GAZİ ÜNİVERSİTESİ

Gazi

1926

SOY METAL KATKILI KATALİZÖRLER VARLIĞINDA BİYOKÜTLEDEN HİDROJEN ÜRETİM ÇALIŞMALARI

İlkin TUĞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OCAK 2022

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.

İlkin TUĞ

14/01/2022

SOY METAL KATKILI KATALİZÖRLER VARLIĞINDA BİYOKÜTLEDEN HİDROJEN ÜRETİM ÇALIŞMALARI

(Yüksek Lisans Tezi)

İlkin TUĞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2022

ÖZET

Küresel olarak en büyük enerji kaynağı olan fosil yakıtlar, yakın gelecekte yalnızca tükenmekle kalmayıp birçok çevre sorununu da beraberinde getirecektir. Bu nedenle ulaşılması gereken nihai hedef çevreye zararı olmayan sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır. Hidrojen enerjisi, yeniden kullanılabilirliği, yüksek enerji yoğunluğu ve çevre dostu özellikleri nedeniyle geleceğin enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir. Yapılan çalışmalar, biyokütlenin pirolizi sonucu yan ürün olarak elde edilen formik asidin hidrojen üretimi için oldukça ekonomik olduğunu göstermiştir. Formik asidin katalitik parçalanması dehidrojenasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarından oluşmaktadır. Her iki reaksiyonda endotermik olup, dehidrojenasyon reaksiyonunda H_2 ve CO_2 oluşurken dehidrasyon reaksiyonunda H_2O ve CO oluşmaktadır. . Bu çalışmada KIT-6 destekli Ni ve Co içerikli mono/bimetalik katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan destek malzemesi ve katalizörler için XRD, FT-IR, DRIFT, XPS, SEM, EDS ve TG analizleri yapılmıştır. H_2 seçiciliğini artırmak, uygun reaksiyon sıcaklığı ve özellikle uygun katalizör ile mümkündür Malzemelerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri IUPAC sınıflandırmasına göre Tip-IV sınıflandırmasına uygun bulunmuştur. Metal yüklemesi sonucunda destek malzemesinin mezogözenekli yapısının korunduğu belirlenmiştir. Katalizörlerin geniş açılı XRD desenlerinde amorf silika yapısının karakteristiği olan $2\theta=15°–30°$ aralığında geniş bir pik izlenmiştir. Katalizörlerde KIT-6 desteğinin yapısından kaynaklı fonksiyonel grupların varlığı FT-IR spektrumları ile doğrulanmıştır. Katalizörlerin katalitik aktivite testleri konvansiyonel sistemle ısıtılan dolgulu kolon sürekli akış reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Tüm katalizörlerin aktivite testlerinde %100 formik asit dönüşümü elde edilmiştir. En yüksek hidrojen seçiciliği 3Ni@KIT-6 katalizöründe hesaplanırken, katalizörün karakterizasyon sonuçları bu yüksek verimi doğrulamaktadır. Ni içerikli katalizörlerle yapılan çalışmalarda, Co içerikli katalizörlere göre daha yüksek hidrojen verimi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde bu çalışma hem ekonomik olarak hem de hidrojen verimi açısından formik asit dehidrojenasyonu için umut vericidir.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : KIT-6, Formik Asit, Hidrojen, Dehidrojenasyon
Sayfa Adedi : 70
Danışman : Prof. Dr. Kırali MURTEZAOĞLU

HYDROGEN PRODUCTION FROM BIOMASS IN THE PRESENCE OF NOBEL METAL DOPED CATALYSTS

(M. Sc. Thesis)

İlkin TUĞ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2022

ABSTRACT

Fossil fuels, the largest energy source globally, will not only be exhausted in the near future, but will also bring many environmental problems. Therefore, the ultimate goal to be achieved is a sustainable energy source that does not harm the environment. Hydrogen energy is considered as the energy carrier of the future due to its reusability, high energy density and environmentally friendly properties. Studies have shown that formic acid, which is obtained as a by-product as a result of the pyrolysis of biomass, is quite economical for hydrogen production. The catalytic decomposition of formic acid consists of dehydrogenation and dehydration reactions. Both reactions are endothermic and H_2 and CO_2 is formed in the dehydrogenation reaction, while H_2O and CO is formed in the dehydration reaction. It is possible to increase the selectivity of H_2 with the appropriate reaction temperature and especially the suitable catalyst. In this study, mono/bimetallic catalysts with Ni and Co content supported by KIT-6 were prepared. XRD, N_2 adsorption-desorption, FT-IR, DRIFT of Pyridine adsorbed samples, XPS, SEM, EDS, and TG analyses were performed for the prepared catalysts and support material. The N_2 adsorption-desorption isotherms of the samples were found to be consistent with the Type-IV according to IUPAC classification. As a result of metal loading, it was determined that the mesoporous structure of the support material was preserved. In the wide angle XRD patterns of the catalysts, which is characteristic of the amorphous silica structure, a wide peak in the range $2\theta=15°–30°$ was observed. The presence of functional groups in the catalysts due to the structure of the KIT-6 support was confirmed by FT-IR spectra. The catalytic activity tests of the catalysts were carried out in the packed bad flow reactor system heated with the conventional system. 100% formic acid conversion was obtained in the activity tests of all catalysts. The highest hydrogen selectivity was calculated in the 3Ni@KIT-6 catalyst, and the catalyst's characterization results confirm this high efficiency. In studies with Ni metal containing catalysts higher hydrogen yield was obtained than Co metal containing catalysts. When the obtained results are evaluated, this study is promising for formic acid dehydrogenation both economically and in terms of hydrogen yield.

Science Code : 91209
Key Words : KIT-6, Formic acid, Hydrogen, Dehydrogenation
Page Number : 70
Supervisor : Prof. Dr. Kırali MURTEZAOĞLU

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince benim için çok değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, her konuda bana yardımcı olan ve yanımda olan tez danışmanım hocam Sayın Prof. Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda bana destek olup yol gösteren Saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Gülşen DOĞU ve Prof. Dr. Timur DOĞU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmam boyunca bana yol gösterip değerli tecrübelerini, bilgilerini içtenlikle benimle paylaşan ve hiçbir şekilde desteğini esirgemeyen Saygıdeğer hocam Prof. Dr. Nuray OKTAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca her sıkıştığımda bana yardımcı olan, manevi desteği ve bana olan güveni ile emeklerini asla ödeyemeyeceğim, beni her koşulda sakinlikle ve içtenlikle dinleyen tecrübeleri ile bana yol gösteren bütün teşekkürlerin az geleceği canım hocam Arş. Gör. Dr. Dilşad Dolunay ESLEK KOYUNCU'ya minnetle teşekkürlerimi sunarım.

Beni bugünlere getiren doğru ya da yanlış hep arkamda duran, destek olan güzel aileme ve tabi ki tez çalışmam süresince bana desteği ile cesaret veren canım eşim ve oğluma teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte hayatıma dahil olan birlikte sevinip üzüldüğümüz Kinetik laboratuvarında bulunan Merve ÇELİK, Büşra ERYILDIRIM, Hale AKANSU, Saleh AHMAT IBRAHIM, Nisa ÖZBEN ve çalışma arkadaşlarıma başım her sıkıştığında yardımlarını esirgemedikleri için teşekkür ederim.

Son olarak Formik Asit deney sistemindeki teknik bilgi ve becerilerini benimle paylaştığı için Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya yaptıkları destekten dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri'ne (Proje No: 06/2019-13) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ x

RESİMLERİN LİSTESİ xii

SİMGELER VE KISALTMALAR xiii

1. GİRİŞ 1

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 5

2.1. Silika İçerikli Mezogözenekli KIT-6 Destek Malzemesinin Sentezlenmesine İlişkin Literatür Çalışması 5

2.2. Formik Asidin Parçalanması ile Alternatif Yakıt Olan Hidrojen Üretimine İlişkin Çalışmalar 9

3. DENEYSEL METOT 17

3.1. Katalizör Sentezi 17

3.1.1. KIT-6 sentezi 17

3.1.2. KIT-6 destekli Ni ve/veya Co içerikli katalizörlerin sentezi 19

3.1.3. KIT-6 destekli Ni ve B içerikli katalizörün sentezi 20

3.2. Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları 21

3.2.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD) analizi 22

3.2.2. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi 23

3.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) 23

3.2.4. Piridin adsorblanmış numunelerin yaygın yansıma fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (DRIFTS) 24

3.2.5. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) 24

Sayfa

3.2.7. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi 24

3.2.8. Termogravimetrik analizi (TGA) 25

3.2.6. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi 25

3.3. Formik Asidin Parçalanma Reaksiyonu Deneyleri 26

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 31

4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları 31

4.1.1. KIT-6 destek malzemesinin karakterizasyon sonuçları 31

4.1.2. KIT-6 destekli B-3Ni@KIT-6 katalizörünün karakterizasyon sonuçları 35

4.1.3. KIT-6 destekli Ni ve Co içerikli katalizörlerin karakterizasyon sonuçları 39

4.2. Formik Asidin Parçalanma Reaksiyonunda Test Edilen Katalizörlerin Aktivite Test Sonuçları 46

4.2.1. Boş kolon ve destek malzemesinde sıcaklık taraması 47

4.2.2. Katalizöre bor ilavesinin H_2 seçiciliğine etkisi 48

4.2.3. KIT-6 destek malzemeli Ni-Co içerikli katalizörler 50

4.2.4. Farklı Besleme Oranlarında 3Ni@KIT-6 Katalizörünün H_2 Seçiciliğine Etkisi 53

5. SONUÇLAR 55

KAYNAKLAR 59

EKLER 65

EK-1. Bragg Yasası ve Scherrer Denklemi ile Belirlenen Kristal Boyutu İçin Örnek Hesaplama 66

EK-2. Kalibrasyon Faktörlerinin Hesaplanması 67

EK-3. Formik Asidin Dehidrojenasyon Reaksiyonu İçin Yapılan Aktivite Testleri Sonucunda Formik Asit Dönüşümü ve Hidrojen Seçiciliği Örnek Hesap Yöntemi 68

ÖZGEÇMİŞ ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 3.1. Sentezlenen katalizörler ve içerdikleri metal miktarları 21

Çizelge 3.2. Katalizörler İçin Yürütülen Karakterizasyon Çalışmaları 25

Çizelge 3.3. Ürünlere ait kalibrasyon verileri 27

Çizelge 4.1. KIT-6 desteğinin XRD ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları..... 35

Çizelge 4.2. KIT-6 desteği ve indirgenmiş katalizörlerin XRD ve BET sonuçları 42

Çizelge 4.3. Boş reaktör ve KIT-6 desteğinin sıcaklık tarama verileri..... 48

Çizelge 4.4. 3Ni@KIT-6 ve B-3Ni@KIT-6 katalizörlerinin katalitik aktivite test sonuçları..... 49

Çizelge 4.5. 3Ni@KIT-6, 5Ni@KIT-6, 3Co@KIT-6, 5Co@KIT-6 ve 4Ni1Co@KIT-6 katalizörlerinin katalitik aktivite test sonuçları 52

Çizelge 4.6. 3Ni@KIT-6 katalizörünün farklı besleme oranlarında zamana göre aktivite test sonuçları 54

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. KIT-6 Malzemesinin Şematik Gösterimi..... 5

Şekil 3.1. KIT-6 destek malzemesinin hidrotermal yöntem ile sentezlenmesinin şematik gösterimi 18

Şekil 3.2. 3Ni@KIT-6 katalizörünün emdirme yöntemi ile sentezlenmesinin şematik gösterimi 20

Şekil 3.3. B-3Ni@KIT-6 katalizörünün emdirme yöntemi ile sentezlenmesinin şematik gösterimi 21

Şekil 3.4. Konvansiyonel sistemle ısıtılan dolgulu kolon sürekli akış reaktör sistemi... 26

Şekil 4.1. KIT-6 destek malzemesinin (a) dar açılı ve (b) geniş açılı XRD desenleri.... 32

Şekil 4.2. KIT-6 destek malzemesinin a) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) gözenek çap dağılım eğrisi..... 33

Şekil 4.3. KIT-6 destek malzemesinin ATR/FT-IR spektrumu..... 34

Şekil 4.4. B-3Ni@KIT-6 katalizörünün geniş açılı XRD desenleri(*Ni) 36

Şekil 4.5. B-3Ni@KIT-6 katalizörünün FT-IR spektrumu..... 37

Şekil 4.6. B-3Ni@KIT-6 katalizörünün piridin adsorplanmış DRIFT analizi sonuçları 38

Şekil 4.7. B-3Ni@KIT-6 katalizörünün XPS spektrumu 39

Şekil 4.8. KIT-6 destekli metal içerikli katalizörlerin geniş açılı XRD desenleri (* Ni, º Co)..... 40

Şekil 4.9. KIT-6 destekli Ni-Co içerikli katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri 41

Şekil 4.10. KIT-6 destekli Ni-Co içerikli katalizörlerin gözenek çap dağılım eğrileri... 42

Şekil 4.11. KIT-6 destekli Ni-Co içerikli katalizörlerin FT-IR spektrumları..... 43

Şekil 4.12. Piridin adsorplanmış Ni-Co içerikli KIT-6 destekli katalizörlerin DRIFT analizi sonuçları..... 44

Şekil 4.13. Boş reaktör ve KIT-6 desteğinin konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde farklı sıcaklıklarda H_2 seçiciliğinin zaman göre değişimi 48

Şekil 4.14. 3Ni@KIT-6 ve B-3Ni@KIT-6 katalizörlerinin zamana göre H_2, CO ve CO_2 seçicilikleri 49

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.15. 3Ni@KIT-6, 5Ni@KIT-6, 3Co@KIT-6, 5Co@KIT-6 ve 4Ni1Co@KIT-6 katalizörlerinin zamana karşı seçicilikleri a) H_2 seçiciliği b) CO seçiciliği c) CO_2 seçiciliği 52

Şekil 4.16. 5Ni@KIT-6 ve 5Co@KIT-6 katalizörlerinin reaksiyon sonrası TG analiz grafiği 53

Şekil 4.17. 3Ni@KIT-6 katalizörünün farklı besleme oranlarında zamana göre H_2, CO ve CO_2 seçicilikleri 54

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 4.1. KIT-6 destek malzemesinin SEM görüntüsü..... 34

Resim 4.2. 3Ni@KIT-6, 5Ni@KIT-6, 3Co@KIT-6, 5Co@KIT-6 ve 4Ni1Co@KIT-6 katalizörlerinin x1000 ve x5000 büyütmede SEM görüntüleri..... 45

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklama**
ΔG	Gibbs serbest enerji
ΔH	Reaksiyon entalpisi
$\mathbf{a_0}$	Kübik parametre
°C	Derece selsiyus
d	Düzlemler arası uzaklık
$\mathbf{d_p}$	Ortalama gözenek çapı
g	Miktar, gram
K	Analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan birimsiz şekil faktörü
n	XRD analizinde kullanılan cihazlara ve analiz edilen numuneye bağlı olan bir sabit, yansıma mertebesi
P	Denge basıncı
$\mathbf{P^o}$	Doygun buhar basıncı
t	Kristal boyutu
$\mathbf{V_p}$	Toplam gözenek hacmi
λ	X-ışını kaynağının dalga boyu
Ɵ	Kırınım açısı
β	XRD deseninde metale ait en yüksek pikin yarı genişliği

Kısaltmalar	**Açıklama**
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
DRIFT	Yaygın Yansıma Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
EDS	Enerji Dispersif X-ışını Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC	Gaz kromatografı
ml	Mililitre
nm	Nanometre
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-ışını Kırınım Desenleri

1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler, sanayileşme ve dünya nüfusundaki artış, enerjiye olan talebi hızla arttırmaktadır. Üretimde temel girdi olan enerji, toplumların refah seviyesinin yükselmesi için gerekli bir unsur olup, günlük yaşamda hemen hemen her alanda kullanılmaktadır [1]. Öte yandan gözden kaçırılmaması gereken önemli bir nokta ise sürdürülebilirlik bağlamında enerji üretimidir. Bu nokta, enerji üretiminde temiz enerji kavramını vurgulamaktadır. Bugün dünya enerji talebinin % 85'i fosil yakıtlardan karşılanmakta ve bu nedenle önemli iklim değişiklikleri yaşanmaktadır. Enerji sorununun çözümü yoksa; ekosistem bozulacak, böylece bitki ve hayvan türleri yok olacaktır. Günümüzde enerji üretim faaliyetlerinde sıkıntıların olduğu bir gerçektir [2]. Yenilenemeyen/sürdürülebilir olmayan enerjinin ise gerek maliyet açısından gerekse iklim değişikliklerine neden olarak dünyanın geleceğini tehlikeye sokması; aynı zamanda sınırlı rezervlerin olması nedeniyle (petrolün 50 yıl, doğal gazın ise 200 yıl içinde tükenebileceğinin tahmin edilmesiyle) insanoğlu kendi geleceğini tehdit etmeyen, temiz ve daha düşük maliyetli enerji kaynakları arayışına yönelmiştir. Bu kapsamda "sürdürülebilir" olmakla birlikte dünyanın her bölgesinde farklı ölçeklerde var olabilme özelliğini taşıyan "yenilenebilir enerji kaynaklarının" daha fazla kullanılması için çalışmalara hız verilmiştir [3]. Dünya'da 2005 yılında toplam enerji tüketiminde % 7,7 olan yenilenebilir enerji kaynaklarının 2030 yılında % 8,5'e çıkacağı öngörülmektedir [4]. Türkiye, yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesine büyük önem vermektedir. 2017 yılında kabul edilen Milli Enerji Politikası gereğince yerli ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının artırılması ana öncelikler arasındadır. Türkiye, yenilenebilir enerjide kurulu güç bakımından Avrupa'da 5. ve dünyada 12. sıraya yükselmiştir. Türkiye'de 2021 başı itibariyle kurulu gücün %52'si yenilenebilir kaynaklardan oluşmaktadır [5].

Sera gazı salınımı, yani fosil yakıt kullanımından kaynaklanan CO_2 salınımının tetiklediği iklim değişikliği riskleri, hali hazırda oluşturulmuş enerji sistemini süratle değiştirmenin gerekliliğini ve karmaşıklığını açık bir şekilde göstermektedir [6]. Değişim gerekliliği sonucunda hidrojen enerjisinin öneminin farkına varılmıştır. Hidrojen, bir enerji taşıyıcısı olarak bu sorunların çözümü için bir potansiyel oluşturmaktadır. Hidrojen enerjisi; kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil enerji kaynaklarının hızla tükenmesi nedeniyle çevreye zarar vermeyen "geleceğin enerjisi" olarak anılmaktadır. Her yerde (sanayide, evlerde ve taşıtlarda) kullanılabilen, tükenmez, temiz, kolaylıkla ısı, elektrik ve mekanik enerjiye

dönüşebilen, karbon içermeyen, ekonomik ve hafif olan hidrojenin; güneş ömrü olarak tahmin edilen gelecek 5 milyar yılın da yakıtı olacağı söylenmektedir. Hidrojen bir doğal yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak, su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi değişik hammaddelerden üretilebilen sentetik bir yakıttır [7]. Hidrojen üretim prosesleri, elektroliz, kuru reformlama, buharlı reformlama, kısmi oksidasyon reformlama, karbon gazlaştırma, su gazı değişim reaksiyonu, hidrokarbon parçalanma vb. reaksiyonları içermektedir.

Biyokütle yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde farklı dönüşüm yöntemleri kullanılarak enerji, malzeme, yakıt ve kimyasal madde üretimine olanak sağlayan yegâne kaynaktır. Aynı zamanda taşınması ve saklanması en kolay yenilenebilir enerji kaynağıdır [8]. Biyokütle; tarımsal artıklar, orman kalıntıları ve atıkları, balıkçılık ve su ürünleri yetiştiriciliğinden kaynaklanan atıklar, belediye katı atıklarının organik fraksiyonu, kanalizasyon çamuru ve algler gibi geniş bir kaynak kitlesini kapsamaktadır [9]. Modern çağda özellikle atık konumundaki biyokütle, bazı proseslerle işlenerek enerji yoğunluğu artırılarak kullanılmaktadır. Termokimyasal proseslerden olan piroliz yöntemi sonucu organik temelli sıvıların katalitik parçalanmasıyla H_2 üretimi son yıllarda dikkati çeken çalışmalar arasındadır. Piroliz yöntemi ile yan ürün olarak elde edilen formik asit yüksek enerji içeriğine sahip olan, toksik olmayan, sıvı çözeltilerde kolay depolanabilen ve ortam sıcaklığında yüksek kararlılığa sahip olan önemli bir biyokütle ürünüdür. Diğer organik asitlere göre kıyaslandığında formik asitten hidrojen üretiminin daha düşük sıcaklıklarda mümkün olduğu görülmüştür. Hidrojen taşıyıcı olması açısından potansiyel adaylar arasında bulunan, formik asit, bolluğu, toksik olmayan doğası, ortam koşullarında dehidrojenasyon yoluyla hidrojen oluşumu kolaylığı nedeniyle üstün görülmektedir [10]. Özellikle, formik asit dehidrojenasyonu için gerekli reaksiyon sıcaklığı, formik asidi, taşınabilir elektronik cihazlar için tasarlanmış yakıt hücrelerinde bir hidrojen taşıyıcı olarak kullanımı için daha çekici kılmaktadır [11-13].

Formik asidin parçalanması ile dehidrojenasyon ve dehidrasyon reaksiyonları (R1 ve R2) meydana gelmektedir. Formik asidin dehidrojenasyon reaksiyonu ile H_2 ve CO_2 gazı, dehidrasyon reaksiyonu ile CO ve H_2O oluşmaktadır. Karbonmonoksitin toksik etkisinden dolayı ve H_2 seçiciliğini etkilemesinden dolayı karbonmonoksit ve su üreten dehidrasyon basamağından kaçınılmalıdır. Bu nedenle, formik asit dehidrojenasyon yoluyla hidrojen üretimi için verimli katalizörlerin tasarlanması ve sentezlenmesi tercih edilecek bir

yöntemdir [14-15]. Uygun katalizör ve deneysel şartların seçimi ile H_2 seçiciliğinin artırılması ve böylece alternatif yakıt H_2 üretiminin yanı sıra CO oluşumunun da engellenmesi mümkündür.

Son yıllarda, HCOOH ayrışmasında uygulanan heterojen katalizörlerin çoğu, hem iyi katalitik aktivite hem de seçiciliğe sahip olan Pd, Pt ve bunların alaşımları gibi soy metallere dayanmaktadır. Buna rağmen, soy metallerin azlığı kadar yüksek maliyetleri de pratik uygulamalarını sınırlamaktadır. Bu nedenle, HCOOH dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılan pahalı soy metal katalizörleri yerine alternatif, soy olmayan metal veya metal olmayan katalizörlerin bulunması her zaman araştırmaların odak noktası olmuştur [16].

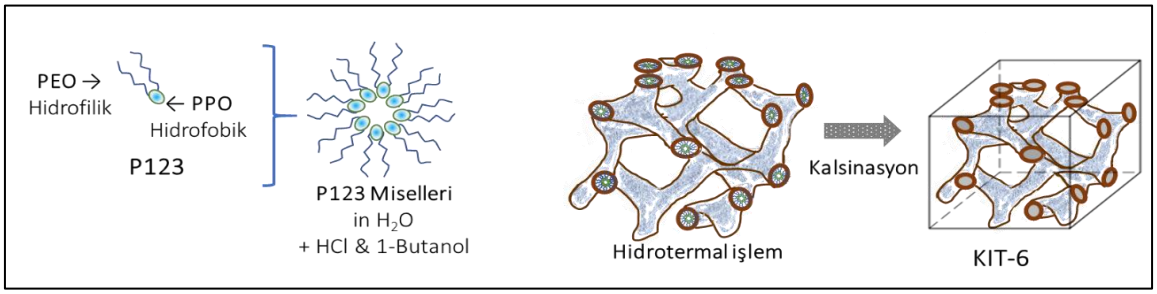
Yüksek lisans tez çalışması kapsamında yapılan bu çalışmada formik asidin dehidrojenasyon reaksiyonu için ilk olarak aktif ve kararlı KIT-6 destekli Ni, Co ve B içerikli mono/bimetalik katalizörler geliştirilmiştir. Formik asitten hidrojen üretiminde kullanılabilecek yüksek yüzey alanlı ve düzenli gözenek yapısına sahip katalizörlerin kristal dağılımını ve parçacık boyutunu belirlemek için X-ışını kırınım desenleri (XRD), yüzey alanı, gözenek çap dağılımı ve gözenek hacminin belirlenebilmesi için N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, yapısal bağlar ve fonksiyonel grupları belirlemek için fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), yüzey asitliği ve yapıda bulunan asit merkezlerinden olan Lewis, Lewis-Bronsted ve Bronsted bölgelerinin belirlenmesi için piridin adsorblanmış numunelerin yaygın yansıma fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (DRIFT), kimyasal bileşiminin ve yüzey özelliklerinin belirlenebilmesi için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), morfolojik yapısının belirlenmesi için taramalı elektron mikroskopisi (SEM), morfolojik yapısı, yığın fazdaki metal oranları ve yapıdaki dağılımını belirlemek için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve sıcaklık artışına bağlı olarak oluşacak kütle kayıp ve/veya kazanımlarını belirlemek için termogravimetrik analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin, katalitik aktivite testleri konvansiyonel sistem ile ısıtılan dolgulu kolon sürekli akış reaktör sisteminde yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında yürütülen mezogözenekli katalizörler varlığında formik asidin dehidrojenasyon reaksiyonu için literatür araştırması, iki bölümden oluşmaktadır. İlk bölüm mezogözenekli KIT-6 destek malzemesi sentezi ve karakterizasyonu hakkında bilgi verirken, ikinci bölüm formik asidin parçalanması ile ilgili bilgileri içermektedir.

2.1. Silika İçerikli Mezogözenekli KIT-6 Destek Malzemesinin Sentezlenmesine İlişkin Literatür Çalışması

Hidrojen üretim reaksiyonlarında silika esaslı destek malzemeleri; yüksek yüzey alanı, iyi metal destek etkileşimi, uygulanabilir sentez basamakları, yüksek termal ve mekanik dayanım gibi üstün özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir [17]. Kore İleri Bilim ve Teknoloji Enstitüsü tarafından geliştirilen KIT-6, ayarlanabilir gözeneklere, kalın gözenek duvarlarına ve yüksek hidrotermal stabiliteye sahip kübik Ia3d silika yapısında olan mezogözenekli bir silika malzemesidir [18-19]. SBA-15 ve MCM-41 gibi diğer mezogözenekli destek malzemelerinde bulunan 2D boyutlu kanalların aksine KIT-6 desteği, molekül türleri için daha kolay ve doğrudan erişimi sağlayan 3D boyutlu iç içe geçen kanallara sahiptir [20]. Mezogözenek boyutu normal şartlarda 7-9 nm arasında elde edilirken, bu boyut hidrotermal yöntem şartlarının değiştirilmesiyle 12 nm'ye kadar yükselmektedir [21]. KIT-6 destek malzemesinin hidrotermal yöntem ile sentezlenme basamakları Şekil 2.1'de verilmiştir. KIT-6 malzemesinin sentezinde şablon, yüzey aktif madde ve silika kaynağı olarak sırayla pluronik-123 (P123), 1-butanol ve tetraetil ortosilikat (TEOS) kullanılır. KIT-6 destek malzemesini SBA-15 malzemesinin sentezinden ayıran özellik ise yardımcı çözücü ve yardımcı yüzey aktif madde olarak 1-bütanol kullanılmasıdır. 1-bütanol oranı 2D yapıdan 3D yapıya geçiş açısından önemlidir [18].



Şekil 2.1. KIT-6 Malzemesinin Şematik Gösterimi [26]

Literatürde hidrotermal yöntemle KIT-6 malzeme sentezinde pH etkisinin araştırıldığı çalışmalar mevcuttur. Li ve diğerleri (2017) tarafından farklı sentez pH değerlerinin (pH = 1,43, 2,27, 3,78, 3,97, 4,24, 6,62) Cu içerikli KIT-6 destek malzeme yapısına ve stirenin epoksidasyonu üzerine etkisini incelenmiştir. Çalışmada farklı pH değerlerinde hidrotermal işlem uygulanarak tek kap yöntemiyle Cu-KIT-6 malzemeleri hazırlanmıştır. Bu değişimin katalizör morfolojisine ve yapısına etkisini incelemek için XRD, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, TEM, XPS karakterizasyon analizleri uygulanmıştır. İlk iki pH değerinde Cu-KIT-$6_{1,43}$ ve Cu-KIT-$6_{2,27}$ katalizörleri, özellikle spesifik bakır türleri ve bakır içeriği açısından farklı yapısal, morfolojik ve yüzey özellikleri sergilediği belirtilmiştir. pH=3,78 değerinde KIT-6 destek malzemesi yapısında Cu-O-Si gruplarının başarıyla oluştuğu belirtilmiştir. Uygun pH değerinin stiren epoksidasyonu üzerindeki etkisinin önemli olduğunu ve yapılan aktivite testleri ile katalizör sentezinde optimum pH değeri belirlenmiştir. En yüksek BET yüzey alanı ve düzenli bir mezogözenek yapı sergileyen Cu-KIT-$6_{3,78}$ katalizörünün stiren epoksidasyonunda en yüksek dönüşümü ve %86,6 stiren epoksit seçiciliği ile en iyi katalitik aktivite sergileyen katalizör olduğu belirtilmiştir. pH değişikliği yöntemi ile mezogözenekli üç boyutlu kanalların ayarlanmasının ve yapısal olarak kontrol edilebilmesinin mümkün olduğu belirtilmiştir [20].

Literatür çalışmalarında geleneksel emdirme yönteminin yanı sıra yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile KIT-6 destekli katalizörlere aktif metal ilavesine ilişkin çalışmalar mevcuttur. Taghizadeh ve diğerleri (2018) çalışmalarında yeni bir destek malzemesi olarak KIT-6 malzemesi ile konvansiyonel ve yüzey aktif madde destekli, Ce ve Cu içerikli katalizörler emdirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin aktivite testleri metanolün buharlı reforlanma reaksiyonunda test edilmiştir. 3D KIT-6 malzemesinin, metal nanoparçacıklarının dağılması için yeterli alana sahip olduğunu ve yüksek gözenek hacmi için geniş bir yüzey alanı sunduğu belirtilmiştir. Cu ve Ce metallerinin KIT-6 destek malzemesine ilavesi için geleneksel ve yüzey aktif madde destekli (cetyl trimethylammonium bromide, CTAB) emdirme yöntemlerini içeren iki sentez yaklaşımı izlenmiştir. Hazırlanan katalizörlere XRD, FE-SEM, BET, H_2-TPR, EDX, XRF ve HR-TEM analizleri yapılmıştır. Karakterizasyon sonuçlarına göre, yüzey aktif madde destekli emdirme yönteminin kullanılmasının, bakır parçacıklarının boyutunu etkin bir şekilde kontrol ettiği ve ayrıca metal türlerinin düzgün dağılım sağladığı belirtilmiştir. Yüzey aktif madde destekli indirgeme yöntemi ile sentezlenen Ce-Cu@KIT-6 katalizörünün yüksek metanol dönüşümü (~%92), yüksek H_2 seçiciliği (%99) ve ihmal edilebilir CO

seçiciliği (%0.9) ile en iyi katalitik aktivite gösteren katalizör olduğu belirtilmiştir. CTAB yüzey aktif madde varlığının kalsinasyon sırasında metal oksit parçacıklarının topaklanmasını engellediği ve Ce-Cu@KIT-6 katalizörünün metanolün buharlı reforlanma reaksiyonu için umut verici bir katalizör olduğu belirtilmiştir. [22].

Mezogözenekli KIT-6 destek malzemelerinin yüksek yüzey alanı ve 3D kanal yapısının aktif metalin homojen dağılımını sağladığı bilinmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda aktif metalin KIT-6 destek malzemesine farklı oranlarda eklenmesiyle metal dağılımları değerlendirilmiştir. Xia ve diğerleri (2018) tarafından metanın reformlanma reaksiyonu için mezogözenekli Ni@KIT-6 katalizörü emdirme yöntemi ile hazırlanmış ve katalizörün fizikokimyasal özelliklerini belirlemek için H_2-TPR, XRD, BET ve TEM karakterizasyon analizleri uygulanmıştır. Yapılan karakterizasyon analizlerinin sonuçlarına göre KIT-6 destek malzemesine Ni metali ilavesinin, özgül yüzey alanını, gözenek çapını, Ni türlerinin kristal boyutunu ve katalitik performansını etkilediği belirtilmiştir. Kütlece farklı miktarlarda (%2, %3, %4, %5) Ni emdirmişler ve Ni miktarlarındaki artışın kristal boyutunu artırdığı belirtilmiştir. Ayrıca Ni içeriği arttıkça katalizörün yüzey alanının azaldığı ve gözenek yapısının düzenli olmadığı belirtilmiştir. Çalışmada kütlece %3 Ni içerikli katalizörün yüzey alanı 493,3 m^2g^{-1} ve gözenek çapı 6,22 nm olarak bulunmuş ve en iyi Ni dağılımının bu katalizörde olduğu belirtilmiştir. Metan reforlanma reaksiyonu için katalizörlerin aktivite testleri gerçekleştirilerek, en iyi performansı 600°C'de %64,1 metan dönüşümü ile %3 Ni içerikli katalizörün gösterdiği rapor edilmiştir [23].

Ni metali ile gerçekleştirilen bir diğer çalışmada; Chen ve diğerleri (2017) tarafından KIT-6 destek malzemesine Ni metalini kütlece farklı oranlarda (%10, 15, 20, 25, 30, 35) ilave ederek emdirme yöntemi ile katalizörler sentezlenmiştir. Katalizörlerin katalitik hidrodeoksijenasyon performansı için bir biyoyağ bileşiği olan etil asetat kullanılmıştır. Katalizörlerin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi için XRD (geniş-dar açı), TEM, BET, H_2-TPR, ve H_2-TPD analizleri uygulanmıştır. Artan metalik Ni miktarı ile kristal boyutu artarken, yüzey alanının, gözenek hacminin ve Ni aktif bileşenin dağılımının azaldığı belirtilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin katalitik hidrodeoksijenasyon performansı, hidrojen depolama özellikleri, hidrojen desorpsiyon özellikleri, aktif bileşen Ni'nin dağılımı vb. ile doğrudan ilişkili olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen tüm Ni@KIT-6 katalizörleri yüksek hidrodeoksijenasyon performansına sahip olup etil asetatın 360°C sıcaklıkta tamamen dönüştüğü, etan seçiciliğinin ise %90 üzerinde olduğu bulunmuştur. En yüksek katalitik

aktiviteye kütlece %25 Ni içeren katalizörün sahip olduğu vurgulanmıştır. Ni yükleme miktarı %25'i aştığında, katalizörlerin gözeneklerinin tıkandığı ve böylece aktif bölgelerin kapandığı belirlenmiştir. Bu durum katalitik performansın düşüşüyle ilişkilendirilmiştir. Kristal boyutunun, Ni@KIT-6 katalizörlerinin katalitik performansı üzerinde etkisinin büyük olduğu belirtilmiştir. [24]

Co içerikli KIT-6 destekli malzemenin kullanıldığı bir çalışmada; Liu ve diğerleri (2018) tarafından CO_2'nin metana hidrojenasyon reaksiyonu için kütlece farklı miktarlarda Co metali içerikli (%15-30, Co15, Co20, Co25, Co30) mezogözenekli Co@KIT-6 katalizörü emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. H_2-TPR, XRD, BET, H_2-TPD ve CO_2-TPD karakterizasyon analizleri ile katalizörün fizikokimyasal özellikleri belirlenmiştir. XRD sonuçlarına göre, Co miktarındaki artışın kristal boyutunu da artırdığı belirtilmiştir. Aynı zamanda artan Co içeriği yüzey alanında azalmaya ve mezogözenek yapısının bozulmasına neden olmuştur. CO_2-TPD ve H_2-TPD sonuçlarıyla desteklenen üstün CO_2 ve/veya H_2 adsorpsiyon yeteneklerine sahip Co25 katalizörü Co15, Co20 ve Co30 katalizörleri ile karşılaştırıldığında, yüksek CO_2 katalitik hidrojenasyon performansı ve %94,5 CH_4 seçiciliği sergilediği belirtilmiştir. Co metalinin iyi dağılımı ve uygun kristal boyutu, ile Co25 katalizörünün CO_2 hidrojenasyon reaksiyonu için mükemmel bir katalizör olma potansiyeli olduğu belirtilmiştir [25].

Co ile yapılan bir diğer çalışmada; Koyuncu (2021) tarafından etanın hidrojen ve etilene oksidatif olmayan dönüşümünü geleneksel ısıtmalı reaktör (C-HRS) ve mikrodalga ısıtmalı reaktör (M-HRS) sistemlerinde Cr ve Co içerikli KIT-6 destekli katalizörler ile test edilmiştir. KIT-6 destek malzemesini hidrotermal yöntem ile sentezlerken metal yüklemeleri emdirme yöntemi ile yapılmıştır. X-ışını kırınımı (XRD) ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri, KIT-6 desteğinin üç boyutlu mezogözenekli yapısının ağırlıkça %10 metal yüklemesinden sonra korunduğu belirtilmiştir. Lewis asit bölgelerinin varlığını piridin adsorplanmış yaygın yansıma FT-IR (DRIFT) spektroskopi ile belirlenmiştir. Co metalinin yapıya ilavesi ile Lewis asit bölgelerinde bir miktar artış olduğu belirtilmiştir. Cr@KIT-6 katalizörünün, C-HRS'de 650 °C'de C_2H_4/H_2 1,00 oranı ile en yüksek etilen ve hidrojen seçiciliği sergilediği belirtilmiştir. Aktif metalin katalitik aktiviteye etkisini incelemek için Co@KIT-6 katalizörü de test edilmiştir. Cr ve Co bazlı katalizörlerin etan dönüşüm değerleri benzer olmasına rağmen, Co@KIT-6 katalizörü daha düşük C_2H_4/H_2 oranı (0.51) sergilemiştir. Reaksiyon testi sonrası katalizörlere TGA-DTA analizi yapılmış, Co@KIT-6

katalizörünün üzerinde biriken kok miktarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Böylece Co@KIT-6 katalizörünün düşük katalitik aktivite sergilediği doğrulanmıştır. Mikrodalga destekli ısıtmanın katalitik aktivite üzerindeki etkisini, M-HRS'de 450 °C'de Cr ve Co bazlı katalizörler ile test edilmiştir. M-HRS'de C-HRS'ye göre daha düşük sıcaklıklarda bile çok daha yüksek etan dönüşüm ve verim değerlerinin elde edildiği belirlenmiştir [26].

2.2. Formik Asidin Parçalanması ile Alternatif Yakıt Olan Hidrojen Üretimine İlişkin Çalışmalar

Biyokütlenin pirolizi ile yan ürün olarak elde edilen formik asidin parçalanması ile H_2 üretimi fosil kaynaklı enerji proseslerine alternatif olarak görülmektedir.

Formik asidin parçalanması ile dehidrojenasyon ve dehidrasyon olmak üzere iki temel reaksiyon gerçekleşmektedir.

Dehidrojenasyon	$HCOOH_{(l)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$	$\Delta H°_{298K} = 29{,}3$ kJ/mol $\Delta G°_{298K} = -35{,}0$ kJ/mol	R1
Dehidrasyon	$HCOOH_{(l)} \rightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$	$\Delta H°_{298K} = 26{,}4$ kj/mol $\Delta G°_{298K} = -14.9$ kJ/mol	R2

Görüldüğü gibi her iki reaksiyon da endotermik olup dehidrojenasyon reaksiyonunda; karbondioksit ve hidrojen ($CO_2 + H_2$) oluşumu gerçekleşirken dehidrasyon reaksiyonunda karbonmonoksit ve su ($CO + H_2O$) oluşmaktadır. Uygun katalizörün kullanılmasıyla dehidrojenasyon reaksiyonunun dönüşümünün artırılması ve yüksek saflıkta H_2 üretimi mümkündür.

Literatür çalışmalarında formik asitten H_2 üretiminde yüksek maliyetli soy metallerin sıklıkla kullanıldığı görülmektedir. Formik asidin dehidrojenasyon reaksiyonunda sıklıkla kullanılan Pd ve Ag metallerini, Bulut ve diğerleri (2015) tarafından silika destekli heterojen katalizörü sentezlenerek test edilmiştir. Oda sıcaklığında ve sıvı faz reaksiyon sisteminde çalışılmıştır. Sıvı fazda katkı maddesi olmadan reaksiyonun gerçekleşmesinin zor olduğu belirtilmiştir. Fakat PdAg-MnO_x/N-SiO_2 katalizörü ile %99'dan yüksek dönüşüm ve yüksek seçicilikte katalitik aktivite elde edilmiştir. Katalitik sistemleri ile katalizörün geri kazanımının kolay olduğu ve CO zehirlenmesine engel olduğu belirtilmiştir [27]. Sıvı faz ve

soy metallerle yapılan bir diğer çalışma da ise; Jiang ve diğerleri (2017) tarafından formik aside sodyum format katkı maddesi eklenerek sürekli karıştırmalı reaktör sisteminde çalışılmıştır. Aktivite testleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. La_2O_3 ile modifiye edilmiş AuPd alaşımını karbon nanotüpler üzerine yerleştirilmiş ve AuPd-(La_2O_3)/CNTs katalizörü sentezlenmiştir. %100 hidrojen seçiciliği ve CO üretimi olmaksızın formik asit dehidrojenasyonunda yüksek aktivite elde edilmiştir. Elde edilen yüksek aktiviteye, katalizöre Au ve Pd metallerinin küçük partiküller halinde dağılımının ve La bazlı katkı maddelerinin sebep olduğu belirtilmiştir [28]. Literatürde formik aside sıvı fazda katkı maddesi olarak sodyum format eklenerek yapılan bir diğer çalışma ise Yao ve diğerlerinin (2017) yapmış olduğu çalışmadır. Farklı molar oranlarda bimetalik AgPd nanopartiküller içerikli grafitik karbon nitrür (AgPd/g-C_3N_4) katalizörü sentezlenmiştir. XRD, XPS, TEM, EDX, ICP-AES ve BET analizleri ile katalizörün yapısı, kristal boyutları, bileşimleri ve yüklenen metal içerikleri belirlenmiştir. %100 H_2 seçiciliği elde edilmiş ve bu durumun uygun molar oranda Ag-Pd alaşımının sinerjik etkisinden kaynaklandığı belirtilmiştir [29]. Borun formik asit dehidrojenasyon reaksiyonu üzerine etkisini incelemek üzere Zhao ve diğerleri (2020) çalışma yapmıştır. Pd-Ag alaşımlı grafen oksit (rGO) katalizörüne boru, sodyum borhidrür ($NaBH_4$) indirgemesiyle yapıya dahil edilmiştir. Katalizörün karakterizasyon sonuçları incelendiğinde alaşımın yapıya küçük kristaller halinde ve daha iyi dağıldığı belirtilmiştir. Bu durum bor ile ilişkilendirilmiştir. Sentezlenen PdAgB/rGO katalizörü ile karşılaştırmak üzere bir de $N_2H_4H_2O$ indirgeyici kullanarak PdAg/rGO katalizörü sentezlenmiştir. Katalizörler 298 K'de sıvı faz formik asit ve sodyum format karışımında sürekli karıştırmalı reaktör sisteminde test edilmiştir. PdAgB/rGO katalizörünün PdAg/rGO katalizörüne göre yüksek aktivite göstermesi yapıya B ilavesinin etkisi olduğu belirtilmiştir [30].

Farklı katalizör sentezlerinin formik asidin dehidrojenasyonu üzerine etkisini incelemek için literatürde bir takım çalışmalar mevcuttur. Zhang ve diğerleri (2020) tarafından emdirme yöntemi ile Pd ve Au metali içerikli PdAu/C bimetalik katalizörü hazırlanmıştır. İkinci aşamada ise soğuk plazma yöntemini metal partiküllerini küçük kristaller halinde ve daha iyi dağılımını sağlamak için kullanılıp, Pd/C-P, Au/C-P, PdAu/C-P katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon sonuçlarında soğuk plazma yönteminin etkili olduğu belirtilmiştir. Bu sebeple PdAu/C ve PdAu/C-P katalizörlerinin aktivite test sonuçları karşılaştırılmıştır. PdAu/C-P katalizörünün katalitik aktivitesinin yüksek olduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuç ile birlikte soğuk plazma yöntemi ile

partiküllerin dağılımının ve düzenli alaşımların oluşmasında aktif rol oynamasının katalitik aktiviteyi de olumlu etkilediği belirtilmiştir [31].

Soy metaller ile gerçekleştirilen literatür çalışmalarında sıvı fazın yanı sıra son yıllarda sınırlı sayıda gaz fazında yapılan çalışmalar da mevcuttur. Ndlovu (2018) tarafından sekiz adet mikrokanaldan oluşan bir reaktör kullanılmıştır. Bu reaktörün literatürde farklı çalışmalarda yüksek dönüşüm ve verim elde etmek için kullanılan bir reaktör teknolojisi olduğu belirtilmiştir. Mikrokanal reaktörlerin ısı ve kütle transferlerini iyileştirdiği belirlenmiştir. Formik asiti mikrokanal reaktöre gelmeden önce buharlaştırıcıda gaz haline getirilmiştir. 250-350°C sıcaklık aralığı ve 12-48 ml/dk aralığında değişen besleme akış hızlarında, Au içerikli Al_2O_3 destekli Au@Al_2O_3 katalizörü kullanılarak aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. 350 °C ve 48 ml/dk akış hızında dengedeki formik asit dönüşüm değerinin yaklaşık %98 olduğu belirtilmiştir. Ek olarak çalışmalarında farklı reaktörler ile sonuç karşılaştırmaları yapılmış ve mikrokanal reaktör sisteminin formik asitten hidrojen üretimi için umut verici olduğu belirtilmiştir [32]. Farklı katalizör karşılaştırması ile gaz fazı çalışma yapan bir diğer çalışma grubu Bulushev ve diğerleri (2010)'dir. Kütlece %1 ve %10 Pd/C, %0,8 Au/C ve %1 Au/TiO_2 katalizörlerinin katalitik aktivitesi formik asidin dehidrojenasyon reaksiyonu için incelenmiştir. Bu malzemelerin metal parçacık boyutu için HR-TEM karakterizasyon işlemi uygulanmıştır. Pd/C katalizörünün diğer Au/C ve Au/TiO_2 katalizörlerine göre formik asit dehidrojenasyon reaksiyonu için yüksek aktivite gösterdiği ve H_2 seçiciliğinin %95-99 aralığında olduğu belirtilmiştir. 127 °C sıcaklıkta formik asit dönüşümünün %100 olduğu özellikle vurgulanmıştır. Au/TiO_2 katalizörünün H_2 seçiciliği yaklaşık %70 olarak hesaplanmıştır. Düşük seçicilikten dolayı, Au/TiO_2 katalizörü kullanarak, aktivite testinin beslemesinde formik asit ve su birlikte besleyerek katalitik aktiviteyi artırma hedeflenmiştir. Yapılan literatür araştırmaları sonucunda Au/TiO_2 katalizörü için elde edilen yüksek aktivitenin çift yönlü su-gaz (WGS) reaksiyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir [33]. Gazsi ve diğerleri (2011) tarafından formik asidin gaz fazında parçalanması ile CO ürünü oluşan dehidrasyon reaksiyonu gerçekleşmeden hidrojen üretimi amaçlanmıştır. Farklı destek malzemelerinden Au içerikli (SiO_2, norit, Al_2O_3, CeO_2, ZSM-5) oluşan katalizörler sentezlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı olarak 373-573 K belirlenmiştir. Destek malzemelerinin özelliklerine bağlı olarak reaksiyonların gerçekleşmesinde önemli farklılıklar belirlenmiştir. Al_2O_3 ve ZSM-5 destek malzemelerinin kullanımının formik asit dehidrojenasyonunda yaygın olmasına rağmen SiO_2, norit, ve CeO_2 destek malzemeleri ile daha yüksek aktivite sergilediği vurgulanmıştır. Au/SiO_2, Au/Norit,

ve Au/CeO_2 katalizörlerinin H_2 seçiciliklerinin %90-100 arasında hesaplanmıştır. Au/Al_2O_3 ve Au/ZSM-5 katalizörlerinin aktiviteleri formik aside su ekleyerek artırılmıştır [34]. Zacharska ve diğerleri (2016) tarafından yapılan çalışmada ise Gazsi ve diğerlerinin yaptığı çalışmadaki gibi Au soy metali farklı destek malzemeleri (Al_2O_3, ZrO_2, CeO_2, La_2O_3 ve MgO) üzerine yüklenmiştir. Tüm destek malzemeleri üzerine kütlece %2,5 Au eklenmiştir. 562 K'de en yüksek formik asit dönüşümünün gerçekleştiği belirtilmiştir. Au/Al_2O_3 katalizörünün 562 K'de yaklaşık %99 H_2 seçiciliğine ulaştığı belirlenmiştir [35]. Farklı soy metaller kullanılarak gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise; Solymosi ve diğerleri (2011) tarafından Ir, Pt, Pd, Rh ve Ru soy metalli norit destekli katalizörler hazırlanmıştır. 383, 423 ve 473 K sıcaklıklarda yaptıkları testlerde formik aside su ekleyerek katalizörlerin aktiviteleri artırılmıştır. Amaçları CO üretmeden H_2 üretimi olduğundan, %99 saflıkta formik asit kullandıklarında bu amaca ulaşılamamıştır. Kütlece %5 Ir içerikli katalizör ile 473 K sıcaklıkta yaklaşık %100 H_2 seçiciliği elde edilmiştir [36].

Pd başta olmak üzere soy metaller, alternatif yakıt üretim çalışmalarında geri kazanımlarının mümkün olması ve yüksek seçicilik elde edilmesi nedeniyle sıklıkla kullanılmıştır. Özellikle yüksek aktivitenin izlendiği Pd katalizöründe reaksiyon esnasında sinterleşme gerçekleşebilmekte ve katalizör yapısının bozulması söz konusu olabilmektedir. Ayrıca soy metal içerikli katalizörler CO gazıyla zehirlenmekte ve zamanla aktiviteleri düşmektedir. Soy metallerin diğer dezavantajı ise maliyetlerinin çok yüksek olmasıdır [37]. Son yıllarda yapılan çalışmalarda nispeten düşük maliyetli geçiş metallerine ilişkin araştırmalar dikkati çekmektedir.

Soy olmayan metallerle ilgili çalışmalar formik asidin sıvı faz parçalanma reaksiyonunda kullanılmıştır. Nikel ve kobalt homojen ve heterojen katalitik reaksiyonlarda yaygın olarak uygulanan ucuz ve kolayca temin edilebilen soy olmayan bir geçiş metalidir. C-C ve C-H bağ kopmasına karşı yüksek aktiviteleri nedeniyle dehidrojenasyon reaksiyonları için ideal olarak kabul edilirler [38-41]. Wang ve grubu tarafından, Pd, Au gibi soy metallerin yanında Ni, Co, Cu gibi soy olmayan geçiş metalleri kullanılmıştır. Wang ve diğerleri (2014) tarafından Ni, Pd ve Au metallerinin tekli, ikili ve üçlü karışımlarını karbon destek malzemesi ile sıvı faz reaksiyon sisteminde kullanılmıştır. Monometalik olarak hazırlanan Pd/C katalizörünün düşük katalitik aktivite sergilediği, Ni/C ve Au/C katalizörlerinin ise hiç aktivite sergilemediği belirtilmiştir. Katalizörler arasından üçlü karışım olarak sentezlenen $Ni_{0,14}Au_{0,15}Pd_{0,45}$/C katalizörünün, 25°C sıcaklıkta yaklaşık %70 H_2 seçiciliği ve %100

formik asit dönüşümü ile en yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir [42]. Wang ve diğerleri (2013) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise, Ni yerine Co etkisi incelenmiştir. Karbon destek malzemesi ile Co, Pd ve Au metallerinin tekli, ikili ve üçlü karışımları kullanılmıştır. Tekli ve ikili olarak hazırlanan Au/C ve $Co_{0,30}Au_{0,70}$/C katalizörlerinin hiç aktivite göstermediği, 25°C sıcaklıkta yaklaşık %100 H_2 seçiciliği ve %91 formik asit dönüşümü ile en yüksek katalitik aktiviteye $Ni_{0,30}Au_{0,35}Pd_{0,35}$/C katalizörünün sahip olduğu belirtilmiştir [43]. Pd soy metalinin formik asit dehidrojenasyon reaksiyonu üzerine etkisini araştıran Wu ve diğerleri (2021) tarafından Pd soy metali ile Ni ve Co geçiş metalleri C_3N_4 desteği ile birleştirilerek çalışma yapılmıştır. C_3N_4 destek malzemesini organik baz grupları ile destekleyerek (üre ve tereftalaldehit) shift bazlı konjüge karbon nitrür (CNSC) malzemesi sentezlenmiştir. Bu çalışmada da tekli, ikili ve üçlü metal kombinasyonlar yapılarak katalizörler geliştirilmiştir. Tekli Ni/CNSC ve Co/CNSC katalizörlerinin aktivite sergilemediği ve Pd/CNSC katalizörünün ise düşük aktivite sergilediği belirtilmiştir. PdNiCo/CNSC ve PdNiCo/C_3N_4 katalizörleri karşılaştırılmış ve PdNiCo/C_3N_4 katalizörünün oldukça düşük aktivite sergilediği belirtilmiştir. $Pd_{0,6}Ni_{0,2}Co_{0,2}$/CNSC katalizörünün en yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu, yüksek katalitik aktiviteyi de Pd, Ni, Co metallerinin sinerjistik etkisine ve shift bazlı konjüge yapıdaki fonksiyonel gruplarının etkisine bağlanmıştır [44].

Soy olmayan geçiş metallerinin kullanıldığı formik asit dehidrojenasyon çalışmalarında, formik asidin gaz fazı olarak kullanımı son yıllarda dikkat çekmektedir. Faroldi ve diğerleri (2021) tarafından Ni ve Cu metallerini tekli ve ikili olarak, alkali oksitler eklenerek modifiye edilmiş grafit karbon desteğine emdirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bimetalik Ni-Cu içerikli katalizörün monometalik katalizörlere göre yüksek seçiciliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Bir diğer parametre olan alkali grupların etkisini incelendiğinde ise, K alkali metalinin aktiviteyi artırdığı belirtilmiştir. TPR analizi sonuçlarına göre format, bikarbonat veya karbonat türlerinin katalizörde bulunan alkali metale bağlı olarak farklı sıcaklıklarda bozunduğu ve bu türlerin bozunmasının katalitik aktiviteyi arttırmada önemli bir faktör olduğu ortaya konulmuştur. K katkılı Ni-Cu içerikli katalizörün 130°C'de %100 formik asit dönüşümü ve %95 H_2 seçiciliği ile en iyi katalitik aktiviteyi gösterdiği belirtilmiştir. Soy metaller ile yaklaşık katalitik aktivite sergilemeleri geçiş metallerinin formik asit dehidrojenasyon reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılması gerektiğinin önemi vurgulanmıştır [45]. Alkali ve geçiş metallerin etkisini inceleyen Faroldi ve diğerleri (2019) tarafından bu çalışmada Ca alkali metali ve Ni geçiş metali ile silika içerikli katalizörler

hazırlanmıştır. Katalitik sistemde kalsiyum türlerinin, metalik fazı sinterleşmeye karşı stabilize ederek yapısal destekleyici olarak hareket ettiği belirtilmiştir. Ni/SiO_2 katalizörü ile 148 ˚C ve 180 ˚C sıcaklıklarda %50 ve %100 formik asit dönüşümleri, %91 ve %87 seçicilik değerleri elde edilmiştir. Monometalik katalizör ile elde edilen yüksek seçiciliği göz önüne alarak Ca metalinin formik asit dönüşümü üzerine etkisini incelemek için bimetalik katalizör emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. En yüksek Ca içeriğine sahip katalizörün (kütlece % 19,3) 160 ºC'de % 100 dönüşüme ulaştığına dikkat çekilmiştir. Monometalik Ni/SiO_2 katalizörü ile karşılaştırıldığında 20 ˚C daha düşük sıcaklıkta %100 dönüşüm olduğu belirtilmiştir. Yapıya Ca ilave etmenin, Ni metalinin destek malzeme ile etkileşimini artırdığı ve Ni parçacıklarının katalitik test sırasında stabil kaldığı gösterilmiştir [46]. Azot katkılı karbon destek malzemesi formik asit dehidrojenasyon reaksiyonlarında sıklıkla kullanılmaktadır. Nishchakova ve diğerleri (2019) tarafından C desteği üzerine öncelikle N ilavesinin etkisi ve CN katalizörüne Ni metalini ekleyerek formik asidin parçalanması üzerine etkisi incelenmiştir. C desteğine N katkısının, formik asit dehidrojenasyonunda hidrojen seçiciliğinde önemli bir artışa yol açtığı görülmüştür. CN desteğine Ni metali ilavesiyle de katalizörün daha çok kararlı aktivite gösterdiği ve hidrojen seçiciliğinin 5 saat sonunda %97'ye ulaştığı belirtilmiştir. Ni metalinin yapıya çok iyi yerleştiği karakterizasyon çalışmaları ile belirlenmiştir [47]. Chernov ve diğerleri (2021) tarafından formik asidin dehidrojenasyonu için sıvı ve gaz fazı etkileri Co içerikli N katkılı karbon destekli katalizör ile test edilmiştir. Sıvı ve gaz fazında yapılan testlerde en yüksek katalitik aktiviteyi yaklaşık %8 Co içerikli Co@NC –GR2 katalizörü sergilemiştir. Gaz fazı koşulları altında Co@NC numunelerinin katalitik aktivitesinin nicel olarak değerlendirmesinin, çeşitli metalik kobalt içeriğine sahip katalizörler için kabul edilebilir olduğu belirtilmiştir [48]. Karbon destekler formik asit dehidrojenasyon reaksiyonlarında oldukça dikkat çekmektir. Kazakova ve diğerleri (2020) tarafından karbon destekler arasında dikkat çeken çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) destek malzemesi kullanılmıştır. MWCNT desteğine Co metali kütlece farklı oranlarda (%3,5-14,5) emdirme yöntemi ile yüklenmiştir. Katalitik aktivitenin Co metalinin MWCNT desteğinde kanal içlerine ve kanal yüzeyine yerleşmesi ile ilişkili olduğu belirtilmiştir. Kütlece %14,5 ve kanal yüzeylerine aktif olarak yerleşen Co metali içeren MWCNT destekli katalizörün %100 formik asit dönüşümü ile yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir [49].

Bor kristal yapılarda kararlı kovalent bağlar oluşturan hafif ve metaloid bir elementtir [50]. Bu nedenle, bor içeren bileşikler, yüksek termal kararlılık, kimyasal direnç ve mekanik

sertlik gibi özelliklerle normalden çok daha kararlıdır [51]. Borun katalizörlerde karbon birikmesini ve kok oluşumunu azaltarak katalizörün deaktive olmasını önemli ölçüde azalttığı bildirilmiştir. Romeo ve arkadaşları tarafından borun, propan parçalanması sırasında Al_2O_3 ile desteklenen Co katalizörlerinin katalitik aktivitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bor içeriği % 2'den düşük olduğunda, geliştirici etkisinin belirgin olmadığı sonucuna varılmıştır. Öte yandan, bor içeriği % 2'den yüksek olduğunda, borun, Co partiküllerinin dış yüzeyini kaplayan, karbonlaşma basamağını engelleyen ve dolayısıyla diğer basamakları (difüzyon, çökeltme) etkileyen bir zehirleyici gibi davrandığı belirlenmiştir [52]. Düşük miktarlarda bor ilavesi ile katalizörlerin gözenek boyutunun değişmediği ve desteğe ilave edilen aktif metalin gözenek dağılımının daha iyi olduğu görülmüştür [53]. Singh ve ark. (2021) tarafından bor katkılı Ni@SBA-15 katalizörünün metanın kuru reformlanmasındaki katalitik performansına ve kok oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. Katalizörün yapısına %1 ve %2 oranında bor ilavesi, CH_4 ve CO_2 dönüşümünü %90'ın üzerine çıkarmış aynı zamanda nikel oksidin partikül boyutunu da kontrol altına aldığı görülmüştür. Fakat katalizöre eklenen bor miktarının artırılması ile desteğin gözeneklerini kapladığı ve dolayısıyla gözenek çapını önemli ölçüde etkileyerek düşük katalitik aktivite göstermesine sebep olduğu belirtilmiştir. Bor miktarı artırılan katalizöre katalitik test sonrası yapılan analizler sonucunda bor'un hem amorf yapıyı etkilediği hem de grafitik karbon yapıları sergilediği görülmüştür. Bu nedenle karbon oluşumunun düşük miktarlarda bor ilavesi ile kontrol altına alındığı belirtilmiştir [54].

Gerçekleştirilen literatür araştırmaları sonucunda birçok çalışmada formik asitten hidrojen üretiminin sıvı fazda gerçekleştirildiği görülmüştür. Fakat üretim kapasitesi ve reaksiyon hızından dolayı henüz endüstriyel uygulamalarda kullanılabilecek seviyeden oldukça uzaktadır. Ek olarak sıvı faz çalışmaların birçoğunda soy metal içerikli katalizörlerin aktivite testleri incelenmiştir. Pd, Au, Pt gibi soy metallerin azlığı kadar yüksek maliyetleri de pratik uygulamalarını sınırlamaktadır. Soy olmayan geçiş metallerinden olan Ni ve Co içerikli katalizörlerin kullanılmasının formik asidin dehidrojenasyon reaksiyonu için oldukça ekonomik olacağı açıktır. Yüksek lisans tezi kapsamında hazırlanan bu çalışmada, KIT-6 destekli Ni, Co ve B içerikli mono/bimetalik katalizörler formik asidin dehidrojenasyon reaksiyonu için sentezlenmiş ve katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Literatürde KIT-6 destek malzemesi ile formik asidin dehidrojenasyon reaksiyonuna ilişkin bir çalışma mevcut değildir. Bu açıdan, çalışmanın dünya literatürüne önemli katkılarda bulunacağı düşünülmektedir.

3. DENEYSEL METOT

Çalışma kapsamında mezogözenekli silika yapısına sahip olan KIT-6 destekli Ni, Co ve/veya B içerikli katalizörler sentezlenmiş olup katalitik aktivite testleri biyokütlenin hidrolizi sonucu elde edilen formik asidin parçalanma reaksiyonunda gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin konvansiyonel sistemle ısıtılan dolgulu kolon sürekli akış reaktör sisteminde aktivite testleri yapılmıştır. Hazırlanan silika içerikli katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için X-ışını kırınım desenleri (XRD), N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), piridin adsorblanmış numunelerin yaygın yansıma fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (DRIFT), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve termogravimetrik analiz (TGA) karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Bu bölümde alt başlıklar halinde katalizör sentezi ve aktivite deneyleri detaylı olarak verilmiştir.

3.1. Katalizör Sentezi

Mezogözenekli silika yapısına sahip KIT-6 destek malzemesi hidrotermal metot ile sentezlenmiştir. Sentezlenen KIT-6 desteğine farklı oranlarda Ni, Co ve B emdirme yöntemi ile eklenmiştir. Çalışma kapsamında katalizör adlandırılması “kütlece oran metal türü@destek malzemesi” (Ör; 3Ni@KIT-6) şeklinde ifade edilmiştir.

3.1.1. KIT-6 sentezi

Çalışmada formik asidin dehidrojenasyon reaksiyonu için destek malzemesi olarak kullanılacak olan KIT-6 malzemesi hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Hidrotermal yöntem; çözelti hazırlama, hidrotermal işlem, yıkama ve kalsinasyon olmak üzere dört aşamadan oluşmaktadır.

Kullanılan Kimyasallar:

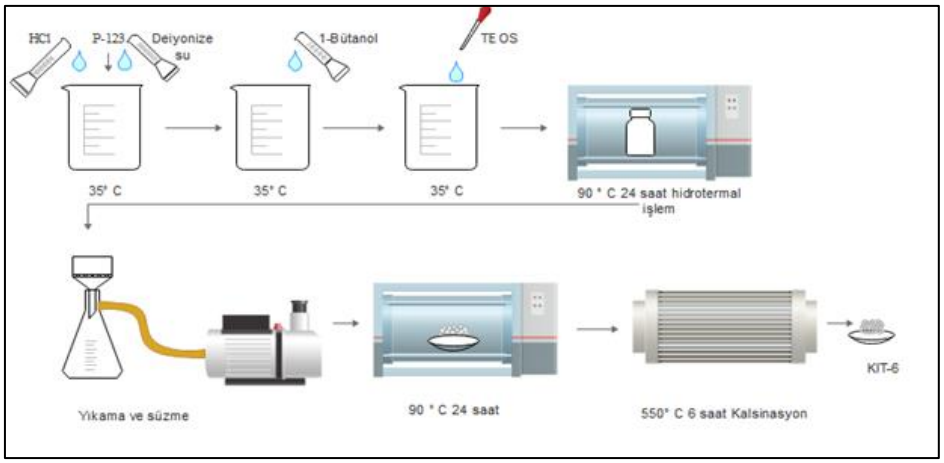
- Pluronik-123 (P123 Sigma-Aldrich, molekül ağırlığı ≈ 5800 g/mol)
- Hidroklorik asit (HCl 37%, Sigma-Aldrich)
- Çözücü; deiyonize su

- 1-bütanol (99%, Alfa Aesar)
- Silika kaynağı; tetraetil ortosilikat (TEOS 98%, Sigma-Aldrich)

Hidrotermal Sentez Aşamaları:

1. Sentezde yüzey aktif madde P-123, HCl asit ve deiyonize su ile çözelti hazırlanır, 35°C sıcaklıkta berrak bir çözelti oluşuncaya kadar karıştırılır.
2. Çözünme gerçekleştikten sonra aynı sıcaklıkta 1-bütanol eklenir karıştırmaya devam edilir.
3. Daha sonra yine 35°C sıcaklıkta silika kaynağı olan TEOS (tetraetil ortosilikat) damla damla ilave edilir ve bu işlem sırasında manyetik karıştırıcıda karıştırmaya devam edilir.
4. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra viskoz şeklinde bir jel oluşur ve 24 saat aynı sıcaklıkta karışmaya bırakılır.
5. Karıştırma işleminin ardından çözelti otoklava alınır ve 90 ^{o}C'de 24 saat hidrotermal işlem uygulanır.
6. Hidrotermal işlemin sonunda oluşan heterojen çözelti soğutulur, süzülür ve elde edilen katı deiyonize su ile yıkanır.
7. Elde edilen katı numune 90 ^{o}C'de 24 saat kurutulur.
8. Etüvde kurutulan malzemenin gözeneklerinde bulunan nem ve organik bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla kalsinasyon işlemi kuru hava ortamında 5°C/dk ısıtma hızında 550°C'de 6 saat süreyle gerçekleştirilmiştir,

KIT-6 destek malzemesinin hidrotermal yöntem sentez aşamaları Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. KIT-6 destek malzemesinin hidrotermal yöntem ile sentezlenmesinin şematik gösterimi

3.1.2. KIT-6 destekli Ni ve/veya Co içerikli katalizörlerin sentezi

Hidrotermal yöntemle sentezlenen mezogözenekli KIT-6 desteğinin yapısına katalitik aktiviteyi artırmak amacı ile farklı toplam metal oranlarında (kütlece %3 ve %5) Ni ve Co metalleri emdirme yöntemi ile eklenerek mono/bimetalik katalizörlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Emdirme yöntemi, metal kaynağının su içerisinde çözülerek destek malzemesinin yapısına ilave edilmesi temeline dayanır. Emdirme yöntemi ile mono/bimetalik katalizörlerin sentez aşamaları ve kullanılan kimyasallar aşağıda verilmiştir.

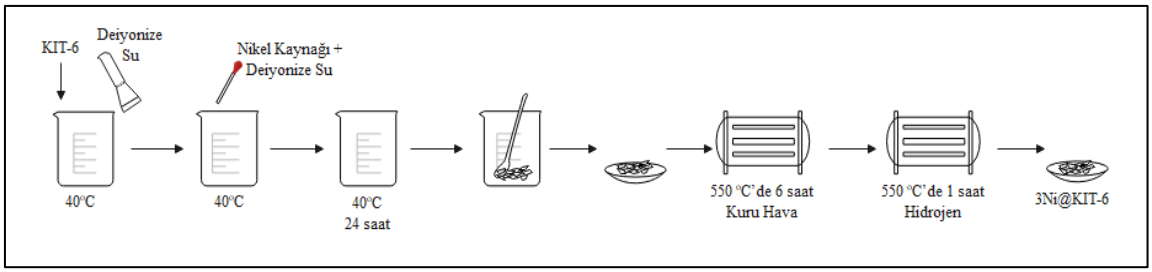
Kullanılan Kimyasallar:

- Nikel kaynağı, nikel nitrat ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$, Merck, 99%)
- Kobalt kaynağı, kobalt nitrat ($Co(NO_3)_2.6H_2O$, Sigma-Aldrich, 99%)
- KIT-6 destek malzemesi
- Çözücü; deiyonize su

Emdirme Sentez Aşamaları:

1. KIT-6 destek malzemesi istenilen miktarda alınarak üzerine deiyonize su eklenir ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Isıtıcı sıcaklığı 40 ^{o}C'ye ayarlanır.
2. Ayrı bir yerde metal kaynakları deiyonize su içerisinde çözülür.
3. KIT-6 – deiyonize su karışımına çözünmüş metal kaynağı damla damla ilave edilir.
4. 40 ^{o}C'de karıştırma işlemine deiyonize su tamamen uzaklaştırılıncaya kadar devam edilir.
5. Deiyonize su tamamen uzaklaştırılınca numune beherden kazınarak alınır.
6. Katı malzeme tüp fırında 5 ^{o}C/dk ısıtma hızında 550 ^{o}C'de 6 saat boyunca kalsine edilir.
7. Kalsine edilen katı malzeme 10 ^{o}C/dk ısıtma hızında 550 °C'de H_2 ile 1 saat süreyle formik asidin parçalanma reaksiyonunda test edilmek üzere indirgenir.

KIT-6 destekli mono/bimetalik Ni ve Co içerikli katalizörlerin sentez işlemleri için yukarıdaki prosedür uygulanmıştır. Örnek olarak kütlece %3 Ni içerikli 3Ni@KIT-6 katalizörünün emdirme işlemi aşamaları Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. 3Ni@KIT-6 katalizörünün emdirme yöntemi ile sentezlenmesinin şematik gösterimi

3.1.3. KIT-6 destekli Ni ve B içerikli katalizörün sentezi

Emdirme yöntemi ile sentezlenen 3Ni@KIT-6 katalizörünün yapısına kütlece %1 oranında bor (B) emdirme yöntemi ile ilave edilmiş olup aşağıda kullanılan kimyasallar ve sentez aşamaları verilmiştir.

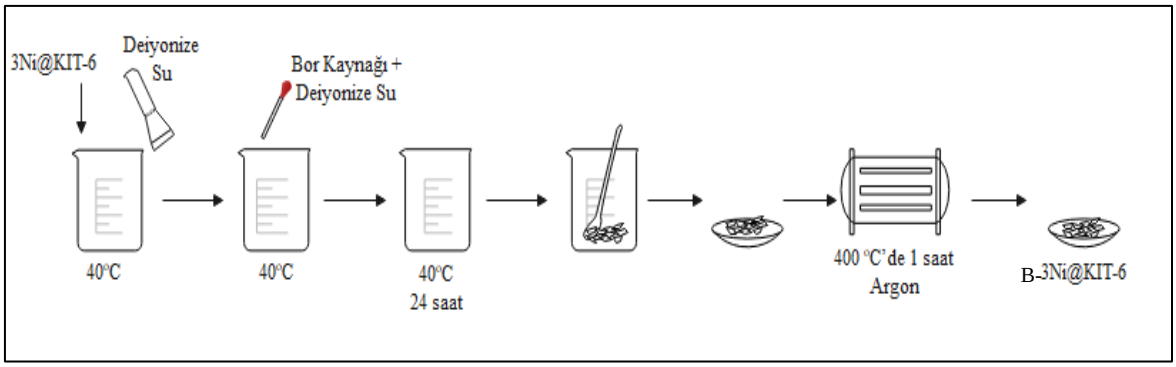
Kullanılan Kimyasallar:

- Bor kaynağı; borik asit (H_3BO_3)
- 3Ni@KIT-6 katalizörü
- Çözücü; deiyonize su

Emdirme Sentez Aşamaları:

1. 3Ni@KIT-6 katalizörü istenilen miktarda alınarak üzerine deiyonize su eklenir ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Isıtıcı sıcaklığı 40 ^{o}C'ye ayarlanır.
2. Ayrı bir yerde B kaynağı olan borik asit deiyonize su içerisinde çözülür.
3. 3Ni@KIT-6 – deiyonize su karışıma çözünmüş B kaynağı damla damla ilave edilir.
4. 40 ^{o}C'de karıştırma işlemine deiyonize su tamamen uzaklaştırılıncaya kadar devam edilir.
5. Deiyonize su tamamen uzaklaştırılınca numune beherden kazınarak alınır.
6. 400°C'de Ar ile 1 saat süreyle formik asidin parçalanma reaksiyonunda test edilmek üzere indirgenir.

B-3Ni@KIT-6 katalizörünün emdirme işlemi aşamaları Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. B-3Ni@KIT-6 katalizörünün emdirme yöntemi ile sentezlenmesinin şematik gösterimi

Çalışma kapsamında sentezlenen destek malzemesi, katalizörler ve sentezlenme yöntemleri ile içerdikleri metaller miktarları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen katalizörler ve içerdikleri metal miktarları

Katalizör ve Destek Malzemesi	Kütlece Metal Oranları*
KIT-6	Destek Malzemesi,
B-3Ni@KIT-6	%1 B, %3 Ni
3Ni@KIT-6	%3 Ni
5Ni@KIT-6	%5 Ni
3Co@KIT-6	%3 Co
5Co@KIT-6	%5 Co
4Ni1Co@KIT-6	%1 Co, %4 Ni

*(metal)/(metal+KIT-6)

3.2. Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışma kapsamında hazırlanan KIT-6 destek malzemesi ile B-3Ni@KIT-6, 3Ni@KIT-6, 5Ni@KIT-6, 3Co@KIT-6, 5Co@KIT-6, 4Ni1Co@KIT-6 katalizörlerinin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Sentezlenen katalizörlere reaksiyon öncesi X-ışını Kırınım Desenleri (XRD), N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Piridin adsorblanmış numunelerin Yaygın Yansıma Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (DRIFT), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Enerji

Dispersif X-ışını Spektroskopisi (EDS) ve reaksiyon sonrası Termogravimetrik (TGA) analiz uygulanmıştır.

3.2.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD) analizi

Sentezlenen destek malzemesi ve katalizörlerin X-ışını Kırınım Desenleri (XRD) analizleri kristal dağılımını ve parçacık boyutunu belirlemek için yapılmıştır. Analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar'ında Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı ile gerçekleştirilmiştir. X-Işını Kaynağı ise Cu, Kα radyasyonuna sahip olup, dalga boyu 1,5406 Å'dur. Mezogözenekli malzeme olan KIT-6 destek malzemesi için pikler 10º'den daha düşük kırınım açısında görülürken, metal içerikli katalizörlerin karakteristik pikleri 10º ile 90º arasında gözlenmektedir. Geniş açı ölçümleri 0,02º adım aralığı ile ve 2°/dakika tarama hızında, dar açı ölçümleri ise 0,2°/dakika'da gerçekleştirilmiştir. XRD analizinden elde edilen veriler Bragg yasası (Eş. 3.1) ile değerlendirilerek düzlemler arası uzaklık değerleri hesaplanmıştır.

Bragg Yasası:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{3.1}$$

λ : X-ışını kaynağının dalga boyu (Cu Kα= 0,15406 nm)

n : XRD analizinde kullanılan cihazlara ve analiz edilen numuneye bağlı olan bir sabit, yansıma mertebesi (1,0 olarak kabul edilmiştir.)

d : Düzlemler arası uzaklık (nm)

Θ : Kırınım açısı, derece

şeklinde ifade edilmektedir. Bragg yasası ile ilgili teorik bilgi Ek-1'de verilmiştir. XRD verileri ile katalizörde bulunan kristal fazların kristal boyutları hesaplanabilmektedir. Bunun için Scherrer yasası (Eş. 3.2) kullanılmıştır;

$$t = \frac{K\,\lambda}{\beta\,\cos\theta} \tag{3.2}$$

t : Kristal boyutu, nm

λ : X-ışını kaynağının dalga boyu (Cu Kα= 0,15406 nm)

K : Analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan birimsiz şekil faktörü (0,89 olarak alınmıştır).

β : XRD deseninde metale ait en yüksek pikin yarı genişliği ("Full width at half maximum", FWHM), radyan

Θ : Kırınım açısı, derece

ifade edilmektedir. Scherrer Yasası kullanılarak yapılan örnek hesaplama Ek-1'de verilmiştir. XRD analizi ile elde edilen tüm veriler "Sonuçlar ve Değerlendirme" bölümünde verilmiştir.

3.2.2. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanı, gözenek çap dağılımı ve gözenek hacminin belirlenebilmesi için N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi uygulanmıştır. Analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar'ında Quantachrome Autosorb-1C model cihaz ile 77 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneylerden önce malzemeler 250°C sıcaklıkta 3 saat vakum altında kurutulmuştur. Malzemelerin özgül yüzey alanları 0.05-0.30 bağıl basınç aralığında Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu ve gözenek çap dağılım eğrileri desorpsiyon verileri kullanılarak Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi ile belirlenmiştir. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon Analizi verileri "Sonuçlar ve Değerlendirme" bölümünde verilmiştir.

3.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Malzemelerde bulunan yapısal bağlar ve fonksiyonel gruplar Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ile 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında 4 cm^{-1} çözünürlük değerinde belirlenmiştir. Analiz Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Jasco 4700 ATR/FT-IR cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) analizi verileri "Sonuçlar ve Değerlendirme" bölümünde verilmiştir.

3.2.4. Piridin adsorblanmış numunelerin yaygın yansıma fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (DRIFTS)

Sentezlenen katalizörlerin yüzey asitliği ve yapıda bulunan asit merkezlerinden olan Lewis, Lewis-Bronsted ve Bronsted bölgelerinin belirlenmesi için Piridin (DRIFTS) analizi uygulanmıştır. Analiz 40°C'de piridin adsorplanmış ve adsorplanmamış örneklerin FT-IR spektrumlarının farkının alınması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Analizler Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Jasco 4700 ATR/FT-IR cihazı ile yapılmıştır. Piridin (DRIFTS) analiz verileri "Sonuçlar ve Değerlendirme" bölümünde verilmiştir.

3.2.5. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) katalizörlerin morfolojik yapısının belirlenmesinde kullanılır. Yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların, yüksek vakumlu ortamda karbon bantla tutturulan katalizörün küçük bir yüzeyine odaklanması ve bu elektronların katalizör yüzeyinde taratılması prensibi ile analiz gerçekleşmektedir. Analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar'ında bulunan QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SEM analiz verileri "Sonuçlar ve Değerlendirme" bölümünde verilmiştir.

3.2.7. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi

Sentezlenen bor içerikli katalizörün kimyasal bileşiminin ve yüzey özelliklerinin belirlenebilmesi için X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi gerçekleştirilmiştir. XPS analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar'ında PHI 5000 VersaProbe cihazı kullanılarak değerlendirilmiştir. Metot, malzemeyi uyaran bir X-ışını demeti kullanarak fotoelektronların saçılmasını sağlar. Analiz verileri "Sonuçlar ve Değerlendirme" bölümünde verilmiştir.

3.2.8. Termogravimetrik analizi (TGA)

Sentezlenen katalizörde sıcaklık artışına bağlı olarak oluşacak kütle kayıp ve/veya kazanımlarını belirlemek için Termogravimetri yöntemi kullanılmıştır. Bu analizde malzeme, sabit ısıtma hızında ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilir. Alternatif olarak, malzemenin, uygun bir sabit sıcaklıkta, belli bir zaman aralığında kütle değişimi zamanın bir fonksiyonu şeklinde ölçülüp kaydedilir. Genel olarak, malzeme kütlesinin değişmesine neden olan reaksiyonlar; bozunma reaksiyonları, yükseltgenme reaksiyonları veya bir bileşenin buharlaşmasıdır. Analizler 10^0C/dakika hızında kuru hava ortamında 25-900^0C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. TG analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar'ında Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analiz verileri "Sonuçlar ve Değerlendirme" bölümünde verilmiştir. Bu çalışmada TG analizi reaksiyon sonrası katalizör yüzeyinde biriken kok oluşumunun değerlendirilmesi amacıyla ve kullanılmış katalizör için uygulanmıştır.

Yüksek lisans çalışması kapsamında hazırlanan katalizörler için yürütülen karakterizasyon çalışmaları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Katalizörler İçin Yürütülen Karakterizasyon Çalışmaları

	Karakterizasyon Çalışmaları						
	Reaksiyon Öncesi						Reaksiyon Sonrası
Katalizör	XRD	N_2 ads.-des.	FT-IR	DRIFT	XPS	SEM - EDS	TGA
KIT-6	✓	✓	✓	✓	-	✓	-
B-3Ni@KIT-6	✓	✓	✓	✓	✓	-	-
3Ni@KIT-6	✓	✓	✓	✓	-	✓	-
5Ni@KIT-6	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓
3Co@KIT-6	✓	✓	✓	✓	-	✓	-
5Co@KIT-6	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓
4Ni1Co@KIT-6	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓

3.2.6. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi

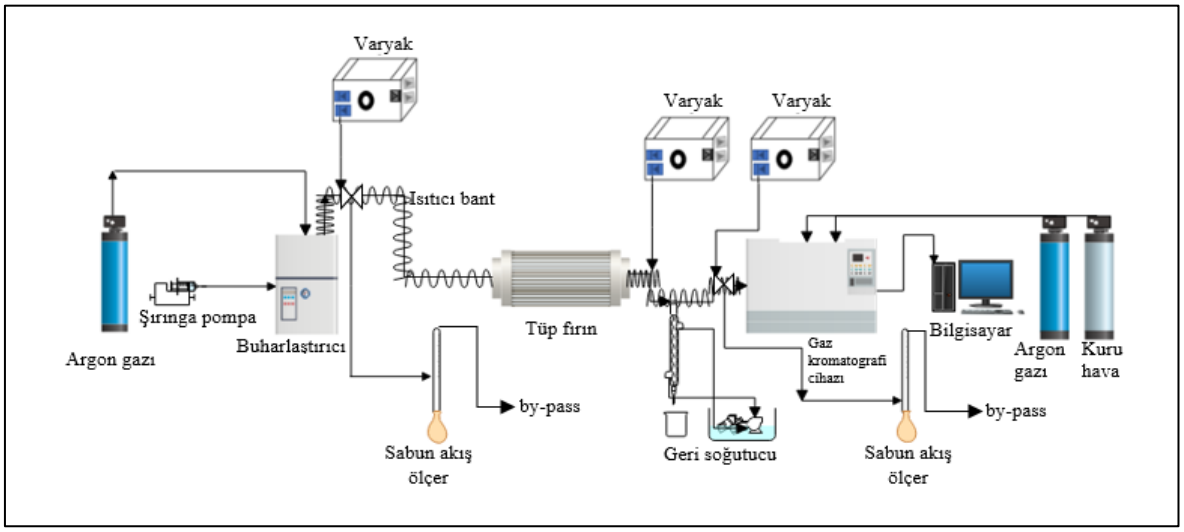
Sentezlenen katalizörlerin morfolojik yapısı, yığın fazdaki metal oranları ve yapıdaki dağılımını belirlemek için Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) analizleri

yapılmıştır. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvar'ında QUANTA 400F Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) ekipmanı kullanılarak 30kV'de değerlendirilmiştir. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) analiz verileri "Sonuçlar ve Değerlendirme" bölümünde verilmiştir.

3.3. Formik Asidin Parçalanma Reaksiyonu Deneyleri

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, hazırlanan KIT-6 destek malzemesi ve B-3Ni@KIT-6, 3Ni@KIT-6, 5Ni@KIT-6, 3Co@KIT-6, 5Co@KIT-6, 4Ni1Co@KIT-6 katalizörlerinin katalitik aktivite testleri konvansiyonel sistemle ısıtılan dolgulu kolon sürekli akış reaktör sisteminde yürütülmüştür.

Formik asit (FA) dehidrojenasyon deney sisteminde; besleme gaz karışımı hazırlama bölümü şırınga pompa ve buharlaştırıcıdan, reaksiyonun gerçekleştiği bölüm tüp fırın ve geri soğutucudan, son olarak çıkış gazı analizlerinin yapıldığı bölüm gaz kromatografi cihazından oluşmak üzere üç bölüm bulunmaktadır. Formik asit dehidrojenasyon reaksiyonu deney sistemi Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kinetik Laboratuvar'ında bulunmaktadır. Deney sisteminin şematik gösterimi ise Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Konvansiyonel sistemle ısıtılan dolgulu kolon sürekli akış reaktör sistemi

Olası tehlikeleri önlemek amaçlı by-pass hatları kullanılmıştır. Gaz kromatografı olarak Porapak-S kolonu ve termal iletkenlik dedektörü içeren Agilent 6890 N marka cihazdan yararlanılmıştır. Formik asit dehidrojenasyon reaksiyonu FA/Ar : 1/2 besleme molar oranında, 45ml/dk akış hızında ve 27000 ml/h.g_{kat} boşluk hızı değerinde gerçekleşmektedir.

Aktivite testlerine başlanmadan önce, dehidrojenasyon ve dehidrasyon reaksiyonları sonucu oluşan gaz ürünlere ait piklerin yerlerinin belirlenebilmesi için cihaz kalibrasyonu yapılmıştır. Dehidrojenasyon reaksiyonu ürünleri CO_2, H_2, dehidrasyon reaksiyonu ürünleri CO, H_2O için kalibrasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon için uygun fırın sıcaklığı 175°C ve dedektör sıcaklığı ise 200°C olarak ayarlanmıştır. Kalibrasyon sonucu elde edilen alan değerleri kullanılarak ürünlerin kalibrasyon faktörleri (β) belirlenmiştir. Kalibrasyon faktörü (β) reaksiyonda temel ürün olan CO_2 alanına göre ürünlerin akış hızlarını hesaplamak amacıyla kullanılan bir düzeltme faktörüdür. Ürünlerin düzeltme faktörleri hesaplanırken $\beta_{CO2}=1$ olarak kabul edilip hesaplamalar yapılmıştır. Ürünlere ve reaktantlara ait β değerleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. Kalibrasyon sabitlerinin hesaplamaları Ek-2'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Ürünlere ait kalibrasyon verileri

Ürünler ve Reaktantlar	Gaz Kromatografındaki Alıkonma Süreleri, dk	Beta Sabiti, β
H_2	1,3-1,4	0,112
CO_2	4,8-4,9	1,000
CO	1,6-1,7	1,087
H_2O	12,2-12,4	0,110

Formik asit dehidrojenasyon reaksiyonu deneyinde aşağıdaki basamaklar izlenmiştir:

1. Katalizörler reaktöre yerleştirirken basınç düşüşünü engellemek için pellet haline getirilmiştir. Pelletlerin oluşturulabilmesi için 0,20 g katalizörden alınır. 15 saniye 80 bar basınç uygulanır. Tablet haline gelen katalizörler kırılır ve elekten geçirilir.
2. Ortalama 0,85 mm partikül boyutuna sahip malzemeden 0,1 g alınır ve reaktöre her iki tarafında cam yünü olacak şekilde yerleştirilir.
3. Hazırlanan reaktör tüp fırının içine ısıtma gerçekleşmeden önceden yerleştirilir ve bağlantıları yapılır.

4. Taşıyıcı gaz olarak kullanılan besleme tarafında bulunan Argon gazı 30 ml/dk akacak şekilde ayarlama yapılır. Akış hızı sistemin girişinde ve çıkışında eşit olacak şekilde sabun akış ölçer ile kontrol edilir. (Akış hızının ayarlanmasında laboratuvar şartlarının değişkenlik göstermemesine dikkat edilmiştir.)
5. Sıvı formik asidin buharlaşıp sisteme verilmesi için kullanılan buharlaştırıcının sıcaklığı 150°C'ye ayarlanır.
6. Formik asidin yoğuşmasını engellemek için sistem varyaklar kullanılarak ısıtıcı bantlar ile donatılmıştır. Varyaklar açılarak ısıtıcı bantlar 200°C'ye ayarlanmıştır.
7. Tüp fırın açılarak sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına göre ayarlanır.
8. Reaksiyona girmeyen formik asidin toplanması amaçlı kullanılan geri soğutucu pompası çalıştırılır.
9. Gaz kromatografi cihazı için gerekli referans gazlar (Argon ve Kuru hava) açılır.
10. Bilgisayar sistemi içerisinde bulunan program ile gaz kromatografi cihazı çalıştırılır. Termal iletkenlik dedektörü sıcaklığı 200°C'ye ayarlanırken, fırın sıcaklığı 38°C'den 24°C/dakika artış hızıyla 175°C'ye ayarlanır.
11. Yukarıda yapılan ayarlamalardan sonra tekrar kontrol yapılarak şırınga pompa yardımıyla formik asit 15ml/dk akış hızıyla buharlaştırıcıya gönderilir. Buharlaştırıcıda Ar ile birleşerek reaktöre gönderilir.
12. Her 30 dk bir 3 saat süreyle veri alınacak şekilde reaksiyon sonrası ürünlerin analizleri yapılır.
13. Deney sonrası şırınga pompa durdurulur, dolgulu reaktör çıkarılır yerine boş reaktör takılarak 20 dk etanol geçirilir. Böylece sistem temizleme işlemi yapılır.
14. Sistem temizleme işlemi tamamlandığında tüm sistem kademeli olarak soğutulur. Gaz kromatografi cihazı sıcaklığı ise 90°C'nin altına düştüğünde kapatılır. Sistem soğuduktan sonra taşıyıcı gaz, referans gazları ve elektrik hatları kapatılır.

Aktivite testleri sonucunda hesaplamaların yapılması için reaktant olarak formik asit (FA) için dönüşüm ve ürünler için (H_2, CO_2 ve CO) seçicilik tanımlamaları yapılmıştır. FA dönüşümü tüketilen FA miktarının başlangıçtaki FA miktarına oranı olarak Eş. 3.3 'te verilmiştir;

Formik Asit (FA) Dönüşümü : $X_{FA} = \frac{FA_{giren} - FA_{çıkan}}{FA_{giren}}$ (3.3)

Formik asidin parçalanması sonucu oluşan H_2, CO_2 ve CO ürünleri için seçicilik hesabı yapılmıştır. Seçicilik hesabı üretilen H_2, CO_2 ve CO miktarlarının harcanan formik asit miktarına oranı olarak Eş. 3.4'te verilmiştir; (i harfi H_2, CO_2 ve CO ürünlerini belirtmektedir.)

i ürünü seçiciliği : $S_i = \frac{i \text{ ürünü}, mol}{(FA_{giren} - FA_{çıkan}), mol}$ (3.4)

Formik asidin dehidrojenasyon reaksiyonu için yapılan aktivite testleri sonucunda formik asit dönüşümü ve hidrojen seçiciliği örnek hesap yöntemi Ek-3'de verilmiştir. Katalitik aktivite test sonuçları "Sonuçlar ve Değerlendirme" bölümünde verilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Alternatif enerji kaynaklarından olan biyokütlenin, pirolizi sonucu elde edilen formik asitten hidrojen üretimi için sentezlenen KIT-6 destekli Ni-Co-B içerikli mono/bimetalik olarak hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları ve katalitik test aktivite sonuçlarına bu bölümde yer verilmektedir. Çalışma kapsamında destek malzemesinin, toplam metal miktarının ve metal oranlarının, katalizöre bor (B) katkısının katalizör özelliklerine ve hidrojen üretimine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla B-3Ni@KIT-6, 3Ni@KIT-6, 5Ni@KIT-6, 3Co@KIT-6, 5Co@KIT-6, 4Ni1Co@KIT-6 katalizörleri hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

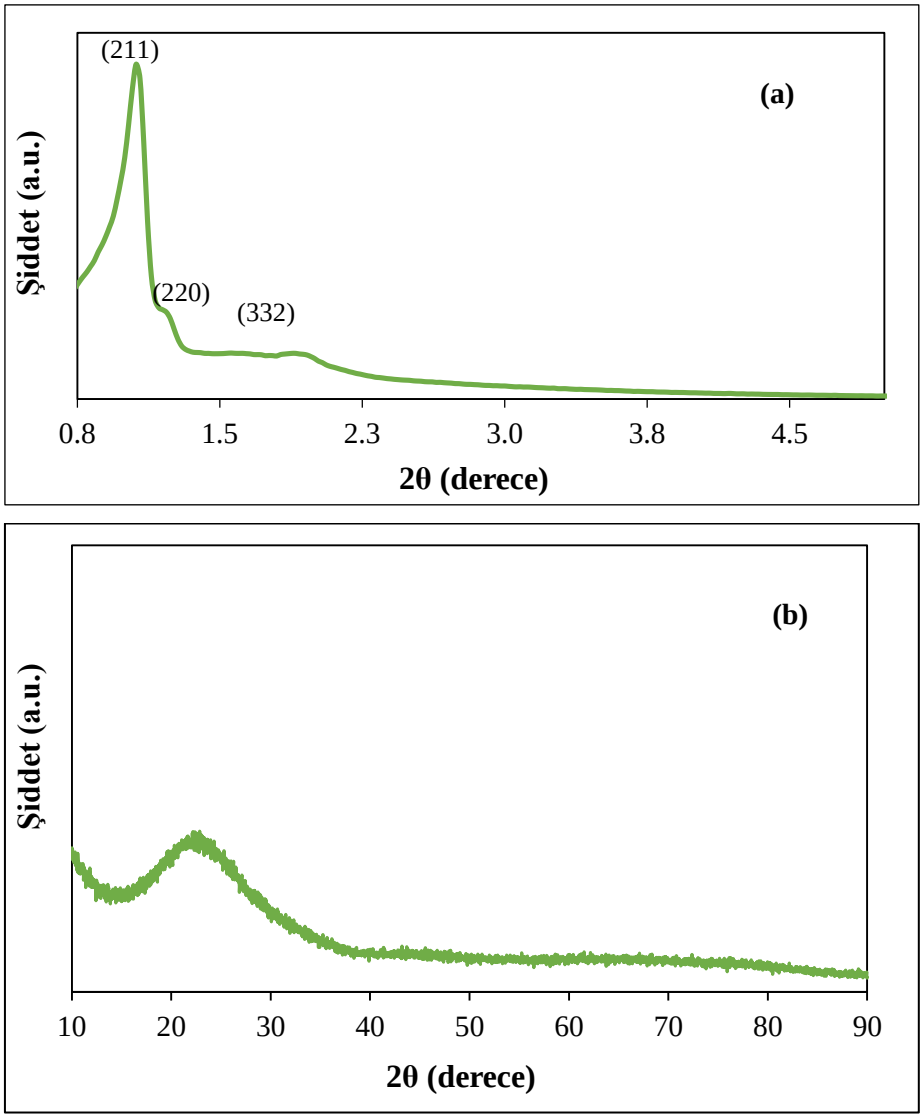
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon işlemleri ile yapısal ve fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Katalizörlere ait karakterizasyon sonuçları bu bölümde alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.1.1. KIT-6 destek malzemesinin karakterizasyon sonuçları

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen mezogözenekli KIT-6 desteğinin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için XRD, Azot adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM ve FT-IR analizleri yapılmıştır.

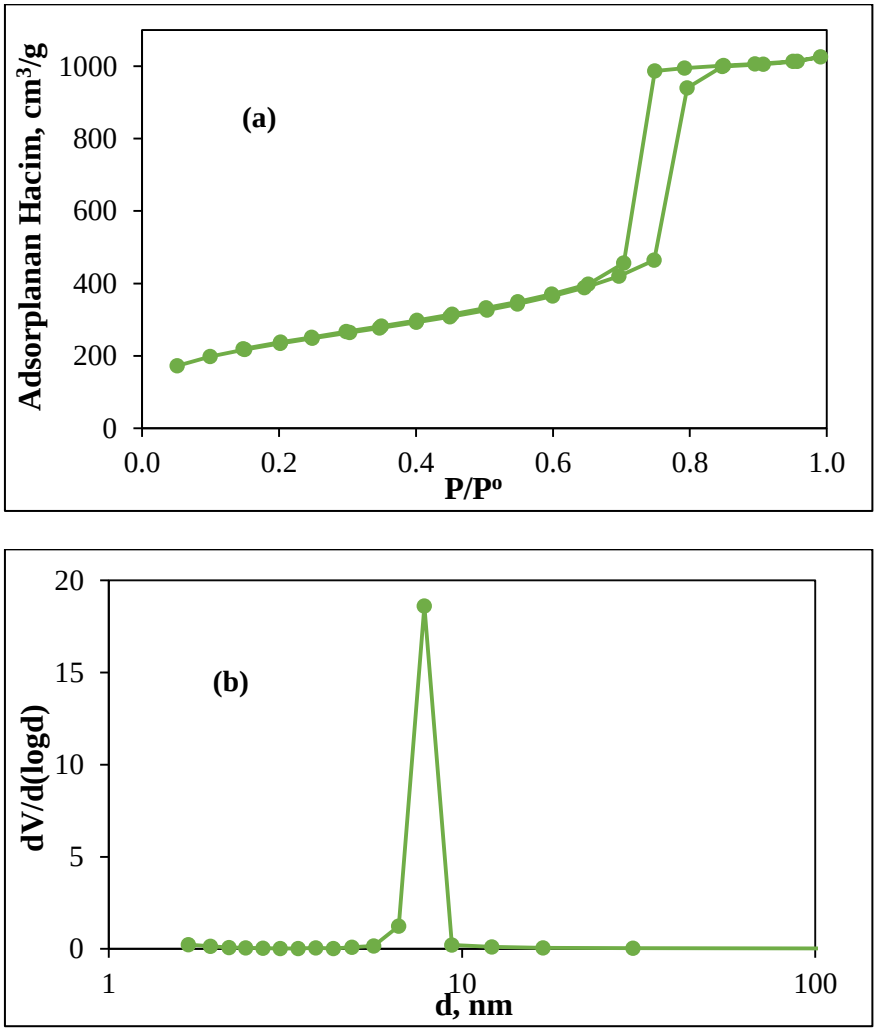
Şekil 4.1'de KIT-6 destek malzemesinin dar açılı ve geniş açılı XRD desenleri görülmektedir. KIT-6 destek malzemesinin dar açılı XRD desenlerinde $2\theta=1.02°$, $1.22°$, $1.9°$ değerlerinde (211), (220), (332) Miller indislerine ait olan karakteristik pikler gözlenmiştir. Bu pikler iyi düzenlenmiş üç boyutlu mezogözenekli yapının göstergesidir ve üç boyutlu (3D) düzenli kristal yapının başarıyla sentezlendiğini ifade etmektedir [55]. Şekil 4.1-b'de KIT-6 destek malzemesinin geniş açılı XRD desenleri görülmektedir. Malzeme KIT-6 yapısının karakteristiği olan $2\theta=15°–30°$ açı aralığında amorf silika pikine karşı gelmektedir [20].



Şekil 4.1. KIT-6 destek malzemesinin (a) dar açılı ve (b) geniş açılı XRD desenleri

Şekil 4.2'de KIT-6 destek malzemesinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek çap dağılım eğrisi verilmiştir. KIT-6 malzemesi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV türü izoterm davranışı sergilemiştir [56]. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminde adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin arasında gözlenen histerezis açıklığı bu izoterm türünün karakteristiğidir (Şekil 4.2-a). KIT-6 destek malzemesi P/P^o=0.65-0.8 aralığında H1 türü histerezis sergilemiştir. Histerezisin şekli ile malzemenin gözenek özellikleri arasında bir ilişki olduğu bilinmektedir. Bu tür histerezis iyi tanımlanmış mezo gözenekli yapıyı açıklamaktadır [57]. KIT-6 malzemesinin BJH yöntemiyle değerlendirilen gözenek çap dağılım eğrisi Şekil 4.2-b'de verilmiştir. Görüldüğü gibi malzeme mezogözenek bölgesinde (2-50 nm aralığında) tek dağılımlı bir yapıya sahiptir. Gözenek çap dağılım eğrisinin dar ve

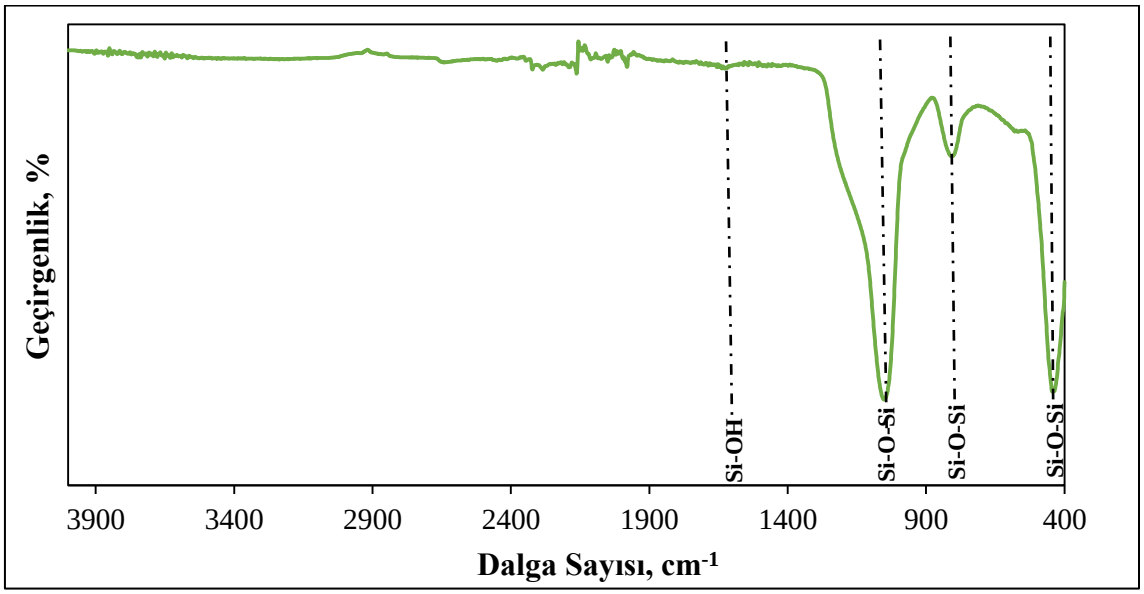
yüksek şiddetli olması malzemenin düzenli mezogözenekli yapıda olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.2. KIT-6 destek malzemesinin a) N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi b) gözenek çap dağılım eğrisi

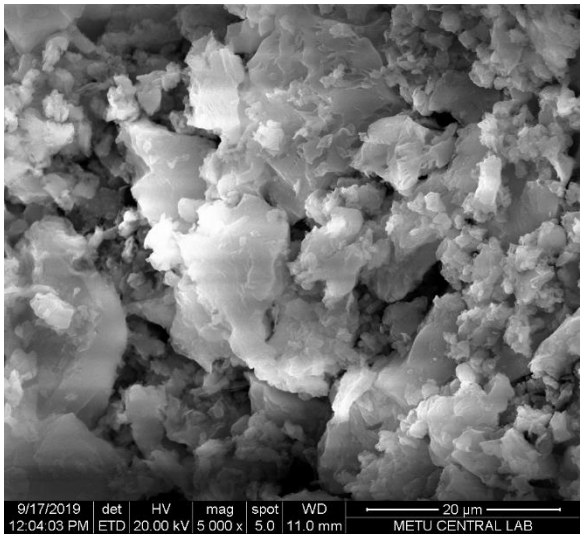
Şekil 4.3'te KIT-6 destek malzemesinin FT-IR spektrumu verilmiştir. 1040 cm^{-1}, 795 cm^{-1} ve 420 cm^{-1} dalga sayısı değerlerindeki pikler siloksan (Si-O-Si) yapısına ait piklerdir. 1040 cm^{-1}' deki keskin pik ve 1180 cm^{-1} de eşlik eden omuz Si-O-Si asimetrik gerilme bandına aittir [58]. 795 cm^{-1} ve 420 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler ise Si-O-Si bağındaki simetrik gerilme ve bükülme titreşimlerini göstermektedir [59]. 1900-2400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenen küçük titreşimler ise FT-IR cihazının ATR ölçümüne ait olan karakteristik piklerdir. Bu sonuçlar SiO_2 yapısını içeren KIT-6 malzemesinden beklenen Si-O-Si bağ yapısının oluşumunu doğrulamaktadır. Destek malzemesi bir kimyasal bileşen ile modifiye edilmediği için herhangi bir fonksiyonel gruba ait pik gözlenmemiştir. Sadece

3400 cm^{-1} civarında hafif yayılım gözlenmektedir. Bu yayılım, SiO_2 yapısından beklendiği gibi yüzeye adsorplanmış su moleküllerinden kaynaklıdır ve yüzeyde bir miktar OH^- gruplarının varlığını ifade etmektedir.



Şekil 4.3. KIT-6 destek malzemesinin FT-IR spektrumu

KIT-6 destek malzemesinin yüzey morfolojisini belirlemek amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Sentezlenen KIT-6 desteğinin Resim 4.1'de SEM analiz görüntüsü verilmiştir. KIT-6 destek malzemesi SEM görüntüsü literatür ile uyumluluk göstermektedir [60].



Resim 4.1. KIT-6 destek malzemesinin SEM görüntüsü

Çizelge 4.1'de KIT-6 destek malzemesinin XRD ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları özetlenmiştir. KIT-6 destek malzemesinin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi BJH desorpsiyon metodu ile belirlenmiştir. Xu ve diğerleri (2014) sentezledikleri KIT-6 desteğinin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi değerlerini sırasıyla 813,7 m^2/g, 7,3 nm ve 1,1 cm^3/g olarak hesaplamışlardır [61]. Düzlemler arası uzaklık değeri (9,59 nm), kübik parametre (23,49 nm) ve duvar kalınlığı (3,54 nm) sonuçları Kishor ve diğerlerinin (2017) sentezledikleri KIT-6 desteği ile benzerdir [62]. Bu çalışmada sentezlenen KIT-6 destek malzemesinin özellikleri literatür ile uyumludur.

Çizelge 4.1. KIT-6 desteğinin XRD ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları

Numune Adı	d_{211}[a], nm	a_0[b], nm	t[c], nm	Çoklu Nokta Yüzey Alanı[d], m^2/g	Ortalama Gözenek Çapı[d], d_p, nm	Toplam Gözenek Hacmi[d], V_p, cm^3/g
KIT-6	8,98	22,0	3,2	850	7,8	1,58

[a] Düzlemler arası uzaklık değeri Bragg yasasına göre hesaplanmıştır.

[b] Kübik parametre, a_0=d_211*√(h_2 + l_2 + k_2)

[c]Duvar kalınlığı, t=a_0/(2-d_p)

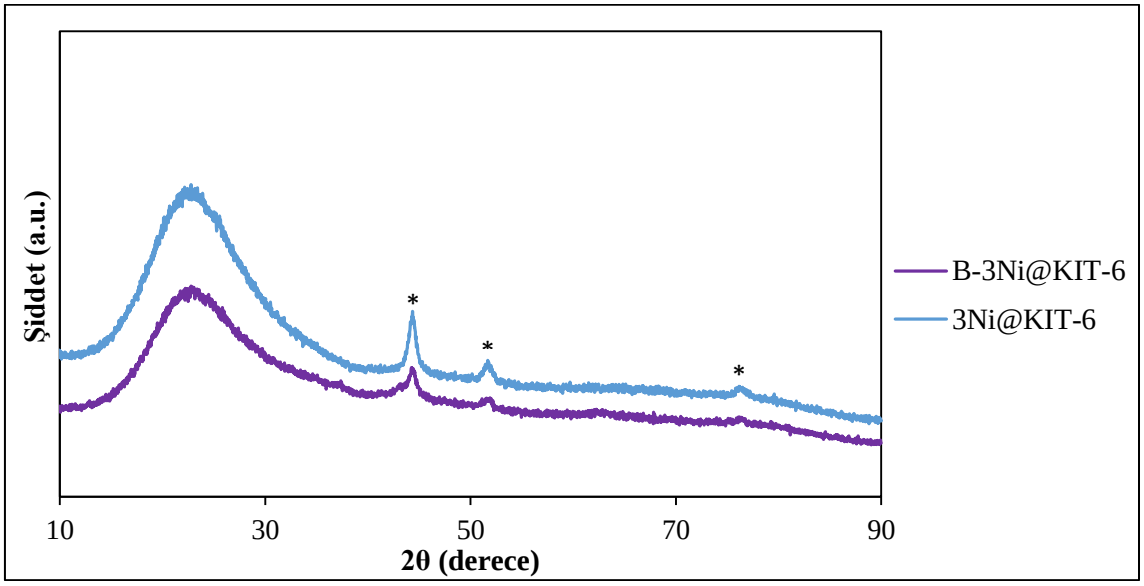
[d] BJH desorpsiyon verilerinden alınmıştır.

Bu sonuçlar iyi tanımlanmış özelliklere sahip KIT-6 yapısının başarıyla elde edildiğini göstermektedir. Çalışmanın devamında bu destek malzemesine aktif metaller eklenerek katalizörler hazırlanmıştır.

4.1.2. KIT-6 destekli B-3Ni@KIT-6 katalizörünün karakterizasyon sonuçları

KIT-6 destek malzemesi ayarlanabilen gözenekleri ve eşsiz üç boyutlu kanal ağı sayesinde son yıllarda mezogözenekli malzemeler içerisinde tercih sebebi olmuştur. Çalışmanın devamında hidrotermal yöntemle hazırlanan iyi tanımlanmış özelliklere sahip KIT-6 desteğinin katalitik aktivitesini artırmak amacıyla emdirme yöntemi ile kütlece %3 Ni içerikli 3Ni@KIT-6 katalizörü hazırlanmıştır. Ni içerikli katalizörde bor etkisinin değerlendirilmesi amacıyla 3Ni@KIT-6 katalizörünün yapısına kütlece %1 bor (B) ilave edilerek B-3Ni@KIT-6 katalizörü hazırlanmış ve böylece borun katalizör özelliklerine olan etkisi değerlendirilmiştir.

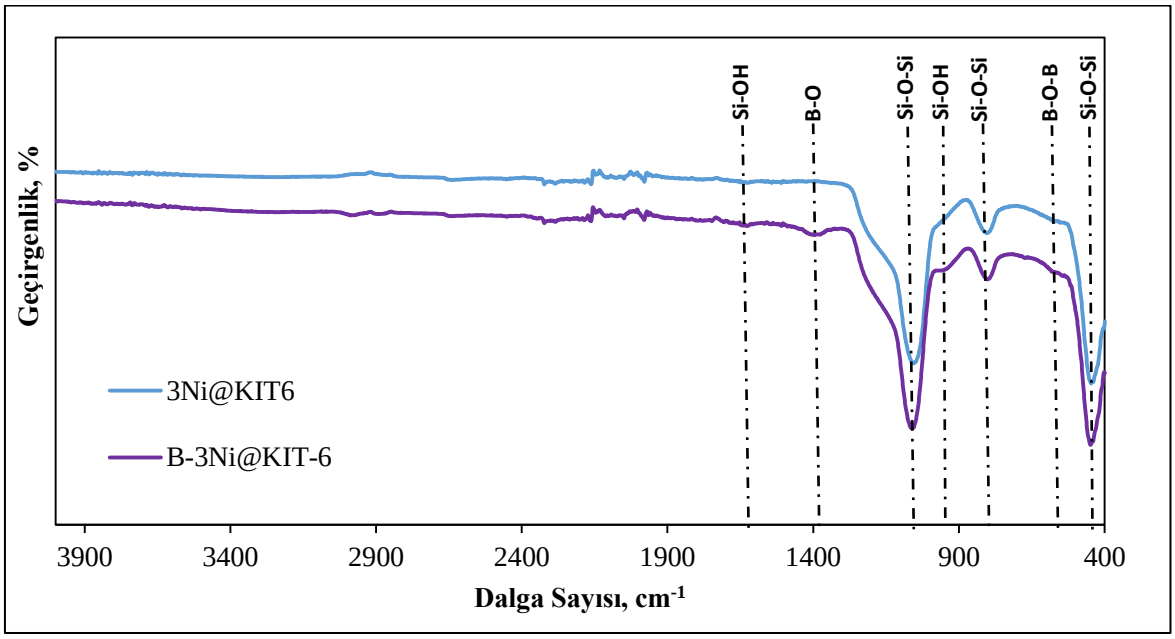
B-3Ni@KIT-6 katalizörünün XRD desenlerinde 2θ=44,6°, 52,2°, 76,4°'de metalik Ni'e ait pikler gözlenmiştir (Şekil 4.4) [63]. Katalizör ayrıca 2θ=15°–30° aralığında amorf silika yapısının karakteristiği olan geniş bir piki sergilemiştir. XRD desenlerinde B_2O_3 yapısına ait pik gözlenmemesi B_2O_3'ün yapıya küçük kristaller halinde dağılmış olması şeklinde yorumlanmıştır. Singh ve ark. (2020) yürüttükleri benzer bir çalışmada Ni/SBA-15 katalizörüne %1-5 oranında bor ekleyerek katalizörler hazırlamışlar ve XRD desenlerinde B_2O_3'e ait pike rastlanmamıştır [54]. 3Ni@KIT-6 katalizörüne ait XRD desenlerinde nikele ait karakteristik pikler 2θ=44,4°, 52,1°, 76,7°'de gözlenmiştir [45]. Literatür araştırmalarından B içerikli katalizörlerin aktif metalin destek malzemesi üzerine küçük partiküller halinde ve daha iyi dağılımını sağladığı görülmektedir [53]. Bu amaçla B-3Ni@KIT-6 ve 3Ni@KIT-6 katalizörlerinde Ni metalinin kristal boyutları Scherrer Denklemi ile sırasıyla 6,43 ve 9,90 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre B katalizöre eklendiğinde Ni metalinin azaltığı ve küçük kristaller halinde yapıya dağıldığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.4. B-3Ni@KIT-6 katalizörünün geniş açılı XRD desenleri (* Ni)

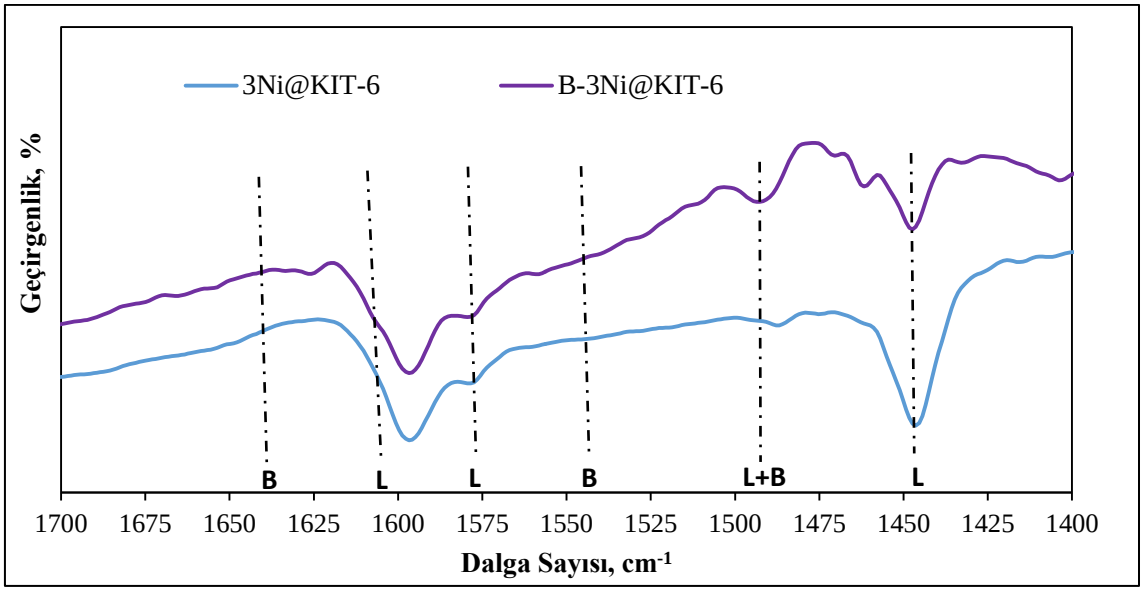
Şekil 4.5'de B-3Ni@KIT-6 katalizörünün FT-IR spektrumu verilmiştir. Katalizörün FT-IR spektrumunda 1060 cm^{-1}, 800 cm^{-1} ve 445 cm^{-1}, civarında gözlenen bantlar KIT-6 yapısında bulunan karakteristik simetrik ve asimetrik titreşimleri gösteren siloksan (Si-O-Si) bantları ile ilişkilendirilmiştir [59]. 1060 cm^{-1}'deki bant ve yaklaşık 1200 cm^{-1}'de tanımlanan omuz, Si-O-Si bağının asimetrik gerilmesine ait olan tipik bantlardır [58]. 800 cm^{-1} and 445 cm^{-1}'deki bantlar aynı yapının simetrik gerilme ve eğilme titreşimlerini ifade etmektedir [64]. 940 cm^{-1}'de görülen küçük pik Si-OH bağının gerilme titreşimlerini ifade etmektedir. 654

cm^{-1} ve 1410 cm^{-1}'de gözlenen düşük şiddetli pikler B_2O_3 yapısındaki B-O-B ve B-O bağlarının eğilme titreşimlerine aittir [65]. Bu durum katalizörde B_2O_3 yapısının oluştuğunu desteklemektedir.



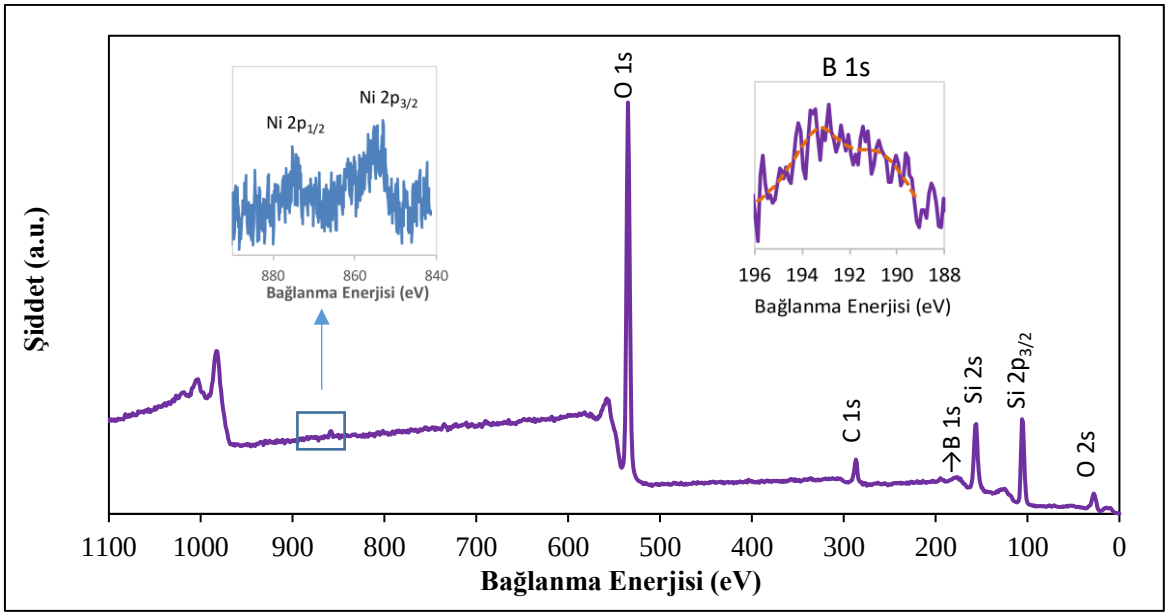
Şekil 4.5. B-3Ni@KIT-6 katalizörünün FT-IR spektrumu

B-3Ni@KIT-6 katalizörünün yüzey asitliği piridin adsorplanmış katalizörün 1400 cm^{-1} ve 1700 cm^{-1} arasında DRIFT analizi ile değerlendirilmiştir (Şekil 4.6). Yaklaşık 1445 cm^{-1} 'de bulunan pik Lewis (L) asit bölgelerinde piridinin adsorpsiyonu ile ilişkilidir. 1610 cm^{-1} ve 1578 cm^{-1}'deki pik sırasıyla güçlü ve zayıf Lewis asit bölgelerini ifade etmektedir [66]. Hem Bronsted hem de Lewis asidite bölgesine karşılık gelen pik yaklaşık 1487 cm^{-1}'de görülmüştür. 1596 cm^{-1}'deki pik herhangi bir asit bölgesi ile tanımlanmamış olup, bu pikin piridine bağlı hidrojen olduğu belirlenmiştir [67]. B-3Ni@KIT-6 katalizörünün analiz sonuçlarında 1610 cm^{-1} dışındaki pikler belirlenmiş olup katalizörün Lewis asiditesine sahip olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 4.6. B-3Ni@KIT-6 katalizörünün piridin adsorplanmış DRIFT analizi sonuçları

B-3Ni@KIT-6 katalizörünün kimyasal bileşiminin ve yüzey özelliklerinin belirlenebilmesi için XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7'de katalizörün genel tarama XPS spektrumu ve iç şekil olarak Ni ve B türleri için kısmi tarama spektrumları verilmiştir. Katalizörün XPS spektrumunda 875 ve 855 eV bağlanma enerjisi değerlerinde metalik Ni^0 fazına ait Ni $2p_{1/2}$ ve Ni $2p_{3/2}$ sinyalleri elde edilmiştir. Bu durum katalizörde aktif metal nikelin metalik Ni^0 fazında olduğunu göstermektedir. 157 ve 105 eV bağlanma enerjilerinde görülen keskin pikler Si 2s ve Si $2p_{3/2}$ sinyalleri olup KIT-6 yapısındaki Si-O-Si siloksan bağını ifade etmektedir [65]. Katalizörde 192,9 eV değerinde görülen pik B_2O_3 yapısındaki okside olmuş bor ile ilişkilidir [64]. XPS analizi ile elde edilen sonuçların XRD ve FT-IR sonuçlarını desteklediği görülmektedir.



Şekil 4.7. B-3Ni@KIT-6 katalizörünün XPS spektrumu

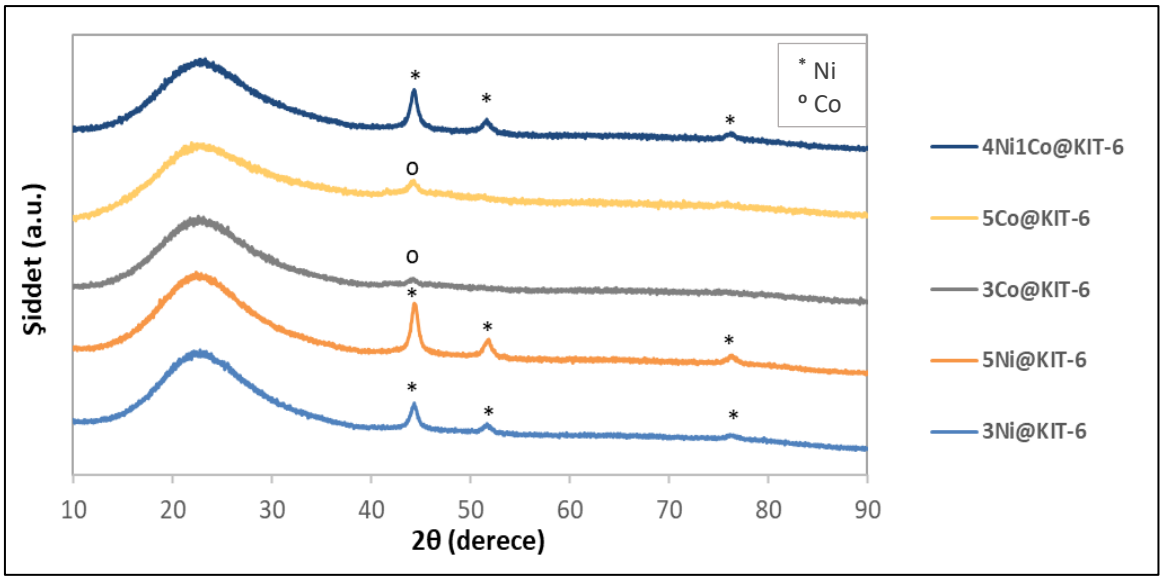
Yürütülen karakterizasyon çalışmaları ile B-3Ni@KIT-6 katalizöründe yapısal bağlar ve kimyasal bileşim değerlendirilmiş olup katalizör yapısında nikelin metalik Ni^0 formunda olduğu ve katalizörde B_2O_3 fazının oluştuğu belirlenmiştir. Ancak katalizörün N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçlarında mezogözenekli KIT-6 yapısının büyük oranda bozulduğu görülmüş ve çalışmanın bor katkısız katalizörlerle devam etmesine karar verilmiştir.

4.1.3. KIT-6 destekli Ni ve Co içerikli katalizörlerin karakterizasyon sonuçları

Çalışmada KIT-6 destek malzemesine emdirme yöntemi ile kütlece %3 ve %5 olmak üzere Ni ve Co içerikli mono/bimetalik 5Ni@KIT-6, 3Co@KIT-6, 5Co@KIT-6 ve 4Ni1Co@KIT-6 katalizörleri hazırlanmıştır. Karşılaştırmak amacıyla 3Ni@KIT-6 katalizörünün sonuçları bu bölümde de verilmiştir.

Şekil 4.8'de KIT-6 destekli Ni ve Co içerikli katalizörlerin geniş açılı XRD desenleri verilmiştir. Katalizörler 2θ=15°–30° aralığında amorf silika yapısının karakteristik özelliği olan geniş bir tepe noktası sergilemiştir. 3Ni@KIT-6 ve 5Ni@KIT-6 katalizörlerine ait desenlerde metalik Ni yapısının karakteristik pikleri 2θ=44,5°, 51,8°, 76,4°'de gözlenmiştir [63]. 3Co@KIT-6 ve 5Co@KIT-6 katalizörlerinin XRD desenlerinde ise 2θ=44,5° değerinde metalik Co yapısının sadece ana piki gözlenmiştir. XRD desenlerinde düşük şiddetli tek tepe noktası görülmesi Co metalinin kristal boyutunun çok küçük olduğu ve Ni

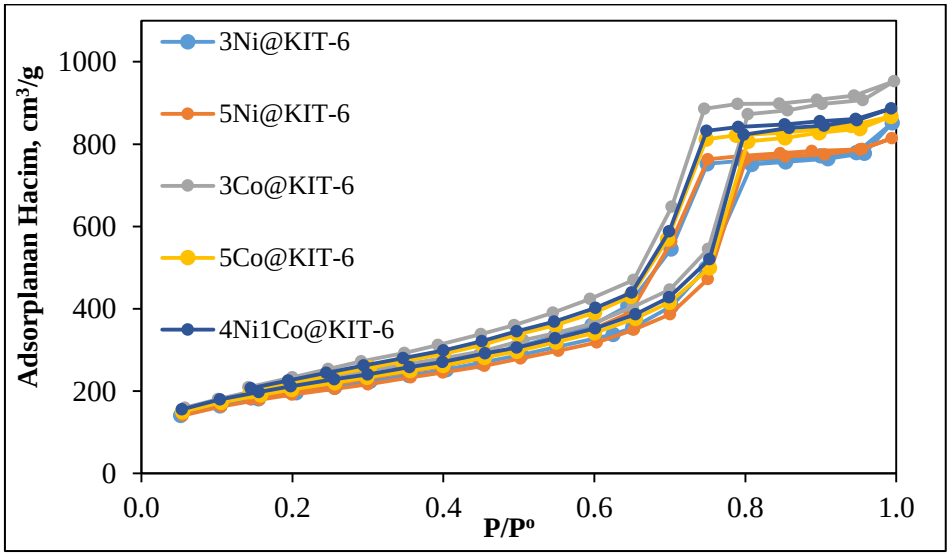
metaline göre yapıya iyi dağıldığı şeklinde yorumlanmıştır [25]. Bi-metalik olarak sentezlenen 4Ni1Co@KIT-6 katalizöründe 2θ=44,3°, 52,1°, 76,6°'de gözlenen pikler metalik Ni yapısına aittir. Metalik Co ve Ni yapılarının ana pikleri aynı 2θ değerinde (yaklaşık 44,5°) çakıştığı için ve XRD desenlerinde Ni'nin diğer iki piki de gözlendiği için 2θ=44,34°'de gözlenen tüm piklerin Ni'e ait olduğu düşünülmüş ve Co'a ait bir değerlendirme yapılmamıştır. 4Ni1Co@KIT-6 katalizöründe Ni'e göre az oranda Co olması da bu değerlendirmeyi doğrulamaktadır. Katalizörün yapısında bulunan metallerin kristal boyutları Scherrer Denklemi ile hesaplanmış ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. Sayısal değerler XRD bulgularını doğrulamaktır. Aktif metallerin KIT-6 yapısına istenen oranda ilave edilebildiği EDS analizi ile doğrulanmıştır (Çizelge 4.2).



Şekil 4.8. KIT-6 destekli metal içerikli katalizörlerin geniş açılı XRD desenleri

KIT-6 destekli Ni-Co içerikli katalizörlerin gözenek yapıları ve yapıya metal ilavesiyle KIT-6 destek malzemesinin gözenek yapısının değişimi N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri ile değerlendirilmiştir. Şekil 4.9'da metal içerikli katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri görülmektedir. Katalizörler IUPAC sınıflandırmasına göre Tip-IV türü izoterm davranışı sergilemiştir [63]. Daha önce de belirtildiği gibi Tip IV izotermlerin karakteristik davranışı olan kılcal yoğunlaşma, yani P denge basıncının P^o doygun buhar basıncına ulaşamadığı ($P/P^o<1$) durumda gözeneklerde görülen yoğunlaşma olayıdır. 4 nm'den büyük mezogözeneklerdeki kapiler yoğunlaşma, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri arasında histerezis oluşumuna yol açar. Katalizörlerde kılcal yoğunlaşma başlangıcı P/P^o=0,65 olarak belirlenmiştir. Katalizörlerde yaklaşık aynı kılcal yoğunlaşma başlangıcının görülmesi

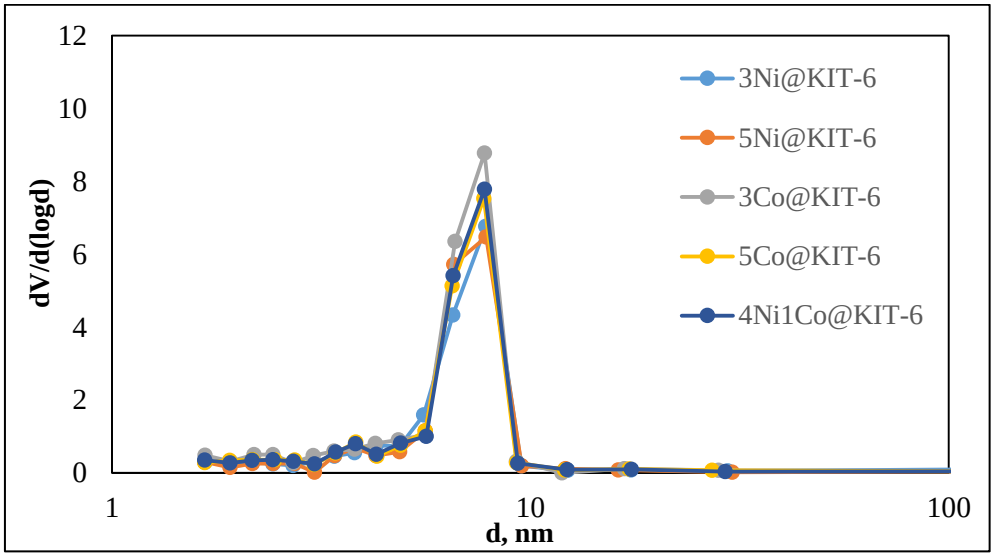
mezogözenekli yapının korunduğunu göstermektedir. İzotermlerde görülen dar histerezis döngüsü, yüksek homojenliğe sahip gözenek sisteminin diğer bir deyişle düzenli mezogözenekli yapının göstergesidir. KIT-6 destek malzemesine göre karşılaştırıldığında metal içerikli katalizörlerde histerezis açıklığının biraz daha genişlediği dikkati çekmektedir. Bu durum metal yüklemesi nedeniyle gözenek yapısında değişim olması şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca metal yüklemesinden sonra kısmi gözenek tıkanması nedeniyle adsorbe edilen hacim değerleri bir miktar azalmıştır [69].



Şekil 4.9. KIT-6 destekli Ni-Co içerikli katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

Şekil 4.10'da KIT-6 destekli Ni-Co içerikli katalizörlerin gözenek çap dağılım eğrileri görülmektedir. Gözenek boyutu dağılımı katalizörlerin mezogözenek bölgesinde 6 ile 10 nm arasında dar mezogözeneklere sahip olduğunu ve yaklaşık 8 nm'de ortalanmış bir tepe noktası verdiğini göstermektedir. Bu durum KIT-6 destek malzemesinin mezogözenek yapısının korunduğunu ifade etmektedir. Metal içerikli katalizörlerde dar gözenek boyut dağılımının gözlenmesi, emdirme işleminden sonra düzenli mezogözenekli yapının korunduğunu ifade etmektedir [62]. KIT-6 destek malzemesine göre karşılaştırıldığında beklendiği gibi metal içerikli katalizörlerin gözenek çap dağılım eğrilerinde hafif genişleme olduğu ve pik şiddetlerinin bir miktar azaldığı görülmektedir. KIT-6 destek malzemesinde 6-8 nm aralığında tek ve dar pik gözlenirken metal içerikli katalizörlerde buna ek olarak 2-6 nm aralığında düşük şiddetli pikler dikkati çekmektedir. Bu durum katalizörlerde küçük çaplı gözeneklerin oluştuğunu ifade etmektedir. Metal yüklemesiyle gerçekleşen bu değişimler sonucunda destek malzemesinin toplam gözenek hacmi azalmış ve daha küçük

çaplı gözeneklerin oluşması nedeniyle yüzey alanı değerleri bir miktar artmıştır. Beklendiği gibi metal oranı arttıkça kristal boyutu artmaktadır. Ayrıca Ni içerikli katalizörlerde Co içerikli katalizörlere göre kristal boyutu daha yüksektir. Çizelge 4.2'de Ni-Co içerikli katalizörlerin XRD sonuçları ve gözenek özellikleri özetlenmiştir.



Şekil 4.10. KIT-6 destekli Ni-Co içerikli katalizörlerin gözenek çap dağılım eğrileri

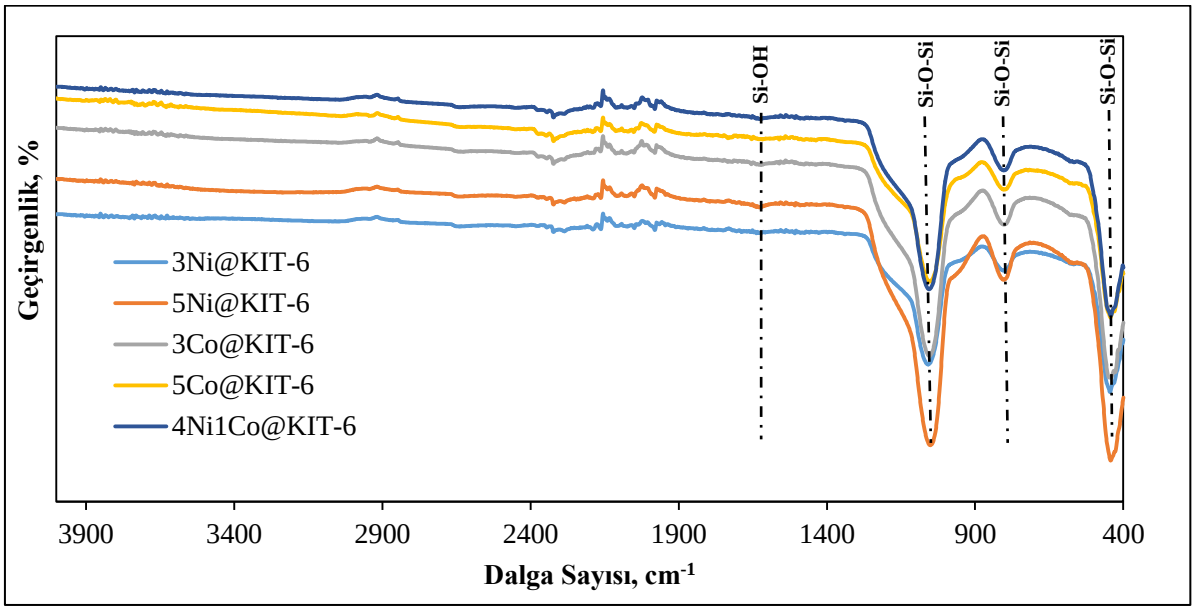
Çizelge 4.2. KIT-6 desteği ve indirgenmiş katalizörlerin XRD ve BET sonuçları

Katalizör	Toplam gözenek hacmi [b], V_p, cm^3/g	Ortalama gözenek boyutu [b], d_p, nm	BET yüzey alanı [b], m^2/g	Kristal boyutu [c], nm	Toplam metal oranı kütlece[d], %
KIT-6	1,58	7,8	850	-	-
3Ni@KIT-6	1,35	7,8	851	9,9	2,8
5Ni@KIT-6	1,30	7,8	839	10,6	4,8
3Co@KIT-6	1,54	7,8	1049	4,5	3,1
5Co@KIT-6	1,38	7,7	929	6,5	4,6
4Ni1Co@KIT-6	1,40	7,8	939	10,1	4,4

[a] Düzlemler arası uzaklık değeri Bragg yasasına göre hesaplanmıştır.
[b] BJH desorpsiyon verilerinden alınmıştır.
[c] Scherrer Denklemi ile hesaplanmıştır.
[d] EDS Analizi verileri.

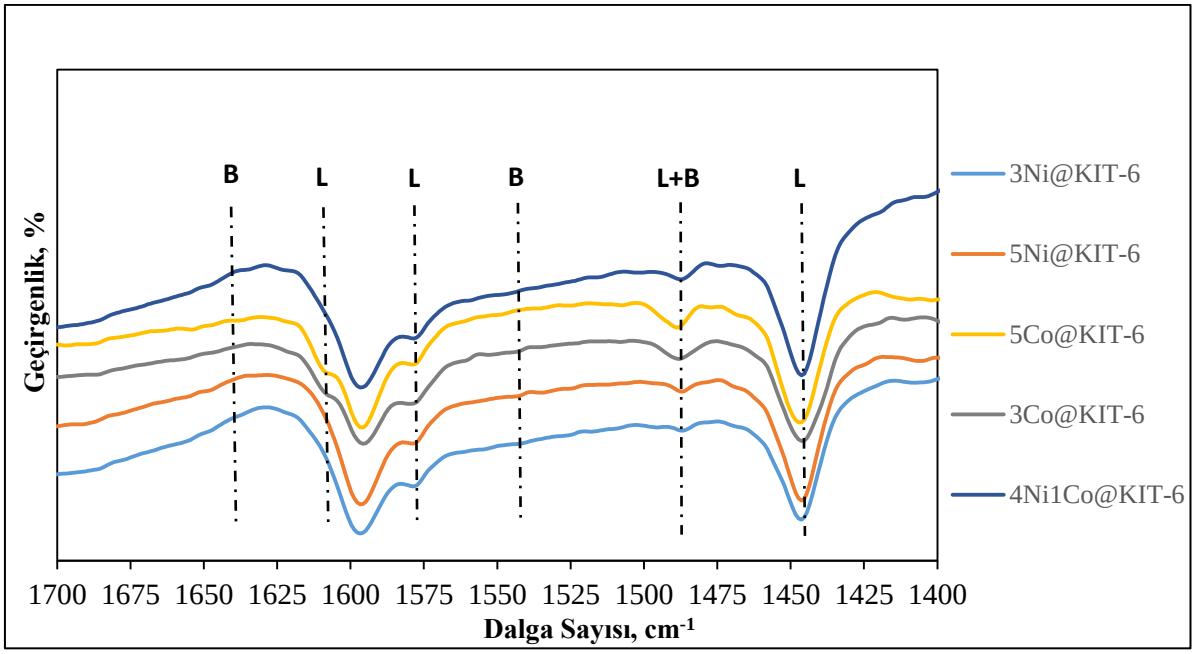
KIT-6 destekli Ni-Co içerikli indirgenmiş katalizörlerin yapısal bağları FT-IR analizi ile belirlenmiş olup Şekil 4.11'de verilmiştir. Katalizörlerin FT-IR spektrumunda 1040 cm^{-1}, 795 cm^{-1} ve 423 cm^{-1}, civarında gözlenen bantlar KIT-6 yapısında bulunan karakteristik simetrik ve asimetrik titreşimleri gösteren siloksan (Si-O-Si) bantları ile ilişkilendirilmiştir [59]. 1040 cm^{-1}'deki bant ve yaklaşık 1230 cm^{-1}'de tanımlanan omuz, Si-O-Si bağının

asimetrik gerilmesine ait olan tipik bantlardır [58]. 795 cm^{-1} and 423 cm^{-1}'deki bantlar aynı yapının simetrik gerilme ve eğilme titreşimlerini ifade etmektedir [64]. Ni-Co içerikli KIT-6 destekli katalizörlerin FT-IR spektrumları, KIT-6 desteğinde metal emdirildikten sonra fonksiyonel gruplarda değişiklik olmadığını doğrulamaktadır. FT-IR spektrumunda herhangi bir metal oksit bağının görülmemiş olması metallerin yapıda tamamen indirgendiğinin göstergesi olup sonuçlar XRD analizini desteklemektedir. Yaklaşık 1900 cm^{-1} ve 2400 cm^{-1} arasında oluşan pikler daha önce de belirtildiği gibi FT-IR ölçümüne ait cihaz pikleridir.



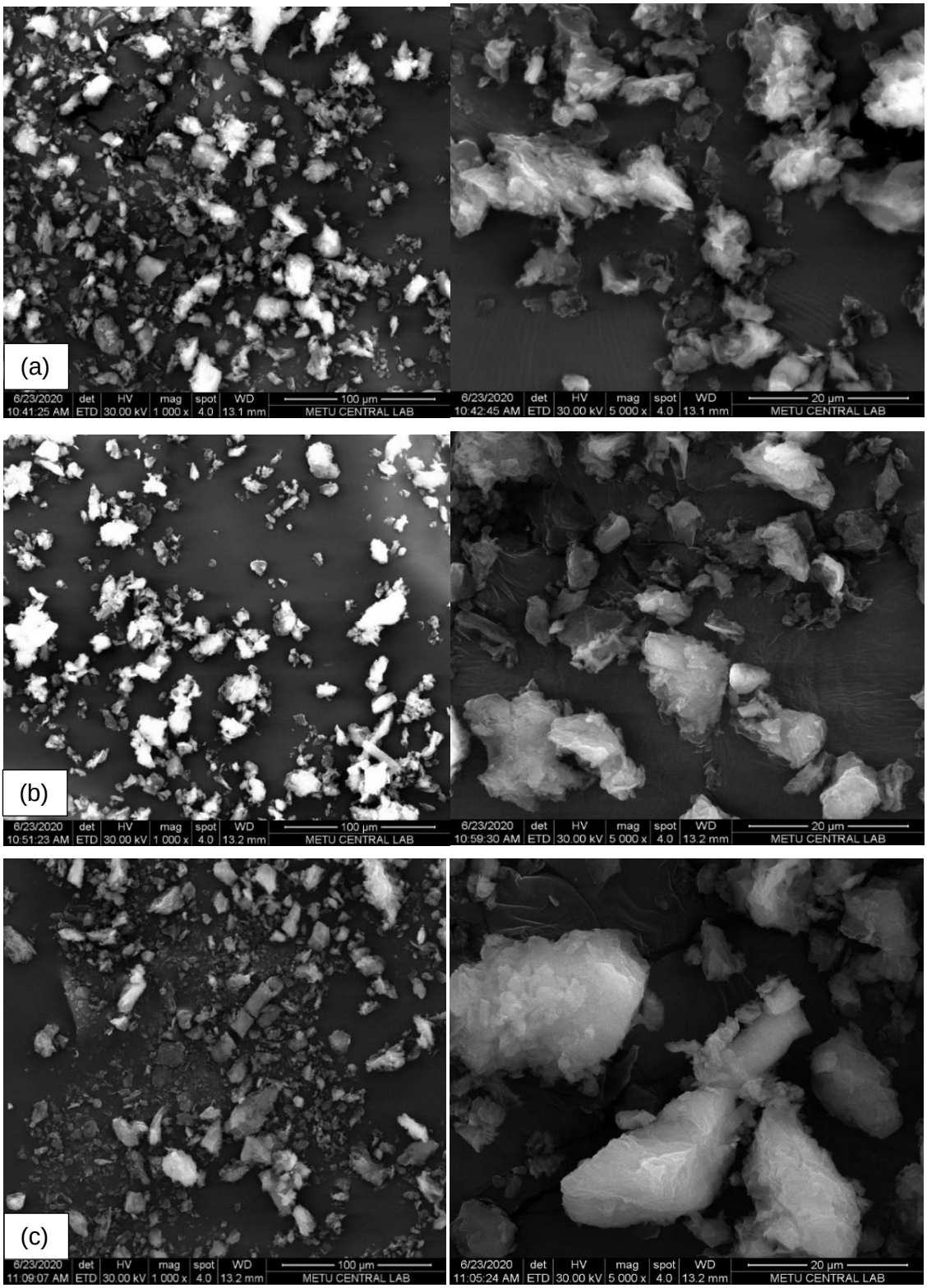
Şekil 4.11. KIT-6 destekli Ni-Co içerikli katalizörlerin FT-IR spektrumları

Hazırlanan katalizörlerin yüzey asitliği piridin adsorplanmış numunelerin 1400 cm^{-1} ve 1700 cm^{-1} arasında DRIFT analizi ile değerlendirilmiştir (Şekil 4.12). Yaklaşık 1445 cm^{-1} 'de bulunan pik Lewis (L) asit bölgelerinde piridinin adsorpsiyonu ile ilişkilendirilir. 1610 cm^{-1} ve 1578 cm^{-1}'deki pik sırasıyla güçlü ve zayıf Lewis asidi bölgelerini ifade etmektedir [66]. Hem Bronsted hem de Lewis asidite bölgesine karşılık gelen pik yaklaşık 1487 cm^{-1}'de görülmüştür. 1596 cm^{-1}'deki pik herhangi bir asit bölgesi ile tanımlanmamış olup, bu pikin piridine bağlı hidrojen olduğu belirlenmiştir [67]. Piridin DRIFT sonuçlarına göre katalizörlerin Lewis asiditesine sahip olduğu, katalizörlerin asiditelerinde önemli bir farklılık olmadığı, ancak Co içerikli katalizörlerde diğer katalizörlere göre asiditenin biraz daha yüksek olduğu değerlendirilebilir.

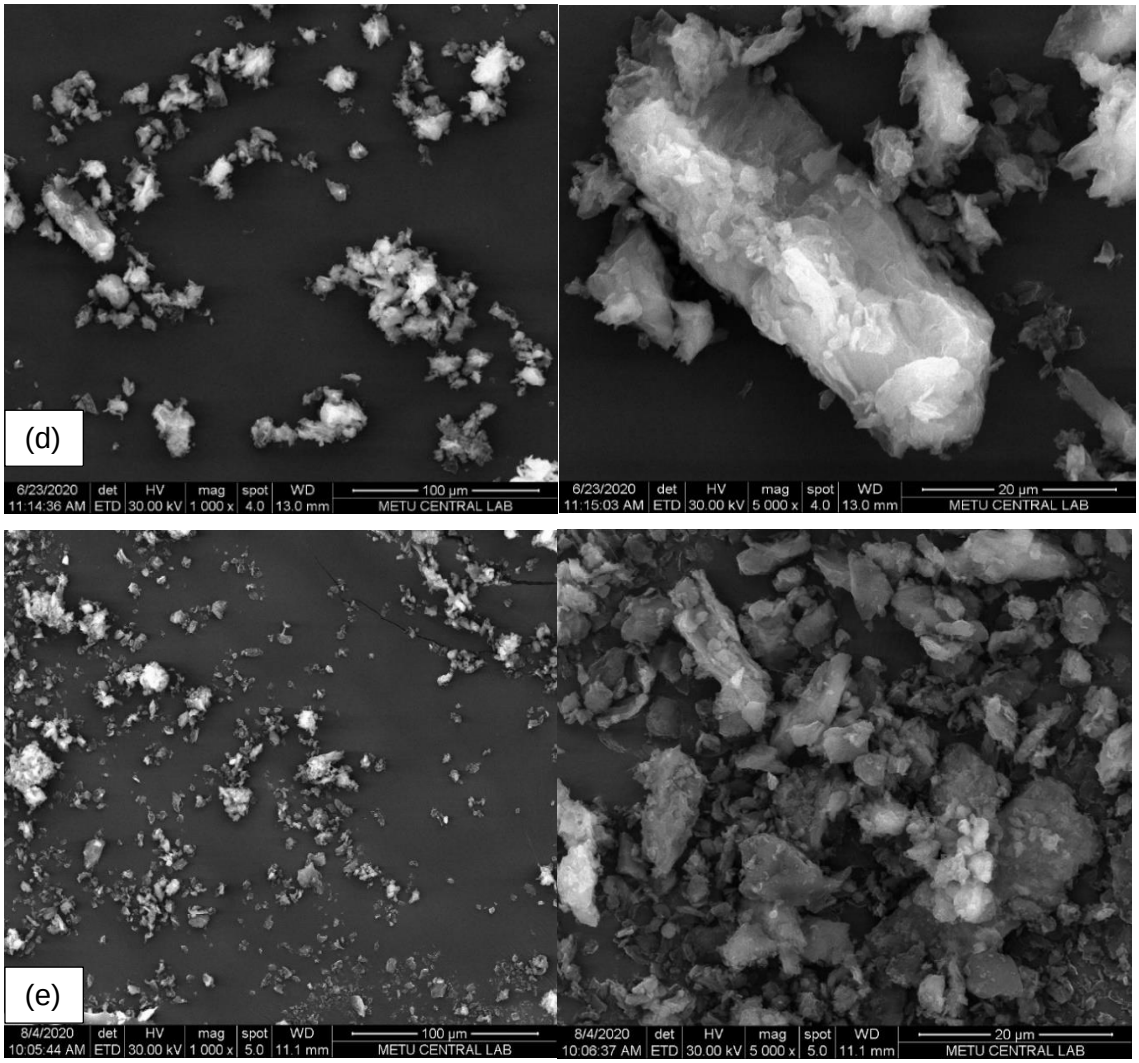


Şekil 4.12. Piridin adsorplanmış Ni-Co içerikli KIT-6 destekli katalizörlerin DRIFT analizi sonuçları

3Ni@KIT-6, 5Ni@KIT-6, 3Co@KIT-6, 5Co@KIT-6 ve 4Ni1Co@KIT-6 katalizörlerinin reaksiyon öncesi SEM görüntüleri Resim 4.1'de verilmiştir. Katalizörlerin SEM fotoğrafları KIT-6 destek malzemesi ile karşılaştırıldığında (Resim 4.1) KIT-6 destek malzemesinin daha gevşek yapılı olduğu metal içerikli katalizörlerde ise belirgin şekli olmayan farklı büyüklükteki partiküllerin varlığı dikkati çekmektedir.



Resim 4.2. a) 3Ni@KIT-6, b) 3Co@KIT-6, c) 5Ni@KIT-6 katalizörlerinin x1000 ve x5000 büyütmede SEM görüntüleri



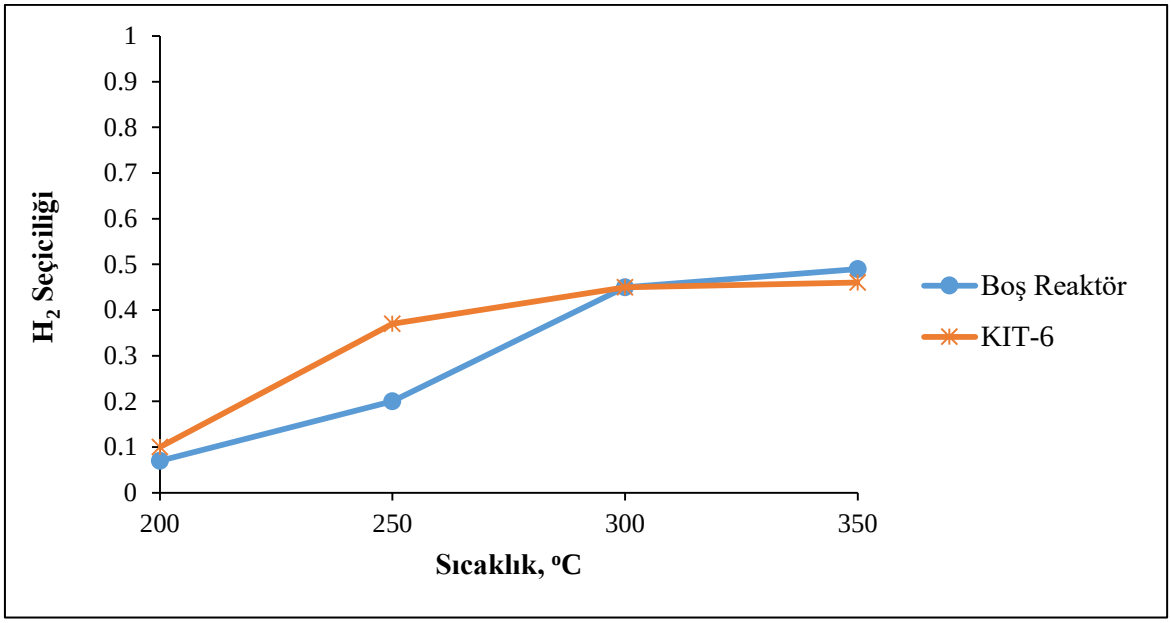
Resim 4.3. (devam) d) 5Co@KIT-6 ve e) 4Ni1Co@KIT-6 katalizörlerinin x1000 ve x5000 büyütmede SEM görüntüleri

4.2. Formik Asidin Parçalanma Reaksiyonunda Test Edilen Katalizörlerin Aktivite Test Sonuçları

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan KIT-6 destekli kütlece farklı oranlarda Ni-Co-B içeren katalizörlerin formik asit dehidrojenasyonu ile hidrojen üretimi reaksiyonunda aktivite testleri 200 - 350 ^{o}C sıcaklık aralığında ve FA/Ar:1/2, 1/1 oranlarında ve 45 ml/dk toplam akış hızında yürütülmüştür. Çalışmada katalizör aktivite testlerine başlanmadan önce boş reaktörde ve destek malzemesi ile deneyler gerçekleştirilerek reaksiyon sıcaklığı (200 ^{o}C - 350 ^{o}C) ve FA/Ar besleme oranı (1/1, 1/2)parametreleri incelenmiştir.

4.2.1. Boş kolon ve destek malzemesinde sıcaklık taraması

Aktivite testlerine ilk olarak reaksiyon sıcaklığına karar verebilmek için boş kolonda ve KIT-6 destek malzemesi kullanılarak sıcaklık taraması ile başlanmıştır. FA/Ar:1/2 ve reaksiyon sıcaklığı 200-350 ^{o}C arasında 50 ^{o}C artış olacak şekilde konvansiyonel sistemle ısıtılan tüp fırında sıcaklık artışları yapılmıştır. Her iki test sonucunda da tüm sıcaklık değerlerinde %100 formik asit dönüşümü elde edilmiştir. Şekil 4.13‘te H_2 seçiciliğinin zaman göre değişimi grafiği, Çizelge 4.3’te ise formik asidin dehidrojenasyon reaksiyonu için uygun sıcaklığın belirlenebilmesi adına yapılan aktivite test sonuçları görülmektedir. Literatür araştırmalarında formik asidin parçalanması ile yan reaksiyonlar sonucu formaldehit, metanol ve metilformat yan ürünlerinin oluştuğu görülmüştür [70]. Çalışma kapsamında artan sıcaklıklarda (>300 ^{o}C) muhtemel yan ürünlere ait olduğu düşünülen düşük şiddetli pikler izlenmiştir. Çizelge 4.3’te de görüldüğü gibi boş kolon ve KIT-6 destek malzemesinde gerçekleştirilen sıcaklık taramasında yüksek sıcaklıklarda (300-350 ^{o}C) H_2 seçiciliğinde artış ve CO ürün dağılımında düşüş elde edilmiştir. Bununla birlikte yükselen sıcaklık değerlerinde, yan reaksiyonlar gerçekleşmekte ve az miktarda yan ürünlere ait pikler izlenmektedir. Bu nedenle bu sıcaklıkların formik asidin parçalanma reaksiyonu için uygun olmadığına karar verilmiş ve formik asidin dehidrojenasyon reaksiyonu için en uygun sıcaklık 250 ^{o}C olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen tüm aktivite test çalışmalarında formik asit dönüşümü %100’dür. 250 ^{o}C’de boş reaktör ve KIT-6 destek malzemesinin H_2 seçiciliği ve ürün dağılımları Çizelge 4.3 incelendiğinde seçicilik boş reaktörde 0,20 iken destek malzemesi ile 0,37’ye yükseldiği görülmektedir. Aynı zamanda dehidrasyon reaksiyonu açısından karşılaştırma yapıldığında ise CO ürün dağılım miktarı boş reaktörde % 51,7 ‘den destek malzemesi ile yapılan testte ise CO miktarı % 28,2’ye düştüğü görülmektedir. Bu durum istenmeyen reaksiyon olan dehidrasyon reaksiyonu için KIT-6 destek malzemesinin ve 250 ^{o}C sıcaklığının uygun seçimler olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.13. Boş reaktör ve KIT-6 desteğinin konvansiyonel ısıtmalı reaktör sisteminde farklı sıcaklıklarda H_2 seçiciliğinin zaman göre değişimi

Çizelge 4.3. Boş reaktör ve KIT-6 desteğinin sıcaklık tarama verileri

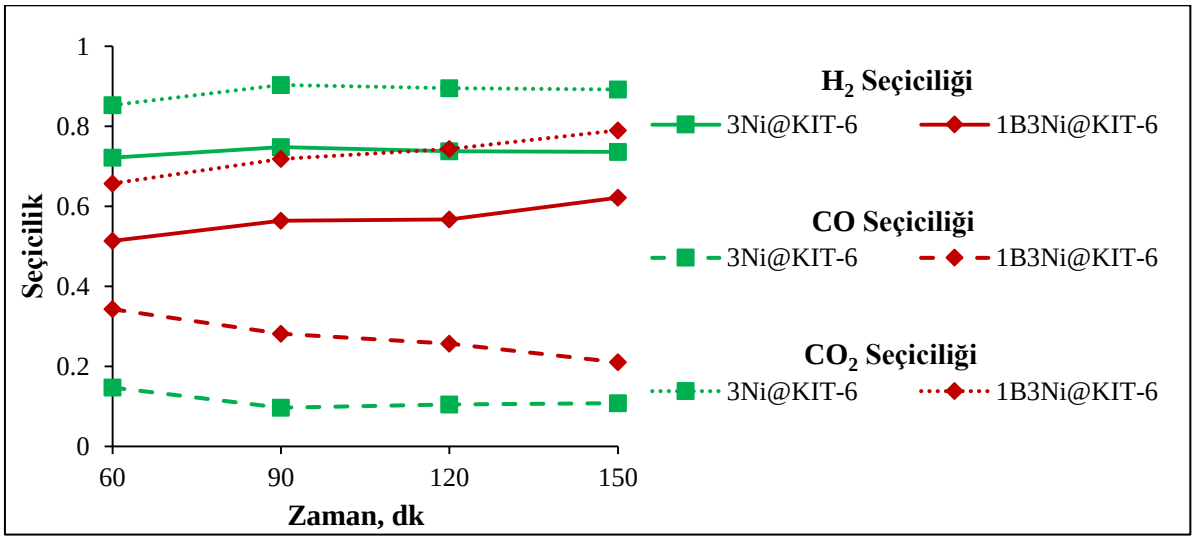
Destek Malzemesi	Reaksiyon Sıcaklığı, ºC	H_2 Seçiciliği	Ürün Dağılımı, % mol		
			H_2	CO	CO_2
Boş Reaktör	200	0,07	6,78	76,5	16,8
	250	0,20	16,3	51,7	32,0
	300	0,45	31,2	22,6	46,2
	350	0,49	33,1	20,4	46,5
KIT-6	200	0,10	9,08	75,2	15,7
	250	0,37	27,1	28,2	44,7
	300	0,45	31,2	21,4	47,5
	350	0,46	31,3	19,5	49,2

4.2.2. Katalizöre bor ilavesinin H_2 seçiciliğine etkisi

Yüksek lisans tez çalışmasına reaksiyon sıcaklığı belirlendikten sonra KIT-6 destek malzemesine kütlece %3 Ni metali içeren 3Ni@KIT-6 katalizörünün aktivite testleri ile devam edilmiştir. Bölüm 2.2'de verilen literatür araştırmalarında belirtildiği gibi katalizörlere bor ilavesi ile bazı fizikokimyasal özelliklere ilişkin olumlu sonuçlar elde edildiği görülmüştür. XRD karakterizasyon sonuçlarına göre B-3Ni@KIT-6 katalizörünün kristal boyutu 3Ni@KIT-6 katalizörüne göre daha düşük çıkmıştır. Bu nedenle Bölüm 4.1.2'de aktif metal olan Ni'in yapıya daha küçük kristaller halinde ve iyi dağılım sergilediği

belirtilmiştir. Bununla birlikte, B-3Ni@KIT-6 katalizörü sentezlendikten sonra fiziksel olarak kontrol edildiğinde gözle görülür şekilde topaklanmalar mevcuttur.

Yürütülen tez çalışması kapsamında bor katkılı katalizörlere ilk olarak 3Ni@KIT-6 katalizörüne kütlece %1 B ilave edilerek B-3Ni@KIT-6 katalizörü ile test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.14'te 3Ni@KIT-6 ve B-3Ni@KIT-6 katalizörlerinin H_2, CO ve CO_2 seçicilikleri verilmiştir. Çizelge 4.4'te ise seçiciliklere ek olarak ürün dağılım değerleri de verilmiştir. Katalizörün performansının dehidrojenasyon reaksiyonunda (R1) etkin rol oynadığı, dehidrasyon reaksiyonu (R2) ürünü olan CO miktarının ürün dağılımının % 6,58 olmasından anlaşılmaktadır. Çizelge 4.4'teki değerler incelendiğinde katalizöre bor ilavesi ile H_2 seçiciliği 0,74'ten 0,57'ye düşmüştür. Bu nedenle yüksek lisans tez çalışmasına bor ilavesiz olarak devam edilmiştir.



Şekil 4.14. 3Ni@KIT-6 ve B-3Ni@KIT-6 katalizörlerinin zamana göre H_2, CO ve CO_2 seçicilikleri

Çizelge 4.4. 3Ni@KIT-6 ve B-3Ni@KIT-6 katalizörlerinin katalitik aktivite test sonuçları

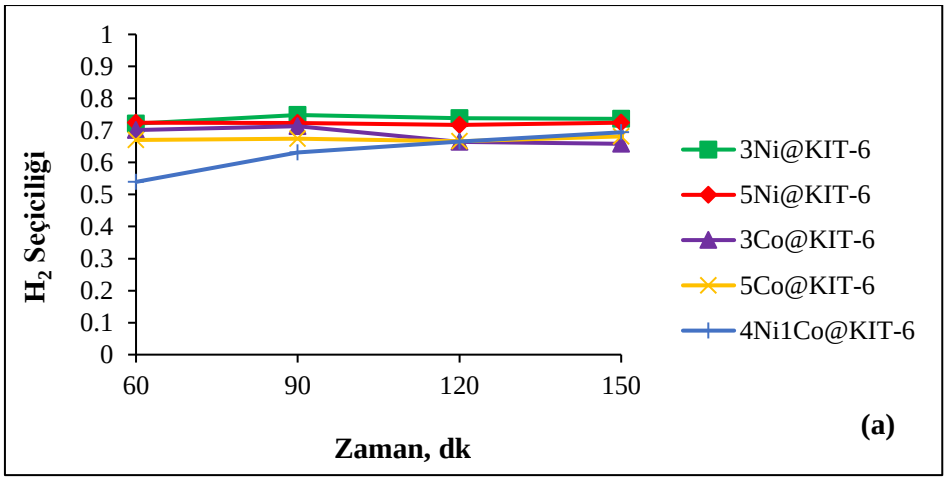
Katalizör	Reaksiyon Sıcaklığı, °C	Formik asit dönüşümü, %	H_2 Seçiciliği	Ürün Dağılımı, % mol		
				H_2	CO	CO_2
3Ni@KIT-6	250 °C	%100	0,74	42,4	6,58	51,0
B-3Ni@KIT-6			0,57	36,1	17,5	46,4

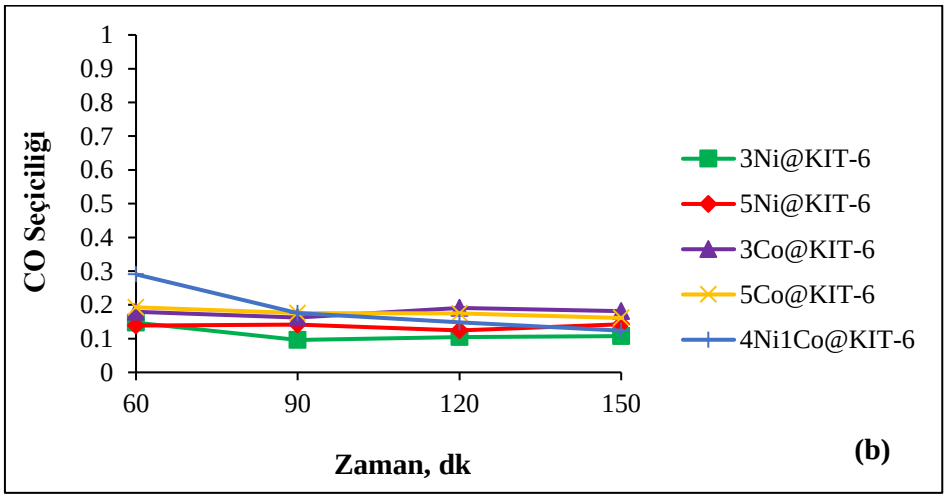
4.2.3. KIT-6 destek malzemeli Ni-Co içerikli katalizörler

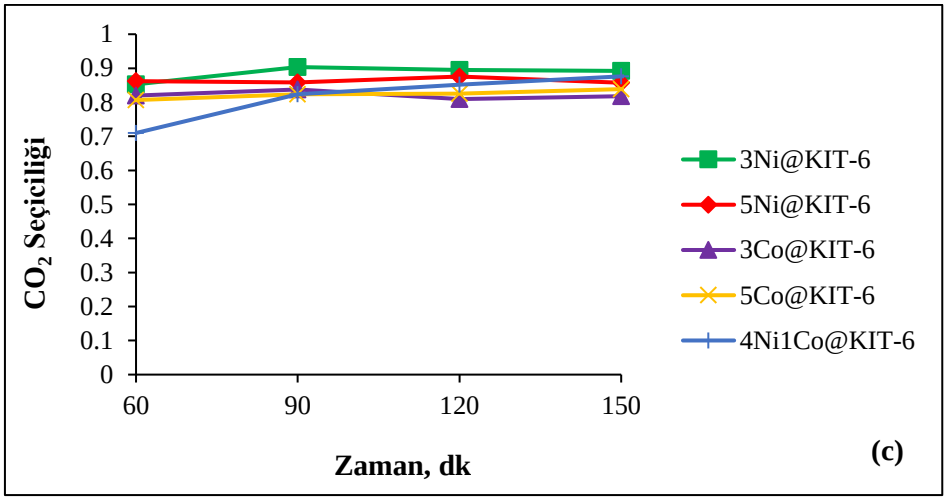
Tez çalışmasının bu aşamasında, farklı metaller, toplam metal miktarları ve farklı metal oranlarında hazırlanan katalizörlerin aktivite testleri yapılmıştır. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan KIT-6 destek malzemeli, 3Ni@KIT-6, 5Ni@KIT-6, 3Co@KIT-6, 5Co@KIT-6 ve 4Ni1Co@KIT-6 katalizörlerinin aktivite test çalışmaları 250 ^{o}C sıcaklıkta ve FA/Ar 1/2 molar oranında yürütülmüştür. Katalizörlerin H_2, CO ve CO_2 seçiciliklerinin zamana karşı grafikleri Şekil 4.15'te verilmiştir. Yapılan literatür araştırmalarında, Ni içerikli katalizörlerin C-C ve C-H bağ kopmasını desteklemesi nedeniyle dehidrojenasyon reaksiyonları için ideal olarak kabul edildiği bildirilmiştir [38-40]. Çalışmada kütlece %3 ve %5 Ni içerikli 3Ni@KIT-6 ve 5Ni@KIT-6 katalizörler hazırlanmıştır. İki katalizörün aktivite testlerine bakıldığına H_2 seçicilikleri sırasıyla 0,74 ve 0,72 olarak hesaplanmıştır. Literatürde bulunan formik asit çalışmalarında katalizörlerin bazik bölgelerinin fazla olmasının aktivite artışına sebep olduğu belirtilmiştir. 3Ni@KIT-6 ve 5Ni@KIT-6 katalizörlerinin Bölüm 4.1.3'de Piridin DRIFT sonuçlarına bakıldığında 5Ni@KIT-6 katalizörünün 3Ni@KIT-6 katalizörüne göre Lewis asit bölgesinde bir miktar artış olduğu görülmektedir. Ayrıca 3Ni@KIT-6 ve 5Ni@KIT-6 katalizörlerinin N_2 adsorpiyon – desorpsiyon sonuçları değerlendirildiğinde 3Ni@KIT-6 katalizöründe 5Ni@KIT-6 katalizörüne göre nispeten daha yüksek yüzey alanı (sırasıyla 851 ve 839 m^2/g), gözenek hacmi (sırasıyla 1,35 ve 1,30 cm^3/g) ve daha küçük kristal boyutu (sırasıyla 9,54 ve 10,5 nm) elde edildiği görülmüştür. Katalizördeki bu yapısal değişiklerin H_2 seçiciliğinde etkili olabileceği düşünülmektedir.

Literatürde Co türlerinin C-H bağ kopmasında ve parçalanma reaksiyonlarında etkili olması Co metali için tercih sebebi olmuştur [41]. 3Co@KIT-6 ve 5Co@KIT-6 katalizörleri kütlece %3 ve %5 Co metali içerecek şekilde hazırlanmıştır. 3Co@KIT-6 ve 5Co@KIT-6 katalizörlerinde de nikel içerikli katalizörde de olduğu gibi H_2 seçicilikleri toplam metal miktarları ile ters orantılı olarak değişmiştir (Şekil 4.15, Çizelge 4.5). Her iki katalizörün Bölüm 4.1.3 Çizelge 4.2'de BET yüzey alanları ve gözenek hacmi değerlerine bakıldığında sırasıyla 3Co@KIT-6 katalizörünün 1049 m^2/g, 1,54 cm^3/g ve 5Co@KIT-6 katalizörünün ise 929 m^2/g, 1,38 cm^3/g'dır. Bu durum ile 3Co@KIT-6 ve 5Co@KIT-6 H_2 seçiciliklerinin sırasıyla 0,69 ve 0,67 hesaplanmasının açıklaması olabileceği düşünülmektedir.

Metalik katalizörlerde yapıya ikinci metal ilavesinin aktif metalin destek üzerinde dağılımını artırabildiği ve kristal boyutunu azaltabildiği bilinmektedir [26]. İkinci metal etkisinin değerlendirilmesi amacıyla kütlece %4 Ni ve %1 Co içerikli 4Ni1Co@KIT-6 katalizörü hazırlanmıştır. Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi 5Ni@KIT-6 katalizörüne göre karşılaştırıldığında Co ilavesi Ni metalinin kristal boyutunda bir miktar düşüşe neden olmuştur. Bununla birlikte aktivite test sonuçları incelendiğinde Şekil 4.15 ve Çizelge 4.5'te diğer katalizörlerden daha düşük H_2 seçiciliği gözlenirken dehidrasyon reaksiyonu ürünü olan CO miktarında ise artış gözlenmiştir. Şekil 4.16'da TG analiz grafiğinde Co metalinin kok oluşumunda aktif rol alması aktivite test sonuçlarının düşük olması ile ilişkilendirilmiştir.







Şekil 4.15. 3Ni@KIT-6, 5Ni@KIT-6, 3Co@KIT-6, 5Co@KIT-6 ve 4Ni1Co@KIT-6 katalizörlerinin zamana karşı seçicilikleri a) H_2 seçiciliği b) CO seçiciliği c) CO_2 seçiciliği

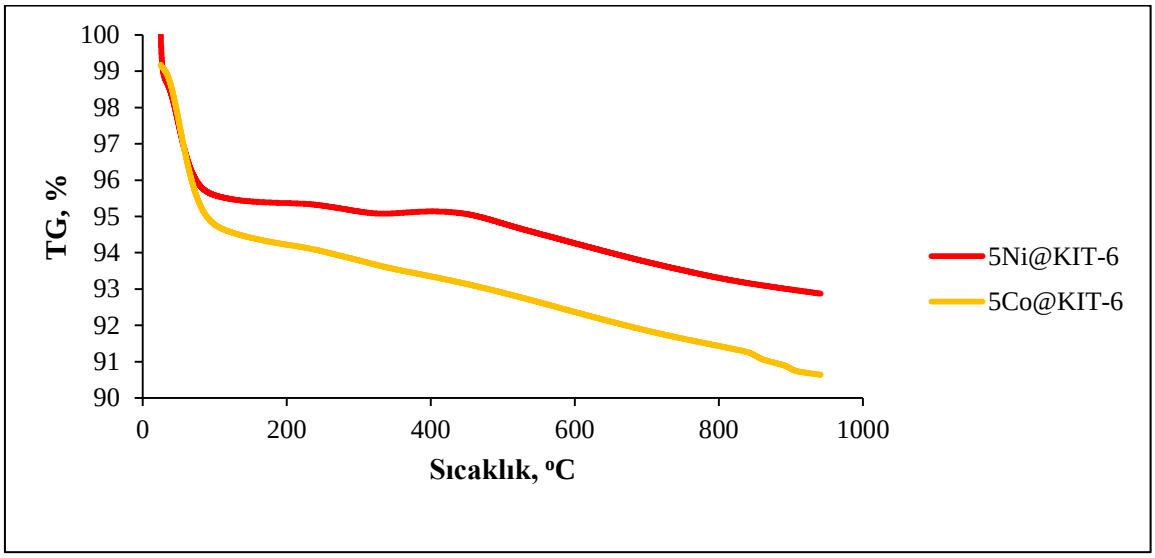
Çizelge 4.5. 3Ni@KIT-6, 5Ni@KIT-6, 3Co@KIT-6, 5Co@KIT-6 ve 4Ni1Co@KIT-6 katalizörlerinin katalitik aktivite test sonuçları

Katalizör	Reaksiyon Sıcaklığı, ºC	H_2 Seçiciliği	Ürün Dağılımı, % mol		
			H_2	CO	CO_2
3Ni@KIT-6	250 ºC	0,74	42,4	6,58	51,0
5Ni@KIT-6		0,72	41,9	7,93	50,1
3Co@KIT-6		0,69	40,6	10,6	48,8
5Co@KIT-6		0,67	40,2	10,5	49,2
4Ni1Co@KIT-6		0,63	38,7	11,5	49,9

Katalitik aktivite testlerinde formik asidin temel parçalanma reaksiyonları olan dehidrojenasyon (R1) ve dehidrasyon (R2) reaksiyonlarının yanı sıra katalizör aktivitesini azaltan yan reaksiyonlarda ("boudouard" $2CO \rightarrow C + CO_2$) meydana gelmektedir [71]. Bu yan reaksiyonlar kok oluşumunu da beraberinde getirmektedir. Oluşan kok katalizörlerin reaksiyon gerçekleşen aktif bölgelerini kaplayarak deaktivasyonuna neden olmaktadır. Reaksiyon gerçekleşirken oluşan karbonun analizi için 5Ni@KIT-6 ve 5Co@KIT-6 katalizörlerinin reaksiyon sonrası TG analizi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.16'da 5Ni@KIT-6 katalizörünün yaklaşık %7 oranında kütle kaybı mevcutken, bu değer 5Co@KIT-6 katalizöründe %10'a yükselmiştir. Bu kayıpların 150ºC'ye kadar olanı yapıdaki suyun veya kolay oksitlenebilen karbondan kaynaklandığı ve geriye kalan bölümü katalizör yüzeyinde biriken karbondan kaynaklandığı düşünülmektedir. C birikiminin 5Co@KIT-6 > 5Ni@KIT-6 olduğu görülmektedir. Bu sebeple 5Co@KIT-6 katalizörünün

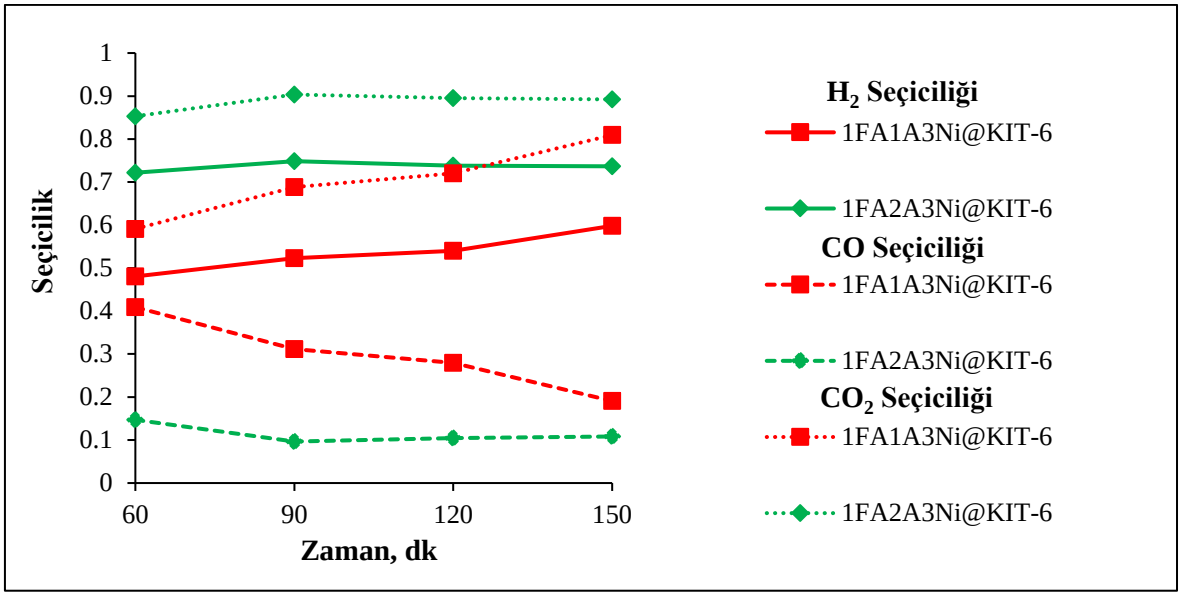
kütle kaybının yüksek olması aktivitenin düşük olmasını açıklar niteliktedir. Sonuç olarak Co metali içerikli katalizörde de kok miktarının Co metali ile ilişkili olduğu ve böylece kütle kayıplarını artırdığı doğrulanmıştır [72].



Şekil 4.16. 5Ni@KIT-6 ve 5Co@KIT-6 katalizörlerinin reaksiyon sonrası TG analiz grafiği

4.2.4. Farklı Besleme Oranlarında 3Ni@KIT-6 Katalizörünün H_2 Seçiciliğine Etkisi

Formik asidin dehidrojenasyon reaksiyonuna FA/Ar (1/1 ve 1/2) besleme oranlarının etkisi incelenmiştir. Katalizörler ile gerçekleştirilen tüm aktivite testlerinde besleme oranı FA/Ar 1/2‘dir. Bu deneysel çalışma yapılırken toplam akış hızı sabit tutulmuştur. En iyi katalitik aktivite gösteren 3Ni@KIT-6 katalizörü kullanılmıştır. Deneysel çalışma 250ºC’de gerçekleştirilmiştir. Formik asit dönüşümü %100 ‘dür. Şekil 4.17’de FA/Ar 1/1 ve 1/2 besleme oranlarının zamana göre H_2, CO ve CO_2 seçicilikleri verilmiştir. 1/2 besleme oranında H_2 CO ve CO_2 seçiciliklerinin kararlı olduğu gözlenirken, 1/1 besleme oranında ise bu durum gözlenmemiştir. Çizelge 4.6’da 3Ni@KIT-6 katalizörünün farklı besleme oranlarında zamana göre aktivite test sonuçları verilmiştir. Ürün dağılım ve seçicilik değerlerine bakıldığında besleme oranının 1/2 alınması ile argonun katalizör yüzeyinde tutunan suyu ve biriken karbonu sürüklediği bu sebeplerden dolayı katalitik aktiviteyi olumlu etkilediği düşünülmüştür.



Şekil 4.17. 3Ni@KIT-6 katalizörünün farklı besleme oranlarında zamana göre H_2, CO ve CO_2 seçicilikleri

Çizelge 4.6. 3Ni@KIT-6 katalizörünün farklı besleme oranlarında zamana göre aktivite test sonuçları

Katalizör	Reaksiyon Sıcaklığı, °C	H_2 Seçiciliği	Ürün Dağılımı, % mol		
			H_2	CO	CO_2
1FA1A3Ni@KIT-6	250 °C	0,54	34,8	19,6	45,6
1FA2A3Ni@KIT-6		0,74	42,4	6,58	51,0

5. SONUÇLAR

Günümüzde ülkelerin ekonomik ve sosyal kalkınma için en önemli sorunlarından birisi de ucuz, temiz, güvenilir ve kolay elde edilebilen bir enerji kaynağı sağlamaktır. Bu amaçla, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları ile etkin ve ucuz enerji üretim/kullanım teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik yoğun araştırmalar sürdürülmektedir. Özellikle artan nüfus, şehirleşme ve endüstrileşme pek çok yıldır fosil yakıtlarla karşılanan enerji gereksiniminin daha da fazlalaşmasına neden olmaktadır. Fosil yakıtların tükenmesi ve fiyatlarının devamlı artmasının yanı sıra, yanmaları sonucu çevreye verdikleri zararlar ve insan sağlığı üzerindeki etkileri de önemlidir. Fosil yakıtların yakılması sonucunda, atmosferde sera gazları giderek artmakta ve küresel ısınma meydana gelmektedir. Küresel ısınma ve iklim değişikliğinin etkilerinin azaltılması için enerji yönetimi ve yenilenebilir enerji politikaları oluşturulması gerekliliği, alınacak başlıca önlemler arasında ilk sıralarda yer almaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasıyla beraber küresel enerji kullanımından doğan karbon ayak izinin azaltılması mümkün olabilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları, fosil enerji kaynaklarına kıyasla, insan ve çevresi açısından daha az zararlı olan; güneş, hidrolik, rüzgar, jeotermal, biyokütle ve deniz enerjileri gibi doğal enerji kaynaklarıdır. Ülkemizin jeopolitik konumu da düşünüldüğünde, tarımsal yönden oldukça zengin olması yenilenebilir kaynaklardan olan biyokütlenin değerlendirilmesini mümkün kılmaktadır. Biyokütleden yanmalı motorlarda ve yakıt hücrelerinde yenilenebilir bir yakıt olarak temiz ve verimli şekilde kullanılacak hidrojen üretimi mümkündür. Son yıllarda yapılan çalışmalardan özellikle biyokütlenin pirolizi sonucu oluşan yan ürünlerin katalitik parçalanmasıyla H_2 üretimi dikkat çekmektedir.

Yüksek lisans tez çalışmasında biyokütlenin pirolizi sonucu yan ürün olarak elde edilen formik asidin katalitik parçalanması ile H_2 üretimi için uygun katalizörler sentezlenerek aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Formik asidin parçalanmasında kullanılacak olan katalizörlerin dehidrojenasyon reaksiyonunu katalizlemesi beklenmektedir. Silika içerikli destek malzemelerinin dehidrojenasyon reaksiyonunda aktif rol oynadığı bilindiğinden bu çalışmada silika içerikli KIT-6 destekli Ni-Co-B içerikli katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlere X-ışını Kırınım Desenleri (XRD), N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Piridin adsorblanmış numunelerin Yaygın Yansıma Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (DRIFT), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Enerji

Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) karakterizasyon işlemleri yapılarak fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin aktivite testleri konvansiyonel sistemle ısıtılan dolgulu kolon sürekli akış reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Aktivite testlerinde kullanılan katalizörlerin reaksiyon sonrası karbon analizleri Termogravimetrik (TGA) ile yapılmıştır. Gerçekleştirilen bu çalışmalar ile elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir;

- H_2 seçiciliğine etkisinin incelenmesi amacıyla Ni içerikli katalizöre kütlece %1 Bor ilave edilmiştir. B-3Ni@KIT-6 katalizörünün XRD desenlerinde amorf silika yapısına ait pik gözlenirken B_2O_3 yapısına ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu durum yapıya küçük kristaller halinde dağılmış olduğunun göstergesidir. ATR/FT-IR sonuçlarında ise 654 cm^{-1} ve 1410 cm^{-1} dalga sayılarında B-O-B ve B-O bağlarına ait düşük şiddetli pikler gözlenmiştir. B-3Ni@KIT-6 katalizörünün XPS analizinde 875 ve 855 eV değerinde Ni^0 fazına ait iki adet sinyal elde edilmiş olup 192,9 eV da görülen pik ise okside olmuş bor ile ilişkilendirilmiştir. Bununla birlikte N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinde KIT-6 destek malzemesinin gözenek yapısını bozduğu gözlendiği için çalışmaya bor katkısız olarak devam edilmiştir.
- Katalizörlerin kristal boyutları XRD verilerinin kullanılmasıyla Scherrer denklemiyle belirlenmiş ve Co içerikli katalizörlerde kristal boyutunun Ni içerikli katalizörlere göre daha küçük olduğu değerlendirilmiştir.
- Sentezlenen metal içerikli katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinde yaklaşık aynı kılcal yoğunlaşma başlangıcının görülmesi ve gözenek çap dağılım eğrilerinde dar gözenek boyut dağılımının gözlenmesi, metal yüklemesinden sonra mezogözenekli yapının korunduğunu ifade etmektedir.
- KIT-6 destek malzemesine metal yüklemesinin fonksiyonel gruplarda değişiklik oluşturmadığı FT-IR spektrumlarında gözlenmiştir.
- Piridin DRIFT sonuçlarına göre katalizörler Lewis asiditesine sahiptirler. Bununla birlikte Ni metali içeren katalizörler karşılaştırıldığında Ni miktarı arttıkça asiditenin bir miktar arttığı görülmüştür. Ayrıca Co içeren katalizörlerin Lewis asit bölgelerinde Ni içerikli katalizörlere göre bir miktar artış gözlenmiştir.
- Aktivite testlerine ilk olarak reaksiyon sıcaklığını belirlemekle başlanmıştır. 200-350 ^oC arasında yapılan tekrarlı taramalarda H_2 seçiciliği, ürün dağılımları ve yan reaksiyonlar göz önünde bulundurularak en uygun sıcaklık 250 ^oC olarak belirlenmiştir.

- Katalizörlerle yapılan tüm katalitik aktivite testlerinde %100 Formik asit dönüşümü elde edilmiştir.
- Tüm katalizörler 180 dk süresince kararlı bir katalitik aktivite sergilemiştir.
- Katalizörlerde H_2 seçiciliği 0,63-0,74 aralığında değişebilmekle birlikte en yüksek H_2 seçiciliği ve ürün dağılımında en düşük CO oranı 3Ni@KIT-6 katalizörü ile elde edilmiştir.
- Ni ve Co içerikli katalizörlerin aktivite sonuçları karşılaştırıldığında Co içerikli katalizörlerin nispeten daha düşük aktivite sergilediği görülmüştür. Düşük aktivite sergilemeleri Co metalinin kok oluşumunu artırması ile ilişkilendirilmiştir.
- Reaksiyon sonrası örnekler için uygulanan TGA analizi ile 5Co@KIT-6 katalizöründe 5Ni@KIT-6 katalizörüne göre daha fazla kok birikimi olduğu değerlendirilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Koç, E. ve Kaya, K. (2015). Enerji Kaynakları–Yenilenebilir Enerji Durumu. *Mühendis ve Makina*, 56(668), 36-47.

2. Sahin, H. H., Yelmen, B. and Kurt, C. (2020). Management of Renewable Energy Sources and Technologies for Turkey. *Asian Journal of Advanced Research and Reports*, 11(3), 26-36.

3. Batmaz, T., Bayraç, H. N. ve Güllü, M. (2019). Türkiye'de Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Büyüme Ve Karbon Emisyonu İlişkisi. *Avrasya Sosyal ve Ekonomi Araştırmaları Dergisi*, 6(3), 645-658.

4. İnternet: IEA World Energy Outlook – China and India Insights. URL: http://www.iea.org/Textbase/nptoc/WEO2007TOC, Son erişim tarihi: 28.09.2021.

5. İnternet: Türkiye'nin Uluslararası Enerji Stratejisi. URL: https://www.mfa.gov.tr/turkiye_nin-enerji-stratejisi.tr.mfa, Son erişim tarihi: 29.10.2021.

6. İnternet: Gökalp, İ. (Mart 2020) Hidrojenin Enerji Taşıyıcısı Olarak Güvenli Gelişimini Teşvik Etmek İçin Bir Yaklaşım. *Mühendis ve Makine, 39*. URL: https://www.mmo.org.tr/mart-2020-sayi39/makale/enerji-hidrojenin-enerji-tasiyicisi-olarak-guvenli-gelisimini-tesvik-etmek, Son erişim tarihi: 29.10.2021.

7. Tutar, F. ve Eren, M. (2011). Geleceğin enerjisi: Hidrojen ekonomisi ve Türkiye. *Uluslararası İktisadi ve İdari İncelemeler Dergisi*, 6, 12-38.

8. Kabakcı, S. B. ve Koca, D. (2019). Enerji geri kazanımı için arıtma çamurunun hidrotermal karbonizasyonu. *DÜMF Mühendislik Dergisi*, 10(3), 1061-1072.

9. Kabakcı, S. B. and Baran, S. S. (2019). Hydrothermal carbonization of various lignocellulosics: Fuel characteristics of hydrochars and surface characteristics of activated hydrochars. *Waste Management*, 100, 259–268.

10. Schaub, T. and Paciello, R. A. (2011). A process for the synthesis of formic acid by CO_2 hydrogenation: thermodynamic aspects and the role of CO. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(32), 7278-7282.

11. Filonenko, G.A., Van Putten, R., Schulpen, E.N., Hensen, E.J.M. and Pidko, E.A. (2014). Development of an Iridium Based Catalyst for High Pressure Evolution of Hydrogen from Formic Acid. *ChemCatChem Journal*, 6, 1526–1530.

12. Myers, T.W. and Barben, L.A. (2014). Aluminium–ligand cooperation promotes selective dehydrogenation of formic acid to H_2 and CO_2. *Chemical Science*, 5, 2771–2777.

13. Wang, W. H., Ertem, M. Z., Xu, S., Onishi, N., Manaka, Y., Suna, Y., and Himeda, Y. (2015). Highly robust hydrogen generation by bioinspired Ir complexes for dehydrogenation of formic acid in water: experimental and theoretical mechanistic investigations at different pH. *ACS Catalysis*, 5(9), 5496-5504.

14. Cuesta, A., Cabello, G., Osawa, M., and Gutiérrez, C. (2012). Mechanism of the electrocatalytic oxidation of formic acid on metals. *ACS Catalysis*, 2(5), 728-738.

15. Jiang, K., Zhang, H. X., Zou, S., and Cai, W. B. (2014). Electrocatalysis of formic acid on palladium and platinum surfaces: from fundamental mechanisms to fuel cell applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(38), 20360-20376.

16. Bing, Q., Liu, W., Yi, W., and Liu, J. Y. (2019). Ni anchored C_2N monolayers as low-cost and efficient catalysts for hydrogen production from formic acid. *Journal of Power Sources*, 413, 399-407.

17. Ruelas-Leyva, J. P., Mata-Martinez, A., Talavera-López, A., Gómez, S. A., Jimenez-Lam, S. A. and Fuentes, G. A. (2018). Dehydrogenation of propane to propylene with highly stable catalysts of Pt-Sn supported over mesoporous silica KIT-6. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16(10), 247-258.

18. Kleitz, F., Choi, S. H. and Ryoo, R. (2003). Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes. *Chemical Communications*, 17, 2136-2137.

19. Flodström, K., Alfredsson, V. and Källrot, N. (2003). Formation of a New Ia3d Cubic Meso-Structured Silica via Triblock Copolymer-Assisted Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 125(15), 4402-4403.

20. Li, B., Luo, X., Huang, J., Wang, X. and Liang, Z. (2017). One-pot synthesis of ordered mesoporous Cu-KIT-6 and its improved catalytic behavior for the epoxidation of styrene: Effects of the pH value of the initial gel. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(3), 518-528.

21. Wang, W., Qi, R., Shan, W., Wang, X., Jia, Q., Zhao, J. and Ru, H. (2014). Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 194, 167-173.

22. Taghizadeh, M., Akhoundzadeh, H., Rezayan, A. and Sadeghian, M. (2018). Excellent catalytic performance of 3D-mesoporous KIT-6 supported Cu and Ce nanoparticles in methanol steam reforming. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 43(24), 10926-10937.

23. Xia, D., Chen, Y., Li, C., Liu, C. and Zhou, G. (2018). Carbon dioxide reforming of methane to syngas over ordered mesoporous Ni/KIT-6 catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(45), 20488-20499.

24. Chen, S., Pan, X., Miao, C., Xie, H., Zhou, G., Jiao, Z. and Zhang, X. (2018). Study of catalytic hydrodeoxygenation performance for the Ni/KIT-6 catalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*, 22(5), 614-627.

25. Liu, H., Xu, S., Zhou, G., Xiong, K., Jiao, Z. and Wang, S. (2018). CO_2 hydrogenation to methane over Co/KIT-6 catalysts: Effect of Co content. *Fuel*, 217, 570-576.

26. Koyuncu, D. D. E. (2021). Investigation of the effect of microwave heated reactor on ethane dehydrogenation over KIT-6 supported catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 132(1), 379-399.

27. Bulut, A., Yurderi, M., Karatas, Y., Say, Z., Kivrak, H., Kaya, M. and Zahmakiran, M. (2015). MnO_x-promoted PdAg alloy nanoparticles for the additive-free dehydrogenation of formic acid at room temperature. *ACS Catalysis*, 5(10), 6099-6110.

28. Jiang, Y., Fan, X., Xiao, X., Huang, X., Liu, M., Li, S. and Chen, L. (2017). La_2O_3-modified highly dispersed AuPd alloy nanoparticles and their superior catalysis on the dehydrogenation of formic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 9353-9360.

29. Yao, F., Li, X., Wan, C., Xu, L., An, Y., Ye, M. and Lei, Z. (2017). Highly efficient hydrogen release from formic acid using a graphitic carbon nitride-supported AgPd nanoparticle catalyst. *Applied Surface Science*, 426, 605-611.

30. Zhao, X., Xu, D., Liu, K., Dai, P. and Gao, J. (2020). Remarkable enhancement of PdAg/rGO catalyst activity for formic acid dehydrogenation by facile boron-doping through $NaBH_4$ reduction. *Applied Surface Science*, 512, 145746.

31. Zhang, J., Wang, H., Zhao, Q., Di, L. and Zhang, X. (2020). Facile synthesis of PdAu/C by cold plasma for efficient dehydrogenation of formic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(16), 9624-9634.

32. Ndlovu, I. M. (2018). *An evaluation of a microchannel reactor for the production of hydrogen from formic acid* (Doctoral dissertation, North-West University). Dissertation Abstracts International, 50, 7-116.

33. Bulushev, D. A., Beloshapkin, S. and Ross, J. R. (2010). Hydrogen from formic acid decomposition over Pd and Au catalysts. *Catalysis Today*, 154(1-2), 7-12.

34. Gazsi, A., Bánsági, T. and Solymosi, F. (2011). Decomposition and reforming of formic acid on supported Au catalysts: production of CO-free H_2. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(31), 15459-15466.

35. Zacharska, M., Chuvilin, A. L., Kriventsov, V. V., Beloshapkin, S., Estrada, M., Simakov, A. and Bulushev, D. A. (2016). Support effect for nanosized Au catalysts in hydrogen production from formic acid decomposition. *Catalysis Science & Technology*, 6(18), 6853-6860.

36. Solymosi, F., Koós, Á., Liliom, N. and Ugrai, I. (2011). Production of CO-free H_2 from formic acid. A comparative study of the catalytic behavior of Pt metals on a carbon support. *Journal of Catalysis*, 279(1), 213-219.

37. Caner, N., Yurderi, M., Bulut, A., and Zahmakiran, M. (2017). ALD preparation of SiO_2 protected Pd-MnO_x nanoparticles supported on TiO_2: Highly efficient nanocatalyst for the dehydrogenation of formic acid. *American Chemical Society Abstracts*.

38. Wang, F., Li, Y., Cai, W., Zhan, E., Mu, X., and Shen, W. (2009). Ethanol steam reforming over Ni and Ni–Cu catalysts. *Catalysis Today*, 146(1-2), 31-36.

39. Hu, M., Laghari, M., Cui, B., Xiao, B., Zhang, B., and Guo, D. (2018). Catalytic cracking of biomass tar over char supported nickel catalyst. *Energy*, 145, 228-237.

40. Ni, M., Leung, D. Y., and Leung, M. K. (2007). A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(15), 3238-3247.

41. Sun, Y., Wu, Y., Shan, H., and Li, C. (2015). Studies on the nature of active cobalt species for the production of methane and propylene in catalytic dehydrogenation of propane. *Catalysis Letters*, 145(7), 1413-1419.

42. Wang, Z. L., Ping, Y., Yan, J. M., Wang, H. L. and Jiang, Q. (2014). Hydrogen generation from formic acid decomposition at room temperature using a NiAuPd alloy nanocatalyst. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 39(10), 4850-4856.

43. Wang, Z. L., Yan, J. M., Ping, Y., Wang, H. L., Zheng, W. T. and Jiang, Q. (2013). An efficient CoAuPd/C catalyst for hydrogen generation from formic acid at room temperature. *Angewandte Chemie*, 125(16), 4502-4505.

44. Wu, Y., Li, Y., Chen, X., Li, G., Huang, H. and Jia, L. (2021). Schiff Base Conjugated Carbon Nitride-Supported PdCoNi Nanoparticles for Enhanced Formic Acid Dehydrogenation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(33), 12265-12274.

45. Faroldi, B. M., Conesa, J. M., Guerrero-Ruiz, A. and Rodríguez-Ramos, I. (2021). Efficient Nickel and Copper-based catalysts supported on modified graphite materials for the hydrogen production from formic acid decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 629, 118419.

46. Faroldi, B., Paviotti, M. A., Camino-Manjarrés, M., González-Carrazán, S., López-Olmos, C. and Rodríguez-Ramos, I. (2019). Hydrogen Production by Formic Acid Decomposition over Ca Promoted Ni/SiO_2 Catalysts: Effect of the Calcium Content. *Nanomaterials*, 9(11), 1516.

47. Nishchakova, A. D., Bulushev, D. A., Stonkus, O. A., Asanov, I. P., Ishchenko, A. V., Okotrub, A. V. and Bulusheva, L. G. (2019). Effects of the carbon support doping with nitrogen for the hydrogen production from formic acid over Ni catalysts. *Energies*, 12(21), 4111.

48. Chernov, A. N., Astrakova, T. V., Sobolev, V. I. and Koltunov, K. Y. (2021). Liquid versus gas phase dehydrogenation of formic acid over Co@ N-doped carbon materials. The role of single atomic sites. *Molecular Catalysis*, 504, 111457.

49. Kazakova, M. A., Selyutin, A. G., Ishchenko, A. V., Lisitsyn, A. S., Koltunov, K. Y. and Sobolev, V. I. (2020). Co/multi-walled carbon nanotubes as highly efficient catalytic nanoreactor for hydrogen production from formic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(38), 19420-19430.

50. Zhai, H. J., Kiran, B., Li, J. and Wang, L. S. (2003). Hydrocarbon analogues of boron clusters—planarity, aromaticity and antiaromaticity. *Nature materials*, *2*(12), 827-833.

51. Gui, Z. X., Liang, W. K., Liu, Y. and Zhang, Y. S. (2014). Thermo-mechanical behavior of the Al–Si alloy coated hot stamping boron steel. *Materials & Design*, 60, 26-33.

52. Romeo, E., Saeys, M., Monzon, A. and Borgna, A. (2014). Carbon nanotube formation during propane decomposition on boron-modified Co/Al_2O_3 catalysts: A kinetic study. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 39(31), 18016-18026.

53. Siang, T. J., Bach, L. G., Singh, S., Truong, Q. D., Phuc, N. H. H., Alenazey, F. and Vo, D. V. N. (2019). Methane bi-reforming over boron-doped Ni/SBA-15 catalyst: Longevity evaluation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(37), 20839-20850.

54. Singh, S., Nguyen, T. D., Siang, T. J., Phuong, P. T., Phuc, N. H. H., Truong, Q. D. and Vo, D. V. N. (2020). Boron-doped Ni/SBA-15 catalysts with enhanced coke resistance and catalytic performance for dry reforming of methane. *Journal of the Energy Institute*, 93(1), 31-42.

55. Karthikeyan, G.G., Boopathi, G. and Pandurangan, A. (2018). Facile Synthesis of Mesoporous Carbon Spheres Using 3D Cubic Fe-KIT-6 by CVD Technique for the Application of Active Electrode Materials in Supercapacitors. *ACS Omega*, 3, 16658–16671.

56. Fernandes, F.R.D., Pinto, F.G.H.S., Lima, E.L.F., Souza, L.D., Caldeira, V.P.S. and Santos, A.G.D. (2018). Influence of synthesis parameters in obtaining KIT-6 mesoporous material, *Applied Science*, 8(5), 725.

57. Phan, T.N., Gong,M.K., Thangavel, R., Lee, Y.S. and Ko, C.H. (2019) Enhanced electrochemical performance for EDLC using ordered mesoporous carbons (CMK-3 and CMK-8): Role of mesopores and mesopore structures, *Journal of Alloys and Compounds*, 780, 90–97.

58. Merkache, R., Fechete, I., Maamache, M., Bernard, M., Turek, P., Al-Dalama, K. and Garin, F. (2015). 3D ordered mesoporous Fe-KIT-6 catalysts for methylcyclopentane (MCP) conversion and carbon dioxide (CO_2) hydrogenation for energy and environmental applications. *Applied Catalysis A: General*, 504, 672-681.

59. Li, A.L., Hou, X.D., Lin, K.P., Zhang, X. and Fu, M.H. (2018). Rice straw pretreatment using deep eutectic solvents with different constituents molar ratios: Biomass fractionation, polysaccharides enzymatic digestion and solvent reuse. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 126(3), 346-354.

60. Tüysüz, H., Lehmann, C. W., Bongard, H., Tesche, B., Schmidt, R. and Schüth, F. (2008). Direct imaging of surface topology and pore system of ordered mesoporous silica (MCM-41, SBA-15, and KIT-6) and nanocast metal oxides by high resolution scanning electron microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 130(34), 11510-11517.

61. Xu, L., Wang, C. and Guan, J. (2014). Preparation of acid-base bifunctional mesoporous KIT-6 (KIT: Korea Advanced Institute of Science and Technology) and its catalytic performance in Knoevenagel reaction. *Journal of Solid State Chemistry*, 213, 250-255.

62. Kishor, R. and Ghoshal, A. K. (2017). Understanding the hydrothermal, thermal, mechanical and hydrolytic stability of mesoporous KIT-6: a comprehensive study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 242, 127-135.

63. Cao, H. X., Zhang, J., Guo, C. L., Chen, J. G., and Ren, X. K. (2017). Highly dispersed Ni nanoparticles on 3D-mesoporous KIT-6 for CO methanation: Effect of promoter species on catalytic performance. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(7), 1127-1137.

64. Xu, J., Y. Hong, M. J. Cheng, B. Xue, and Y. X. Li. (2019). Vanadyl acetylacetonate grafted on ordered mesoporous silica KIT-6 and its enhanced catalytic performance for direct hydroxylation of benzene to phenol. *Microporous and Mesoporous Materials*, 285, 223–230.

65. Siang, T.J., Bach, L.G., Singh, S., Truong, Q.D., Ho, V.T.T., Phuc, N.H.H., Alenazey, F. and Vo, D.N. (2019). Methane bi-reforming over boron-doped Ni/SBA-15 catalyst: Longevity evaluation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 20839-20850.

66. 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(13), 6561–6574.

67. Taifan, W. E., Yan, G. X., and Baltrusaitis, J. (2017). Surface chemistry of MgO/SiO_2 catalyst during the ethanol catalytic conversion to 1, 3-butadiene: in-situ DRIFTS and DFT study. *Catalysis Science & Technology*, 7(20), 4648-4668.

68. Cychosz, K.A. and Thommes, M. (2018). Progress in the physisorption characterization of nanoporous gas storage materials. *Engineering*, 4, 559–566.

69. Redondo, A. B., Fodor, D., Brown, M. A. and Yan Bokhoven, J. A. (2014). Formaldehyde, methanol and methyl formate from formic acid reaction over supported metal catalysts. *Catalysis Communications*, 56, 128-133.

70. He, C. S., Gong, L., Zhang, J., He, P. P. and Mu, Y. (2017). Highly selective hydrogenation of CO2 into formic acid on a nano-Ni catalyst at ambient temperature: Process, mechanisms and catalyst stability. *Journal of CO_2 Utilization*, 19, 157-164.

71. Megía, P. J., Carrero, A., Calles, J. A., and Vizcaíno, A. J. (2019). Hydrogen production from steam reforming of acetic acid as a model compound of the aqueous fraction of microalgae HTL using Co-M/SBA-15 (M: Cu, Ag, Ce, Cr) catalysts. *Catalysts*, 9(12), 1013.

EKLER

EK-1. Bragg Yasası ve Scherrer Denklemi ile Belirlenen Kristal Boyutu İçin Örnek Hesaplama

3Ni@KIT-6 katalizörünün düzlemler arası uzaklık değerinin belirlenmesi amacıyla daha önce Eş. 3.1' de verilen Bragg Yasası kullanılmıştır.

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

λ : X-ışını kaynağının dalga boyu (Cu Kα= 0,15406 nm)

n : XRD analizinde kullanılan cihazlara ve analiz edilen numuneye bağlı olan bir sabit, yansıma mertebesi (1,0 olarak kabul edilmiştir.)

d : Düzlemler arası uzaklık (nm)

Θ : Kırınım açısı, derece, 44,3°

$$d = \frac{n\lambda}{2sin\theta} = \frac{1\ x\ 0{,}15406}{2\ x\ sin(\frac{44{,}3}{2})} = 0{,}204 \text{ nm}$$

3Ni@KIT-6 katalizörünün kristal boyutunun belirlenmesi amacıyla daha önce Eş. 3.2' de verilen Scherrer denklemi kullanılmıştır.

$$t = \frac{K\ \lambda}{\beta\ cos\theta} \tag{3.2}$$

t : Kristal boyutu, nm

λ : X-ışını kaynağının dalga boyu (Cu Kα= 0,15406 nm)

K : Analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan birimsiz şekil faktörü (0,89 olarak alınmıştır).

β : XRD deseninde metale ait en yüksek pikin yarı genişliği ("Full width at half maximum", FWHM), (Bu analiz için 0,86 derece olarak belirlenmiştir.)

Θ : Kırınım açısı, derece, 44,3°

$$t = \frac{0{,}89\ x\ 0{,}15406}{\underbrace{\left(0{,}86\ x\ \frac{3{,}14}{180}\right)}_{0{,}86°\text{'nin radyana çevrilmesi için } \frac{3{,}14}{180} \text{ değeri ile çarpılmıştır.}}\ x\ (\cos\left(\frac{44{,}3}{2}\right))} = 9{,}9$$

EK-2. Kalibrasyon Faktörlerinin Hesaplanması

Argon akış hızı: 30 ml/dk

Toplam besleme akış hızı: 45 ml/dk

Besleme oranı:1/2

Formik asit parçalanma reaksiyonları:

Dehidrojenasyon $HCOOH\ (l) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$ R1

Dehidrasyon $HCOOH\ (l) \rightarrow CO(g) + H_2O(g)$ R2

Formik asidin parçalanma reaksiyonu sonucu H_2, CO, CO_2 ve H_2O ürünleri oluşmaktadır. Gaz kromatografının kalibrasyonu için bu maddelerin her birinin saf halleri kullanılmıştır. Gaz kromatografına gönderilen ürünlerin konsantrasyonlarının doğru belirlenmesinde verilen numune miktarına karşılık gaz kromatografından elde edilen alanların arasında bir korelasyon belirlenir. Bu nedenle akış hızlarını belirlerken kullanılan bu düzeltme faktörüne kalibrasyon faktörü (β) denir. Ürünlerin β faktörü belirlenirken β_{CO2}=1 olarak varsayılmıştır. Gazların β faktörü Eş. 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

H_2 için β faktörü hesabı;

$$\frac{n_{H_2}}{n_{CO_2}} = \frac{A_{H_2} \times \beta_{H_2}}{A_{CO_2} \times \beta_{CO_2}} \tag{2.1}$$

$$1 = \frac{8{,}48 \times 10^4 \times \beta_{H_2}}{9538{,}24 \times 1}$$

$$\beta_{H_2} = 0{,}112$$

Reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlerin β faktörleri yukarıda verilen örnek hesaba göre hesaplanmıştır. Ürünlerin β faktörleri aşağıdaki Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1 Reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlerin kalibrasyon faktörleri

Reaksiyon sonrası oluşan ürünler	Kalibrasyon faktörü (β)
H_2	0,112
CO	1,087
CO_2	1,0
H_2O	0,11

EK-3. Formik Asidin Dehidrojenasyon Reaksiyonu İçin Yapılan Aktivite Testlerinin Sonucunda Formik Asit Dönüşümü ve Hidrojen Seçiciliği Örnek Hesap Yöntemi

Argon (taşıyıcı gaz) akış hızı: 30ml/dk

Toplam besleme akış hızı: 45ml/dk

Katalizör: 3Ni@KIT-6

Formik asit dönüşümü ve H_2 seçicilik değerinin hesaplaması

Reaksiyon sıcaklığı: 250°C

FA/Ar besleme oranı: 1/2

Deney süresi: 3 saat

Deneyde 60. dakikada alınan veriler örnek olarak Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2 3Ni@KIT-6 katalizörü için 60. dakikada gaz kromatografi cihazı analiz sonuçları

Ürünler	Kalibrasyon faktörü, (β)	Alıkonma süresi, dk	Alan
H_2	0,112	1,3-1,4	19007
CO	1,087	1,6-1,7	399
CO_2	1,000	4,8-4,9	2517

60. dakikada elde edilen mol miktarları Eş. 3.1 ile hesaplanırken sonuçlar Çizelge 3'de verilmiştir.

$$i'nin\ mol\ miktarı = (Alan)_i \times \beta_i \tag{3.1}$$

$$\mathrm{H_2}\ \text{mol miktarı} = 19007 \times 0{,}112 = 2128{,}78\ \text{mol}$$

$$\mathrm{CO}\ \text{mol miktarı} = 399 \times 1{,}087 = 433{,}713\ \text{mol}$$

$$\mathrm{CO_2}\ \text{mol miktarı} = 2517 \times 1{,}000 = 2517{,}00\ \text{mol}$$

Çizelge 3 Deney sonucu gaz ürünlerin mol miktarları

Ürünler	Alan	Kalibrasyon faktörü, (β)	Mol Miktarı
H_2	19007	0,112	2128,78
CO	399	1,087	433,713
CO_2	2517	1,000	2517,00
Toplam mol miktarı			5079,497

Eş. 3.1 ile hesaplanan mol miktarları kullanılarak ürün dağılımları hesaplanmıştır. Ürün dağılımları Eş. 3.2 denklemine göre hesaplanmıştır.

EK-3. (devam) Formik Asidin Dehidrojenasyon Reaksiyonu İçin Yapılan Aktivite Testleri Sonucunda Formik Asit Dönüşümü ve Hidrojen Seçiciliği Örnek Hesap Yöntemi

$$x_i = \frac{n_i}{n_{toplam\ mol\ miktarı}} \times 100 \tag{3.2}$$

$$x_{H_2} = \frac{2128{,}78}{5079{,}497} \times 100 = 41{,}91$$

$$x_{CO} = \frac{433{,}713}{5079{,}497} \times 100 = 8{,}54$$

$$x_{CO_2} = \frac{2517}{5079{,}497} \times 100 = 49{,}55$$

Formik asit (HCOOH) dönüşüm hesabı Eş. 3.3' de verilen denklem ile yapılmıştır.

$$x_{HCOOH} = \frac{\mathrm{Q} \times \frac{A_o \times \beta^*}{V_{sıvı}} - V \times \frac{A_f \times \beta^*}{V_{sıvı}}}{\mathrm{Q} \times \frac{A_o \times \beta^*}{V_{sıvı}}} \times 100 \tag{3.3}$$

Eşitlikte;

Q: 60. dakika sonunda formik asit miktarı (ml)

Şırınga pompa akış hızı x zaman = 0,017ml/dk x 60 dk = 1,02 ml

A_o: Başlangıçta formik asidin GC analiz sonucu

A_f: Geri soğutucuda toplanan formik asidin GC analiz sonucu

β*: Formik asidin kalibrasyon sabiti

$V_{sıvı}$: GC cihazına şırınga ile basılan sıvı hacmi (0,4 µL)

V: Geri soğutucuda 60. dakikada toplanan sıvı hacmi, (ml)

Eş. 3.3 denklemi sadeleştirildiğinde Eş. 3.4 denklemi elde edilir;

$$x_{HCOOH} = \frac{\mathrm{Q}A_0 - VA_f}{\mathrm{Q}A_o} \times 100 \tag{3.4}$$

60. dakikada geri soğutucuda sıvı ürün toplanmamıştır. Bu yüzden %100 formik asit dönüşümü elde edilmiştir.

Reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin seçicilikleri Eş. 3.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$S_i = \frac{F_i}{F_{Reaksiyona\ giren\ HCOOH}}, \qquad \text{i: } H_2, CO, CO_2 \tag{3.5}$$

Reaksiyona giren formik asit Eş. 3.6' da verilen karbon denkliği ile hesaplanmıştır.

$$F_{Reaksiyona\ giren\ HCOOH} = F_{CO_2} + F_{CO} \tag{3.6}$$

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

$$S_{H_2} = \frac{2128{,}78}{433{,}713 + 2517} = 0{,}72$$

GAZİ GELECEKTİR...