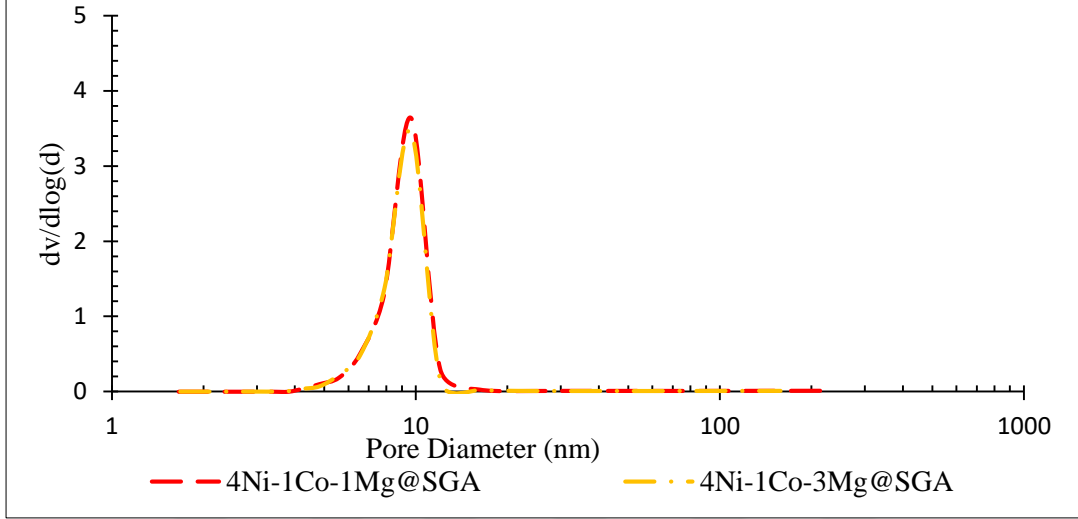
Şekil 4.10'da verilen 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin farklı basınçlarda belirlenen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve sonuçları, hazırlanan malzemenin Tip IV ile uyumlu olup, malzemenin mezogözenekli yapıda olduğunu belirtmektedir. Çizelge 4.5' te yapıya Mg metalinin ilavesi ile yüzey alanının 180 m²/g'a kadar düştüğü görülmektedir. Ayrıca ICP-MS analizi ile 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin sentezinde kullanılan metal oranının sentez sonrasında elde edilen metal oranıyla uyumlu olduğu ile belirlenmiştir.



Şekil 4.10. 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA malzemelerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

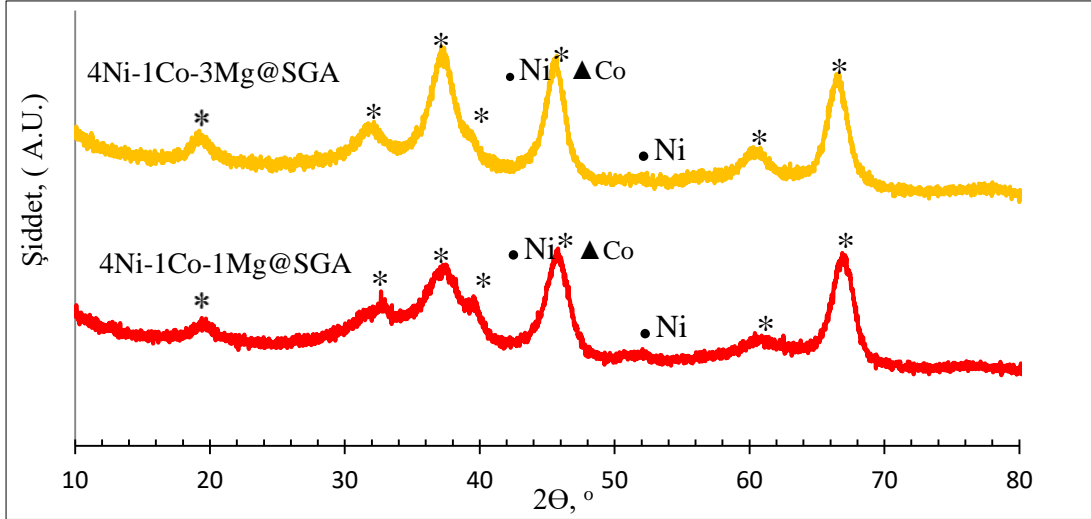
4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda elde edilen gözenek çap dağılımı grafiği Şekil 4.11'de

verilmiştir. Hazırlanan malzemelerin mezogözenekli ve tek tip bir gözenek yapısına sahip olduğu grafikte görülmektedir.



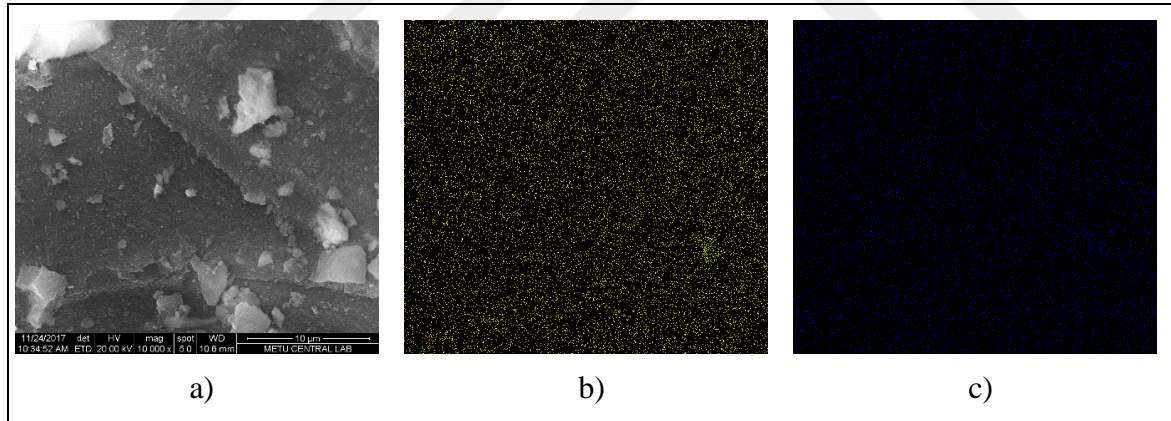
Şekil 4.11. 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA malzemelerinin gözenek çap dağılımı

Numunelerin 800°C’de 6 saat kalsinasyon ve 750°C’de 1 saat süreyle H₂ gazı ile indirgeme işlemi sonrasında elde edilen malzemelerin, X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.12’de verilmiştir. Bimetalik katalizörlerde X-ışını kırınımı desenlerine bakıldığında, 4Ni-1Co@SGA katalizöründe, 50° ve 54° aralığında, yeni ve geniş bir pikin meydana geldiği belirtilmişti. Bu pikin 51.85°’deki nikelin karakteristik pikinden kaynaklandığı düşünülmüştür. 4Ni-1Co@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin 51.9° pikindeki nikel kristal boyutu Scherrer denklemi ile hesaplandığında, sırasıyla kristal boyutların 3 nm ve 2 nm olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar, Ni metalinin yapıya ilavesinin nikel partiküllerinin kristal boyutunu artırdığı ancak Mg metalinin yapıya ilavesinin ise katalizörlerin yapısındaki elementel nikelin kristal boyutunu azalttığı belirlenmiştir. Mg ilavesi ile katalizör yapısındaki bu değişimin katalitik aktiviteye etkisi reaksiyon sonuçları bölümünde tartışılmıştır. Hesaplamalar, EK-2’de verilmiştir. Ayrıca Mg içerikli katalizörlerin X-ışını kırınımı analizi sonucunda elde edilen grafikte MgO piki gözlenmemiştir.



Şekil 4.12. 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA malzemelerinin X-ışını kırınım deseni (* γ -Al₂O₃)

4Ni-1Co-@SGA katalizörüne ait SEM görüntüsü ve nikel ve kobalt metallerinin SEM-EDX haritası Şekil 4.13’de verilmiştir. SEM-EDX analizi nikel ve kobalt metallerinin mezogözenekli alümina katalizörü içinde çok iyi dağıldığını göstermektedir.



Şekil 4.13. 4Ni-1Co@SGA katalizörünün a) SEM görüntüsü b) Ni haritası (yeşil noktalar nikel metaline aittir) c) Co haritası (mavi noktalar kobalt metaline aittir)

4.2. Asetik Asitin Su Buharı Reformlanma Reaksiyonu Deneysel Sonuçları

Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu; atmosferdeki karbondioksit konsantrasyonunun düşürülmesi açısından önemlidir. Ancak, asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonu sırasında metanın parçalanması ve karbondioksite dönüşüm (Boudouard) gibi bazı yan reaksiyonlarda oluşabilmektedir. Bu yan reaksiyonlar sonucu

oluşan kok, katalizörün deaktivasyonuna yol açarak hidrojen verimini olumsuz etkilemektedir. Kok oluşumu katalizörün kararlılığıyla da ilgilidir.

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, kok oluşumunu azaltarak hidrojen verimini en yüksek seviyeye çıkaran katalizörlerin kullanımına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Katalitik aktivite testleri 750°C’de, toplam akış hızı 82,5 ml/dk olacak şekilde, AA/H₂O/Ar molar oranı 1/2,5/2 alınarak 3 saat süreyle gerçekleştirilmiş ve deneysel sonuçlar gaz kromatografi cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Aktivite testleri sonucunda en yüksek hidrojen seçiciliğini ve en düşük kok oluşumunu gösteren en kararlı katalizör ile farklı reaksiyon sıcaklıklarında (550-750°C) sıcaklık taraması yapılmıştır.

Katalitik aktivite test çalışmalarında kullanılan katalizörlerin aktivitelerinin değerlendirilebilmesi için reaksiyonda reaktan olarak kullanılan asetik asitin dönüşümü, reaksiyon sonrası meydana gelen ürünlerin ise seçicilikleri hesaplanmıştır. Örnek hesaplama EK-1’ de verilmiştir. Asetik asit dönüşümü Eşitlik 4.1’ de tanımlanmıştır.

$$X_{AA} = \frac{AA_{giren} - AA_{çıkan}}{AA_{çıkan}} \quad (4.1)$$

Asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin seçicilikleri, harcanan asetik asit miktarına göre hesaplanmıştır. Oluşan H₂, CO, CH₄ ve CO₂ ürünlerinin seçicilik hesabı Eşitlik 4.2’ de verilmiştir.

$$S_i : \frac{F_i}{F_{AcOH_{reacted}}} \quad (i: H_2, CO, CH_4 \text{ ve } CO_2) \quad (4.2)$$

Yüzde Hidrojen Seçiciliği:

$$\% SH_2 = \frac{SH_2}{4(1\text{mol asetik asite karşı } 4 \text{ mol hidrojen})} \times 100 \quad (4.3)$$

Bu çalışma kapsamında asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda kullanılan katalizörlerin aktivite test sonuçları incelenmiştir. Katalizörlerde nikel, kobalt ve magnezyum metallerinin aktivite test sonuçlarındaki hidrojen seçiciliğine etkileri tartışılmıştır.

4.2.1. Saf alümina katalizörünün aktivite test sonuçları

Çalışma kapsamında hazırlanan alümina destekli farklı metal içerikli katalizörlerin aktivite test çalışmaları 750°C’de, AA/H₂O/Ar molar oranı 1/2,5/2 alınarak 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Katalizörler ile aktivite test çalışmaları yapılmadan önce boş reaktör ile reaksiyon gerçekleştirilmiş, % 65 asetik asit dönüşümü elde edilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen ürünlerde asetik asitin yanı sıra CH₄ ve CO₂ gazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunda yan reaksiyon olan dekarboksilasyon reaksiyonunun meydana geldiğini göstermektedir.

Saf alümina katalizörü ile gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda elde edilen ürün dağılım yüzdeleri, hidrojen seçiciliği (%) ve asetik asit dönüşümü Çizelge 4.6’da verilmiştir.

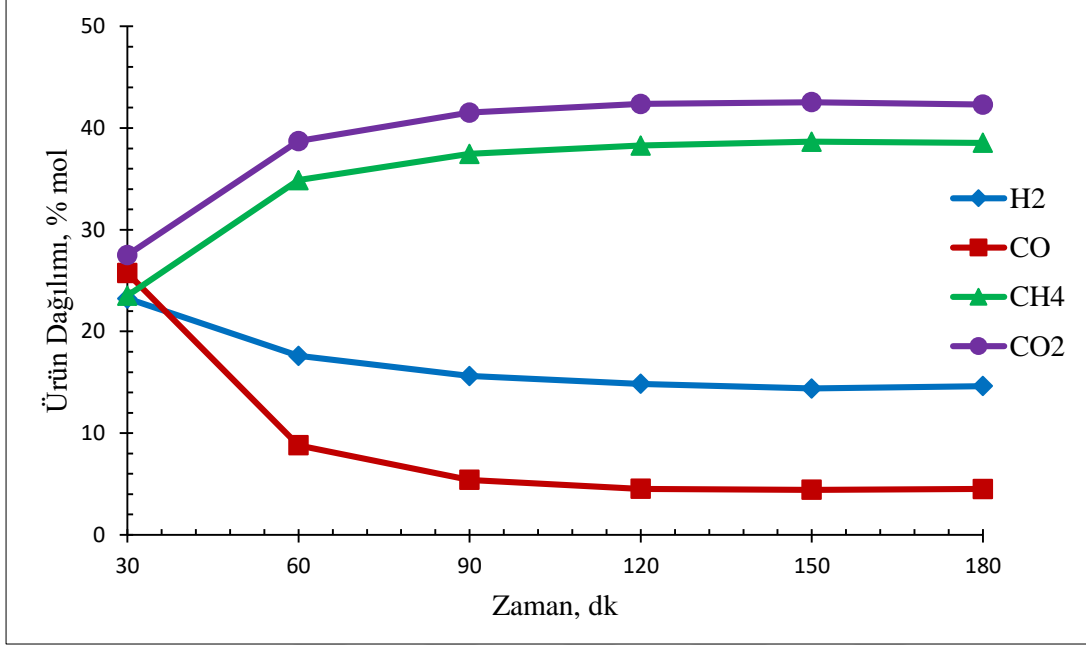
Çizelge 4.6. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda test edilen SGA katalizörünün aktivite verileri

Katalizör	T, °C	Asetik Asit Dönüşümü, %	H ₂ Seçiciliği %	Ürün Dağılımı, %			
				H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
SGA	750	83	10	17	9	35	39

Gerçekleştirilen 750°C’de 3 saatlik aktivite testleri sonucunda, alümina malzemesinin hidrojen seçiciliği %10 olarak hesaplanmıştır. Aktivite testi sonucunda, asetik asit dönüşüm oranı %83 olarak bulunmuştur. Alümina malzemesi asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu için tek başına yeterli hidrojen verimini ve asetik asit dönüşümünü sağlayamayarak düşük katalitik aktivite göstermiştir. Bu sonuç, SGA katalizörü ile gerçekleştirilen aktivite testinde, buharlı reformlanmadan daha fazla, termal parçalanma ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$), dekarboksilasyon ($\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$) ve ters su gazı reaksiyonları ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) gibi yan reaksiyonların gerçekleşmesinden kaynaklandığı şeklinde açıklanabilir.

Şekil 4.14’de alümina katalizörünün 750°C’de asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda aktivite testi sonucu oluşan ürünlerin dağılım grafiği verilmiştir. Ürün

dağılım grafiğine göre katalitik aktivitenin yetersiz ancak katalizörün kararlı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.14. Alümina katalizörünün asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonundaki aktivite testi sonucu oluşan ürünlerin dağılım grafiği

4.2.2. Ni ve/veya Co içerikli alümina katalizörlerinin aktivite test sonuçları

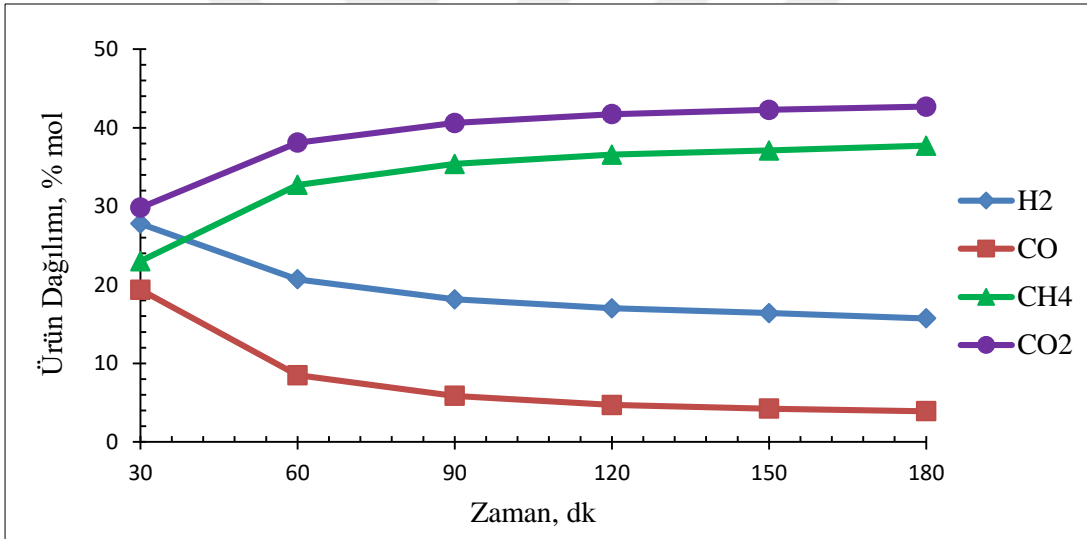
Alümina malzemesi ile gerçekleştirilen aktivite testi sonucunda malzemenin tek başına yeterli aktivite göstermediği belirlenmiştir. Katalitik aktiviteyi ve asetik asit dönüşümünü arttırmak amacıyla yapıya Co(mono) metali emdirme yöntemi ile eklenmiştir. Literatür araştırmaları sonucunda, Co metalinin, buharlı reformlanma reaksiyonlarında yüksek aktivite ve karbon oluşumuna dirençli olduğu gösterilmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda literatürde belirtilen iyi oran (kütlece %5) ile Co metali, alümina yapısına katılmıştır [33, 46, 47, 50, 52].

5Co@SGA katalizörü ile gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda elde edilen ürün dağılım yüzdeleri, hidrojen seçiciliği (%) ve asetik asit dönüşümü Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda test edilen 5Co@SGA katalizörünün aktivite verileri

Katalizör	T, °C	Asetik Asit Dönüşümü, %	H ₂ Seçiciliği %	Ürün Dağılımı, %			
				H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
5Co@SGA	750	93	12	19	9	34	39

Şekil 4.15’de 5Co@SGA de katalizörünün 750°C’de 3 saatlik asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda aktivite testi sonucu oluşan ürünlerin dağılım grafiği verilmiştir. Ürün dağılım grafiğine göre, alümina malzemesine Co metalinin eklenmesinin katalitik aktiviteye önemli bir etkisinin olmadığı ancak katalizörün kararlı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.15. 5Co@SGA katalizörünün asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda aktivite testi sonucu oluşan ürünlerin dağılım grafiği

Çizelge 4.7’ye ve Şekil 4.15’e bakıldığında, 5Co@SGA katalizörü, saf alümina katalizörüne göre asetik asit dönüşümünü %93’e kadar arttırmıştır. Ancak hidrojen seçiciliğini %12’ye kadar arttırabilmiştir. Bu sonuç, 5Co@SGA katalizörü varlığında asetik asitin daha çok parçalanarak CH₄ ve CO₂’e dönüştüğünün göstergesidir. Literatür araştırmalarında Co metali buharlı reformlanma reaksiyonlarında yüksek aktivite göstermektedir. Ancak bu çalışmada, yüksek kalsinasyon sıcaklığı (800°C) nedeniyle Co metalinin alümina malzemesi ile etkileşime girerek CoAl₂O₄ spinel yapısını oluşturduğu ve indirgeme işleminden sonra bile metalik forma geçememesinin düşük katalitik aktivitenin

temel nedenlerinden biri olduğu düşünülmektedir. Ayrıca Co metali oksitlenmeye yatkın bir metal olduğundan, indirgeme işlemi sonrasında reaktörden çıkarılarak reaksiyona girene kadar geçen sürede metalik kobaltın oksitlenebildiği, literatür araştırmalarında belirtilmiştir. Çalışmamızdaki 5Co@SGA katalizörünün yeterli katalitik aktivite vermemesini bu literatür araştırmaları da desteklemiştir [15, 30, 32, 50, 52, 57].

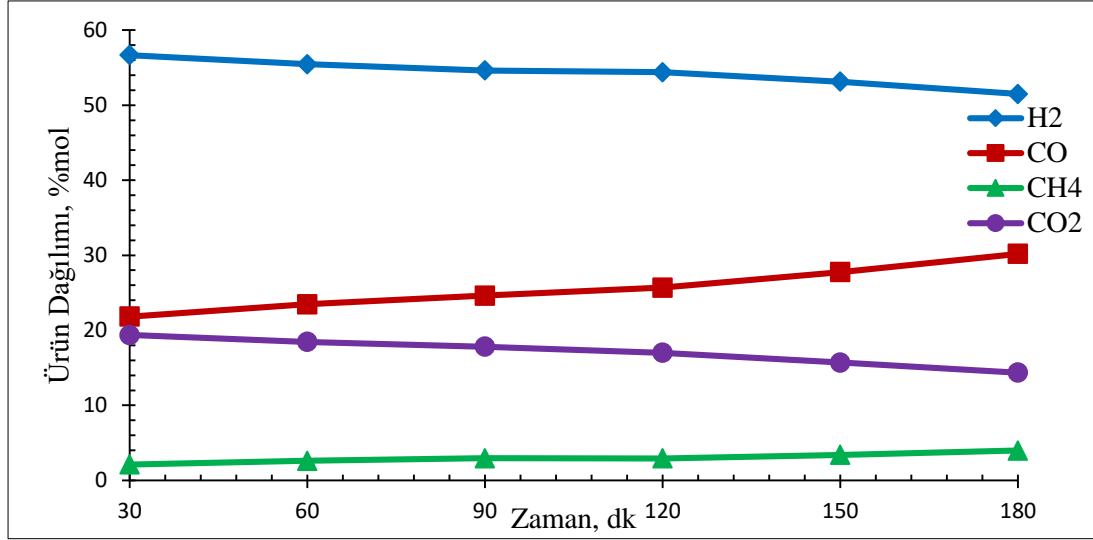
Literatür araştırmalarında nikel içerikli katalizörlerin C-C, C-H ve C-O bağlarını kırarak reformlanma reaksiyonlarında yüksek aktivite verdiği bilinmektedir. Ayrıca, Ni ve Co içerikli bimetalik katalizörlerin, Ni ve Co metallerinin olumlu sinerjik etkisi ile reformlanma reaksiyonlarında kok birikimini önemli ölçüde azalttığı belirlenmiştir [32, 38]. Bu araştırmalar doğrultusunda, çalışmaya Ni-Co içerikli bimetalik katalizörler ile devam edilmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan 2,5Ni-2,5Co@SGA ve 4Ni-1Co@SGA bimetalik katalizörlerinin aktivite test çalışmaları 750°C’de, AA/H₂O/Ar molar oranı 1/2,5/2 alınarak 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

2,5Ni-2,5Co@SGA ve 4Ni-1Co@SGA bimetalik katalizörleri ile gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda elde edilen ürün dağılım yüzdeleri, hidrojen seçiciliği (%) ve asetik asit dönüşümü Çizelge 4.8’de verilmiştir.

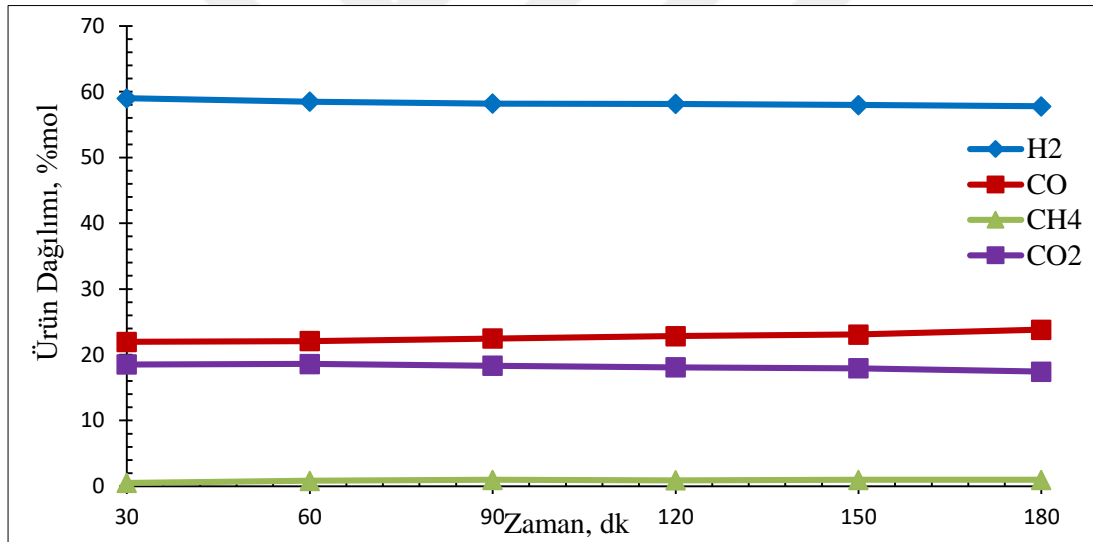
Çizelge 4.8. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda test edilen 2,5Ni-2,5Co@SGA ve 4Ni-1Co@SGA katalizörlerinin aktivite verileri

Katalizör	T, °C	Asetik Asit Dönüşümü, %	H ₂ Seçiciliği %	Ürün Dağılımı, %			
				H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
2,5Ni-2,5Co@SGA	750	95	60	54	26	3	17
4Ni-1Co@SGA	750	95	70	58	23	0,9	18

Şekil 4.14’de 2,5Ni-2,5Co@SGA ve Şekil 4.15’de 4Ni-1Co@SGA katalizörlerinin 750°C’de 3 saatlik asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda aktivite testi sonucu oluşan ürünlerin dağılım grafiği verilmiştir.



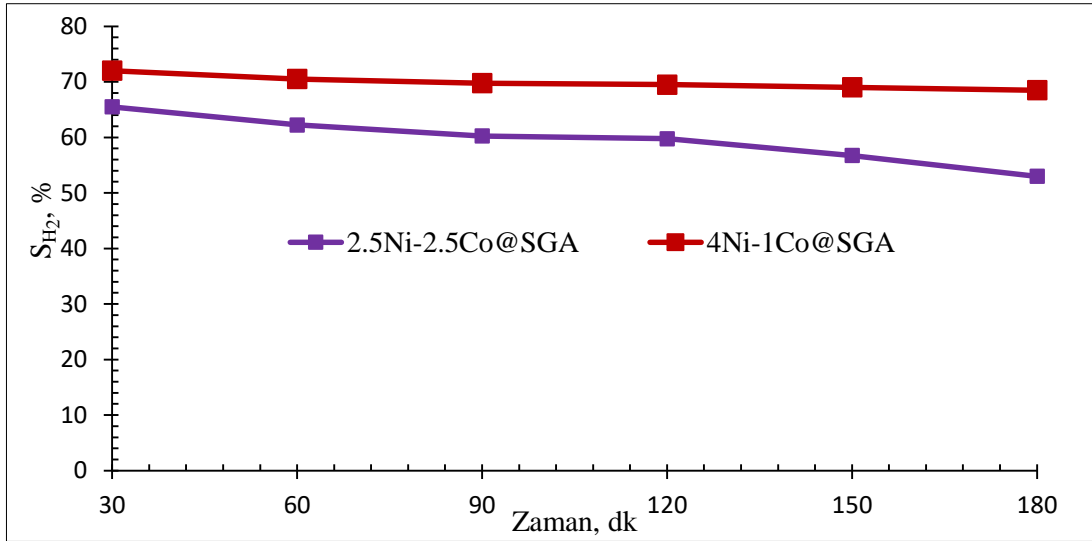
Şekil 4.16. 2,5Ni-2,5Co@SGA katalizörünün asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda aktivite testi sonucu oluşan ürünlerin dağılım grafiği



Şekil 4.17. 4Ni-1Co@SGA katalizörünün asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda aktivite testi sonucu oluşan ürünlerin dağılım grafiği

Çizelge 4.8'e ve ürün dağılım grafiklerine bakıldığında, alümina desteğine aynı anda Ni ve Co ilavesiyle oluşturulmuş katalizörlerde hidrojen seçiciliği ve asetik asit dönüşümü monometalik Co içerikli katalizöre göre oldukça artmıştır. Ni metali C-C, C-H ve C-O bağlarını kırarak aktiviteyi ve asetik asit dönüşümünü artırmıştır. Co metalinin Ni metali ile kombinasyonunun sinerjik etkisi hazırlanan katalizörlerin buharlı reformlanma reaksiyonlarındaki katalitik aktivitesine olumlu bir etkisi olmuştur [15, 30, 32, 50, 52, 55]. Sentezlenen katalizörlerde oluşan Ni-Co alaşımının Co metalinin indirgenabilirliğini arttırarak katalitik aktivitenin arttırıldığı belirlenmiştir [65]. 2,5Ni-2,5Co katalizöründe

hidrojen seçiciliği %60'a ulaşmış ancak 2. saatin sonundan itibaren kararlı yapısı, katalizör yüzeyindeki kok oluşumunun gözenekleri tıkanmasından kaynaklı olarak bozulmuştur. Alümina desteğine aynı anda %4Ni ve %1Co ilavesiyle oluşturulmuş 4Ni-1Co@SGA katalizörünün 750⁰C sıcaklıkta 3 saat süren asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonunda, en yüksek hidrojen seçiciliğini ve en yüksek asetik asit dönüşümünü verdiği görülmektedir. Katalitik aktivite testleri sonucunda 4Ni-1Co@SGA katalizörünün asetik asit dönüşümü %95, hidrojen seçiciliği %70 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.18'de, 2,5Ni-2,5Co@SGA ve 4Ni-1Co@SGA katalizörlerinin hidrojen seçicilikleri 3 saat boyunca gerçekleştirilen asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda verilmiştir.



Şekil 4.18. 2,5Ni-2,5Co@SGA ve 4Ni-1Co@SGA katalizörlerinin hidrojen seçicilikleri (%)

4Ni-1Co@SGA katalizöründe neredeyse hiç CH₄ oluşumu meydana gelmemiş bu durum asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunda, Ni-Co içerikli katalizörlerin, dekarboksilasyon (CH₃COOH → CH₄ + CO₂) reaksiyonunu azaltıp, buharlı reformlanma reaksiyonunun oluşumunu artırarak, hidrojen verimini artırdığı belirlenmiştir.

Monometalik 5Ni@SGA ve bimetalik 4Ni-1Co@SGA katalizörlerinin farklı sıcaklıklarda aktivite test sonuçları

Co metalinin Ni metali ile kombinasyonunun sinerjik etkisinin görülebilmesi amacıyla, sadece Ni(mono) içerikli alümina destekli katalizörün katalitik aktivitesi farklı sıcaklıklarda asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda incelenmiş ve 4Ni-1Co@SGA katalizörü ile karşılaştırılmıştır. Katalizörlerin aktivite verileri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda test edilen 5Ni@SGA ve 4Ni-1Co@SGA katalizörlerinin aktivite verileri

Katalizörler	T, °C	Asetik asit Dönüşümü, %	H ₂ Seçiciliği, %	Ürün Dağılımı, %			
				H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
4Ni-1Co@SGA	750	95	70	58	23	0,9	18
4Ni-1Co@SGA	550	81	59	54	7	4,5	34,5
5Ni@SGA	550	76	35	41	8	3	48
5Ni@SGA	750	100	71	52,4	19,9	0,7	27

Çizelge 4.9'daki verilere bakılarak, 750°C sıcaklıkta 5Ni@SGA katalizörünün asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda asetik asit dönüşümünün %100 ve hidrojen seçiciliğinin %71 olarak hesaplandığı görülmektedir. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda 750°C'de 3 saatlik asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda 5Ni@SGA katalizörü oldukça yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Ancak farklı sıcaklıklarda yapılan asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonuçlarında, düşük sıcaklıkta (550°C) 5Ni@SGA katalizörünün katalitik aktivitesinin ve asetik asit dönüşümünün reaksiyon sıcaklığının düşmesiyle oldukça azaldığı belirlenmiştir. 4Ni-1Co@SGA katalizöründe ise reaksiyon sıcaklığının düşmesi ile katalitik aktivite azalmış ancak bu azalma 5Ni@SGA katalizöründeki düşüş kadar fazla olmamıştır. Bu sonuç, Co metalinin yapıya eklenmesinin Ni-Co alaşımını oluşturarak özellikle düşük sıcaklıklarda katalitik aktiviteyi arttırdığını göstermektedir. Sentezlenen monometalik ve bimetalik katalizörler arasında 4Ni-1Co@SGA katalizörü asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonlarında hem yüksek hem düşük sıcaklıkta yüksek aktivite vermesi ile termodinamik denge sınırına yaklaşan en iyi katalizördür.

4.1.3. Ni-Co-Mg içerikli alümina destekli trimetalik katalizörlerin aktivite test sonuçları

Literatür araştırmaları sonucunda Mg, Ca, K gibi alkali metallerin, katalizör yapısına ilavesiyle katalizör yüzeyindeki asitliği azalttığı belirlenmiştir [9, 39-42]. Mg metalinin alümina destek malzemesine ilavesiyle oluşan MgAl₂O₄ spinel oluşumunun, katalizör yüzeyindeki asitliği azaltarak, katalitik aktiviteyi arttırdığı ve aynı zamanda kok oluşumunu azalttığı vurgulanmaktadır [39-42]. Bu araştırmalar doğrultusunda, çalışmaya

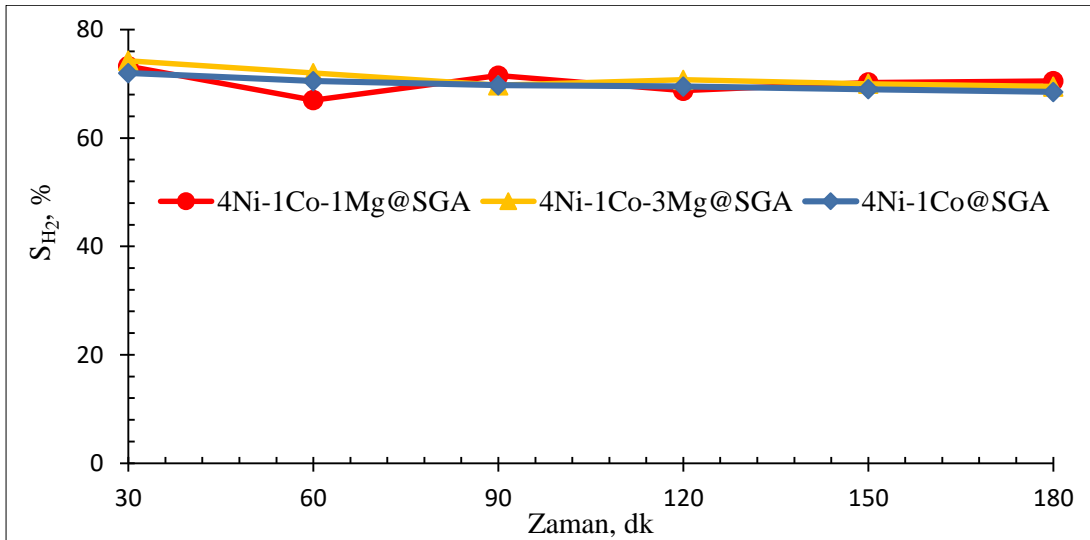
Ni-Co-Mg içerikli trimetalik katalizörler ile devam edilmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA bimetalik katalizörlerinin aktivite test çalışmaları 750°C’de, AA/H₂O/Ar molar oranı 1/2,5/2 alınarak 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA trimetalik katalizörleri ile gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda elde edilen ürün dağılım yüzdeleri, hidrojen seçiciliği (%) ve asetik asit dönüşümü Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda test edilen 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin aktivite verileri

Katalizör	T, °C	Asetik Asit Dönüşümü, %	H ₂ Seçiciliği, %	Ürün Dağılımı, %			
				H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
4Ni-1Co-1Mg@SGA	750	100	70	58	23	0,3	18
4Ni-1Co-3Mg@SGA	750	100	71	59	22	0,7	18

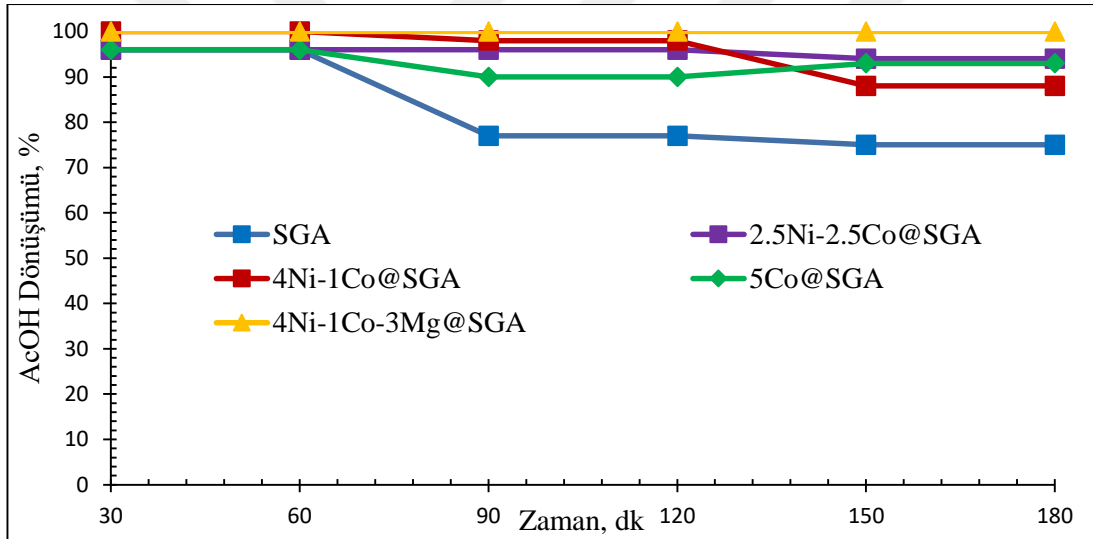
Şekil 4.19’da, 4Ni-1Co@SGA, 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin hidrojen seçicilikleri 3 saat boyunca gerçekleştirilen asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda verilmiştir.



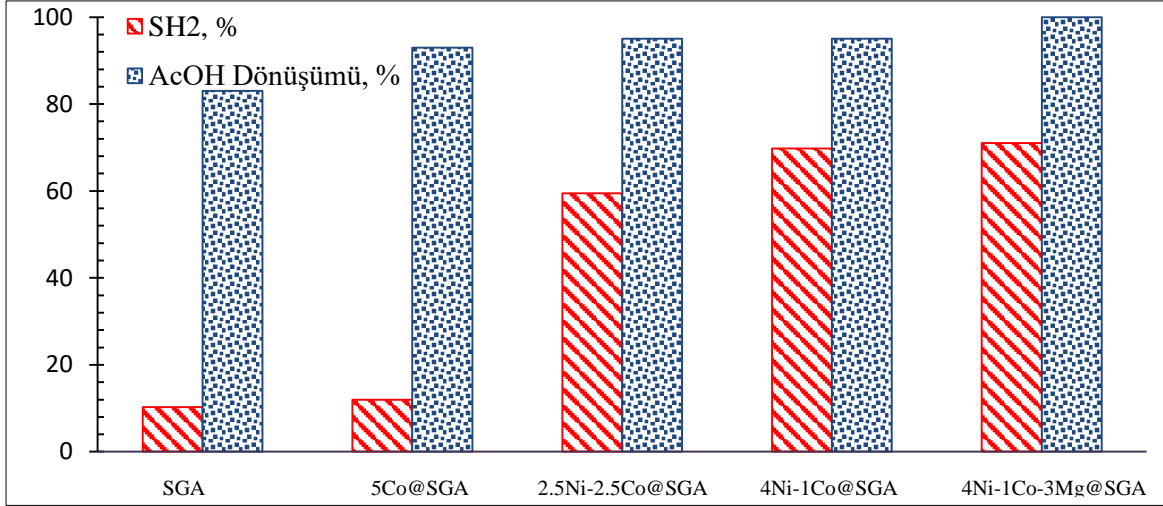
Şekil 4.19. 4Ni-1Co@SGA, 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin katalizörlerinin hidrojen seçicilikleri (%)

Asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunda alümina desteğine Ni, Co metalleri ile birlikte aynı anda Mg ilavesi ile sentezlenen 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin aktivite testleri sonucunda, 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizöründe, 4Ni-1Co@SGA katalizörüne göre hidrojen seçiciliğinde önemli bir değişim olmazken, CH₄ oluşumu azalmış, asetik asit dönüşümü %100' e ulaşmıştır. Bu sonuç katalizör yüzeyindeki karbon birikiminin azalmasından kaynaklanmakta olup kok analizi bölümünde ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Şekil 4.20'de sentezlenen SGA, 5Co@SGA, 2,5Ni-2,5Co@SGA, 4Ni-1Co@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerin asetik asit dönüşümü ve Şekil 4.21'de sentezlenen katalizörlerin sırasıyla asetik asit dönüşümü ve hidrojen seçicilikleri (%) verilmiştir.



Şekil 4.20. Sentezlenen katalizörlerin asetik asit dönüşümleri



Şekil 4.21. Sentezlenen katalizörlerin hidrojen seçicilikleri (%) ve asetik asit dönüşümleri

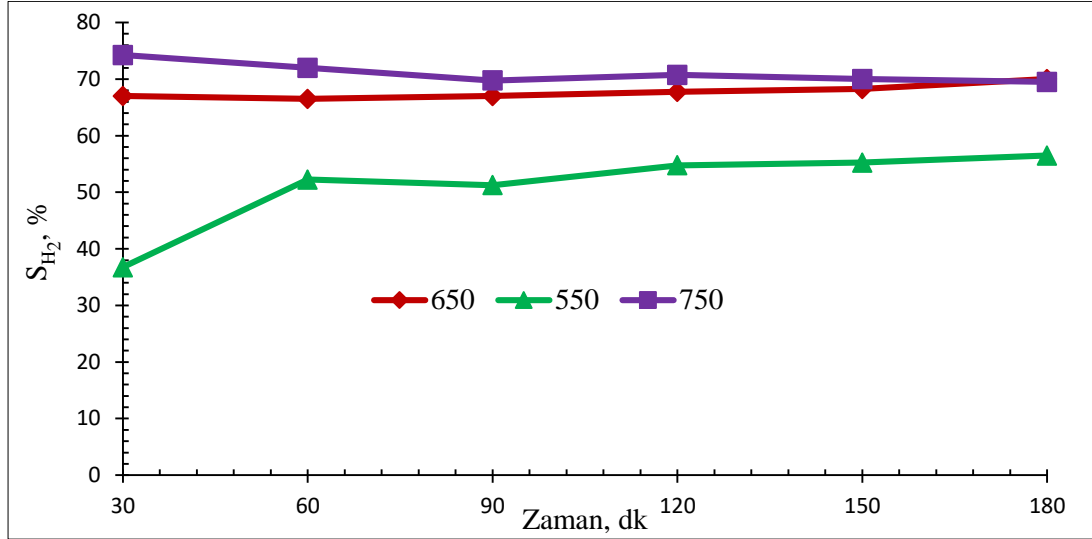
Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, 750⁰C sıcaklıkta 3 saat süren asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonunda, 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörünün sentezlenen katalizörlerden daha iyi hidrojen seçiciliği ve yüksek asetik asit dönüşümünü verdiği görülmektedir.

Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda katalizörler arasında en yüksek aktivite gösteren ve kararlı bir katalizör olan 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörünün farklı sıcaklıklarda katalitik aktiviteleri incelenmiştir. 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörünün aktivite testleri sonucunda elde edilen ürün dağılım yüzdeleri, hidrojen seçiciliği (%) ve asetik asit dönüşümü Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda 550-750⁰C’deki aktivite verileri

Katalizörler	T, °C	Asetik Asit Dönüşümü, %	H ₂ Seçiciliği %	Ürün Dağılımı, %			
				H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
4Ni-1Co-3Mg@SGA	750	100	71	59	22,1	0,7	18,2
4Ni-1Co-3Mg@SGA	650	76	68	57	17	1,9	24
4Ni-1Co-3Mg@SGA	550	41	55	52	10	3,7	34

Şekil 4.22’de 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörünün asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda 550-750°C sıcaklık aralığındaki hidrojen seçicilikleri (%) verilmiştir.



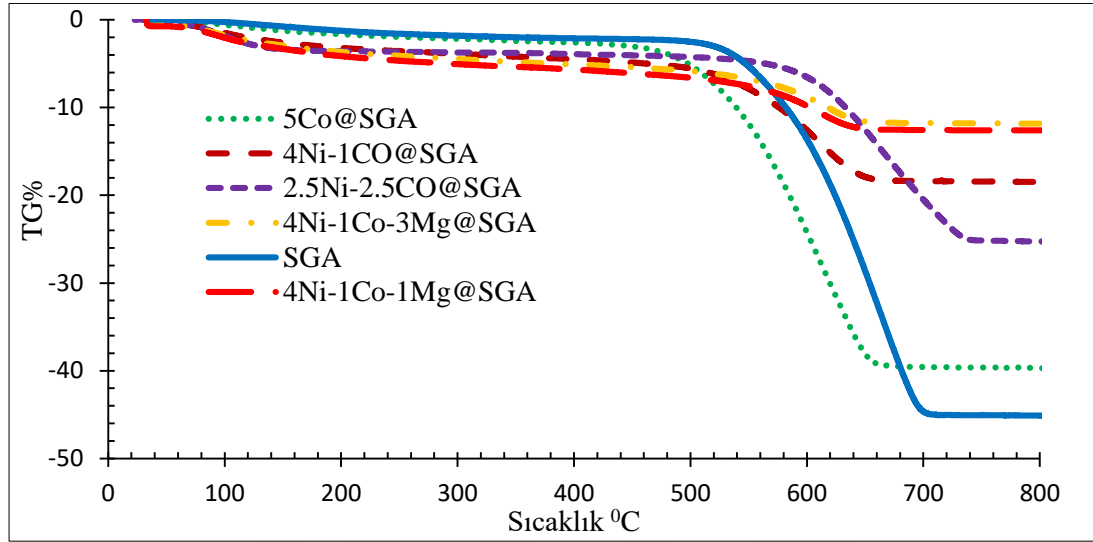
Şekil 4.22. 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörünün 550-750°C sıcaklık aralığındaki katalitik aktivite sonunda hidrojen seçicilikleri (%)

4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda 550-750°C’deki aktivite verileri sonucunda reaksiyon sıcaklığı düşükçe katalitik aktivitenin ve asetik asit dönüşümünün azaldığı belirlenmiştir. Sıcaklık düşükçe istenmeyen CH₄ ve CO₂ gazlarının ürün dağılım yüzdesinin artması ısı veren bir reaksiyon olan asetik asitin dekarboksilasyonu ($\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$) reaksiyonun meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır.

4.3. Karbon Analizi Sonuçları

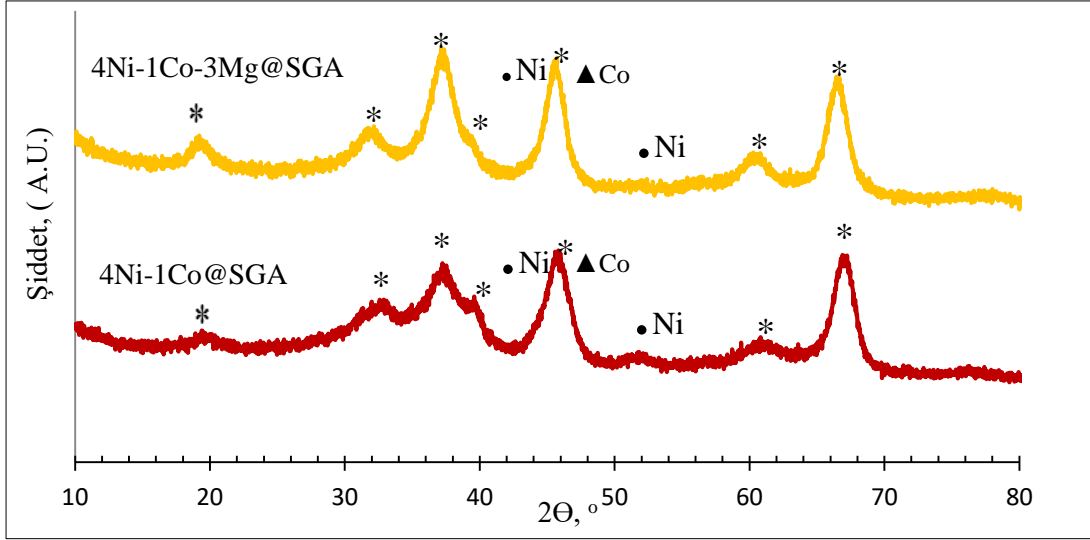
Gerçekleştirilen asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonu aktivite testlerinde meydana gelen yan reaksiyonlardan metanın parçalanması ve karbondioksit dönüşüm (Boudouard) reaksiyonları sonucunda çıkan karbon; kok oluşumuna sebep olarak, katalizörün katalitik aktivitesini önemli ölçüde düşürmektedir. Boudouard reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olduğundan düşük sıcaklıklarda ortaya çıkarken, metan parçalanma endotermik reaksiyonu yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkmaktadır. Reaksiyon sonrası karbon analizi için TGA-DTA ve SEM analizlerinden yararlanılmıştır.

Şekil 4.23’de sentezlenen SGA, 5Co@SGA, 2,5Ni-2,5Co@SGA, 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin 750°C’de 3 saatlik asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu testlerinden sonra yapılan TGA analizi sonuçları verilmiştir.



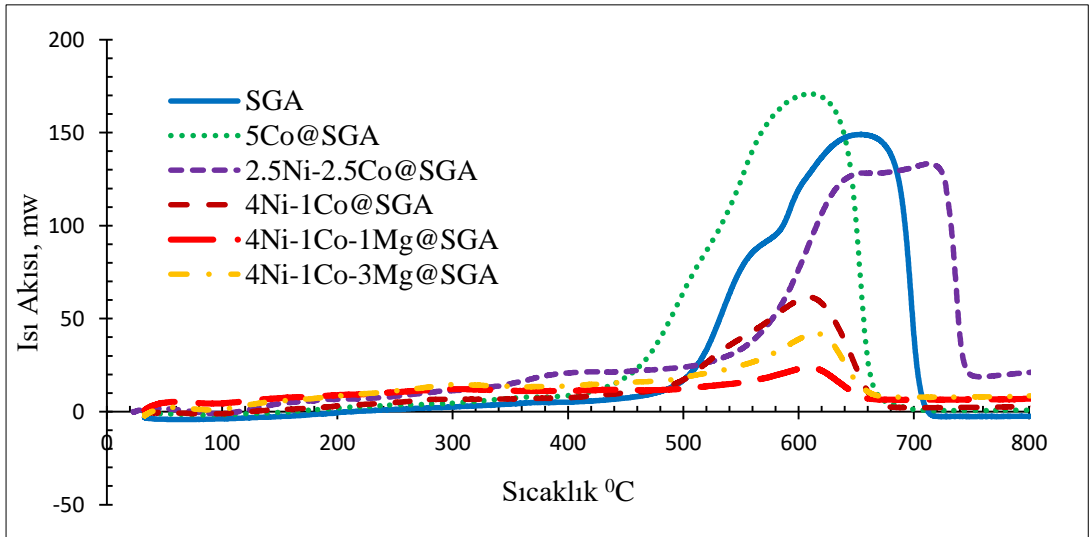
Şekil 4.23. Reaksiyon sonrası SGA, 5Co@SGA, 2,5Ni-2,5Co@SGA, 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin TGA analiz sonuçları

TGA analizlerinde 400°C’ye kadar olan kütle kayıplarının katalizör yapısında bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. 400-900°C arasındaki kütle kayıplarının da katalizör üzerinde oluşan karbondan kaynaklanılabileceği saptanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin TGA analizi sonuçlarına göre, en yüksek kok oluşumu saf SGA katalizöründe görülmüştür. Önceki bölümlerde belirttiği edildiği gibi, 5Co@SGA katalizörü katalitik aktiviteye artırsa da kok oluşumuna engel olamamıştır. Katalizör yapısına Ni metalinin eklenmesi ile reaksiyon sonucu oluşan CH₄ gazının mol yüzdesi düşerek, metanın parçalanması (CH₄→C+2H₂) yan reaksiyonunun oluşumu azalmış, kok birikimi önemli ölçüde düşürülmüştür. Literatür araştırmalarında, Mg metalinin katalizörün asiditesini düşürerek kok oluşumunu azalttığı belirlenmiştir [39, 61]. Bununla birlikte Mg metalinin Ni-Co içerikli katalizörlerin yapısına katılmasıyla, Şekil 4.24’de verilen XRD analizinde görüldüğü gibi 50° ve 54° aralığındaki pikte nikel metalinin kristal boyutu düşürülerek, düşük asidite ve düşük nikel kristal boyutu ile en düşük kok oluşumu (%7) 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizöründe elde edilmiştir.



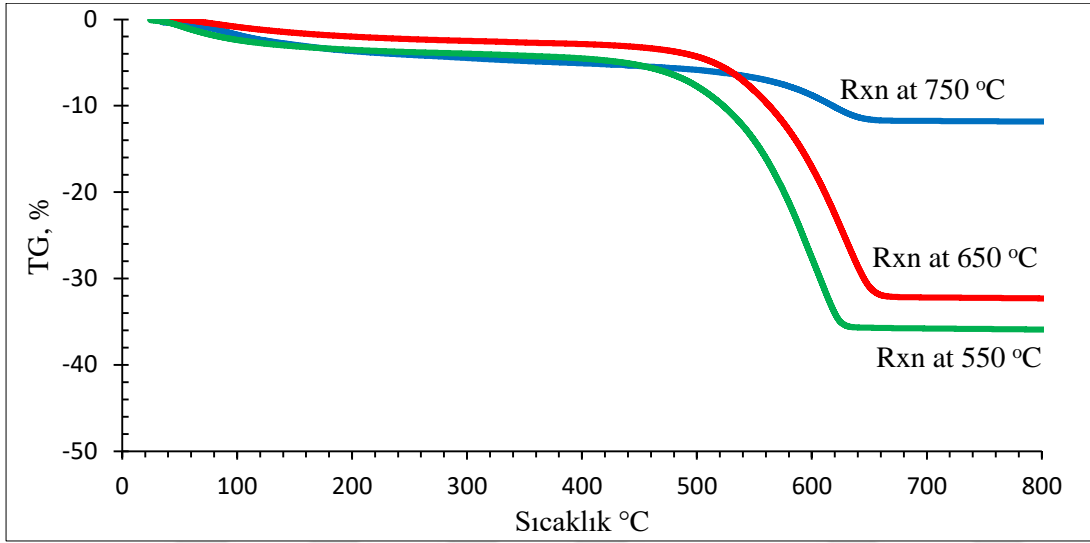
Şekil 4.24. 4Ni-1Co@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin XRD analizi (* γ -Al₂O₃)

Şekil 4.25’de sentezlenen SGA, 5Co@SGA, 2,5Ni-2,5Co@SGA, 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin 750°C’de 3 saatlik asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu testlerinden sonra yapılan DTA analizi sonuçları verilmiştir. DTA analizlerinde, 400-600°C arasında oluşan pikler filament karbona, 600-800°C arasında oluşan pikler ise grafit karbona aittir [60-62]. DTA analizi verileri sonucunda sentezlenen katalizörlerde filament ve grafit tipi karbon oluştuğu görülmektedir.



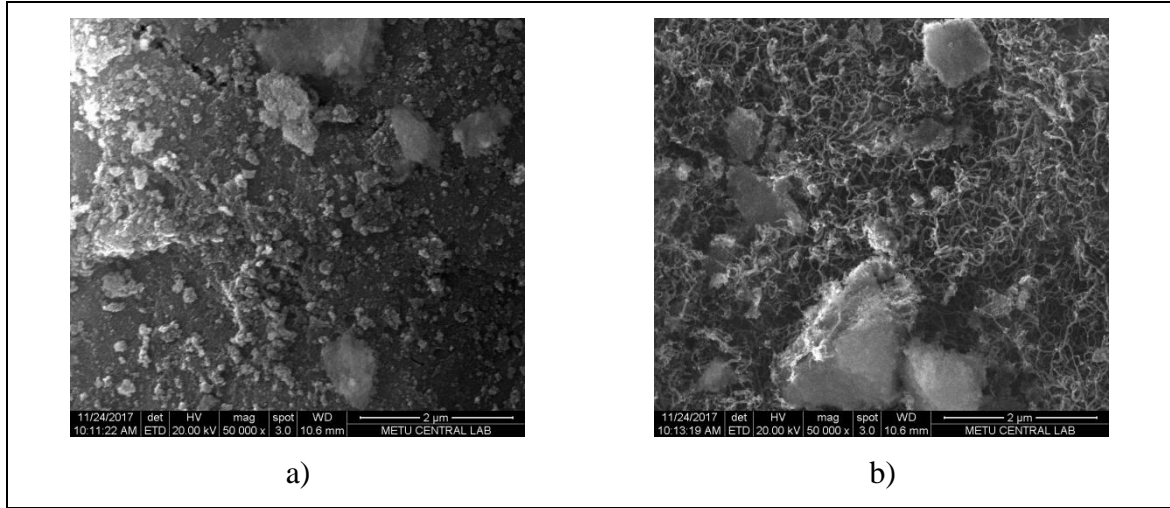
Şekil 4.25. Reaksiyon sonrası SGA, 5Co@SGA, 2,5Ni-2,5Co@SGA, 4Ni-1Co-1Mg@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin DTA analizi sonuçları

Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda katalizörler arasında en yüksek aktivite gösteren ve en kararlı katalizör olan 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörünün farklı sıcaklıklardaki katalitik aktivitesi sonrası yapılan TGA analizi sonuçları Şekil 4.26’da verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda ekzotermik bir reaksiyon olan Boudouard reaksiyonunun metanın parçalanma reaksiyonuyla birlikte etkin olması nedeniyle kütle kaybında artış görülmüştür.



Şekil 4.26. 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörünün farklı sıcaklıklardaki (550-750⁰C) katalitik aktivitesi sonrası yapılan TGA analizi sonuçları

Asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunda reaksiyon öncesi ve sonrası 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.27’de verilmiştir. Sem görüntülerinde reaksiyon sonrasında karbon filamentlerinin oluşumu görülmektedir. 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörünün yüzeyinde asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonrası karbon birikimi oldukça düşük olduğundan reaksiyon öncesi ve sonrası katalizörlerin görüntülerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 4.27. 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörünün SEM görüntüleri a) reaksiyon öncesi b) reaksiyon sonrası

Literatürde bu zamana kadar yapılan asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu çalışmalarında, destek malzemesi olan alüminanın çoğunlukla ticari alümina olduğu görülmektedir. Yüksek lisans kapsamında yapılan bu çalışmada, asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda destek malzemesi olarak sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş alümina (SGA) kullanılmıştır. Çizelge 4.12’de bazı asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu çalışmalarının sonuçları verilmiştir. Katalitik aktivite testleri sonucunda, sol-jel yöntemiyle sentezlenen trimetalik 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörünün, asetik asitin buharlı reformlanması ile hidrojen üretiminde kullanılması, yüksek hidrojen seçiciliği (%71) ve düşük kok oluşumu (%7) ile literatürde bir ilktir.

Çizelge 4.12. Literatürdeki bazı asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu çalışmalarının sonuçları

Katalizörler	Metal içeriği (kütlece %)	T °C	AcOH Dönüşümü, %	S _{H2} , %	Kok Birikimi	Referans
Ticari Al ₂ O ₃	%1Ni %4Co	600 ⁰ C	93	65	Raporlanmamıştır	[52]
Ticari Al ₂ O ₃	%25Ni %5Co	500 ⁰ C	100	60	53	[50]

Çizelge 4.12. (devam) Literatürdeki bazı asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu çalışmalarının sonuçları

La ₂ O ₃	%5Ni %5Co	550 ⁰ C	90	59	12	[47]
Ticari Al ₂ O ₃	%15Ni %5Mg	600 ⁰ C	96	65	Raporlanmamıştır	[54]
Sol-gel Al ₂ O ₃	%4Ni %1Co %3Mg	750 ⁰ C	100	71	7	



4. SONUÇLAR

Hızlı bir şekilde artan dünya nüfusu, enerji gereksinimi arttırmakta ve fosil yakıt kaynaklarının hızla azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca bu yakıtlar, küresel ısınmaya neden olan sera gazlarının artışında da önemli bir etkiye sahiptir. Son yıllardaki çalışmalar yenilenebilir enerji kaynaklarının, CO₂ ve sera gazı emisyonlarına neden olmadıklarından, küresel ısınmanın azaltılmasında önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Hidrojen, birim kütle başına enerji yoğunluğunun yüksekliği ve temiz yanma özellikleriyle çevre için güvenli bir yenilenebilir yakıt alternatifidir. Biyokütlenin pirolizi sonucu elde edilen asetik asitin katalitik reformlanmasıyla hidrojen zengin sentez gazı üretimi mümkündür. Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan bu çalışmada, asetik asitin su buharı ile reformlanma reaksiyonunda kullanılacak, karbon oluşumuna dirençli, sol-jel (SGA) yöntemi ile sentezlenen mezogözenekli alümina desteğinin yapısına farklı metaller (Ni, Co ve Mg) emdirme yöntemi ile ilave edilmiş, sentezlenen katalizörlerin asetik asitin su buharı ile reformlanma reaksiyonuna gösterdikleri aktiviteleri incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını kırınımı deseni (XRD), Endüktif Eşleşmiş Kütle Plazma Spektroskopisi (ICP-MS), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Termogravimetrik-diferansiyel termal analiz (TGA-DTA) analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonundaki aktivite testleri, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarında bulunan dolgulu kolon sürekli akış reaksiyon sisteminde yürütülmüştür. Sentezlenen monometalik, bimetalik ve trimetalik katalizörler arasında 750°C’de, AA/H₂O/Ar molar oranı 1/2,5/2 alınarak 3 saat süreyle gerçekleştirilen asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonlarında en yüksek aktivite gösteren, en kararlı ve en az kok oluşumuna sahip katalizör tespit edilmiş, farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki katalitik aktivitesi incelenmiştir. Reaksiyon sonrası TGA-DTA ve SEM analizleri ile karbon analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir;

- N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri sonucunda elde edilen veriler sentezlenen tüm malzemelerin mezogözenekli ve tek tip bir gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir.

- Alümina malzemesinin XRD desenlerinde 2θ : 37.6, 39.5, 45.8, 60.8 ve 66.8°'de gözükten pikler γ -Al₂O₃'ya ait karakteristik piklerdir ve literatür ile uyduğu görülmektedir. Alümina malzemesi başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.
- 5Co@SGA VE 5Ni@SGA katalizörlerinin X-ışını kırınım desenlerinde, metalik nikel (Ni⁰) ve kobaltın (Co⁰) ana karakteristik pikleri γ -Al₂O₃' ya ait karakteristik pikler ile çakışmıştır. 800°C'de kalsine edilmiş ve 750°C'de indirgenmiş katalizörlerden 5Ni@SGA katalizörünün 51.85° ve 76.37°'deki karakteristik pikleri açıkça görülmekle birlikte, 5Co@SGA malzemesinin XRD analizinde metalik kobaltın piklerinden olan 51.60° ve 76.09°'da herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu sonuç yüksek indirgeme sıcaklarında bile kobaltın CoAl₂O₄ yapısında kalabileceğinin bir göstergesidir. Bu durum malzemenin katalitik aktivitesini olumsuz etkilemektedir. Bimetalik katalizörlerin X-ışını kırınımı desenlerine bakıldığında ise katalizörlerin yapısındaki nikel içeriği %4'e (4Ni-1Co@SGA) yükseltildiğinde, yeni ve geniş bir pikin 50° ve 54° aralığında görünür hale geldiği belirlenmiştir. Tepe noktası 51.85°'de görülen bu pikin elementel nikelin karakteristik pikinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 4Ni-1Co@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörlerinin X-ışını kırınım desenlerine bakıldığında, Mg metalinin yapıya ilavesinin 51.85°'deki elementel nikelin kristal boyutunu azalttığı Scherrer denklemi ile belirlenmiştir.
- 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörüne ait SEM-EDX analizi nikel ve kobalt metalinin mezogözenekli katalizör içinde çok iyi dağıldığını göstermektedir.
- Asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonu testlerinden sonra elde edilen verilerde saf SGA ve 5Co@SGA katalizörlerinde katalik aktivitenin yetersiz olduğu ve katalizörlerin kararlı olduğu belirlenmiştir. Bimetalik katalizörlerin katalitik aktivite testleri sonucunda ise, alümina desteğine aynı anda Ni ve Co ilavesiyle oluşturulmuş katalizörlerde hidrojen seçiciliği ve asetik asit dönüşümü monometalik Co içerikli katalizöre göre oldukça artmıştır. Ni metali C-C, C-H ve C-O bağlarını kırarak aktiviteyi ve asetik asit dönüşümünü arttırmıştır. Co metalinin Ni metali ile kombinasyonunun sinerjik etkisi hazırlanan katalizörlerin buharlı reformlanma reaksiyonlarındaki katalitik aktivitesine olumlu bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Düşük sıcaklıkta (550°C) 5Ni@SGA ve 4Ni-1Co@SGA katalizörlerinin katalitik aktiviteleri incelendiğinde, Co metalinin yapıya eklenmesinin Ni-Co alaşımını oluşturarak düşük sıcaklıklarda da katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Alümina desteğine aynı anda Ni ve Co ilavesiyle oluşturulmuş bimetalik 4Ni-1Co@SGA katalizörünün, gerçekleştirilen asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonlarında sentezlenen

monometalik ve bimetalik katalizörler arasında, en yüksek hidrojen seçiciliğine ve en yüksek asetik asit dönüşümüne sahip olduğu belirlenmiştir.

- 4Ni-1Co@SGA katalizörünün yapısına Mg ilavesi ile sentezlenen 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörünün aktivite testi sonucunda, asetik asit dönüşümü %100'e ulaşmıştır. Mg metalinin ilavesiyle katalizörün asiditesi ve nikel partiküllerinin kristal boyutu düşürülerek en düşük kok oluşumuna (%7) trimetalik katalizörde ulaşılmıştır.

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, 750⁰C sıcaklıkta 3 saat süren asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonunda, 4Ni-1Co-3Mg@SGA katalizörünün sentezlenen tüm katalizörlerden daha iyi hidrojen seçiciliği ve yüksek asetik asit dönüşümünü verdiği belirlenmiş, birim kütle başına enerji yoğunluğunun yüksekliği ve temiz yanma özellikleriyle çevre için güvenli bir yenilenebilir yakıt alternatifi olan hidrojen üretilmiştir.



KAYNAKLAR

1. U.S. Energy Information Administration (2019). *International energy outlook 2018*. Washington, D.C., U.S. Department of Energy, 1-15.
2. Trane, R., Dahl, M.S. and Jensen, A.D. (2012). Catalytic steam reforming of bio-oil'. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 6447-6472.
3. Gil, M., Pevida, J., Chen, D. and Rubiera, F. (2016). Production of fuel-cell grade H₂ by sorption enhanced steam reforming of acetic acid as a model compound of biomass-derived bio-oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 184, 64-76.
4. Cheng, F., Dupont, V. (2013). Nickel catalyst auto-reduction during steam reforming of bio-oil model compound acetic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 15160-15172.
5. Trane-Restrup, R. and Jense, A. D. (2015). Steam reforming of cyclic model compounds of bio-Oil over Ni-based catalysts: Product distribution and carbon formation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 117-27.
6. Lemonidou, A.A., Kechagiopoulos, P., Heracleous, E. and Voutetakis, S. (2013). *Steam reforming of bio-oils to hydrogen*. In: Kostas Triantafyllidis Angelos Lappas Michael Stöcker editors. *The Role of Catalysis for Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*. New York: Elsevier Science, 467-493.
7. Thaicharoensutcharittham, S., Meeyoo, V., Kitiyana, B., Rangsunvigit, P. and Rirksomboon, T. T. (2011). Hydrogen production by steam reforming of acetic acid over Ni-based catalysts. *Catalysis Today*, 164, 257-61.
8. Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J.W. (2003). *Concept of modern catalysis and kinetics*. Weinheim: Wiley-VCH.
9. Arbag H, Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, T. and Dogu, G. (2013). Coke minimization in dry reforming of methane by Ni based mesoporous alumina catalysts synthesized following different routes: Effects of W and Mg. *Top Catalysis*, 56, 1695-707.
10. Wang, X., Pan, D., Xu, Q., He, M., Chen, S., Yu, F. and Li, R. (2014). Synthesis of ordered mesoporous alumina with high thermal stability using aluminium nitrate as precursor. *Materials Letters*, 135, 35-38.
11. Xu, B., Long, J., Tian, H., Zhu, Y., Sun, X. (2009). Synthesis and characterization of mesoporous γ -alumina templated by saccharide molecules. *Catalysis Today*, 147, 46-50.
12. Lesaint, C., Kleppa, G., Arla, D., Glomm, W.R. and Øye, G. (2008). Synthesis and characterization of mesoporous alumina materials with large pore size prepared by a double hydrolysis route. *Microporous and Mesoporous Materials*, 119, 245-251.
13. Li, Y., Su, J., Ma, J., Yu, F., Pan, D. and Li, R. (2014). A super-microporous zirconia-alumina nanomaterial with high thermal stability. *Materials Letters*, 136, 183-186.

14. Yuan, X., Xu, S., Lü, J., Yan, X., Hu, L. and Xue, Q. (2011). Facile synthesis of ordered mesoporous γ - alumina monoliths via polymerization-based gel-casting. *Microporous and mesoporous Materials*, 138, 40-44.
15. Sirijaruphan, A., Horvath, A., Goodwin, J.G. and Oukaci, R. (2003). Cobalt aluminate formation in alumina-supported cobalt catalysts: effects of cobalt reduction state and water vapor. *Catalysis Letters*, 91, 89-94.
16. Morris, S. M., Fulvio, P. F., Jaroniec, M. (2008). Ordered mesoporous alumina-supported metal oxides. *Journal of American Society*, 130, 15210-15216.
17. Pekmezci Karaman, B., Çakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2017). Performance of comparison of mesoporous alumina supported Cu & Ni based catalysts in acetic acid reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 26257-26269.
18. Safariamin, M., Tidahy, L., H., Abi-Aad, E., Siffert, S. and Aboukais, A. (2009). Dry reforming of methane in the presence of ruthenium-based catalysts. *C. R. Chimie*, 12, 748-753.
19. Wang, S., Zhang, F., Cai, Q., Zhu, L. and Luo, Z. (2015). Steam reforming of acetic acid over coal ash supported Fe and Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 11406-11413.
20. Basagiannis, A. C., Verykios, X.E. (2006). Reforming reactions of acetic acid on nickel catalysts over a wide temperature range. *Applied Catalysis A: General*, 308, 182-193.
21. Nozawa, T., Mizukoshi, Y., Yoshida, A. and Naito, S. (2014). Aqueous phase reforming of ethanol and acetic acid over TiO₂ supported Ru catalysts. *Applied Catalysis B Environmental*, 146, 221-226.
22. An, L., Dong, C., Yang, Y., Zhang, J. and He, L. (2011). The influence of Ni loading on coke formation in steam reforming of acetic acid. *Renewable Energy*, 36, 930-935.
23. Vagia, E. C., and Lemonidou, A. A. (2007) Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 212-223.
24. Wang, D., S. Czernik, D. Montane, M. Mann, and E. Chornet. (1997). Biomass to hydrogen via fast pyrolysis and catalytic steam reforming of pyrolysis oil or its fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 1507-1518.
25. Basagiannis, A.C., Verykios, X.E. (2007). Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 3343-3353.
26. Mathew, M., and Muruganandam, L. (2017). Pyrolysis of agricultural biomass using an auger reactor: A parametric optimization. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 15(3), 1-11.

27. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N. and Dogu, G. (2010). Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2296-2304.
28. Bimbela, F., Chen, D., Ruiz, J., Garcia, L. and Arauzo, J. (2012). Ni/Al coprecipitated catalysts modified with magnesium and copper for the catalytic steam reforming of model compounds from biomass pyrolysis liquids. *Applied Catalysis Catal B: Environmental*, 119-120, 1– 12.
29. Basagiannis, A.C., Verykios, X.E. (2008). Influence of the carrier on steam reforming of acetic acid over Ru-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 82, 77– 88.
30. Goicoechea, S., Kraveva, E. and Ehrich, H. (2017). Syngas production from steam reforming of acetic acid over Ni- and Co- based catalysts supported on La₂O₃ and AlLaO_x. *Fuel Processing Technology*, 158, 247-254.
31. Remon, J., Medrano, J.A., Bimbela, F., Garcia, L. and Arauzo, J. (2013). Ni/Al-Mg-O solids modified with Co or Cu for the catalytic steam reforming of bio-oil. *Applied Catalysis B Environmental*, 132-133, 433- 444.
32. 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.
33. Iwasa, N., Yamane, T., Takei, M., Ozaki, J. and Arai, M. (2010). Hydrogen production by steam reforming of acetic acid: Comparison of conventional supported metal catalysts and metal incorporated mesoporous smectite-like catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 110-117.
34. Chen, G., Tao, J., Liu, C., Yan, B., Li, W. and Li, X. (2017). Steam reforming of acetic acid using Ni/Al₂O₃ catalyst: Influence of crystalline phase of Al₂O₃ support. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 20729-38.
35. Das, S., Sengupta, M., Patel, J. and Bordoloi, A. (2017). A study of the synergy between support surface properties and catalyst deactivation for CO₂ reforming over supported Ni nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, 545, 113-126.
36. Hu, R., Li, D., Xue, H., Ni, Z., Liu, Z., Liu, Z. (2017). Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of acetic acid over Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂-CaO catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 7786-7797.
37. Wang, M., F. Zhang, and S. Wang. (2017). Effect of La₂O₃ replacement on γ -Al₂O₃ supported nickel catalysts for acetic acid steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 20540–20548.
38. Erdogan, B., Arbag, H. and Yasyerli, N. (2018). SBA-15 supported mesoporous Ni and Co catalysts with high coke resistance for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 1396-1405.

39. Arbag, H. (2018). Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalysts in dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 6561-6574
40. Iwasa, N., Yamane, T. and Arai, M. (2011). Influence of alkali metal modification and reaction conditions on the catalytic activity and stability of Ni containing smectite-type material for steam reforming of acetic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 5904–5911.
41. Qiu, Y., Chen, J. and Zhang, J. (2007). Effects of MgO promoter on properties of Ni/Al₂O₃ catalysts for partial oxidation of methane to syngas. *Frontiers of Chemical Engineerings in China*, 1, 167–171.
42. Sengupta, S., and G. Deo. (2015). Modifying alumina with CaO or MgO supported Ni and Ni-Co catalysts and its effect on dry reforming of CH₄. *Journal of CO₂ Utilization*, 10, 67–77.
43. Verykios, X.E., Basagiannis, A.C. (2007). Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 3343-3355.
44. Hu, X., Lu., G.X. (2010). Comparative study of alumina-supported transition metal catalysts for hydrogen generation by steam reforming of acetic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 289-297.
45. Hu, R., Yan, C., Zheng, X., Liu, H., Zhou, Z. (2013). Carbon deposition on Ni/ZrO₂CeO₂ catalyst during steam reforming of acetic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 6033-6038.
46. Hu, X., Lu, G. (2010). Acetic acid steam reforming to hydrogen over Co–Ce/Al₂O₃ and Co–La/Al₂O₃ catalysts-The promotion effect of Ce and La addition. *Catalysis Communications*, 12, 50-53.
47. Nabgan, W., T. A. T. Abdullah, B. Nabgan, A. A. Jalil, L. Firmansyah, S. Triwahyono. (2017). Production of hydrogen via steam reforming of acetic acid over Ni and Co supported on La₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 8975–898.
48. 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
49. Zhang, F., Wang, M., Zhu, L., Wang, S., Zhou, J. and Luo, Z.(2017). A comparative research on thhe catalytic activity of La₂O₃ and γ -Al₂O₃ supported catalysts for acetic acid steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 3667-3675.
50. Assaf, P.G.M., Nogueira, F.G.E. and Assaf, E.M. (2013). Ni and Co catalysts supported on alumina applied to steam reforming of acetic acid: Representative compound for the aqueous phase of bio-oil derived from biomass. *Catalysis Today*, 213, 2-8.

51. Mohanty, P., Patel, M. and Pant, K.K. (2012). Hydrogen production from steam reforming of acetic acid over Cu–Zn supported calcium aluminate. *Bioresource Technology*, 123, 558-565.
52. Pant, K. K., Mohanty, P. Agarwal, S. and Dalai, A. K. (2013). Steam reforming of acetic acid for hydrogen production over bifunctional Ni-Co catalysts. *Catalysis Today*, 207, 36–43.
53. Çakiryilmaz, 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.
54. Guilherme, F., Nogueira, E. and Assaf, G.M. (2014). Catalytic steam reforming of acetic acid as a model compound of bio-oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 160-161, 188-199.
55. Goicoechea, S., Krалеva, E., Sokolov, S., Schneider, M., Pohl, M.M., Kockmann, N. and Ehrich, H. (2016). Support effect on structure and performance of Co and Ni catalysts for steam reforming of acetic acid. *Applied Catalysis A: General*, 514, 182-191.
56. Çakiryilmaz, 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.
57. Galdamez, J.R., Garcia, L. and Bilbao, R. (2005) Hydrogen production by steam reforming of bio-oil using coprecipitated Ni-Al catalysts, acetic acid as a model compound. *Energy & Fuels*, 19, 1133-1142.
58. Bossola, F., Evangelist, C., Allieta, M., Psaro, R., Recchia, S. and Del Santo, V. (2016). Well formed size-controlled ruthenium nanoparticles active and stable for acetic acid steamreforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 599-611.
59. Mizuno, S.C.M., Braga, H. A., Hori, E.C., Santos, J.B.O. and Bueno, J.M.C. (2017). Steam reforming of acetic acid over MgAl₂O₄-supported Co and Ni catalysts: Effect of the composition of Ni/Co and reactants on reaction pathways. *Catalysis Today*, 296, 144-153.
60. Goicoechea, S., Ehrich, H., Arias, P.L. and Kockmann, N. (2015). Thermodynamic analysis of acetic acid steam reforming for hydrogen production. *Journal Power Sources*, 279, 312-322.
61. Zhang, F., Wang, N., Yang, L., Li, M. and Huang, L. (2014). Ni-Co bimetallic MgO - based catalysts for hydrogen production via steam reforming of acetic acid from bio-oil. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 18688–18694.
62. Zhang, Z., Hu, X., Gao, G., Wei, T., Dong, D., Wang, Y., Xiang, J., Liu, Q. and Geng, D. (2019). Steam reforming of acetic acid over Ni-KOH/Al₂O₃ catalyst with low nickel loading: The remarkable promotional effects of KOH on activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 729-747.

63. Çakıryılmaz, N. (2018). *Biyokütle kaynağından alternatif yakıt üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Ankara, 136-139.
64. Gunduz, S., Doğu, T. (2015). Hydrogen by steam reforming of ethanol over Co–Mg incorporated novel mesoporous alumina catalysts in tubular and microwave reactors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168-169, 497-508.
65. Guan, G., Kaewpanha, M., Hao, X. and Abudula, A. (2016). Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 450-461.
66. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G., Dogu, T., Črnivec, I.G.O. and Pintar, A. 2015. Coke minimization during conversion of biogas to syngas by bimetallic tungsten–nickel incorporated mesoporous alumina synthesized by the one-pot route. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 2290-2301.





EKLER

EK-1. Katalitik aktivite testleri sonucunda asetik asitin dönüşümünü ve hidrojen seçiciliğini bulmak için örnek hesaplama yöntemi

Malzeme: 4Ni-1Co@SGA

Dönüşüm ve Seçicilik Değerlerinin Hesaplanması

Reaksiyon sırasında gaz kromatografisinden 90. dakikada alınan veriler Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Gaz kromatografisi analizi sonuçları

Ürün	Alınma Süresi, dk	Kalibrasyon Sabiti	Alan
H ₂	1,3-1,4	0,112	42230
CO	1,6-1,7	1,087	1679
CH ₄	2,4-2,5	0,295	271,279
CO ₂	4,4-4,6	1,000	1489,5

Doksanıncı dakikada meydana gelen ürünlerin mol miktarları E-1’deki denklem kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 1.2’de verilmiştir.

$$A \text{ 'nın mol miktarı} = (\text{Alan})_A \times \beta_A \quad (\text{E-1})$$

$$H_2 = 42230 \times 0,112 = 4730 \text{ mol}$$

$$CO = 1679 \times 1,087 = 1826 \text{ mol}$$

$$CH_4 = 271,279 \times 0,295 = 80,027 \text{ mol}$$

$$CO_2 = 1489,5 \times 1 = 1489,5 \text{ mol}$$

EK-1. (devam) Katalitik aktivite testleri sonucunda asetik asitin dönüşümünü ve hidrojen seçiciliğini bulmak için örnek hesaplama yöntemi

Çizelge 1.2. Ürünlerin mol miktarları

Ürün	Alan	Kalibrasyon Sabiti	Mol Miktarı
H ₂	42230	0,112	4730
CO	1679	1,087	1826
CH ₄	271,279	0,295	80,027
CO ₂	1489,5	1,000	1489,5
			81125,5 mol

Doksanıncı dakikada elde edilen ürün dağılımları aşağıda verilmiştir.

$$x_A = \frac{n_A}{n_{\text{toplam ürün miktarı}}} \times 100 \quad (\text{E-2})$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{4730}{8125,3} \times 100 = 58,21$$

$$x_{\text{CO}} = \frac{1826}{8125,5} \times 100 = 22,47$$

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{80}{8125,5} \times 100 = 0,98$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{1910,93}{10687,02} \times 100 = 18,33$$

Başlangıçta sisteme gönderilen beslemenin ve 90. dakikada geri soğutucudan alınan sıvının gaz kromatografisinden elde edilen analiz sonuçları ise Çizelge 1.3'de verilmiştir.

Çizelge 1.3. Başlangıçta sisteme gönderilen karışımın ve geri soğutucudan alınan sıvının analiz sonuçları

Ürün	Başlangıç (Asetik Asit-Su)		90.dk'da Alınan	
	H ₂ O	Asetik Asit	H ₂ O	Asetik Asit
Alan	200,36	9816,50	1351,9	0

EK-1. (devam) Katalitik aktivite testleri sonucunda asetik asitin dönüşümünü ve hidrojen seçiciliğini bulmak için örnek hesaplama yöntemi

Asetik asitin dönüşümü E-3'deki gibidir.

$$x_{C_2H_4O_2} = \frac{Q \frac{A_o \beta^*}{V_{sivl}} - V \frac{A_f \beta^*}{V_{sivl}}}{Q \frac{A_o \beta^*}{V_{sivl}}} \quad (E-3)$$

Bu denklemde;

Q: 90. dakikada beslemeden gönderilen AA miktarı (ml)

: Pompa akış hızı x zaman = 0,047 ml/dk x 60 dk = 2,82 ml

A_o: Başlangıçtaki AA'nın analiz sonucu,

A_f: Geri soğutucuda toplanan asetik asidin analiz sonucu,

β * : Sıvı fazdaki asetik asidin kalibrasyon sabiti

V_{sivl}: Gaz kromatografına enjekte edilen asetik asit-su karışımının hacmi (0,4 µL)

V: 90. Dakikada alınan sıvının hacmi (ml)

$$x_{C_2H_4O_2} = \frac{Q A_o - V A_f}{Q A_o} \times 100\%$$

$$x_{C_2H_4O_2} = \frac{2,82 \times 9816,50 - 0,4 \times 0}{2,82 \times 9816,50} \times 100$$

$$x_{C_2H_4O_2} = \%100$$

Ürün seçicilikleri,

$$S_i : \frac{F_i}{F_{AcOH_{reacted}}} \quad (i: H_2, CO, CH_4 \text{ ve } CO_2) \quad (E-4)$$

Karbon denliğinde harcanan asetik asidin akış hızının reaksiyon sonrası meydana gelen ürünlerin akış hızına eşit olduğu sonucuna varılmıştır.

EK-1. (devam) Katalitik aktivite testleri sonucunda asetik asitin dönüşümünü ve hidrojen seçiciliğini bulmak için örnek hesaplama yöntemi

$$F_{AcOH_{reacted}} = \frac{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}}{2}$$

Hidrojen seçiciliği :

$$S_{H_2} : \frac{F_{H_2}}{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}/2} = \frac{A_{H_2} \times \beta_{H_2}}{\frac{(A_{CO} \times \beta_{CO} + A_{CO_2} \times \beta_{CO_2} + A_{CH_4} \times \beta_{CH_4})}{2}} =$$

$$= \frac{4730}{1826 + 80 + \frac{1489,5}{2}} = 2,79$$

Yüzde Hidrojen Seçiciliği:

$$\% SH_2 = \frac{SH_2}{4(1 \text{ mol asetik asite karşı } 4 \text{ mol hidrojen})} \times 100$$

$$\% SH_2 = \frac{2,79}{4} \times 100 = \%70$$

EK-2. Scherer denkleminde yararlanılarak nikelin kristal boyutun belirlenmesi

4Ni-1Co@SGA ve 4Ni-1Co-3Mg@SGA malzemelerinin yapısındaki nikelin kristal boyutunu hesaplamak için Scherrer denkleminde yararlanılmıştır.

$$L = \frac{n\lambda}{B_{gerçek} \cos \theta} \quad (2.1)$$

Bu denklemden;

n: Kristal şekil faktörü: 0,89

λ : Dalga boyu: 0,154 nm

$B_{gerçek}$: XRD analizinde nikel için en yüksek pikin yarı genişliği (3,9°; Cihaz tarafından hesaplanan değer)

θ : Kırınım açısı: 51,9°; (nikel için en yüksek pikin kırınım açısı)

4Ni-1Co@SGA malzemesi için,

$$L = \frac{0,89 \times 0,154}{\left(3,9 \times \frac{\pi}{180}\right) \times \cos\left(\frac{51,9}{2}\right)} = 3 \text{ nm}$$

4Ni-1Co-3Mg@SGA malzemesi için,

$B_{gerçek}$: XRD analizinde nikel için en yüksek pikin yarı genişliği (5,8°; Cihaz tarafından hesaplanmıştır)

$$L = \frac{0,89 \times 0,154}{\left(5,8 \times \frac{\pi}{180}\right) \times \cos\left(\frac{51,9}{2}\right)} = 2 \text{ nm}$$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZEL ŞAHİN, Şahika
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 24.07.1991, Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (554) 242 08 34
 e-mail : sahikaozel@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2015
Lise	Ahmet Kanatlı Anadolu Lisesi	2009

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
-		

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

- Özel Şahin, Ş., Arbağ, H., Otkar, N. and Mürtezaoğlu, K. (2019). Catalytic Performances of Bi-metallic Ni-Co Catalysts in Acetic Acid Steam Reforming Reaction: Effect of Mg Incorporation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 17(6), 1-15
- Özel, Ş., Arbağ, H., Otkar, N., Doğu, G., Doğu, T. (2017, 12-15 Eylül). *Activity tests of alumina supported ni and co catalysts in acetic acid steam reforming reaction*. The 3rd International Porous and Powder Materials (PPM 2017), Kuşadası, Turkey.
- Özel, Ş., Arbağ, H., Otkar, N., Doğu, G., Doğu, T. (2018, 31 Ağustos-2 Eylül). *Acetic Acid steam reforming over ni, co and mg impregnated alumina catalyst*. 9th Eastern Mediterranean Chemical Engineering Conference, (Poster sunumu), Ankara, Turkey.

4. Özel, Ş., Arbağ, H., Oktar, N., Doğu, G., Doğu, T. (2018, 3-6 Eylül). Biyokütle kaynaklı hidrojen üretimi: Co-Ni esaslı katalizörler ve Mg etkisi. 13. National Chemical Engineering Congresses (Sözlü Sunum), Van, Turkey.
5. Özel, Ş., Eryıldırım, B., Arbağ, H., Oktar, N., Doğu, G., Doğu, T. (2018, 3-6 Eylül) Nikel ve Bor İçerikli katalizörlerin Asetik Asit Buharlı Reformlanma Reaksiyonundaki Aktiviteleri: Sentez Yönteminin Etkisi, 13. National Chemical Engineering Congresses (Poster sunumu), Van, Turkey.

Hobiler

Kitap okumak, Spor





GAZİ GELECEKTİR..