
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

Ni İÇERİKLİ MEZOGÖZENEKLİ MAGNEZYA (MgO) VE ALUMİNA ($\gamma-Al_2O_3$) DESTEKLİ KATALİZÖRLER VARLIĞINDA ASETİK ASİTİN BUHARLI REFORMLANMA REAKSİYONU

Saleh AHMAT IBRAHIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2021

ETİK BEYAN

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

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

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

Saleh AHMAT IBRAHİM

29/06/2021

Ni İÇERİKLİ MEZOGÖZENEKLİ MAGNEZYA (MgO) VE ALUMİNA ($\gamma-Al_2O_3$) DESTEKLİ KATALİZÖRLER VARLIĞINDA ASETİK ASİTİN BUHARLI REFORMLANMA REAKSİYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Saleh AHMAT IBRAHIM

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2021

ÖZET

Bu çalışma kapsamında, asetik asitten çevre dostu, yenilenebilir ve sürdürülebilir temiz hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmak üzere kok oluşumuna dirençli, geniş yüzey alanlı, kararlı ve yüksek katalitik aktiviteye sahip Ni içerikli, MgO ve $\gamma-Al_2O_3$ destekli katalizörler sentezlenmiş ve aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Mezogözenekli MgO ve $\gamma-Al_2O_3$ destek malzemeleri sırasıyla hidrotermal ve EISA yöntemi ile hazırlanmıştır. Çalışmada, sentezlenen MgO ve $\gamma-Al_2O_3$ numunelerin yapısına Ni, Mg ve/veya La emdirme yöntemi ile ilave edilmiştir. Hazırlanan Ni içerikli, MgO ve $\gamma-Al_2O_3$ destekli katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri XRD, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM, EDS, FTIR, DRIFTS ve TGA-DTA analizleri ile belirlenmiştir. Katalitik aktivite test çalışmaları, dolgulu kolon sürekli akış reaktör sisteminde 750°C reaksiyon sıcaklığında, 1/2,5/2:AA/H_2O/Ar besleme molar oranında, 3 saat süreyle yürütülmüştür. Aktivite test çalışması sonucunda, %100 asetik asit dönüşümü, %37,15 karbon oluşumu ile en yüksek hidrojen seçiciliği (%81,75) 5Ni@$\gamma-Al_2O_3$ varlığında elde edilmiştir. Ayrıca, 5Ni@$\gamma-Al_2O_3$ katalizörün yapısına ilave edilen magnezyumun katalitik aktiviteyi düşürdüğü, termal kararlılığı arttırdığı ve yüzey asiditesi azalttığı görülmüştür. TGA analizi ışığında, mono-metallik katalizör yüzeyinde biriken karbonun Mg eklenmesi ile %12,44'e kadar düşürüldüğünü belirlenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmaların sonucunda katalizör destek malzemesinin, asetik asit dönüşümünü, hidrojen verimini ve karbon birikimini önemli ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının (550°C, 650°C ve 750°C) ve besleme molar oranının (AA/H_2O: 1/2,5; 1/5 ve 1/10) asetik asit dönüşümüne ve hidrojen seçiciliğine etkisinin 5Ni-3Mg@$\gamma-Al_2O_3$ katalizöründe incelenmiştir. Yürütülen çalışma sonucunda, beslemedeki suyun oranı arttıkça hidrojen verimi oldukça arttığı gözlenmiştir. Buna ek olarak, artan su miktarı ile asetik asit dönüşümü değişmezken artan sıcaklığın dönüşümü artırdığı görülmüştür. 750°C reaksiyon sıcaklığında yürütülen stabilite testi sonucunda 5Ni-3Mg@γ-Al_2O_3 katalizörü 12 saat boyunca aktif ve yüksek termal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, sentezlenen katalizörler biyokütle bazlı asetik asitten alternatif yakıt hidrojen üretiminde yüksek aktivite göstermiştir.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : Asetik asit, buharlı reformlanma reaksiyonu, hidrojen, nikel, mezogözenekli magnezya (MgO), mezogözenekli alümina ($\gamma-Al_2O_3$), dolgulu kolon sürekli akış reaktörü, kok
Sayfa Adedi : 161
Danışman : Prof. Dr. Nuray OKTAR

STEAM REFORMING OF ACETIC ACID OVER Ni-CONTAINING MESOPOROUS MAGNESIA (MgO) AND ALUMINA ($\gamma-Al_2O_3$) SUPPORTED CATALYSTS

(M.Sc. Thesis)

Saleh AHMAT IBRAHIM

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2021

ABSTRACT

In the present study, environmentally friendly, renewable, sustainable, and clean hydrogen production from bio-oil derived acetic acid was investigated over robust Ni-based, MgO and $\gamma-Al_2O_3$ supported catalysts with large surface area, excellent thermal stability, high catalytic activity, and high anti-coking resistance. Mesoporous MgO and $\gamma-Al_2O_3$ catalyst supports were synthezied through hydrothermal and EISA (Evaporation-Self-Induced-Assembly) method, respectively. Subsequently, Ni, Mg and/or La metal contents were introduced into the catalyst supports' (MgO and $\gamma-Al_2O_3$) structure following a wet-impregnation route. The synthesized Ni-containing, MgO and $\gamma-Al_2O_3$ supported catalysts have been characterized by XRD, N_2 adsorption-desorption, SEM, EDS, FTIR, DRIFTS and TGA-DTA analysis to define their physical and chemical properties. The catalytic activity tests were conducted in a packed bed continuous reactor system at a reaction temperature of 750°C and a feed molar ratio of 1/2.5/2: AA/H_2O/Ar for 3 hours. Complete acetic acid conversion (100%), high carbon formation (37.15%), and high hydrogen selectivity (81.75%) were obtained over the mesoporous 5Ni@$\gamma-Al_2O_3$ catalyst. Moreover, the incorporation of Mg into the mono-metallic 5Ni@$\gamma-Al_2O_3$ catalyst structure lessens its catalytic acticity performance, enhances its thermal stability, and reduces its surface acidity. TGA results reveal that, the proportion of carbon formed over the mono-metallic catalyst surface was lowered to 12.44% after the addition of Mg metal. It was concluded that, the catalyst support has a significant effect on acetic acid conversion, hydrogen yield and coke formation. Furthermore, temperature (550°C, 650°C and 750°C) and feedstock molar composition (AA/H_2O: 1/2,5; 1/5 and 1/10) effect on conversion and hydrogen selectivity were investigated over 5Ni-3Mg@$\gamma-Al_2O_3$ catalyst giving the highest catalytic activity performance. It was found that, increasing the amount of water in the feedstock noticeably enhances hydrogen yield. Besides, increasing temperature remarkably increases the acetic acid conversion. However, no significant effect of varying feedstock composition on conversion has been observed. Results of long-life experiment conducted at the reaction temperature shows that, the promising 5Ni-3Mg@γ-Al_2O_3 catalyst was highly active and thermally stable for 12 hours. Therefore, using the newly developed Ni-based catalysts, it is feasible to produce alternative, clean fuel hydrogen from biomass-derived acetic acid.

Science Code : 91209
Key Words : Steam reforming, acetic acid, nickel, mesoporous magnesia (MgO), mesoporous alumina (γ-Al_2O_3), packed column continuous flow reactor, coke
Page Number : 161
Supervisor : Prof. Dr. Nuray OKTAR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca, değerli bilgi ve her konuda yardımlarını esirgemeyen, anlayışını ve sıcaklığını yakından hissettiğim çok saygıdeğer sevgili hocam Sayın Prof.Dr. Nuray OKTAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım başından sonuna kadar her türlü konuda yol gösteren ve tecrübeleri ile beni yönlendiren Sayın hocalarım Dr. Emine KAYA EKİNCİ ve Dr. Birce PEKMEZCİ KARAMAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım süresince her sıkıştığımda kolayca ulaşabildiğim, bana yol, destek ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU ve Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a çok teşekkür ederim.

Sentez ve deneysel çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Merve ÇELİK, Mert Yekta DOĞAN, Hale AKANSU, Büşra ERYILDIRIM ve Pınar DEĞİRMENCİOĞLU'ya çok teşekkür ederim. Laboratuvar arkadaşlarım Nisa ÖZBEN, Can GÜVENÇ, Zehra ÖZBEN, Zehra TOPAL, İlkin TUĞ, Can Sayfeli, Ayşe GENÇ ve Nazlı KEŞAN'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

Hayatım boyunca yanımdan olan, bana maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

Çalışmada mali desteklerinden dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje no: FGA-2021-7076) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiii

RESİMLERİN LİSTESİ xviii

SİMGELER VE KISALTMALAR xix

1. GİRİŞ 1

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 5

2.1. Mezogözenekli MgO ve γ−Al_2O_3 ile yürütülen çalışmalar 5

2.2. Asetik Asit Su buharı Reformlanma Reaksiyonu ile Alternatif Hidrojen Üretimi 11

2.2.1. Biyokütle kaynaklı asetik asidin buhar reformlanma reaksiyonu için literatürde yapılan çalışmalar 13

3. DENEYSEL YÖNTEM 19

3.1. Katalizör Sentez Çalışmaları 20

3.1.1. Mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ sentezi 20

3.1.2. $\gamma - Al_2O_3$ destekli Ni içerikli katalizörlerin sentezi 22

3.1.3. $\gamma - Al_2O_3$ destekli Ni ve Mg içerikli bimetalik katalizörlerin sentezi 23

3.1.4. $\gamma - Al_2O_3$ destekli Ni ve La içerikli bimetalik katalizörlerin sentezi 25

3.1.5. Mezogözenekli magnezyum oksit (MgO) sentezi 26

3.1.6. MgO destekli Ni içerikli katalizörlerin sentezi 28

3.1.7. MgO destekli Ni ve La içerikli bimetalik katalizörlerin sentezi 30

3.1.8. Ticari $Al_2(SiO_2)_3$ destekli Ni içerikli katalizörlerin sentezi 31

Sayfa

3.2. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları 34
3.2.1. X-ışını kırınımı deseni (XRD) 34
3.2.2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) 36
3.2.3. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) 36
3.2.4. N2 adsorpsiyon-desorpsiyon 37
3.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 39
3.2.6. Yaygın yansıma fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (DRIFTS) ... 39
3.2.7. Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA-DTA) 39
3.3. Biyokütlenin Pirolizi ile Elde Edilen Asetik Asitin Buharlı Reformlama Reaksiyonu Deneyleri 41
3.4. Asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunun termodinamik özelliklerinin incelenmesi 44
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME 49
4.1. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları 49
4.1.1. Mezogözenekli MgO 49
4.1.2. Mezogözenekli MgO destekli Ni ve/veya La içerikli katalizörler 56
4.1.3. Mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ 62
4.1.4. Mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ destekli Ni ve/veya Mg içerikli katalizörler 71
4.2. Asetik Asitin Buharlı Reformlama Reaksiyonu Aktivite Test Çalışmaların Sonuçları 82
4.2.1. Nikel içerikli ticari alümina silikat destekli malzemeler 83
4.2.2. MgO-6 ve MgO-24 destekli malzemeler 85
4.2.3. $\gamma - Al_2O_3$ destekli malzemeler 96
4.3. Kok Oluşum Analizi 116
4.3.1. MgO destekli katalizörler 117
4.3.2. $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörler 119
5. SONUÇLAR 123

Sayfa

KAYNAKLAR 127

EKLER 135

EK-1. Kalibrasyon faktörü belirlenmesi 136

EK-2. Bragg yasası ve Scherrer denklemi ile belirlenen nikelin kristal boyutu (L), katmanlar arası mesafe (d), özgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) örnek hesabı 139

EK-3. BET yüzey alanı, BJH ortalama gözenek çapı ve BJH ortalama gözenek hacmi örnek hesabı 141

EK-4. Asetik asit dönüşümü ve hidrojen seçiciliği örnek hesaplanması 146

EK-5. Farklı besleme molar oranlarında belirlenen sıvı karışımın akış hızın örnek hesaplaması 150

EK-6. Farklı oranlarda (%1, %2,5, %3 ve %5) yüklenen metal (Ni, Mg ve La) miktarlarının örnek hesaplaması 154

EK-7. Ni içerikli MgO-24 destekli katalizörlerin farklı sıcaklıklarda ürün dağılımı grafikleri 155

EK-8. Ni ve Mg içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörü ile farklı sıcaklıklarda elde edilen ürün dağılımı grafikleri 156

EK-9. Ni içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerin farklı Ni yükleme oranlarında elde edilen ürün dağılımı grafikleri 157

EK-10. Ni ve Mg içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörün farklı besleme oranlarında elde edilen ürün dağılımı grafikleri 158

EK-11. Ni ve Mg içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörü ile stabilite testi sonucunda elde edilen ürün dağılımı ve ürün seçiciliği grafikleri 159

ÖZGEÇMİŞ 160

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 3.1. Yüksek lisans tezi çalışmasında sentezlenen ve kullanılan katalizörler 33

Çizelge 3.2. Yüksek lisans tezi çalışmasında sentezlenen ve kullanılan katalizörlerin reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası karakterizasyon analizleri 40

Çizelge 3.3. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünler ve reaksiyona girmeyen reaktantlara ait kalibrasyon faktörü değerleri ve alıkonma süreleri 42

Çizelge 4.1. MgO-24 katalizörünün yapısal özellikleri 51

Çizelge 4.2. MgO-24 katalizörünün XRD analiz sonuçları 51

Çizelge 4.3. Hazırlanan MgO-24 ve MgO-6 destek malzemesinin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon analiz ile elde edilen yapısal ve fiziksel özellikleri 53

Çizelge 4.4. 5Ni@MgO-24 katalizörünün XRD yapısal analiz sonuçları 57

Çizelge 4.5. 5Ni@MgO-24 katalizörünün XRD analiz sonuçları 57

Çizelge 4.6. Hazırlanan MgO destekli Ni ve La içerikli katalizörlerinin EDS analiz sonuçları 58

Çizelge 4.7. Hazırlanan MgO destekli Ni ve La içerikli malzemelerinin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon analiz ile elde edilen yapısal ve fiziksel özellikleri 60

Çizelge 4.8. γ-Al_2O_3 katalizörünün yapısal özellikleri 64

Çizelge 4.9. γ-Al_2O_3 katalizörünün XRD analiz sonuçları 64

Çizelge 4.10. Hazırlanan γ-Al_2O_3 destek malzemesinin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon analiz ile elde edilen yapısal ve fiziksel özellikleri 66

Çizelge 4.11. 5Ni@$\gamma - Al2O3$ katalizörünün yapısal özellikleri 73

Çizelge 4.12. 5Ni@$\gamma - Al2O3$ katalizörünün XRD analiz sonuçları 74

Çizelge 4.13. Hazırlanan $\gamma - Al2O3$ destekli Ni ve Mg içerikli katalizörlerin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon analiz ile elde edilen yapısal ve fiziksel özellikleri 75

Çizelge 4.14. Hazırlanan $\gamma - Al2O3$ destekli Ni ve Mg içerikli katalizörlerinin EDS analiz sonuçları 78

Çizelge 4.15. Asetik asit su buharlı reformlama reaksiyonundan elde edilen 5Ni@$Al_2(SiO_2)_3$ ve 5Ni-3Mg@$Al_2(SiO_2)_3$ destek malzemelerin aktivite test sonuçları 84

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 4.16. Asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonundan elde edilen Saf MgO-6 ve MgO-24 destek malzemelerin aktivite test sonuçları 85

Çizelge 4.17. Asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonundan elde edilen 1Ni@MgO-6, 1Ni@MgO-24 ve 1Ni-1La@MgO-24 katalizörlerin aktivite test sonuçları 88

Çizelge 4.18. Asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonundan elde edilen 5Ni@MgO-6, 5Ni@MgO-24, 5Ni-1La@MgO-6 ve 5Ni-1La@MgO-24 monometalik ve bimetalik katalizörlerin aktivite test sonuçları 90

Çizelge 4.19. 5Ni@MgO-24 katalizörü ile 550°C, 650°C ve 750°C sıcaklarında gerçekleştirilen aktivite test sonuçları..... 93

Çizelge 4.20. Asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonundan elde edilen saf $\gamma - Al2O3$ destek malzemelerin aktivite test sonuçları..... 96

Çizelge 4.21. Asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonundan elde edilen 1Ni@ $\gamma - Al2O3$, 2,5Ni@ $\gamma - Al2O3$ve 5Ni@ $\gamma - Al2O3$ destek malzemelerin aktivite test sonuçları..... 98

Çizelge 4.22. Asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonundan elde edilen 2,5Ni-1Mg@$\gamma - Al2O3$, 5Ni-1Mg@ $\gamma - Al2O3$, 5Ni-3Mg@$\gamma - Al2O3$ ve 5Ni-1La@$\gamma - Al2O3$ destek malzemelerin aktivite test sonuçları..... 101

Çizelge 4.23. 5Ni@$\gamma - Al2O3$ katalizörü ile 550°C, 650°C ve 750°C sıcaklarında gerçekleştirilen aktivite test sonuçları..... 106

Çizelge 4.24. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu ile 3 farklı besleme molar oranı (1-%5) ile elde edilen Ni@$\gamma - Al2O3$ destek katalizörün üzerine aktivite test sonuçları..... 111

Çizelge 4.25. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu ile 3 farklı besleme molar oranı ile elde edilen 5Ni-3Mg@$\gamma - Al2O3$ katalizörü üzerine aktivite test sonuçları..... 113

Çizelge 1. Kalibrasyon sonucunda oluşan alan değerleri 137

Çizelge 2. Oluşan ürünler ve reaksiyona girmeyen reaktantlara ait kalibrasyon faktörleri..... 138

Çizelge 3. Çok nokta BET yüzey alan değeri, bağıl basınç $0,05<P/P_0<0,35$ değerindeki adsorplanan hacimden belirlenmesi 141

Çizelge 4. Deney sonucunda GC analiz sonuçları..... 146

Çizelge 5. Deney sonucunda oluşan gaz ürünlerin mol miktarı 147

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 6. Deney başında şırınga pompa ile sisteme gönderilen karışım (AA-H_2O) ve geri soğutucu yardımı ile toplanan sıvılarının GC analiz sonuçları..... 148

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 1.1. 1900 ile 2015 yılları arasında dünya nüfus, ekonomik zenginlik ve enerji tüketiminin artışı 1

Şekil 3.1. γ-Al_2O_3 destek malzemesi hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi 21

Şekil 3.2. Mezogözenekli gamma alümina destekli (1-%5)Ni içerikli katalizörlerin emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi..... 23

Şekil 3.3. Mezogözenekli gamma alümina destekli %5 Ni ve %3 Mg içerikli katalizörlerin emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi 25

Şekil 3.4. Mezogözenekli gamma alümina destekli %5 Ni ve %1 La içerikli katalizörün emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi..... 26

Şekil 3.5. MgO destek malzemesi şablonsuz hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi 28

Şekil 3.6. Mezogözenekli MgO-6 veya MgO-24 destekli %1 ve %5 Ni içerikli katalizörlerin emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi 30

Şekil 3.7. Mezogözenekli MgO-6 veya MgO-24 destekli %5 Ni ve %1 La içerikli katalizörlerin emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi 31

Şekil 3.8. Ticari alüminasilikat ($Al_2(SiO_2)_3$) destekli %5 Ni ve/veya %3 Mg içerikli katalizörlerin emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi 33

Şekil 3.9. Dolgulu kolon sürekli akışlı reaktör sistemi..... 41

Şekil 3.10. Değişen besleme molar oranları için hidrojen denge seçiciliği 45

Şekil 3.11. Değişen besleme molar oranları için karbondioksit denge seçiciliği 46

Şekil 3.12. Değişen besleme molar oranları için metan denge seçiciliği..... 46

Şekil 3.13. Değişen besleme molar oranları için karbon monoksit denge seçiciliği 47

Şekil 3.14. Beslemedeki asetik asit/su molar oranı 1/2,5 olduğu durumda asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunun termodinamik denge ürün dağılımı 48

Şekil 4.1. MgO-24 ve MgO-6 malzemelerinin geniş açı X-ışını kırınım desenleri..... 50

Şekil 4.2. MgO-24 ve MgO-6 numunelerinin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon izotermleri 53

Şekil 4.3. MgO-24 ve MgO-6 destek malzemelerinin gözenek dağılımı 54

Şekil 4.4. Kalsine edilmemiş a) MgO-24, b) MgO-6 malzemelerinin TGA-DTA sonuçları..... 55

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.5. 5Ni@MgO-24, 5Ni@MgO-6 ve 5Ni-1La@MgO-24 katalizörlerinin geniş açı X-ışını kırınım desenleri 57

Şekil 4.6. 5Ni@MgO-6, 5Ni@MgO-24 ve 5Ni-1La@MgO-24 numunelerinin A) N_2 adsorpsiyon desorpsiyon izotermleri, B) gözenek dağılım grafiği 61

Şekil 4.7. γ-Al_2O_3 malzemesinin dar açı X-ışını kırınım deseni..... 63

Şekil 4.8. γ-Al_2O_3 malzemesinin geniş açı X-ışını kırınım deseni 63

Şekil 4.9. γ-Al_2O_3 destek malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 66

Şekil 4.10. γ-Al_2O_3 destek malzemesinin gözenek dağılımı..... 67

Şekil 4.11. γ-Al_2O_3 malzemesinin FTIR analiz sonucu 68

Şekil 4.12. γ-Al_2O_3 malzemesinin DRIFTS analiz sonucu 69

Şekil 4.13. γ-Al_2O_3 destek malzemesinin TGA-DTA analiz sonuçları 71

Şekil 4.14. Nikel içerikli $\gamma - Al2O3$destekli katalizörlerin ($\gamma - Al_2O_3$ (a), 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ (b), 5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$ (c) ve 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ (d)) geniş açı aralığı XRD desenleri..... 73

Şekil 4.15. Nikel içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri..... 76

Şekil 4.16. Nikel içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerin gözenek dağılım grafiği..... 77

Şekil 4.17. Nikel ve Mg içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerin FTIR analizlerin grafiği..... 80

Şekil 4.18. Nikel ve Mg içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerin DRIFTS analizlerin grafiği..... 81

Şekil 4.19. 5Ni@$Al_2(SiO_2)_3$ katalizörlerin asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 84

Şekil 4.20. 5Ni-3Mg@$Al_2(SiO_2)_3$ katalizörlerin asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 85

Şekil 4.21. Saf MgO-6 katalizörlerin asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 86

Şekil 4.22. Saf MgO-24 katalizörlerin asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 87

Şekil 4.23. Saf 1Ni@MgO-6 katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 88

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.24. 1Ni@MgO-24 katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 89

Şekil 4.25. 1Ni-1La@MgO-24 katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 89

Şekil 4.26. 5Ni@MgO-6 katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 91

Şekil 4.27. 5Ni@MgO-24 katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 91

Şekil 4.28. 5Ni-1La@MgO-6 katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 92

Şekil 4.29. 5Ni-1La@MgO-24 katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 92

Şekil 4.30. 5Ni@MgO-24 katalizörü ile 3 farklı sıcaklıkla yürütülen asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda elde edilen a) H_2 dağılım grafiği, b) Farklı sıcaklıklarda değişen H_2 seçiciliğin grafiği..... 94

Şekil 4.31. Nikel içerikli MgO destekli katalizörlerin asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda elde edilen a) H_2 seçiciliğin, b) ürün dağılımın karşılaştırılma grafiği..... 95

Şekil 4.32. Saf $\gamma - Al_2O_3$ katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 97

Şekil 4.33. 1Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 99

Şekil 4.34. 2,5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 99

Şekil 4.35. 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 100

Şekil 4.36. 2,5Ni-1Mg@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 102

Şekil 4.37. 5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 103

Şekil 4.38. 5Ni-3Mg@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 104

Şekil 4.39. 5Ni-1La@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği..... 104

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.40. Nikel içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerin asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda elde edilen ürün seçiciliğin karşılaştırılma grafiği 105

Şekil 4.41. Nikel içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerin asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda elde edilen ürün dağılımın karşılaştırılma grafiği 105

Şekil 4.42. 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 3 farklı sıcaklıkla yürütülen asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda elde edilen H_2 seçiciliğin değişim grafiği 108

Şekil 4.43. 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 3 farklı sıcaklıkla yürütülen asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda elde edilen H_2 dağılım grafiği 109

Şekil 4.44. 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 3 farklı sıcaklıkla yürütülen asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda elde edilen ürün seçicilik grafiği 109

Şekil 4.45. (1-%5)Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 3 farklı nikel yükleme oranlarıyla yürütülen asetik aktivite test sonucunda elde edilen H_2 seçicilik grafiği..... 112

Şekil 4.46. (1-%5)Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 3 farklı nikel yükleme oranıyla yürütülen aktivite test sonucunda elde edilen H_2 dağılım grafiği 112

Şekil 4.47. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 3 farklı besleme molar oranlarda yürütülen aktivite test sonucunda elde edilen H_2 dağılım grafiği 114

Şekil 4.48. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 3 farklı besleme molar oranlarda yürütülen asetik asit aktivite test sonucunda elde edilen H_2 seçicilik grafiği 114

Şekil 4.49. 5Ni-3Mg@γ-Al_2O_3 katalizörü ile yürütülen stabilite test sonucunda elde edilen ürün dağılım grafiği 115

Şekil 4.50. Ni ve/veya La içerikli MgO-24 ve MgO-6 destekli katalizörlerin reaksiyon sonrası TGA sonuçları 118

Şekil 4.51. Ni ve/veya La içerikli MgO-24 ve MgO-6 destekli katalizörlerin reaksiyon sonrası DTA sonuçları 119

Şekil 4.52. Ni ve/veya Mg içerikli$\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerin reaksiyon sonrası TGA sonuçları 120

Şekil 4.53. Ni ve/veya Mg içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerin reaksiyon sonrası DTA sonuçları 121

Şekil 1. Çok nokta BET grafiği 142

Şekil **Sayfa**

Şekil 2. $\gamma - Al2O3$ destek malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 143

Şekil 3. $\gamma - Al2O3$ destek malzemesinin gözenek dağılımı..... 144

Şekil 4. $\gamma - Al2O3$ destek malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 145

Şekil 5. 5Ni@MgO-24 katalizörü ile 550°C sıcaklığında elde edilen ürün dağılım grafiği..... 155

Şekil 6. 5Ni@MgO-24 katalizörü ile 650°C sıcaklığında elde edilen ürün dağılım grafiği..... 155

Şekil 7. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$katalizörü ile 550°C 'de elde edilen ürün dağılım grafiği..... 156

Şekil 8. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$katalizörü ile 650°C sıcaklığında elde edilen ürün dağılım grafiği 156

Şekil 9. 1Ni@$\gamma - Al_2O_3$katalizörü ile 750°C sıcaklığında elde edilen ürün dağılım grafiği..... 157

Şekil 10. 2,5Ni@$\gamma - Al_2O_3$katalizörü ile 750°C sıcaklığında elde edilen ürün dağılım grafiği 157

Şekil 11. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$katalizörü ile 1/5:AA/H_2O besleme molar oranında elde edilen ürün dağılım grafiği..... 158

Şekil 12. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$katalizörü ile 1/10:AA/H_2O besleme molar oranında elde edilen ürün dağılım grafiği..... 158

Şekil 13. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$katalizörü ile stabilite testi sonucunda elde edilen ürün dağılım grafiği 159

Şekil 14. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile stabilite testinde oluşan ürün seçicilik grafiği..... 159

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 4.1. a) MgO-24 destek malzemesinin SEM görüntüsü, b) MgO-6 destek malzemesinin SEM görüntüsü 52

Resim 4.2. a) MgO-24 destek malzemesinin SEM görüntüsü, b) 5Ni@MgO-24 katalizörün SEM görüntüsü 59

Resim 4.2.c) 5Ni@MgO-6 katalizörün SEM görüntüsü, d) 5Ni-1La@MgO-24 katalizörün SEM görüntüsü 62

Resim 4.3. Saf γ-Al_2O_3 malzemesinin SEM görüntüsü 70

Resim 4.4. a) $\gamma - Al2O3$ destek malzemesinin SEM görüntüsü, b) 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörün SEM görüntüsü 79

Resim 4.4.c) 5Ni-1Mg@γ-Al_2O_3 katalizörün SEM görüntüsü, d) 5Ni-3Mg@γ-Al_2O_3 katalizörün SEM görüntüsü 83

Resim 4.5. 5Ni@$\gamma - Al2O3$ ve 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörlerinin deney öncesi ve deney sonrası SEM görüntüleri 121

SİMGELER VE KISALTMALAR

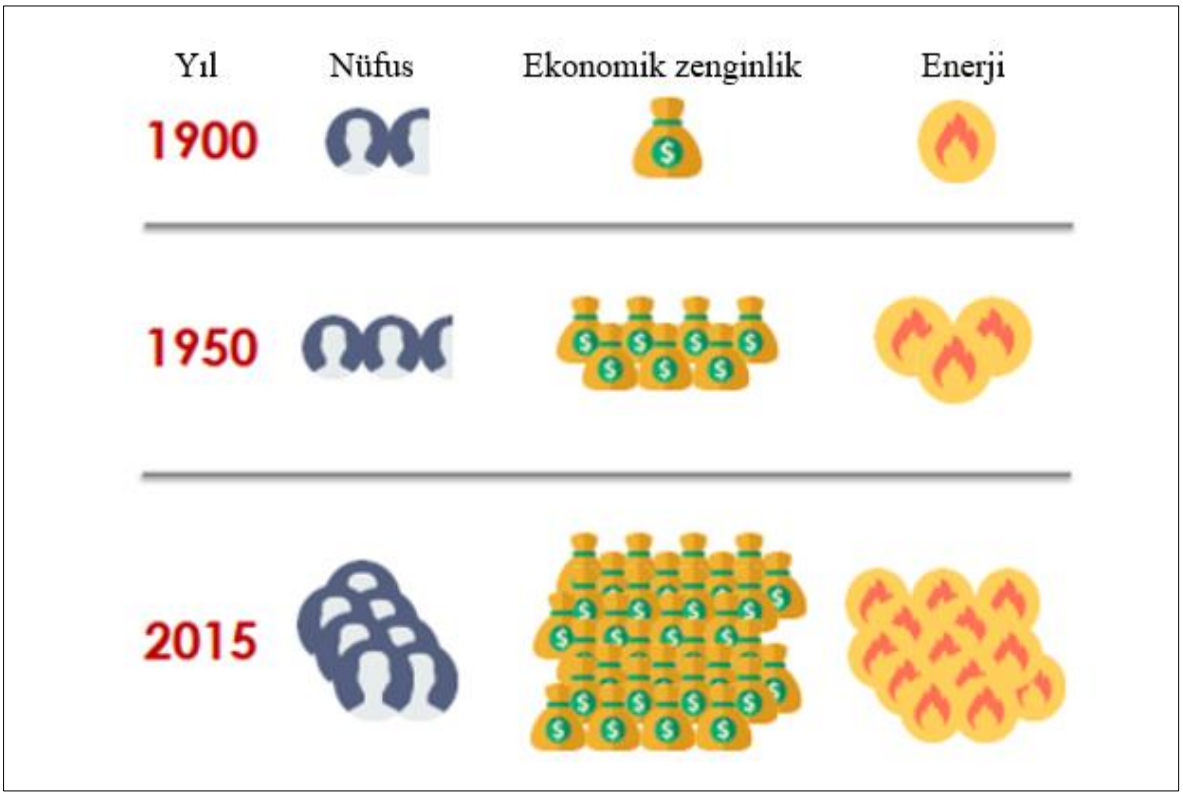
Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
ΔH	Reaksiyon entalpisi
a	örgü parametresi
d	katmanlar arası mesafeyi
m^2	Metrekare
Mw	Molekül ağırlığı
n	Kristal şekil faktörü
nm	Nanometre
λ	Dalga boyu
L	Kristal parçacık boyutu
δ	gözenek duvar kalınlığı
$\boldsymbol{\beta}$	Kalibrasyon sabiti
$\boldsymbol{\theta}$	Kırınım açısı

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
BET	**“**Barrett-Joynes-Halenda”
BJH	**“**Brunauer-Emmet-Teller”
DRIFTS	Yansıma Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
EDS	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC	Gaz kromatograf
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TGA-DTA	Termogravimetrik-diferansiyel termal analiz
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Şu ana kadar, dünya enerji ihtiyacının büyük kısmını fosil yakıtlardan karşılanmıştır. Fosil yakıtların gün geçtikçe azalması ve gelecek yüzyıllar içerisinde tükenecek olması bilinen bir gerçektir [1]. Geçen yüzyılda yaşananlara bakıldığında, nüfus, ekonomik zenginlik ve enerji tüketimi neredeyse hiç kesintiye uğramadan büyümektedir. 1900 yılında dünya nüfüsü 1,6 milyarken, 50 yıl sonra 2,5 milyar ulaştığını ve bügün ise 7 milyardan fazla insan yaşamakta olduğu bilinmektedir [2]. Aynı dönemde, gayri safi yurtiçi hasıla gerçek değeriyle tahmin edilen ekonomik zenginliğin 40 kat büyüdüğünü rapor edilmiştir. Enerji tüketimi, bu gelişmenin destekçisi olduğu, 1900 yılların başında 1 milyar ton petrol altından bugün ise 13 milyar tonun üzerine çıktığı görülmüştür [3]. Buna ek olarak, sanayileşme, kentsel gelişim, gelişen teknoloji ile artan enerji talebi, mevcut fosil kaynaklarının tükenmesini hızlandırmaktadır. Bu nedenle alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Ayrıca son yıllarda dünya nüfusunun giderek artması ve bu nüfusun enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan fosil yakıtların yaydığı CO_2 gazının atmosferde birikimi, yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimi kaçınılmaz kılmaktadır.



Şekil 1.1. 1900 ile 2015 yılları arasında dünya nüfus, ekonomik zenginlik ve enerji tüketiminin artışı [2]

Bundan dolayı gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler, temiz enerji kullanmaya yönelmiştir. Alternatif, sürdürülebilir enerji kaynakları biyokütle, jeotermal, hidrotermal, güneş, rüzgar ve dalga enerjisi olarak sınıflandırılmaktadır. Bu kapsamda en çok dikkat çeken temiz yakıtlarının başında hidrojen gelmektedir. Hidrojen, birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahip (145 MJ/Kg), yüksek dönüştürme verimliliği, gaz ve sıvı form altında dönüştürülebilme, kolay üretilmesi ve uzun mesafelerde taşınabilir olması gibi üstün özelliklerden dolayı geleceğin enerjisi olarak bilinmektedir [4].

Hidrojen üretmek için kullanılan en yaygın teknolojiler termal prosesler mikrobiyal elektroliz hücresi, fermantasyon, foto fermantasyon, biyofotoliz, gazlaştırma, kraking, reformlanma, elekroliz, termal kimyasal su ayırma prosesleridir [5, 6]. Hidrojen üretiminde umut verici ve en ekonomik yöntemlerden biri, biyokütle bazlı asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonudur [7]. Biyokütle, tükenmez bir enerji kaynağıdır [8]. Biyokütle kaynakları tarımsal atıklar, evsel atıklar, endüstriyel atıklar, hayvansal atıklar ve ormansal atıklardan oluşmaktadır [9]. Biyokütleden elde edilen asetik asit gibi sürdürülebilir bir kaynak, hidrojen üretimi için en uygun enerji kaynaklarındandır [10]. Biyo-yağların temel bileşenlerinden biri olan asetik asit, biyokütlenin flaş pirolizi ile üretilmektedir [11]. Biyokütleden elde edilen biyo-yağların bileşimi, biyokütle türü ve flaş piroliz koşullu ile önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Genelde alkoller, organik asitler, esterler, aldehitler, ketonlar, şekerler ve fenoller biyo-yağların temel bileşenleridir [12]. Sonuç olarak, asetik asidin su buharı ile reformlanma reaksiyonu, biyo-yağlardan hidrojen üretimi için sağlam katalizörlerin tasarlanması için bir model reaksiyon olarak kabul edilmektedir [13]. Asetik asitten hidrojen üretiminin ana reaksiyonu genellikle asetik asit termal parçalama ve ters su-gazı reaksiyonunun bir kombinasyonu olarak bilinmektedir. Asetik asit reformlanması ile hidrojen üretiminin karbon dioksit emisyonu açısından da oldukça düşük olması dikkat çekmektedir. Asetik asidin buharlı reformlanma reaksiyonu endotermik bir reaksiyon olduğundan kullanılacak katalizörler yüksek termal dayanım göstermelidir [14, 15].

Bu çalışma kapsamında, biyokütlenin pirolizi ile elde edilen asetik asitten çevre dostu, yenilenebilir, alternatif yakıt olan hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmak üzere kok oluşumuna dirençli, kararlı ve yüksek katalitik aktiviteye sahip Ni içerikli, MgO ve alümina destekli katalizörler sentezlenmesi ve aktivite testlerinin gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır.

Bu amaçla, hidrojen üretiminde kullanılacak, geniş yüzey alanına (50-300 m^2/g), ayarlanabilir gözenek çapına (2-15 nm), yüksek gözenek hacmine ve yüksek termal kararlılığa sahip γ-Al_2O_3 ve MgO destekli Ni ve/veya Ni-Mg, Ni-La içerikli katalizörler hazırlanmıştır. EISA ve hidrotermal yöntemi ile sentezlenen mezogözenekli γ-Al_2O_3 ve MgO malzemelerinin yapısına farklı metaller (Ni, Mg ve La) emdirme yöntemi ile ilave edilmiştir. Sentezlenen numunelerinin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için X-ışını kırınım desenleri (XRD), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), azot adsorsiyon-desorpsiyon ve termogravimetrik ve diferansiyel termal (TGA-DTA) analizlerinden yararlanmıştır. Bu malzemelerinin kimyasal bileşimi ve yüzey kimyasının belirlenmesi için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve DRIFTS teknikleri kullanılmıştır.

Hazırlanan katalizörlerin aktivite testleri, Gazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlik fakültesi, kinetik laboratuvarında bulanan konvensiyonel sistem ile ısıtılan dolgulu kolon akış reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Yanı sıra, konvensiyonel sistemde yapılan çalışma sonucunda en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizörler ile reaksiyon sıcaklığının (550-750°C) ve besleme molar oranının (asetik asit/Su: 1/2.5, 1/5 ve 1/10) asetik asit dönüşümüne ve hidrojen seçiciliğine etkisi incelenmiştir. Tez çalışması kapsamında sentezlenen nikel içerikli mezogözenekli katalizörler ile yüksek asetik asit dönüşümü ve düşük kok oluşumu ile alternatif yakıt hidrojenin yüksek verim ile sentezlenmesi amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Mezogözenekli katalizörler varlığında asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonu için yapılan literatür araştırması iki başlık altında toplanmıştır. İlk kısımda destek malzemesi olarak kullanılan mezogönekli MgO ve γ-Al_2O_3 katalizörlerin sentez yöntemi ve karakterizasyon sonuçları hakkında bilgi verirken, ikinci kısımda ise asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonu ile yapılan çalışmalara yer verilmiştir.

2.1. Mezogözenekli MgO ve γ-Al_2O_3 ile yürütülen çalışmalar

Gözenekli malzemeler, yapısında farklı büyüklük ve boyutlarda heterojen veya homojen olarak dağılan gözenekler bulunan doğal veya yapay katı malzemelerdir. Gözenekli malzemeler sahip oldukları yüksek yüzey alanları nedeniyle adsorban, katalizör ve katalizör destek malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. IUPAC tanımına göre, gözenekli malzemeler üç ana sınıfa ayrılmaktadır [16]. Genişliği 2 nm'den küçük olan gözenekler mikrogözenek, genişliği 2 nm ile 50 nm arasında olan gözenekler mezogözenek ve genişliği 50 nm den büyük olan gözenekler ise makrogözenek olarak tanımlamaktadır.

Magnezyum oksit, heterojen katalizör desteği, katkı maddesi ve redoks özelliklerinin yanında bazık karakterli, düzgün kristal yapısı gibi belirli özellikleri nedeniyle birçok kimyasal reaksiyon için umut verici bir destek malzemesi olmuştur. Mezogözenekli magnezyum oksit (MgO), çevre dostu, yüksek spesifik yüzey alanı, düzgün gözenek yapısı, yüksek termal ve kimyasal kararlılığı, ayarlanabilir, dar ve homojen gözenek boyutu dağılımları gibi özellikleriyle dikkat çekmektedir [17].

Alüminyum oksit ($\gamma - Al_2O_3$), yüksek termal dayanıma ve yüksek kimyasal karalılığa sahip olmasından dolayı dikkat çekici bir malzeme olmuştur. Alüminanın kristal yapı farklılığından kaynaklanan değişik fazları ($\alpha, \varkappa, \eta, \delta, \kappa, \theta, \gamma$) mevcuttur [18]. Al_2O_3'in bu formları arasında en kararlı olanı $\alpha - Al_2O_3$ formudur. Farklı sıcaklıklarda meydana gelen bozunmalardan dolayı faz değişikliğine uğrayan alümina yüksek sıcaklıklara gidildikçe daha kararlı bir hal almaktadır. Fakat diğer alümina fazlarına göre yüzey alanı ve gözenekliliği düşüktür [19].

$$(Al(OH)_3) \rightarrow \gamma - \text{Al-OOH} \rightarrow \gamma - Al_2O_3 \rightarrow \delta - Al_2O_3 \rightarrow \theta - Al_2O_3 \rightarrow \alpha - Al_2O_3 \qquad (2.1)$$

Bu nedenle katalizör destek malzemesi olarak gamma alüminalar kullanılmaktadır. Eşitlik (E1)'de çeşitli başlangıç hidroksitlerinin [Gibbsite($Al(OH)_3$), Boehmite(AlOOH), Bayerite($Al(OH)_3$) ve Diaspore($Al(OH)_3$)] sıcaklığa göre çi, gamma, delta, kapa, eta, ve tetaalümina fazları ile $\alpha - Al_2O_3$'ya dönüşümü görülmektedir. Bu dönüşümler alüminyum hidroksitlere ısı verilerek oluşturulmaktadır. Burada görüldüğü gibi tüm geçiş alüminaları gibsitten elde edilebilmektedir. Alüminyum hidroksitin 500 °C'de kalsinasyonu ile $\gamma - Al_2O_3$, 1000 °C'nin üzerinde kalsinasyonu ile $\alpha - Al_2O_3$ elde edilmektedir. Mezogözenekli gamma alümina geniş yüzey alanı, homojen gözenek boyutu dağılımı, geniş ve ayarlanabilir gözenek boyutları, düzenli gözenek yapısı, yüksek termal kararlılığı ve geniş gözenek hacmi gibi özellikleri ile üstün özelliklere sahip olmaktadır [20].

Yuan ve arkadaşları (2007), mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesinin sol-gel yöntemini takip ederek sentezlemişlerdir. Alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit ($Al(NO_3)_3.9H_2O$) kullanılırken yüzey aktif maddesi olarak üçblok kopolimer Pluronic P123 (M_{av} = 5800, $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$), P127 (M_{av} = 12600, $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$) ve F68 (M_{av} = 8400, $EO_{77}PO_{29}EO_{77}$) kullanmışlardır. PH ayarlaması ve asit kaynağı olarak hidroklorik asit, sitrik asit ve DL-malik asit tercih edilirken çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Alüminyum izopropoksit çözeltisi hazırladıktan sonra belirli miktarda yüzey aktif maddesi ve asit kaynağı ilave edilmiştir. Elde edilen karışım, oda sıcaklığında sürekli karışma altında 5 saat karışmaya bırakılmıştır. Hazırlanan homojen karışım etüve transfer ederek 60 °C'de 48 saat hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Böylece etanolun ve bazi safsızlıkların karışımdan uzaklaşması sağlanmıştır. Elde edilen numune kuru hava ile kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi kuru hava akışı altında, 1°C/dakika sıcaklık ile oda sıcaklığından 400 °C'ye getirilerek ve bu sıcaklıkta 4 saat tutularak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen malzemenin 2D hekzagonal sıralı mezoyapıya sahip olduğu ve 1000 °C'ye kadar yüksek sıcaklığa dayanıklı olduğu bildirmişlerdir. Hazırlanan mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizinden elde edilen sonuçlara göre malzemenin mezogözenekli yapıda olduğu ve 400 m^2/g gibi yüksek bir yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir [21].

Arbağ ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada, hidrotermal yöntem ile mezogözenekli alümina sentezlenmiştir. Ön başlatıcı, yüzey aktif maddesi, asit kaynağı ve çözücü olarak sırasıyla alüminyum izopropoksit ($Al(NO_3)_3.9H_2O$), üçblok kopolimer Pluronic P123 (M_{av} = 5800, $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$), nitrik asit ve etanol kullanmışlardır.

Yüzey aktif madde etanol içerisinde karıştırılarak çözülmüştür. Karıştırma sırasında çözeltiye nitrik asit ve alüminyum izopropoksit ilave edilmiştir. Elde edilen karışım, oda sıcaklığında 5 saat karıştırmaya bırakılmıştır. Hazırlanan homojen karışım etüve yerleştirerek, 60 °C'de 48 saat süresince etanol buharlaştırılmıştır. Sentezlenen katı malzeme kuru hava akışı altında 1°C/dakika sıcaklık artışı ile oda sıcaklığından 800 °C'ye getirilmiş, 800 °C'de 6 saat kalsine edilmiştir. Elde edilen mezogözenekli alümina malzemesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi sonucunda elde edilen izotermin Tip IV izoterm ile uyumlu olduğunu, malzemenin mezogözenekli yapıda olduğu ve 207 m^2/g gibi yüksek bir yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir [22].

Özel Sahin ve arkadaşları (2019), destek maddesi olarak kullanılan mezogözenekli alüminayı sol-gel yöntemi ile sentezlemişlerdir. Çalışma kapsamında, alüminyum triizopropilat ($(CH_3)_2$.CHO.3Al), 1,3 bütandiol ($C_4H_{10}O_2$), nitrik asit (HNO_3) ve deiyonize su sırasıyla ön başlatıcı, yüzey aktif maddesi, asit kaynağı ve çözücü olarak kullanılmıştır. Alüminyum triizopropilat 85°C'deki deiyonize su içerisinde karıştırarak çözülmüştür. Kuvvetli karıştırma sırasında çözeltiye nitrik asit ilave edilmiş ve 85°C'de 1 saat süresince karıştırmaya bırakılmıştır. Ardından 1,3 bütandiol karışıma eklenmiş ve 85°C'de 1 saat karıştırılmıştır. Elde edilen karışım 24 saat karşıtırmaya tabi tutulmuştur. Oluşan homojen karışım 60 °C'de 3 saat çözücü buharlaştırılmaya bırakılmıştır. Böylece jel elde edilmiştir. Oluşan jel 100 °C'de 24 saat süresince kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Sentezlenen katı malzeme kuru hava akışı altında 1°C/dakika sıcaklık artışı ile oda sıcaklığından 800°C'a getirilmiş ve bu sıcaklıkta 6 saat kalsine edilmiştir. Elde edilen mezogözenekli alümina malzemesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi sonucu elde edilen izoterm Tip IV izotermin ile uyumlu olduğu, malzemenin mezogözenekli yapıda olduğu ve 248 m^2/g yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir [23].

Morris ve arkadaşları (2008), ayarlanabilir gözeneklere sahip mezogözenekli gamma alümina numunelerini EISA (Evaporation Self-Induced Assembly) yöntemini kullanılarak hazırlamışlardır. Sentez sırasında alüminyum izopropoksit ($Al(NO_3)_3.9H_2O$), üçblok kopolimer pluronic P123 (M_{av} = 5800, $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$), nitrik asit (HNO_3) ve susuz etanol sırasıyla ön başlatıcı, yumuşak şablon, asit kaynağı ve çözücü olarak kullanmıştır. Üçblok kopolimer pluronic P123 maddesi etanol içerisinde karıştırarak çözülmüştür. Daha sonra alüminyum izopropoksit ayrı bir beherde etanol içinde çözülmüş ve sürekli karıştırmaya bırakılmıştır.

Karıştırma esnasında hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarını başlatabilmek için çözeltiye nitrik asit damla damla eklenmiştir. P123 çözeltisi üzerine alüminyum izopropoksit çözeltisi ilave edilmiştir. Oluşan karışım, oda sıcaklığında sürekli karışma altında 5 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen homojen karışım etüve yerleştirerek 60 °C'de 48 saat etanol buharlaştırılmıştır. Sentezlenen katı malzeme farklı sıcaklıklarda (400 °C, 700°C, 900°C ve 1100°C), kuru hava akışı altında 4 saat süre ile kalsine edilmiş ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Karakterizasyon sonucuna göre oluşan mezogözenekli malzemelerin, altıgen simetriye, iyileştirilmiş mezoporoziteye, nispeten yüksek BET yüzey alanına, geniş gözenek yapısına ve kristalin gözenek duvarlarına sahip olduğu bildirilmiştir. Elde edilen mezogözenekli alümina malzemelerinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi sonucu elde edilen izotermler Tip IV izotermin ile uyumlu olduğu, malzemelerinin mezogözenekli yapıda olduğu ve yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Faklı sıcaklarda, 400 °C, 700°C, 900°C ve 1100°C'de kalsine edilen numuneler BET yüzey alanları sırasıyla 228, 292, 222 ve 10 m^2/g olarak hesaplanmıştır [24].

Pekmezci ve diğerleri (2017), mezogözenekli gamma alümina malzemesini hidrotermal yöntem ile sentezlenmişlerdir. Alüminyum triizopropilat ($(CH_3)_2$.CHO.3Al), üçblok kopolimer pluronic P123 (M_{av} = 5800, $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$), nitrik asit (HNO_3) ve susuz etanol sırasıyla alüminyum kaynağı, yüzey aktif maddesi, asit kaynağı ve çözücü olarak kullanmıştır. Pluronic P123 maddesi etanol içerisinde şiddetli karıştırma altında çözülmüştür. Yanı sıra alüminyum triizopropilat çözeltisi, P123 çözeltisine eklenmiş ve sürekli karıştırmaya bırakılmıştır. Nitrik asit çözeltisi damla damla eklendikten sonra oda sıcaklığında sürekli karışma altında 18 saat boyunca karıştırılmıştır.

Elde edilen homojen karışım etüve yerleştirerek 60 °C'de 48 saat etanol buharlaştırılmıştır. Oluşan katı maddeler kuru hava akışı altında 1°C/dakika sıcaklık artışı ile oda sıcaklığından 750 °C'a getirilmiş ve bu sıcaklıkta 6 saat kalsine edilmiştir. Hazırlanan $\gamma - Al_2O_3$ katalizörünün N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri IUPAC sınıflandırılmasına göre Tip IV ve Histerisis I ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Tip IV izotermi mezogözenekli yapıyı desteklediği gösterirken Histerisis I ise oluşan yapının oldukça düzenli, homojen olduğunu ve gözenek boyutlarının dar olduğunu göstermektedir [25].

Lin ve arkadaşları (2019), mezogözenekli gamma alümina malzemesini one pot (tek-kap) şablonsuz kısmi hidroliz yöntemini kullanılarak sentezlemişlerdir.

Alüminyum kaynağı ($Al(NO_3)_3.9H_2O$), 75 °C'deki 50 ml deiyonize su içerisinde çözülmüştür. Amonyum nitrat ($(NH_4)_2CO_3$) çözeltisi kuvvetli karıştırma altında, şeffaf jel elde edilene kadar damla damla ilave edilmiştir. Oluşan jel 24 saat boyunca yaşlanma işlemine tabi tutulmuştur. Ardından, elde edilen numune 100°C'de 12 saat kurutulmuştur. Oluşan katı numuneler, amonyum nitrat uzaklaştırılması için 200°C'de hava akışı altında 10 saat süresince bekletilmiş ve daha sonra 500°C'de 10 saat kalsine edilmiştir. Elde edilen mezogözenekli alümina malzemesinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi sonucu elde edilen izoterm Tip IV izoterm ile tutarlı olduğu, malzemenin mezogözenekli yapıda olduğu ve 237 m^2/g yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Buna ilaveten, karakterizasyon sonuçları dayanarak mezogözenekli gamma alümina malzemesinin kısmi hidroliz yöntemini kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve mükemmel hidrotermal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Yanı sıra, hazırlanan mezogözenekli alümina destek malzemesinde Ni partiküllerin iyi dağılım sağladığı ve katalitik aktiviteyi arttırdığı belirlenmiştir [26].

Cui ve arkadaşları (2013), mezogözenekli MgO malzemesi, hidrotermal ile birlikte çöktürme yöntemini kullanılarak sentezlenmiştir. Hidrotermal ile birlikte çöktürme sentez yöntemi: sentez çözeltisinin hazırlanması, hidrotermal işlem, yıkama, kurutma ve kalsinasyon olmak üzere beş ana basamaktan oluşmaktadır. Magnezyum kaynağı olarak magnezyum nitrat heksahidrat ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$), çöktürücü olarak sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve çözücü olarak ise deiyonize su kullanılmıştır.

Magnezyum nitrat heksahidrat deiyonize su içerisinde çözülmüş ve oda sıcaklığında 100 mL kapasiteli bir otoklav içine aktarılmış, ardından belirlenen miktarda sodyum karbonat su içerisinde çözülmüştür. Daha sonra sodyum karbonat çözeltisi, magnezyum nitrat heksahidrat çözeltisine damla damla ilave edilmiş. Çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir ($Mg^{2+} + NO_3^{2-} + 2Na^+ + CO_3^{2-} \rightarrow MgCO_3 + Na_2NO_3$). Otoklav kapatılırarak farklı sıcaklıklarda (160, 180 ve 200°C'de) iki farklı sürede, 5 ve 24 saat etüvde hidrotermal işlemine tabi tutularak çözücü buharlaştırılmıştır. Hidrotermal işleminden sonra, katı numune oda sıcaklığına soğutulup elde edilen nihai beyaz katı ürün süzülmüş, deiyonize su ve susuz etanol ile yıkanmıştır. Süzme ve yıkama işleminden sonra elde edilen beyaz katı ürün 80°C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan katı numuneler 5°C/dk'lık artış hızında 800°C'de, kuru hava akışı altında 2 saat kalsine edilmiştir. Sonuç olarak beyaz bir toz şeklinde mezogözenekli MgO elde edilmiştir.

Elde edilen karakterizasyon sonucuna göre 24 saat boyunca hidrotermal işlemine tabi tutulan MgO partikülleri daha düzgün ve hekzagonal morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. Oluşan numunelerinin XRD analiz sonucuna göre literatür sonucu ile uyumlu mezogözenekli MgO malzemelerine ait karakteristik pikler elde edildiği ve safsızlıklara ait hiç bir pik rastlanmadığı bildirilmiştir. Elde edilen mezogözenekli MgO malzemelerinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi sonucu elde edilen izoterm Tip IV izoterm ile benzerlik gösterdiği, malzemenin mezogözenekli yapıda olduğu ve yüksek yüzey alanlarına sahip olduğu belirlenmiştir [27].

Basem ve arkadaşları (2017), yaptıkları çalışmada mezogözenekli MgO malzemesi birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Magnezyum kaynağı olarak magnezyum nitrat heksahidrat ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$), çöktürücü olarak amonyak ve çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır. Magnezyum kaynağı deiyonize su içerisinde çözüldükten sonra amonyak çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Çöktürme reaksiyonundan sonra oluşan katı maddeler 12 saat boyunca yaşlandırılmış, sıcak deyionize su ile yıkanmıştır. Elde edilen çökelti 120°C'de 12 saat kurutulmuş, kuru hava akışı altında 800°C'de 3 saat kalsine edilmiştir. Sentezlenen mezogözenekli MgO malzemelerinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi sonucu malzemenin tek tip mezogözenekli yapıda olduğu, elde edilen izotermin Tip IV izoterm ile tutarlı olduğu ve 70 m^2/g yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir [28].

Sharma ve arkadaşları (2017), mezogözenekli MgO numunesini sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlamışlardır. Magnezyum kaynağı olarak magnezyum nitrat heksahidrat ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$), çöktürücü olarak sodyum hidroksit (NaOH) ve çözücü olarak ise deiyonize su kullanılmıştır. Magnezyum kaynağı deiyonize su içerisinde çözüldükten sonra, sürekli karıştırma altında sodyum hidroksit çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Çöktürme reaksiyonu aşağıdaki gibi meydana gelmiştir ($Mg(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + 2NaNO_3$). Beherde beyaz katı maddeler elde etmesi magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$) oluştuğunu kanıtlamaktadır. Elde edilen çökelti metanol ile yıkanmış oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sentezlenen katı numuneler kuru hava akışı altında 2 saat boyunca kurutulup MgO partikülleri ($Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$) elde edilmiştir. XRD sonucuna göre MgO numuneleri başarıyla sentezlendiğini belirlenmiştir [29].

Duong ve arkadaşları (2019), mezogözenekli MgO numunelerini geleneksel hidrotermal ve sol-jel yöntemini kullanılarak sentezlemişlerdir.

Magnezyum kaynağı olarak magnezyum nitrat heksahidrat ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$), çöktürücü olarak sodyum hidroksit (NaOH), yüzey aktif maddesi olarak setrimonyum bromür (CTAB) ve çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır. Magnezyum kaynağı 250 ml deiyonize su ve 0,182 g CTAB içerisinde çözülmüştür. Ardından, kuvvetli karıştırma altında sodyum hidroksit çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen karışım otoklava aktarılıp 100°C'de 2 saat kurutulmuştur. Oluşan katı numuneler, 500°C'de 4 saat süresince kalsine edilip mezogözenekli MgO malzemesi elde edilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre, MgO numuneleri geleneksel hidrotermal ve sol-jel yöntemi kullanılarak başarıyla hazırlanmıştır. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi sonucu malzemenin tek tip mezogözenekli yapıda olduğu belirlenmiştir. Hidrotermal ve sol-jel yöntemi ile sentezlenen MgO malzemeleri sırasıyla 119 ve 100 m^2/g yüzey alanına sahip olduğu rapor edilmiştir [30].

2.2. Asetik Asit Su buharı Reformlanma Reaksiyonu ile Alternatif Hidrojen Üretimi

Biyokütlenin flaş pirolizi ile elde edilen biyo-yağ ve sulu fazların ana bileşeni asetik asit; buharlı reformlanma reaksiyonu için umut verici bir enerji kaynağı olarak kabul edilmiştir.

Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu ile hidrojen üretiminin ana reaksiyonu (2) asetik asit termal parçalama (7) ve ters su-gazı (3) reaksiyonlarının toplamıyla elde edilmektedir [31].

$$CH_3COOH + 2H_2O \leftrightarrow 2CO_2 + 4H_2 \qquad (\Delta H^o = 131{,}4\ kJ/mole) \qquad (2.2)$$

Reaksiyon stokiyometrisine göre 1 mol asetik asitten 4 mol hidrojen üretilmektedir. Ancak, deney sırasında ana reaksiyonun yanında yan reaksiyonlar da meydana geldiğinden, teorik hidrojen verimi elde etmek mümkün değildir. Yan reaksiyonların meydana gelmesi, hidrojen veriminin azalmasına, ana yan ürünlerin (CO, CH_4 ve CO_2) derişiminin artmasına ve katalizör yüzeyinde karbon oluşumuna sebep olmaktadır. Ana yan ürünler; ters su-gazı (3), termal parçalama (7) ve dekarboksilasyon reaksiyonların sonucu oluşurken, kok oluşumu; metan parçalama (16) ve Boudouard reaksiyonu (17) sonucu ortaya çıkmaktadır. Buharlı reformlanma reaksiyonun yanında muhtemel oluşabilecek yan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

Ters su-gaz reaksiyonu:

$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ $(\Delta H^o = -41\ kJ/mole)$ (2.3)

Metanlaşma:

$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ $(\Delta H^o = -206{,}1\ kJ/mole)$ (2.4)

$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$ $(\Delta H^o = -165{,}1\ kJ/mole)$ (2.5)

$2CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$ $(\Delta H^o = -247{,}3\ kJ/mole)$ (2.6)

Termal Parçalama:

$CH_3COOH \leftrightarrow 2CO + 2H_2$ $(\Delta H^o = 213{,}7\ kJ/mole)$ (2.7)

$CH_3COOH \leftrightarrow C_2H_4, C_2H_6, C_3H_4$, kok $(\Delta H^o > 0)$ (2.8)

Ketonlaşma:

$CH_3COOH \leftrightarrow CH_4 + CO_2$ $(\Delta H^o = -33{,}5\ kJ/mole)$ (2.9)

$2CH_3COOH \leftrightarrow (CH_3)_2CO + H_2O + CO_2$ $(\Delta H^o = 16{,}7\ kJ/mole)$ (2.10)

$CH_3COOH \leftrightarrow CH_2CO + H_2O$ $(\Delta H^o = 144{,}4\ kJ/mole)$ (2.11)

$2CH_2CO \rightarrow C_2H_4 + 2CO$ $(\Delta H^o = -76{,}9\ kJ/mole)$ (2.12)

$2CH_2CO \rightarrow C_3H_4 + CO_2$ $(\Delta H^o = -110{,}7\ kJ/mole)$ (2.13)

Karbon oluşumu:

$CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow C + 2H_2O$ $(\Delta H^o = -90{,}1\ kJ/mole)$ (2.14)

$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$ $(\Delta H^o = -131{,}1\ kJ/mole)$ (2.15)

$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$ ($\Delta H^o = 74{,}4$ kJ/mole) (2.16)

$2CO \leftrightarrow C + CO_2$ ($\Delta H^o = -172{,}4$ kJ/mole) (2.17)

2.2.1. Biyokütle kaynaklı asetik asidin buhar reformlanma reaksiyonu için literatürde yapılan çalışmalar

Son yıllarda, biyokütle kaynaklı asetik asidin buharlı reformlanma reaksiyonu üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde katalizör destek malzemesi olarak gamma alümina (γ-Al_2O_3), alfa alümina (α-Al_2O_3), magnezyum oksit (MgO), silisyum oksit (SiO_2), seryum oksit (CeO_2), lantanyum oksit (La_2O_3), titanyum oksit (TiO_2), zirkonyum oksit (ZrO_2), MCM-41, SBA-15, komposit oksit destek malzemesi olarak CeO_2-Al_2O_3, La_2O_3-Al_2O_3, CeO_2-ZrO_2 ve MgO- La_2O_3-Al_2O_3, aktif metal olarak demir (Fe), kobalt (Co), nikel (Ni), platin (Pt), rutenyum (Ru), rodyum (Rh), paladyum (Pd) gibi VIII B metalleri ve promötör olarak Mg, Ca, Ce, La, K, ve Ba kullanıldığı görülmüştür [32-35]. Destek malzemeleri katalizörlerin aktivitesini ve karbon oluşumunu önemli ölçüde etkilemektedir. Soy metal esaslı katalizörler yüksek aktivite ve kararlılık göstermelerine rağmen, maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle araştırmacılar Ni ve Co esaslı katalizörler üzerine çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır [36].

Ni esaslı katalizörlerin en önemli problemlerinden biri hızlı deaktivasyona neden olan karbon birikimidir. Karbon oluşumunun engellenmesi ve reaksiyon veriminin arttırılabilmesi üzerinde yoğunlaşılan konulardır ve bu amaçla yüksek yüzey alanına, termal kararlılığa ve düzenli gözenek yapısına sahip olmasından dolayı katalizör için destek malzemesi olarak alümina tercih edilmektedir.

Hu ve arkadaşlarının (2018) yaptıkları çalışmada emdirme yöntemi ile hazırladıkları Ni/Al_2O_3 katalizörü üzerine kalsinasyon sıcaklığının (500-1000°C arası) etkilerini ve Ni yükleme oranın (kütlece %10 ve %20) etkilerini incelemişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığı ve Ni yükleme oranı, Ni partiküllerinin alümina ile etkileşimi, katalizörlerin aktivitesi, kararlılığı ve koklaşmasına karşı direnci ile oluşan kokun özelliği üzerinde önemli etkilere sahiptir. Yüksek kalsinasyon sıcaklığında, Ni türleri ile alümina arasında güçlü bir etkileşime sebep olması, 700°C'nin üzerindeki kalsinasyon sıcaklıklarında katı faz reaksiyonuna ve nikel-alümina spinel oluşumuna yol açarak nikel oksidin indirgeme sıcaklığını daha yüksek bir bölgeye kaydırdığı belirlenmiştir.

Ayrıca, yüksek kalsinasyon sıcaklığı, küçük gözeneklerin bozulmasına, toplam gözenek hacminde değer azalmasına ve spesifik yüzey alanında önemli azalmaya yol açtığı kaydedilmiştir. Nikel yükleme oranının artmasıyla, Ni partiküllerinin alümina ile zayif bir şekilde etkileşime girdiğini gözlemlemişlerdir. Nikel ilavesinin ağırlıkça %10'dan %20'ye kadar artmasının, katalizörlerin katalitik aktivitesini önemli ölçüde etkilemediği, ancak stabiliteyi ve özellikle koklaşmaya karşı direnci azalttığını belirtilmiştir. Düşük nikel ilavesinde, oluşan kok, küçük aromatik halkalar ve daha fazla oksijen içermektedir. TPO-MS ve TG-MS karakterizasyon sonuçlarına göre, 600°C gibi daha düşük sıcaklıklarda kalsine edilen katalizör üzerinde oluşan kokun, 850°C gibi daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen katalizörden daha fazla karbonil işlevselliği içerdiğini göstermiştir.

Yüksek reaksiyon sıcaklığında kalsine edilen katalizörler, küçük spesifik yüzey alanına ve yüksek ortalama gözenek boyutuna sahip olduğu, böylece kütle transfer hızlarını arttırarak, nispeten yüksek katalitik aktiviteye ve kararlılığa sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, metal ve destek arasındaki etkileşim açısından, heterojen katalizörlerin hazırlanması sırasında kalsinasyon sıcaklığının dikkate alınması gerektiği bildirilmiştir [37].

Verykios ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada, asetik asitin su buharı ile reformlanma reaksiyonu için çeşitli aktif metal ve farklı katalizör destek malzemesi kullanılarak katalizör kompozisyonu, aktif metalin ve destek malzemesinin doğası, reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerin katalitik aktivite ve seçicilik üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Aktif metal olarak Pt, Pd, Rh, Ru ve Ni metallerinden yararlanarak, katalizör destek malzemesi olarak Al_2O_3, La_2O_3/Al_2O_3, MgO/Al_2O_3 ve CeO_2/Al_2O_3 kullanmışlardır. Katalizör destek malzemelerin yapısına ıslak emdirme yöntemi ile %1 Pt, %1 Pd, %0,5 Ru, %0,5 Ru, %1 Ru, %5 Ru ve %17 Ni ilave edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin aktivite test performansını 550, 600, 650, 700, 750 ve 800°C sıcaklıklarda incelemişlerdir. Sıcaklığın etkisini incelerken bekledikleri gibi sıcaklık arttıkça asetik asit dönüşümü ve hidrojen veriminin arttığını belirlemişlerdir. Aktivite test çalışmalar sonucunda, asetik asit buharlı reformlanma reaksiyon performansının önemli ölçüde emdirilen aktif metalin doğasına bağlı olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, La_2O_3, CeO_2 ve MgO gibi bazik oksitlerin yapılarına Ru ve Ni gibi metalin yapılarına eklendiğinde katalitik aktiviteyi önemli ölçüde iyileştirdiği rapor etmişlerdir. Yürütülen aktivite testi çalışmalarında, Ni, Rh ve Ru içerikli katalizörlerin yüksek aktivite performansı gösterirken, Pt ve Pd bazlı katalizörlerin düşük aktivite gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Aktivite testlerinin sonucunda, reaksiyonun görünür aktivasyon enerjisi, dağılmış metal fazın doğasından zayıf bir şekilde etkilenirken, desteğin doğasına büyük ölçüde bağlı olduğu belirlenmiştir. Buna ilaveten alümina destekli malzemelerin çalışma sonucunda karbon birikimi diğer katalizörlerden farklı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, La_2O_3, MgO ve Al_2O_3 malzemelerin ilavesi kok oluşumun önemli ölçüde azalttığını görülmüştür. En düşük karbon oluşumu MgO/Al_2O_3 destekli Ru ve Ni içerikli katalizörlerde belirlemişlerdir. Sonuç olarak, aktivite test sonucuna göre en yüksek hidrojen seçiciliğini Ni ve Ru içerikli, Al_2O_3 destekli katalizörlerin varlığında elde etmişlerdir [38].

Wang ve diğerleri (2016) yaptıkları çalışmada hidrojen üretimi için asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunu model reaksiyon kabul ederek farklı yöntemlerle hazırlanan MgO destekli Ni içerikli katalizörlerin MgO yapısının aktiviteye etkisini incelemişlerdir. Kullanılan katalizörler Ni/MgO-m, Ni/MgO ve Ni/NiO-MgO sırasıyla emdirme, birlikte çöktürme ve emdirme yöntemleriyle sentezlemişlerdir. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlenebilmesi amacıyla farklı karakterizasyon tekniklerinden yararlanmışlardır. Dar açı XRD sonucuna göre 1,43°'de elde edilen oluşan MgO partikülerin mezogözenekli yapıda olduğu göstermektedir. Ayrıca, geniş açı bölgesinde elde edilen karakteristik pikler, malzemenin başarılı bir şekilde sentezlendiğini desteklemektedir. Buna ek olarak, elde edilen sonuçlarda, safsızlıklara ait hiç bir karakteristik pike rastlanmamıştır. Elde edilen mezogözenekli MgO malzemelerinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi sonucu elde edilen izoterm Tip IV izotermin ile uyumlu olduğu, malzemenin mezogözenekli yapıda olduğu ve 72,2 m^2/g gibi yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Reformlanma reaksiyonu, sentezlenen katalizörler varlığında, optimum reaksiyon koşullarında (550°C reaksiyon sıcaklığında, 45 mL/dk N_2 akış hızında, 5,2 mL/saat sıvı besleme akış hızında ve 6 S/C molar oranında) gerçekleştirilmiştir. Buna göre Ni/MgO ve Ni/NiO-MgO katalizörleri düşük aktivite performansı sergilemiştir. Ni/MgO ve Ni/NiO-MgO katalizörleri için asetik asit dönüşümü ve hidrojen seçiciliği sırasıyla 79,2% ve 66,3%, 1,1 ve 0,9 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörler, birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerden daha yüksek performans sergilediği görülmüştür. En yüksek asetik dönüşümü ve en yüksek hidrojen verimi mezogözenekli Ni/MgO-m üzerinde elde edilmiştir. Bu sonuç, Ni/MgO-m katalizörün mezogözenekli yapısından kaynaklandığı düşünmüşlerdir. Buna ek olarak, Ni/MgO-m katalizörün yüksek yüzey alanı ve geniş gözenek boyutu metalik nikelin destek yapısına iyi dağılması ve reaktantların arasında kütle transferi sağladığı bildirmişlerdir.

Ayrıca Ni/MgO-m katalizörünün 20 saat boyunca çok kararlı ve aktif olduğunu belirlemiştir. Stabilite testinin yanında, en iyi katalizör üzerine, reaksiyon süresi arttıkça, dönüşüm ve seçicilik üzerindeki etkiyi incelemişlerdir. Reaksiyon süresinin artmasıyla karbon birikimlerinin de arttığını görülmüştür. Bu katalizör üzerinde reaksiyon süresi arttığında dönüşümde her hangi bir değişim görülmediğini bildirmişlerdir. Sonuç olarak, reaksiyon süresi arttıkça asetik asit dönüşümü ve hidrojen verimi üzerine her hangi bir değişim rastlanmadığı ancak kok oluşumun hızının arttığı görülmüştür[39].

Pekmezci ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada mezogözenekli alümina destekli katalizörleri elde edilen sonuçları ticari Cu-Zn bazli Hifuel R-120 ve Ni içerikli Hifuel R-120 destekli katalizörlerinin sonuçlarıyla karşılaştırmışlardır. Katalitik aktivite test çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre; Cu düşük performans sergilediği ve ürün dağılımında yüksek CH_4 ve CO_2 seçiciliği verirken, Ni içerikli katalizörler yüksek performans göstererek %70 hidrojen seçiciliği vermiştir. Oluşan hidrojen seçiciliğinin, termodinamik denge limitine çok yakın olduğu bildirmişlerdir. Ayrıca, Hifuel R-120 varlığında çok düşük CO seçiciliği elde edilirken, en düşük CO/CO_2 oranı Cu bazli katalizörler varlığında gözlemlemişlerdir. Bu sonuç, CO'ın buharlı reformlanma reaksiyonunun ara ürünü olmadığı ancak ters su gazı reaksiyonundan kaynaklandığı belirlemişlerdir. Buna ilaveten, Ni bazli katalizörlerin ters su gazı reaksiyonunda çok aktif olduğunu rapor etmişlerdir. Mezogözenekli γ-Al_2O_3 destekli mono-metallik (Ni) ve bi-metallik (Ni-Cu) bazli katalizörleri karşılaştırıldığında, bi-metallik katalizörlerin düşük CH_4 oranı vererek daha iyi performans sergilediği gözlemlemişlerdir. Bunun yanı sıra, Ni bazli katalizörler asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda yüksek performans göstermesine rağmen en yüksek kok oluşumu bu katalizörlerde görüldüğü tespit edilmiştir [40].

Özel ve diğerlerinin (2019) yaptıkları çalışmada mezogözenekli alümina destekli bi-metallik (Ni-Co) içerikli katalizörler sentezlemiş ve H_2 üretimi için katalitik performaslarını asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda incelemişlerdir. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan mezogözenekli alümina (SGA) destek malzemesi yapısına emdirme yöntemi ile metal kaynakları ilave etmişlerdir. Aktivite test sonuçları, bi-metallik 4Ni-1Co@SGA katalizörü yüksek aktivite ve stabilite göstererek 750°C 'de yüksek H_2 seçiciliği sergilemiştir. Elde edilen sonuçları karşılaştırdıklarında, bi-metallik Ni-Co katalizörleri düşük CH_4 oranı ve düşük karbon birikimi ile en yüksek aktivite performansı sergilediğini belirlemişlerdir.

Ayrıca, Co ilavesi, 750°C gibi yüksek sıcaklıklarda asetik asit dönüşümü acısından Ni katalizörünün aktivitesini düşürdüğü ancak 550°C gibi düşük reaksiyon sıcaklıklarda aktiviteyi iyileştirdiği görülmüştür. Buna ilaveten, bi-metallik 4Ni-1Co@SGA katalizörünün yapısına Mg ilavesi ile kok oluşumuna dirençli hale gelerek en düşük karbon birikiminin bu katalizörde meydana geldiğini bildirmişlerdir [15].

Yapılan bir diğer çalışmada, sürdürülebilir H_2 üretimi için biyokütle kaynaklı asetik asitin su buharı ile reformlanma reaksiyonunda bazik promotörlerle (Mg, La, Cu ve K) modifiye edilmiş katalizörler kullanılarak katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Ticari mezogözenekli γ-Al_2O_3 destekli Ni bazli Ni/γ-Al_2O_3, Ni/Mg/γ-Al_2O_3, Ni/La/γ-Al_2O_3, Ni/Cu/γ-Al_2O_3 ve Ni/K/γ-Al_2O_3 katalizörleri emdirme yöntemi ile hazırlamışlardır. Choi ve arkadaşları (2018) yaptığı bu çalışmada, Mg ile modifiye edilmiş Ni/γ-Al_2O_3 katalizörü 450°C reaksiyon sıcaklığında %100 asetik asit dönüşümü ve yüksek H_2 seçiciliği gösterirken Ni/Cu/γ-Al_2O_3 katalizörü ile en düşük aktivite performansı (%60 asetik asit dönüşümü ve %70 H_2 seçiciliği) elde ettiklerini bildirmişlerdir. La ve K ilavesi, asetik asitin ketonlaşma reaksiyonunu teşvik ederek aseton üretimini sağladığı ve toplam bazikliğini sırasıyla %30,6 ve %93,4'e arttırdığı görülmüştür. Ayrıca, zayıf bazikliğin, asetik asidin buharlı reformlama reaksiyonunun iyileştirebileceği gerçeği, Ni/Mg/γ-Al_2O_3 katalizörün bazikliği üzerine ve bunların H_2 seçicilikleri ile karşılaştırılarak ortaya çıkarılmıştır. Sonuç olarak, asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun seçiciliğini arttırmak ve karbon birikimini azaltmak için düşük, orta ve kuvvetli bazik bölgeleri içeren katalizörler kullanılması gerektiğini bildirmişlerdir [41].

Fu ve diğerlerinin (2019) yaptığı çalışmada biyokütle kaynaklı asetik asitin katalitik buharlı reformlanma reaksiyonunda ticari Ni bazli katalizörler kullanılarak hidrojence zengin gaz üretim çalışmalarını yürütmüşlerdir. Ticari Ni bazli ve Ni/MSA katalizörlerin kimyasal kompozisyonu ve yapısal karakteristikleri karşılaştırmışlardır. Asetik asitin buharlı reformlama reaksiyonunun sırasında H_2 ve CO gelişim özelliklerini incelemişlerdir. 600 ile 900°C arasında, H_2 ve CO verimleri zaman içinde benzer bir eğilim gösterdiği, ancak ardından hızla yükseldiği daha sonra düşmeye başladığı ve sonunda kararlı olduğu belirlenmiştir. Optimum reaksiyon parametreleri 800 °C reaksiyon sıcaklığı ve su/karbon molar oranını 3 olarak belirlenmişlerdir. Reaksiyon sıcaklık taramasında 800 °C'ye kadar sürekli yükselen H_2 seçiciliği ve seçici hidrojen üretiminin sağladığı görülmüştür.

Sonuç olarak, reaksiyon sıcaklığın 600'den 800 °C'ye yükselmesiyle katalizör yüzeyinde biriken karbon oranı % 49,8 azaldığını rapor etmişlerdir [42].

Xue ve arkadaşlarının (2016) yaptıkları çalışmada alternatif hidrojen üretimi için Ni/La_2O_3-ZrO_2 varlığında asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunu incelemiştir. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan La_2O_3-ZrO_2 destek malzemesinin yapısına ıslak emdirme yöntemi ile aktif metal kaynağı (Ni) ilave edilmiştir. Katalizörlerin performansı 550-750 °C reaksiyon sıcaklığı arasında yürütülmüştür. 550-750 °C sıcaklığı arasında asetik asitin dönüşümü hemen hemen %100 cıvarında olduğu belirlenmiştir. 550 °C'de ketonlaşma ($2CH_3COOH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$) reaksiyonu meydana geldiğinden düşük ürün (H_2, CO, CH_4 ve CO_2) seçiciliği elde etmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı 600°C'den 650°C'ye arttıkça, H_2 ve CO verimlerinin 15Ni/La_2O_3-ZrO_2>20Ni/La_2O_3-ZrO_2>10Ni/La_2O_3-ZrO_2~5Ni/La_2O_3-ZrO_2 şeklinde sıralandığı ancak 650°C sıcaklığında, 25Ni/La_2O_3-ZrO_2 katalizörü varlığında düşük H_2 seçiciliği elde edildiği belirlenmiştir. Ayrıca, 15Ni/La_2O_3-ZrO_2 katalizörü ile 650°C sıcaklığında en yüksek H_2 ve CO_2 verimi sırasıyla %89,2 ve %80,4 olarak elde edilmiştir. Bu sonuç, aktif metal ve destek malzemesi arasındaki güçlü etkileşimden dolayı Ni fazı ile destek arasındaki sinerjik etkisinin artmasının, suyun adsorpsiyonunu ve hidrojen oluşumunu kolaylaştırdığı düşünmüştür [43].

Chen ve diğerlerinin (2017) yürüttüğü çalışmada farklı kristal fazlara (γ, α, θ ve $\delta - Al_2O_3$) sahip alümina destek malzemeleri üzerine nikel bazlı katalizörler hazırlanmış ve bu kristal fazların asetik asitin buharlı reformlama reaksiyonunda katalitik performans üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Aktivite testleri sonucunda sentezlenen tüm katalizörler (Ni/$\gamma - Al_2O_3$, Ni/$\alpha - Al_2O_3$, Ni/$\theta - Al_2O_3$ ve Ni/$\delta - Al_2O_3$) tam asetik asit dönüşümü (%100) elde edilmiştir. Ayrıca, Ni/$\gamma - Al_2O_3$, Ni/$\alpha - Al_2O_3$, Ni/$\theta - Al_2O_3$ ve Ni/$\delta - Al_2O_3$ katalizörleri varlığında sırasıyla %79, %90, %25 ve %53 hidrojen seçiciliklerine ulaşılmıştır. 600°C sıcaklığında ve besleme molar (AA/H_2O) = 2 oranında Ni/$\alpha - Al_2O_3$ (%90) katalizörü, Ni/$\gamma - Al_2O_3$ (%79) katalizöründen daha yüksek hidrojen seçiciliği sergilemiştir. Buna ek olarak, Ni/$\alpha - Al_2O_3$ katalizörün yüzeyinde az miktarda karbon birikirken Ni/$\gamma - Al_2O_3$ katalizöründe önemli ölçüde karbon oluştuğunu bildirmişlerdir. Ni/$\alpha - Al_2O_3$ katalizörünün yüksek yüzey alanı olmamasına rağmen üzerinde NiO ve $NiAl_2O_4$ partiküllerin oluştuğu ve deney esnasında Ni bazlı katalizörlerin performansını düşürdüğü düşünülmüştür. Sonuç olarak, Ni/$\alpha - Al_2O_3$ katalizörünün asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu için umut verici bir katalizör olduğunu belirlemişlerdir [44].

3. DENEYSEL YÖNTEM

Deneysel çalışma; katalizör sentezleme, katalizör karakterizasyonu, katalitik aktivite testleri ve reaksiyon sonrası karakterizasyon olmak üzere dört ana basamaktan oluşmaktadır. Katalizör hazırlama çalışmaları ile, öncelikle asetik asitin reformlanma reaksiyonlarında kullanılacak katalizörlerin geliştirilmesi için uygun destek malzemelerinin ($\gamma - Al_2O_3$ ve MgO) sentezi amaçlanmıştır. Asetik asit buharlı reformlama reaksiyonu endotermik bir reaksiyon olduğundan kullanılacak katalizörün yüksek sıcaklığa dayanıklı olması ve reaksiyon sırasında metal dağılımını muhafaza etmesi, katalizör seçiminde en önemli parametrelerden biridir. Uygun aktif metal bileşenleri (Ni, Mg, La) ve optimum aktif metal yüzdeleri bulmak bu çalışmanın önemli şartlarındandır.

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, biyokütlenin pirolizi ile elde edilen asetik asitten yenilenebilir, alternatif yakıt olan hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmak üzere Ni içerikli, magnezyum oksit (MgO) ve gamma alümina ($\gamma - Al_2O_3$) destek katalizörleri sentezlenmiştir. Hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen mezogözenekli magnezyum oksit (MgO) ve gamma alümina ($\gamma - Al_2O_3$) destek malzemeleri kullanılarak farklı metal Ni, Mg ve/veya La içerikli mono (Ni) ve bimetalik (Ni-Mg veya Ni-La) katalizörler hazırlanmıştır. Sentezlenen mezogözenekli magnezyum oksit (MgO) ve gamma alümina ($\gamma - Al_2O_3$) destek malzemelerin yapılarına metal yüklemesi emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörler katalitik aktivite testleri asetik asitin buharlı reformlama reaksiyonu konvensiyonel sistemle ısıtılan dolgulu kolon sürekli akış reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, sentezlenen katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için birçok karakterizasyon analizlerinden yararlanılmıştır. Bu tekniklerden reaksiyon öncesi N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, X- ışını kırınım Deseni (XRD), Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Edüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ve Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analizleri (TGA-DTA) gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen katalizör sentezleri, karakterizasyon analizleri ve aktivite test çalışmaları alt başlık halinde ayrıntılı olarak sunulmuştur.

3.1. Katalizör Sentez Çalışmaları

Mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesi EISA (Evaporation Induced-Self Assembly) metodu ile elde edilirken mezogözenekli MgO destek malzemesi hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen destek malzemelerin üzerine mono (Ni) ve bimetalik (Ni-Mg veya Ni-La) ilavesi emdirme yöntemi ile eklenerek MgO ve $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörler sentezlenmiştir. Mg ve La metalleri, sentezlenen mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ ve MgO destek malzemelerin yapısına, karbon oluşumuna dirençli olması ve katalizörün termal kararlılığı artırması amacıyla eklenmiştir.

3.1.1. Mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ sentezi

Asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunda aktivitelerinin incelenmesi için mezogözenekli gamma alümina destekli Ni, Mg veya La içerikli katalizörler sentezlenmiştir. Mezogözenekli gamma alümina destek malzemesi hidrotermal (EISA) sentez yöntemi, metal içerikli katalizörler ise ıslak emdirme yöntemi kullanarak hazırlanmıştır. EISA sentez yöntemi: sentez çözeltisinin hazırlanması, hidroliz, kurutma ve kalsinasyon olmak üzere dört ana basamaktan oluşmaktadır. $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesinin hazırlanmasında Liu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmayı esas alınarak ve Oktar ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalardan faydalanarak sentez reçetesi oluşturulmuştur. Sentez teknikleri sırasında kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda alt başlıklar şeklinde ayrıntılı olarak verilmiştir [45].

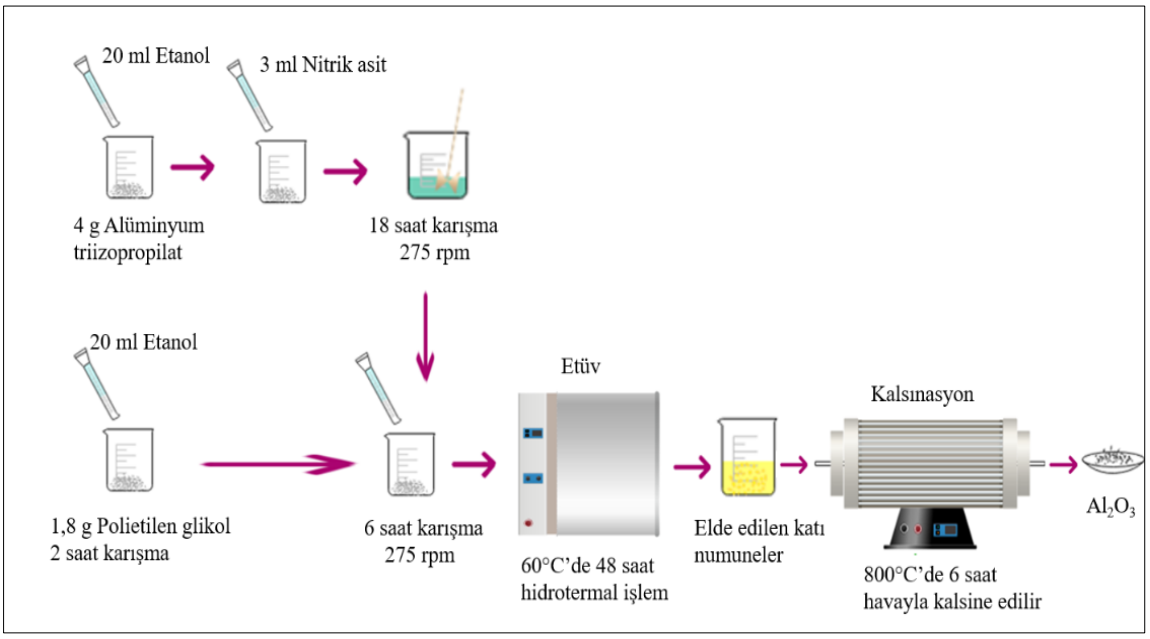
<u>Kullanılan kimyasallar</u>

- Yüzey aktif madde: Üç block kopolimer Pluronic P123 ($(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$, $C_3H_6O.C_2H_4O$, Sigma-Aldrich)
- Metal kaynağı: Alüminyum triizopropilat ($[(CH_3)_2(CHO).3Al$, Merck]
- Asit kaynağı: Nitrik asit (NHO_3, Merck)
- Çözücü: Etanol (C_2H_5OH, Merck)

Hidrotermal (EISA) sentez aşamaları

1. Oda sıcaklığında ve sürekli karıştırma altında 4 g alüminyum triizopropilat, 20 ml etanolle çözülür.
2. Hazırlanan çözeltiye 3 ml nitrik asit, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarını başlatabilmek için damla damla eklenir ve homojen bir çözelti elde edilene kadar 275 rmp karıştırma hızı ile oda sıcaklığında 18 saat karıştırılır.
3. Daha sonra, 1.8 g yüzey aktif maddesi, polietilen glikol, oda sıcaklığında 20 ml etanol içerisinde çözülür ve 275 rmp karıştırma hızı ile 2 saat karıştırılır. Miseller oluşturulur.
4. Elde edilen çözeltiye duvar yapısını oluşturmak için alüminyum triizopropilat çözeltisi eklenir ve 275 rmp karıştırma hızı ile 6 saat karıştırılır.
5. Elde edilen homojen çözelti 60°C sıcaklıkta 2 gün etüvde kurutulur. Çözücü buharlaştırılır.
6. Etüvden çıkarılan katı numuneler (1°C/dk'lık artış hızında) 800°C'de, hava akışı ile 6 saat kalsine edilir. Sonuç olarak beyaz toz şeklinde mezogözenekli gamma alümina elde edilir.

Mezogözenekli alümina sentez basamaklarının şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. γ-Al_2O_3 destek malzemesi hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi

3.1.2. $\gamma-Al_2O_3$ destekli Ni içerikli katalizörlerin sentezi

Asetik asidin buharlı reformlanma reaksiyonunda destek malzemesi olarak kullanılan $\gamma-Al_2O_3$ 'nın EISA yöntemiyle sentezlenmesi sonrasında, Ni ilavesi ıslak emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. $\gamma-Al_2O_3$ destek malzemesi üzerine farklı oranlarda kütlece %1, %2,5 ve %5 nikel metali yüklenerek (1-%5) Ni içerikli $\gamma-Al_2O_3$ malzemelerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Destek malzemesi olarak kullanılan $\gamma-Al_2O_3$, yüksek yüzey alanı, ayarlanabilir mezogözenek yapısı, geniş gözenek hacmi ve yüksek termal kararlılığı gibi birçok özelliklere sahip olması dikkat çekmektedir. $\gamma-Al_2O_3$ yüzeyi 10-15 OH/nm^2 aralığında çeşitli hidroksitler içermektedir. Lineer olanlar Bronsted bazı (H^+ alan), köpüklü olanlar ise Bronsted asididir (H^+ veren) [47]. $\gamma-Al_2O_3$, pH değeri 7'nin altında olan asidik bir malzemedir. Sentez yöntemi ve sentez koşulları gamma alüminanın yüzey alanını, gözenek boyutu ve gözenek hacmini asidite gibi özelliklerini etkilemektedir [48]. Her emdirme işleminden sonra kalsinasyon ve indirgeme işlemi uygulanmıştır. Emdirme yöntemi ile (1-%5)Ni@$\gamma-Al_2O_3$ elde edilmesinde kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

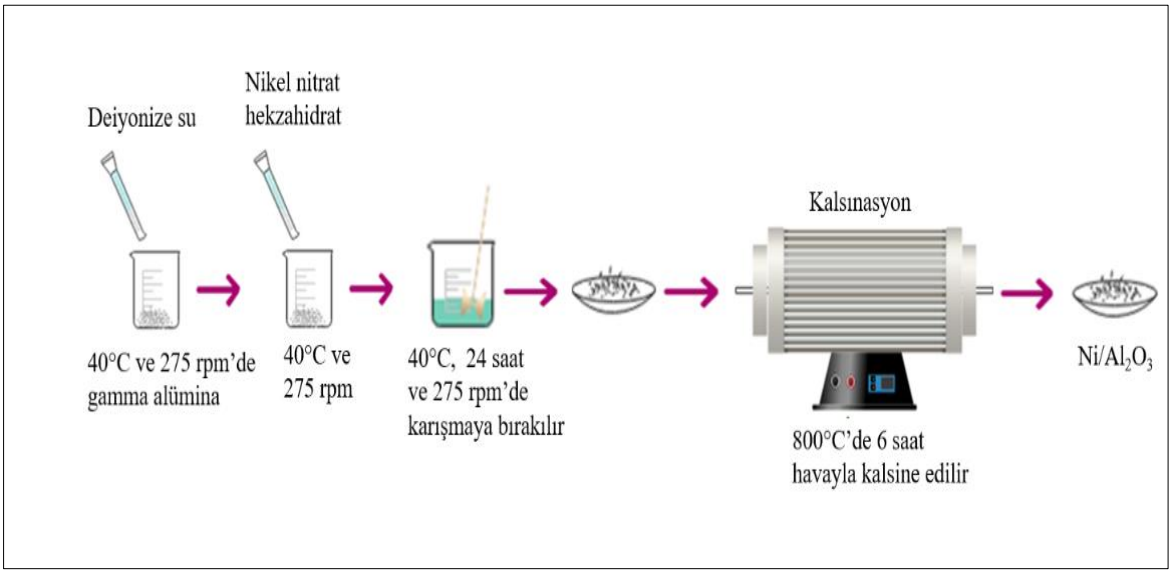
- Saf gamma alümina malzemesi ($\gamma-Al_2O_3$)
- Metal kaynağı: Nikel nitrat hekzahidrat ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$, Merck)
- Çözücü: Deiyonize su

Emdirme yöntemi sentez basamakları

1. Saf alümina malzemesinden gerekli miktar alınarak üzerine deiyonize su 40°C' de 275 rpm'de karıştırılmaya başlanır.
2. Metal kaynağı (Nikel) deiyonize suda çözülür ve karışıma 40°C'de a damla damla eklenerek karıştırılmaya devam edilir.
3. Elde edilen karışım 24 saat 40°C sıcaklıkta 275 rpm'de karıştırmaya bırakılır. Böylece suyun karışımdan uzaklaşması sağlanır.
4. Kalan çökelti beherden kazınarak alınır ve havanda öğütülerek toz haline getirilir.

5. Sentez sırasında kullanılan yüzey aktif maddenin ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla malzeme kuru hava ile kalsine edilir. 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.
6. Aktivite test çalışmalarından önce sentezlenen tüm katalizörler H2 akışı altında oda sıcaklığından 10°C/dakikalık sıcaklık artışıyla 750 °C'ye kadar 1 saat indirgenmiştir.

Emdirme yöntemiyle sentezin şematik gösterimi Şekil 3.2'te verilmiştir.



Şekil 3.2. Mezogözenekli gamma alümina destekli (1-%5)Ni içerikli katalizörlerin emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi

3.1.3. $\gamma-Al_2O_3$ destekli Ni ve Mg içerikli bimetalik katalizörlerin sentezi

Asetik asidin buharlı reformlanma reaksiyonunda destek olarak kullanılan gamma alümina malzemesi EISA yöntemi ile sentezlenmiştir. Katalitik aktivite performansını ve katalizörün termal kararlılığını artırmak için alümina malzemesi üzerine farklı oranlarda kütlece (%1, %2,5 ve %5) nikel metali ve kütlece %1 ve %3 Mg metali birlikte emdirme ile 1Ni-1Mg@$\gamma-Al_2O_3$, 2,5Ni-1Mg@$\gamma-Al_2O_3$, 5Ni-1Mg@$\gamma-Al_2O_3$ ve 3Ni-3Mg@$\gamma-Al_2O_3$ katalizörleri hazırlanmıştır. Emdirme yöntemi ile 1Ni-1Mg@$\gamma-Al_2O_3$, 2,5Ni-1Mg@$\gamma-Al_2O_3$, 5Ni-1Mg@$\gamma-Al_2O_3$ ve 3Ni-3Mg@$\gamma-Al_2O_3$ elde edilmesinde kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda verilmiştir.

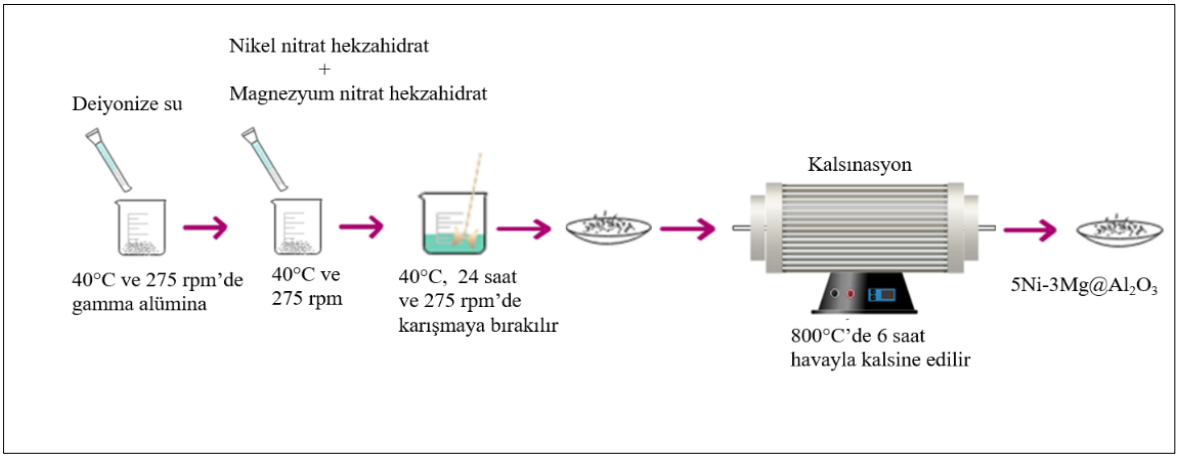
Kullanılan kimyasallar

- Saf gamma alümina malzemesi ($\gamma-Al_2O_3$)
- Metal kaynağı: Nikel nitrat hekzahidrat (Ni(NO3)2.6H2O, Merck) ve Magnezyum nitrat hekzahidrat ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$, Merck)
- Çözücü: Deiyonize su

Emdirme yöntemi sentez basamakları

1. Saf alümina malzemesinden gerekli miktar alınarak üzerine deiyonize su 40°C' de 275 rpm'de karıştırılmaya başlanır.
2. Nikel kaynağı ve magnezyum kaynağı deiyonize suda çözülür ve her iki metal aynı anda gamma alümina destek malzemesine 40°C'de ve 275 rpm karışma hızında damla damla eklenerek karıştırılmaya devam edilir.
3. Elde edilen karışım 24 saat 40°C sıcaklıkta 275 rpm'de karıştırmaya bırakılır. Böylece suyun karışımdan uzaklaşması sağlanır.
4. Kalan çökelti beherden kazınarak alınır ve havanda öğütülerek toz haline getirilir.
5. Sentez sırasında kullanılan yüzey aktif maddenin ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla malzeme kuru hava ile kalsine edilir. 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.
6. Aktivite test çalışmalarından önce sentezlenen tüm katalizörler H2 akışı altında oda sıcaklığından 10°C/dakikalık sıcaklık artışıyla 750 °C'ye kadar 1 saat indirgenmiştir.

Emdirme yöntemiyle sentezin şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Mezogözenekli gamma alümina destekli %5 Ni ve %3 Mg içerikli katalizörlerin emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi

3.1.4. $\gamma-Al_2O_3$ destekli Ni ve La içerikli bimetalik katalizörlerin sentezi

Hitrotermal metodu ile hazırlanan asidik gamma alümina destek malzemesine yüksek asiditesini düşürmek için yapısına La metali ilave edilmiştir. Katalizörün termal kararlılığını artırmak amacıyla alümina malzemesi üzerine kütlece %5 nikel metali ve kütlece %1 La metali birlikte emdirme yöntemi ile 5Ni-1La@$\gamma-Al_2O_3$ katalizörü hazırlanmıştır. Emdirme yöntemi ile 5Ni-1La@$\gamma-Al_2O_3$ elde edilmesinde kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

- Saf gamma alümina malzemesi ($\gamma-Al_2O_3$)
- Metal kaynağı: Lantan klorür heptahidrat ($LaCl_3.7H_2O$, Sigma-Aldrich)
- Çözücü: Deiyonize su (Euro 10-DI Model, 'Operations Instructions Reverse-Osmosis System' isimli cihazdan elde edilmiştir)

Emdirme yöntemi sentez basamakları

1. Saf alümina malzemesinden gerekli miktar alınarak üzerine deiyonize su 40°C' de 275 rpm'de karıştırılmaya başlanır.
2. Lantan kaynağı deiyonize suda çözülür ve ve karışıma 40°C'de a damla damla eklenerek 275 rpm karışma hızında karıştırılmaya devam edilir.

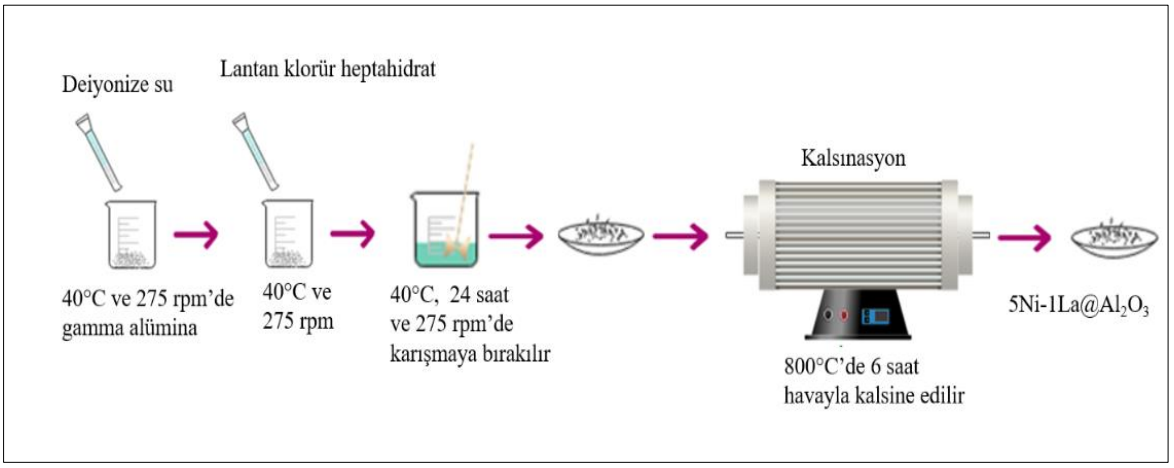
3. Elde edilen karışım 24 saat 40°C sıcaklıkta 275 rpm'de karıştırmaya bırakılır. Böylece suyun karışımdan uzaklaşması sağlanır.

4. Kalan çökelti beherden kazınarak katı malzemeleri toplanır. Havanda öğütülerek toz haline getirilir.

5. Sentez sırasında kullanılan yüzey aktif maddenin ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla malzeme kuru hava ile kalsine edilir. 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.

6. Aktivite test çalışmalarından önce sentezlenen tüm katalizörler H2 akışı altında oda sıcaklığından 10°C/dakikalık sıcaklık artışıyla 750 °C'ye kadar 1 saat boyunca indirgenmiştir.

Emdirme yöntemiyle sentezin şematik gösterimi Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Mezogözenekli gamma alümina destekli %5 Ni ve %1 La içerikli katalizörün emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi

3.1.5. Mezogözenekli magnezyum oksit (MgO) sentezi

Asetik asidin su buharı ile reformlanma reaksiyonunda aktivitelerinin incelenmesi için mezogözenekli MgO destekli Ni ve La içerikli katalizörler sentezlenmiştir. Mezogözenekli MgO partikülleri, yeni şablonsuz (yüzey aktif madde içermeyen) hidrotermal birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Mezogözenekli MgO destekli metal katalizörler ise ıslak emdirme yöntemi kullanarak hazırlanmıştır. Hidrotermal sentez tekniği: sentez çözeltisinin hazırlanması, hidrotermal işlem, yıkama, kurutma ve kalsinasyon olmak üzere

beş ana basamaktan oluşmaktadır. Mezogözenekli MgO destek malzemesinin hazırlanmasında Chen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalardan yararlanarak sentez reçetesi oluşturulmuştur. Mezogözenekli MgO destek malzemesi iki farklı hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. MgO-6 destek malzemesi 6 saat hidrotermal işleme tabi tutulurken MgO-24 destek malzemesi 24 saat hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Sentez teknikleri sırasında kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda alt başlıklar şeklinde ayrıntılı olarak verilmiştir [27].

Kullanılan kimyasallar

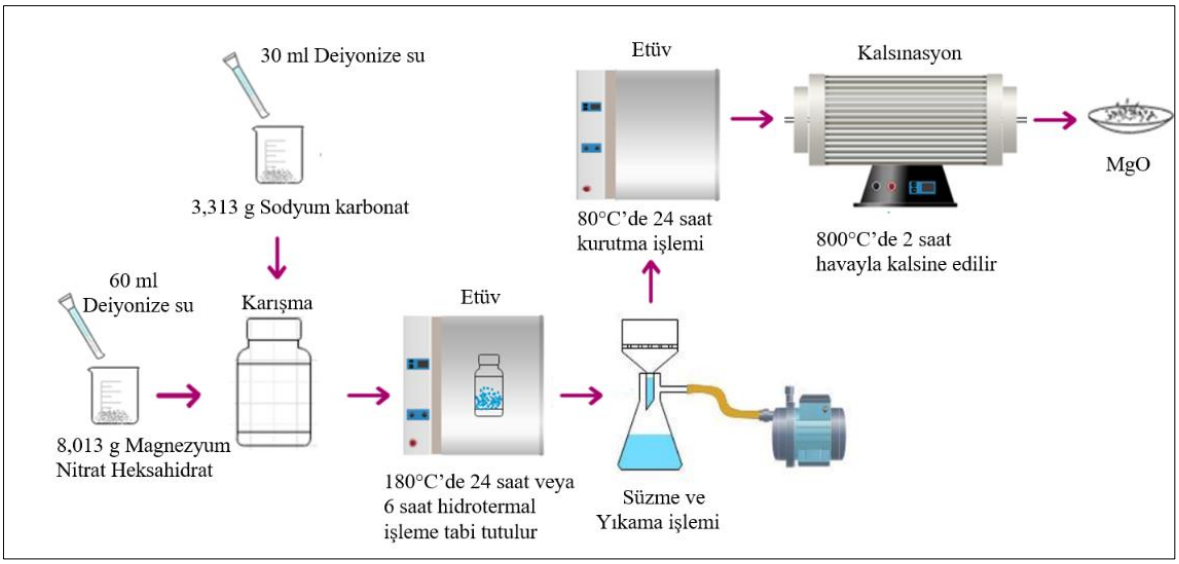
- Magnezyum kaynağı: Magnezyum nitrat heksahidrat ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$, Merck)
- Çöktürücü olarak: Sodyum karbonat (Na_2CO_3, Merck)
- Çözücü olarak: Deiyonize su

Şablonsuz hidrotermal sentez aşamaları

1. Mezogözenekli MgO sentezinde ilk olarak ,8.013 g magnezyum nitrat heksahidrat 60 mL deiyonize su içerisinde çözülür ve oda sıcaklığında 100 mL kapasiteli bir otoklav içine aktarılır.
2. Ardından, 3.313 g sodyum karbonat, 30 mL su içerisinde çözülür.
3. Daha sonra sodyum karbonat çözeltisi, magnezyum nitrat heksahidrat çözeltisine damla damla ilave edilir. Çöktürme işlemi gerçekleştirilir.
4. Otoklav kapatılır ve 180°C'de 24 saat etüvde hidrotermal işlemine tabi tutulur. Çözücü buharlaştırılır. Hidrotermal işleminden sonra, katı numune oda sıcaklığına soğutulur.
5. Nihai beyaz katı ürün, süzülür, deiyonize su ve mutlak etanol ile yıkanır.
6. Süzme ve yıkama işleminden sonra elde edilen beyaz katı ürün 80°C'de 24 saat etüvde kurutulur.
7. Etüvden çıkarılan katı numuneler 800°C'de 5°C/dk'lık artış hızında, kuru hava akışı ile 2 saat kalsine edilir. Sonuç olarak beyaz bir toz şeklinde mezogözenekli MgO elde edilir.

Kurutma işleminden sonra elde edilen bazik magnezyum karbonat ($MgCO_3$) partikülleri 800 ° C'de 2 saat kalsinasyon esnasında mezogözenekli yapıyı ve kanalları oluşturan karbonatın

ayrışması ($MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$) sırasında CO_2 açığa çıkmaktadır. Bu düşük maliyetli ve çevre açısından zararlı kimyasalları içermeyen yöntemle sentezlenen mezogözenekli MgO'nun kataliz, toksik atık iyileştirme ve antibakteriyel malzemelerin imalatı için potansiyel olarak kullanılabileceğini düşünülmektedir. Mezogözenekli MgO sentez basamaklarının şematik gösterimi Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5. MgO destek malzemesi şablonsuz hidrotermal yöntem ile sentezinin şematik gösterimi

3.1.6. MgO destekli Ni içerikli katalizörlerin sentezi

Mezogözenekli MgO destek malzemesi, yeni bir şablonsuz hidrotermal birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Asetik asidin reformlanma reaksiyonunda nikel bazlı katalizörlerin hızlı bir şekilde deaktive edildiği ve hızlı deaktivasyonun karbon oluşumu ve/veya metal sinterleşmesinden kaynaklandığı bilinmektedir. Kok oluşumuna ve Ni sinterleşmesine dirençli yeni bir nikel bazlı katalizörün geliştirmesi oldukça arzu edilmektedir. Bazik oksitlerin, katalizör desteği üzerindeki suyun adsorpsiyonunu artırarak katalizör üzerindeki karbon birikintilerini azaltabildiği düşünülmektedir. Bu bazik oksitlerin başında MgO gelmektedir. Katalitik aktiviteyi artırmak amacıyla MgO malzemesi üzerine farklı oranlarda kütlece %1 ve %5 nikel metali birlikte emdirme yöntemi ile 1Ni@MgO-6, 1Ni@MgO-24, 5Ni@MgO-6 ve 1Ni@MgO-24 katalizörleri hazırlanmıştır. Emdirme yöntemi ile 1Ni@MgO-6, 1Ni@MgO-24, 5Ni@MgO-6 ve 1Ni@MgO-24 elde edilmesinde kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda verilmiştir.

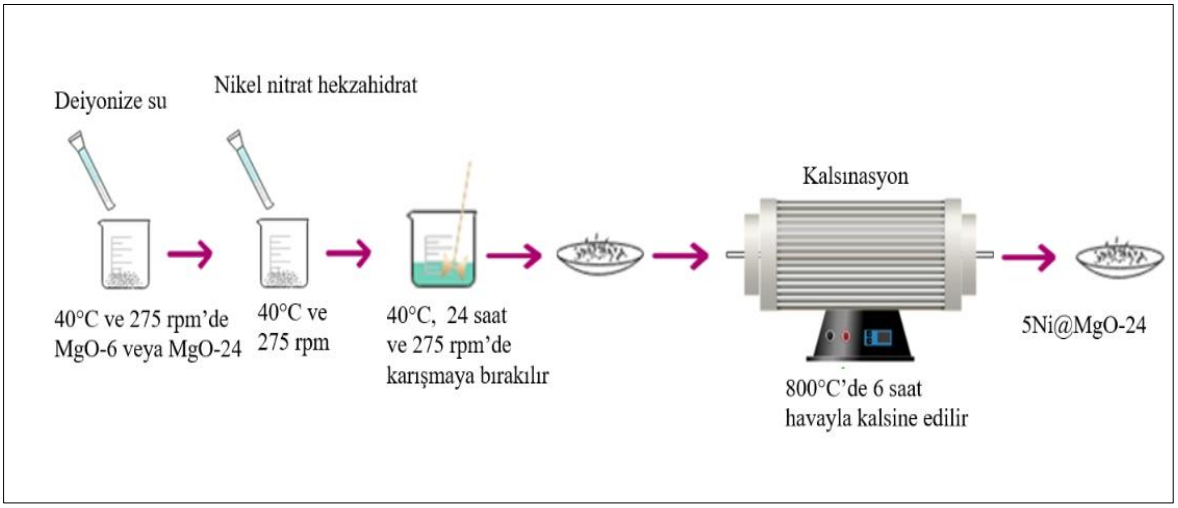
Kullanılan kimyasallar

- Saf magnezyum oksit malzemesi (MgO-6 ve/veya MgO-24)
- Metal kaynağı: Nikel nitrat hekzahidrat ($Ni(NO_3)_2$.6H2O, Merck)
- Çözücü: Deiyonize su

Emdirme yöntemi sentez basamakları

1. Saf magnezyum oksit (MgO-6 ve/veya MgO-24) malzemesinden gerekli miktar alınarak üzerine deiyonize su 40°C' de 275 rpm'de karıştırılmaya başlanır.
2. Nikel kaynağı deiyonize suda çözülür ve karışıma 40°C'de damla damla eklenerek 275 rpm karışma hızında karıştırılmaya devam edilir.
3. Elde edilen karışım 24 saat 40°C sıcaklıkta 275 rpm'de karıştırmaya bırakılır. Böylece suyun karışımdan uzaklaşması sağlanır.
4. Kalan çökelti beherden kazınarak katı malzemeleri toplanır. Havanda öğütülerek toz haline getirilir.
5. Sentez sırasında oluşan safsızlıkların giderilmesi amacıyla malzeme kuru hava ile kalsine edilir. 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.
6. Aktivite test çalışmalarından önce sentezlenen tüm katalizörler H2 akışı altında oda sıcaklığından 10°C/dakikalık sıcaklık artışıyla 750 °C'ye kadar 1 saat boyunca indirgenmiştir.

Emdirme yöntemiyle sentezin şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Mezogözenekli MgO-6 veya MgO-24 destekli %1 ve %5 Ni içerikli katalizörlerin emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi

3.1.7. MgO destekli Ni ve La içerikli bimetalik katalizörlerin sentezi

Şablonsuz hidrotermal birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen MgO destek malzemelerin katalitik aktivitesi ve stabiletesi arttırmak için yapılarına farklı oranlarda kütlece %5 nikel metali ve %1 La metali aynı anda birlikte emdirme yöntemi ile 5Ni-1La@MgO-6 ve 5Ni-1La@MgO-24 katalizörleri hazırlanmıştır. Emdirme yöntemi ile 5Ni-1La@MgO-6 ve 5Ni-1La@MgO-24 elde edilmesinde kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

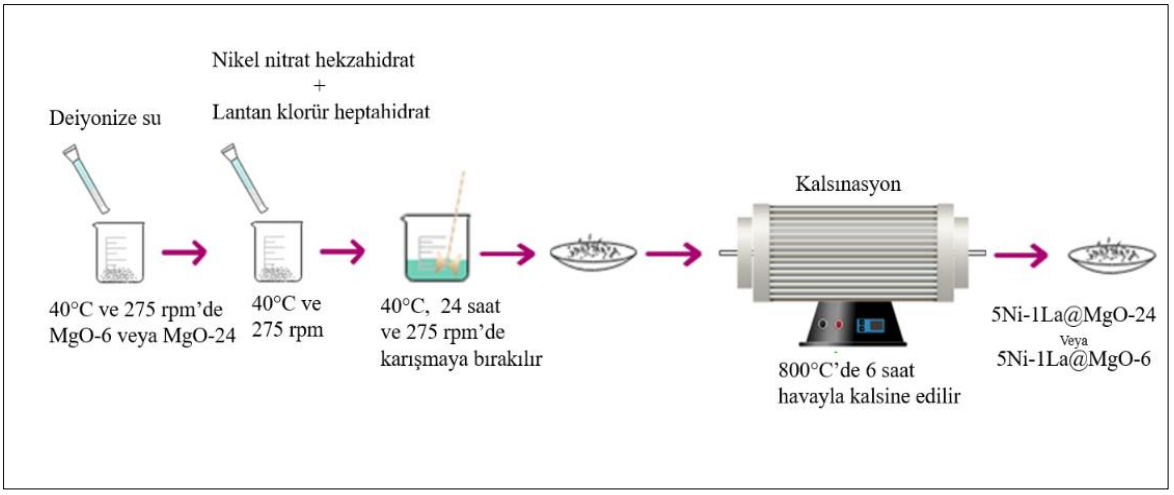
- Saf magnezyum oksit malzemesi (MgO-6 ve/veya MgO-24)
- Metal kaynağı: Nikel nitrat hekzahidrat ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$, Merck) ve Lantan klorür heptahidrat ($LaCl_3.7H_2O$, Sigma-Aldrich)
- Çözücü: Deiyonize su

Emdirme yöntemi sentez basamakları

1. Saf magnezyum oksit (MgO-6 ve/veya MgO-24) malzemesinden gerekli miktar alınarak üzerine deiyonize su 40°C' de 275 rpm'de karıştırılmaya başlanır.

2. Nikel kaynağı ve lantan kaynağı deiyonize suda çözülür ve her iki metal aynı anda gamma alümina destek malzemesine 40°C'de ve 275 rpm karışma hızında damla damla eklenerek karıştırılmaya devam edilir.
3. Elde edilen karışım 24 saat 40°C sıcaklıkta 275 rpm'de karıştırmaya bırakılır. Böylece suyun karışımdan uzaklaşması sağlanır.
4. Kalan çökelti beherden kazınarak katı malzemeleri toplanır. Havanda öğütülerek toz haline getirilir.
5. Sentez sırasında oluşan safsızlıkların giderilmesi amacıyla malzeme kuru hava ile kalsine edilir. 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.
6. Aktivite test çalışmalarından önce sentezlenen tüm katalizörler H2 akışı altında oda sıcaklığından 10°C/dakikalık sıcaklık artışıyla 750 °C'ye kadar 1 saat'te indirgenmiştir.

Emdirme yöntemiyle sentezin şematik gösterimi Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Mezogözenekli MgO-6 veya MgO-24 destekli %5 Ni ve %1 La içerikli katalizörlerin emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi

3.1.8. Ticari $Al_2(SiO_2)_3$ destekli Ni içerikli katalizörlerin sentezi

Nikel içerikli ticari alümina silikat destekli katalizörlerin hazırlanmasıyla, sistemi test etmek ve elde edilen sonuçları nikel içerikli magnezyum oksit destekli ve nikel içerikli gamma alümina destekli katalizörlerinin sonuçlarıyla karşılaştırılması amaçlanmaktadır. Ticari alüminasilikat destek malzemesine kütlece %5 nikel metali ve/veya %3 Mg metali aynı anda

birlikte emdirme yöntemi ile 5Ni@$Al_2(SiO_2)_3$ ve 5Ni-3Mg@$Al_2(SiO_2)_3$ katalizörleri hazırlanmıştır. Emdirme yöntemi ile 5Ni@$Al_2(SiO_2)_3$ ve 5Ni-3Mg@$Al_2(SiO_2)_3$ hazırlanmasında kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda verilmiştir.

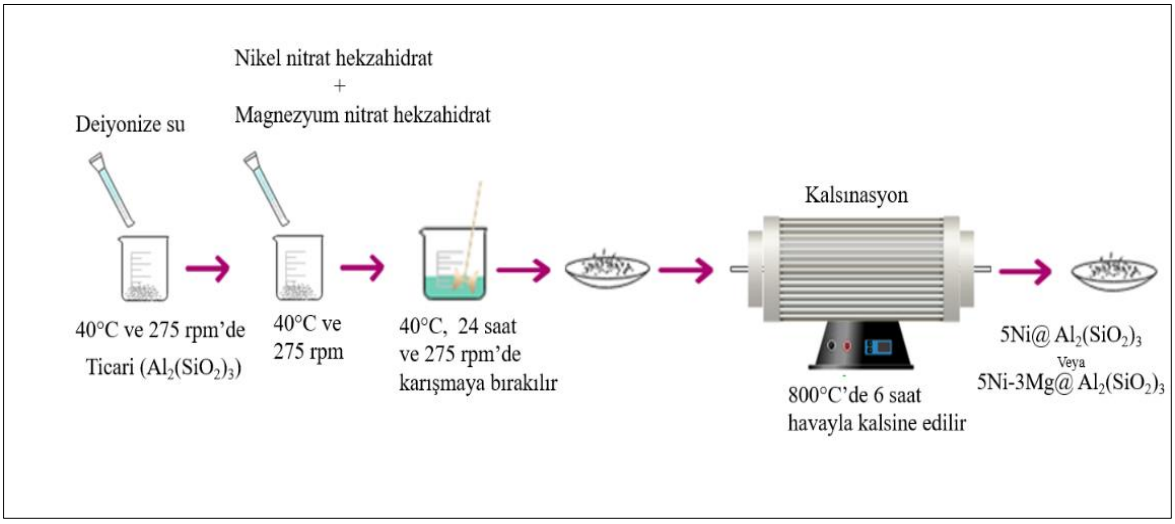
Kullanılan kimyasallar

- Ticari alüminasilikat malzemesi ($Al_2(SiO_2)_3$, Merck)
- Metal kaynağı: Nikel nitrat hekzahidrat (Ni(NO3)2.6H2O, Merck) ve Magnezyum nitrat hekzahidrat ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$, Merck)
- Çözücü: Deiyonize su

Emdirme yöntemi sentez basamakları

1. Ticari alüminasilikat malzemesi (Al2(SiO2)3) malzemesinden gerekli miktar alınarak üzerine deiyonize su 40°C' de 275 rpm'de karıştırılmaya başlanır.
2. Nikel kaynağı ve magnezyum kaynağı deiyonize suda çözülür ve her iki metal aynı anda gamma alümina destek malzemesine 40°C'de ve 275 rpm karışma hızında damla damla eklenerek karıştırılmaya devam edilir.
3. Elde edilen karışım 24 saat 40°C sıcaklıkta 275 rpm'de karıştırmaya bırakılır.
4. Kalan çökelti beherden kazınarak katı malzemeleri toplanır. Havanda öğütülerek toz haline getirilir.
5. Sentez sırasında kullanılan yüzey aktif maddenin ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla malzeme kuru hava ile kalsine edilir. 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.
6. Aktivite test çalışmalarından önce sentezlenen tüm katalizörler H2 akışı altında oda sıcaklığından 10°C/dk'lık artışıyla 750 °C'ye kadar 1 saat boyunca indirgenmiştir.

Emdirme yöntemiyle sentezin şematik gösterimi Şekil 3.8'de verilmiştir. Yüksek lisans tezi çalışması kapsamında sentezlenen katalizörler, katalizör destek malzemeleri ve metal oranları Çizelge 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.8. Ticari alüminasilikat ($Al_2(SiO_2)_3$) destekli %5 Ni ve/veya %3 Mg içerikli katalizörlerin emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi

Çizelge 3.1. Yüksek lisans tezi çalışmasında sentezlenen ve kullanılan katalizörler

Katalizör	Sentez Yöntemi	Metal Miktari, %
$\gamma-Al_2O_3$	Hidrotermal (EISA)	-
MgO-6	Hidrotermal ile birlikte Çöktürme	-
MgO-24	Hidrotermal ile birlikte Çöktürme	-
1Ni@$\gamma-Al_2O_3$	Emdirme	1 Ni
2,5Ni@$\gamma-Al_2O_3$	Emdirme	2,5 Ni
5Ni@$\gamma-Al_2O_3$	Emdirme	5 Ni
2,5Ni-1Mg@$\gamma-Al_2O_3$	Emdirme	2,5 Ni ve 1 Mg
5Ni-1Mg@$\gamma-Al_2O_3$	Emdirme	5 Ni ve 1 Mg
5Ni-3Mg@$\gamma-Al_2O_3$	Emdirme	5 Ni ve 3 Mg
5Ni-1La@$\gamma-Al_2O_3$	Emdirme	5 Ni ve 1 La
5Ni@ $Al_2(SiO_2)_3$	Emdirme	5 Ni
5Ni-3Mg@ $Al_2(SiO_2)_3$	Emdirme	5 Ni ve 3 Mg
1Ni@MgO-6	Emdirme	1 Ni
1Ni@MgO-24	Emdirme	1 Ni
5Ni@MgO-6	Emdirme	5 Ni
5Ni@MgO-24	Emdirme	5 Ni
5Ni-1La@MgO-6	Emdirme	5 Ni ve 1 La
5Ni-1La@MgO-24	Emdirme	5 Ni ve 1 La

3.2. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları

Yüksek lisans tezi çalışması kapsamında hazırlanan Ni, Mg veya La içerikli $\gamma-Al_2O_3$ veya MgO destekli katalizörlerin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası karakterizasyon tekniklerine tabi tutulmuştur. Katalitik malzemeler çeşitli formlarda bulunduklarından (bulk metaller ve alaşımlar, destekli metaller, bulk metal oksitler, destekli metal oksitler, destekli metal sülfitler, zeolitler, sütunlu killer), farklı karakterizasyon yaklaşımları gerektirmektedir. Bu amaçla katalizör karakterizasyonunda ana hedefler şunlardır: fiziksel, kimyasal ve katalizör özellikleri arasındaki ilişkileri anlamak; deaktivasyonun nedenlerini açıklığa kavuşturmak, rejenerasyon için yeni prosedürler tasarlamak ve bu tür deaktivasyonu en aza indirmek için katalizör özelliklerini seçmek; katalizör pazarlama, reaktor tasarımı, modelleme ve proses optimizasyonu amacıyla fiziksel ve kimyasal özelliklerin belirlenmesi ve katalizör üretiminde kalite kontrolün sağlanması, yani katalizörün hazırlanması, aktivasyonu ve reaksiyon aşamalarında fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri izlemektir. Sentezlenen katalizörlerin X-ışını kırınımı Deseni (XRD), Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve piridin adsorplanmış FTIR spektroskopisi (DRIFTS), Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA-DTA) teknikleri ile karakterize edilmiştir.

3.2.1. X-ışını kırınımı deseni (XRD)

Hazırlanan malzemelerin kristal yapılarının, katmanlar arası mesafelerinin ve düzenli gözenek dizilimini belirlemek için X-ışını kırınım desenlerinden yararlanmıştır. Bununla birlikte, X-ışını toz kırınımı, esas olarak kristalin malzemenin faz tanımlamasında kullanılan hızlı bir analitik tekniktir, aynı zamanda kimyasal bileşim bilgilerini ortaya çıkarmasında ve birim hücre boyutları hakkında bilgi sağlayabilmektedir. X-ışını kırınım desenleri, dalga boyu 0,15406 nm olan Rigaku marka D/MAX 2200 modeli, CuK_α ışın kaynaklı cihaz ile 2º/dakika tarama hızında ve 2θ açısı 0º ile 10º ve 10º ile 90º arasında olacak şekilde kırınım desenleri elde edilmiştir.

Dar açı aralığında $\gamma-Al_2O_3$ destek malzemesine ait karateristik pikler gözlemlenirken geniş açı aralığında metal içerikli malzemelerin karakteristik pikleri görülmektedir.

Sentezlenen malzemelerin X-ışınlarının katı yapıda krınımı Bragg yasası ile açıklanmaktadır. Malzemelerin katmanlar arası mesafeleri(d) hesaplamak için Bragg yasası (18) kullanılmıştır.

Bragg yasası denklemi aşağıda verilmektedir:

$$ʎn = 2dsin\theta \tag{3.1}$$

ʎ: kullanılan ışın dalga boyu (nm) olarak ifade edilmektedir

n: X-ışın kırınım desenleri elde edilmesinde kullanılan cihazlara ve analiz edilen numuneye bağlı olan bir sabit (XRD desenlerinin yorumlanmasında 1,0 olarak kabul edilmiştir.)

d: malzemenin katmanlar arasındaki mesafe (nm) olarak ifade edilmektedir

θ: kırınım açısı

Sentezlenen malzemelerin katı parçacık boyutlarını belirlemek amacıyla Scherrer kanunu (19) kullanılmıştır.

$$L = \frac{nʎ}{\beta cos\theta} \tag{3.2}$$

L: Parçacık boyutuna eşit veya daha küçük olabilen, tanecik boyutuna eşit veya daha küçük olabilen sıralı (kristal) alanların ortalama boyutu

n: bire yakın bir değere sahip boyutsuz kristal şekil faktörü. Şekil faktörünün değeri yaklaşık 0,9'dur, ancak kristalitin gerçek şekline göre değişir.

ʎ: kullanılan ışın dalga boyu (nm) olarak ifade edilmektedir

θ: kırınım açısı

β: Radyan cinsinden X-ışın desenindeki metal ait en yüksek pikin yarısının genişliği (FWHM). Bu miktar bazen $\Delta(2\theta)$ olarak da ifade edilmektedir.

Sentezlen malzemelerin, Bragg yasası ile hesaplanan katmanlar arası mesafeyi (d) kullanarak örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) aşağıda verilen denklemlerle belirlenmiştir.

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \tag{3.3}$$

$$\delta = 0.95 \times d_p \tag{3.4}$$

Burada: d_p malzemenin ortalama gözenek çapı

Hazırlanan numunelerin X-ışın kırım deseni analizleri Rigaku marka D/MAX 2200 modeli, CuK_α ışın kaynaklı cihaz kullanılarak Orta Doğu teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD analizi verileri ‘’Sonuçlar ve Değerlendirme’’ bölümünde verilmiştir.

3.2.2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisi makromoleküler malzemelerin yüzeyini görselleştirmek için uygulanan bir görüntüleme yöntemidir. Bununla birlikte, hazırlanan malzemenin topografik, morfologik, kompozisyon ve kristalografik yapısının hakkında bilgi elde etmek için sıkça kullanılan bir tekniktir. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri Orta Doğu teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulanan QUANTA 400F Field Emission SEM yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu cihazi ile alınmıştır. Elde edilen SEM analizi verileri ‘’Sonuçlar ve Değerlendirme’’ bölümünde verilmiştir.

3.2.3. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)

Hazırlanan katalizörlerde yapıya ilave edilen metalların oranları ve yapı içerisindeki dağılımı belirlenmesi amacıyla EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizleri Orta Doğu teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulanan QUANTA 400F Field Emission SEM cihazi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen EDS analizi verileri ‘’Sonuçlar ve Değerlendirme’’ bölümünde verilmiştir.

3.2.4. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon

Sentezlenen malzemelerin yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve gözenek hacimlerini belirlemek amacıyla N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizinden yaralanmıştır. Malzemelerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri Orta Doğu teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulanan ‘’Quantochrome Autosorp 6 Fiziksel Adsorpsiyon Cihazi’’ kullanılarak elde edilmiştir. Malzemelerin analizleri başlatılmadan önce gözeneklerinin boşaltılması için 2 saat 120℃ sıcaklıkta degaz işlemi yapılmıştır. Degaz işlemi tamamlandıktan sonra numuneni N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi verileri ‘’Sonuçlar ve Değerlendirme’’ bölümünde verilmiştir.

Bir katalizörün veya desteğin spesifik yüzey alanı, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemine göre bir monomoleküler tek tabaka sağlamak için gerekli olan gazın, genellikle N_2 hacminin ölçülmesiyle belirlenmektedir. Tek tabaka kapasitesinin belirlenmesi, gazın fiziksel soğurulmasına dayanmaktadır. BET denklemi, verilen kısmi basınçta adsorbe edilen hacim ile tek tabakalı kapsamda adsorbe edilen hacim arasındaki ilişkiyi açıklamaktadır. BET yöntemi ile fiziksel adsorpsiyon değerleri kullanılarak malzemelerin spesifik yüzey alanları hesaplanmaktadır.

BET denklemi:

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{V_m.C} + \frac{(C-1)X}{V_m.C} \tag{3.5}$$

Burada:

V: P basıncında adsorbe edilen gazın hacmi ve V_m: Tek tabakayı oluşturmak için gereken gaz hacmi

C: BET denklemin sabiti

$X = \frac{P}{P_0}$: adsorbatın bağıl basıncı

Sentezlenen malzemelere ait yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi değerleri bağıl basınç değerleri kullanılarak aşağıda verilen yöntemlerle hesaplanmıştır.

Yüzey alanları hesaplamasında en çok kullanılan metodlar

- Tek nokta BET yüzey alan değeri, bağıl basınç P/P_0 =0,35 değerindeki adsorplanan hacimden elde edilir.
- Çok nokta BET yüzey alan değeri, bağıl basınç $0,05<P/P_0<0,35$ değerindeki adsorplanan hacimden elde edilir.
- Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yüzey alan değeri, bağıl basınç $P/P_0>0,35$ değerindeki adsorplanan hacimden elde edilir.

Gözenek boyut dağılımları

- Malzemelerin gözenek dağılım boyutu bağıl basınç $P/P_0>0,35$ değerindeki adsorplanan ve desorplanan hacimden BJH yöntemi ile elde edilir. Gözenek boyutu denklem (23) ile elde edilir. Kelvin yarıçapı, rk, Kelvin denklemini; film kalınlığı t ise Halsey denklemini kullanılarak hesaplanmaktadır.

Gözenek hacim değerleri

- Malzemelerin toplam gözenek hacim değerleri $P/P_0=0,99$ değerinden hesaplanır.
- Malzemelerin toplam mezogözenek hacim değerleri $P/P_0=0,96$ değerinden belirlenir.
- Malzemelerin mikrogözenek hacim değerleri $P/P_0<0,01$ değerindeki adsorplanan hacimden DR yöntemi ile elde edilmiştir. Grafıktan okunan gaz hacmi sıvı hacmine dönüştürmek için denklem (24)'ü kullanılmaktadır.

$r_p = r_k + t$, burada ($rk = \frac{4,15}{log(\frac{P0}{P})}$ ve $t = 3.54 \times \left(\frac{5}{ln\left(\frac{P0}{P}\right)}\right)^{1/3}$) (3.6)

$$\Delta Vliq = \frac{1,54}{1000} \times \Delta \text{Vgas} \quad (3.7)$$

3.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Sentezlenen katalizörlerin yapılarındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizleri Gazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 102 Laboratuvarında bulanan Jasco Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi cihazi ile yürütülmüştür. Elde edilen FTIR analizi verileri ‘’Sonuçlar ve Değerlendirme’’ bölümünde verilmiştir.

3.2.6. Yaygın yansıma fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (DRIFTS)

Hazırlanan katalizörlerin yüzey asitliği ve yapısında var olan Lewis, Lewis-Bronsted ve Bronsted asit merkezlerini belirlenebilmesi için DRIFTS analizine tabi tutulmuştur. Yaygın Yansıma Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (DRIFTS) analizleri Gazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 102 Laboratuvarında bulanan Jasco Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi cihazi ile yürütülmüştür. Elde edilen DRIFTS analizi verileri ‘’Sonuçlar ve Değerlendirme’’ bölümünde verilmiştir.

3.2.7. Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA-DTA)

TGA sıklıkla kullanılan bir termal analiz tekniğidir. TGA’nın ana kullanımı, kütle değişimlerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçerek malzemelerin karakterize etmesi sağlamaktadır. TGA ile ölçülebilen özellik ve davranışlar arasında kompozisyon, saflık, ayrışma reaksiyonları, ayrışma sıcaklığı ve emilen nem içeriği bulunmaktadır. TGA sıklıkla diferansiyel termal analiz, DTA, ile birlikte kullanılır çünkü iki genellikle termal analiz deneylerinin yorumlanmasını kolaylaştıran ve tamamlayıcı bilgiler sağlamaktadır. Bu amaçla, reaksiyon sonrası katalizörlerde kok oluşumu sebebiyle meydana gelen ağırlık kaybını belirlemek amacıyla katalizörlerin termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA-DTA) analizleri gerçekleştirilmektedir. Malzemelerin TGA-DTA analizleri, oda sıcaklığından 900°C sıcaklığa kadar 10°C/dakika ısıtma hızında kuru hava yardımıyla yürütülmüştür. termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA-DTA) analizleri Orta Doğu teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulanan Perkin Elmer Pyris 1

Termogramimetrik Analiz cihazi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TGA-DTA analizi verileri ‘’Sonuçlar ve Değerlendirme’’ bölümünde verilmiştir.

Yüksek lisans tezi çalışmasında sentezlenen ve kullanılan katalizörlerin reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası karakterizasyon analiz testleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

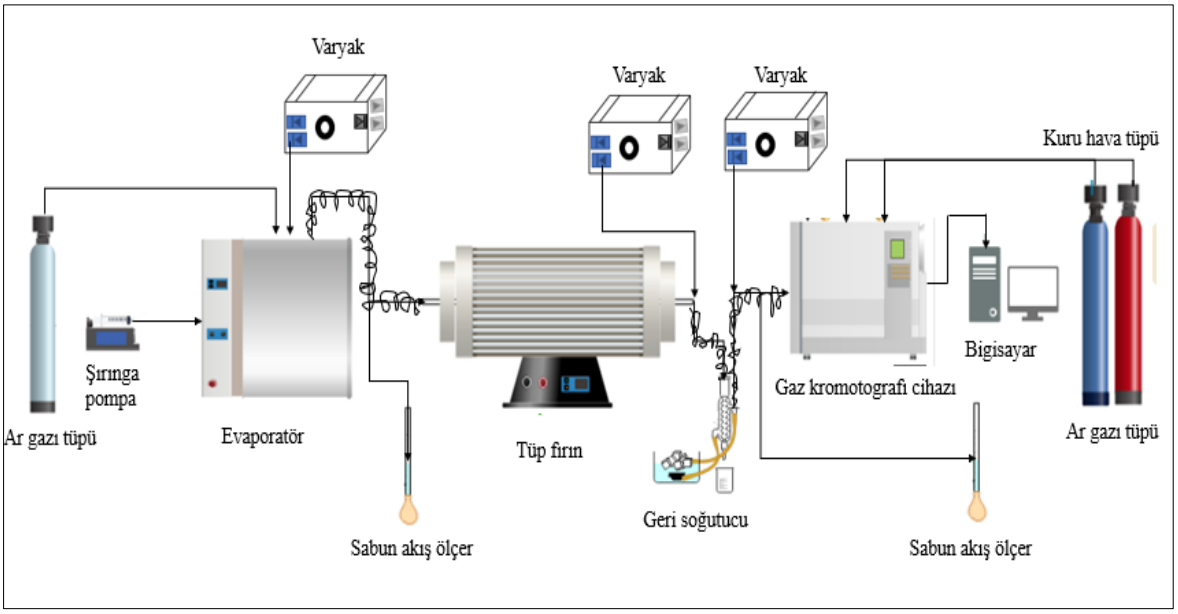
Çizelge 3.2. Yüksek lisans tezi çalışmasında sentezlenen ve kullanılan katalizörlerin reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası karakterizasyon analizleri

		Reaksiyon öncesi karakterizasyon testleri						Reaksiyon sonrası karakterizasyon testleri
Katalizör	XRD	SEM	EDS	BET	FTIR	DRIFTS	TGA	TGA-DTA
$\gamma-Al_2O_3$	+	+	+	+	+	+	+	+
MgO-6	+	+	+	+			+	+
MgO-24	+	+	+	+			+	+
1Ni@$\gamma-Al_2O_3$								
2,5Ni@$\gamma-Al_2O_3$								
5Ni@$\gamma-Al_2O_3$	+	+	+	+	+	+		+
2,5Ni-1Mg@$\gamma-Al_2O_3$								
5Ni-1Mg@$\gamma-Al_2O_3$	+	+	+	+	+	+		+
5Ni-3Mg@$\gamma-Al_2O_3$	+	+	+	+	+	+		+
5Ni-1La@$\gamma-Al_2O_3$				+	+	+		
5Ni@ $Al_2(SiO_2)_3$	+	+	+	+				+
5Ni-3Mg@$Al_2(SiO_2)_3$	+	+	+	+				+
1Ni@MgO-6								
1Ni@MgO-24								
5Ni@MgO-6	+	+	+	+				+
5Ni@MgO-24	+	+	+	+				+
5Ni-1La@MgO-6								
5Ni-1La@MgO-24	+	+	+	+				+

3.3. Biyokütlenin Pirolizi ile Elde Edilen Asetik Asitin Buharlı Reformlama Reaksiyonu Deneyleri

Yüksek lisans tezi çalışması kapsamında sentezlenen gamma alümina veya magnezyum oksit (MgO) destekli Ni, Mg ve/veya La katalizörlerin katalitik aktivite test deneyleri dolgulu kolon sürekli akış reaktör sisteminde yürütülmüştür.

Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunun çalışmaları dolgulu kolon sürekli akış reaktör sistemi Gazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Laboratuvarında bulunmaktadır. Asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonunun deneyleri şematik gösterimi aşağıdaki Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Dolgulu kolon sürekli akışlı reaktör sistemi

Dolgulu kolon sürekli akışlı reaktör sistemi; reaktant gaz karışımının oluşturduğu bölüm, reaktörün ısıtıldığı tüp fırın bölümü ve reaktant ve ürünlerin analizini yapıldığı gaz kromatografı bölümü olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır.

Dolgulu kolon sürekli akışlı reaktör sisteminde kullanılan ekipmanlar şırınga pompa, evaporatör, tüp fırın, geri soğutucu, varyaklar ve gaz kromatografı cihazidir. Dolgulu kolon sürekli akışlı reaktör sisteminde gaz kromatografı olarak Agilent 6890 N marka cihazından faydalanmıştır.

Deney sonunda elde edilen ürünlerin analiz yapıldığı gaz kromatografı cihazı Propak S kolonu ve termal iletkinlik detektörü içermektedir. Asetik asit su buharı reformlama reaksiyonu AA/Su/Ar : 1/2,5/2 besleme molar oranında, 82,5 ml/dakika toplam akış hızında gerçekleştirilmiştir. Sistemde meydana gelebilecek tehlikelere karşı 'bypass' hatlarıyla güvenli hale getirilmiştir.

Reaksiyon sonucunda elde edilen ürünlerin piklerinin gaz kromotografında tanımlanabilmesi için gaz kromotografı cihazı kalibre edilmiştir. Elde edilen her ürün için kalibrasyon faktörü (β) tanımlanmıştır. Her ürününün kalibrasyon faktörün (β) değeri belirlenirken CO_2 kalibrasyon faktörü 1 olarak kabul edilmiştir. Analiz sırasında fırın sıcaklığı 175°C ve detektör sıcaklığı 200°C olarak ayarlanmıştır. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünler ve reaksiyona girmeyen reaktantlar için belirlenen kalibrasyon sabitleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. Kalibrasyon faktörlerinin belirlenmesi amacıyla yapılan hesaplamalar Ek-1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.3. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünler ve reaksiyona girmeyen reaktantlara ait kalibrasyon faktörü değerleri ve alıkonma süreleri

Reaksiyon sonrası oluşan maddeler	Alıkonma süreleri, dk	Kalibrasyon faktörü (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	4,5-5,0	1,000
H_2O	12,3-12,5	0,100
CH_3COOH	34-35	0,0036

Dolgulu kolon sürekli akışlı reaktör sisteminde gerçekleştirilen asetik asit buharlı reformlama reaksiyon çalışmaları aşağıdaki basamaklara göre yürütülmüştür:

1. Sentezlenen malzemelerin toz halinden basınç uygulayarak tablet haline getirilir. Toz halindeki katalizörler ile deney yürütülme esnasında basınç düşüşü meydana geldiği gözlenmiştir. Bu nedenle deneyden önce kullanılacak katalizöre basınç uygulanarak, eleklerde öğütülerek 1 ile 2 mm boyuta sahip partiküller elde edilir.
2. Partiküller haline getirilen katalizörden 0,1 g tartarak ve her iki yönü cam pamuğu ile desteklenerek cam reaktörün ortasına yerleştirilir.

3. Katalizör yerleşen cam reaktör, reaksiyon sistemi soğukken, reaktörün ısıtmanın sağlandığı tüp fırın bölümüne yerleştirilir.
4. Besleme tarafında bulunan argon taşıyıcı gazının dakikada 30 ml akacak şekilde ayarlanır. Sabun akış ölçerler yardımıyla sistemin giriş ve çıkışta, 30 ml/dakika akış hızında aktığını kontrol edilir.
5. Sıvı reaktantların (asetik asit + su) buharlaşmasını sağlayan evaporatör açılarak sıcaklığı 150°C'ye ayarlanır.
6. Sisteme gönderilen sıvı reaktantların (asetik asit + su) yoğuşmaması için varyaklar kullanılır. Varyaklar açılarak ısıtıcı bantların sıcaklığı 180°C'ye ayarlanır.
7. Reaktörün yerleştirildiği tüp fırın açılır ve sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına ayarlanır.
8. Reaksiyona girip dönüşmeyen reaktantların (asetik asit + su) toplanması için geri soğutucu çalıştırılır.
9. Sistem çıkışında bulunan ve gaz kromotografı cihazı için gerekli olan referans gazlar (Argon ve kuru hava) açılır.
10. Gaz kromotografı cihazı açıldıktan sonra bilgisayar üzerinden gerekli programlama yapılır. Fırın sıcaklığı 38°C'den 24°C/dakika sıcaklık artış hızında 175°C'e, termal iletkenlik detörünün sıcaklığı ise 200°C'ye getirilir.
11. Evaporatör, varyaklar ve tüp fırın ayarlanan sıcaklığa geldikten sonra, AA/H_2O/Ar:1/2,5/2 molar besleme oranında, toplam 82,5 ml/dakika olacak şekilde ayarlanır.
12. Hazırlanan asetik asit-su karışımı şırınga pompa yardımıcıyla evaporatöre gönderilir. Evaporatörde asetik asit-su karışımı argon ile birleşerek reaktöre aktarılır.
13. Reaksiyon sonucunda elde edilen gaz ürünleri gaz kromotografı cihazı yardımıyla analizleri yapılır. Her 30 dakika bir veri alınır.
14. Reaksiyon sırasında dönüşmeyen ve geri soğutucu yardımıyla toplanan reaktantlar (asetik asit + su) 3 saatlık deney sonunda enjeksiyon yöntemiyle gaz kromotografı cihazına enjekte edilerek analizleri yapılır. Elde edilen veriler dönüşüm hesaplamasında kullanılır.
15. Deney bittikten sonra şırınga pompa yardımıyla 30 dakika etanol ile ve daha sonra 20 dakika argon ile sistemin temizlenmesi sağlanır.

16. Sistemi temizledikten sonra evaporatör, varyaklar ve tüp fırın yavaş yavaş soğutulur. Termal iletkenlik dedektörünün sıcaklığı 70°C'ye geldiğinde sistem kapatılır.

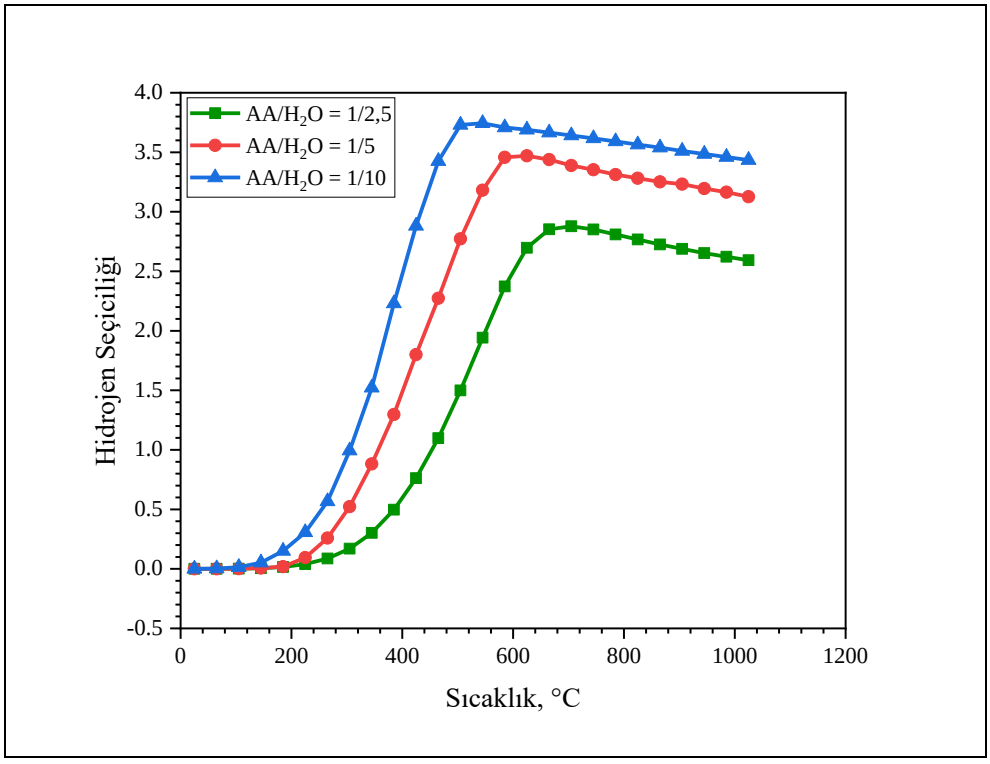
Bu çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin asetik asit buharlı reformlama reaksiyonunda üç saat süre ile katalitik aktivite testleri yürütülmüştür. Bununla birlikte, katalitik aktivite testinde en iyi performans gösteren katalizörlerin farklı reaksiyon sıcaklığı, farklı besleme molar oranlarında ve farklı metal yükleme yüzdelerinde katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Katalitik aktivite test sonucunda elde edilen sonuçlar ''sonuçlar ve değerlendirme'' bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.

3.4. Asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunun termodinamik özelliklerinin incelenmesi

Buharlı reformlama reaksiyonunun termodinamik özelliklerini ve çalışma parametrelerini belirlemek amacıyla Gaseq programından yararlanmıştır. Gaseq programını kullanırken reaktant, ürün ve bazı parametrelerini tanımlanması gerekmektedir. Reaktantların, ürünlerin ve giriş bileşiminin özelliklerinin yanı sıra, reaktanların giriş sıcaklığı ve basıncı, reaksiyon sıcaklığı, besleme molar oranı ve reaksiyon basıncı gibi parametrelerin de tanımlanması gerekmektedir. Termodinamik analizleri yapılırken asetik asit su buharlı ile reformlama reaksiyonu esnasında gerçekleşen ana reaksiyonunun yanında meydana gelebilecek yan reaksiyonlar da dikkate alınmıştır.

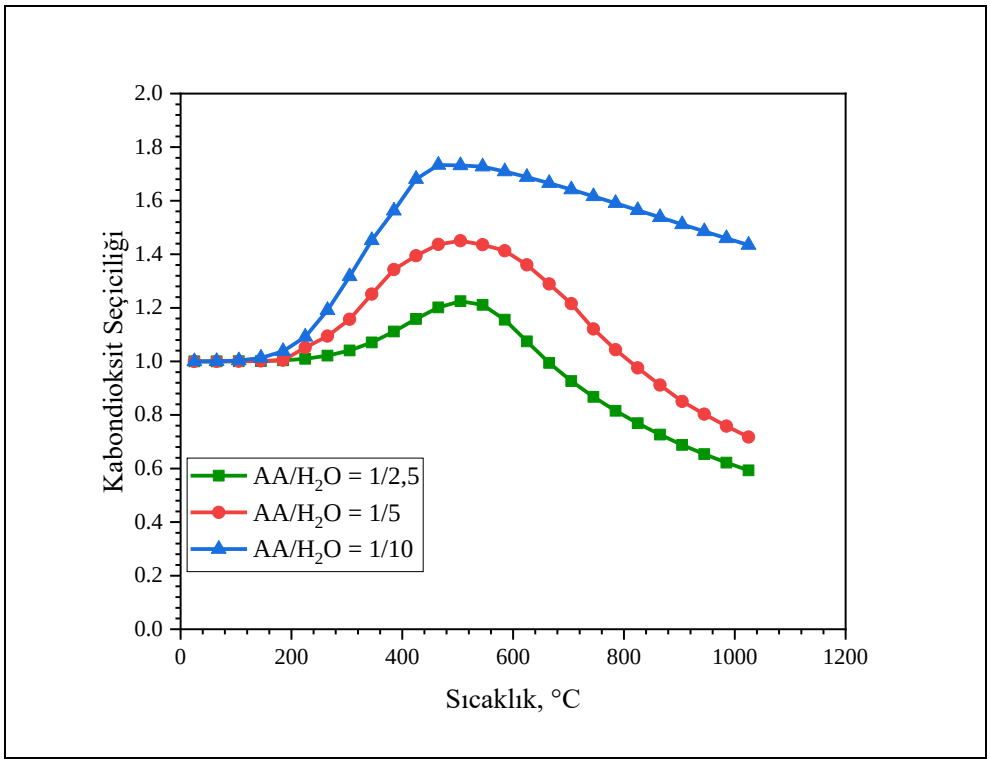
Bu bölümde, karbon içeren bileşiklerin hidrojence zengin ürünlere dönüştürülmesi için optimum çalışma koşullarını belirlenmesi gerekmektedir. Buharlı reformlama reaksiyonunda oluşan denge karışımı, hidrojen, kabon monoksit, karbon dioksit, metan, dönüşmeyen asetik asit ve su içermektedir. Elde edilen ürün dağılımı, sıcaklık, besleme molar oranı ve basınç gibi parametrelerin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Denge bileşimlerinin hesaplamaları, denge sabitlerini hesaplayarak veya Gibbs serbest enerjisini minimize ederek iki şekilde gerçekleştirilebilmektedir [46]. İlk yaklaşım zor olduğundan, denge bileşimleri Gibbs serbest enerjisinin minimizasyonu ile hesaplanmıştır. Asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun stokiyometrisine göre 1 mol asetik asit dönüşümüne karşı 4 mol hidrojen üretilmektedir. Bu yüzden, beslemedeki asetik asit miktarı 1 mol sabit tutulurken su miktarı ise 1 ile 10 mol arasında değiştirilerek besleme molar oranı etkisini incelenmiştir.

Buharlı reformlanma reaksiyonu için sıcaklık ve metal yükleme etkilerinin yanı sıra besleme molar oranının ürün seçiciliği üzerinedeki etkisi de incelenmiştir. Besleme molar oranının etkisi, hazırlanan katalizörlerden en iyi katalitik aktiviteyi gösteren, $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörü varlığında yürütülmüştür. Farklı besleme molar oranlarında (AA/H_2O = 2.5, 5, 10) hidrojen denge seçiciliği sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil 3.10'da verilmiştir. Besleme molar oranı artmasıyla hidrojen seçiciliğin arttığı görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda (200°C'ye kadar) hidrojen seçiciliği düşükken, 200°C 'den sonra önemli ölçüde arttığı (AA/H_2O:10 ve 550°C olduğunda) ve maksimum hidrojen seçiciliğine ulaştığı gözlenmiştir. Grişteki su molar oranı yükseldikçe buharlı reformlama reaksiyonu daha baskın hale geldiği belirlenmiştir.

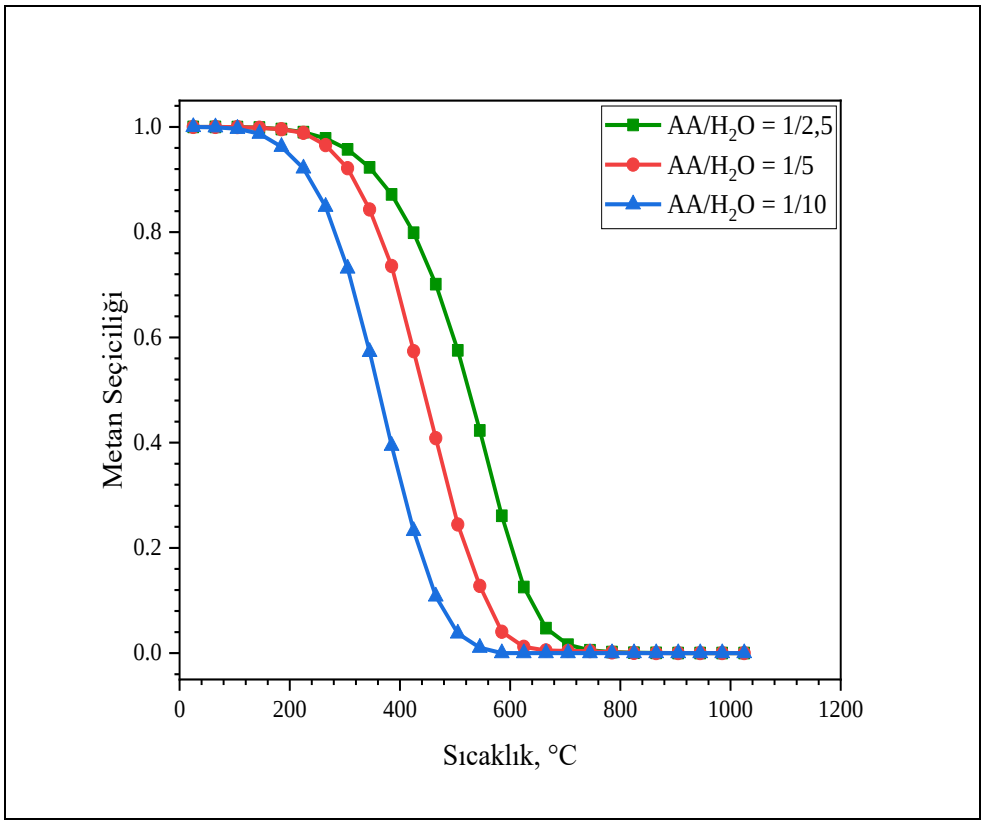


Şekil 3.10. Değişen besleme molar oranları için hidrojen denge seçiciliği

Farklı besleme molar oranlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak karbondioksit termodinamik denge seçiciliğin değişimi Şekil 3.11'de verilmektedir. Şekil 3.11'de karbondioksit denge seçiciliği incelendiğinde beslemedeki su oranı artmasıyla karbondioksit seçiciliğinin arttığı görülmüştür. En yüksek karbondioksit seçiciliği beslemedeki asetik asit/su oranı 1/10 olduğu durumda elde edilirken en düşük karbondioksit oranı ise besleme molar oranı 1/2,5 olduğunda elde edilmiştir.



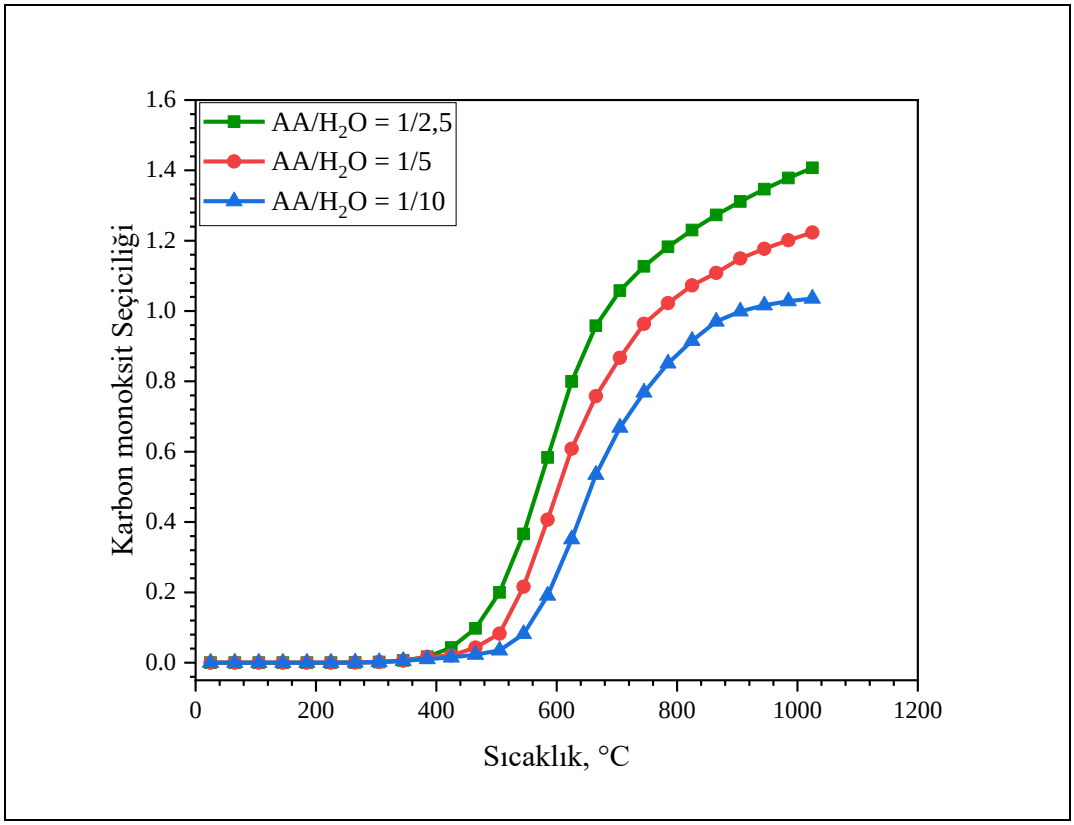
Şekil 3.11. Değişen besleme molar oranları için karbondioksit denge seçiciliği



Şekil 3.12. Değişen besleme molar oranları için metan denge seçiciliği

Değişen besleme molar yüzdeleri ile sıcaklığa karşı metan termodinamik denge seçiciliği değişim grafiği Şekil 3.12'de verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda yüksek metan seçiciliği elde edilirken 250 °C sıcaklığından sonra önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Beslemedeki su oranı arttıkça metan denge seçiciliği daha hızlı düştüğü belirlenmiştir. Tüm besleme oranları için 650 °C sıcaklığından sonra metan oluşumu görülmemiştir.

Farklı besleme miktarlarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak karbon monoksit termodinamik denge eğerisi Şekil 3.13'te gösterilmiştir. Karbon monoksit termodinamik denge grafiği bakıldığında, 450 °C sıcaklığa kadar karbon monoksit oluşumu sıfıra yakınken 450 °C'den sonra önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Beslemedeki su oranı yükseltmesiyle karbon monoksit denge seçiciliğinin azaldığı belirlenmiştir.



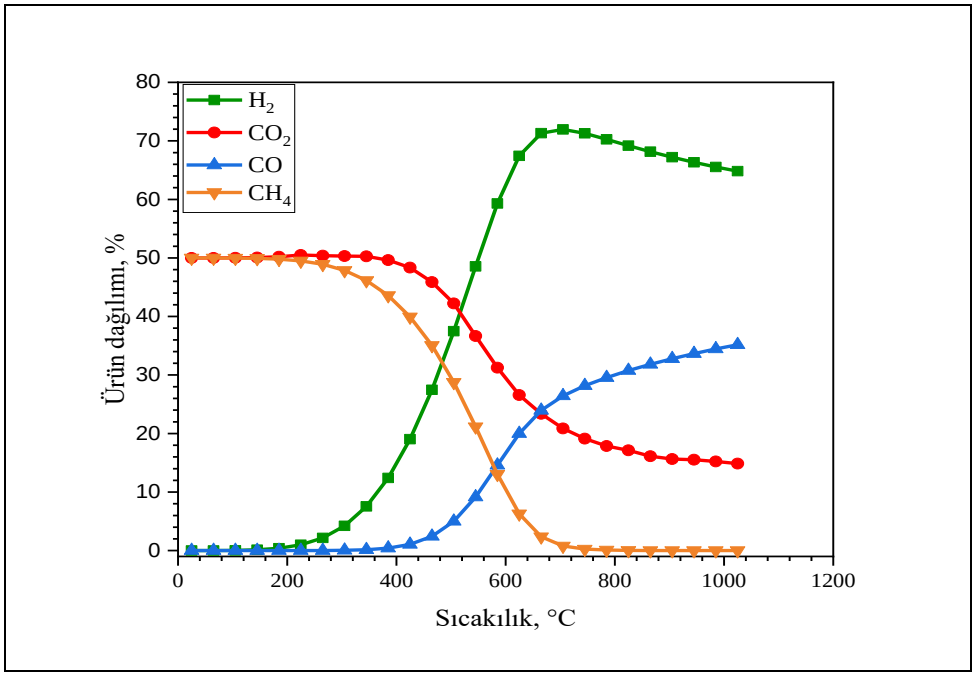
Şekil 3.13. Değişen besleme molar oranları için karbon monoksit denge seçiciliği

Gaz ürünlerinin tahmin edilen termodinamik dengeye ulaştığında, AA/H_2O/Ar:1/2,5/2 besleme molar oranında ve farklı sıcaklıklarda, elde edilen ürün dağılımı verileri Şekil 3.14'te verilmiştir. Asetik asitin buharlı reformlama reaksiyonunun performansı üzerindeki sıcaklık etkileri atmosferik basınç ve 25 ile 1000 °C arasındaki farklı sıcaklıklarda incelenmiştir.

Düşük sıcaklıklarda, 250 °C'ye kadar, asetik asit tamamen eşmolar bir CO_2 ve CH_4 karışımına parçalandığını görülmektedir.

Sıcaklık arttıkça, hidrojen oranı önemli ölçüde artarken metan oranı önemli ölçüde azaldığını gözlenmiştir. Buna ek olarak, sıcaklık yükseldikçe ve 700 °C'ye ulaştığında, hidrojen mol fraksiyonunun maksimum değerine (%93.5) ulaşırken metan mol fraksiyonu sıfıra düştüğü görülmüştür. Sıcaklık artmaya devam ettikçe (700 °C'den 1000 °C'ye kadar yükseltildiğinde hidrojen molar oranı %72'den %65'ye kadar düştüğü görülmüştür) hidrojen mol fraksiyonu azaldığı gözlenmiştir. Hidrojen oranı azalırken karbon monoksit değerindeki artış, ters su gazı reaksiyonu dengesinden kaynaklandığını düşünülmektedir.

Yapılan termodinamik analizler neticesinde yüksek sıcaklıklarda muhtemel oluşabilecek yan ürünlerin oluşumu önemli ölçüde azaltılabileceği belirlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda optimum çalışma parametreleri olarak 750 °C sıcaklığı ve AA/H_2O : 1/2,5 besleme molar oranı olarak seçilmiştir. Bu yüzden, yüksek lisans tezi kapsamında hazırlanan katalizörlerin katalitik aktivite testlerinin çoğu 750 °C sıcaklıkta ve beslemedeki astik asetik/su oranı 1/2,5 olduğu durumda yürütülmüştür. Bunun yanı sıra, çalışma sonucunda en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizörler ile farklı sıcaklıklarda (550 °C, 650 °C ve 750 °C) ve farklı besleme molar oranında (AA/H_2O : 1/2.5, 1/5 ve 1/10) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.14. Beslemedeki asetik asit/su molar oranı 1/2,5 olduğu durumda asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunun termodinamik denge ürün dağılımı

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu kısımda, çalışma kapsamında sentezlenen mezogözenekli gamma alümina ve magnezyum oksit destek malzemelerinin yapısına farklı metaller (Ni, Mg veya La) emdirilerek elde edilen katalizörlerin, karakterizasyon sonuçlarına ve asetik asit reformlanma reaksiyonunda yürütülen malzemelerin katalitik aktivite test sonuçlarına yer verilmiştir.

4.1. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Bu çalışmada hidrotermal yöntemi ile hazırlanan Ni ve/veya Mg veya La içerikli mezogözenekli gamma alümina ve magnezyum oksit destek katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla çeşitli karakterizasyon yöntemlerine tabi tutulmuştur. Karakterizasyon analizlerinden elde edilen sonuçlar alt başlık şeklinde aşağıda verilmektedir.

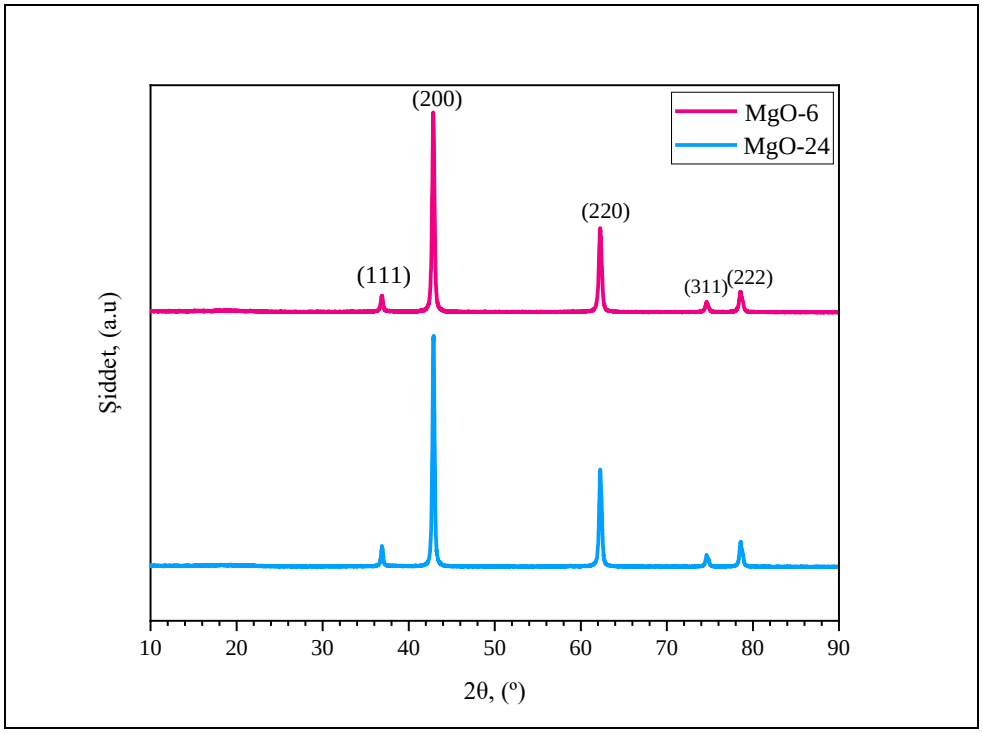
4.1.1. Mezogözenekli MgO

Sentezlenen MgO-24 ve MgO-6 numunelerinin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için X-ışını kırınım desenleri (XRD), SEM, azot adsorsiyon-desorpsiyon ve TGA analizlerinden yararlanmıştır. Bu malzemelerinin kimyasal bileşimi ve yüzey kimyasının belirlenmesi için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), DRIFTS ve XRD tekniklerinden faydalanmıştır.

Hidrotermal yöntemi ile hazırlanan MgO-24 ve MgO-6 malzemelerinin kristal yapılarının, düzlemler arası mesafelerinin ve düzenli gözenek dizilimini belirlemek için X-ışını kırınım deseni analizi (XRD) kullanılmıştır. Farklı sürelerde hidrotermal işleme tabi tutulan, MgO-24 ve MgO-6 numunelerine ait geniş açı XRD grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir. X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, 2θ açısı 10º ile 90º'lerde elde edilen tüm kırınım desenleri, sentezlenen kübik MgO-24 ve MgO-6 (JCPDS 45-0946) numunelerine karşılık gelen piklerdir [47].

Chen ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, güçlü ve net pikler, elde edilen malzemelerin iyi bir kristal yapıya sahip olduğu bildirmiştir [27]. Geniş açı grafiğinde görülen MgO-24 ve

MgO-6 malzemelerine ait karakteristik pikler literatür sonuçlarıyla tutarlı olması malzemenin başarılı bir şekilde sentezlendiğini desteklemektedir [48].



Şekil 4.1. MgO-24 ve MgO-6 malzemelerinin geniş açı X-ışını kırınım desenleri

Bu çalışma kapsamında hazırlanan MgO-24 malzemesinde 2θ: 36,9°; 42,9°; 62,2°; 74,6° ve 78,6° değerlerinde elde edilen piklerin MgO'e ait karakteristik pikler olduğu belirlenmiştir. Mezogözenekli MgO-24 katalizöründe 2θ: 42,9° değerinde elde edilen MgO-24 malzemesinin ana pikidir. Bu ana pik kullanılarak Scherrer yasası yardımıyla malzemenin kristal boyutu hesaplanmıştır. Malzemenin katmanlar arası uzaklık değerleri (d) Bragg yasası kullanılarak belirlenmiştir. MgO-24 katalizörüne ait yapısal özellikleri (Katmanlar arası mesafe (d), kristal boyutu (L), özgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ)) Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. Elde edilen veriler literatür verileri karşılaştırıldığında mezogözenekli MgO-24 destek malzemesinin başarılı sentezlendiği görülmüştür.

Çizelge 4.1. MgO-24 katalizörünün yapısal özellikleri

hkl	2θ, °	FWHM,°	d, °A	L, °A	a, °A	δ, °A
111	36,9	0,243	2,44	408,8	2,82	0,38
200	42,9	0,260	2,11	417,1	2,44	0,33
220	62,2	0,285	1,50	597,7	1,73	0,23
311	74,6	0,285	1,27	1050	1,47	0,20
222	78,6	0,283	1,22	1420	1,41	0,19

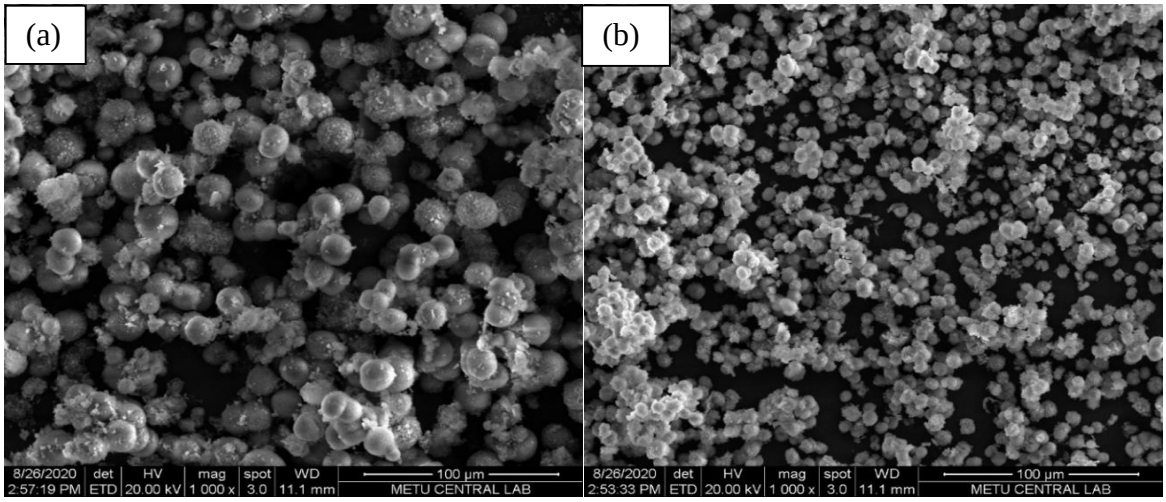
Çizelge 4.2. MgO-24 katalizörünün XRD analiz sonuçları

Çalışmada sentezlenen MgO-24			Literatür verileri MgO-24 [15]		
2θ	d, °A	I/I_0	2θ	d, °A	I/I_0
36,9	2,44	13	36,6	2,45	10
42,9	2,11	100	43,1	2,15	100
62,2	1,50	52	62,3	1,46	54
74,6	1,27	11	74,8	1,30	13
78,6	1,22	28	78,5	1,26	26

Şablonsuz hidrotermal birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen MgO-24 ve MgO-6 katalizörlerinin yüzey morfolojisi ve metal dağılımlarının belirlenmesi için SEM-EDS analizlerinden yararlanmıştır. Mezogözenekli MgO-24 numunesi 180°C'de 24 saat hidrotermal işleme tabi tutulurken MgO-6 malzemesi 180°C'de 6 saat hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Resim 4.1.'de görüntüleme analizinde MgO-24 ve MgO-6 numunelerine ait resimlerini görülmektedir. Ayrıca, MgO'in kristal boyutu (L), katmanlar arası mesafe (d), özgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) örnek hesabı de Ek-2'de verilmiştir.

Elde edilen SEM görüntülerine göre MgO-24 ve MgO-6 destek yapısının düzgün olduğu görülmüştür. Bu görüntüler doğrultusunda, sentezlenen numunelerinin yapısında var olan partiküllerin küresel olduğu ve görüntü alınan bölge için ortalama parçaçık boyutunun yaklaşık 3-5 μm olduğu gözlenmiştir. SEM görüntülerini incelendiğinde elde edilen tüm partiküllerin küresel morfolojisinin yanında açıkça düzenli yapılara sahip olduğunu belirlenmiştir. Bununla birlikte, 180°C'de 6 saat boyunca hidrotermal işleme tabi tutulan malzemenin parçacık boyutunun önemli ölçüde arttığını ve 10 μm'ye ulaştığını görülmüştür.

Bu sonuç, MgO-24 destek malzemesinin daha küçük gözenek yapılara sahip olduğu göstermektedir.



Resim 4.1. a) MgO-24 destek malzemesinin SEM görüntüsü, b) MgO-6 destek malzemesinin SEM görüntüsü

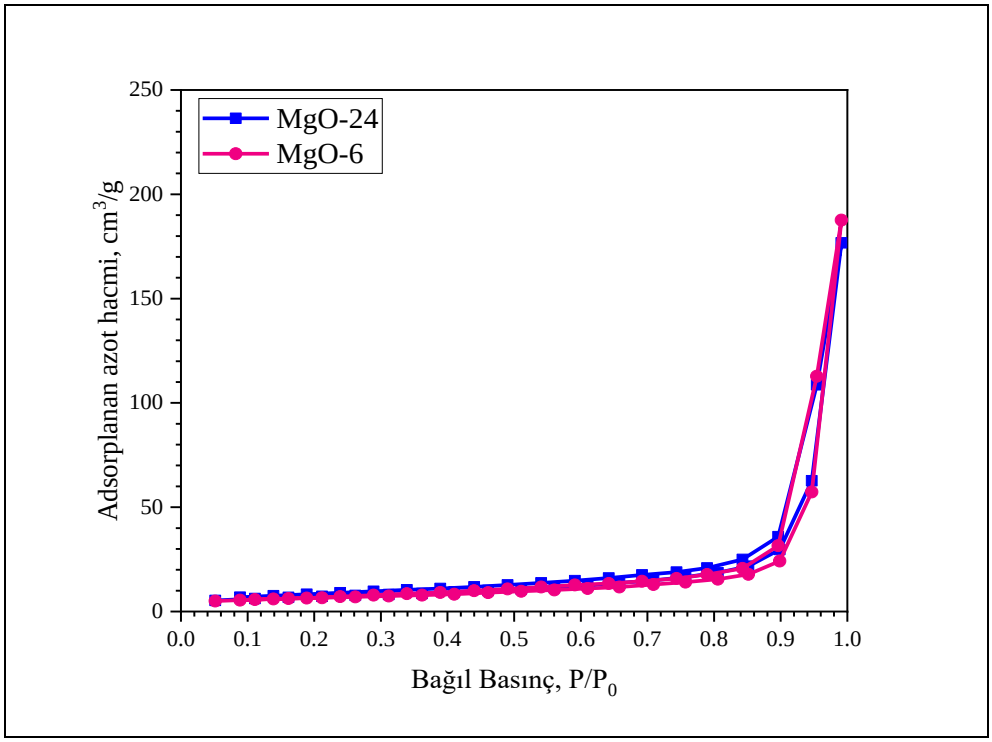
Sentezlenen mezogözenekli MgO-24 ve MgO-6 malzemelerinin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon analizleri ile elde edilen yapısal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.3.'te verilmiştir. MgO-24 ve MgO-6 numunelerinin BET çoklu nokta yöntemi ile yüzey alanları 25 m^2/g ve 23 m^2/g olarak sırasıyla bulunmuştur. Numunelerinin BJH yöntemiyle desorpsiyon ortalama gözenek çapı ve desorpsiyon ortalama gözenek hacmi sırasıyla 2.25 nm, 3.50 nm ve 0,169 cm^3/g, 0,178 cm^3/g olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.2.'de MgO-24 ve MgO-6 numunelerinin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon analiz grafiği verilmiştir. Hazırlanan MgO-24 ve MgO-6 katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri IUPAC sınıflandırılmasına göre Tip IV ve Histerisis I ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [27]. Tip IV izotermi mezogözenekli yapıyı desteklediği gösterirken Histerisis I ise oluşan yapının oldukça düzenli olduğunu ve gözenek boyutlarının dar olduğunu göstermektedir [48]. Bağıl basınç 0.8'den büyük değerlerinde adsorplanan azot hacminde belirgin artış malzemelerin yapısında mezogözenekliğin varlığını göstermektedir. Kılcal yoğunlaşmadan kaynaklanan bu artış, numunelerinin dar gözenek boyutlarına sahip olduğunu işaret etmektedir. N_2 adsorpsiyon desorpsiyon sonuçlarının, XRD ve SEM sonuçlarıyla tutarlı olduğu belirlenmiştir.

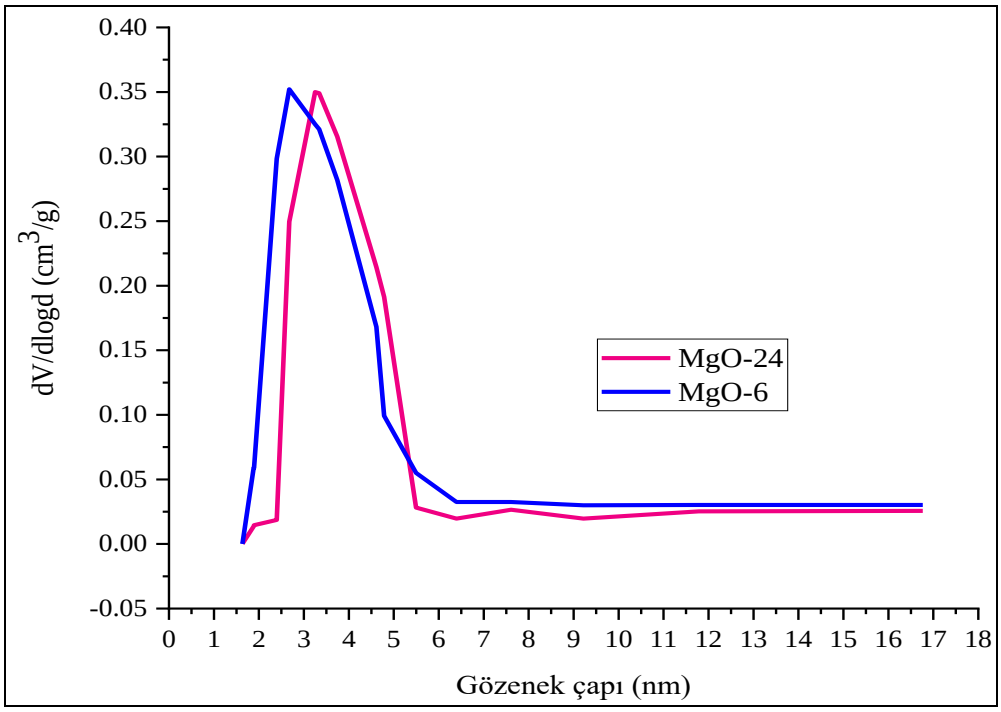
Çizelge 4.3. Hazırlanan MgO-24 ve MgO-6 destek malzemesinin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon analiz ile elde edilen yapısal ve fiziksel özellikleri

Malzeme adı	Sentez yöntemi	BET yüzey alanı, m^2/g	BJH Ortalama gözenek çapı, nm	BJH Ortalama gözenek hacmi, cm^3/g
MgO-24	Hidrotermal	25	3,34	0,169
MgO-6	Hidrotermal	23	2,68	0,178

Hazırlanan mezogözenekli $MgO-24$ ve $MgO-6$ gözenek dağılımları belirlemek için BJH yönteminden yaralanmıştır. Numunelere ait BJH yöntemiyle elde edilen gözenek boyut dağılım değerleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir. $MgO-24$ ve $MgO-6$ numunelerinin mezogözenek bölgesinde düzgün dağılım, ve tek noktada belirginleşen keskin bir pikin olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.3'te elde edilen gözenek dağılım grafiği, sentezlenen $MgO-24$ ve $MgO-6$ malzemelerinin mezogözenekli ve tek tip düzenli gözenek yapısının varlığını göstermektedir. $MgO-24$ ve $MgO-6$ numunelerine ait ortalama mezogözenek çapı ise sırasıyla 3,34 nm ve 2,68 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca, yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve ortalama mezogözenek ve makrogözenek çaplarının örnek hesaplamaları EK-3'te verilmiştir.

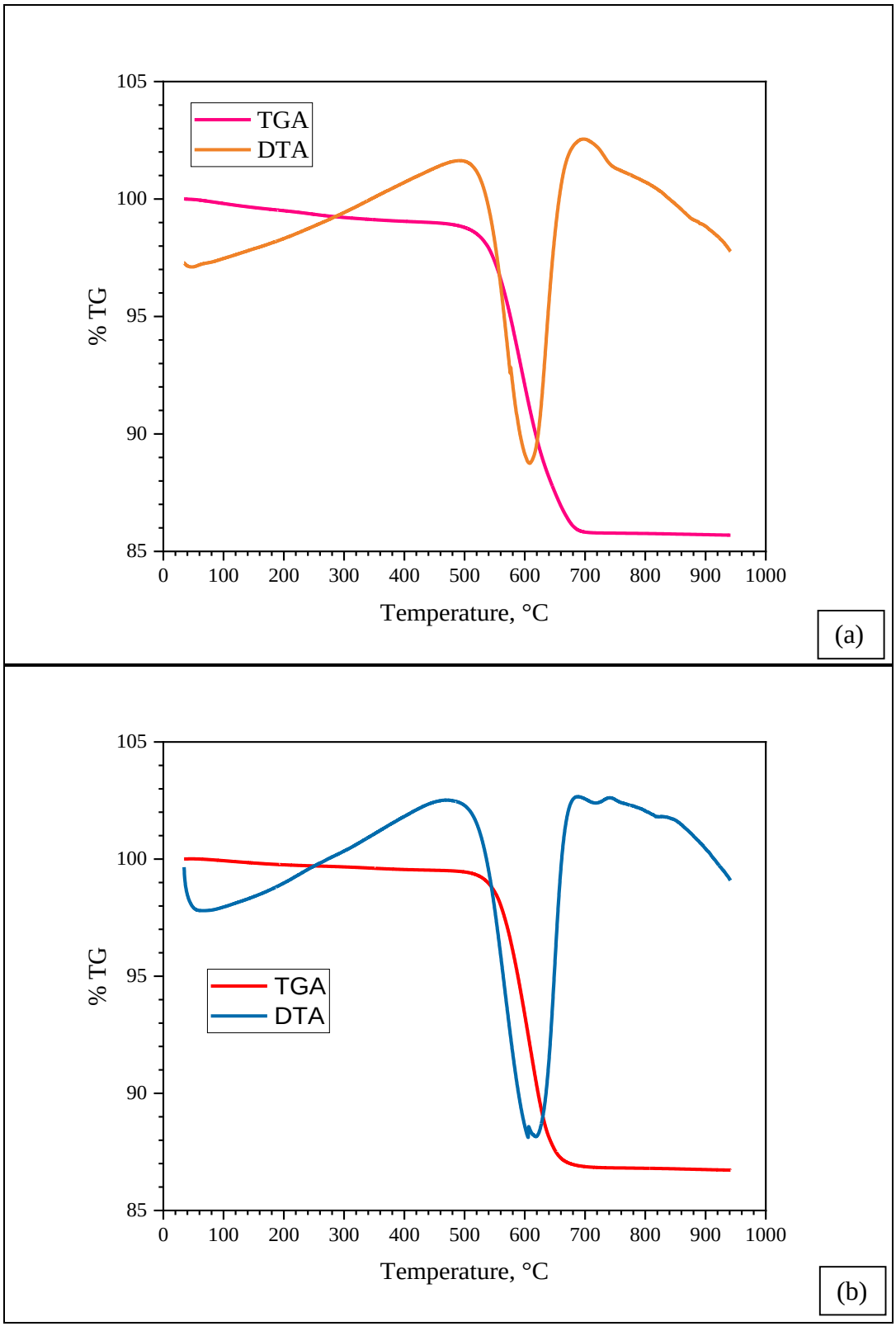


Şekil 4.2. MgO-24 ve MgO-6 numunelerinin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon izotermleri



Şekil 4.3. MgO-24 ve MgO-6 destek malzemelerinin gözenek dağılımı

Kalsine edilmemiş MgO destek malzemelerinin artan sıcaklıkla meydana gelen kütle kaybını belirlemek için TGA-DTA analizlerini uygulamıştır. Yanı sıra destek malzemesi olarak kullanılmak üzere sentezlenen MgO malzemelerinin doğru kalsinasyon sıcaklığını tespit etmek için TGA-DTA analizinden yararlanılmıştır. TGA-DTA analizi mezogözenekli MgO-24 ve MgO-6 numuneleri üzerinde oda sıcaklığından 10°C/dakika sıcaklık artışıyla 950°C'ye kadar hava ile ısıtma gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4.'te gösterilen kalsine edilmiş mezogözenekli MgO-24 ve MgO-6 malzemelerinin TGA-DTA grafiği iki ekzotermik pik ve iki endotermik pik göstermektedir. TGA-DTA grafiğından 45°C cıvarındaki endotermik pikin katalizör yüzeyinde adsorplanan suyun veya gazların uzaklaşmasına ve hidrasyon reaksiyonuna bağlı olduğu belirlenmiştir. 550°C ile 700°C sıcaklık aralığında gözlenen önemli kütle kaybı, 610°C'de görülen belirgin ekzotermik pik'e karşılık gelmektedir. 610°C'de gözlenen ekzotermik pik $MgCO_3$ parçalanmasıyla açıklanmaktadır. 700°C ve üzerindeki görülen endotermik pik $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$ tam dönüşümü ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.4. Kalsine edilmemiş a) MgO-24, b) MgO-6 malzemelerinin TGA-DTA sonuçları

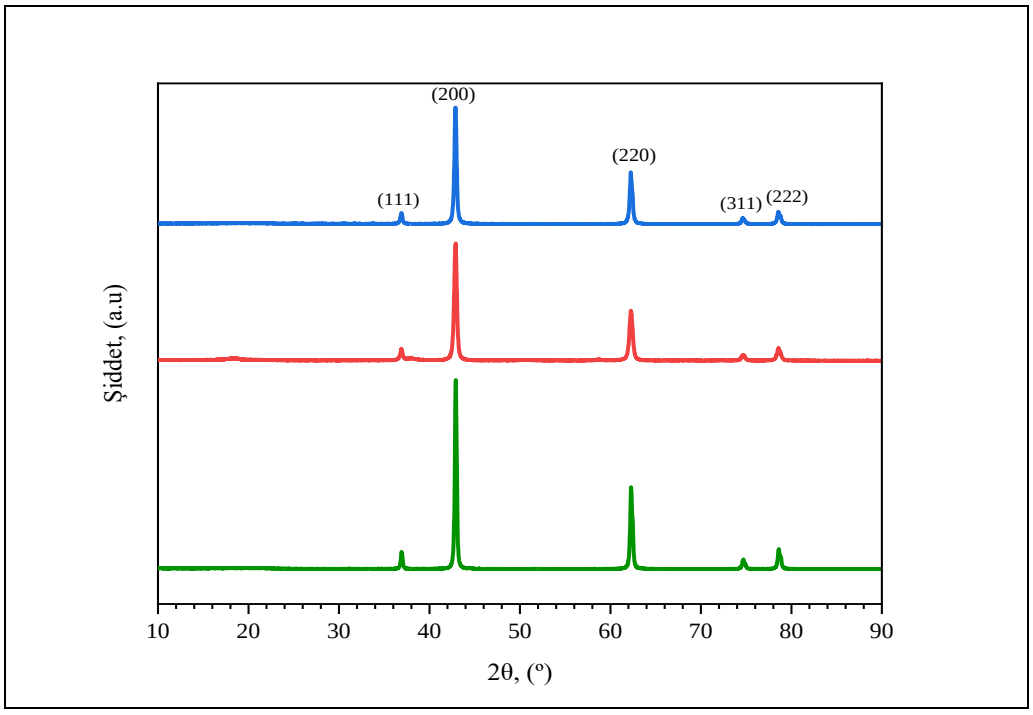
4.1.2. Mezogözenekli MgO destekli Ni ve/veya La içerikli katalizörler

Emdirme yöntemi ile hazırlanan metal içerikli katalizörlerin XRD analizi ile elde edilen X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.5.'te verilmiştir. Chen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar incelendiğinde MgO destek malzemesinin karakteristik pikleri (111), (200), (220), (311) ve (220) düzlemlerinde sırasıyla 36,9°; 42,8°; 62,2°; 74,6° ve 78,6° Bragg açılarında yansıma verdiği tespit etmiştir [49]. Wang ve arkadaşları ile Basem ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda sentezledikleri Ni içerikli MgO destekli malzemelerinin ana karakteristik piklerinin Chen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmaların sonuçlarıyla uyumlu olduğu bildirmiştir [50]. Bu çalışma kapsamında sentezlenen malzemelerinin karakteristik pikleri (111), (200), (220), (311) ve (220) düzlemlerinde sırasıyla 37,1°; 42,9°; 62,3°; 74,8° ve 78,7° Bragg açılarında elde edilmesi Ni ve La metallerinin destek malzemesinin yapısına başarılı ilave edildiğini göstermektedir. Hazırlanan katalizörlerin literatür sonuçları ile uyumlu olduğunu belirlenmiştir. Bu sonuç, MgO malzemesinin kristal yapısını koruduğunu ve malzemesinin gözenek yapısı bozulmadan nikel içerikli katalizörler hazırlandığı belirlenmiştir.

5Ni@MgO-24 katalizöründe keskin piklerin elde edilmesi, sentezlenen katalizörün kristal yapıda olduğunu ortaya çıkarmaktadır. XRD sonuçlarında safsızlıklara ait hiçbir karakteristik pik görülmemiştir. MgO-24 ve MgO-6 destek malzemeleri ile 5Ni@MgO-24, 5Ni@MgO-6 ve 5Ni-1La@MgO-24 katalizörlerinin aynı X-ışın kırınım desenlere sahip olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç NiO ve MgO'nun ikili yapı olmaksızın benzer modellere sahip olduğu, NiO ve MgO'nun katı çözelti oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca, MgO destek yapısına Ni metalinin ilavesi ile şiddetli desenler elde edilmesi yapıda NiO.MgO katı çözeltisinin oluşumuna işaret etmektedir. Bu katı çözelti, iki faz arasında güçlü bir etkileşim sağlamak ve bu nedenle NiO, yüzeyde çok küçük nikel kristalitler oluşturarak iyi dağılmıştır. Bu ikili katı karışımın karbon birikimi ve metal sinterleme engellediğini bilinmektedir [51]. Bu sonucun, reaksiyon sonrası kullanılmış katalizörlere ait TGA-DTA sonuçları ile tutarlı olduğu belirlenmiştir. Hu ve diğerleri çalışmalarında NiO karakteristik piklerinin 2θ: 37,2°; 43,2° ve 62,8° değerlerinde elde edildiğini bildirmiştir (JCPD 89-3080) [52] ancak bu çalışmada, yapıda nikel oksitlere ait piklerin görülmemesi, MgO karakteristik pikleriyle çakıştığı ve aynı zamanda katalizörün indirgenmesiyle nikelin tamamen metalik formunun elde edildiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.4. 5Ni@MgO-24 katalizörünün XRD yapısal analiz sonuçları

hkl	2θ, °	FWHM,°	d, °A	L, °A	a, °A	δ, °A
111	36,9	0,213	2,43	466,4	2,81	0,37
200	42,9	0,212	2,11	511,5	2,44	0,33
220	62,3	0,229	1,49	746,3	1,72	0,23
311	74,7	0,250	1,27	1204	1,47	0,19
222	78,6	0,241	1,22	1668	1,41	0,19



Şekil 4.5. 5Ni@MgO-24, 5Ni@MgO-6 ve 5Ni-1La@MgO-24 katalizörlerinin geniş açı X-ışını kırınım desenleri

Çizelge 4.5. 5Ni@MgO-24 katalizörünün XRD analiz sonuçları

Çalışmada sentezlenen 5Ni@MgO-24			Çalışmada sentezlenen MgO-24			Literatür verileri 5Ni@MgO-24 [7]		
2θ	d, °A	I/I_0	2θ	d, °A	I/I_0	2θ	d, °A	I/I_0
36,9	2,43	13	36,9	2,44	13	36,6	2,42	11
42,9	2,11	100	42,9	2,11	100	43,1	2,13	100
62,3	1,49	53	62,2	1,50	52	62,2	1,47	56
74,7	1,27	12	74,6	1,27	11	74,6	1,28	13
78,6	1,22	27	78,6	1,22	28	78,4	1,25	29

Mezogözenekli 5Ni@MgO-24 katalizöründe 2θ: 42.9° değerinde elde edilen pik nikele ait major (ana) pikdir. Bu ana piki kullanarak Scherrer yasasından yararlanarak malzemenin kristal boyutu hesaplanmıştır. Malzemenin katmanlar arası uzaklık değerleri (d) Bragg yasası kullanılarak belirlenmiştir. 5Ni@MgO-24 katalizörüne ait yapısal özellikleri (Katmanlar arası mesafe (d), kristal boyutu (L), özgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ)) Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Hazırlanan katalizörlerin kimyasal bileşimi ve içerisindeki metallerin konsantrasyonlarının belirlenmesi için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizinden faydalanılmıştır. Sentezlenen Ni ve La içerikli MgO destekli katalizörlerin EDS analiz sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Ni ve La metal içerik yüzdesi ve EDS analiz sonucu ile uyumlu değerler bulunmuştur. Bu sonuç, nikel ve lantanyum metallerinin yapıya iyi bir şekilde dağıldığı göstermektedir. Yanı sıra, XRD sonuçları ile birbirini desteklemektedir.

Çizelge 4.6. Hazırlanan MgO destekli Ni ve La içerikli katalizörlerinin EDS analiz sonuçları

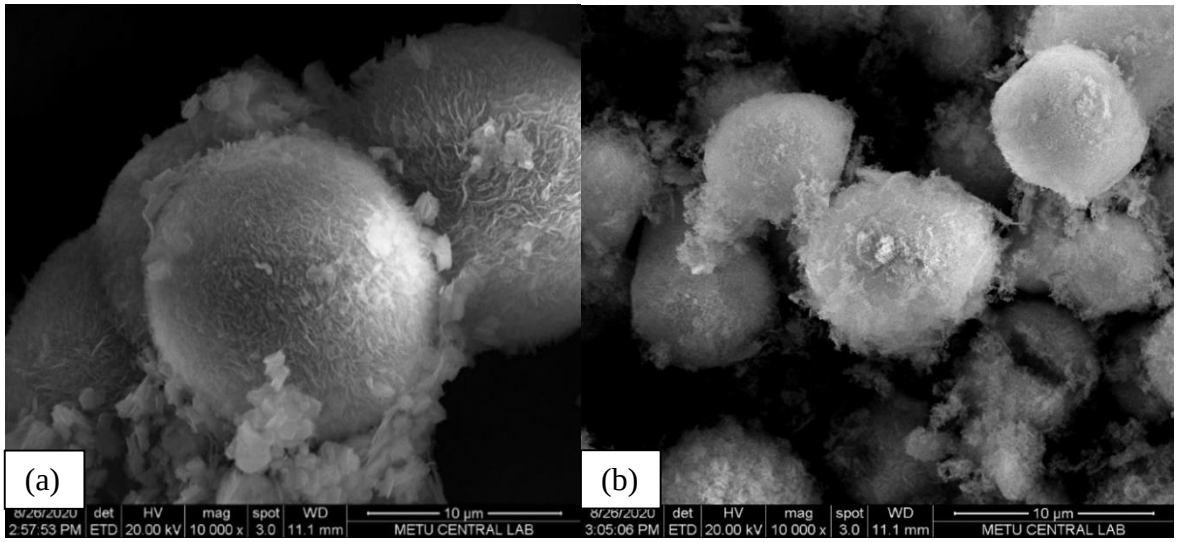
Katalizör	Sentez Yöntemi	Metal içeriği	EDS sonucu
MgO-24	Hidrotemal	-	-
MgO-6	Hidrotemal	-	-
5Ni@ MgO-24	Emdirme	%5 Ni	%4,96 Ni
5Ni@ MgO-6	Emdirme	%5 Ni	%4,83 Ni
5Ni-1La@ MgO-24	Emdirme	%5 Ni ve %1 La	%4,64 Ni ve %1,23 La

Emdirme yöntemi ile elde edilen metal içerikli MgO destekli malzemelerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Resim 4.2'de verilmiştir. Bu görüntüler doğrultusunda destek malzemelere metal ilavesi arttıkça yapıda bulunan partiküllerin daha küresel olduğu ve görüntülenen partiküllerin ortalama parçacık boyutunun yaklaşık 10 µm olduğu gözlenmiştir. MgO-24 ve MgO-6 malzemelerine Ni ve La ilave edildiğinde desteğin yapısına homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Bu sonuç, EDS sonuçlarıyla birbirini desteklemektedir.

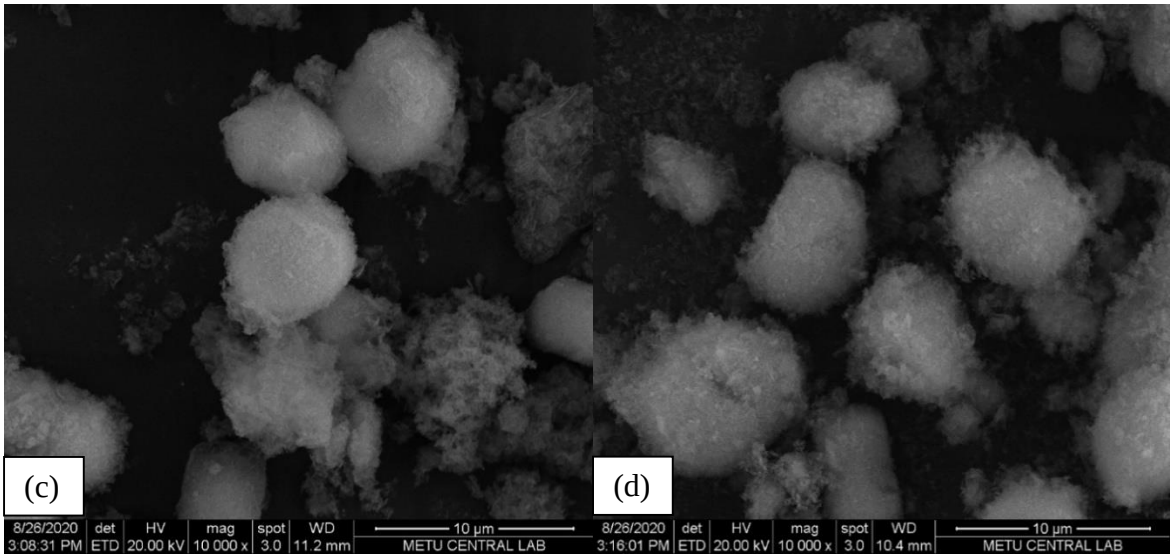
Resim 4.2'de MgO yapısına bakıldığında, birbirine bağlı küresel kristallerden oluştuğu ve plaka benzeri yapı oluşturduğu görülebilmektedir. Destek yapısına metal eklendikçe daha iri

agglomera olan yapılar elde edilmiştir. Bu sonuç, NiO.MgO oluşumunda MgO ve NiO arasındaki nükleer etkileşiminden kaynaklandığını düşünülmektedir.

Toemen ve diğerleri elde edilen bu morfolojinin, katalizör yüzeyindeki CO_2 ve H_2 moleküllerini adsorbe etmede ve aktif metalin erişimi için alan sağlayacak katalizör faaliyetlerinde çok önemli bir rol oynadığını bildirmiştir[53].



Resim 4.2. a) MgO-24 destek malzemesinin SEM görüntüsü, b) 5Ni@MgO-24 katalizörün SEM görüntüsü



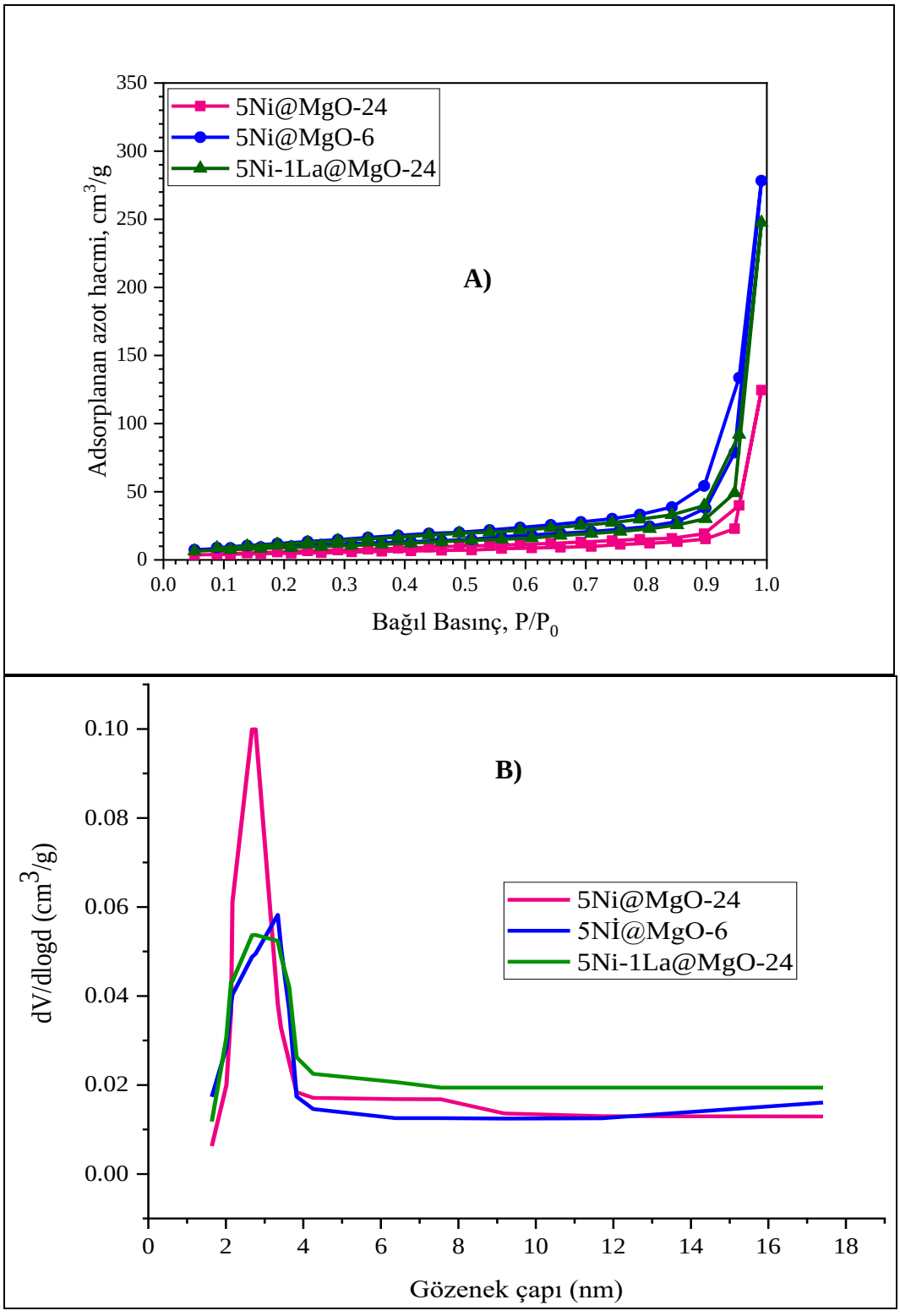
Resim 4.2. (devam) c) 5Ni@MgO-6 katalizörün SEM görüntüsü, d) 5Ni-1La@MgO-24 katalizörün SEM görüntüsü

Malzemelerin 77 K sıvı azot sıcaklığında gerçekleştirilen azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinden gözenek boyutu ve dağılımı, gözenek hacmi ve yüzey alanı değerleri

hesaplanmıştır. Malzemelere ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm davranışları Şekil 4.6A'da verilmiştir. Elde edilen izoterm davranışları incelendiğinde, BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırmasına göre, sentezlenen katalizörlerin yapılarında mezogözenekli malzemelere ait izoterm davranışını gösteren, tip IV izoterm ve histerisis I davranışı ile benzerlik gösterdiği gözlenmiştir. Elde edilen izoterm tipi, numunelerinin yapılarında mezogözenekliliğin yanında makrogözenekliliğin de varlığını sergilemektedir. Bağıl basınç 0,4 ile 0,95 aralığında alınan histerisis I davranışı ise elde edilen malzemelerin yapısında düzenli ve dar gözeneklerin varlığını işaret etmektedir. Bu izoterm davranışının literatür sonuçları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, azot adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçlarının, SEM ve XRD sonuçlarıyla tutarlı olduğunu görülmüştür. Sentezlenen Ni içerikli MgO destekli katalizörlerinin çok nokta BET yüzey alanı, BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapı ve BJH desorpsiyon ortalama gözenek hacmları Çizelge 4.7'de verilmiştir. MgO-24 malzemesinin üzerine Ni ilavesi ile çok nokta BET yüzey alanının arttığı görülmüştür. BET yüzey alanı artarken BJH desorpsiyon ortalama gözenek çaplarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Ni içerikli katalizörler yüzey alanlarındaki artış MgO-24 üzerine Ni veya Ni-La ilavesiyle katalizör yapısında bazı gözeneklerin açılması ile gerçekleştiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.7. Hazırlanan MgO destekli Ni ve La içerikli malzemelerinin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon analiz ile elde edilen yapısal ve fiziksel özellikleri

Malzeme adı	Sentez yöntemi	BET yüzey alanı, m^2/g	BJH Ortalama gözenek çapı, nm	BJH Ortalama gözenek hacmi, cm^3/g
MgO-24	Hidrotermal	25,0	3,60	0,169
MgO-6	Hidrotermal	23,0	3,10	0,178
5Ni@ MgO-24	Emdirme	36,5	2,14	0,215
5Ni@ MgO-6	Emdirme	16,7	2,13	0,652
5Ni-1La@ MgO-24	Emdirme	32,8	2,14	0,147



Şekil 4.6. 5Ni@MgO-6, 5Ni@MgO-24 ve 5Ni-1La@MgO-24 numunelerinin A) N_2 adsorpsiyon desorpsiyon izotermleri, B) gözenek dağılım grafiği

MgO-6 malzemesinin üzerine Ni ilavesi ile BET yüzey alanının düştüğü görülmüştür. BET yüzey alanı artarken BJH desorpsiyon ortalama gözenek çaplarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Ni içerikli katalizörlerin yüzey alanlarındaki düşüş MgO-6 üzerine Ni veya Ni-La ilavesiyle katalizör yapısında bazı gözeneklerin kapanması ile gerçekleştiği düşünülmektedir.

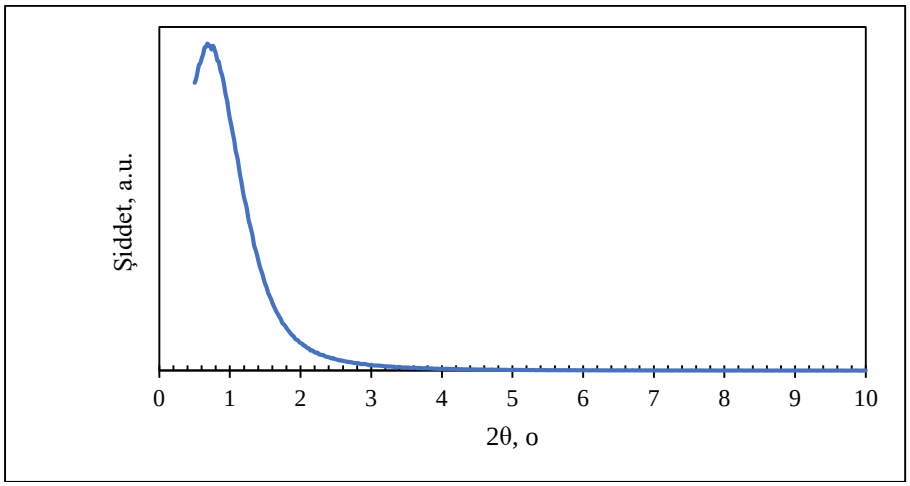
Malzemelere ait BJH yöntemiyle elde edilen gözenek boyut dağılım değerleri şekil 4.6B'de gösterilmiştir. Ayrıca, $5Ni@MgO-24, 5Ni@MgO-6$ ve $5Ni-1La@MgO-24$ numunelerinin mezogözenek bölgesinde homojen dağılım sergilediği, ve teknoktada belirginleşen keskin bir pikin olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.6B'de elde edilen gözenek dağılım grafiği, sentezlenen malzemelerinin mezogözenekli ve tek tip düzenli gözenek yapısının varlığını göstermektedir. Numunelere ait ortalama mezogözenek çapı ise sırasıyla 2,77 nm, 3,34 nm ve 3,33 nm olarak belirlenmiştir. La ilavesi ile birlikte gözenek çapı artarak daha yayvan, geniş dağılımlı pikler elde edilmiştir. MgO desteğine metal ilavesi ile muhtemel yapıdaki bazı gözeneklerin kapanmasından yüzey alanı artmış ve gözenek çapını azaltmıştır. Hesaplanan mezogözenek boyutu, Resim 4.2'de gösterilen SEM görüntülerinden ve XRD verilerinden hesaplanan mezogözenek boyutu ile uyumludur.

4.1.3. Mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$

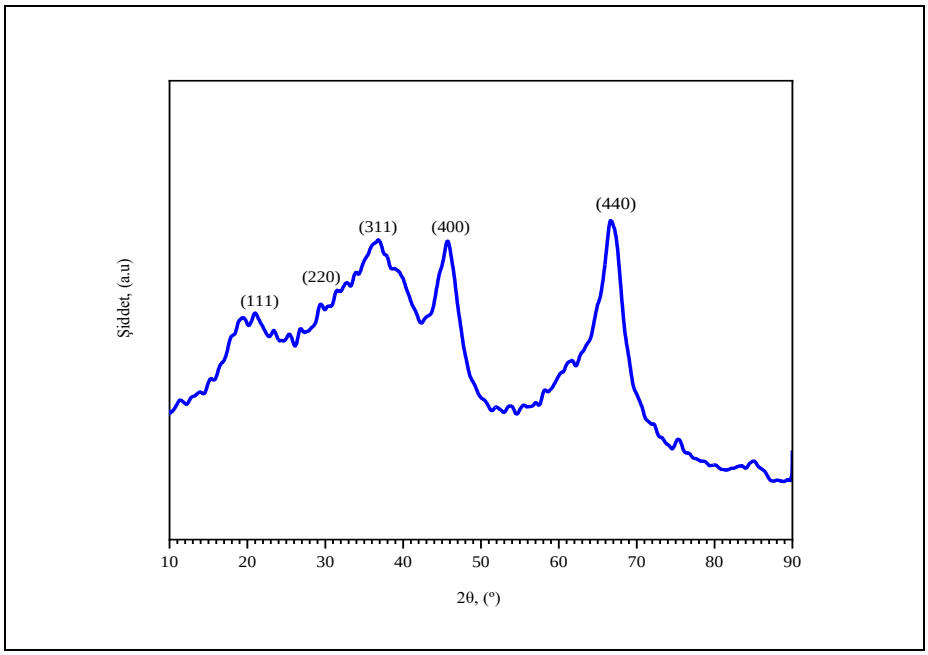
Hazırlanan saf $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesinin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için X-ışını kırınım desenleri (XRD), SEM, azot adsorsiyon-desorpsiyon ve TGA analizlerinden yararlanmıştır. Sentezlenen malzemenin kimyasal bileşimi ve içerisindeki metallerin konsantrasyonlarının belirlenmesi için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), ve XRD tekniklerinden faydalanmıştır. Yüzey fonsiyonel grupları ve yüzey asitliğini (Lewis ve Bronsted asit siteleri) belirleme çalışmaları FTIR ve DRIFTS analizi ile belirlenmiştir.

Hidrotermal yöntemi ile hazırlanan $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin kristal yapılarının, katmanlar arası mesafelerinin ve düzenli gözenek dizilimini belirlemek için X-ışını kırınım deseni kullanılmıştır. XRD analizi neticesinde elde edilen $\gamma - Al_2O_3$ malzemesine ait dar açı grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir. X-ışını kırınım desenleri, 2θ açısı 0º ile 10º ve 10º ile 90º arasında kırınım desenleri elde edilmiştir. Dar açı grafiğinde, 0,74°'de gözlenen belirgin pikin düzgün mezogözenekli yapının oluştuğunu desteklemektedir.

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen ve 800°C'de kalsine edilen $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin 0,74° cıvarında görülen güçlü kırınım piki ile destek malzemesinin amorf duvar yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir [54]. Sentezlenen $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin katı yapısını ve malzemenin olası fazlarını belirlemek için gerçekleştirilen geniş açı XRD analizi sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.8'de verilmiştir. Geniş açı grafığında görülen pikler, $\gamma - Al_2O_3$ malzemesine ait karakteristik pikler literatür sonuçlarıyla uyumlu olması malzemenin başarılı bir şekilde sentezlendiğini kanıtlamaktadır [55].



Şekil 4.7. γ-Al_2O_3 malzemesinin dar açı X-ışını kırınım deseni



Şekil 4.8. γ-Al_2O_3 malzemesinin geniş açı X-ışını kırınım deseni

Mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ katalizöründe 2θ: 66,9° değerinde elde edilen ana pik kullanılarak Scherrer yasası ile malzemenin kristal boyutu hesaplanmıştır. Malzemenin katmanlar arası uzaklık değerleri (d) Bragg yasası kullanılarak belirlenmiştir. Mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ katalizörüne ait yapısal özellikler (Katmanlar arası mesafe (d), kristal boyutu (L), özgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ)) Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. γ-Al_2O_3 katalizörünün yapısal özellikleri

hkl	2θ, °	FWHM,°	d, °A	L, °A	a, °A	δ, °A
111	19,1	7,9	4,64	10,60	5,36	0,72
311	36,0	22	2,50	4,460	2,89	0,39
400	45,8	4,7	1,98	24,20	2,29	0,31
440	66,9	4,2	1,40	48,24	1,62	0,22
220	85,1	2,9	1,14	320,7	1,32	0,18

Çizelge 4.9. γ-Al_2O_3 katalizörünün XRD analiz sonuçları

Çalışmada sentezlenen $\gamma - Al_2O_3$			Literatür verileri $\gamma - Al_2O_3$ [11]		
2θ	d, °A	I/I_0	2θ	d, °A	I/I_0
0,74	98,82	-	0,89	99,18	-
19,1	4,64	28	-	-	-
36,0	2,50	49	37,31	2,41	57
45,8	1,98	64	45,97	1,97	68
66,9	1,40	100	67,09	1,39	100
85,1	1,14	17	85,99	1,13	26

XRD analizinde 2θ:36.74°, 45.58° ve 66.72° değerlerinde $\gamma - Al_2O_3$ malzemesine ait üç ana karakteristik pik belirlenmiştir. Mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin ana karakteristik pikinin 66.72 kırınım açısı kullanarak d değeri hesaplanmıştır. Yuan ve arkadaşları tarafından 2007'de sentezlenen $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin karakteristik pikleri (111), (220), (311), (400) ve (440) düzlemlerinde sırasıyla 20,96; 33,08; 36,74; 45,58 ve 66,72 Bragg açılarında tespit edilmiştir. Elde edilen XRD sonuçlarının, Yuan ve arkadaşlarının elde ettiği sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüştür [56]. Geniş açı XRD grafığından d_{440} düzlemindeki

yansıma yüksek pik şiddetinin göstermesi hekzagonal gözenek yapısındaki homojenliğin yüksek olduğunu göstermektedir.

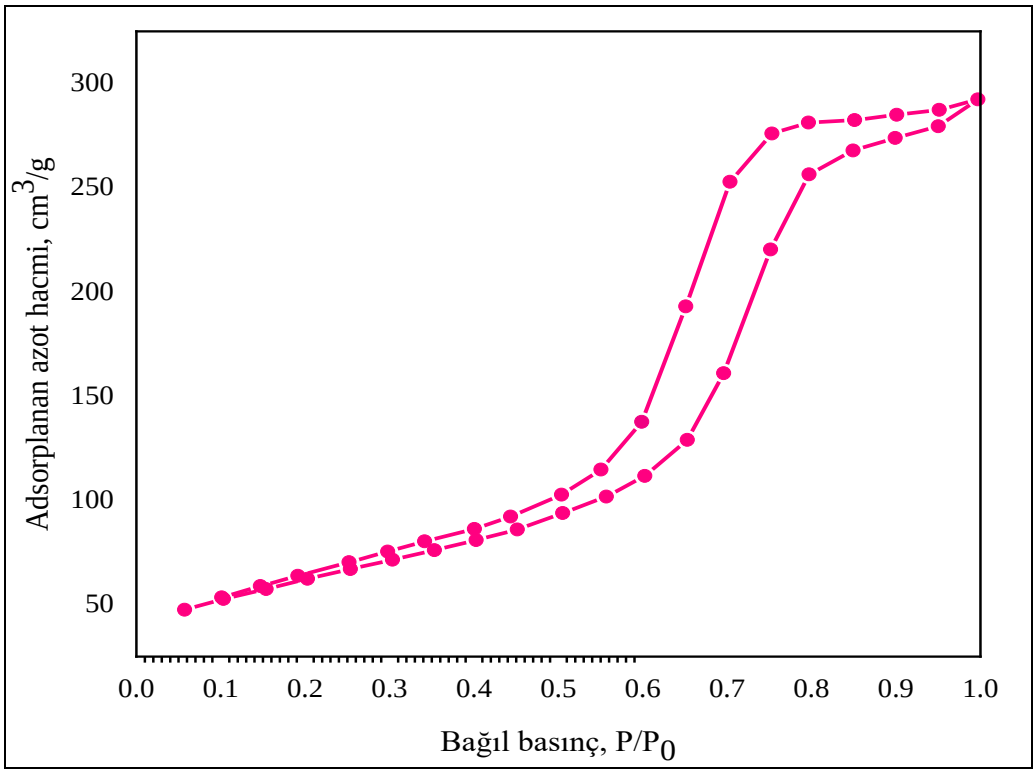
Hazırlanan $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesinin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon analizi ile elde edilen yapısal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesinin BET çok nokta yöntemi ile yüzey alanı 245 m^2/g olarak bulunmuştur. $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin BJH tekniği ile desorpsiyon ortalama gözenek çapı ve desorpsiyon ortalama gözenek hacmi sırasıyla 5,63 nm ve 0,481 cm^3/g olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.9'da $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon analiz grafiği verilmiştir. Hazırlanan $\gamma - Al_2O_3$ katalizörünün N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri IUPAC sınıflandırılmasına göre Tip IV ve Histerisis I ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Tip IV izotermi mezogözenekli yapıyı desteklediği gösterirken Histerisis I ise oluşan yapının oldukça düzenli, homojen olduğunu ve gözenek boyutlarının dar olduğunu göstermektedir.

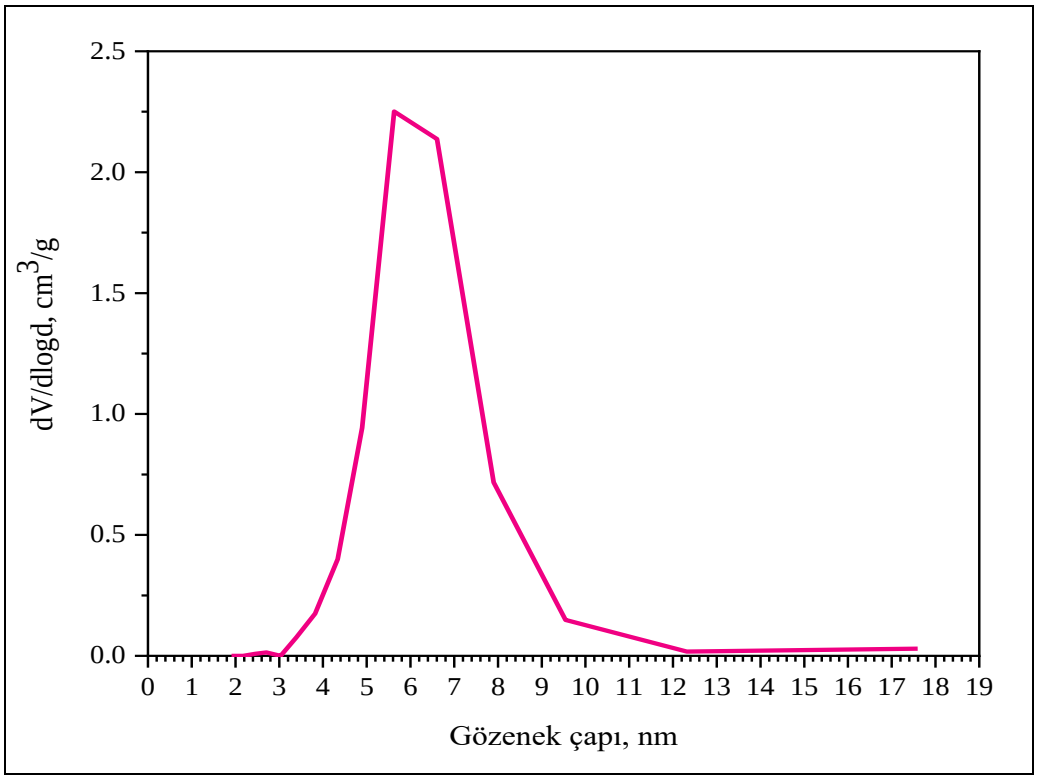
Şekil 4.9'da verilen izoterm incelendiğinde düşük bağıl basınçta, hacmin dik bir artışın gözlenmemesi malzemede mikrogözeneklerin olmadığı göstermektedir. Bağıl basınç arttıkça, 0.05'ten sonra hysterisis oluşumu ve adsorpsiyon hacmindeki artış yapıda hem mezogözeneklerin ve makrogözeneklerin varlığını göstermektedir. Bağıl basınç 1'e yaklaştığında mezogözenelerin tamamen ve makrogözeneklerin de kısmen doyduğunu belirlenmiştir. Sentezlenen mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesinin gözenek dağılımını belirlemek için BJH yönteminden faydalanılmıştır. Numuneye ait BJH yöntemiyle elde edilen gözenek boyut dağılım grafiği şekil 4.10'da verilmiştir. $\gamma - Al_2O_3$ numunesinin mezogözenek bölgesinde düzgün dağılım sergilediği, ve tek noktada belirginleşen keskin bir pik verdiği gözlenmiştir. Şekil 4.10'da elde edilen gözenek dağılım grafiği, sentezlenen $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin mezogözenekli ve tek tip düzenli gözenek yapısının varlığını göstermektedir. $\gamma - Al_2O_3$ numunesine ait ortalama mezogözenek çapı ise 5,63 nm olarak belirlenmiştir. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon verileri ile hesaplanan gözenek boyutu ve XRD verilerinden hesaplanan mezogözenek boyutu ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.10. Hazırlanan γ-Al_2O_3 destek malzemesinin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon analiz ile elde edilen yapısal ve fiziksel özellikleri

Malzeme adı	Sentez yöntemi	BET yüzey alanı, m^2/g	BJH Ortalama gözenek çapı, nm	BJH Ortalama gözenek hacmi, cm^3/g
$\gamma - Al_2O_3$	Hidrotermal	245	5,63	0,481

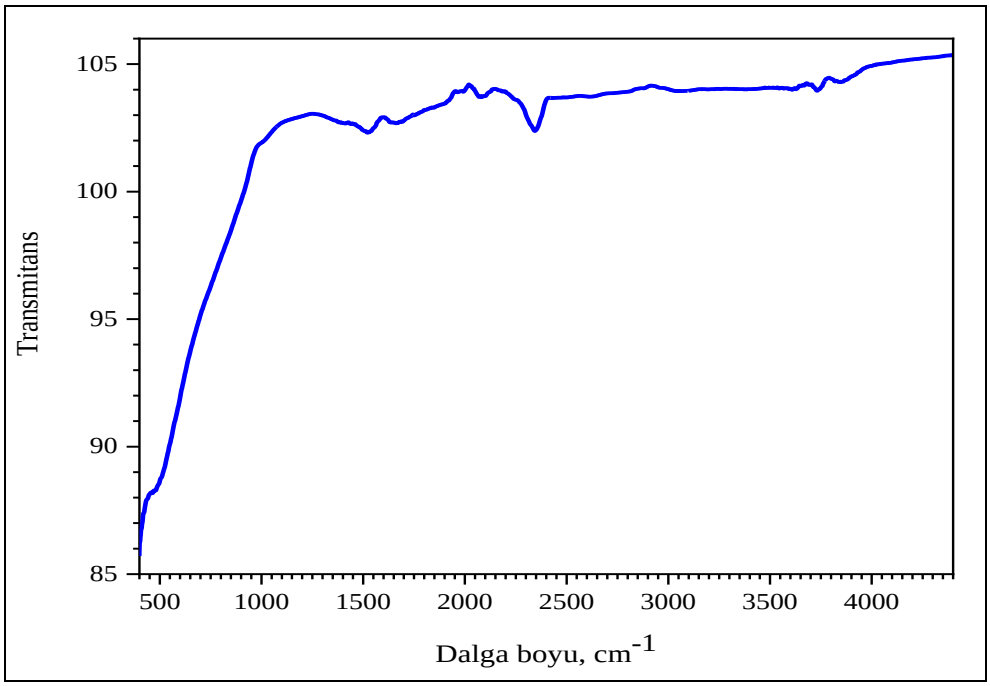


Şekil 4.9. γ-Al_2O_3 destek malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.10. γ-Al_2O_3 destek malzemesinin gözenek dağılımı

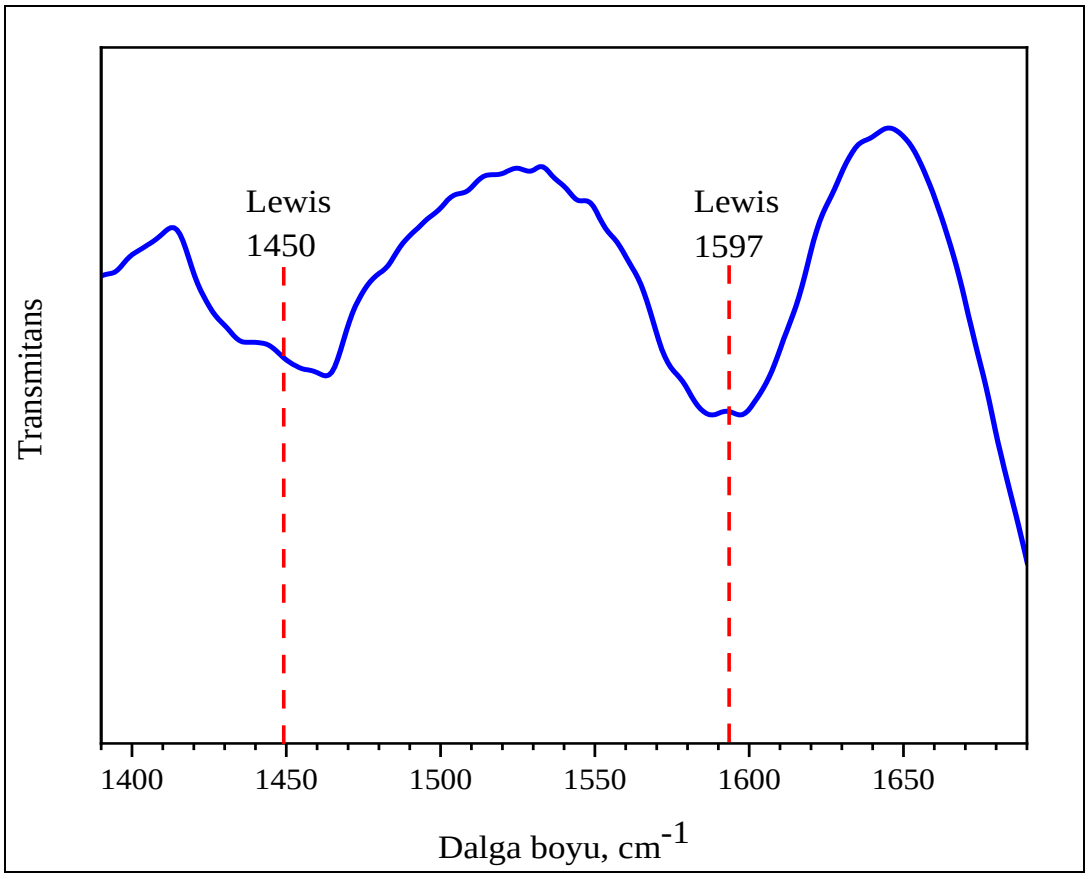
Sentezlenen $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11'de verilen malzemenin FTIR spekturumlarında 3500 cm^{-1} dalga boyu civarında elde edilen küçük pikler literatüre bakıldığında [57] hidroksil gruplarının (-OH) varlığını ve yapıda Al-OH bantlarının olduğunu göstermektedir. Santos ve diğerlerinin (2015) yapmış oldukları çalışmada ise 900 ve 500 cm-1 dalga boyları arasında elde edilen piklerin γ-Al_2O_3 ait Al-O bantlarına ait olduğu belirtilmiştir [58]. Yapılan çalışma kapsamında tüm katalizörlerde bu dalga boyu aralarında pikler görülmüştür ve bu da yapıda γ-Al_2O_3 olduğunu göstermektedir. Bu sonuç XRD analizini de desteklemektedir. Santos ve diğerleri (2015) 500 cm^{-1} dalga boyundan daha düşük piklerin α-Al_2O_3 ait Al-O bantları olduğunu bildirmişlerdir [59]. XRD analizi sonuçlarında da yapıya Mg eklenmesi α-Al_2O_3 fazının oluşumunu gösterdiği sonuçlar elde edilmişti ve bu iki katalizörde α-Al_2O_3 kırınım desenleri gözlenmiştir. FTIR analizi ile elde edilen sonuçlar XRD analizindeki sonuçları desteklemektedir.



Şekil 4.11. γ-Al_2O_3 malzemesinin FTIR analiz sonucu

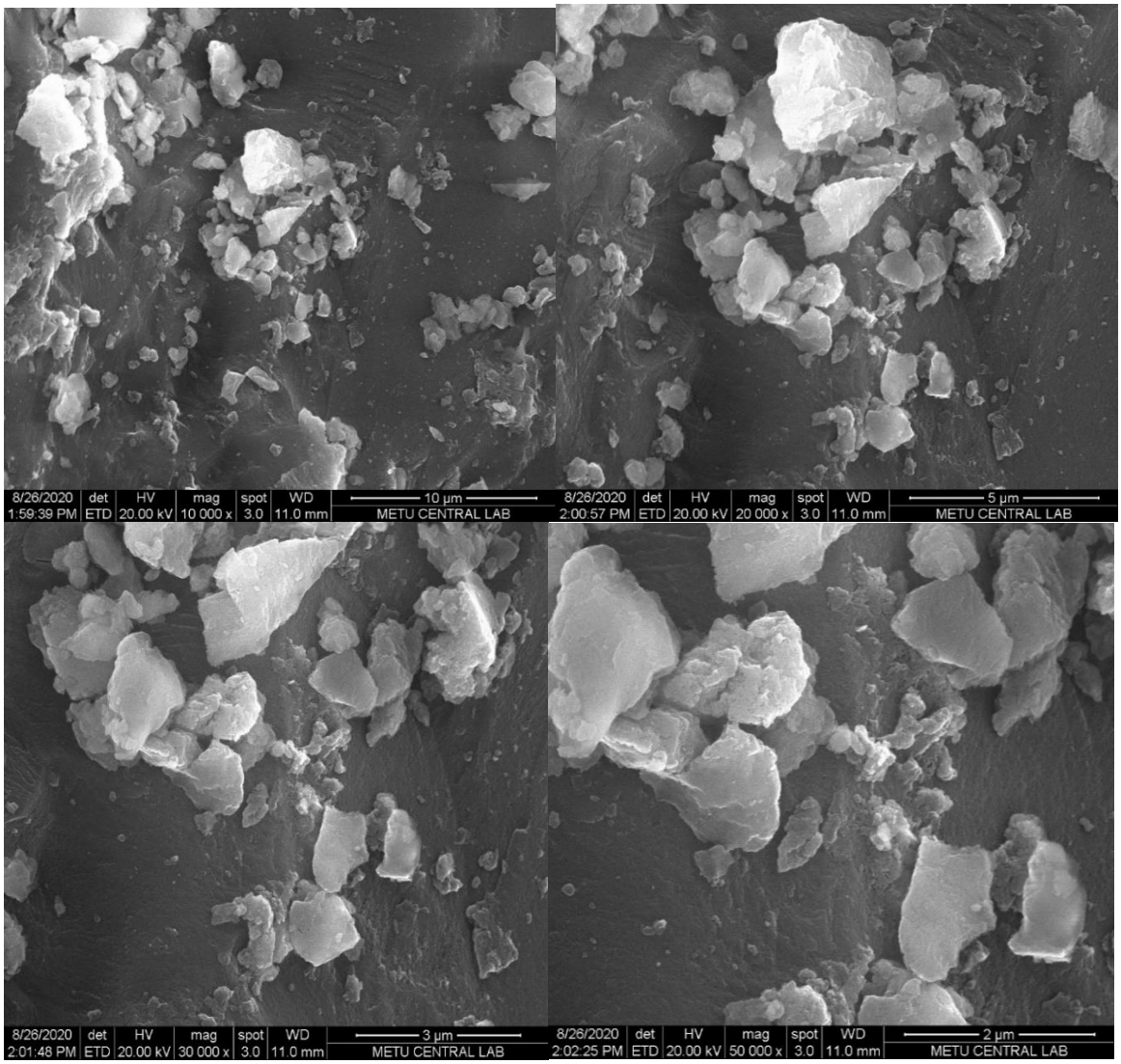
Hazırlanan malzemelerin yüzeylerde farklı tipteki asit bölgelerini ölçmek ve ayırt etmek için pridin adsorplanış DRIFTS analizi gerçekleştirilmiştir. Piridin adsorplanmış malzemelerin DRIFTS spektrumunda Lewis asit bölgelerinin 1445-1450 ve 1598 cm^{-1} dalga boylarında pik verdiği, Bronsted asit bölgelerinin ise 1540 ve 1640 cm^{-1} dalga boylarında pik verdiği rapor edilmiştir [60]. DRIFTS analizi sonuçları Şekil 4.12'de verilmiştir.

Mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ malzemesine ait DRIFT spektrumunda 1445 cm^{-1} ve 1598 cm^{-1} dalga boylarında görülen piklerin $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin yapısında Lewis asit bölgelerinin varlığını göstermektedir. Şekil 4.12'de, 1610 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen pikler sırasıyla güçlü ve zayıf Lewis asit bölgelerine karşılık gelmektedir. Bu sonuç, mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin daha fazla asidik yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte 1598 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik hidrojen piridin bağına attir. Mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin yapısında Brønsted asit bölgesini gösteren pikler gözlemlenmemiştir.



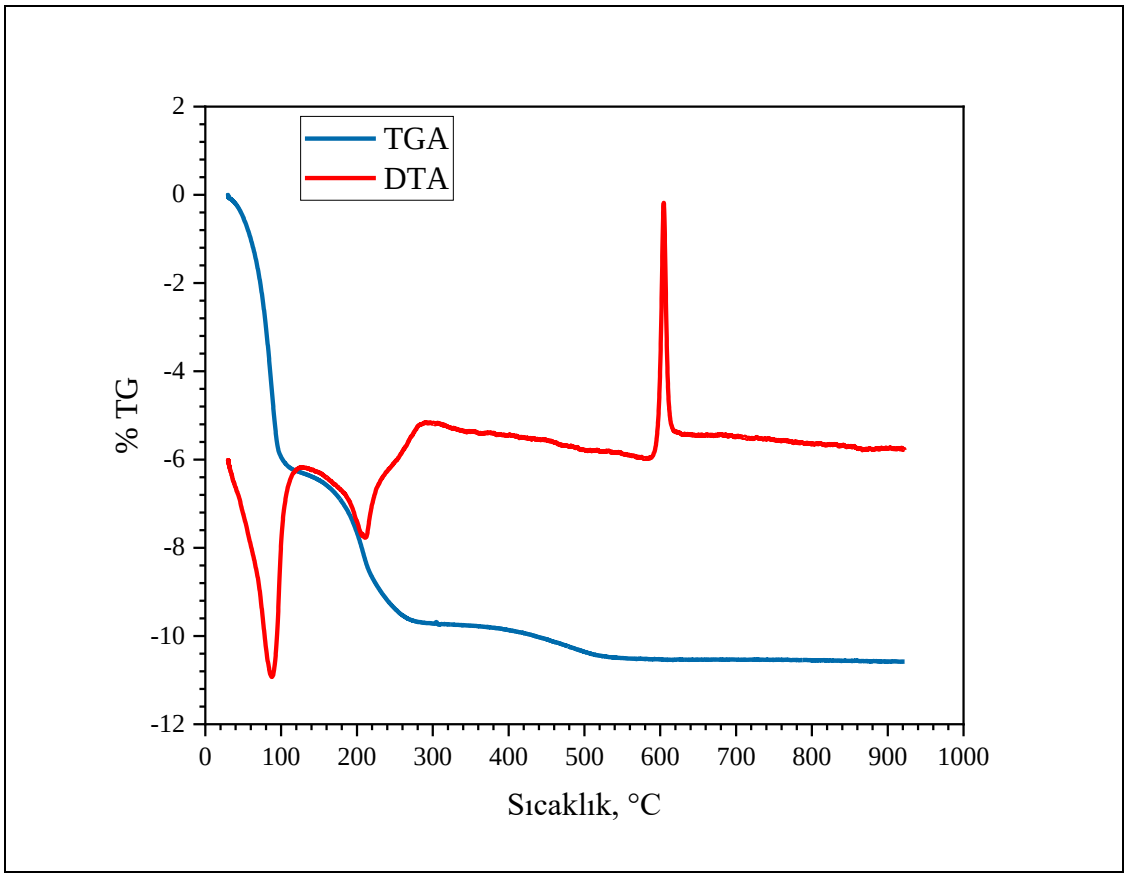
Şekil 4.12. γ-Al_2O_3 malzemesinin DRIFTS analiz sonucu

Sentezlenen gamma alümina katalizörünün yüzey morfolojisi ve metal dağılımlarının belirlenmesi amacıyla SEM-EDS analizini gerçekleştirmiştir. Resim 4.3'te verilen SEM görüntülerine göre $\gamma - Al_2O_3$ yapsının ana bileşenleri olan alüminyum ve oksijenin ağırlıklı olarak yer aldığı görülmüştür. Bu görüntüler doğrultusunda, sentezlenen numunenin yapısında var olan partiküllerin hekzagonal olduğu ve görüntü alınan bölge için ortalama parçaçık boyutunun yaklaşık 5 µm olduğu gözlenmiştir.



Resim 4.3. Saf γ-Al_2O_3 malzemesinin SEM görüntüsü

Kalsine edilmemiş mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesinin artan sıcaklıkla meydana gelen kütle kaybını belirlemek için TGA-DTA analizlerini uygulamıştır. TGA-DTA analizi mezogözenekli alümina numunesi üzerinde oda sıcaklığından 10°C/dakika sıcaklık artışıyla 950°C'ye kadar hava ile ısıtma şeklinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13'te gösterilen kalsine edilmiş mezogözenekli alümina malzemesinin TGA-DTA grafiği dört ekzotermik pik ve üç endotermik pik göstermektedir. TGA-DTA grafığından 100°C cıvarındaki endotermik pikin katalizör yüzeyinde adsorplanan suyun veya gazların uzaklaşmasına ve hidrasyon reaksiyonuna bağlı olduğu belirlenmiştir. 655°C'de gözlenen ekzotermik pik alüminanın yüzey aktif maddesi olan polietilen glikol organik bileşenlerinin yanması veya parçalanması olarak açıklanmaktadır. 750°C ve 800°C'deki görülen zayif ekzotermik pikler, sırasıyla amorf $Al(OH)_3 \rightarrow \gamma - Al_2O_3$ ve $\gamma - Al_2O_3 \rightarrow \delta - Al_2O_3 \rightarrow \theta - Al_2O_3$ döüşümleri ile ilişkilendirilmiştir.

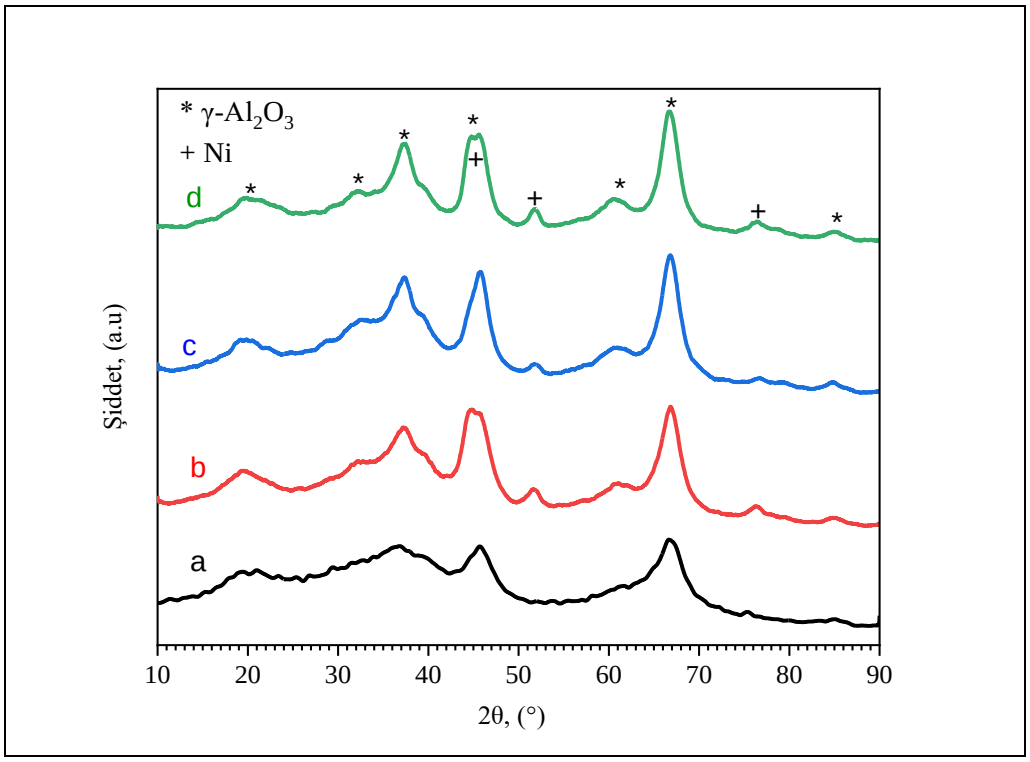


Şekil 4.13. γ-Al_2O_3 destek malzemesinin TGA-DTA analiz sonuçları

4.1.4. Mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ destekli Ni ve/veya Mg içerikli katalizörler

Hidrotermal yöntemi ile hazırlanan $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin 800°C'de kuru hava ile kalsine edildikten sonra, malzemenin yapısına kütlece %5 yüzdesinde Ni, farklı oranlarda Mg ve La metalleri ilave edilerek Ni, Ni-Mg ve Ni-La içerikli katalizörler sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde X-ışını kırınım deseni (XRD), N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR), DRIFTS, SEM ve EDS analizleri kullanılmıştır. X-ışını kırınım deseni analizi ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.14'te verilmiştir. X-ışını kırınım desenlerinde malzemelerin 2θ:36.74°, 45.58° ve 66.72° değerlerindeki gözüken pikler (JCPDS Card No. 10-0425); (311), (400) ve (440) düzlemlerinde $\gamma - Al_2O_3$ malzemesine ait üç ana karakteristik pikler olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, literatür sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, katalizörlerin başarılı bir şekilde hazırlandığını görülmüştür. Bununla birlikte $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesinin kristal yapısını koruduğunu ve malzemesinin gözenek yapısı bozulmadan nikel içerikli katalizörler hazırlandığı belirlenmiştir.

Alümina destekli Ni içerikli katalizörlerde 2θ: 51.8° değerindeki pik (JCPDS Card No. 87-0712); (200) düzleminde gözüken pik metalik nikele ait pikler olduğu düşünülmektedir. XRD verileri ile elde edilen grafik şiddetlerine bakıldığında mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin şiddeti nikel içerikli numunelerine göre daha düşük pik şiddetine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin amorf yapıda, nikel içerikli malzemeler ise kristal yapıda olduğu düşünülmektedir. Hu ve diğerleri çalışmalarında NiO karakteristik piklerinin 2θ: 37.2°, 43.2° ve 62.8° değerlerinde elde edildiğini bildirmiştir (JCPD 89-3080) [61] ancak bu çalışmada, yapıda nikel oksitlere ait piklerin görülmemesi indirgeme esnasında nikelin tamamen metalik formunun elde edildiğinin göstergesidir. Arbağ ve arkadaşları çalışmalarında, 5Ni@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörünün yapısına Mg metalinin ilave edilmesi ile kristal yapının değiştiğini ve α-Al_2O_3 ile $MgAl_2O_4$ yapılarına ait piklerin elde edildiğini bildirmiştir [15, 62]. Ancak bu çalışmada, alümina destekli nikel içerikli katalizörlerin yapısına Mg ilavesi ile malzemelerin kristal yapısının değiştiği ve $MgAl_2O_4$ yapılara ait pikler elde edilirken, α-Al_2O_3 malzemesine ait karakteristik piklerin görülmediği belirlenmiştir. Şekil 8'deki XRD desenlerine bakıldığında metallik nikele ait karakteristik (2θ:44.7°, 51.8° ve 76.6°) piklerin $\gamma - Al_2O_3$ malzemesine ait karakteristik pikler (2θ:36.74°, 45.58° ve 66.72°) ile çakışarak kristal boyutlarını belirgenleştiği gözlenmiştir. Nikel içerikli katalizörlerinin (5Ni@$\gamma - Al_2O_3$(b), 5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$(c) ve 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$(d)) XRD deseninde 2θ: 51.8°'de gözüken pik mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinde görülmemiştir. Ayrıca 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$(b), 5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$(c) ve 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$(d) katalizörlerinde elementel nikele ait belirgin piklerin görülmemesi, nikelin katalizör yapısına iyi bir şekilde dağıldığını ve kristal boyutunun cihazın algılayamacak kadar çok küçük olduğunu düşündürülmektedir. Çizelge 4.11'de gösterilen 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$(b), 5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$(c) ve 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$(d) katalizörlerine ait EDS analizi nikelin katalizörde düzgün bir şekilde dağıldığını desteklemektedir. 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörünün yapısına ilave edilen Ni metalin kristal boyutunun hesaplanabilmesi için Scherrer yasası kullanılmıştır. 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin metallik nikelin karakteristik ana pikinin $\gamma - Al_2O_3$'nın karakteristik pik ile çakışmasından dolayı kristal boyutu belirlenmesinde 2θ:51.8° ' deki nikele ait karakteristik piki kullanılmıştır. Malzemelerin düzlemler arası uzaklık değerleri (d) Bragg yasası kullanılarak hesaplanmaktadır. Ayrıca, örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) hesaplamasında katmanlar arası mesafe değerleri kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 4.14. Nikel içerikli $\gamma - Al_2O_3$destekli katalizörlerin ($\gamma - Al_2O_3$ (a), 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ (b), 5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$ (c) ve 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ (d)) geniş açı aralığı XRD desenleri

Hazırlanan mezogözenekli 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörüne ait fiziksel özellikler Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörünün yapısal özellikleri

hkl	2θ, °	FWHM,°	d, °A	L, °A	a, °A	δ, °A
111	19,4	4,8	4,58	17,50	5,28	0,71
311	37,1	5,4	2,42	18,44	2,79	0,37
400	44,5	0,8	2,03	139	2,34	0,31
440	66,8	2,56	1,40	78,8	1,62	0,22
200	76,3	1,9	2,25	176	2,60	0,35
220	85,1	3,5	1,15	266	1,32	0,18

Çizelge 4.12. 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörünün XRD analiz sonuçları

Çalışmada sentezlenen 5Ni@ $\gamma - Al_2O_3$			Çalışmada sentezlenen $\gamma - Al_2O_3$			Literatür verileri 5Ni@ $\gamma - Al_2O_3$ [15]		
2θ	d, °A	I/I_0	2θ	d, °A	I/I_0	2θ	d, °A	I/I_0
19,40	4,58	21	19.2	4,64	28	19,3	4,59	22
31,80	2,81	19	-	-	-	32,4	2,76	21
37,10	2,42	68	36,0	2,50	49	37,0	2,43	70
44,50	2,03	27	45,8	1,98	64	44,5	2,03	-
51,96	1,76	7	-	-	-	51,9	-	-
61,30	1,51	16	-	-	-	60,4	1,53	17
66,84	1,40	100	66,9	1,40	100	66,6	1,40	100
76,30	2,25	9	-	-	-	76,2	-	-
84,40	1,15	18	85,1	1,14	17	84,9	1,14	17

Mezogözenekli gamma alümina destek malzemesinin yapısına kütlece %5 nikel olacak şekilde emdirilerek 750°C'de hazırlanmış ve H_2 akışı altında indirgenmiş 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$, 5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$ ve 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörlerine ait N_2 adsorpsiyon desorpsiyon izotermleri ve gözenek çap dağılımları Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. Nikel içerikli katalizörlerine ait azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermlerinin literatür çalışmalarıyla karşılaştırıldığında benzer davranışlar sergilediği gözlenmiştir [68]. Bu malzemelere ait izoterm davranışının ise IUPAC sınıflandılması içerisinde, yapılarında makrogözenek içeren mezogözenekli katılara ait adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm davranışını sergileyen, tip IV izoterm ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen Ni içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerinin çok nokta BET yüzey alanı, BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapı ve BJH desorpsiyon ortalama gözenek hacimleri Çizelge 4.13'te verilmiştir. Saf $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin üzerine Ni ilavesi ile BET yüzey alanında bir miktar düşüş görülmüştür. BJH desorpsiyon ortalama gözenek çaplarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Ni içerikli katalizörlerin yüzey alanlarındaki düşüşün $\gamma - Al_2O_3$ üzerine Ni-La veya Ni-Mg ilavesiyle katalizör yapısında bazı gözeneklerin kapanması ile gerçekleştiği düşünülmektedir.

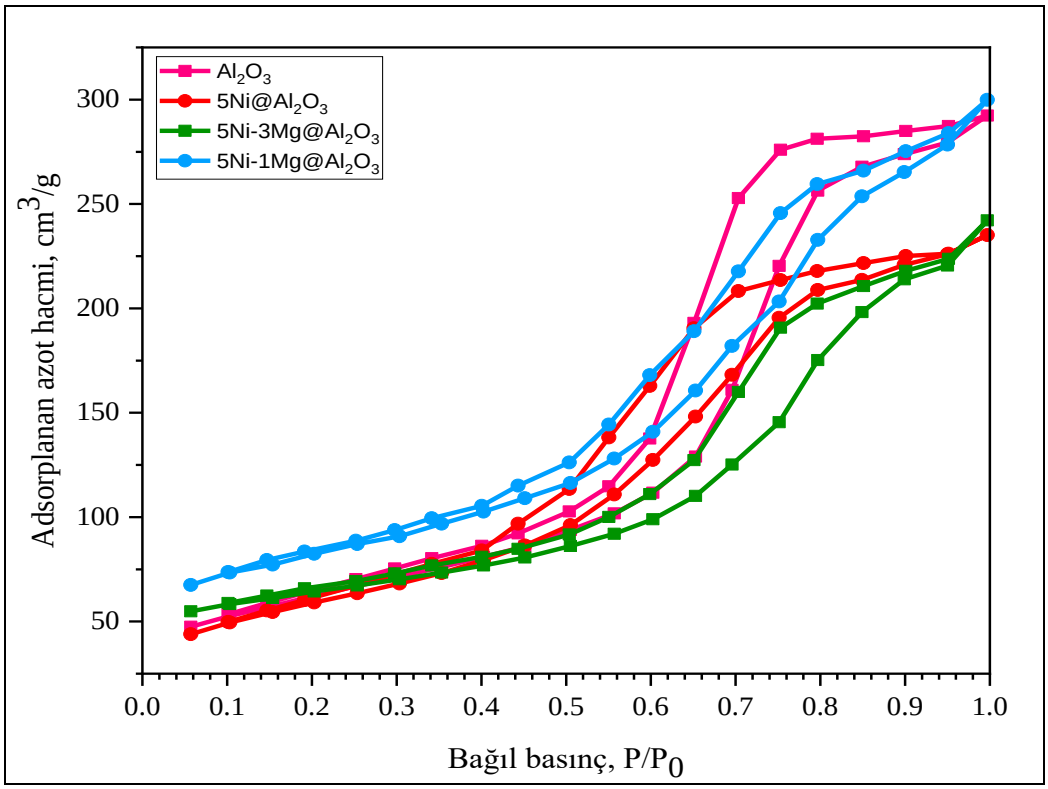
Saf $\gamma - Al_2O_3$ ve nikel içerikli malzemelere ait izoterm incelendiğinde, adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm davranışları arasında belirgin histerisisler oluştuğu görülmüştür. Destek malzemesi ve metal içerikli malzemelere ait histerisis davranışlarına bakıldığında tamamen literatür ile uyumlu histerisisler elde edildiği belirlenmiştir. IUPAC sınıflandırmasına göre elde edilen histerisis davranışının oluşan yapının oldukça düzgün, düzenli, hekzagonal olduğunu ve gözenek boyutlarının dar olduğu tip I histerisis ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

Saf $\gamma - Al_2O_3$ numunesine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinden bağıl basınç P/P_0 = 0,96 olduğu (mezogözenek bölgesi) değerde adsorplanan gaz hacmi 280 cm^3/g ve bağıl basınç P/P_0 = 0,02 olduğu değerde (mikrogözenek bölgesi) adsorplanan gaz hacmi 0 cm^3/g olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, $\gamma - Al_2O_3$ yapısında mezogözeneklerin yanında mikrogözenekler olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, bağıl basınç P/P_0 = 0,99 olduğu değerde gözeneklerden adsorplanan toplam gaz hacmi 290 cm^3/g olarak bulunması mezogözeneklerin yanında az miktar makrogözeneklerde olduğunu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.13. Hazırlanan $\gamma - Al_2O_3$ destekli Ni ve Mg içerikli katalizörlerin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon analiz ile elde edilen yapısal ve fiziksel özellikleri

Numune adı	BET yüzey alanı, m^2/g	BJH Ortalama gözenek çapı, °A	BJH Ortalama gözenek hacmi, cm^3/g
$\gamma - Al_2O_3$	245	56,3	0,481
5Ni@$\gamma - Al_2O_3$	211	43,2	0,391
5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$	223	56,2	0,485
5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$	151	65,6	0,381

Metal içerikli katalizörlerin izoterm davranışları incelendiğinde, malzemelerin histerisis davranışının $\gamma - Al_2O_3$ numunesine göre daha yüksek bağıl basınç değerlerinde başladığı gözlenmiştir. Ni metalinin ilave oranının artması ile oluşan histerisis açıklığının daha düşük bağıl basınç değerlerine kaydığını görülmüştür. Bu azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm davranışı malzemelerin yapısındaki mezogözenek boyutlarının daha düşük değerlere kaymasından kaynaklanmıştır.



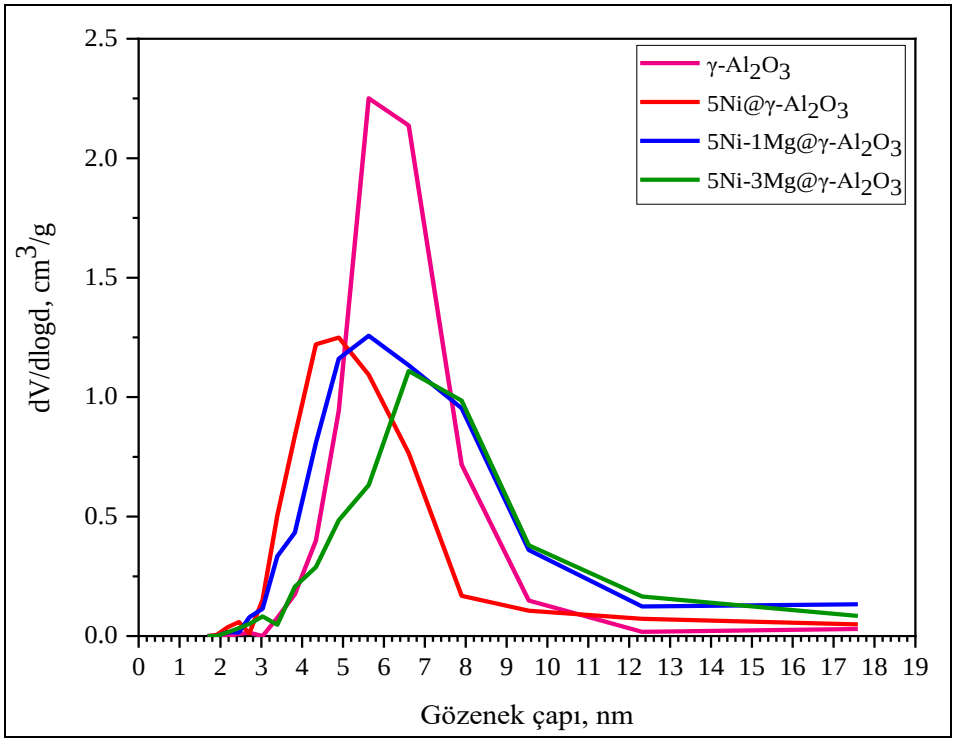
Şekil 4.15. Nikel içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

Malzemelere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerine bakıldığında metal (Ni) eklendiğinde bağıl basıncın P/P_0 = 0,96 olduğu değerlerde gözeneklerden adsorplanan gaz hacmi değerinin 280 cm^3/g'dan 220 cm^3/g'a ve bağıl basıncın P/P_0 = 0,99 olduğu değerlerde gözeneklerden adsorplanan toplam gaz hacmi değerinin ise 290 cm^3/g'dan 235 cm^3/g'a kadar düştüğü gözlenmiştir. Bu sonuç doğrultusunda metal (Ni) ilavesiyle malzemelerin mezogözenek bölgesinde gözeneklerden adsorplanan gaz hacim değerinin $\gamma - Al_2O_3$ malzemesine göre azaldığı, Ni yüklemesi ile makrogözeneklerin arttığı görülmüştür.

Bununla birlikte, izoterm davranışları incelendiğinde Ni-Mg metal oranı arttıkça bağıl basıncın P/P_0 = 0,96 olduğu değerlerde gözeneklerden adsorplanan gaz hacmi dağerinin 280 cm^3/g'dan 292 cm^3/g'a ve bağıl basıncın P/P_0 = 0,99 olduğu değerlerde gözeneklerden adsorplanan toplam gaz hacmi değerinin ise 290 cm^3/g'dan 295 cm^3/g'a kadar yükseldiği görülmüştür. Bu sonuç metal (Ni-Mg) ilavesiyle malzemelerin mezogözenek bölgesinde gözeneklerden adsorplanan gaz hacim değerindeki artış $\gamma - Al_2O_3$ malzemesine göre daha geniş gözenek boyutuna sahip malzemeler elde edildiği belirlenmiştir.

Saf $\gamma - Al_2O_3$, nikel ve magnezyum yüklemeli $\gamma - Al_2O_3$ malzemelerinin yüzey alan değerleri çok nokta BET (Brunauer Emmet Teller) yöntemi kullanarak 0,05<P/Po<0,30 bağıl basınç aralığında adsorplanan gaz hacim değerinden belirlenmiştir. Spesifik yüzey alanları, dış yüzey alan ve mezo gözenek yüzey alan değerleri 0,05<P/Po<0,99 adsorpsiyon verilerinden elde edilen V-t grafiğinden faydalanarak hesaplanmıştır. Hazırlanan numunelerin yüzey alan değerleri Çizelge 2'de verilmiş ve literatür verileriyle uyumlu olduğunu tespit edilmiştir.

Malzemelerin gözenek çap dağılımları 0,35<P/Po<0,99 aralığındaki bağıl basınç desorpsiyon değerleri kullanarak BJH yöntemi ile oluşturulmuştur. Saf $\gamma - Al_2O_3$ ve metal içerikli numunelerin otalama mezogözenek boyutunu veren gözenek çap dağılım grafiği Şekil 4.16'da ve ortalama gözenek boyut değerleri ise Çizelge 4.13'te verilmiştir. BJH yöntemi ile oluşturulan gözenek çap dağılımının mezogözenek bölgesini tanımladığı belirlenmiştir. Malzemelere ait gözenek çap dağılım grafikleri bakıldığında, tüm katalizörlerin mezogözenek bölgesinde yoğunlaşan gözenek boyut dağılımlarının daha dar ve dik oluşu, homojen gözenek boyutları elde edildiğini göstermektedir. Desteğin yapısına Ni ilavesi ile daha dar gözenek ve dar dağılımlı pik elde edilmiştir.



Şekil 4.16. Nikel içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerin gözenek dağılım grafiği

Ancak destek malzemesinin üzerine Mg eklenmesi ile birlikte daha geniş gözenek çapı ve geniş dağılımlı pikler elde edilmiştir. Mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ desteğin üzerine bimetalik Ni ve Mg katalizörlerin yüklenmesi ile yüzey alan ve gözenek çap değerlerinin etkilediği gözlenmiştir. Bu sonuç ile mezogözenekli gamma alümina desteğine bimetal eklenmesiyle yapıda bazı gözeneklerin kapanmasından yüzey alanı azaldığı ve gözenek çapının arttığı düşünülmektedir.

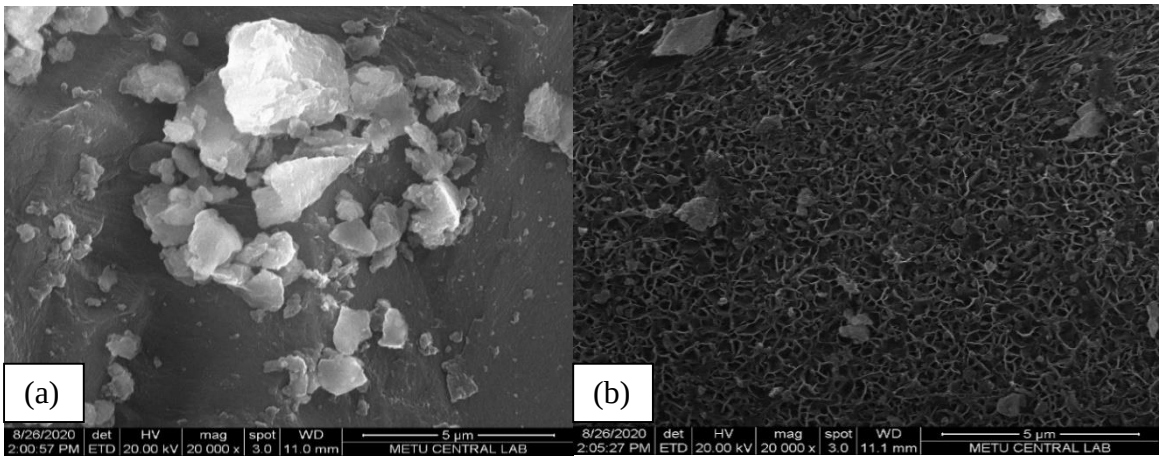
Sentezlenen malzemelerinin kimyasal bileşimi ve içerisindeki metallerin konsantrasyonlarının belirlenmesi için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) tekniğinden yararlanmıştır. Hazırlanan Ni ve Mg içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerinin EDS analiz sonuçları Çizelge 4.14'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Ni ve Mg metal içerik oranı ve EDS analiz sonucu ile tutarlı değerler bulunmuştur. Bu sonuç, nikel ve magnezyum metalleri yapıya iyi bir şekilde dağıldığı göstermektedir.

Çizelge 4.14. Hazırlanan $\gamma - Al_2O_3$ destekli Ni ve Mg içerikli katalizörlerinin EDS analiz sonuçları

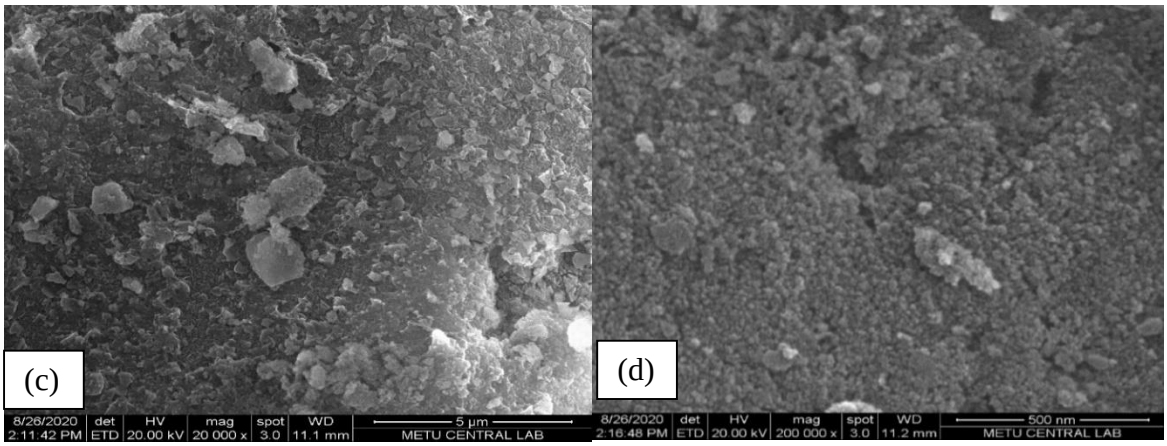
Katalizör	Sentez Yöntemi	Metal içeriği	EDS sonucu
$\gamma - Al_2O_3$	Hidrotemal	-	-
5Ni@$\gamma - Al_2O_3$	Emdirme	%5 Ni	%5,18 Ni
5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$	Emdirme	%5 Ni ve %1 Mg	%4,88 Ni ve %1,06 Mg
5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$	Emdirme	%5 Ni ve %3 Mg	%5,85 Ni ve %3,13 Mg

Saf $\gamma - Al_2O_3$ ve metal içerikli $\gamma - Al_2O_3$ numunelerinin yüzey morfolojisi ve metal dağılımlarının belirlenmesinde SEM analiz tekniğinden faydalanmıştır. Malzemelerin SEM görüntüleri Resim 4.4'te verilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerine göre $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesinin iri partiküllerin bir araya gelmesinden oluştuğu, yapıya ilave edilen metallerin yapı içerisinde homojen olarak dağıldığı görüntülenmiştir. Bimetalik (Ni ve Mg) içeren numunelerin görüntülerine incelendiğinde, saf $\gamma - Al_2O_3$ malzemesi ve monometalik (Ni) görüntülerine göre metal türlerinin yapı içerisinde daha yoğun olarak dağıldığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ilave edilen metallerin miktarı arttıkça iri partiküllü yapılar agglomera olan yapılar rastlanmıştır. Saf $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinde daha iri tanecik yapılar görüntülenmiştir.

Bu görüntüler doğrultusunda, sentezlenen numunenin yapısında var olan partiküllerin hekzagonal olduğu, sıralı mezogözenekli yapıların varlığı ve görüntü alınan bölge için ortalama parçaçık boyutunun yaklaşık 5 nm olduğu gözlenmiştir. Malzemelerin gözenek morfolojisi, gözenek boyutu ve fazlar arası mesafeleri hakkında bilgiler yine SEM görüntüleri ile belirlenerek elde edilen sonuçlar EDS, XRD ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizlerinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. EDS analizi sonucuyla 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörünün içerisinde nikelin düzgün ve homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Bu sonuç, SEM analiziyle alınan düzenli ve hekzagonal yapıları desteklemektedir. Numunelerin BJH desorpsiyon verileriyle belirlenen gözenek boyutları ve Scherrer yasası ile hesaplanan kristal boyutları SEM görüntüsü ile elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğunu görülmüştür. Bu sonuçlar birbiriyle uyumlu olması, malzemelerin başarılı bir şekilde sentezlendiği kanıtlamaktadır.



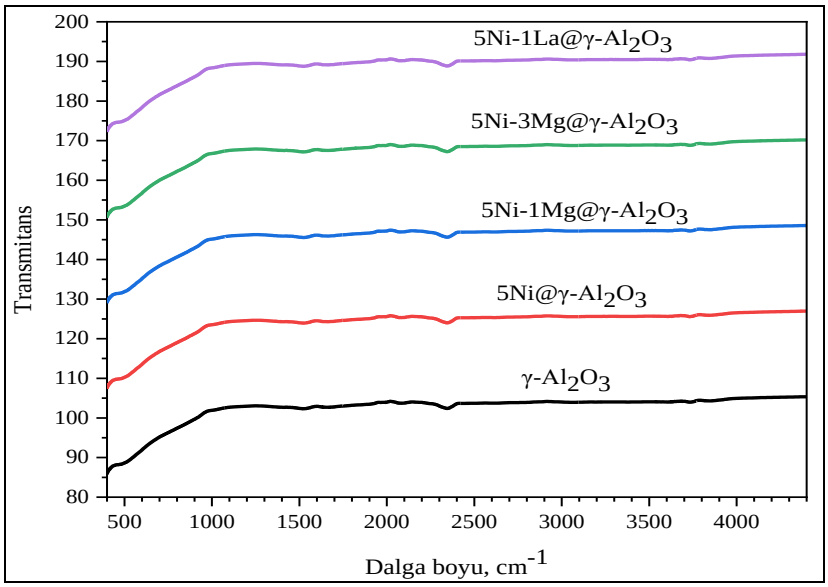
Resim 4.4. a) $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesinin SEM görüntüsü, b) 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörün SEM görüntüsü



Resim 4.4. (devam) c) 5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörün SEM görüntüsü, d) 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörün SEM görüntüsü

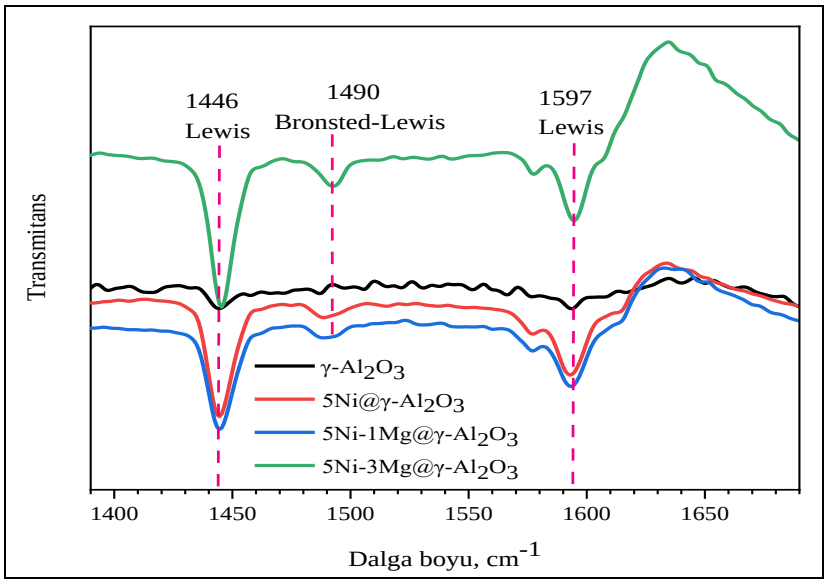
Hazırlanan destek malzemesinin ve sentez numunelerine metal kaynağı eklenerek elde edilen $5Ni@\gamma-Al_2O_3$, $5Ni\text{-}1Mg@\gamma-Al_2O_3$ ve $5Ni\text{-}3Mg@\gamma-Al_2O_3$ katalizörlerinin yapılarındaki fonksiyonel grupların belirlenebilmesi için FTIR analizinden yararlanmıştır. Malzemelerin orijinal yapısına ait spektrumlar malzemeye herhangi bir ön işlem yapmadan alınmıştır.

Malzemelere ait FTIR spektrumları Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekilde yaklaşık 3500 cm^{-1} dalga boyunda elde edilen küçük piklerin hidroksil gruplarına (-OH) ait olduğunu bilinmektedir. Mezogözenekli $\gamma-Al_2O_3$, $5Ni@\gamma-Al_2O_3$, $5Ni\text{-}1Mg@\gamma-Al_2O_3$ ve $5Ni\text{-}3Mg@\gamma-Al_2O_3$ katalizörlerinde yaklaşık 450 ile 1500 cm^{-1} ve 2000 ile 3500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında pikler elde edilmiştir. FTIR cihazlarında ölçüm için ATR aparatı kullanılmaktadır. Arbağ ve diğerlerinin yaptığı çalışmada 2000-2500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında elde edilen pikler ATR'nin yüzeyindeki elmastan kaynaklanan ve ortamdaki CO_2'den gelen karbon piklerinden kaynaklandığı bildirmiştir [63]. Santos ve diğerlerinin (2015) yapmış oldukları çalışmada ise 450 ve 1500 cm^{-1} dalga boyları arasında elde edilen piklerin γ-Al_2O_3 ait Al-O bantlarına ait olduğu belirtilmiştir [64]. Bu çalışma kapsamında sentezlenen tüm katalizörlerde Al-O duvarlarına ait pikler görülmüştür ve bu da yapıda γ-Al2O3 olduğunu göstermektedir. Bu sonuç XRD analizini de desteklemektedir. Ayrıca, 1500 cm^{-1} dalga boyunda elde edilen piklerin γ-Al_2O_3 ait O-Al-O bantlarına ait olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.17. Nikel ve Mg içerikli $\gamma-Al_2O_3$ destekli katalizörlerin FTIR analizlerin grafiği

Hazırlanan numunelerin yapısında mevcut olan Lewis, Lewis-Bronsted ve Bronsted asit bölgelerinin tipleri belirlemek için pridin-DRIFTS analiz tekniğinden faydalanılmıştır. DRIFTS analizi başlamadan önce yüzey asit tayin tekniği için malzemelere ait spektrumlar piridin moleküllerinin adsorpsiyonu ve 60°C sıcaklığında desorpsiyonu sonrası alınmıştır. Piridin adsorplanmış numunelerin analiz sonuçları Şekil 4.18'de verilmiştir. Piridin adsorplanmış tüm numunelerin DRIFTS spektrumlarında $\gamma - Al_2O_3$ destek yapısına ait karakteristik piklerde değişim olmadığını göstermiştir.



Şekil 4.18. Nikel ve Mg içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerin DRIFTS analizlerin grafiği

Literatüre göre Lewis asit bölgelerinin 1445-1450 ve 1497 cm^{-1} dalga boylarında Bonsted asit merkezlerinin 1540 ve 1640 cm^{-1} dalga boylarında ve Lewis-Bonsted asit merkezlerinin 1490 cm^{-1} ve 3745 cm^{-1} dalga boylarında pikler verdiği rapor edilmiştir [60, 65]. DRIFTS spektrumunda mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin ve metal içerikli numunelerinin Lewis asit bölgesinde 1446 cm^{-1} ve 1597 cm^{-1} dalga boylarında pik verdiği görülmüştür. Yapıya Ni ilavesi ile bu pikler şiddetlenmiştir. DRIFTS analizinde Mg ilavesinin bazik bölgelerin şiddetini arttırdığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizöründe Mg ilavesi ile katalizörün bazik bölge şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Bundan dolayı aktivite test sonucunda bu katalizör ile en iyi katalitik aktivite performansı ve en düşük kok oluşumu elde edilmiştir. Bimetalik katalizörlerde görülen küçük pik (1490 cm^{-1}) piridinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.18'de, 1610 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen pikler sırasıyla güçlü ve zayıf Lewis asit bölgelerine karşılık gelmektedir. Ayrıca, 1590 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik hidrojen piridin bağına attir.

4.2. Asetik Asitin Buharlı Reformlama Reaksiyonu Aktivite Test Çalışmaların Sonuçları

Asetik asidin su buharlı reformlanma reaksiyonu çok karmaşık bir sistemdir, asetik asit dönüşümü esnasında birçok ikincil reaksiyonlar meydana gelmektedir. Asetik asit reformlanma reaksiyonu termal olarak kararlı olmadığından, reaksiyon esnasında katalizörün katalitik aktivitesini düşüren ve karbon oluşumuna sebep olan termal parçalama reaksiyonu ($CH_3COOH \leftrightarrow 2H_2+2CO$), ketonizasyon reaksiyonu ($2CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$), dekarboksilasyon reaksiyonu ($CH_3COOH \leftrightarrow CH_4 + CO_2$), metan parçalama reaksiyonu ($CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$) ve Boudouard reaksiyonu ($2CO \leftrightarrow C + 2CO_2$) gibi ikincil reaksiyonlar meydana gelmektedir.

Bu çalışma kapsamında sentezlenen $\gamma - Al_2O_3$ ve MgO destek malzemeleri, Ni ve Mg katalizörleri varlığında asetik asitten su buharlı reformlanma reaksiyonuyla hidrojen üretimi için, konvensiyonel dolgulu kolon reaksiyon sisteminde, 750°C reaksiyon sıcaklığında ve asetik asit/Su/Ar:1/2,5/2 molar oranında katalitik aktiviteyi test edilmiştir. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu deneyleri 82,5 ml/dk toplam akış hızında gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sonucunda en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizörler ile reaksiyon sıcaklığının (550-750°C) ve besleme molar oranının (asetik asit/Su: 1/2.5, 1/5 ve 1/10) asetik asit dönüşümüne ve hidrojen seçiciliğine etkisi incelenmiştir. Ayrıca yüksek hidrojen seçiciliğine sahip katalizör ile sera gazı etkisine neden olan yan ürün karbon dioksitin tutulması için sorbent destekli buharlı reformlanma reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve hidrojen veriminin arttırılması çalışılmıştır. Asetik asitten hidrojen üretiminin ana reaksiyonu, sentez gazı reaksiyonu ve su gazı reaksiyonundan oluşmaktadır. Asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonunda katalitik aktivite test sonuçlarından elde edilen ana ürünler H_2, CO, CH_4 ve CO_2'ten oluşmaktadır.

Asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonunun stokiyometrisine göre 1 mol asetik asit dönüşümüne karşı 4 mol hidrojen üretilmektedir. Bu amaçla, astik asit dönüşümü reaksiyona giren asetik asit ve reaksiyon sonrası toplanan asetik asit miktarından aşağıdaki (E.1) göre hesaplanmıştır.

$$\text{Asetik Asit (AA) Dönüşümü} = X_A = \frac{AA_{giren} - AA_{çıkan}}{AA_{giren}} \quad (4.1)$$

Reformlanma reaksiyonunun sonucunda elde edilen ana ürünlerin (H_2, CO, CH_4 ve CO_2) seçiciliği (E.2)'de verilen formüle göre hesaplanmıştır. Ana ürün seçicilik hesaplamasında harcanan asetik asit miktarı kullanılarak tanımlanmıştır.

$$H_{2 \text{ yada CO, CH4 ve CO2}} \text{ Seçiciliği} = S_{H_2 \text{ yada CO},CH_4,CO_2} = \frac{H_2 \text{ ürünü molu yada (CO,CH4 ve CO2)mol}}{(AA_{giren} - AA_{çıkan}),\text{mol}} \quad (4.2)$$

Gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarıyla elde edilen asetik asit dönüşümü ve hidrojen seçiciliğinin örnek hesaplaması EK-4'te verilmiştir.

Yapılan yüksek lisans tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörleri, asetik asidin buharlı reformlanma reaksiyonunda nikel ve magnezyum yükleme oranının, reaksiyon sıcaklığının ve reaktantların karışım oranının etkileri üzerine çalışılmıştır. Aktivite test çalışmaları, konvensiyonel dolgulu kolon reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Nikel içerikli ticari alümina silikat destekli malzemeler

5Ni@$Al_2(SiO_2)_3$ ve 5Ni-3Mg@$Al_2(SiO_2)_3$ katalizörlerinin aktivite test sonuçları

Nikel içerikli ticari alümina silikat destekli katalizörler reaksiyon sistemini test etmek, elde edilen sonuçları çalışmanın devamında nikel içerikli magnezyum oksit destekli ve nikel içerikli gamma alümina destekli katalizörlerin sonuçlarıyla karşılaştırılmak amacıyla emdirme yöntemiyle hazırlanmış ve reaksiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

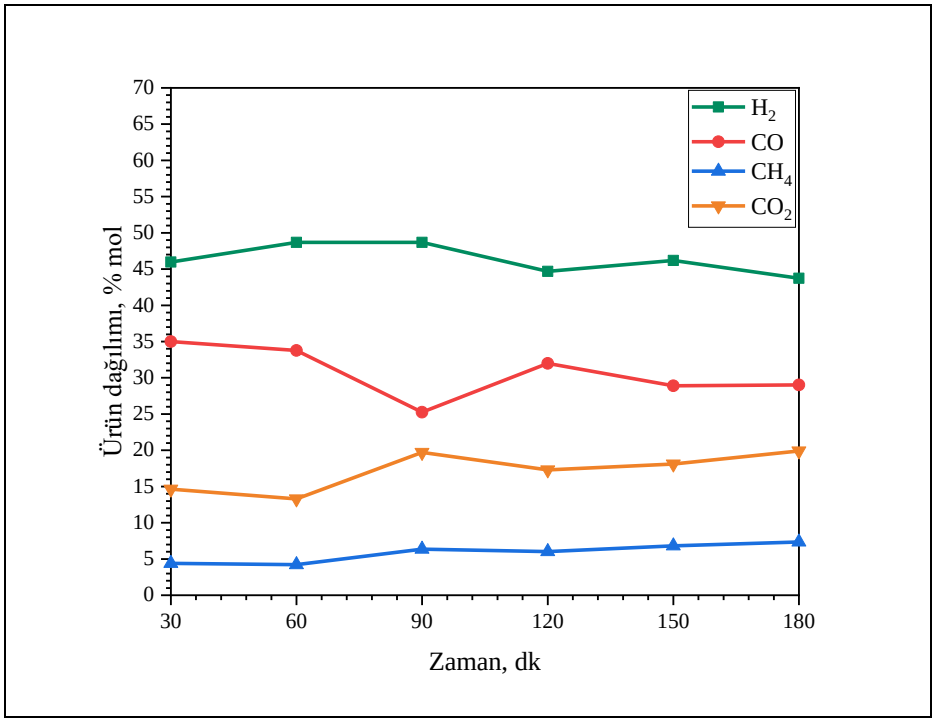
Bu çalışma kapsamında, nikel içerikli ticari alümina silikat destekli 5Ni@$Al_2(SiO_2)_3$ ve 5Ni-3Mg@$Al_2(SiO_2)_3$ katalizörlerin aktivite test çalışması, 750°C sıcaklığında, ve atmosferik basınçta, Asetik Asit/Su/Argon = 1/2.5/2 mol oranında, toplam 82,5 ml/dk akış hızında ve 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. 5Ni@$Al_2(SiO_2)_3$ ve 5Ni-3Mg@$Al_2(SiO_2)_3$ katalizörlerin aktivite test çalışmaları başlamadan önce boş reaktör ile deney gerçekleştirilmiş ve ortalama % 63 asetik asit dönüşümü elde edilmiş. Bu katalizörsüz deney sonucunda CO_2 ve CH_4 daha baskın olması deneyde buharlı reformlama reaksiyonun yanında dekarboksilasyon ($CH_3COOH \leftrightarrow CH_4 + CO_2$) ve metanlaşma reaksiyonları meydana geldiğini düşünülmektedir. 5Ni@$Al_2(SiO_2)_3$ ve 5Ni-3Mg@$Al_2(SiO_2)_3$ malzemeleri ile yürütülen aktivite test sonuçlarından elde edilen asetik asit dönüşümü, hidrojen seçiciliği ve ürün dağılım yüzdeleri Çizelge 4.15'te verilmektedir.

Çizelge 4.15. Asetik asit su buharlı reformlama reaksiyonundan elde edilen 5Ni@$Al_2(SiO_2)_3$ ve 5Ni-3Mg@$Al_2(SiO_2)_3$ destek malzemelerin aktivite test sonuçları

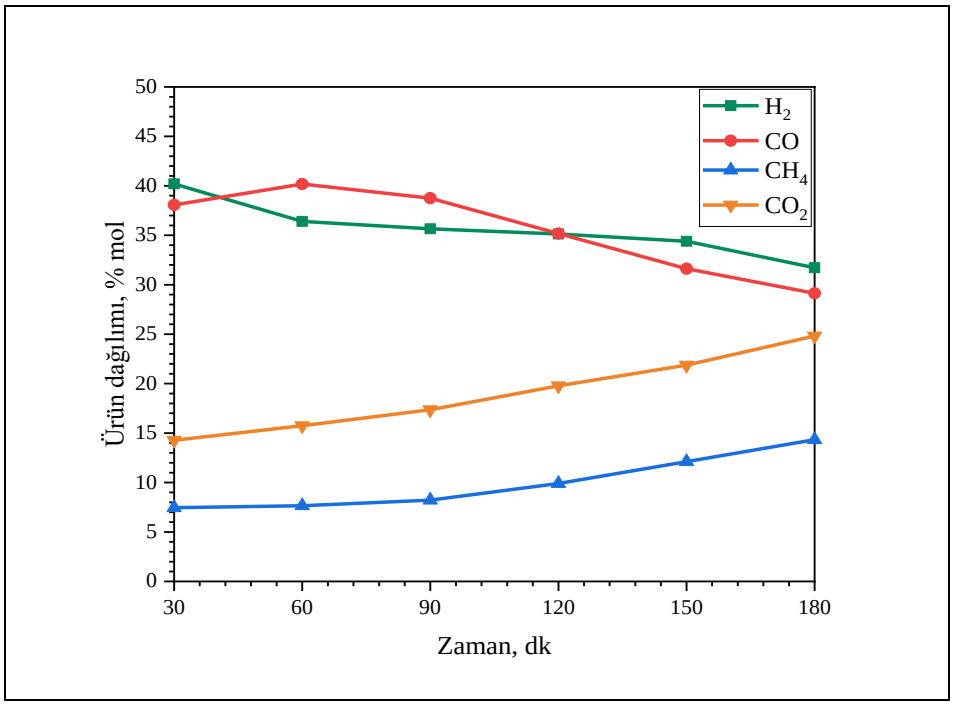
Katalizör	Reaksiyon Sıcaklığı, °C	AA Dönüşümü, %	H_2 Seçiciliği, %	Ürün Dağılımı, %			
				H_2	CO	CH_4	CO_2
5Ni@$Al_2(SiO_2)_3$	750	81	22,75	30,13	36,54	10,17	23,16
5Ni-3Mg@$Al_2(SiO_2)_3$	750	84	23,75	38,44	10,55	34,88	19,84

Nikel içerikli alüminasilikat destekli 5Ni@$Al_2(SiO_2)_3$ ve 5Ni-3Mg@$Al_2(SiO_2)_3$ katalizörler ile 750°C'de ve üç saat süreyle gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarında yakın hidrojen seçiciliği %22,75 ve %23,75 olarak sırasıyla hesaplanmıştır. Katalitik aktivite sonucunda, asetik asit dönüşümü %81 ve %84 olarak bulunmuştur.

Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de 5Ni@$Al_2(SiO_2)_3$ ve 5Ni-3Mg@$Al_2(SiO_2)_3$ malzemeleri 750°C'de gerçekleştirilen asetik asit su buharı ile reformlama reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım yüzdeleri verilmiştir. Ürün dağılımı yüzdelerine bakıldığında katalizör performansının düşük ve aynı zamanda katalizörlerin kararlı olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.19. 5Ni@$Al_2(SiO_2)_3$ katalizörlerin asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği



Şekil 4.20. 5Ni-3Mg@$Al_2(SiO_2)_3$ katalizörlerin asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği

4.2.2. MgO-6 ve MgO-24 destekli malzemeler

Saf MgO-6 ve MgO-24 katalizörlerinin aktivite test sonuçları

Bu çalışmada, sentezlenen MgO-6 ve MgO-24 destek malzemelerinin aktivite testi, 750°C sıcaklıkta, ve atmosferik basınçta, Asetik Asit/Su/Argon = 1/2.5/2 mol oranında, toplam 82,5 ml/dk akış hızıyla ve 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Saf MgO-6 ve MgO-24 destek malzemeleri ile yürütülen aktivite test sonuçlarından elde edilen asetik asit dönüşümü, hidrojen seçiciliği ve ürün dağılım yüzdeleri Çizelge 4.16'da verilmektedir.

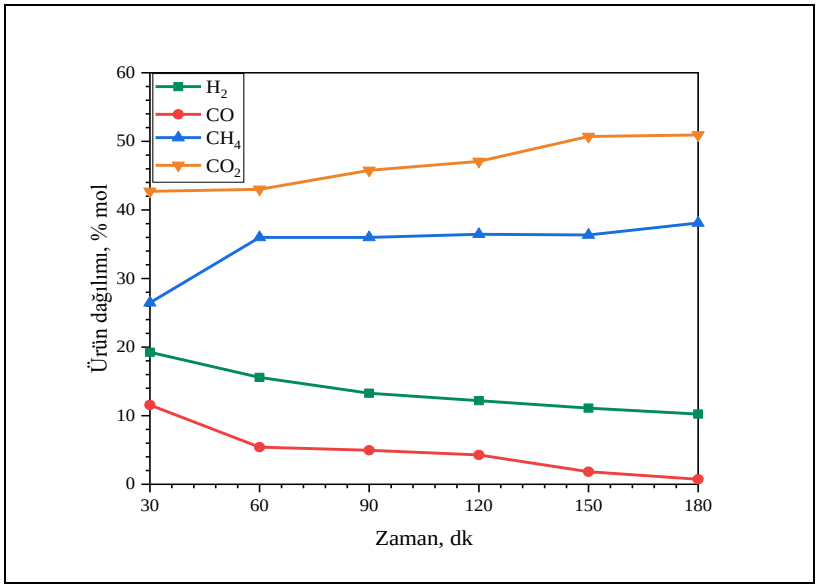
Çizelge 4.16. Asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonundan elde edilen Saf MgO-6 ve MgO-24 destek malzemelerin aktivite test sonuçları

Katalizör	Reaksiyon Sıcaklığı, °C	AA Dönüşümü, %	H_2 Seçiciliği, %	Ürün Dağılımı, %			
				H_2	CO	CH_4	CO_2
MgO-6	750	84	8	13,61	4,79	34,89	46,71
MgO-24	750	91	6	10,68	2,71	34,88	51,73

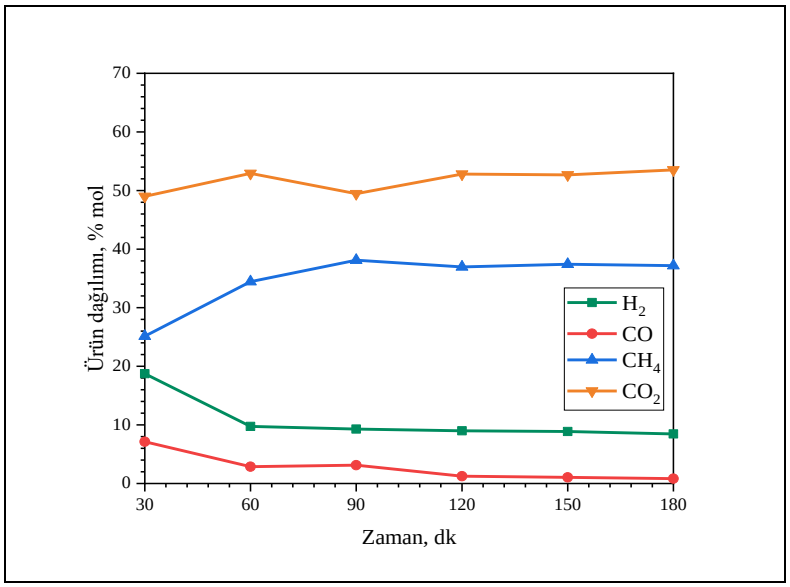
Atmosferik basınçta, 750°C'de ve üç saat süreyle yürütülen aktivite testlerinden elde edilen sonuçları saf MgO-6 ve MgO-24 hidrojen seçiciliği %8 ve %6 olarak sırasıyla

hesaplanmıştır. Katalitik aktivite sonucunda, asetik asit dönüşümü %84 ve %91 olarak bulunmuştur. Saf MgO-6 ve MgO-24 malzemeleri ile gerçekleştirilen asetik asit su buharı reformlama reaksiyonunda ürün dağılımı yüzdelerine bakıldığında düşük hidrojen verimi elde edilirken CH_4 ve CO_2 yüzdeleri yüksek olduğu görülmektedir. Bu kapsamda, saf MgO-6 ve MgO-24 malzemeleri asetik asit su buharı reformlanma reaksiyonu için düşük asetik asit dönüşümü ve hidrojen verimi gösterdiğini ve hidrojen üretimi açısından yetersiz bir katalitik aktivite performansı sergilediği görülmüştür. Ürün dağılımına bakıldığında, saf MgO-6 ve MgO-24 katalizörleri ile yürütülen aktivite testinde, asetik asit su baharı reformlanma reaksiyonundan daha baskın metanlaşma reaksiyonu (4), (5), (6) ve dekarboksilasyon reaksiyonu (9) gibi ikincil reaksiyonlar meydana geldiğini görülmektedir.

Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de saf MgO-6 ve MgO-24 malzemeleri 750°C'de gerçekleştirilen asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım yüzdeleri verilmiştir. Ürün dağılımı yüzdeleri bakıldığında hidrojen verimi açısından katalizör aktivite performansının yetersiz fakat katalizörlerin kararlı olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.21. Saf MgO-6 katalizörlerin asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği



Şekil 4.22. Saf MgO-24 katalizörlerin asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği

%1 Ni ve La içerikli MgO-6 ve MgO-24 katalizörlerinin aktivite test sonuçları

Saf MgO-6 ve MgO-24 katalizör destek malzemeleri ile gerçekleştirilen asetik asit su buharı ile reformlama reaksiyonunun aktivite test sonuçlarında MgO-6 ve MgO-24 malzemeleri tek başına düşük aktivite gösterdiğini belirlenmiştir. Hidrojen verimi, katalitik aktivite performansı ve asetik asit dönüşümü arttırmak amacıyla MgO-6 ve MgO-24 destek malezmelerin yapısına mono metalik Ni ve bimetalik Ni/La metalleri emdirme yöntemi ile ilave edilmiştir. Literatür bilgilerine göre, Ni içerikli katalizörleri asetik asidin buharlı reformlanma reaksiyonunda yüksek aktivite gösterdiği bildirmektedir [66-68].

1Ni@MgO-6, 1Ni@MgO-24 ve 1Ni-1La@MgO-24 ile gerçekleştirilen asetik asit test sonuçlarında elde edilen asetik asit dönüşümü, hidrojen seçiciliği ve ürün dağılım oranları Çizelge 4.17'de verilmiştir.

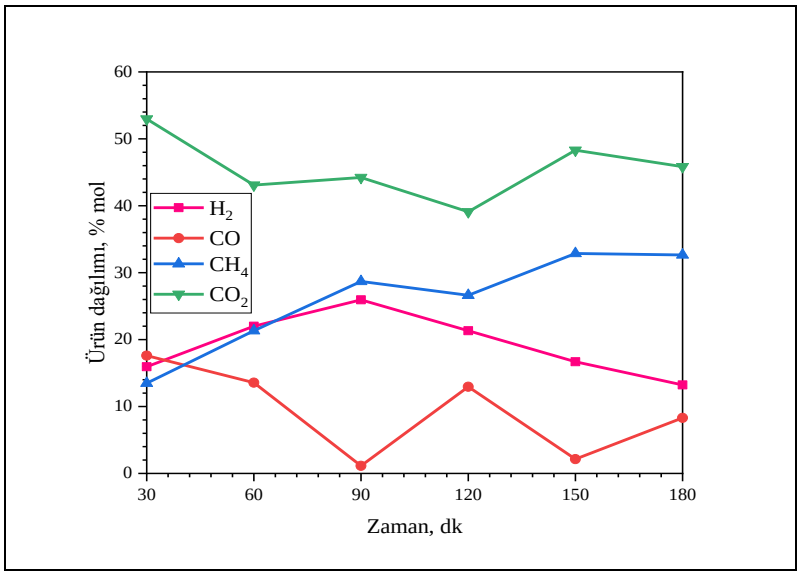
Yukarıda belirtilen reaksiyon koşullarına göre gerçekleştirilen aktivite testinde elde edilen sonuçları 1Ni@MgO-6, 1Ni@MgO-24 ve 1Ni-1La@MgO-24 katalizörleri için hidrojen seçiciliği %12, %18 ve %9,25 olarak sırasıyla hesaplanmıştır. Katalitik aktivite sonucunda, asetik asit dönüşümü %88, %93 ve %92,5 olarak bulunmuştur. 1Ni@MgO-6 ve 1Ni@MgO-24 katalizörlerin aktivite testi sonucunda ürün dağılım yüzdelerindeki H_2 miktarı saf MgO-6 ve MgO-24 malzemelerine göre %8 ve %6 'dan %12 ve %18'e kadar sırasıyla yükseltmiştir.

Çizelge 4.17. Asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonundan elde edilen 1Ni@MgO-6, 1Ni@MgO-24 ve 1Ni-1La@MgO-24 katalizörlerin aktivite test sonuçları

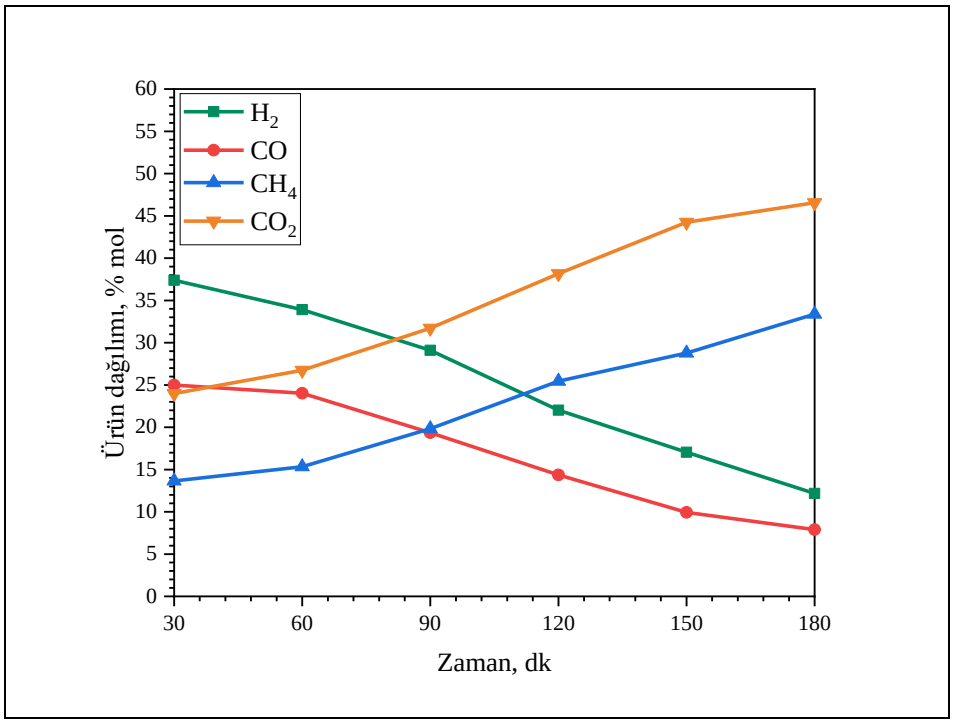
Katalizör	Reaksiyon Sıcaklığı, °C	AA Dönüşümü, %	H_2 Seçiciliği, %	Ürün Dağılımı, %			
				H_2	CO	CH_4	CO_2
1Ni@MgO-6	750	88	12	19,19	9,28	25,94	45,59
1Ni@MgO-24	750	93	18	25,27	16,76	22,73	35,23
1Ni-1La@MgO-24	750	92,5	9,25	15,38	6,84	26,41	51,37

Ürün dağılım yüzdelerine göre %1 nikel eklenmesi katalitik aktiviteye önemli ölçüde katkısının olmadığı ancak hidrojen verimi ve asetik asit dönüşümünün arttırdığı belirlenmiştir. Literatürden edinen bilgiye göre nikel içerikli katalizörlerin karbon-karbon, karbon-hidrojen ve oksijen-hidrojen bağların kırılması ve su buharı ile reformlanma reaksiyonunda yüksek aktivite göstermesinden dolayı nikel içerikli katalizörler ile aktivite test çalışmalarına devam edilmiştir [52, 63, 69, 70].

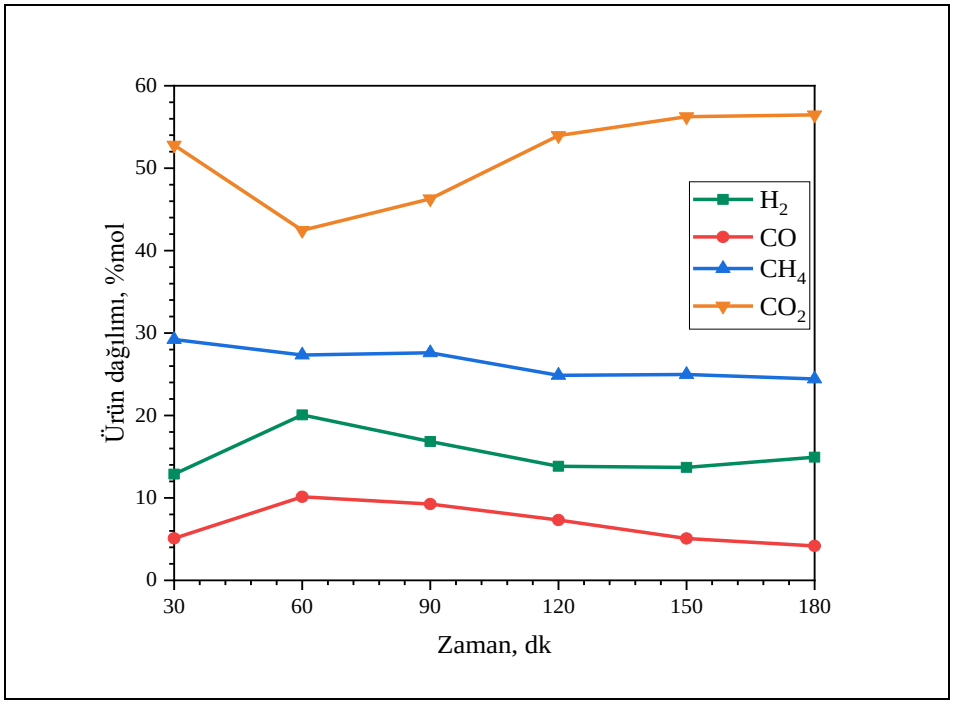
Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te 1Ni@MgO-6, 1Ni@MgO-24 ve 1Ni-1La@MgO-24 katalizörlerin 750°C'de 3 saat boyunca yürütülen asetik asit buharlı reformlama reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin dağılım grafiği verilmiştir. Ürün dağılım yüzdelerine göre, MgO-6 ve MgO-24 malzemelerine nikel ilavesi katalitik aktiviteye önemli bir etkisinin görülmediği ancak katalizörlerin termal kararlılığı arttırdığı belirlenmiştir.



Şekil 4.23. Saf 1Ni@MgO-6 katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği



Şekil 4.24. 1Ni@MgO-24 katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği



Şekil 4.25. 1Ni-1La@MgO-24 katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği

%5 Ni ve/veya %1 La içerikli MgO-6 ve MgO-24 katalizörlerinin aktivite test sonuçları

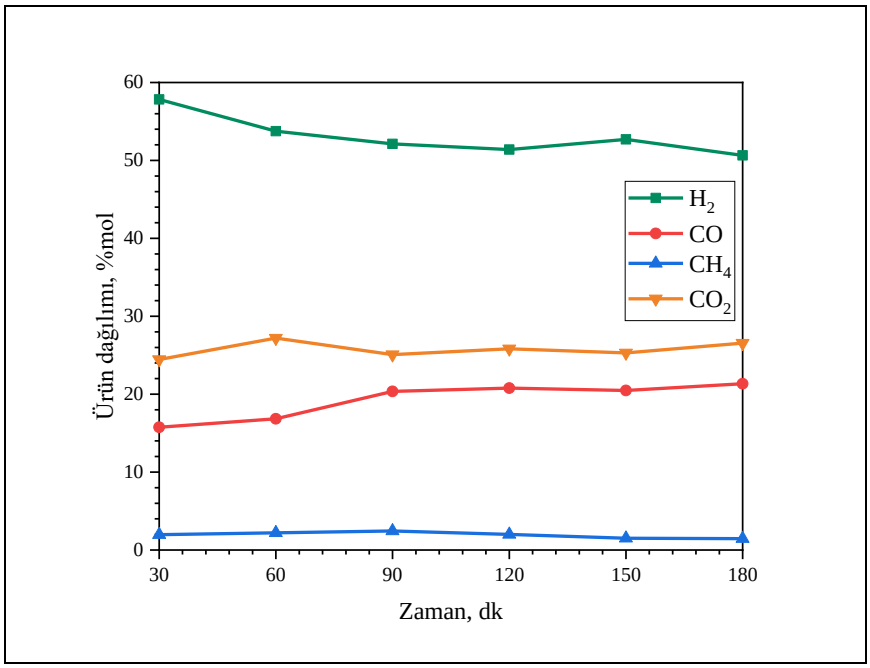
Mezogözenekli MgO-6 ve MgO-24 destek malzemelerin yapısına %1 Ni eklemenin asetik asit dönüşümüne ve hidrojen verimine etkisinin olduğu ancak yeterli gelmediği düşünülerek Ni yükleme oranının %5'e çıkarılmıştır. 5Ni@MgO-6, 5Ni@MgO-24, 5Ni-1La@MgO-6 ve 5Ni-1La@MgO-24 monometalik ve bimetalik katalizörleri ile gerçekleştirilen asetik asit test sonuçlarında elde edilen asetik asit dönüşümü, hidrojen seçiciliği ve ürün dağılım oranları Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonundan elde edilen 5Ni@MgO-6, 5Ni@MgO-24, 5Ni-1La@MgO-6 ve 5Ni-1La@MgO-24 monometalik ve bimetalik katalizörlerin aktivite test sonuçları

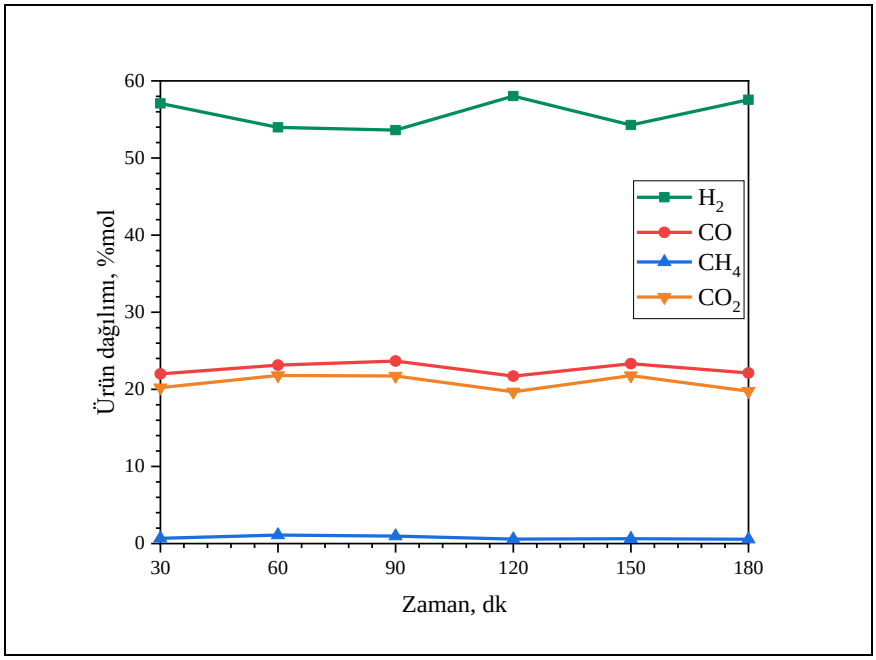
Katalizör	Reaksiyon Sıcaklığı, °C	AA Dönüşümü, %	H_2 Seçiciliği, %	Ürün Dağılımı, %			
				H_2	CO	CH_4	CO_2
5Ni@MgO-6	750	95	56,75	53,07	19,26	1,94	25,73
5Ni@MgO-24	750	100	63,25	55,75	22,67	0,75	20,83
5Ni-1La@MgO-6	750	92	54,25	51,94	19,24	3,64	25,19
5Ni-1La@MgO-24	750	100	61,50	55,11	20,73	2,83	21,33

Şekil 4.26'da 5Ni@MgO-6, Şekil 4.27'de 5Ni@MgO-24, Şekil 4.28'de 5Ni-1La@MgO-6 ve Şekil 4.29'da 5Ni-1La@MgO-24 katalizörlerin 750°C'de 3 saat süreyle asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunda aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafikleri verilmiştir. Çizelge 4.18'i ve ürün dağılım grafiklerini incelendiğinde, MgO-6 ve MgO-24 destek malzemelerine aynı anda monometalik ve bimetalik Ni ve La eklenerek elde edilen katalizörlerle hidrojen seçiciliği ve asetik asit dönüşümü saf MgO-6 ve MgO-24 ve %1 Ni içerikli MgO-6 ve MgO-24 katalizörlerine göre oldukça artmıştır. %5 Ni metali yüklemesi C-C, C-H ve C-O bağlarını kırarak katalitik aktiviteyi ve asetik asit dönüşümünü arttırmıştır [15, 65]. Ni ilavesi saf magnezyum oksit malzemelerine göre hidrojen seçiciliği %6'dan %63,25 değerine arttırmıştır. Bunun ile birlikte 5Ni@MgO-24 katalizörü %100 asetik asit dönüşümü ile yüksek bir aktivite göstermiştir. MgO-24 destek malzemesine Ni eklenmesi ürün dağılımı yüzdelerindeki H_2 miktarını %10,68'den %55,75'e yükselttiği görülmüştür.

Ürün dağılım yüzdelerindeki metan miktarının %34,88'den %0,75'e azalması, nikelin C-C ve C-H bağlarını kırdığını kanıtlamakta ve dekarboksilasyon reaksiyonunun (9) azaltıldığını doğrulamaktadır. Katalizör destek malzemesinin yapısındaki Ni miktarı kütlece %1'den %5'e hidrojen verimi %8'den %63,25'e artmıştır.

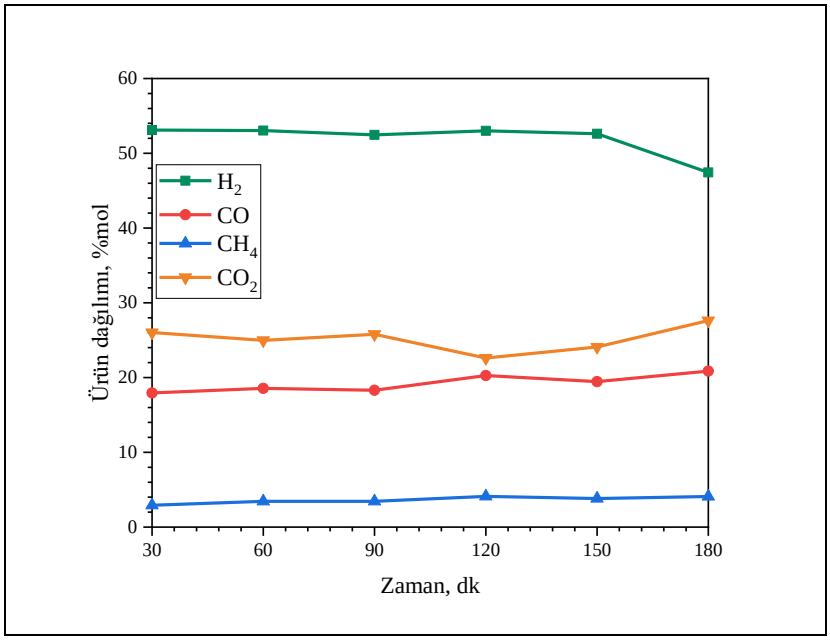


Şekil 4.26. 5Ni@MgO-6 katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği

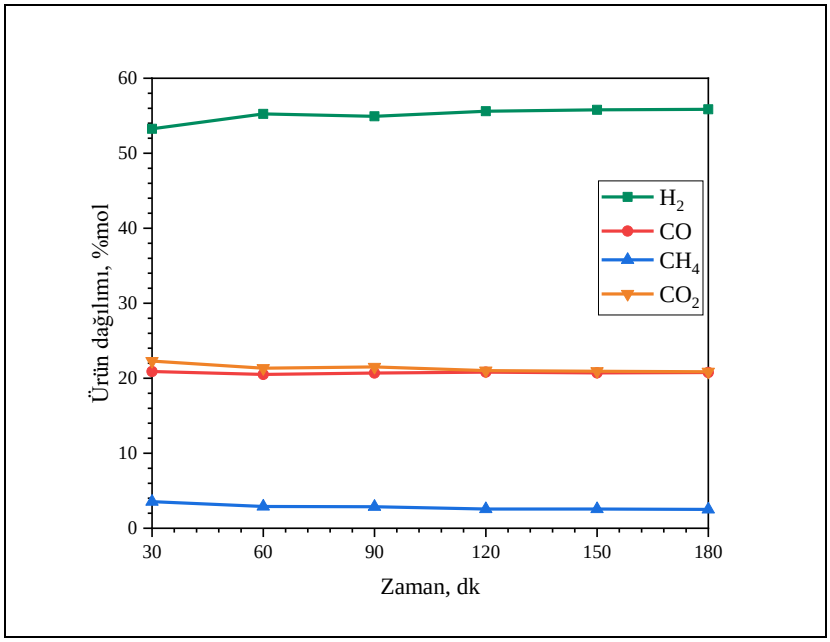


Şekil 4.27. 5Ni@MgO-24 katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği

Farklı hidrotermal işlem süreleri ile sentezlenen 5Ni@MgO-6 ve 5Ni@MgO-24 katalizörlerinin asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda aktivite test sonuçlarını karşılaştırıldığında hidrojen seçiciliği %61,50 ve 63,25 sırasıyla elde edilirken ürün dağılım yüzdelerindeki CO, CH_4, ve CO_2 miktarlının birbirine yakın olduğu görülmektedir (Çizelge 4.17).



Şekil 4.28. 5Ni-1La@MgO-6 katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği



Şekil 4.29. 5Ni-1La@MgO-24 katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği

Çizelge 4.18'i, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'deki ürün dağılım grafiklerine bakıldığında, 5Ni-1La@MgO-6 ve 5Ni-1La@MgO-24 bimetallik Ni ve La ilavesiyle elde edilen katalizörlerle hidrojen seçiciliği ve asetik asit dönüşümü ve ürün dağılım yüzdelerinin 5Ni@MgO-6 ve 5Ni@MgO-24 katalizörlerine göre düşük olmasına rağmen katalizör yapısına eklenen lantanyumun termal kararlılığı arttırdığı görülmüştür.

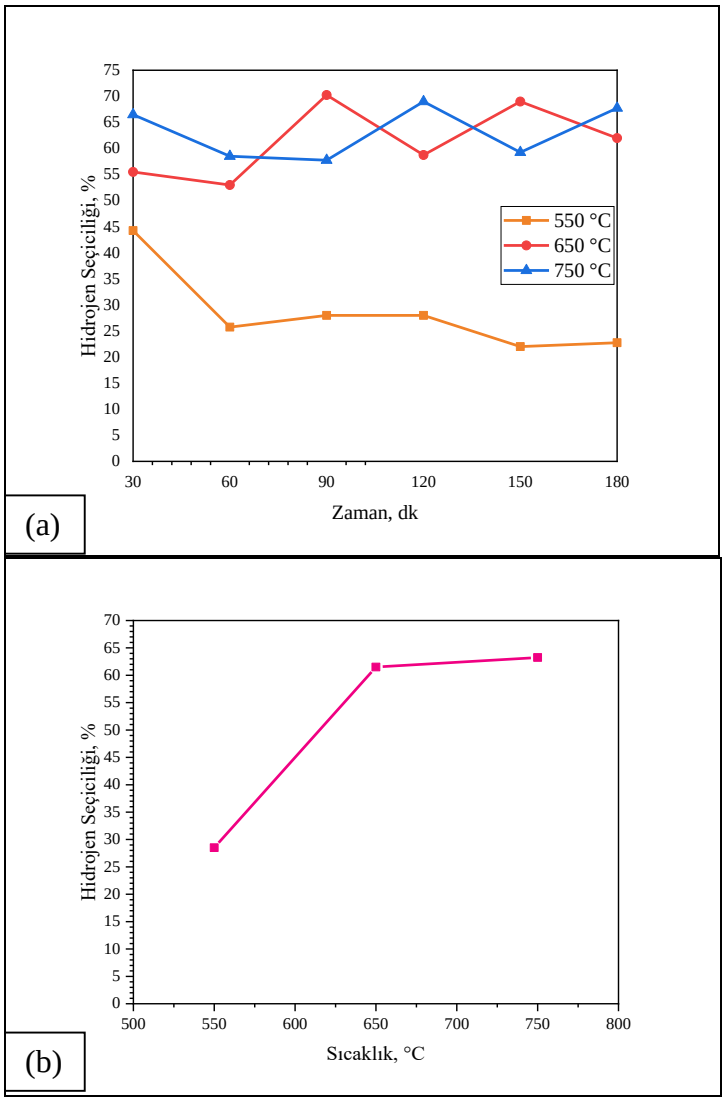
Ni içerikli MgO-24 destekli katalizörde sıcaklık etkisi

Ni içerikli, MgO-24 destekli katalizörler arasında en iyi performans sergileyen 5Ni@MgO-24 katalizöründe, farklı sıcaklıklarda üç farklı katalitik aktivite testleri yürütülmüştür. 5Ni@MgO-24 katalizörüyle asetik asidin buharlı reformlanma reaksiyonuna sıcaklığın etkisini araştırabilmek için 550°C , 650°C ve 750°C reaksiyon sıcaklığında üç saat süreyle aktivite test incelenmiştir. Farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerin sonucunda elde edilen ürün dağılım oranları Çizelge 4.19'da verilmiştir. Deney sonrası varılan ürün dağılım grafikleri Ek-7'de verilmiştir.

Çizelge 4.19. 5Ni@MgO-24 katalizörü ile 550°C, 650°C ve 750°C sıcaklarında gerçekleştirilen aktivite test sonuçları

Katalizör	Reaksiyon Sıcaklığı, °C	AA Dönüşümü,%	H_2 Seçiciliği,%	Ürün Dağılımı, %			
				H_2	CO	CH_4	CO_2
5Ni@MgO-24	550	89	28,50	35,73	18,98	3,39	41,90
5Ni@MgO-24	650	94	61,50	54,98	14,00	1,67	29,35
5Ni@MgO-24	750	100	63,25	55,75	22,67	0,75	20,83

Mezogözenekli 5Ni@MgO-24 katalizörü varlığında %100 asetik asit dönüşümü ve en yüksek hidrojen seçiciliği 750°C sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında elde edilmiştir. Sıcaklık yükseldikçe hidrojen verimi ve asetik asit dönüşümü hızla arttığı görülmüştür. Ayrıca, ürün dağılımı yüzdelerine bakıldığında, artan sıcaklıkla metan ve karbondioksit miktarları azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, dekarboksilasyon ($CH_3COOH \leftrightarrow CH_4 + CO_2$) reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olduğunda düşük sıcaklıklarda daha seçkin olması ile açıklanmaktadır. Buna ek olarak, düşük sıcaklıklarda asetik asit termal parçalanma reaksiyonu termodinamik olarak daha baskın olduğu ve önemli miktarda metan ve karbondioksit üretildiği belirlenmiştir.

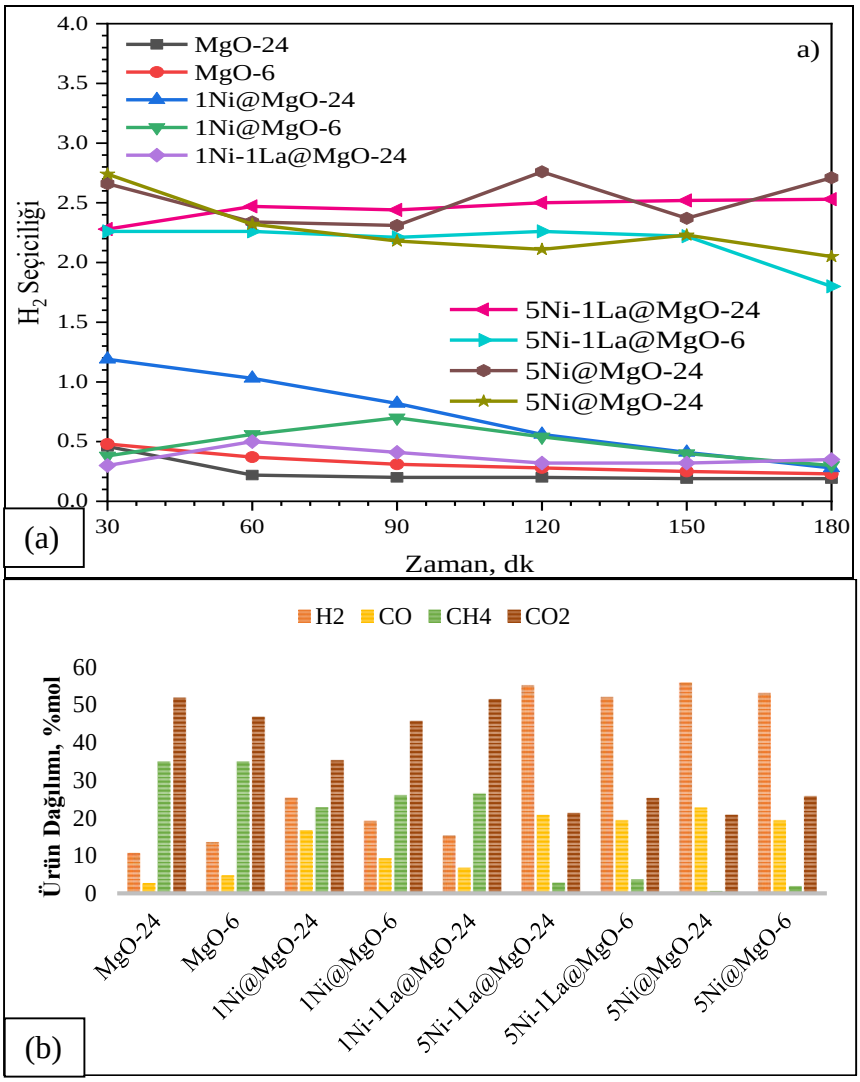


Şekil 4.30. 5Ni@MgO-24 katalizörü ile 3 farklı sıcaklıkla yürütülen asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda elde edilen a) H_2 dağılım grafiği, b) Farklı sıcaklıklarda değişen H_2 seçiciliğin grafiği

Bununla birlikte, sıcaklık artmaya devam ettikçe CO miktarının artması ters su gaz ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$) ve asetik asit termal parçalanma ($CH_3COOH \leftrightarrow 2CO + 2H_2$) reaksiyonlarının meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 550°C'den 650°C'ye arttıkça, asetik asidin daha hızlı parçalandığı ve yüksek seçicilikte hidrojen üretilmeye başlandığı görülmüştür. Yanı 550°C gibi sıcaklıkta CO ve H_2O reaksiyona girip CO_2 ve H_2 üretildiği, 650°C gibi sıcaklıkta ise ters yönlendirme reaksiyonu meydana gelip CO_2 ve H_2'den CO ve H_2O oluştuğu belirlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıkta, 750°C'de, asetik asit tamamen parçalandığı ve maksimum hidrojen seçiciliğine ulaşıldığı gözlenmiştir. Bu sıcaklıkta, ters su-gazı reaksiyonundan ziyade asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu

daha seçici olduğu tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıkta elde edilen H_2 verimi Şekil 4.30'da verilmiştir.

Ni ve/veya La içerikli MgO destekli katalizörleri kullanılarak yürütülen deneylerin sonrasında hesaplanan hidrojen verimlerini ve ürün dağılım yüzdeleri Şekil 4.31'de verilmiştir. Gerçekleştirilen deneylerin sonucunda belirlenen hidrojen verimi %6 ile %63,25 arasında değişiklik göstermektedir. Hazırlanan Ni içerikli katalizörler arasında en yüksek katalitik aktivite mono-metallik 5Ni@MgO-24 katalizörü gösterirken, en düşük aktivite performansı bi-metallik 1Ni-1La@MgO-24 katalizörü sergilemiştir. Bu sonuç, Ni yükleme oranı artmasının katalitik aktiviteyi iyileştirdiğini doğrulamaktadır.



Şekil 4.31. Nikel içerikli MgO destekli katalizörlerin asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda elde edilen a) H_2 seçiciliğin, b) ürün dağılımın karşılaştırılma grafiği

4.2.3. $\gamma - Al_2O_3$ destekli malzemeler

Saf $\gamma - Al_2O_3$ katalizörü

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesi farklı metal (Ni, Mg ve La) içerikli katalizörlerin aktivite test incelemeleri 750°C'de, Asetik asit/Su/Argon 1/2,5/2 besleme akış oranında üç saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ malzemesi geniş yüzey alanı, düzgün ve düzenli gözenek sistemi, yüksek termal ve hidrotermal kararlılığı ve ayarlanabilir morfolojisi gibi özellikleri katalizör ve katalizör destek malzemesi olarak katalizör endüstrisinde geniş uygulama potansiyeline sahip bir malzemedir.

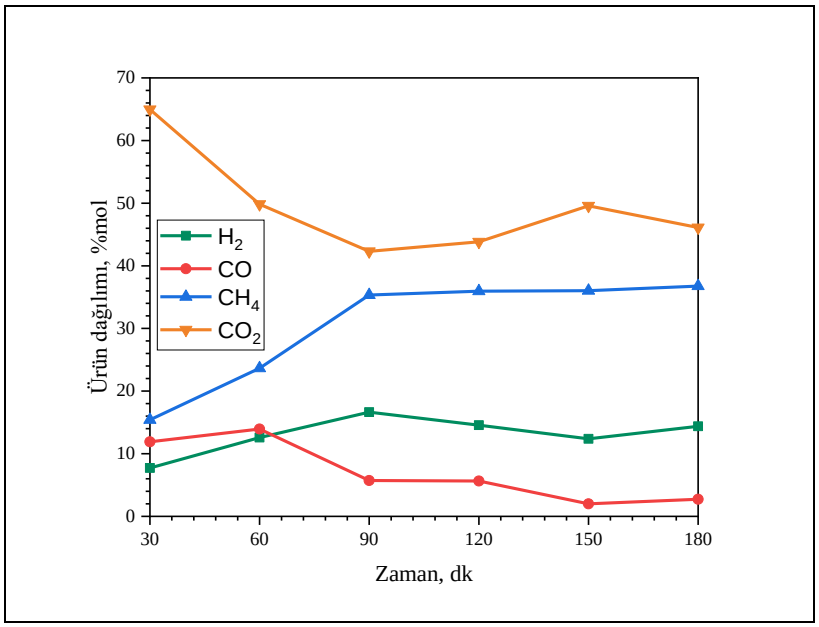
Saf $\gamma - Al_2O_3$ Katalizörü ile gerçekleştirilen aktivite testinde elde edilen sonuçlar, asetik asit dönüşümü, hidrojen seçiciliği ve ürün dağılım yüzdeleri Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonundan elde edilen saf $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemelerin aktivite test sonuçları

Katalizör	Reaksiyon Sıcaklığı, °C	AA Dönüşümü, %	H_2 Seçiciliği, %	Ürün Dağılımı, %			
				H_2	CO	CH_4	CO_2
$\gamma - Al_2O_3$	750	93	7,5	13,04	6,99	30,53	49,44

Atmosferik basınç, 750°C sıcaklığında, 3 saat süre ile yürütülen aktivite test sonucunda, saf $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesinin hidrojen seçiciliği %7,5 olarak hesaplanmıştır. Aktivite testi sonucuna göre asetik asit dönüşüm yüzdesi %93 olarak elde edilmiştir. Saf $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesi asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonu için yetersiz hidrojen seçiciliği ve düşük aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Ürün dağılım yüzdelerine bakıldığında, saf $\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile yürütülen aktivite testinde, su buharı reformlanma reaksiyonundan daha çok dekarboksilasyon reaksiyonu (9), termal parçalama (7) ve ters su gazı (3) gibi ikincil reaksiyonlar meydana geldiğini düşünülmektedir.

Şekil 4.32'de katalizörün AA/H_2O/Ar:1/2,5/2 besleme mol oranında 3 saat süre ile gerçekleştirilen asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin dağılım grafiği verilmiştir. Ürün dağılım yüzdelerine göre, saf $\gamma - Al_2O_3$ katalizörün aktif olmadığı ancak katalizörün stabil olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.32. Saf $\gamma - Al_2O_3$ katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği

Nikel içerikli $1Ni@\gamma - Al_2O_3$, $2{,}5Ni@\gamma - Al_2O_3$ve $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörlerinin aktivite test sonuçları

Saf $\gamma - Al_2O_3$ katalizörü destek malzemesi ile gerçekleştirilen asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonuçlarında saf $\gamma - Al_2O_3$ malzmesi tek başına yetersiz katalitik aktivite gösterdiğini tespit edilmiştir. Hidrojen verimini ve katalitik aktivite performansını iyileştirmek amacıyla saf $\gamma - Al_2O_3$ destek malzmesinin yapısına mono metalik Ni metali emdirme yöntemi ile ilave edilmiştir. Literatür bilgisine göre $\gamma -$Alümina nano alüminadır, yüksek sıcaklığa dayanıklı, inert, aktif, yüksek saflığa, mükemmel dağılıma ve yüksek özgül yüzeye sahiptir.

Mezogözenekli $\gamma -$Alümina destek malzemesi asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda yüksek aktivite ve yüksek hidrojen seçiciliği göstermesinden katalizör desteği ve/veya adsorban olarak sıkça kullanılmaktadır.

Nikel içerikli $1Ni@\gamma - Al_2O_3$, $2{,}5Ni@\gamma - Al_2O_3$ve $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ ile gerçekleştirilen asetik asit test sonuçlarında elde edilen asetik asit dönüşümü, hidrojen seçiciliği ve ürün dağılım oranları Çizelge 4.21'de verilmiştir.

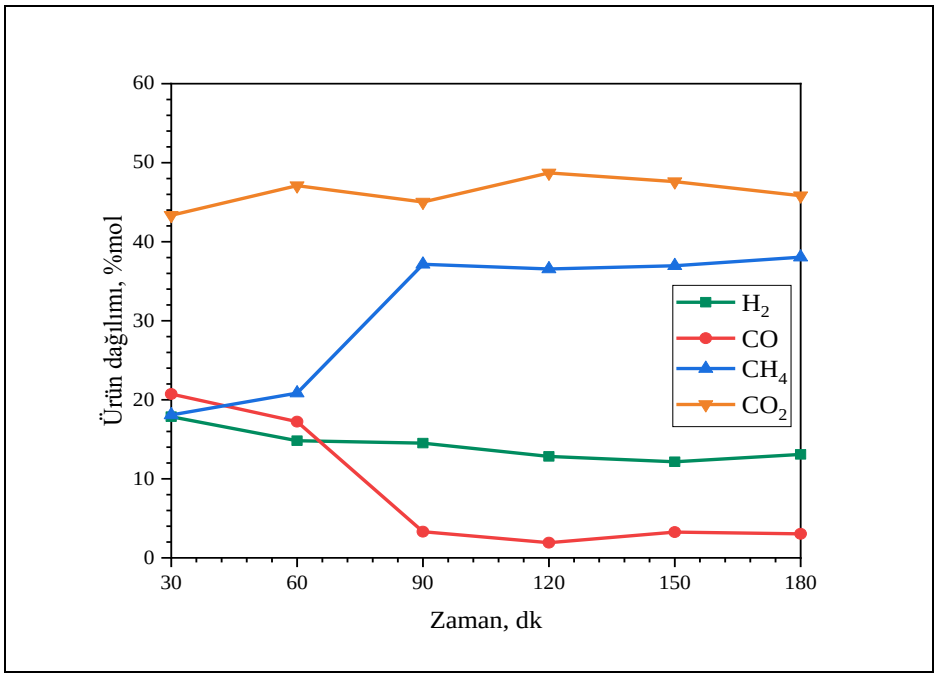
Çizelge 4.21. Asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonundan elde edilen 1Ni@ $\gamma - Al_2O_3$, 2,5Ni@ $\gamma - Al_2O_3$ve 5Ni@ $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemelerin aktivite test sonuçları

Katalizör	Reaksiyon Sıcaklığı, °C	AA Dönüşümü, %	H_2 Seçiciliği, %	Ürün Dağılımı, %			
				H_2	CO	CH_4	CO_2
1Ni@ $\gamma - Al_2O_3$	750	95	8,25	14,21	8,25	31,27	46,27
2,5Ni@ $\gamma - Al_2O_3$	750	97	67,25	57,13	19,07	0,00	23,80
5Ni@ $\gamma - Al_2O_3$	750	100	81,75	62,01	20,74	0,37	16,88

Çizelge 4.21'i ve ürün dağılım grafiklerini incelendiğinde, $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesine monometalik nikeli farklı oranlarda eklenerek elde edilen katalizörlerle hidrojen seçiciliği ve asetik asit dönüşümü saf $\gamma - Al_2O_3$ve %1 Ni içerikli $\gamma - Al_2O_3$katalizörlerine göre oldukça artmıştır. Daha düşük miktarda (%1Ni) nikel yüklenmesi düşük hidrojen verimi ve önemli ölçüde metan ve karbon dioksit gazları üretildiği gözlenmiştir. Daha yüksek oranlarda nikel ilavesi asetik asit dönüşümünü ve hidrojen verimini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. %2,5 ve %5 Ni metali yüklemesi C-C, C-H ve C-O bağlarını kırarak katalitik aktivite ve asetik asit dönüşümünü arttırmıştır [71-73]. Ni ilavesi saf $\gamma - Al_2O_3$ malzemesine göre hidrojen seçiciliği %7,5'dan %81,75 değerine arttırmıştır. Yani 1Ni@ $\gamma - Al_2O_3$ ve 5Ni@ $\gamma - Al_2O_3$ nikel içerikli alümina destekli katalizörlerle elde edilen hidrojen verimini karşılaştırıldığında %5 nikel eklenmesi hidrojen seçiciliği 10 kat arttığı görülmüştür. Bunun ile birlikte 5Ni@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörü %100 asetik asit dönüşümü ile yüksek bir aktivite performansı göstermiştir. $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesine Ni eklenmesi ürün dağılımı yüzdelerineki H_2 miktarını %13,04'ten % 62,01'e yükselttiği görülmüştür.

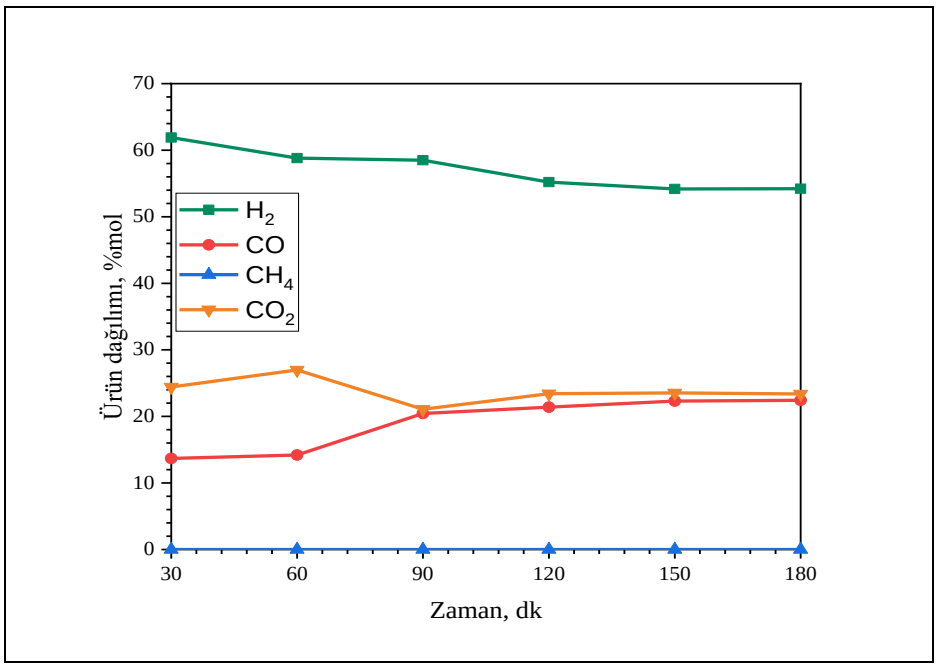
Ürün dağılım yüzdelerindeki metan miktarının %30,53'den %0,37'e azalması, nikelin C-C ve C-H bağlarını kırdığını kanıtlamakta ve dekarboksilasyon reaksiyonunun (9) azaltıldığını doğrulamaktadır.

Katalizör destek malzemesinin yapısındaki Ni miktarı kütlece %1'den %5'e hidrojen verimi %7,5'den %81,75'e artmıştır. $\gamma - Al_2O_3$ destekli %1 nikel içerikli katalizörün ürün dağılım oranları Şekil 15'te verilmiştir. Şekil 4.33 incelendiğinde, 1Ni@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile elde edilen verilere göre düşük katatlitik aktivite performansı sergilediği ancak katalizörün kararlı olduğu belirlenmiştir.



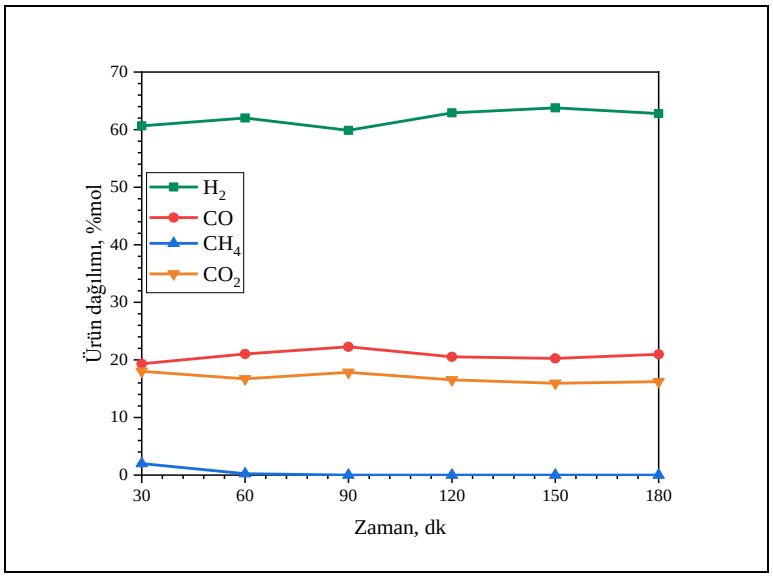
Şekil 4.33. 1Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği

Ni ilavesiyle hazırlanan 2,5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ve 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörlerin aktivite test sonucunda varılan ürün dağılım grafikleri Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'te göstertilmiştir. Bu grafiklerde nikel oranı %1'den %2,5 ve %5 değerine kadar arttırmış ve nikel yükleme etkisini incelenmiştir.



Şekil 4.34. 2,5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği

Elde sonuçlara göre nikel miktarı arttıkça, asetik asit dönüşümü, katalitik aktivite performansı ve hidrojen seçiciliği arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, %2,5 ve %5 nikel eklenmesiyle dekarboksilasyon reaksiyonu ($CH_3COOH \leftrightarrow CH_4 + CO_2$), termal parçalanma ($CH_3COOH \leftrightarrow 2H_2 + 2CO$), ters su gazı ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$) ve metanlaşma reaksiyonu ($CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$, $CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$, $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$) gibi yan reaksiyonların azaldığı ve buharlı reformlanma reaksiyonunun baskın olduğu tespit edilmiştir [70]. Asetik asit termal parçalanma reaksiyonu ($CH_3COOH \leftrightarrow 2H_2 + 2CO$) ve metanlaşma reaksiyonu($CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$, $CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$, $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$) metan ($CH_4$) oluşumuna katkıda bulunabildiği belirlenmiştir. Ürün dağılım oranı verilerine bakıldığında CH_4 yok diyecek kadar azaldığı görülmüştür. Bu amaçla, nikel katalizörü kullanılarak, düşük maliyet ile yüksek hidrojen verimi ve yüksek asetik asit dönüşümü ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile yüksek katalitik aktivite, yüksek hidrojen seçiciliği ile %100 asetik asit dönüşümü elde edilmesi, $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesinin daha küçük partikül boyutları ve nikelin destek malzemesinde daha iyi dağılımından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.35. $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği

En yüksek katalitik aktiviteyi, en yüksek hidrojen verimini ve en yüksek asetik asit dönüşümünü $5Ni@\ \gamma - Al_2O_3$ katalizörü vermiştir. $5Ni@\ \gamma - Al_2O_3$ katalizörü başlangıçta yüksek aktivitesine rağmen 90 dk'da anı bir düşüş yaşamıştır. En yüksek kristal boyutuna ve en yüksek asiditeye sahip olan bu katalizörün katalitik aktivite testinde yaşadığı bu düşüş kok oluşumu veya metal sinterleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Nikel içerikli 2,5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$, 5Ni-1Mg@ $\gamma - Al_2O_3$, 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ ve 5Ni-1La@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörlerinin aktivite test sonuçları

Asetik asidin su buharı reformlanma reaksiyonunda tek başına düşük aktive gösteren gamma-alümina katalizörünün, katalitik aktivite performansını iyileştirmek amacıyla yapısına bimetalik Ni/Mg ve Ni/La metalleri emdirme yöntemi ile ilave edilmiştir.

Literatürdeki çalışmaları incelendiğinde, katalizör yapısına birlikte emdirme yöntemi ile Mg eklenmesi ile katalizörün kok oluşumuna karşı direncini arttırılması amaçlanmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, Ni ve Mg içerikli 2,5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$, 5Ni-1Mg@ $\gamma - Al_2O_3$, 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ ve 5Ni-1La@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörleri emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen 2,5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$, 5Ni-1Mg@ $\gamma - Al_2O_3$, 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ ve 5Ni-1La@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörlerinin üç saatlik ile gerçekleştirilen aktivite test sonuçlarından elde edilen asetik asit dönüşümü, hidrojen seçiciliği ve ürün dağılım oranları Çizelge 4.22'de verilmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörünün termal ve hidrotermal kararlılığını artırmak amacıyla Mg ve La ilavesi yapılmıştır.

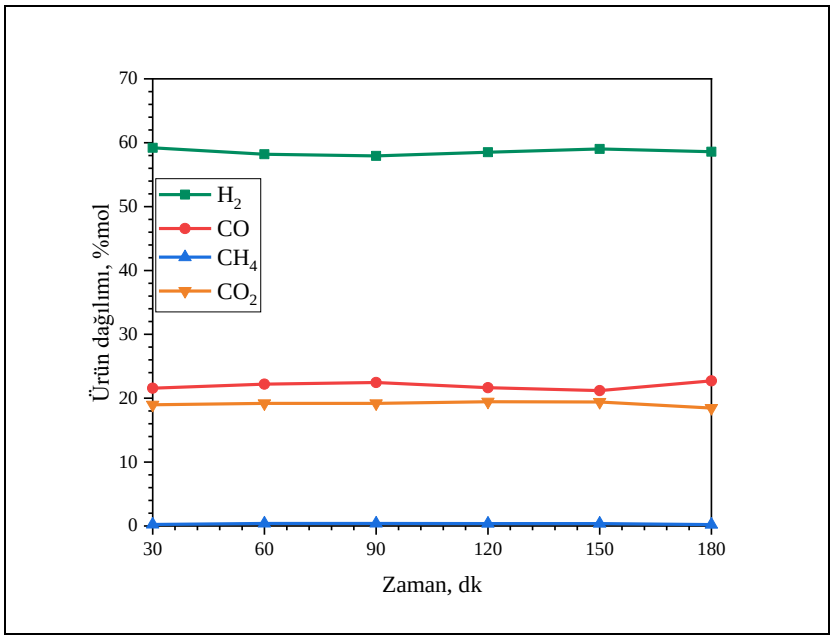
Çizelge 4.22. Asetik asit su buharlı reformlanma reaksiyonundan elde edilen 2,5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$, 5Ni-1Mg@ $\gamma - Al_2O_3$, 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ ve 5Ni-1La@$\gamma - Al_2O_3$ destek malzemelerin aktivite test sonuçları

Katalizör	Reaksiyon Sıcaklığı, °C	AA Dönüşümü, %	H_2 Seçiciliği, %	Ürün Dağılımı, %			
				H_2	CO	CH_4	CO_2
2,5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$	750	97	70,75	58,58	21,97	0,34	19,12
5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$	750	100	76,50	60,45	18,89	0,54	20,13
5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$	750	100	77,25	60,68	21,70	1,04	16,58
5Ni-1La@$\gamma - Al_2O_3$	750	100	60,75	54,81	23,43	0,29	21,47

Çizelge 4.22'yi ve ürün dağılım grafiklerini incelendiğinde,5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ malzemesine Mg ve La (1%-%3) oranlarda eklenerek Mg ve La etkilerini gözlenmeye amaçlanmıştır. 750°C'de yürütülen deneylerin yüksek asetik asit dönüşümü elde edilmiştir. 2,5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile %97 asetik asit dönüşümü elde edilirken 5Ni-1Mg@ $\gamma - Al_2O_3$, 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ ve 5Ni-1La@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörleri ile %100 asetik asit

dönüşümü elde edilmiştir. Harcanan asetik asit miktarına göre hidrojen verimleri ve ürün dağılım yüzdeleri çizelge 4.22'de verilmiştir. Nikel ve magnezyum içerikli katalizörlerle yüksek ve birbirine yakın hidrojen verimi değerleri elde edilirken Nikel ve lantan içerikli katalizör ile daha düşük hidrojen verimi bulunmuştur. 2,5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$, 5Ni-1Mg@ $\gamma - Al_2O_3$, 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ ve 5Ni-1La@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörlerinin aktivite test sonucunda elde edilen ürün dağılımındaki CO/CO_2 oranı 1'dır (Çizelge 4.22).

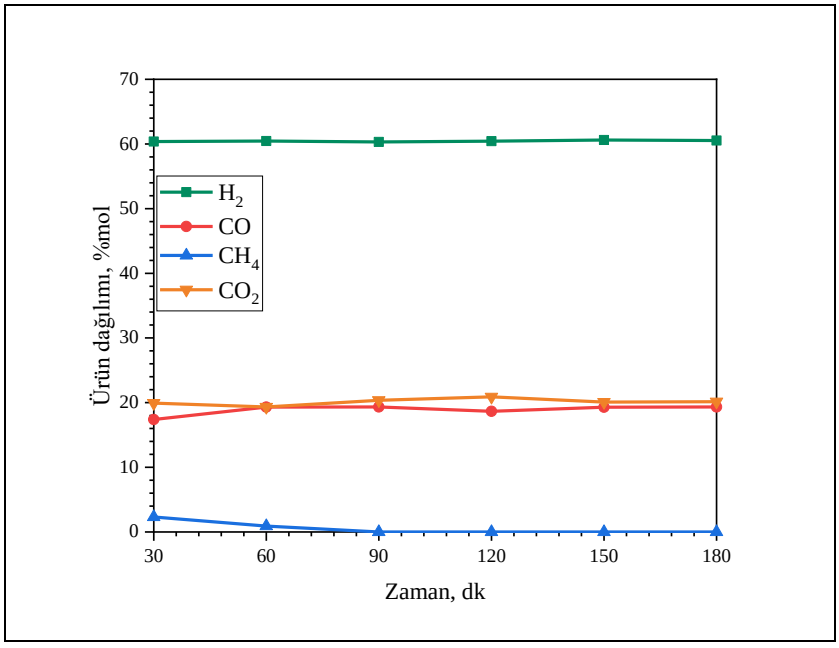
Ürün dağılım yüzdeleri incelendiğinde magnezyum oranı arttıkça metan oranı da arttığı görülmüştür. Deney koşullarında nikel ve magnezyum yüklenmesi yüksek hidrojen verimi ve düşük karbon monoksit ve karbon dioksit gazları üretildiği gözlenmiştir. Bunun ile birlikte 2,5Ni-1Mg@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörü %97 asetik asit dönüşümü ile yüksek aktivite göstermiştir (Şekil 4.36).



Şekil 4.36. 2,5Ni-1Mg@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği

Buharlı reformlanma reaksiyonunda alümina malzemesine Ni metali ile aynı anda Mg veya La metalleri eklenmesi ile hazırlanan 5Ni-1Mg@ $\gamma - Al_2O_3$, 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörlerinin aktivite testleri sonucunda, 5Ni-1Mg@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizöründe, 5Ni-3Mg@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörüne göre hidrojen veriminde önemli bir değişim gözlenmezken metan oluşumu azalmış ve %100 asetik asit elde edilmiştir. Bu sonucun doğrultusunda katalizör yüzeyindeki kok birikiminin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

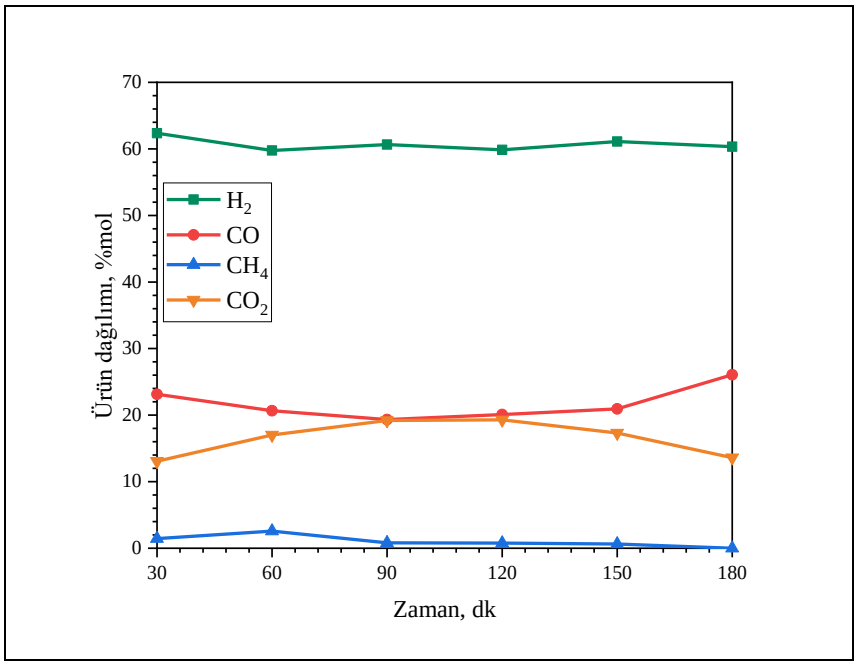
Yapılan çalışma kapsamında 1 atmosfer, 750°C sıcaklığında, AA/H2O/Ar:1/2,5/2 besleme mol oranında 3 saat süre ile gerçekleştirilen asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonu sonucunda, emdirme yöntemi ile sentezlenen 5Ni-1Mg@ $\gamma - Al_2O_3$ ve 5Ni-3Mg@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörleri diğer katalizörlerden daha iyi hidrojen seçiciliği, yüksek asetik asit dönüşümü ve yüksek termal kararlılığının verdiği görülmektedir. Bu kapsamda, Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de verilen 5Ni-1Mg@ $\gamma - Al_2O_3$ ve 5Ni-3Mg@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörlerinin ürün dağılım grafiklerine bakıldığında katalizörün yapısına eklenen alkali metali magnezyumun katalizörün katalitik aktivitesini teşvik ettiği ve termal kararlılığı arttırdığı görülmüştür. Şekil 4.39'da verilen 5Ni-1La@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ürün dağılım oranları 5Ni-1Mg@ $\gamma - Al_2O_3$ ve 5Ni-3Mg@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörlerine göre düşük performans göstermiş ancak katalizörün aktif ve kararlı olduğu belirlenmiştir.



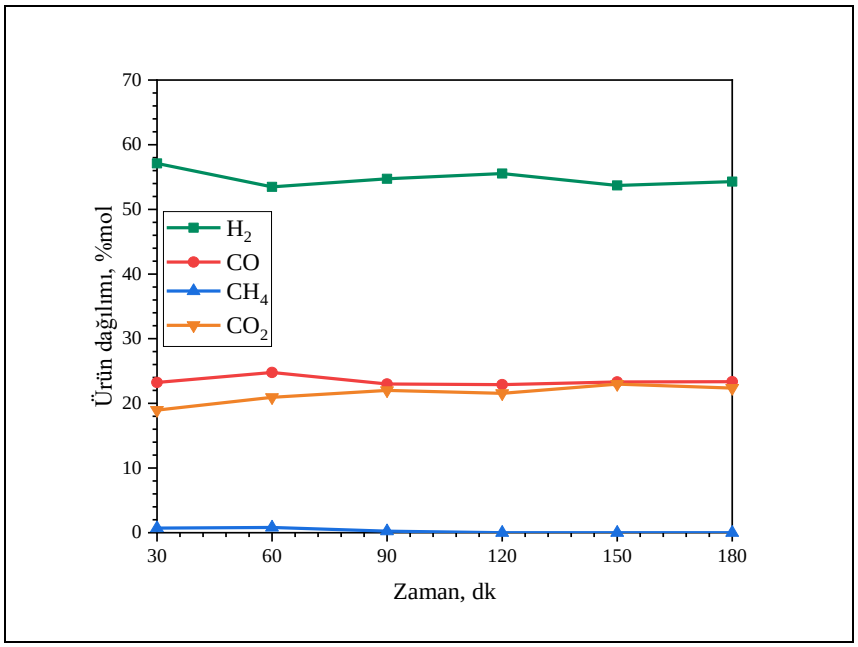
Şekil 4.37. 5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği

En yüksek katalitik aktivite, en yüksek hidrojen verimi ve en yüksek asetik asit dönüşümü ve en yüksek termal kararlığı 5Ni-1Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü göstermiştir. Nikel içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörleri ile gerçekleştirilen aktivite testleri sonucundan elde edilen hidrojen seçiciliği ve ürün dağılım yüzdeleri Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'de verilmiştir.

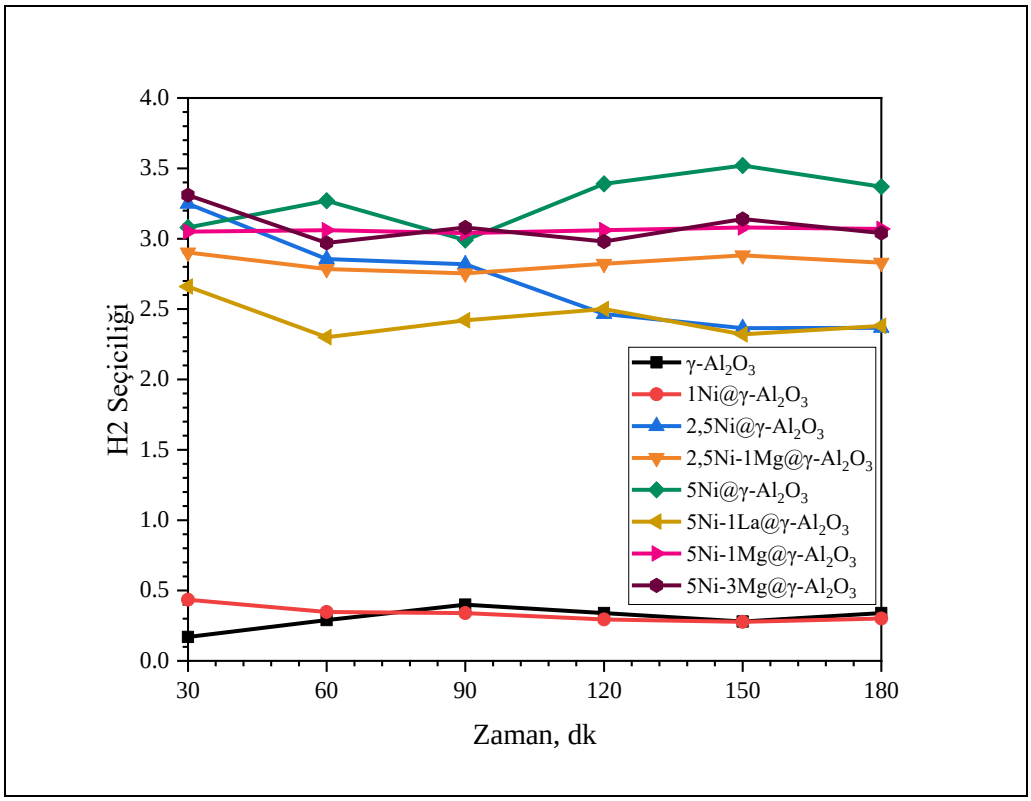
Bu grafikleri incelendiğinde, H_2 seçiciliği, ürün dağılımı yüzdelerinin artan Ni yüzdesi ile arttığı, $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörleri çok aktif ve kararlı olduğu görülmüştür.



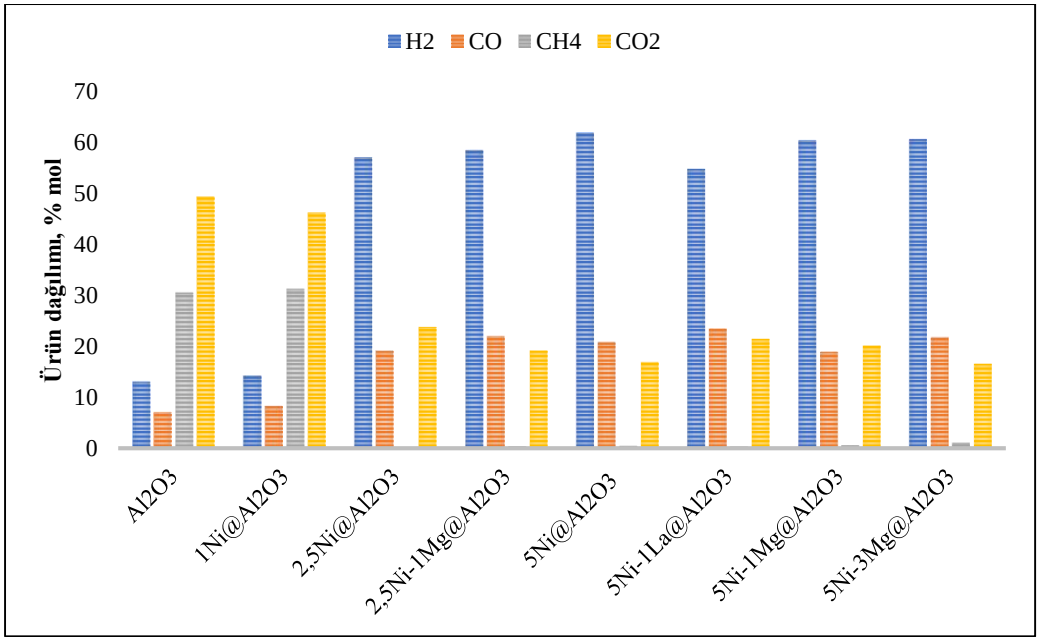
Şekil 4.38. 5Ni-3Mg@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği



Şekil 4.39. 5Ni-1La@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörün asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda oluşan ürün dağılım grafiği



Şekil 4.40. Nikel içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerin asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda elde edilen ürün seçiciliğin karşılaştırılma grafiği



Şekil 4.41. Nikel içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerin asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda elde edilen ürün dağılımın karşılaştırılma grafiği

Nikel içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli malzemenin sıcaklık etkisi

Asetik asitin su buharı ile reformlanma reaksiyonu endotermik bir reaksiyondur (ΔH = 134,77 kJ/mol, 298 k'da) ve kullanılacak katalizör yüksek termal dayanım göstermelidir. Termodinamik açıdan tamamen uygulanabilirdir ve yüksek sıcaklıklarda iyi performans sağladığı bilinmektedir. Literatür çalışmalarına göre yüksek sıcaklıklarda hidrojence zengin sentez gazı oluşurken, düşük sıcaklıklarda ana ürün olarak metan, karbon dioksit ve karbon monoksit oluşumaktadır. Deney sonrası varılan ürün dağılım grafikleri Ek-8'de verilmiştir.

$\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörler arasında en iyi katalitik aktiviteyi perforşansı segileyen $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörünün aktivitesi farklı deney sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörü varlığında deney sıcaklığının etkisini araştırabilmek amacıyla üç farklı reaksiyon sıcaklığında (550°C, 650°C , 750°C'de) aktivite testleri yürütülmüştür. Aktivite test çalışmaları atmosferik basınçta ve sabit besleme mol oranında (AA/H_2O/Ar: 1/2,5/2) yapılmıştır. $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile yürütülen asetik asit su buharı ile reformlama reaksiyonu ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen aktivite test çalışmalarından elde edilen ürün dağılım yüzdeleri, asetik asit dönüşümleri ve hidrojen seçiciliği Çizelge 4.23'te verilmiştir.

Çizelge 4.23. $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 550°C, 650°C ve 750°C sıcaklarında gerçekleştirilen aktivite test sonuçları

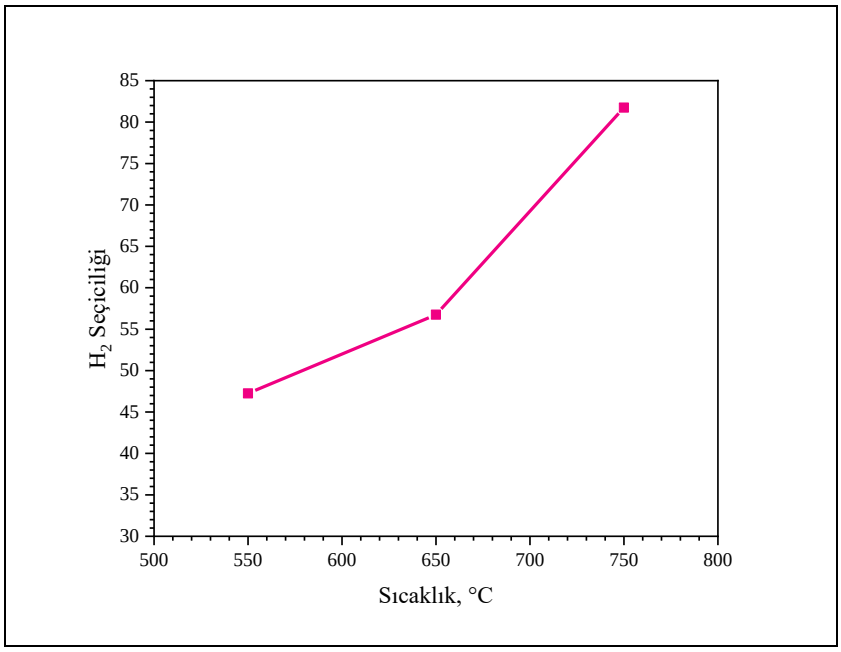
Katalizör	Reaksiyon Sıcaklığı, °C	AA Dönüşümü,%	H_2 Seçiciliği,%	Ürün Dağılımı, %			
				H_2	CO	CH_4	CO_2
$5Ni@\gamma - Al_2O_3$	550	94	47,25	48,33	8,950	2,23	40,50
$5Ni@\gamma - Al_2O_3$	650	98	56,75	53,09	18,53	1,60	26,78
$5Ni@\gamma - Al_2O_3$	750	100	81,75	62,01	20,74	0,37	16,88

Reaksiyon sıcaklığının $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörü için asetik asit dönüşüm seviyesini önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür. Düşük reaksiyon sıcaklığında (550°C), asetik asit dönüşümü %94 olarak elde edilirken önemli miktarda CO_2 ve H_2 üretilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 650°C 'ye yükseltilmesi, hidrojen seçiciliği üzerinde olumlu etkiler gözlenmiştir.

$5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörüyle 650°C'de %98 asetik asit dönüşümü elde edilirken 750°C sıcaklığında %100 olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.23'te elde edilen ürün dağılım yüzdeleri bakıldığında düşük sıcaklıklarda metan ve karbondioksit yüksek oranda ütretilmişti. Sıcaklık 550°C'den 750°C'ye çıktığında, metan ve karbondioksit seçiciliğinin azalmasıyla birlikte hidrojen ve karbon monoksit için seçicilik arttığı görülmüştür. Ürün dağılımındaki (Çizelge 4.23) metan ve karbon dioksit gazlarının oranlarındaki bu azalış ekzotermik bir reaksiyon olan asetik asitin dekarboksilasyon (9) reaksiyonun düşük sıcaklıkta termodinamik olarak daha seçici olduğundan kaynaklanmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça, CO oranının da H_2 verimine paralel olarak kademeli artması termal parçalanma (7) ve ters su gazı (3) reaksiyonlarının meydana gelmesi sonucundan oluşmaktadır. Şekil 4.42'de $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 3 farklı reaksiyon sıcaklığında yürütülen asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda elde edilen H_2 seçiciliği grafığı verilmiştir. Beklendiği gibi, asetik asit dönüşümünün ve hidrojen seçiciliğinin artan sıcaklıkla birlikte arttığı gözlenmiştir. C_2 ürünlerinin miktarı düşük seviyedeyken CH_4 seviyesinin düşmesi metanlaşma reaksiyonunun dengesinde H_2 üretimine doğru kaymayı göstermektedir. Şekil 4.43'te $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 3 farklı reaksiyon sıcaklıklığında yürütülen asetik asit buharlı reformlama reaksiyonunun aktivite test sonucunda elde edilen H_2 dağılım grafiği verilmiştir.

Reaksiyon sıcaklığı yükselttikçe, elde edilen sonuçlara göre, H_2 dağılım yüzdelerinin yükseldiği görülmüştür. $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörün, AA/H2O/Ar : 1/2,5/2 besleme mol oranında, 3 ssat süre ile 3 farklı reaksiyon sıcaklarda (550°C, 650°C ve 750°C) daha aktif ve stabil bir katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

Bu sonuçlar doğrultusunda, Ni katalizörünün yüzey alanı, partikül boyutu ve yüksek dağılımı, gamma alümina desteği üzerinde desteklenen Ni katalizörünün yüksek asetik asit reformlama reaksiyonunun meydana gelmesi için katkıda bulunduğu ve katalitik aktivite üzerinde de önemli bir rol oynadığı desteklemektedir. Yukarıdaki karakterizasyon sonuçlarının (BET, XRD ve SEM) kanıtladığı gibi, $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörünün yüksek yüzey alanına ve küçük partikül boyutlarına sahiptir, bu durumun reaktanların adsorpsiyonunu etkili bir şekilde kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, alümina desteği, katalitik performansı hızlandırabilecek yüksek bir elektron transfer özelliğine sahiptir. Bu nedenle, gamma alümina desteği üzerindeki Ni katalizörü, düşük sıcaklıklarda bile daha yüksek bir katalitik performans sergilemiştir.



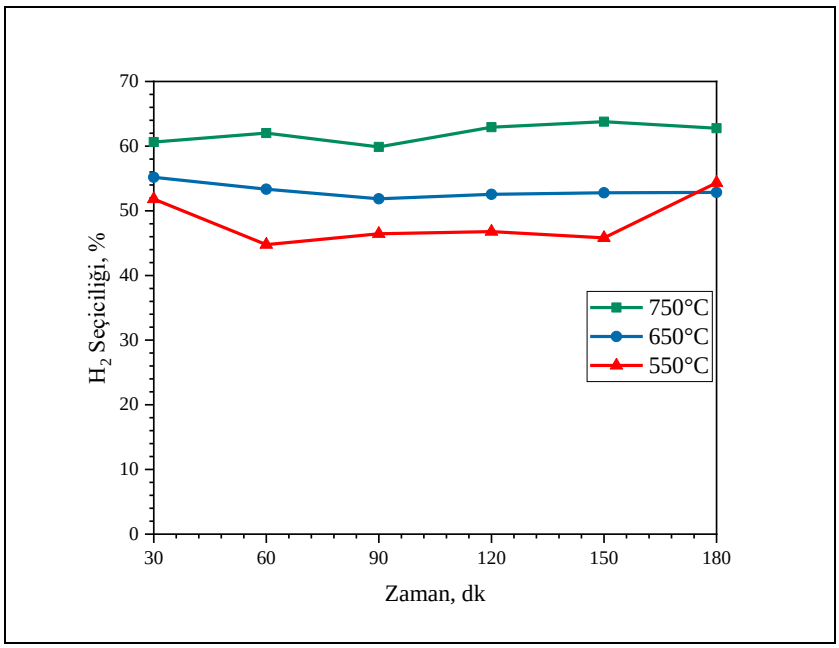
Şekil 4.42. $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 3 farklı sıcaklıkla yürütülen asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda elde edilen H_2 seçiciliğin değişim grafiği

Üç farklı reaksiyon sıcaklıklarında yürütülen aktivite test çalışmalarında en yüksek hidrojen verimi 750°C'de elde edilmiştir. Buna göre, 700°C sıcaklığı üzerine maksimum hidrojen seçiciliğine varılmıştır. Deneysel çalışmalar neticesinde 750°C'de daha iyi performans elde edilmesi ve aynı zamanda termodinamik çalışmlar sonucunda da bu sıcaklıkta yüksek dönüşüm ve seçicilik beklenmesi nedeniyle bundan sonraki çalışmalarda reaksiyon sıcaklığı olarak 750°C seçilmiştir.

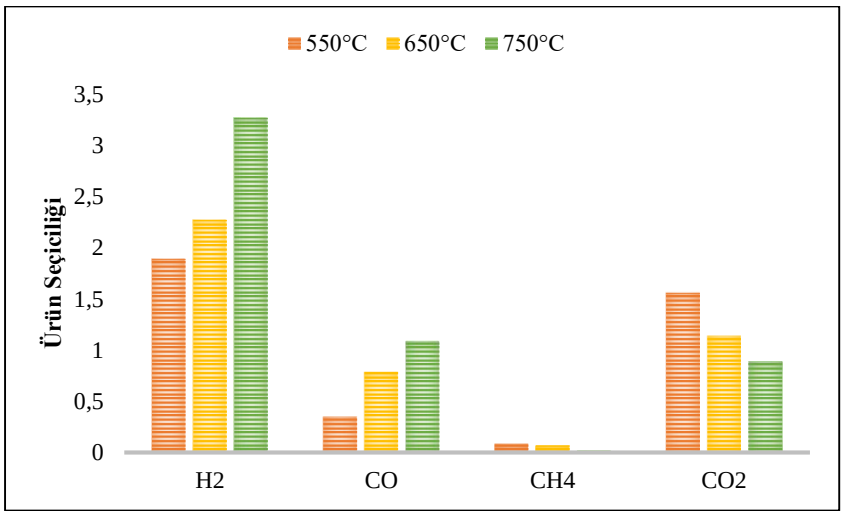
Sıcaklık, buharlı reformlanma reaksiyonu için önemli proses parametrelerinden biridir. Hidrojen seçiciliği, ağırlıkça %10'luk asetik asit konsantrasyonu için 550 ile 750°C arasında değişen reaksiyon sıcaklığının fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Asetik asitin buharlı reformlama reaksiyonu için seçiciliğin (CO, CO_2, CH_4) ve verimin (H_2) termodinamik analizi de farklı sıcaklık, Ni yükleme oranı ve asetik asit konsantrasyonunda yapılmıştır. Bu analizden, H_2 veriminin sıcaklıkla arttığı ve 750°C'de, 1 atm basınçta ve ağırlıkça %10 asetik asit konsantrasyonunda maksimum %81,75'e ulaştığı bulunmuştur. Reaksiyon sıcaklığının artması, H_2 verimini azalttığı ancak metanlaşma reaksiyonunu teşvik ettiği belirlenmiştir.

Reaksiyon sıcaklığının artmasıyla birlikte CO seçiciliğinin artması ters su gazı reaksiyonundan kaynaklandığı ancak CH_4 seçiciliğinin sıcaklıkla azalması yüksek sıcaklıkta buharlı reformlanma reaksiyonu uygun olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sıcaklık arttıkça CO_2 seçiciliğin azalması, yüksek sıcaklıklarda termal parçalanma ve dekarboksilasyon reaksiyonlarının azalmasından kaynaklanmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı 550°C'den 750°C'ye yükselttikçe, $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörü için asetik asit dönüşüm seviyesi %94'tan %100'e kadar yükselttiği görülmüştür. Sonuç olarak, asetik asit dönüşümü üzerinde sıcaklığın önemli bir etkisi olmadığı ancak H_2 seçiciliğinde önemli etkisi olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.43. $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 3 farklı sıcaklıkla yürütülen asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda elde edilen H_2 dağılım grafiği



Şekil 4.44. $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 3 farklı sıcaklıkla yürütülen asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda elde edilen ürün seçicilik grafiği

$\gamma - Al_2O_3$ destekli nikel içerikli malzemelerin nikel yükleme etkisi

Asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonuyla hidrojen üretimi için farklı nikel yükleme ekisi (1-%5) 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü üzerine 750°C'de, atmosferik basınçta ve AA/su/Ar: 1/2,5/2 besleme mol oranında konvensiyonel dolgulu kolon reaksiyon sisteminde incelenmiştir. Üç farklı nikel yüklemesi (%1, %2,5 ve %5) ile asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonunun yürütülmesi, nikel yüklemesinin reformasyon ürünlerinin dağılımı ve kok oluşumu üzerindeki etkilerini ölçmek için (1-%5)Ni@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörü üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Literatür çalışmaları, Ni katalizörünün katalitik seçiciliği ve stabilitesi, nikel yükleme oranı, promotörler, destek malzemeler, katalizör hazırlama prosedürü ve deneysel koşullar gibi birçok faktörden etkilendiği bildirilmektedir. Ni bazlı katalizörler, çok düşük maliyetleri nedeniyle endüstriyel uygulamalarda daha umut verici olduğu bildirilmiştir. Ancak Ni bazlı katalizörler seçici olmadığından koklaşmaya maruz kalabilir ve bu da buharlı reformlanma reaksiyonunun verimliliğini düşürmektedir.

Bu çalışma kapsamında, nikel yüklemesi destek üzerindeki nikel dağılımını önemli ölçüde etkilediğinden, nikel yüklemesinin Ni katalizörlerinin katalitik davranışları üzerindeki etkilerine odaklanılmıştır. Nikel yüklemesinin asetik asitin buharlı reformlama reaksiyonu üzerindeki etkileri bazı araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, kok oluşumu en aza indirilen ve hidrojen üretiminin maksimize edilen farklı destekler üzerinde optimum bir nikel oranı bulunmaktadır. Destek üzerindeki nikel yüklemesi, nikelin destek ile etkileşimini ve destek üzerindeki nikel dağılımını etkilemiştir (Ni partikül boyutları), bu durumun, buharlı reformlanma reaksiyonu sırasında katalitik davranışları daha da etkilediği görülmüştür.

Farklı oranlarda Nikel yüklemesi (1-%5)Ni@ $\gamma - Al_2O_3$ ile gerçekleştirilen katalitik aktivite test sonuçlarında elde edilen asetik asit dönüşümü, hidrojen seçiciliği ve ürün dağılım oranları Çizelge 4.24'te verilmiştir. Çizelge 4.24'ü ve ürün dağılım grafiklerini incelendiğinde, $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesine monometalik nikeli farklı oranlarda (1-%5) eklenerek elde edilen katalizörlerle hidrojen seçiciliği, asetik asit dönüşümü ve katalitik aktivite performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Daha düşük miktarda (%1Ni) nikel yüklenmesi düşük hidrojen verimi ve önemli ölçüde metan ve karbon dioksit gazların

üretimini teşvik ettiği gözlenmiştir. Daha yüksek oranlarda nikel ilavesi asetik asit dönüşümünü ve hidrojen verimini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Sonuç olarak Çizelge 4.24'te gösterildiği gibi, nikel yüklemesi, katalitik aktiviteyi ve seçiciliği önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Kütlece %1 ve/veya %2,5 oranında nikel yüklemesinin varlığında yürütülen buharlı reformlanma reaksiyonu katalitik aktiviteyi teşvik ettiği, ancak buharlı reformlama reaksiyonu için yeterli aktif sitelerin bulunmamasından dolayı sınırlı katalitik aktivite göstermiştir.

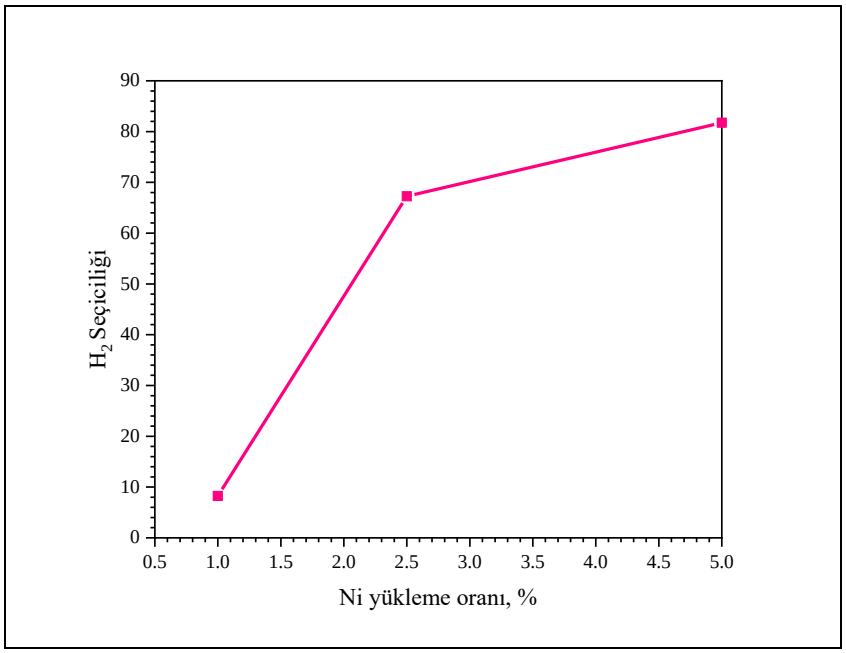
Nikel yüklemesinin kütlece %5'e arttırılması, buharlı reformlanma reaksiyonunun aktivitesini önemli ölçüde geliştirdiği gözlenmiştir. Ürün dağılımı oranları incelendiğinde, Ni yükleme yüzdesi arttıkça hidrojen ve karbon monoksit seçiciliği arttığı ancak metan ve karbon dioksit seçicilik oranlarının azaldığı görülmüştür. Metan, buharlı reformlanma reaksiyonunda bir yan üründür ve yeterli aktif metal siteleri sunulduğunda buharlı reformlanma yoluyla kolayca elimine edilebilmektedir. Deney sonrası varılan ürün dağılım grafikleri Ek-9'da ve yüklenen metallerin miktarı örnek hesaplaması EK-6'da verilmiştir.

Çizelge 4.24. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu ile 3 farklı besleme molar oranı (1-%5) ile elde edilen Ni@$\gamma - Al_2O_3$ destek katalizörün üzerine aktivite test sonuçları

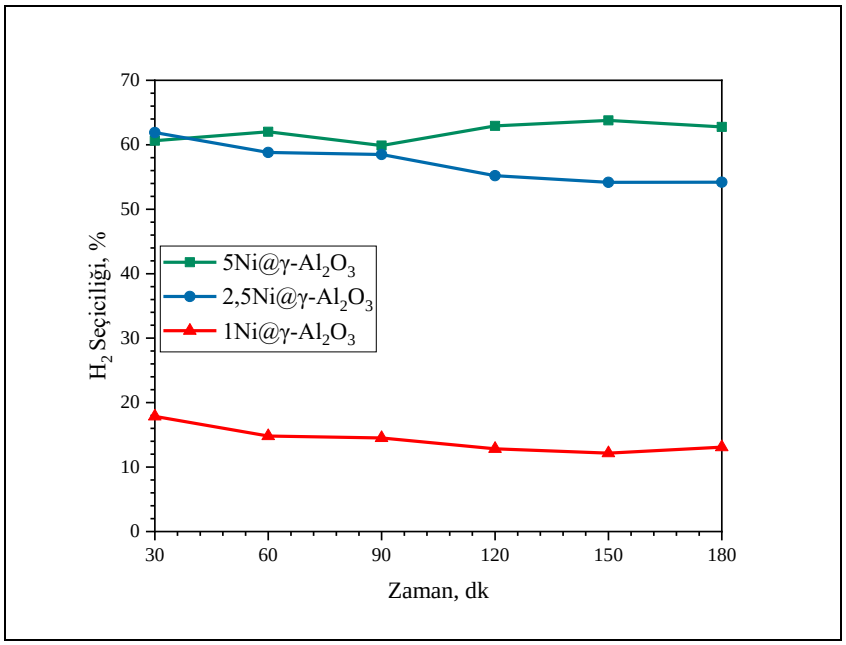
Katalizör	Ni yükleme Oranı, %	AA Dönüşümü,%	H_2 Seçiciliği,%	Ürün Dağılımı, %			
				H_2	CO	CH_4	CO_2
1Ni@ $\gamma - Al_2O_3$	1	95	8,25	14,21	8,25	31,27	46,27
2,5Ni@ $\gamma - Al_2O_3$	2,5	97	67,25	57,13	19,07	0,00	23,80
5Ni@ $\gamma - Al_2O_3$	5	100	81,75	62,01	20,74	0,37	16,88

5Ni@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile maksimum hidrojen seçiciliği 750°C'da elde edilmiş ve nikel yüklemesindaki daha fazla artış, karbon oluşumuna neden olmaktadır. 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü %100 asetik asit dönüşümü ile yüksek bir aktivite performansı göstermiştir. Şekil 4.45'te farklı nikel yükleme oranında (1-%5)Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile yürütülen asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunun aktivite test sonucunda elde edilen H_2 seçiciliği grafığı verilmiştir. Beklendiği gibi, asetik asit dönüşümü ve hidrojen seçiciliği artan Ni yüzdesi ile arttığı gözlenmiştir. Katalizör destek malzemesinin yapısındaki Ni miktarı kütlece %1'den %5'e hidrojen verimi %8,25'den %81,75'e artmıştır. $\gamma - Al_2O_3$ destekli (%1-%5) nikel içerikli katalizörün ürün dağılım oranları Şekil 4.44'te verilmiştir.

Üç farklı nikel yüzdesi ile yürütülen aktivite test çalışmalarında en yüksek hidrojen verimi %5 Ni ile elde edilmiştir. Bu göre, %5 Ni yüklemesi üzerine maksimum hidrojen seçiciliğine varılmıştır. Bu nedenle, %5 Ni yükleme oranı daha iyi performans gösterdiğinden bundan sonraki çalışmalarda Ni oranı olarak %5 içerikli Ni katalizörleri seçilmiştir.



Şekil 4.45. (1-%5)Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 3 farklı nikel yükleme oranlarıyla yürütülen asetik aktivite test sonucunda elde edilen H_2 seçicilik grafiği



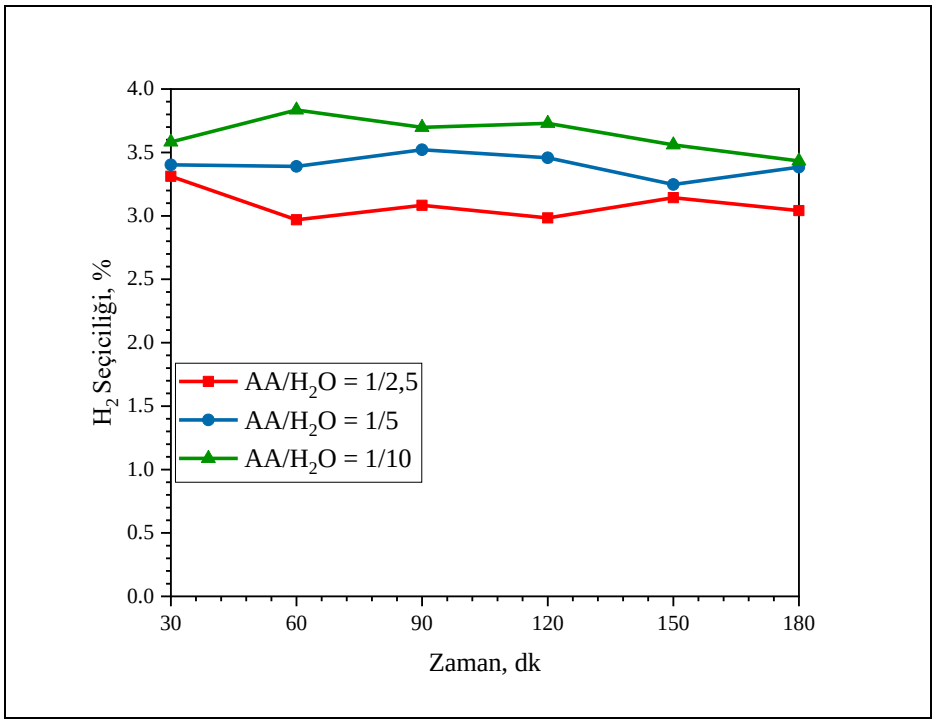
Şekil 4.46. (1-%5)Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 3 farklı nikel yükleme oranıyla yürütülen aktivite test sonucunda elde edilen H_2 dağılım grafiği

$\gamma - Al_2O_3$ destekli nikel içerikli malzemelerin besleme molar oranının etkisi

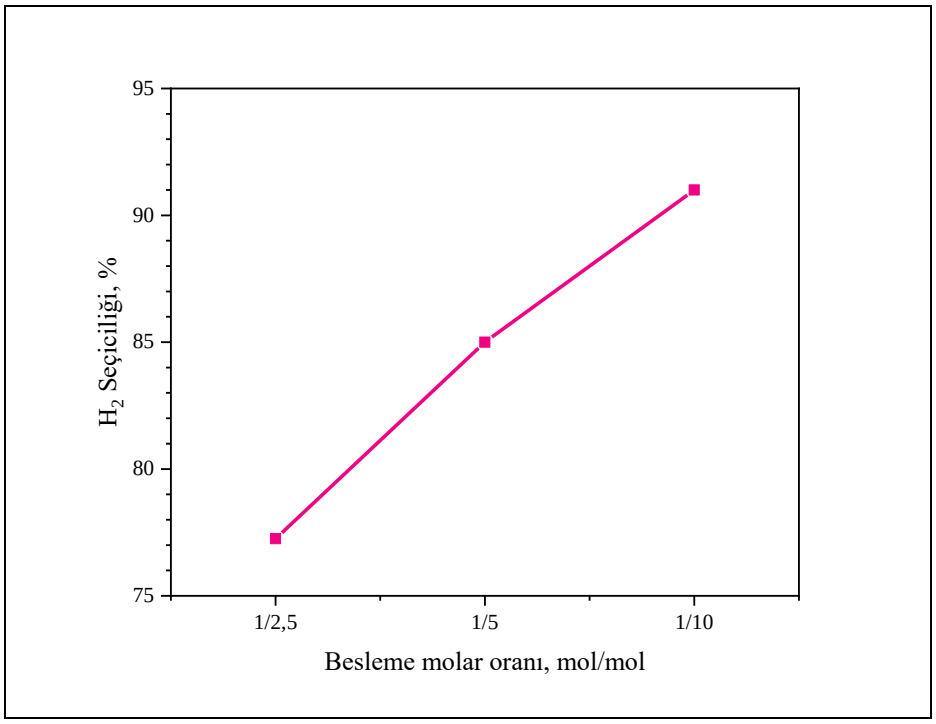
Buharlı reformlanma reaksiyonunun üzerine besleme molar oranının etkisini incelemek için üç farklı molar oranlarında (AA/H_2O: 1/2,5; 1/5 ve 1/10) yürütülmüştür. Bu çalışmada yürütülen deneyler 82,5 mL/dk toplam akış hızında, 750 °C reaksiyon sıcaklığında, 3 saat süreyle en iyi katalitik aktiviteyi sergileyen 5Ni-3Mg@γ-Al_2O_3 katalizörü varlığında incelenmiştir. Beslemedeki asetik asit oranını sabit tutarak sadece suyun molar kompozisyonu değiştirilmiştir. Farklı besleme oranlarında gerçekleştirilen deneylerin sonucunda elde edilen H_2 seçiciliği, asetik asit dönüşümleri ve ürün dağılım yüzdeleri Çizelge 4.25'te verilmiştir. Çizelge 4.25'e bakıldığında, su miktarı arttıkça, ürün dağılımı yüzdelerinde CO oranının azaldığı, CO_2 ve H_2 oranlarının arttığı görülmüştür. CH_4 değerlerinde önemli bir değişim görülmediği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, beslemedeki su oranı artması ile artan H_2 ve CO_2 yüzdeleri asetik asit buharlı reformlama (2) ve ters su-gazı reaksiyonları (3) daha baskın hale geldiğini kanıtlamaktadır. Buna ek olarak, beslemedeki su miktarı yükseltmesi ile asetik asit dönüşüm değerlerinde hiç bir değişim görülmezken hidrojen seçiciliği %77,25'den 91'e kadar arttığını görülmüştür. Bu sonuç, termodinamik denge hesaplamalarıyla elde edilen sonuçlarla birbirlerini desteklediği belirlenmiştir. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü varlığında farklı besleme molar oranında elde edilen H_2 seçiciliği değerleri ve farklı besleme oranlarında değişen H_2 seçiciliği grafikleri Şekil 4.47 ve Şekil 4.48'de verilmiştir. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile yürütülen deneyleri 3 saat boyunca çok aktif ve kararlı olduğu belirlenmiştir. Deney sonrası varılan ürün dağılım grafikleri Ek-10'da ve sıvı karışımın örnek akış hızı hesaplaması Ek-5'te verilmiştir.

Çizelge 4.25. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu ile 3 farklı besleme molar oranı ile elde edilen 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü üzerine aktivite test sonuçları

Katalizör	Besleme molar oranı, %	AA Dönüşümü,%	H_2 Seçiciliği,%	Ürün Dağılımı, %			
				H_2	CO	CH_4	CO_2
5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$	1/2,5	100	77,25	60,68	21,7	1,04	16,58
5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$	1/5	100	85,00	62,96	8,24	0,00	28,81
5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$	1/10	100	91,00	64,52	7,27	0,00	28,21



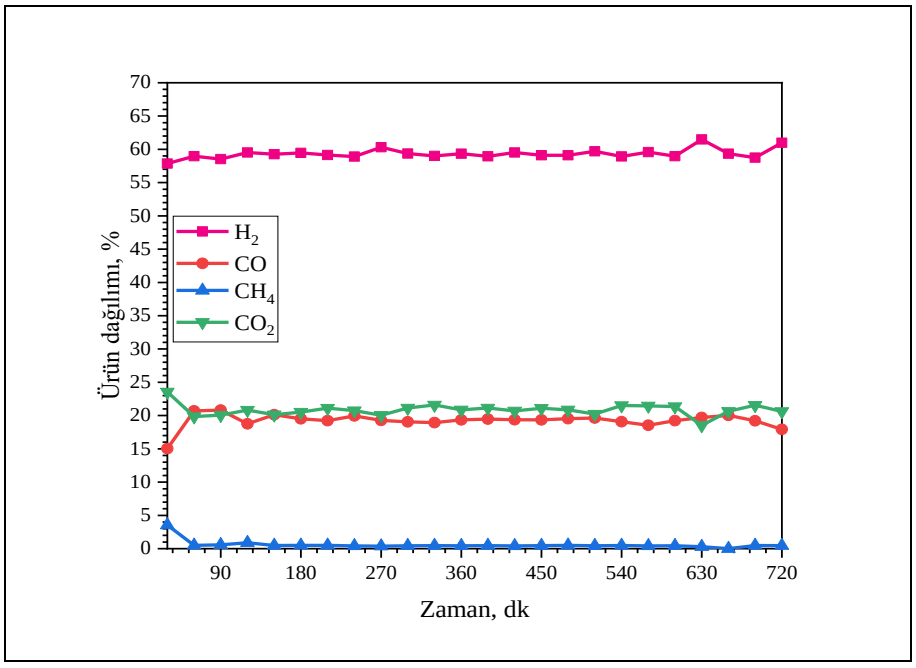
Şekil 4.47. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 3 farklı besleme molar oranlarda yürütülen aktivite test sonucunda elde edilen H_2 dağılım grafiği



Şekil 4.48. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 3 farklı besleme molar oranlarda yürütülen asetik asit aktivite test sonucunda elde edilen H_2 seçicilik grafiği

Uzun ömürlülük aktivite test çalışması

Asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunda en iyi katalitik aktivite gösteren ve kok oluşumuna dirençli olan mezogözenekli 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü varlığında stabilite test çalışması 12 saat süreyle yürütülmüştür. Şekil 4.49'da 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile 750 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen uzun ömürlü deney sonucunda elde edilen hidrojen seçiciliği verilmiştir. Optimum besleme molar oranında (AA/H_2O/Ar:1/2.5/2) test edilen 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü, 12 saat boyunca tam asetik asit dönüşümü verdiğini belirlenmiştir. Ayrıca, mezogözenekli 5Ni-3Mg@γ-Al_2O_3 katalizörün varlığında elde edilen mükemmel termal karalılığı, mezogözenekli γ-Al_2O_3 destek malzemesinin üstün özelliği reaktant ve ürünler arasında sağladığı kütle transferinden kaynaklandığını düşünülmektedir. Bu umut verici katalizör ile yüksek katalitik aktivite, yüksek termal karalılık ile %73 hidrojen seçiciliği elde edilmiştir. Deney esnasında, 630. dakika sonrasında görülen düşüş, katalizörün yüzeyinde biriken kokdan kaynaklanmıştır. Sonuç olarak, mezogözenekli 5Ni-3Mg@γ-Al_2O_3 katalizörü yüksek katalitik sabilite ile yüksek termal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir. Deney sonrası varılan ürün dağılım grafikleri Ek-11'de verilmiştir.



Şekil 4.49. 5Ni-3Mg@γ-Al_2O_3 katalizörü ile yürütülen stabilite test sonucunda elde edilen ürün dağılım grafiği

4.3. Kok Oluşum Analizi

Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu gerçekleşirken bazı yan reaksiyonlar sonucu katalizörün aktif bölgelerini tıkanmasıyla katalizörün deaktivasyonuna neden olabilmektedir. Katalitik aktivite testleri esnasında, zaman ilerledikçe katalizörlerin aktifliğinde azalma meydana gelmekte ve buna deaktivasyon denmektedir. Katalizörün aktiflik kaybı üç ana nedenden meydana gelmektedir. Bunlardan yaşlanma, zehirlenme ve koklaşmadır [74-76]. Deaktivasyon, kristal yüzeyinin zamanla yavaş yavaş değişmesi veya katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerin yabancı maddelerle kaplanması şeklinde olabilmekte(Yaşlanma), bir maddenin aktif merkezlerde tersinmez şekilde birikmesiyle (Zehirlenme), tüm katalizör yüzeyinin karbonlaşması veya maddelerin kirlenmesiyle oluşabilmektedir (Koklaşma) [77]. Bu çalışmada, deney sırasında yüksek sıcaklıklarda metan parçalanma (16) ve düşük sıcaklıklarda Boudourad (15) reaksiyonlarının meydana gelmesi ile katalizörün deaktivasyonuna neden olan kok oluşabilmektedir.

Biyokütleden küçük ölçekte hidrojen üretimi daha fazla araştırma gerektirmektedir. Bununla birlikte, asetik asit buharlı reformlama reaksiyonunun uygulanmasında karşılaşılan en önemli sorun, nikel bazlı katalizörün, kok oluşumu ile hızlı bir şekilde deaktivasyonudur. Karbon birikimine dirençli ve uzun süre stabil çalışma gösterecek sağlam nikel bazlı katalizörlerin geliştirilmesi amacıyla Ni bazlı katalizörlerin kok birikimi sorununu en aza indirmek için birkaç strateji incelenmiştir. Bu bağlamda, kok oluşumunu azaltmak veya ortadan kaldırmak için yenilikçi destek malzemeleri, geliştirilmiş Ni dispersiyonu, alkalinite katılması ve promotörlerin kullanımı uygulanmıştır. En etkili yaklaşımlardan biri, bazik oksitler (alkali metaller) destek malzemenin yapısına ilavesi ile sağlam nikel bazlı katalizörlerin geliştirilmeyi içermektedir [78]. Bu çalışmada, promotör olarak Mg kullanılması, alümina destek malzemesinin termal stabilitesi, $MgAl_2O_4$ spinel oluşumu ve yüzey bazikliği gibi fizikokimyasal özelliklerini etkilediği belirlenmiştir. Literatür çalışmaları, destek malzemesinin asitlik-bazlığının, katalizör aktivitesi ve kok birikimi üzerinde önemli etkileri olduğunu göstermiştir [79]. Alümina desteğin yüzey asidik özellikleri, katalizörün daha yüksek aktivite sergilemesine yardımcı olabilir; ancak, karbon birikmesine neden olabilmektedir. Güçlü bir bazikliğe sahip olan metal oksitlerle kaplayarak alümina desteğinin güçlü Lewis bazikliğinde bir artış, katalizörün CO_2'yi kimyasal adsorpsiyon yeteneğini artıracağı bildirilmiştir [80].

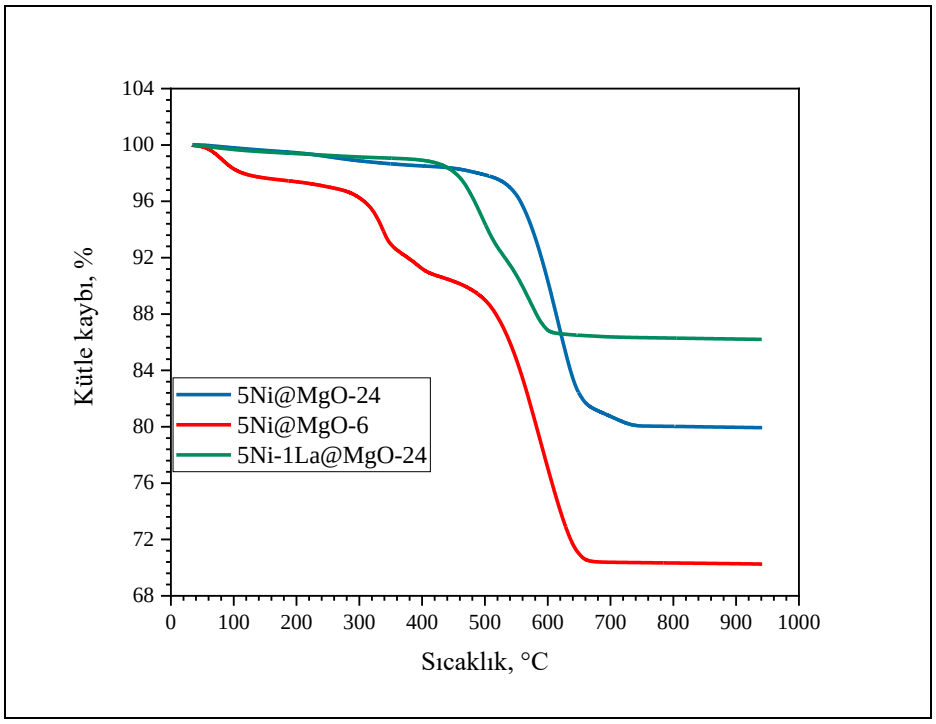
4.3.1. MgO destekli katalizörler

Reaksiyon sonrası katalizör üzerinde biriken karbon türünü ve miktarını tespit etmek amacıyla TGA-DTA analizi gerçekleştirmiş. TGA-DTA analizleri kuru hava ortamında yürütülmüştür. Literatür çalışmaları incelendiğinde, farklı sıcaklıklarda farklı karbon türleri meydana geldiği belirlenmiştir. Grafit karbon tipinin 750 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda oluşurken, amorf karbon 450 °C ve düşük sıcaklıklarda oluştuğu ve filament karbon türünün ise 450 °C ile 750 °C arasında meydana geldiği belirlenmiştir.

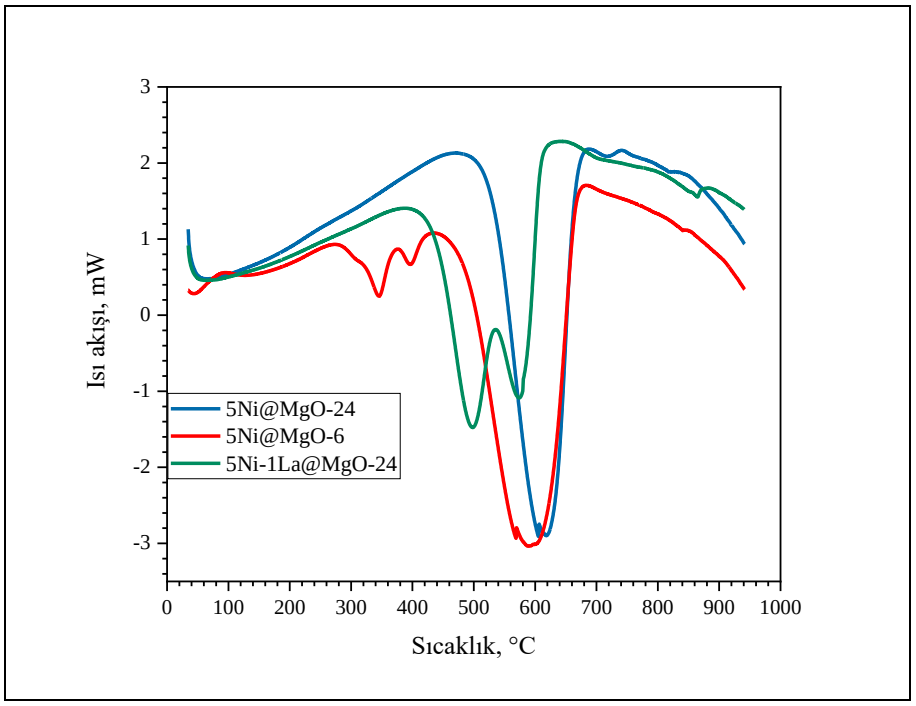
Asetik asit su buharı ile reformlanma reaksiyonunda 750 °C sıcaklığında 3 saat sürele yürütülen MgO-24 ve MgO-6 destekli Ni-La içerikli katalizörlerin TGA-DTA analiz sonuçları Şekil 4.50 ve Şekil 4.51'de verilmiştir. Şekil 4.50'de 300℃ sıcaklığa kadar olan başlangıç kütle kayıplarının yapıdaki nemin, uçucu maddeler veya katalizör yüzeyinde adsorplanan karbondioksitin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sıcaklıkta aktif metal içermeyen (saf) ve kullanılmış katalizörler için az ağırlık kaybı yaşanmıştır. Ancak, saf katalizörlerde bu kütle kaybı daha belirgindi ve bunun sebibi ise saf numunelerin içinde daha yüksek miktardaki adsorbe edilmiş sudan kaynaklandığı düşünülmektedir. Karbon 400 ℃ sıcaklıktan itibaren kuru hava ortamında yapıdan uzaklaşmaktadır. Metal içerikli katalizörler, kimyasal bileşim açısından 500 °C'de oldukça kararlı olması, yüksek erime noktası olan magnezya (2852 °C) ve NiO (1955 °C) ile ilişkilendirilmiştir. Şekil 4.51 'e bakıldığında, 5Ni-1La@MgO-24 katalizörü için DTA profilinde 600°C cıvarında gözlenen şiddetli ekzotermik pik, tek tip karbon oluştuğu işaret etmektedir.

Katalizörlerin TGA profillerinde 400 ℃ sıcaklıktan itibaren bakıldığında en yüksek kütle kaybının yaklaşık %27,6 ile 5Ni@MgO-6 olduğu görülmektedir. Yani en çok karbon birikimi bu katalizörde meydana gelmiştir. 5Ni@MgO-24 katalizöründe ise yaklaşık %17,6 karbon oluşumu meydana gelmiştir. En iyi aktiviteyi gösteren 5Ni-1La@MgO-24 katalizöründe ise %12,17 kok oluşumu meydana gelmiştir. Bu sonuç, katalitik aktivite test sonucunda elde edilen kararlı ürün dağılımları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. TGA profillerinde açıkça La metalinin yapıya eklenme sırasının kok oluşumunda da etkili olduğu görülmektedir. 5Ni@MgO-24 katalizörünün yüzeyinde biriken karbon oranının %1 La ilavesiyle %17,6'dan %12,17'e kadar düşürüldüğünü belirlenmiştir.

Ayrıca, 6 saat hidrotermal işleme tabi tutulan 5Ni@MgO-6 katalizörünün TGA profili incelendiğinde, 400 °C ve 650 °C sıcaklığında meydana gelen belirgin oksidasyon pikleri ile iki bölgede sırasıyla %7,2 ve %20,2 kütle kaybı yaşanmıştır. Bu sonuç, iki tür karbon oluşumunu ifade etmektedir. Düşük sıcaklıktaki (400 °C) gözlenen kütle kaybı amorf karbona atfedilirken 650°C sıcaklığında meydana gelen ağırlık kaybı filament karbon gibi kristalin karbon oluşumuna karşılık gelmektedir. Bu iki karbon türleri farklı karbon morfolojilerine atanmıştır. Amorf karbon, $\alpha - C$'nuna atanırken kristalin karbon $\beta - C$'nuna atanmıştır. Bu sonuç, 5Ni@MgO-6 katalizörünün yüzeyinde amorf karbon ve kristalin (filament) karbon türlerinin oluşurken, diğer katalizörlerinin yüzeyinde sadece filament karbonunun oluştuğu işaret etmektedir. Tüm katalizörlerde, 700°C'den sonra kütle kaybı yaşanmamıştır.



Şekil 4.50. Ni ve/veya La içerikli MgO-24 ve MgO-6 destekli katalizörlerin reaksiyon sonrası TGA sonuçları



Şekil 4.51. Ni ve/veya La içerikli MgO-24 ve MgO-6 destekli katalizörlerin reaksiyon sonrası DTA sonuçları

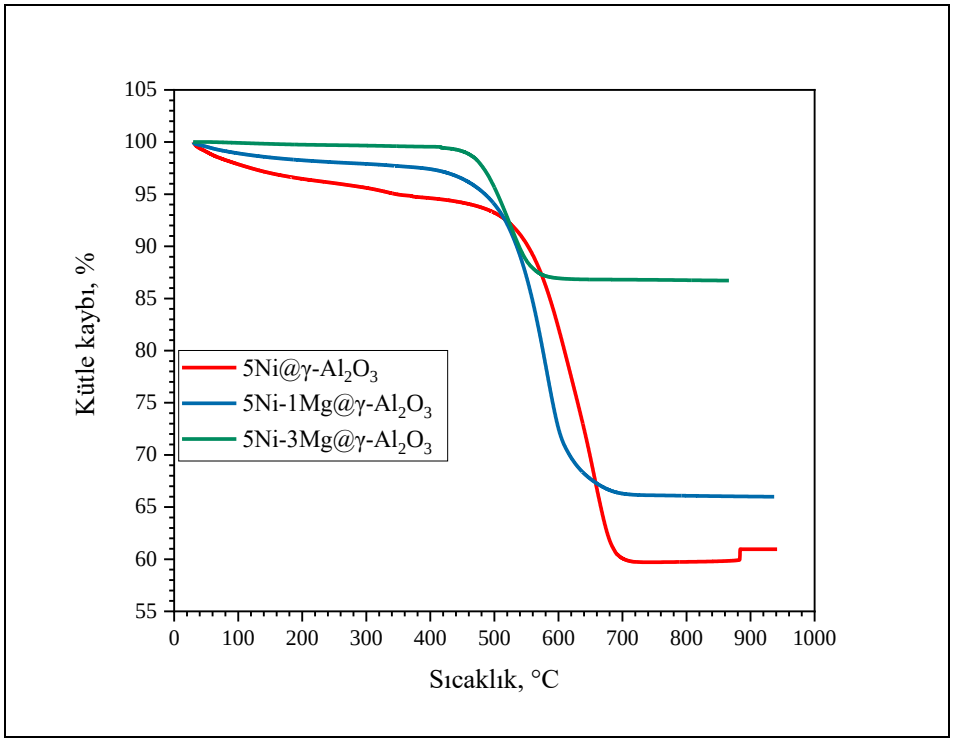
4.3.2. $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörler

Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda AA/H_2O/Ar :1/2,5/2 besleme molar oranında 750°C sıcaklığında 3 saat süreyle gerçekleştirilen $\gamma - Al_2O_3$ destekli Ni-Mg içerikli katalizörlerin varlığında TGA-DTA analiz sonuçları Şekil 4.52 ve Şekil 4.53'te verilmiştir. TGA-DTA analizleri kuru hava ortamında yürütülmüştür. Şekil 4.52'de 400 °C sıcaklığa kadar olan başlangıç kütle kayıplarının yapıdaki nemin, uçucu maddeler veya katalizör yüzeyinde adsorplanan karbondioksitin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülürken 400 °C ile 900 °C aralarındaki ağırlık kayıplarının ise katalizör yüzeyinde oluşan karbon türlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir.

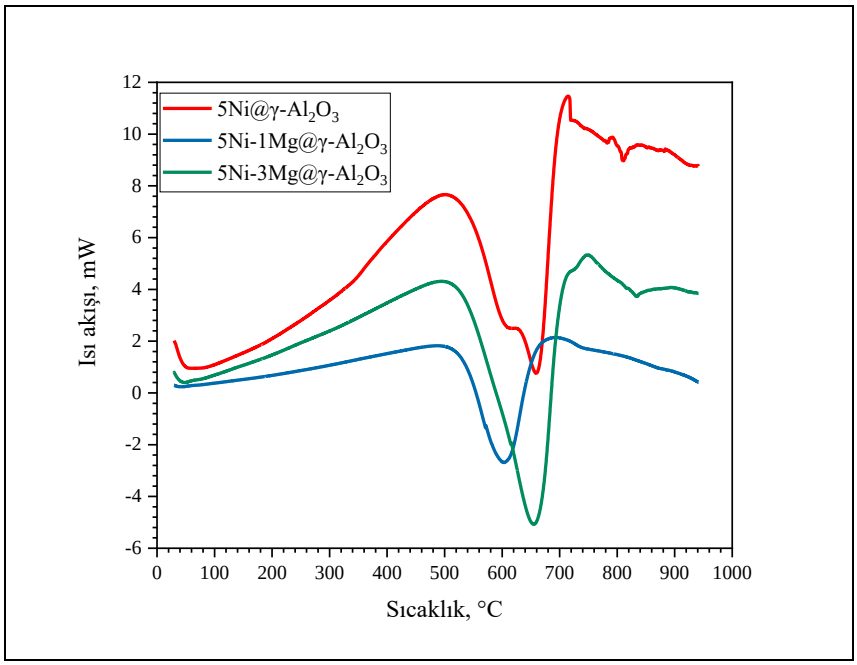
Katalizörlerin TGA profillerine bakıldığında yüzeyinde en fazla karbon birikiminin yaklaşık %37,15 ile yüksek asiditeye sahip, yüksek aktivite gösteren monometalik 5Ni@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörü varlığında elde edildiği görülmektedir. 5Ni-1Mg@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ise yüksek katalitik aktivite ve termal kararlılık göstermesine rağmen yaklaşık %31,10 karbon oluşumu meydana gelmiştir. En iyi aktiviteyi gösteren bimetalik 5Ni-3Mg@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizöründe ise %12,44 kok oluşumu meydana gelmiştir. Bu sonuç, katalitik aktivite test sonucunda elde edilen kararlı ürün dağılımları ile tutarlı olduğu belirlenmiştir.

TGA profillerinde açıkça Mg metalinin yapıya eklenme sırasının kok oluşumunda çok etkili olduğu görülmektedir. Katalizör yapısına eklenen magnezyumun termal kararlılığı arttırdığı ve kok oluşumunu azalttığı görülmüştür. Katalizör yapısına %1 Mg ilave edildiğinde biriken karbon miktarının %37,15'ten %31,10'a kadar düşürülürken, %3 Mg eklenmesiyle oluşan kok miktarının %37,15'ten %12,44'e kadar düşürülmüştür.

Şekil 4.53 'te bakıldığında, tüm katalizörlerin DTA profilinde 650°C cıvarında gözlenen şiddetli ekzotermik pik ile, tek tip karbon oluştuğu gözlenmektedir. Ayrıca, 5Ni@ $\gamma - Al_2O_3$ katalizörü için 810°C sıcaklığında düşük ikinci bir ekzotermik pik görülmektedir. Sonuç olarak, 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörünün yüzeyinde filament karbon ve grafit karbon türlerinin oluşurken, diğer katalizörlerinin yüzeyinde sadece filament karbonunun oluştuğu belirlenmiştir.

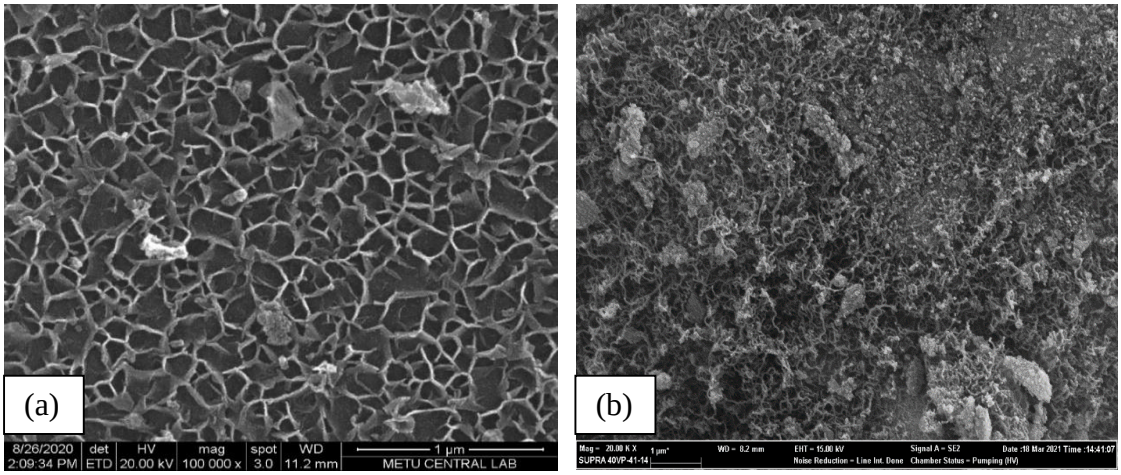


Şekil 4.52. Ni ve/veya Mg içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerin reaksiyon sonrası TGA sonuçları



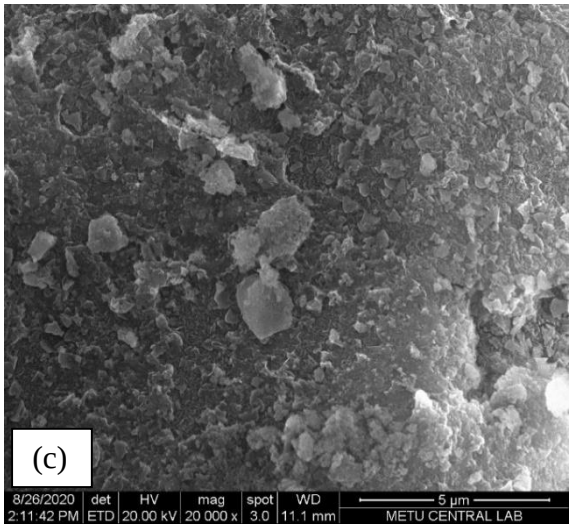
Şekil 4.53. Ni ve/veya Mg içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerin reaksiyon sonrası DTA sonuçları

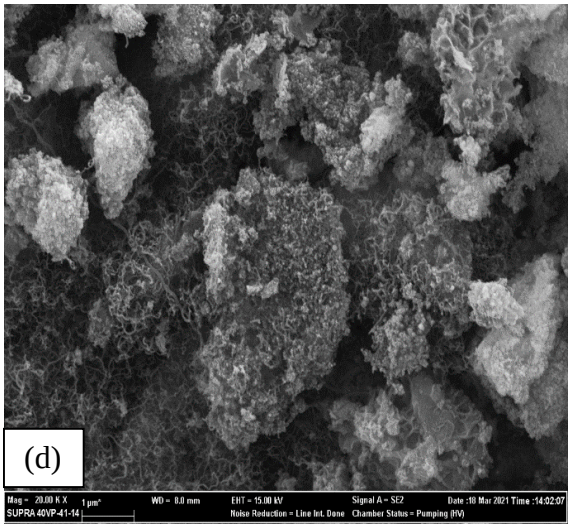
Yapılan çalışma kapsamında, TGA-DTA analiz sonucunda, sırasıyla yüzeyinde en yüksek ve en düşük karbon oluşan $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ ve $5Ni\text{-}3Mg@\gamma - Al_2O_3$ katalizörlerinin deney öncesi ve sonrasına ait SEM görüntüleri Resim 4.5'te verilmiştir. Resim 4.5b ve Resim 4.5d'de verilen görüntüleri bakıldığında, $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ ve $5Ni\text{-}3Mg@\gamma - Al_2O_3$ katalizörlerinin yüzeyinde karbon filament ve karbon nanotüplerinin oluştuğu gözlenmiştir.



a) Reaksiyon öncesi $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ b) Reaksiyon sonrası $5Ni@\gamma - Al_2O_3$

Resim 4.5. $5Ni@\gamma - Al_2O_3$ ve $5Ni\text{-}3Mg@\gamma - Al_2O_3$ katalizörlerinin deney öncesi ve deney sonrası SEM görüntüleri





c) Reaksiyon öncesi 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ d) Reaksiyon sonrası 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$

Resim 4.5. (devam) 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ ve 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörlerinin deney öncesi ve deney sonrası SEM görüntüleri

5. SONUÇLAR

Günümüzde hızlı bir şekilde gelişen endüstri, artan dünya nüfusu ile parallel olarak tükenen fosil kaynakları, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde alternatif enerji kaynaklarına yönelmi zorunlu hale kılmıştır. Ayrıca son yıllarda artan enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan fosil yakıtların sonucunda yaydığı CO_2 gazının atmosferde birikimi ile ortaya çıkan küresel ısınma, gündemimizde en önemli çevre sorunları olarak bilinmektedir. Çevre sorunlarını azaltmak ve enerji ihtiyacını karşılamak güneş, rüzgar, hidrotermal ve jeotermal enerji kaynaklarına olan ilgiyi arttırmıştır. Bu amaçla, en çok ilgi gören alternatif enerji kaynaklarının başında hidrojen gelmektedir. Yüksek lisans tezi kapsamında alternatif yakıt olarak büyük bir potansiyele sahip temiz bir enerji taşıyıcısı ve yüksek enerji değerine sahip olan hidrojenin asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonu ile üretimi üzerine çalışılmıştır. Bu çalışma kapsamında, biyokütlenin pirolizi ile elde edilen asetik asitten çevre dostu, yenilenebilir, alternatif yakıt olan hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmak üzere kok oluşumuna dirençli, kararlı ve yüksek katalitik aktiviteye sahip Ni içerikli, mezogözenekli magnezya (MgO) ve alümina ($\gamma - Al_2O_3$) destekli katalizörlerin sentezlenmesi ve aktivite testlerinin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Mezogözenekli MgO ve $\gamma - Al_2O_3$ katalizör destek malzemeleri sırasıyla hidrotermal ve EISA yöntemi ile sentezlenmiştir. Hazırlanan nikel içerikli katalizörlerin kalsinasyon ve indirgeme işlemlerinden sonra bazı yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için XRD, SEM/EDS, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, TGA-DTA, FTIR ve DRIFTS analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen numunelerin katalitik aktivite test çalışmaları konvensiyonel reaktör sisteminde (750°C reaksiyon sıcaklığında, 1/2,5/2:AA/H_2O/Ar besleme molar oranında ve 3 saat süreyle) gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan Ni içerikli MgO ve $\gamma - Al_2O_3$ destekli malzemelerin kimyasal dirençlerini ve termal kararlılığını arttırmak için yapılarına Mg ve La emdirme yöntemi ile ilave edilmiştir. Çalışma sonucunda en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizörler ile reaksiyon sıcaklığının (550°C, 650°C ve 750°C) ve besleme molar oranının (AA/H_2O: 1/2.5, 1/5 ve 1/10) asetik asit dönüşümüne ve hidrojen seçiciliğine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, çalışmada kullanılan numunelerin deney sonrası SEM ve TGA-DTA analizleri gerçekleştirilip kok analizi yapılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmaların neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda özet halinde verilmiştir.

- Hidrotermal ve EISA yöntemi ile hazırlanan MgO ve $\gamma - Al_2O_3$ destekli mono-metallik (Ni) ve bi-metallik (Ni-Mg ve Ni-La) katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm davranışları sonucunda, mezogözenekli ve tek tip gözenek yapısında olduğu belirlenmiştir.
- MgO-6 ve MgO-24 malzemelerinin XRD analizi sonucunda 2θ: 36.9°, 42,9°, 62.2°, 74.6° ve 78.6° değerlerinde elde edilen piklerin MgO'ya ait karakteristik pikler literatür sonuçlarıyla uyumlu olması malzemelerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini desteklemektedir.
- MgO-6 ve MgO-24 destek malzemelerinin yapılarına Ni ve La ilavesiyle (111), (200), (220), (311) ve (220) düzlemlerinde sırasıyla 37.1°, 42.9°, 62.3°, 74.8° ve 78.7° Bragg açılarında elde edilen karakteristik pikler Ni ve La metallerinin destek malzemesinin yapısına başarılı bir şekilde eklendiğini ve yapıya homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Safsızlıklara ait hiç bir karakteristik pik görülmemiştir.
- Mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesinin BET çok nokta yöntemi ile yüzey alanı 245 m^2/g olarak bulunmuştur. $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin BJH tekniği ile desorpsiyon ortalama gözenek çapı ve desorpsiyon ortalama gözenek hacmi sırasıyla 5,63 nm ve 0,481 cm^3/g olarak belirlenmiştir.
- XRD analizi neticesinde elde edilen $\gamma - Al_2O_3$ malzemesine ait dar açı grafiğinde, 0,74° cıvarında görülen güçlü kırınım piki ile destek malzemesinin düzgün mezogözenekli ve amorf duvar yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir.
- Geniş açı grafiğinde 2θ: 19,1°; 36,0°; 45,8°; 66,9° ve 85,1° değerlerinde görülen pikler, literatürde $\gamma - Al_2O_3$ malzemesine ait karakteristik pik verileriyle uyumlu olması malzemenin başarılı bir şekilde hazırlandığını kanıtlamaktadır.
- FTIR analizi sonucunda 3500 cm^{-1} dalga boyu civarında görülen küçük pikler hidroksil gruplarının (-OH) varlığını ve 900 ve 500 cm^{-1} dalga boyları arasında elde edilen piklerin γ-Al_2O_3'ya ait Al-O bantları olduğu belirtilmiştir.
- Mezogözenekli $\gamma - Al_2O_3$ malzemesine ait DRIFT spektrumunda 1445 cm^{-1} ve 1598 cm^{-1} dalga boylarında görülen piklerin $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin yapısında Lewis asit bölgelerinin varlığını göstermektedir. $\gamma - Al_2O_3$ malzemesinin yapısında Brønsted asit bölgesine ait pikler gözlemlenmemiştir. Ayrıca, Ni ilavesi katalizörlerin asiditesinin artarken Mg ve La eklenmesi ile katalizörün yüzeyinde asiditenin azaldığı görülmüştür.

- SEM analizi sonucunda elde edilen görüntüler 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörün yapısında var olan partiküllerin hekzagonal olduğu, sıralı mezogözenekli yapıların varlığı ve görüntü alınan bölge için ortalama parçaçık boyutunun yaklaşık 5 nm olduğu belirlenmiştir. EDS analizi ile Ni, Mg ve/veya La metallerinin mezogözenekli MgO ve $\gamma - Al_2O_3$ yapıların içerisinde düzgün ve homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür.
- Katalitik aktivite test çalışmalarında, mezogözenekli MgO ve $\gamma - Al_2O_3$ varlığında yürütülen deneylerin sonucunda düşük hidrojen verimi ve önemli ölçüde metan ve karbon dioksit gazların üretildiği belirlenmiştir. Nikel ilavesinin asetik asit dönüşümünü ve hidrojen verimini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. %5 Ni metali yüklemesi C-C, C-H ve C-O bağlarını kırarak %100 asetik asit dönüşümü ve yüksek hidrojen seçiciliği (%7,5'dan %81,75 değerine arttırmıştır) sağlamıştır.
- 5Ni@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörün yapısına eklenen alkali metali magnezyumun katalizör yüzeyindeki asitliği azalttığı, katalitik aktiviteyi teşvik ettiği ve termal kararlılığı arttırdığı görülmüştür.
- Buharlı reformlanma reaksiyonunun endotermik bir reaksiyon olması yüksek sıcaklıkta daha baskın hale geldiğini, önemli ölçüde hidrojen seçiciliğini ve asetik asit dönüşümünü arttırdığı belirlenmiştir.
- Beslemedeki su oranı artması ile artan H_2 ve CO_2 yüzdeleri asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonu (2) ve ters su-gazı reaksiyonu (3) daha baskın hale geldiğini tespit edilmiştir.
- Mezogözenekli 5Ni-3Mg@γ-Al_2O_3 katalizörü varlığında yürütülen stabilite testi sonucunda 5Ni-3Mg@γ-Al_2O_3 katalizörü 12 saat boyunca aktif ve yüksek termal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir.
- 5Ni@γ-Al_2O_3 katalizörü yapısına %1 Mg ilave edildiğinde biriken karbon miktarının %37,15'ten %31,10'a kadar düşürülürken, %3 Mg eklenmesiyle oluşan kok miktarının %37,15'ten %12,44'e kadar düşürülmüştür.

Yapılan Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, gerçekleştirilen deneylerin ışığında yüksek katalitik aktivite performansı; yüksek hidrojen verimi, en yüksek asetik asit dönüşümü, yüksek termal kararlığı ve en düşük karbon oluşumu; mezogözenekli 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü varlığında elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Smil, V. (2000). Energy in the twentieth century: resources, conversions, costs, uses, and consequences. *Annual Review of Energy and the Environment*, 25, 21-51.

2. DeLong, J. B. (2000). *Cornucopia: the pace of economic growth in the twentieth century* (No. w7602). National Bureau of Economic Research.

3. Uzar, U. (2020). Political economy of renewable energy: Does institutional quality make a difference in renewable energy consumption? *Renewable Energy*, 155, 591-603.

4. Veziro, T. N. and Barbir, F. (1992). Hydrogen: the wonder fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 17, 391-404.

5. Dincer, I. and Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International journal of hydrogen energy*, 40, 11094-11111.

6. Kothari, R., Buddhi, D. and Sawhney, R. L. (2008). Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 553-563.

7. Basagiannis, A. C. and Verykios, X. E. (2007). Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 32, 3343-3355.

8. McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource technology*, 83, 37-46.

9. Abnisa, F., Daud, W. W., Husin, W. N. W. and Sahu, J. N. (2011). Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process. *Biomass and Bioenergy*, 35, 1863-1872.

10. Turner, J. A. (2004). Sustainable hydrogen production. *Science*, 305, 972-974.

11. Demirbaş, A. (2002). Partly chemical analysis of liquid fraction of flash pyrolysis products from biomass in the presence of sodium carbonate. *Energy Conversion and Management*, 43, 1801-1809.

12. Rodrigues, C. T., Alonso, C. G., Machado, G. D. and de Souza, T. L. (2020). Optimization of bio-oil steam reforming process by thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 28350-28360.

13. Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2018). Effect of W incorporation on the product distribution in steam reforming of bio-oil derived acetic acid over Ni based Zr-SBA-15 catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 3629-3642.

14. Takanabe, K., Aika, K. I., Inazu, K., Baba, T., Seshan, K. and Lefferts, L. (2006). Steam reforming of acetic acid as a biomass derived oxygenate: Bifunctional pathway for hydrogen formation over Pt/ZrO2 catalysts. *Journal of catalysis*, 243, 263-269.

15. Ozel, S., Meric, G. G., Arbag, H., Degirmenci, L. and Oktar, N. (2020). Steam reforming of acetic acid in the presence of Ni coated with SiO2 microsphere catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 21252-21261.

16. Zdravkov, B., Čermák, J., Šefara, M. and Janků, J. (2007). Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Open Chemistry*, 5, 385-395.

17. Julkapli, N. M. and Bagheri, S. (2016). Magnesium oxide as a heterogeneous catalyst support. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 36, 1-41.

18. Totten, G. E. and MacKenzie, D. S. (Eds.). (2003). *Handbook of aluminum: vol. 1: physical metallurgy and processes*. CRC press, 78-136.

19. Auerkari, P. (1996). *Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics* (Vol. 23). Espoo: Technical Research Centre of Finland, 125-185.

20. Davis, J. R. (1993). *Aluminum and aluminum alloys*. ASM international, 205-225.

21. Yuan, Q., Yin, A. X., Luo, C., Sun, L. D., Zhang, Y. W., Duan, W. T. and Yan, C. H. (2008). Facile synthesis for ordered mesoporous γ-aluminas with high thermal stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 3465-3472.

22. Arbag, H. (2018). Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 6561-6574.

23. Sahin, S. O., Arbag, H., Oktar, N. and Murtezaoglu, 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*, 6-17.

24. Morris, S. M., Fulvio, P. F. and Jaroniec, M. (2008). Ordered mesoporous alumina-supported metal oxides. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 15210-15216.

25. Karaman, B. P., Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2017). Performance comparison of mesoporous alumina supported Cu & Ni based catalysts in acetic acid reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 26257-26269.

26. Chen, B., Lin, J., Chen, X., Zheng, Y., Zhang, H., Huang, F. and Zheng, Y. (2020). Controllable synthesis of mesoporous alumina as support for palladium catalysts and reconstruction of active sites during methane combustion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 15142-15156.

27. Cui, H., Wu, X., Chen, Y. and Boughton, R. I. (2014). Synthesis and characterization of mesoporous MgO by template-free hydrothermal method. *Materials Research Bulletin*, 50, 307-311.

28. Al-Swai, B. M., Osman, N. B. and Abdullah, B. (2017, October). Catalytic performance of Ni/MgO catalyst in methane dry reforming. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1891, No. 1, p. 020028). AIP Publishing LLC.

29. Sharma, J., Sharma, M. and Basu, S. (2017). Synthesis of mesoporous MgO nanostructures using mixed surfactants template for enhanced adsorption and antimicrobial activity. *Journal of environmental chemical engineering*, 5, 3429-3438.

30. Hamdi, S., Vieille, L., Nahdi, K. and Favergeon, L. (2019). Synthesis, characterization and low-temperature carbonation of mesoporous magnesium oxide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138, 1923-1933.

31. Zhang, Z., Hu, X., Gao, G., Wei, T., Dong, D., Wang, Y. and Geng, D. (2019). Steam reforming of acetic acid over NiKOH/Al2O3 catalyst with low nickel loading: The remarkable promotional effects of KOH on activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 729-747.

32. Chen, G., Tao, J., Liu, C., Yan, B., Li, W. and Li, X. (2017). Hydrogen production via acetic acid steam reforming: a critical review on catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 1091-1098.

33. Goicoechea, S., Ehrich, H., Arias, P. L. and Kockmann, N. (2015). Thermodynamic analysis of acetic acid steam reforming for hydrogen production. *Journal of power sources*, 279, 312-322.

34. 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.

35. Basile, A., Gallucci, F., Iulianelli, A., Borgognoni, F. and Tosti, S. (2008). Acetic acid steam reforming in a Pd–Ag membrane reactor: the effect of the catalytic bed pattern. *Journal of Membrane Science*, 311, 46-52.

36. Nabgan, W., Abdullah, T. A. T., Mat, R., Nabgan, B., Gambo, Y. and Moghadamian, K. (2016). Acetic acid-phenol steam reforming for hydrogen production: Effect of different composition of La2O3-Al2O3 support for bimetallic Ni-Co catalyst. *Journal of environmental chemical engineering*, 4, 2765-2773.

37. Zhang, Z., Hu, X., Li, J., Gao, G., Dong, D., Westerhof, R. and Wang, Y. (2018). Steam reforming of acetic acid over Ni/Al2O3 catalysts: Correlation of nickel loading with properties and catalytic behaviors of the catalysts. *Fuel*, 217, 389-403.

38. Basagiannis, A. C. and 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.

39. 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.

40. Pekmezci, B., Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. Steam Reforming Of Acetic Acid With Hifuel R 120 Catalyst. World Hydrogen Energy Conference, WHEC-Zaragoza, Zaragoza, Spain, 13 - 16 Jun 2016.

41. Chen, J., Wang, M., Wang, S. and Li, X. (2018). Hydrogen production via steam reforming of acetic acid over biochar-supported nickel catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 18160-18168.

42. Zhang, A., Li, Z., Yi, W., Fu, P., Wang, L., Liang, C. and Luo, S. (2019). Study the reaction mechanism of catalytic reforming of acetic acid through the instantaneous gas production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 21279-21289.

43. Hu, R., Li, D., Xue, H., Zhang, N. and Liu, Z. (2017). Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of acetic acid over Ni/CexZr1− xO2-CaO catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 7786-7797.

44. Zhang, C., Hu, X., Yu, Z., Zhang, Z., Chen, G., Li, C. and Hu, S. (2019). Steam reforming of acetic acid for hydrogen production over attapulgite and alumina supported Ni catalysts: impacts of properties of supports on catalytic behaviors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 5230-5244.

45. Yuan, Q., Yin, A. X., Luo, C., Sun, L. D., Zhang, Y. W., Duan, W. T. and Yan, C. H. (2008). Facile synthesis for ordered mesoporous γ-aluminas with high thermal stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 3465-3472.

46. 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.

47. Bian, S. W., Baltrusaitis, J., Galhotra, P. and Grassian, V. H. (2010). A template-free, thermal decomposition method to synthesize mesoporous MgO with a nanocrystalline framework and its application in carbon dioxide adsorption. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 8705-8710.

48. Mashayekh-Salehi, A., Moussavi, G. and Yaghmaeian, K. (2017). Preparation, characterization and catalytic activity of a novel mesoporous nanocrystalline MgO nanoparticle for ozonation of acetaminophen as an emerging water contaminant. *Chemical Engineering Journal*, 310, 157-169.

49. Zhu, K., Hu, J., Kuebel, C. and Richards, R. (2006). Efficient preparation and catalytic activity of MgO (111) nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 7277-7281.

50. Wang, Y. and Wang, Y. (2016). Catalytic performance of mesoporous MgO supported Ni catalyst in steam reforming of model compounds of biomass fermentation for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 17846-17857.

51. Ilyina, E. V., Mishakov, I. V., Vedyagin, A. A., Cherepanova, S. V., Nadeev, A. N., Bedilo, A. F. and Klabunde, K. J. (2012). Synthesis and characterization of mesoporous VOx/MgO aerogels with high surface area. *Microporous and mesoporous materials*, 160, 32-40.

52. Wang, Y., Hu, S. Y., Guan, Y. P., Wen, L. B. and Han, H. Y. (2009). Preparation of mesoporous nanosized KF/CaO–MgO catalyst and its application for biodiesel production by transesterification. *Catalysis letters*, 131, 574-578.

53. Bakar, W. A., Ali, R. and Toemen, S. (2012). Catalytic methanation reaction over supported nickel–ruthenium oxide base for purification of simulated natural gas. *Scientia Iranica*, 19, 525-534.

54. Han, C., Li, H., Pu, H., Yu, H., Deng, L., Huang, S. and Luo, Y. (2013). Synthesis and characterization of mesoporous alumina and their performances for removing arsenic (V). *Chemical Engineering Journal*, 217, 1-9.

55. Zhang, L., Wu, Y., Zhang, L., Wang, Y. and Li, M. (2016). Synthesis and characterization of mesoporous alumina with high specific area via coprecipitation method. *Vacuum*, 133, 1-6.

56. Xu, L., Wang, F., Chen, M., Zhang, J., Yuan, K., Wang, L. and Chen, W. (2016). Carbon dioxide reforming of methane over cobalt-nickel bimetal-doped ordered mesoporous alumina catalysts with advanced catalytic performances. *ChemCatChem*, 8, 2536-2548.

57. 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.

58. Wu, Q., Zhang, F., Yang, J., Li, Q., Tu, B. and Zhao, D. (2011). Synthesis of ordered mesoporous alumina with large pore sizes and hierarchical structure. *Microporous and Mesoporous Materials*, 143, 406-412.

59. Fulvio, P. F., Brosey, R. I. and Jaroniec, M. (2010). Synthesis of mesoporous alumina from boehmite in the presence of triblock copolymer. *ACS applied materials & interfaces*, 2,588-593.

60. La Parola, V., Deganello, G., Scirè, S. and Venezia, A. M. (2003). Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol–gel prepared aluminosilicates. *Journal of Solid State Chemistry*, 174, 482-488.

61. Wang, M., Zhang, F. and Wang, S. (2017). Effect of La2O3 replacement on γ-Al2O3 supported nickel catalysts for acetic acid steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 20540-20548.

62. Bastan, F., Kazemeini, M., Larimi, A. and Maleki, H. (2018). Production of renewable hydrogen through aqueous-phase reforming of glycerol over Ni/Al2O3MgO nano-catalyst. *international journal of hydrogen energy*, 43, 614-621.

63. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G., Dogu, T., Osojnik Črnivec, I. G. 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.

64. 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, 20729-20738.

65. Pu, J., Luo, Y., Wang, N., Bao, H., Wang, X. and Qian, E. W. (2018). Ceria-promoted Ni@ Al2O3 core-shell catalyst for steam reforming of acetic acid with enhanced activity and coke resistance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 3142-3153.

66. Zhang, Z., Hu, X., Li, J., Gao, G., Dong, D., Westerhof, R. and Wang, Y. (2018). Steam reforming of acetic acid over Ni/Al2O3 catalysts: Correlation of nickel loading with properties and catalytic behaviors of the catalysts. *Fuel*, 217, 389-403.

67. Yang, X., Wang, Y., Li, M., Sun, B., Li, Y. and Wang, Y. (2016). Enhanced hydrogen production by steam reforming of acetic acid over a Ni catalyst supported on mesoporous MgO. *Energy & Fuels*, 30, 2198-2203.

68. Goicoechea, S., Kraleva, 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.

69. Dann, E. K., Gibson, E. K., Catlow, R. A., Collier, P., Eralp Erden, T., Gianolio, D. and Wells, P. P. (2017). Combined in situ XAFS/DRIFTS studies of the evolution of nanoparticle structures from molecular precursors. *Chemistry of Materials*, 29, 7515-7523.

70. Yu, Z., Hu, X., Jia, P., Zhang, Z., Dong, D., Hu, G. and Xiang, J. (2018). Steam reforming of acetic acid over nickel-based catalysts: The intrinsic effects of nickel precursors on behaviors of nickel catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 237, 538-553.

71. Medrano, J. A., Oliva, M., Ruiz, J., Garcia, L. and Arauzo, J. (2008). Catalytic steam reforming of acetic acid in a fluidized bed reactor with oxygen addition. *International journal of hydrogen energy*, 33, 4387-4396.

72. Bossola, F., Recchia, S. and Dal Santo, V. (2018). Catalytic steam reforming of acetic acid: latest advances in catalysts development and mechanism elucidation. *Current Catalysis*, 7, 89-98.

73. Fermoso, J., Gil, M. V., Rubiera, F. and Chen, D. (2014). Multifunctional Pd/Ni–Co catalyst for hydrogen production by chemical looping coupled with steam reforming of acetic acid. *ChemSusChem*, 7, 3063-3077.

74. Gunduz, S. and Dogu, 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, 497-508.

75. Baerns, M. (Ed.). (2013). *Basic principles in applied catalysis* (Vol. 75). Springer Science & Business Media, 75-95.

76. Van Santen, R. A. (2017). *Modern heterogeneous catalysis: an introduction*. John Wiley, 105-125.

77. Gläser, R. and Weitkamp, J. (2004). The application of zeolites in catalysis. In *Basic Principles in Applied Catalysis*, Springer, Berlin, Heidelberg, 159-212.

78. Hutchings, G. J. and Védrine, J. C. (2004). Heterogeneous catalyst preparation. In *Basic principles in applied catalysis*, Springer, Berlin, Heidelberg, 215-258.

79. Wang, Y., Chen, M., Liang, T., Yang, Z., Yang, J. and Liu, S. (2016). Hydrogen generation from catalytic steam reforming of acetic acid by Ni/attapulgite catalysts. *Catalysts*, 6, 11-172.

80. Claus, P. (2005). Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 291, 222-229.

EKLER

EK-1. Kalibrasyon faktörü belirlenmesi

Taşıyıcı gaz (Argon) akış hızı: 30 mL/dk

Toplam inlet akış hızı: 82,5 mL/dk

Besleme Molar Oranı: Argon/Asetik Asit/Su = 2/1/2,5

Meydana gelen yan ana yan reaksiyonlar:

Asetik asit reforlanma reaksiyonu

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

Ters su-gaz reaksiyonu

$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ ($\Delta H^o = -41$ kJ/mole) (2)

Metanlaşma

$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ ($\Delta H^o = -206{,}1$ kJ/mole) (3)

$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$ ($\Delta H^o = -165{,}1$ kJ/mole) (4)

$2CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$ ($\Delta H^o = -247{,}3$ kJ/mole) (5)

Termal parçalama

$CH_3COOH \leftrightarrow 2CO + 2H_2$ ($\Delta H^o = 213{,}7$ kJ/mole) (6)

Dekarboksilasyon reaksiyon

$CH_3COOH \leftrightarrow CH_4 + CO_2$ ($\Delta H^o = -33{,}5$ kJ/mole) (7)

Karbon oluşumu

$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$ ($\Delta H^o = 74{,}4$ kJ/mole) (8)

$2CO \leftrightarrow C + CO_2$ ($\Delta H^o = -172{,}4$ kJ/mole) (9)

EK-1. (devam) Kalibrasyon faktörü belirlenmesi

Kalibrasyon gerçekleştirilmesi

Asetik asidin buharlı reformlanma reaksiyonu sonucunda elde edilen gaz ürünler (H_2, CO, CH_4 ve CO_2) ve dönüşmeyen reaktantlar (CH_3COOH ve H_2O) için gaz kromatografı cihazının kalibrasyonu her ürünün saf hali kullanılarak yapılmıştır. Bu bağlamda, kalibrasyon hesabı sonucunda varılan alan değerleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Kalibrasyon sonucunda oluşan alan değerleri

Reaksiyon sonrası oluşan maddeler	Kalibrasyon ürün bileşimi, %	Alan
H_2	99,9	48712,1
CO	99,9	1470,4
CH_4	1,00	71,8
CO_2	99,9	1701,8
H_2O	100	14700
CH_3COOH	99,9	3381

Kalibrasyon faktörünün (β) belirlenmesi

Kalibrasyon faktörü asetik asidin buharlı reformlanma reaksiyonunda ana yan ürün olan karbondioksit alanına göre ürünlerin akış hızlarını belirlemek için kullanılan bir düzeltme faktörüdür. Buna göre her bir gazın β faktörü belirlenirken $\beta_{CO_2} = 1$ olarak varsayarak hesaplama yapılmıştır. Gaz ürünlerin ve reaktantların β faktörü değerleri aşagıda verilen Eşitlik 1'deki denklem kullanılarak belirlenmiştir.

Karbon monoksitin kalibrasyon faktörü (β) hesaplanması:

$$\frac{n_{CO}}{n_{CO_2}} = \frac{A_{CO} \times \beta_{CO}}{A_{CO_2} \times \beta_{CO_2}} \qquad \text{(Eşitlik 1)}$$

$$1 = \frac{1470{,}4 \times \beta_{CO}}{1701{,}8 \times 1}$$

$$\beta_{CO} = 1{,}157$$

EK-1. (devam) Kalibrasyon faktörü belirlenmesi

Deney sonucu elde edilen diğer ürünlerinde kalibrasyon faktörü (β) aynı şekilde hesaplanmıştır. Asetik asit buharlı reformlanma reaksiyonunda oluşan ve dönüşmeyen ürünlerin β değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Oluşan ürünler ve reaksiyona girmeyen reaktantlara ait kalibrasyon faktörleri

Reaksiyon sonrası oluşan maddeler	Kalibrasyon faktörü (β)
H_2	0,122
CO	1,157
CH_4	0,237
CO_2	1,000
H_2O	0,120
CH_3COOH	0,0054

EK-2. Bragg yasası ve Scherrer denklemi ile belirlenen nikelin kristal boyutu (L), katmanlar arası mesafe (d), özgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) örnek hesabı

Sentezlenen malzemelerin katı parçacık boyutlarını belirlemek amacıyla Scherrer kanunu (1) kullanılmıştır.

$$L = \frac{n\lambda}{\beta cos\theta} \quad (10)$$

L: Parçacık boyutuna eşit veya daha küçük olabilen, tanecik boyutuna eşit veya daha küçük olabilen sıralı (kristal) alanların ortalama boyutu

n: bire yakın bir değere sahip boyutsuz kristal şekil faktörü. Şekil faktörünün değeri yaklaşık 0,9'dur, ancak kristalitin gerçek şekline göre değişir.

λ: kullanılan ışın dalga boyu (0,15406 nm) olarak ifade edilmektedir

θ: kırınım açısı: 42,9°; nikele ait en yüksek pikin kırınım açısı.

$$L = \frac{0{,}9 \times 0{,}15406}{0{,}88 \times \frac{\pi}{180} \times \cos\left(\frac{42{,}9}{2}\right)} = 9{,}7\ nm$$

Bragg yasası denklemi aşağıda verilmektedir:

$$\lambda n = 2dsin\theta \quad (11)$$

λ: kullanılan ışın dalga boyu (0,15406 nm) olarak ifade edilmektedir.

n: X-ışın kırınım desenleri elde edilmesinde kullanılan cihazlara ve analiz edilen numuneye bağlı olan bir sabit (XRD desenlerinin yorumlanmasında 1,0 olarak kabul edilmiştir).

d: malzemenin katmanlar arasındaki mesafe (nm) olarak ifade edilmektedir.

θ: kırınım açısı: 42,9°; nikele ait en yüksek pikin kırınım açısı

$$d = \frac{n\lambda}{2sin\theta} = \frac{1 \times 0{,}15406}{2 \times \sin(42{,}9)} = 0{,}113\ nm$$

Sentezlen malzemelerin, Bragg yasası ile hesaplanan katmanlar arası mesafeyi (d) kullanarak örgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) aşağıda verilen denklemlerle belirlenmiştir.

EK-2. (devam) Bragg yasası ve Scherrer denklemi ile belirlenen nikelin kristal boyutu (L), katmanlar arası mesafe (d), özgü parametresi (a) ve gözenek duvar kalınlığı (δ) örnek hesabı

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \tag{12}$$

$$\delta = 0.95 \times d_p \tag{13}$$

Brada: d_p malzemenin ortalama gözenek çapı

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} = \frac{2 \times 0{,}113}{\sqrt{3}} = 0{,}13\ nm$$

$$\delta = 0.95 \times d_p = 0{,}107\ nm$$

EK-3. BET yüzey alanı, BJH ortalama gözenek çapı ve BJH ortalama gözenek hacmi örnek hesabı

BET Eşitliğinden yüzey alan hesaplanması:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C(P/P_0)}{(1-P/P_0)[1+(C-1)(P/P_0]} \quad (14)$$

Burada;

V: P basıncında adsorbe edilen gazın hacmi

V_m: Tek tabakayı oluşturmak için gereken gaz hacmi

C: BET denklemin sabiti

$X = \frac{P}{P_0}$: adsorbatın bağıl basıncı

BET yüzey alanı belirlenebilmesi için $0,05<P/P_0<0,35$ değerindeki adsorplanan azot hacimleri Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Çok nokta BET yüzey alan değeri, bağıl basınç $0,05<P/P_0<0,35$ değerindeki adsorplanan hacimden belirlenmesi

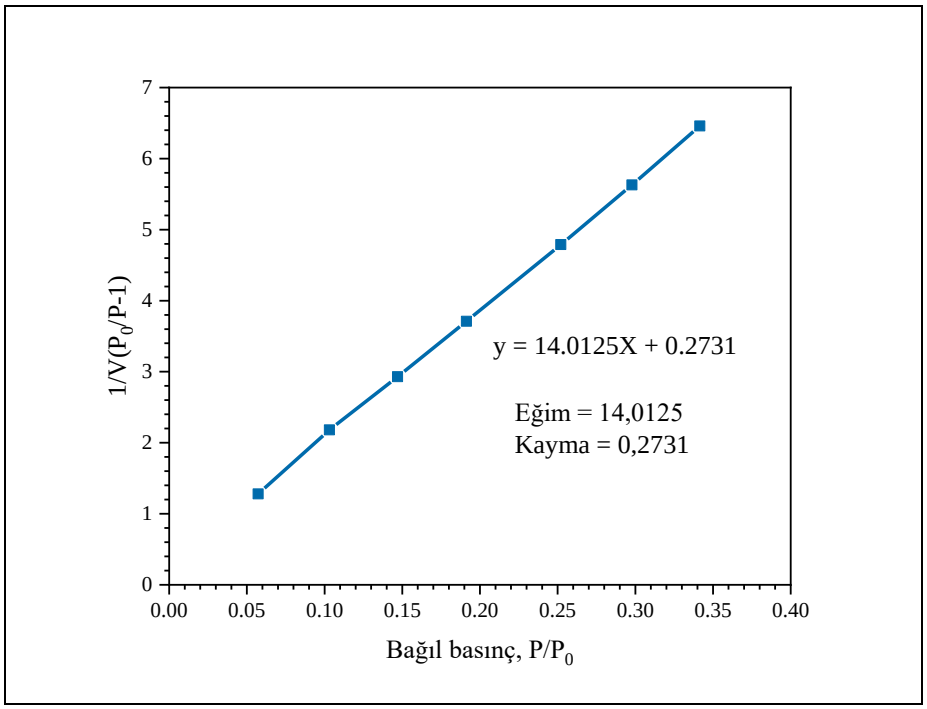
$X = P/P_0$	V (cm^3/g)	$\frac{X}{V \times (1-X)}$
0,057274	47,4640	0,00128
0,103130	52,6764	0,00218
0,146990	58,8015	0,00293
0,191320	63,7193	0,00371
0,252060	70,3341	0,00479
0,297840	75,3777	0,00563
0,341540	80,3022	0,00646

BET eşitliği lineerleştirildiğinde

$$\frac{X}{V\times(1-X)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times X \quad (3.2)$$

EK-3. (devam) BET yüzey alanı, BJH ortalama gözenek çapı ve BJH ortalama gözenek hacmi örnek hesabı

$\frac{X}{V\times(P_0/P-1)}$ değerlerine karşılık X = P/Po grafiğe geçirilirdiğinde elde edilen grafik Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Çok nokta BET grafiği

Eğim = $(C-1)/V_mC$ = 14,012

Kayma = $1/V_mC$ = 0,2731

Vm = 0,070 ve C = 52,3

$S_t = \frac{V_m\times N\times A_{CS}}{M}$

Burada;

St = Toplam yüzey alanı

N = Avagadro sayısı ($6{,}02\text{x}10^{23}$)

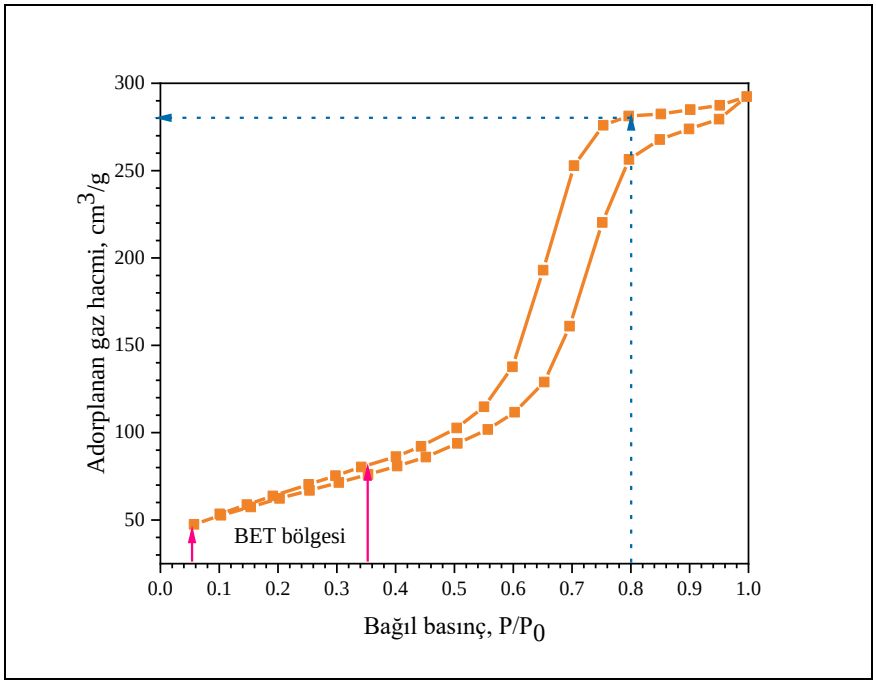
M = Adsorbed molekül ağırlığı (28,0134 g/mol)

Acs = Adsorbed kesit alanı (azot için = 16,2 $Å^2$)

EK-3. (devam) BET yüzey alanı, BJH ortalama gözenek çapı ve BJH ortalama gözenek hacmi örnek hesabı

$$S_t = \frac{V_m \times N \times A_{CS}}{M} = \frac{0{,}070 \times 6{,}02 \times 10^{23} \times 16{,}2 \times 10^{-20}}{28{,}0134} = 243{,}7\ m^2/g$$

Çok nokta BET yüzey alanı ve BJH desorpsiyon ortalama gözenek hacmi değerlenini belirlemek için Şekil 2'den yararlanmıştır.



Şekil 2. $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Gözenek yarıçapı hesaplanması:

Gözenek yarıçapı rp, Kelvin yarıçapı rk ve film kalınlığı t toplamından elde edilmiştir.

rp = rk+t, Å

Kelvin yarıçapı, rk, Kelvin denkleminini kullanarak hesaplanmıştır: $rk = \frac{4{,}15}{\log(\frac{P0}{P})}$, Å

Film kalınlığı t, Halsey denklemi kullanılarak hesaplanmıştır, $t = 3.54 \times \left(\frac{5}{\ln(\frac{P0}{P})}\right)^{1/3}$, Å

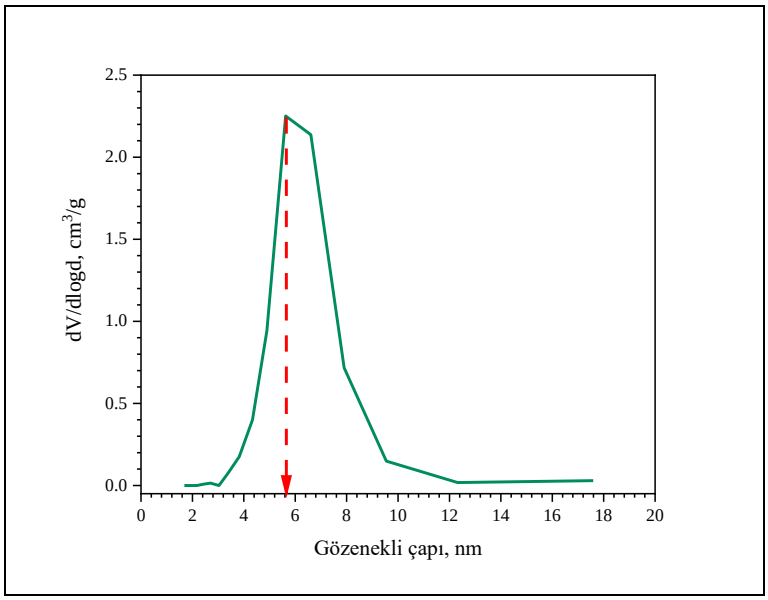
$P/P_0 = 0{,}81$ için $V = 281\ cm^3/g$

$$rk = \frac{4{,}15}{\log(\frac{P0}{P})} = \frac{4{,}15}{\log(\frac{1}{0{,}85})} = 45{,}3\ Å$$

EK-3. (devam) BET yüzey alanı, BJH ortalama gözenek çapı ve BJH ortalama gözenek hacmi örnek hesabı

$$t = 3{,}54 \times \left(\frac{5}{\ln\left(\frac{P0}{P}\right)}\right)^{1/3} = 3{,}54 \times \left(\frac{5}{\ln\left(\frac{1}{0{,}85}\right)}\right)^{1/3} = 10{,}2 \text{ Å, rp} = 45{,}3+10{,}2 = 55{,}5 \text{ Å} = 5{,}55 \text{ nm}$$

Ortalama gözenek boyutu, Şekil 3'te verilen gözenek dağılımından BJH yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 3. $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesinin gözenek dağılımı

Gözenek hacmi belirlenmesi

Gözenek hacmi ise Gurvich kuralı yardımı ile hesaplanmıştır.

$V_p = Wa/\rho$

Vp = Gözenek hacmi

Wa =adsorplanan gaz ağırlığı

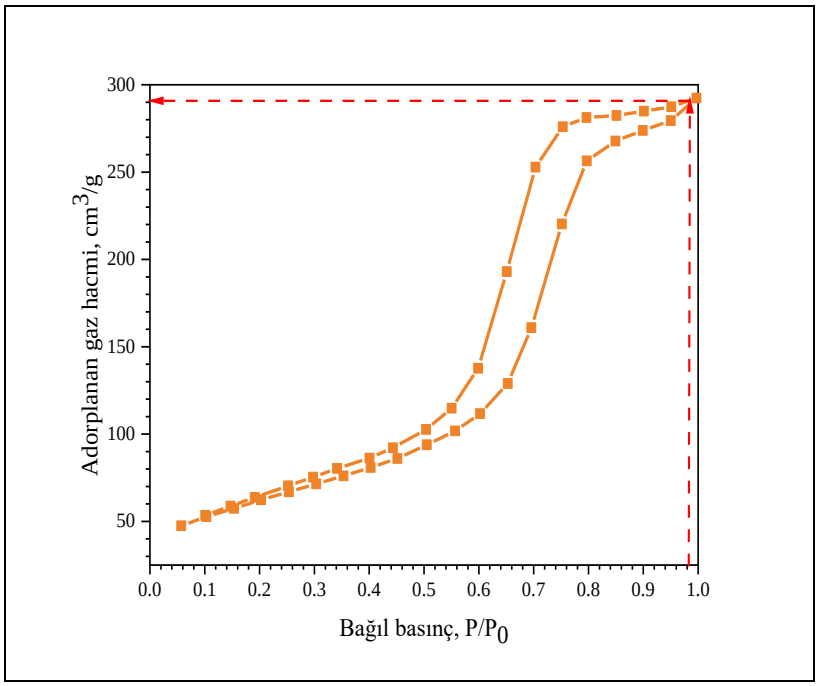
ρ = azotun sıvı yoğunluğu (0,8077 g/cm^3)

P/Po = 0,99 için V = 292,4 cm^3/g, Wa = 0,386

EK-3. (devam) BET yüzey alanı, BJH ortalama gözenek çapı ve BJH ortalama gözenek hacmi örnek hesabı

$Vp = Wa/\rho = 0{,}386/0{,}8077 = 0{,}478\ cm^3/g$

Ortalama gözenek hacmi belirlemek için Şekil 4'ten yararlanmıştır.



Şekil 4. $\gamma - Al_2O_3$ destek malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

EK-4. Asetik asit dönüşümü ve hidrojen seçiciliği örnek hesaplanması

Taşıyıcı gaz (Argon) akış hızı: 30 mL/dk

Toplam inlet akış hızı: 82,5 mL/dk

Besleme Molar Oranı: Argon/Asetik Asit/Su = 2/1/2,5

Kullanılan katalizör: $5\text{Ni}@\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$

Asetik asit dönüşümü ve hidrojen seçiciliğinin belirlenmesi

Asetik asidin buharlı reformlanma reaksiyonu, 750°C reaksiyon sıcaklığında, 2/1/2,5: argon/asetik asit/su besleme molar oranı ve 3 saat süreyle yürütülmüştür. Deney esnasında 60. Dakikada elde edilen verilerin sonuçları Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4. Deney sonucunda GC analiz sonuçları

Oluşan ürünler	Kalibrasyon faktörü (β)	Kalibrasyon Sabiti	Alan
H_2	0,122	1,3-1,4	48712,1
CO	1,157	1,6-1,7	1470,4
CH_4	0,237	2,4-2,5	71,8
CO_2	1,000	4,4-5	1701,8

Deney sırasında, 60.dakikada elde edilen ürünlerin mol oranları Eşitlik 2'deki eşitlik kullanılarak belirlenmiş ve Çizelge 5'te verilmiştir.

AA'nın mol miktarı = $(\text{Alan})_{AA} \times \beta_{AA}$ (Eşitlik 2)

Hidrojen (H_2) mol miktarı = 48712,1x0,122 = 5942,9 mol

Karbon monoksit (CO) mol miktarı = 1470,4x1,157 = 1701,3 mol

Metan (CH4) mol miktarı = 71,8x0,237 = 17,017 mol

Karbondioksit (CO_2) mol miktarı = 1701,8x1 = 1701,8 mol

EK-4. (devam) Asetik asit dönüşümü ve hidrojen seçiciliği örnek hesaplanması

Çizelge 5. Deney sonucunda oluşan gaz ürünlerin mol miktarı

Oluşan ürünler	Alan	Kalibrasyon faktörü (β)	Mol Miktarı
H_2	48712,1	0,122	5942,9
CO	1470,4	1,157	1701,3
CH_4	71,8	0,237	17,017
CO_2	1701,8	1,000	1701,8
Toplam mol sayısı = 9363,017 mol			

GC analiz verileri kullanılarak elde edilen mol miktarları ile ürün dağılımları belirlenmiştir. Ürün dağılımlar Eşitlik 3'teki verilen eşitlikten yararlanarak hesaplanmıştır.

$$x_A = \frac{n_A}{n_t} \times 100 \qquad \text{(Eşitlik 3)}$$

$$\mathrm{x_{H_2}} = \frac{5942,9}{9363,017} \times 100 = 63,47$$

$$\mathrm{x_{CO}} = \frac{1701,3}{9363,017} \times 100 = 18,17$$

$$\mathrm{x_{CH_4}} = \frac{17,017}{9363,017} \times 100 = 0,1817$$

$$\mathrm{x_{CO_2}} = \frac{1701,8}{9363,017} \times 100 = 18,18$$

Deney başında şırınga pompa ile sisteme gönderilen asetik asit-su (CH_3COOH-H_2O) karışımının 60.dakika sonrasında geri soğutucu yardımı ile toplanan sıvılarının GC analiz sonuçlar Çizelge 6'da sunulmuştur.

EK-4. (devam) Asetik asit dönüşümü ve hidrojen seçiciliği örnek hesaplanması

Çizelge 6. Deney başında şırınga pompa ile sisteme gönderilen karışım (AA-H_2O) ve geri soğutucu yardımı ile toplanan sıvılarının GC analiz sonuçları

	Gönderilen karışım (CH_3COOH-H_2O)		60.dakika sonunda toplanan numune	
Ürün	H_2O	CH_3COOH	H_2O	CH_3COOH
Alan	200,36	9816,50	1764	0

Asetik asit dönüşümü Eşitlik 4'teki verilen Eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$x_{CH_3COOH} = \frac{Q \times \frac{A_0 \times \beta^*}{V_{sıvı}} - V \times \frac{A_f \times \beta^*}{V_{sıvı}}}{Q \times \frac{A_0 \times \beta^*}{V_{sıvı}}} \qquad \text{(Eşitlik 4)}$$

Burada;

Q: 60.dakika sonunda gönderilen asetik asit miktarı

: Şırınga pompa akış hızı x zaman = 0,045 mL/dk x 60 dk = 2,69 mL

A_0: Girişteki asetik asidin GC analiz sonucu

A_f: Çıkıştakı toplanan asetik asidin GC analiz sonucu

β^*: Sıvı fazdaki asetik asidin kalibrasyon faktörü

$V_{sıvı}$: Geri soğutucuda toplanan sıvılardan alınan ve GC'ye basılan numune hacmi (0,4 μL)

V: 60.dakika sonunda toplanan sıvı hacmi (mL)

Eşitlik 4'te verilen denklemi basitleştirildiğnde aşağıdaki Eşitlik elde edilmiştir.

$$x_{CH_3COOH} = \frac{Q \times A_0 - V \times A_f}{Q \times A_0} \times 100\% = \frac{2,69 \times 9816,50 - 0,4125 \times 0}{2,69 \times 9816,50} \times 100 = \%100$$

EK-4. (devam) Asetik asit dönüşümü ve hidrojen seçiciliği örnek hesaplanması

Deney sonucunda elde edilen ürünlerin seçicilikleri Eşitlik 5'teki verilen Eşitlik kullanılarak belirlenmiştir.

$S_i = \frac{F_i}{F_{CH_3COOH\ reaksiyona\ giren}}$, i:$H_2$, CO, CH_4 ve CO_2 (Eşitlik 5)

Reaksiyon giren asetik asit miktarı aşağıdaki denklem yardımı ile hesaplanmıştır.

$$F_{CH_3COOH\ reaksiyona\ giren} = \frac{F_{CO} + F_{CH_4} + F_{CO_2}}{2}$$

H2 seçicilik hesaplaması:

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

$$S_{H_2} = \frac{5942{,}9}{\frac{1701{,}3 + 17{,}017 + 1701{,}8}{2}} = 3{,}47$$

EK-5. Farklı besleme molar oranlarında belirlenen sıvı karışımın akış hızın örnek hesaplaması

AA/H_2O:1/2,5 besleme molar oranında sıvı karışımın akış hızı hesaplaması

Asetik asit yoğunluğu: $\rho_{AA} = 1{,}05\ \mathrm{g/ml}$

Su yoğunluğu: $\rho_{H_2O} = 1{,}0\ \mathrm{g/ml}$

Asetik asit molekül ağırlığı:$M_{AA} = 60{,}05\ \mathrm{g/mol}$

Su molekül ağırlığı:$M_{H_2O} = 18{,}02\ g/mol$

Asetik asit mol kesri: $x_{AA} = \frac{1}{3{,}5} = 0{,}2857$

Su mol kesri: $x_{H_2O} = \frac{2{,}5}{3{,}5} = 0{,}7143$

Karışım molekül ağırlığı: $M_{karş} = 60{,}05\ \mathrm{g/mol} \times \frac{1}{3{,}5} + 18{,}02\ g/mol \times \frac{2{,}5}{3{,}5} = 30{,}03\ \mathrm{g/mol}$

Karışım yoğunluğu: $\rho_{karş} = 1{,}05\ \mathrm{g/ml} \times \frac{1}{3{,}5} + 1{,}0\ g/ml \times \frac{2{,}5}{3{,}5} = 1{,}0143\ \mathrm{g/ml}$

Karışımın hacimsel akış hızı: $V_{karş} = 52{,}5\ \mathrm{ml/dk}$

İdeal gazları Eşitliğinden yararlanarak: PV = nRT

P = 1 atm

R = 82,057 $\mathrm{atm.\,ml/mol.\,K}$

T = 423,15 K

V = $V_{karş} = 52{,}5\ \mathrm{ml/dk}$

EK-5. (devam) Farklı besleme molar oranlarında belirlenen sıvı karışımın akış hızın örnek hesaplaması

$$1\ \text{atm} \times 52{,}5\frac{\text{ml}}{\text{dk}} = \text{V}_{\text{sıvı}} \times 1{,}0143\ \text{g/ml} \times \frac{1\ \text{mol}}{30{,}03\ \text{g}} \times 82{,}057\ \text{atm.ml/mol.K} \times 423{,}15\ \text{K}$$

$V_{sıvı} = 0{,}045$ mL/dk

10 mL asetik asit olsun → $10\ \text{mL} \times 1{,}05\ \frac{\text{mL}}{\text{g}} \times \frac{1\ \text{mol}}{60{,}05\ \text{g}} \times \frac{1\ \text{mL}}{1\ \text{g}} = 0{,}175\ \text{mol AA}$

1 mol AA → 2,5 mol H_2O

0,175 mol AA → 0,4375 mol H_2O

$$\text{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 0{,}4375\ \text{mol H2O} \times \frac{18{,}02\ \text{g}}{1\ \text{mol}} \times \frac{1\ \text{mL}}{1\ \text{g}} = 7{,}88\ \text{mL} \approx 8\ \text{mL} \rightarrow \begin{cases} 20\ \text{mL AA} \\ 16\ \text{mL H}_2\text{O} \end{cases}$$

<u>AA/H_2O:1/5 besleme molar oranında sıvı karışımın akış hızı hesaplaması</u>

Asetik asit mol kesri: $\text{x}_{\text{AA}} = \frac{1}{6} = 0{,}1667$

Su mol kesri: $\text{x}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{5}{6} = 0{,}8333$

Karışım molekül ağırlığı: $\text{M}_{\text{karş}} = 60{,}05\ \text{g/mol} \times \frac{1}{6} + 18{,}02\ g/mol \times \frac{5}{6} =$

$25{,}025\ \text{g/mol}$

Karışım yoğunluğu: $\rho_{\text{karş}} = 1{,}05\ \text{g/ml} \times \frac{1}{6} + 1{,}0\ g/ml \times \frac{5}{6} = 1{,}0083\ \text{g/ml}$

Karışımın hacimsel akış hızı: $\text{V}_{\text{karş}} = 52{,}5\ \text{ml/dk}$

İdeal gazları Eşitliğinden yararlanarak: PV = nRT

P = 1 atm

R = $82{,}057\ \text{atm.ml/mol.K}$

EK-5. (devam) Farklı besleme molar oranlarında belirlenen sıvı karışımın akış hızın örnek hesaplaması

T = 423,15 K

V = $V_{karş} = 52{,}5\ \mathrm{ml/dk}$

$1\ \mathrm{atm} \times 52{,}5 \frac{\mathrm{ml}}{\mathrm{dk}} = V_{sıvı} \times 1{,}0083\ \mathrm{g/ml} \times \frac{1\ \mathrm{mol}}{25{,}025\ \mathrm{g}} \times 82{,}057\ \mathrm{atm.ml/mol.K} \times 423{,}15\ \mathrm{K}$

$V_{sıvı} = 0{,}038$ mL/dk

10 mL asetik asit olsun → $10\ \mathrm{mL} \times 1{,}05\ \frac{\mathrm{mL}}{\mathrm{g}} \times \frac{1\ \mathrm{mol}}{60{,}05\ \mathrm{g}} \times \frac{1\ \mathrm{mL}}{1\ \mathrm{g}} = 0{,}175\ \mathrm{mol\ AA}$

1 mol AA → 5 mol H_2O

0,175 mol AA → 0,875 mol H_2O

$V_{H_2O} = 0{,}875\ \mathrm{mol\ H2O} \times \frac{18{,}02\ \mathrm{g}}{1\ \mathrm{mol}} \times \frac{1\ \mathrm{mL}}{1\ \mathrm{g}} = 15{,}75\ \mathrm{mL} \approx 16\ \mathrm{mL} \rightarrow \begin{cases} 20\ \mathrm{mL\ AA} \\ 32\ \mathrm{mL\ H_2O} \end{cases}$

<u>AA/H_2O:1/10 besleme molar oranında sıvı karışımın akış hızı hesaplaması</u>

Asetik asit mol kesri: $x_{AA} = \frac{1}{11} = 0{,}091$

Su mol kesri: $x_{H_2O} = \frac{10}{11} = 0{,}909$

Karışım molekül ağırlığı: $M_{karş} = 60{,}05\ \mathrm{g/mol} \times \frac{1}{11} + 18{,}02\ g/mol \times \frac{10}{11} = 21{,}841\ \mathrm{g/mol}$

Karışım yoğunluğu: $\rho_{karş} = 1{,}05\ \mathrm{g/ml} \times \frac{1}{11} + 1{,}0\ g/ml \times \frac{10}{11} = 1{,}0045\ \mathrm{g/ml}$

Karışımın hacimsel akış hızı: $V_{karş} = 52{,}5\ \mathrm{ml/dk}$

İdeal gazları Eşitliğinden yararlanarak: PV = nRT

EK-5. (devam) Farklı besleme molar oranlarında belirlenen sıvı karışımın akış hızın örnek hesaplaması

P = 1 atm

R = 82,057 atm. ml/mol. K

T = 423,15 K

V = $V_{karş} = 52{,}5$ ml/dk

$$1\ \text{atm} \times 52{,}5 \frac{\text{ml}}{\text{dk}} = V_{sıvı} \times 1{,}0045\ \text{g/ml} \times \frac{1\ \text{mol}}{21{,}841\ \text{g}} \times 82{,}057\ \text{atm. ml/mol. K} \times 423{,}15\ \text{K}$$

$V_{sıvı} = 0{,}033$ mL/dk

$$10\ \text{mL asetik asit olsun} \rightarrow 10\ \text{mL} \times 1{,}05\ \frac{\text{mL}}{\text{g}} \times \frac{1\ \text{mol}}{60{,}05\ \text{g}} \times \frac{1\ \text{mL}}{1\ \text{g}} = 0{,}175\ \text{mol AA}$$

1 mol AA → 10 mol H_2O

0,175 mol AA → 1,75 mol H_2O

$$V_{H_2O} = 1{,}75\ \text{mol H2O} \times \frac{18{,}02\ \text{g}}{1\ \text{mol}} \times \frac{1\ \text{mL}}{1\ \text{g}} = 31{,}5\ \text{mL} \approx 32\ \text{mL} \rightarrow \begin{cases} 20\ \text{mL AA} \\ 64\ \text{mL } H_2O \end{cases}$$

EK-6. Farklı oranlarda (%1, %2,5, %3 ve %5) yüklenen metal (Ni, Mg ve La) miktarlarının örnek hesaplaması

İlave edilecek metal miktarı Eşitlik 6'daki verilen denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\frac{\text{Yüklenecek metal miktarı}}{\text{Yüklenecek metal miktarı+Destek malzemesinin miktarı}} = \text{Yüklenecek metal yüzdesi} \quad \text{(Eşitlik 6)}$$

Yüklenecek metal miktarı = X,

Alınacak destek malzeme miktarı = 1 g, ve

Yüklenecek metal yüzdesi = %5 olsun.

Eşitlik 6'da verilen denklemi basitleştirildiğnde aşağıdaki ifade elde edilmiştir.

$$\frac{X}{X+1} = \frac{5}{100}$$

5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü hazırlamak için yüklenen Ni ve Mg miktarların belirlenmesi

$\frac{X}{X+1} = \frac{5}{100} \rightarrow$ X = 0,0526 g Ni

$$0{,}0526 \text{ g Ni} \times \frac{1 \text{ mol Ni}}{58{,}59 \text{ g Ni}} \times \frac{290{,}81 \text{ g Ni tuzu}}{1 \text{ mol Ni}} \times \frac{100}{99} = 0{,}264 \text{ g Ni tuzu}$$

$\frac{X}{X+1{,}264} = \frac{3}{100} \rightarrow$ X = 0,0391 g Mg

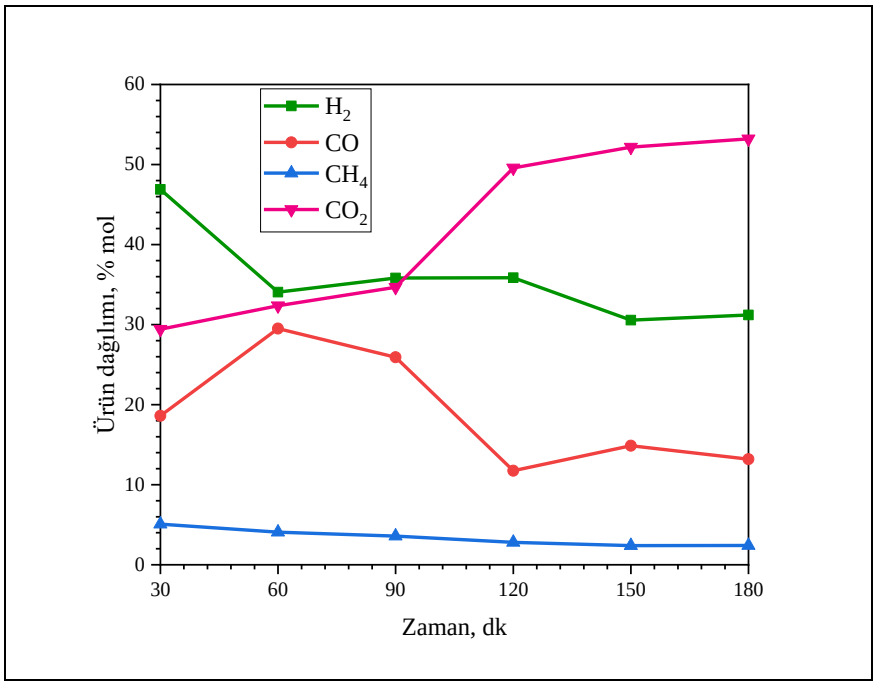
$$0{,}0391 \text{ g Mg} \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{24{,}305 \text{ g Mg}} \times \frac{256{,}41 \text{ g Mg tuzu}}{1 \text{ mol Mg}} \times \frac{100}{99} = 0{,}417 \text{ g Mg tuzu}$$

0,1 g destek malzemesi için → 5 mL deiyonize su ilave edilirken

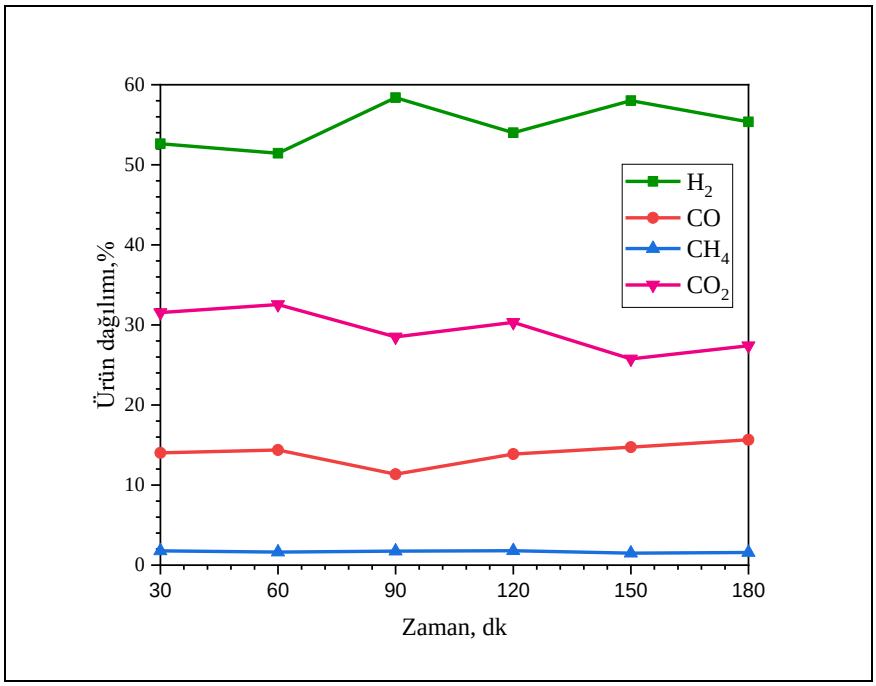
1 g destek malzemesi için ise → 50 mL deiyonize su ilave edilmiş.

Aktif metal ve promotör için çözecek kadar su eklenmiştir.

EK-7. Ni içerikli MgO-24 destekli katalizörlerin farklı sıcaklıklarda ürün dağılımı grafikleri

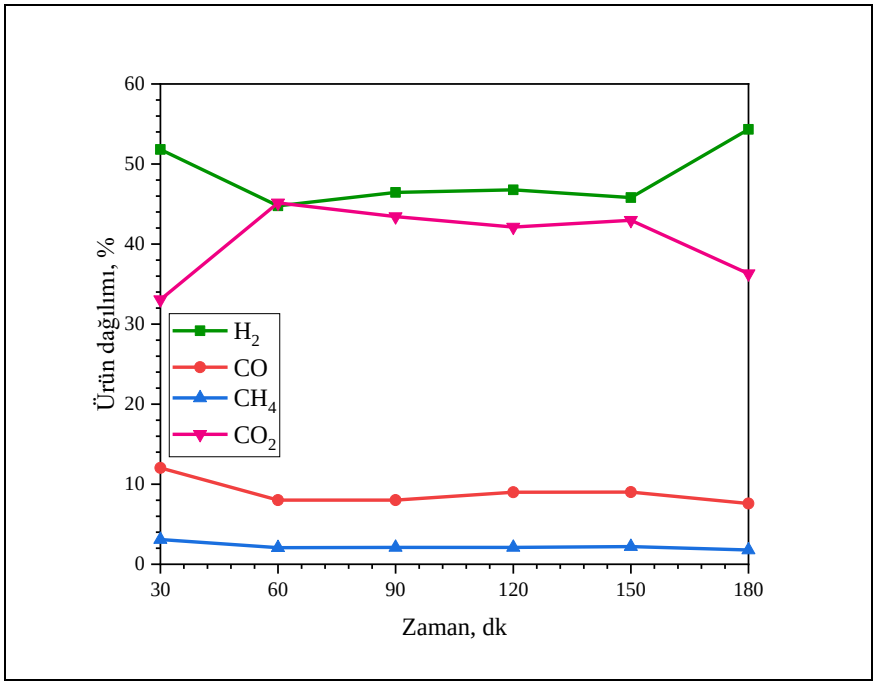


Şekil 5. 5Ni@MgO-24 katalizörü ile 550°C sıcaklığında elde edilen ürün dağılım grafiği

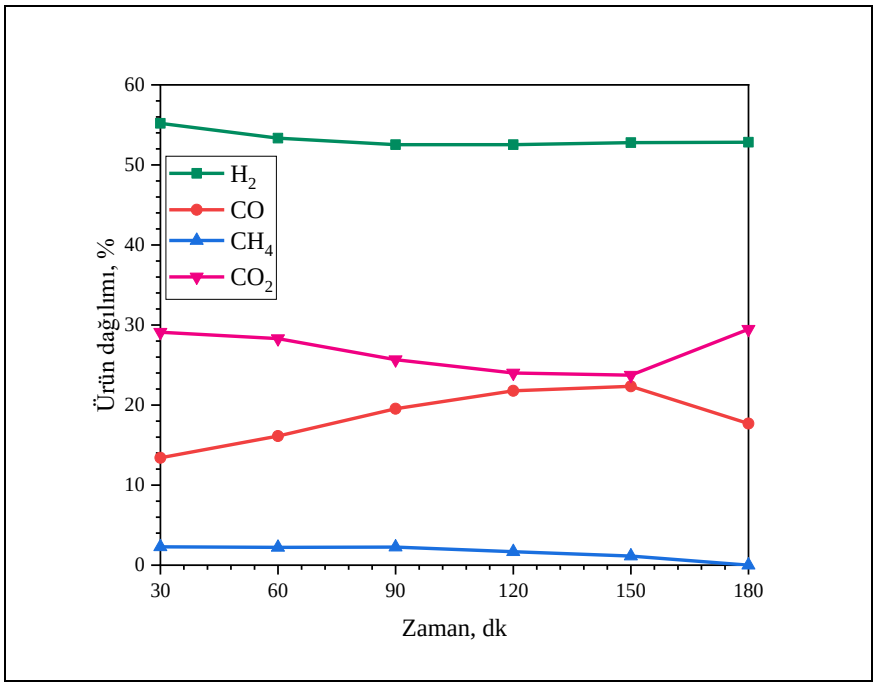


Şekil 6. 5Ni@MgO-24 katalizörü ile 650°C sıcaklığında elde edilen ürün dağılım grafiği

EK-8. Ni ve Mg içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörü ile farklı sıcaklıklarda elde edilen ürün dağılımı grafikleri

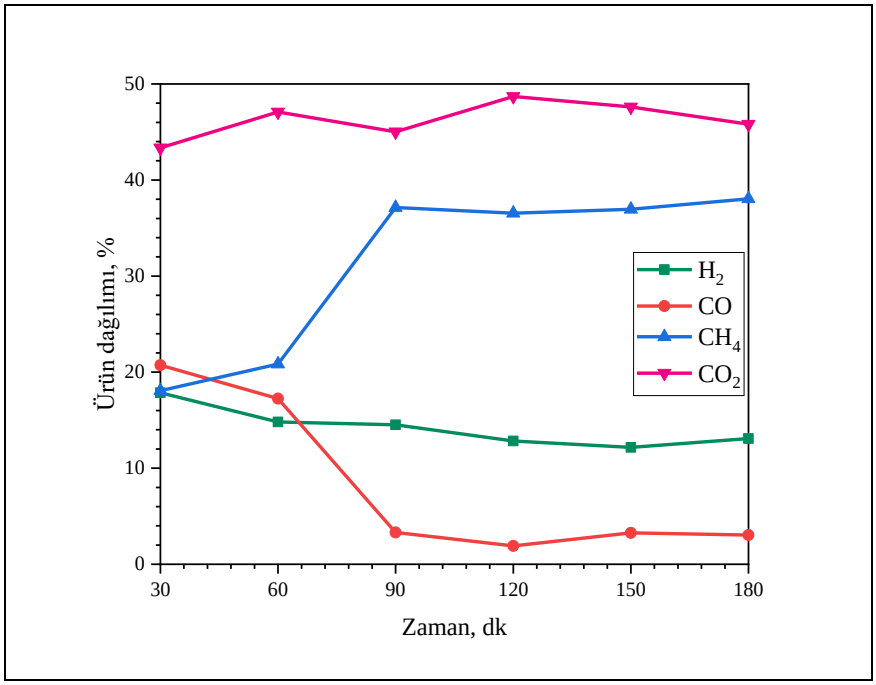


Şekil 7. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$katalizörü ile 550°C 'de elde edilen ürün dağılım grafiği

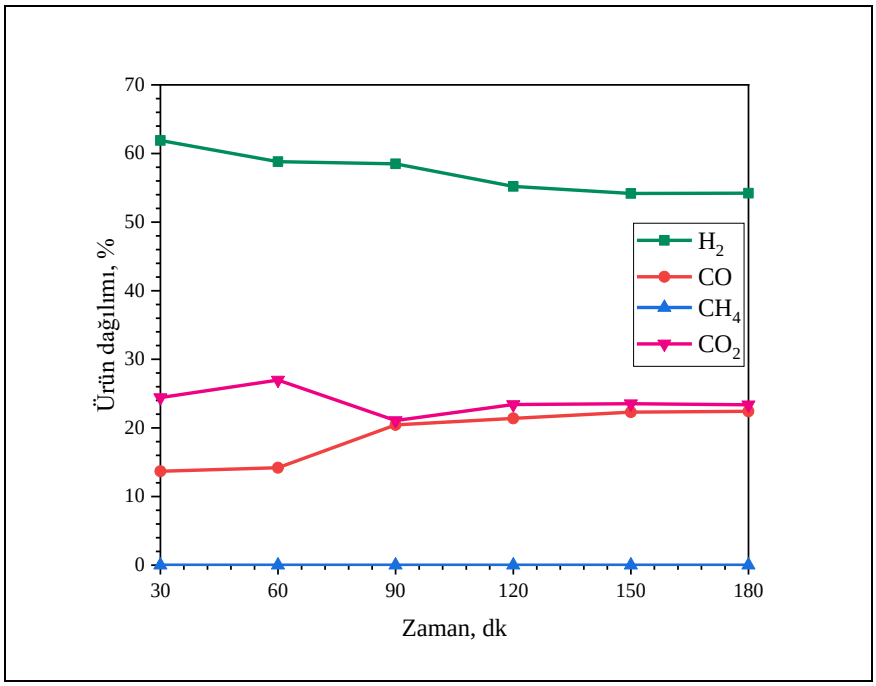


Şekil 8. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$katalizörü ile 650°C sıcaklığında elde edilen ürün dağılım grafiği

EK-9. Ni içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörlerin farklı Ni yükleme oranlarında elde edilen ürün dağılımı grafikleri

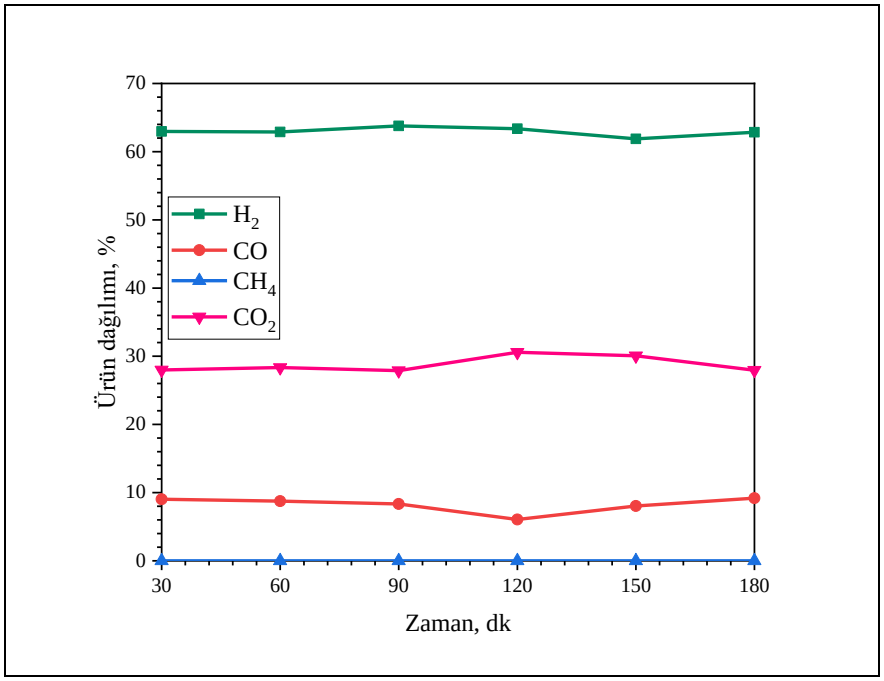


Şekil 9. 1Ni@$\gamma - Al_2O_3$katalizörü ile 750°C sıcaklığında elde edilen ürün dağılım grafiği

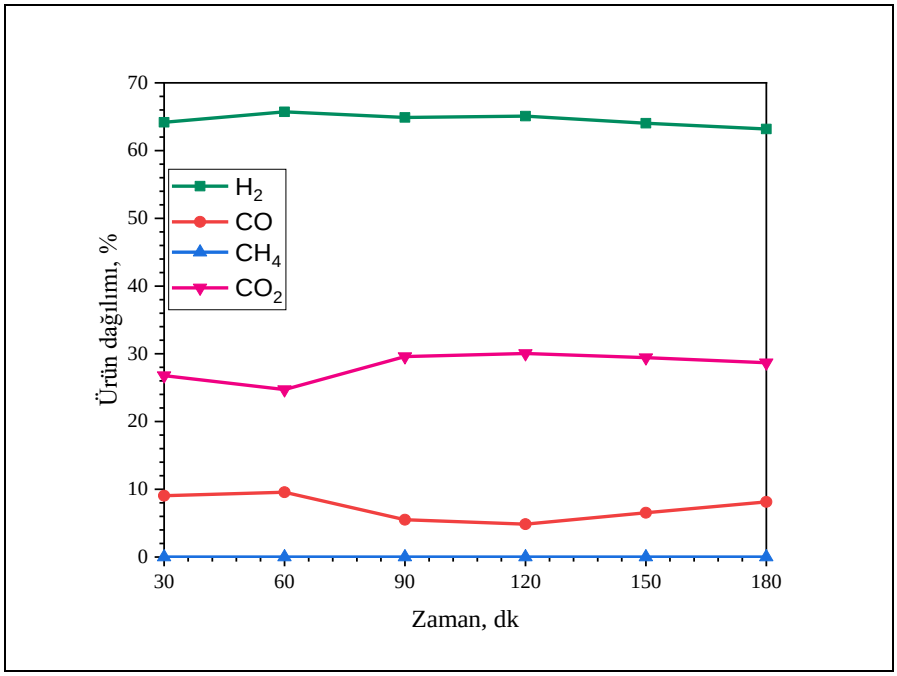


Şekil 10. 2,5Ni@$\gamma - Al_2O_3$katalizörü ile 750°C sıcaklığında elde edilen ürün dağılım grafiği

EK-10. Ni ve Mg içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörün farklı besleme oranlarında elde edilen ürün dağılımı grafikleri

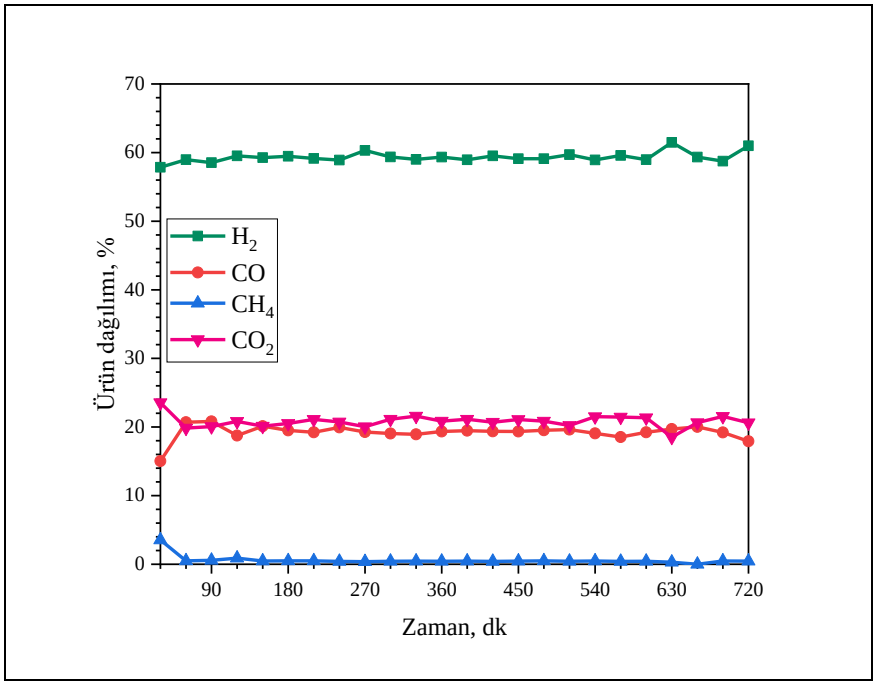


Şekil 11. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$katalizörü ile 1/5:AA/H_2O besleme molar oranında elde edilen ürün dağılım grafiği

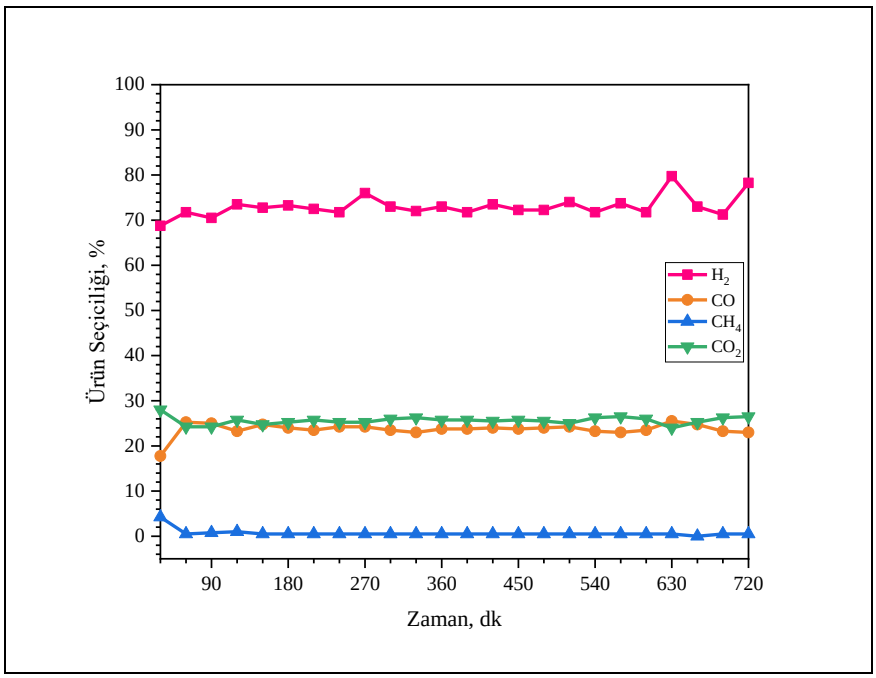


Şekil 12. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$katalizörü ile 1/10:AA/H_2O besleme molar oranında elde edilen ürün dağılım grafiği

EK-11. Ni ve Mg içerikli $\gamma - Al_2O_3$ destekli katalizörü ile stabilite testi sonucunda elde edilen ürün dağılımı ve ürün seçiciliği grafikleri



Şekil 13. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$katalizörü ile stabilite testi sonucunda elde edilen ürün dağılım grafiği



Şekil 14. 5Ni-3Mg@$\gamma - Al_2O_3$ katalizörü ile stabilite testinde oluşan ürün seçicilik grafiği



GAZİ GELECEKTİR...