

# **Biyokütle Türevlerinden Hidrojen Üretimi İçin Yeni Katalizörler**

**Proje No: 105M373**

Prof. Dr. Timur DOĞU  
Prof. Dr. Gülşen DOĞU  
Canan ŞENER MARTI

EYLUL 2009  
ANKARA

## ÖNSÖZ

Bulgaristan Bilimler Akademisi Katalizör Enstitüsü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü ve Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği laboratuvarı öğretim üyelerinin işbirliği ile yürütülmüş olan “Novel Catalysts for Producing Hydrogen from Biomass Derivatives” başlıklı uluslararası projemizin esas amacı doğal gaz ve biyo-etanoldan kuru reformlama ve su buharı reformlama reaksiyonları ile hidrojen zengin sentez gazı üretimine yönelik yeni katalizörler geliştirilmesidir. Projemiz bu üç kuruluşun aktif katılımı ve işbirliği ile başarıyla sonuçlandırılmıştır. Proje kapsamında karşılıklı ziyaretler gerçekleştirilmiş, ulusal ve uluslararası nitelikli orijinal bilimsel yayınlar yapılmış, kongrelerde sunumlar gerçekleştirilmiştir.

Proje kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda baskıya girmiş iki adet uluslararası yayın bulunmaktadır. Etanol reformlama reaksiyon sonuçlarının rapor edildiği üçüncü bir makale hazırlanmış olup sunum aşamasındadır. Baskıya girmiş olan makaleler aşağıda belirtilmiştir.

1. Sener C., Arishtirova K., Nikolov R.N., Dogu T., Dogu G., Damyanova S., “MCM-41 Supported Ni Catalysts for Dry Reforming of Methane”, Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Heron Press, Sofia, 355-362 (2008).
2. Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K., Fierro J.L.G., Sener C., Dogu T., “MCM-41 supported PdNi catalysts for dry reforming of methane”, Applied Catalysis B: Environmental, in press (2009).

Projemiz kapsamından ulusal ve uluslararası kongrelerde sunulmuş bildiriler de aşağıda listelenmiştir.

1. Sener C., Arishtirova K., Nikolov R.N., Dogu T., Dogu G., Damyanova S., “MCM-41 Supported Ni Catalysts for Dry Reforming of Methane”, Micro 2007, Varna (2008).
2. Sener Marti C., Arishtirova K., Nikolov R.N., Dogu T., Dogu G., Damyanova S., “Dry Reforming of Methane Over Pd-Ni-MCM-41 Dual Catalysis”, 2. National Catalysis Congress (NCC-2), Erzurum, 2008.
3. Sener Marti C., Arishtirova K., Dogu T., Dogu G., Damyanova S., “Etanol-Su Buharı ve Metan-Karbon Dioksit Reaksiyonları ile Hidrojen Üretimi için Pd ve Ni İçerikli Mezo-Gözenekli Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyonu”, 8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-8), Malatya, 2008.

Proje kapsamında Ni ve Pd-Ni içerikli nano-kompozit yapıda mezogözenekli yeni katalizörler sentezlenmiş ve bu katalizörlerin aktiviteleri yukarıda belirtilen iki reaksiyonda test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, geleceğin yakıtı olarak düşünülen hidrojen üretimi için ümit vericidir. Kuru reformlama yöntemi ile sentez gazı üretimi, küresel ısınmanın önemli nedenlerinden birisi olduğu kabul edilen karbon dioksitin kullanımıyla gerçekleştirilmekte olup karbon döngüsüne olumlu katkı yapabilecek bir süreç olarak değerlendirilmektedir. Etil alkolden su buharı reformlama reaksiyonu ile hidrojen üretimi ise ileride motorlu taşıt üzerinde hidrojen üretimi ve yakıt pili uygulamalarına ışık tutacak bilgilerin üretilmesini sağlamıştır. Geliştirilen yöntemle MCM-41 yapısında metal içerikli aktif ve seçici yeni katalizörlerin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar ülkemizde katalizör tasarım ve sentezi konusundaki çalışmalara da katkıda bulunacak niteliktedir.

Bu projenin yürütülmesine destek olan Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na şükranlarımızı sunuyoruz. TÜBİTAK desteği sayesinde uluslararası işbirliği verimli bir şekilde gerçekleştirilmiş, kurumlar arasında ileriye yönelik yeni işbirliği potansiyeli oluşmuştur. Ayrıca, projeye imkanlarını açarak destek olan Orta Doğu Teknik Üniversitesi'ne, Gazi Üniversitesi'ne ve TEM analizlerinin gerçekleştirilmesini sağlayan Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne de teşekkürlerimizi sunuyoruz.

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	v
TABLoların LİSTESİ .....	viii
ÖZET .....	ix
ABSTRACT .....	x
1.GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR .....	2
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	6
3.1. KATALİZOR HAZIRLANMASI .....	6
3.1.1. MCM-41 DESTEK MALZEMESİNİN HAZIRLANMASI .....	6
3.1.1.1. Kullanılan Kimyasallar .....	6
3.1.1.2. Sentez Yöntemi .....	6
3.1.2. EMDİRME YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN Ni@MCM-41 KATALİZÖRLERİN SENTEZİ .....	7
3.1.3. EMDİRME YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN Pd-Ni@MCM-41 KATALİZÖRLERİN SENTEZİ..	7
3.2. HAZIRLANAN KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI.....	8
3.2.1. Kimyasal Analiz .....	8
3.2.2. Azot Adsorpsiyonu.....	9
3.2.3. TGA/DTA Analizleri .....	9
3.2.4. X-Işını Kırınım Analizi .....	9
3.2.5. X-Işını Foto elektron Spektroskopisi (XPS) Analizi .....	9
3.2.6. Hidrojen Sıcaklık Programlı İndirgeme (Temperature Programmed Reduction – TPR) .....	9
3.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy - SEM) .....	9
3.2.8. Gecirmeli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy – TEM) .....	10
3.3. METANIN KURU REFORMlama REAKSIYONU CALISMALARI .....	11
3.4. ETANOL-SU BUHARI REFORMlama REAKSIYONU CALISMALARI .....	11
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	13
4.1. HAZIRLANAN KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON BULGULARI .....	13
4.1.1. MCM-41 DESTEK MALZEMESİNİN KARAKTERİZASYON BULGULARI .....	13
4.1.2. Ni@MCM-41 KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON BULGULARI .....	15
4.1.2.1. EDS Analizi.....	15

4.1.2.2. XRD Analizi .....	17
4.1.2.3. Azot Adsorpsiyon Analizi .....	20
4.1.2.4. SEM Analizleri .....	22
4.1.2.5. Termal Analiz (TGA/DTA).....	23
4.1.2.6. Sıcaklık Programlı İndirgeme Çalışmaları (Temperature Programmed Reduction – TPR) .....	25
4.1.3. Pd-Ni-MCM-41 KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI .....	25
4.1.3.1. EDS Analizi.....	25
4.1.3.2. X-Işını Kırınım Analizi .....	26
4.1.3.3. Azot Adsorpsiyon Analizi .....	28
4.1.3.4. SEM Analizleri .....	30
4.1.3.5. TGA Analizi.....	31
4.1.3.6. TPR Çalışmaları .....	32
4.1.3.7. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy-TEM) Analizleri .	32
4.1.3.8. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi .....	35
4.2. METANIN KURU REFORMLAMA REAKSİYONU BULGULARI .....	38
4.2.1. METAN DÖNÜŞÜMÜ.....	38
4.2.2. KARBON DİOKSİT DÖNÜŞÜMÜ.....	39
4.2.3. HİDROJEN VERİMİ .....	41
4.2.4. KARBON MONOKSİT VERİMİ.....	41
4.2.5. METAN KURU REFORMLAMA REAKSİYONUNDA SICAKLIK ETKİSİ .....	44
4.3. ETANOL-BUHAR REFORMLAMA REAKSİYONU BULGULARI.....	46
4.3.1. ETANOL DÖNÜŞÜMÜ .....	46
4.3.2. HİDROJEN VERİMİ.....	47
4.3.4. Nİ VE PD-Nİ İÇERİKLİ KATALİZÖRLERİN ÜRÜN DAĞILIMLARI .....	49
4.3.3. Nİ İÇERİKLİ VE PD-Nİ İÇERİKLİ KATALİZÖRLERİN KARŞILAŞTIRILMASI .....	53
4.4. ETANOL-SU BUHARI REFORMLAMA REAKSİYONU SONRASI KARAKTERİZASYON SONUÇLARI.....	62
<b>5. SONUÇ.....</b>	<b>70</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>71</b>

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

<b>Şekil 3.1.</b> MCM-41'in sentez basamakları .....	6
<b>Sekil 3.2.</b> Deney Düzeneginin Şematik Gösterimi .....	11
<b>Sekil 4.1.</b> MCM-41 malzemesinin X-ışını kırınım deseni. ....	13
<b>Sekil 4.2.</b> MCM-41 malzemesinin şematik gösterimi. ....	13
<b>Sekil 4.3.</b> MCM-41 malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri .....	14
<b>Sekil 4.4.</b> MCM-41 malzemesinin gözenek çapı dağılım eğrisi.....	15
<b>Şekil 4.5.</b> Hazırlanan Ni@MCM-41 örneklerinin enerji dağılım spektrumları (a) B1, (b) B2, (c) B3 .....	15
<b>Sekil 4.6.</b> Ni@MCM-41 örneklerinin kalsinasyon öncesi dar ve geniş açılı X-ışını kırınım desenleri (B7, B8, B9) .....	17
<b>Sekil 4.7.</b> Ni@MCM-41 örneklerinin kalsinasyon sonrası dar ve geniş açılı X-ışını kırınım desenleri (B1, B2, B3).....	17
<b>Sekil 4.8.</b> Ni@MCM-41 katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri.....	21
<b>Sekil 4.9.</b> Ni@MCM-41 katalizörlerin gözenek çapı dağılım eğrileri.....	21
<b>Şekil 4.10.</b> (a) B1 örneğinin, (b) B2 örneğinin (c) B3 örneğinin (d) B7 örneğinin, (e) B8 örneğinin, (f) B9 örneğinin SEM görüntüleri .....	23
<b>Şekil 4.11.</b> B7 örneğinin DTA grafiği.....	24
<b>Şekil 4.12.</b> B7 örneğinin TGA grafikleri (a) TGA (b) dTGA .....	24
<b>Sekil 4.13.</b> Ni@MCM-41 örneklerin TPR profilleri .....	25
<b>Şekil 4.14.</b> B4, B5 ve B6 örneklerinin EDS desenleri. ....	26
<b>Sekil 4.15.</b> Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin kalsinasyon öncesi dar ve geniş açılı X-ışını kırınım desenleri.....	27
<b>Sekil 4.16.</b> Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin kalsinasyon sonrası dar ve geniş açılı X-ışını kırınım desenleri.....	27
<b>Sekil 4.17.</b> Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri. ....	29
<b>Sekil 4.18.</b> Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin gözenek çapı dağılım eğrileri. ....	29
<b>Sekil 4.19.</b> Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin (a) B4 örneğinin, (b) B5 örneğinin (c) B6 örneğinin (d) B10 örneğinin, (e) B11 örneğinin, (f) B12 örneğinin SEM görüntüleri SEM görüntüleri .....	30
<b>Şekil 4.20.</b> B10 örneğinin DTA grafiği.....	31
<b>Şekil 4.21.</b> B10 örneğinin TGA grafiği.....	31
<b>Sekil 4.22.</b> Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin TPR profilleri .....	32
<b>Şekil 4.23.</b> B6 örneğinin TEM görüntüsü (1).....	33
<b>Şekil 4.24.</b> B6 örneğinin TEM görüntüsü (2).....	33
<b>Şekil 4.25.</b> B6 örneğinin TEM görüntüsü (3).....	34
<b>Şekil 4.26.</b> B6 örneğinin TEM görüntüsü (4).....	34
<b>Şekil 4.27.</b> Pd-Ni ikili katalizörlerin NiO için XPS grafikleri .....	35

<b>Şekil 4.28.</b> Pd-Ni ikili katalizörlerin PdO için XPS grafikleri .....	36
<b>Şekil 4.29.</b> B1 örneğinin NiO için XPS grafiği .....	37
<b>Sekil 4.30.</b> Ni@MCM-41 katalizörlerin 773 K'de zamana bağlı CH <sub>4</sub> dönüşüm eğrileri.....	38
<b>Şekil 4.31.</b> Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin 773 K'de zamana bağlı CH <sub>4</sub> dönüşümleri.....	39
<b>Sekil 4.32.</b> Ni@MCM-41 katalizörlerin zamana bağlı CO <sub>2</sub> dönüşüm eğrileri.....	40
<b>Sekil 4.33.</b> Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin zamana bağlı CO <sub>2</sub> dönüşüm eğrileri.....	41
<b>Şekil 4.34.</b> Ni@MCM-41 katalizörlerin zamana bağlı hidrojen verimi eğrileri.....	42
<b>Şekil 4.35.</b> Pd-Ni içerikli katalizörlerin 773 K'de zamana bağlı hidrojen verimi. ....	43
<b>Sekil 4.36.</b> Ni@MCM-41 katalizörlerin zamana bağlı CO verimi eğrileri. ....	43
<b>Şekil 4.37.</b> Pd-Ni içerikli katalizörlerin 773 K'de zamana bağlı CO verimi.....	44
<b>Sekil 4.38.</b> Ni içerikli B3 katalizörünün sıcaklığa bağlı aktivite sonuçları.....	45
<b>Şekil 4.39.</b> Pd-Ni içerikli B6 katalizörünün aktivitesinin sıcaklığa bağlı değişimi. ....	45
<b>Şekil 4.40.</b> Ni içerikli katalizörlerle etanol dönüşümünün sıcaklığa bağlı değişimi .....	46
<b>Şekil 4.41.</b> Pd-Ni içerikli katalizörlerle etanol dönüşümünün sıcaklığa bağlı değişimi.....	47
<b>Şekil 4.42.</b> Ni içerikli Katalizörler için hidrojen veriminin sıcaklığa bağlı değişimi .....	48
<b>Şekil 4.43.</b> PdNi içerikli katalizörler için hidrojen veriminin sıcaklığa bağlı değişimi.....	49
<b>Sekil 4.44.</b> B1 katalizörünün ürün dağılım eğrileri. ....	50
<b>Sekil 4.45.</b> B2 katalizörünün ürün dağılım eğrileri .....	51
<b>Sekil 4.46.</b> B3 katalizörünün ürün dağılım eğrileri .....	51
<b>Sekil 4.47.</b> B4 katalizörünün ürün dağılım eğrileri .....	52
<b>Sekil 4.48.</b> B5 katalizörünün ürün dağılım eğrileri .....	52
<b>Sekil 4.49.</b> B6 katalizörünün ürün dağılım eğrileri .....	53
<b>Şekil 4.50.</b> B1 ve B4 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı etanol dönüşüm eğrileri.....	54
<b>Şekil 4.51.</b> B1 ve B4 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı hidrojen verimi eğrileri.....	54
<b>Şekil 4.52.</b> B1 ve B4 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı karbon monoksit seçiciliği eğrileri. ....	55
<b>Şekil 4.53.</b> B1 ve B4 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı metan seçiciliği eğrileri.....	55
<b>Şekil 4.54.</b> B1 ve B4 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı karbon dioksit seçiciliği eğrileri.....	56
<b>Şekil 4.55.</b> B2 ve B5 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı etanol dönüşüm eğrileri.....	57
<b>Şekil 4.56.</b> B2 ve B5 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı hidrojen verimi eğrileri.....	57
<b>Şekil 4.57.</b> B2 ve B5 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı karbon monoksit seçiciliği eğrileri .....	58
<b>Şekil 4.58.</b> B2 ve B5 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı metan seçiciliği eğrileri.....	58
<b>Şekil 4.59.</b> B2 ve B5 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı karbon dioksit seçiciliği eğrileri.....	59
<b>Şekil 4.60.</b> B3 ve B6 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı etanol dönüşüm eğrileri.....	59
<b>Şekil 4.61.</b> B3 ve B6 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı hidrojen verimi eğrileri.....	60
<b>Şekil 4.62.</b> B3 ve B6 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı karbon monoksit seçiciliği eğrileri. ....	60
<b>Şekil 4.63.</b> B3 ve B6 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı metan seçiciliği eğrileri.....	61
<b>Şekil 4.64.</b> B3 ve B6 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı karbon dioksit seçiciliği eğrileri.....	61
<b>Şekil 4.65.</b> Tüm katalizörlerin 400°C'de etanol dönüşüm ve mümkün olan maksimum değerine göre % hidrojen verimi değerleri.....	62

<b>Şekil 4.66.</b> B1, B2 ve B3 katalizörlerinin reaksiyon sonrası dar ve geniş açılı X-ışını kırınım desenleri.....	64
<b>Şekil 4.67.</b> B4, B5 ve B6 katalizörlerinin reaksiyon sonrası dar ve geniş açılı X-ışını kırınım desenleri.....	65
<b>Şekil 4.68.</b> B1, B2 ve B3 katalizörlerinin reaksiyon sonrası azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri.....	66
<b>Şekil 4.69.</b> B1, B2 ve B3 katalizörlerinin reaksiyon sonrası gözenek dağılım eğrileri.....	67
<b>Şekil 4.70.</b> B4, B5 ve B6 katalizörlerinin reaksiyon sonrası azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri.....	68
<b>Şekil 4.71.</b> B4, B5 ve B6 katalizörlerinin reaksiyon sonrası gözenek dağılım eğrileri.....	68
<b>Şekil 4.72.</b> B1 katalizörünün reaksiyon önce ve sonrası XPS desenlerinin karşılaştırılması. ....	69



## TABLULARIN LİSTESİ

<b>Table 1.1.</b> Etanol Reformlama Reaksiyonunun Muhtemel Basamakları (Ni ve ark., 2007) .....	4
<b>Tablo 3.1.</b> Hazırlanan Örneklerin İsimlendirilmeleri.....	8
<b>Tablo 3.2.</b> Hazırlanan Örneklerin Karakterizasyon Çalışmalarının Özeti .....	10
<b>Tablo 3.3.</b> Gaz kromatograf analizlerinde uygulanan sıcaklık programı .....	12
<b>Tablo 3.4.</b> Kromatograf parametreleri.....	12
<b>Tablo 4.1.</b> MCM-41 malzemesinin azot adsorpsiyonu sonuçları .....	14
<b>Tablo 4.2.</b> Enerji Dağılım Spektroskopisi ile Elde Edilen Kimyasal Kompozisyonlar.....	16
<b>Tablo 4.3.</b> Hazırlanan Ni@MCM-41 örneklerinin Ni/Si oranları .....	16
<b>Tablo 4.4.</b> Ni@MCM-41 katalizörlerin XRD analizinde MCM-41 yapısına ait sinyaller .....	18
<b>Tablo 4.5.</b> Ni@MCM-41 katalizörlerin XRD analizinde NiO'e ait sinyaller.....	19
<b>Tablo 4.6.</b> Ni@MCM-41 örneklerinde NiO parçacık boyutları .....	20
<b>Tablo 4.7.</b> Hazırlanan katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları. ....	22
<b>Tablo 4.8.</b> Enerji Dağılım Spektroskopisi ile Elde Edilen Kimyasal Kompozisyonlar.....	26
<b>Tablo 4.9.</b> Hazırlanan katalizörlerin azot adsorpsiyon analizi sonuçları. ....	28
<b>Tablo 4.10.</b> Örneklerin XPS parametreleri.....	36
<b>Tablo 4.11.</b> Katalizörlerin Reaksiyon Sonrası Fizikokimyasal Özellikleri .....	63

## ÖZET

Bu proje ODTÜ, Bulgaristan Bilimler Akademisi ve Gazi Üniversitesinin işbirliği ile yürütülmüştür. Projede, geleceğin temiz yakıtı olarak değerlendirilen hidrojenin etanol-su buharı ve metan-karbon dioksit reaksiyonları ile üretimine yönelik Ni ve Ni-Pd içerikli mezogözenekli yeni katalizörler geliştirilmiştir. Çalışma sonunda, XRD, XPS, EDS, TGA-DTA, SEM, TEM, TPR ve azot adsorpsiyon yöntemleriyle karakterizasyonu yapılan bu katalizörlerin, MCM-41 yapısında, dar bir gözenek dağılımına ve yüksek yüzey alanına sahip oldukları belirlenmiştir. Yapı içindeki nikel ve paladyumun 20 nm altında nanoküreler şeklinde yapıya çok iyi dağılmış olduğu tespit edilmiştir. Bu katalizörler hem metanın kuru reformlama reaksiyonunda hem de etanol-su buharı reaksiyonunda çok yüksek aktivite göstermişlerdir. Ni içerikli katalizörlere Pd eklenmesiyle metanın kuru reformlama reaksiyonunda kok oluşumu önemli oranda azalmış ve katalizörler çok daha kararlı bir aktiviteye ulaşmışlardır. Paladyum eklenmesi özellikle yüksek sıcaklıklarda aktivitede de önemli artışa neden olmuştur. Bu reaksiyonda 773 K sıcaklıkta en yüksek aktiviteyi içinde Ni/Si ve Pd/Si mol oranları 0.11 ve 0.008 olan katalizör vermiş olup, bu katalizörle denge dönüşümüne yakın değerler elde edilmiştir. Etanol-su buharı reformlama reaksiyonu sonucunda da aynı katalizörle bir mol etanolun reaksiyona girmesiyle 5 mol üzerinde hidrojen üretilebildiği bulunmuş olup bu değer mümkün olabilecek maksimum verimin %80'i mertebesinde-dir. Etanol-su buharı reformlama reaksiyonunda maksimum hidrojen verimi 673 K dolayında elde edilmiş olup karbon içerikli yan ürünler olarak yüksek sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, bu projede sentezlenen yeni katalizörlerin hem metanın kuru reformlama hem de etanolun su buharı reformlama reaksiyonlarında yüksek aktivite ve hidrojen verimi verdiğini göstermiş olup sonuçlar potansiyel endüstriyel uygulama açısından ümit vericidir.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrojen, reformlama, metan, etanol, MCM-41, Pd-Ni katalizör

## ABSTRACT

This project was carried out with collaboration of Middle East Technical University, Bulgarian Academy of Sciences and Gazi University. Novel Ni and Ni-Pd incorporated mesoporous catalysts were synthesized, for dry reforming of methane and steam reforming of ethanol to produce hydrogen, which was considered as a clean fuel alternate of the future. Characterization of these catalysts by XRD, XPS, EDS, TGA-DTA, SEM, TEM, TPR and nitrogen adsorption techniques showed that they were in MCM-41 structure, having narrow pore size distributions and high surface area values. Ni and Pd were found to be well dispersed within these catalysts in the form of nanoballs having diameters less than 20 nm. These catalysts showed very high activity in both dry reforming of methane and steam reforming of ethanol. By the incorporation of Pd into Ni containing catalysts, their stability was enhanced and coke formation was significantly reduced in dry reforming of methane. Palladium incorporation also caused significant activity enhancement, especially at high temperatures. For this reaction, highest conversion, approaching to equilibrium, was obtained at 773 K, with a catalyst containing Ni/Si and Pd/Si molar ratios of 0.11 and 0.008, respectively. Production of over five moles of hydrogen per mole of reacted ethanol was obtained with the same catalyst in the ethanol reforming reaction. This hydrogen yield is about 80% of the maximum possible value. In ethanol reforming reaction, maximum hydrogen yield was obtained at about 673, while formation of carbon containing side products CO<sub>2</sub>, CO and CH<sub>4</sub> was also observed at high temperatures. Results obtained in this project showed that the new catalysts synthesized here gave very high activity and hydrogen yield in both dry reforming of methane and steam reforming of ethanol. These results were highly promising for the potential use of these catalysts in industrial applications.

**Key Words:** Hydrogen, reforming, methane, ethanol, MCM-41, Pd-Ni catalyst

## 1.GİRİŞ

ODTÜ, Bulgaristan Bilimler Akademisi ve Gazi Üniversitesi işbirliği ile yürütülmüş olan bu uluslararası projenin esas amacı doğal gazın karbon dioksit ile kuru reformlama reaksiyonu ve biyo-etanoldan su buharı reformlama reaksiyonu ile sentez gazı ve hidrojen üretimine yönelik yeni katalizörler geliştirilmesidir. Bu çerçevede MCM-41 yapısında ve Ni ile Pd eklenerek ikili aktif element içeren mezogözenekli ve nanokompozit yapıda katalizörlerin sentezi amaçlanmıştır. Çalışmalar proje programı çerçevesinde aksamadan yürütülmüş ve başarıyla sonuçlandırılmıştır. Proje kapsamında kurumlar arasında ziyaretler gerçekleştirilmiş, aktif işbirliği sağlanmıştır. İlk olarak 2006 yılında Prof.Dr. Timur Doğu ve Prof. Dr. Gülşen Doğu Bulgaristan Bilimler Akademisi'ni ziyaret ederek çalışma takviminin detaylarını kesinleştirmişler ve aktif katılımlı işbirliğini başlatmışlardır. Bulgaristan Bilimler Akademisi'nden Dr. Katya Arishtirova, Kasım 2006'da üç hafta süre ile Ankara'ya gelerek katalizör destek malzemesi olarak kullanılacak olan mezogözenekli MCM-41'in sentez çalışmalarına katılmıştır. Daha sonra bu malzemeler üzerine istenilen oranlarda Ni ve Pd eklenerek aktif katalizörler haline getirilmeleri Bulgaristan Bilimler Akademisi Katalizör Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir. Benzer yöntemle katalizörlerin aktivasyonu çalışmalarına ODTÜ ve Gazi Üniversiteleri'nde devam edilmiştir. Katalizörlerin azot adsorpsiyon, XRD, termal analiz, EDS, SEM, XPS, TPD-TPR gibi karakterizasyon çalışmaları ODTÜ ve Gazi Üniversitesi imkanları ile tamamlanmıştır. TEM analizleri Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan bu katalizörler ile Bulgaristan Bilimler Akademisi'nde metan kuru reformlama reaksiyonu ile sentez gazı üretim çalışmaları yürütülmüştür. Etanol su buharı reformla reaksiyonu ile hidrojen üretimi test çalışmaları ise aynı katalizörler ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde yürütülmüştür. Eylül 2007'de proje araştırmacılarından Canan Şener Martı, Bulgaristan Bilimler Akademisi'ni ziyaret etmiş ve karakterizasyon sonuçlarının yorumlanması ve metan kuru reform reaksiyonu sonuçlarının birlikte değerlendirilmesi çalışmalarına katılmıştır. Ekim 2007'de Bulgaristan Bilimler Akademisi'nden Prof. Dr. Sonya Damyanova, ODTÜ'yu ziyaret etmiş ve üç kurumdaki çalışmaların birlikte değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Tüm bu çalışmalar sonunda uluslararası nitelikli iki makale yayınlanmış, ulusal ve uluslar arası nitelikli kongre tebliğleri sunulmuştur. Bir makale de değerlendirilmek üzere sunum aşamasındadır. Çalışmalar mezogözenekli katalizör tasarım ve sentezi konusunda bilgi birikimi oluşturulmasında önemli katkı sağlamış olup aktivite test çalışmaları ile doğal gaz ve etanoldan hidrojen üretimine yönelik ümit verici sonuçlar elde edilmiştir.

## 2. LİTERATÜR

İlk kez 1992 yılında Kresge ve arkadaşları (1992) tarafından geliştirilen MCM tipi mezo-gözenekli malzemeler katalizör dünyasında çok büyük bir yenilik olarak değerlendirilmiş ve gözenekli katalizörlerin geliştirilmesinde yeni bir kulvar açmıştır. Bu malzemeler 2-5 nm aralığında dar gözenek çap dağılımları ve yüksek yüzey alanları (1000 m<sup>2</sup>/g dolayında) ile katalizör destek malzemesi ve adsorban olarak çok geniş bir kullanım alanı oluşturacak bir potansiyele sahiptirler. Bu malzemelerin istenilen gözenek çap aralığında ve istenilen yüzey alanında sentezlenmesi, seçilecek yüzey aktif maddenin zincir uzunluğuna bağlı olarak mümkün olabilmektedir. Bu malzemeler içinde katalizör alanında en çok ilgi çeken malzemelerden birisi MCM-41'dir. MCM-41 esas olarak SiO<sub>2</sub> yapısında, 2-3 nm çapında tek boyutlu gözeneklere sahip mezogözenekli bir malzemedir (Kresge ve ark., 1992; Grün ve ark., 1999; Schulz-Ekloff ve ark., 1999; Lindlar ve ark., 2001; Ciesla ve ark., 1999; Jaroniec ve ark., 2001; Güçbilmez ve ark., 2004). Çok dar bir gözenek dağılımına sahip olan bu malzemeler nano boyuttaki gözenekleri monolit yapısında olan katalizör destek malzemeleri olarak değerlendirilebilirler. Yüksek yüzey alanına ve dar bir gözenek dağılımına sahip olmakla birlikte saf MCM-41 katalizör olarak yüksek aktivite göstermemektedir. Bu malzemenin aktif ve istenilen reaksiyon yönünde seçici bir katalizör olarak kullanılabilmesi, amaca uygun olarak metallerin ve/veya metal oksitlerin yapıya yüklenmeleriyle mümkündür. Bu amaçla aktif metaller veya metal oksitler MCM-41 gözenek yüzeylerine emdirme (impregnasyon), iyon değişimi gibi yöntemlerle yüklenebileceği gibi, bu aktiveleştirici elementlerin MCM-41'in sentez aşamasında yapıya katılmaları (doğrudan sentez) da mümkün olabilmektedir (Güçbilmez ve ark. 2004; Oye ve ark., 2001; Grubert ve ark., 1998; Lang ve ark., 2002; Sener ve ark., 2006). Çalışma grubumuzda bu projenin öncesinde yürüttüğümüz çalışmalarda Pd metalinin MCM-41'e istenilen oranda doğrudan sentez yolu ile başarıyla yüklenebileceği gösterilmiştir. (Şener ve ark., 2006)

Destekli Pd ve Ni katalizörler kimya sanayinde çeşitli alanlarda, örneğin hidrojenasyon reaksiyonlarında (Panpranot ve ark., 2004; Albertazzi ve ark., 2003) ve organik sentez reaksiyonlarında (Yang ve ark., 2004) yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Duan ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan son çalışmalarda, Pd ve Ni metallerinin etil alkolün su buharı ile reaksiyonu sonucunda hidrojen üretiminde yüksek aktivite gösterdikleri bulunmuştur. Son yıllarda temiz enerji kaynağı olarak önem kazanan ve özellikle kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüşümünü sağlayan yakıt pillerinin temel yakıtı olarak düşünülen hidrojenin, etanol gibi fermantasyon yoluyla şeker pancarı küspesi ve diğer tahıl atıklarından üretilebilme potansiyeli olan bir ham maddeden elde edilebilmesi cazip bir alternatif olarak dikkati çekmektedir. Etil alkol su karışımlarının motorlu taşıtlara yerleştirilecek bir katalitik reaktörden geçirilerek hidrojen üretilmesi ve bu hidrojenin de yakıt pilinde kullanılması yönünde öneriler mevcuttur (Lee ve ark., 2004). Böyle bir proses, aktivitesi yüksek yeni katalizörlerin sentezini gündeme getirmektedir (Takahara ve ark., 2005; Zaki ve ark., 2005). Nikel esaslı katalizörlerin alkollerin su buharı ile reaksiyonunda (steam reforming) yüksek aktivite gösterdikleri son yıllarda yapılan çalışmalarda ifade edilmektedir (Fatsikostas ve ark., 2004; Takahashi

ve ark., 2005; Pompeo ve ark., 2005; Velu ve ark., 2005; Marino ve ark., 2004). Bu tür katalizörlerin yüksek yüzey alanına sahip olacak şekilde sentezlenmeleri, kararlılıkları ve kok oluşumu sonucunda kolaylıkla deaktive olmamaları çözülmesi gereken önemli sorunlar olarak belirtilmektedir.

Etanol ile su buharı arasındaki reaksiyonlar sonucunda hidrojen ve karbon oksitlerinin yanı sıra, reaksiyon şartlarına bağlı olarak farklı ürünlerin oluşması olasıdır. Bu sistemde oluşması muhtemel tüm reaksiyonlar Tablo 1.1'de gösterilmiştir. Farklı reaksiyon yolları ile hidrojen üretimi veriminin farklılıklar göstermesi beklenir. Hidrojen üretimini arttırmak için yeterli su buharının sağlanmasının ve etanol dehidrasyon ve parçalanması reaksiyonlarının minimize edilmesinin önemli olduğu görülmektedir. Etanol dehidrasyon reaksiyonu etilen oluşumuna neden olabilmekte, dehidrojenasyon reaksiyonu sonunda asetaldehit oluşabilmekte, parçalanma reaksiyonları ise metan ve kok oluşumuna yol açabilmektedir. Hidrojen veriminin artırılabilmesi için tablodaki birinci reaksiyonun oluşumunu sağlayacak ve diğer reaksiyonları minimize edecek katalizörlerin geliştirilmesi ve reaksiyon şartlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu reaksiyona göre, bir mol etanol ile üç mol su buharının reaksiyonu sonucunda 6 mol hidrojen üretimi mümkün görülmektedir. Bu değer ulaşılabilecek maksimum hidrojen verimine karşı gelmektedir. Katalizörlerin hidrojen verimini artıracak reaksiyonları hızlandırmaları önem taşımaktadır. Her katalizör farklı basamaklar için rol oynamaktadır. Hidrojen üretimi için uygun katalizör seçimi son derece kritiktir. Aktif katalizörler hidrojen seçiciliğini arttırırken kok oluşumu ve CO üretimini engellemelidir.

Metanın kuru reform reaksiyonu ile sentez gazı üretimi doğal gazdan hidrojen üretimi ve Fisher-Tropsch sentezi, metanol sentezi gibi proseslerde kullanılacak istenilen hidrojen/karbon monoksit oranında gaz üretimini sağlayan bir reaksiyon olarak önem kazanmıştır. Bu reaksiyon için yüksek aktivite gösteren ve kok oluşumunu azaltan katalizörler olarak Pt, Pd, Rh, Ru gibi metalleri içeren malzemeler literatürde denenmiştir (Rostrup-Nielsen ve ark, 1993; Gheno ve ark., 2003; Damyanova ve Bueno, 2005). Bu metallerin çok pahalı olmaları, daha ucuz ve yüksek aktivite gösteren başka metallerle yürütülen çalışmalara hız kazandırmıştır. Özellikle Ni içerikli katalizörlerin metan kuru reformlama reaksiyonunda olumlu sonuçlar vermesi, bu yönde önemli araştırmaların yürütülmesine neden olmuştur (Zhang ve Verykios, 1994; Chang ve ark., 1996; Zhu ve ark., 2008; Pelletier ve ark., 2007, Araujo ve ark., 2008). Bu çalışmaların büyük bir bölümünde asidik özellikleri olan alüminyum oksit destek olarak kullanılmış olup, desteğin asidik özellikleri nedeniyle oluşan kok miktarını azaltabilmek için katalizörün potasyum, kalsiyum, magnezyum gibi elementlerin eklenmesiyle daha bazik karaktere sahip olması yönünde çalışmalar literatürde rapor edilmiştir (Guo ve ark., 2007). Kok oluşumunu azaltma yönünde aktif metal ile destek malzemesinin ilişkisinin çok önemli olduğu literatürde vurgulanmaktadır (Verykios, 2003; Liu ve Au, 2003; Pelletier ve Liu, 2008). Ni esaslı katalizörlere az miktarda soy metal eklenmesiyle bu katalizörlerin hem aktivitelerinin artacağı hem de katalizörlerin kok oluşumuna daha yüksek direnç gösterecekleri son yıllarda yapılan çalışmalarda gündeme gelmiştir (Hou ve ark., 2006; Crisafulli ve ark., 2002; Pawelec ve ark., 2007).

**Table 1.1.** Etanol Reformlama Reaksiyonunun Muhtemel Basamakları (Ni ve ark., 2007)

Reaksiyon	Reaksiyon Denklemi
Yeterli buhar sağlandığında	$C_2H_5OH+3H_2O \rightarrow 2CO_2+6H_2$
Yetersiz buhar sağlandığında	$C_2H_5OH+H_2O \rightarrow 2CO+4H_2$
	$C_2H_5OH+2H_2 \rightarrow 2CH_4+H_2O$
Dehidrojenasyon	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O+H_2$
Asetaldehit dekompozisyonu	$C_2H_4O \rightarrow CH_4+CO$
Asetaldehit buhar reformlama	$C_2H_4O+H_2O \rightarrow 3H_2+2CO$
Dehidrasyon	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4+H_2O$
Kok oluşumu	$C_2H_4 \rightarrow \text{polimerik kok}$
Dekompozisyon	$C_2H_5OH \rightarrow CO+CH_4+H_2$
	$2C_2H_5OH \rightarrow C_3H_6O+CO+3H_2$
	$C_2H_5OH \rightarrow 0.5CO_2+1.5CH_4$
Metanasyon	$CO_2+4H_2 \rightarrow CH_4+2H_2O$
Metan dekompozisyonu	$CH_4 \rightarrow 2H_2+C$
Boudouard reaksiyonu	$2CO \rightarrow CO_2+C$
Su gazı reaksiyonu (WGSR)	$CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$

Bu proje kapsamında, hem metan kuru reformlama reaksiyonunda hem de etanol su buharı reformlama reaksiyonunda kullanılmak amacıyla yüksek aktivite gösteren ve kok oluşumunu minimize ederek kararlı bir aktivite veren yeni katalizörlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda alüminyum oksit yerine mezogözenekli MCM-41 yapısında SiO<sub>2</sub> esaslı destek malzemeleri sentezlenmiş, bu malzemelere yüklenen Ni metali üzerine az miktarda Pd eklenerek katalizörlerin hem aktiviteleri hem de kararlılıkları önemli ölçüde artırılmıştır. Bu katalizörlerin sentez ve karakterizasyon sonuçları ve bu katalizörlerle yürütülen metan kuru reformlama ve etanol su buharı reformlama reaksiyonu sonuçları bu raporumuzda sunulmuştur.

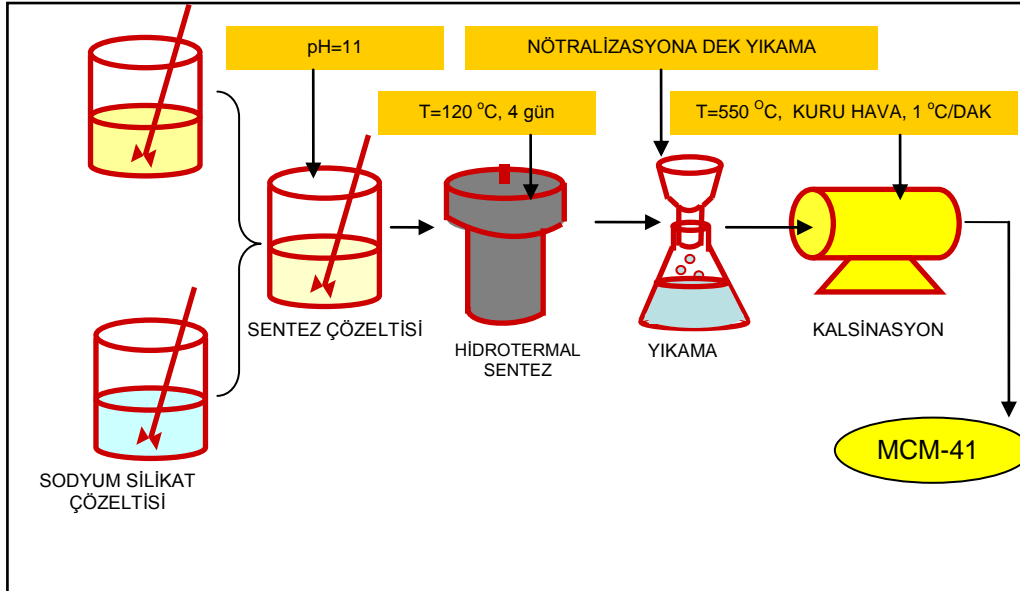


### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. KATALIZOR HAZIRLANMASI

##### 3.1.1. MCM-41 DESTEK MALZEMESİNİN HAZIRLANMASI

Çalışmamızda sentezlenen MCM-41 destek malzemesi, daha önceki çalışmalarımızda geliştirilen yöntemle hazırlanmıştır (Sener ve ark. 2006). Bu yöntem aşağıda özetlenmiştir. MCM-41 sentezi ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. MCM-41 sentezinin temel basamakları sentez çözeltisinin hazırlanması, hidrotermal sentez, katı ürünün filtrasyonu, yıkama, kurutma ve kalsinasyon basamaklarıdır. Bu basamaklar Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. MCM-41'in sentez basamakları

##### 3.1.1.1. Kullanılan Kimyasallar

MCM-41 sentezinde silikat kaynağı olarak sodyum silikat çözeltisi, ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{OH}$ , 27 wt%  $\text{SiO}_2$  ve 14 wt%  $\text{NaOH}$ , d 1.390, Aldrich); yüzey aktif madde kaynağı olarak cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ , M 364.46 g/mol, toz, 99% saflıkta, Merck); pH ayarlamak için asit olarak 4 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve çözücü olarak da deiyonize su (Millipore Ultra-Pure Water System Milli-Qplus) kullanılmıştır.

##### 3.1.1.2. Sentez Yöntemi

Sentez için öncelikle yüzey aktif madde çözeltisi hazırlamak gerekmektedir. Bu amaçla 13.2 g cetyltrimethylammonium bromide ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ ), 87 ml deiyonize su içinde 500 rpm karıştırma

hızıyla, 40°C'de sürekli karıştırarak çözülmüştür. Yüzey aktif madde tamamen çözüldüğünde şeffaf bir çözelti elde edilmiştir. Bu çözeltinin pH değeri 6.5 olarak ölçülmüştür. Hazırlanan yüzey aktif madde çözeltisine, 11.3 ml sodyum silikat damlacıklar halinde sürekli karıştırılarak eklenmiştir. Bu işlemden sonra sentez çözeltisinin pH'ı 12'ye yükselmiştir. 4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden yeterli miktar kullanılarak pH 11'e ayarlanmıştır. Elde edilen jel 1 saat karıştırıldıktan sonra, içi teflon kaplanmış çelikten yapılmış otoklavda 120°C'da 96 saat boyunca bekletilerek hidrotermal sentez gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal sentez aşaması sonunda otoklavdan çıkarılan malzeme filtre edilmiştir. Yapıya girmemiş fazla yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması için deiyonize su ile defalarca yıkanmıştır. Yıkama işlemi yıkama suyunun pH'ı sabit kalana kadar devam etmiştir.

Yıkanan malzeme 40°C sıcaklıkta vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Yıkayıp kurutulmuş malzeme, gözeneklerdeki yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması için kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işleminde, malzemenin üzerinden kuru hava geçerken, fırın sıcaklığı 1 °C/dakika artış hızı ile 550°C'ye yükseltilmiş ve 550°C'de 8 saat tutulmuştur. Kalsinasyon işlemi bittikten sonra fırın soğumaya bırakıldığında da kuru hava akışı devam ettirilmiştir.

### **3.1.2. EMDİRME YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN Ni@MCM-41 KATALİZÖRLERİN SENTEZİ**

Hazırlanmış olan MCM-41 destek malzemesi üzerine Ni eklenmesi Bulgaristan Bilimler Akademisi'nde gerçekleştirilmiştir. Emdirme prosedürü uygulanmadan önce MCM-41 destek malzemeleri, 2 saat süre ile 110 °C'de kurutulmuştur. Emdirme yöntemi için gereken miktarda Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 150 ml deiyonize su içinde çözülmüştür. 20 dakika karıştırdıktan sonra destek malzemesi olan MCM-41, hazırlanan çözeltiye eklenmiştir. Üç saat karıştırıldıktan sonra döngülü evaporatörde tamamen kuruyuncaya kadar kurutma işlemine devam edilmiştir. Örnekler 1 gece boyunca 120°C'de kurutulmuştur. Hazırlanan örnekler aşağıda belirtilen şekilde kalsine edilmişlerdir.

- a. 60 dakika 350 °C'ye kadar ısıtılmıştır.
- b. 30 dakika 350 °C'de bekletilmiştir
- c. 60 dakika 550 °C'ye kadar ısıtılmıştır.
- d. 240 dakika 550 °C'de bekletilmiştir.

Bu şekilde % 8, 16 ve 24 olmak üzere üç farklı kompozisyonda Ni@MCM-41 katalizörler hazırlanmıştır.

### **3.1.3. EMDİRME YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN Pd-Ni@MCM-41 KATALİZÖRLERİN SENTEZİ**

Pd ve Ni içerikli iki metalli katalizörlerin sentezinde PdCl<sub>2</sub> 100 ml etil alkol içinde çözülerek 20 dakika karıştırılmıştır. Kalsine edilmemiş olan (sadece kurutulmuş) Ni-MCM-41 örnekleri bu çözeltiye

eklenmiştir. 4 saat karıştırıldıktan sonra etanol döngülü evaporatörde uzaklaştırılmıştır. Örnekler 120 °C'de 1 gece kurutulduktan sonra aynı kalsinasyon yöntemiyle kalsine edilmiştir. Tablo 3.1'de hazırlanan katalizörler özetlenmiştir.

**Tablo 3.1.** Hazırlanan Örneklerin İsimlendirilmeleri

Örnek İsmi	Örnek	Örnek Formu
B1	8 wt. % Ni/MCM-41	Kalsine edilmiş
B2	16 wt. % Ni/MCM-41	Kalsine edilmiş
B3	24 wt. % Ni/MCM-41	Kalsine edilmiş
B4	0.6 wt. % Pd / 8 wt. % Ni/MCM-41	Kalsine edilmiş
B5	0.6 wt. % Pd / 16 wt. % Ni/MCM-41	Kalsine edilmiş
B6	0.6 wt. % Pd / 24 wt. % Ni/MCM-41	Kalsine edilmiş
B7	8 wt. % Ni/MCM-41	Kurutulmuş
B8	16 wt. % Ni/MCM-41	Kurutulmuş
B9	24 wt. % Ni/MCM-41	Kurutulmuş
B10	0.6 wt. % Pd / 8 wt. % Ni/MCM-41	Kurutulmuş
B11	0.6 wt. % Pd / 16 wt. % Ni/MCM-41	Kurutulmuş
B12	0.6 wt. % Pd / 24 wt. % Ni/MCM-41	Kurutulmuş

B1, B2, B3, B4, B5 ve B6 katalizörleri kalsinasyon işlemi tamamlanmış katalizörler iken, diğerleri kalsine edilmemiş malzemelerdir.

### 3.2. HAZIRLANAN KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

#### 3.2.1. Kimyasal Analiz

Hazırlanan katalizörlerin yığın faz kimyasal kompozisyonları enerji dağılım spektroskopisi (EDS) kullanılarak bulunmuştur. Bu analizler, ODTÜ Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan, JEOL 6400 marka cihazda yapılmıştır. Analiz için örnekler altınla kaplanmıştır. Ayrıca

numunelerin yüzey analizleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda, X-ışını foto elektron spektrofisi (XPS) cihazı ile tayin edilmiştir.

### **3.2.2. Azot Adsorpsiyonu**

Yüzey alanı (BET, BJH) ve gözenek yapısı bilgileri azot adsorpsiyon yöntemiyle elde edilmiştir. Bu çalışmalar Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan tek nokta yüzey analiz cihazı Quantachrome Monosorb ve ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan yüzey karakterizasyon cihazı Quantachrome 1C marka cihazlarda gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.3. TGA/DTA Analizleri**

Kurutulmuş örneklerin ısı işlem sırasındaki kütleli değişimini görmek ve kalsinasyon sıcaklığı hakkında öngörü yapabilmek için numunelerin TGA/DTA analizleri yapılmıştır. Analizler ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda yürütülmüştür.

### **3.2.4. X-ışını Kırınım Analizi**

Hazırlanan katalizörlerin kristal yapısını belirlemek üzere X-ışını kırınım analiz çalışmaları, ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde, Rigaku D/MAX2200 marka cihazla yapılmıştır.

### **3.2.5. X-ışını Foto elektron Spektroskopisi (XPS) Analizi**

Sentezlenen malzemelerin bazılarının yüzey kompozisyonları ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan SPECS marka XPS cihazıyla gerçekleştirilmiştir. XPS cihazında bazı ölçümler 5000 eV de 2 dakika Ar<sup>+</sup> ile yüzeyin bombardıman edilmesinden sonra tekrarlanmıştır.

### **3.2.6. Hidrojen Sıcaklık Programlı İndirgeme (Temperature Programmed Reduction – TPR)**

Örneklerin hidrojen gazıyla sıcaklık programlı indirgeme karakterizasyonu Micromeritics Chemisorb 2720 marka yüzey analiz cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Cihazın fırın ve yazılımdan oluşan TPx opsiyonu sayesinde sıcaklık programlı ölçümler gerçekleştirilmektedir. Sıcaklık programlı indirgeme için H<sub>2</sub>-Ar karışımı kullanılmaktadır. % 10 Hidrojen içeren karışım 60 ml/dk toplam akış hızıyla katalizöre gönderilmektedir. Oda sıcaklığından 750°C'ye kadar 5°C/dk ısıtma hızıyla sıcaklık artırılmış ve TCD ile indirgenme olayı takip edilmiştir.

### **3.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy - SEM)**

Örneklerin yüzey morfolojileri hakkında bilgi veren taramalı elektron mikroskobu analizleri ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde JEOL 6400 marka cihazla yürütülmüştür.

### 3.2.8. Gecirmeli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy – TEM)

Bilindiği gibi katalizörlerin yüzey morfolojilerini, metal dağılımlarını ve parçacık boyutlarını belirlemenin en önemli yollarında birisi TEM analizidir. Bu nedenle B6 örneğinin TEM analizi Eskişehir Anadolu Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan katalizörler yukarıda bahsedilen karakterizasyon yöntemleriyle karakterize edilmişlerdir. XRD, Azot adsorpsiyonu, SEM ve EDS analizleri kalsine olmuş ve olmamış tüm malzemelere uygulanırken, XPS ve TPR çalışmaları kalsine edilmiş katalizörler için uygulanmıştır. Kalsinasyon öncesi bir karakterizasyon yöntemi olarak da TGA/DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarının özeti Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

**Tablo 3.2.** Hazırlanan Örneklerin Karakterizasyon Çalışmalarının Özeti

	XRD	EDS	SEM	TGA	XPS	TEM	BET	H <sub>2</sub> TPR
<b>B1</b>	X	X	X	-	X	-	X	X
<b>B2</b>	X	X	X	-	X	-	X	X
<b>B3</b>	X	X	X	-	X	-	X	X
<b>B4</b>	X	X	X	-	X	-	X	X
<b>B5</b>	X	X	X	-	-	-	X	X
<b>B6</b>	X	X	X	-	-	X	X	X
<b>B7</b>	X	X	X	X	-	-	X	-
<b>B8</b>	X	X	X	-	-	-	X	-
<b>B9</b>	X	X	X	-	-	-	X	-
<b>B10</b>	X	X	X	X	-	-	X	-
<b>B11</b>	X	X	X	-	-	-	X	-
<b>B12</b>	X	X	X	-	-	-	-	-

### 3.3. METANIN KURU REFORMLAMA REAKSIYONU CALISMALARI

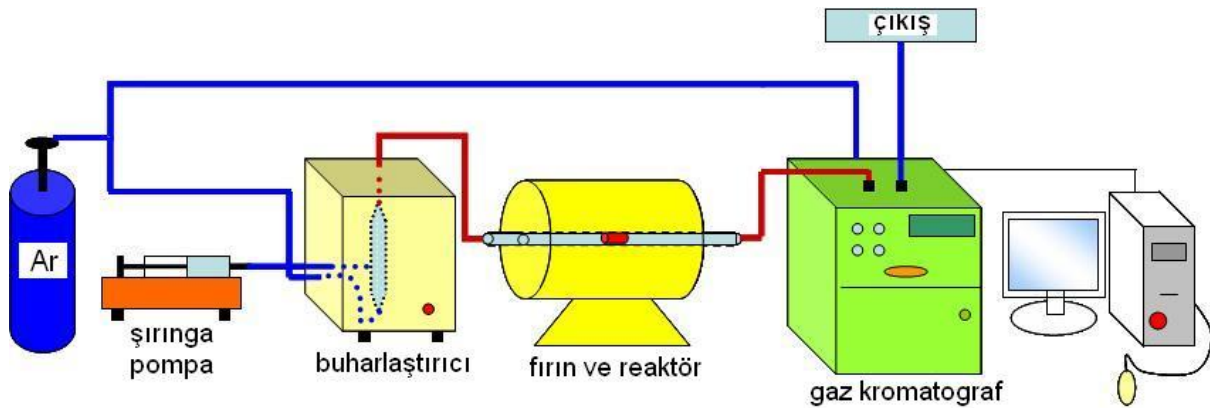
Metanın kuru reformlama reaksiyonu deneyleri, Bulgaristan Bilimler Akademisi Kataliz Enstitüsü'nde yürütülmüştür. Bu deneylerde 6 mm çapında quartz reaktör kullanılmıştır. Uzunluğu 30 cm olan reaktör dikey bir tüp fırına yerleştirilmiştir. Reaktöre 0.05 veya 0.10 g katalizör yerleştirilerek deneyler yürütülmüştür.

Katalitik deneyler öncesi katalizörler aynı sistemde indirgenmişlerdir. İndirgeme için %10 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> karışımı kullanılmış ve karışım gazı 50 ml/dakika hızıyla katalizöre gönderilmiştir. Sıcaklık 1 saat içinde 500°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat tutulmuştur. Daha sonra yüzeydeki tutunmuş hidrojeni almak için katalizörler 60 ml/dakika hızla akan azotla temizlemiştir.

Reaksiyon deneyleri 773 K, 823 K ve 873 K'de yürütülmüştür. Reaktant gaz karışımı 100 ml/dakika akış hızıyla akmakta olup deneylerin çoğunda kullanılan gaz bileşimi azot gazı içinde %20 CH<sub>4</sub> ve %20 CO<sub>2</sub> gazlarından oluşmaktadır. Reaksiyon ürünleri 3 m aktif carbon kolonu (Carlo Erba) ve bir TC detektörü bulunan içeren gaz kromatografisinde (Varian 3700) analiz edilmiştir.

### 3.4. ETANOL-SU BUHARI REFORMLAMA REAKSIYONU CALISMALARI

Nikel içeren (Ni@MCM-41) tekli ve Ni ile Pd içeren (Pd-Ni@MCM-41) ikili katalizörlerin etanol-su buharı reformlama reaksiyonundaki aktivite test reaksiyonları ODTÜ'de gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği, şırınga pompa, buharlaştırıcı ünitesi, fırın, sürekli reaktör ve gaz kromatograf (Agilent Technologies 6850) oluşmaktadır. Deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmektedir.



**Şekil 3.2.** Deney Düzeneğinin Şematik Gösterimi

Reaktör tüpü olarak ¼ inch çapında celik reaktör kullanılmıştır. Etanol-su karışımını şırınga pompayla buharlaştırıcıya enjekte edilmektedir ve taşıyıcı gaz buharlaşan etanol-su karışımını reaktöre taşımaktadır. Taşıyıcı gaz olarak argon kullanılmaktadır. Daha sonra reaktörün içine yerleştirilen katalizör sayesinde tepkime gerçekleştirilmiş ve reaktörden çıkan gazlar reaktör çıkışına doğrudan bağlanmış olan gaz kromatograf cihazında analiz edilmiştir. Gaz kromatograf analizi ısı iletkenlik detektörü (TCD) kullanarak yapmaktadır. Kolon olarak Porapak S (Altech) tercih edilmiştir. Tablo 3.3'de kullanılan sıcaklık programları ve Tablo 3.4'de kromatograf analiz parametreleri verilmiştir. Deneylerde 0.1 g katalizör kullanılmıştır. Argon akış hızı 30 ml/dk, etanol-su karışımının gaz fazındaki akış hızı da 20 ml/dk dir. Etanol:su oranı hacimce 1:1 olup, molce 1/3tür.

**Tablo 3.3.** Gaz kromatograf analizlerinde uygulanan sıcaklık programı

İlk Sıcaklık (°C)	Son Sıcaklık (°C)	Sıcaklık Atış Hızı (°C/dak)	Süre (dak.)
35	35	-	3
35	175	20	
175	175	-	5
<b>Toplam</b>			15

**Tablo 3.4.** Kromatograf parametreleri

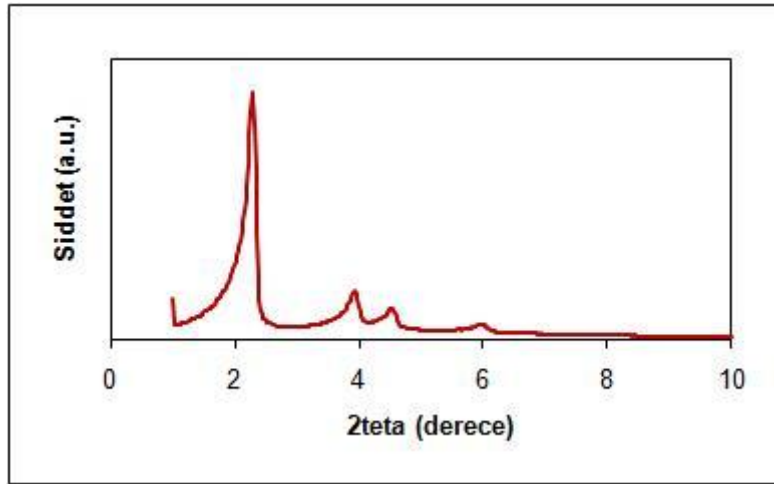
Parametre	Set Edilen Değer
Ön giriş sıcaklığı	200°C
Ön giriş basıncı	22.5 psi
Referans gaz akış hızı	40 ml/dak.
Ön detektör sıcaklığı	200°C

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

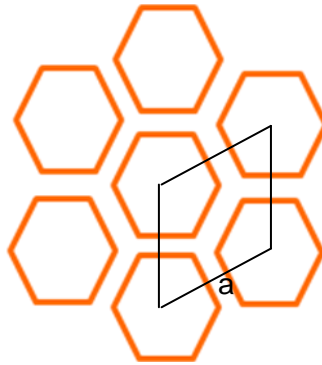
### 4.1. HAZIRLANAN KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON BULGULARI

#### 4.1.1. MCM-41 DESTEK MALZEMESİNİN KARAKTERİZASYON BULGULARI

Ni@MCM-41 katalizörlerin sentezinde destek malzemesi olarak kullanılan MCM-41, amorf  $\text{SiO}_2$  yapısındadır. Bal peteği görünümünde altıgen gözeneklere sahiptir. Gözenek dizilimindeki sıralanma nedeniyle X-ışını kırınım analizine bakıldığında  $2^\circ$  ve  $5^\circ$  aralığında sinyal vermektedir. Bu büyük sinyali genellikle 2 ya da 3 yansıma sinyali izler. Şekil 4.1’de, örnek olmak üzere, destek malzemesi olarak kullanılmak üzere hazırlanan MCM-41 malzemesinin tipik X-ışını kırınım deseni görülmektedir.



**Sekil 4.1.** MCM-41 malzemesinin X-ışını kırınım deseni.

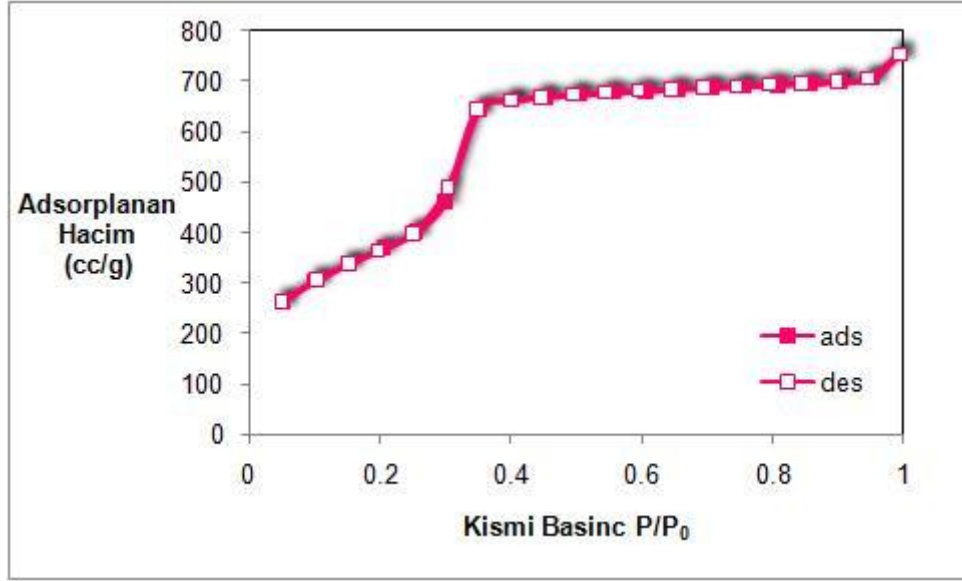


**Sekil 4.2.** MCM-41 malzemesinin şematik gösterimi.



Sekil 4.2'de görülen hücre parametresi  $a$ ,  $a=2d(100)/\sqrt{3}$  formülüyle hesaplanmaktadır. XRD analizinden elde edilen  $d_{(100)}$  değeri 3.6'dır ve " $a$ " değeri de 4.2 nm olarak hesaplanmıştır.

Sekil 4.3'te MCM-41'in azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri görülmektedir. IUPAC sınıflandırmasına göre azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Tip IV'tür. Bu tip izoterm düzenli gözenek yapısına sahip mezo-gözenekli malzemelerde elde edilmektedir.



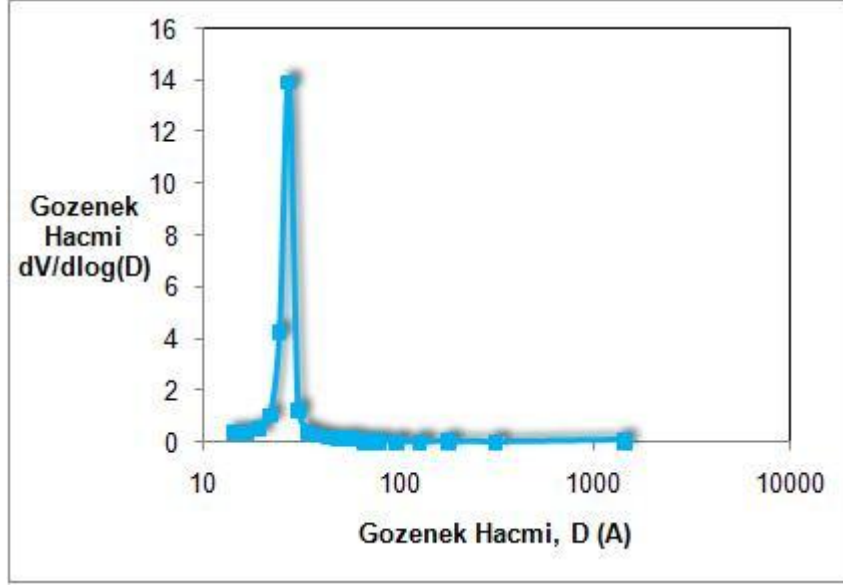
**Sekil 4.3.** MCM-41 malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

Tablo 4.1'de MCM-41 destek malzemesinin fiziksel adsorpsiyon-desorpsiyon analizinden elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

**Tablo 4.1.** MCM-41 malzemesinin azot adsorpsiyonu sonuçları

BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	1358
BJH adsorpsiyon yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	1780
BJH desorpsiyon yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	1798
Gözenek hacmi (cc/g)	1.168
Ortalama gözenek çapı (nm)	3.43
BJH adsorpsiyon gözenek çapı (nm)	2.74
BJH desorpsiyon gözenek çapı (nm)	2.74

Sekil 4.4'te MCM-41 destek malzemesine ait gözenek çapı dağılım eğrisi verilmiştir. Gözenek çapı dağılım eğrisinin dar ve keskin olduğu görülmektedir.



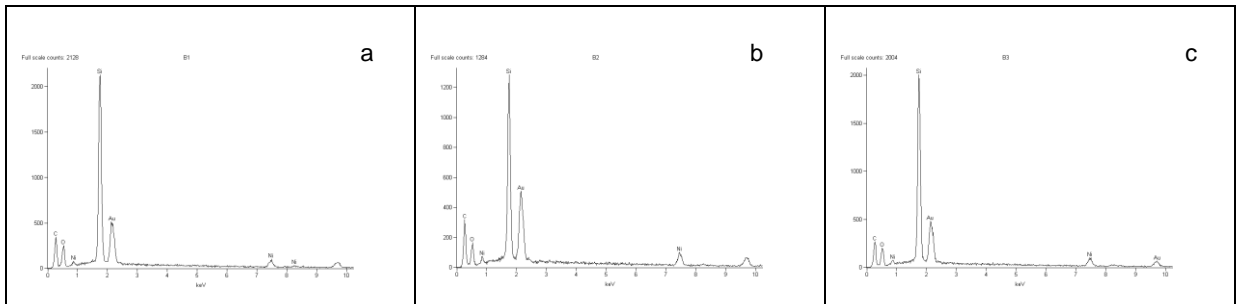
**Sekil 4.4.** MCM-41 malzemesinin gözenek çapı dagilim egrisi

Hücre parametresi ve gözenek çapı bilgileri kullanılarak MCM-41'in gözenek duvar kalınlığı 1.77 nm olarak bulunmuştur.

#### 4.1.2. Ni@MCM-41 KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON BULGULARI

##### 4.1.2.1. EDS Analizi

Hazırlanan örneklerin kompozisyonları EDS analizi ile bulunmuştur. Şekil 4.5'de enerji dağılım spektrumları, Tablo 4.2'de de örneklerin kompozisyonları verilmiştir.



**Şekil 4.5.** Hazırlanan Ni@MCM-41 örneklerinin enerji dağılım spektrumları (a) B1, (b) B2, (c) B3

**Tablo 4.2.** Enerji Dağılım Spektroskopisi ile Elde Edilen Kimyasal Kompozisyonlar

Örnek	Element	Kütlesel Kons. % (EDS)	Atom Kons. % (EDS)	Bileşik Cons. % (EDS)	Formül	Ni% (EDS)	Ni% (Hazırlanan)
B1	O	50.13	65.75	0.00		7.71	8
	Si	42.16	31.50	90.19	SiO <sub>2</sub>		
	Ni	7.71	2.75	9.81	NiO		
B2	O	46.42	64.53	0.00		16.88	16
	Si	36.70	29.07	78.52	SiO <sub>2</sub>		
	Ni	16.88	6.40	21.48	NiO		
B3	O	49.13	65.44	0.00		10.17	24
	Si	40.69	30.87	87.06	SiO <sub>2</sub>		
	Ni	10.17	3.69	12.94	NiO		

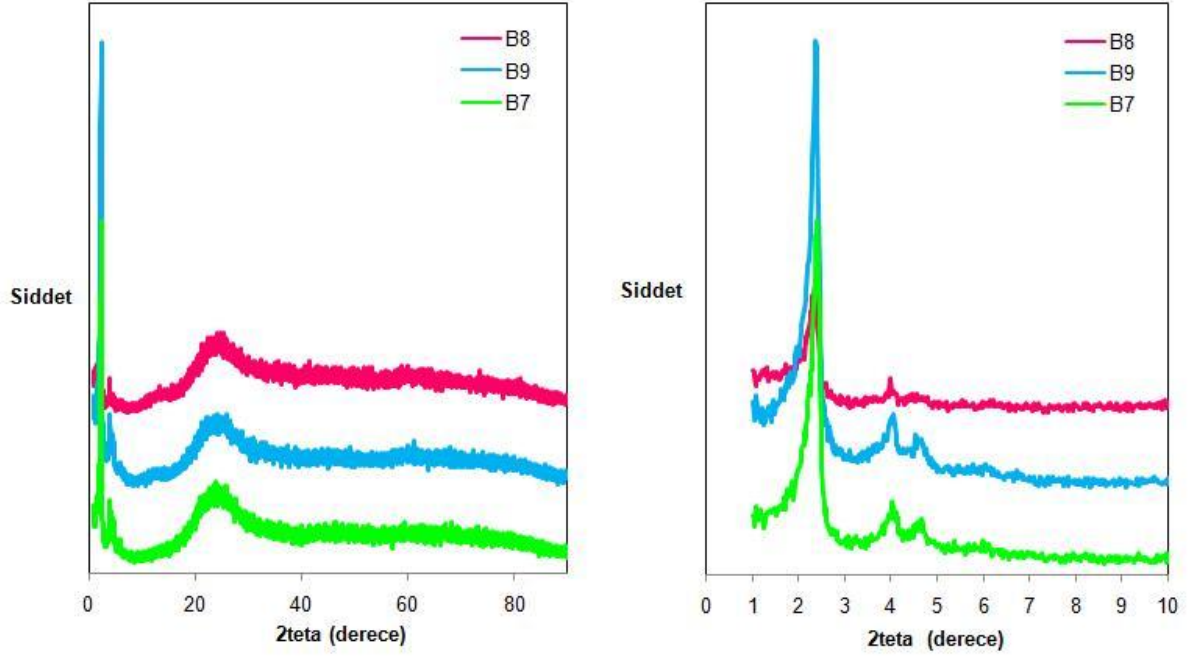
Tablo 4.3'de de kurutulmuş ve kalsine edilmiş Ni@MCM-41 örneklerinin Ni/Si oranları verilmektedir.

**Tablo 4.3.** Hazırlanan Ni@MCM-41 örneklerinin Ni/Si oranları

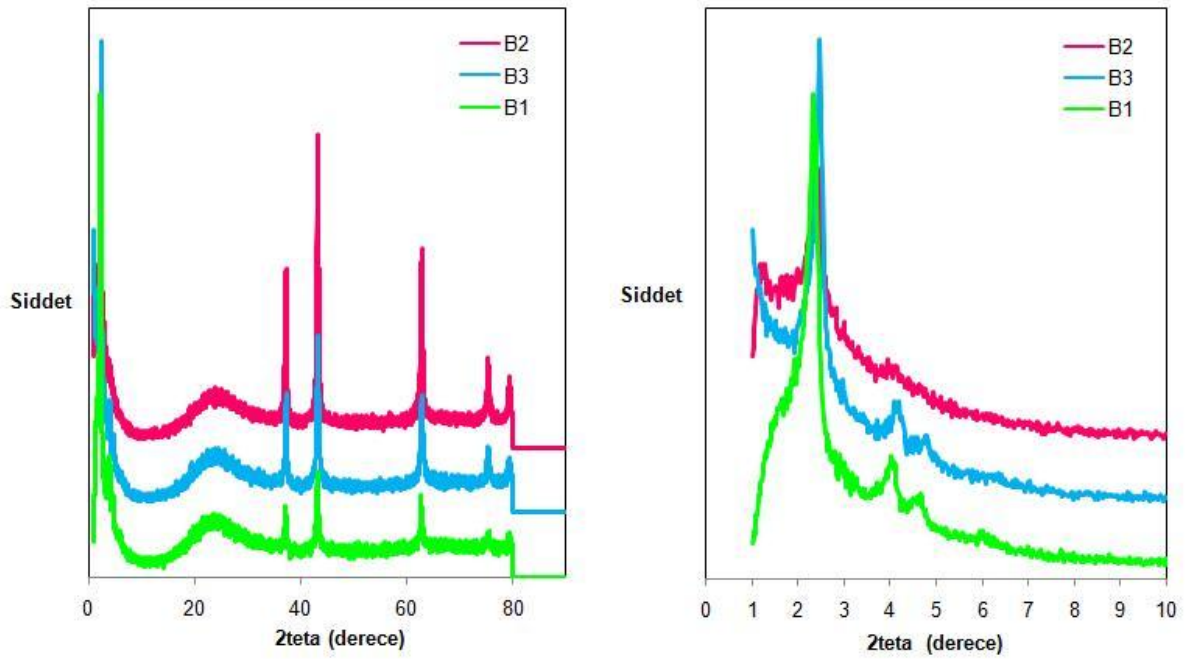
Örnek	Kalsinasyon	Ni/Si (atomik)	Ni/Si (kütlesel)
B1	Sonrası	0.104	0.22
B2	Sonrası	0.190	0.40
B3	Sonrası	0.134	0.28
B7	Öncesi	0.100	0.210
B8	Öncesi	0.210	0.440
B9	Öncesi	0.120	0.250

#### 4.1.2.2. XRD Analizi

Ni@MCM-41 örneklerinin kalsinasyon öncesi ve sonrası dar ve geniş açı X-ışını kırınım desenleri elde edilmiş ve Sekil 4.6 ve 4.7'de verilmiştir.



**Sekil 4.6.** Ni@MCM-41 örneklerinin kalsinasyon öncesi dar ve geniş açı X-ışını kırınım desenleri (B7, B8, B9)



**Sekil 4.7.** Ni@MCM-41 örneklerinin kalsinasyon sonrası dar ve geniş açı X-ışını kırınım desenleri (B1, B2, B3)

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de soldaki kolonda geniş açılı x-ışını kırınım desenleri görülürken, sağdaki sütunda MCM-41’e ait sinyallerin net olarak görünmesi için 1-10° arası kısım detaylı olarak gösterilmiştir.

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 incelendiğinde, MCM-41 yapısının kalsinasyon sonrası az miktarda bozulma gösterdiği, buna karşılık, NiO parçacıklarının kalsinasyon basamağıyla birlikte kristalleştiği görülmektedir.

Tablo 4.4’de Ni@MCM-41 katalizörlerin kalsinasyon öncesi ve sonrası XRD desenlerinde MCM-41 yapısından kaynaklanan sinyaller verilmektedir.

**Tablo 4.4.** Ni@MCM-41 katalizörlerin XRD analizinde MCM-41 yapısına ait sinyaller

Örnek	2theta	d-değeri	Örnek	2theta	d-değeri
B1	2.340	37.7238	B7	2.380	37.0899
	4.040	21.8529		4.040	21.8529
	4.620	19.1107		4.620	19.1107
B2	2.400	36.7809	B8	2.320	38.0490
	4.140	21.3253		3.980	22.1822
	-	-		-	-
B3	2.440	36.1780	B9	2.360	37.4042
	4.160	21.2228		4.020	21.9616
	4.780	18.4714		4.600	19.1938

MCM-41 amorf bir yapıda olmasına rağmen sıralanmış bir gözenek düzenine sahiptir. Bu nedenle düşük açılarda sinyal vermektedir. Ni@MCM-41 örneklerinde 2.3-2.5° aralığında ana sinyal gözlenmiş, bir ya da iki yansıma sinyali bunu takip etmiştir.

X ışını kırınım analizi verileri kullanılarak örneklerin hücre parametresi değerleri E-4.1 formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{(100)} \quad (\text{E-4.1})$$

Hücre parametreleri, B1, B2 ve B3 örnekleri için sırasıyla 4.35, 4.25 ve 4.18 nm olarak bulunmuştur.

Örneklerin geniş açılı X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde NiO'e ait beş sinyal görülmektedir. Bu sinyallerin pozisyonları Tablo 4.5'de verilmiştir.

**Tablo 4.5.** Ni@MCM-41 katalizörlerin XRD analizinde NiO'e ait sinyaller

Örnek	2theta	d-değeri
<b>B1</b>	37.200	2.4150
	43.220	2.0915
	62.780	0.353
	75.360	1.2602
	79.260	1.2077
<b>B2</b>	37.260	2.4112
	43.280	2.0888
	62.860	1.4772
	75.380	1.2599
	79.360	1.2064
<b>B3</b>	37.280	2.4100
	43.320	2.0869
	62.900	1.4763
	75.460	1.2587
	79.520	1.2044

Geniş açılı X-ışını kırınım deseni verileri kullanılarak Sherrer denkleminde NiO parçacık boyutları da hesaplanmıştır. Sherrer denklemi

$$t = \frac{(0.9)(0.153)}{(FWHM)(\cos\theta)} \quad (E-4.2)$$

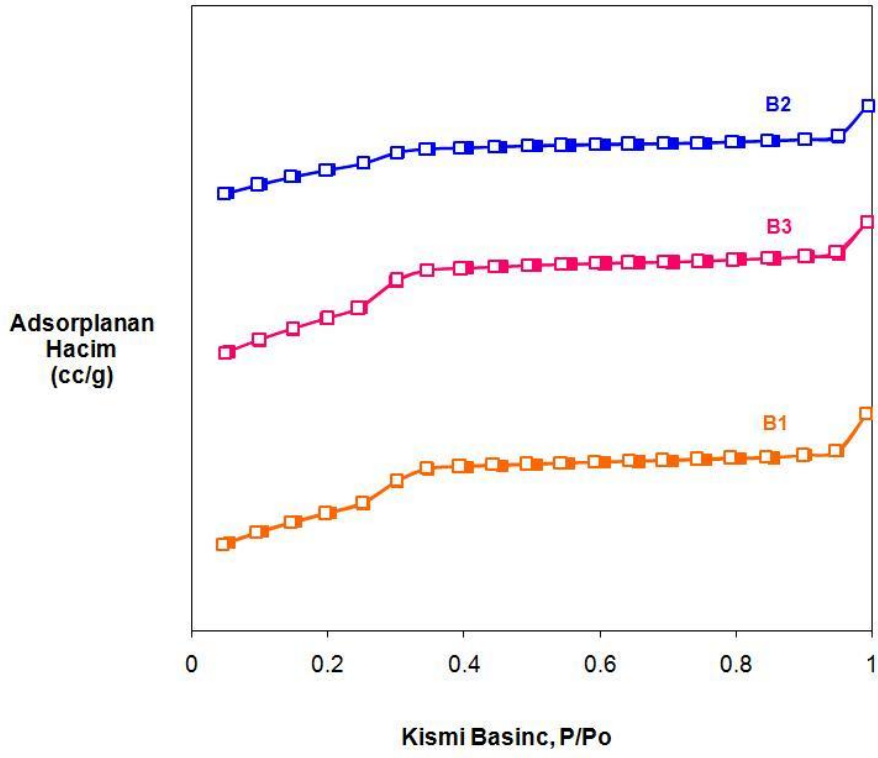
olarak verilmektedir. Bu denklemdeki FWHM, X-ışın analizindeki ilgili pikin yarı yüksekliğindeki pik genişliğidir. Tablo 4.6'da bu denklemden hesaplanan NiO parçacık boyutları verilmektedir.

**Tablo 4.6.** Ni@MCM-41 örneklerinde NiO parçacık boyutları

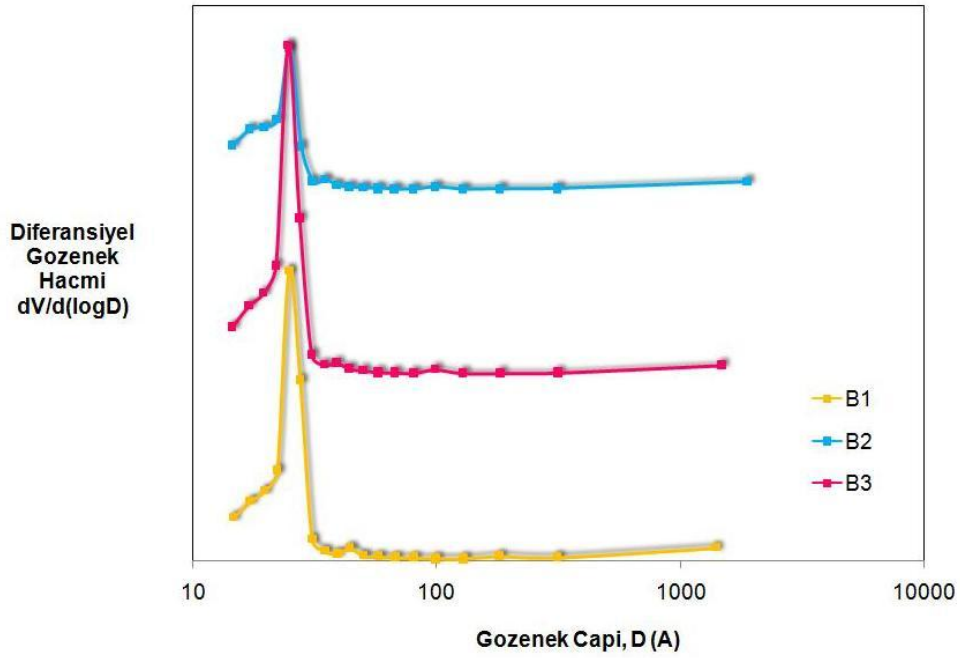
Örnek	d-değeri	2theta	Parçacık Boyutu, nm
B1	2.0915	43.220	22.73
B2	2.0888	43.280	25.98
B3	2.0869	43.320	25.98

#### 4.1.2.3. Azot Adsorpsiyon Analizi

Azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri Tip IV izoterm yapısını göstermektedir. Bu da katalizörlerin mezo-gözenekli olduklarının bir göstergesidir. Şekil 4.8'de azot adsorpsiyon eğrileri verilmiştir. Şekil 4.9'da örneklerin gözenek çapı dağılım grafikleri görülmektedir. Katalizörlerin 2-4 nm aralığında oldukça dar gözenek dağılımına sahip oldukları bulunmuştur. Tablo 3.4'te de kalsine olmuş ve olmamış katalizörlerin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek çapları verilmektedir



**Sekil 4.8.** Ni@MCM-41 katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri



**Sekil 4.9.** Ni@MCM-41 katalizörlerin gözenek çapı dağılımı eğrileri.



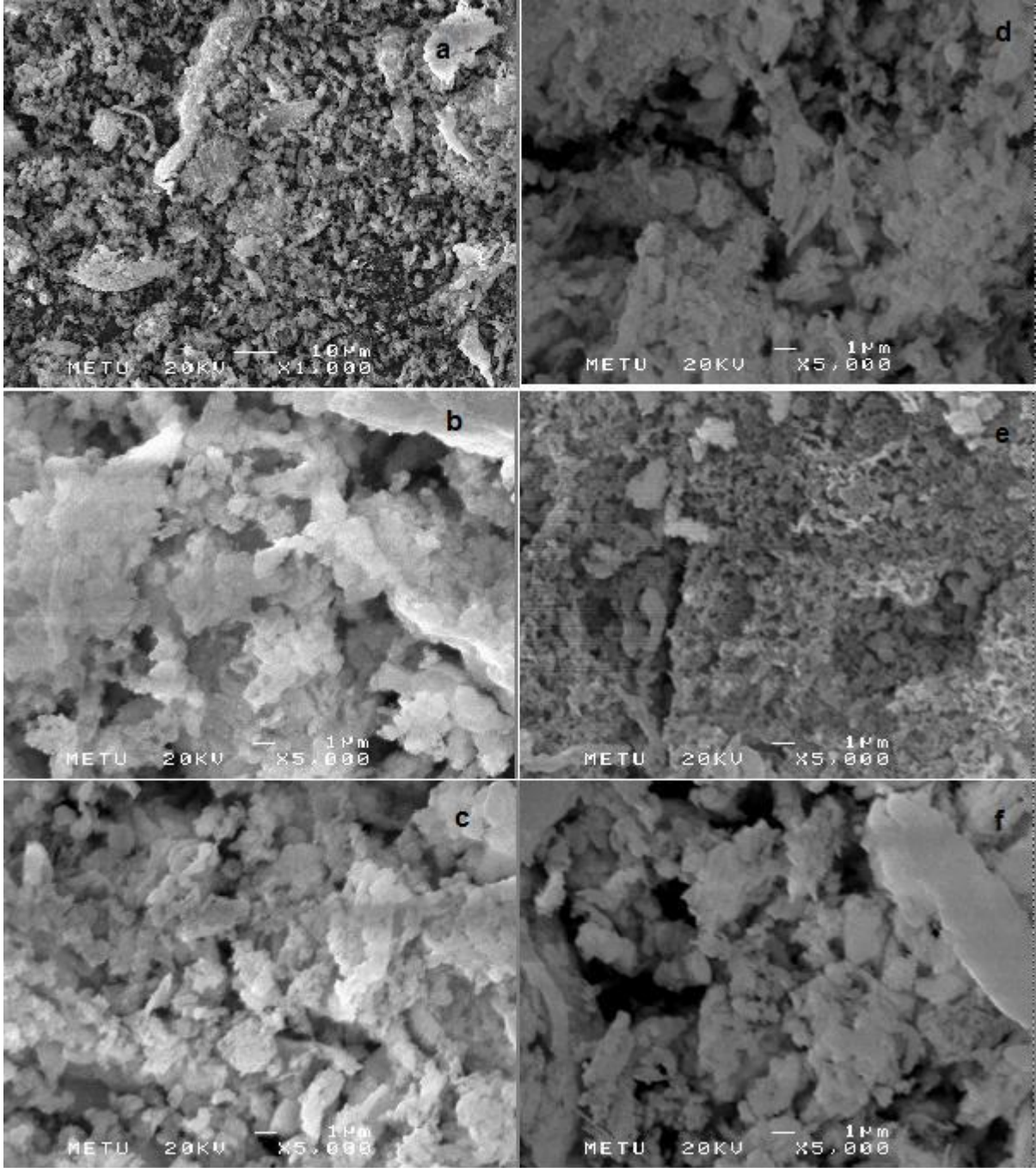
**Tablo 4.7.** Hazırlanan katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları.

<b>Örnek</b>	<b>BET Yüzey Alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>BJH Yüzey Alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Ads. Alanı</b>	<b>Gözenek Hacmi (cc/g)</b>	<b>BJH Ads. Gözenek Çapı (nm)</b>	<b>Gözenek Duvar Kalınlığı (nm)</b>
<b>B1</b>	583	591		0.4	2.5	1.9
<b>B3</b>	643	668		0.5	2.4	1.8
<b>B2</b>	464	408		0.3	2.5	1.7

Sonuçlar MCM-41'e yüklenen Ni miktarı arttıkça bazı gözeneklerin tıkanıp ve yüzey alanının azaldığını göstermektedir.

#### **4.1.2.4. SEM Analizleri**

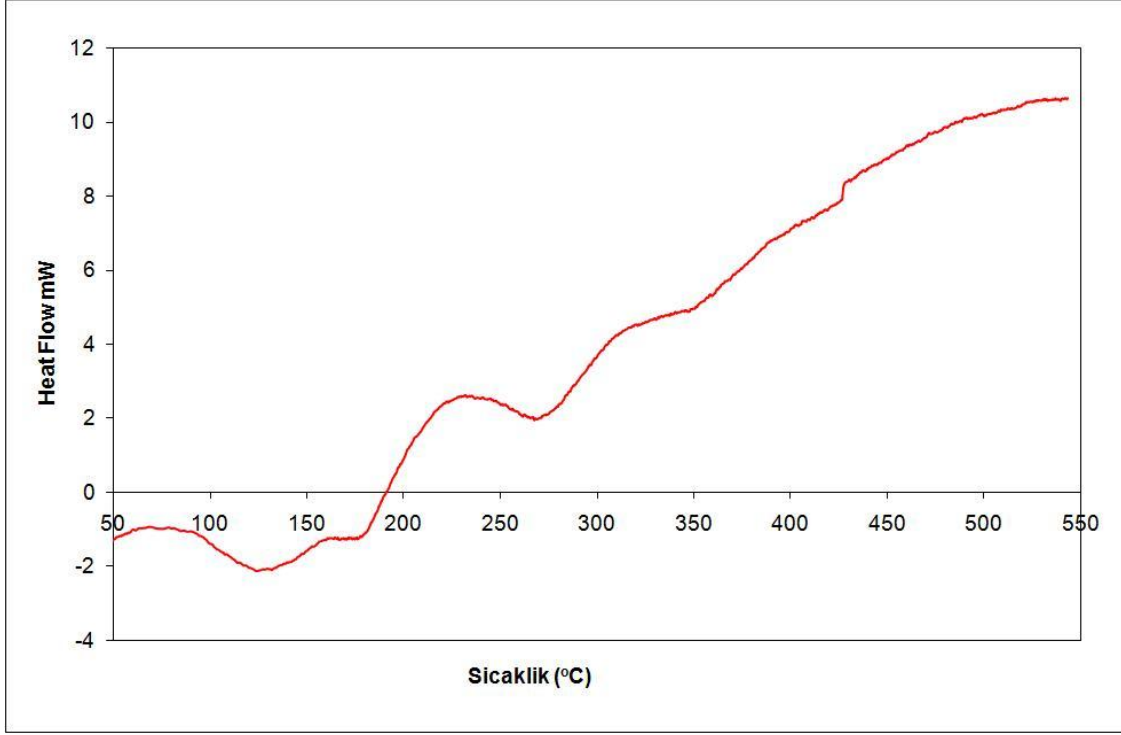
Katalizörlerin yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinmemizi sağlayan SEM görüntüleri Şekil 4.10'da kalsinasyon öncesi ve sonrası için verilmiştir.



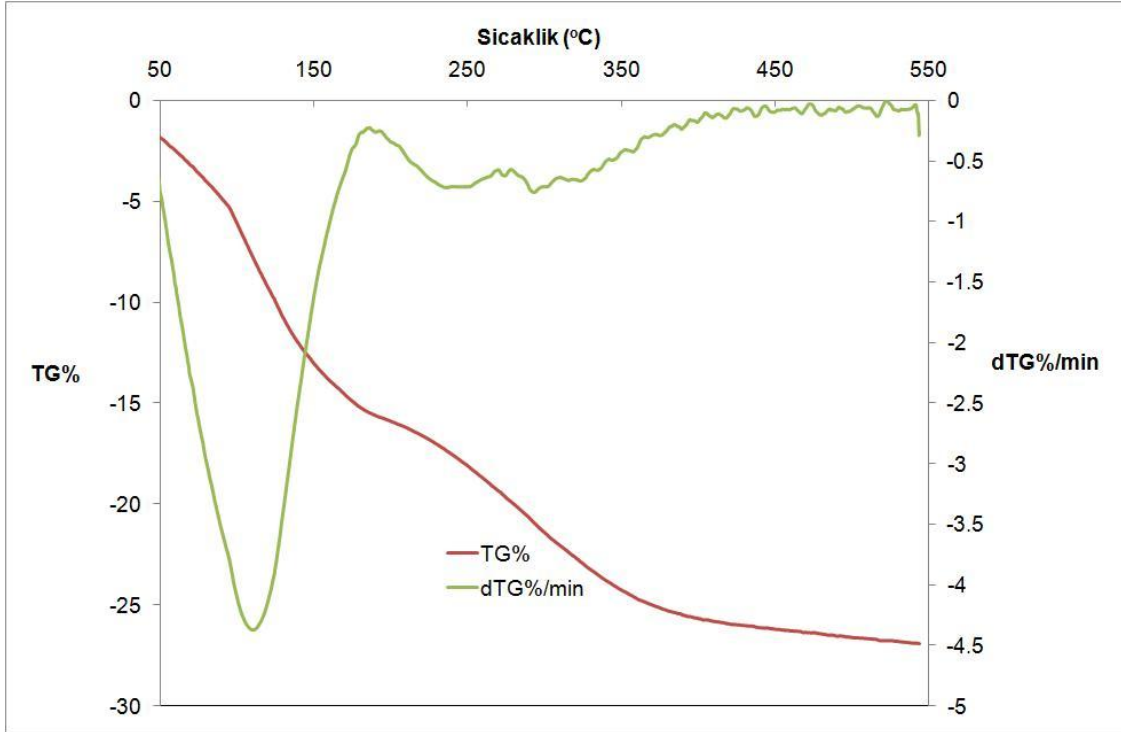
**Şekil 4.10.** (a) B1 örneğinin, (b) B2 örneğinin (c) B3 örneğinin (d) B7 örneğinin, (e) B8 örneğinin, (f) B9 örneğinin SEM görüntüleri

#### 4.1.2.5. Termal Analiz (TG/DTA)

Şekil 4.11'de görülen B7 örneğine ait DTA grafiği katalizörün yapısında 100-200°C ve 200-300°C aralığında yapıda değişiklik olduğu görülmektedir. Birinci değişimin suyun uzaklaşmasından, ikinci değişimin ise  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  yapısındaki Ni bileşiğinin parçalanmasından olduğu düşünülebilir. Şekil 4.12'de görülen TGA eğrileri de bu yorumu desteklemektedir.



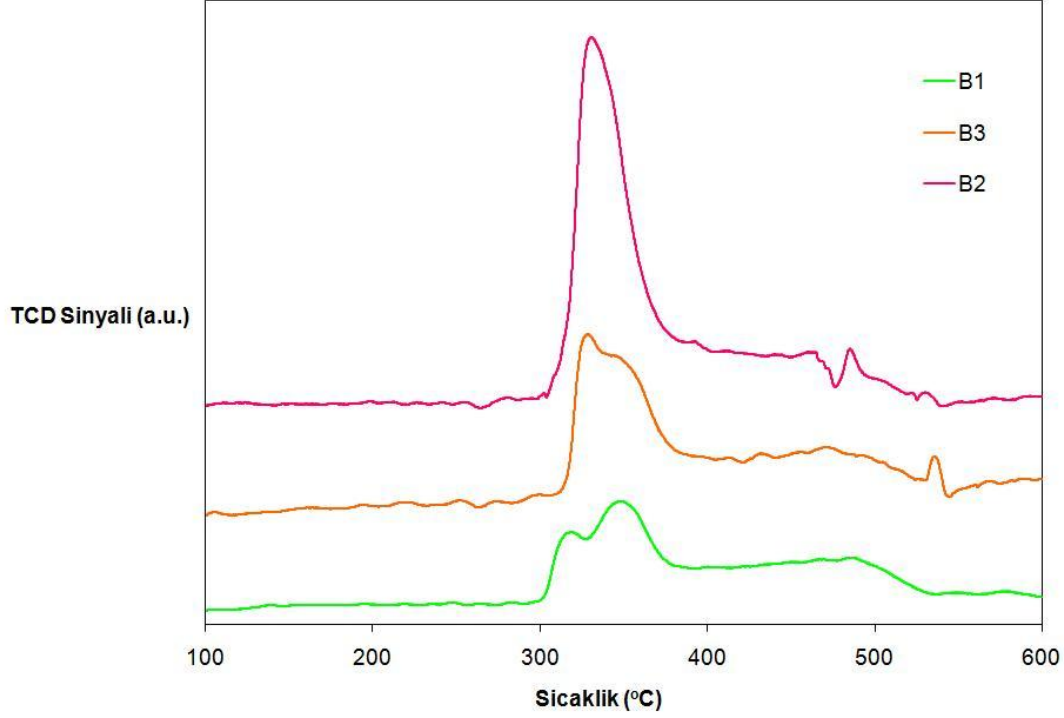
Şekil 4.11. B7 örneğinin DTA grafiği



Şekil 4.12. B7 örneğinin TGA grafikleri (a) TGA (b) dTGA

#### 4.1.2.6. Sıcaklık Programlı İndirgeme Çalışmaları (Temperature Programmed Reduction – TPR)

Hazırlanan Ni@MCM-41 örneklerinin indirgenebilirliğini ölçmek için sıcaklık programlı indirgeme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler, Micromeritics Chemisorb marka kemisorpsiyon cihazında yürütülmüştür. Katalizörler Argon akışı altında tutularak gözeneklerdeki hava süpürülmüştür. Daha sonra, %10 H<sub>2</sub>-Ar karışımı katalizöre gönderilirken sıcaklık 5°C/dak hızla 750°C'ye kadar yükseltilmiştir.



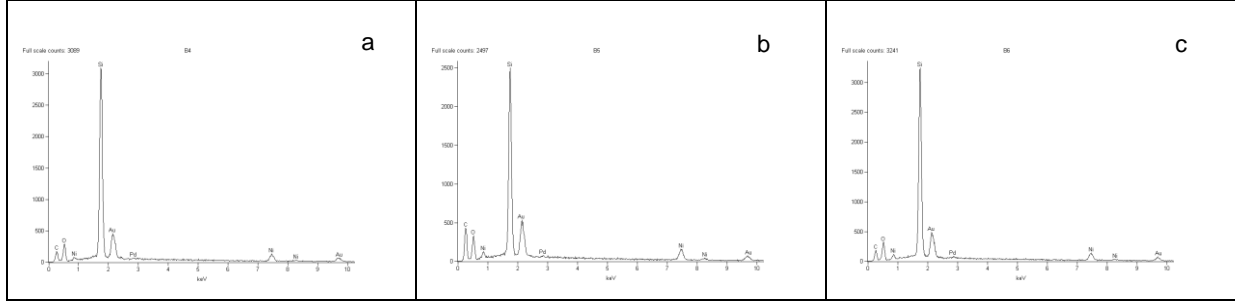
**Sekil 4.13.** Ni@MCM-41 örneklerin TPR profilleri

Sekil 4.13'de B1, B2 ve B3 örneklerinin sıcaklık programlı indirgenme profilleri görülmektedir. B1 ve B3 örneklerinde İki basamaklı olduğu gözlenen indirgenme 300°C civarında başlayıp 520°C civarında son bulmuştur. İlk sinyalin de kendi içinde ikiye ayrıldığı görülmektedir. Bu basamakların oluşumu Ni parçacıklarının önce dış yüzeylerinin, sonra da iç kısımda kalan atomların indirgenmesi olarak yorumlanabilir.

#### 4.1.3. Pd-Ni-MCM-41 KATALİZÖRLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

##### 4.1.3.1. EDS Analizi

Hazırlanan örneklerin kompozisyonları EDS analizi ile bulunmuştur (Şekil 4.14). Tablo 4.8'de örneklerin kompozisyonları verilmiştir.



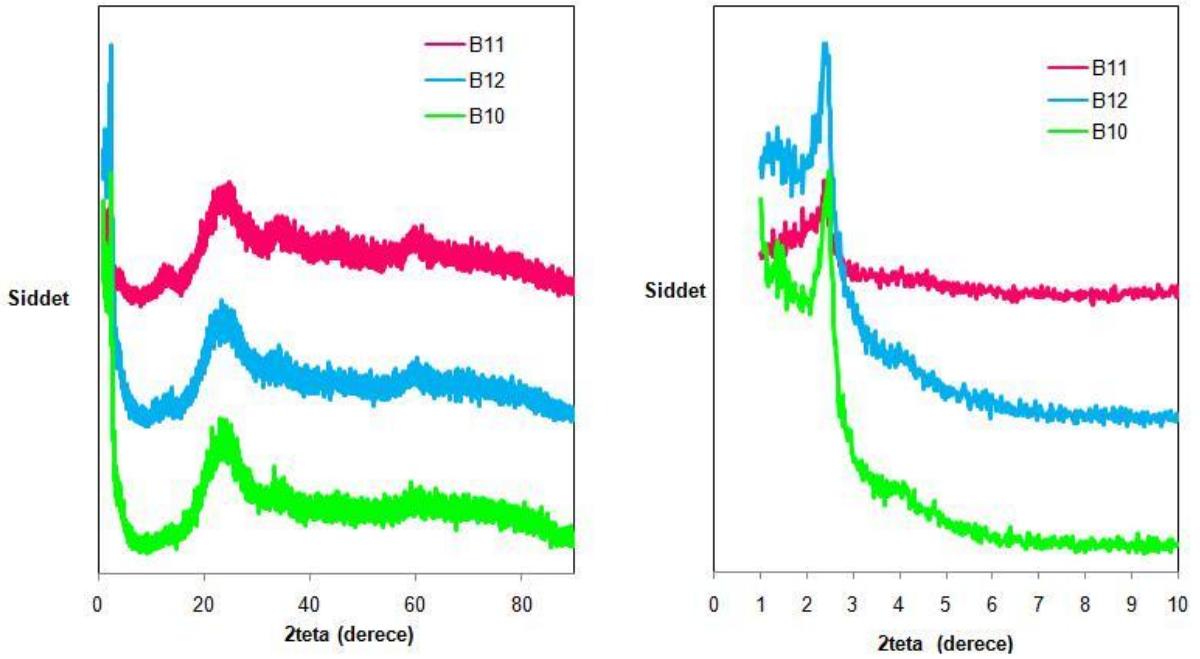
**Şekil 4.14.** B4, B5 ve B6 örneklerinin EDS desenleri.

**Tablo 4.8.** Enerji Dağılım Spektroskopisi ile Elde Edilen Kimyasal Kompozisyonlar

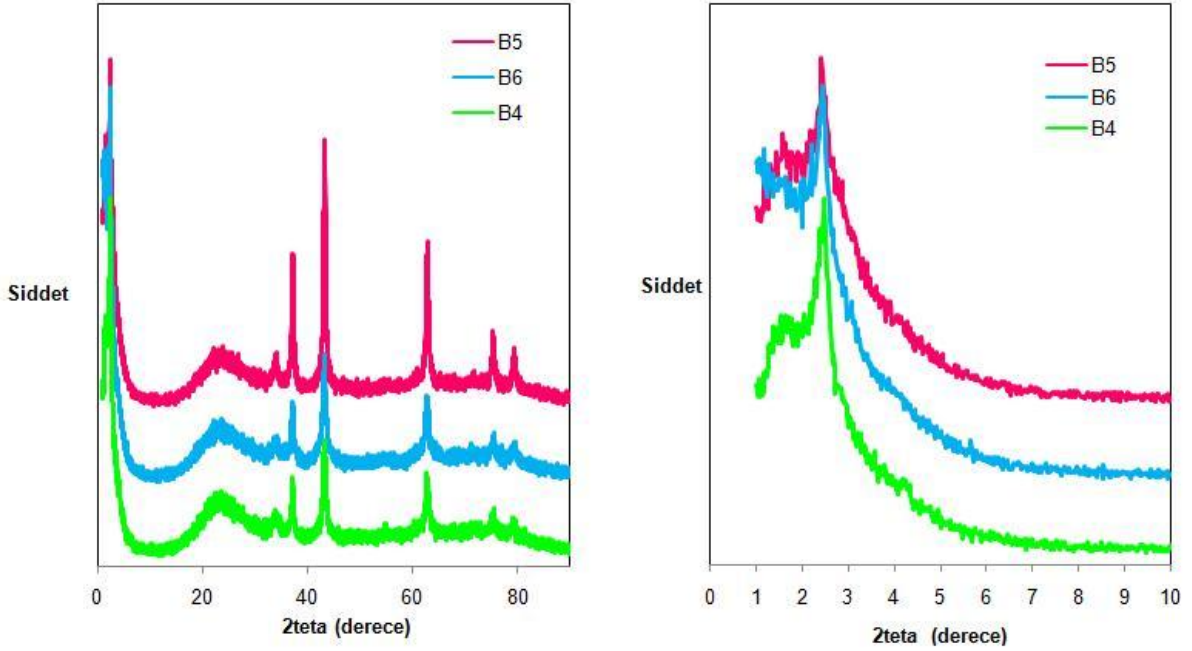
Örnek	Element	Kütlesel Kons. % (EDS)	Atom Kons. % (EDS)	Ni/Si (atomik)	Ni/Si (kütlesel)	Pd/Si (atomik)	Pd/Si (kütlesel)
<b>B4</b>	Pd	1.76	0.52	0.10	0.21	0.006	0.022
	Si	81.34	90.49				
	Ni	16.90	9.00				
<b>B5</b>	Pd	2.26	0.70	0.16	0.33	0.008	0.031
	Si	73.35	85.68				
	Ni	24.39	13.63				
<b>B6</b>	Pd	2.53	0.75	0.11	0.23	0.008	0.032
	Si	79.35	89.47				
	Ni	18.12	9.77				

#### 4.1.3.2. X-Işını Kırınım Analizi

Pd-Ni@MCM-41 örnekleri için de, Ni@MCM-41 örneklerinde olduğu gibi dar ve geniş açılı X-ışını kırınım desenleri kalsinasyon öncesi ve sonrası için elde edilmiş ve Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Yapıdaki palladyum miktarı çok az olduğundan, palladyuma ait sadece bir sinyal, çok küçük olarak gözlenmiştir.



**Sekil 4.15.** Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin kalsinasyon öncesi dar ve geniş açılı X-ışını kırınım desenleri.



**Sekil 4.16.** Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin kalsinasyon sonrası dar ve geniş açılı X-ışını kırınım desenleri.

X-ışını kırınım desenleri dikkatli değerlendirildiğinde, MCM-41 yapısının palladyumun da yüklenmesiyle birlikte Ni@MCM-41 örneklerine göre biraz daha deforme olduğu görülmüştür.

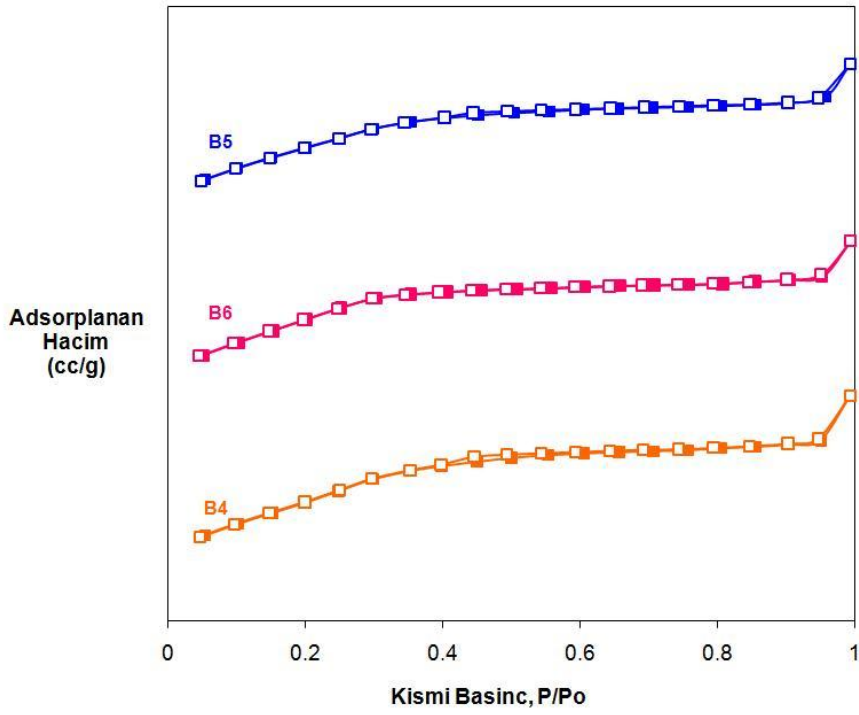
#### 4.1.3.3. Azot Adsorpsiyon Analizi

Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerinin kalsinasyon öncesi ve sonrası yüzey alanları ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 4.9'da verilmiştir.

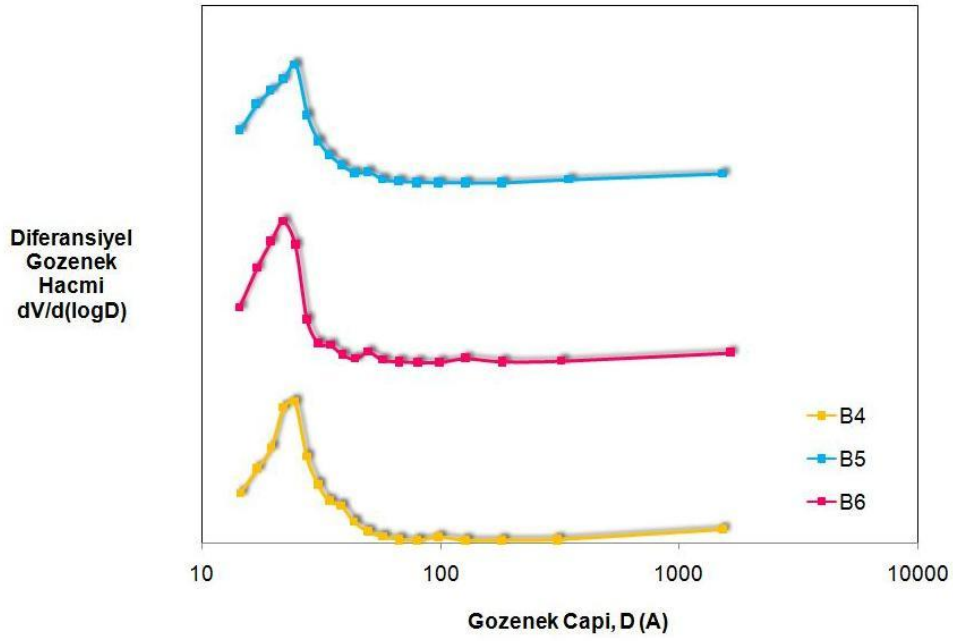
**Tablo 4.9.** Hazırlanan katalizörlerin azot adsorpsiyon analizi sonuçları.

Örnek	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	BJH Ads. Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek Hacmi (cc/g)	BJH Ads. Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Duvar Kalınlığı (nm)
B4	633	615	0.47	2.18	1.97
B6	625	605	0.42	2.20	1.98
B5	577	563	0.40	2.45	1.73

Şekil 4.17'de Pd-Ni@MCM-41 örneklerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri verilmiştir. Örneklerin izotermelerinin birbirine çok benzediği görülmektedir. Şekil 4.18'de de gözenek çapı dağılım grafikleri görülmektedir. Katalizörlerin oldukça dar bir gözenek dağılım eğrisine sahip oldukları gözlenmiştir.



**Sekil 4.17.** Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri.

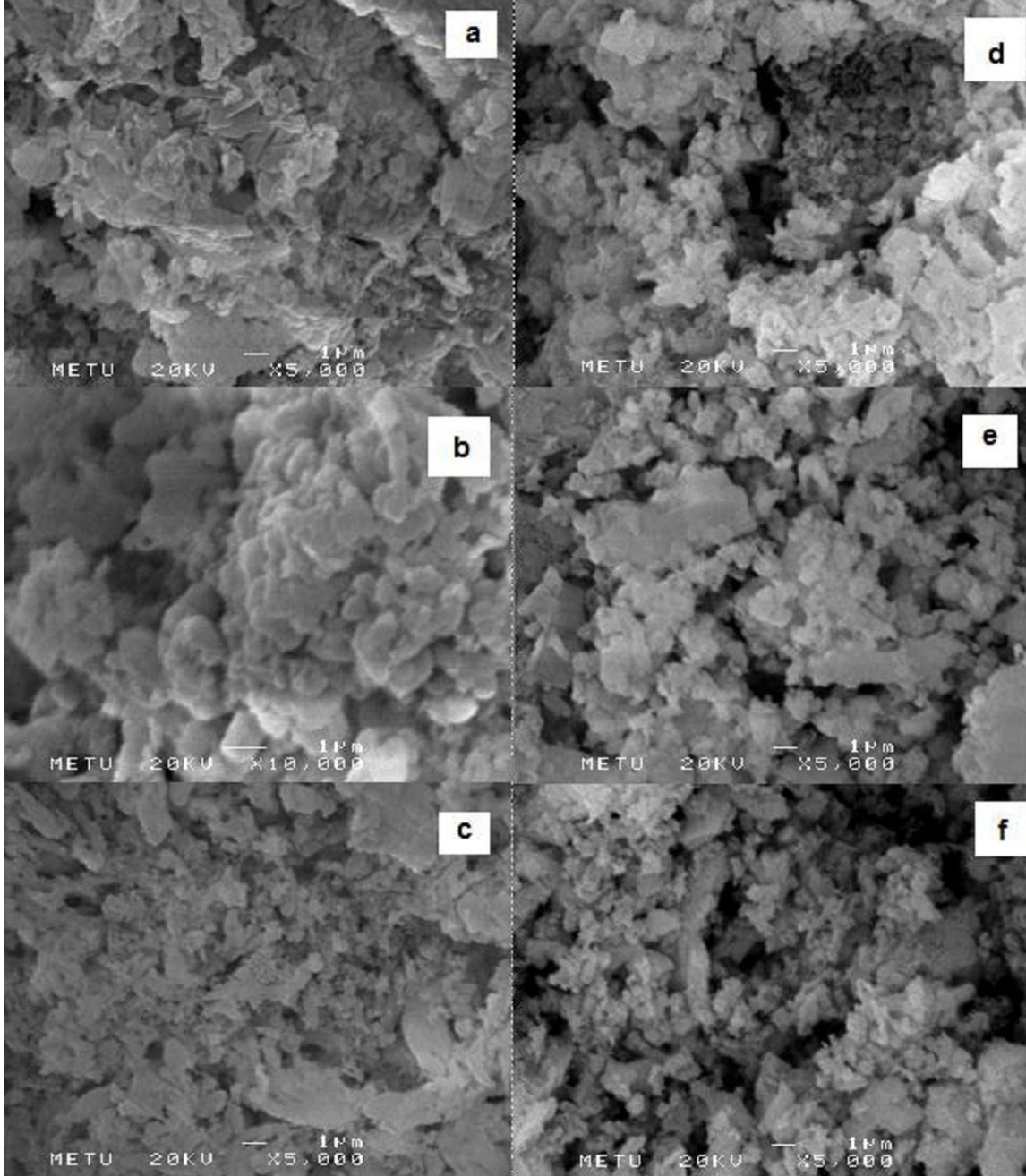


**Sekil 4.18.** Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin gözenek çapı dağılım eğrileri.



#### 4.1.3.4. SEM Analizleri

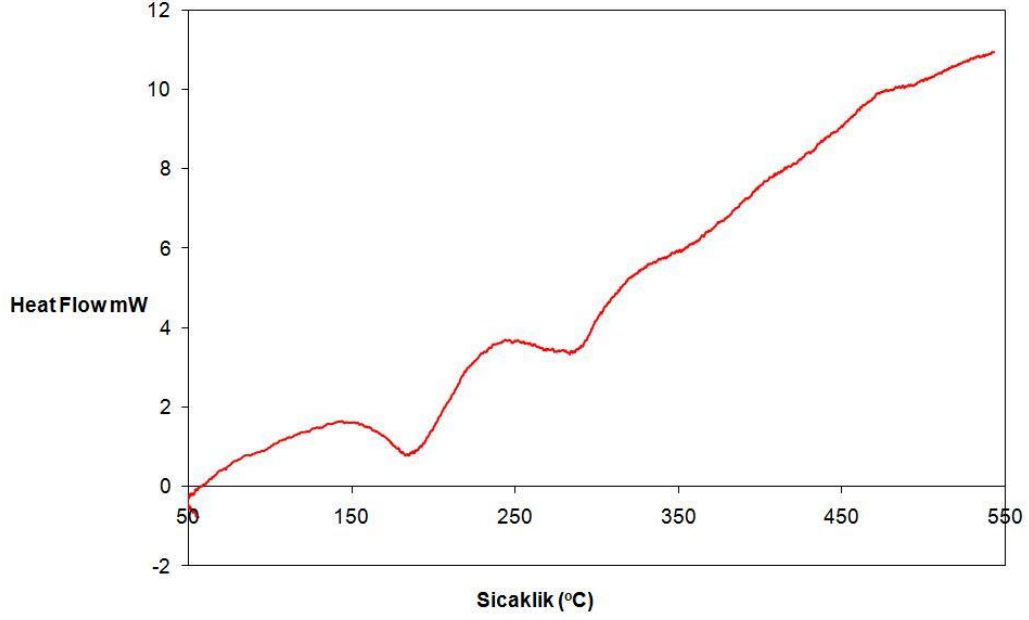
Şekil 4.19'da Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin kalsinasyon öncesi ve sonrası SEM görüntülerine yer verilmiştir. SEM fotoğraflarında aglomere olmuş parçacıklar görülmektedir.



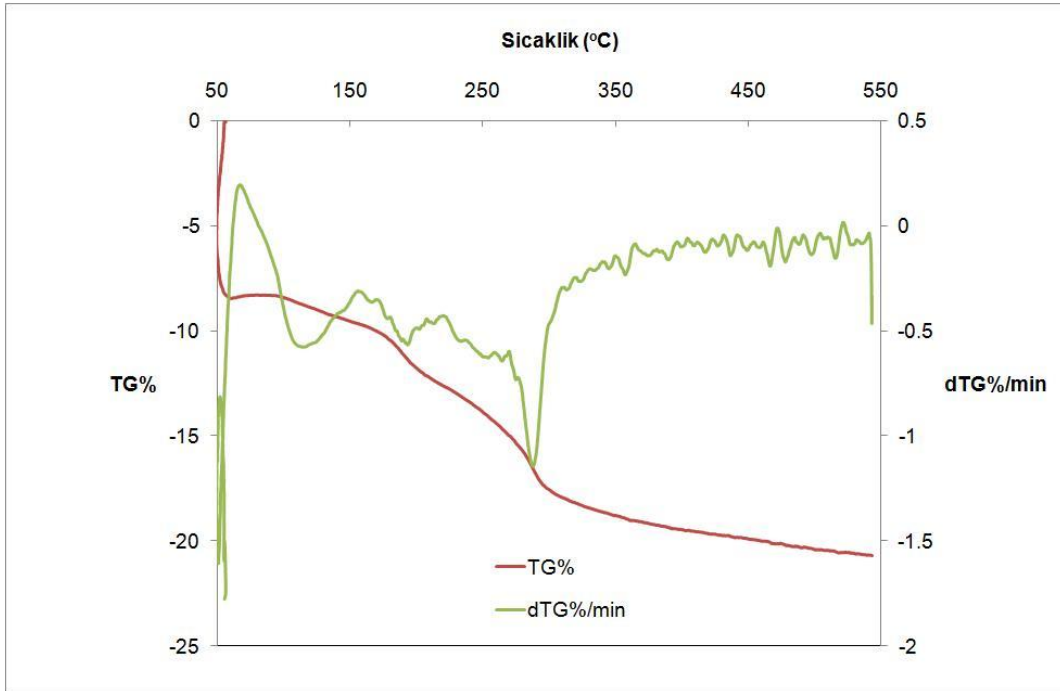
**Sekil 4.19.** Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin (a) B4 örneğinin, (b) B5 örneğinin (c) B6 örneğinin (d) B10 örneğinin, (e) B11 örneğinin, (f) B12 örneğinin SEM görüntüleri SEM görüntüleri

#### 4.1.3.5. TGA Analizi

B.10 numunesinin DTA, TGA ve diferansiyel TGA eğrileri Şekil 4.20 ve 4.21'de verilmiştir. Kristal suyun UZAKLAŞMASI ve  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  yapısındaki Ni ile palladyum klorür bileşiğinin parçalanması  $350^\circ\text{C}$  dolayında tamamlanmıştır.



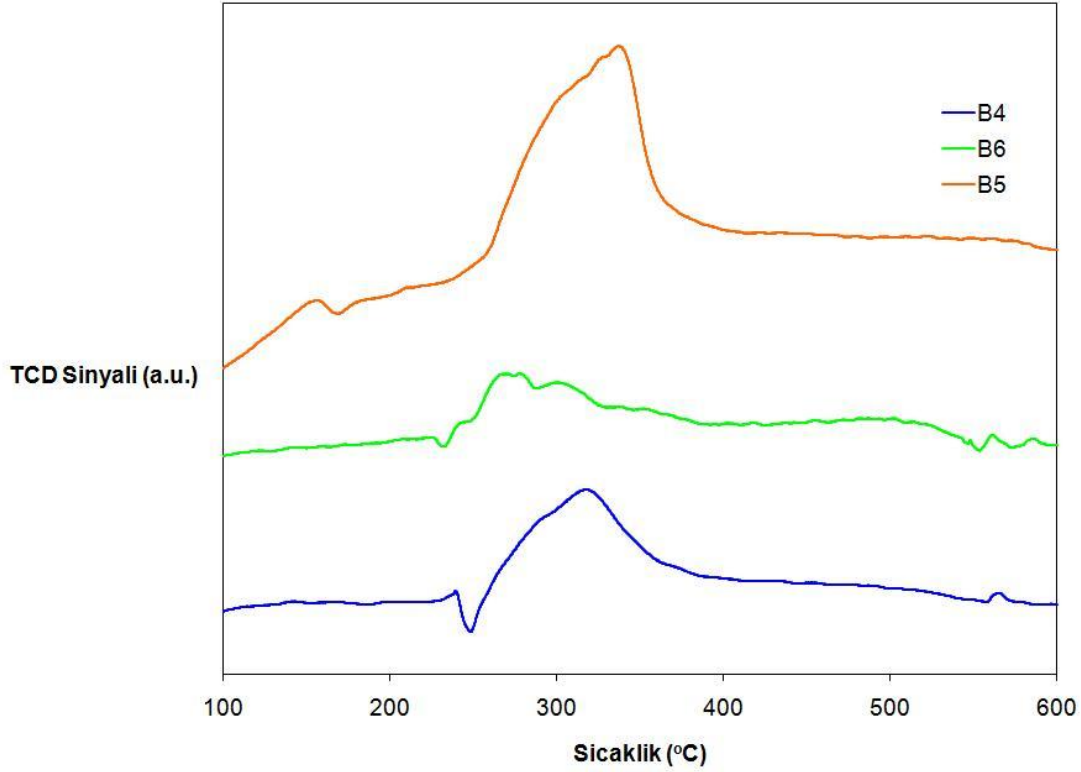
Şekil 4.20. B10 örneğinin DTA grafiği



Şekil 4.21. B10 örneğinin TGA grafiği

#### 4.1.3.6. TPR Çalışmaları

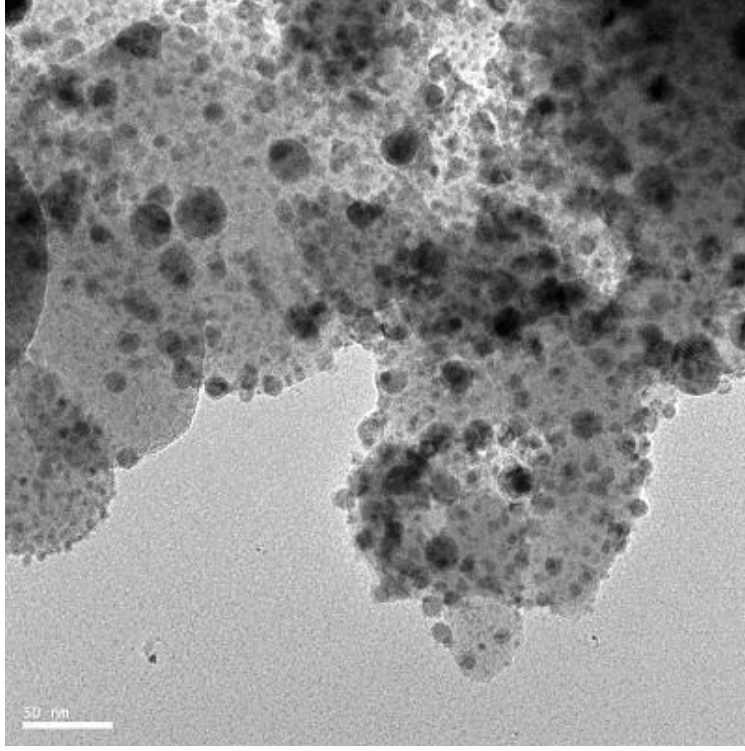
Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin kalsinasyon sonrası sıcaklık programlı indirgeme deneyleri gerçekleştirilmiş ve tüm profiller Şekil 4.22'de verilmiştir. Palladyum miktarı çok az olduğundan palladyumun indirgenmesine ilişkin ayrı bir sinyal gözlenmemiştir, ancak bu numunelerde indirgenme Ni@MCM-41 örneklerine göre daha erken başlamıştır.



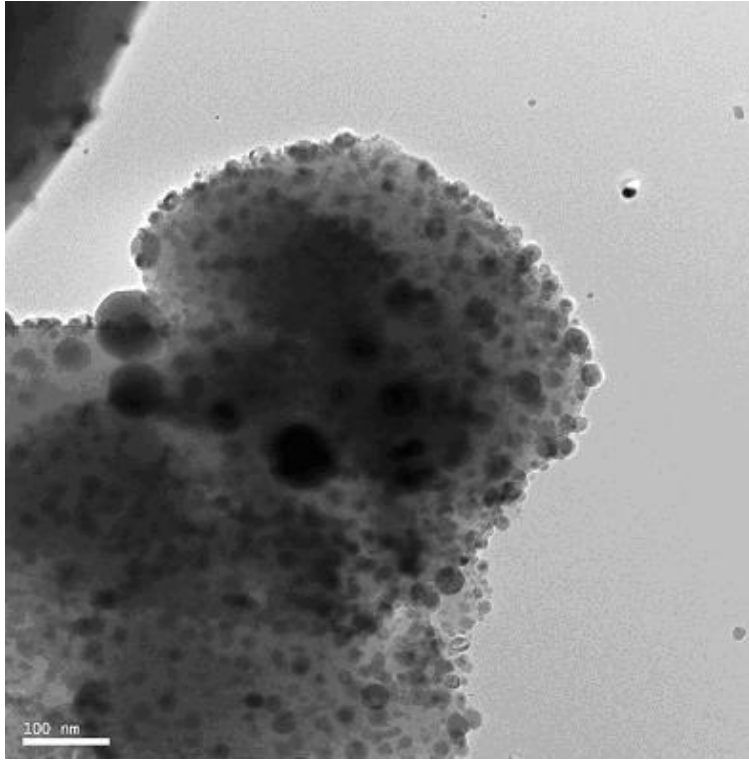
Şekil 4.22. Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin TPR profilleri

#### 4.1.3.7. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy-TEM) Analizleri

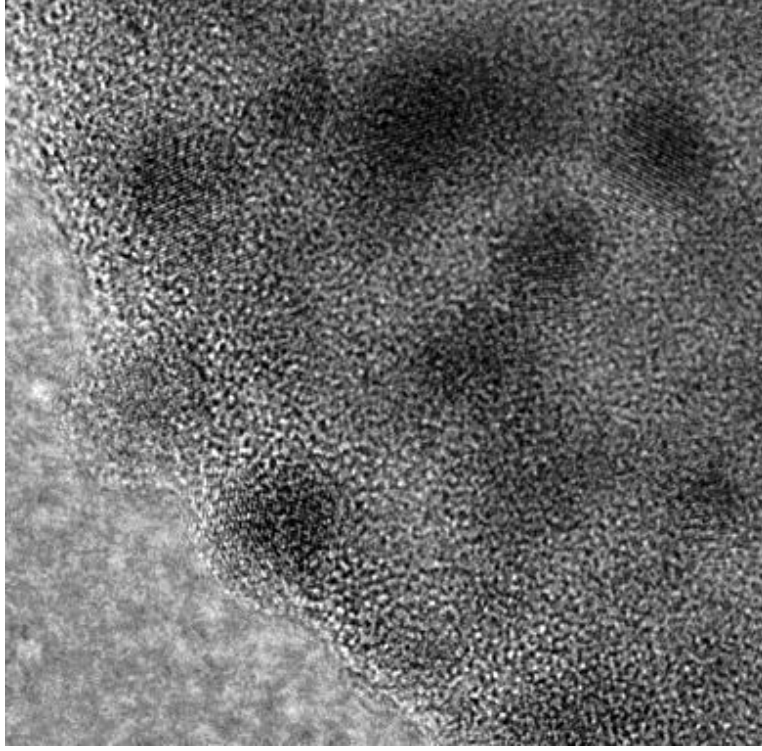
Şekil 4.23, 4.24, 4.25 ve 4.26'da B6 örneğinin değişik TEM görüntüleri verilmiştir. TEM analizleri XRD sinyallerinden Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan metal oksit parçacık boyutlarını doğrulamaktadır. Matriks içinde dağılmış NiO parçacıklar ve daha küçük boyutlardaki Pd parçacıklar görülmektedir. Ayrıca TEM fotoğraflarından metallerin dağılımının oldukça yaygın olduğu da görülmektedir. Şekil 4.25 ve 4.26'da 2-4 nm aralığında oluşan mezogözenekler de görülmektedir. Şekil 4.25'de koyu renkli bölgeler yapı içinde nano boyuttaki Ni ve Pd taneciklerini göstermektedir. Şekil 4.26 Ni ve Pd impregnasyonunun katalizörün bazı bölgelerine yeterince ulaşmadığını göstermektedir. Bu şekilde açık renkli bölgelerin aktif metallerin ulaşamadığı bölgeler olduğu değerlendirilmiştir.



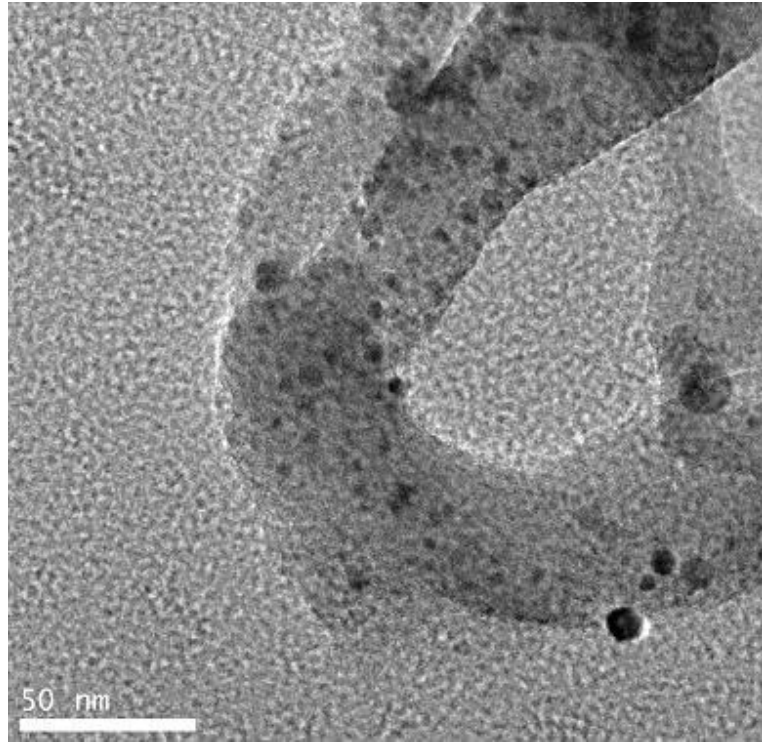
**Şekil 4.23.** B6 örneğinin TEM görüntüsü (1)



**Şekil 4.24.** B6 örneğinin TEM görüntüsü (2)



**Şekil 4.25.** B6 örneğinin TEM görüntüsü (3)

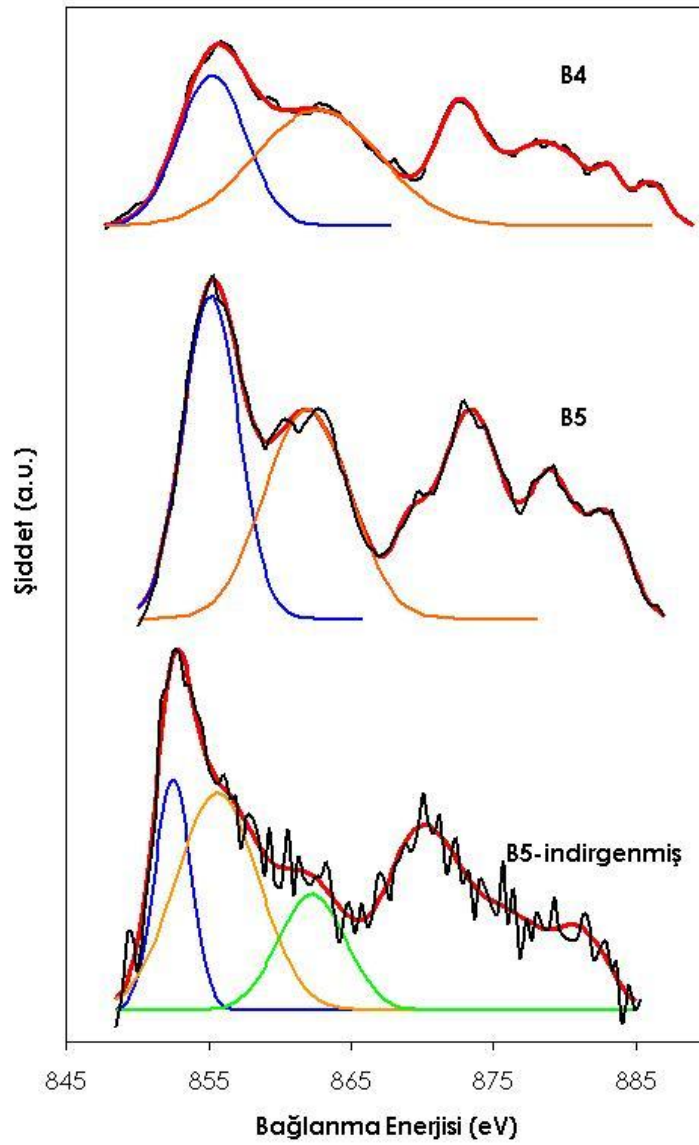


**Şekil 4.26.** B6 örneğinin TEM görüntüsü (4)

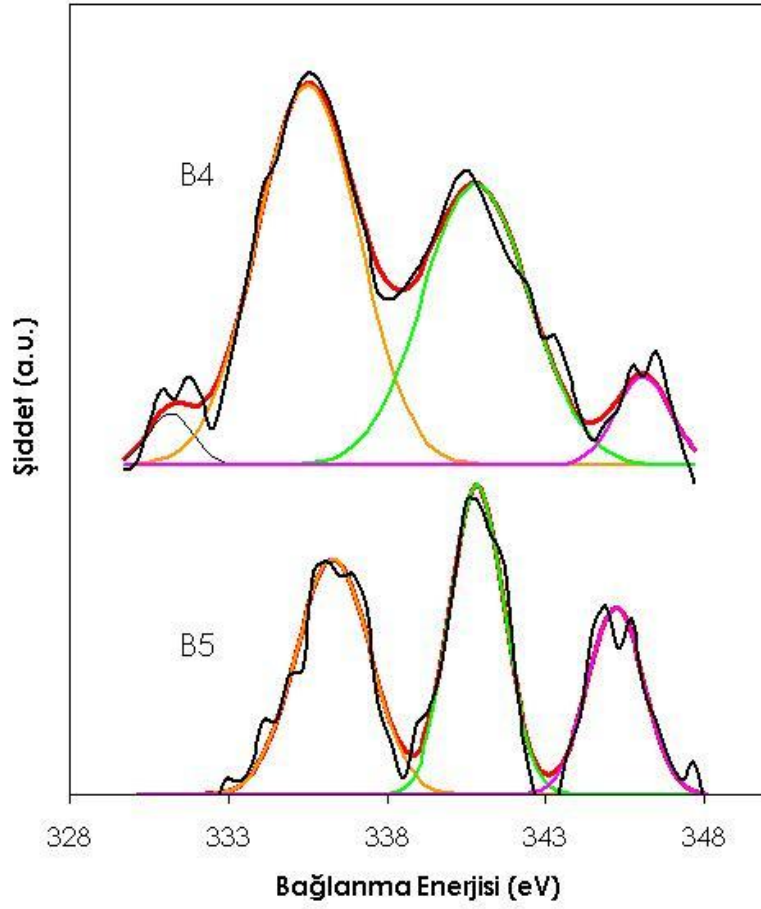
#### 4.1.3.8. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi

Nikel ve Nikel-Palladyum içerkli MCM-41 katalizörlerin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri gerçekleştirilmiş ve yorumlanmıştır. XPS çalışmaları ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda SPECS cihazında yürütülmüştür. Analizler iyon bombardımanı öncesi ve sonrası tekrarlanmıştır. İyon bombardımanı Ar<sup>+</sup> iyonunun 2 dakika süresince 5000 eV'de örnek üzerine gönderilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Sonuçların değerlendirilmesinde referans olarak Karbon'un 284.5 eV olan bağlanma enerjisi alınmıştır.

Şekil 4.27'de Pd-Ni içerkli katalizörlerin NiO sinyalleri için XPS analizleri, Şekil 4.28'de ise PdO için XPS analizleri görülmektedir.



Şekil 4.27. Pd-Ni ikili katalizörlerin NiO için XPS grafikleri



**Şekil 4.28.** Pd-Ni ikili katalizörlerin PdO için XPS grafikleri

**Tablo 4.10.** Örneklerin XPS parametreleri

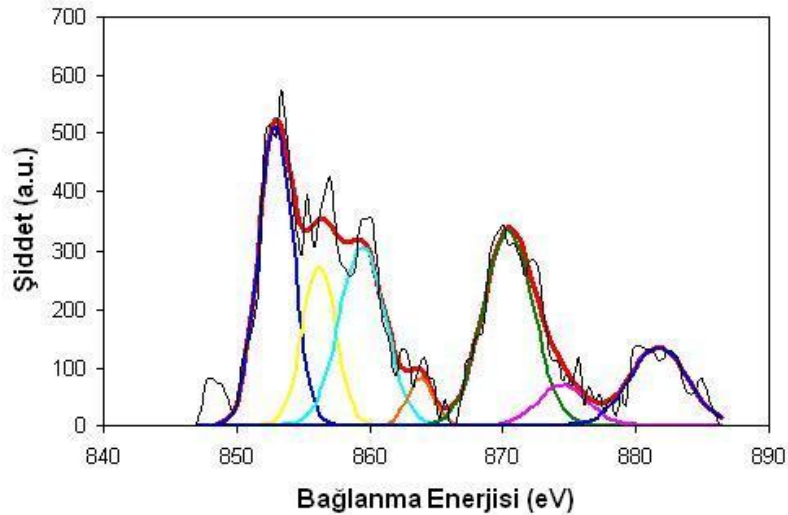
Örnek	Bağlanma Enerjisi (eV)			
	Ni 2p <sub>3/2</sub>	Pd 3d <sub>5</sub>	Si 2p	O 1s
B4 (kalsine)	855.7	335.7	103.3	532.5
B5 (kalsine)	855.3	336.1	102.9	532.5
B5 (indirgenmiş)	852.5	small	102.9	532.5

Bütün katalizörlerin XPS analizleri O1s ve Si2P karakteristik sinyallerini 532.5 eV ve 103.0 eV'de vermektedir (Tablo 4.10). Tablo 4.10'da Pd ve Ni için de sinyallerin yerleri özetlenmiştir. Kalsine

olmuş katalizörlerde Ni 2p<sub>3/2</sub> bağlama enerjileri 855.7 ve 855.3 olarak bulunmuştur. Hidrojen ortamında indirgenen numunede ise bu değer 852.5 olarak azalmaktadır. Ni<sup>+3</sup>, Ni<sup>+2</sup> ve Ni<sup>0</sup>ın bağlama enerjileri 856.1, 854.4 ve 852.7 olarak literatürde verilmiştir (Pawelec ve ark., 2007; Feio ve ark., 2007; Mukainakano ve ark., 2008). Bu sonuçlar kalsine olmuş katalizörlerde Nikelin +3 ve +2 durumunda olduğunu göstermektedir. İndirgenmiş numunede ise nikelin büyük ölçüde Ni<sup>0</sup> olduğu anlaşılmıştır. Ancak indirgenmiş numunede 855.0 eV de bir omuz görünmesi yapıda kısmen NiO'nun da kaldığının bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir. XPS ve EDS teknikleriyle belirlenen Ni/Si oranları birbirine oldukça yakındır. Örneğin indirgenmiş B5 numunesinde XPS Ni/Si oranını 0.17 olarak vermiştir. Aynı numunenin EDS analizinden ise bu oran 0.16 olarak tesbit edilmiştir. B4 numunesi içinde Ni/Si oranı değeri XPS ve EDS analizlerinden 0.14 ve 0.10 olarak bulunmuştur. XPS esas olarak yüzey analizini vermektedir. EDS ise esas olarak yığın faz kompozisyonunu vermektedir. Bu iki değer birbirine yakın çıkması nikelin yapı içinde gözeneklere iyi dağıldığının ve gözenek ağızlarına birikmediğinin bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir.

Palladyum 3d<sub>5</sub> bandının bağlanma enerjisi B4 ve B5 numaralı numuneler için 335.7 eV ve 336.1 eV de görülmüştür. PdO<sub>2</sub>, PdO ve Pd<sup>0</sup> için XPS bandlarının 337.9 eV, 336.3 eV ve 335.1 eV de görüneceği literatürde verilmiştir. Bu sonuçlar bu iki numunede palladyumun büyük ölçüde PdO yapısında olduğunu göstermektedir. Pd piklerinin küçüklüğü nedeniyle kantitatif analizin hassas bir şekilde yapılması güçtür. Ancak XPS ve EDS sonuçları Pd için de yakın sonuçlar vermektedir.

Şekil 4.29'da ise B1 örneğinin indirgenme ve iyon bombardımanı sonrası XPS grafiği görülmektedir.

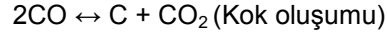
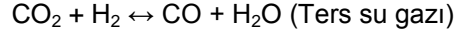
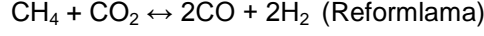


Şekil 4.29. B1 örneğinin NiO için XPS grafiği



## 4.2. METANIN KURU REFORMLAMA REAKSİYONU BULGULARI

Raporumuzun önceki bölümünde açıklanan reaksiyon sisteminde metanın kuru reformlama reaksiyonu testleri gerçekleştirilmiştir. Metan ile karbon dioksit arasındaki kuru reformlama reaksiyonuna ilave olarak ters su gazı reaksiyonu ve kok oluşum reaksiyonu da bu sistemde beklenen reaksiyonlardır.

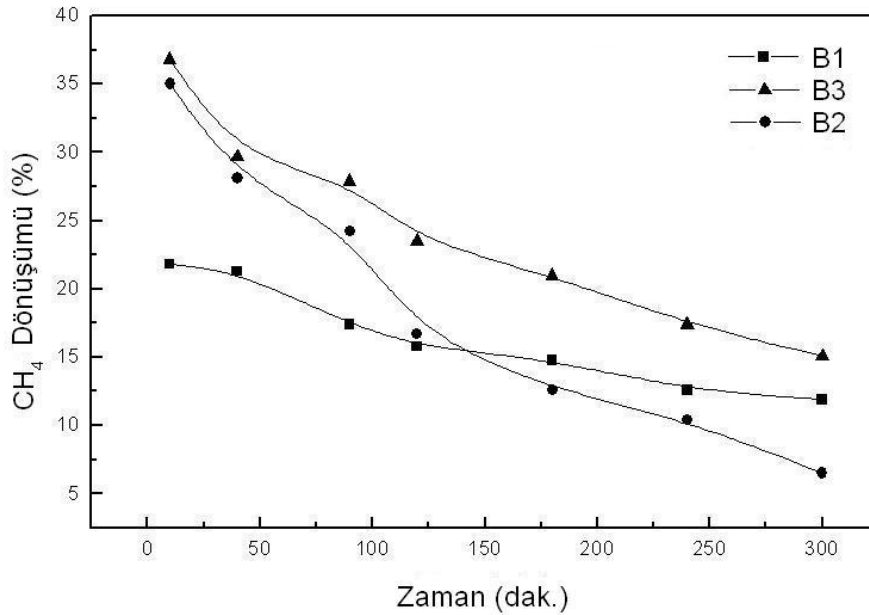


### 4.2.1. METAN DÖNÜŞÜMÜ

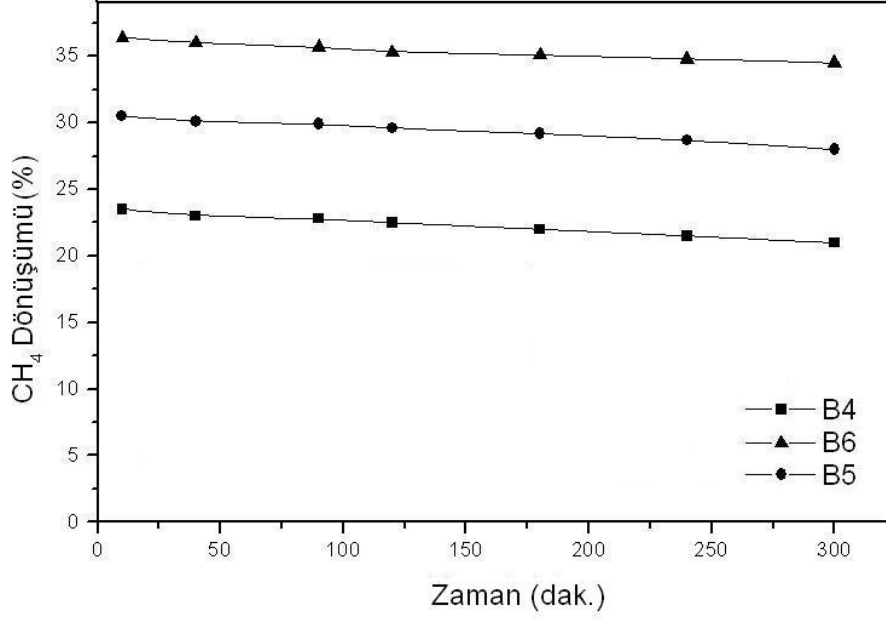
Tepkimeye giren metanın ürüne dönüşümü aşağıda verilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{CH}_4 \text{ dönüş.} (\%) = \frac{(\text{CH}_4)_{\text{giren}} - (\text{CH}_4)_{\text{çıka}}}{(\text{CH}_4)_{\text{giren}}} \times 100 \quad (\text{E.4-3})$$

Nikel içerikli katalizörlerin  $\text{CH}_4$  dönüşümlerinin 773 K'deki zamana göre değişimi Şekil 4.30'da, Pd-Ni içerikli katalizörler için ise benzer grafik Şekil 4.31'de verilmiştir.



Şekil 4.30. Ni@MCM-41 katalizörlerin 773 K'de zamana bağlı  $\text{CH}_4$  dönüşüm eğrileri.



**Şekil 4.31.** Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin 773 K'de zamana bağlı CH<sub>4</sub> dönüşümleri.

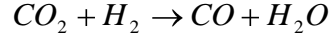
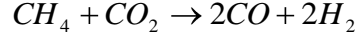
Bu iki şekilden elde edilen birinci yorum Ni içerikli katalizörlerin kok oluşumu nedeniyle kısa sürede deaktive olmaları, Pd-Ni yüklü katalizörlerde ise deaktivasyonun çok daha az olmasıdır. Katalizörlere Pd eklenmesi kok oluşumunu azaltmış ve katalizörleri çok daha kararlı hale getirmiştir. Katalizörlerden B6 numaralı olan en yüksek performansı göstermiştir. Bu katalizörden daha fazla Ni içeren B5 numaralı katalizörün daha düşük aktivite göstermesi Ni/Si oranında bir optimum olduğunu göstermektedir. Bu oranın daha fazla artmasının nikelin katalizör içindeki dağılımını olumsuz etkilemesi söz konusu olabilir.

#### 4.2.2. KARBON DİOKSİT DÖNÜŞÜMÜ

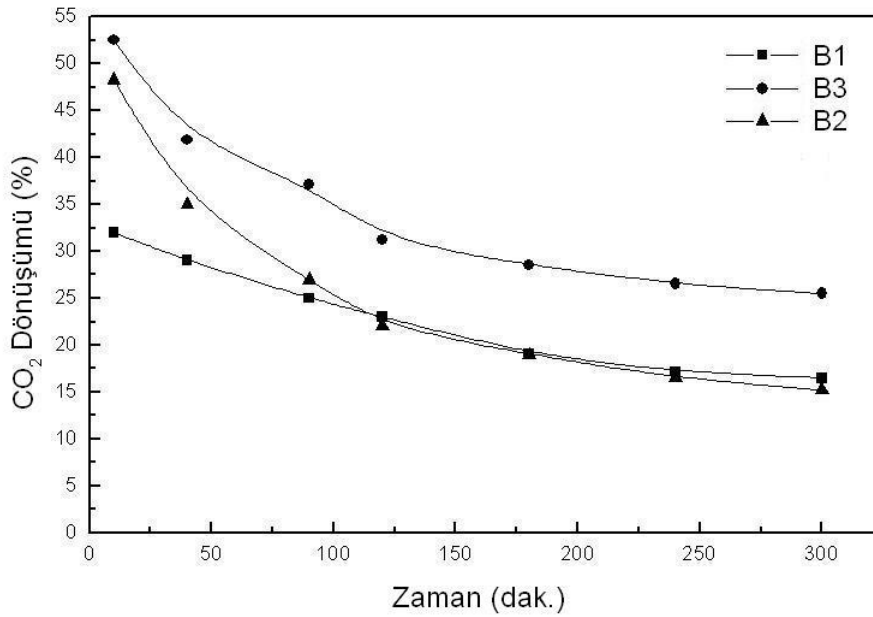
Tepkimeye giren metanın ürüne dönüşümü aşağıda verilen formüle göre hesaplanıp 773 K'deki zamana göre değişimi değerleri Ni içerikli katalizörler için Şekil 4.32'de, Ni-Pd içerikli katalizörler için ise Şekil 4.33'de verilmiştir.

$$CO_2 \text{ dönüş.} (\%) = \frac{(CO_2)_{giren} - (CO_2)_{çılka}}{(CO_2)_{giren}} \times 100 \quad (E-4.4)$$

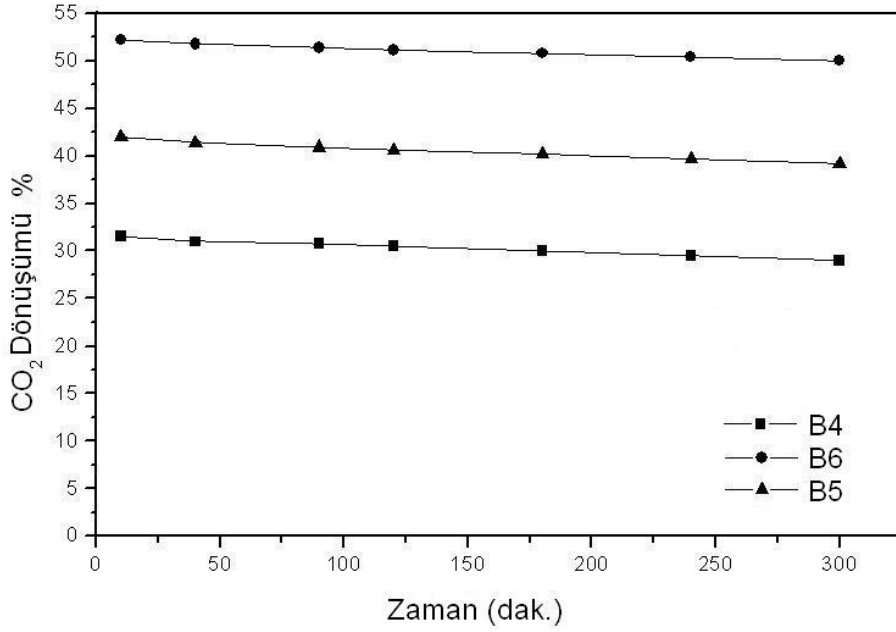
Karbon dioksit dönüşüm değerlerinin metan dönüşüm değerlerinden daha yüksek olması su gazı ters reaksiyonunun da bu sistemde oluştuğunu göstermektedir. Oluşan esas reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



İncelenen katalizörler arasında en yüksek yüzey alanına sahip B3 ve B6 en yüksek aktiviteyi göstermiştir. Bu numuneler en yüksek Ni/Si oranına sahip olan katalizörler değildir. Daha yüksek Ni/Si oranında aktivitenin daha düşük olması gözeneklerin kısmen tıkanmasının ve yüzey alanının düşmesinin bir sonucudur.



**Sekil 4.32.** Ni@MCM-41 katalizörlerin zamana bağlı CO<sub>2</sub> dönüşüm eğrileri.



**Sekil 4.33.** Pd-Ni@MCM-41 katalizörlerin zamana bağlı CO<sub>2</sub> dönüşüm eğrileri

#### 4.2.3. HİDROJEN VERİMİ

Oluşan ürünlerden en önemli olan hidrojenin verimi aşağıda verilen formüle göre hesaplanıp 773 K'deki zamana göre değişimi Ni içerikli katalizörler için Şekil 4.34'de, Pd-Ni içerikli katalizörler için ise Sekil 4.35'de verilmiştir.

$$H_2 \text{ verimi}(\%) = \frac{(H_2)_{\text{çıkan}}}{(CH_4)_{\text{giren}}} \times \frac{100}{2} \quad (E-4.5)$$

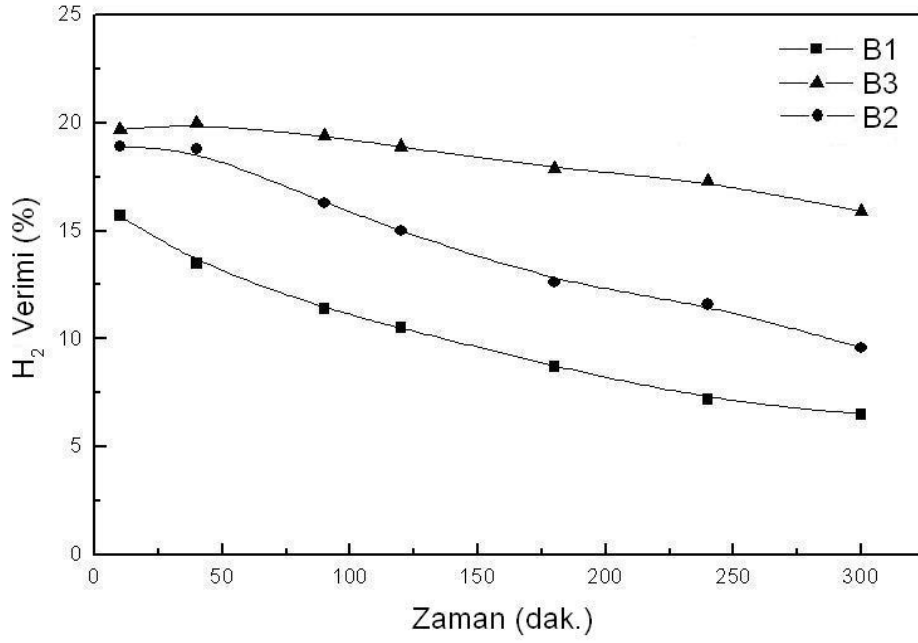
Bu şekilden görüldüğü gibi yine en yüksek ve kararlı hidrojen verimi B6 numaralı Pd-Ni içeren katalizörde elde edilmiştir.

#### 4.2.4. KARBON MONOKSİT VERİMİ

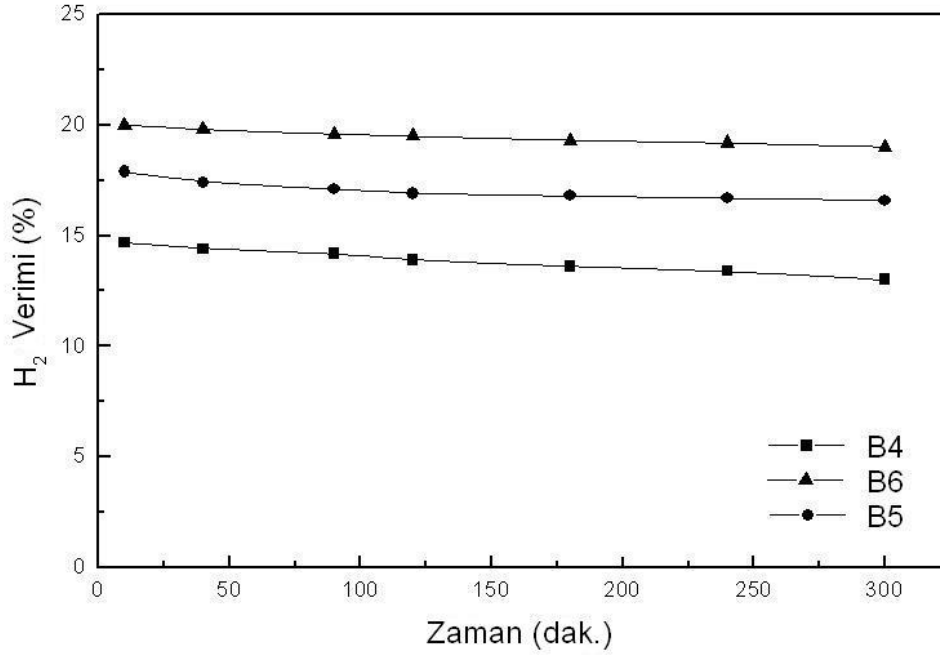
Oluşan ürünlerden karbon monoksitin verimi aşağıda verilen formüle göre hesaplanıp 773 K'de zamana göre değişimi Ni içerikli katalizörler için Şekil 4.36'da, Pd-Ni içerikli katalizörler için ise Şekil 4.37'de verilmiştir.

$$\text{CO-verimi}(\%) = \frac{(\text{CO})_{\text{çıkıka}}}{(\text{CH}_4)_{\text{giren}} + (\text{CO}_2)_{\text{giren}}} \times 100 \quad (\text{E-4.6})$$

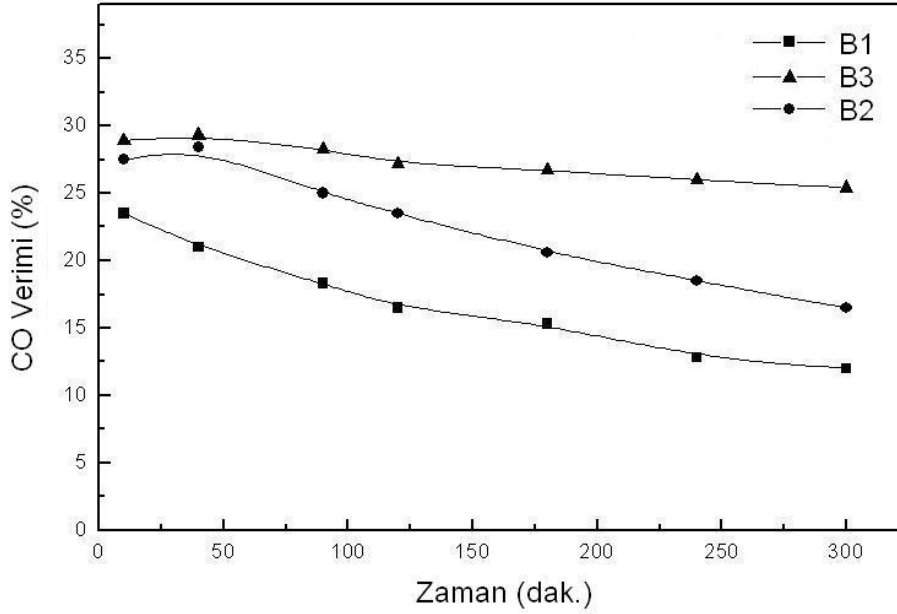
CO verim değerlerinin hidrojen verim değerlerinden yüksek olması da ters su gazı reaksiyonunun oluştuğunun bir kanıtıdır.



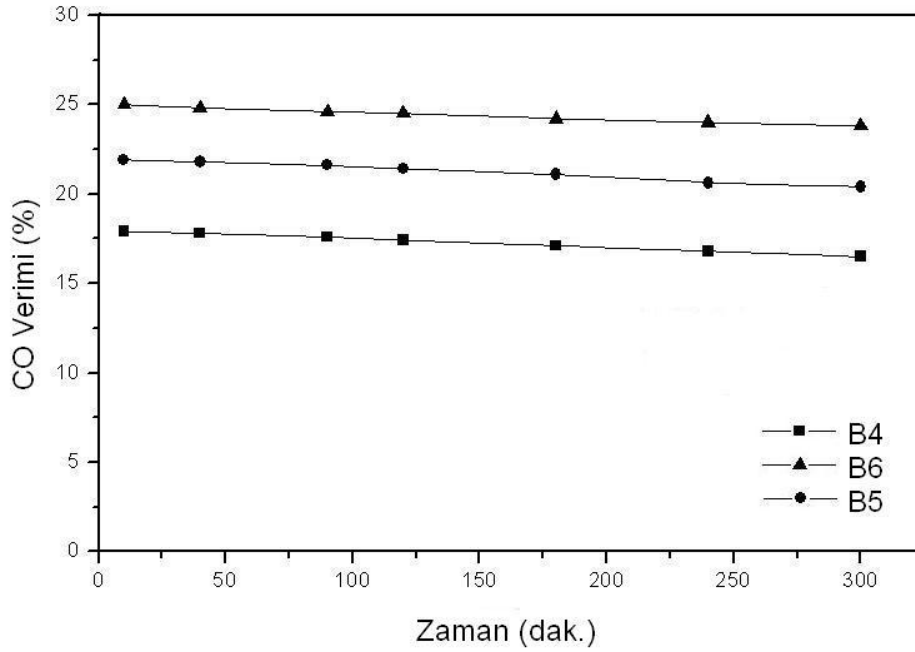
**Şekil 4.34.** Ni@MCM-41 katalizörlerin zamana bağlı hidrojen verimi eğrileri.



**Şekil 4.35.** Pd-Ni içerikli katalizörlerin 773 K'de zamana bağlı hidrojen verimi.



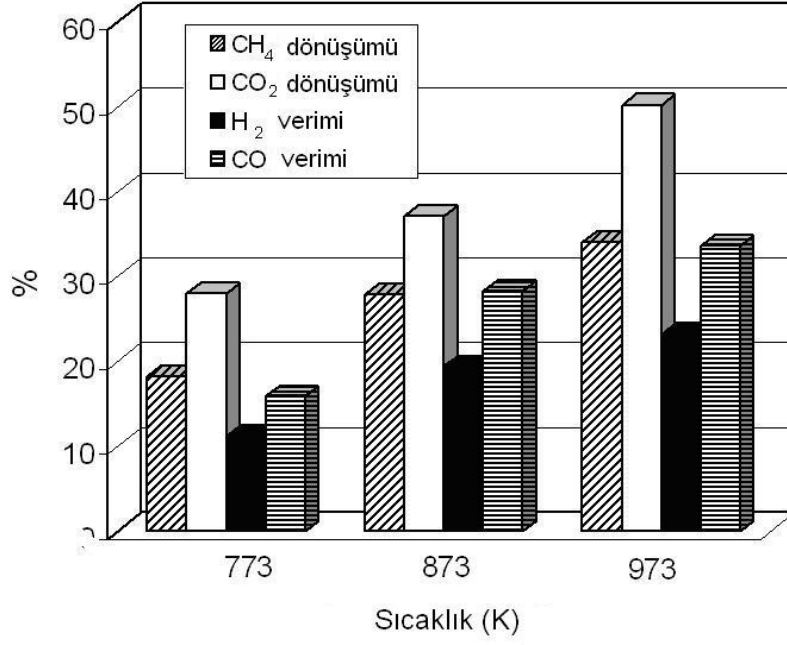
**Şekil 4.36.** Ni@MCM-41 katalizörlerin zamana bağlı CO verimi eğrileri.



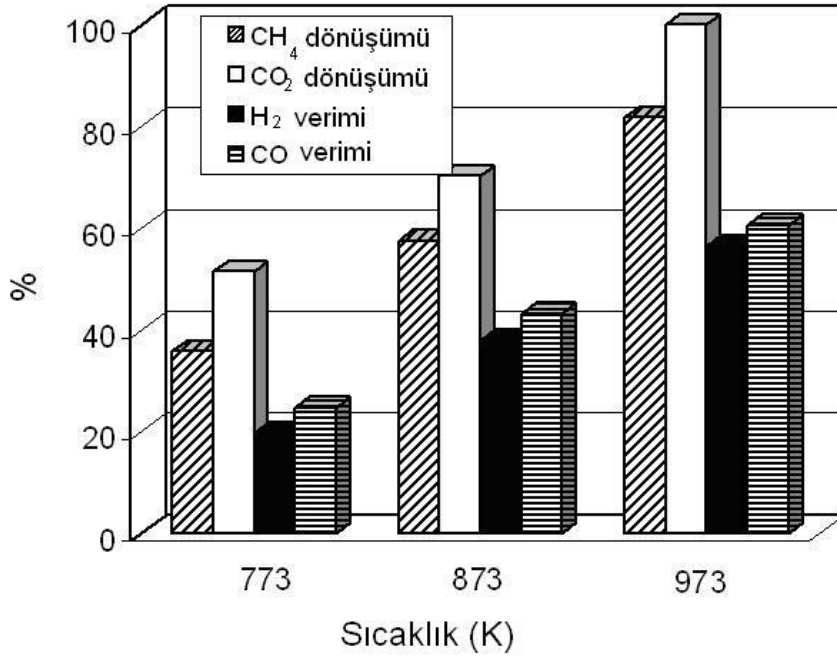
**Şekil 4.37.** Pd-Ni içerikli katalizörlerin 773 K'de zamana bağlı CO verimi.

#### 4.2.5. METAN KURU REFORMLAMA REAKSİYONUNDA SICAKLIK ETKİSİ

Reaksiyon sıcaklığının ürün dağılımına etkisini incelemek amacıyla Ni içerikli B3 ve Pd-Ni içerikli B6 numaralı katalizörler ile farklı sıcaklıklarda deneyler yürütülmüştür. B3 ve B6 katalizörleriyle farklı sıcaklıklarda elde edilen sonuçlar Şekil 4.38 ve 4.39'da verilmiştir. Beklendiği gibi sıcaklık artışı hem dönüşüm oranı değerlerini hem de hidrojen verimini artırmıştır. B6 numaralı katalizörle 973 K'de %60 mertebesinde  $\text{CH}_4$  dönüşümü ve %90 üzerinde  $\text{CO}_2$  dönüşümü elde edilmiştir. Hidrojen verimi de %50 mertebesinin üzerine çıkmıştır.



**Şekil 4.38.** Ni içerikli B3 katalizörünün sıcaklığa bağlı aktivite sonuçları.



**Şekil 4.39.** Pd-Ni içerikli B6 katalizörünün aktivitesinin sıcaklığa bağlı değişimi.



Sonuç olarak MCM-41 malzemesinin metanın kuru reform reaksiyonu için etkin bir katalizör elde edilmesi için iyi bir destek malzemesi olduğu bulunmuştur. Pd-Ni içerikli katalizörler bu reaksiyonda oldukça kararlı ve yüksek bir aktivite göstermişlerdir.

#### 4.3. ETANOL-BUHAR REFORMLAMA REAKSİYONU BULGULARI

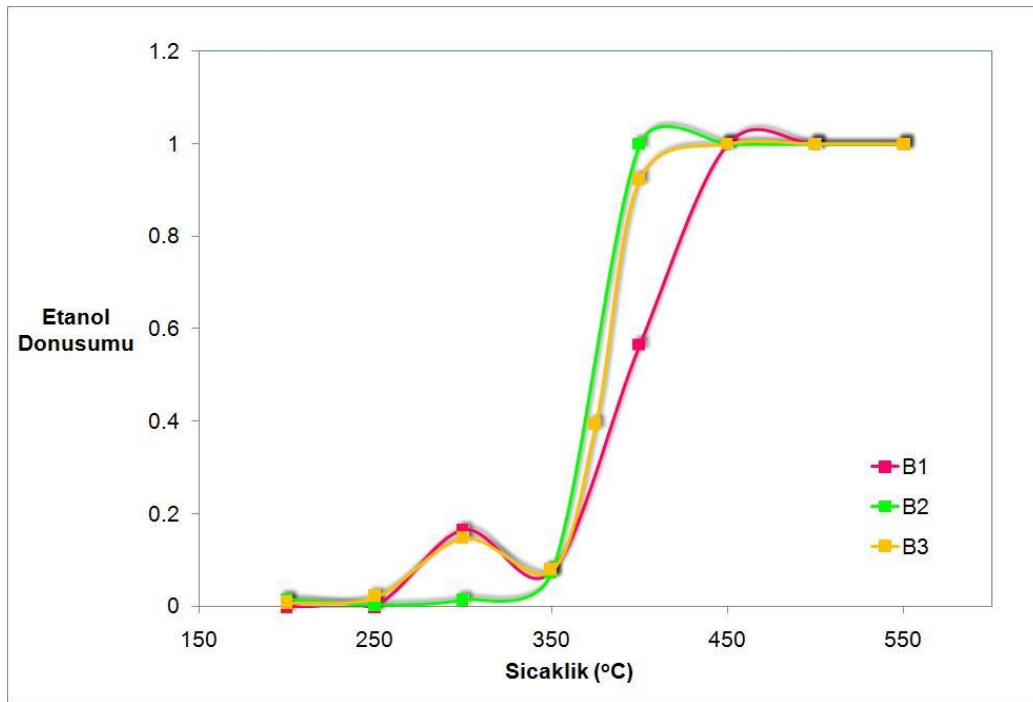
Etanol-su buharı reformlama reaksiyonu çalışmaları Bolum 3.4'de anlatıldığı şekilde yürütülmüş ve etanol dönüşümü ve hidrojen verimi bazında incelenmişlerdir.

##### 4.3.1. ETANOL DÖNÜŞÜMÜ

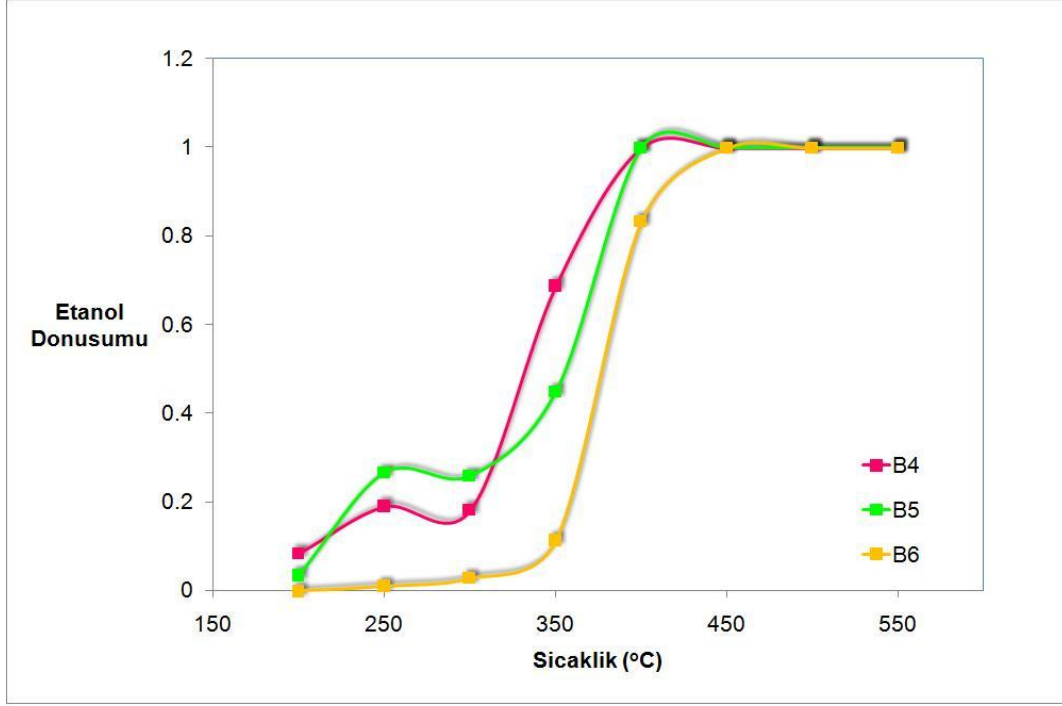
Tepkimeye giren etanolün ürüne dönüşümü aşağıda verilen formüle göre hesaplanıp dönüşüm değerlerinin sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.40 ve 4.41'de verilmiştir.

$$X_{\text{EtOH}} = \frac{\text{Dönüşen Etanol Miktarı}}{\text{Reaktöre Beslenen Etanol Miktarı}} \quad (\text{E4.7})$$

Şekil 4.40'da farklı oranlarda Ni içeren katalizörlerle (B1, B2, B3) elde edilen etanol dönüşüm değerlerinin sıcaklığa göre değişimi görülmektedir. Şekil 4.41'de ise Ni içeren katalizörlere Pd eklenmesiyle hazırlanan (B4, B5, B6) katalizörlerinin etanol dönüşümüne etkileri rapor edilmiştir.



Şekil 4.40. Ni içerikli katalizörlerle etanol dönüşümünün sıcaklığa bağlı değişimi



**Şekil 4.41.** Pd-Ni içerikli katalizörlerle etanol dönüşümünün sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 4.40'da görüldüğü gibi Ni içerikli MCM-41 katalizörleri ile yürütülen deneylerde etanol dönüşümü 350°C üzerinde başlamıştır. B2 ve B3 numaralı katalizörlerle 400°C üzerinde etanol dönüşümü 100% mertebesine ulaşmaktadır. Ni yüzdesi daha az olan B1 numaralı katalizörle 100% dönüşüme 450°C'in üzerinde ulaşılmaktadır. Bu sonuçlar Ni içerikli MCM-41 yapısındaki katalizörün etanol reformlama reaksiyonu için yüksek aktivite verdiğini göstermektedir.

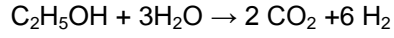
Ni içerikli katalizörlere Pd katkısı aktiviteyi daha da artırmaktadır. Şekil 4.41'de görüldüğü gibi Ni içerikli katalizörlere Pd katkısı katalizör aktivitesini daha da artırmaktadır. Bu katalizörlerle (özellikle B4 ve B5 numaralı katalizörler ile etanol su buharı reform reaksiyonununun 200°C'in üzerinde başladığı ve 400°C dolayında 100% dönüşüme ulaşıldığı görülmektedir.

#### 4.3.2. HİDROJEN VERİMİ

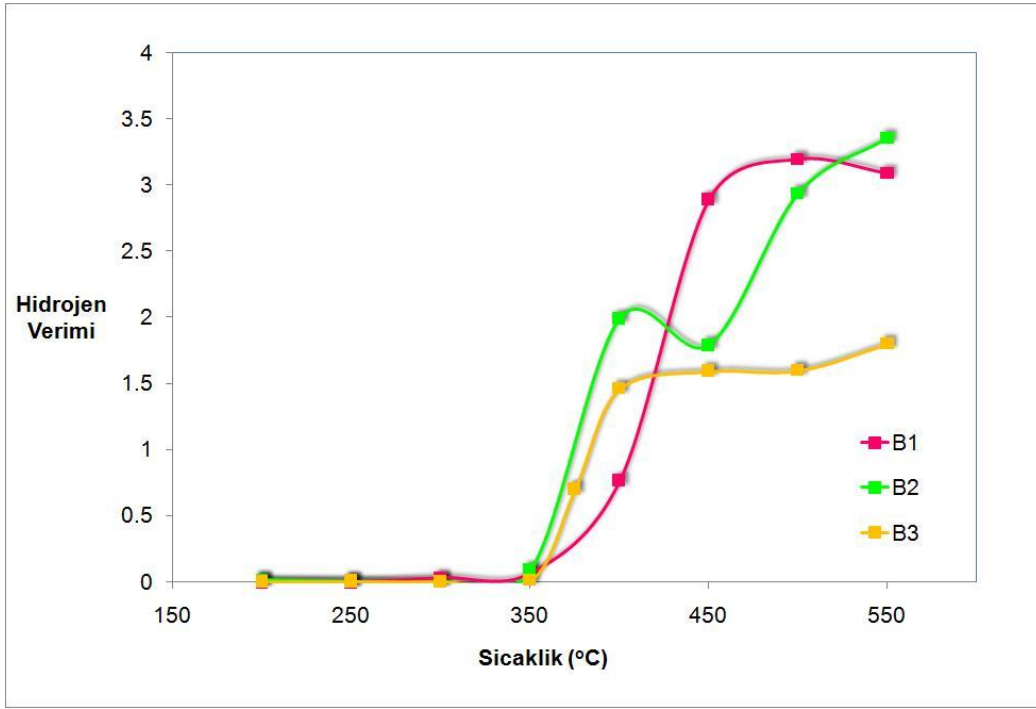
Etanol su buharı reformlama reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerden bu projenin amacı doğrultusunda en önemli olan hidrojenin verimi aşağıda verilen formüle göre hesaplanıp sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.42 ve 4.43'de verilmiştir.

$$Y_{H_2} = \frac{\text{Oluşan Hidrojen}}{\text{Reaktöre Beslenen Etanol Miktarı}} \quad (\text{E-4.8})$$

Bu reaksiyon sonucunda elde edilebilecek en yüksek hidrojen verimi aşağıdaki reaksiyona göre 6 dır.

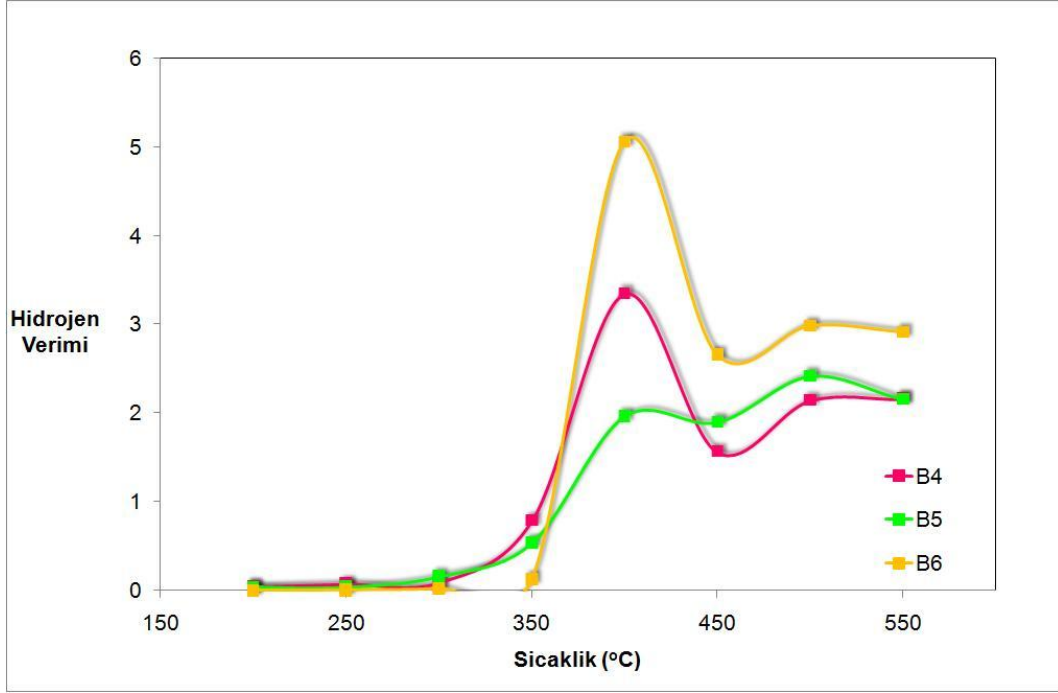


Ancak sistemde oluşması muhtemel ters su gazı reaksiyonu, dehidrasyon sonucu etilen oluşumu, dehidrojenasyonla aset aldehit oluşumu ve koklaşma reaksiyonları nedeniyle dönüşen bir mol etanolden 6 mol hidrojen elde edilmesi beklenmemektedir.



**Şekil 4.42.** Ni içerikli Katalizörler için hidrojen veriminin sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 4.42'de Ni içerikli MCM-41 türü katalizörlerle 350°C'in üzerinde sıcaklık arttıkça hidrojen veriminin arttığı görülmektedir. B1 ve B2 katalizörleriyle 500°C dolayında hidrojen verimi 3 değerinin üzerine çıkmaktadır.



**Şekil 4.43.** PdNi içerikli katalizörler için hidrojen veriminin sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 4.43'de görülen Pd-Ni içerikli katalizörlerin hidrojen verim eğrilerinden, en yüksek hidrojen veriminin B6 katalizörü ile 400°C'de elde edildiği belirlenmiştir. Pd eklenmesi hidrojen verimini olumlu yönde geliştirmiştir. Hidrojen verimi 400°C dolayında bir maksimumdan geçmektedir. B6 katalizörü için hidrojen verimi bu sıcaklıkta 6 değerine kadar yaklaşmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda hidrojen veriminin düşmesi görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda metan oluşumu ve koklaşma bu verimi düşürmektedir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda oluşan kok katalizörün gözeneklerini tıkamaktadır. Bir sonraki bölümde tartışıldığı gibi yüksek sıcaklıkta kullanılan katalizörün reaksiyon sonrasında yüzey alanında da bir düşüş gözlenmiştir.

#### 4.3.4. Nİ VE PD-Nİ İÇERİKLİ KATALİZÖRLERİN ÜRÜN DAĞILIMLARI

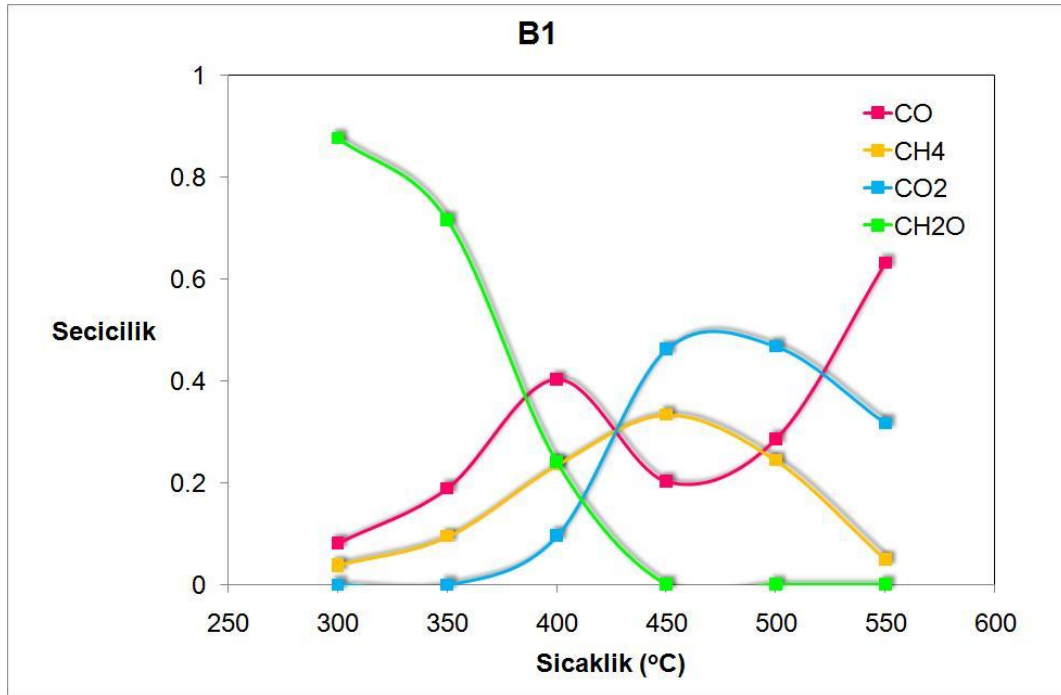
Ni ve Pd-Ni içerikli katalizörler kullanılarak yürütülen etanol-su buharı reformlama reaksiyonunda hidrojenin yanı sıra karbon monoksit, metan, karbon dioksit ve formaldehit reaksiyon ürünü olarak çıkmaktadır. B1, B2, B3, B4, B5 ve B6 katalizörlerinin ürün dağılım eğrileri sırasıyla Şekil 4.44, 4.45, 4.46, 4.47, 4.48 ve 4.49'da verilmiştir.

$$CH_4 - Seciciligi = \frac{(0.5)(CH_4)_{\text{çkan}}}{(C_2H_5OH)_{\text{donusen}}} \quad (E-4.9)$$

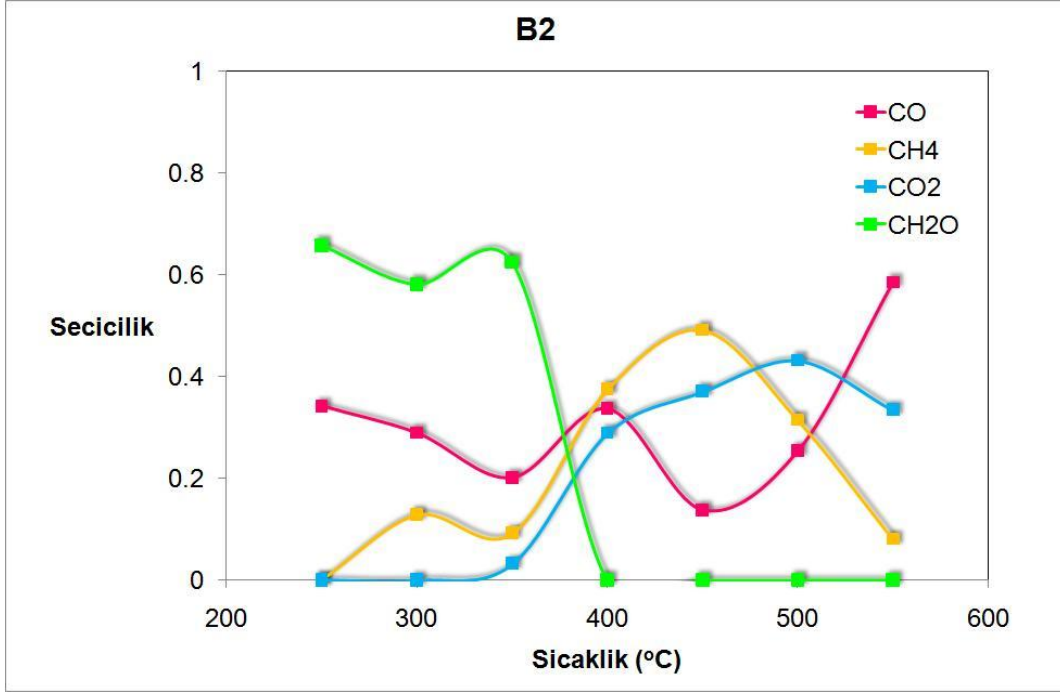
$$CO - Seciciligi = \frac{(0.5)(CO)_{\check{c}kan}}{(C_2H_5OH)_{donusen}} \quad (E-4.10)$$

$$CO_2 - Seciciligi = \frac{(0.5)(CO_2)_{\check{c}kan}}{(C_2H_5OH)_{donusen}} \quad (E-4.11)$$

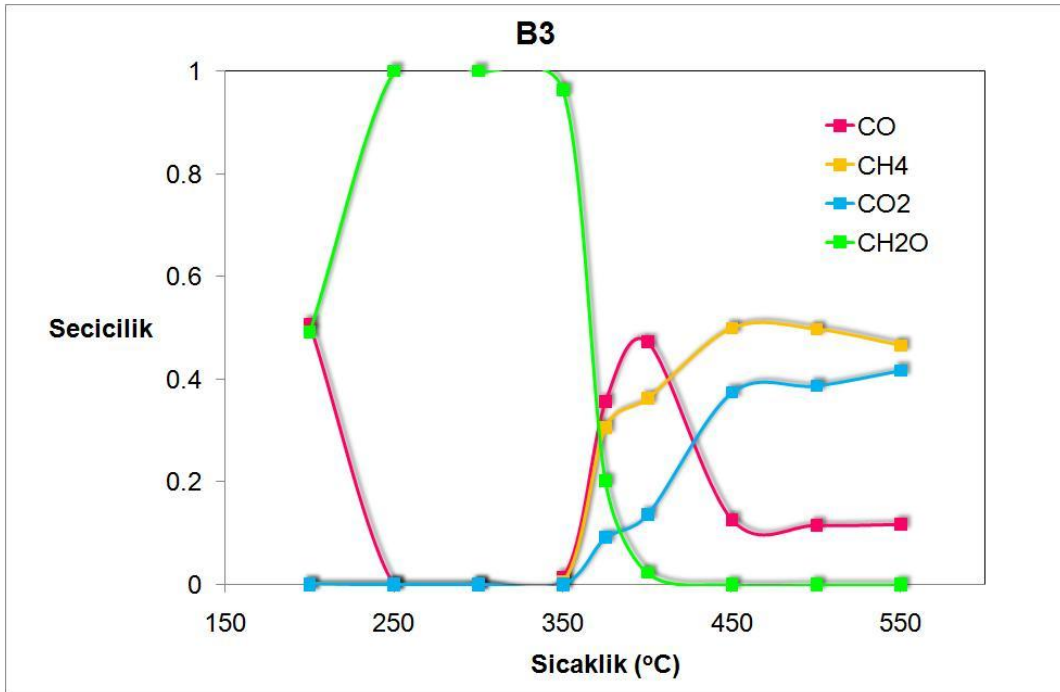
Formaldehit oluşumu, bütün katalizörler için, 400°C'ye kadar gözlenmiş ve daha yüksek sıcaklıklarda görülmemektedir. Sıcaklığın 450°C'in üzerine çıkmasıyla görülen karbon bileşikleri CH<sub>4</sub>, CO ve CO<sub>2</sub>'dir. Metan oluşumu 250-450 °C aralığında artış gösterip, 450°C'den sonra azalmaktadır. Metan oluşumu etanolün C-C bağının kırılması sonucunda olmaktadır ve istenmeyen bir üründür. Yüksek sıcaklıklarda oluşan metan ile su buharı reaksiyonunun da belli oranda oluşması beklenir. Karbon dioksit oluşumunun katalizörlere Pd eklenmesiyle arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç istenen bir sonuçtur. Karbon monoksit oluşu da genellikle 350-400°C aralığında en yüksek değerlerine çıkmaktadır.



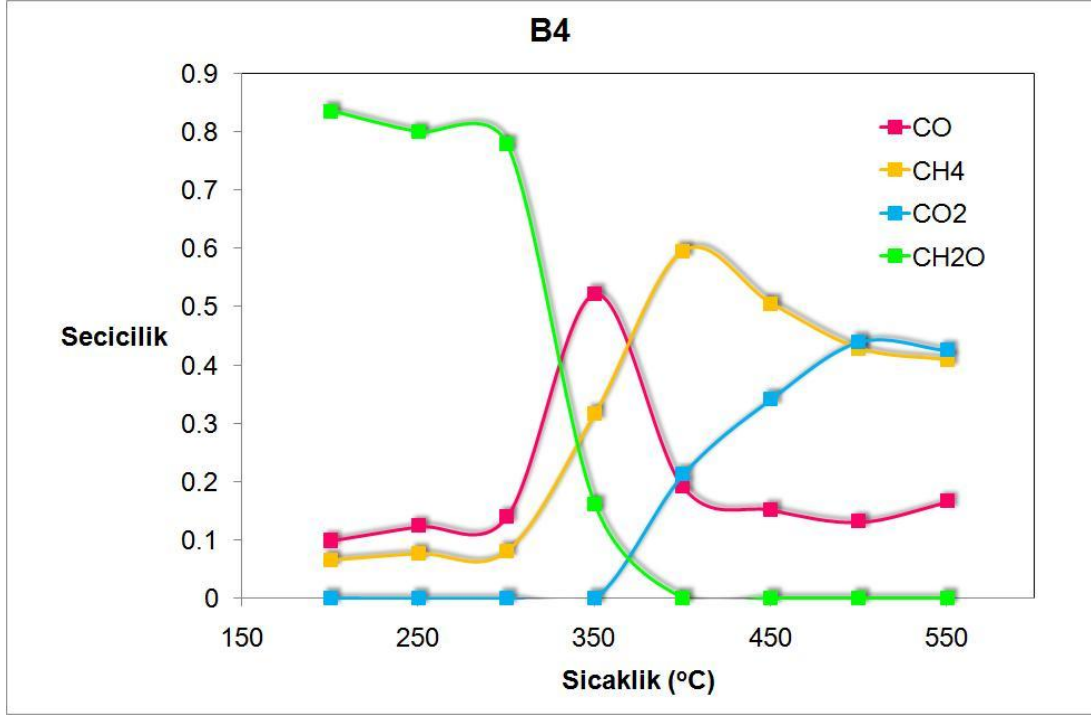
**Sekil 4.44.** B1 katalizörünün ürün dağılım eğrileri.



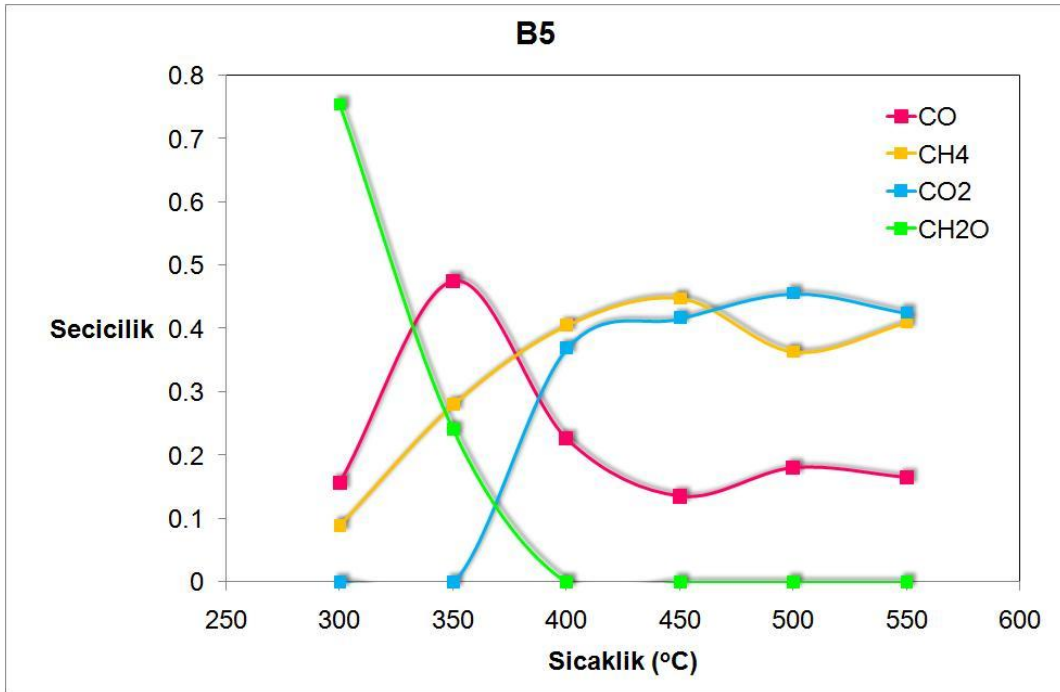
**Sekil 4.45.** B2 katalizörünün ürün dağılım eğrileri



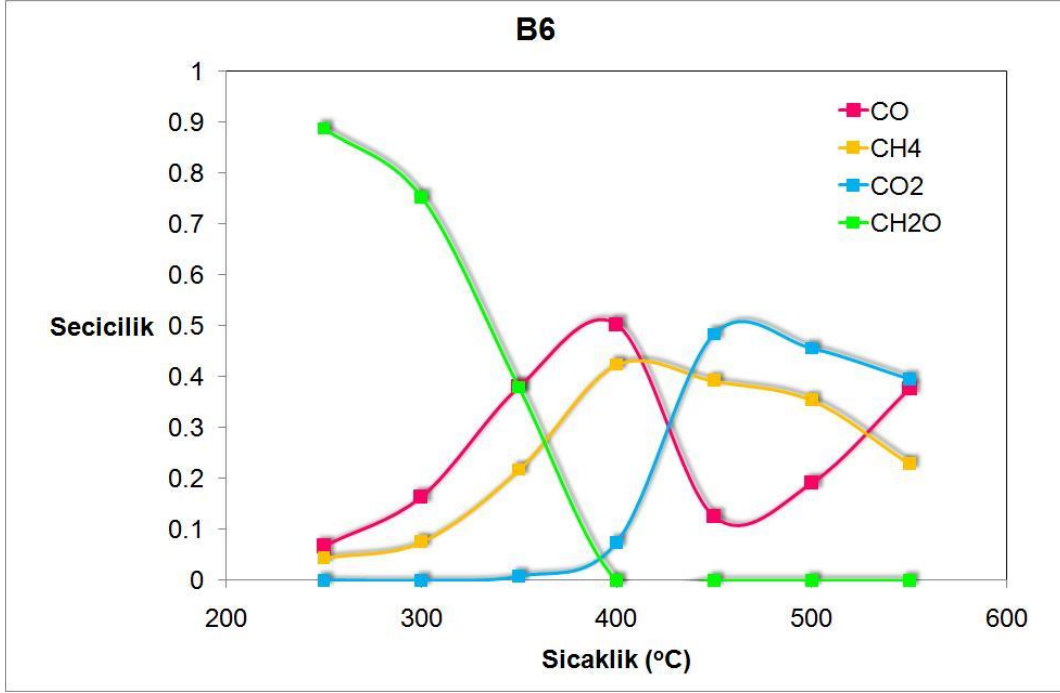
**Sekil 4.46.** B3 katalizörünün ürün dağılım eğrileri



**Sekil 4.47.** B4 katalizörünün ürün dağılım eğrileri



**Sekil 4.48.** B5 katalizörünün ürün dağılım eğrileri



**Şekil 4.49.** B6 katalizörünün ürün dağılım eğrileri

#### 4.3.3. Ni İÇERİKLİ VE Pd-Nİ İÇERİKLİ KATALİZÖRLERİN KARŞILAŞTIRILMASI

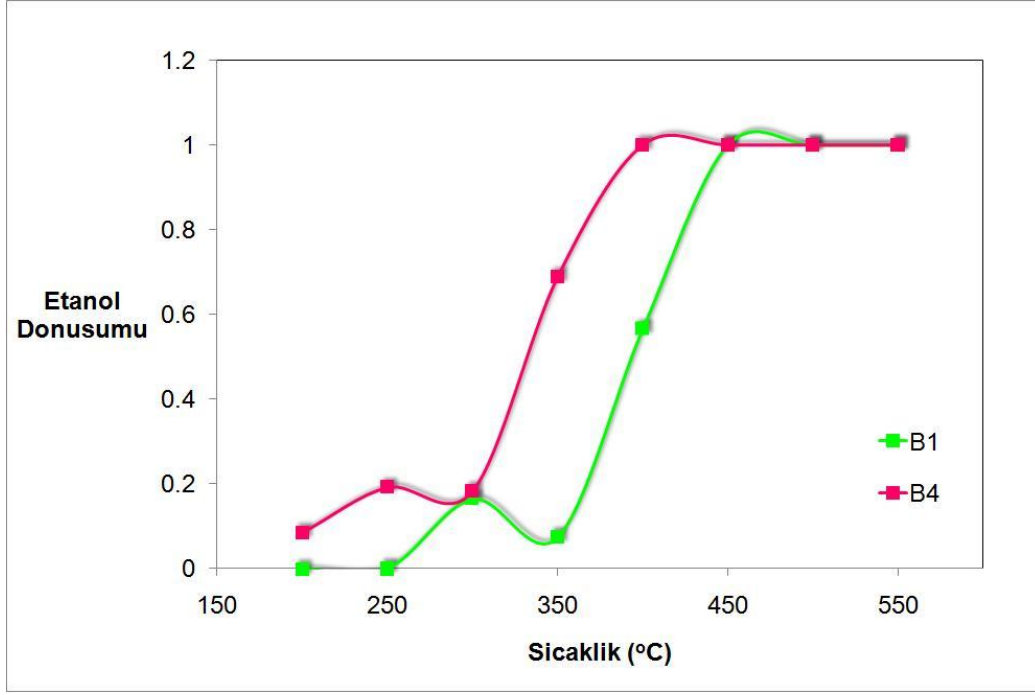
Bu bölümde katalizörlerin Pd emdirilmeden önceki ve sonraki etanol dönüşüm eğrileri karşılaştırılarak Pd emdirilmesinin katalizör aktivitesine etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.50'de B1 ve B4 katalizörlerinin etanol dönüşüm eğrileri karşılaştırılmıştır. B1 katalizörüne Pd emdirilmesiyle elde edilen B4 katalizöründe, etanolün sıcaklığa bağlı dönüşüm eğrisi B1 ile benzer davranışı göstermiş fakat 50°C'lik bir kayma gözlenmiştir. 350°C'de B1 katalizörü %5 etanol dönüşümüne neden olurken B4 katalizöründe bu değer %70 değerine kadar yükselmiştir. Pd eklenmesinin katalizör aktivitesini önemli ölçüde artırdığı açıkça görülmektedir.

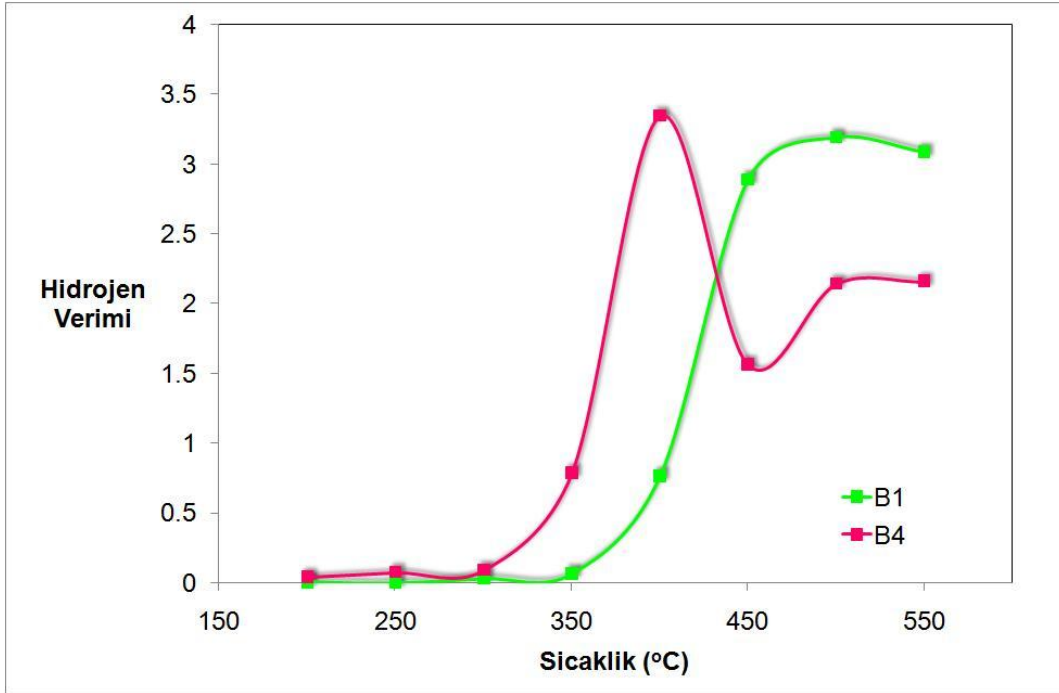
Şekil 4.51'de B1 ve B4 katalizörlerinin hidrojen verim eğrileri karşılaştırılmıştır. 50°C'lik benzer bir kayma hidrojen veriminde gözlenmiştir. Ancak B4 katalizöründe hidrojen verimi 400°C'de maksimum değerine ulaştıktan sonra düşüş göstermektedir.

Şekil 4.52, 4.53 ve 4.54'te B1 ve B4 katalizörlerinin, sırasıyla, karbon monoksit, metan ve karbon dioksit seçicilikleri karşılaştırılmıştır. Metan seçiciliğinde Pd emdirilmesiyle artış gözlenmiştir. CO seçiciliği ise B4 numaralı katalizörde yüksek sıcaklıklarda daha düşüktür.

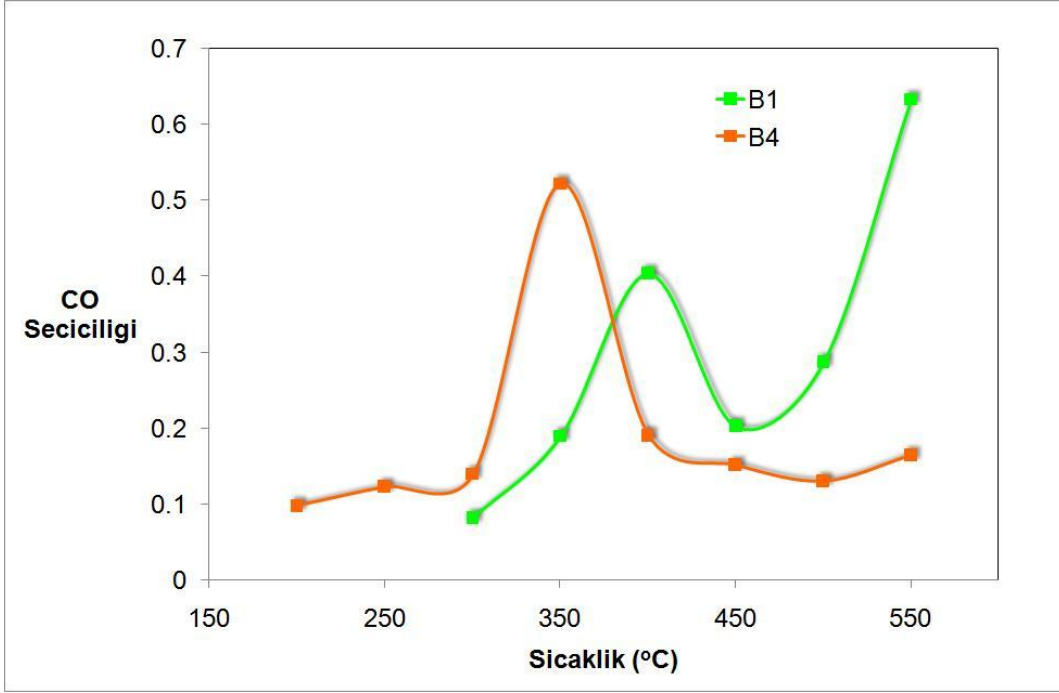




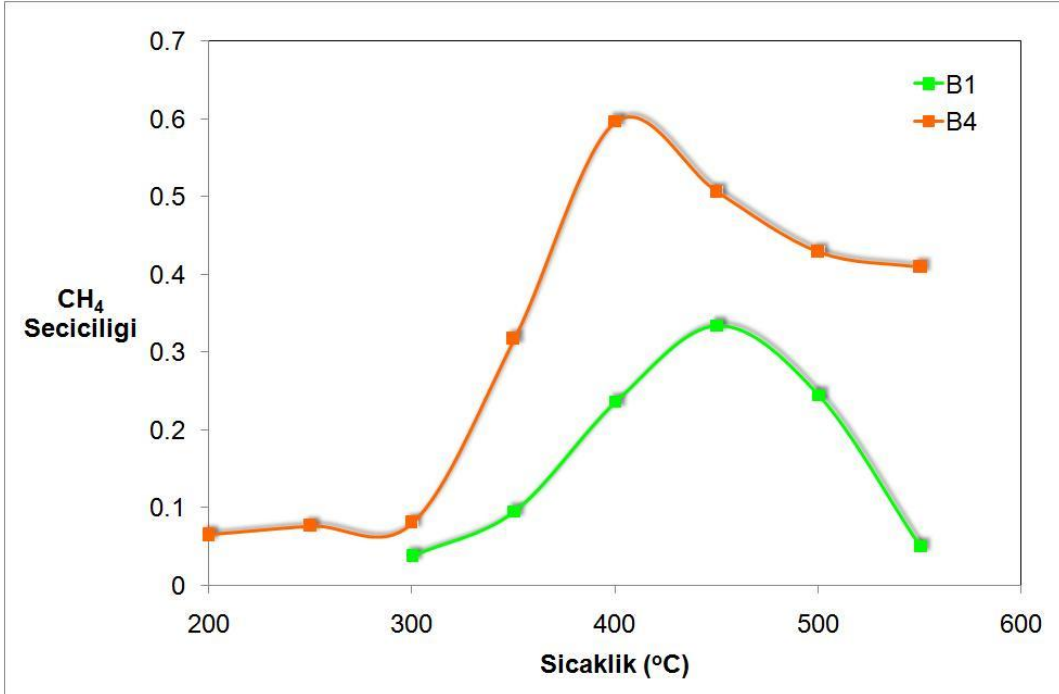
Şekil 4.50. B1 ve B4 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı etanol dönüşüm eğrileri



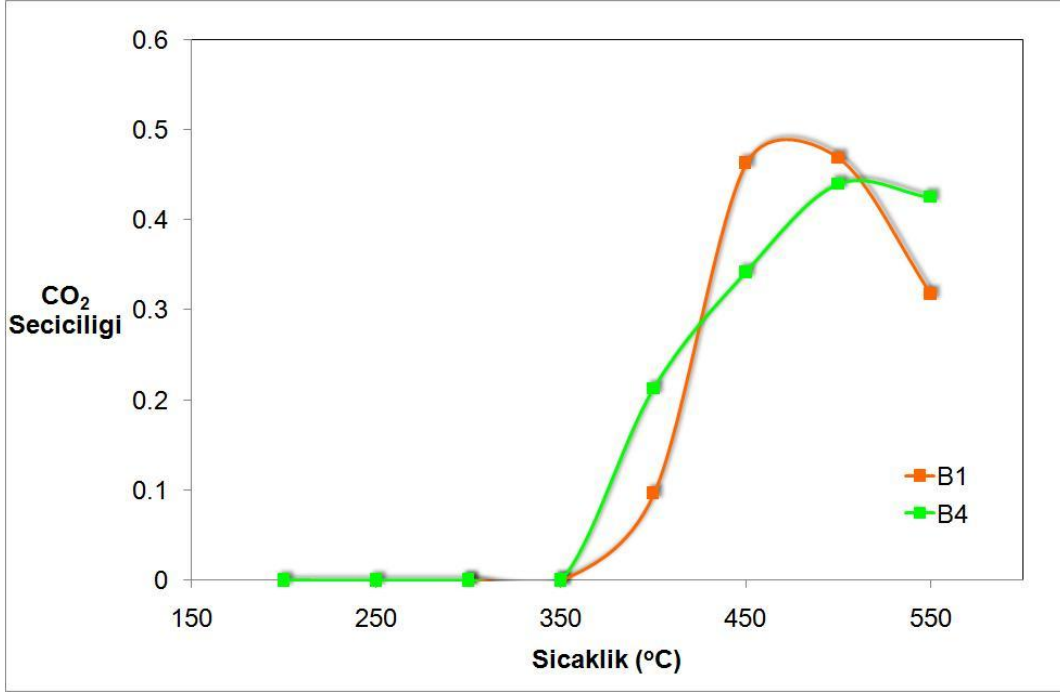
Şekil 4.51. B1 ve B4 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı hidrojen verimi eğrileri



Şekil 4.52. B1 ve B4 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı karbon monoksit seciciligi eğrileri.



Şekil 4.53. B1 ve B4 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı metan seciciligi eğrileri.

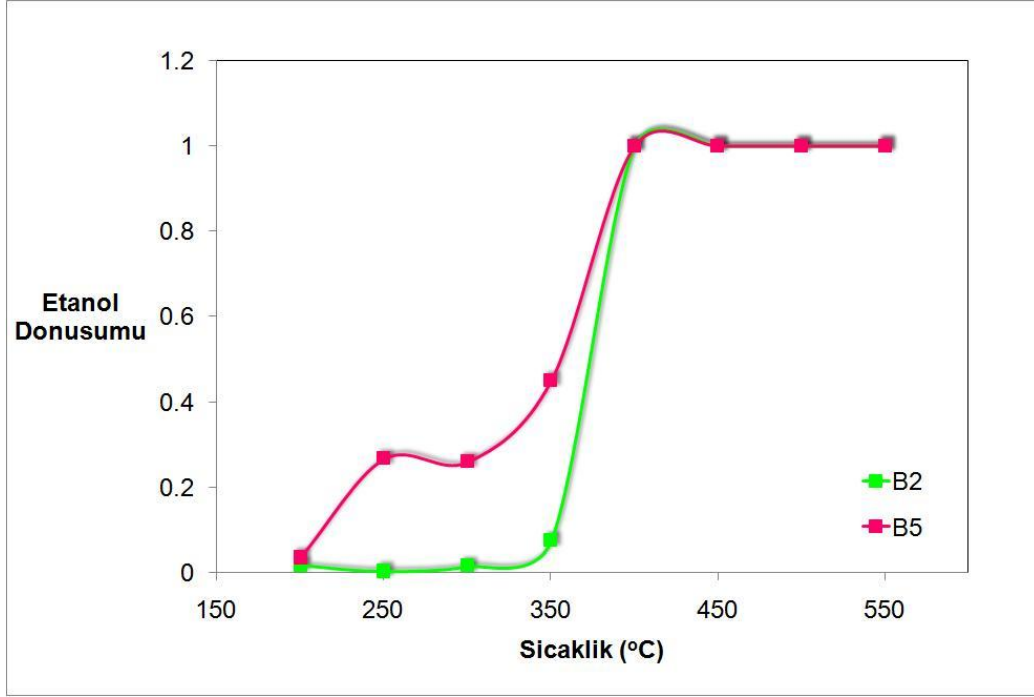


**Şekil 4.54.** B1 ve B4 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı karbon dioksit seçiciliği eğrileri.

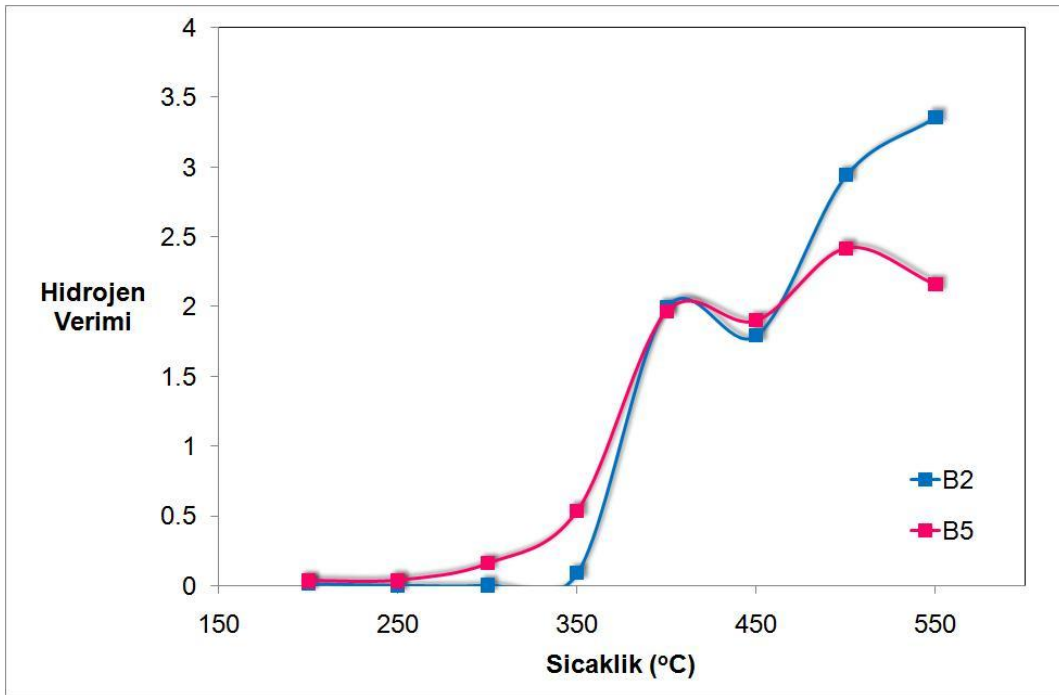
Şekil 4.55'de B1 ve B4 katalizörlerine benzer bir değişiklik B2 ve B5 katalizörleri için de görülmektedir. Ancak B5 katalizöründe görülen etanol dönüşüm eğrisindeki kayma B4 katalizöründeki kadar dramatik değildir. 350°C'de B2 %5 dönüşüm verirken Pd emdirilmesiyle bu değer %50 dolayına yükselmiştir. Sıcaklığın 400°C'ye ulaşmasıyla her iki katalizör ile de etanolün tam dönüşümü elde edilmiştir.

Sekil 4.56'da B2 ve B5 katalizörlerinin hidrojen verimleri karşılaştırılmıştır. Sekil 4.57, 4.58 ve 4.59'da karbon monoksit, metan ve karbon dioksit secicikleri görülmektedir.

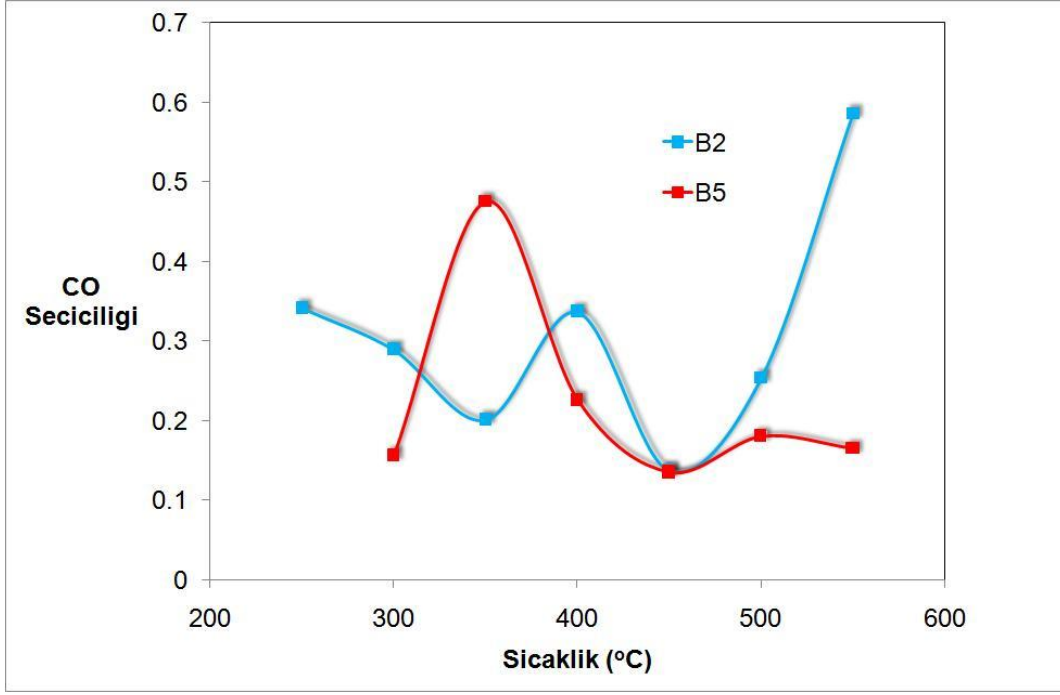
B3 ile B3 katalizörüne Pd emdirilmesiyle elde edilen B6 katalizörünün karşılaştırılması da Sekil 4.60, 4.61, 4.62, 4.63 ve 4.64'de incelenmiştir. B6 katalizörünün hidrojen veriminin oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu katalizörde Pd eklenmesi hidrojen verimini önemli oranda artırmıştır.



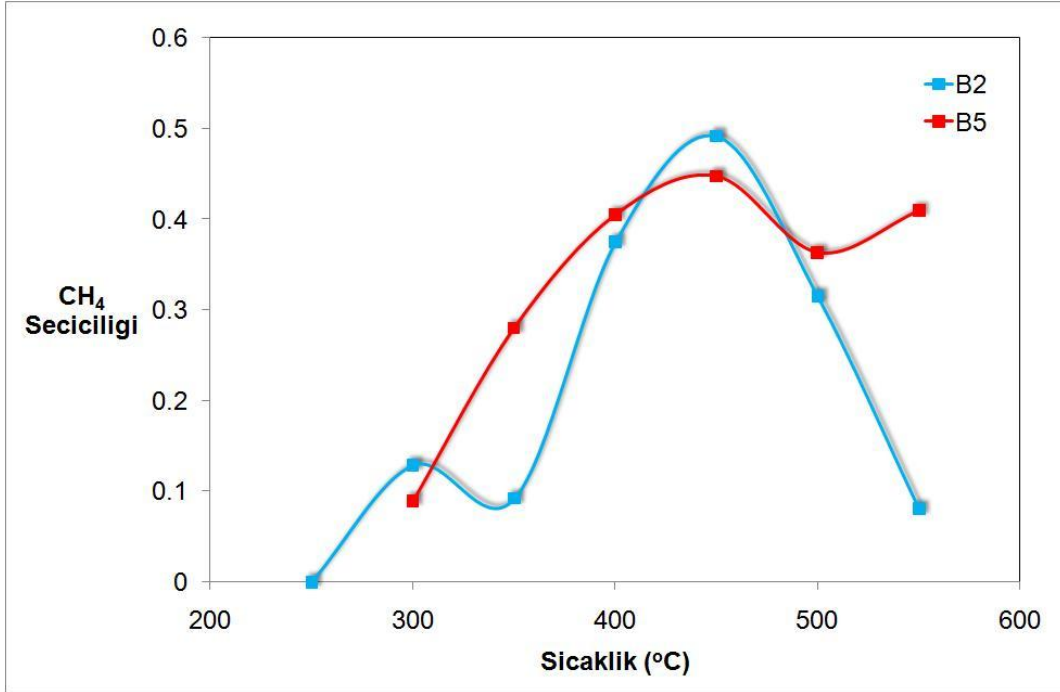
Şekil 4.55. B2 ve B5 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı etanol dönüşüm eğrileri



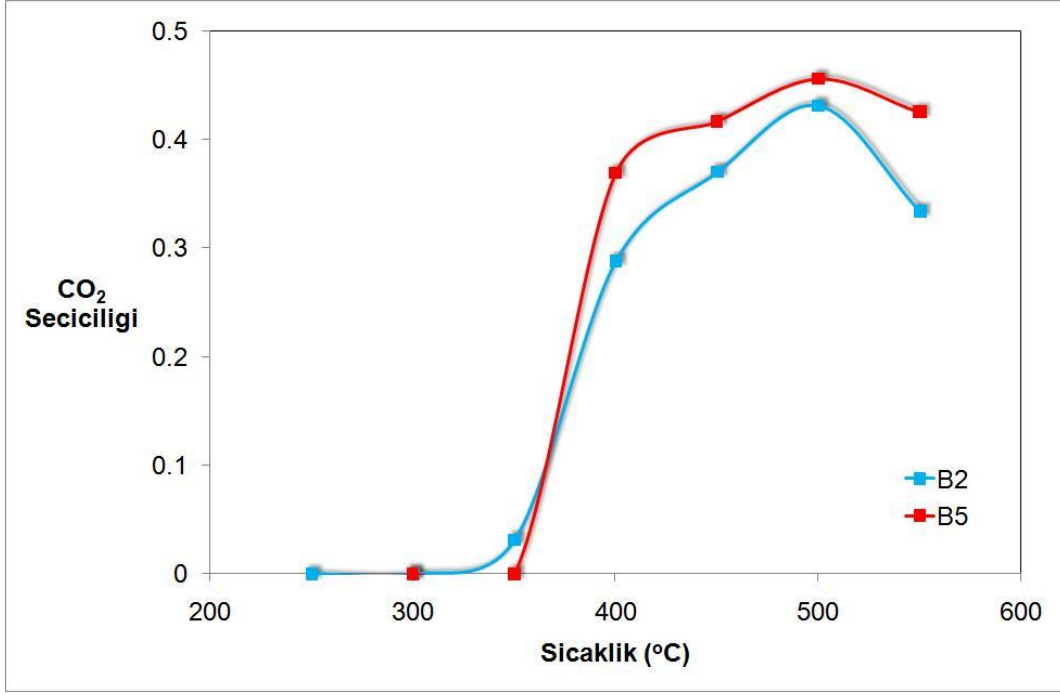
Şekil 4.56. B2 ve B5 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı hidrojen verimi eğrileri



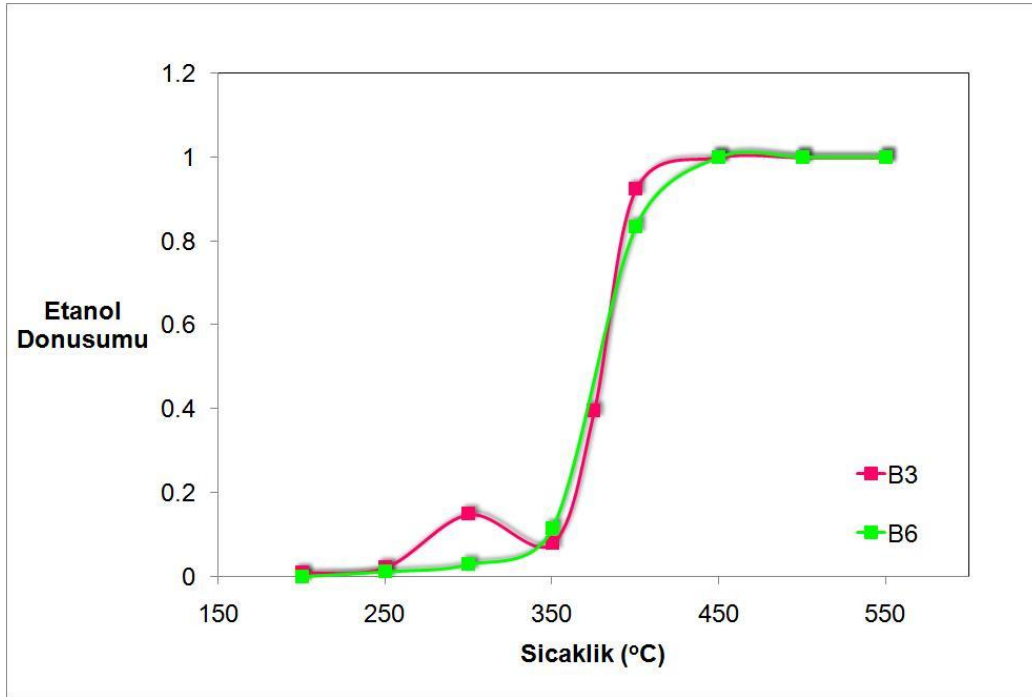
Şekil 4.57. B2 ve B5 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı karbon monoksit seciciligi eğrileri



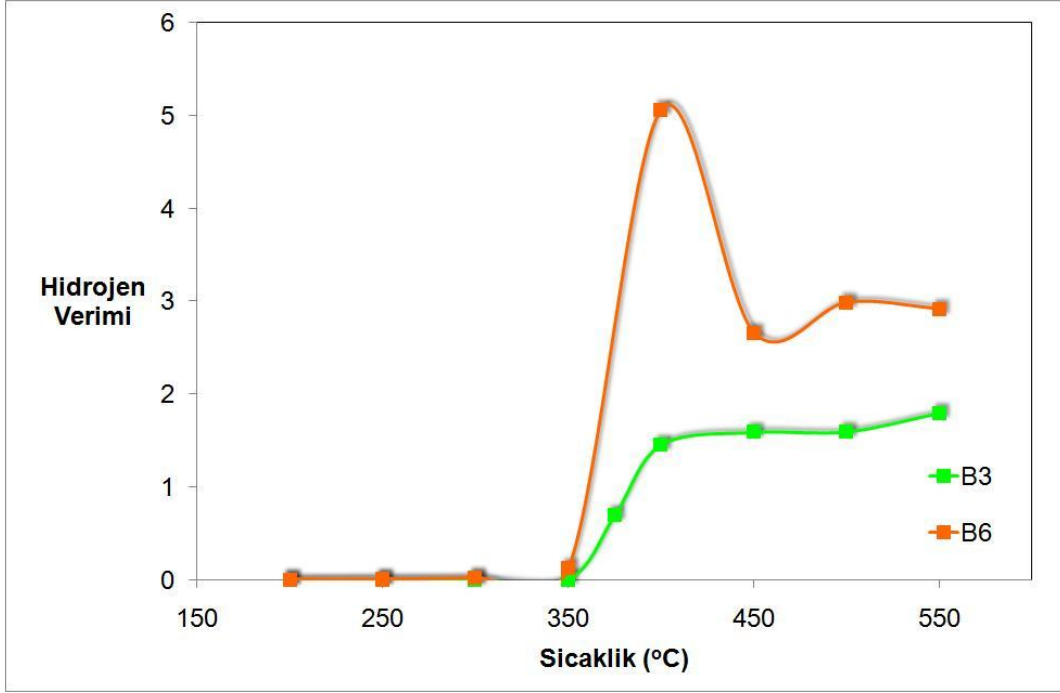
Şekil 4.58. B2 ve B5 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı metan seciciligi eğrileri



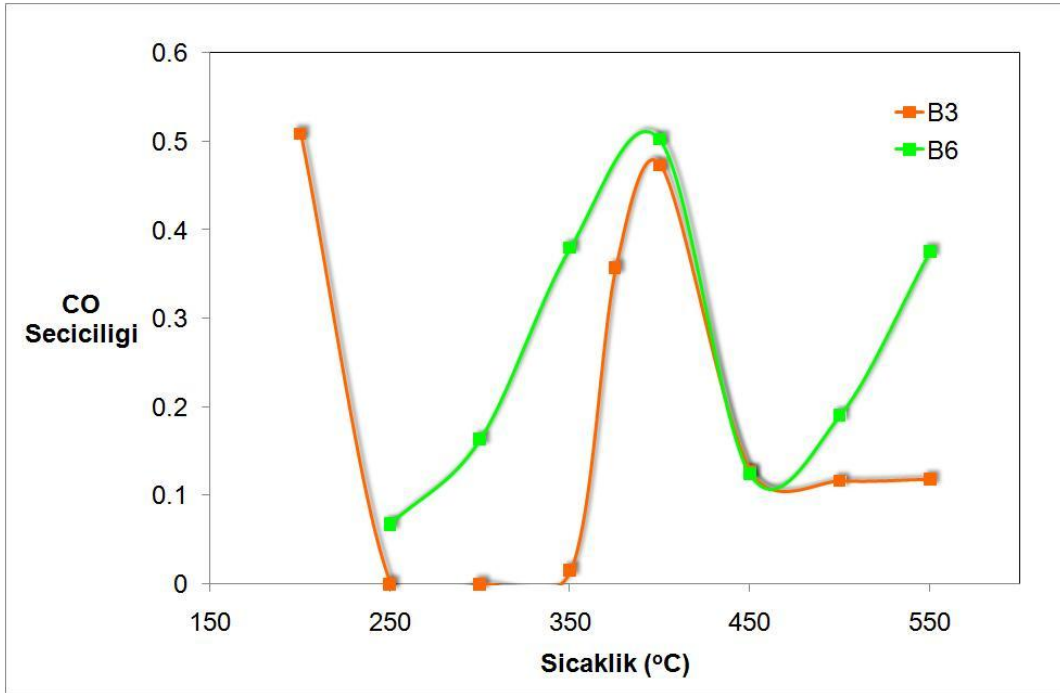
Şekil 4.59. B2 ve B5 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı karbon dioksit seciciligi eğrileri



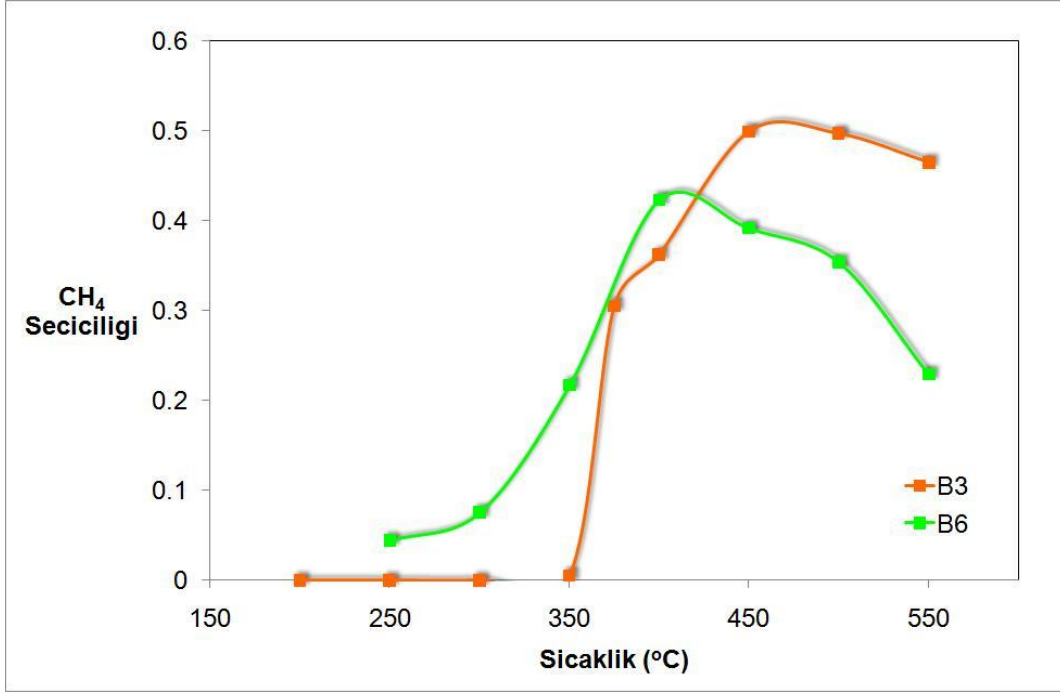
Şekil 4.60. B3 ve B6 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı etanol donuşum eğrileri.



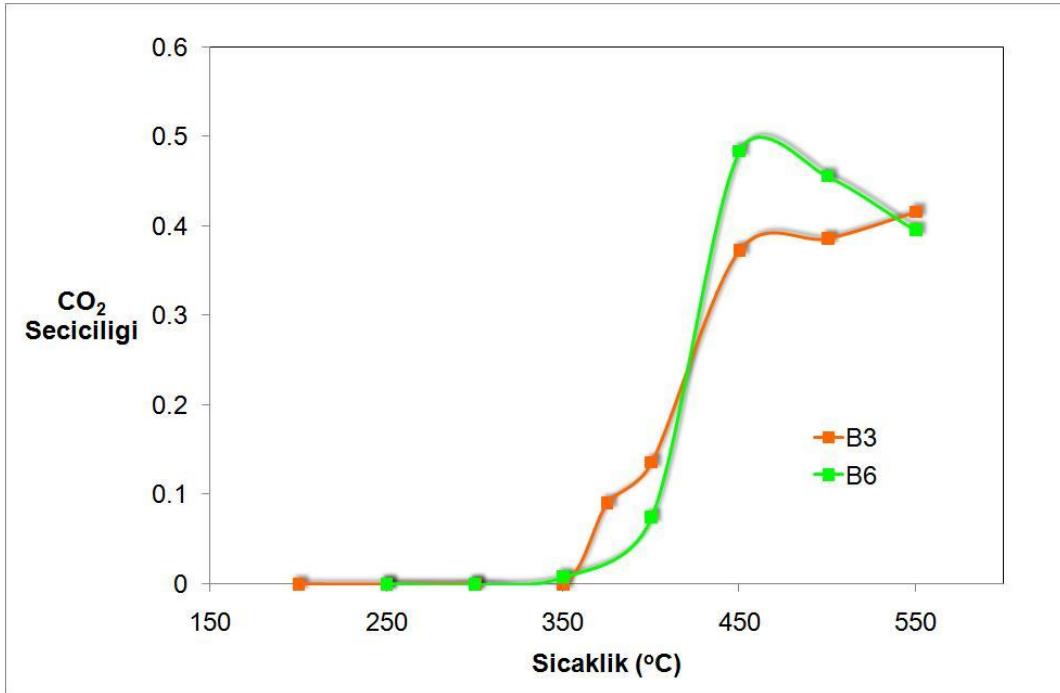
Şekil 4.61. B3 ve B6 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı hidrojen verimi eğrileri.



Şekil 4.62. B3 ve B6 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı karbon monoksit seçiciliği eğrileri.



Şekil 4.63. B3 ve B6 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı metan seçiciliği eğrileri.



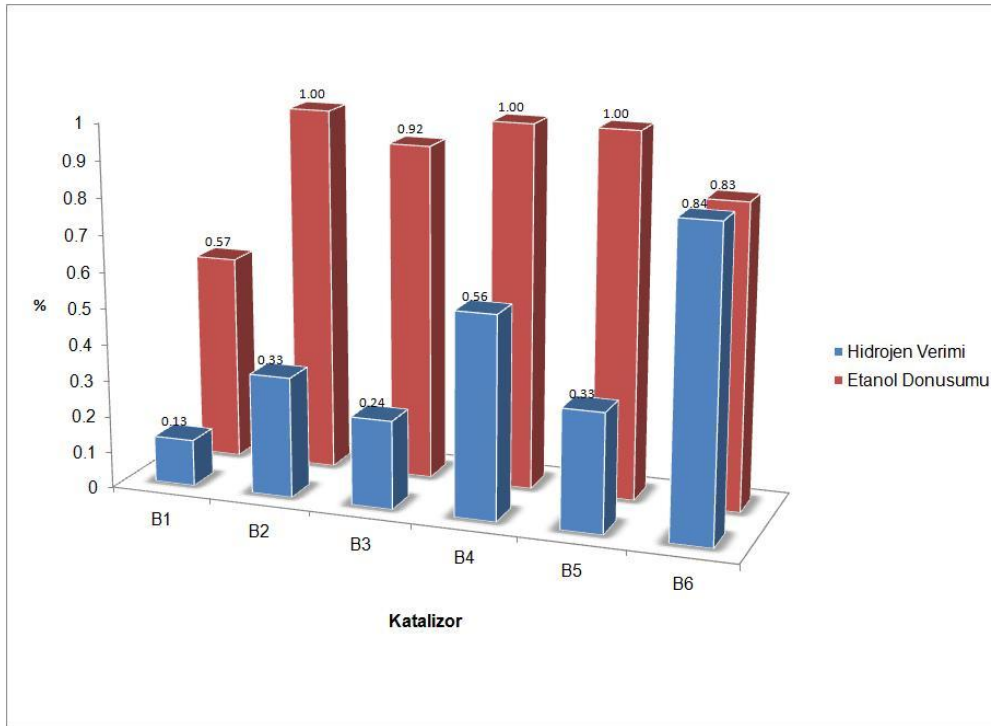
Şekil 4.64. B3 ve B6 katalizörlerinin sıcaklığa bağlı karbon dioksit seçiciliği eğrileri



Şekil 4.65'de bütün katalizörlerin 400°C'de etanol dönüşümü ve hidrojen verimi değerleri görülmektedir. Şekil 4.65'deki % Hidrojen verimi, en yüksek degerinin 6 olduğu kabul edilerek, E-4.11 eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır;

$$Y_{H_2} = \frac{\text{Oluşan Hidrojen}}{\text{Reaktöre Beslenen Etanol Miktarı}} \cdot \frac{100}{6} \quad \text{E-4.11}$$

B6 katalizörü en yüksek hidrojen verimini göstererek etanol buhar reformlama reaksiyonu için en iyi katalizör olarak dikkat çekmiştir.



Şekil 4.65. Tüm katalizörlerin 400°C'de etanol dönüşüm ve mümkün olan maksimum değerine göre % hidrojen verimi değerleri.

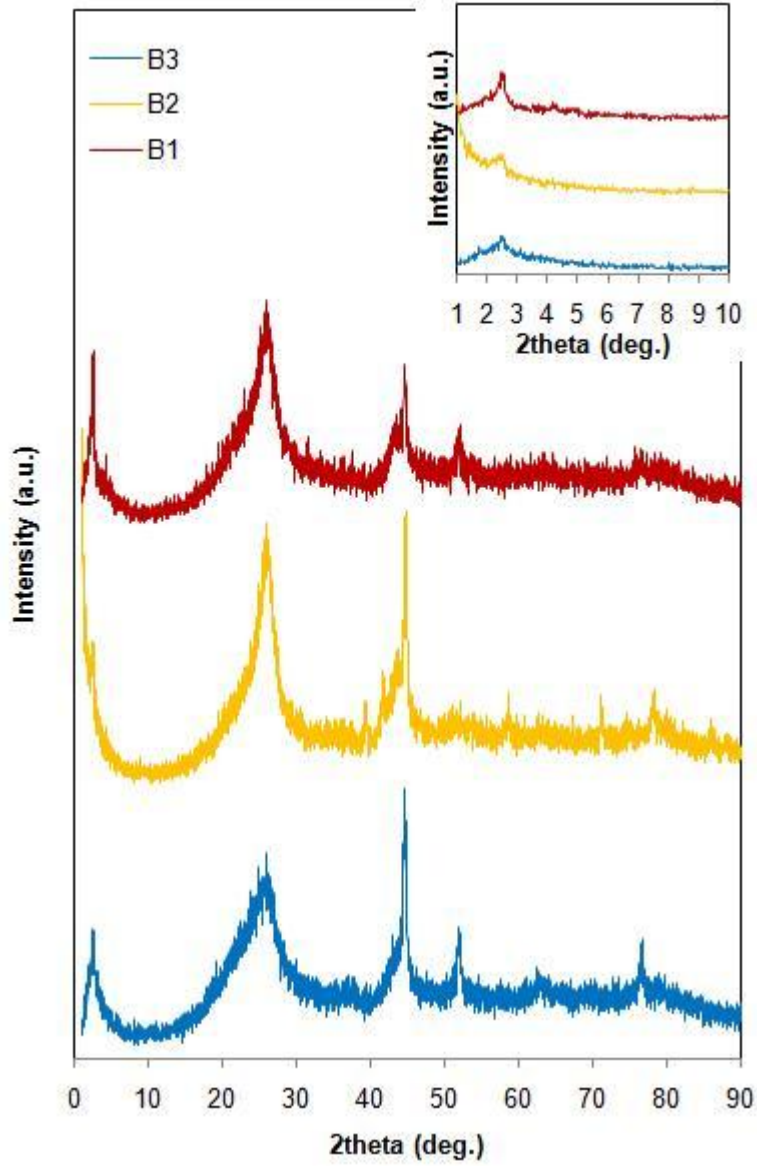
#### 4.4. ETANOL-SU BUHARI REFORMLAMA REAKSİYONU SONRASI KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

Reaksiyon sonrası muhtemel yapısal değişiklikleri belirlemek amacıyla bütün katalizörler reaksiyon sonrası yeniden karakterize edilmiştir. Tablo 4.11'de karakterizasyon çalışmalarından elde edilen fizikokimyasal özellikler özetlenmektedir.

**Tablo 4.11.** Katalizörlerin Reaksiyon Sonrası Fizikokimyasal Özellikleri

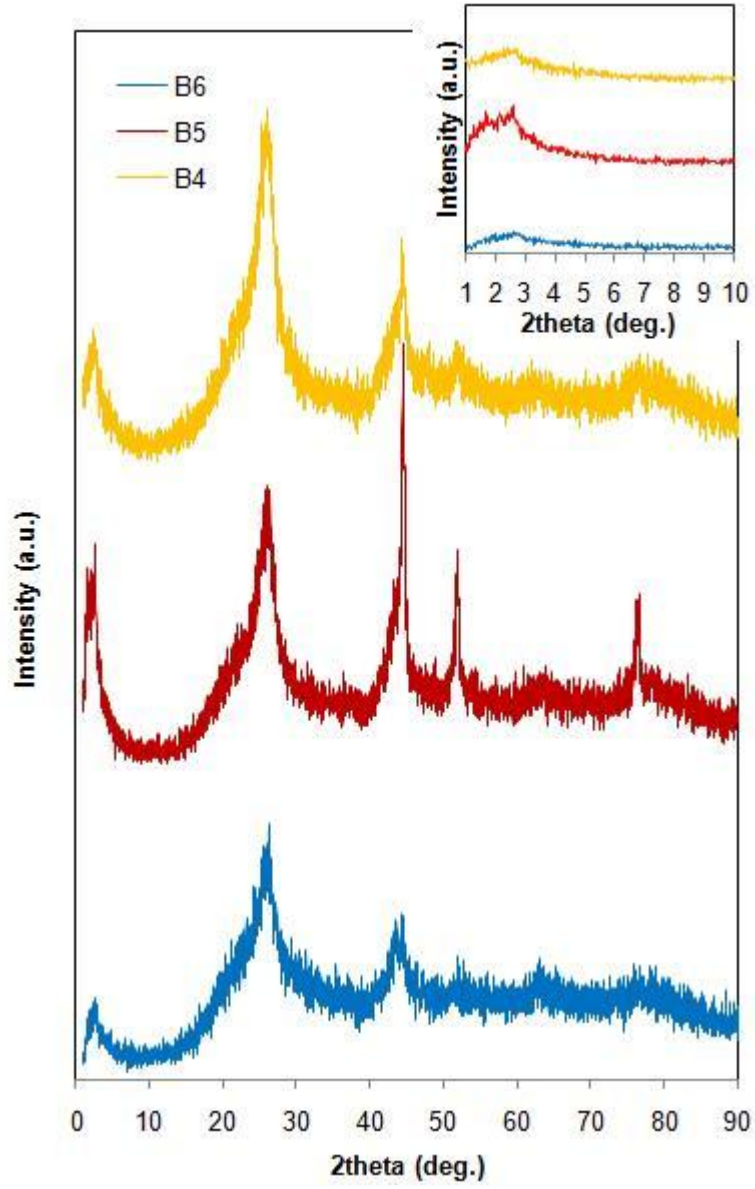
	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>B4</b>	<b>B5</b>	<b>B6</b>
Ni/Si atomik oran (EDS)	0.10	0.18	0.12	0.10	0.18	0.10
Pd/Si atomik oran (EDS)	-	-	-	0.010	0.004	0.002
BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	232.8	177.4	223.9	276.2	249.6	174.3
BJH Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	233.5	167.4	208.2	268.6	248.2	163.7
BJH Gözenek Hacmi (m <sup>3</sup> /g)	0.61	0.45	0.53	0.58	0.46	0.33
BJH Ortalama Gözenek Çapı (nm)	2.5	2.2	2.5	2.2	2.2	2.2

Tablo 4.4’de katalizörlerin yüzey alanlarının reaksiyon sonrası azaldığı, Pd ve Ni içeriklerinde önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Yüzey alanındaki düşüş esas olarak yüksek sıcaklıkta oluşan kok nedeniyle. Şekil 4.66 ve 4.67’de sırasıyla Ni içerikli ve Pd-Ni içerikli katalizörlerin reaksiyon sonrası dar ve geniş açılı X-ışını kırınım desenleri görülmektedir.



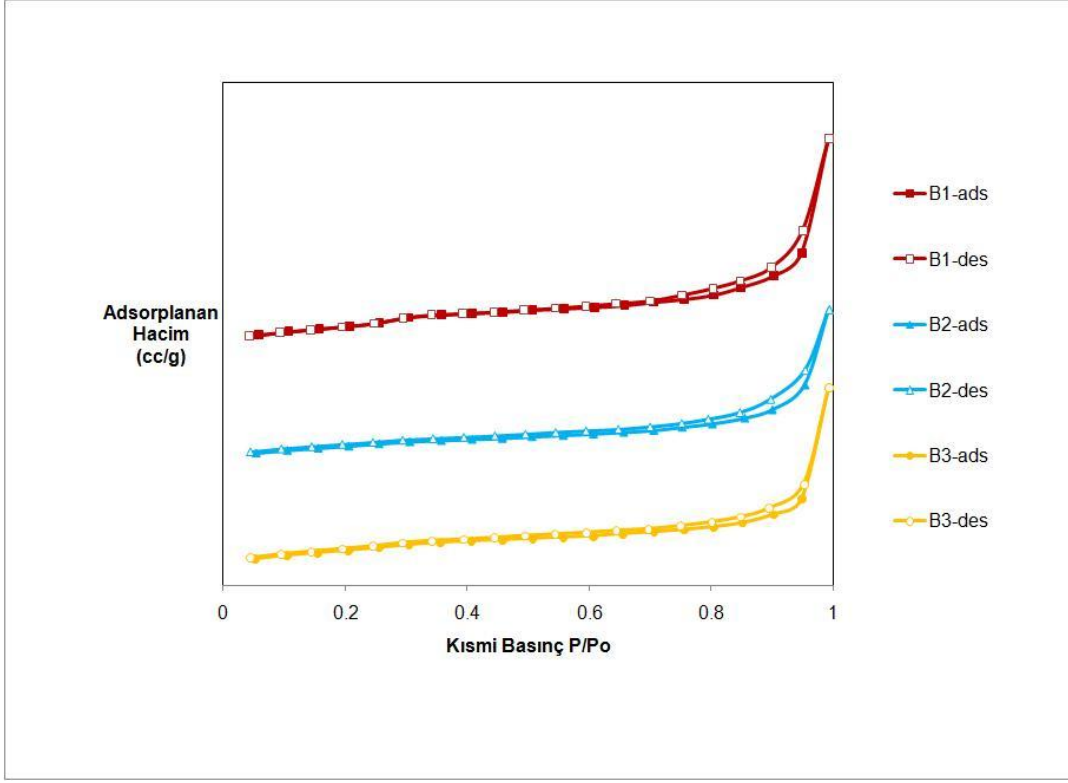
**Şekil 4.66.** B1, B2 ve B3 katalizörlerinin reaksiyon sonrası dar ve geniş açılı X-ışını kırınım desenleri

Şekil 4.66 katalizörlerin reaksiyon sonrasında da yapısının büyük ölçüde korunduğunu göstermektedir. MCM-41 yapısını belirleyen küçük açıdaki sinyallerin şiddetinde bir miktar azalma görülmüş, buna karşılık amorf SiO<sub>2</sub> sinyalinde (20-30° arası) kristalleşme özelliği ve NiO sinyallerinde bir miktar kayma gözlenmiştir. Reaksiyon sırasında su buharı etkisiyle yapıda bazı değişikliklerin olduğu düşünülmektedir.



**Şekil 4.67.** B4, B5 ve B6 katalizörlerinin reaksiyon sonrası dar ve geniş açılı X-ışını kırını desenleri

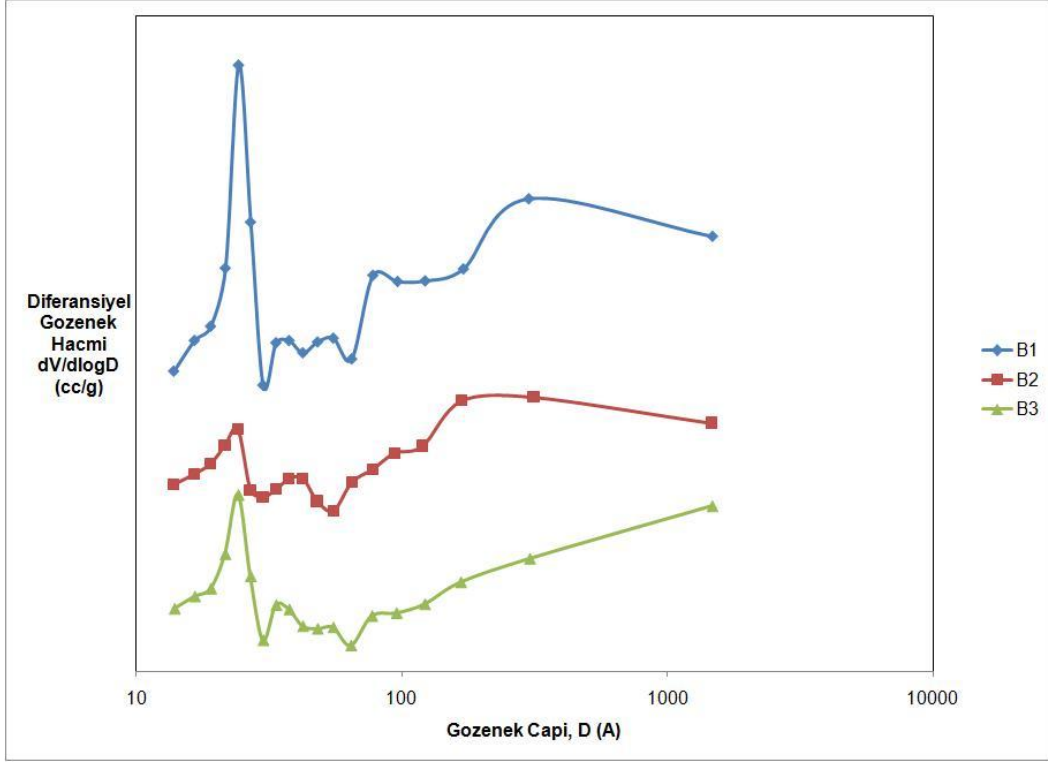
Şekil 4.68'de Ni içerikli katalizörlerin reaksiyon sonrası azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri görülmektedir.



**Şekil 4.68.** B1, B2 ve B3 katalizörlerinin reaksiyon sonrası azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri

Katalizörlerin yüzey alanları reaksiyon sonrasında 170-235 m<sup>2</sup>/g aralığında değişmektedir. İzotermeler reaksiyon sonrası yüzey alanlarının düşmesine bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Bazı gözeneklerin kokslaşma sonucu tıkanıp anlaşılmaktadır.

Şekil 4.69'da Ni içerikli katalizörlerin gözenek çapı dağılım eğrileri görülmektedir. Gözenek çaplarında bir miktar daralma görülmüş ve makro gözeneklerin oluştuğu gözlenmiştir.

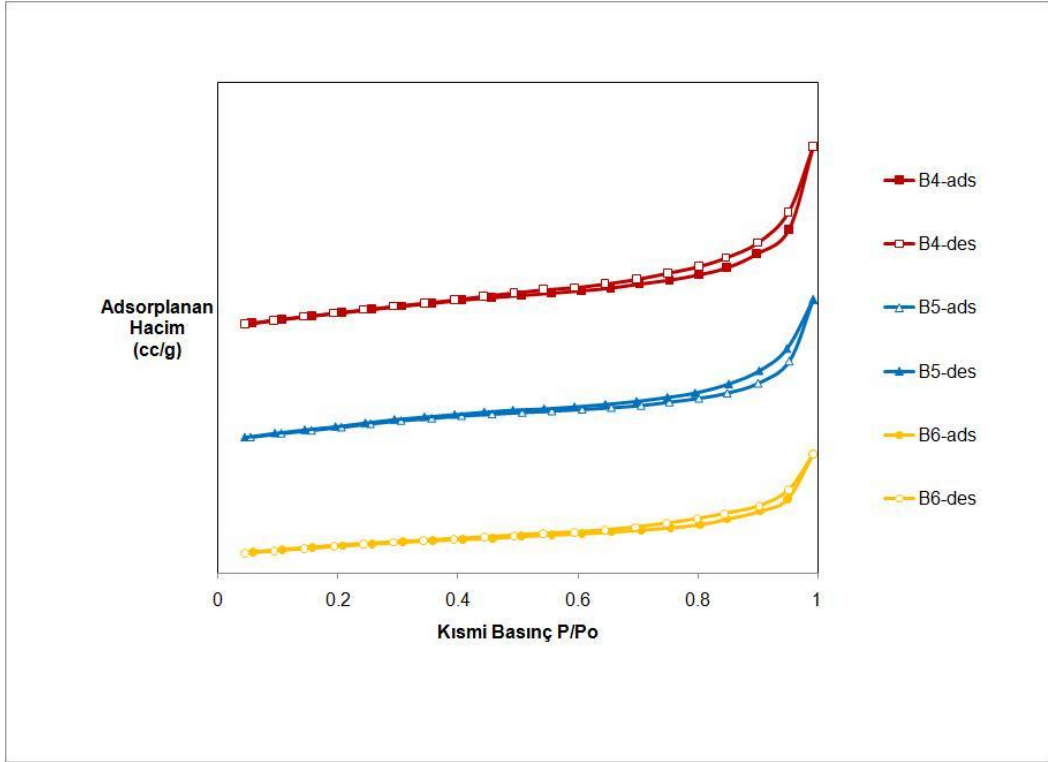


**Şekil 4.69.** B1, B2 ve B3 katalizörlerinin reaksiyon sonrası gözenek dağılım eğrileri.

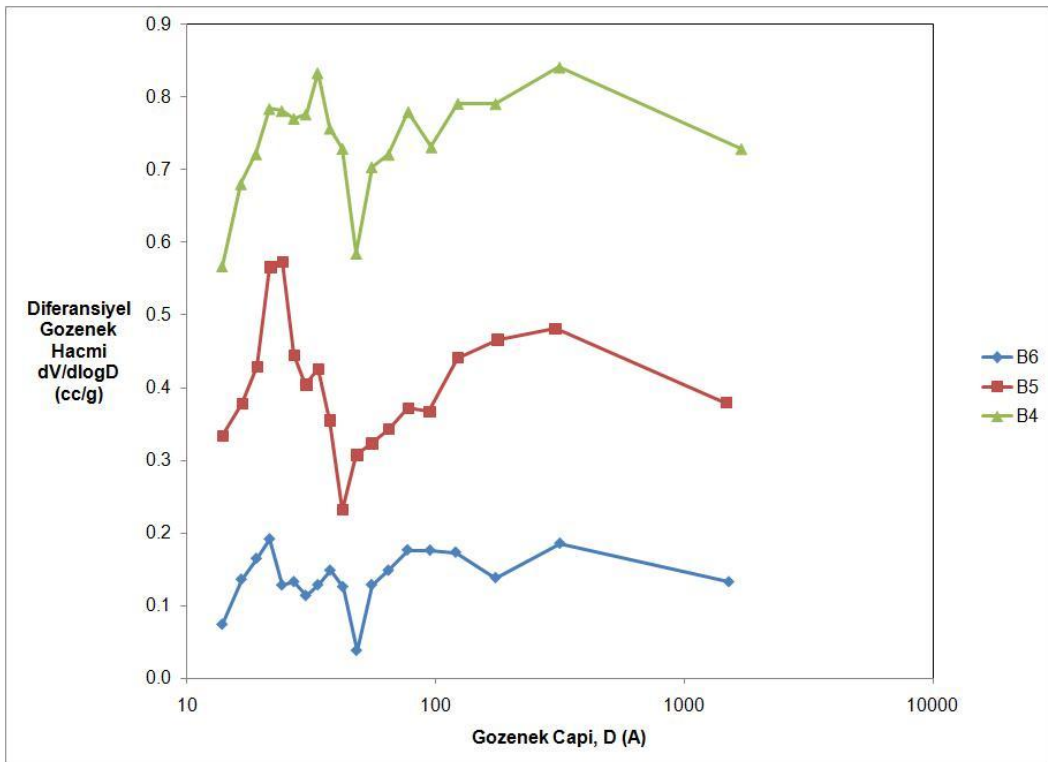
Şekil 4.70'de Pd-Ni içerikli katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerinin de reaksiyon sonrası Ni içerikli katalizörlerdeki gibi bir miktar değişime uğradıkları görülmüştür.

Şekil 4.71'de Pd-Ni içerikli katalizörlerin gözenek çapı dağılımlarının dar ve keskin olmadığı özellikle B6'nın gözenek çapının oldukça değiştiği görülmektedir. Tüm bu sonuçlar özellikle yüksek sıcaklıklarda oluşan kokun gözenekleri tıkadığını göstermektedir.

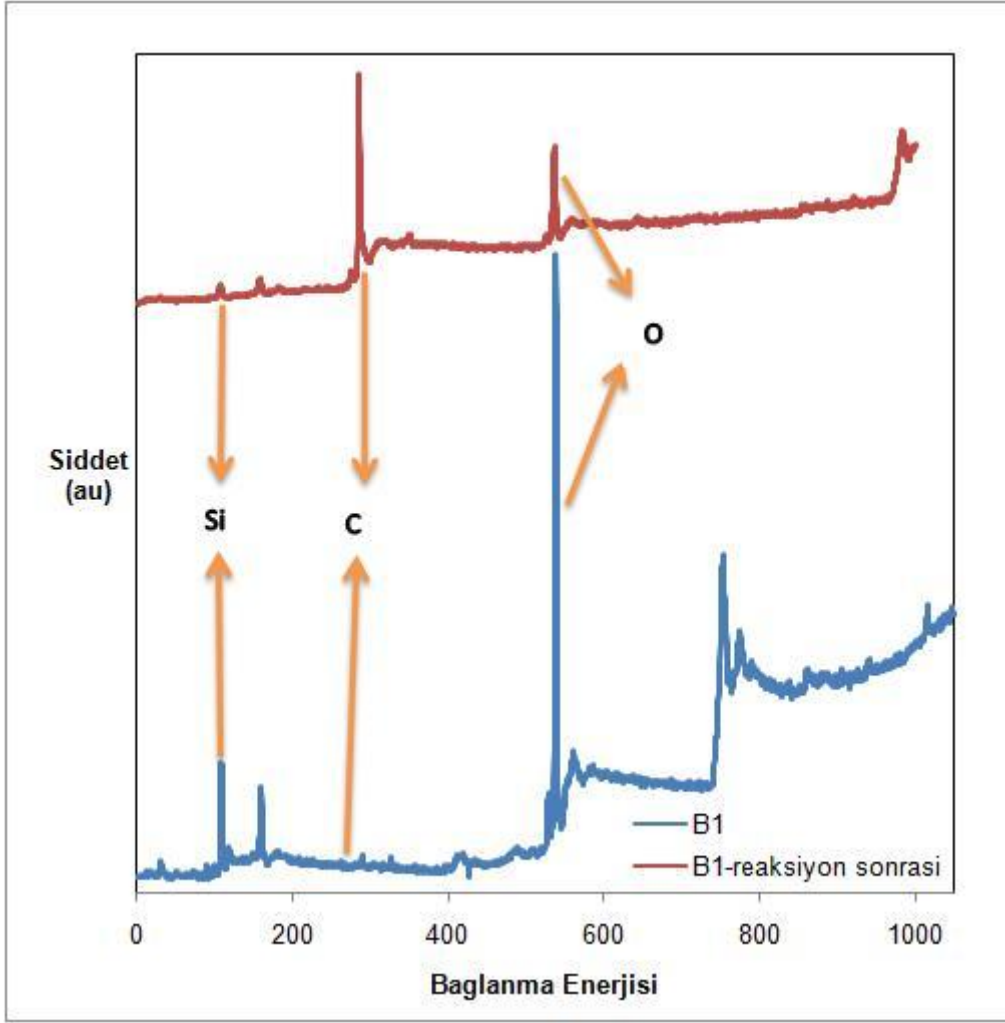
Kok oluşumu XPS analizleriyle de gözlenmiştir (Şekil 4.72). Karbona ait sinyalin reaksiyon sonrası büyüdüğü görülmüştür.



Şekil 4.70. B4, B5 ve B6 katalizörlerinin reaksiyon sonrası azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrileri



Şekil 4.71. B4, B5 ve B6 katalizörlerinin reaksiyon sonrası gözenek dağılım eğrileri



**Sekil 4.72.** B1 katalizörünün reaksiyon önce ve sonrası XPS desenlerinin karşılaştırılması.



## 5. SONUÇ

Bu projede Ni içerikli ve Ni-Pd içerikli MCM-41 yapısındaki mezogözenekli katalizörler emdirme yöntemiyle başarıyla sentezlenmişlerdir. Katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları sonucunda Ni ve Pd nano-kürelerinin sentezlenen SiO<sub>2</sub> yapısındaki mezogözenekli yapı içinde iyi bir dağılım gösterdikleri, bu katalizörlerin 2-4 nm çap aralığında düzenli bir gözenek yapısına sahip oldukları bulunmuştur. Katalizörlere yüklenen Ni ve Pd miktarının artmasıyla yüzey alanında bir düşüş olmakla birlikte içinde %16 Ni olacak şekilde hazırlanan katalizörün bile yüzey alanının 460 m<sup>2</sup>/g mertebesinde olduğu tesbit edilmiştir.

Sentezlenmiş olan Ni ve N-Pd içerikli MCM-41 yapısındaki katalizörlerin aktiviteleri metanın kuru reformlama ve etanolün su buharı reformlama reaksiyonlarında test edilmiştir. Sentezlenen bu katalizörler her iki reaksiyonda da yüksek aktivite vermişlerdir. Ni içerikli katalizörlere Pd eklenmesiyle metanın kuru reformlama reaksiyonunda kok oluşumu önemli oranda azalmış ve katalizörler çok daha kararlı bir aktiviteye ulaşmışlardır. Palladyum-nikel içerikli katalizörler özellikle yüksek sıcaklıklarda metan kuru reformlama reaksiyonunda çok yüksek aktivite göstermişlerdir. Bu reaksiyonda en yüksek aktiviteyi içinde Ni/Si ve Pd/Si mol oranları 0.11 ve 0.008 olan katalizör vermiş olup, bu katalizörle denge dönüşümüne yakın değerler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, hazırlanmış olan bu katalizörün metan kuru reformlama reaksiyonunda endüstriyel uygulama için çok ümit verici olduğunu göstermiştir. Bu reaksiyon ile, küresel ısınmanın önemli nedenleri arasında gösterilen metan ve karbon dioksitten sentez gazı üretimi ve üretilen bu sentez gazından da hidrojen eldesinin yüksek verimde üretimi mümkün görünmektedir.

Etanol-su buharı reformlama reaksiyonu sonucunda da Pd-Ni içerikli MCM-41 yapısındaki katalizörler yüksek hidrojen verimi vermişlerdir. Pd eklenmesi katalizörlerin düşük sıcaklıktaki aktivitesini önemli ölçüde artırmıştır. Ni/Si ve Pd/Si oranları 0.11 ve 0.008 olan katalizörle bir mol etanolün reaksiyona girmesiyle 350-400°C sıcaklık aralığında 5 mol üzerinde hidrojen üretilebildiği bulunmuş olup bu değer mümkün olabilecek maksimum verimin %80'i mertebesinde-dir. Reaksiyon sırasında karbon içerikli yan ürünler olarak yüksek sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, bu projede sentezlenen yeni katalizörlerin etanolün su buharı reformlama reaksiyonlarında da yüksek aktivite ve hidrojen verimi verdiğini göstermiş olup sonuçlar potansiyel endüstriyel uygulama açısından ümit vericidir.

## KAYNAKLAR

- ALBERTAZZI, S., Ganzeria, R., Gobbi, C., Lenarda, M., Mandreoli, M., Salatelli, E., Savini, P., Storaro, L., Vaccari, A., Hydrogenation of naphthalene on noble-metal containing mesoporous MCM-41 aluminosilicates, *J. Molec. Catal. A*, 200, 261, (2003).
- ARAUJO G.C., Lima S.M., Assaf J.M., Pena M.A., Fierro J.L.G., Rangel M.C., "Catalytic evaluation of perovskite-type oxide  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  in methane dry reforming", *Catal. Today*, 133/135, 124 (2008).
- CHANG J-S., Park S-E., Chon H., "Catalytic activity and coke resistance in the carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over zeolite-supported Ni catalysts", *Appl. Catal. A:Gen.*, 145(1-2), 111-124 (1996).
- CIESLA, U., Schüth, F., Review Ordered Mesoporous Materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 27, 131-149, (1999).
- CRISAFULLI C., Skire S., Minico S., Solarino L., "Ni-Ru bimetallic catalysts for the  $\text{CO}_2$  reforming of methane", *Appl. Catal. A: Gen.*, 225, 1-9, (2002).
- DAMYANOVA S., Bueno J.M.C., "Effect of  $\text{CeO}_2$  loading on the surface and catalytic behaviors of  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -supported Pt catalysts", *Appl. Catal/ A: Gen.*, 253, 135 (2003).
- DUAN, S., Senkan, S., Catalytic Conversion of Ethanol to Hydrogen Using Combinatorial Methods, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 6381-6386, (2005).
- FATSIKOSTAS, A. N., Verykios, X.E., Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts, *Journal of Catalysis*, 225, 439–452, (2004).
- FEIO L.S.F., Hori C.E., Damyanova S., Noronha F.B., Casinelli W.H., Marques C.M.P., Bueno J.M.C., "The effect of ceria content on the properties of  $\text{Pd/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for steam reforming of methane", *Applied Catal. A, General*, 316, 107-116, (2007).
- GHENO S.M., Damyanova S., Riguetto B.A., Marques C.M.P., Leite C.A.P., Bueno J.M.C., " $\text{CO}_2$  Reforming of  $\text{CH}_4$  over Ru/zeolite catalysts modified with Ti", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 198, 263 (2003).
- GRUBERT, G., Rathouski, J., Schulz-Ekloff, G., Wark, M., Zukal, A., Reducibility of vanadium oxide species in MCM-41, *Microporous Mesoporous Mater.* 22, 225-236, (1998).

GRÜN, M., Unger, K.K., Matsumoto, A., Tusutsumi, K., Novel route in the synthesis of MCM-41 containing framework aluminum and its characterization, *Microporous Mesoporous Mater.* 32 , 55-62, (1999).

GUCBİLMEZ, Y., Dogu, T., Balci, S., Vanadium Incorporated High Surface Area MCM-41 Catalysts, *Catal. Today.*, 100, 473-476, (2004).

GUO J., Lou H., Zheng X., "The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst", *Carbon*, 45, 1314-1321 (2007).

HOU Z., Chen P., Fang H., Zheng X., Yashima T., "Production of synthesis gas via methane reforming with CO<sub>2</sub> on noble metals and small amount of noble -(Rh-) promoted Ni catalyst, 31, 555-561, (2006).

JARONIEC, M.; Kruk, M.; Shin, H. J.; Ryoo, R.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O., Comprehensive Characterization of Highly Ordered MCM-41 Silicas Using Nitrogen Adsorption, Thermogravimetry, X-ray Diffraction, and Transmission Electron Microscopy, *Microporous Mesoporous Mater.*, 48, 127-134, (2001).

KRESGE, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S., Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid Crystal Template Mechanism, *Nature*, 359, 710 (1992).

LANG, N., Delichere, P., Tuel, A., Post-synthesis introduction of transition metals in surfactant-containing MCM-41 materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 56, 203, (2002).

LEE, J.H., Schmiege, S.J., Oh, S.H., Catalytic Reforming of Ethanol to Acetaldehyde for Lean-NO<sub>x</sub> Emission Control, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 6343, (2004).

LINDLAR, B; Kogelbauer, A; Kooyman, PJ; Prins, R , Synthesis of large pore silica with a narrow pore size distribution, *Microporous Mesoporous Mater.*, 44, 89 – 94, (2001).

LIU B.S., Au C.T., "Carbon deposition and catalyst stability over La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>/γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during CO<sub>2</sub> reforming of methane to syngas", 244, 181 (2003).

MARINO, F., Boveri, M., Baronetti, G., Laborde, M., Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol A mechanism proposal over copper–nickel catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 67 – 71, (2004).

MUKAINAKANO Y., Yoshida K., Okumura K., Kunimori K., Tomishige K., “Catalytic performance of QXAFS analysis of Ni catalysts modified with Pd for oxidative steam reforming of methane”, *Catal. Today*, 132, 101-108, (2008).

NI M., Leung Y.C., Leung M.K.H., “A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production” (rev), *Int. Jour. Hyd. En.*, 32, 3238-3247 (2007).

ØYE, G., Sjoblom, J., Stocker, M., Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range, *Advances in Colloid and Interface Science*, 89-90, 439-466, (2001).

PANPRANOT, J., Pattamakomsan, K., Goodwin, J.G., Prasertdam, A comparative study of Pd/SiO<sub>2</sub> and Pd/MCM-41 catalysts in liquid-phase hydrogenation, *Catal. Commun.*, 5, 583, (2004).

PAWELEC B., Damyanova S., Arishtirova K., Fierro J.L.G., Petrov L., “Structural and surface features of PtNi catalysts for reforming of methane with CO<sub>2</sub>”, *Applied Catal. A: General*, 323, 188-201, (2007).

PELLETIER L., Liu D.O.S., “Stable nickel catalysts with alumina-aluminum phosphate supports for partial oxidation and carbon dioxide reforming of methane”, *Appl. Catal. A: Gen.*, 317, 293 (2007).

POMPEO, F., Nichio, N.N., Feretti, O.A., Reasco, D., Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas, *Int. J. Hydrogen Energy*, 30, 1399, (2005).

POMPEO, F., Nichio, N.N., Gonzales, M.G., Montes, M., Characterization of Ni/SiO<sub>2</sub> and Ni/Li-SiO<sub>2</sub> catalysts for methane dry reforming, *Catal. Today.*, 107-108, 856, (2005).

ROSTRUPNIELSEN JR., Hansen J.H.B., “CO<sub>2</sub>-Reforming of Methane over Transition Metals”, *J. Catal.*, 144, 38-49 (1993).

SCHULZ-EKLOFF, G., Rathousky, J., Zukal, A., Mesoporous silica with controlled porous structure and regular morphology, *Int. J. Inorg. Mater.*, 1, 97, (1999).

SENER, C., Dogu, T., Dogu, G., Effects of Synthesis Conditions on the Structure of Pd Incorporated MCM-41 Type Mesoporous Nanocomposite Catalytic Materials with High Pd/Si Ratios, *Microporous Mesoporous Mater.* 94, 89-98, (2006).

SENER C., "Synthesis and characterization of Pd-MCM-41 type mesoporous nanocomposite materials", (Yüksek Lisans Tezi), Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2006).

TAKAHARA, I., Saito, M., Inaba, M., Murata, K., Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts, *Catal. Letters*, 105, 249-252, (2005).

TAKAHASHI, R., Sato, S., Sodeawa, T., Tomiyama, S., CO<sub>2</sub>-reforming of methane over Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst prepared by homogeneous precipitation in sol-gel-derived silica gel, *Appl. Catal. A. General*, 286, 146, (2005).

VELU, S., Suzuki, K., Vijayaraj, M., Barman, S., Gopinath, C.S., In situ XPS investigations of Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>ZnAl-mixed metal oxide catalysts used in the oxidative steam reforming of bio-ethanol, *Appl. Catal. B: Env.*, 55, 287, (2005).

VERYKIOS X.E., "Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen", *Int. Jour. Of Hyd. En.*, 28, 1045-1063 (2003).

YANG, H., Zhang, G., Hong, X., Zhu, Y., Dicyano-functionalized MCM-41 anchored-palladium complexes as recoverable catalysts for Heck reaction, *J. Molec. Catal. A*, 210, 143, (2004).

ZAKI, T., Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts, *J. Coll. Interface Sci.*, 284, 606-613, (2005).

ZHANG Z.L., Verykios X.E., "Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts", *Catal. Today*, 21: 589-595 (1994).

ZHU X., Huo P., Zhang Y., Cheng D., Liu C., "Structure and reactivity of plasma treated Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of methane", *Appl. Catal. B: Environ.* 81, 132 (2008).

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

<b>Proje No: 105M373</b>
<b>Proje Başlığı:</b> <b>Biyokütle Türevlerinden Hidrojen Üretimi İçin Yeni Katalizörler</b>
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b> <b>Prof. Dr. Timur Doğu (Proje Yürütücüsü)</b> <b>Prof. Dr. Gülşen Doğu (Araştırmacı)</b> <b>Canan Şener Martı (Araştırmacı)</b>
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> <b>Orta Doğu Teknik Üniversitesi – Kimya Mühendisliği Bölümü, İnönü Bulvarı 06531 Ankara</b> <b>Gazi Üniversitesi – Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Maltepe Ankara</b> <b>Sofya Kataliz Enstitüsü (Bulgaristan) - Acad. G. Bonchev, Str. block 11</b> <b>1113 Sofia, Bulgaria</b>
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b> <b>TÜBİTAK – Tunus Caddesi No:80 06100 Kavaklıdere/Ankara Türkiye</b> <b>Bulgaristan Bilimler Akademisi – 15 Noemvri Str. Sofia 1040 Bulgaria</b>
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> <b>01.09.2006-01.09.2009</b>
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b> Hidrojenin etanol-su buharı ve metan-karbon dioksit reaksiyonları ile üretiminde kullanılmak üzere projemizde geliştirilmiş olan Ni ve Ni-Pd içerikli, mezogözenekli MCM-41 yapısındaki yeni katalizörler her iki reaksiyonda da yüksek aktivite göstermişlerdir. Pd eklenmesiyle metanın kuru reformlama reaksiyonunda kok oluşumu önemli oranda azalmış ve katalizörler çok daha kararlı bir aktiviteye ulaşmışlardır. Bu katalizörle bir mol etanolün su buharı ile reaksiyonu sonucunda beş mol üzerinde hidrojen üretilebilmesi potansiyel endüstriyel uygulama açısından ümit vericidir.

**Anahtar Kelimeler:****Hidrojen, reformlama, metan, etanol, MCM-41, Pd-Ni katalizör****[Fikri Ürün Bildirim Formu](#) Sunuldu mu? Evet  Gerekli Değil** 

Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.

**Projeden Yapılan Yayınlar:**

Proje kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda baskıya girmiş iki adet uluslararası yayın bulunmaktadır. Etanol reformlama reaksiyon sonuçlarının rapor edildiği üçüncü bir makale hazırlanmış olup sunum aşamasındadır. Baskıya girmiş olan makaleler aşağıda belirtilmiştir.

1. Sener C., Arishtirova K., Nikolov R.N., Dogu T., Dogu G., Damyanova S., "MCM-41 Supported Ni Catalysts for Dry Reforming of Methane", Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Heron Press, Sofia, 355-362 (2008).
2. Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K., Fierro J.L.G., Sener C., Dogu T., "MCM-41 supported PdNi catalysts for dry reforming of methane", Applied Catalysis B: Environmental, in press (2009).

Projemiz kapsamından ulusal ve uluslararası kongrelerde sunulmuş bildiriler de aşağıda listelenmiştir.

1. Sener C., Arishtirova K., Nikolov R.N., Dogu T., Dogu G., Damyanova S., "MCM-41 Supported Ni Catalysts for Dry Reforming of Methane", Micro 2007, Varna (2008).
2. Sener Marti C., Arishtirova K., Nikolov R.N., Dogu T., Dogu G., Damyanova S., "Dry Reforming of Methane Over Pd-Ni-MCM-41 Dual Catalysis", 2. National Catalysis Congress (NCC-2), Erzurum, 2008.
3. Sener Marti C., Arishtirova K., Dogu T., Dogu G., Damyanova S., "Etanol-Su Buharı ve Metan-Karbon Dioksit Reaksiyonları ile Hidrojen Üretimi için Pd ve Ni İçerikli Mezo-Gözenekli Katalizörlerin Sentez ve Karakterizasyonu", 8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-8), Malatya, 2008.