



# **Yerleşik Sistem Yakıt Pillerinde Hidrojen İhtiyacının Karşılanması İçin Süreç, Yakıt ve Katalizör Sistemi Tasarımı**

**Program Kodu: 1001**

**Proje No: 115M425**

Proje Yürütücüsü:

**Prof. Dr. Naime Aslı SEZGİ**

Araştırmacı(lar):

Prof. Dr. Timur DOĞU

Bursiyer(ler):

Pınar DEĞİRMENCİOĞLU

NİSAN 2018  
ANKARA



## ÖNSÖZ

Günümüzde fosil yakıtların da azalmasıyla birlikte artan enerji ihtiyacını karşılayabilecek temiz enerji kaynaklarının önemi giderek artmaktadır. Enerji kaynağının temiz olması, kullanıldıktan sonra doğaya zararlı yan ürün bırakmaması giderek etkisini artıran küresel ısınma da düşünüldüğünde büyük önem taşımaktadır. Hidrojen, yapısında karbon bulundurmeyen temiz ve yüksek verimli bir enerji kaynağıdır. Doğada saf formda bulunmadığından dolayı bir takım reaksiyonlar sonucunda elde edilerek kullanılmaktadır. Hidrojen çeşitli yollarla üretilmektedir; bu çalışmada buharlı alkol reformlama reaksiyonu ile uygun katalizör varlığında hidrojen üretiminin gerçekleştirilmesi amaçlanmaktadır. Alkol reformlama reaksiyonlarında yan ürün olarak açığa çıkan ve birincil sera gazı grubunda yer alan karbon monoksit ve karbon dioksit ise çeşitli yöntemlerle giderilmektedir. Buharlı alkol reformlama reaksiyonu yüksek sıcaklık altında alkolün suyla tepkimesinden hidrojen ve yan ürün elde edilmesi işlemidir. Bu reaksiyon da çoğu reaksiyon gibi kendiliğinden gerçekleşmektedir fakat katalizörsüz ortamda bu reaksiyonun gerçekleşmesi uzun süreceğinden buharlı alkol reformlama reaksiyonunda uygun katalizör kullanılarak reaksiyonun daha hızlı şekilde gerçekleştirilmesi sağlanmaktadır. Buharlı alkol reformlama reaksiyonlarında tercih edilecek katalizör kullanılan alkolün türüne ve reaksiyon koşullarına göre seçilmektedir. Ayrıca katalizörün reaksiyon koşullarında yüksek hidrojen verimine sahip olması ve alkol dönüşümünün yüksek olması da tercih sebebidir. Bu sebeple buharlı metanol reformlama reaksiyonlarında sıklıkla bakır yüklü, buharlı etanol reformlama reaksiyonlarında ise nikel yüklü katalizörler tercih edilmektedir. Metalin yükleneceği katalizör desteği de katalizörün fiziksel ve kimyasal yapısı bakımından önem taşımaktadır. Bu çalışmada katalizör desteği olarak yüksek sıcaklıklara dayanıklı, amorf yapıda ve mezo gözenekli bir katalizör desteği olan silika aerojel kullanılmıştır. Silika aerojel tek başına alkol reformlama reaksiyonunda kullanılamayacağından dolayı aktif bileşen olarak desteğe bakır veya nikel metali yüklenmiş ve alkol reformlama reaksiyonu ile hidrojen elde edilmiştir. Hidrojenin yanısıra karbon monoksit ve karbon dioksit gazı açığa çıkmıştır. Üretilen karbon dioksit gazı ise huntit veya kalsiyum oksit ile tutularak emisyonu azaltılmıştır. Bu proje kapsamında buharlı methanol ve etanol reformlama reaksiyonu ile hidrojen üretimi için uygun katalizör geliştirilmiş, sonrasında katalizörün aktivite deneyi yapılmış ve son olarak açığa çıkan yan ürünler huntit veya kalsiyum oksit yardımıyla azaltılmıştır. Bu amaç doğrultusunda gerekli ekipmanlar satın alınarak deneyler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Laboratuvarı'nda yürütülmüştür.

Proje boyunca Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından sağlanan maddi destekten faydalanılmıştır. Bu sebeple TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız.



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	i
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	ii
<b>TABLoların LİSTESİ</b> .....	v
<b>ŞEKİLLERİN LİSTESİ</b> .....	vi
<b>ÖZET</b> .....	xiii
<b>ABSTRACT</b> .....	xiv
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. LİTERATÜR</b> .....	5
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	10
3.1 Katalizör Sentezi .....	11
3.1.1 Silika Aerojel Sentezi .....	11
3.1.2 Silika Aerojele Metal Yüklenmesi.....	12
3.1.2.1 Nikel Yüklenmesi .....	12
3.1.2.2 Bakır Yüklenmesi .....	12
3.1.2.3 Bakır Çinko ve Nikel Çinko Yüklenmesi .....	12
3.1.3 Katalizörün Isıl İşlemi .....	13
3.1.4 Sentezlenen Katalizörlerin Adlandırılması .....	14
3.2 Karakterizasyon Çalışmaları .....	14
3.3 Katalizör Aktivite Testleri .....	15
3.3.1 Reaksiyon Sistemi .....	15
3.3.2 Deney Düzeneği .....	17
3.3.3 Deneysel Yöntem .....	18
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA</b> .....	20
4.1 Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları .....	20

4.1.1 XRD Sonuçları .....	20
4.1.2 Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon Analiz (BET) Sonuçları .....	29
4.1.3 Taramalı Elektron Mikroskop Analiz (SEM) Sonuçları.....	38
4.1.4 Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) Analiz Sonuçları.....	50
4.1.5 Sıcaklık Programlı Amonyak Desorpsiyon (NH <sub>3</sub> -TPD) Sonuçları.....	52
4.1.6 X-ışını Fotoelektron Spektroskopi (XPS) Analiz Sonuçları.....	57
4.2 Katalizörlerin Akitivite Test Sonuçları .....	58
4.2.1 Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonundan Hidrojen Üretim Sonuçları.....	59
4.2.1.1 Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonunun Güvenilirlik Sonuçları .....	59
4.2.1.1.1 HifuelR-120 (Ticari Katalizör) Kullanılarak Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonunun Sonuçları .....	59
4.2.1.1.2 10Cu-SA Hava/Ar 280 ve 10Cu-SA Hava/Ar 700 Katalizörleri Kullanılarak Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonunun Sonuçları.....	63
4.2.1.2 Kalsinasyon Sıcaklığı ve Gazının Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonundan Hidrojen Üretimine Etkisi .....	69
4.2.1.3 Metal Yüzdesi ve Farklı Metal Kullanımının Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonundan Hidrojen Üretimine Etkisi.....	72
4.2.1.4 Reaksiyon Sıcaklığının Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonundan Hidrojen Üretimine Etkisi.....	74
4.2.1.5 Adsorban Kullanımının Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonundan Hidrojen Üretimine Etkisi.....	79
4.2.1.6 Katalizör Ömrünün İncelenmesi.....	81
4.2.2 Buharlı Etanol Reformlama Reaksiyonundan Hidrojen Üretim Sonuçları.....	86
4.2.2.1 Reaksiyon Sıcaklığının Buharlı Etanol Reformlama Reaksiyonundan Hidrojen Üretimine Etkisi.....	87
4.2.2.2 Metal Yüzdesi ve Farklı Metal Kullanımının Buharlı Etanol Reformlama Reaksiyonundan Hidrojen Üretimine Etkisi.....	92



4.2.2.3 Etanolün Adsorpsiyon Destekli Buharlı Reformlama (SESRE) Reaksiyonundan Hidrojen Üretimine Etkisi.....	103
4.2.3 Buharlı Metanol ve Etanol Reformlama Reaksiyonlarından Hidrojen Üretim Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	103
<b>5. SONUÇLAR .....</b>	<b>106</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>109</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>112</b>
A Argon ve Hidrojen Kütle Akış Kontrol Cihazlarının Kalibrasyonu .....	112
B Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiklerin GC Kalibrasyon Faktörlerinin Hesaplanması .....	113
C Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonu Sonucunda Oluşan Ürünlerin Mol Kesrinin, Hidrojen Veriminin, Hidrojen Seçiciliğinin ve Metanol Dönüşümün Hesaplanması.....	114
D Buharlı Etanol Reformlama Reaksiyonu Sonucunda Oluşan Ürünlerin Mol Kesrinin, Etanol Dönüşümün ve Hidrojen Veriminin Hesaplanması.....	116



## TABLULAR LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 1. GC'de sıvı ve gaz analizi için kullanılan sıcaklık programı .....	18
Tablo 2. Buharlı metanol ve etanol reformlama reaksiyonlarında denenen parametre ve katalizörler.....	19
Tablo 3. Gaz ürünler için GC analiz koşulları .....	20
Tablo 4. Sıvı ürünler için GC analiz koşulları .....	20
Tablo 5. Bakır ve nikel yüklü katalizörler için metal kristal boyutları .....	27
Tablo 6. Bakır yüklü ve saf silika aerojel katalizörlerin fiziksel özellikleri .....	31
Tablo 7. Sentezlenen nikel yüklü katalizörlerin fiziksel özellikleri .....	37
Tablo 8. Farklı ortamda ısıl işlem görmüş ve farklı miktarda bakır yüklenmiş silika arojellerdeki bakır kütle yüzdeleri.....	50
Tablo 9. Farklı ortamda ısıl işlem görmüş %10 nikel yüklenmiş silika arojellerdeki nikel kütle yüzdeleri.....	50
Tablo 10. Helyum ortamında ısıl işlem görmüş farklı oranlarda nikel ve nikel-çinko yüklenmiş silika arojellerdeki nikel kütle yüzdeleri.....	51
Tablo 11. Sentezlenen katalizörlerin asit kapasiteleri .....	56
Tablo 12. Farklı metallerin ve farklı miktarlarda yüklenmiş katalizörlerin buharlı metanol reformlama reaksiyon sonuçları .....	73
Tablo 13. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında katalizörlerde kok oluşumu .....	79
Tablo 14. Sentezlenen katalizörlerin hidrojen verimleri ve dönüşümleri.....	100
Tablo 15. Sentezlenen katalizörlerin ortalama ürün dağılımı sonuçları.....	101
Tablo 16. 600 <sup>0</sup> C'de farklı katalizörlerin kok oluşumu.....	102
Tablo B.1. Bileşenlerin kalibrasyon faktörleri.....	113

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 1. Hidrojen üretim düzeneğinin akım şeması .....	17
Şekil 2. Azot ortamında farklı ısıl işlem sıcaklığında sentezlenmiş %10 bakır yüklü silika aerojellerin X-ışını kırınım desenleri.....	21
Şekil 3. Kuru hava ortamında, farklı ısıl işlem sıcaklığında sentezlenmiş %10 bakır yüklü silika aerojellerin X-ışını kırınım desenleri .....	22
Şekil 4. 15Cu-SA Hava/Ar 700 (280) katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası X-ışını kırınım desenleri.....	23
Şekil 5. Farklı ortamlarda 600°C 'de ısıl işlem gören %10 nikel yüklü silika aerojellerin X-ışını kırınım desenleri .....	23
Şekil 6. Helyum ortamında 600°C'de ısıl işlem gören farklı oranlarda nikel ve nikel çinko yüklü silika aerojellerin X-ışını kırınım desenleri.....	24
Şekil 7. Helyum ortamında 600°C'de ısıl işlem gören 2.5Ni-SA katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası X-ışını kırınım desenleri.....	24
Şekil 8. Saf ve hava ile 700°C'de ısıl işlem gören farklı miktarlarda bakır yüklü silika aerojellerin X-ışını kırınım desenleri.....	26
Şekil 9. Helyum ortamında 600°C'de ısıl işlem gören farklı oranlarda nikel yüklü silika aerojellerin nikel kristal boyutu karşılaştırılması .....	28
Şekil 10. Hava ile 700°C'de ısıl işlem görmüş farklı miktarlarda bakır yüklü silika aerojeller için CuO kristal boyutu-metal miktarı ilişkisi.....	28
Şekil 11. Saf ve farklı ortamda ısıl işlem görmüş %10 bakır yüklenmiş silika aerjel katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu kareler adsorpsiyon eğrisini, boş kareler desorpsiyon eğrisini temsil etmektedir) .....	29
Şekil 12. Saf ve farklı ortamlarda ısıl işlem gören %10 bakır yüklenmiş silika aerjel katalizörlerin gözenek boyut dağılımı .....	30
Şekil 13. Saf ve hava ile 700°C'de ısıl işlem görmüş farklı miktarlarda bakır yüklenmiş silika aerjel katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu kareler adsorpsiyon eğrisini, boş kareler desorpsiyon eğrisini temsil etmektedir) .....	31
Şekil 14. Saf ve farklı miktarlarda bakır yüklü silika aerojellerin gözenek boyut dağılımı.....	33
Şekil 15. Saf ve farklı ortamda ısıl işlem görmüş %10 nikel yüklenmiş silika aerjel katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu kareler adsorpsiyon eğrisini, boş kareler desorpsiyon eğrisini temsil	

etmektedir).....	34
Şekil 16. Helyum ortamında ısıl işlem görmüş farklı miktarda nikel ve nikel-çinko yüklenmiş silika aerojel katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu kareler adsorpsiyon eğrisini, boş kareler desorpsiyon eğrisini temsil etmektedir).....	34
Şekil 17. Saf ve farklı ortamlarda ısıl işlem görmüş %10 nikel yüklenmiş silika aerojel katalizörlerin gözenek boyut dağılımı.....	35
Şekil 18. Helyum ortamında ısıl işlem görmüş farklı miktarlarda nikel ve nikel-çinko yüklenmiş silika aerojel katalizörlerin gözenek boyut dağılımı.....	36
Şekil 19. Saf silika aerojelin SEM görüntüleri.....	38
Şekil 20. Saf silika aerojele ait EDX spektrumu.....	39
Şekil 21. %10 Cu yüklü ve 450°C'de <b>a)</b> hava ortamında SEM görüntüsü (100 000 büyütme), <b>b)</b> hava ortamında elektron geri saçılma (backscattering) görüntüsü (100 000 büyütme), <b>c)</b> azot ortamında elektron geri saçılma görüntüsü (100 000 büyütme), ve <b>d)</b> azot ortamında elektron geri saçılma görüntüsü (200 000 büyütme) .....	40
Şekil 22. Bakır yüklü hava ortamında 450°C'de ısıl işlem görmüş silika aerojele ait EDX spektrumu.....	41
Şekil 23. Bakır yüklü azot ortamında 450°C'de ısıl işlem görmüş silika aerojele ait EDX spektrumu.....	41
Şekil 24. %10 Cu yüklü ve 700°C'de <b>a)</b> hava ortamında SEM görüntüsü (100 000 büyütme), <b>b)</b> hava ortamında elektron geri saçılma görüntüsü (200 000 büyütme) <b>c)</b> azot ortamında SEM görüntüsü (100 000 büyütme) ve <b>d)</b> azot ortamında elektron geri saçılma görüntüsü (100 000 büyütme).....	42
Şekil 25. Bakır yüklü hava ortamında 700°C'de ısıl işlem görmüş silika aerojele ait EDX spektrumu.....	43
Şekil 26. Bakır yüklü azot ortamında 700°C'de ısıl işlem görmüş silika aerojele ait EDX spektrumu.....	43
Şekil 27. %10 Cu yüklü ve 280°C'de <b>a)</b> azot ortamında SEM görüntüsü (1000 büyütme), <b>b)</b> azot ortamında elektron geri saçılma görüntüsü (1000 büyütme), <b>c)</b> hava ortamında SEM görüntüsü (50 000 büyütme), ve <b>d)</b> hava ortamında elektron geri saçılma görüntüsü (50 000 büyütme).....	44
Şekil 28. Bakır yüklü azot ortamında 280°C'de ısıl işlem görmüş silika aerojele ait EDX spektrumu.....	45
Şekil 29. Bakır yüklü hava ortamında 280°C'de ısıl işlem görmüş silika aerojele ait	



EDX spektrumu.....	45
Şekil 30. %15 Cu yüklü ve 700°C'de hava ortamında ısıl işlem gören silika aerojelin <b>a)</b> SEM görüntüsü (100000 büyütme), <b>b)</b> elektron geri saçılma görüntüsü (100000 büyütme), <b>c)</b> elektron geri saçılma görüntüsü (300000 büyütme), <b>d)</b> SEM görüntüsü (100000 büyütme) ve <b>e)</b> elektron geri saçılma görüntüsü (100000 büyütme).....	47
Şekil 31. %10 Ni yüklü ve 600°C'de <b>a)</b> hidrojen ortamında SEM görüntüsü (300 000 büyütme), <b>b)</b> hidrojen ortamında elektron geri saçılma görüntüsü (100 000 büyütme), <b>c)</b> azot monoksit ortamında SEM görüntüsü (300 000 büyütme), ve <b>d)</b> azot monoksit ortamında SEM görüntüsü (200 000 büyütme).....	48
Şekil 32. Nikel yüklü hidrojen ortamında 600°C'de ısıl işlem görmüş silika aerojele ait EDX spektrumu.....	49
Şekil 33. Nikel yüklü azot monoksit ortamında 600°C'de ısıl işlem görmüş silika aerojele ait EDX spektrumu .....	49
Şekil 34. Sentezlenen hava ( <b>a)</b> ve azot ( <b>b)</b> ortamında ısıl işlem görmüş bakır yüklü silika aerojel katalizörlerin sıcaklık programlı amonyak desorpsiyon eğrileri.....	53
Şekil 35. Farklı sıcaklıklarda hava ile ısıl işlem gören saf silika aerojel katalizörlerin sıcaklık programlı amonyak desorpsiyon eğrileri.....	54
Şekil 36. Sentezlenen helyum ortamında ısıl işlem görmüş nikel ve nikel-çinko yüklü silika aerojel katalizörlerin sıcaklık programlı amonyak desorpsiyon eğrileri..	55
Şekil 37. 15Cu-SA Hava/Ar 700 (280) katalizörün reaksiyon öncesi ve sonrası XPS spektrumları.....	57
Şekil 38. 2.5Ni-SA He 600 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XPS spektrumları.....	58
Şekil 39. Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için ürünlerin dağılımlarının karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O=1/1, Katalizör: HifuelR-120).....	60
Şekil 40. Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için metanol dönüşümlerin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O=1/1, Katalizör: HifuelR-120).....	61
Şekil 41. Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için hidrojen verimlerinin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O=1/1, Katalizör: HifuelR-120).....	62
Şekil 42. Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama	

- reaksiyonundan hidrojen üretimi için hidrojen seçiciliklerin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: HifuelR-120)..... 62
- Şekil 43. Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için ürünlerin dağılımlarının karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 10Cu-SA Hava/Ar 700)..... 63
- Şekil 44. Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için ürünlerin dağılımlarının karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 10Cu-SA Hava/Ar 280)..... 64
- Şekil 45. Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için metanol dönüşümlerinin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 10Cu-SA Hava/Ar 700)..... 65
- Şekil 46. Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için metanol dönüşümlerinin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 10Cu-SA Hava/Ar 280)..... 65
- Şekil 47. Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için hidrojen verimlerinin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 10Cu-SA Hava/Ar 700).. 66
- Şekil 48. Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için hidrojen verimlerinin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 10Cu-SA Hava/Ar 280).. 67
- Şekil 49. Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için hidrojen seçiciliğinin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 10Cu-SA Hava/Ar 700).. 68
- Şekil 50. Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için hidrojen seçiciliğinin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 10Cu-SA Hava/Ar 280).. 68
- Şekil 51. Hava/Ar ve N<sub>2</sub> ortamında ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş %10 bakır yüklenmiş katalizör ile gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonunda oluşan ürünlerin dağılımları (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1) (içi dolu siyah noktalar: Hava/Ar; içi boş kırmızı noktalar: N<sub>2</sub>) ..... 69
- Şekil 52. Hava/Ar ve N<sub>2</sub> ortamında ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş %10 bakır

yüklenmiş katalizör ile gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundaki metanol dönüşümleri (P:1,013 bar, T:280°C, CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O=1/1) .....	70
Şekil 53. Hava/Ar ve N <sub>2</sub> ortamında ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş %10 bakır yüklenmiş katalizör ile gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundaki hidrojen verimleri (P:1,013 bar, T:280°C, CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O=1/1) .....	71
Şekil 54. Hava/Ar ve N <sub>2</sub> ortamında ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş %10 bakır yüklenmiş katalizör ile gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundaki hidrojen seçicilikleri (P:1,013 bar, T:280°C, CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O=1/1).....	72
Şekil 55. Buharlı metanol reformlama reaksiyonunda reaksiyon sıcaklığının ürün dağılımına etkisi (P:1,013 bar, CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O=1/1, Katalizör: 15Cu-SA Hava/Ar 700).....	74
Şekil 56. Buharlı metanol reformlama reaksiyonunda reaksiyon sıcaklığının metanol dönüşümüne etkisi (P:1,013 bar, CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O=1/1, Katalizör: 15Cu-SA Hava/Ar 700).....	75
Şekil 57. Buharlı metanol reformlama reaksiyonunda reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimine etkisi (P:1,013 bar, CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O=1/1, Katalizör: 15Cu-SA Hava/Ar 700).....	76
Şekil 58. Buharlı metanol reformlama reaksiyonunda reaksiyon sıcaklığının hidrojen seçiciliğine etkisi (P:1,013 bar, CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O=1/1, Katalizör: 15Cu-SA Hava/Ar 700) .....	77
Şekil 59. 280°C'deki metanolün buharlı reformlanmasında kullanılan 15Cu-ŞA Hava/Ar 700 (280) katalizörün TGA sonucu.....	78
Şekil 60. Huntit(a) ve hidrotalsit(b) kullanılarak metanolün adsorpsiyon destekli buharlı reformlanmasının ürün dağılımı (P:1,013 bar, T;200 °C, CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O=1/1, Katalizör: 15Cu-SA Hava/Ar 700) .....	80
Şekil 61. 15Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü için aktivite testinde ve 5 saatlik döngü deneylerinde elde edilen ürün dağılımı (P:1,013 bar, T;280 °C, CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O=1/1).....	82
Şekil 62. 10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü için aktivite testinde ve 5 saatlik döngü deneylerinde elde edilen ürün dağılımı (P:1,013 bar, T;280 °C, CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O=1/1).....	83
Şekil 63. 15Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü için aktivite testinde ve döngü deneylerindeki metanol dönüşümleri (P:1,013 bar, T;280 °C, CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O=1/1).....	84

Şekil 64. 10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü için aktivite testinde ve döngü deneylerindeki metanol dönüşümleri (P:1,013 bar, T;280 °C, CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O=1/1).....	84
Şekil 65. 15Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü için aktivite testinde ve döngü deneylerindeki hidrojen verimleri (P:1,013 bar, T;280 °C, CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O=1/1).....	85
Şekil 66. 10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü için aktivite testinde ve döngü deneylerindeki hidrojen verimleri (P:1,013 bar, T;280 °C, CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O=1/1).....	86
Şekil 67. 10Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 500°C'deki ürün dağılımı.....	88
Şekil 68. 10Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 500°C'deki hidrojen verimi.....	88
Şekil 69. 10Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 500°C'deki etanol dönüşümü.....	89
Şekil 70. 10Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki ürün dağılımı.....	90
Şekil 71. 10Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki hidrojen verimi.....	90
Şekil 72. 10Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki etanol dönüşümü .....	91
Şekil 73. 500°C ve 600°C'deki etanolün buharlı reformlanmasında kullanılan katalizörlerin TGA sonuçları .....	92
Şekil 74. 2.5Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki ürün dağılımı.....	93
Şekil 75. 2.5Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki hidrojen verimi.....	93
Şekil 76. 5Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki ürün dağılımı.....	94
Şekil 77. 5Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki hidrojen verimi.....	95
Şekil 78. 15Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki ürün dağılımı.....	96
Şekil 79. 15Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki hidrojen verimi.....	96
Şekil 80. 10Ni-2.5Zn-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı	

reformlanmasının 600°C'deki ürün dağılımı.....	97
Şekil 81. 10Ni-2.5Zn-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki hidrojen verimi.....	98
Şekil 82. 10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki ürün dağılımı.....	99
Şekil 83. 10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki hidrojen verimi.....	99
Şekil 84. Farklı nikel yüzdesi kullanımının hidrojen verimine etkisi.....	100
Şekil 85. 600°C'de etanolün buharlı reformlanmasında kullanılan katalizörlerin TGA sonuçları.....	102
Şekil 86. 10Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün adsorpsiyon destekli buharlı reformlanmasının 500°C'deki ürün dağılımı.....	103
Şekil 87. 10Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün adsorpsiyon destekli buharlı reformlanmasının 600°C'deki ürün dağılımı .....	104
Şekil 88. 500°C'de SESRE ve SRE'nin ürün dağılımı karşılaştırılması .....	105
Şekil 89. 600°C'de SESRE ve SRE'nin ürün dağılımı karşılaştırılması .....	106
Şekil 90. 600°C'de etanolün buharlı reformlanmasında kullanılan katalizörlerin TGA sonuçları.....	107
Şekil A.1. Argon kütle akış kontrol cihazına ait kalibrasyon eğrisi.....	112
Şekil A.2. Hidrojen kütle akış kontrol cihazına ait kalibrasyon eğrisi.....	112



## ÖZET

Giderek artan nüfusa paralel olarak enerji gereksinimimiz de her geçen gün artış göstermektedir. Enerji ihtiyacımızı karşılarken kullanılacak enerji kaynaklarının çevreyi kirletmemesi önemli bir konudur. Fosil yakıtların giderek azaldığı gerçeği de göz önünde bulundurulduğunda hidrojenin enerji alternatifleri arasında uygun bir seçenek olduğu görülmektedir.

Doğada saf olarak bulunmayan hidrojenin çeşitli yöntemlerle elde edilmesi gerekir; bu çalışma kapsamında alkol reformlama reaksiyonu ile etanol veya metanolden hidrojen eldesi amaçlanmıştır; böylelikle 1 mol alkol başına alkolün türüne göre en az 3, en fazla 6 mol hidrojen üretilebilir. Alkol reformlama reaksiyonunda katalizör desteği olarak kullanılan madde katalizörün deney sırasındaki performansını etkileyen önemli bir parametredir. Sol-jel tekniği takip edilerek mezo gözenekli silika aerogel katalizör desteği sentezlenmiş ve sonrasında yapısına kullanıldığı alkolün türüne göre bazı metal (Cu, Ni, Zn) yüklemeleri ıslak emdirme yöntemiyle yapılmıştır.

Uzun süre kararlılığını koruyacak bir katalizör ile yan ürün içeriği düşük hidrojen gazı üretebilmek için reaksiyona girmeden önce metal yüklü katalizörler ısıtılarak işlem görmekte, sonrasında indirgenmekte ve reformlama reaksiyonunda kullanılmaktadır. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile hava/Ar veya N<sub>2</sub> ile ısıtılarak işlem gören katalizörlerde metanolün dönüşümünün arttığı görülmüştür; en yüksek dönüşüm 700°C'de ısıtılarak işlem gören 10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörüne aittir (%86,1). Yapılan deneyler sonucunda optimum kalsinasyon sıcaklığının 700°C, kalsinasyon gazının hava/Ar olduğu bulunmuştur.

En yüksek aktiviteyi 5,16 ortalama hidrojen verimi, tam etanol dönüşümü ve %3,2 kok oluşumu ile 600°C'de etanol reformlama reaksiyonunda, 2,5Ni-SA He 600 katalizörü verirken en yüksek aktiviteyi sentezlenen katalizörlerden 15Cu-SA Hava/Ar 700, 280°C'de termodinamik sınırlara yakın 2,75 ortalama hidrojen verimi, %92,1 ortalama metanol dönüşümü ve %3,6 kok oluşumu ile methanol reformlama reaksiyonunda vermiştir. Etanol buharlı reformlama reaksiyonunda silika aerogelin destek malzemesi olarak kullanılması kok oluşumunu önemli miktarda azaltmıştır.

Alkol reformlama reaksiyonunda yan ürün olarak oluşan CO<sub>2</sub>'nin tutulması için metanol reformlama reaksiyonunda huntit ve hidrotalsit gibi adsorban malzemeler kullanılmış ve en iyi sonuç 55 dk boyunca CO<sub>2</sub>'yi tutma kapasitesiyle 200°C'de ağırlıkça 1/15 Hidrotalsit içeren 15Cu-SA Hava/Ar 700'den elde edilmiştir. Etanol reformlama reaksiyonunda ise en iyi sonuç 100 dk boyunca CO<sub>2</sub>'yi tutma kapasitesiyle 600°C'de ağırlıkça 1/10 kalsiyum karbonat içeren 10Ni-SA He 600'den elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler** : Buharlı Metanol Reformlama, Buharlı Etanol Reformlama, Hidrojen Üretimi, Mezo gözenekli Malzeme, Silika Aerogel, Bakır, Çinko, Nikel



## ABSTRACT

Our energy demand shows an increasing trend day by day parallel to the increase in population. An important issue while we are meeting our energy need is that the source of energy should not pollute the environment. It is seen that hydrogen becomes a suitable choice as energy source when the fact that depletion of fossil fuels is considered.

Hydrogen, which is not found in pure form in nature, is to be produced by several methods. In this project, hydrogen is aimed to be produced from ethanol or methanol by alcohol reforming reactions. By doing so, maximum 3 or 6 moles of hydrogen can be produced per mole of alcohol, depending on the type of alcohol. Type of the catalyst support is an important parameter that affects the performance of the catalyst during alcohol reforming reactions. A mesoporous catalyst support, silica aerogel, is synthesized by following sol-gel technique and after that convenient type of metal (Ni,Cu,Zn, etc.) is loaded into this support via wet impregnation method.

Metal loaded catalysts are first calcined, then reduced and finally placed in reaction environment in order to obtain a long term stable catalyst which will provide obtaining hydrogen gas with very low side product content. It is seen that methanol conversion increases with the increasing calcination temperature, this is valid for the catalysts calcined with air/Ar or N<sub>2</sub>, and the highest methanol conversion (86,1%) is reached with the 10Cu-SA Air/Ar 700 catalyst calcined at 700°C. According to the experiments, the optimum calcination temperature is found to be 700°C and the optimum gas is air/Ar.

The highest activity in ethanol steam reforming at 600°C is obtained from 2.5Ni-SA He 600 with 5.16 average hydrogen yield, complete ethanol conversion and 3.2% coke formation whereas the best result in methanol steam reforming at 280°C is obtained from 15Cu-SA Air/Ar 700 catalyst which provided 2.75 average hydrogen yield, 92.1% methanol conversion and 3.6% coke formation. Using silica aerogel as catalyst support reduced coke formation significantly in ethanol steam reforming.

Adsorbents such as huntite and hydrotalcite are used to capture the side product CO<sub>2</sub>, in methanol steam reforming reactions and the best result is obtained with hydrotalcite which captures CO<sub>2</sub> for 55 minutes when mixed with 15Cu-SA Air/Ar 700 at 200°C in 1/15 weight base. The best result in ethanol steam reforming is obtained with CaO which captures CO<sub>2</sub> for 100 minutes when mixed with 10Ni-SA He 600 at 600°C in 1/10 weight base.

**Keywords** : Methanol Steam Reforming, Ethanol Steam Reforming, Hydrogen Production, Mesoporous Material, Silica Aerogel, Copper, Zinc, Nickel



## 1. GİRİŞ

Son yıllarda artan enerji ihtiyacını karşılamak için bir enerji kaynağı bulmak önemli bir sorun haline gelmiştir. Çevresel problemler ve küresel ısınma gibi konular göz önüne alındığında artan enerji ihtiyacını karşılamak için temiz bir enerji kaynağı bulmak kritik bir meseledir. Bu bağlamda hidrojen, karbon içermeyen ve temiz yanma özelliklerine sahip bir enerji kaynağı olması nedeniyle uzun yıllardan beri kullandığımız fakat çevre dostu olmayan petrol ve fosil yakıtlara güzel bir alternatif oluşturmaktadır. Hidrojen, bilinen doğalgaz, petrol gibi diğer alternatif yakıtlara kıyasla en yüksek birim kütle başına düşen enerji değerine sahiptir. Ayrıca hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı sistemlerde de ürün olarak çevreye yalnızca su veya su buharı bırakılmaktadır. Öte yandan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren yakıt pilleri de bu işlemi gerçekleştirmek için hidrojene ihtiyaç duymaktadır. Hidrojenin yüksek basınçta depolanma zorluğu, taşınması yakıt pillerinde veya motorlu taşıtlarda yaygın kullanılmasını güçleştirmektedir. Ayrıca, mevcut hidrojen üretim teknikleri ile çıkan gazların yoğun bir ayrıştırma sürecinden geçmesi gerekliliği, araç üstü monteli bir sistemi ve hidrojen üretimini mümkün kılmamaktadır. Yakıt piline beslenecek hidrojen yüksek saflıkta olmalı ve olabildiğince az CO ve CO<sub>2</sub> içermelidir; aksi takdirde safsızlıklardan dolayı anodun deaktive olması sorunuyla karşılaşılabilir.

Hidrojen doğada serbest halde bulunmadığı, başka elementlere bağlı formda olduğu için hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi ancak diğer bileşiklerden ayrıştırılmasıyla mümkün olabilmektedir. Hidrojen üretiminin çeşitli ısıl ve kimyasal, elektrokimyasal ve biyolojik yolları mevcuttur. Isıl ve kimyasal yollarla hidrojen üretimi de kendi içinde çeşitli gruplara ayrılmaktadır. Isıl işlem yöntemleri doğalgaz dönüşümü, kömür gazlaştırma, biyokütle gazlaştırılması, yenilenebilir sıvı yakıtların reformasyonu ve yüksek sıcaklıkta su ayrıştırılmasıdır. Bu sayede yüksek sıcaklıktaki su buharının enerjisiyle alkolün içerdiği hidrojenin ayrıştırılması amaçlanmaktadır. Alkol reformlama reaksiyonları ısı alan tepkimelerdir ve bu enerjiyle alkolün yapısındaki hidrojenin yan ürünlerle beraber serbest kalması sağlanır. Metanol ve etanol, biyokütleden elde edilebilen dolayısıyla yenilenebilir enerji kaynağından üretilen yakıtlar olması sebebiyle tercih edilmektedir. Biyometanolün eldesi sırasında odun atıklarının kısmi oksidasyonu ile sentez gazına dönüştürülmesi, ardından katalitik reaksiyonlar ile sentez gazının metanole dönüşümü sağlanmış olur. Elde edilen metanol çevreye zararı olmayan bir canlı organizmadan üretildiği için "biyo" ön ekini alır. Bu çalışma kapsamında hidrojenin alkol reformlama reaksiyonları ile üretimi gerçekleştirilmektedir. Alkol reformlama reaksiyonları ile hidrojen üretilmesine karşın bu reaksiyonlar yavaş ve tersinir olup istenmeyen ürün oluşumu da gözlenmektedir. Bu dezavantajın önüne geçerek alkol reformlama reaksiyonları ile hidrojeni yüksek saflıkta





üretebilmek ve istenmeyen ürün oluşumunu (kok, CO ve CO<sub>2</sub>) azaltmak amacıyla bir takım katalizörler kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanına, yüksek gözenek hacmine ve ısı kararlılığına sahip malzemelerin katalizör desteği olarak kullanımı önem taşımaktadır. Bu katalizör desteğine, kullanılacağı reaksiyondaki aktivitesini ve seçiciliğini artırması amacıyla bir takım metallerin yüklenmesi söz konusudur.

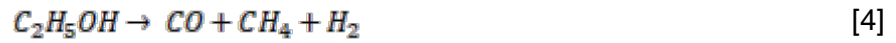
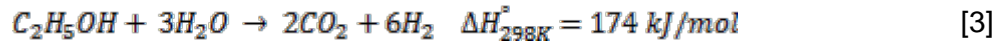
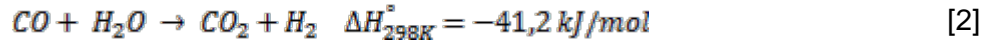
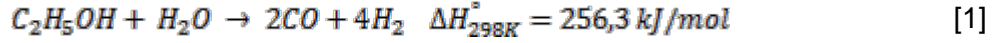
Gözenek çapı 11 nm ve yukarısında olan silika aerojel, IUPAC sınıflandırmasına göre gözenek çapı 2 ile 50 nm arasında olması nedeniyle mezo gözenekli bir malzemedir, aynı zamanda kristal yapıda değil amorf yapıda bulunmaktadır ve yüksek sıcaklıklara kadar ısı kararlılığını koruyabilmektedir. Mezo gözenekli bir malzeme olan silika aerojel yüksek yüzey alanı sayesinde reaksiyonun gerçekleşebileceği çokça aktif bölge bulundurmaktadır. Dolayısıyla silika aerojel desteğine, alkol reformlama reaksiyonunda kullanıma uygun metaller yüklenerek elde edilen metal yüklü mezo gözenekli yapı alkolden hidrojen eldesi için kullanılabilir. Alkol reformlama reaksiyonları için aktif metaller değişkenlik göstermektedir; örneğin buharlı etanol reformlama reaksiyonunda nikel öne çıkarken buharlı metanol reformlamada ise bakır metali daha aktiftir fakat silika aerojel her iki reaksiyon için de katalizör desteği olarak kullanılabilir.

Giderek tükenmekte olan ve çevreyi kirleten fosil yakıtların aksine karbon içerikli malzemelerden hidrojen üretimi hem daha çevreci hem de karbon kaynağı var oldukça sona ermeyecek bir yöntemdir. Alkollerin reformlanması, onların yüksek sıcaklık ve basınç altında uygun katalizör varlığında yapılarındaki hidrojenin serbest bırakılması ve yan ürün olarak karbon içeren (karbon monoksit, karbon dioksit, vb) gazların açığa çıkma işlemidir.

Fosil dışı kaynaklardan biri olan biyoetanolün buharlı reformlanma reaksiyonu (SRE) ile yüksek saflıkta hidrojen üretimi mümkündür. Etanol yüksek miktarda hidrojen içeriği, düşük üretim maliyeti, kolay taşınıp depolanması ve toksik olmamasıyla ön plana çıkmaktadır. Fakat etanolün önemli bir kaynak olmasının asıl nedeni, etanolün biyokütle kaynaklarından üretilmesidir ve böylelikle sera etkisini artırmamaktadır.

Atmosferik basınç altında 500-600°C'de etanolün su ile tepkimeye girmesine buharlı etanol reformlama reaksiyonu denir. Etanolün buharlı reformlama reaksiyonu iki ana tepkimeden oluşmaktadır. Etanolün buharlı reformlanma reaksiyonu [1] endotermik bir reaksiyon iken su gazı reaksiyonu [2] ekzotermik bir reaksiyondur ve bu iki reaksiyonun toplamı [3] numaralı reaksiyonu vermektedir. Bu reaksiyona göre [3], 1 mol etanolden 6 mol hidrojen üretilmektedir. Yani 1 mol etanole karşılık maksimum elde edilebilecek hidrojen verimi 6'dır. Bu sebeple, maksimum hidrojen verimine ulaşmak için optimum reaksiyon sıcaklığını belirlemek çok önemlidir. Ayrıca metan ve etilen gibi yan ürünlerin oluştuğu yan tepkimeler de meydana gelmektedir. Etanolün parçalanması reaksiyonu [4], katalizör yatağında meydana gelen soğuk bölgelerden kaynaklı oluşabilmektedir. Bu reaksiyonun

meydana gelmesi hidrojen saflığını artırırken, metan ve karbonmonoksit oluşumunu da artırmaktadır. Etanolün dehidrasyon reaksiyonu [5] daha çok asidik katalizörlerin varlığında oluşmaktadır. Metan bozunması [6] ve Boudouard tepkimesi [7] kok oluşumunun sebepleridir. Ekzotermik bir reaksiyon olan boudouard tepkimesi de katalizör yatağında meydana gelen soğuk bölgelerden kaynaklı oluşmaktadır.

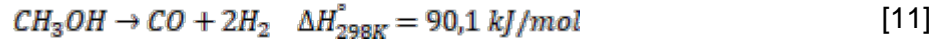
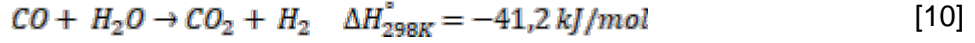
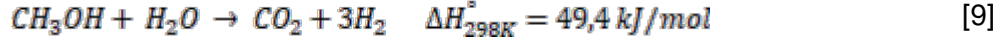


Buharlı etanol reformlama reaksiyonunda termodinamik kısıtlamalardan ve yan tepkimeler yüzünden hidrojenin saflığında düşüşler olmaktadır. Bu sebeple, yeni çalışmalar, adsorpsiyon destekli buharlı etanol reformlanma prosesi ile üretilen CO<sub>2</sub>'i yerinde uzaklaştırarak hidrojen saflığını artırmayı hedeflemektedir. Reaktör yatağına katalizörle birlikte yerleştirilen adsorban, üretilen CO<sub>2</sub>'i uzaklaştırarak hidrojen verimini artırmaktadır.



Le Chatelier's prensibine göre ortamdan uzaklaştırılan CO<sub>2</sub>, su gazı reaksiyonunu ürünler kısmına kaydırmaktadır ve böylelikle ortamdaki CO ve CO<sub>2</sub> miktarı azalırken, H<sub>2</sub> miktarında artış gözlenmektedir.

Bilinen en basit yapıli alkol olan metanol, atmosferik basınç altında 200-300°C'de su ile karıştırılarak buharlaştırılmakta ve metanolün yapısındaki hidrojenin karbon monoksit ve karbon dioksit ile serbest kalması sağlanmaktadır. Bu işleme buharlı metanol reformlama reaksiyonu denir. Hidrojenin buharlı metanol reformlama reaksiyonundan üretimi düşünüldüğünde gerçekleşmesi muhtemel olan en temel reaksiyon metanol reformlama [9] reaksiyonudur. Bununla birlikte su gazı [10] ve metanolün parçalanması [11] gibi reaksiyonlar da gerçekleşmektedir. Endotermik bir reaksiyon olan buharlı metanol reformlama reaksiyonunda sıcaklık artırılarak dengenin ürünler yönüne kayması sağlanır, dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda hidrojen dönüşümü artmaktadır fakat kullanılacak katalizör de metanol reformlama reaksiyonunun gerçekleştiği sıcaklık aralığında aktif ve kararlı olmalıdır.



Alkol reformlama reaksiyonunda kullanılacak alkolün (örneğin, etanol, metanol, vb). biyokütleden elde edilebilir oluşu da alkolden hidrojen üretim sürecini çevre dostu kılmaktadır. Alkol reformlama reaksiyonunun çevreye zarar vermemesi için reaksiyon koşullarına uygun katalizör varlığında, hatta istenmeyen yan ürünü yapısında hapsedebilecek adsorbanlar yardımıyla yapılması uygun olur. Hidrojenin depolanma sorunu düşünüldüğünde metanolün veya etanolün içinde saklanan hidrojenin istenilen zamanda bir yakıt piline beslenecek şekilde üretiminin sağlanması önemli bir konudur. Bu sayede hem hidrojenin depolanma problemiyle karşılaşılacak hem de alkol reformlama reaksiyonu sonunda üretilen hidrojen zengin gaz, içerdiği yan ürünlerden arındırıldıktan sonra bir yakıt hücresine beslenerek kimyasal enerjiden elektrik enerjisi üretilen olacaktır. Ayrıca hidrojenin buharlı metanol reformlama reaksiyonuyla üretilmesinin bir diğer avantajı da metanolün yapısındaki hidrojeni açığa çıkarmak için diğer alkollerin aksine yüksek sıcaklıklara çıkılması yerine (550-800°C), 200-300°C gibi daha düşük sıcaklıklarda çalışılarak bir nevi enerji tasarrufu yapılmasıdır. Alkol reformlama reaksiyonu ile hidrojen üretiminde metanolün kullanılmasının sebebi en basit yapıya sahip alkol olduğundan dolayı yapısında en az sayıda karbon içermesi, bu sebeple diğer alkollere kıyasla daha düşük sıcaklıkta reaksiyona girmesi; ayrıca doğalgaz, sentez gazı ve biyokütle gibi kaynaklardan üretilen yani geri kazanılabilir bir yakıt olmasıdır. Metanol reformlama reaksiyonlarında ise sıklıkla tercih edilen katalizörler bakır veya grup 8-10 metalleridir. Ekonomik sebepler düşünüldüğünde, ucuz ve aktif olan bakır, daha uzun süre kararlı yapısını koruyan grup 8-10 metallerine göre tercih edilmektedir.

Proje kapsamında alkol reformlama reaksiyonunun gerçekleştirilebileceği yüksek yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip, reaksiyon koşullarında kararlı ve yüksek aktivite gösteren metal yüklü (Ni, Cu, Zn) silika aerojel katalizörü sentezlenmiştir ve bu katalizörlerin karakterizasyonu XRD, N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon, SEM, TGA ve ICP metotları ile yapılarak kimyasal ve fiziksel yapıları hakkında bilgi edinilmiştir. Ayrıca metal yüzdesinin, kalsinasyon sıcaklığının ve kalsinasyon gazının katalizörün kimyasal ve fiziksel yapısına olan etkileri araştırılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin alkol reformlama reaksiyonlarında hidrojen üretme performansları farklı sıcaklıklarda test edilmiş optimum sıcaklık ve katalizör belirlenmiştir. Alkol reformlama reaksiyonunda oluşan yan ürün CO<sub>2</sub> gazı bu çalışmada doğal bir mineral olan Huntit (Mg<sub>3</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), Hidrotalsit (Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>16</sub>•4(H<sub>2</sub>O)) ve CaO ile ortamdan uzaklaştırılmıştır.

## 2. LİTERATÜR

Teknolojinin sürekli olarak gelişmesi ve bunun sonucunda yükselen bir ivme ile enerji talebindeki artış, bu talebi karşılama zorunluluğu doğurmuştur. Günümüzde enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil kaynaklarla karşılanmasına karşın fosil yakıt rezervleri hızla tükenmektedir. Geri dönüşümü olmayan çevre sorunları ve tükenmekte olan fosil yakıt rezervleri, insanlığı yenilenebilir enerji kaynakları üzerine araştırmaya yöneltmiştir. Bu kaynaklardan biri de hidrojenidir. Hidrojen doğada en sık bulunan elementtir ve “21.yüzyılın enerji taşıyıcısı” olmaya aday bir yakıttır (Terzi (2018)). Temiz yanma özelliğine rağmen depolanabilir bir yakıt olmayan hidrojen, üretildiği yerde hemen kullanılabilen sistemlerde, örneğin yakıt pillerinde kullanıma uygun bir enerji kaynağıdır.

Hidrojen üretim metotları oldukça fazla olmasına rağmen (fosil yakıtlardan hidrojen eldesi, yenilenebilir enerjiyle hidrojen eldesi, elektroliz, biyokimyasal olarak hidrojen eldesi, hidrojen sülfürden hidrojen eldesi gibi) bu çalışmada ısıl kimyasal üretim tekniklerinin alt sınıfına giren alkol reformlama reaksiyonlarıyla hidrojen üretimi konusu ele alınmıştır. Alkol reformlama reaksiyonlarındaki istenmeyen ürünleri (CO, kok oluşumu) minimuma indirip reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesini sağlamak amacıyla çeşitli katalizörler kullanılmaktadır. Alkol reformlama reaksiyonlarındaki kok oluşumunu engellemek ve reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar geniş yüzey alanı ve gözenek hacmi sağlamak amacıyla son yıllarda silika aerojeller, bir katalizör desteği olarak kullanılmaktadır. Bu katalizör desteğine, reaksiyon koşullarında ısıl kararlılığını koruyacak uygun metaller yüklenerek (nikel, bakır, çinko, vb) hidrojen üretimi için alkol reformlama reaksiyonlarında kullanılmaktadır.

Silika aerojeller %90'dan çoğu hava ve yaklaşık %10'u da katı halde silika olan yüksek çapraz bağlı bir ağ yapısıdır (Kim vd., 2009). Silika aerojeller yüksek yüzey alanları, yüksek gözeneklilikleri ve birbirine bağlı gözenekleriyle katalizör olarak kullanıma uygun malzemelerdir (Tadjarodi vd., 2013). Silika aerojel birden fazla metotla üretilmesine karşın (ortam basıncında kurutma, dondurarak kurutma ve süperkritik kurutma) ortam basıncında kurutma metoduyla sentezlenmektedir; bunun sebebi diğer metotların çok masraflı olması ve daha çok ticari ölçekteki sentezler için tercih edilmesidir. Literatürde ortam basıncında kurutma metoduyla silika aerojel üretimine dair pek çok çalışma bulunmaktadır. Kim vd. (2009)'da ortam basıncında kurutma yöntemiyle silika aerojel katalizörü sentezlemişler ve ortam basıncında kurutma metodu sırasında karşılaşılabilecek silika aerojelin duvarlarının çökmesi, sodyum kaynağı olarak kullanılan sodyum silikata gliserol eklenerek aşılmış ve böylelikle daha düzenli bir mikro gözenek yapısı elde edilmiştir. Sodyum silikata gliserol eklenerek üretilen aerojelin; EtOH/TEOS çözeltisinde dinlendirilen

silika aerojele göre daha düşük yoğunluğa ve daha fazla gözenekliliğe sahip olduğu görülmüştür. Tadjarodi vd. (2013)'te bir çalışmada silika aerjel üretimi için sol-jel polimerleşmesi, buhar fazı reaksiyonu, ısıl bozunma ve süperkritik kurutma metotları arasından sol-jel metodu denenmiş; sol-jel yöntemiyle jel fazı oluşturulan ve ortam basıncında kurutma metoduyla sentezlenen silika aerjelin çeşitli karakterizasyon sonuçları doğrultusunda  $655,6 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanına ve  $0,483 \text{ cm}^3/\text{g}$  gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür. Baz katalizör ekledikten sonraki değişen karıştırma süresine göre silika aerjellerin yüzey alanı  $618,8 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan  $655,6 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a; yoğunluk ise  $0,039 \text{ g}/\text{cm}^3$ 'ten  $0,027 \text{ g}/\text{cm}^3$ 'e değişim göstermiştir. Ortam basıncında kurutma yöntemiyle silika aerjel sentezini konu edinen bir diğer literatür çalışması ise Wagha vd.(1999)'da yaptığı, üç farklı silika kaynağı kullanılarak (TEOS, TMOS ve PEDS) yapılan silika aerjel sentezidir. Bu çalışma sonucunda TMOS ve PEDS kullanılarak sentezlenen aerjellerin tekrarlanabilirliği %100 olarak hesaplanmışken TEOS kullanılan silika aerjelin tekrarlanabilirliği %80'dir. Ayrıca TMOS ve PEDS ile hazırlanan silika aerjellerin gözenek boyut dağılımları dar ve düzenliken TEOS ile hazırlanan silika aerjellerin gözenek boyut dağılımları geniş ve dağınıktır. TEOS ile hazırlanan katalizörün yüzey alanı da diğer katalizörlerinkine kıyasla daha düşüktür.

Silika aerjel katalizör desteği olarak kullanıma uygun bir malzeme olup çeşitli metal yüklemeleriyle çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılması mümkündür. Silika aerjelin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlardan biri alkol reformlama reaksiyonudur. Amiri ve Moghaddas'in (2014)'te yaptığı bir çalışmada sol-jel yöntemiyle üretilen silika aerojele katılaştırma yöntemiyle bakır yüklemiş ve elde edilen bakır yüklü silika aerjel, metanol buhar reformlama reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Metanol buhar reformlama reaksiyonu sonucu açığa çıkan ve istenmeyen ürün olan CO'yu etkileyen tek parametrenin Cu miktarı olduğu tespit edilmiş ve Cu miktarı kütlece %7,7'den %13'e çıkartıldığında metanol dönüşümünün 1,5-2,26 kat arttığı ve reaksiyon sonucu hiç CO oluşmadığı görülmüştür. Amiri ve Moghaddas'in (2015)'te yaptığı başka bir çalışmada ise yine metanol buhar reformlama reaksiyonunda hidrojen üretmek üzere bakır yüklü silika aerjelin sentezi ve karakterizasyonu tartışılmış ve metanolün dönüşümüne Cu miktarı ve kalsinasyon sıcaklığının etki ettiği ve %6-11 arasında CO seçiciliği gösteren  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ticari katalizörüne kıyasla  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  katalizörü kullanıldığında CO oluşmadığı görülmüştür. Ayrıca ortam basıncında kurutma yöntemiyle elde edilen bakır yüklü silika aerjelin optimum kalsinasyon sıcaklığında optimum hızda hidrojen ürettiği ve bakır miktarının hidrojen üretimini doğru orantılı biçimde artırdığı gözlenmiştir.

Yukarıdaki bilgilerden de anlaşılacağı gibi silika aerjeller alkol reformlama reaksiyonlarında kullanılmakta fakat yapılan metal yüklemeleri reaksiyonlara ve alkolün

türüne göre çeşitlilik göstermektedir. Takezawa ve Iwasa'nın (1997)'deki çalışmalarında, metanol buhar reformlama ve dehidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmak üzere Grup VIII metalleriyle bakırın karşılaştırması yapılmıştır. Yapılan deneyler sonrasında Grup VIII metalleri (Ni, Rh, Pd, Pt) arasından Pd/ZnO'nun ve bakırın metanol buhar reformlama ve  $\text{HCOOCH}_3$ 'e dehidrojenasyonu reaksiyonunda iyi aktivite gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Geriye kalan grup VIII metallerinin metanol buhar reformlama reaksiyonundaki seçicilik değerlerinin bakır ve Pd/ZnO katalizörünki kadar yüksek olmadığı görülmüştür. Bir başka alkol reformlama reaksiyonunda ise Han vd. (2013) etanol buhar reformlama reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmak üzere Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> yüklü aerogelleri sol-jel ve ıslak emdirme yöntemleriyle sentezlemiş ve sentez yönteminin hidrojen üretimine etkilerini karşılaştırmışlardır. Her iki katalizörde etanolün tam dönüşmesini sağlamasına rağmen sol-jel metoduyla sentezlenen katalizörün ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizöre göre daha yüksek verimlerde hidrojen üretimi sağladığı görülmüştür. Ayrıca sol-jel metoduyla hazırlanan katalizörün, ıslak emdirmeyle hazırlanan katalizöre göre daha yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür; bu da sol-jel ile sentezlenen katalizörün katalitik aktivitesinin diğer katalizörden daha iyi olduğunu göstermektedir. Etanol buhar reformlama reaksiyon çalışmalarından bir diğeri ise Dominguez vb.'nin (2010)'da yaptığı silika aerojele Co ve Fe yükleyip düşük sıcaklıktaki etanol buhar reformlama reaksiyonunda kullandıkları çalışmadır. Burada 573–673 K ve 1-7 bar basıncı arasında etanol reformlama reaksiyonunda bal peteği şeklinde metal yüklenmiş silika aerogeller kullanılarak hidrojen üretilmiştir. Süperkritik kurutma yöntemiyle sentezlenen farklı metal yüklü katalizörler karşılaştırıldığında Fe yüklü olanın, Fe yüklü olmayan silika aerojele göre daha az metan ürettiği, böylelikle daha yüksek hidrojen verimine sahip olduğu gözlenmiştir.

Amiri vd. (2016)'da yaptığı bir çalışmada silika kaynağı olarak sodyum silikat kullanılarak ıslak emdirme tekniğiyle üretilen silika aerojele ağırlıkça %3,8, 6,9 ve 12,4 olarak Cu yüklenmiş ve katalizörün aktivitesi metanol reformlama reaksiyonunda test edilmiştir. Sentezlenen katalizörün ticari katalizöre göre daha az CO oluşumuna yol açtığı görülmüştür. Ayrıca ısı işlem sonrası yapılan karakterizasyon testlerinde bakırın silika aerogelde homojen bir biçimde dağıldığı, aerogellerin mezo gözenekli malzemelerin bir karakteristik özelliği olan Tip IV izotermine ve H1 histeresis açıklığına sahip oldukları görülmüştür. Son olarak bu çalışmada sentezlenme metodu hangi şekilde olursa olsun bakır yüklü silika aerogelin metanol reformlama reaksiyonunda istenmeyen ürün olarak açığa çıkan CO'yu azaltmakta iyi bir katalizör olduğu gözlenmiştir.

Metanol reformlama reaksiyonunda kullanılan katalizörlerle ilgili Oihane Sanz ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada (Sanz vd., 2016) ise hidrojen üretiminin artırılması için metanol reformlama reaksiyonu ile ilgili parametrelerin katalizör aktivitesine

etkileri araştırılmıştır. Pd/ZnO kaplanan mikro kanal blok katalizörü, bir mikro kanal reaktöründe metanol reformlama reaksiyonunda kullanılarak hidrojen üretilmiştir. Reaksiyon sonrası yapılan karakterizasyon testleri ile çalışılan metal kaplama kalınlığının (10,5-35,5  $\mu\text{m}$ ) herhangi bir difüzyon ya da ısı transferi problemi yaratmadığı görülmüştür. Ayrıca deney sonucunda mikro kanallı reaktör kullanılarak 218-228 W'lık bir PEM tipi yakıt piline beslenebilecek saflıkta hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. 648 K'de %75  $\text{H}_2$ , % 23,5  $\text{CO}_2$ , %0,06  $\text{CH}_3\text{OH}$  ve %1,44  $\text{CO}$  çıkış gaz bileşimi elde edilmiştir.

Kubacka vd.'nin (2016)'da yürüttüğü bir çalışmada Cu, Ni ve Co yüklü katalizörler kullanılarak su gazı tepkimesi veya alkollerin reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi ele alınmıştır. Katalizördeki her bir metalin ve katalizör desteğinin reaksiyon ortamında nasıl avantajlar sağladığı açıklanmaktadır. Morfolojik ve kimyasal özelliklerinden dolayı Cu metalinin metanol reformlama ve su gazı reaksiyonlarında kullanım için ideal bir metal olduğundan bahsedilmektedir. Nikel metalinin ise tek başına değil de alümina, zirkonya, seryum gibi destekler ile birlikte kullanıldığında alkollerden hidrojen üretme reaksiyonlarında daha etkin olabildiklerinden söz edilmektedir. Alkol reformlama reaksiyonlarında kullanılacak kobalt yüklü katalizörlerde ise en başarılı kombinasyonların seryum, lantanyum, ve çinko oksitlerle gerçekleştiğine değinilmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada temiz kaynaklı oksijenli moleküllerden (örneğin alkollerden) hidrojen eldesi ile giderek artan enerji ihtiyacının bir kısmının karşılanabileceğinden ve hidrojeni alkol reformlama reaksiyonlarıyla üretmek için en sık kullanılan katalizörlerden bahsedilmiştir.

Wan vd. tarafından (2016)'da yapılan bir çalışmada  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörleri üzerinden metanol reformlama reaksiyonuyla hidrojen üretimi ele alınmıştır. Çalışmada  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörüne  $\text{ZrO}_2$  ve  $\text{CeO}_2$  yüklemeleri yapılarak aktiviteleri ve performansları sabit yataklı reaktörde 0,1 MPa basınç altında ve 473-573 K arasında değişen sıcaklıklarda karşılaştırılmıştır. Sonuçlar katalizör aktivitesinin katalizörün indirgenabilir olmasına ve bakır metalinin özgül yüzey alanına bağlı olduğunu göstermiştir.  $\text{ZrO}_2$  yüklenmeyen katalizöre kıyasla  $\text{ZrO}_2$  yüklenen katalizörün CO açısından daha aktif ve seçici olduğu görülmüştür.  $\text{ZrO}_2$  yüklenen katalizör aynı zamanda  $\text{CeO}_2$  yüklenen katalizöre göre de CO açısından daha aktif ve seçicidir. Sonuç olarak metanol reformlama reaksiyonunda kullanılan Cu yüklü katalizörler için Cu metalinin özgül yüzey alanı ile katalitik aktivitesi arasında farklı reaksiyon sıcaklıkları için lineer bir ilişki kurulmuştur. Ayrıca beslemedeki  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  oranının artırılmasıyla oluşan CO miktarında düşüş gözlenmiştir.

Buharlı metanol reformlama reaksiyonuyla ilgili Qi vd.'nin (2018)'de yaptığı çalışmada metanol dönüşümünün artırılması için adsorban desteği kullanılarak buharlı metanol reformlama reaksiyonuyla hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan katalizör  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  içerikli ticari katalizör ve adsorban ise  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ile desteklenen hidrotalsittir (K-

hidrotalsit). Çalışma kapsamında adsorban ile katalizörün bir arada bulunuş şeklinin de CO<sub>2</sub>'nin tutulmasına olan etkisi incelenmiştir: katalizör ve adsorban toz halinde karıştırılmış ve diğer yöntemde ise katalizör ve toz halindeki adsorban pellet halinde reaksiyona sokulmuştur. Yapılan deneyler katalizör ve adsorbanın tek bir madde gibi olduğu pellet formundayken K-hidrotalsitin bazik yapısının katalizörü daha çok etkilediğini, bu yüzden metanol dönüşümünün azaldığını göstermiştir. K-hidrotalsit destekli ticari katalizörle yürütülen deneylerde optimum sıcaklığın 533 K olduğu, katalizörün deneyden sonra 673 K'de N<sub>2</sub> kullanılarak kolaylıkla rejenere edilebildiği ve katalizör ile adsorbanın ayrı ayrı karıştırılarak reaksiyona girdiklerinde çıkış gazının %0,1'den az CO içerdiği sonucuna varılmıştır.

Güncel olarak etanol reformlama reaksiyonu ile ilgili Song vd.'nin (2016)'da yaptığı bir çalışmada Ni-Sr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> yüklenmiş aerjel katalizör etanol reformlama reaksiyonunda kullanılarak hidrojen üretilmiştir. Karşılaştırma amacıyla Ni-Sr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> yüklenmiş xerojel (kuru jel) de sentezlenmiş ve aerjelin xerojele göre daha fazla yüksek alanı ve gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür. Aerjel katalizöründeki nikel dağılımı xerojele göre daha iyidir, nikelin yüzey alanı da aerjel katalizöründe daha yüksektir ve aerjeldeki metal-destek etkileşimi xerojeldekinden daha fazladır. Tüm bu özellikleriyle Ni-Sr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> yüklenmiş aerjelin, etanol reformlama reaksiyonu için kararlı ve uygun bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca Araiza vd. (2018)'de etanolün buharlı reformlanmasında seryum metalinin morfolojisinin kok oluşumundaki etkisini araştırmışlardır. Katalizörün sentez aşamasında üç farklı yol izleyerek farklı katalizör destek malzemeleri elde edip bu malzemelere nikel emdirmesi gerçekleştirmişlerdir. 500°C'den düşük sıcaklıklarda katalizörün yüzey alanının, morfolojisinin ve nikel dağılımının etanolün buharlı reformlanmasında etkisi olduğunu gözlemlemişlerdir. Çubuk yapısında oluşan destek malzemesi en iyi aktivite ve hidrojen verimi sonucunu vermiştir. Ayrıca bu destek malzemesi nikel metalinin en iyi dağılım gösterdiği destek malzemesidir. Fakat 600°C'den yüksek sıcaklıklarda katalizörlerin aktivite test sonuçlarında bir farklılık gözlemlememişlerdir.

Son günlerde farklı katalizör destek malzemeleri kullanılarak buharlı etanol reformlanması çalışılmaktadır. Li vd. (2018)'de nikel ve nikel-seryum eklenmiş mezo gözenekli montmorillonit geliştirmişlerdir. Seryum ekli katalizör hidrojen verimi ve etanol dönüşümünde ciddi artışa sebep olmuştur. Ayrıca nikel-seryum eklenmiş katalizör nikel eklenmiş katalizöre göre kok oluşumunu azaltmıştır. Nikel-seryum eklenmiş katalizör ile 24 saatlik yapılan deney boyunca stabil bir ürün dağılımı elde edilmiştir ve katalizör deaktivite olmamıştır.

Etanolün buharlı reformlanma reaksiyonu ile ilgili farklı katalizör destek malzemelerinin kullanıldığı çalışmalar vardır. He vd. (2017)'de SBA-15 destek malzemesine



farklı nikel kaynaklarından emdirmeye gerçekleştirmişlerdir ve bu katalizörleri etanolün buharlı reformlanma reaksiyonunda denemişlerdir. Nikel yüklü katalizörler etanolün buharlı reformlanması deneyinde yüksek aktivite göstermişlerdir. Vizcaino vd. (2007)'de etanolün buharlı reformlanmasında farklı katalizör destek malzemelerinin etkisini gözlemlemek için çalışmalar yapmışlardır. Katalizör destek malzemesi olarak  $Al_2O_3$  kullanımının etanol dehidrasyon reaksiyonunu hızlandırdığını ve bu sebeple ürün dağılımında etilen ve bu sebeple kok oluşumunun arttığını gözlemlemişlerdir. En iyi metal dağılımını silika destek malzemeli katalizörlerde gözlemlemişlerdir. Zhang vd. (2007)'de ticari olarak elde edilen  $CeO_2$  katalizör destek malzemesine farklı oranlarda nikel, kobalt ve iridyum ekleyerek atmosferik basınçta 250-600°C sıcaklık aralığında etanol ve gliserolün buharlı reformlanmasını incelemişlerdir. Düşük sıcaklıklarda iridyum eklenen katalizörlerde etanolün parçalanması reaksiyonu sonucunda ürün dağılımında metan ve karbon monoksit miktarlarının fazla olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda bütün katalizörler etanolün buharlı reformlanmasında aktiftir. Lindo vd. (2010)'da sentez aşamasında SBA-15 katalizör destek malzemesine farklı oranlarda alüminyum ekleyip ayrıca ıslak emdirmeye yöntemiyle nikel emdirilmesini gerçekleştirmiştir. Alüminyum miktarı arttıkça katalizörün asidik özelliği artarken, bu etanolün parçalanması reaksiyonunu aktif hale getirmiştir.

Adsorbsiyon destekli etanolün buharlı reformlanmasıyla ilgili literatürde farklı çalışmalar vardır. Dou vd. (2016)'da  $CaO$ ,  $MgO$  ve hidrotalsit bazlı adsorbanları incelemişlerdir.  $CaO$  bazlı adsorbanların düşük maliyet ve yüksek  $CO_2$  tutma kapasitesinden dolayı en etkili adsorban olarak gözlemlemişlerdir. Olivas vd. (2014)'de etanolün buharlı reformlanmasını farklı adsorbanlar ( $CaO$ ,  $CaO \cdot MgO$ ,  $Na_2ZrO_3$ ) kullanarak çalışmışlardır. Katalizör olarak  $Al_2O_3$  katalizör destek malzemesine nikel emdirmişlerdir. Diğer adsorbanlara kıyasla  $CaO$  iki saat boyunca  $CO_2$ 'i tutmuştur. Ayrıca adsorbanlı yapılan deneylerde ürün dağılımında hidrojen yüzdesi ilk 2 saat boyunca %96'ya ulaşmıştır.

Literatürden de anlaşılacağı üzere alkol reformlama reaksiyonunda hidrojen üretimi için silika aerojel uygun bir katalizör desteğidir ve değişik metal yüklemeleriyle aktif hale getirilen katalizör reaksiyon şartlarında ısıl kararlılığını koruduğu sürece optimum hidrojen üretimi ve bunun yanında minimum düzeyde istenmeyen ürün oluşumu gözlenmektedir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yakıt pillerinde kullanılacak olan hidrojen üretiminin gerçekleşeceği sürekli akışlı dolgulu kolon reaktör sistemi tasarlanarak Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarında kurulmuştur. Proje kapsamında yürütülen deneysel çalışmalar üç ana başlık altında

özetlenmektedir: katalizör sentezi, sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları ve alkol buhar reformlama reaksiyonundan hidrojen üretim deneyleri. Bu çalışmada, farklı kalsinasyon sıcaklıklarında, farklı kalsinasyon gazları, farklı metaller ve farklı metal yüzdeleri kullanılarak katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler X-ışını Kırınım Ölçeri (XRD), N<sub>2</sub> Fizisorpsiyon Cihazı, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı X-ışını Spektroskopisi (EDS), Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS), Termal Gravimetrik Analizör (TGA) ve Kimyasal sorpsiyon cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen katalizörler buharlı alkol reformlama reaksiyon sisteminde farklı reaksiyon sıcaklıklarında aktivite testlerine tabi tutulmuş ve reaksiyon sonucu oluşan yan ürün CO<sub>2</sub>'yi tutmak için huntit ve hidrotalsit mineralleri ve kalsiyum oksit ile reaksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylere ek olarak reaksiyon tekrarlanabilirlik deneyleri yapılmıştır. Katalizör sentez ve karakterizasyon çalışmaları ile reaksiyon sisteminin kurulumu ve reaksiyon çalışmasını içeren deneysel yöntem aşağıda detaylı olarak verilmektedir.

### 3.1 Katalizör Sentezi

Katalizör sentez çalışmaları silika aerojel katalizörlerinin ve metal yüklü silika arojellerin sentezlenmesi olmak üzere iki başlık altında verilmektedir.

Silika arojellerin reçetesi çeşitli sentez çalışmalarından yararlanılarak (Wagha vd., 1999; Shi vd., 2006; Gurav vd., 2008; Rao vd., 2005) oluşturulmuştur. Islak emdirme yöntemi ile çeşitli metal yüklemeleri yapılmıştır.

#### 3.1.1 Silika Aerojel Sentezi

Sentez sırasında silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat (TEOS), yüzey aktif madde olarak trimetilklorosilan (TMCS), çözelti olarak mutlak etanol, deiyonize su, hekzan, asit katalizör olarak %37'lik hidroklorik asit (HCl), baz katalizör olarak %25'lik amonyak (NH<sub>3</sub>), katkı maddesi olarak ise amonyum florür (NH<sub>4</sub>F) kullanılmıştır. Bir kaba sırasıyla 1,73 g deiyonize su, 5,63 g etanol, 10 g TEOS ve 62µL HCl çözeltisinden eklendikten sonra karışım bir manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Karıştırıcıdan alınan karışıma sırasıyla 3,8 g deiyonize su, 9,9 g etanol, 650 µL NH<sub>3</sub> eklenir ve en son 800 µL NH<sub>4</sub>F karışıma eklenerek homojen yapıda bir jel oluşumu sağlanır. Oluşan jelin üzerini kapatacak kadar etanol eklendikten sonra jel, 8 saat boyunca oda koşullarında dinlenmeye bırakılır. Sekiz saat boyunca dinlendirilen jel etanol karışımından etanol süzülür ve yerine hekzan çözeltisi eklenir ve jel, 2 saat boyunca 45°C'de bırakılır. Jel hekzan karışımından hekzan süzülür, yeni hekzan eklenir ve ardından 5 gram TMCS eklenir. Bu noktada oluşan hekzan su karışımından su alınarak

kalan hekzan jele ilave edilir ve jel 5 saat boyunca 45°C'de bırakılır. Jel hekzan karışımından hekzan süzülür ve önceden 125°C'ye ayarlanmış etüvde kurutulur.

### 3.1.2 Silika Aerojele Metal Yüklenmesi

Sentezlenen silika aerjel desteğine metal emdirilerek alkol reformlama reaksiyonunda hidrojen üretimi için aktif katalizör elde edilmiştir. Metali silika aerjel desteğine yükleyebilmek için ıslak emdirme yöntemi kullanılmıştır. Proje kapsamında nikel, bakır ve çinko metalleri yüklenmiştir.

#### 3.1.2.1 Nikel Yüklenmesi

Kuru haldeki silika aerjel toz haline getirilir ve 20 ml etanol ile manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakılır. Nikel kaynağı olarak nikel nitrat hekzahidrat  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  kullanılmıştır. Nikel kaynağı 10 ml etanol ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakılır ve nikel etanol karışımı, aerjel etanol karışımına eklenir. 1 gram aerjel desteğine istenilen molce metal yüzdesini sağlayacak miktarda nikel nitrat hekzahidrat eklenmiştir. Elde edilen aerjel nikel içerikli karışım 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakılır. 24 saat sonunda karışım 60 °C'de kurumaya bırakılır ve kuruyan metal yüklenmiş aerjel toz haline getirilir.

#### 3.1.2.2 Bakır Yüklenmesi

Nikel yüklemesi ile aynı reçete takip edilmiştir. Yalnızca bakır kaynağı olarak bakır nitrat trihidrat  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  kullanılmıştır ve 1 gram aerjel desteğine istenilen molce metal yüzdesini sağlayacak miktarda bakır nitrat trihidrat eklenmiştir. Kuru haldeki silika aerjel toz haline getirilir ve 20 ml etanol ile manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakılır. Bakır kaynağı da 10 ml etanol ile manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakılır ve bakır etanol karışımı, aerjel etanol karışımına eklenir. Elde edilen aerjel bakır içerikli karışım 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakılır. 24 saat sonunda karışım 60 °C'de kurumaya bırakılır ve kuruyan metal yüklenmiş aerjel toz haline getirilir. Proje kapsamında molce % 10 ve %15 bakır yüklü silika aerjeller sentezlenmiştir.

#### 3.1.2.3 Bakır Çinko ve Nikel Çinko Yüklenmesi

Bakır veya nikel yüklemesi ile aynı reçete takip edilmiştir; bu iki reçete arasındaki fark saf silika aerojele bakır veya nikel ve çinkonun aynı anda emdirme yöntemiyle eklenmesidir. Çinko kaynağı olarak çinko nitrat tetrahidrat  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , bakır kaynağı olarak bakır nitrat trihidrat  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  tuzu ve nikel kaynağı olarak da nikel nitrat

hekzahidrat kullanılmıştır. 20 ml etanolde çözülmüş 1 gram silika aerojel desteğine 10 ml etanol içeren istenilen molce metal yüzdesini sağlayacak miktarda bakır veya nikel kaynağı ve 10 ml etanolde çözünen istenilen molce metal yüzdesini sağlayacak miktarda çinko nitrat trihidrat eklenerek manyetik karıştırıcıda 24 saat boyunca karışmaya bırakılır. 24 saatin ardından karışım 60°C'de kurumaya bırakılır ve kuruyan metal yüklenmiş aerojel toz haline getirilir. Proje kapsamında molce % 15 bakır veya % 10 nikel ve %2,5 çinko yüklü silika aerojel sentezlenmiştir.

### 3.1.3 Katalizörün Isıl İşlemi

Islak emdirme yöntemiyle sentezlenmiş ve kurutulmuş nikel yüklü silika aerojel katalizör örneği quartz reaktörün içine yerleştirilir ve oda sıcaklığından 600°C'ye kadar üzerinden 1,5 bar'da 80 ml/dk. akış hızında ve 1°C/dk. sıcaklık artış oranı ile kuru hava geçirilir. Katalizör, reaktör sıcaklığı 600°C'de iken 4 saat bu sıcaklıkta bekletilir. Kuru hava akışından sonra katalizörün üzerinden helyum gazı geçirilir. Katalizördeki metalin indirgenme basamağı için de katalizörden 600°C'de 4 saat boyunca hidrojen gazı geçirilir. Yukarıda belirtilen aynı işlem azot ısıtma işlemi için de uygulanır; tek fark kuru hava yerine azot gazı geçirilmesidir. Helyum ısıtma işleminde helyum gazı geçirildikten sonra hidrojen işlemi yukarıdaki şekilde tekrarlanır. Direk hidrojen ısıtma işleminde toplam süre diğer örnekler ile aynı kalacak şekilde 600 °C 'ye kadar katalizör üzerinden 80 ml/dk. H<sub>2</sub>/ He (1 v/v) 1°C/dk. sıcaklık artış oranı ile gaz geçirilir. 600 °C sıcaklığa ulaştıktan sonra bu işlem 8 saat boyunca devam edilir. %1 NO-He gaz karışımı ile yapılan ısıtma işlemi ise katalizör üzerinden 600 °C'ye kadar 80 ml/dk gaz akış hızında, 1 °C/dk sıcaklık artışı ile NO-He gazı geçirilmesiyle gerçekleştirilir. 600 °C'de 4 saat boyunca gaz karışımı geçirilmeye devam edilir. Katalizördeki metalin indirgenme basamağı için de katalizörden 600°C'de 4 saat boyunca hidrojen gazı geçirilmiştir.

Islak emdirme metoduyla sentezlenen bakır yüklü silika aerogeller ise oda sıcaklığından sırayla 280, 450 ve 700°C'ye kadar, üzerinden 80 ml/dk. akış hızında ve 1°C/dk. sıcaklık artış oranı ile istenilen gaz (örn. kuru hava, azot, vb.) geçirilerek ısıtma tabii tutulmuştur. Katalizör, reaktör sıcaklığı 280, 450 ve 700°C'ye ulaştıktan sonra 4 saat bu sıcaklıkta bekletilir. Eğer katalizör kuru havayla ısıtma işlemi göreceksa kuru hava akışından sonra katalizörün üzerinden argon gazı geçirilir. Katalizördeki metalin indirgenme basamağı için de katalizörden ısıtma işlemi sıcaklığında 4 saat boyunca hidrojen gazı geçirilir. Yukarıda belirtilen aynı işlem azot ısıtma işlemi için de uygulanır; tek fark kuru hava yerine azot gazı geçirilmesi ve sonrasında argon gazı geçirilmemesidir.

### 3.1.4 Sentezlenen Katalizörlerin Adlandırılması

Yürütülen çalışma kapsamında metal yüklenmiş silika aerojel katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu katalizörler XY-SA Z T(P) şeklinde isimlendirilmişlerdir. Burada X ağırlık bazında yüzde kaç oranında metal yüklendiğini, Y yüklenen metali, SA silika aerojeli, Z katalizörün hangi ortamda ısıl işleme tabi tutulduğunu, T ısıl işlem sıcaklığını ve P ise hidrojen üretim reaksiyon sıcaklığını göstermektedir. Örnek olarak 10Cu-SA, Hava/Ar 700(280) katalizörünün isimlendirilmesi açıklanırsa; silika aerojel destek malzemesine molce %10 oranında bakırın emdirme yöntemiyle yüklendiğini ve kuru hava ortamında 700°C'de ısıl işlem gördükten sonra 280°C'de reaksiyona girdiğini ifade etmektedir.

### 3.2 Karakterizasyon Çalışmaları

Metal yüklemesi tamamlanan ve farklı koşullarda ısıl işleme tabi tutulan silika aerojel katalizörler, kimyasal özelliklerinin analiz edilebilmesi için bazı karakterizasyon çalışmalarına tabi tutulmuştur. Bunlar X-ışını kırınım analizi (XRD), azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi (BET), taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM) ve endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi analizidir (ICP).

**X-ışını Kırınım Analizi (XRD)** : Sentezlenen malzemelerin kristal faz yapısı hakkında bilgi edinmek için yapılmıştır. Silika aerojele yüklenen metalin yapıya hangi formda girdiğini, metal veya metal oksidin parçacık boyutunu tespit etmede kullanılmıştır. X-ışını kırınım desenleri, 1,5406 Angstrom dalga boylu, bakır tüplü, 3 ile 90° kırınım açısı aralığında 40V ve 30 mA'lık akım geçirilerek ODTÜ Merkezi Laboratuvarında bulunan Rigaku Ultima-IV X-ışını Kırınım Cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

**Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon Analizi (BET)** : Bu analiz öncelikle numunedeki nem uzaklaştırıldıktan sonra yüksek basınç altında numunenin gözeneklerinden 77 K'deki azot gazının geçirilmesine dayanır. Azotu yüksek basınçta adsorblayan gözenekli madde düşük basınçta desorplama yapar ve böylelikle numunenin gözenek yapısı, gözenek hacmi ve boyutu ile yüzey alanı hakkında bilgiye ulaşılır. Silika aerojel numunesi azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizine gönderilmeden önce 110°C'de 4 saat boyunca degaz işlemi yapılarak yapısındaki olası nem uzaklaştırılır. Bu işlem  $0,0001 < P/P_0 < 0,99$  bağılı basınç aralığında bölümümüzde bulunan Micromeritics Tristar II 3020 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

**Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)** : SEM analizi katalizörün yüzeyi hakkında topografik bilgi vermektedir. Silika aerojel numunelerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri çekilmeden önce numuneler Au/Pd ile kaplanmakta; böylelikle numunenin iletken olması ve gönderilen elektronlarla etkileşebilmesi sağlanmaktadır. Silika

aerojel numunelerinin SEM görüntüsü, ODTÜ Merkezi Laboratuvarında bulunan 1,2 nm çözünürlükteki QUANTA 400F Field Emission SEM Yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiştir.

**Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi Analizi (ICP-MS) :** Metal yüklenmiş silika aerojel endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi analizi ile içerisinde hangi elementten kütlice ne kadar olduğu tespit edilmiştir. Analizlerde ODTÜ Merkezi Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer DRC II model ICP-MS cihazı kullanılmıştır. Analiz öncesinde katalizör; HNO<sub>3</sub>, HCl ve HF içinde çözünmüştür.

**Termal Gravimetrik Analiz (TGA) :** Katalizörde, reaksiyon sonucu oluşan karbonun olup olmadığı ve katalizörlerin ısıl kararlılığı hakkında bilgi edinmek için Termogravimetrik analiz yapılmıştır. Reaksiyonda kullanılmış olan katalizörün analizi, hava ortamında 60 ml/dk akış ve 10°C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 900°C'ye ısıtılarak ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Shimadzu DTG-60H cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

**Sıcaklık Programlı Amonyak Desorpsiyonu (NH<sub>3</sub>-TPD) :** Sentezlenen katalizörlerin asit kapasiteleri hakkında bilgi edinmek için yapılmıştır. Katalizör 200°C sıcaklıkta Ar gazı ile 50 ml/dk. akış hızında 1 saat degaze edilir. Oda sıcaklığına gelmesi beklendikten sonra, numune %5 NH<sub>3</sub> ve %95 He karışım gazı ile 50 ml/dk akış hızında 1 saat boyunca doyurulur. Doyurma işlemi tamamlanan numuneler 50 ml/dk Ar akışı altında 25°C'de 10 dakika bekletilir. Numuneler 50 ml/dk He akışı altında 125 °C'ye 30 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılır ve 10 dakika beklenir. İşlem tamamlandıktan sonra sıcaklık 600 °C'ye 50 ml/dk He akışı altında 10 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılır ve amonyak desorpsiyon eğrisi elde edilir. Analiz, ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Micromeritics TPx System cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

**X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS):** Elde edilen ürünlerin içerisinde hangi elementlerin bulunduğu ve metalin değeri hakkında bilgi edinmek amacıyla ODTÜ Merkezi Laboratuvarında bulunan, X-ışını kaynağı olarak Mg K $\alpha$  radyasyonu yayan SPECS cihazı kullanılmıştır.

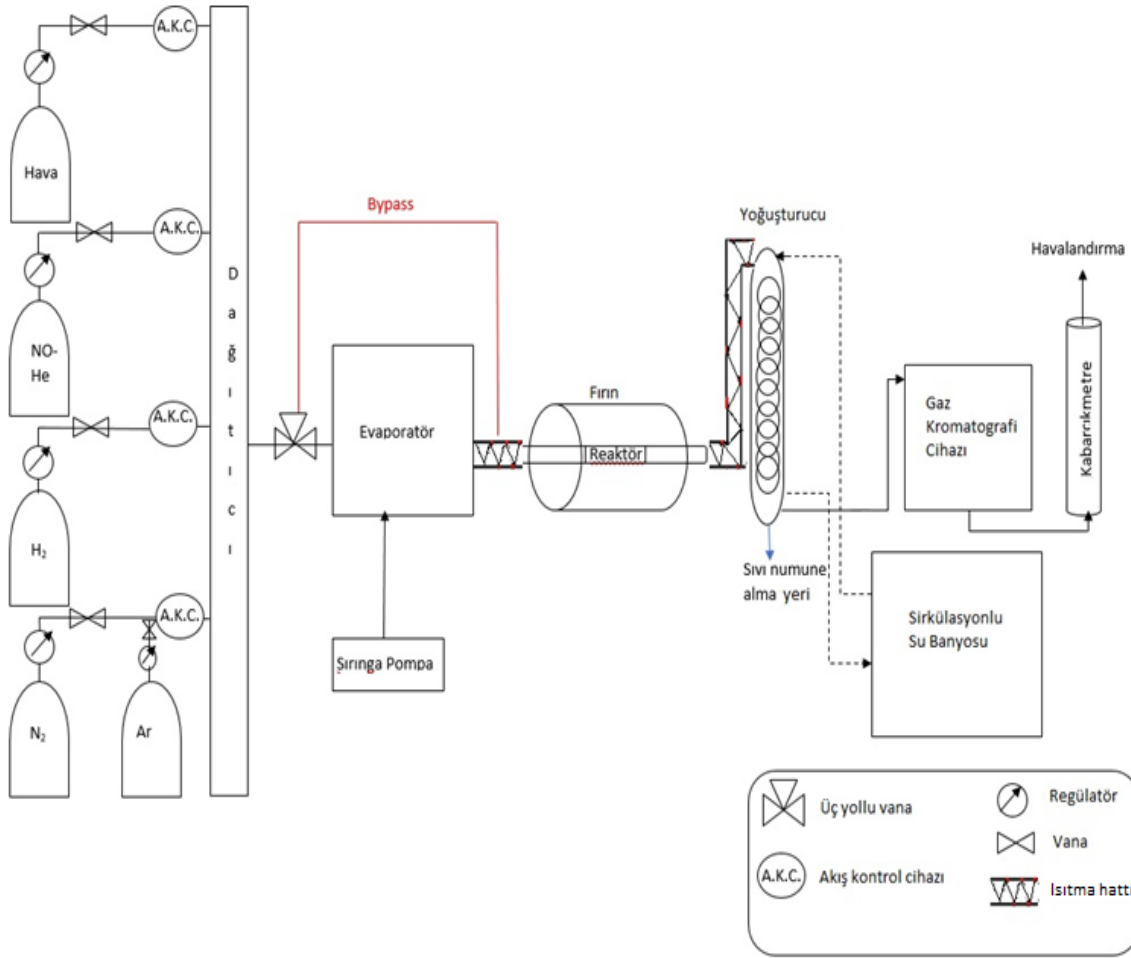
### 3.3 Katalizör Aktivite Testleri

#### 3.3.1 Reaksiyon Sistemi

Katalizör aktivite test sisteminde aktivite testi ile katalizör ısıl işlemi yapılmaktadır. Silika aerojel sentezlendikten sonra farklı aktif metaller yapısına yüklenerek alkol reformlama reaksiyonlarında hidrojen üretmek amacıyla katalizör olarak kullanılmıştır. Bu amaçla

oluşturulan deney düzeneği Şekil 1'de verilmektedir. Şırınga pompaya alkol reformlama reaksiyonunun sıvı fazdaki tepkeni (etanol veya metanol) hacimde eşit oranda saf su ile karıştırılarak (hacimce 1/1 metanol/su) beslenir ve bu sıvı fazdaki tepken 130°C'lik evaporatörde gaz fazına getirilir. Evaporatör alkol reformlama reaksiyonundaki alkolü buharlaştırıp gaz fazına getirmek amacıyla kullanılmıştır. Buharlaştıran alkol ve su reaktöre argon gazı ile taşınmıştır. Argon gazının akış hızı kütle akış kontrol cihazı ile ayarlanmaktadır. Evaporatörden çıkan tepkenler bir ısıtma hattı aracılığıyla ısıtılmış boru hattından geçerek reaktöre gönderilir. Evaporatör ile reaktör arasında boru hattına sarılan ısı bandı, taşınacak alkolün hat boyunca yoğuşmasını önlemek ve sıcaklığını korumak amacıyla kullanılmıştır. Reaktör tüp fırın içinde yerleştirilmiştir. Tüp fırın, reaksiyonun gerçekleşeceği ortam olan 13 mm'ye 680 mm boyutlardaki quartz reaktörü alkol reformlama tepkimesinin gerçekleşebileceği sıcaklığa ayarlamak için kullanılmaktadır. Reaktör içine yerleştirilen ve önceden sentezlenen aktif metal yüklü katalizör üzerinden gazlar (argon ve gaz fazdaki etanol su veya metanol su karışımı) geçirilerek katalizör varlığında reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanır. Reaktör çıkış gazı, ısıtmalı hattı takip ederek bir yoğuşturucuya girer. Yoğuşturucunun görevi reaktör çıkış gazındaki reaksiyona girmeyen su buharını ve alkolü (etanol veya metanol) gaz fazdan sıvı faza geçirmektir; bu amaçla yoğuşturucu bir sirkülasyonlu su banyosu ile -10°C'ye kadar soğutulur. Yoğuşturucudan geçirilip su ve alkolden uzaklaştırılan çıkış gazı, kimyasal bileşiminin tespit edilmesi için Shimadzu GC Plus 2010 gaz kromatografi cihazına 30 ml/dk akış hızındaki argon ile eş zamanlı beslenir ve gaz kromatografi cihazı kullanılarak reaksiyon çıkış gazının bileşimi belirlenir. GC'den çıkan reaktör çıkış gazı kabarcıkmetreden geçerek havalandırmaya gönderilmektedir.

Sentezlenen katalizör reaksiyonda kullanılmadan önce ısıl işleme tabi tutularak katalizördeki safsızlıkların uzaklaştırılması ve metal oksitlerin metal formuna indirgenmesi sağlanır. Katalizör ısıl işleme girdiğinde üzerinden geçirilecek olan kuru hava, helyum ve hidrojen gazlarının akış hızları akış kontrol cihazları ile istenilen hıza ayarlanır. İstenilen akış hızına ayarlayabilmek için gazların kütle akış kontrol cihazlarının kalibrasyon akış eğrileri elde edilmiştir. Örnek olarak hidrojen ve argon gazlarının kalibrasyon akış eğrileri Ek A'da verilmiştir. Bu gazların evaporatöre girmeden direk olarak reaktöre beslenmesi için sisteme bir yan geçiş hattı (bypass) yapılmıştır. Bu hat sayesinde reaktör çıkış hattı yoğuşturucudan ve GC'den geçmeden doğrudan havalandırmaya verilmektedir.



**Şekil 1.** Hidrojen üretim düzeneğinin akım şeması

### 3.3.2 Deney Düzeneği

Sentezlenen silika aerojel katalizör bir quartz reaktöre konarak tüp fırına yerleştirilir ve reaksiyon sıcaklığı ayarlanır. Su/metanol veya su/etanol molar oranı 1 olan sıvı besleme, enjeksiyon pompası ile 0,9 ml/saat hacimsel akış hızında evaporatöre beslenir. Evaporatörde 130°C'de buharlaştırılan su alkol karışımı, argon taşıyıcı gaz ile evaporatörde birleşerek reaktöre gönderilir. Reaktöre gönderilen gazın (su alkol karışımı ve argon) toplam akış hızı 50 ml/dk.'dır. Yoğuşturucudan geçirilip dönüşmeyen su ve alkolden arındırılan reaktör çıkış gazı Shimadzu GC 2010 Plus markalı gaz kromatografi cihazına beslenir. GC'de sıvı ve gaz analizi için 2 adet ısıl iletkenlik dedektörü, sıvı analizi için 0,53 mm iç çaplı 30 m boyunda 1 adet Rt- Q-Bond ve gaz analizi için de aynı özelliklerde (0,53 mm iç çaplı ve 30 m boyunda) 1 adet Carboxen 1010 Plot kolonu bulunmaktadır. Gaz kromatografi cihazında sıvı fazdaki beslemeler için helyum, gaz fazındaki beslemeler için ise argon taşıyıcı gazı kullanılmaktadır. Gaz kromatografi cihazı kullanılarak zamana karşı reaktör çıkış gazının kompozisyon analizi yapılır.



Schimadzu GC-2010 Plus model gaz kromatografi cihazında reaktör çıkış gazında oluşabilecek gazların miktarlarını belirleyebilecek uygun analiz yöntemi geliştirilmiştir. Kullanılan yöntem Tablo1'de verilmektedir. Analiz süresi 21,85 dakika olup aynı yöntem hem gaz hem de sıvı analizi için kullanılmıştır. Bu metot ile reaksiyon çıkışında oluşan gazların molar miktarlarını bulmak için beta faktör değerleri hesaplanmıştır. Beta faktör değerleri standart gaz karışımının (hacimsel olarak: H<sub>2</sub>:% 1, CO<sub>2</sub>: % 1, CH<sub>4</sub>: %1, CO: %1, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: %1 ve Ar: % 95) GC'ye 5 kere beslenmesiyle elde edilen veriler doğrultusunda hesaplanmıştır.

**Tablo 1.** GC'de sıvı ve gaz analizi için kullanılan sıcaklık programı

Hız (°C/dk)	Sıcaklık (°C)	Tutuş Süresi (dk)
-	35	7,5
23	250	5

### 3.3.3 Deneysel Yöntem

Alkol reformlama reaksiyonunda test edilmek üzere 0,15 gram katalizör quartz reaktörün ortasına konularak tüp fırına yerleştirilir ve katalizörün ısıl işlemi (indirgenme) tamamlanır. Deneye başlamadan önce GC cihazı çalıştırılır. Kütle akış kontrol cihazı argon için 30 ml/dk akış hızına ayarlanır, soğutmalı su banyosu yoğunlaştırucudan geçen metanol su karışımını sıvı faza getirebilmesi için -10°C'ye ayarlanır, GC ve reaksiyon sisteminden sadece taşıyıcı gaz olan argon geçerken iki kere GC spektrumu alınır. Katalizör ve reaktörün içerisine yerleştirildiği fırın istenilen birim sıcaklık artışıyla reaksiyon için uygun sıcaklığa 7°C/dk ısıtma hızı ile ayarlanır ve fırın ısıtılır. Sonrasında ise şırınga pompa içerisine hacimce eşit oranda su ve alkol (metanol veya etanol) içeren sıvı karışım beslenir ve evaporator istenilen sıcaklığa ayarlanır (130°C). Fırın giriş ve çıkışı ısıtma bantlarıyla kaplanır ve bantlar da uygun sıcaklığa (130°C) ayarlandıktan sonra sistemden geçirilen argon ve gaz fazındaki su alkol (metanol veya etanol) karışımının akış hızı kabarcıkmetreyle kontrol edilir. Toplam akış hızı 50 ml/dk olmalıdır. Toplam akış hızı istenilen değere ulaştıktan sonra GC'den reaksiyon için ilk spektrum alınır. Gaz kromatogramında gazların zamana bağlı geliş sıraları bilindiğinden reaksiyon sonunda çıkan gazların (örneğin, hidrojen, karbon monoksit, karbon dioksit, vb.) tayini yapılır. Metanol ve etanol reformlama reaksiyonu sabit (30 ml/dk) argon akış hızında, sabit (0,9 ml/sa) metanol/su beslemesiyle 5 Bar'daki argon taşıyıcı gazıyla yapılmıştır. Reaksiyon sırasında evaporatör, ısıtıcı bantlar ve soğutmalı su banyosu ise

sırasıyla 130, 130 ve  $-10^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlanmaktadır. Tablo 2'de yapılan tüm hidrojen üretim reaksiyonlarının deneysel koşulları verilmektedir.

**Tablo 2.** Buharlı metanol ve etanol reformlama reaksiyonlarında denenen parametre ve katalizörler

Katalizör	Kalsinasyon Sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	Kalsinasyon Gazı	Metal (%mol)	Reaksiyon Sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	Reaksiyon Süresi (saat)	Adsorban
10Cu-SA Hava/Ar 280(280)	280	Hava-Ar	Cu (10)	280	5	Yok
10Cu-SA Hava/Ar 450(280)	450	Hava-Ar	Cu (10)	280	5	Yok
10Cu-SA Hava/Ar 700(280)	700	Hava-Ar	Cu (10)	280	5	Yok
10Cu-SA N <sub>2</sub> 280(280)	280	N <sub>2</sub>	Cu (10)	280	5	Yok
10Cu-SA N <sub>2</sub> 450(280)	450	N <sub>2</sub>	Cu (10)	280	5	Yok
10Cu-SA N <sub>2</sub> 700(280)	700	N <sub>2</sub>	Cu (10)	280	5	Yok
15Cu-SA Hava Ar 700	700	Hava-Ar	Cu (15)	300 280 275 250 225 200	5	Yok
2.5Cu-SA Hava/Ar 700(280)	700	Hava-Ar	Cu (2,5)	280	5	Yok
5Cu-SA Hava/Ar 700(280)	700	Hava-Ar	Cu (5)	280	5	Yok
10Cu-SA Hava/Ar 700(280)	700	Hava-Ar	Cu (10)	280	22,73	Yok
15Cu-SA Hava/Ar 700(280)	700	Hava-Ar	Cu (15)	280	22,73	Yok
15Cu-2,5Zn-SA Hava/Ar 700(280)	700	Hava-Ar	Cu (15) Zn(2,5)	280	5	Yok
15Cu-SA Hava/Ar 700(280)-0,1Huntit	700	Hava-Ar	Cu (15)	280	5	Var
15Cu-SA Hava/Ar 700(225)-0,1Huntit	700	Hava-Ar	Cu (15)	225	5	Var
15Cu-SA Hava/Ar 700(200)-0,1Huntit	700	Hava-Ar	Cu (15)	200	5	Var
15Cu-SA Hava/Ar 700(200)-0,15Huntit	700	Hava-Ar	Cu (15)	200	5	Var
15Cu-SA Hava/Ar 700(200)-0,10MgO	700	Hava-Ar	Cu (15)	200	5	Var
15Cu-SA Hava/Ar 700(200)-0,15Hidrotalsit	700	Hava-Ar	Cu (15)	200	5	Var
10Ni-SA He 600	600	He	Ni(10)	500	5	Yok
10Ni-SA He 600	600	He	Ni(10)	600	5	Yok
10Ni-SA He 600	600	He	Ni(10)	500	5	Var
10Ni-SA He 600	600	He	Ni(10)	600	5	Var
2.5Ni-SA He 600	600	He	Ni(2,5)	600	5	Yok
5Ni-SA He 600	600	He	Ni(5)	600	5	Yok
15Ni-SA He 600	600	He	Ni(15)	600	5	Yok
10Ni-2,5Zn-SA He 600	600	He	Ni(10) Zn(2,5)	600	5	Yok
15Cu-SA Hava/Ar 700	700	Hava-Ar	Cu (15)	600	5	Yok

Tablo 3 ve 4 'te ise deney için kullanılan GC metodunun gaz ve sıvı fazındaki çalışma koşulları verilmektedir.

**Tablo 3.** Gaz ürünler için GC analiz koşulları

<b>Fırın sıcaklığı (°C)</b>	250
<b>Enjeksiyon sıcaklığı (°C)</b>	200
<b>Dedektör tipi ve sıcaklığı (°C)</b>	TCD-250
<b>Kolon basıncı (psi)</b>	3,89
<b>Analiz süresi (dk)</b>	21,85
<b>Taşıyıcı gaz ve hızı (ml/dk)</b>	Ar-50
<b>Ayrılma oranı</b>	1/1

**Tablo 4.** Sıvı ürünler için GC analiz koşulları

<b>Fırın sıcaklığı (°C)</b>	250
<b>Enjeksiyon sıcaklığı (°C)</b>	200
<b>Dedektör tipi ve sıcaklığı (°C)</b>	TCD-250
<b>Kolon basıncı (psi)</b>	3,89
<b>Analiz süresi (dk)</b>	21,85
<b>Taşıyıcı gaz ve hızı (ml/dk)</b>	He-258
<b>Ayrılma oranı</b>	1/50

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

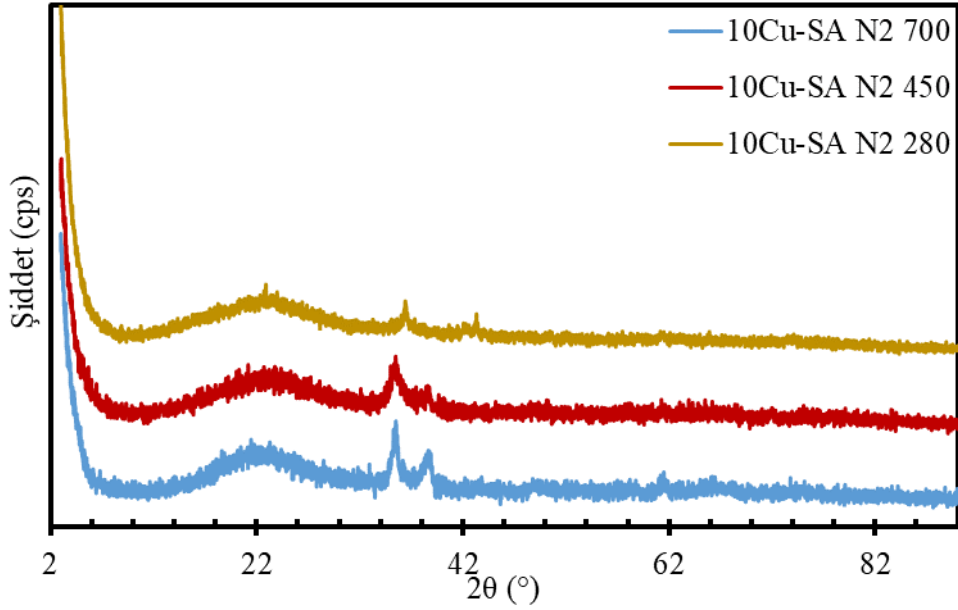
Farklı metal/Si oranlarında, farklı sıcaklıklarda ve farklı gazlar ile ısıtım işlem gören metal yüklü silika aerjel katalizörlere ait karakterizasyon sonuçları (XRD, BET, SEM, ICP ve TGA) ile bu katalizörlerin buharlı alkol reformlama reaksiyonundaki performans sonuçları bu bölümde sırasıyla Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları ve Aktivite Test Sonuçları başlıkları altında verilmektedir.

### 4.1 Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

#### 4.1.1 XRD Sonuçları

Molce %10 bakır yüklenmiş ve farklı ortamlarda ısıtım işlem gören silika aerjellerin karşılaştırmalı X-ışını kırınım desenleri Şekil 2 ve Şekil 3'te verilmektedir. Şekil 4'te 15Cu-SA Hava/Ar 700(280) katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası X-ışını kırınım desenleri

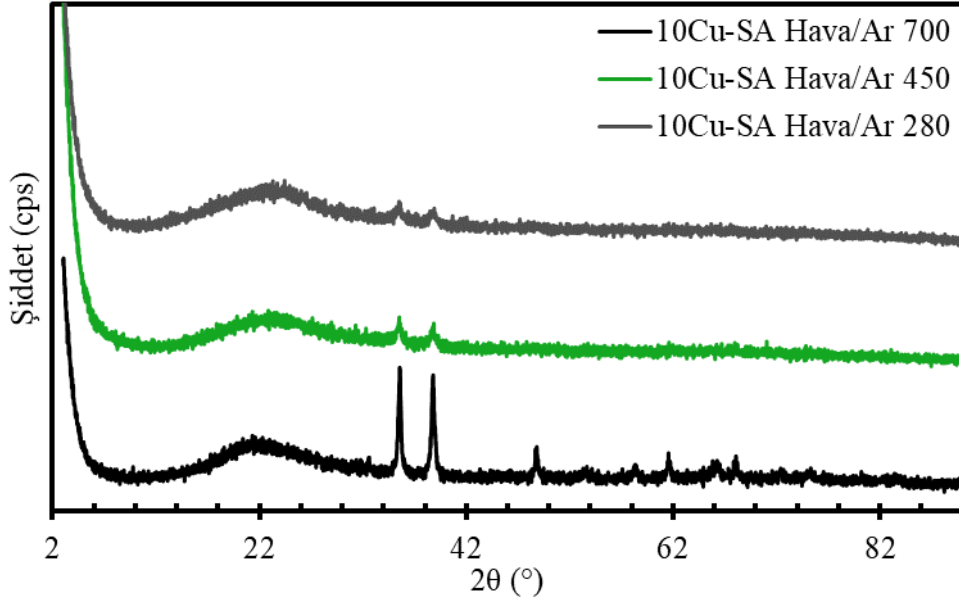
gösterilmektedir. Nikel yüklü ve farklı ortamlarda ısıl işlem gören katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri ise Şekil 5'de görülmektedir.



**Şekil 2.** Azot ortamında, farklı ısıl işlem sıcaklığında sentezlenmiş %10 bakır yüklü silika aerojellerin X-ışını kırınım desenleri

Şekil 2'deki bakır yüklü ve azot ortamında ısıl işleme tabi tutulan silika aerojellerin kırınım desenleri incelendiğinde hepsinde 22,8° 2θ değerinde yayvan bir pik görülmektedir; bu pik amorf yapıdaki silika aerojelin karakteristik pikidir ve literatürdeki silika aerjel desenleri ile uyumludur (Hu vd., 2016). Azot ortamında 280°C'de ısıl işlem gören aerjelde 2θ 33,80, 38,82 ve 60,34°'de pikler gözlenmiştir. Yine azot ortamında 450°C'de ısıl işlem gören aerjelde ise 2θ 35,52, 38,60°'de pikler gözlenmiştir. Son olarak azot ortamında 700°C'de ısıl işlem gören aerjelde ise 2θ 36,5 ve 43,32°'de pikler görülmektedir ve tüm bu pikler CuO'ya aittir. Isıl işlem sıcaklığı 280°C'den 700°C'ye kadar çıkarıldığında CuO'nun karakteristik piki olan 2θ değerlerinde sağa doğru kayma eğilimi gözlenmiştir.

Şekil 3'te bakır yüklenmiş ve hava ortamında farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan silika aerojellerin X-ışını kırınım desenleri verilmektedir.

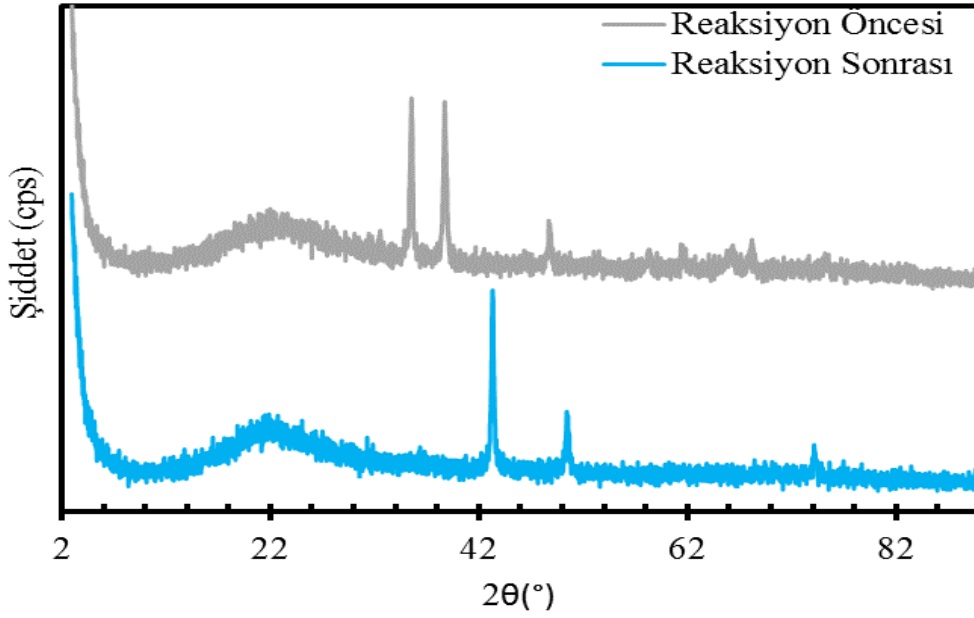


**Şekil 3.** Kuru hava ortamında, farklı ısıl işlem sıcaklığında sentezlenmiş %10 bakır yüklü silika aerogellerin X-ışını kırınım desenleri

Şekil 3 incelendiğinde hava ortamında 280°C’de ısıl işlem gören aerjelde  $2\theta$  35,5 ve 38,9°’de pikler gözlenmiştir. Yine azot ortamında 450°C’de ısıl işlem gören aerjelde ise  $2\theta$  35,52 ve 38,88°’de pikler gözlenmiştir. Bu pikler CuO’ya aittir. Bu değerler 01-080-0076 PDF kart numarası ile verilen bakır oksit X-ışını kırınım verileri ile tutarlıdır. Son olarak azot ortamında 700°C’de ısıl işlem gören aerjelde ise  $2\theta$  36,56, 38,78, 48,82, 58,48, 61,72, 66,26 ve 68,08°’de pikler görülmektedir ve tüm bu pikler yine CuO’ya aittir.

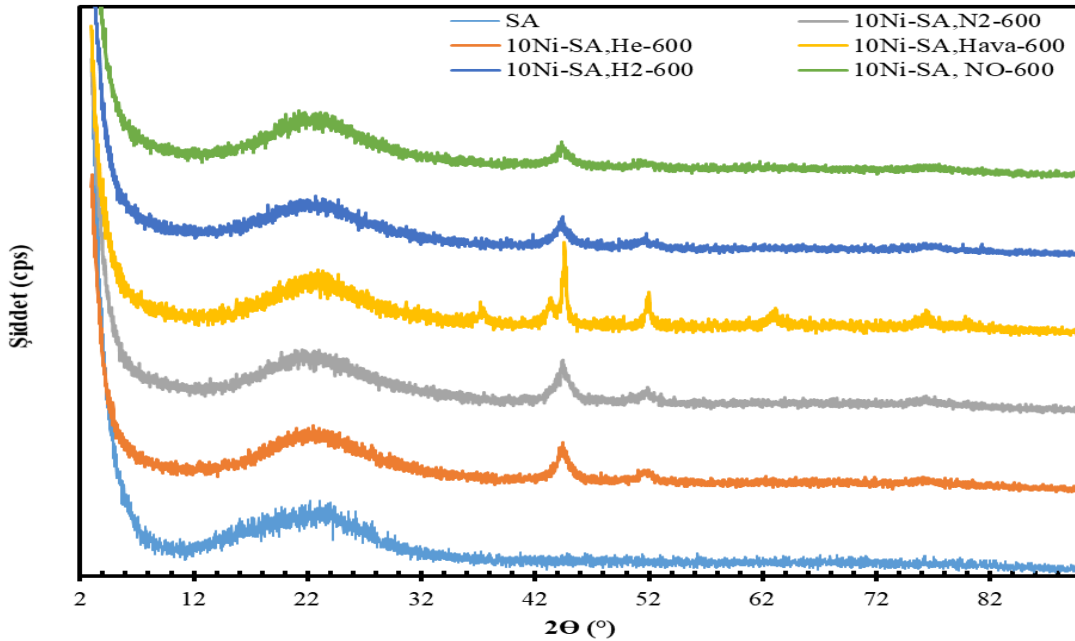
Şekil 2 ve 3 beraber incelendiğinde ise gözlenen CuO piklerinin, silika aerogele başarıyla bakır yüklemesi yapıldığını gösterdiği söylenebilir. Hava ortamında ısıl işlem gören silika aerogel katalizörlerdeki CuO kristal boyutunun artan ısıl işlem sıcaklığıyla beraber arttığı görülmektedir; bu durum yukarıdan aşağıya doğru CuO piklerinin şiddetindeki artışla açıklanmaktadır.

Şekil 4’te 15Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrasında çekilen X-ışını kırınım desenleri verilmektedir. Reaksiyon öncesi katalizörde gözlenen, 35,55, 38,65, 48,74, 58,20, 61,60, 66,20 ve 68,07°’deki pikler bakır okside aittir. Reaksiyon sonrası katalizörde gözlenen 43,34, 50,4 ve 74,08°  $2\theta$  değerlerindeki pikler ise bakıra aittir. Bu iki desendeki fark reaksiyon sonrasındaki katalizörün reaksiyondan önce hidrojen ile CuO parçacıkları Cu metaline indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Diğer bir değişle reaksiyon sonrası katalizörün indirgenmiş halidir. Katalizörün reaksiyon sonrası X-ışını kırınım deseninde herhangi bir karbon pikine rastlanmamıştır.

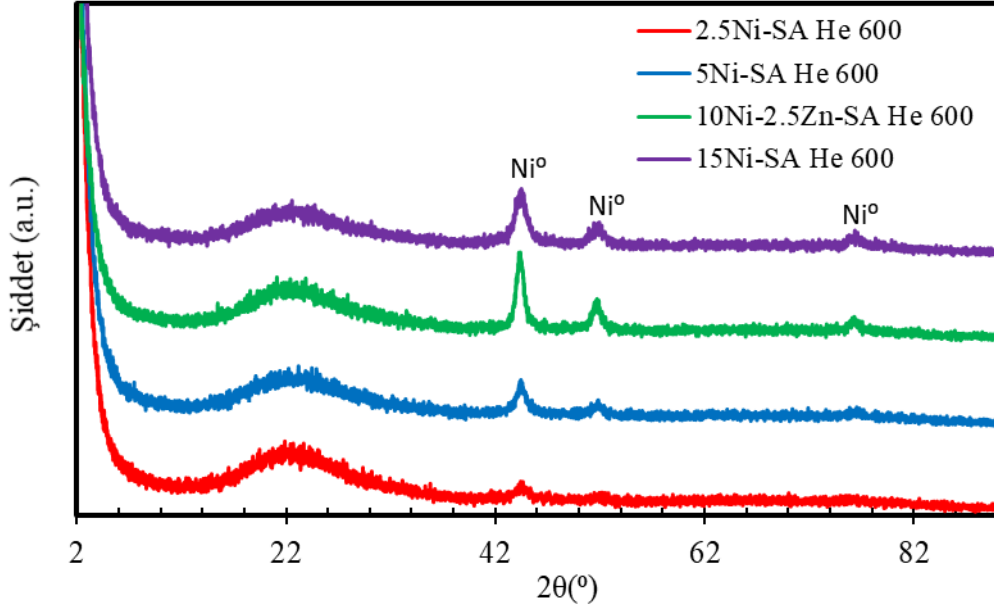


**Şekil 4.** 15Cu-SA Hava/Ar 700 (280) katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası X-ışını kırınım desenleri

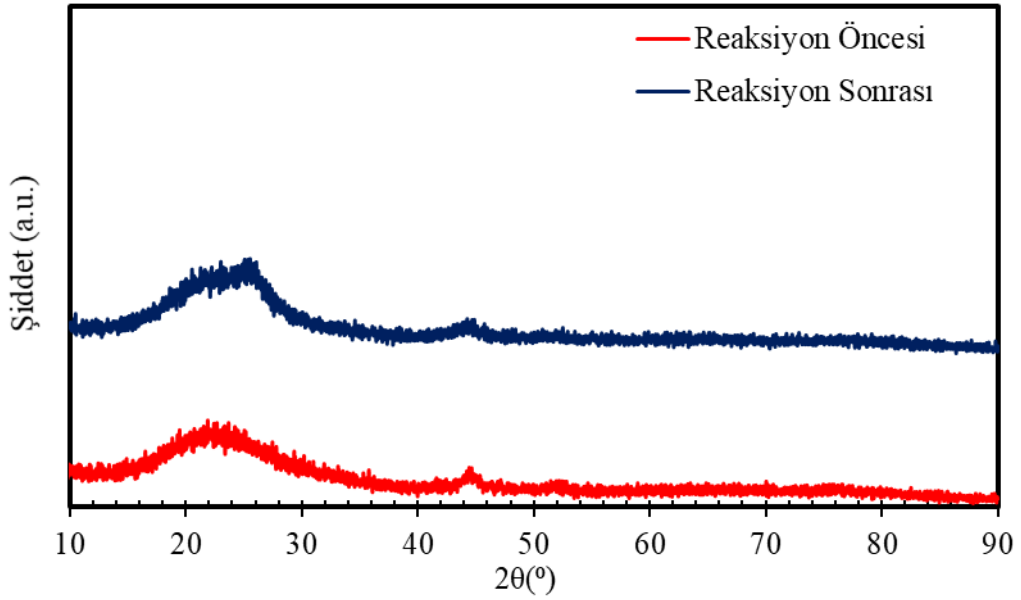
Şekil 5'te %10 nikel yüklenmiş ve 600°C'de farklı ortamlarda ısıl işleme tabi tutulan silika aerogellerin X-ışını kırınım desenleri verilmektedir. Şekil 6'da ise helyum ortamında 600°C'de ısıl işleme tabi tutulan farklı oranlarda nikel yüklenmiş ve nikel çinko yüklenmiş silika aerogellerin X-ışını kırınım desenleri verilmektedir. Şekil 7'de 2.5Ni-SA He 600 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XRD kırınım desenleri gösterilmektedir.



**Şekil 5.** Farklı ortamlarda 600°C'de ısıl işlem gören %10 nikel yüklü silika aerogellerin X-ışını kırınım desenleri



**Şekil 6.** Helyum ortamında  $600^{\circ}\text{C}$ 'de ısıl işlem gören farklı oranlarda nikel ve nikel çinko yüklü silika aerojellerin X-ışını kırınım desenleri



**Şekil 7.** Helyum ortamında  $600^{\circ}\text{C}$ 'de ısıl işlem gören 2.5Ni-SA katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası X-ışını kırınım desenleri

$600^{\circ}\text{C}$ 'de farklı ortamlarda ısıl işleme tabi tutulmuş nikel yüklü aerojellerin kırınım desenlerine bakıldığında (Şekil 5)  $2\theta$  açısı  $22,8^{\circ}$ ,  $44,42^{\circ}$ ,  $51,86^{\circ}$  ve  $76,16^{\circ}$ 'da pikler verdiği görülmektedir.  $22,8^{\circ}$   $2\theta$  değerindeki yayvan pik saf silika aerjelde olduğu gibi silikaya ait

bir piktir. Geriye kalan diğer üç pik ise nikelin karakteristik pikleridir. Bu değerler 01-070-1849 PDF kart numarası ile verilen nikel X-ışını kırınım verileri ile tutarlıdır. 600°C'de hidrojen ile ısıl işlem gören nikel yüklü silika aerogel, 2 $\theta$  açısı 44, 52, 80 ve 81°'de pikler vermiştir. Bu pikler nikel metaline ait karakteristik piklerdir. 600°C'de azot ortamında ısıl işleme tabi tutulmuş nikel yüklü aerogelin kırınım deseni 10Ni-SA He-600 katalizörünün deseni ile aynıdır. 44,44°, 51,96° ve 76,36° 2 $\theta$  değerlerindeki pikler nikel metaline aittir. 600°C'de hava ile ısıl işleme tabi tutulan katalizörün kırınım deseninde yukarıda belirtilen piklere ek olarak 37,22°, 43,42° ve 63,14° 2 $\theta$  değerlerinde pikler gözlenmiştir. Bu pikler nikel oksidin karakteristik pikleridir. Bu değerler 01-089-7131 PDF kart numarası ile verilen nikel oksit X-ışını kırınım verileri ile tutarlıdır. Hava ile ısıl işlem yapılan katalizör hem nikel metali hem de nikel oksit içermektedir. 600°C'de azot monoksit ile ısıl işlem gören nikel yüklü silika aerogel ise 2 $\theta$  açısı 44,64°'de pik vermiştir. Bu pik de yapıdaki nikel metalinin varlığını göstermektedir.

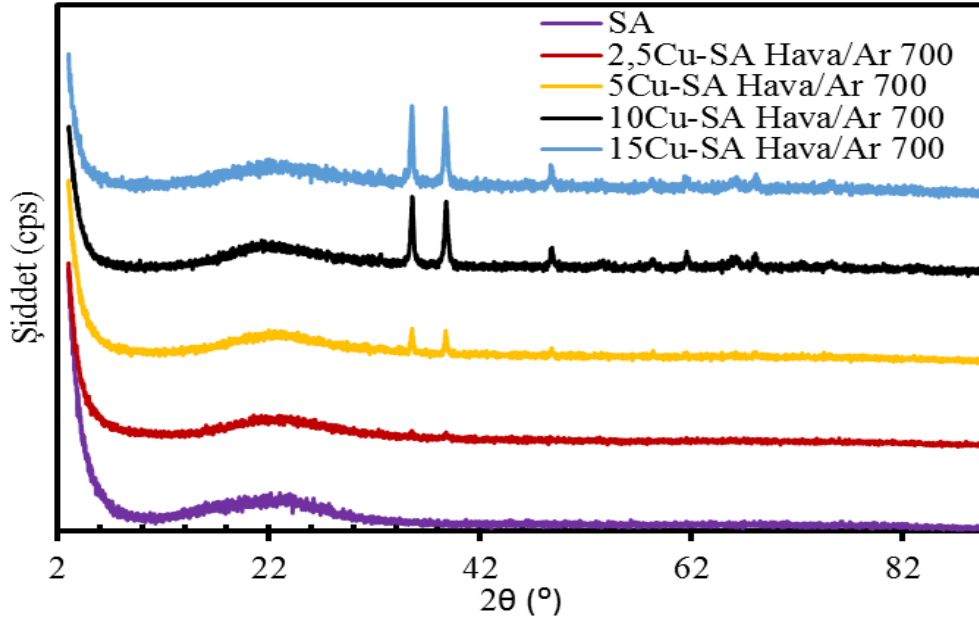
600°C'de helyum ortamında ısıl işleme tabi tutulmuş farklı oranlarda nikel yüklü aerojellerin ve 10Ni-2.5Zn-SA katalizörünün kırınım desenlerine (Şekil 6) bakıldığında 2 $\theta$  açısı 22,8°'deki silika pikine ek olarak, 44,42°, 51,86° ve 76,16°'da pikler verdiği görülmektedir. %2,5 oranında nikel yüklü aerojelde ise 44,42° ve 51,86° 2 $\theta$  değerlerinde pikler gözlenmiştir. Bu gözlenen pikler nikel metaline aittir. 10Ni-2.5Zn-SA katalizörünün X-ışını kırınım deseninde herhangi bir çinko pikine rastlanmamıştır. Bu çinko metalinin katalizörde iyi dağılıma sahip olduğunu göstermektedir

Ayrıca 600°C'de helyum ortamında ısıl işleme tabi tutulmuş %2,5 oranında nikel yüklü aerogelin reaksiyon sonrası kırınım desenine (Şekil 7) bakıldığında silika ve nikel metaline ait pikler görülmektedir. Katalizörün reaksiyon sonrası X-ışını kırınım deseninde 2 $\theta$  açısı 26°'de yeni bir pik oluşumu gözlenmiştir. Bu pik karbona aittir ve bu yüzden pik şiddetlerinde azalma gözlenmiştir.

XRD sonuçları, bütün sentezlenen katalizörlerde saf silika aerogel hariç nikelin silika aerogelin yapısına girdiğini göstermektedir. Helyum ve azot ortamında ısıl işlem görmüş katalizörlerin nikel kristal boyutları hemen hemen aynı iken hava ile ısıl işlem görmüş katalizörün kristal boyutu dört kat daha fazladır. Şekil 5 incelendiğinde hava ortamında ısıl işlem gören nikel yüklü silika aerogelin metal kristal boyutunun diğer ortamlarda ısıl işlem gören katalizörlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Şekil 8'de saf, farklı miktarlarda bakır yüklü silika aerojellerin XRD desenleri verilmektedir.





**Şekil 8.** Saf ve hava ile 700°C'de ısıl işlem gören farklı miktarlarda bakır yüklü silika aerojellerin X-ışını kırınım desenleri

Şekil 8'teki farklı miktarlarda bakır yüklü ve hava ortamında ısıl işleme tabi tutulan silika aerojellerin kırınım desenleri incelendiğinde hepsinde 22,8° 2θ değerinde yayvan bir pik görülmektedir; bu pik amorf yapıdaki silika aerojelin karakteristik pikidir ve literatürdeki silika aerjel desenleri ile uyumludur (Hu vd., 2016). Hava ortamında 700°C'de ısıl işlem gören %2,5 ve %5 bakır yüklü silika aerojellerde sırasıyla 2θ 35,48, 38,86 ve 35,56, 38,74, 48,76, 58,36, 61,57°'de pikler gözlenmiştir. Bu pikler CuO'ya aittir. %2,5 ve %5 bakır yüklü silika aerojellerde olduğu gibi %15 bakır yüklü aerjelde 2θ 35,55, 38,65, 48,74, 58,20, 61,60, 66,20 ve 68,07°'de pikler gözlenmiştir. Bu pikler CuO'ya aittir. Bu değerler 01-089-5898 PDF kart numarası ile verilen bakır oksit X-ışını kırınım verileri ile tutarlıdır. Farklı miktarlarda bakır yüklü silika aerojelin X-ışını kırınım desenleri şekilden de görüldüğü gibi birbirleri ile aynıdır. Şekil 8'den artan metal miktarıyla pik şiddetinin de arttığı görülmektedir.

XRD desenleri ve Scherrer denklemi kullanılarak metal yüklü silika aerjel katalizörlerin kristal boyutları hesaplanmıştır. Kristal boyut hesabı için kullanılan Scherrer denklemi aşağıda verilmiştir:

$$t_{\text{kristal}} = \frac{c\lambda}{B \cos\theta}$$

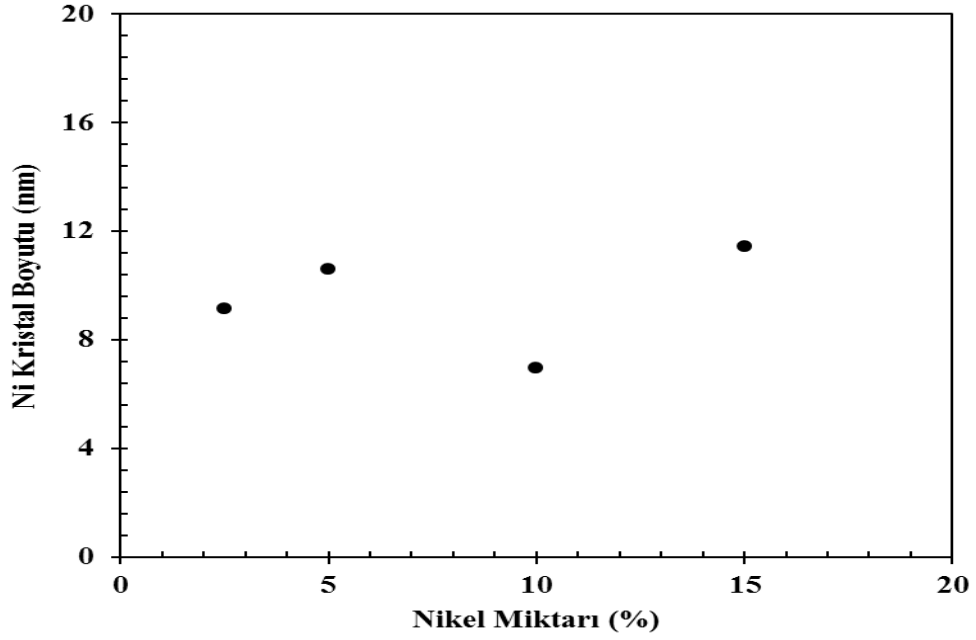
Bu eşitlikte c değeri kristal boyut faktörü olup tüm hesaplamalar için 0,89 olarak alınmış bir sabittir.  $\lambda$ , CuK<sub>α1</sub> ışını kullanıldığı için 0,154 nm boyundaki dalga boyunu, B değeri radyan cinsinden yarı doruk genişliğini (FWHM) ve 2θ ise Bragg açısını temsil etmektedir. Denklemdeki θ değeri radyana dönüştürülmektedir. Farklı ortamda ısıl işlem görmüş bakır,

nikel ve nikel-çinko yüklenmiş silika aerogel katalizörler için hesaplanan bakır oksit ve nikel kristal boyutları Tablo 5'te verilmektedir.

**Tablo 5.** Bakır ve nikel yüklü katalizörler için metal kristal boyutları

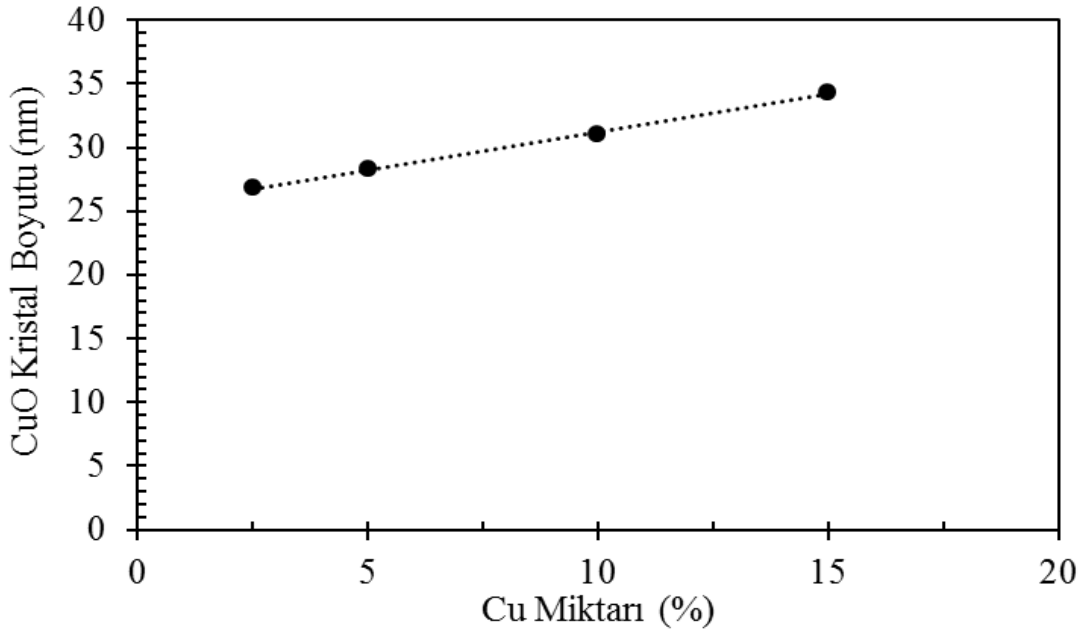
Katalizör	CuO Kristal boyutu (nm)	Katalizör	Ni Kristal boyutu (nm)	NiO Kristal boyutu (nm)
2.5Cu-SA Hava/Ar 700	26,84	10Ni-SA He 600	6,96	-
5Cu-SA Hava/Ar 700	28,28	10Ni-SA N <sub>2</sub> 600	5,41	-
10Cu-SA Hava/Ar 700	31,01	10Ni-SA Hava 600	27,40	14,10
10Cu-SA Hava/Ar 450	14,47	10Ni-SA H <sub>2</sub> 600	6,06	
10Cu-SA Hava/Ar 280	10,33	10Ni-SA NO 600	4,33	
15Cu-SA Hava/Ar 700	34,37	2.5Ni-SA He 600	9,15	-
10Cu-SA N <sub>2</sub> 700	13,09	5Ni-SA He 600	10,6	-
10Cu-SA N <sub>2</sub> 450	6,71	15Ni-SA He 600	11,45	-
10Cu-SA N <sub>2</sub> 280	11,03	10Ni-2.5Zn-SA He 600	8,14	-
		2.5Ni-SA He 600 (Reaksiyon sonrası)	1,9	-

Tablo 5'e bakıldığında bakır yüklü ve hava ortamında ısıl işlem gören silika aerogeller için ısıl işlem sıcaklığındaki artışın bakır oksit kristal boyutunu artırdığı söylenebilir. Bakır yüklü ve azot ortamında ısıl işlem gören aerogeller aynı davranışı göstermemektedir. Hava/Ar ile 700°C'de ısıl işlem gören katalizörlerde metal miktarı arttıkça kristal boyutunun arttığı gözlenmiştir. En yüksek CuO kristal boyutunun molce %15 en düşük CuO kristal boyutunu ise molce %2,5 Cu içeren katalizörlerde elde edilmiştir. Nikel yüklü katalizörlerdeki Ni kristal boyutu incelendiğinde en büyük Ni boyutunun hava ile ve en küçük Ni boyutunun ise NO ile ısıl işleme tabi tutulan nikel yüklü silika aerogellerde olduğu görülmektedir. Ayrıca hava geçirilen katalizörlerin kristal boyutlarının azot geçirilen katalizörlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ve NO ortamında ısıl işlem gören silika aerogellerin kristal boyutları birbirine yakındır. Nikel miktarının artışıyla, nikelin kristal boyutunda da artış gözlemlenmektedir. Şekil 9'da yüzdece farklı nikel miktarlarıyla sentezlenen katalizörlerin nikel kristal boyutlarının karşılaştırılması verilmiştir. Nikel miktarının artışıyla 10Ni-SA He 600 katalizörü hariç, nikelin kristal boyutunda artış gözlemlenmektedir. Ayrıca reaksiyon öncesi ve sonrası nikelin kristal boyutları karşılaştırıldığında, reaksiyon sonrası nikelin kristal boyutunda azalış gözlemlenmiştir (Tablo 5).



**Şekil 9.** Helyum ortamında 600°C'de ısıl işlem gören farklı oranlarda nikel yüklü silika aerojellerin nikel kristal boyutu karşılaştırılması

Son olarak hava ile 700°C'de ısıl işlem gören farklı metal miktarına sahip katalizörlerin kristal boyutu ile metal miktarı arasındaki ilişki Şekil 10'dan görülmektedir. Buna göre artan metal miktarıyla beraber CuO kristal boyutunun giderek arttığı yani bu iki parametrenin doğru orantılı olduğu söylenebilir.

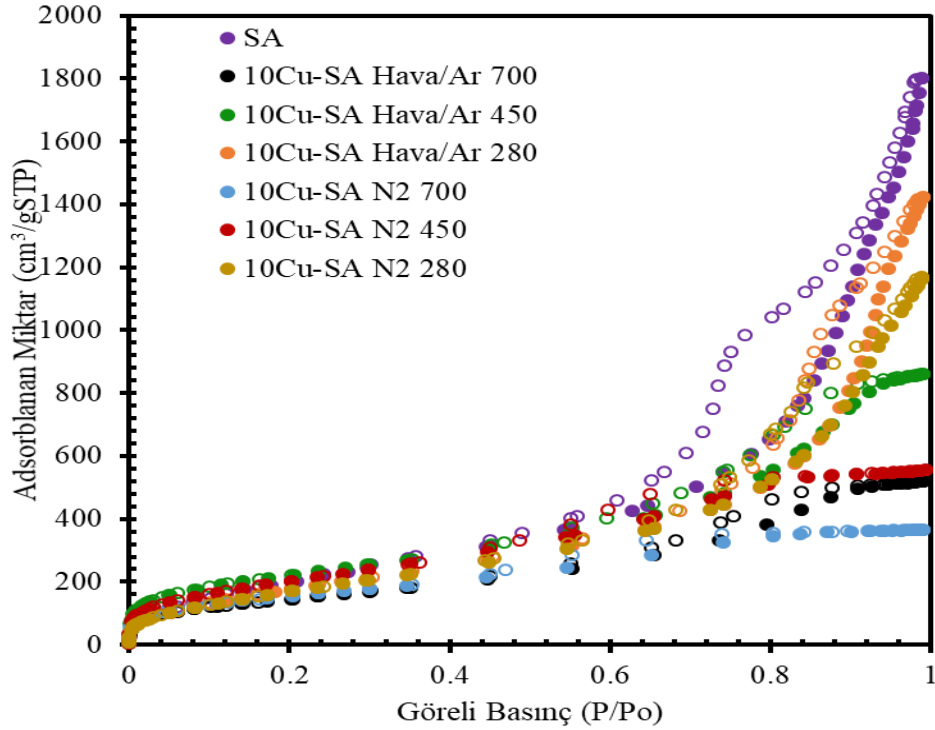


**Şekil 10.** Hava ile 700°C'de ısıl işlem görmüş farklı miktarlarda bakır yüklü silika aerojeller için CuO kristal boyutu-metal miktarı ilişkisi

XRD analiz sonuçları ile farklı ısıl işlem sıcaklıkları ve ısıl işlem ortamları metal yüklü katalizörlerin kristal boyutlarını etkilediği sonucuna varılmıştır.

#### 4.1.2 Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon Analiz (BET) Sonuçları

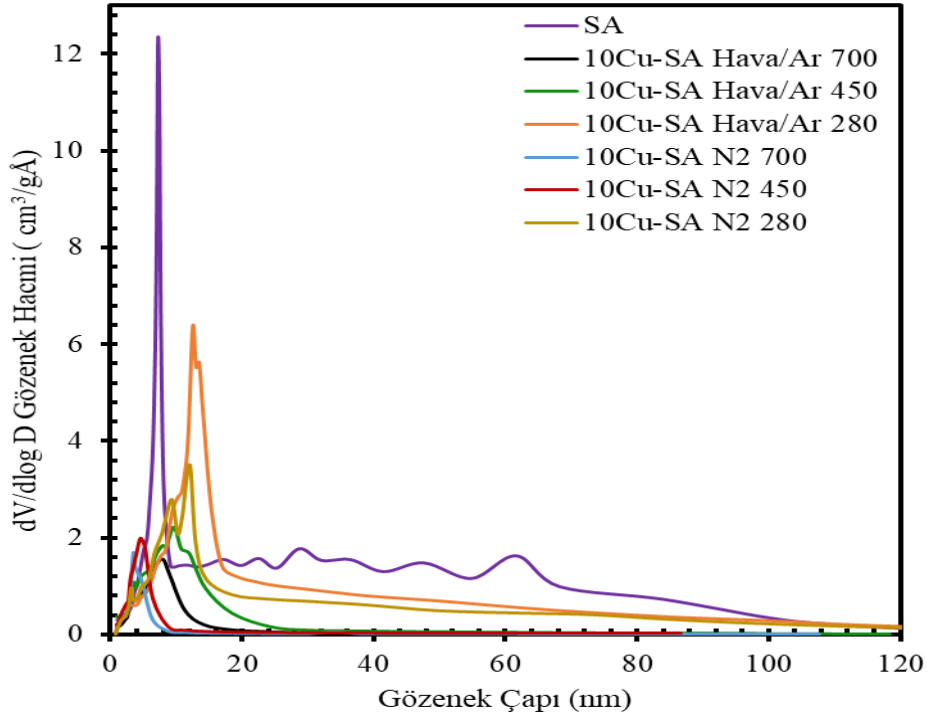
Saf silika aerojel ve farklı ortamda ısıl işlem görmüş %10 bakır yüklenmiş silika aerojel katalizörlerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 11’de görülmektedir.



**Şekil 11.** Saf ve farklı ortamda ısıl işlem görmüş %10 bakır yüklenmiş silika aerojel katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolmuş kareler adsorpsiyon eğrisini, boş kareler desorpsiyon eğrisini temsil etmektedir).

Şekil 11’e bakılarak, sentezlenen katalizörlerin, BDDT (Brauner-Deming-Deming-Teller) sınıflandırmasına göre BET izotermi mezo gözenekli malzemelerin karakteristik izotermi olan Tip IV ile uyum sağladığı görülmektedir. Ayrıca bütün sentezlenen katalizörlerde histeresis gözlenmektedir. Tip 4 izotermdeki bu histeresis, mezo gözeneklerdeki kılcal yoğunlaşmadan ve adsorpsiyon/desorpsiyon mekanizmalarının farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Saf silika arojelde  $P/P_0$  değeri 0,65 iken oluşan histeresis türünün  $H_3$  tipiyle, diğer tüm katalizörlerin ise  $H_1$  histeresis tipiyle uyumlu olduğu görülmektedir. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi saf silika arojelin  $P/P_0$  0,02 gibi küçük değerlerdeyken mikro gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. Saf silika arojelin toplam mikro gözeneklilik yüzdesi % 4,78’dir. Ayrıca adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin

birbirine paralel olmaması silika aerjeldeki gözenek boyut dağılımının düzenli olmadığını düşündürmektedir. Öte yandan  $H_1$  histeresis tipine sahip malzemelerde gözenek boyut dağılım aralığı daha dardır ve bu durum Şekil 12'deki bakır yüklü numunelerin gözenek boyut dağılım grafikleriyle uyumlu bir sonuçtur. Bakır parçacıklarının mezo gözeneklere yerleşmesi, mezo gözenek yüzdesinin azalmasına, mikro gözeneklilik yüzdesinin artmasına neden olmuştur. Örneğin hava ile ısıl işleme tabi tutulan silika aerjeldeki mikro gözeneklilik %4,78'den %13,88'lere, azot ile ısıl işleme tabi tutulan silika aerjelin mikro gözenekliliği ise %4,78'den %21,62'lere kadar yükselmiştir ve bu durum Tablo 6'da görülmektedir. Bakır metalinin yapıya yüklenmesi ile artan gözenek boyutu, BET izotermelerinin biraz sağa kaymasına sebep olmuştur. Ayrıca silika aerjelde gözlenen histeresis açıklığının bakır yüklü numunelerde biraz daha daraldığı görülmektedir. Hava ve azot ortamında ısıl işlem gören bakır yüklü silika aerjellerin fiziksel özellikleri karşılaştırıldığında aynı sıcaklıkta azot ortamında ısıl işlem gören aerjellerde, hava ortamında ısıl işlem gören aerjellerdekenden daha fazla mikro gözenekliliğe sahip olduğu söylenebilir. Hava ve azot ortamında ısıl işlem görmüş bakır yüklü aerjellerin yüzey alan değerleri aynı sıcaklık için birbirlerine yakınen gözenek çapı değerlerinde farklar gözlenmiştir.



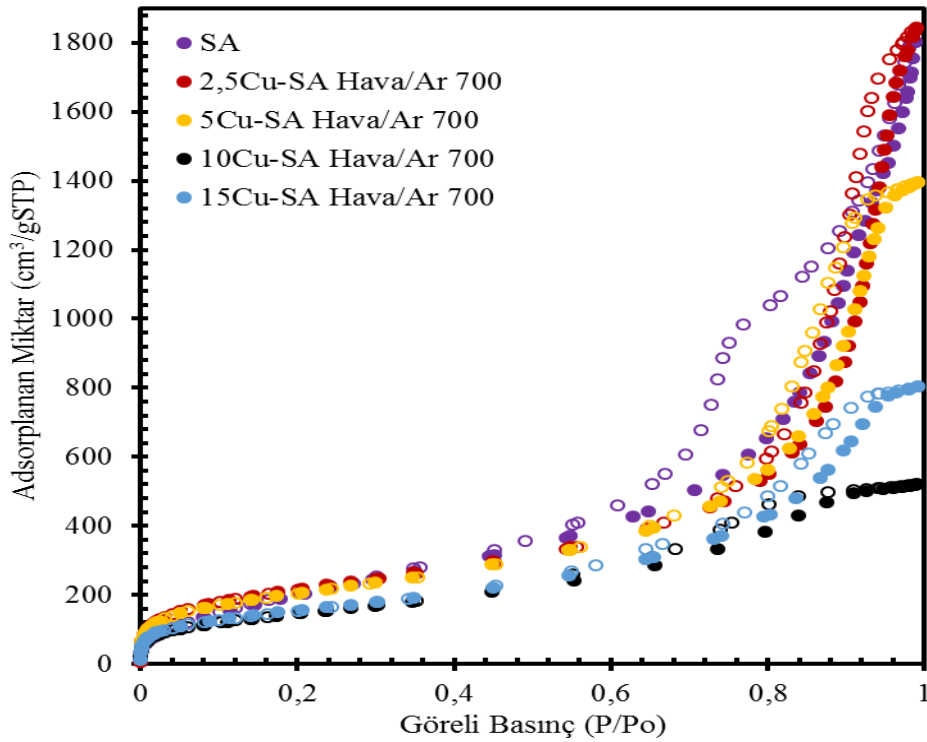
**Şekil 12.** Saf ve farklı ortamlarda ısıl işlem gören %10 bakır yüklenmiş silika aerjel katalizörlerin gözenek boyut dağılımı

Tablo 6'da hava ve azot ortamında farklı sıcaklıklarda ısıl işlem gören ve farklı miktarlarda bakır yüklü silika aerjellerin fiziksel özellikleri verilmektedir.

**Tablo 6.** Bakır yüklü ve saf silika aerojel katalizörlerin fiziksel özellikleri

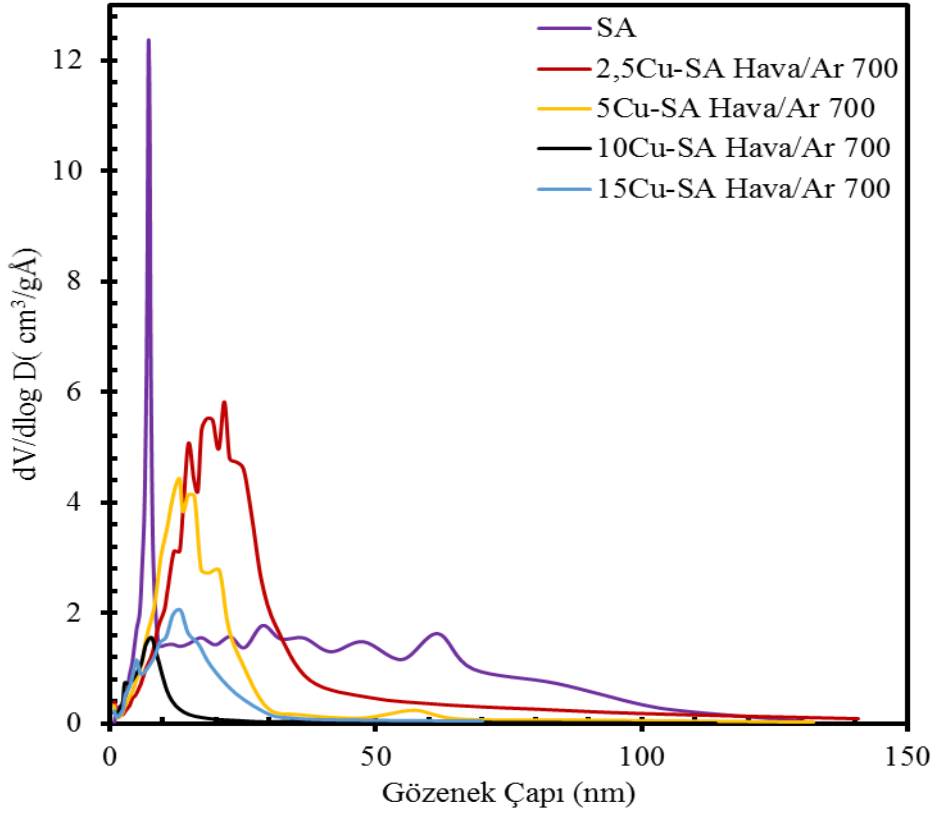
Katalizör	Çok Noktalı BET Yüzey Alanı, (m <sup>2</sup> /g)	BJH Desorpsiyon Gözenek Hacmi, (cc/g)	BJH Desorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, (nm)	Mikro gözeneklilik, %
Saf Silika Arojel	814,66	3,31	8,60	4,78
10Cu-SA Hava/Ar 280	696,29	2,20	8,48	6,28
10Cu-SA N <sub>2</sub> 280	679,16	1,81	6,94	6,49
10Cu-SA Hava/Ar 450	798,92	1,35	9,60	13,37
10Cu-SA N <sub>2</sub> 450	761,55	0,87	4,48	17,24
2,5Cu-SA Hava/Ar 700	785,55	2,87	9,10	6,89
5Cu-SA Hava/Ar 700	744,50	2,17	7,50	8,60
10Cu-SA Hava/Ar 700	535,35	0,82	4,16	13,88
10Cu-SA N <sub>2</sub> 700	562,90	0,59	5,15	21,62
15Cu-SA Hava/Ar 700	568,12	1,24	5,66	9,96

Şekil 13'de ise kuru hava ile 700°C'de ısıl işlem gören farklı oranlarda Cu içeren silika arojellerin saf silika aerojel ile karşılaştırmalı azot adsorpsiyon/desorpsiyon grafiği verilmiştir.



**Şekil 13.** Saf ve hava ile 700°C'de ısıl işlem görmüş farklı miktarlarda bakır yüklenmiş silika aerojel katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolu kareler adsorpsiyon eğrisini, boş kareler desorpsiyon eğrisini temsil etmektedir).

Şekil 13'e bakılarak saf aerojeldeki Tip IV izotermnin metal yüklemesiyle de korunduğu fakat Histeresis tipinin metal yüklemesiyle  $H_3$ 'ten  $H_1$ 'e kaydığı görülmektedir.  $H_1$  tipi histeresiste birbirine yakın olan adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri, metal yüklenen katalizörlerde saf aerojela göre daha düzenli bir gözenek boyut dağılımı olduğunu düşündürmektedir. Metal yüklemesiyle birlikte silika aerojelin yüzey alanının düşmesi beklenen bir sonuçtur. %2,5 ve %5 bakır yüklü katalizörlerde olduğu gibi %10 ve %15 bakır yüklü aerojellerin yüzey alanları birbirine yakındır (Tablo 6). Metal miktarı artıkça mikro gözeneklilik yüzdesinde bir artış gözlenmiştir. Fakat %15 bakır yüklü aerojelin mikro gözeneklilik yüzdesinin %10 bakır yüklüye göre daha azdır. Bu durum bakır oksit parçacıklarının %10 metal yüklü katalizördekinden daha az olarak mezo ve makro gözeneklere yerleştiğini, hatta bir kısmının da mikro gözeneklere yerleşmiş olabileceğini düşündürmektedir. %15 bakır yüklü katalizörün gözenek boyut dağılım grafiğine bakıldığında (Şekil 14) 4,94 ve 13,24 nm'de iki pik verdiği görülmektedir yani bu katalizörde gözenek boyut dağılımı tek tip değildir. Bu durum Şekil 13'deki %15 bakır yüklü katalizörün histeresis açıklığıyla uyumlu bir sonuçtur ve ortalama olarak %10 bakır yüklü katalizörden daha geniş gözenek çapına sahiptir. Bu durum bakır metalinin %15'lik ve %10'luk katalizörlerde hem mezo hem makro gözeneklere yerleştiğini düşündürmektedir ve Tablo 6 ile uyumlu bir sonuçtur; %15 bakır yüklü katalizörün ortalama gözenek çapı 5,66 nm iken %10 bakır yüklü katalizörün 4,16 nm'dir. Şekil 13'e bakıldığında sentezlenen %2,5 ve %5 bakır içeren katalizörlerin de Tip IV izotermine sahip oldukları görülmektedir. %2,5 Cu içeren katalizörde  $P/P_0$  değeri 0,74 iken oluşan ve %5 Cu içeren katalizörde  $P/P_0$  değeri 0,72 iken oluşan histeresis türünün diğer katalizörlerde olduğu gibi  $H_1$  histeresis tipiyle uyumlu olduğu görülmektedir. %2,5 Cu içeren katalizörün toplam mikro gözeneklilik yüzdesi %6,89'dur. Bu değer %5 Cu içeren katalizör için ise %8,60'tır. Adsorpsiyon/desorpsiyon eğrilerinin paralel olması ve  $H_1$  tipi histeresis, bu katalizörlerde gözenek boyut dağılımının düzenli ve dar bir aralıkta olduğunu düşündürmektedir. Bu düşünce Şekil 14'deki gözenek boyut dağılım grafiğiyle desteklenmektedir.

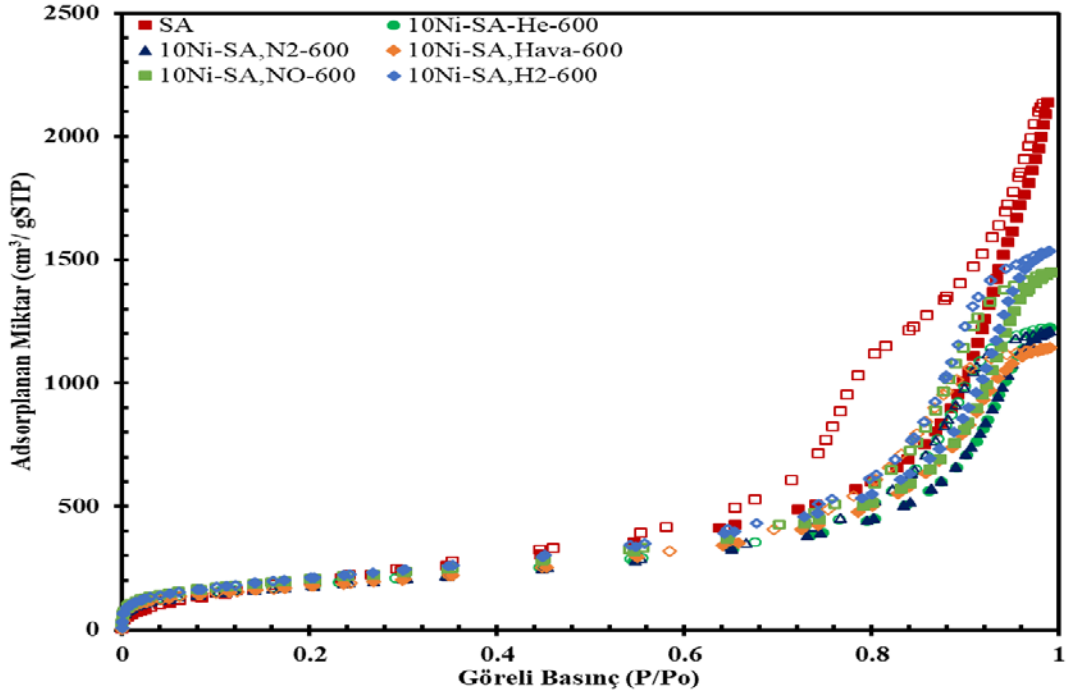


**Şekil 14.** Saf ve farklı miktarlarda bakır yüklü silika aerojellerin gözenek boyut dağılımı

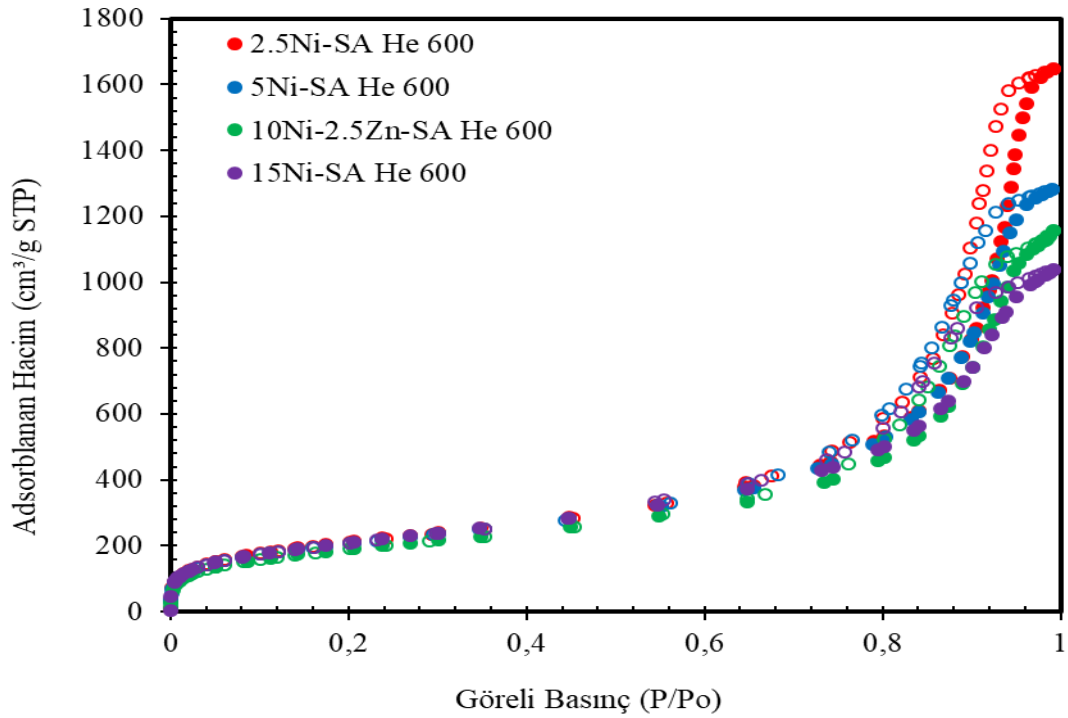
Şekil 14'e bakıldığında bakır parçacıklarının daha çok silika aerjeldeki mezo gözeneklere yerleşerek yapıdaki mevcut mikro gözenekliliği artırdığı söylenebilir. Örneğin saf silika aerjeldeki mikro gözeneklilik %4,78 iken %2,5 Cu yüklemesiyle katalizörün mikrogözenekliliği %6,89'a, %5 Cu yüklemesiyle ise %8,60'a yükselmiştir (Tablo 6). %2,5 Cu içeren katalizördeki metal miktarı %5'e çıkartıldığında yüzey alanı, gözenek hacminde azalma gözlenmiştir. Bu durum metalin gözeneklerini tıkadığını düşündürmektedir.

Şekil 15'de farklı ortamda ısıl işlem görmüş %10 nikel yüklenmiş ve Şekil 16'da helyum ortamında farklı miktarlarda nikel yüklü silika aerjel katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri verilmektedir.





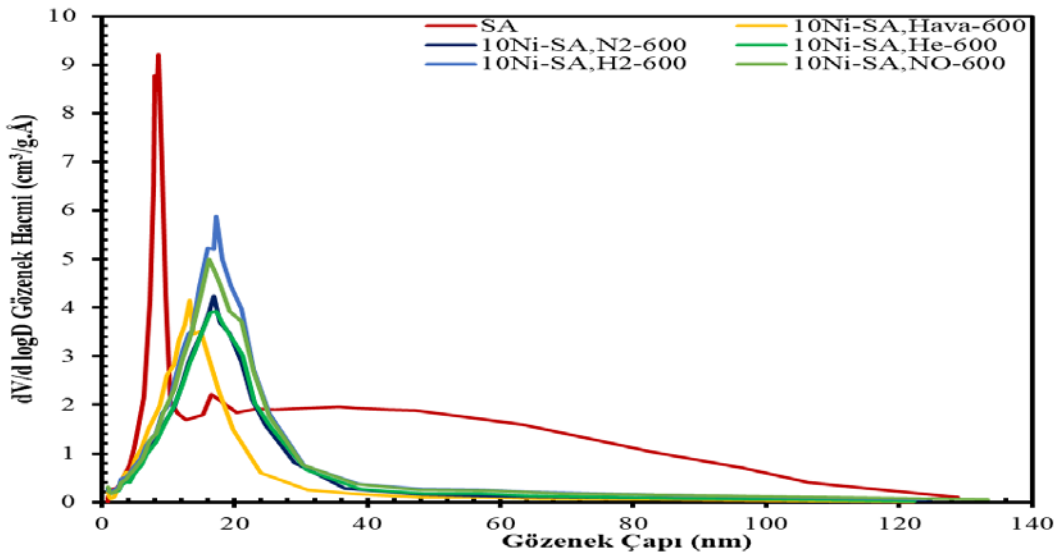
**Şekil 15.** Saf ve farklı ortamda ısıl işlem görmüş %10 nikel yüklenmiş silika aerojel katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolü kareler adsorpsiyon eğrisini, boş kareler desorpsiyon eğrisini temsil etmektedir).



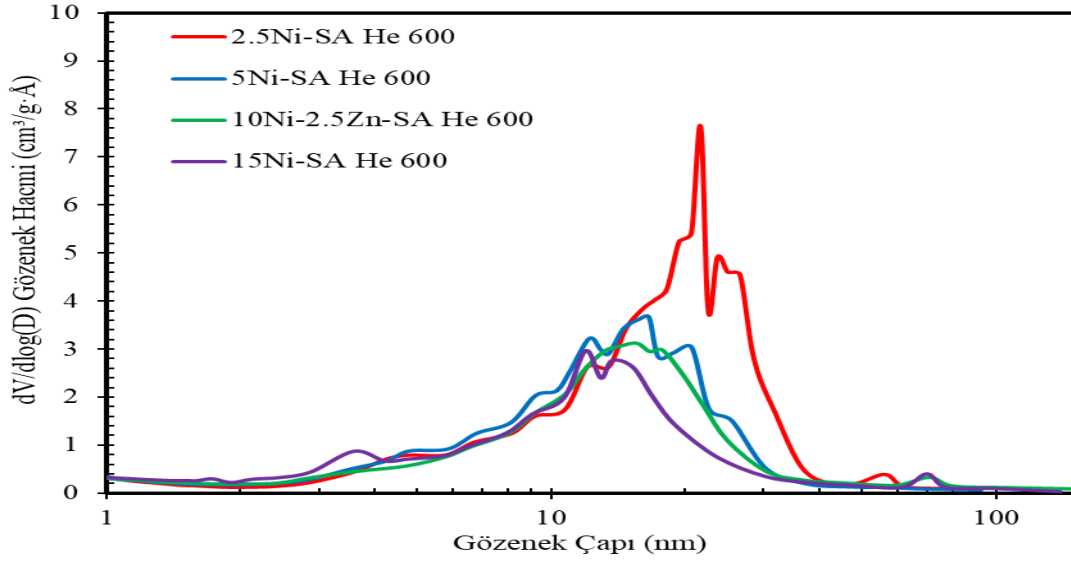
**Şekil 16.** Helyum ortamında ısıl işlem görmüş farklı miktarda nikel ve nikel-çinko yüklenmiş silika aerojel katalizörlerinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (dolü kareler adsorpsiyon eğrisini, boş kareler desorpsiyon eğrisini temsil etmektedir).

Şekil 15 ve 16'ya bakılarak, sentezlenen katalizörlerin BET izotermelerinin mezo gözenekli malzemelerin karakteristik izotermi olan Tip IV ile uyum sağladığı görülmektedir. Ayrıca bütün sentezlenen katalizörlerde histeresis gözlenmektedir. Saf silika aerjelde  $P/P_0$  değeri 0,65 iken oluşan histeresis türünün  $H_3$  tipiyle, helyum ve azot ile ısıtılmış katalizörlerde  $P/P_0$  değeri 0,75 iken oluşan histeresis türünün  $H_1$  tipiyle ve hava ile ısıtılmış katalizörün  $P/P_0$  değeri 0,69 iken oluşan histeresis türünün yine  $H_1$  tipiyle uyum sağladığı görülmektedir. Ayrıca NO ve  $H_2$  gazlarıyla ısıtılmış aerjellerin ise  $P/P_0$  değeri 0,74 iken  $H_1$  tipi histeresis oluşturduğu görülmektedir. Farklı miktarda nikel ve nikel-çinko yüklenmiş silika aerjel katalizörlerinin histeresis türü  $H_1$  tipiyle uyumludur.

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminde saf silika aerjelin  $P/P_0$  0,02 gibi küçük değerlerdeyken mikro gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. Toplam mikro gözeneklilik yüzdesi % 4,78'dir. Ayrıca adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin birbirine paralel olmaması ve aralarında geniş sayılabilecek bir boşluk olması silika aerjeldeki gözenek boyut dağılımının düzenli olmadığını düşündürmektedir. Öte yandan  $H_1$  histeresis tipine sahip malzemelerde gözenek boyut dağılım aralığı daha dardır ve bu durum Şekil 17 ve 18'deki nikel yüklü numunelerin gözenek boyut dağılım grafikleriyle uyumlu bir sonuçtur. Aerjeldeki mikro gözenekliliğin metal yüklemesiyle arttığı Şekil 12'ye bakılarak çıkartılabilecek bir sonuçtur. Bu durumu Tablo 7'den takip edecek olursak saf silika aerjelde % 4,78 olan mikro gözenekliliğin nikel yüklemesiyle % 9,78'e kadar çıktığı görülmektedir. Nikel metallerin mezo gözeneklere yerleşmesi, mezo gözenek yüzdesinin azalmasına, mikro gözeneklilik yüzdesinin artmasına neden olmuştur. Nikel metalinin yapıya yüklenmesiyle artan gözenek boyutu, BET izotermelerinin biraz sağa kaymasına sebep olmuştur. Ayrıca silika aerjelde gözlenen histeresis açıklığının nikel yüklü numunelerde biraz daha daraldığı görülmektedir.



Şekil 17. Saf ve farklı ortamlarda ısıtılmış % 10 nikel yüklenmiş silika aerjel katalizörlerin gözenek boyut dağılımı



**Şekil 18.** Helyum ortamında ısıl işlem görmüş farklı miktarlarda nikel ve nikel-çinko yüklenmiş silika aerogel katalizörlerin gözenek boyut dağılımı

Şekil 17 ve 18’de saf, farklı ortamda ısıl işlem görmüş ve farklı miktarlarda nikel yüklenmiş silika aerogeller için gözenek boyut dağılım grafiği verilmiştir. BJH metodunda  $0,35 < P/P_0 < 0,99$  aralığındaki mezo gözenek bölgesi temel alınmıştır. Şekil 17 ve 18’deki gözenek boyut dağılım grafiğinden saf silika aerogelin temel olarak ortalama 8-9 nm çapında mezo gözeneklere, bunun yanında makro ve az da olsa mikro gözeneklere de sahip olduğu görülmektedir. Temel ve baskın olan gözenek çeşidi mezo gözenektir ve bu durum Şekil 15 ve 16’daki Tip IV izotermiyle uyumludur. Gözenek boyut dağılım grafiğinde mezo ve makro gözeneklilik bölgelerindeki piklerin varlığı, gözenek boyut dağılımının geniş aralıkta olduğunu yani düzenli olmadığını doğrular niteliktedir ve bu durum Şekil 15’deki  $H_3$  tipi histeresis açıklığı ile uyumlu bir sonuçtur.

10Ni-SA He 600 katalizörün gözenek boyut dağılım grafiğine bakıldığında saf silika aerogele kıyasla yapıya metal yüklendiğinde ortalama gözenek boyutunun biraz daha büyüdüğü ve belirgin olarak mezo gözenekli bölgede pik verdiği görülmektedir. Bu pike bakılarak nikelin silika aerogelin 16 nm’den daha küçük olan mezo gözeneklerine ve 50 nm’den daha büyük olan makro gözeneklerine yerleştiği söylenebilir. Saf silika aerogel gibi nikel yüklü silika aerogellerde de mezo gözenekliliğe kıyasla az da olsa mikro ve makro gözeneklilik de görülmektedir. 10Ni-SA  $N_2$  600 katalizörün gözenek boyut dağılımı hemen hemen 10Ni-SA He 600 katalizörün gözenek boyut dağılımı ile aynıdır. 10Ni-SA  $N_2$  600’ün ortalama gözenek çapı 16,92 nm’dir. 10Ni-SA Hava 600 katalizörün gözenek boyut dağılımı benzer davranış göstermektedir (Şekil 17). Ama ortalama gözenek çapı 13,19 nm’dir. 10Ni-SA  $NO$  600’ün ve 10Ni-SA  $H_2$  600’ün ise ortalama gözenek çapı sırayla 16,09 ve 17,28 nm’dir. Nikel yüklenmesi ile silika aerogelin mezo gözeneklilik yapısı korunmuştur. Şekil

15'deki BET izotermiyle (Tip IV) uyumluluk göstermektedir. Saf silika aerojele nikel metali yüklendiğinde gözenek boyut dağılımının daha düzenli bir şekil aldığı gözlenmiştir. H<sub>2</sub> ve NO ısıtma işlemi gören Ni yüklü silika arojellerin gözenek boyut dağılımları hava ortamında ısıtma işlemi dışındaki Ni yüklü silika arojellerle aynı gözenek boyut dağılım davranışı göstermiştir. Nikel miktarının artması ile gözenek dağılımı daha düşük gözenek çaplarına kaymaktadır (Şekil 18).

Tablo 7'de farklı ortamlarda 600°C'de ısıtma işlemi tabii tutulan %10 nikel yüklü ve helyum ortamında farklı miktarlarda nikel yüklü silika arojellerin fiziksel özellikleri verilmektedir.

**Tablo 7.** Sentezlenen nikel yüklü katalizörlerin fiziksel özellikleri

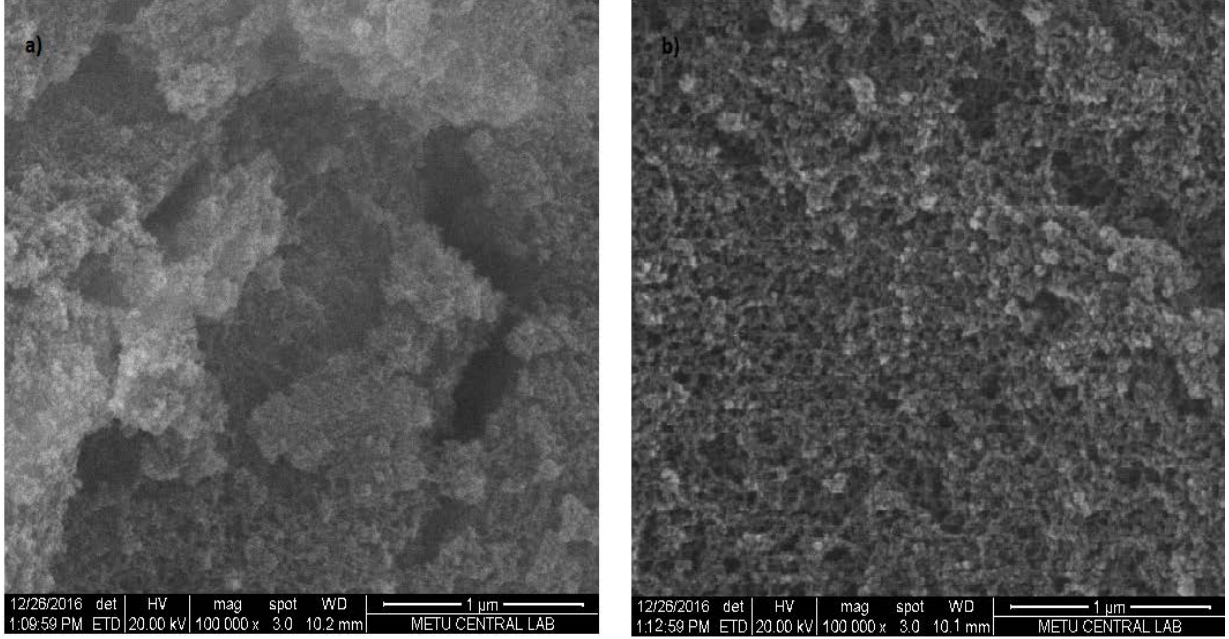
Katalizör	Çok Noktalı BET Yüzey Alanı, (m <sup>2</sup> /g)	BJH Desorpsiyon Gözenek Hacmi, (cc/g)	BJH Desorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, (nm)	Mikro gözeneklilik, %
Saf Silika Aerojel	814,66	3,31	8,60	4,78
10Ni-SA He 600	654,20	1,91	17,00	9,78
10Ni-SA N <sub>2</sub> 600	647,55	1,89	16,92	9,41
10Ni-SA Hava 600	640,45	1,78	13,19	9,62
10Ni-SA H <sub>2</sub> 600	770,50	2,39	17,28	7,87
10Ni-SA NO 600	733,25	2,26	16,09	8,52
2.5Ni-SA He 600	757,40	2,55	8,51	6,48
5Ni-SA He 600	741,98	2,00	6,73	8,20
15Ni-SA He 600	751,64	1,62	5,57	10,6
10Ni-2.5Zn-SA He 600	679,96	1,8	6,66	8,70

Tablo 7'ye bakarak saf ve nikel yüklü silika arojellerin karşılaştırması yapıldığında nikel yüklemesiyle beraber silika arojelin yüzey alanında bir azalma olduğu; aynı zamanda BJH desorpsiyon gözenek hacmi değerlerinde de bir düşüş olduğu görülmektedir. Nikel yüklemesiyle birlikte silika arojeldaki mikro gözeneklilik miktarında da bir artış gözlenmektedir. Bu durum nikelin silika arojelin nispeten küçük mezo gözeneklerine yerleştiğini göstermektedir ve Şekil 17 ve 18'deki gözenek boyut dağılım grafikleriyle uyumlu bir sonuçtur.

Nikel yükleme miktarının artmasıyla Tablo 7'ye bakılarak yüzey alanında ve ortalama gözenek çapında azalış gözlemlenmektedir. Bu sonuç katalizörlerin gözenek boyut dağılımı grafiğiyle uyumludur. Nikel miktarının azalmasıyla ortalama boyut dağılımı daha küçük mezogözeneklere kaymaktadır. Nikel miktarının artması ile gözenek hacminde azalma gözlenmiştir. Bu da gözeneklerin metal ile tıklandığını göstermektedir.

#### 4.1.3 Taramalı Elektron Mikroskop Analiz (SEM) Sonuçları

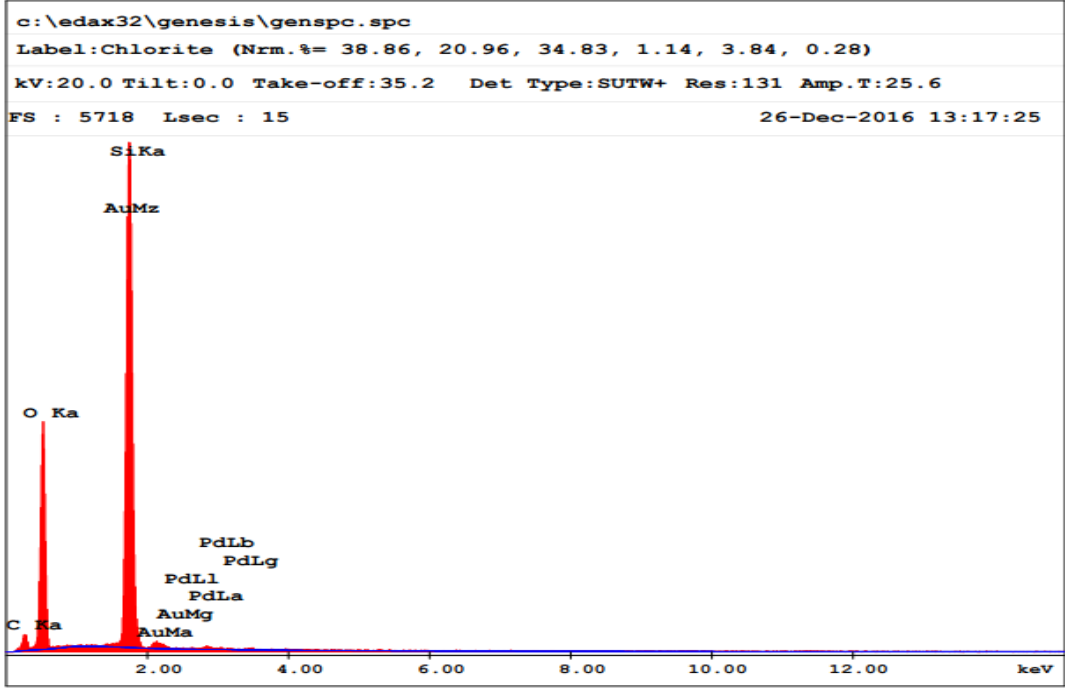
Saf silika aerojelden yüksek enerjili elektronlar geçirilerek oluşturulan ve silika aerojelin topografisine dair bilgi veren SEM görüntüsü Şekil 19'da görülmektedir.



Şekil 19. Saf silika aerojelin SEM görüntüleri

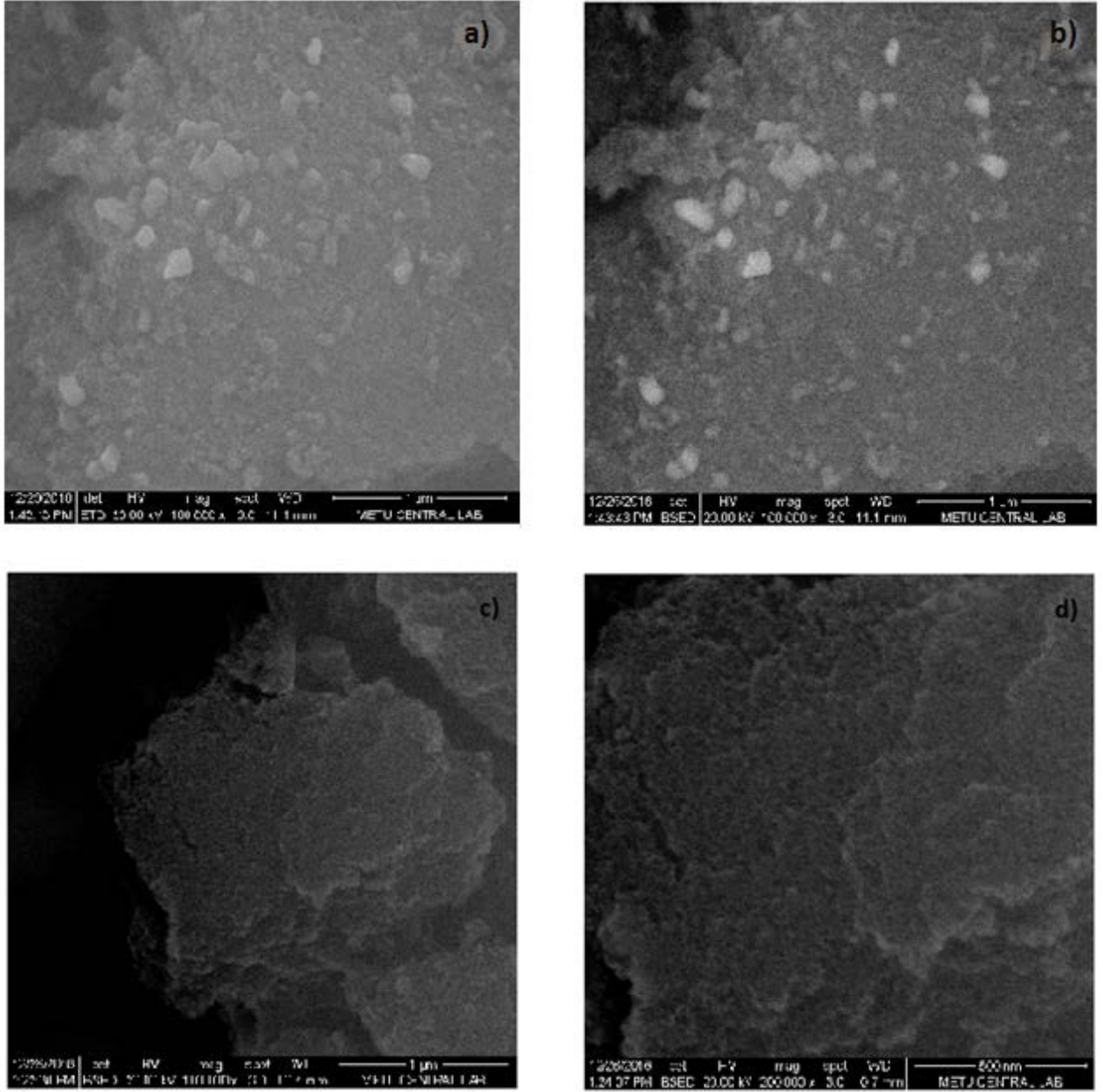
Şekil 19'dan anlaşılacağı üzere silika aerojelin boşluklu gözenek yapısı görülmektedir. Bu gözenek boşlukları yapıdaki farklı boyutlardaki gözenekleri temsil etmektedir ve bu sonuçlar gözenek boyut dağılım ve izoterm grafikleri ile örtüşmektedir. Bu çalışmada sentezlenen bütün saf silika aerojellerin SEM görüntüleri birbirleriyle uyumludur. Görüntülerin uyumlu olması sentezlenen silika aerojellerin tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.

Şekil 20'ye bakılarak silika aerojelin yapısında Si, C ve O elementleri bulunduğu söylenebilir. SEM görüntüsü çekilmeden önce Au ve Pd elementleri ile örneklerin kaplanması nedeniyle görülmektedir. %36 civarında olan Si oranı ICP (Bölüm 4.1.4) sonuçlarıyla uyumludur. Karbon elementi ise teyipten gelmektedir.



Şekil 20. Saf silika aerojele ait EDX spekturumu

Şekil 21’de ise hava ve azot ortamında 450°C’de ısıl işleme tabi tutulan bakır yüklü silika aerojellerin SEM görüntüleri verilmektedir.

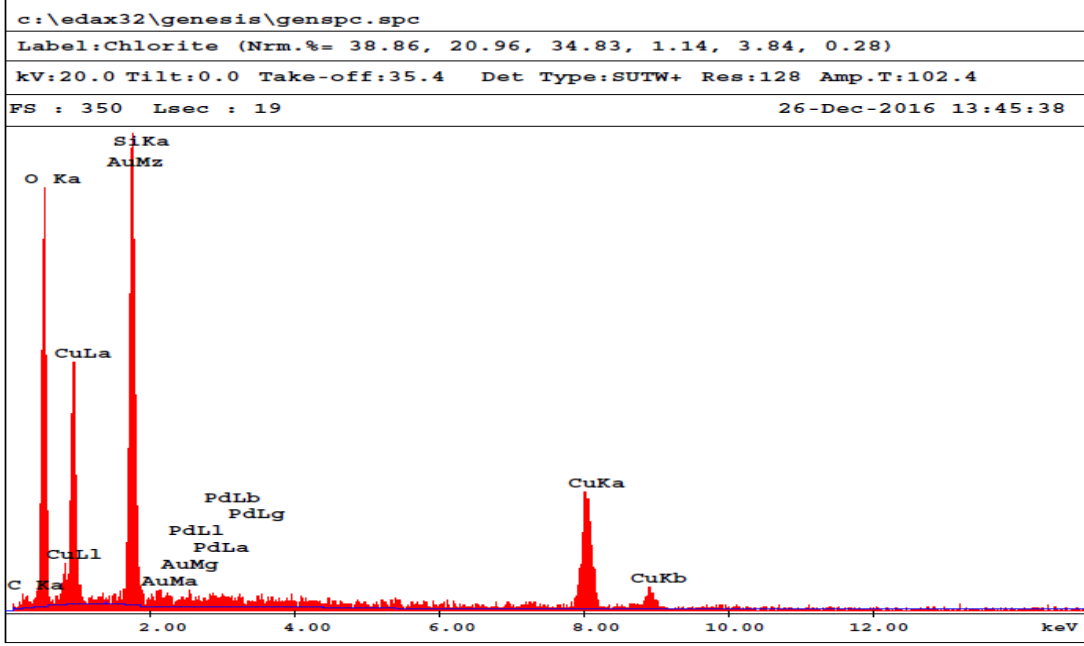


**Şekil 21.** %10 Cu yüklü ve 450°C'de **a)**hava ortamında SEM görüntüsü (100 000 büyütme), **b)**hava ortamında elektron geri saçılma (backscattering) görüntüsü (100 000 büyütme), **c)**azot ortamında elektron geri saçılma görüntüsü (100 000 büyütme), ve **d)** azot ortamında elektron geri saçılma görüntüsü (200 000 büyütme)

Şekil 21.a'da hava ortamında 450°C'de kalsine edilen %10 Cu yüklü katalizörün SEM görüntüsü, Şekil 21.b'de ise a'da gözükken yerin elektron geri saçılma (backscattering) görüntüsü veilmektedir. Şekil 21 b incelendiğinde görüntüdeki parlak alanların Cu kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Bu inceleme tekniğinin bakırın katalizördeki dağılımını gösterdiği söylenebilir. Elektron geri saçılma görüntüleri, bakır parçacıklarının numunede homojen olmayan bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Şekil 21c ve d'ye bakıldığında ise

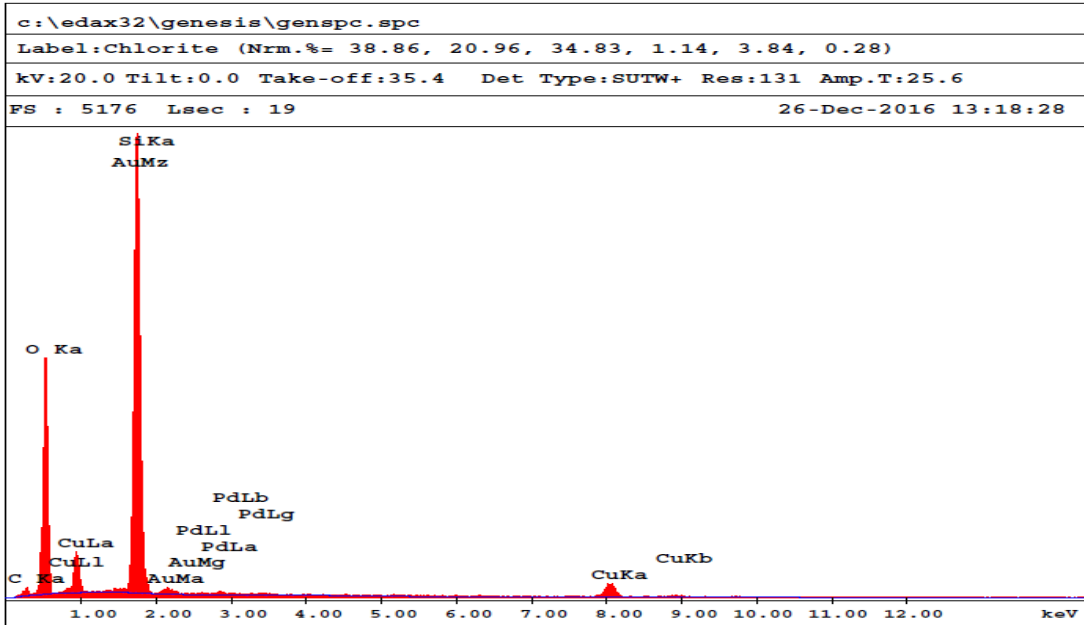
silika aerojelin yapısında katmanlaşma olduğu gözlenmektedir; bu resimlerde bakır tanecikleri net olarak ayırt edilememektedir.

Şekil 21'deki numunelerin EDX spektrumları Şekil 22 ve 23'de verilmektedir.



Şekil 22. Bakır yüklü hava ortamında 450°C'de ısıl işlem görmüş silika aerojele ait EDX spektrumu

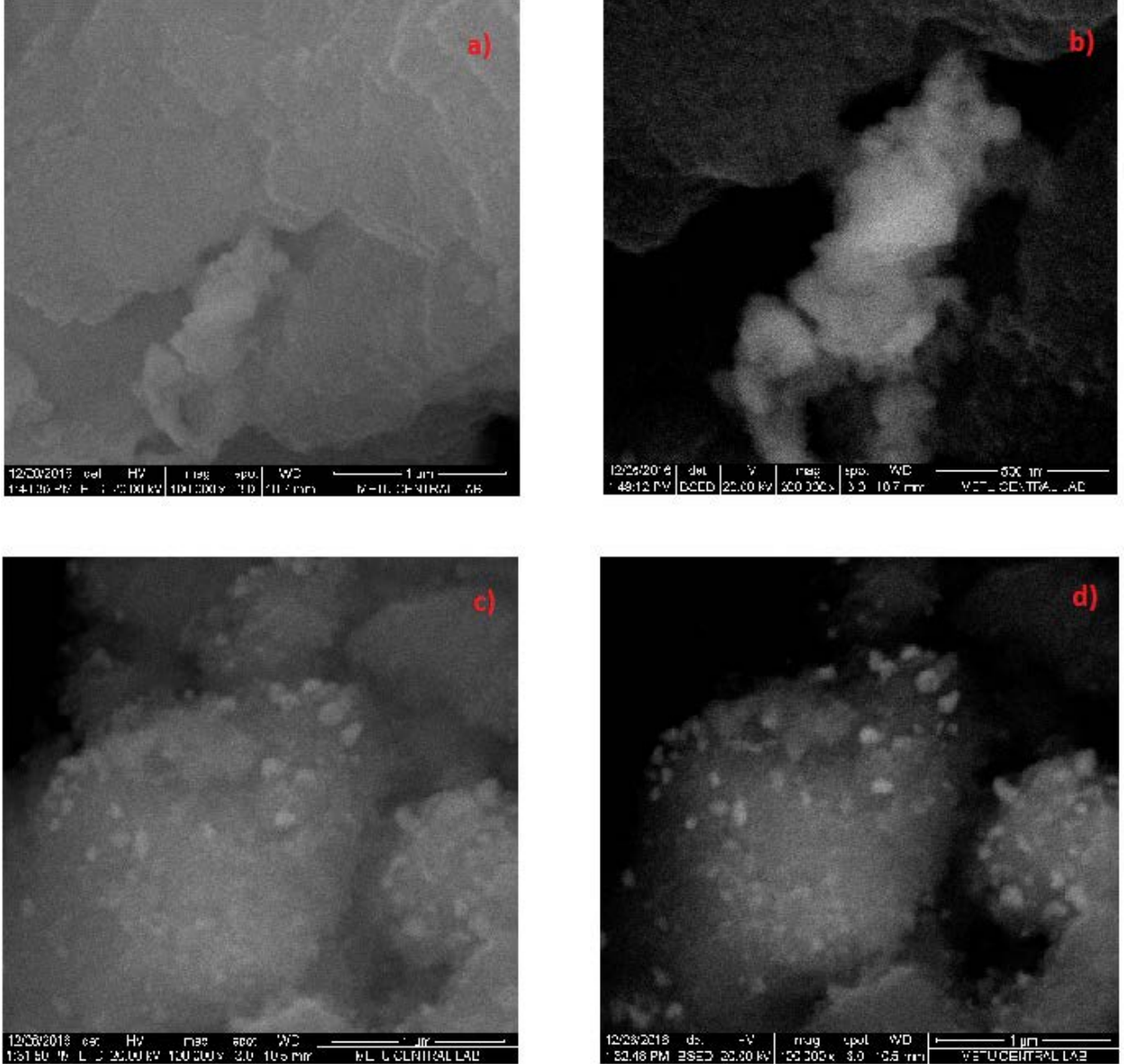
Şekil 22'deki grafiğe bakılarak bakır oranının beklenenden fazla olduğu görülebilir. Bu durum SEM görüntüleri ile (Şekil 21 a ve b) uyumludur.



Şekil 23. Bakır yüklü azot ortamında 450°C'de ısıl işlem görmüş silika aerojele ait EDX spektrumu



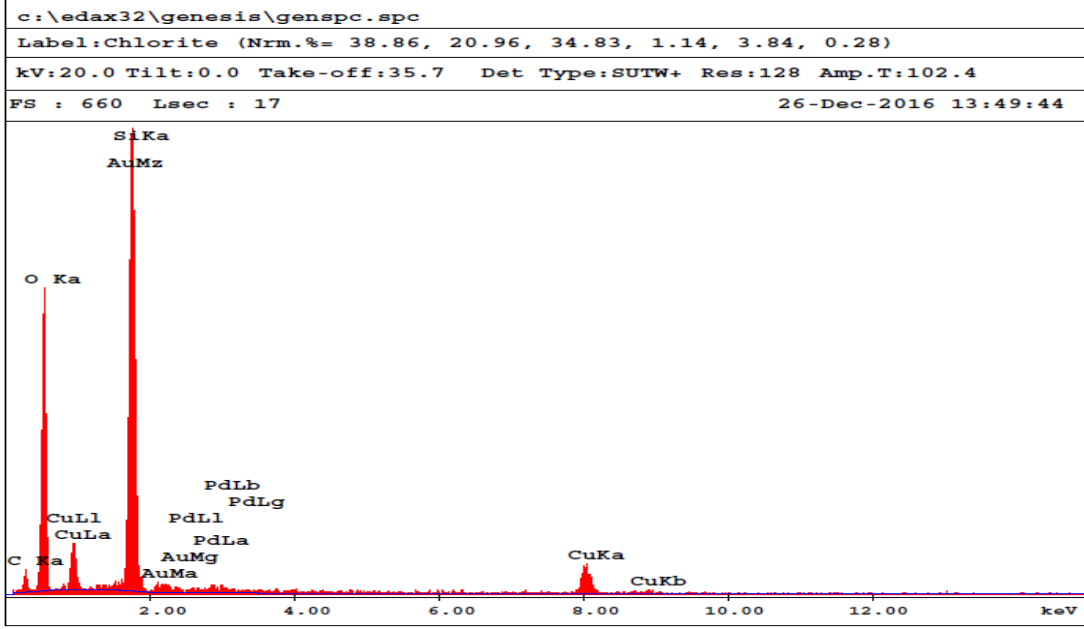
Şekil 21 c ve d'de verilen SEM görüntülerine ait EDX sonucu Şekil 23'de verilmiştir. Azot geçirilen numunelerdeki bakır yüzdesi, hava geçirilen numunelerdeki bakır yüzdesinden daha düşüktür. Bu durum bakırın silika aerjelde homojen bir şekilde dağılmadığını göstermektedir.



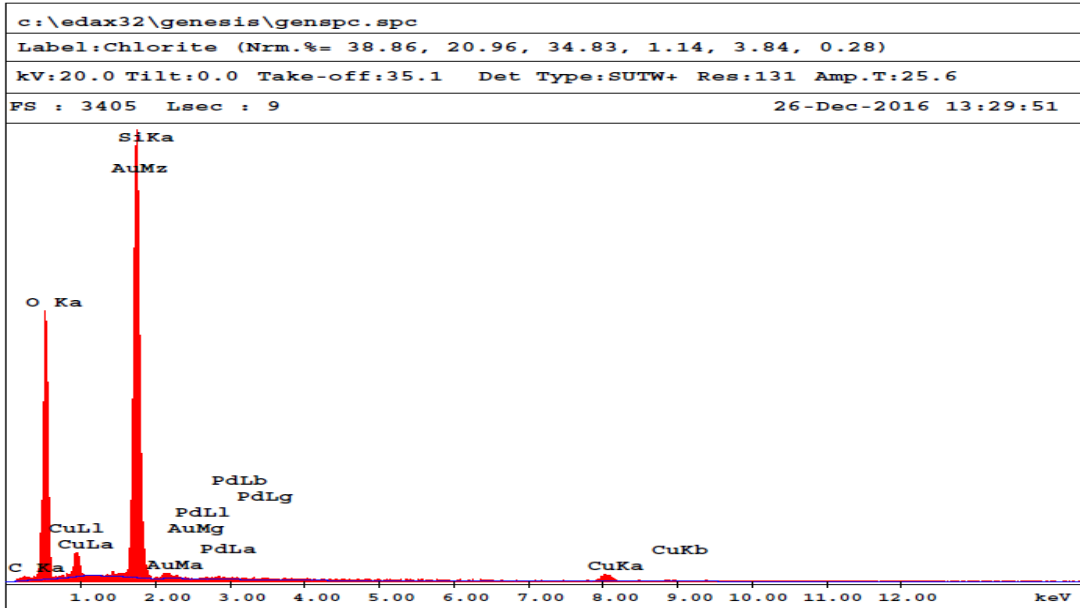
**Şekil 24.** %10 Cu yüklü ve 700°C'de **a)**hava ortamında SEM görüntüsü (100 000 büyütme), **b)**hava ortamında elektron geri saçılma görüntüsü (200 000 büyütme) **c)**azot ortamında SEM görüntüsü (100 000 büyütme) ve **d)**azot ortamında elektron geri saçılma görüntüsü (100 000 büyütme)

Şekil 24 a ve b'de %10 Cu yüklü 700°C'de hava ile ısıtılma gören silika aerogelin 100 000 ve 200 000 büyütme altındaki görüntüleri verilmiştir. Görüldüğü gibi bakır parçaları geniş kümeler halinde yapıda yer almaktadır. Bu durum aynı zamanda 700°C'de bakırın

sinterlenmesi sonucu geniş kümeler halinde yapıda bulunabileceğini düşündürmektedir. Şekil 24 c ve d'de ise %10 Cu yüklü 700°C'de azot ile ısıl işlem gören silika aerojelin 100 000 büyütme oranındaki SEM ve elektron geri saçılma görüntülerinden bakır taneciklerinin yapıdaki düzenli dağılımı görülmektedir. Her iki örneğe ait EDX sonuçları Şekil 25 ve 26'da verilmektedir.



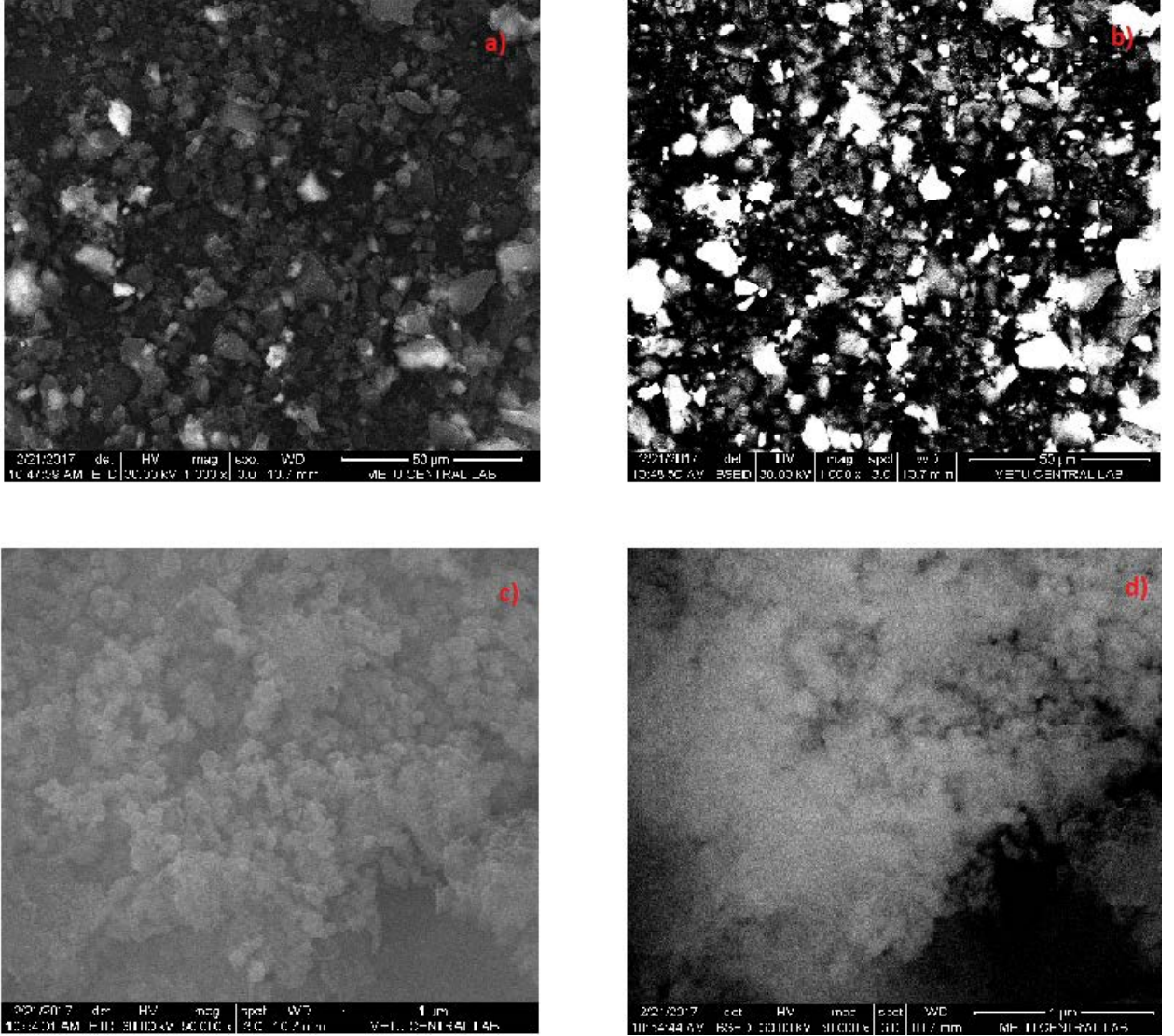
**Şekil 25.** Bakır yüklü hava ortamında 700°C'de ısıl işlem görmüş silika aerojele ait EDX spektrumu



**Şekil 26.** Bakır yüklü azot ortamında 700°C'de ısıl işlem görmüş silika aerojele ait EDX spektrumu

Şekil 25 ve 26 karşılaştırıldığında her iki numunenin de birbirine yakın oranda bakır içerdiği görülmektedir. Şekil 27 a ve b'de azot ortamında 280°C'de ısıl işlem gören bakır

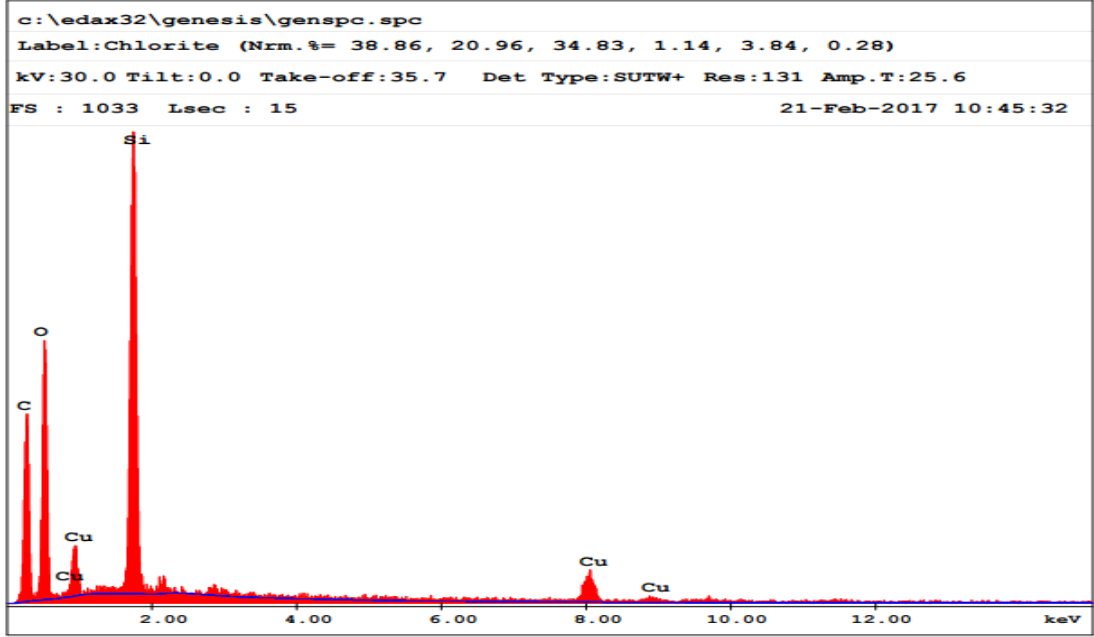
yüklü silika aerojellerin SEM görüntüleri incelendiğinde bakırın aerogelin yapısına yerleştiği fakat her yerdeki parçacık boyutunun aynı olmadığı görülmektedir.



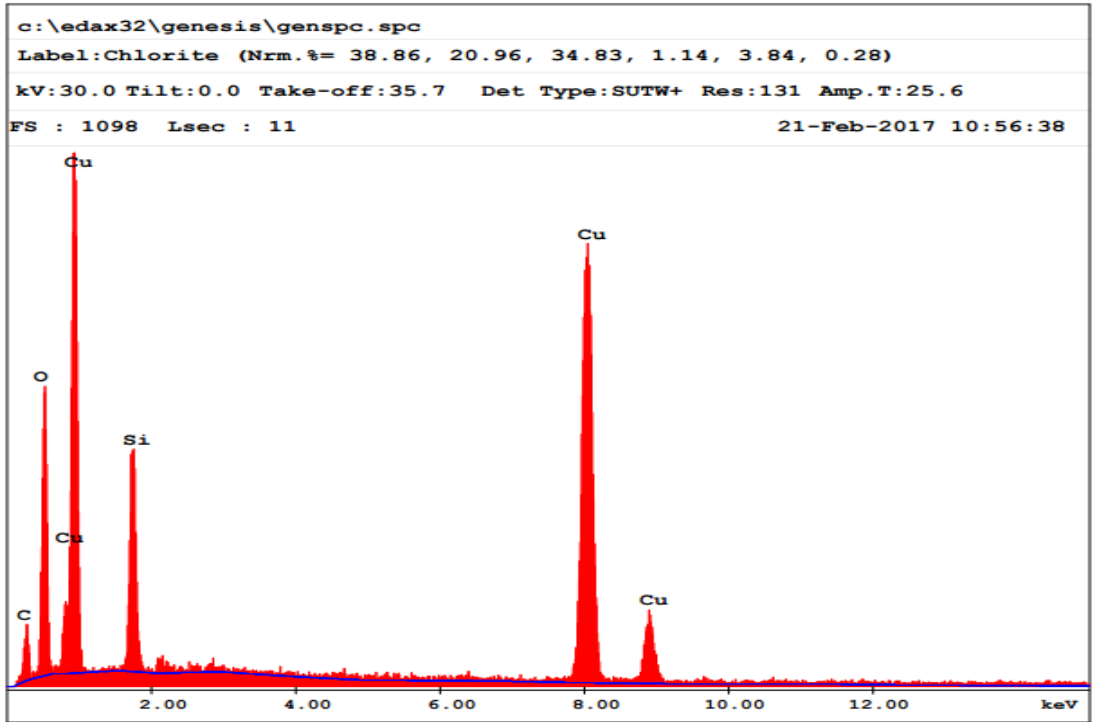
**Şekil 27.** %10 Cu yüklü ve 280°C'de **a)** azot ortamında SEM görüntüsü (1000 büyütme), **b)** azot ortamında elektron geri saçılma görüntüsü (1000 büyütme), **c)** hava ortamında SEM görüntüsü (50 000 büyütme), ve **d)** hava ortamında elektron geri saçılma görüntüsü (50 000 büyütme)

Şekil 27 c ve d'de ise hava ortamında 280°C'de ısıtılmış bakır yüklü silika aerojellerin SEM görüntüleri vardır. Bu görüntülere bakıldığında bakır metalinin tüm aerogele yayıldığı ve beklenenin üzerinde bakır parçacıkları görüldüğü söylenebilir, bu Cu dağılımı malzemenin diğer kısmında homojen olmayan bir şekildedir. 280°C, bakırın sinterlenme sıcaklığının altında kaldığından bu sıcaklıkta bakır parçacıklarının yalnızca bir araya geldiği fakat sinterlenmediği düşünülmektedir. Şekil 27'de silika aerogelin morfolojisinde değişim

gözlenmemiştir. Şekil 27 a ve b'deki katalizörlerin EDX spektrumu Şekil 28'de, Şekil 27 c ve d'deki katalizörün EDX spektrumu ise Şekil 29'da verilmektedir.



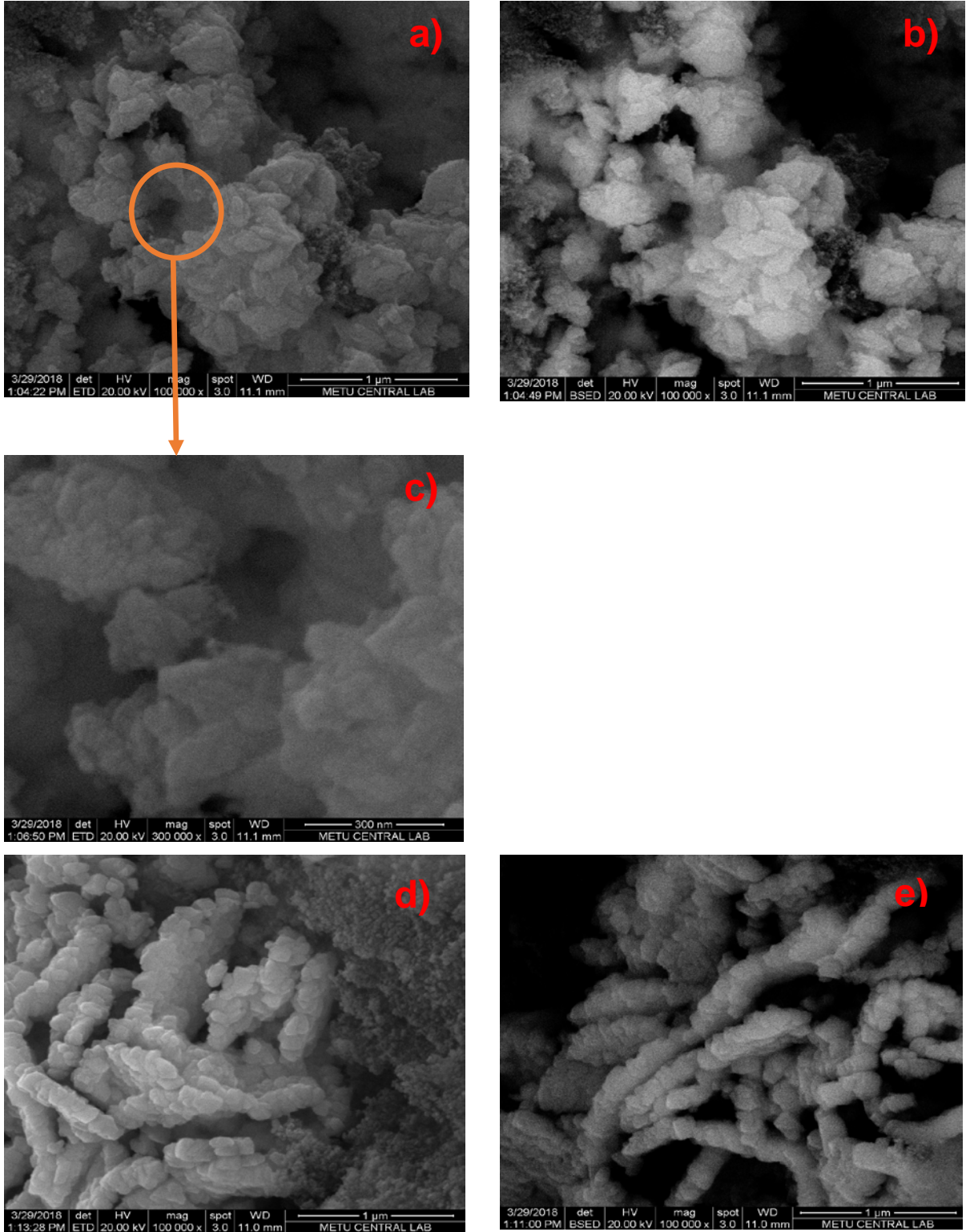
**Şekil 28.** Bakır yüklü azot ortamında 280°C'de ısıtılmış silika aerojele ait EDX spektrumu



**Şekil 29.** Bakır yüklü hava ortamında 280°C'de ısıtılmış silika aerojele ait EDX spektrumu

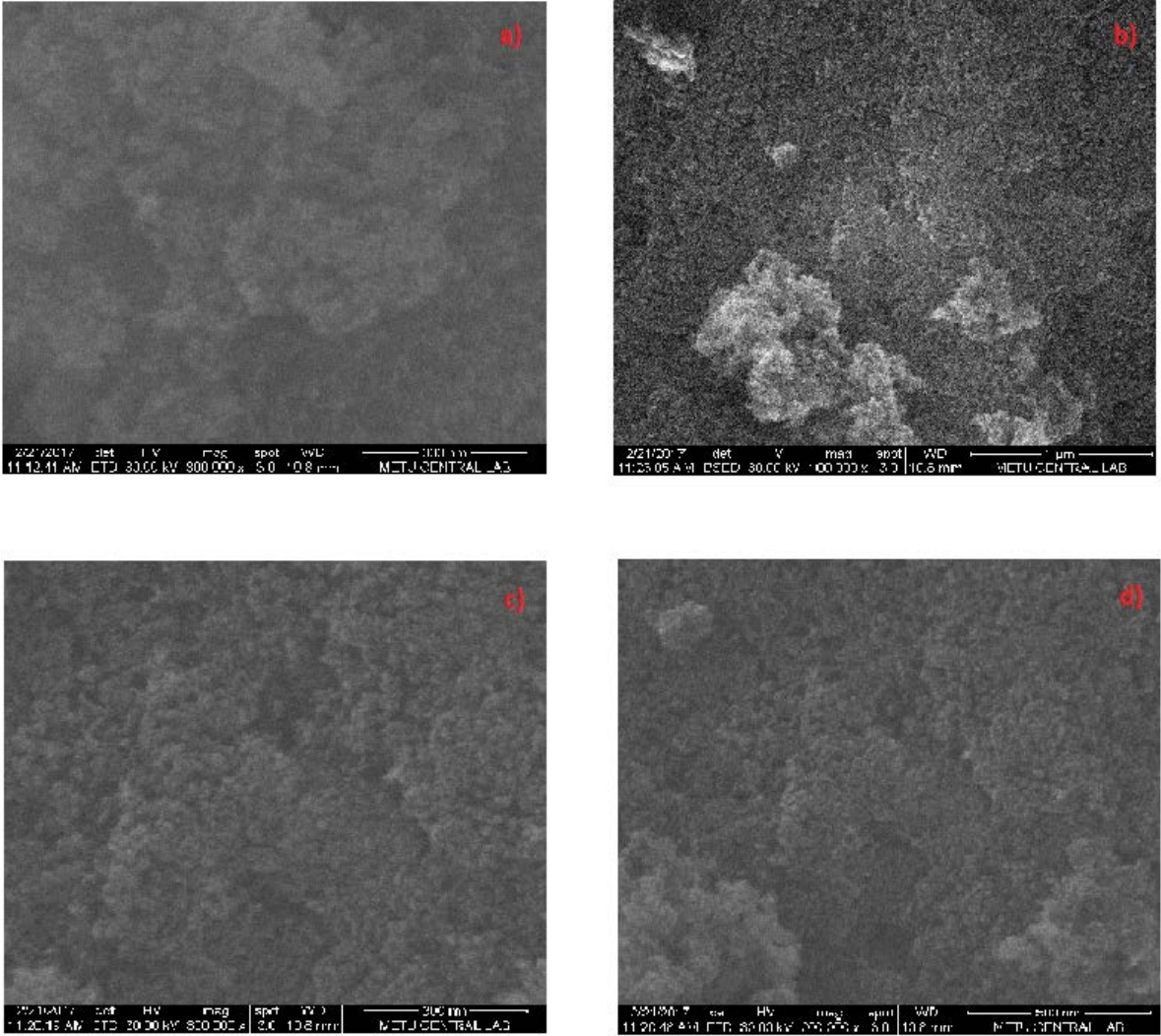
Şekil 27c ve d'de SEM görüntüleri verilen katalizörün EDX görüntüsüne bakıldığında da Cu metalinin yüklenenden (%10) az olduğu görülmektedir fakat bu durum SEM numunelerinin katalizörün tamamını temsil etmeyecek kadar küçük olmasından kaynaklanmaktadır. EDX spektrumlarına bakıldığında bakır metalinin silika aerogelin yapısına girdiği görülmektedir; ICP sonuçları (Bölüm 4.1.4) da bu çıkarımı destekler niteliktedir.

%15 Cu yüklü ve 700°C'de hava ortamında ısıl işlem gören silika aerogelin SEM görüntüleri Şekil 30'da verilmektedir. Şekil 30 a ve b'de bakır yüklemesinin artmasıyla silika aerogelin yapısındaki değişim görülmektedir. Şekil 30 a'daki kümelenmiş grupların b'ye bakılarak bakır olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 30 a'nın 3 kat büyütülmüş hali c'de verilmektedir. Buradan siyah renkli yerlerin silika aerogel, beyaz renkli yerlerin de bakır olduğu ve bakır dağılımının homojen olmadığı anlaşılmaktadır. Şekil 30 d ve e'ye bakıldığında ise farklı yapıda kümelenmiş ve uzun şeritler halinde bakır parçacıkları ile silika aerogel yapısı görünmektedir. Bakır parçacıklarının bir arada ve grup halinde durması, ısıl işlem sıcaklığı olan 700°C'de bakırın sinterlendiğini göstermektedir.

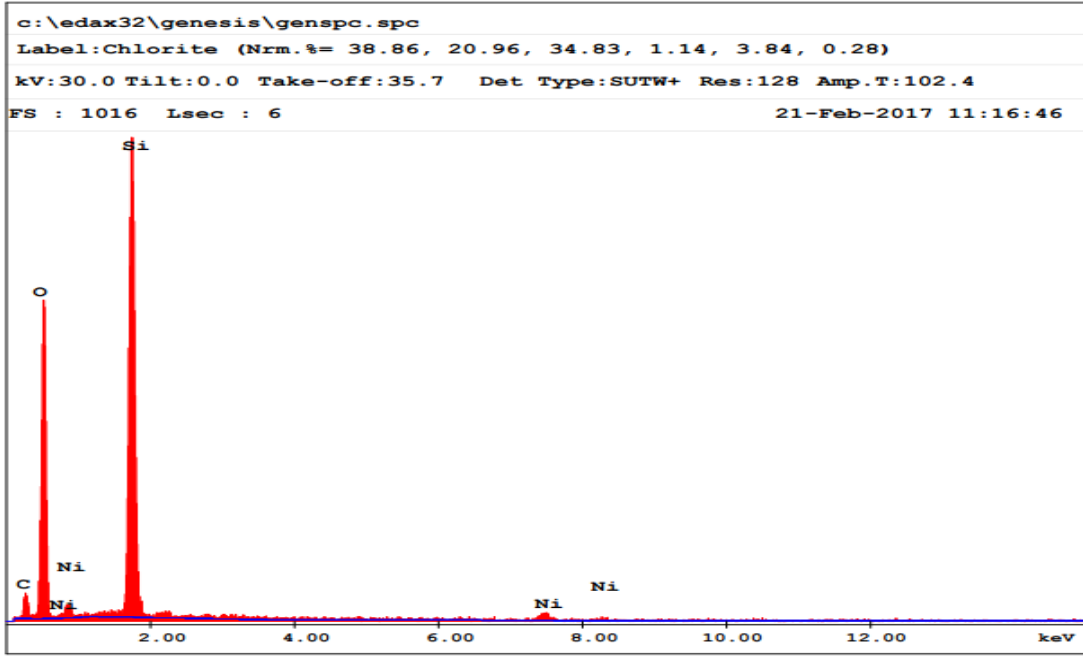


**Şekil 30.** %15 Cu yüklü ve 700°C'de hava ortamında ısıl işlem gören silika aerojelin **a)** SEM görüntüsü (100000 büyütme), **b)**elektron geri saçılma görüntüsü (100000 büyütme), **c)** elektron geri saçılma görüntüsü (300000 büyütme), **d)** SEM görüntüsü (100000 büyütme) ve **e)** elektron geri saçılma görüntüsü (100000 büyütme)

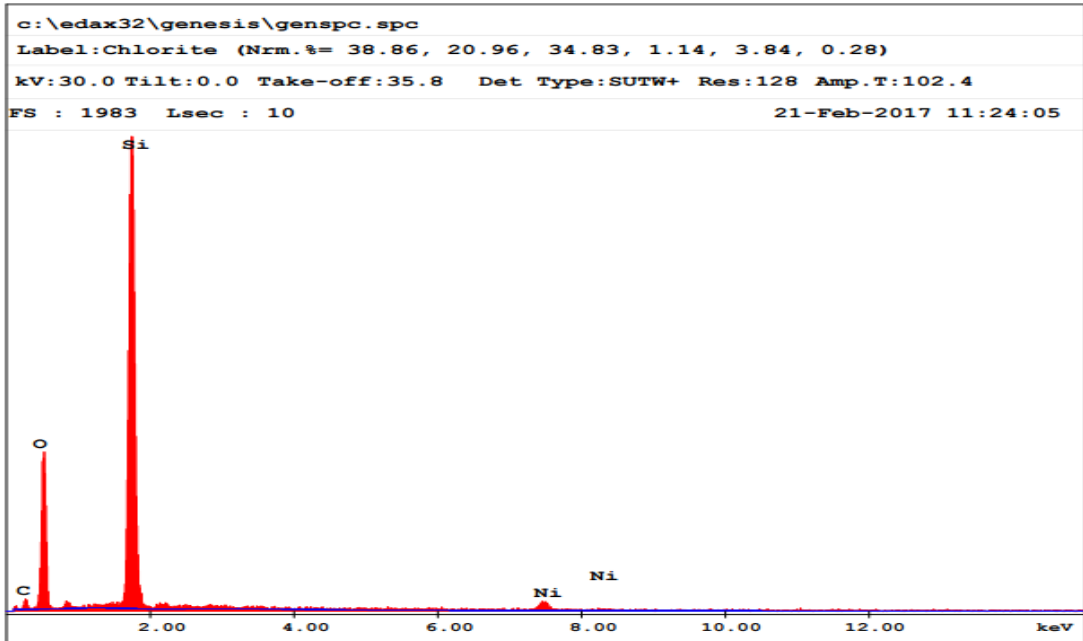
Şekil 31 a ve b'de hidrojen ortamında 600°C'de ısıl işlem gören nikel yüklü silika aerojellerin SEM görüntüleri incelendiğinde nikelin silika aerojelde homojen dağılmadığı görülmektedir. Şekil 31 c ve d'de ise azot monoksit ortamında 600°C'de ısıl işlem gören nikel yüklü silika aerojellerin SEM görüntüleri vardır. Bu görüntülere bakıldığında silika aerojelin yapısındaki büyük boşluklar göze çarpmaktadır. %10 Ni yüklü ve 600°C'de hidrojen ortamında ısıl işlem gören silika aerojelin EDX sonucu Şekil 32'de, %10 Ni yüklü ve 600°C'de azot monoksit ortamında ısıl işlem gören silika aerojelin EDX sonucu ise Şekil 33'de verilmektedir.



**Şekil 31.** %10 Ni yüklü ve 600°C'de **a)** hidrojen ortamında SEM görüntüsü (300 000 büyütme), **b)** hidrojen ortamında elektron geri saçılma görüntüsü (100 000 büyütme), **c)** azot monoksit ortamında SEM görüntüsü (300 000 büyütme), ve **d)** azot monoksit ortamında SEM görüntüsü (200 000 büyütme)



Şekil 32. Nikel yüklü hidrojen ortamında 600°C'de ısıtılmış silika aerojele ait EDX spektrumu



Şekil 33. Nikel yüklü azot monoksit ortamında 600°C'de ısıtılmış silika aerojele ait EDX spektrumu

SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi Ni metali silika aerojel yapısına girmiştir. ICP sonuçları (Bölüm 4.1.4) da bu çıkarımı destekler niteliktedir.



#### 4.1.4 Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) Analiz Sonuçları

Farklı ortamda ısıl işlem gören bakır veya nikel yüklenmiş silika aerojellerin bileşiminde kütlece yüzde kaç oranında bakır veya nikel içerdiği ICP-MS analizi sonrasında daha net olarak görülmüştür. ICP-MS sonuçları Tablo 8-10'da verilmiştir.

**Tablo 8.** Farklı ortamda ısıl işlem görmüş ve farklı miktarda bakır yüklenmiş silika aerojellerdeki bakır kütle yüzdeleri

Element	Kütle Yüzdeleri								
	10Cu-SA N <sub>2</sub> 700	10Cu-SA N <sub>2</sub> 450	10Cu-SA N <sub>2</sub> 280	2,5Cu-SA Hava/Ar 700	5Cu-SA Hava/Ar 700	10Cu-SA Hava/Ar 700	10Cu-SA Hava/Ar 450	10Cu-SA Hava/Ar 280	15Cu-SA Hava/Ar 700
Si	36,9 ± 0,2	33,3 ± 0,5	28,4 ± 0,1	29,6±0,5	29,1±0,7	35,2 ± 0,4	34,4 ± 0,1	29,0 ± 0,3	34,7 ± 0,5
Cu	11,5 ± 0,2	11,1 ± 0,3	10,3 ± 0,1	2,81±0,02	5,46±0,05	10,5 ± 0,1	9,7 ± 0,1	10,4 ± 0,1	13,0 ± 0,2

**Tablo 9.** Farklı ortamda ısıl işlem görmüş %10 nikel yüklenmiş silika aerojellerdeki nikel kütle yüzdeleri

Element	Kütle Yüzdeleri				
	10Ni-SA He 600	10Ni-SA N <sub>2</sub> 600	10Ni-SA Hava 600	10Ni-SA H <sub>2</sub> 600	10Ni-SA NO 600
Si	35,2 ± 0,6	37,0 ± 0,2	34,2 ± 0,8		
Ni	7,75 ± 0,1	7,80 ± 0,07	8,99 ± 0,1	7,61 ± 0,05	6,73 ± 0,11

**Tablo 10.** Helyum ortamında ısıtılmış farklı oranlarda nikel ve nikel-çinko yüklenmiş silika aerojellerdeki nikel kütle yüzdeleri

Element	Kütle Yüzdeleri			
	2.5Ni-SA He 600	5Ni-SA N <sub>2</sub> 600	15Ni-SA Hava 600	10Ni-2.5Zn-SA H <sub>2</sub> 600
Si	39,3 ± 0,2	38,5 ± 0,2	33,8 ± 0,2	36,0 ± 0,2
Ni	2,41 ± 0,05	5,39 ± 0,05	12,6 ± 0,1	9,3 ± 0,1
Zn	-	-	-	0,96 ± 0,03

Tablo 8'e bakılarak saf silika aerojele bakır yüklemesinin tüm numuneler için başarıyla gerçekleştiği söylenebilir. Çoğu numuneye ağırlıkça %10 civarında Cu yüklenmesine karşın analiz sonuçlarında %10'un üzerinde Cu görülmektedir; aynı durum %2,5 ve %5 Cu içeren numuneler için de geçerlidir fakat bu durumun ICP'ye gönderilen örneklerin numunenin tamamını temsil etmeyecek kadar az olmasından ve bakırın silika aerogelin yapısına homojen olarak dağılmamış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. En fazla bakır miktarının azot ile 700°C'de ısıtılmış tutulan silika aerogel numunesinde olduğu görülmektedir. Yine Tablo 8'den 15Cu-SA Hava/Ar 700 katalizöründe ağırlıkça %13 bakır olduğu görülmüştür; bu da molce %14'e karşılık gelmektedir ve %15'e yakın bir sonuçtur yani bakır istenilen oranda silika aerogelin yapısına yüklenmiştir.

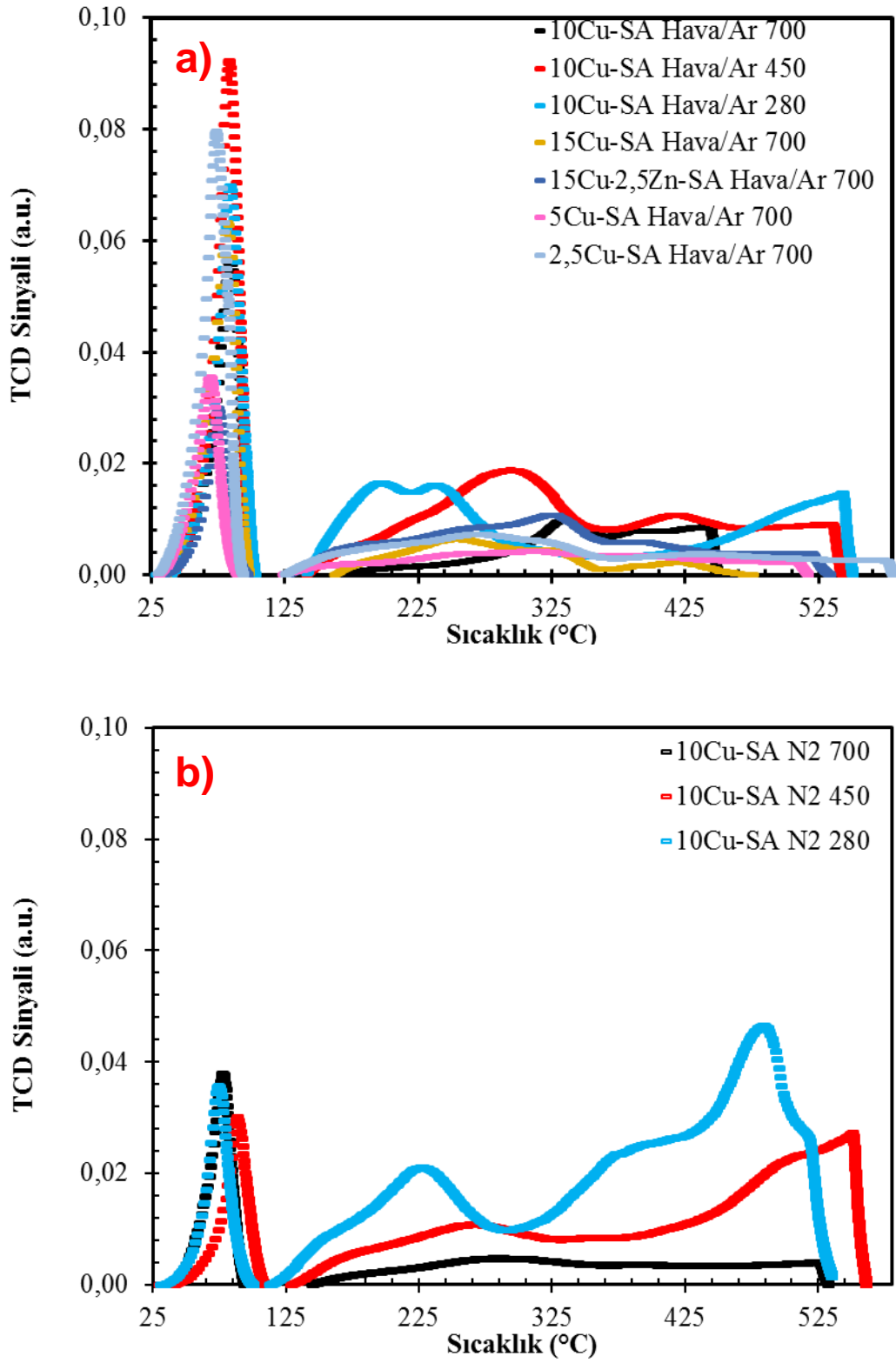
Tablo 9 incelendiğinde de saf silika aerojele nikel yüklemesinin beş numune için de başarıyla gerçekleştiği söylenebilir. Bu beş numuneye de ağırlıkça % 10 Ni yüklenmesine karşın analiz sonuçlarında %10'un altında Ni görülmektedir. En fazla nikel miktarının hava ile 600°C'de ısıtılmış tutulan silika aerogel numunesinde olduğu görülmektedir.

Tablo 10'daki ICP-MS sonuçlarına göre, nikel metalinin malzemelere istenilen oranlarda yüklendiği görülmektedir. 15Ni-SA He 600 katalizörü için nikelin kütlece yüzdesi %12,6 olarak görülmektedir. Bu durum nikelin aerogel yapısında homojen dağılmamış olmasından kaynaklanabilir. Ayrıca 10Ni-2.5Zn-SA He 600 katalizörü için nikel istenilen oranda yüklenmiştir, fakat çinko metalinin kütlece yüzdesi, yüklenen miktara göre daha az gözlemlenmiştir. Bu durum yine malzemenin homojen olmamasıyla ve ICP analizi yapılan numunenin çok az olmasından kaynaklanabilir.

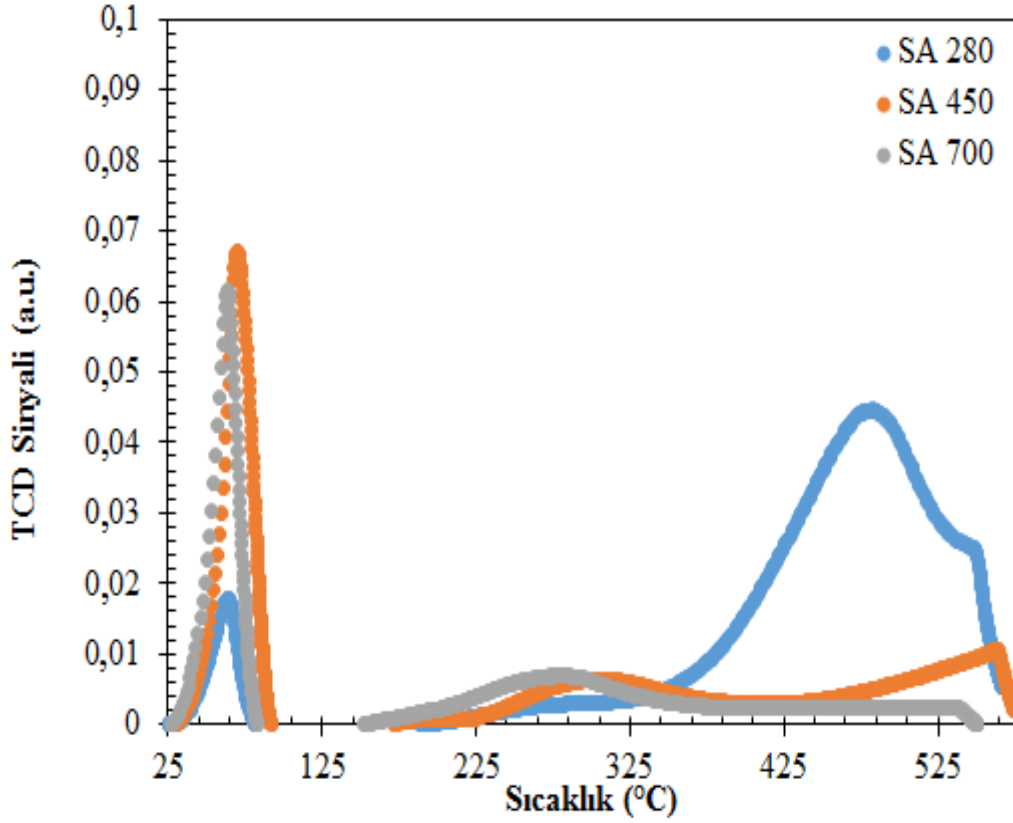
#### 4.1.5 Sıcaklık Programlı Amonyak Desorpsiyon ( $\text{NH}_3$ -TPD) Sonuçları

Sentezlenen bakır yüklü ve saf silika arojel katalizörlerine yapılan sıcaklık programlı amonyak desorpsiyon analizi Şekil 34 ve 35’de, nikel yüklü silika arojel katalizörleri ile yapılanlar ise Şekil 36’da verilmektedir. Bütün katalizörlerin gösterdiği düşük sıcaklıkta ( $T > 115^\circ\text{C}$ ) biten keskin pikler fiziksel amonyak desorpsiyonunu göstermektedir, dolayısıyla zayıf asiditeyi temsil etmektedir.  $125^\circ\text{C}$  sıcaklıktan sonra görülen pikler kimyasal tutunan amonyakların desorpsiyonunu, yani kuvvetli asiditeyi göstermektedir. Şekil 34 a’da Hava/Ar ile ısıtım gören değişik metal ve metal yüzdelerine sahip katalizörlerin sıcaklık programlı amonyak desorpsiyon eğrileri verilmiştir. Bu şekile göre 10Cu-SA Hava/Ar 700, 450 ve 280 katalizörleri sırayla yaklaşık olarak 330, 298 ve  $200^\circ\text{C}$ ’de ana pik gösterirken, 15Cu-SA Hava/Ar 700 ve 15Cu-10Zn-SA Hava/Ar 700 katalizörleri ise sırayla yaklaşık 265 ve  $328^\circ\text{C}$ ’de ana pik göstermektedir. 2,5Cu-SA Hava/Ar 700 ve 5Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörleri ise sırasıyla 273 ve  $321^\circ\text{C}$ ’de ana pik vermişlerdir. Şekil 34 b’de ise  $\text{N}_2$  ile ısıtım gören katalizörlerin sıcaklık programlı amonyak desorpsiyon eğrileri verilmiştir. Bu şekile göre 10Cu-SA  $\text{N}_2$  700, 450 ve 280 katalizörleri sırayla yaklaşık olarak 282, 548 ve  $494^\circ\text{C}$ ’de ana pik göstermektedir. Literatürde yaklaşık  $200$ - $400^\circ\text{C}$  arasındaki pikler orta asiditeyi gösterirken,  $400^\circ\text{C}$  sonrası çıkan piklerin kuvvetli asiditeyi gösterdiği belirtilmektedir (Llanos vd., 2008; Srinivas vd., 2016). Şekil 34 a ve b beraber incelendiğinde en güçlü asiditeye sahip katalizörün 10Cu-SA  $\text{N}_2$  280 olduğu söylenebilir.

Şekil 35’deki tüm katalizörlerde gözlenen ve yaklaşık  $90^\circ\text{C}$ ’de biten keskin pikler fiziksel amonyak desorpsiyonunu, zayıf asiditeyi göstermektedir. Şekil 35’de verilen saf silika arojellerden  $280^\circ\text{C}$ ’de ısıtım göreni 486 ve  $556^\circ\text{C}$ ’de,  $450^\circ\text{C}$ ’de ısıtım göreni 317 ve  $565^\circ\text{C}$ ’de ve son olarak  $700^\circ\text{C}$ ’de ısıtım göreni ise 281 ve  $540^\circ\text{C}$ ’de ana pik vermiştir. En güçlü asidik özellik göstermesi beklenen katalizör  $280^\circ\text{C}$ ’de ısıtım gören silika arojeldir ve bu durum Tablo 11’deki asit kapasiteleriyle uyumlu bir sonuçtur.



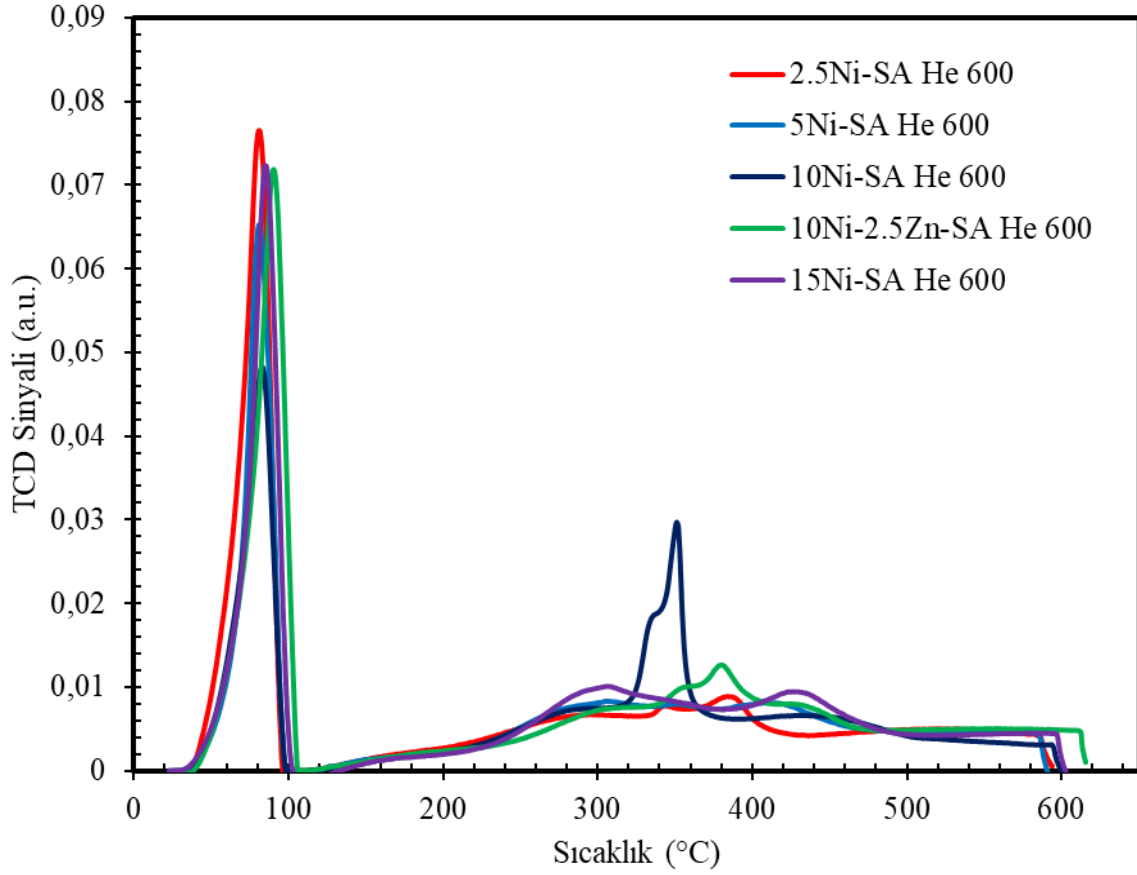
**Şekil 34.** Sentezlenen hava (a) ve azot (b) ortamında ısıl işlem görmüş bakır yüklü silika aerojel katalizörlerin sıcaklık programlı amonyak desorpsiyon eğrileri



**Şekil 35.** Farklı sıcaklıklarda hava ile ısıtılma gören saf silika aerojel katalizörlerin sıcaklık programlı amonyak desorpsiyon eğrileri

Şekil 36'dan görüldüğü gibi bütün nikel ve nikel-çinko yüklü silika aerojel katalizörlerin bakır yüklü silika aerojellerde olduğu gibi düşük sıcaklıkta pikleri görülmektedir. Ayrıca, 5Ni-SA He 600 ve 15Ni-SA He 600 katalizörleri sırayla yaklaşık olarak 170, 300, 350, 430 ve 550°C'de ana pik gösterirken, 2.5Ni-SA He 600 ve 10Ni-2.5Zn-SA He 600 katalizörleri ise sırayla yaklaşık 180, 280, 340, 380 ve 550°C'de ana pik göstermektedir. 10Ni-SA He 600 katalizörü ise sırasıyla 170, 265, 335, 450 ve 525°C'de ana pik vermiştir. Bütün katalizörlerde 400°C'den düşük sıcaklıklarda görünen pikler malzemenin yüzeyindeki silika yapısındaki Si-OH grubundan kaynaklı asiditeyi verdiği söylenmektedir (Lonyi vd., 2001). Malzemeye adsorblanan amonyak protonlanmış amonyak işbirliğiyle hidrojen eklenmesiyle yapıdan ayrılır. Bu piklerin oluşumu asidik kısımlara amonyak türlerinin bağlanmasıyla değil, hidrojen bağlanmasıyla oluşur. 10Ni-SA He 600 katalizörü için 265 ve 335°C'de gözlenen 2 pikin 2.5Ni-SA He 600 ve 10Ni-2.5Zn-SA He 600 katalizörlerindeki piklerle karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıklara kaydığı gözlemlenmektedir. Bunun sebebi deney yapılan ısıtılma çiftin yerleştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 400°C'den yüksek sıcaklıklarda gözlemlenen pikler yüksek sıcaklık pikleri olarak adlandırılır ve keskin Lewis asit kısımlarından

kaynaklandığı düşünölmektedir. Bu pikler, asit kısımlara,  $\text{NH}_4^+$  'ün iyonlaşması ve daha sonra  $\text{NH}_3$  'ün bu asit kısımlardan desorpsiyonu mekanizmasıyla gerçekleşir.



**Şekil 36.** Sentezlenen helyum ortamında ısıl işlem görmüş nikel ve nikel-çinko yüklü silika aerojel katalizörlerin sıcaklık programlı amonyak desorpsiyon eğrileri

Farklı miktarlarda yapılan amonyak enjeksiyonu ile elde edilen kalibrasyon eğrisinden katalizörlerin toplam asit kapasitesi bulunmuştur, yapılan analizlerde elde edilen alanlardan katalizörlerin toplam asit kapasitesi hesabı yapılmıştır ve sonuçlar Tablo 11'de verilmiştir.

**Tablo 11.** Sentezlenen katalizörlerin asit kapasiteleri

Katalizör	Toplam Asit Kapasitesi, mmol/g
SA 280	0,76
SA 450	0,69
SA 700	0,31
10Cu-SA Hava/Ar 280	1,18
10Cu-SA N <sub>2</sub> 280	1,84
10Cu-SA Hava/Ar 450	1,42
10Cu-SA N <sub>2</sub> 450	1,29
2,5Cu-SA Hava/Ar 700	0,14
5Cu-SA Hava/Ar 700	0,33
10Cu-SA Hava/Ar 700	0,31
10Cu-SA N <sub>2</sub> 700	0,62
15Cu-SA Hava/Ar 700	0,56
2.5Ni-SA He 600	0,63
5Ni-SA He 600	0,83
10Ni-SA He 600	0,60
15Ni-SA He 600	0,85
15Cu-2,5Zn-SA Hava/Ar 700	0,16
10Ni-2.5Zn-SA He 600	0,59

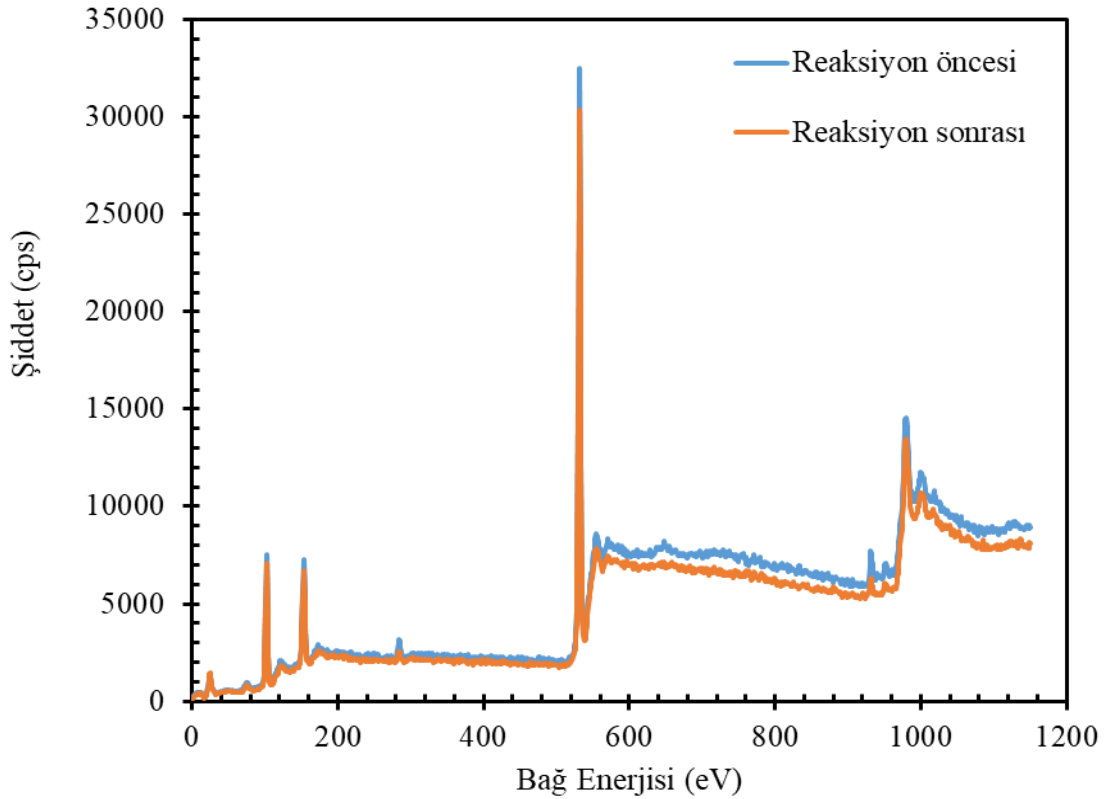
Şekil 34-35 verilen NH<sub>3</sub>-TPD eğrileri ile Tablo11'de verilen asit kapasiteleri ile uyumludur. Tablo 11 incelendiğinde, saf silika aerojellerde artan ısıl işlem sıcaklığının katalizörün asidik kapasitesini azalttığı görülmektedir. Isıl işlem sırasında silika aerojelin yapısında bulunan metil gruplarının ayrılması malzemenin asitliğinin azalmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Bakır miktarının artması ile asit kapasitesinde artış gözlenmiştir. Nikel katalizörlerinde, bakır katalizörlerinde olduğu gibi metal miktarının artması ile asit kapasitesinin artışı gözlenmemiştir.

En yüksek asit kapasitesinin 10Cu-SA N<sub>2</sub> 280 katalizöründe olduğu ve büyükten küçüğe: 10Cu-SA N<sub>2</sub> 280, 10Cu-SA Hava/Ar 450, 10Cu-SA N<sub>2</sub> 450, 10Cu-SA Hava/Ar 280, SA 280, SA 450, 10Cu-SA N<sub>2</sub> 700, 15Cu-SA Hava/Ar 700, 5Cu-SA Hava/Ar 700, 10Cu-SA Hava/Ar 700 = SA 700, 15Cu-2,5Zn-SA Hava/Ar 700, 2,5Cu-SA Hava/Ar 700 sırasını izlediği görülmüştür.

Ni yüklü katalizörlerde ise en yüksek asit kapasitesinin 15Ni-SA He 600 katalizöründe olduğu ve büyükten küçüğe: 15Ni-SA He 600, 5Ni-SA He 600, 2.5Ni-SA He 600, 10Ni-SA He 600, 10Ni-2.5Zn-SA He 600 sırasını izlediği görülmüştür.

#### 4.1.6 X-ışını Fotoelektron Spektroskopi(XPS) Analiz Sonuçları

15Cu-SA Hava/Ar 700 (280) katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XPS spektrumları Şekil 37’de verilmektedir. Katalizörün reaksiyon öncesi ve sonrasındaki spektrumları aynıdır. Spektruma bakıldığında, 103,3 eV ve 532,6 eV bağ enerjilerinde görülen piklerin Si2p ve O1s’ in karakteristik piklerine ait olduğu anlaşılmıştır. Bu pikler katalizörde SiO<sub>2</sub> varlığını işaret etmektedir. Ayrıca, 932,6 eV, ve 285,2 eV bağ enerjilerinde görülen pikler sırası ile bakır(Cu2p) ve karbona aittir. Karbon malzemenin hazırlanması sırasında yüzeyine adsorblanması sonucunda oluşmuştur. Katalizörde bakır oksit bulunmaktadır. XPS spektrumu katalizörün reaksiyon sonrası X-ışını kırınım deseni ile tutarlı değildir(Şekil 4). X-ışını kırınım deseninde metalik bakır gözlenmiştir. XPS’de kullanılan numune katalizörün tamamını temsil etmeyecek kadar küçük olmasından kaynaklanmış olabilir.

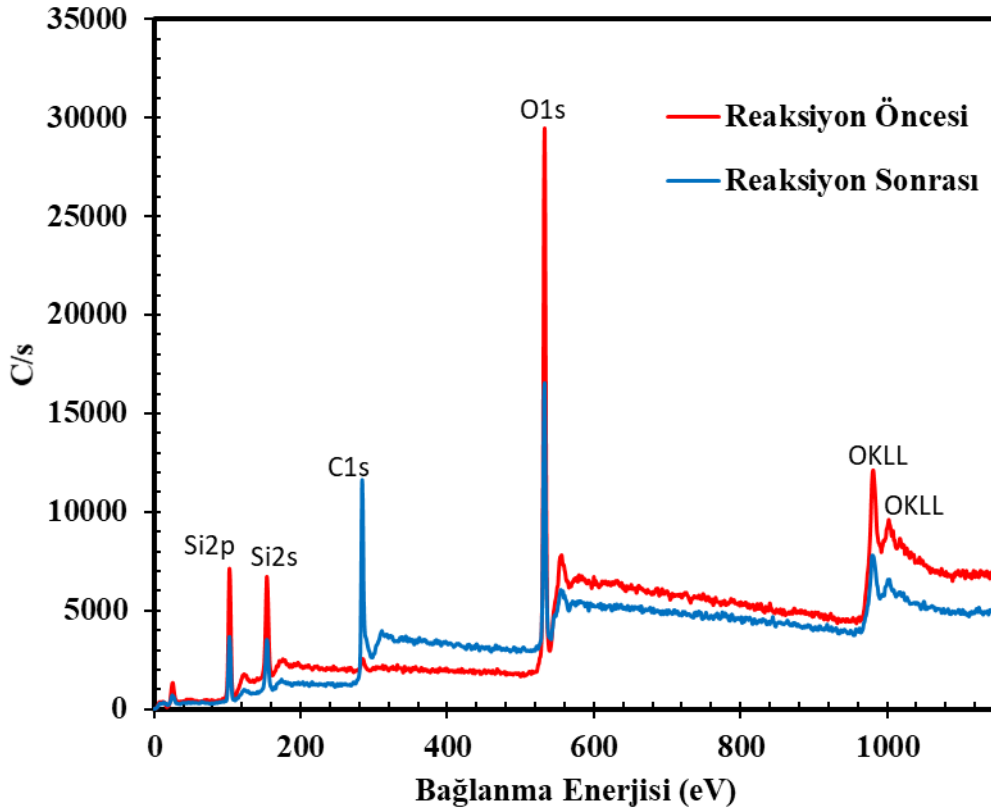


**Şekil 37.** 15Cu-SA Hava/Ar 700 (280) katalizörün reaksiyon öncesi ve sonrası XPS spektrumları

Şekil 38’de 2.5Ni-SA He 600 katalizörü için reaksiyon öncesi ve sonrası XPS spektrumları verilmektedir. Spektruma bakıldığında, 103,3 eV ve 532,6 eV bağ enerjilerinde



görülen piklerin Si2p ve O1s'e ait olduğu, katalizörde SiO<sub>2</sub> bulunmaktadır. Ayrıca, 285,2 eV bağ enerjisinde görülen pik karbona aittir. Reaksiyon öncesindeki karbon piki malzemenin hazırlanması sırasında yüzeyine karbon adsorblanması sonucunda oluşmuştur. Reaksiyon sonrasındaki karbon pikinin şiddetinde artış gözlenmiştir. Bu da katalizör yüzeyinde karbon oluştuğunu göstermektedir. Karbon ve nikel metali XRD sonuçlarında gözlenmiş ama XPS sonuçlarında nikel metali gözlenmemiştir. XPS spektrumunda Ni pikinin olmaması, katalizör içinde yüzeyde hiç nikel metalinin bulunmadığını bütün nikellerin gözeneklerde olduğunu düşündürmektedir.



**Şekil 38.** 2.5Ni-SA He 600 katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XPS spektrumları

#### 4.2 Katalizörlerin Aktivite Test Sonuçları

Katalizörlerin aktivite test çalışmaları sürekli akışlı dolgu kolon reaktör sisteminde test edilmiştir. Reaksiyonlar kullanılan alkolün türüne göre 200-300°C ve 500-600°C sıcaklık aralığında, atmosferik basınçta ve sabit argon akış (30 ml/dk) hızında, sabit alkol/su (0,9 ml/sa) beslemesiyle yürütülmüştür. Sentezlenen katalizörlerdeki metal oksitin buharlı alkol reformlama reaksiyonunda aktif bileşen olan metalik formuna dönüşmesi için indirgeme işlemi yapılmıştır. Reaktör çıkış gazının kompozisyonu GC kullanılarak belirlenmiştir.

Reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin miktarları beta faktörleri ve GC'den ölçülen alan değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Beta faktör hesabı Ek-B'de verilmektedir. Aktivite testleri sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilmesinde reaksiyonda ana reaktan olan alkol (metanol veya etanol) için dönüşüm, ürünler (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) için seçicilik hesaplamaları yapılmış ve zamana karşı grafikleri oluşturulmuştur. Tepken ve ürünlerin mol sayıları, bileşenlerin mol kesirleri, alkol dönüşümü, ürün seçicilikleri ve hidrojen verimi GC'den alınan veriler kullanılarak elde edilmiştir. Hesaplamalar Ek C ve D'de verilmektedir.

#### 4.2.1 Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonundan Hidrojen Üretim Sonuçları

Farklı ortamlarda ve farklı sıcaklıklarda ısı işlem görmüş ve farklı miktarda bakır yüklü aerogel katalizörler kullanılarak atmosferik basınçta ve farklı reaksiyon sıcaklıklarında buharlı metanol reformlamadan hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Farklı kalsinasyon gazı ve sıcaklıklarının, metal miktarının ve farklı reaksiyon sıcaklıklarının hidrojen üretimine olan etkileri metanol dönüşümü, hidrojen verimi ve hidrojen ürün seçiciliği açısından değerlendirilmiştir.

Reaksiyon sisteminde yürütülecek çalışmaların güvenilirliğinin test edilmesi amacı ile HifuelR-120 (ticari katalizör), 10Cu-SA Hava/Ar 280 ve 10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörler kullanılarak da hidrojen üretimi çalışmaları yürütülmüştür. Sonuçlar aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

##### 4.2.1.1 Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonunun Güvenilirlik Sonuçları

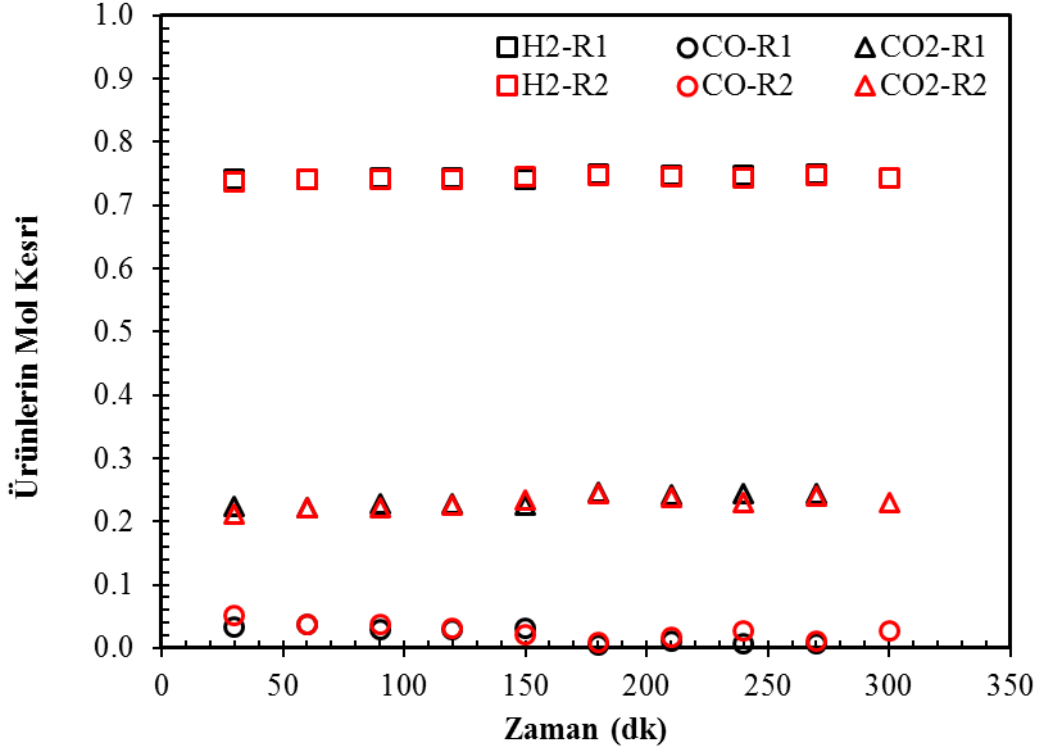
###### 4.2.1.1.1 HifuelR-120 (Ticari Katalizör) Kullanılarak Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonunun Sonuçları

İki farklı zamanda aynı koşullarda buharlı metanol reformlama rereaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon HiFuel-R120 katalizörü ile atmosferik basınçta 280°C'de sabit (0,9 ml/sa) metanol/su karışım beslemesinde ve sabit taşıyıcı gaz akış hızında (30 ml/dk) yapılmıştır. Reaktör çıkış gazının analizi, reaksiyon sonucunda hidrojen, karbon monoksit ve karbon dioksit gazlarının oluştuğunu göstermiştir. Bu gazların oluşumu buharlı metanol reformlama (R.1) ve metanolün parçalanması (R.2) tepkimelerinin gerçekleştiğini göstermektedir.



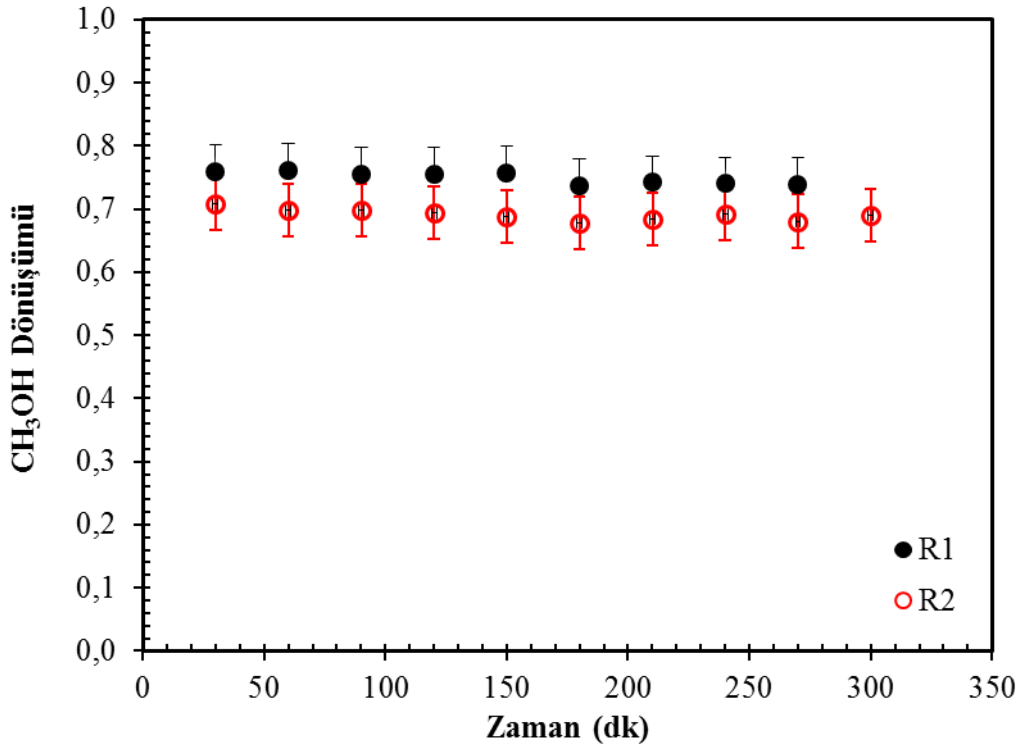
Aynı koşullarda farklı zamanlarda yapılan iki deney sonucu oluşan ürünlerin dağılımının zamana bağlı değişimleri Şekil 39'da gösterilmektedir. Tekrarlanan iki deneyin sonuçları birbirleriyle örtüşmektedir. Bu iki deneyde aynı ürünler oluşmuştur. Çıkış gazının

hidrojence zengin olduğu (yakalaşık %74), yakalaşık %24 karbon monoksit içerdiği ve %2 civarı karbon dioksit içerdiği söylenbilir. Şekil 39'dan sistemin otuzuncu dakikadan itibaren yatışkın koşullara ulaştığı görülmektedir.



**Şekil 39.** Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için ürünlerin dağılımlarının karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: HifuelR-120)

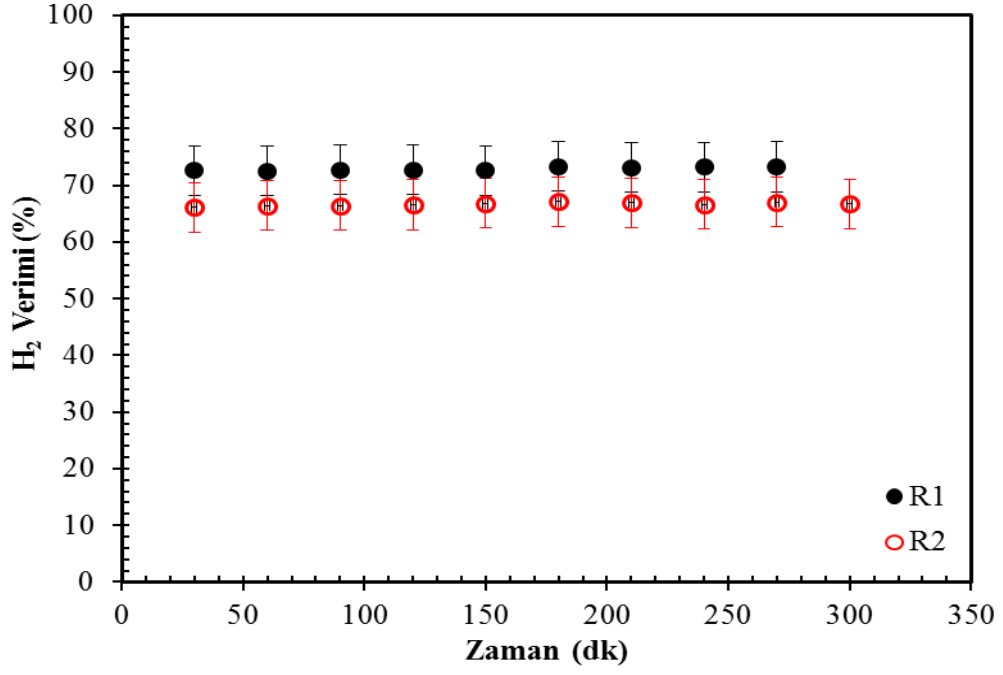
Aynı ticari katalizör ile farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama deneylerinin metanol dönüşümleri Şekil 40'da verilmektedir. Birinci deneyde ortalama metanol dönüşümü %75 iken ikinci deneyde bu değer %69,1'dir. Sonuçların kendi içinde tutarlı ve tekrarlanabilir olduğu görülmektedir.



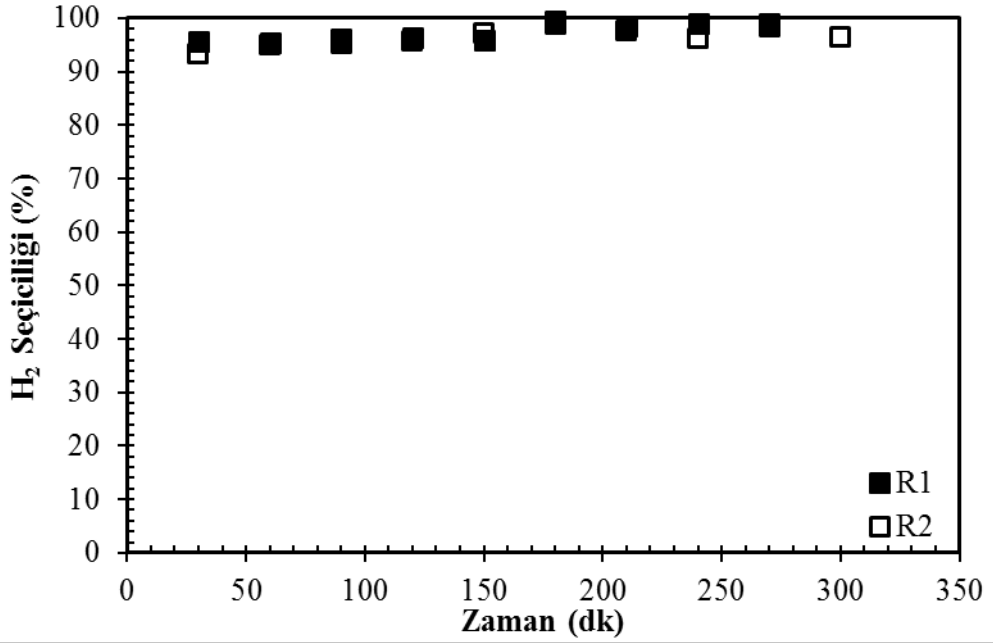
**Şekil 40.** Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için metanol dönüşümlerin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: HifuelR-120)

Şekil 41’de aynı deneyde kullanılan ticari katalizörlerin hidrojen verimleri gösterilmektedir. Birinci deneyde ortalama hidrojen verimi %72,9 iken ikinci deneyde bu değer %66,7’dir. Sonuçların kendi içinde tutarlı ve tekrarlanabilir olduğu görülmektedir.

Aynı ticari katalizör ile farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama deneylerinin hidrojen seçicilikleri Şekil 42’de verilmektedir. Şekil 42’den birinci deney için ortalama hidrojen seçiciliğinin %97,27, ikinci deney için ise %96,49 olduğu görülmüştür. İki deneyin sonuçları birbirine çok yakındır.



**Şekil 41.** Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için hidrojen verimlerin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: HifuelR-120)

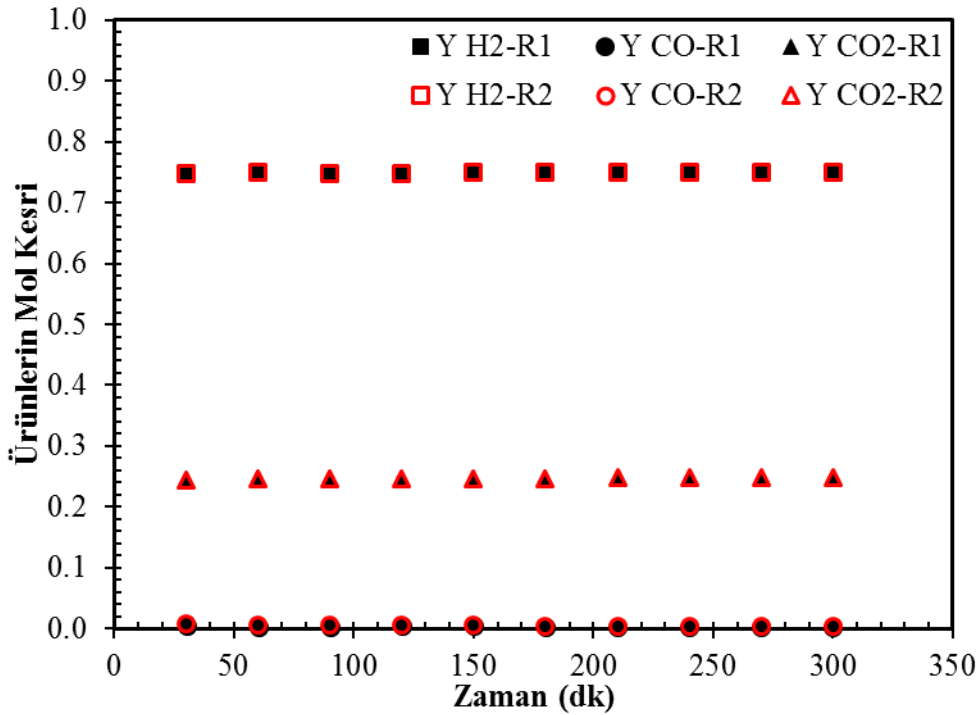


**Şekil 42.** Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için hidrojen seçiciliklerin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: HifuelR-120)

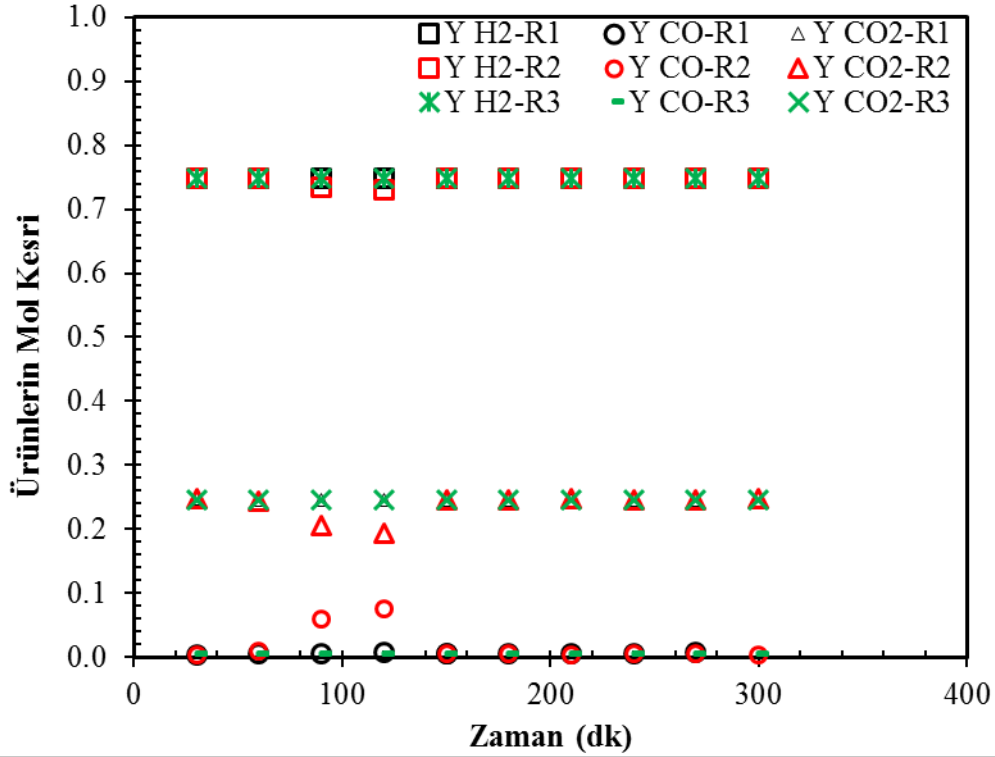
#### 4.2.1.1.2 10Cu-SA Hava/Ar 280 ve 10Cu-SA Hava/Ar 700 Katalizörleri Kullanılarak Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonunun Sonuçları

Reaksiyon 10Cu-SA Hava/Ar 280 ve 10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörleri ile atmosferik basınçta 280°C'de sabit (0,9 ml/sa) metanol/su karışım beslemesinde ve sabit taşıyıcı gaz akış hızında (30 ml/dk) yapılmıştır. HiFuel-R120 katalizöründe olduğu gibi reaktör çıkış gazı hidrojen, karbon monoksit ve karbon dioksit gazlarından oluşmaktadır.

Aynı koşullarda farklı zamanlarda 10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü ile yapılan iki deney ile 10Cu-SA Hava/Ar 280 katalizörü ile yapılan üç deney sonucu oluşan ürünlerin dağılımının zamana bağlı değişimleri Şekil 43 ve Şekil 44'de gösterilmektedir.

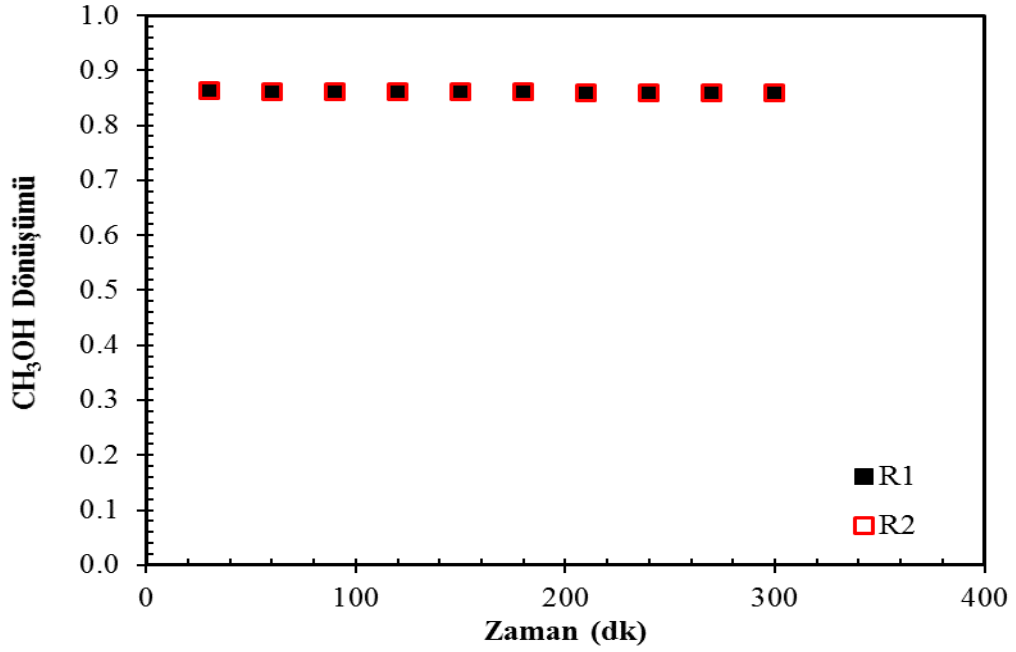


**Şekil 43.** Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için ürünlerin dağılımlarının karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 10Cu-SA Hava/Ar 700)

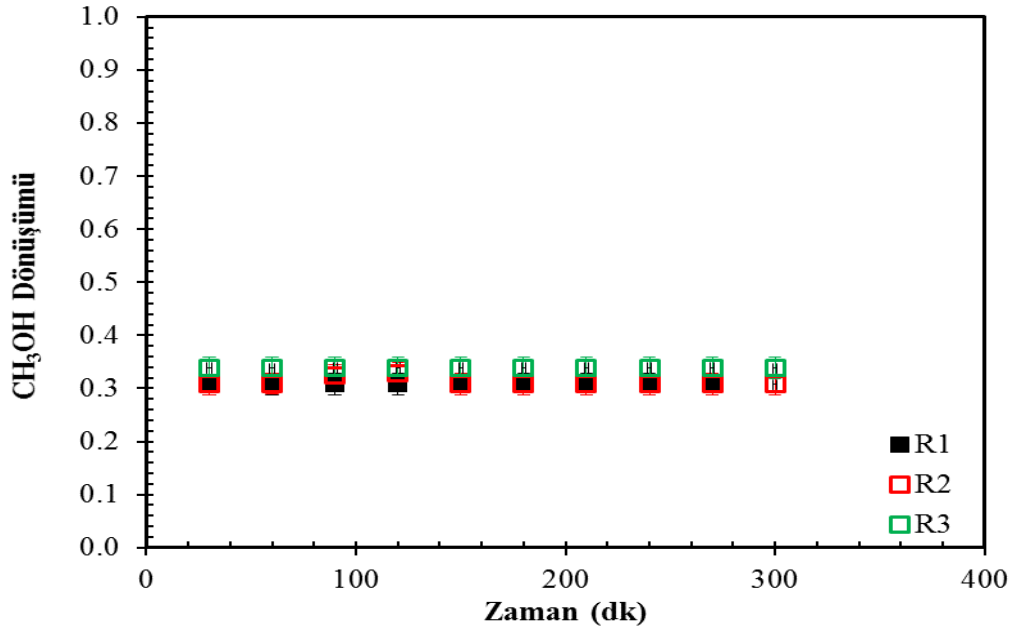


**Şekil 44.** Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için ürünlerin dağılımlarının karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 10Cu-SA Hava/Ar 280)

Bu iki katalizörle yapılan deneylerde çıkış gazının hidrojen zengin olduğu gözlenmiştir. 10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü ile yapılan birinci deneyde ortalama hidrojen %74,9 iken ortalama CO ve CO<sub>2</sub> sırasıyla %0,4 ve %24,7'dir. İkinci deneyde de aynı mol kesirleri elde edilmiştir. 10Cu-SA Hava/Ar 280 katalizörü ile yapılan deneylerde ise birinci deneyde ortalama hidrojen %74,9 iken ortalama CO ve CO<sub>2</sub> sırasıyla %0,6 ve %24,5, ikinci deneyde ortalama hidrojen %74,6 iken ortalama CO ve CO<sub>2</sub> sırasıyla %1,8 ve %23,6 ve üçüncü deneyde ortalama hidrojen %74,9 iken ortalama CO ve CO<sub>2</sub> sırasıyla %0,5 ve %24,6'dır. Her iki katalizör ile yapılan tekrarlanabilirlik deneylerinin metanol dönüşümleri Şekil 45 ve Şekil 46'da verilmektedir.



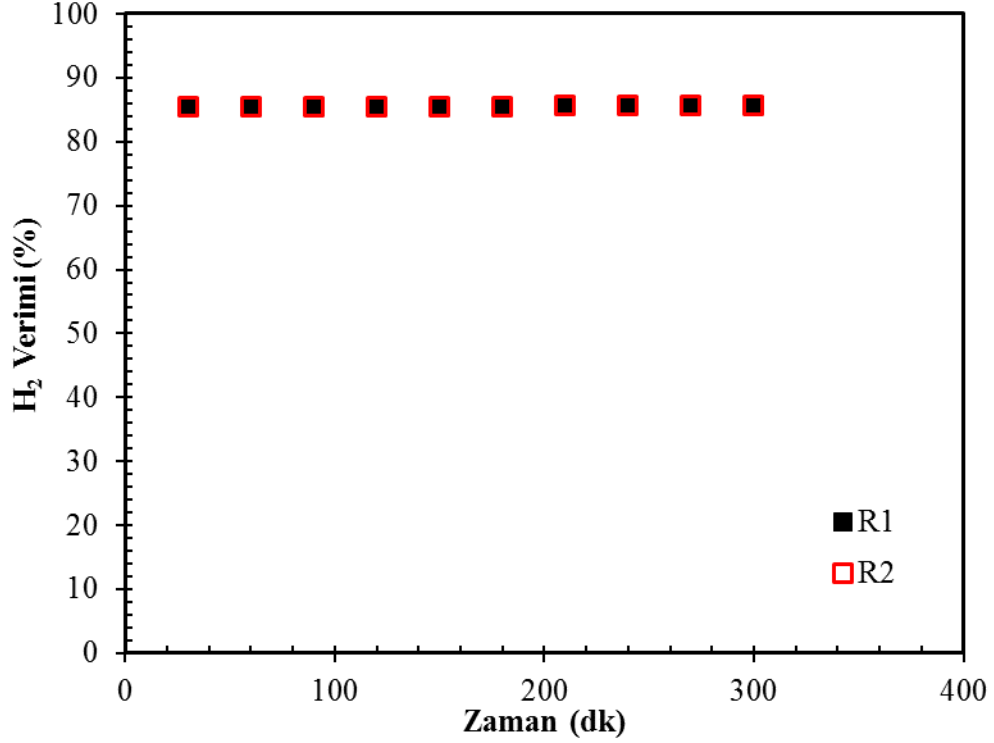
**Şekil 45.** Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için metanol dönüşümlerinin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 10Cu-SA Hava/Ar 700)



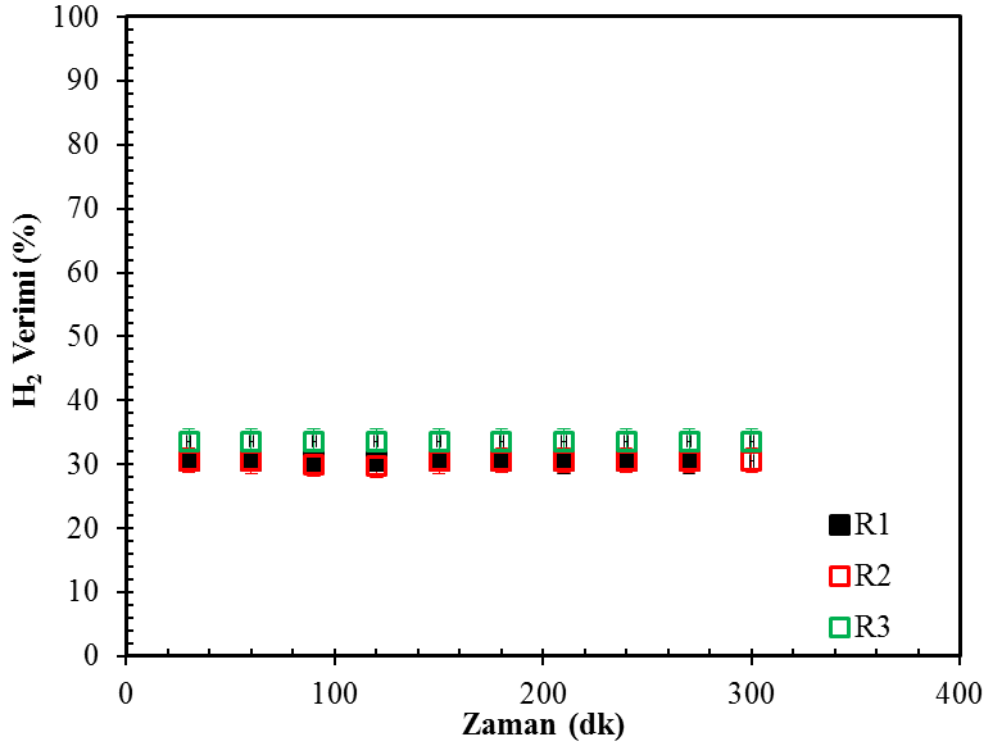
**Şekil 46.** Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için metanol dönüşümlerinin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 10Cu-SA Hava/Ar 280)



10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü ile yapılan her iki deneyde %86'lık metanol dönüşümü gerçekleşirken 10Cu-SA Hava/Ar 280 katalizörü ile yapılan deneylerde: birinci deneyde %30,8, ikinci deneyde %31,1 ve üçüncü deneyde %31,9 metanol dönüşümü elde edilmiştir. Şekil 47 ve Şekil 48'de her iki katalizör ile yapılan tekrarlanabilirlik deneyleri sonucu elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir.



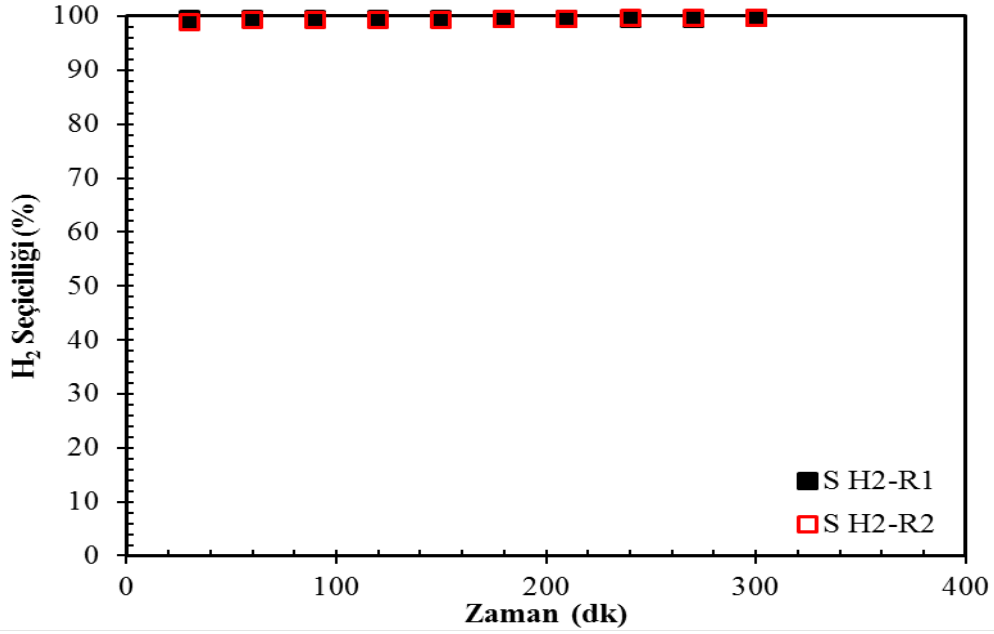
**Şekil 47.** Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için hidrojen verimlerinin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 10Cu-SA Hava/Ar 700)



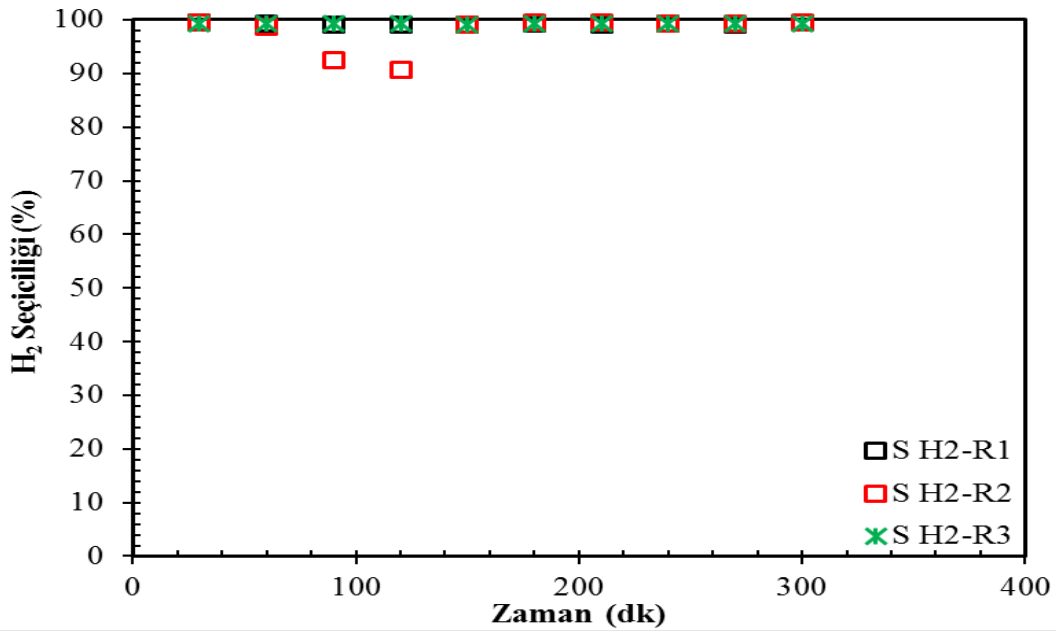
**Şekil 48.** Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için hidrojen verimlerinin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 10Cu-SA Hava/Ar 280)

10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü ile birinci deneyde %85,57, ikinci deneyde %85,54 H<sub>2</sub> verimine ulaşılırken, 10Cu-SA Hava/Ar 280 katalizörü ile birinci deneyde %30,54, ikinci deneyde %30,41 ve üçüncü deneyde %33,60 H<sub>2</sub> verimine ulaşılmıştır. Şekil 49 ve 50'de sırasıyla her iki katalizörle yapılan tekrarlanabilirlik deneylerinin hidrojen seçicilikleri

verilmektedir.



**Şekil 49.** Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için hidrojen seçiciliğinin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 10Cu-SA Hava/Ar 700)



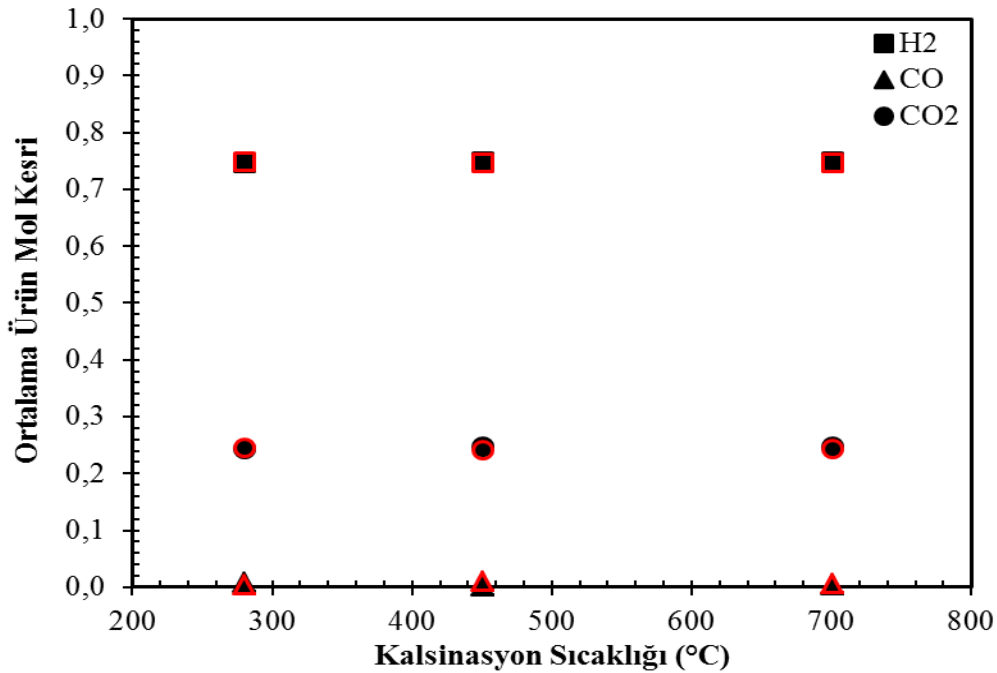
**Şekil 50.** Farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan hidrojen üretimi için hidrojen seçiciliğinin karşılaştırılması (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 10Cu-SA Hava/Ar 280)

10Cu-SA Hava/Ar 700 (Şekil 49) katalizöründe birinci deneyde ortalama H<sub>2</sub> seçiciliği %99,52, ikinci deneyde %99,40 gözlemlenirken, 10Cu-SA Hava/Ar 280 (Şekil 50) katalizöründe birinci deneyde %99,21, ikinci deneyde %97,74 ve üçüncü deneyde %99,29'dur. Bu da verilerin kendi içinde uyumluluğunu kanıtlamaktadır.

Sonuç olarak aynı katalizör ile farklı zamanlarda gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonlarında ürün mol kesri, metanol dönüşümü, hidrojen verimi ve hidrojen seçiciliği açısından benzer değerler elde edilmiş, bu da deney sisteminden elde edilen verilerin güvenilir ve tekrar edilebilir olduğunu göstermiştir.

#### 4.2.1.2 Kalsinasyon Sıcaklığı ve Gazının Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonundan Hidrojen Üretimine Etkisi

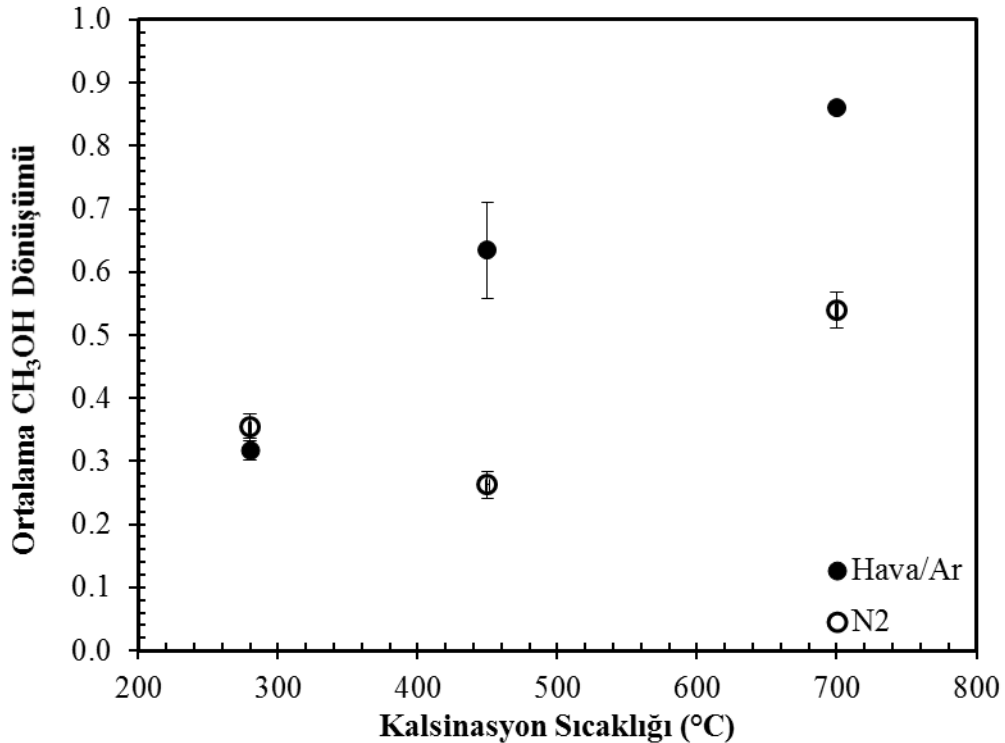
Farklı kalsinasyon gazı (hava/Ar ve azot) ve sıcaklıklarında (280°C, 450°C ve 700°C) ısıl işlem gören sentezlenmiş % 10 bakır yüklü silika aerojel katalizörlerin hidrojen üretimine olan etkileri ürün dağılımı, metanol dönüşümü, hidrojen verimi ve hidrojen seçiciliği açısından değerlendirilmiştir. Bu katalizörler 280°C'de buharlı metanol reformlama reaksiyonunda kullanılarak elde edilen ortalama ürün dağılımları Şekil 51'de verilmektedir.



**Şekil 51.** Hava/Ar ve N<sub>2</sub> ortamında ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş %10 bakır yüklenmiş katalizör ile gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonunda oluşan ürünlerin dağılımları (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1) (içi dolu siyah noktalar: Hava/Ar; içi boş kırmızı noktalar: N<sub>2</sub>).

Farklı sıcaklıklarda ve farklı ortamlarda ısıl işlem gören katalizörler ile 280°C'de gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonunun çıkış gazının hidrojen zengin olduğu söylenebilir. Çıkış gazında hidrojenin yanısıra yaklaşık %25 civarı karbon dioksit ve %0,5 civarında da karbon monoksit gazı bulunmaktadır. Kalsinasyon gazı ve sıcaklığı fark etmeksizin ürün dağılımları aynı olup miktarları birbirine yakındır.

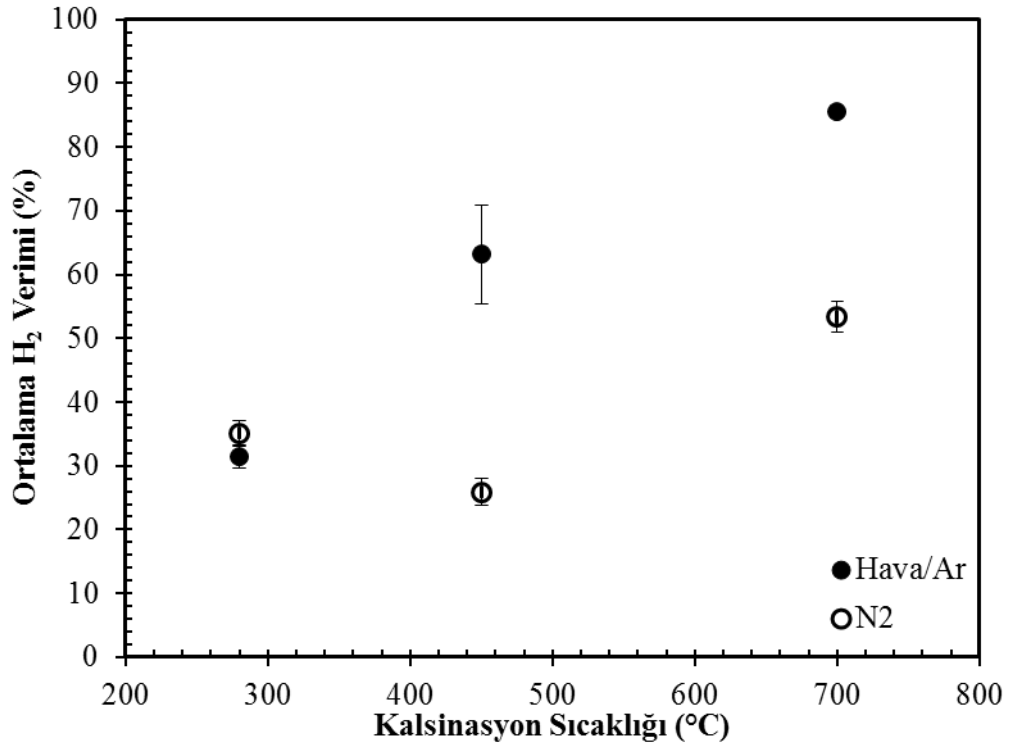
280°C'de buharlı metanol reformlama reaksiyonunda kullanılan katalizörlerin metanol dönüşümleri Şekil 52'de verilmektedir. Grafikteki her bir nokta aynı deneyin en az 2 kere tekrarlanması sonrası hesaplanan değerlerin ortalamaları alınarak ve bu ortalamadan sapmaları bar şeklinde gösterilerek verilmiştir. Her iki gaz için de artan ısıl işlem sıcaklığının metanol dönüşümünü artırdığı görülmektedir. Hava/Ar ile ısıl işlem gören numunelerde artan kalsinasyon sıcaklığıyla beraber CuO kristal boyutu artmasına rağmen (Tablo 5) metanolün hidrojene dönüşümü artış göstermiştir. Cu metalinin hava ile ısıl işlem görmüş katalizörlerde daha iyi dağılması ve gözenek hacimlerinin ve gözenek çaplarının daha yüksek olmasından dolayı metanol dönüşüm değerlerinin azota göre daha yüksek olduğu düşünülmektedir.



**Şekil 52.** Hava/Ar ve N<sub>2</sub> ortamında ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş %10 bakır yüklenmiş katalizör ile gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundaki metanol dönüşümleri (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1).

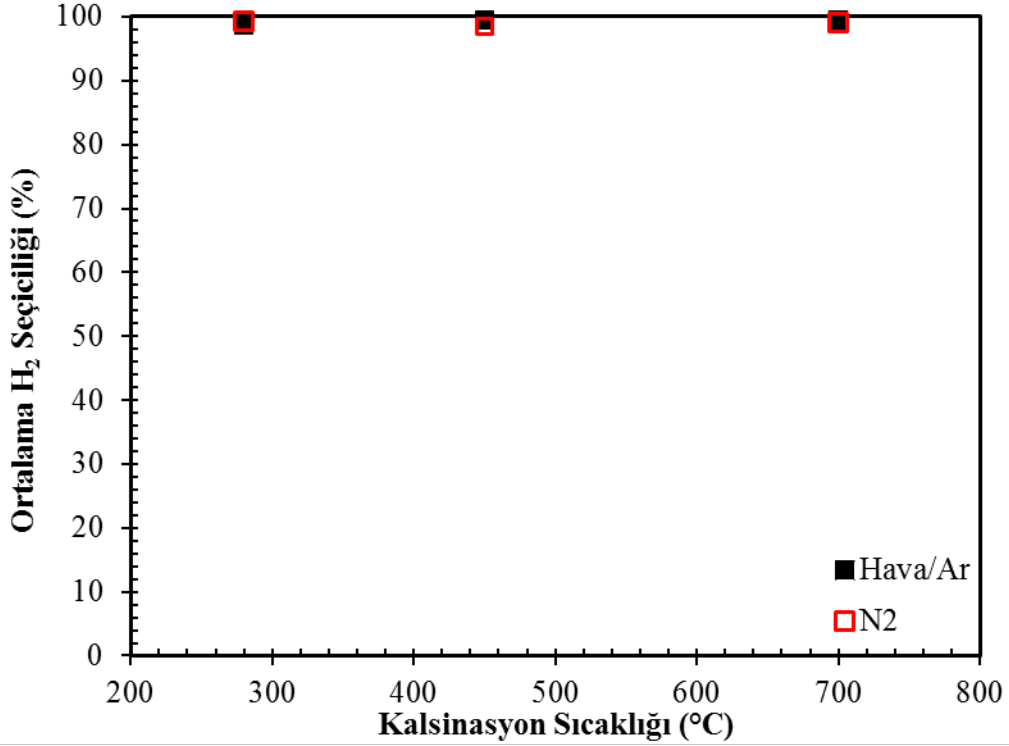
Şekil 53'de farklı gaz ortamında ve sıcaklıkta ısıtılmış işlem ile sentezlenmiş katalizörlerin hidrojen verimi verilmektedir. Artan ısıtılmış işlem sıcaklığı ile hidrojen veriminin de arttığı gözlemlenmiştir. Artan ısıtılmış işlem sıcaklığı ile CuO'nun kristal boyutunu artırdığı söylenebilir fakat bu durum beklenenin aksine hidrojen verimini olumlu yönde etkilemiştir. Hava ve N<sub>2</sub> gazları kıyaslandığında ise havayla ısıtılmış işlem gören katalizörlerin N<sub>2</sub>'ye göre daha yüksek hidrojen verimi ve dönüşümüne yol açtığı Şekil 52 ve 53'den görülmektedir. Cu metalinin hava ile ısıtılmış işlem görmüş katalizörlerde daha iyi dağılması ve gözenek hacimlerinin ve gözenek çaplarının (Tablo 6) daha yüksek olmasından dolayı hidrojen verim değerlerinin azota göre daha yüksek olduğu düşünülmektedir.

Havayla ısıtılmış işlem gören katalizörlerde en iyi sonuç 700°C'de ortalama hidrojen verimi %85,53 iken azot ile ısıtılmış işlem gören katalizörlerdeki en iyi sonuç ise yine aynı sıcaklıkta (700°C) ortalama %53,41'dir.



**Şekil 53.** Hava/Ar ve N<sub>2</sub> ortamında ve farklı sıcaklıklarda ısıtılmış işlem görmüş %10 bakır yüklenmiş katalizör ile gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundaki hidrojen verimleri (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1)

Kalsinasyon gazı ve sıcaklığının ortalama hidrojen seçiciliğine etkisi Şekil 54'de verilmektedir. Hidrojen seçiciliğinin kalsinasyon gazı ve sıcaklığından bağımsız olduğu görülmektedir.



**Şekil 54.** Hava/Ar ve N<sub>2</sub> ortamında ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş %10 bakır yüklenmiş katalizör ile gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundaki hidrojen seçicilikleri (P:1,013 bar, T:280°C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1)

Farklı gazlar ile farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonrası hesaplanan ortalama hidrojen seçicilikleri yaklaşık olarak aynı çıkmıştır; bunun sebebi de ürün kompozisyonunun aynı olmasıdır.

Sonuç olarak, Şekil 51-54 incelendiğinde ve kalsinasyon sıcaklıkları göz önünde bulundurularak artan kalsinasyon sıcaklığının metanol dönüşümünü ve hidrojen verimini artırdığı görülmektedir. Kalsinasyon gazları arasında ise Şekil 52 ve 53 incelenerek hava/Ar ile ısıl işlem gören katalizörlerin N<sub>2</sub> ile ısıl işlem görenlere oranla daha fazla metanol dönüşümü ve hidrojen verimine yol açtığı görülmektedir. Tüm bunlar göz önünde bulundurularak en iyi katalizör 10Cu-SA Hava/Ar 700 olarak belirlenmiştir.

#### 4.2.1.3 Metal Yüzdesi ve Farklı Metal Kullanımının Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonundan Hidrojen Üretimine Etkisi

Bakır miktarının hidrojen üretimine etkisinin incelenmesi için farklı ortamlarda ve sıcaklıklarda ısıl işlem gören sentezlenmiş olan bakır yüklü silika aerjel katalizörler arasında en iyi katalizör olarak belirlenen hava/Ar ortamında ve 700°C'de ısıl işlem gören katalizöre farklı miktarlarda bakır yüklenmiştir. Bu amaçla molce %2,5, %5, %10 ve %15

oranında Cu içeren silika aerjel sentezlendikten sonra 280°C'de buharlı metanol reformlama reaksiyonunda kullanılmıştır.

Ayrıca molce %15 Cu içeren katalizörde bakır metallerin daha iyi dağılıp iki metalin yaratacağı güçlendirici etkiyi gözlemleyebilmek adına %15 Cu içeren katalizöre molce %2,5 oranında Zn yüklenmiş ve bu katalizör de hava/Ar ortamında 700°C'de ısıl işlem gördükten sonra 280°C'de buharlı metanol reformlama reaksiyonunda kullanılmıştır. Katalizörlerin karşılaştırmalı reaksiyon sonuçları Tablo 12'de verilmektedir.

**Tablo 12.** Farklı metallerin ve farklı miktarlarda yüklenmiş katalizörlerin buharlı metanol reformlama reaksiyon sonuçları

Katalizör	Ortalama Y <sub>H<sub>2</sub></sub> , %	Ortalama Y <sub>Co</sub> , %	Ortalama Y <sub>Co<sub>2</sub></sub> , %	Ortalama H <sub>2</sub> Verimi, %	Ortalama CH <sub>3</sub> OH Dönüşümü	Ortalama H <sub>2</sub> Seçiciliği, %
2,5Cu-SA Hava/Ar 700 (280)	0,748	0,006	0,246	33,56	0,34	99,2
5Cu-SA Hava/Ar 700 (280)	0,748	0,009	0,243	54,91	0,56	99,8
10Cu-SA Hava/Ar 700 (280)	0,749	0,004	0,247	82,5	0,83	99,5
15Cu-SA Hava/Ar 700 (280)	0,749	0,003	0,247	91,7	0,92	99,6
15Cu 2,5Zn-SA Hava/Ar 700 (280)	0,749	0,002	0,248	82,6	0,83	99,7

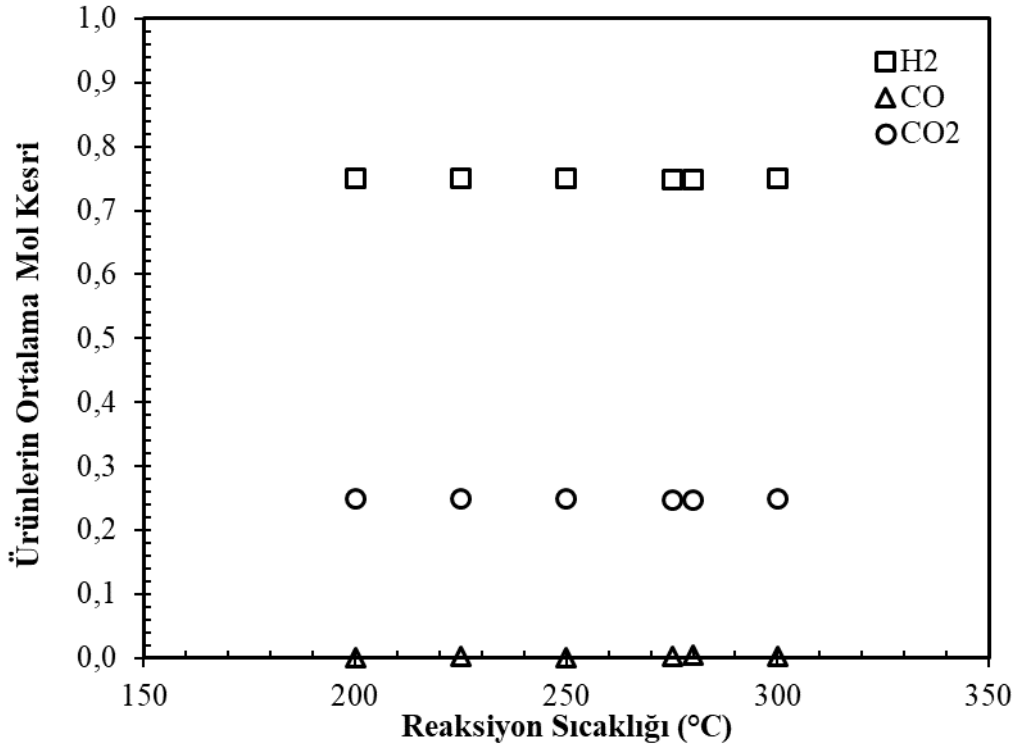
Tablo 12'den de görüldüğü gibi, %2,5 Cu yüklü katalizördeki H<sub>2</sub> verimi bakır miktarının %5'e çıkarılması ile %33,56'dan %54,91'e; metanol dönüşümü ise 0,34'ten 0,56'ya yükselmiştir. Bakır miktarının %15'e çıkarılması ile H<sub>2</sub> verimi %91,7 metanol dönüşümü ise 0,92'ye ulaşmıştır. Buna göre artan bakır miktarı H<sub>2</sub> verimini ve metanol dönüşümünü olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Bu elde edilen sonuç literatürdeki sonuçlarla uyumludur (Amiri vd., 2014). Cu miktarının artması katalizörün asidik özelliğinin artmasına neden olduğu için metanol dönüşümünde ve hidrojen dönüşümünde artış gözlenmiştir (Tablo 11). Ürün dağılımı neredeyse tüm katalizörler için benzerlik göstermiştir. Hidrojen seçiciliğinin ise artan metal miktarından çok fazla etkilenmediği görülmektedir. Örneğin molce %2,5 Cu içeren katalizördeki H<sub>2</sub> seçiciliği %99,2 iken bu değer molce %15 Cu içeren katalizörde %99,8'dir. %15 bakır yüklü katalizöre %10 çinko eklenerek çinkonun bakırı yapıda daha homojen bir şekilde dağıtması, dolayısıyla daha da iyi reaksiyon sonuçları elde edilmesi beklenmektedir. Sonuçlar incelendiğinde bakır ve çinko yüklenen katalizörün %10 bakır yüklü katalizöre benzer sonuçlar verdiği söylenebilir. Bakır ve çinko yüklü katalizörün asiditesinin %15 bakır yüklü katalizöre göre az olmasından dolayı bu katalizörün performansı düşüktür. Tablo 12'ye bakılarak en yüksek hidrojen verimine ve metanol dönüşümüne sahip olması açısından en iyi katalizörün 15Cu-SA Hava/Ar 700 (280) olduğu söylenebilir.



#### 4.2.1.4 Reaksiyon Sıcaklığının Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonundan Hidrojen Üretimine Etkisi

En iyi katalizör olarak belirlenen 15Cu-SA Hava/Ar 700, 200 ile 300°C arasında değişen reaksiyon sıcaklıklarında buharlı metanol reformlama reaksiyonuna tabi tutularak en iyi katalizör üzerinde reaksiyon sıcaklık koşullarının hidrojen üretimine olan etkisi incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının ürün dağılımına, CH<sub>3</sub>OH dönüşümüne, H<sub>2</sub> verimine ve seçiciliğine olan etkileri Şekil 55-58'de verilmektedir.

Reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretimine etkisini incelemek için yapılan deneylerden elde edilen sıcaklığa bağlı ortalama ürün dağılımı Şekil 55'de verilmektedir.

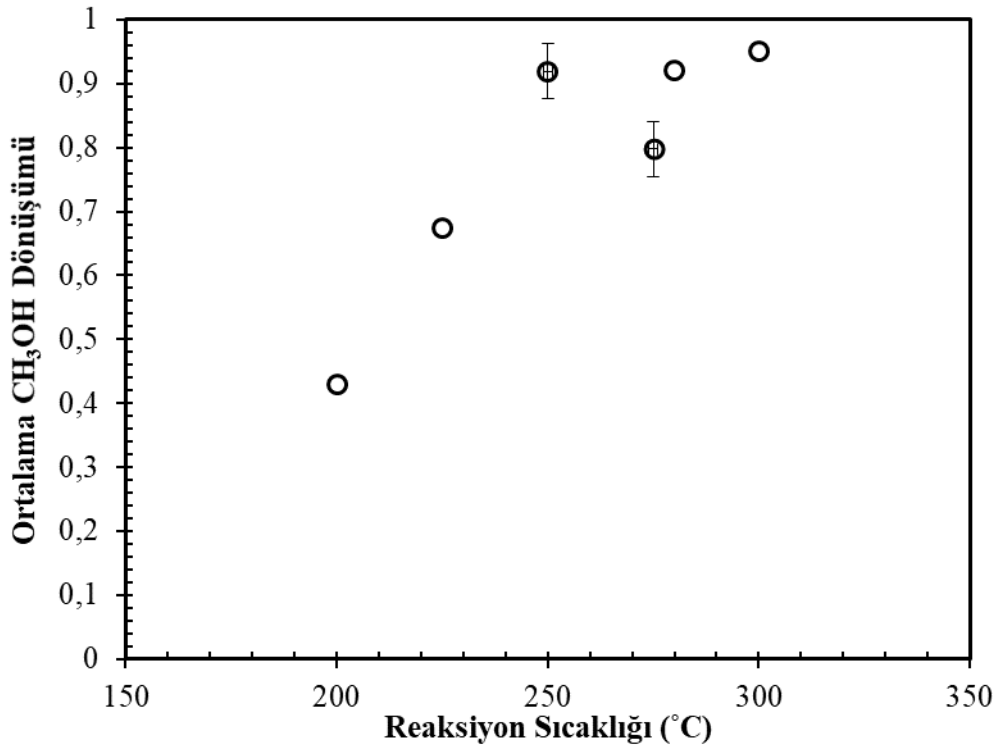


**Şekil 55.** Buharlı metanol reformlama reaksiyonunda reaksiyon sıcaklığının ürün dağılımına etkisi (P:1,013 bar, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 15Cu-SA Hava/Ar 700)

Şekil 55'de görüldüğü gibi ürünler yaklaşık %75 H<sub>2</sub>, %24 CO<sub>2</sub> ve %1 civarı CO'dan oluşmaktadır. Reaksiyon sıcaklıkları değişse bile ürünlerde ya da ürünlerin yüzdelerinin birbirine oranında bir değişim olmamıştır. Bu gazların oluşumu buharlı metanol reformlama

ve metanolün parçalanması tepkimelerinin gerçekleştiğini göstermektedir. Başka reaksiyonlar oluşmamaktadır.

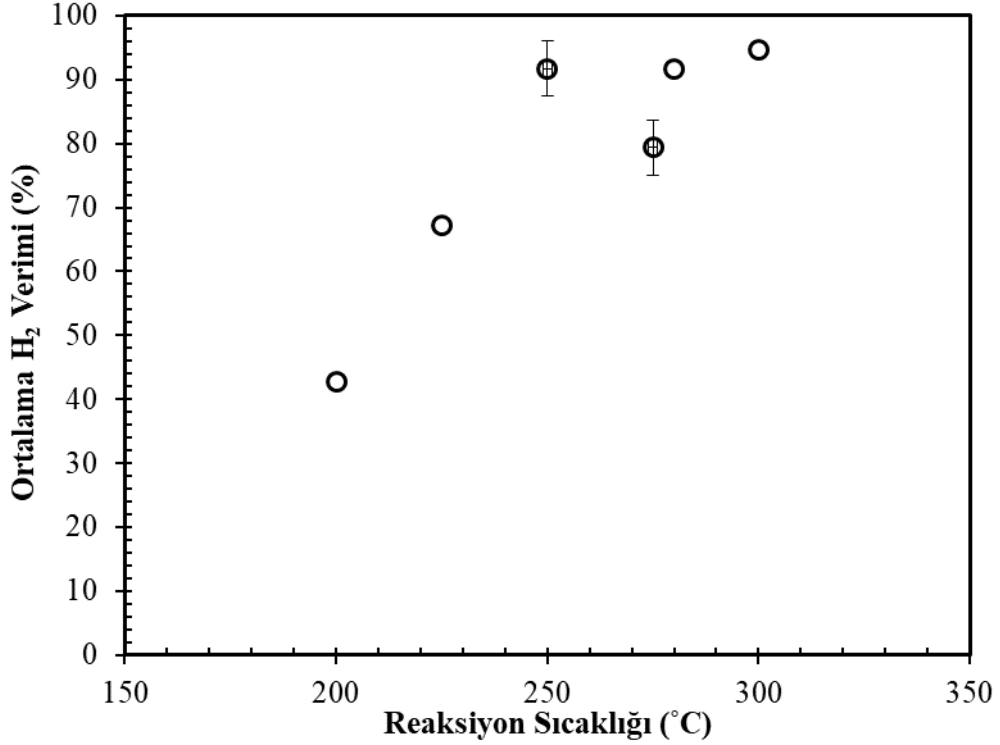
Şekil 56'da farklı reaksiyon sıcaklıklarının ortalama metanol dönüşümüne olan etkisi gösterilmektedir. Buna göre 15Cu-SA Hava/Ar 700 ile farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde sıcaklık arttıkça metanol dönüşümünün arttığı ve daha sonra sabitlendiği görülmektedir. Bu durumun başlıca sebebi endotermik olan buharlı metanol reformlama reaksiyonudur. Artan sıcaklıkla birlikte metanol ve su tepkimeye girerek reaksiyonun dengesini ürünler yönüne kaydırmakta, böylelikle hidrojen ve karbon dioksit oluşmaktadır. Bunun yanısıra metanolün parçalanması reaksiyonu gerçekleştiği için karbon monoksit ve hidrojen açığa çıkmaktadır.



**Şekil 56.** Buharlı metanol reformlama reaksiyonunda reaksiyon sıcaklığının metanol dönüşümüne etkisi (P:1,013 bar, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 15Cu-SA Hava/Ar 700)

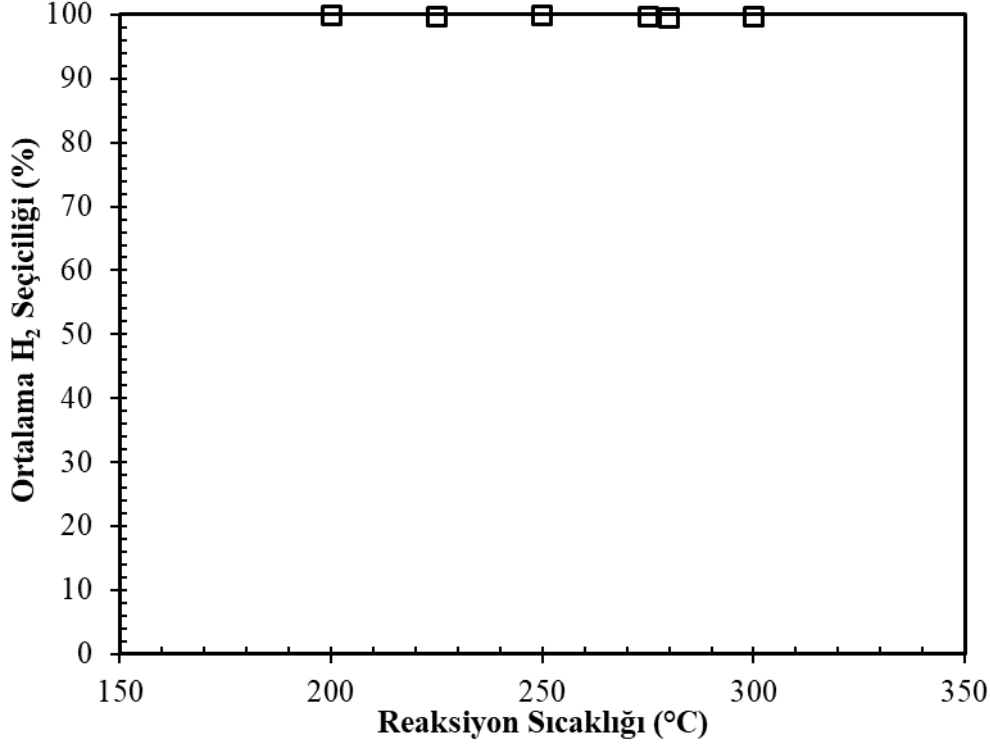
Buharlı metanol reformlama reaksiyonundan elde edilebilecek maksimum hidrojen verimi 1 mol metanol için 3 mol hidrojen dir; yani teorik maksimum hidrojen verimi 3'tür. Şekil 57'de değişken reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen buharlı metanol reformlama reaksiyonundan elde edilen hidrojen verimleri % olarak verilmiştir. %'lik dilim sayıya çevrildiğinde grafikteki maksimum nokta olan 300°C'deki %94,67'ün 3 üzerinden 2,84'e denk geldiği söylenebilir. Şekil 57'den de görüldüğü gibi 280°C'ye kadar artış eğiliminde olan pik

280°C'den sonra çok az bir artış göstererek sabitlenmiştir; bu da 300°C'nin reaksiyonun gerçekleşebileceği maksimum sıcaklık olduğunu kanıtlar niteliktedir ve 280°C'deki hidrojen verimi ise 3 üzerinden 2,75'tir. 280°C ile 300°C sıcaklık aralığında ortalama hidrojen verim değişimi çok azdır. Bu durum bakır metallerin sinterlenmesinden kaynaklanmaktadır.



**Şekil 57.** Buharlı metanol reformlama reaksiyonunda reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimine etkisi (P:1,013 bar, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 15Cu-SA Hava/Ar 700)

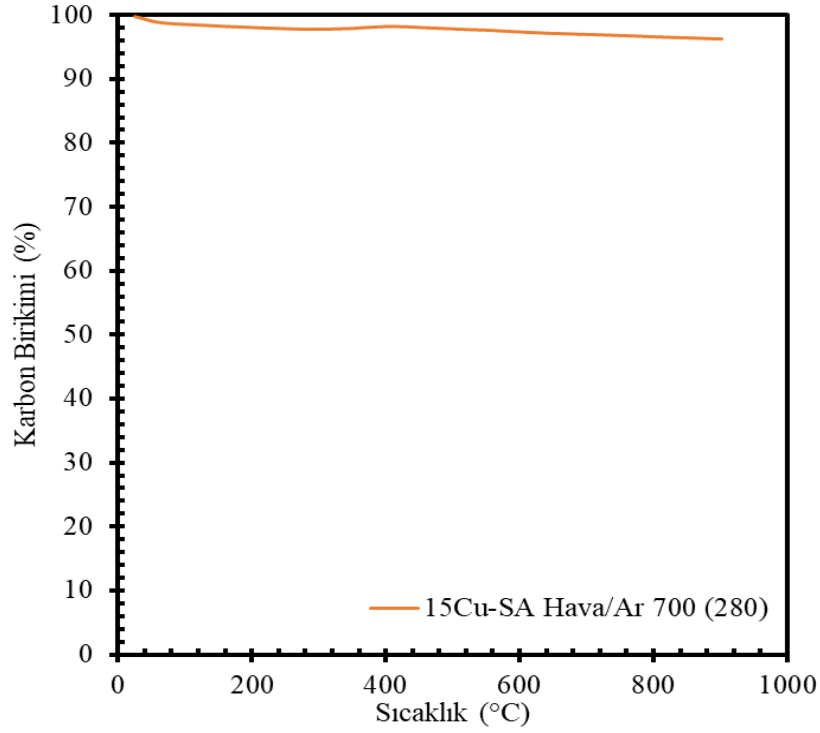
Şekil 58'de reaksiyon sıcaklığının ortalama hidrojen seçiciliğine etkisi gösterilmiştir.



**Şekil 58.** Buharlı metanol reformlama reaksiyonunda reaksiyon sıcaklığının hidrojen seçiciliğine etkisi (P:1,013 bar, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 15Cu-SA Hava/Ar 700)

Şekil 58'de hidrojen seçiciliğinin %99 olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, 200-300°C aralığında 15Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde metanol dönüşümü ve hidrojen veriminin sıcaklık artışıyla belli bir noktaya kadar arttığı, bir noktadan sonra sabitlendiği gözlenmiştir. Hidrojen verimi ve metanol dönüşümündeki artışın sabitlenmeye başladığı nokta olan 280°C, reaksiyonun gerçekleştiği optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir.

Şekil 59'da metanolün buharlı reformlanmasında kullanılan katalizörlerin reaksiyon sonrası TGA analiz sonuçları gösterilmektedir. Amorf karbonun 350-500°C arasında yapıdan uzaklaştığı, daha yüksek sıcaklıkta olan kütle kaybının ise yapıdan ayrılan grafen yapıdaki karbondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Reaksiyon sıcaklığında olası radyal yöndeki sıcaklık farkından ve bu sebeple gerçekleşen soğuk bölgelerden ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşen Boudouard reaksiyonu sebebiyle kok oluşumu gözlemlenmiştir. Reaksiyonda kullanılan tüm katalizörler Şekil 59 ile aynı davranışı göstermişlerdir.



**Şekil 59.** 280°C'deki metanolün buharlı reformlanmasında kullanılan 15Cu-SA Hava/Ar 700 (280) katalizörün TGA sonucu

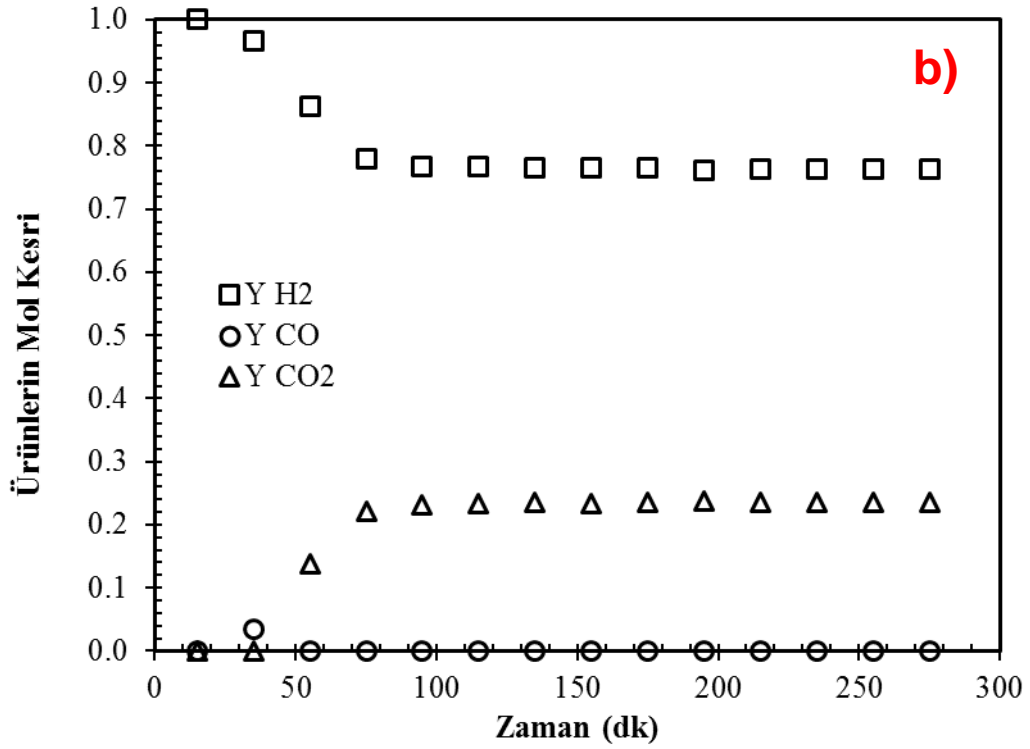
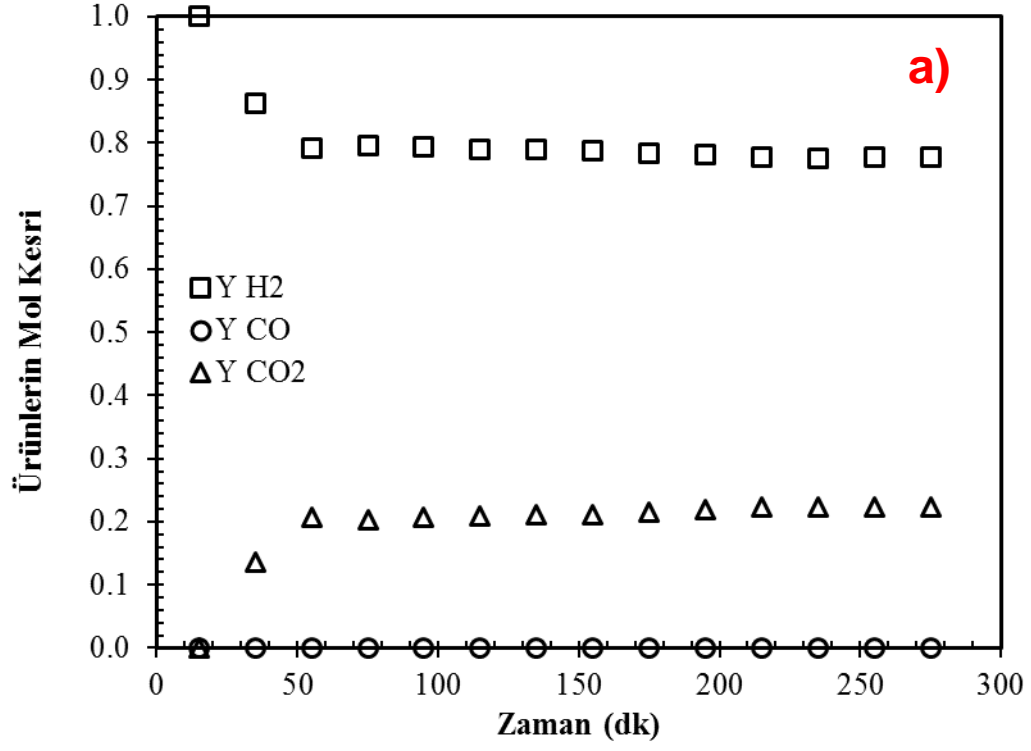
Tüm sıcaklık deneylerinde kullanılan katalizörlerin kok oluşum miktarları Tablo 13'de verilmektedir. Reaksiyonda kullanılan katalizörlerde kok oluşumu azdır. Tablo 13'de görüldüğü gibi en düşük kok oluşumu 15Cu-SA Hava/Ar (225) katalizöründe (%1,14), en yüksek kok oluşumu ise 15Cu-SA Hava/Ar (250) (%3,75) katalizöründe gözlenmiştir. Farklı metal miktarına sahip katalizörler incelendiğinde ise kok oluşumunun büyükten küçüğe sıralanışı 2,5CuSA Hava/Ar 700 (280) > 5CuSA Hava/Ar 700 (280) > 15Cu-SA Hava/Ar (250) (280)>10CuSA Hava/Ar 700 (280) şeklindedir.

**Tablo 13.** Farklı reaksiyon sıcaklıklarında katalizörlerde kok oluşumu

Katalizör	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Karbon Birikimi (%)
2,5Cu-SA Hava/Ar 700 (280)	280	6,20
5Cu-SA Hava/Ar 700 (280)	280	4,91
10CuSA Hava/Ar 700 (280)	280	2,29
15Cu-SA Hava/Ar 700 (200)	200	2,62
15Cu-SA Hava/Ar 700 (225)	225	1,14
15Cu-SA Hava/Ar 700 (250)	250	3,75
15Cu-SA Hava/Ar 700 (275)	275	3,45
15Cu-SA Hava/Ar 700 (280)	280	3,41
15Cu-SA Hava/Ar 700 (300)	300	2,72

#### 4.2.1.5 Adsorban Kullanımının Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonundan Hidrojen Üretimine Etkisi

En iyi katalizör ve optimum reaksiyon koşulları belirlendikten sonra buharlı metanol reformlama reaksiyonu ve yan reaksiyonlar sonucu oluşan CO<sub>2</sub>'nin ortamdaki uzaklaştırılması amacıyla en iyi katalizör, katalizörün 15 katı kadar çeşitli adsorbanlar ile karıştırılarak adsorbanın istenmeyen ürün olan CO<sub>2</sub>'yi ortamdaki uzaklaştırması, böylelikle daha saf hidrojen gazının elde edilmesi amaçlanmıştır. CO<sub>2</sub>'yi ortamdaki uzaklaştırmak amacıyla huntit (CaMg<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) ve hidrotalsit (Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>16</sub>•4(H<sub>2</sub>O)) adsorbanları kullanılmıştır. Adsorbanların ürün dağılımına etkisi Şekil 60'da verilmektedir.



**Şekil 60.** Huntit(a) ve hidrotalsit(b) kullanılarak metanolün adsorpsiyon destekli buharlı reformlanmasının ürün dağılımı (P:1,013 bar, T:200 °C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1, Katalizör: 15Cu-SA Hava/Ar 700)

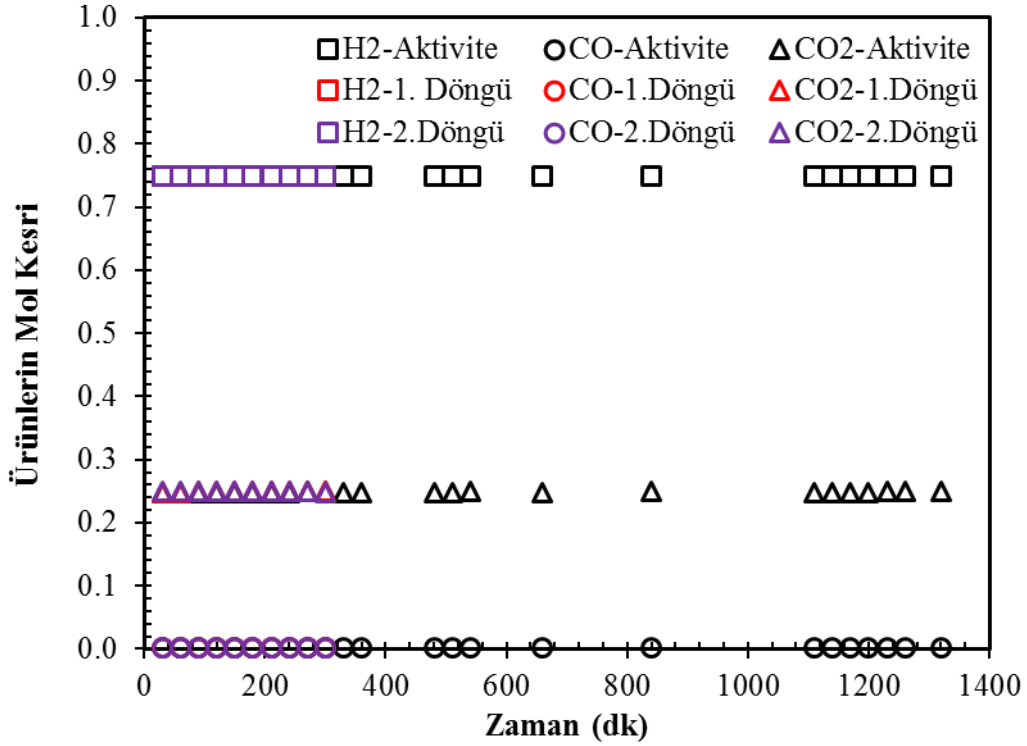
Şekil 60 a'da huntitin adsorban olarak kullanıldığı deneyde otuzbeşinci dakikadan itibaren CO<sub>2</sub> bileşiği görülmeye başlanmıştır. Otuzbeşinci dakikadan sonra huntit, CO<sub>2</sub>'ye doymuş hale gelmiş ve artık tutamadığı için CO<sub>2</sub> çıkış gazında görülmeye başlanmıştır. Huntitin 15Cu-SA Hava/Ar 700 ile ağırlıkça 1/15 oranında karıştırılıp 200°C'de girdiği buharlı metanol reformlama reaksiyonunda CO<sub>2</sub>, otuzbeşinci dakikadan itibaren artış göstermeye ve yaklaşık ellibeş dakikadan itibaren de sabitlenip %25 civarında kalmaya başlamıştır. Şekil 60 b incelendiğinde ise aynı koşullar altında hidrotalsit ile gerçekleştirilen deney sonucuna bakılarak CO<sub>2</sub>'nin çıkış gazında ilk ellibeş dakika boyunca görülmediği, ellibeşinci dakikadan itibaren artmaya başlayarak yaklaşık yetmişbeşinci dakikada sabitlenip %25 civarına ulaştığı görülmektedir. Her iki adsorban karşılaştırıldığında huntitin CO<sub>2</sub>'yi maksimum otuzbeş, hidrotalsitin ise maksimum ellibeş dakika tutabildiği ve sonrasında doymuşluğa ulaştığı söylenebilir. Bu durumun sebebi adsorbanların yapısındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır; deneyde kullanılmadan önce iki adsorban da ısı işleme tabi tutulmuştur fakat hidrotalsitin yapısındaki suyun uzaklaşmasının, yapıda CO<sub>2</sub>'yi tutabilecek daha geniş yer açtığı, bu yüzden de hidrotalsitin huntite göre daha uzun süre CO<sub>2</sub>'yi tuttuğu düşünülmektedir. Hidrotalsitin 550°C'de ısı işleme tabî tutularak yapıdaki karbonatlar okside dönüştürülmektedir. Reaksiyon sıcaklığında (200°C), magnezyum oksit ile karbon dioksitin reaksiyon hızının düşük olmasından dolayı tutma süresi oldukça kısadır (Fıçıcılar (2006)). Hidrotalsitin reaktör çıkışına konarak ve hidrotalsitin bulunduğu bölge daha yüksek sıcaklığa (450°C) ısıtılarak CO<sub>2</sub> tutma kapasitesinin artırılması sağlanabilir.

#### 4.2.1.6 Katalizör Ömrünün İncelenmesi

Bu bölümde en iyi katalizörün, 15Cu-SA Hava/Ar 700, optimum reaksiyon koşullarında (P:1,013 bar, T;280 °C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1) ne kadar süre ile aktivitesini koruduğu ile ilgili sonuçlar ve daha az aktif olan 10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörün uzun ömürlü olup olmadığı ve rejenerasyon performansının, en iyi katalizör ile karşılaştırılması yer almaktadır. Katalizörün reaksiyon koşullarında ne kadar kararlı kaldığı 23 saatlik buharlı metanol reformlama reaksiyonuyla test edilmiş ve elde edilen sonuçlar aynı katalizör ile aktivite testinden sonra yapılan ikişer tane beşer saatlik döngü reaksiyonlarıyla karşılaştırılmıştır. 23 saat süren aktivite deneyinden sonra katalizörü yenilemek amacıyla katalizör üzerinden oda sıcaklığından ısı işlem sıcaklığı olan 700°C'ye kadar 1°C/dk sıcaklık artışıyla 80 ml/dk hızında kuru hava geçirilmiş ve ardından 700°C'de 2 saat bekletilen katalizör üzerinden 1 saat argon gazı geçirilerek katalizör yeniden deneyde kullanılmak üzere yenilenmiştir. Aktivite test sonuçları ürün dağılımı, metanol dönüşümü, hidrojen verimi ve seçiciliği açısından değerlendirilmiştir. Bunlar Şekil 61-66'da verilmektedir.

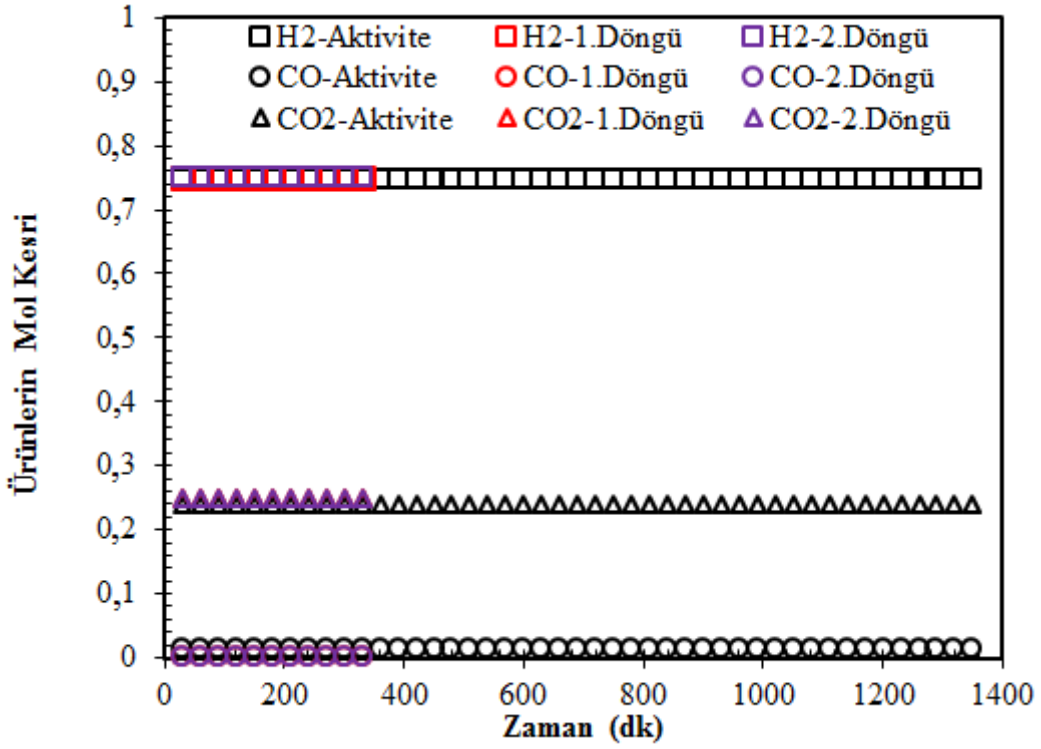


Şekil 61’de 23 saat süren aktivite testi ve 5’er saatlik döngü deneylerinin ürün dağılımı yer almaktadır. Şekilde görüldüğü gibi aktivite testi süresince tıpkı diğer deneylerde de olduğu gibi H<sub>2</sub>, CO ve CO<sub>2</sub> dışında başka bir ürüne rastlanmamış ve bu ürünlerin yüzdelerinde de diğer deneylere kıyasla bir değişim gözlenmemiştir; çıkış gazı hidrojen zengindir ve yanında karbon dioksit ve çok az miktarda karbon monoksit gözlenmiştir.



**Şekil 61.** 15Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü için aktivite testinde ve 5 saatlik döngü deneylerinde elde edilen ürün dağılımı (P:1,013 bar, T:280 °C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1)

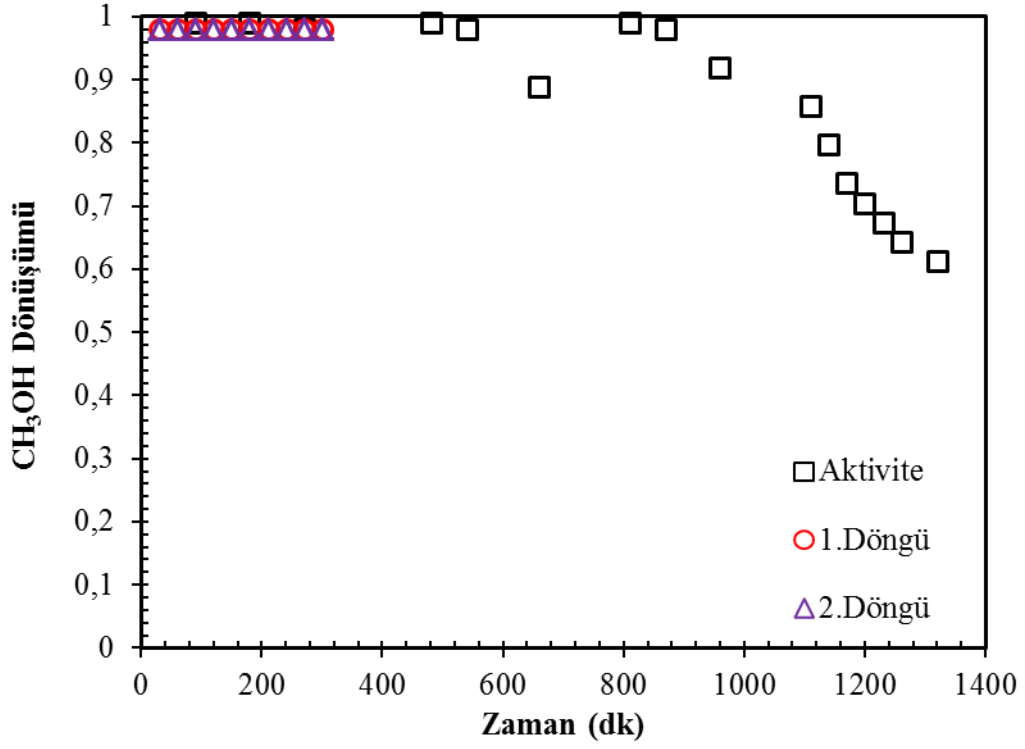
Şekil 62’de ise 10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörüyle gerçekleştirilen 23 saatlik aktivite testi ve 5’er saatlik döngü deneylerinin ürün dağılımı yer almaktadır. Ürün dağılımı Şekil 61 ile benzerlik göstermektedir: hidrojen zengin çıkış gazında bir miktar karbon dioksit ve çok az miktarda karbon monoksit bulunmaktadır.



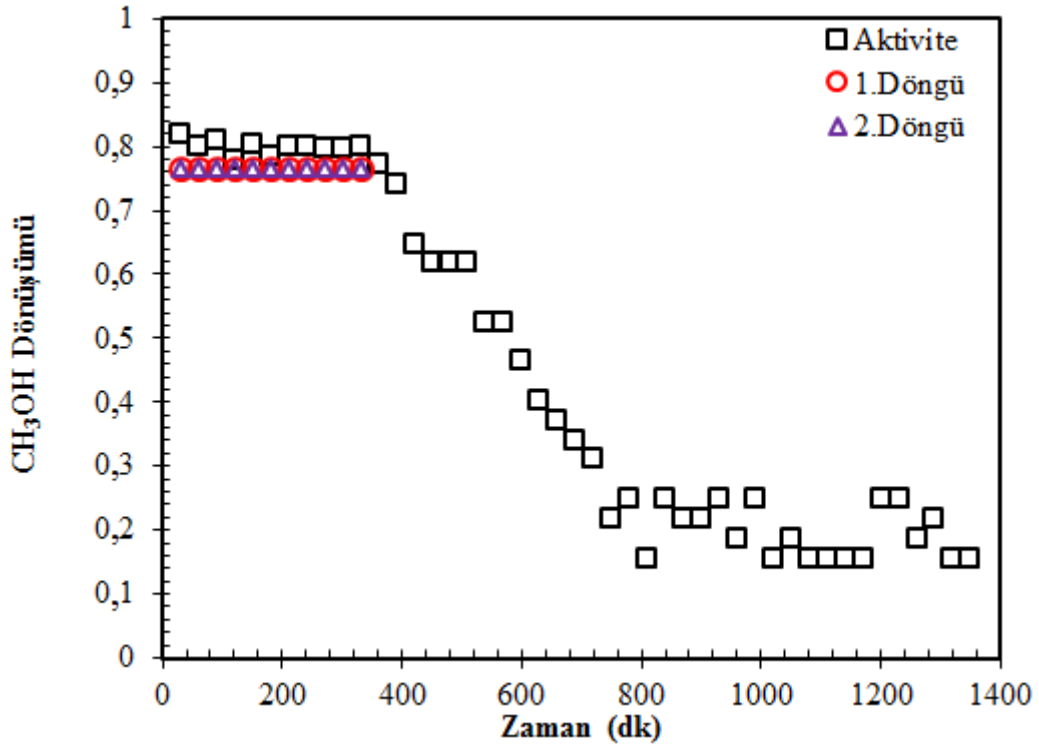
**Şekil 62.** 10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörünün aktivite testinde ve 5 saatlik döngü deneylerinde elde edilen ürün dağılımı (P:1,013 bar, T:280 °C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1)

Aktivite testi ve döngü deneylerinde elde edilen metanol dönüşümleri Şekil 63'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 23 saat süren aktivite testinin ilk 14,5 saat içinde metanol dönüşüm değerlerinde bir değişim gözlenmemiştir. Bu dönüşüm değerleri 1'e yakındır. 14,5 saatten sonra metanol dönüşümü giderek azalmaya başlamıştır. 23'üncü saatin sonunda ise metanol dönüşümü %61,3'e inmiştir. Bu azalma katalizörün deaktive olmaya başladığını; yani katalizörde kok oluşumun arttığını göstermektedir. Aktivite testinden sonra katalizörün ısı işlem ile yenilenmesi sonucu metanol dönüşüm değerleri tekrardan 1'e ulaşmıştır. Yapılan ikinci beş saatlik döngüde de metanol dönüşüm değeri (1'e yakın) korunmaya devam etmiştir.

Şekil 64'de ise 10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü ile gerçekleştirilen 23 saatlik ve ardından gerçekleştirilen 5'er saatlik iki döngü deney sonrası metanol dönüşümleri verilmektedir. Aktivite testinden elde edilen metanol dönüşümüne bakarak ilk 6,5 saat içinde katalizörün performansında herhangi bir önemli değişim gözlenmediği söylenebilir. Bu dönüşüm değerleri 0,8 civarındadır. 6,5 saatten sonra katalizör deaktive olmaya; böylece metanol dönüşümü giderek azalmaya başlamıştır. 23'üncü saatin sonunda ise metanol dönüşümü %15,5'e inmiştir. 23 saat süren aktivite testinden sonra katalizörün ısı işlem ile yenilenmesi sonucu birinci ve ikinci döngü deneylerinde metanol dönüşüm değerleri 0,77'ye ulaşmıştır.



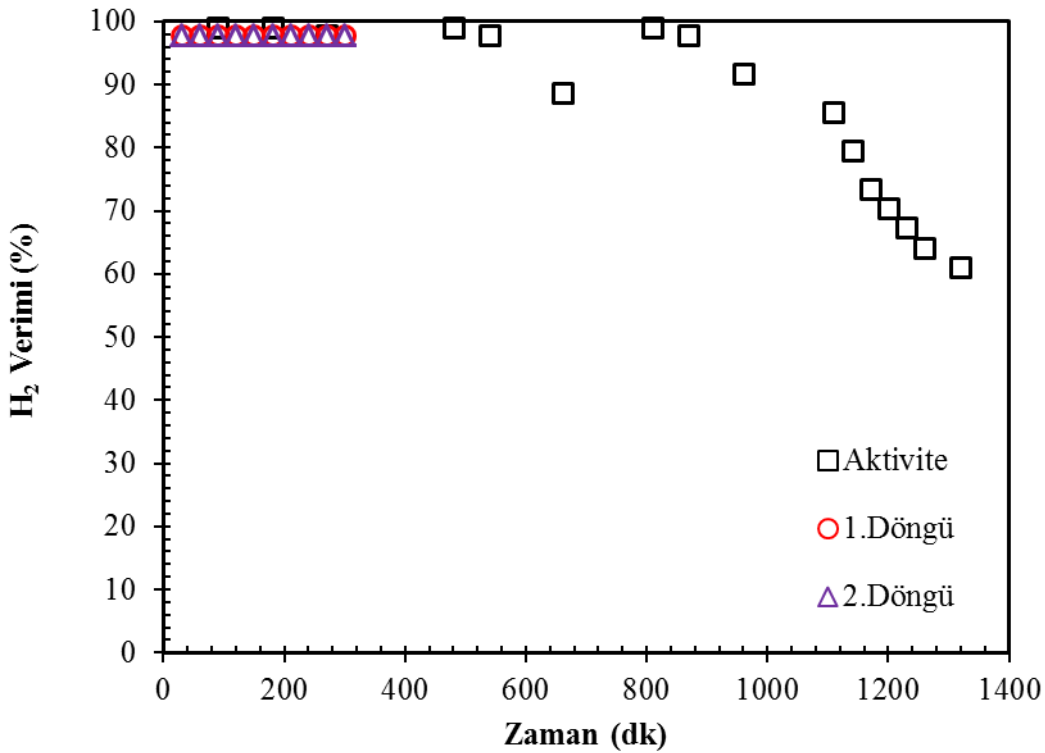
Şekil 63. 15Cu-SA Hava/Ar 700 aktivite testinde ve döngü deneylerindeki metanol dönüşümleri (P:1,013 bar, T:280 °C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1)



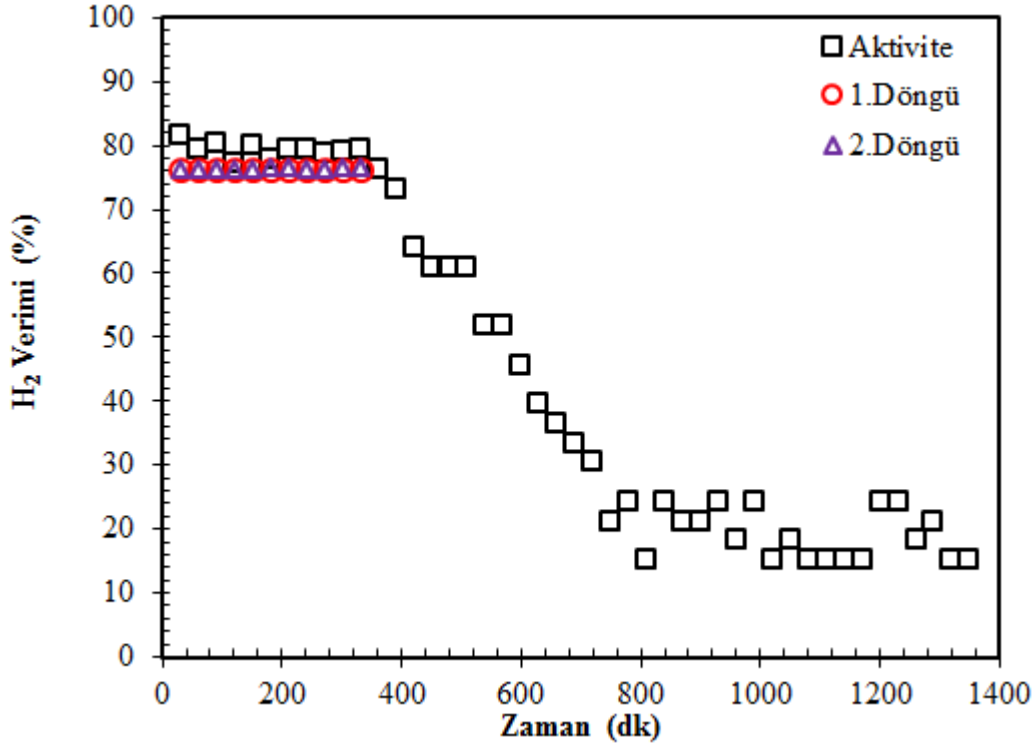
Şekil 64. 10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörünün aktivite testinde ve döngü deneylerindeki metanol dönüşümleri (P:1,013 bar, T:280 °C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1)

Aktivite testi ve döngü deneylerinde elde edilen hidrojen verim değerleri Şekil 65 ve 66'da gösterilmektedir. Her iki katalizör için de hidrojen verimindeki zamana göre davranış (Şekil 65 ve 66) metanol dönüşümündeki davranış (Şekil 63 ve 64) ile aynıdır; 15 Cu-SA Hava/Ar 700 katalizöründe 23'üncü saatin sonunda hidrojen verimi %61,2 iken 1. döngüden sonra bu değer %97,9'e ulaşmıştır ve 2. döngüde hidrojen verim değerini korumuştur. 10 Cu-SA Hava/Ar 700 katalizöründe ise 23'üncü saatin sonunda hidrojen verimi %15,2'ye kadar düşmüş fakat katalizör yenilendikten sonra 1. Döngüden sonra bu değer % 76,5'e ve 2. Döngüden sonra da % 76,4'e ulaşmıştır.

Katalizörlerin hidrojen seçicilikleri ise reaksiyon süresi boyunca azalma göstermemiş ve hepsi için yaklaşık olarak ortalama %99'un üzerinde çıkmıştır.



**Şekil 65.** 15Cu-SA Hava/Ar 700 aktivite testinde ve döngü deneylerindeki hidrojen verimleri (P:1,013 bar, T;280 °C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1)



**Şekil 66.** 10Cu-SA Hava/Ar 700 aktivite testinde ve döngü deneylerindeki hidrojen verimleri (P:1,013 bar, T;280 °C, CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O=1/1)

Sonuç olarak, sentezlenen katalizör ile optimum reaksiyon koşullarında (1,013 bar basınç, su/metanol hacimsel oranı 1/1, besleme hacimsel akış hızı 0,9 ml/sa, 280°C sıcaklık) gerçekleştirilen aktivite testi boyunca kararlılığını en iyi koruyan, deney sonrasında rejenere edildiğinde katalitik özelliklerine yeniden kazanan katalizör 15CuSA Hava/Ar 700'dir. 15CuSA Hava/Ar 700 katalizörünün 10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörüne göre kararlılığı sekiz saat daha uzun sürmüştür.

#### 4.2.2 Buharlı Etanol Reformlama Reaksiyonundan Hidrojen Üretim Sonuçları

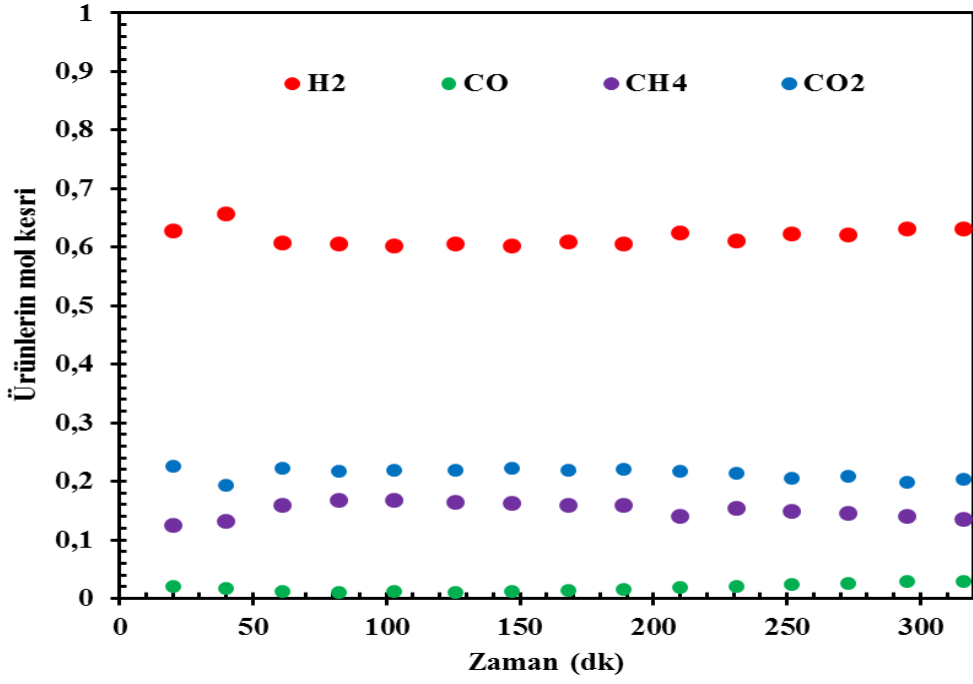
Buharlı etanol reformlama reaksiyonu sürekli akışlı dolgulu kolon reaktör sisteminde 500-600°C sıcaklık aralığında, atmosferik basınçta ve sabit argon akış (30 ml/dk) hızında, sabit alkol/su (0,9 ml/sa) beslemesiyle helyum ortamında 600°C'de ışıl işlem gören farklı miktarlarda nikel yüklenmiş silika aerojel katalizörler kullanılarak yapılmıştır. 500°C ve 600°C'de ayrıca etanolün adsorpsiyon destekli buharlı reformlanma (SESRE) aktivite testleri 10Ni-SA He 600 katalizörü ile gerçekleştirilmiştir.

#### 4.2.2.1 Reaksiyon Sıcaklığının Buharlı Etanol Reformlama Reaksiyonundan Hidrojen Üretimine Etkisi

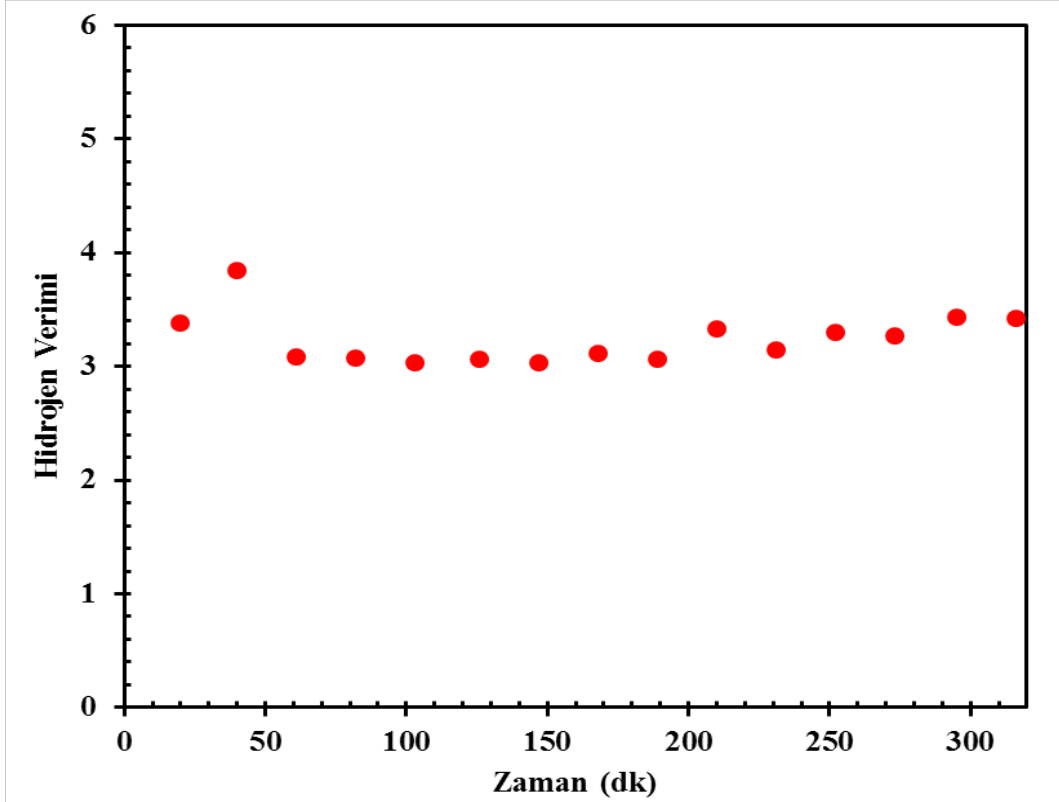
Sentezlenen 10Ni-SA He 600 katalizörü 500 ve 600 °C'de adsorbansız olarak buharlı etanol reformlama reaksiyonunda 5 saat süre ile test edilmiştir. Reaktör çıkış gazının analizi, reaksiyon sonucunda hidrojen, karbon monoksit, karbon dioksit ve metan gazlarının oluştuğunu göstermiştir. Bu gazların oluşumu buharlı etanol reformlama (R.1), su gazı (R.2) ve etanolün parçalanma (R.3) tepkimelerinin gerçekleştiğini göstermektedir.



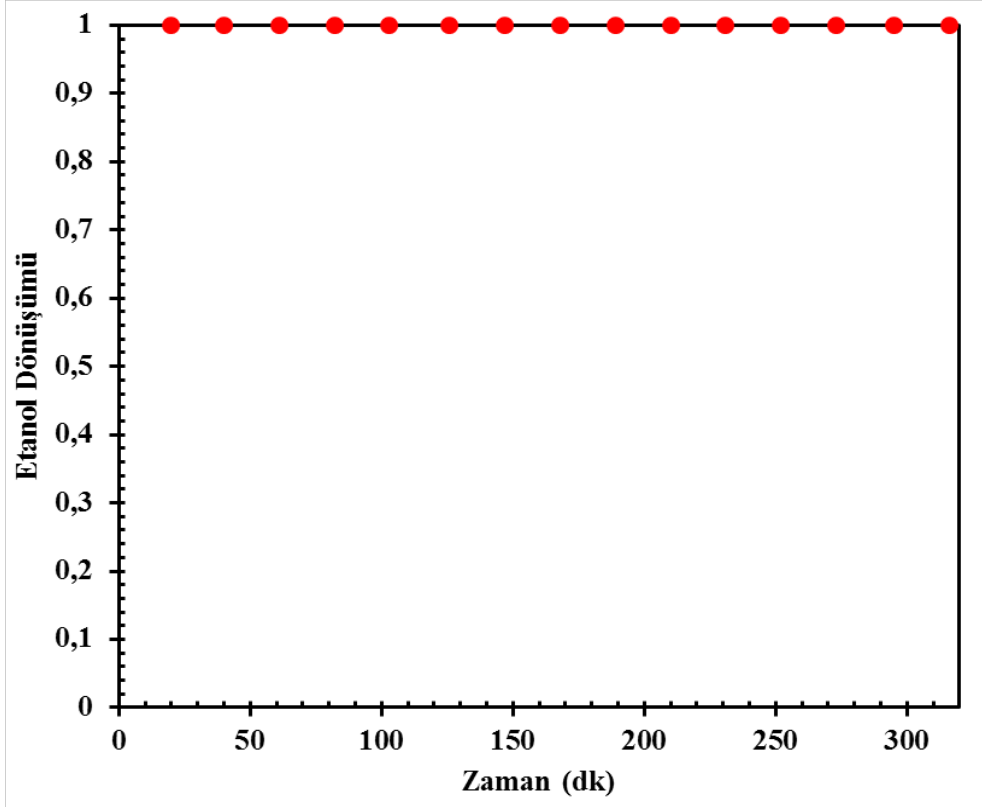
500°C'de reaksiyon sonunda elde edilen ürün dağılımının zamana göre değişimi Şekil 67'de verilmektedir. Ayrıca zamana bağlı hidrojen verimi ve etanol dönüşümü Şekil 68 ve Şekil 69'da gösterilmektedir. 50'nci dakikadan sonra reaksiyon yatışkan hale ulaşmaktadır. Ortalama mol kesir değerleri %61 H<sub>2</sub>, %2 CO, %22 CO<sub>2</sub> ve %15 CH<sub>4</sub> şeklindedir. Reaksiyon süresince ortalama hidrojen verimi 3,3 (Şekil 68) ve tam etanol dönüşümü (Şekil 69) gözlemlenmiştir. Literatürde nikel emdirilmiş MCM-41 destek malzemesi ile yapılan buharlı etanol reformlama reaksiyonunda elde edilen 3 saatlik ortalama hidrojen verimi 3'dür (Gündüz vd., 2011). Nikel emdirilmiş silika aerojel destek malzemeli katalizör hidrojen veriminde iyileştirme sağlamıştır. 500°C'de su gazı tepkimesinin önem kazanması nedeni ile ürün dağılımında karbon dioksit miktarı karbon monoksit miktarına göre fazladır. Reaksiyon boyunca ortalama %15 metan oluşumu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi etanolün parçalanması tepkimesidir.



Şekil 67. 10Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 500°C'deki ürün dağılımı



Şekil 68. 10Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 500°C'deki hidrojen verimi

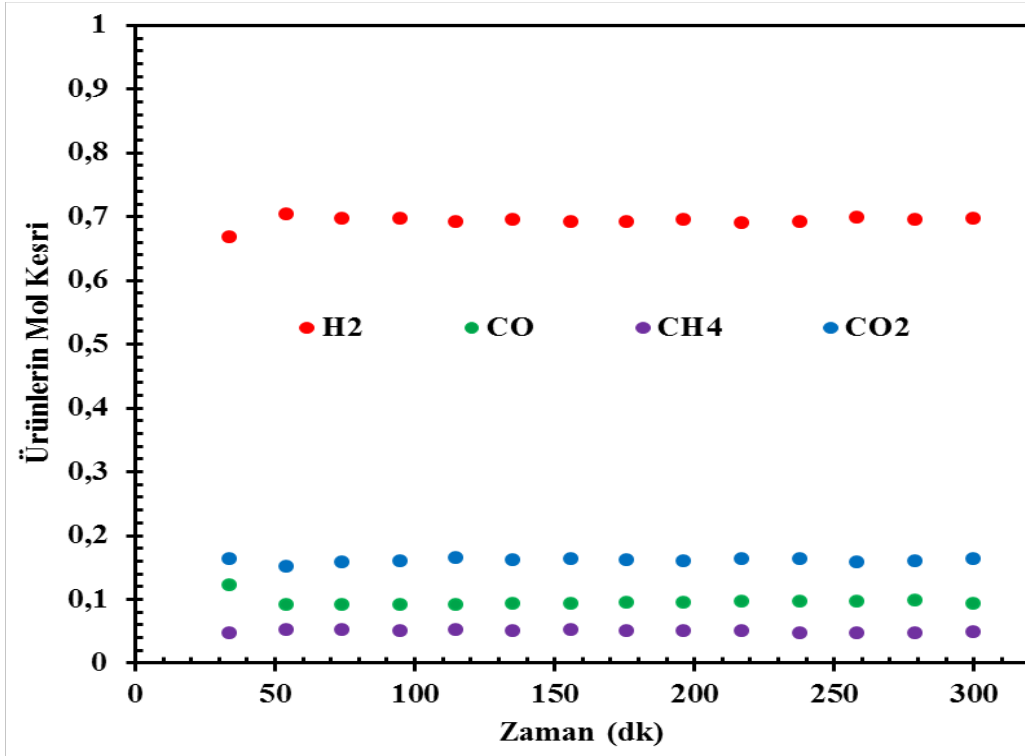


**Şekil 69.** 10Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 500°C'deki etanol dönüşümü

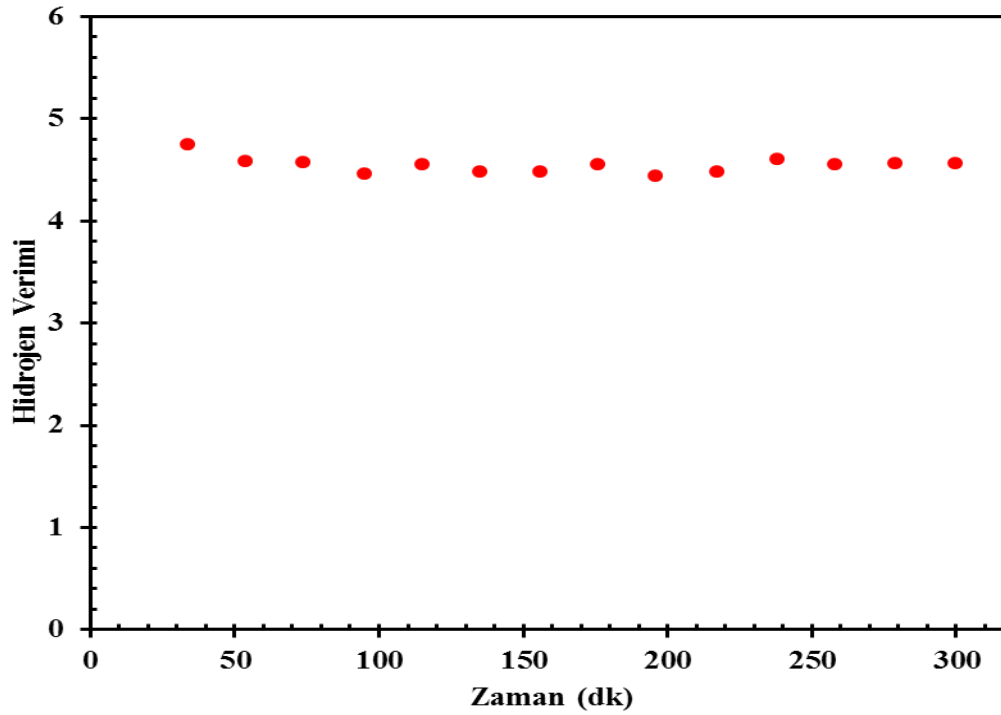
600°C'de reaksiyon sonunda elde edilen ürün dağılımının zamana göre değişimi Şekil 70'de gösterilmektedir. Ayrıca zamana bağlı hidrojen verimi ve etanol dönüşümü Şekil 71 ve Şekil 72'de verilmiştir. Ortalama mol kesir değerleri % 70 H<sub>2</sub>, % 9 CO, % 16 CO<sub>2</sub> ve % 5 CH<sub>4</sub> şeklindedir. Reaksiyon süresince ortalama hidrojen verimi 4,5 ve tam etanol dönüşümü gözlemlenmiştir. Literatürde nikel emdirilmiş MCM-41 destek malzemesi ile 600°C'de yapılan buharlı etanol reformlama reaksiyonunda elde edilen 4 saatlik ortalama hidrojen verimi 3,9'dür (Gündüz vd., 2011). 500°C'de olduğu gibi nikel emdirilmiş silika aerojel destek malzemeli katalizör hidrojen veriminde iyileştirme sağlamıştır. 600°C'de su gazı reaksiyonunun önemini kaybetmesiyle 500°C'de ürün dağılımına kıyasla, karbon monoksit miktarı artarken, karbon dioksit miktarı azalmıştır. 500°C'de ürün dağılımına kıyasla, 600°C'de metan oluşumu azalmaktadır. Bunun sebebi metanın buharlı reformlanma reaksiyonudur. Metanın reformlanma reaksiyonu yüksek sıcaklık gerektiren bir reaksiyondur ve 600°C'de başlamaktadır. Bu sebeple, metan miktarında azalma, sıcaklık artışı ile birlikte hidrojenin de mol kesrinde artış gözlemlenmektedir.

Etanolün reformlanma reaksiyonunda sıcaklık artışı hidrojen veriminde metanol reformlanma reaksiyonunda olduğu gibi artışa sebep olmuştur.

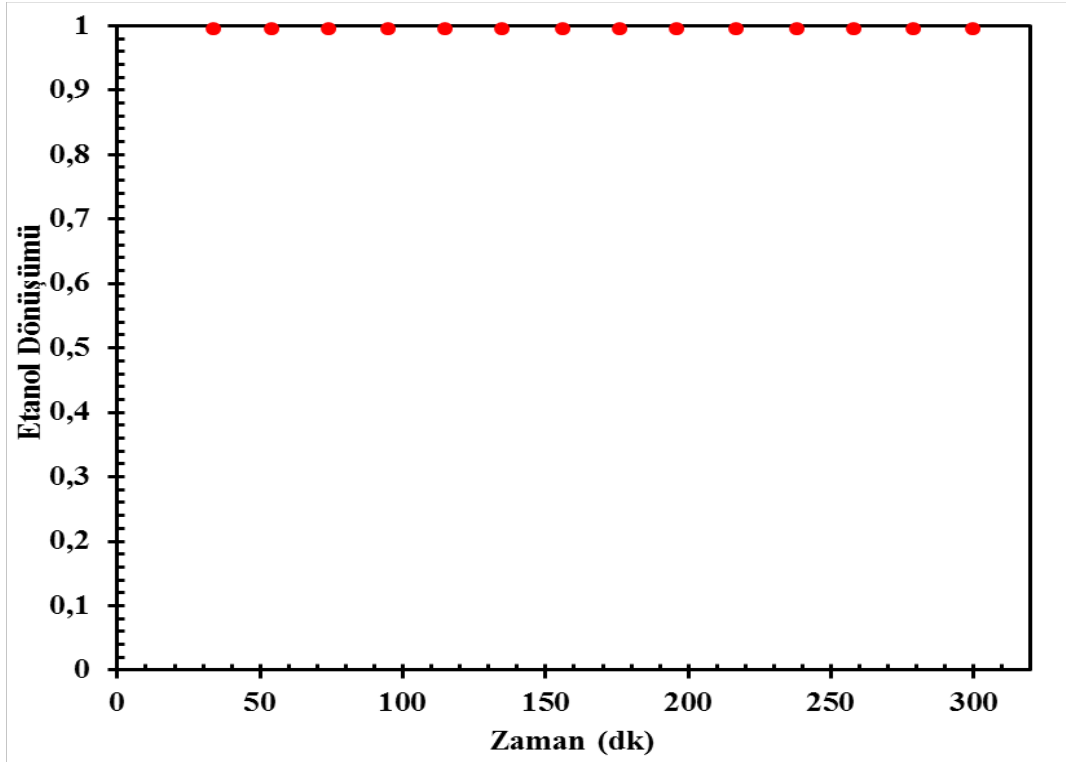




Şekil 70. 10Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki ürün dağılımı

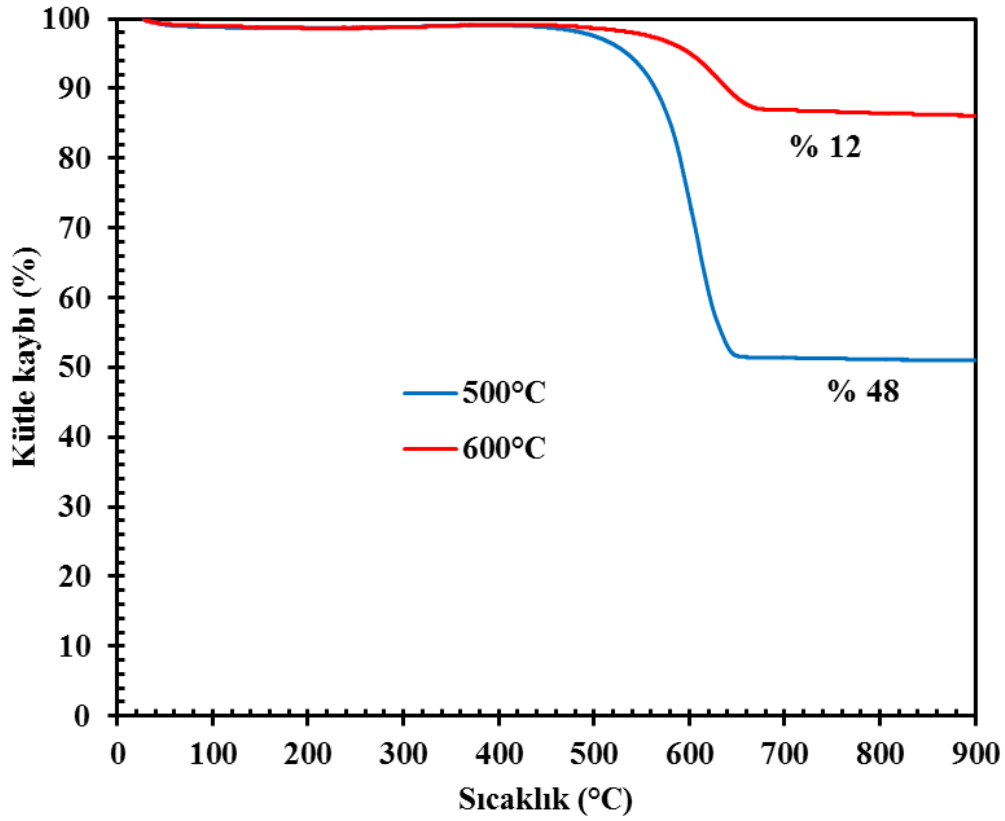


Şekil 71. 10Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki hidrojen verimi



**Şekil 72.** 10Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki etanol dönüşümü

Şekil 73'de etanolün buharlı reformlanmasında kullanılan katalizörlerin reaksiyon sonrası TGA analiz sonuçları gösterilmektedir. 500°C'de kok oluşumu kütlece %48 iken, 600°C'deki kok oluşumu kütlece %12'dir. Nikel emdirilmiş SBA-15 katalizörünün 600°C'deki reaksiyon sonrası TGA analizinde ise kok oluşumu kütlece %50 olduğu literatürde ifade edilmiştir. Silika aerojel destek malzemeli katalizörler ile kok oluşumunda ciddi düzeyde azalma sağlanmaktadır. 500°C'de olası radyal yöndeki sıcaklık farkından ve bu sebeple gerçekleşen soğuk bölgelerden ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşen Boudouard reaksiyonu sebebiyle, 600°C'ye göre daha fazla kok oluşumu gözlemlenmiştir.

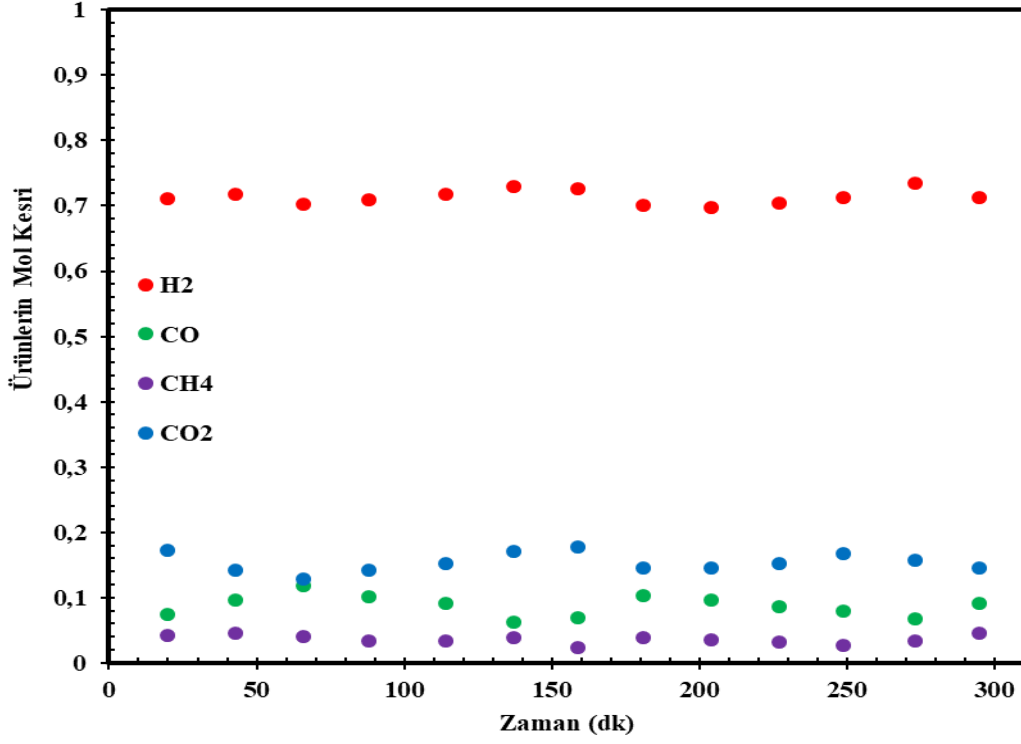


**Şekil 73.** 500°C ve 600°C'deki etanolün buharlı reformlanmasında kullanılan katalizörlerin TGA sonuçları

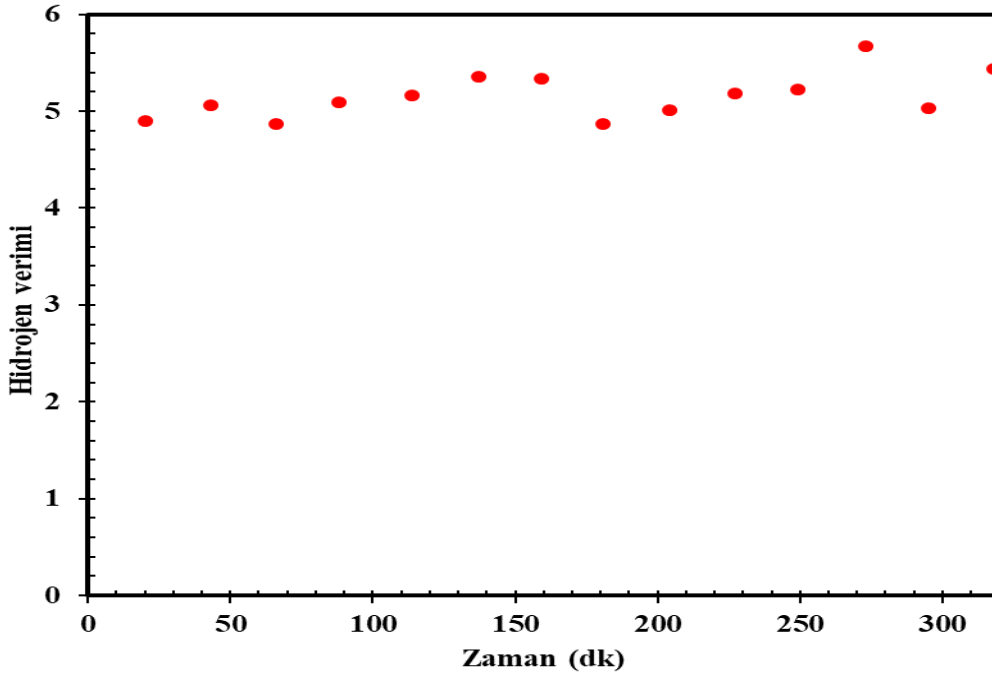
#### 4.2.2.2 Metal Yüzdesi ve Farklı Metal Kullanımının Buharlı Etanol Reformlama Reaksiyonundan Hidrojen Üretimine Etkisi

Sentezlenen 2.5Ni-SA He 600, 5Ni-SA He 600, 15Ni-SA He 600, 10Ni-2.5Zn-SA He 600 ve 15Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörleri de 600 °C'de adsorbansız olarak buharlı etanol reformlama reaksiyonunda 5 saat süre ile test edilmiştir. Reaktör çıkış gazının analizi, reaksiyon sonucunda hidrojen, karbon monoksit, karbon dioksit ve metan gazlarının oluştuğunu göstermiştir.

2.5Ni-SA He 600 katalizörü için 600°C'de reaksiyon sonunda elde edilen ürün dağılımının zamana göre değişimi Şekil 74'de gösterilmektedir. Ayrıca zamana bağlı hidrojen verimi Şekil 75'de verilmiştir. Ortalama mol kesir değerleri % 71,5 H<sub>2</sub>, % 8,5 CO, % 15,5 CO<sub>2</sub> ve % 3,5 CH<sub>4</sub> şeklindedir. Reaksiyon süresince ortalama hidrojen verimi 5,16 (Şekil 75) ve tam etanol dönüşümü gözlemlenmiştir.

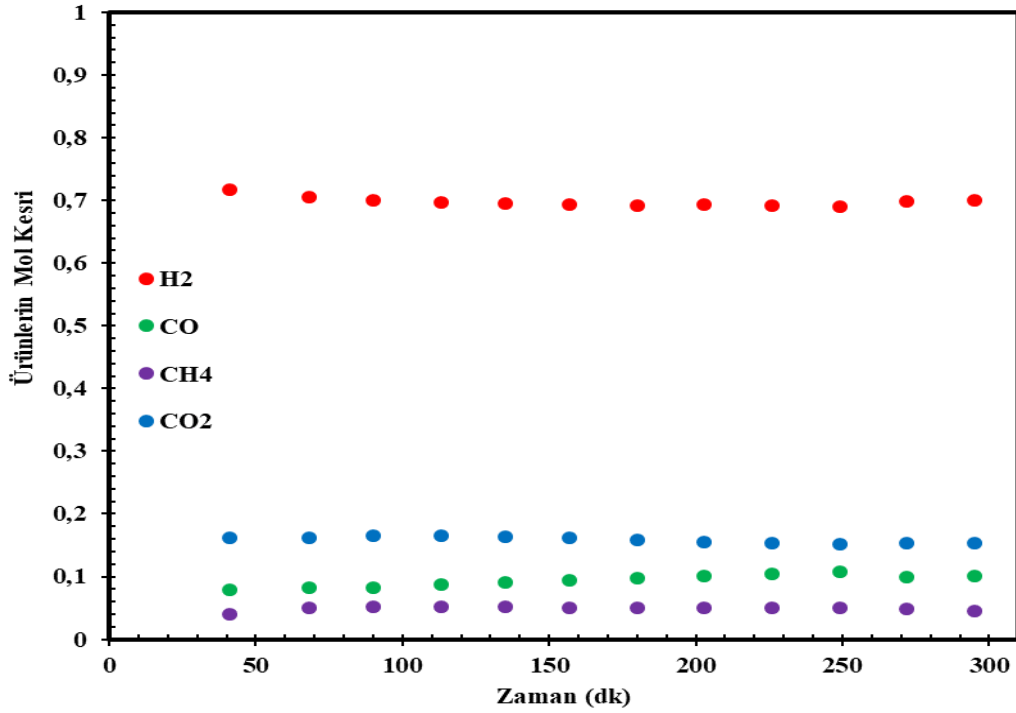


Şekil 74. 2.5Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki ürün dağılımı

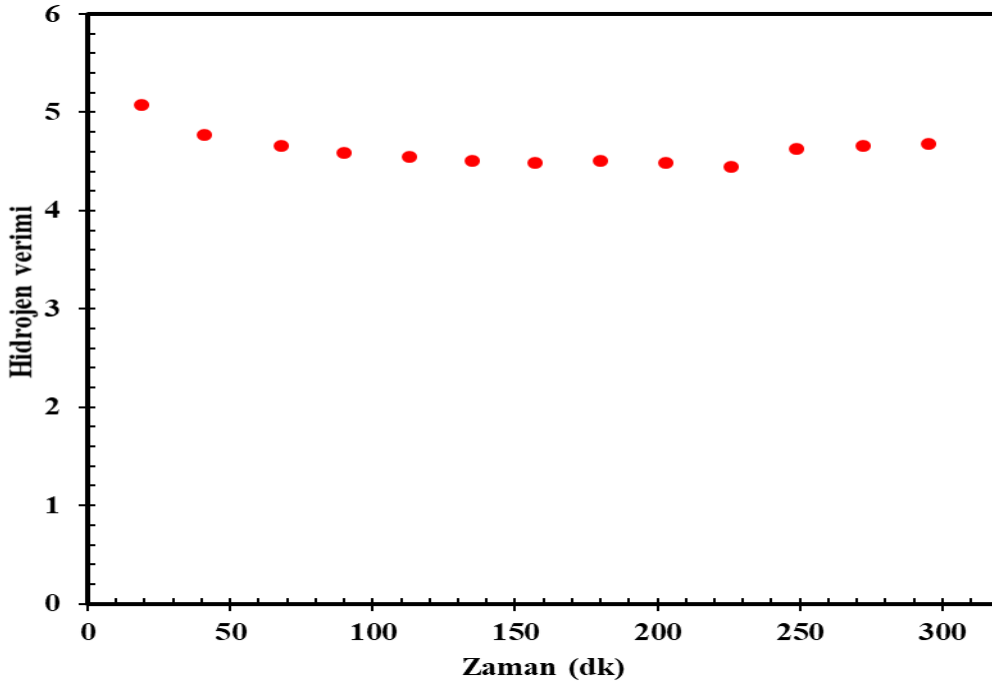


Şekil 75. 2.5Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki hidrojen verimi

5Ni-SA He 600 katalizörü için 600°C'de reaksiyon sonunda elde edilen ürün dağılımının zamana göre değişimi Şekil 76'da gösterilmektedir. Ayrıca zamana bağlı hidrojen verimi Şekil 77'de verilmiştir. Ortalama mol kesir değerleri % 68,7 H<sub>2</sub>, % 11,1 CO, % 15,4 CO<sub>2</sub> ve % 4,85 CH<sub>4</sub> şeklindedir. 2.5Ni-SA He 600 katalizörünün ürün dağılımına kıyasla hidrojen mol yüzdesi azalmıştır. Reaksiyon süresince ortalama hidrojen verimi 4,46 (Şekil 77) ve tam etanol dönüşümü gözlemlenmiştir.

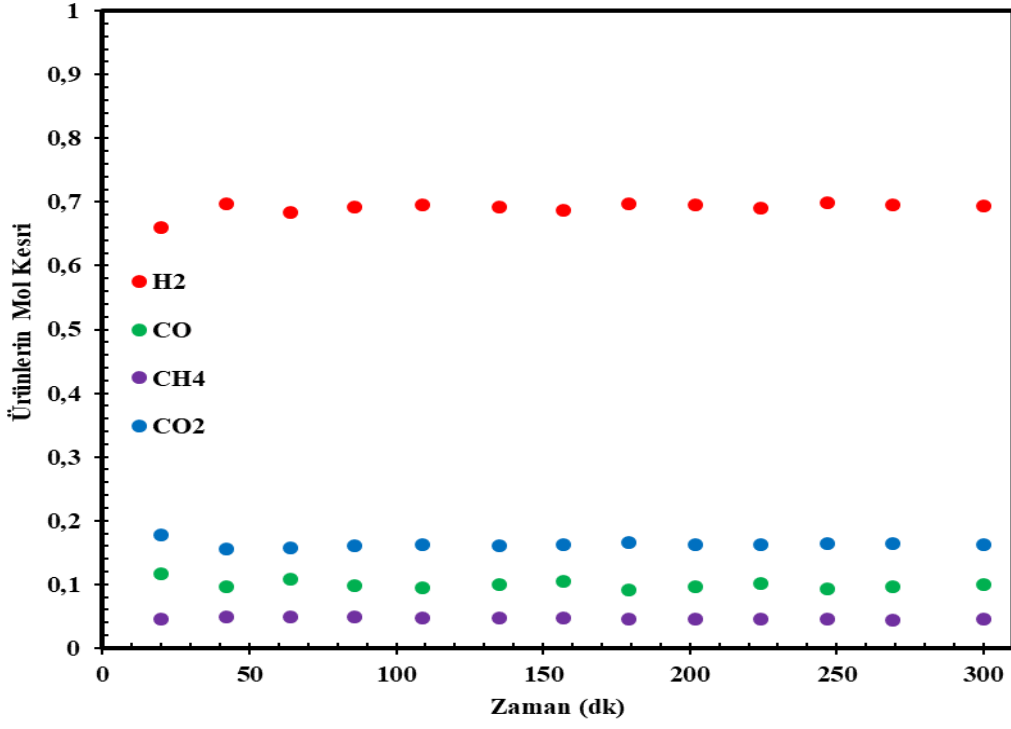


**Şekil 76.** 5Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki ürün dağılımı

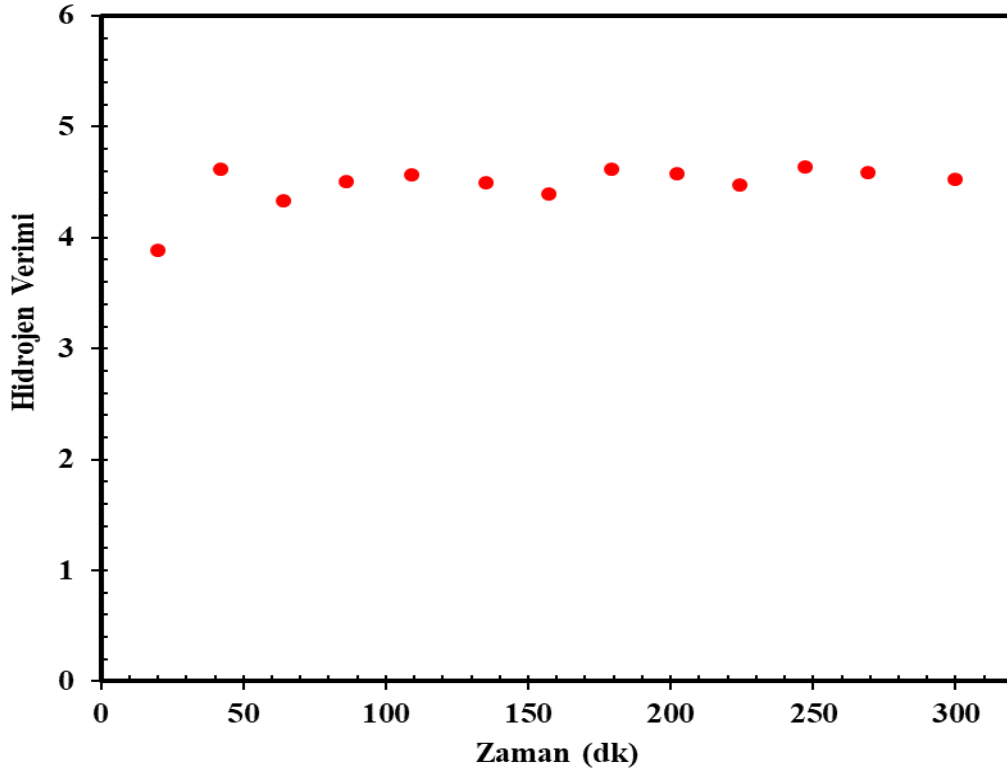


**Şekil 77.** 5Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki hidrojen verimi

15Ni-SA He 600 katalizörü için 600°C'de reaksiyon sonunda elde edilen ürün dağılımının zamana göre değişimi Şekil 78'de gösterilmektedir. Ayrıca zamana bağlı hidrojen verimi Şekil 79'da verilmiştir. Ortalama mol kesir değerleri % 69,1 H<sub>2</sub>, % 10 CO, % 16,3 CO<sub>2</sub> ve % 4,6 CH<sub>4</sub> şeklindedir. Reaksiyon süresince ortalama hidrojen verimi 4,50 (Şekil 79) ve tam etanol dönüşümü gözlemlenmiştir.

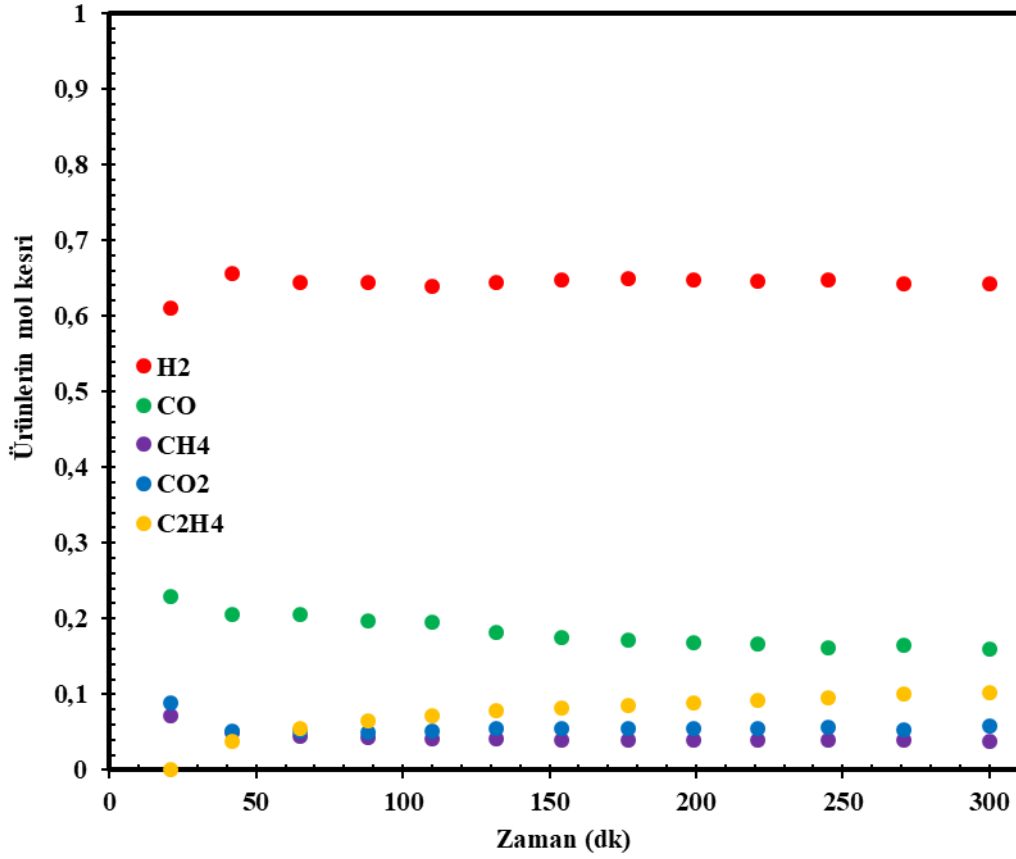


**Şekil 78.** 15Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki ürün dağılımı



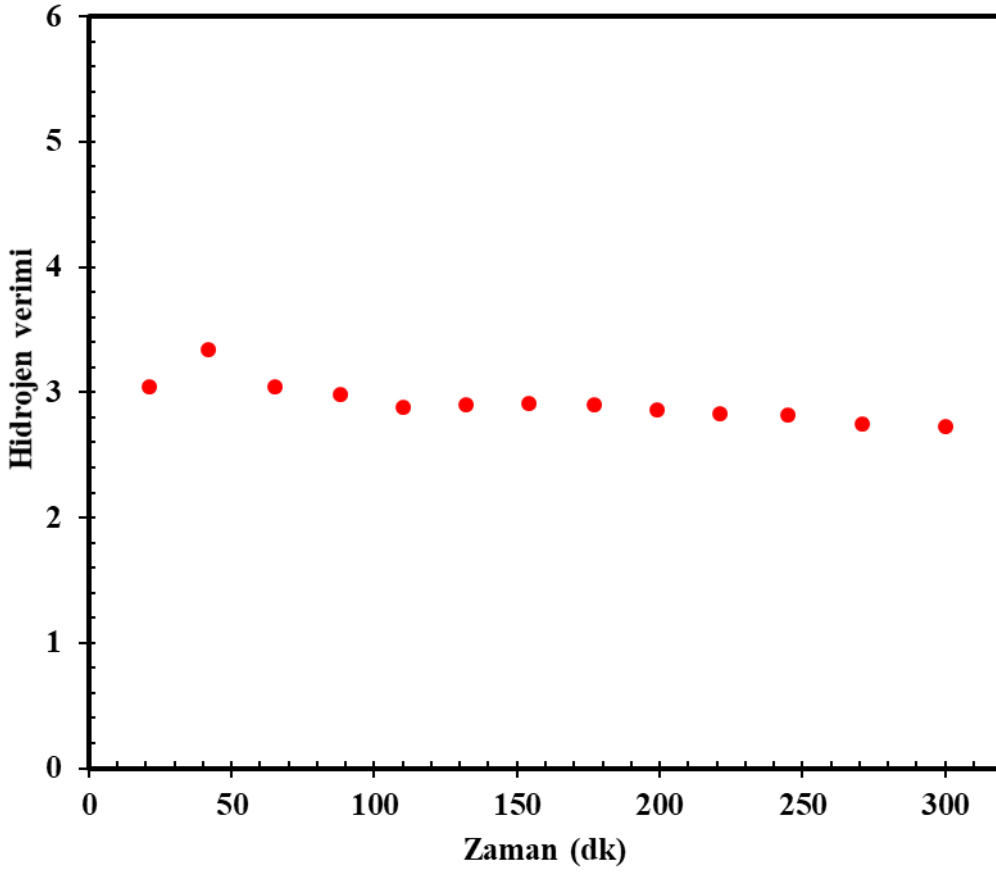
**Şekil 79.** 15Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki hidrojen verimi

10Ni-2.5Zn-SA He 600 katalizörü için 600°C'de reaksiyon sonunda elde edilen ürün dağılımının zamana göre değişimi Şekil 80'de gösterilmektedir. Ayrıca zamana bağlı hidrojen verimi Şekil 81'de verilmiştir. Ortalama mol kesir değerleri % 64,3 H<sub>2</sub>, % 18,3 CO, % 5,6 CO<sub>2</sub>, % 4,4 CH<sub>4</sub> ve % 7,4 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> şeklindedir. Reaksiyon süresince ortalama hidrojen verimi 2,92 (Şekil 82) ve 0,974 etanol dönüşümü gözlemlenmiştir. Zn eklenmesiyle dehidrasyon reaksiyonu sebebiyle etilen oluşumu gözlemlenmiştir. Ayrıca diğer katalizörlere kıyasla hidrojen veriminde düşüş gözlemlenmektedir.



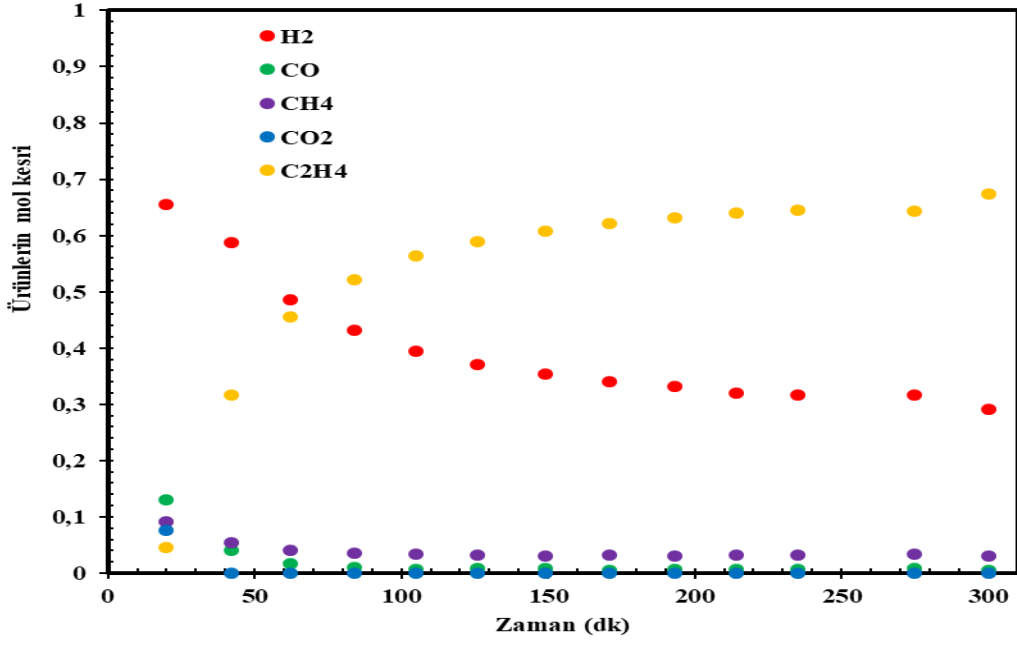
**Şekil 80.** 10Ni-2.5Zn-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki ürün dağılımı



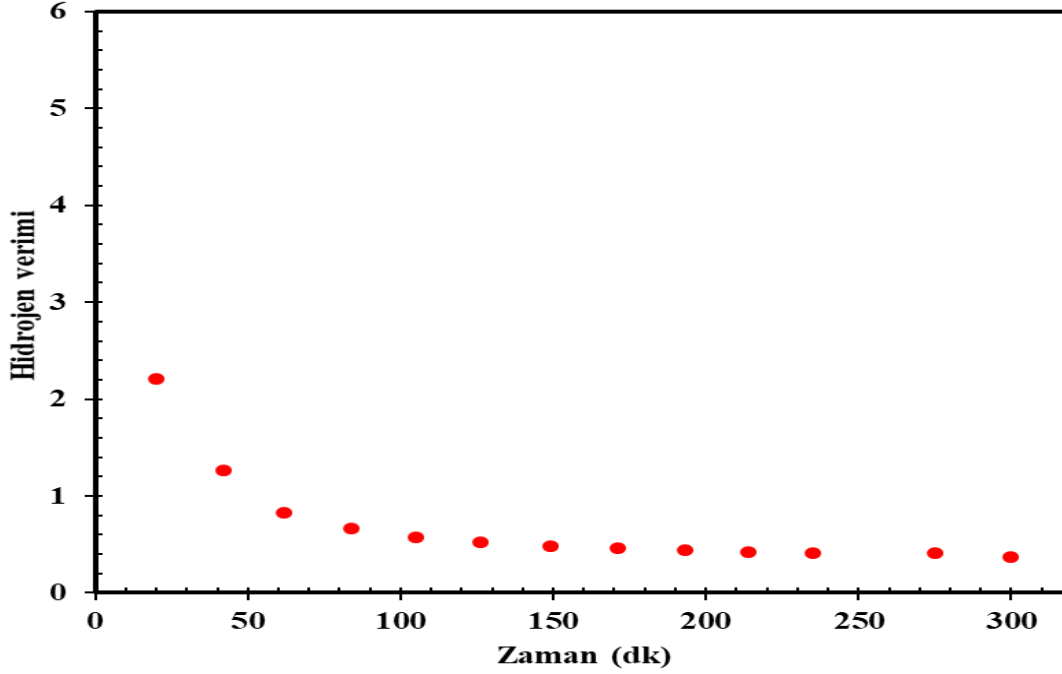


**Şekil 81.** 10Ni-2.5Zn-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki hidrojen verimi

15Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü için 600°C'de reaksiyon sonunda elde edilen ürün dağılımının zamana göre değişimi Şekil 82'de gösterilmektedir. Ayrıca zamana bağlı hidrojen verimi Şekil 83'de verilmiştir. Ortalama mol kesir değerleri % 40,0 H<sub>2</sub>, % 2,0 CO, % 3,9 CO<sub>2</sub>, % 0,6 CH<sub>4</sub> ve % 53,5 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> şeklindedir. Reaksiyon süresince ortalama hidrojen verimi 0,70 (Şekil 83) ve 0,837 etanol dönüşümü gözlemlenmiştir. Bakır etanolün buharlı reformlanma reaksiyonunda hidrojen üretimi için aktif bir metal olmadığı için düşük hidrojen verimi ve hidrojen mol kesri gözlemlenmiştir.



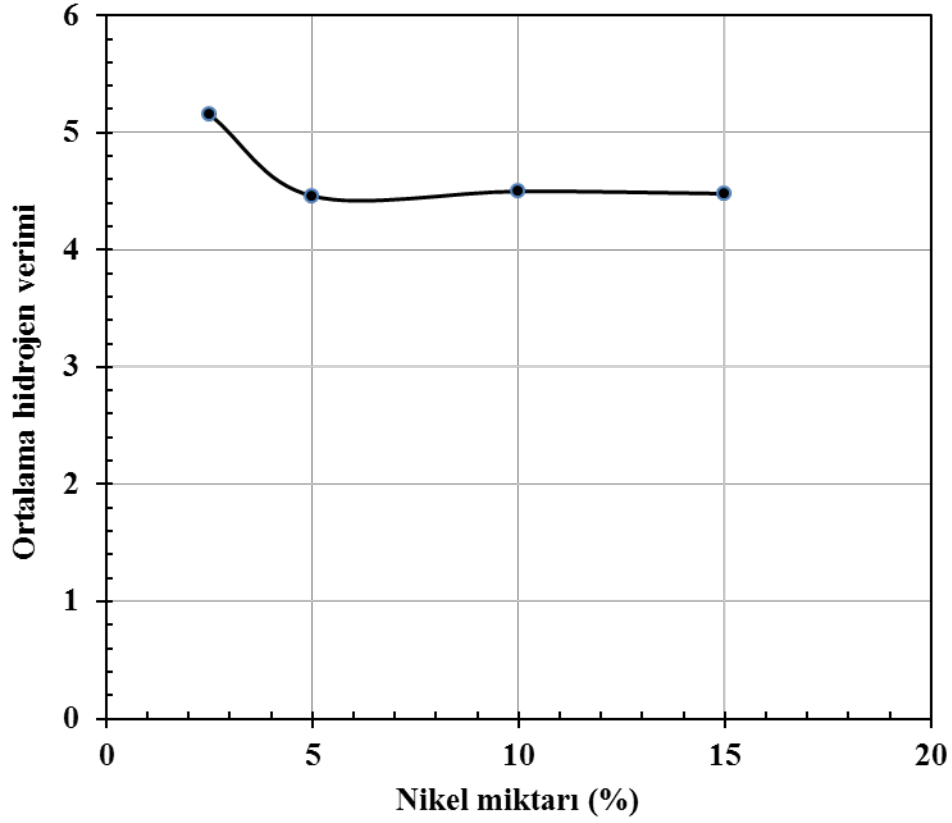
**Şekil 82.** 15Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki ürün dağılımı



**Şekil 83.** 15Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasının 600°C'deki hidrojen verimi

Şekil 84'den de görüldüğü gibi nikel miktarı artırıldığında hidrojen verimi düşerek sabit bir değere ulaşmaktadır. %2,5 nikel yüklü katalizörün asit kapasitesinin düşük olmasına rağmen gözenek çapının, gözenek hacminin ve yüzey alanının diğer farklı miktarlardaki nikel

yüklü katalizörlere göre yüksek olmasından dolayı performansının yüksek olduğu düşünülmektedir.



**Şekil 84.** Farklı nikel yüzdesi kullanımının hidrojen verimine etkisi

Tablo 14 ve Tablo 15’de bütün katalizörlerin hidrojen verimi ve ürün dağılımı açısından karşılaştırılması verilmektedir. Ürün dağılımı ve hidrojen verimi açısından en iyi aktiviteyi 2.5Ni-SA He 600 katalizörü vermiştir. 10Ni-2.5Zn-SA He 600 ve 15Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörleri hariç diğer katalizörler tam etanol dönüşümü vermektedir. Etanolün buharlı reformlanması için aktif bir metal olmayan bakır yüklü katalizörün ürün dağılımındaki hidrojen yüzdesi ve hidrojen verimi beklendiği gibi çok düşüktür.

**Tablo 14.** Sentezlenen katalizörlerin hidrojen verimleri ve dönüşümleri

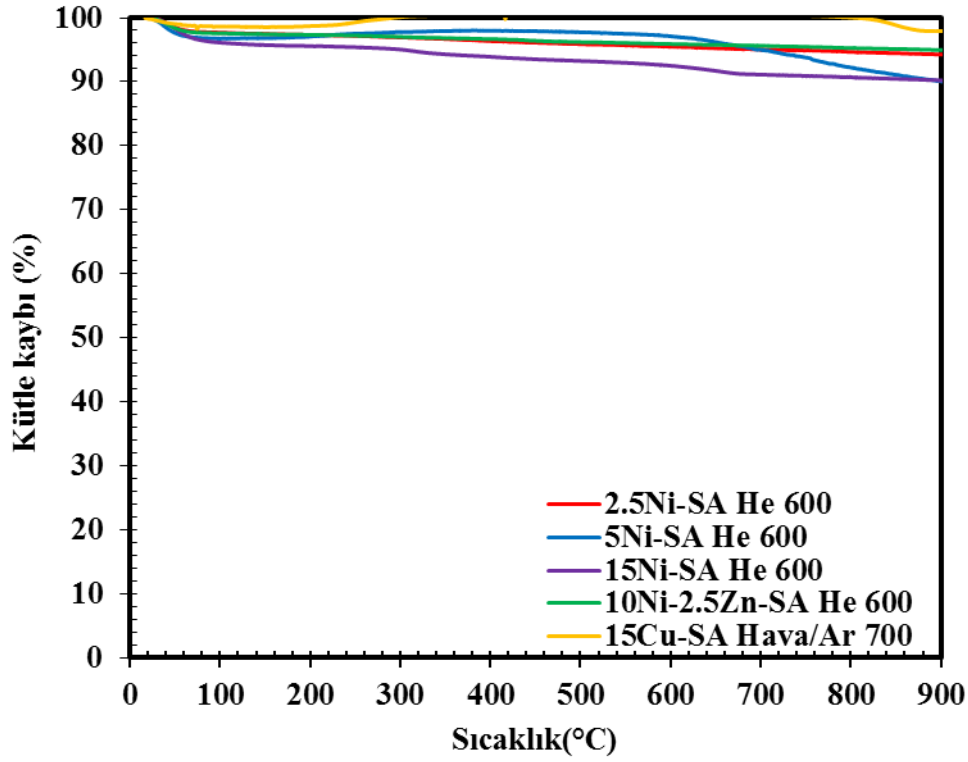
Katalizör	Hidrojen Verimi	Etanol Dönüşümü (%)
2.5Ni-SA He 600	5,16	0,996
5Ni-SA He 600	4,46	0,998
10Ni-SA He 600	4,50	0,995
15Ni-SA He 600	4,48	0,999
10Ni-2.5Zn-SA He 600	2,92	0,974
15Cu-SA Hava/Ar 700	0,70	0,837

**Tablo 15.** Sentezlenen katalizörlerin ortalama ürün dağılımı sonuçları

Katalizör	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
2.5Ni-SA He 600	71,5	8,5	3,5	15,5	0
5Ni-SA He 600	68,7	11,1	4,85	15,4	0
10Ni-SA He 600	70,0	9,0	5,0	16	0
15Ni-SA He 600	69,1	10,0	4,6	16,3	0
10Ni-2.5Zn-SA He 600	64,3	18,3	4,4	5,6	7,4
15Cu-SA Hava/Ar 700	40,0	2,0	3,9	0,6	53,5

Şekil 85’de 600°C’de etanolün buharlı reformlanmasında kullanılan farklı katalizörlerin TGA sonuçları verilmektedir. Ayrıca Table 16’da katalizörlerdeki karbon birikimi miktarları verilmektedir. Bütün katalizörler için düşük sıcaklıkta gözlemlenen kütle kaybının katalizördeki nemden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 500°C ile 700°C arasında gözlemlenen kütle kaybı reaksiyon sonucunda oluşan filament karbonun yanmasından kaynaklanmaktadır. Genellikle filament karbonun oluşum sebebi metanın hidrojen ve karbona parçalanması ve Boudouard reaksiyonudur. Ayrıca 5Ni-SA He 600 katalizörü için 250°C ile 400°C arasında gözlemlenen kütle kaybı oluşan amorf karbondan kaynaklanmaktadır. Genellikle etilenin parçalanması sonucu oluşmaktadır ve metalik yüzeyleri bloke ederek oluşmaktadır.

En yüksek karbon birikimi 10Ni-SA He 600 katalizöründe en düşük karbon birikimi ise 15Cu-SA Hava/Ar 700 katalizöründe gözlenmiştir (Tablo 16). Fakat 15Cu-SA Hava/Ar 700 katalizöründe hidrojen verimi 0,7’dir. En yüksek hidrojen verimi ile en düşük karbon birikimi 2.5Ni-SA He 600 katalizörü ile elde edilmiştir.



**Şekil 85.** 600°C'de etanolün buharlı reformlanmasında kullanılan katalizörlerin TGA sonuçları

**Tablo 16.** 600°C'de farklı katalizörlerin kok oluşumu

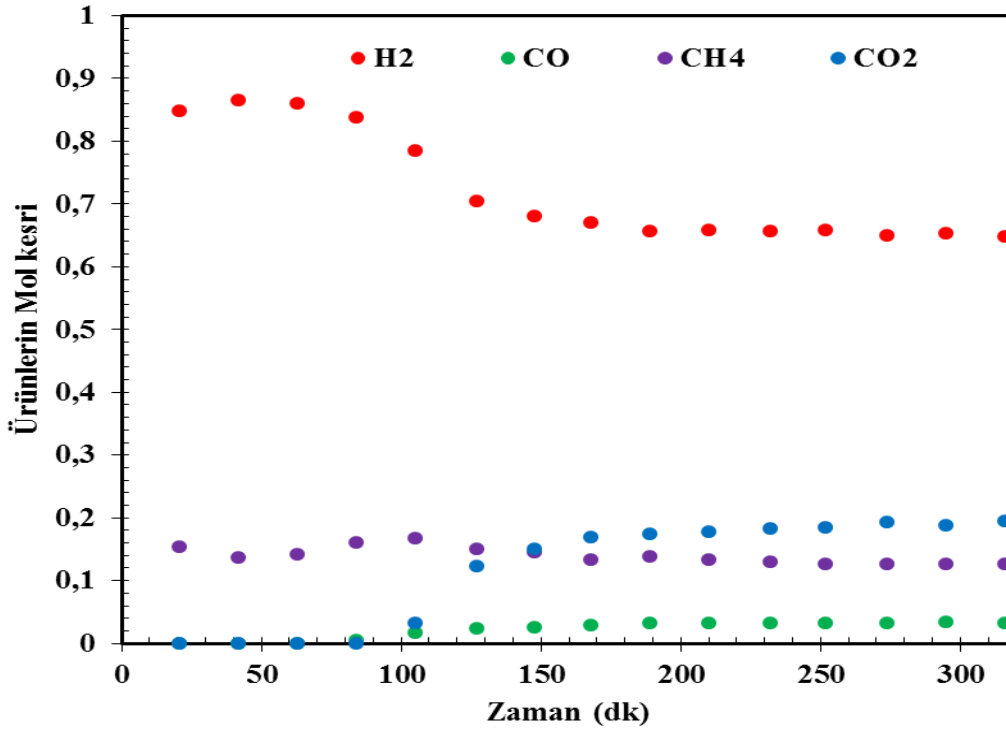
Katalizör	Karbon Birikimi (%)
2.5Ni-SA He 600	3,2
5Ni-SA He 600	8
10Ni-SA He 600	12
15Ni-SA He 600	6
10Ni-2.5Zn-SA He 600	2
15Cu-SA Hava/Ar 700	3

Literatürde etanolün buharlı reformlanması reaksiyonu için nikel emdirilmiş silika aerogelin olduğu bir çalışma henüz yoktur. Elde edilen sonuçlar literatürdeki farklı katalizör destek malzemelerinin kullanıldığı çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Aynı reaksiyon koşullarında Vizcaino vd., (2007) MCM-41, SBA-15, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> gibi farklı katalizör destek

malzemelerine kütlece % 2 oranında bakır ve %14 oranında nikel emdirmiştir. SiO<sub>2</sub> katalizörü için tam dönüşüme ulaşılmıştır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destek malzemeli katalizör ile tam dönüşüm sağlanmıştır, fakat sadece % 50 hidrojen verimine ulaşılmıştır. SiO<sub>2</sub> ve SBA-15 destek malzemeli katalizörler için sırasıyla % 71 ve % 76 hidrojen verimi elde edilmiştir (Vizcaino vd., 2007). Bir diğer çalışmada ise Co-ZnO katalizörü kullanılarak etanolün buharlı reformlanmasında test edilmiştir ve sadece % 71 oranında hidrojen verimi elde edilmiştir (Llorca vd., 2002). Bu katalizörlerle karşılaştırıldığında nikel emdirilmiş silika aerojel etanolün buharlı reformlanması için umut vaat edici bir katalizördür.

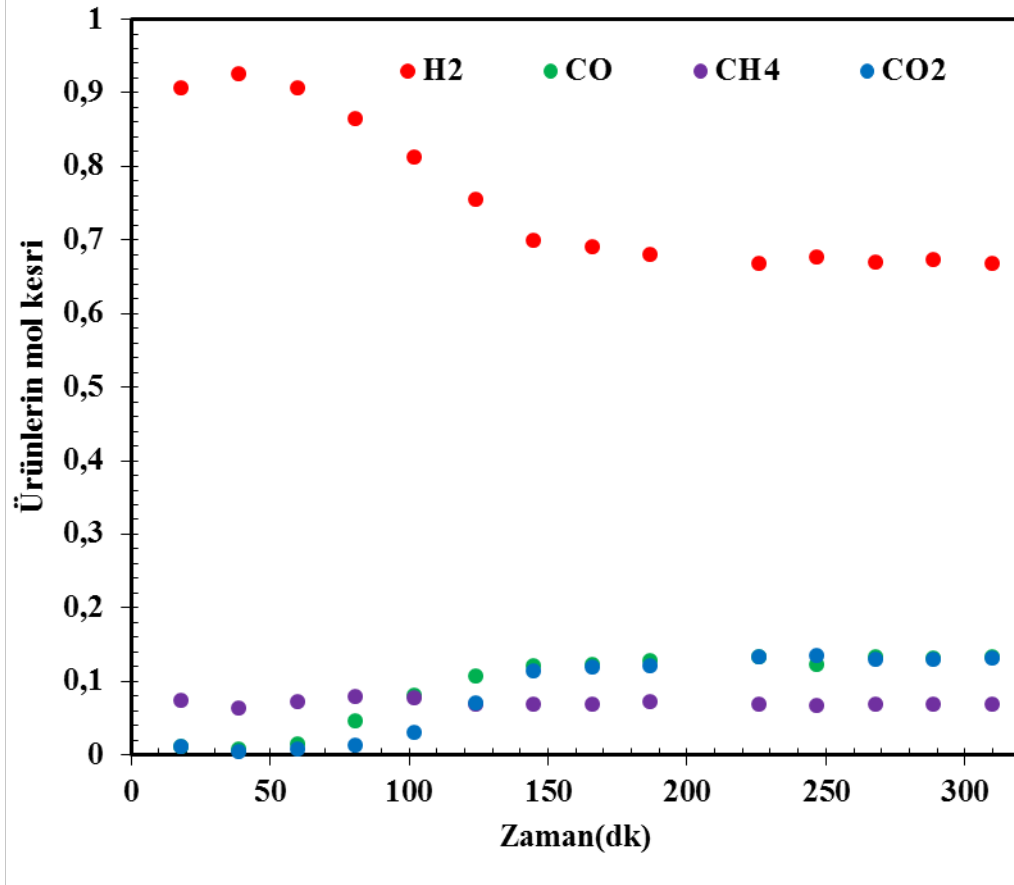
#### 4.2.2.3 Etanolün Adsorpsiyon Destekli Buharlı Reformlama (SESRE) Reaksiyonundan Hidrojen Üretimine Etkisi

500°C ve 600°C'de ayrıca etanolün adsorpsiyon destekli buharlı reformlanma (SESRE) aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. 500°C 'deki ürün dağılımı sonuçları Şekil 86'da verilmektedir. SESRE aktivite testlerinde, hidrojen mol kompozisyonu ürün gazı dağılımında ilk 100 dakika neredeyse %90'a ulaşırken, CO ve CO<sub>2</sub> mol kompozisyonları neredeyse 0'a inmiştir. CO<sub>2</sub> 'in yerinde uzaklaştırılmasıyla, su gazı reaksiyonu önem kazanmıştır ve böylelikle CO miktarında azalma gözlenmiştir. 100 dakikadan sonra CaO doygunluğa ulaşmıştır ve CO<sub>2</sub> miktarı artmaya başlamıştır.



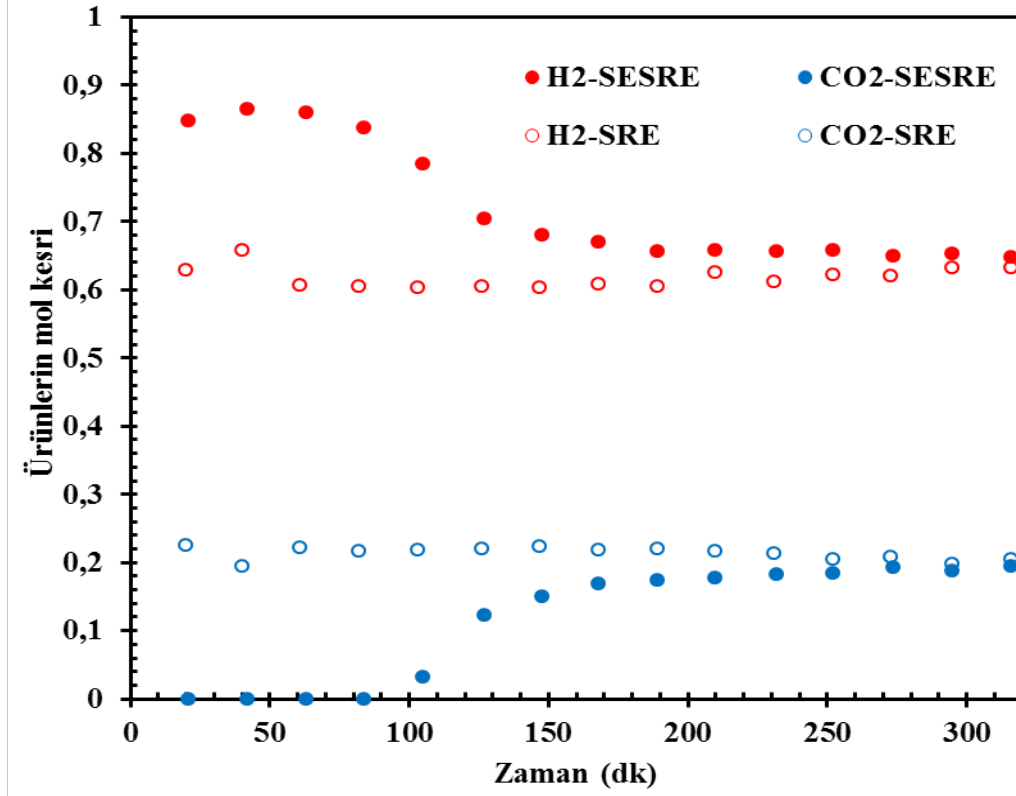
Şekil 86. 10Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün adsorpsiyon destekli buharlı reformlanmasının 500°C'deki ürün dağılımı

600°C' deki ürün dağılımı sonuçları Şekil 87'de verilmektedir. SESRE aktivite testlerinde, hidrojen mol kompozisyonu ürün gazı dağılımında ilk 100 dakika nerdeyse %90'a ulaşırken, CO ve CO<sub>2</sub> mol kompozisyonları nerdeyse sıfıra inmiştir. CO<sub>2</sub>'in yerinde uzaklaştırılmasıyla, su gazı reaksiyonu önem kazanmıştır ve böylelikle CO miktarında azalma gözlenmiştir. 100 dakikadan sonra CaO doygunluğa ulaşmıştır ve CO<sub>2</sub> miktarı artmaya başlamıştır. Yüksek sıcaklıkta metanın buharlı reformlanma reaksiyonunun gerçekleşmesiyle ortamdaki metan miktarı da azalmıştır.



**Şekil 87.** 10Ni-SA He 600 katalizörü kullanılarak etanolün adsorpsiyon destekli buharlı reformlanmasının 600°C'deki ürün dağılımı

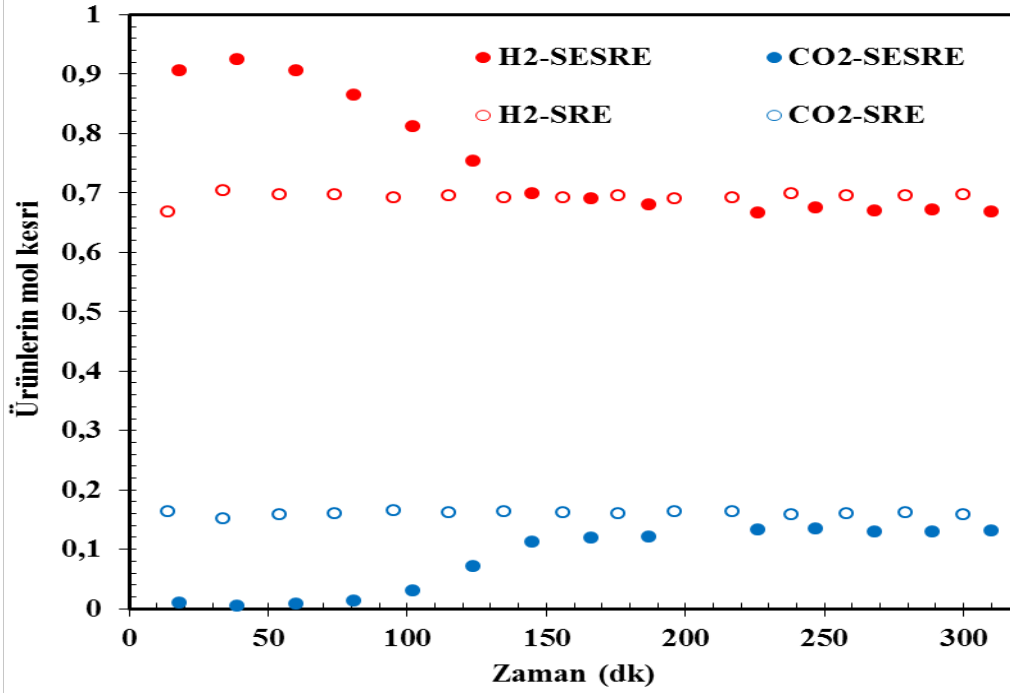
500°C'de etanolün buharlı reformlanma ve adsorpsiyon destekli buharlı reformlanma aktivite testleri sonucunda H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazlarının ürün dağılımı karşılaştırması Şekil 88'de verilmektedir. İlk 100 dakika boyunca ürün dağılımında CO<sub>2</sub> gazına rastlanmamıştır. 200 dakikanın sonucunda ise SESRE'deki CO<sub>2</sub> gazının mol kesri SRE'deki değerine ulaşmaktadır.



Şekil 88. 500°C'de SESRE ve SRE'nin ürün dağılımı karşılaştırılması

600°C'de etanolün buharlı reformlanma ve adsorpsiyon destekli buharlı reformlanma aktivite testleri sonucunda H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazlarının ürün dağılımı karşılaştırmaları Şekil 89'da verilmektedir. İlk 100 dakika boyunca ürün dağılımında CO<sub>2</sub> gazına rastlanmamıştır. Daha sonra CO<sub>2</sub> miktarı artmaya başlamıştır. 200 dakikanın sonucunda ise SESRE'deki CO<sub>2</sub> gazının mol kesri SRE'deki değerine ulaşmaktadır.

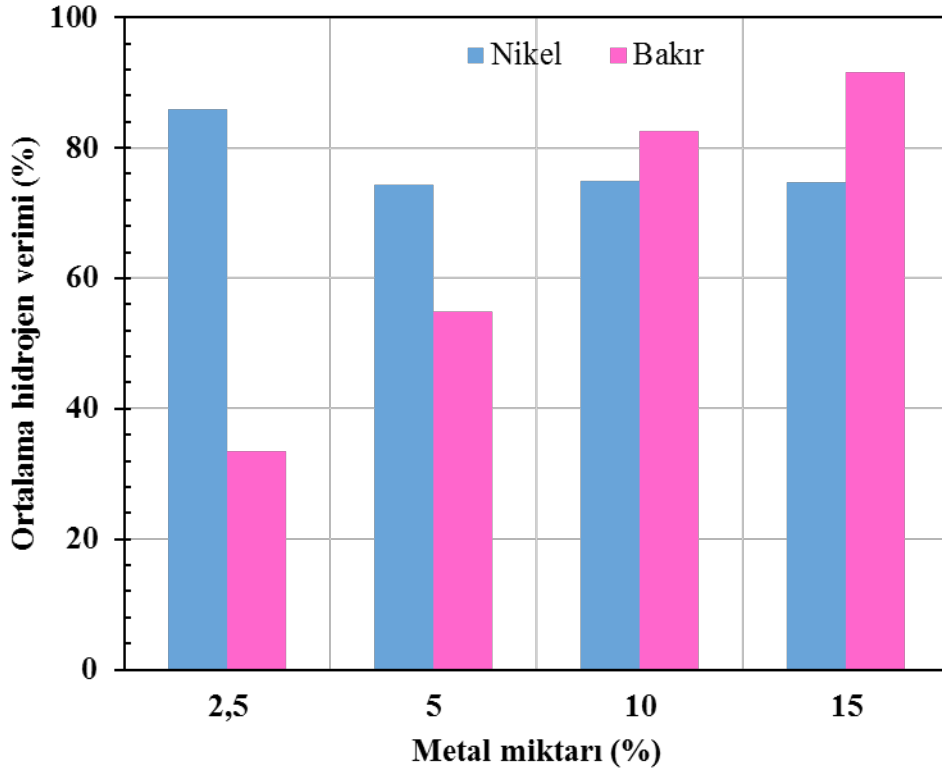




Şekil 89. 600°C'de SESRE ve SRE'nin ürün dağılımı karşılaştırılması

#### 4.2.3 Buharlı Metanol ve Etanol Reformlama Reaksiyonlarından Hidrojen Üretim Sonuçlarının Karşılaştırılması

Buharlı metanol ve etanol reformlama reaksiyonlarında kullanılan bakır ve nikel yüklü silika aerojel katalizörlerin performanslarının karşılaştırılması Şekil 90'da verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi nikel yüklü katalizörler nikel miktarının artışı ile hidrojen verimi azalarak sabit değere ulaşmaktadır. Bu davranış bakır yüklü katalizörlerde gözlenmemiştir. Bakır miktarının artışı ile hidrojen veriminin arttığı gözlenmiştir. %2,5 nikel yüklü katalizörle %86 hidrojen verimine ulaşılırken %15 bakır yüklü katalizör ile % 91,7 hidrojen verimine ulaşılmıştır. %2,5 nikel yüklü katalizörle etanol dönüşümü yüzde yüze yakın iken %15 bakır yüklü katalizörde metanol dönüşümü % 92'dir. Bu iki katalizörde karbon birikimi aynıdır.



**Şekil 90.** 600°C’de etanolün buharlı reformlanmasında kullanılan katalizörlerin TGA sonuçları

## 5. SONUÇLAR

Metal (Ni ve Cu) yüklü silika aerojelin adsorban destekli/desteksiz alkol buhar reformlamada kullanıldığı, düşük karbon içerikli, yüksek hidrojen üretimine sahip, kararlı olan bir katalizör sisteminin oluşturulması ve çalışma koşullarının belirlenmesi ile ilgili deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalar doğrultusunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- Mezo gözenekli metal yüklü silika aerojel katalizörleri başarı ile sentezlenmiştir. Bu malzemeler yüksek yüzey alanı değerlerine sahip olup, Tip IV izotermi ve Tip I histeresis davranışı göstermiştir.
- Kalsinasyon gazı ve sıcaklığının metalin kristal boyutuna etkisi olduğu gözlenmiştir. Malzemenin kalsinasyon sıcaklığının artması ile kristal boyutu artmıştır. Ayrıca hava/Ar ile kalsine edilen katalizörlerin kristal boyutu, N<sub>2</sub> ile kalsine edilenlerden daha yüksektir.

- Sentezlenen bakır yüklü katalizörlerin asiditeleri büyükten küçüğe 10Cu-SA N2 280 > 10Cu-SA Hava/Ar 450 > 10Cu-SA N2 450 > 10Cu-SA Hava/Ar 280 > 10Cu-SA N2 700 > 15Cu-SA Hava/Ar 700 > 5Cu-SA Hava/Ar 700 > 10Cu-SA Hava/Ar 700 > 15Cu-2,5Zn-SA Hava/Ar 700 > 2,5Cu-SA Hava/Ar 700 şeklindedir.
- Sentezlenen nikel yüklü katalizörlerin asiditeleri büyükten küçüğe 15Ni-SA He 600 > 5Ni-SA He 600 > 2.5Ni-SA He 600 > 10Ni-SA He 600 > 10Ni-2.5Zn-SA He 600 şeklindedir.
- Metanol buharlı reformlama reaksiyonunda destek malzemesinde molce bakır yüzdesinin 2,5'dan 15'e çıkarılmasıyla asit kapasitesi artırılarak metanol dönüşümünün %34'den %92'ye; hidrojen veriminin ise %33,58'den %91,7'ye yükselmesi sağlanmıştır.
- 15CuSA Hava/Ar 700 katalizörünün kararlı ve rejene edilebilir bir katlizör olduğu görülmüştür.
- Etanol reformlama reaksiyonunda en yüksek aktivite 5,16 ortalama hidrojen verimi, tam etanol dönüşümü ve %3,2 kok oluşumu ile 600°C'de, 2.5Ni-SA He 600 katalizörü ile elde edilmiştir. Literatürle karşılaştırıldığında etanol buharlı reformlama reaksiyonunda silika aerogelin destek malzemesi olarak kullanılması kok oluşumunu önemli miktarda azaltığı görülmüştür.
- Metanol reformlama reaksiyonunda 280°C'de termodinamik sınırlara yakın 2,75 hidrojen verimi, %92,1 metanol dönüşümü ve %3,6 kok oluşumu ile en yüksek akiviteyi sentezlenen katalizörlerden 15Cu-SA Hava/Ar 700 vermiştir.
- Metanolün adsorpsiyon destekli buharlı reformlanmasında yan ürün olarak oluşan CO<sub>2</sub>'yi en yüksek tutma kapasitesine sahip olan adsorban hidrotalsittir. Adsorban reaktor çıkışına yerleştirilerek ve adsorbanın bulunduğu bölge daha yüksek sıcaklığa (450°C) ısıtılarak adsorbanın tutma kapasitesinin artırılması sağlanabilir.

## KAYNAKLAR

- Amiri, Y.T., Moghaddas, J.S., 2014. "Performance Evaluation of Cu-SiO<sub>2</sub> Aerogel Catalyst in Methanol Steam Reforming", Iranian Journal of Chemical Engineering, 11(3), 37-44.
- Amiri, T., Moghaddas, J.S., 2015. "Cokeled copper-silica aerogel as a catalyst in hydrogen production from methanol steam reforming", International Journal of Hydrogen Energy, 40, 1472-1480.
- Amiri, T., Moghaddas, J.S., Khajeh, S.R., 2016. "Silica aerogel-supported catalyst prepared via ambient pressure drying process", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 77, 627-635.
- Araiza, D. G., Gómez-Cortés, A., Díaz, G., 2018. "Effect of ceria morphology on the carbon deposition during steam reforming of ethanol over Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts," Catalyst. Today, March, 0–1.
- Dou, B., Jiang, B., Song, Y., Zhang, C., Wang, C., Chen, H., Du, B., Xu, Y., 2016. "Enhanced hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming from glycerol with in-situ CO<sub>2</sub> removal in a fixed-bed reactor," Fuel, 166, 340–346.
- Dominguez, M., Taboada, E., Idriss, H., Molins, E., Llorca, J., 2010. "Fast and efficient hydrogen generation catalyzed by cobalt talc nanolayers dispersed in silica aerogel", Journal of Materials Chemistry, 20, 4875-4883.
- Fiçıcılar B., Doğu, T., 2006 "Breakthrough analysis for CO<sub>2</sub> removal by activated hydrotalcite and soda ash" Calaysis Today, 115, 274–278.
- Gurav, L.J., Nadargi, Y.D., Rao, A.V., 2008. "Effect of mixed Catalysts system on TEOS-based silica aerogels dried at ambient pressure", Applied Surface Science, 255, 3019–3027.
- Gündüz, S., Doğu, T., 2011. "Sorption-Enhanced Reforming of Ethanol over Ni- and Co-incorporated MCM-41 Type Catalysts", Industrial & Engineering Chemistry Research, 51, 8796-8805.
- Han, J.S., Bang, Y., Yoo, J., Kank, K.H., Jong, H.J., Seo, J.G., Song, I.K., 2013. "Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> aerogel catalyst", International Journal of Hydrogen Energy, 38, 15119-15127.
- He, S., Mei, Z., Liu, N., Zhang, L., Lu, J., Li, X., Wang, J., He, D., Luo, Y., 2017. "Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Effect of nickel precursor," International. Journal of Hydrogen Energy, 42(21), 14429–14438.

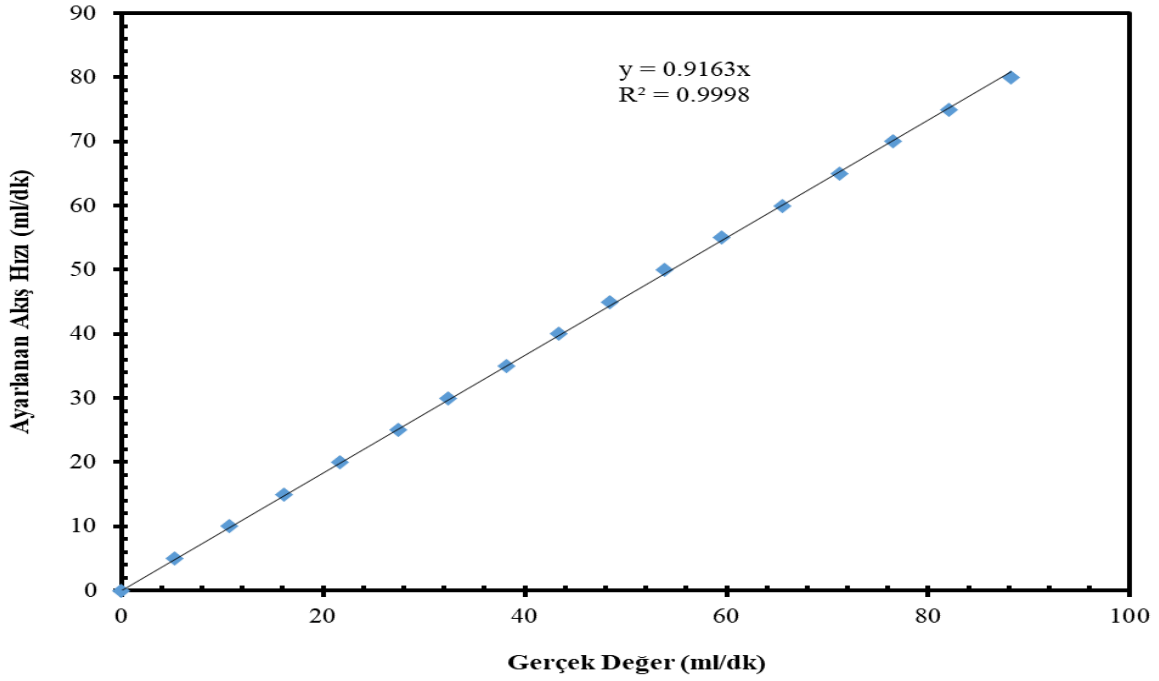
- Hu, W., Li, M., Chen, W., Zhang, N., Li, B., Wang, M., 2016. "Preparation of hydrophobic silica aerogel with kaolin dried at ambient pressure", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 501, 83–91.
- Kim, C.E., Yoon, S.J., Hwang, J.H., 2009. "Synthesis of nanoporous silica aerogel by ambient pressure drying", *Journal of SolGel Science and Technology*, 49, 47-52.
- Kubacka, A., Garcia, M.F., Arias, A.M., 2016. "Catalytic hydrogen production through WGS or steam reforming of alcohols over Cu, Ni and Co catalysts", *Applied Catalysis A : General*, 518, 2-17.
- Li, L., Tang, D., Song, Y., Jiang, B., Zhang, Q., 2018. "Hydrogen production from ethanol steam reforming on Ni-Ce/MMT catalysts," *Energy*, 149, 937–943.
- Lindo, M., Vizcaíno, A. J., Calles, J.A., Carrero, A., 2010. "Ethanol steam reforming on Ni/Al-SBA-15 catalysts: Effect of the aluminium content," *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11), 5895–5901.
- Llanos, A., Melo, L., Avendano, F., Montes, A., Brito, J.L. 2008. "Synthesis and characterization of HPW/MCM-41 (Si) and HPW/MCM-41 (Si/Al) catalysts: Activity for toluene alkylation with 1-dodecene", *Catalysis Today*, 133–135, 20–27.
- Llorca, J., Homs N., Sales J., Piscina P. R., 2002. "Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming," *Journal of Catalysis*, 209, 306–317.
- Lonyi, F., Valyon, J., 2001. "On the interpretation of the NH<sub>3</sub>-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite", *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 293-301.
- Olivas, D. Y. A., Guerrero, M. R. B., Bretado, M. A. E., Marques da Silva Paula, M., Gutiérrez, J. S., Velderrain, V. G., Ortiz, A. L., Collins-Martínez, V., 2014. "Enhanced ethanol steam reforming by CO<sub>2</sub> absorption using CaO, CaO\*MgO or Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>," *International Journal of Hydrogen Energy*, 9, 16595-16607.
- Qi, T., Yang, Y., Wu, Y., Wang, J., Li, P., Yu, J., 2018. "Sorption-enhanced methanol steam reforming for hydrogen production by combined copper-based catalysts with hydrotalcites", *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 127, 72-82.
- Rao, A. P., Pajonk G., Rao. A. V., 2005. "Effect of preparation conditions on the physical and hydrophobic properties of two step processed ambient pressure dried silica aerogels", *Journal of Materials Science*, 40(13), 3481–3489.
- Sanz, O., Velasco, I., Miqueo, I.P., Poyato, R., Odriozola, J.A., Montes, M., 2016. "Intensification of hydrogen production by methanol steam reforming", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 5250-5259.
- Shi, F., Wang, L., Liu, J., 2006. "Synthesis and characterization of silica aerogels by a novel fast ambient pressure drying process", *Materials Letters*, 60, 3718–3722.

- Srinivas, M., Raveendra, G., Parameswaram, G., Sai Prasad, P.S., Lingaiah N. 2016. "Cesium exchanged tungstophosphoric acid supported on tin oxide: An efficient solid acid catalyst for etherification of glycerol with tert-butanol to synthesize biofuel additives", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 413, 7–14.
- Song, J.H., Han, S.J., Yoo, J., Park, S., Kim, D.H., Song, I.K., 2016. "Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-Sr- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- ZrO<sub>2</sub> aerogel catalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 424, 342-350.
- Terzi, Ü. K., Altunbaş, B. "Yeni Yüzyılın Favori Enerji Kaynağı Hidrojen ve Elde Etme Yöntemleri". 3e Electrotech. <http://www.3eelectrotech.com.tr/arsiv/yazi/yeni-yuzyylyn-favori-enerji-kaynady-hidrojen-ve-elde-etme-yontemleri>  
Son erişim tarihi: 21 Mayıs 2018
- Tadjarodi, A., Haghverdi, M., Mohammadi, V., Rajabi, M., 2013. "Synthesis and Characterization of Hydrophobic Silica Aerogel by Two Step (Acid-Base) Sol-Gel Process", *Journal of Nanostructures*, 3, 181-189.
- Takezawa, N., Iwasa, N., 1997. "Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals", *Catalysis Today*, 36, 45-56.
- Vizcaíno, A. J., Carrero, A., Calles, J.A., 2007. "Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation," *Applied Catalyst A: General*, 327(1), 82–94.
- Wagha, P.B., Begag, R., Pajonk, G.M., Venkateswara R.A., Haranatha, D., 1999. "Comparison of some physical properties of silica aerogel monoliths synthesized by different precursors", *Materials Chemistry and Physics*, 57, 214-218.
- Wan, Y., Zhou, Z., Cheng, Z., 2016. "Hydrogen production from steam reforming of methanol over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Catalytic performance and kinetic modelling", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24, 1186-1194.
- Zhang, B., Tang, X., Li, Y., Xu, Y., Shen, W., 2007. "Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts," *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(13), 2367–2373.

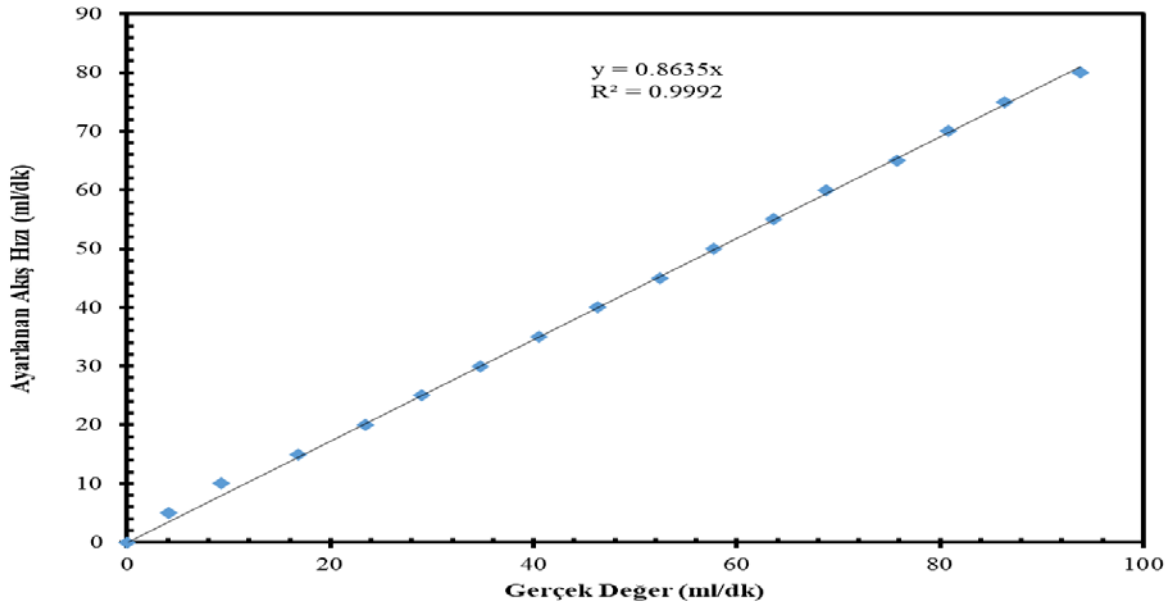
## EKLER

### A. Argon ve Hidrojen Kütle Akış Kontrol Cihazlarının Kalibrasyonu

Sisteme istenilen hızda argon ve hidrojen beslemek için oluşturulan kütle akış kontrol cihazlarının kalibrasyon eğrileri Şekil A.1 ve A.2'de verilmektedir.



Şekil A.1. Argon kütle akış kontrol cihazına ait kalibrasyon eğrisi



Şekil A.2. Hidrojen kütle akış kontrol cihazına ait kalibrasyon eğrisi

## B. Reaksiyon Sonucu Oluşan Bileşiklerin GC Kalibrasyon Faktörlerinin Hesaplanması

Kalibrasyon deneyleri, tepken ve ürünlerin alıkonma sürelerini ve kalibrasyon faktörlerini belirlemek üzere yapılmıştır. Reaksiyon sonucu oluşan bileşiklerin kalibrasyon faktörleri hacimce H<sub>2</sub>:% 1, CO<sub>2</sub>: % 1, CH<sub>4</sub>: %1, CO: %1, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: %1 ve Ar: % 95 olan gaz karışımı kullanılarak elde edilmiştir. Kalibrasyon faktör hesaplamaları standart gaz karışımındaki CO<sub>2</sub> gazının kalibrasyon faktörü 1 kabul edilerek ve GC cihazından her bileşenin alanı okunarak eşitlik (B.1)'den hesaplanmıştır. Tablo B.1'de bileşiklerin alıkonma süreleri ve kalibrasyon faktörleri verilmektedir.

$$\frac{n_A}{n_{CO_2}} = \frac{Alan_A \cdot \beta_A}{Alan_{CO_2} \cdot \beta_{CO_2}} \quad [B.1]$$

$n_A$  : A bileşenin mol sayısı, mol

$Alan_A$  : A bileşenin GC'den okunan alan değeri

$\beta_A$  : A bileşenin kalibrasyon faktörü

**Tablo B.1** : Bileşenlerin kalibrasyon faktörleri

Bileşen	Mol Kesri	Alıkonma Zamanı, (dk)	Ortalama Alan	$\beta$ Faktör
H <sub>2</sub>	0,0092	2,38	2993114	0,0126
CO	0,0097	5,79	195230	0,0346
CH <sub>4</sub>	0,0099	10,46	98557	0,3700
CO <sub>2</sub>	0,0100	13,86	36701	1,0000
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0084	18,05	50052	0,6200



### C. Buharlı Metanol Reformlama Reaksiyonu Sonucunda Oluşan Ürünlerin Mol Kesrinin, Hidrojen Veriminin, Hidrojen Seçiciliğinin ve Metanol Dönüşümün Hesaplanması

Deney sonunda elde edilen ürünlerin analizi gaz kromatografi cihazı kullanılarak yapılmış ve ürün dağılımı, metanol dönüşümü, hidrojen verimi ve seçiciliği aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır:

$$F_{CO} = Q_{gasAr-frees} * C_{gasTotal} * Y_{CO} \quad [C.1]$$

$F_{CO}$  : CO'nun molar akış hızı (mol/s)

$Q_{gasAr-frees}$  : Argonsuz toplam gaz akış hızı (ml/s)

$$Q_{gasAr-frees} = Q_{gasTotal} - Q_{Argon} \quad [C.2]$$

$Q_{Argon}$  : Argon gaz akış hızı (0.5 ml/s)

$C_{gasTotal}$  : 20°C ve 1 atm'deki toplam gaz konsantrasyonu (mol/ml)

$$C_{gasTotal} = \frac{P_{atm}}{R * T} \quad [C.3]$$

$P_{atm}$ : Atmosferik basınç (1 atm)

$R$ : İdeal gaz sabiti (82 ml.atm/mol K)

$T$ : Ortam sıcaklığı (273 K)

$y_A$ : A bileşeninin ürün bazında mol kesri

$$y_A = \frac{A_A \beta_A}{A_{CO} \beta_{CO} + A_{CO_2} \beta_{CO_2} + n_{H_2}} \quad [C.4]$$

$A_A$ : A bileşeninin GC'den okunan alan değeri

$\beta_A$ : A bileşeninin kalibrasyon faktörü

$$n_{H_2} = A_{H_2} \beta_{H_2} = 2(A_{CO} \beta_{CO}) + 3(A_{CO_2} \beta_{CO_2}) \quad [C.5]$$

CO<sub>2</sub>'nin molar akış hızı ise

$$F_A = Q_{gasAr-fres} * C_{gasTotal} * Y_A \quad [C.6]$$

$F_A$ : A bileşeninin molar akış hızı (mol/s)

Reaksiyona giren metanolün ne kadarının ürünlere dönüştüğü ise eşitlik [C.7]'den hesaplanır:

$$X_{CH_3OH} = \frac{F_{CO} + F_{CO_2}}{F_{CH_3OH_0}} \quad [C.7]$$

$F_{CH_3OH_0}$ : Reaktöre beslenen sıvı methanol-su karışımındaki metanolün molar akış hızı (mol/s)

$$F_{CH_3OH_0} = \frac{Q_{Liq} * 0.5 * \rho_{CH_3OH}}{M_{CH_3OH}} \quad [C.8]$$

$Q_{Liq}$ : Pompanın bastığı hacimce eşit metanol-su içeren karışımın hızı (0.9ml/sa)

$\rho_{CH_3OH}$ : Metanolün 20°C'deki yoğunluğu (0,791 g/ml)

$M_{CH_3OH}$ : Metanolün molekül ağırlığı (32,04 g/mol)

Hidrojenin seçiciliği eşitlik [C.9]'dan bulunmaktadır:

$$S_{H_2} = \frac{2n_{CO} + 3n_{CO_2}}{3(n_{CO} + n_{CO_2})} * 100 \quad [C.9]$$

Burada  $n_{CO}$  ve  $n_{CO_2}$  sırasıyla CO ve CO<sub>2</sub>'nin mol sayısı olup denklem B.1'den bulunmaktadır.

Son olarak hidrojen verimi ise eşitlik [C.10]'dan bulunmaktadır:

$$Y_{H_2} = X_{CH_3OH} * S_{H_2} \quad [C.10]$$

$Y_{H_2}$ : üretilen hidrojenin verimi

#### D. Buharlı Etanol Reformlama Reaksiyonu Sonucunda Oluşan Ürünlerin Mol Kesrinin, Etanol Dönüşümün ve Hidrojen Veriminin Hesaplanması

Çıkış gazındaki bileşenleri mol bazında tayin edebilmek için GC'den okunan alan değerleri, her gaz için Tablo B.1'de verilen kalibrasyon faktörleriyle çarpılmıştır.

$$N_A = \text{Alan}_A * \beta_A \quad [D.1]$$

Reaktör çıkış gazının toplam mol sayısı eşitlik [D.2] kullanılarak bulunur.

$$N_{\text{Toplam}} = N_{\text{H}_2} + N_{\text{CO}} + N_{\text{CH}_4} + N_{\text{CO}_2} \quad [D.2]$$

$N_A$  : A bileşeninin çıkış gazındaki mol sayısı, mol

$\beta_A$  : A bileşeninin kalibrasyon faktörüdür.

Çıkış gazındaki bileşenlerin zamana bağlı mol sayıları eşitlik [D.1] kullanılarak hesaplanmıştır. Gaz fazındaki bileşenlerin mol kesri hesaplamaları ise denklem [D.3] kullanılarak yapılmıştır.

$$y_A (\%) = \frac{N_A}{N_{\text{Toplam}}} * 100 \quad [D.3]$$

Etanol reformlama sonucunda oluşan gazın hacimsel akış hızı bir kabarcıkmetre yardımıyla belirlenmiştir, taşıyıcı gaz argonun akış hızı ise 30 ml/dk'dır. Çıkış gazındaki tüm bileşenlerin hacimsel akış hızı denklem [D.4] kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Q_A = (Q_{\text{Gaz}} - Q_{\text{Ar}}) * y_A \quad [D.4]$$

$Q_A$  : A bileşeninin hacimsel akış hızı (ml/dk)

$Q_{\text{Gaz}}$  : Sistemdeki toplam gaz akışıdır (ml/dk).

Oda sıcaklığında (20°C) gazların özkütlesi [D.5] numaralı eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\rho_A = \frac{P_{\text{Atm}} * M_A}{T_{\text{Oda}} * R} \quad [D.5]$$

$\rho_A$  : A bileşeninin özkütlesi (kg/m<sup>3</sup>)

$P_{\text{Atm}}$  : Atmosferik basınç (1,01325 bar)

$M_A$  : A bileşeninin molekül ağırlığı (g/mol)

$R$  : İdeal gaz sabiti ( 8,314\*10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>bar/mol K)

Gaz fazındaki her bileşenin molar akış hızı ise denklik [D.6]'dan bulunmuştur.

$$F_A = Q_A * \frac{P_A}{M_A} \quad [D.6]$$

$F_A$  : Gaz fazındaki A bileşenin molar akış hızıdır (mol/dk).

Reaksiyon sonunda yoğuşturucudan sıvı fazda bir karışım alınmış ve GC'ye beslenerek bu karışımın ne olduğu tespit edilmiştir. GC'den okunan alan değerleri kalibrasyon faktörleriyle çarpılmıştır. Reaksiyon süresi boyunca elde edilen sıvı beslemenin kütle akış hızı eşitlik [D.7] 'den bulunmuştur.

$$\dot{m}_{SIVI} = \frac{m_{SIVI}}{t} \quad [D.7]$$

$\dot{m}_{SIVI}$ : reaksiyon boyunca yoğuşturucuda toplanan sıvının kütleli akış hızı (g/dk)

$m_{SIVI}$  : reaksiyon boyunca yoğuşturucuda toplanan sıvının kütlesi (g).

t : reaksiyon süresidir (dk).

Deney sonunda yoğuşturucudan elde edilen sıvının molar akış hızı eşitlik [D.8] kullanılarak hesaplanmıştır.

$$F_{A,SIVI} = x_{A,SIVI} * \frac{\dot{m}_{SIVI}}{(M_{H_2O,SIVI} * x_{H_2O,SIVI}) + (M_{C_2H_5OH,SIVI} * x_{C_2H_5OH,SIVI})} \quad [D.8]$$

$F_{A,SIVI}$  : A bileşenin sıvı fazdaki molar akış hızı (mol/dk)

$x_{A,SIVI}$  : A bileşenin sıvı fazdaki mol kesri

$M_A$  : A bileşenin molekül ağırlığıdır.

Başlangıç anında reaktöre beslenen etanolün molar akış hızını ( $F^0_{C_2H_5OH}$ ) bulmak için karbon denkleğinden [D.9] faydalanılır:

$$F^0_{C_2H_5OH} = F_{C_2H_5OH,SIVI} + 0.5 * F_{CO,gaz} + 0.5 * F_{CH_4,gaz} + 0.5 * F_{CO_2,gaz} \quad [D.9]$$

Beslenen etanolün reaksiyon sırasında ne kadarının ürüne dönüştüğünü bulmak için [D.10] numaralı eşitlikten faydalanılmıştır.

$$X_{C_2H_5OH} = \frac{F^0_{C_2H_5OH} - F_{C_2H_5OH,SIVI}}{F^0_{C_2H_5OH}} * 100 \quad [D.10]$$

Etanol reformlama reaksiyonundan hidrojen verimi eşitlik [D.11]'den hesaplanmıştır.

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F^0_{C_2H_5OH}} \quad [D.11]$$

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. NAİME ASLI SEZGİ
Proje No:	115M425
Proje Başlığı:	Yerleşik Sistem Yakıt Pillerinde Hidrojen İhtiyacının Karşılanması İçin Süreç, Yakıt Ve Katalizör Sistemi Tasarımı
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	TİMUR DOĞU
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. KİMYA MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/10/2015 - 01/04/2018
Onaylanan Bütçe:	557400.0
Harcanan Bütçe:	477465.52
Öz:	<p>Giderek artan nüfusa paralel olarak enerji gereksinimimiz de her geçen gün artış göstermektedir. Enerji ihtiyacımızı karşılarken kullanılacak enerji kaynaklarının çevreyi kirlenmemesi önemli bir konudur. Fosil yakıtların giderek azaldığı gerçeği de göz önünde bulundurulduğunda hidrojenin enerji alternatifleri arasında uygun bir seçenek olduğu görülmektedir.</p> <p>Doğada saf olarak bulunmayan hidrojenin çeşitli yöntemlerle elde edilmesi gerekir; bu çalışma kapsamında alkol reformlama reaksiyonu ile etanol veya metanolden hidrojen eldesi amaçlanmıştır; böylelikle 1 mol alkol başına alkolün türüne göre en az 3, en fazla 6 mol hidrojen üretilebilir. Alkol reformlama reaksiyonunda katalizör desteği olarak kullanılan madde katalizörün deney sırasındaki performansını etkileyen önemli bir parametredir. Sol-jel tekniği takip edilerek mezo gözenekli silika aerogel katalizör desteği sentezlenmiş ve sonrasında yapısına kullanıldığı alkolün türüne göre bazı metal (Cu, Ni, Zn) yüklemeleri ıslak emdirme yöntemiyle yapılmıştır.</p> <p>Uzun süre kararlılığını koruyacak bir katalizör ile yan ürün içeriği düşük hidrojen gazı üretebilmek için reaksiyona girmeden önce metal yüklü katalizörler ısı işlem görmekte, sonrasında indirgenmekte ve reformlama reaksiyonunda kullanılmaktadır. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile hava/Ar veya N<sub>2</sub> ile ısı işlem gören katalizörlerde metanolün dönüşümünün arttığı görülmüştür; en yüksek dönüşüm 700°C'de ısı işlem gören 10Cu-SA Hava/Ar 700 katalizörüne aittir (%86,1). Yapılan deneyler sonucunda optimum kalsinasyon sıcaklığının 700°C, kalsinasyon gazının hava/Ar olduğu bulunmuştur.</p> <p>En yüksek aktiviteyi 4,5 ortalama hidrojen verimi, tam etanol dönüşümü ve %12 kok oluşumu ile 600°C'de etanol reformlama reaksiyonunda, 10Ni-SA He 600 katalizörü verirken en yüksek aktiviteyi sentezlenen katalizörlerden 15Cu-SA Hava/Ar 700, 280°C'de termodinamik sınırlara yakın 2,75 ortalama hidrojen verimi, %92,1 ortalama metanol dönüşümü ve %3,6 kok oluşumu ile metanol reformlama reaksiyonunda vermiştir. Etanol buharlı reformlama reaksiyonunda silika aerogelin destek malzemesi olarak kullanılması kok oluşumunu önemli miktarda azaltmıştır.</p> <p>Alkol reformlama reaksiyonunda yan ürün olarak oluşan CO<sub>2</sub>'nin tutulması için metanol reformlama reaksiyonunda Huntit ve Hidrotalsit gibi adsorban malzemeler kullanılmış ve en iyi sonuç 55 dk boyunca CO<sub>2</sub>'yi tutma kapasitesiyle 200°C'de ağırlıkça 1/15 Hidrotalsit içeren 15Cu-SA Hava/Ar 700'den elde edilmiştir. Etanol reformlama reaksiyonunda ise en iyi sonuç 100 dk boyunca CO<sub>2</sub>'yi tutma kapasitesiyle 600°C'de ağırlıkça 1/10 kalsiyum karbonat içeren 10Ni-SA He 600'den elde edilmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Buharlı metanol veya etanol reformlama, hidrojen üretimi, silika aerogel, bakır, çinko, nikel
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır