

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Burçak KAYA

**BİYOKÜTLEDEN SULU FAZ REFORMLAMA İLE HİDROJEN ÜRETİMİ
İÇİN NANO KARBON/METAL KATALİZÖRLER GELİŞTİRİLMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2013

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOKÜTLEDEN SULU FAZ REFORMLAMA İLE HİDROJEN ÜRETİMİ
İÇİN NANO KARBON/METAL KATALİZÖRLER GELİŞTİRİLMESİ**

Burçak KAYA

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 25/03/2013 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Oktay ERBATUR
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Ramazan ESEN
ÜYE

.....
Doç. Dr. Sibel IRMAK
ÜYE

.....
Prof. Dr. E. Sultan GİRAY
ÜYE

.....
Doç. Dr. Belgin GÖZMEN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2010D19**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların
kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere
tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

BİYOKÜTLEDEN SULU FAZ REFORMLAMA İLE HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN NANO KARBON/METAL KATALİZÖRLER GELİŞTİRİLMESİ

Burçak KAYA

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman :Prof. Dr. Oktay ERBATUR
Yıl: 2013, Sayfa: 139
Jüri :Prof. Dr. Oktay ERBATUR
:Prof. Dr. Ramazan ESEN
:Prof. Dr. E. Sultan GİRAY
:Doç Dr. Sibel IRMAK
:Doç. Dr. Belgin GÖZMEN

Bu çalışma biyokütle hidrolizatlarının hidrojen gazı üretimi amacıyla sulu faz reformlama tekniği ile gazlaştırılması için etkili katalizörler geliştirilmesi üzerine tasarlanmıştır. Çalışmada süperkritik karbondioksit ortamında yükleme ve impregnasyon yöntemleri ile çeşitli destek materyalleri üzerine (aktif karbon, titanyum dioksit, alümina, tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüpler, grafen oksit, tungsten oksit-zirkonyum oksit, süperdarco karbon, demiroksit ve gözenekli karbon) nanometaller (Pt,Ni,Ru,Sn) yüklenerek aktif mono ve çoklu metalik katalizörler geliştirilmiştir. Bu katalizörlerin buğday samanı hidrolizatı ve glukoz çözeltisinin sulu faz reformlamasındaki aktivitesi ve hidrojen gazı seçiciliği araştırılmıştır. Destek materyalleri üzerine yüklenen metal miktarı indüklenmiş plazma tekniği (ICP) ile belirlenirken, katalizörlerin yapısal karakterizasyonunda X-ışını kırınımı cihazı (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon tekniği kullanılmıştır. Buğday samanı subkritik su koşullarında hidroliz edildikten sonra, hidrolizat çözeltisinin gazlaştırılması bench reaktörde, 250°C' de gerçekleştirilmiştir. Gaz ürünleri gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir. Biyokütle hidrolizatının gazlaştırılmasında en yüksek aktivite ve H_{2(g)} seçiciliği süperkritik ortamda yükleme tekniği kullanılarak hazırlanan karbon destekli Pt katalizörlerle sağlanmıştır. Katalizörsüz deneylerde oluşan gaz hacmi 12.0 ml iken, katalizörlü deneylerde 16.5-99.0 ml arasında değişen gaz karışımları elde edilmiştir. Oluşan gazların kompozisyonları H₂, CO, CO₂,CH₄' ten meydana gelmiştir.

Anahtar Kelimeler: Buğday samanı, sulu faz reformlama, destekli katalizör, süperkritik ortamda yükleme yöntemi, impregnasyon.

ABSTRACT

PhD THESIS

DEVELOPING NANO CARBON/METAL CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM BIOMASS BY USING AQUEOUS PHASE REFORMING TECHNIQUE

Burçak KAYA

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Supervisor :Prof. Dr. Oktay ERBATUR

Year: 2013, Pages: 139

Jury :Prof. Dr. Oktay ERBATUR

:Prof. Dr. Ramazan ESEN

:Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

:Assoc. Prof. Dr. Sibel IRMAK

:Assoc. Prof. Dr. Belgin GÖZMEN

The present study was designed to develop active catalysts for use in Aqueous Phase Reforming (APR) of biomass hydrolysates to produce hydrogen gas. Active mono and multiple-metallic reforming catalysts made of nanometals (Pt,Ni,Ru,Sn) doped by using supercritical carbon dioxide deposition and wetness impregnation techniques on various supports (activated carbon, titanium dioxide, alumina, single-walled and multi-walled carbon nanotubes, graphene oxide, tungsten oxide-zirconium oxide, superdarco carbon, iron oxide and porous carbon) have been developed in this study. The activity and $H_{2(g)}$ selectivity of these catalysts in aqueous phase reforming of wheat straw hydrolysate and glucose solution has been investigated. The amount of metal on supports were determined by inductively coupled plasma technique (ICP), the structural characterization of catalysts were investigated by using X-Ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) and N_2 adsorption/desorption technique. After hydrolysis of wheat straw in subcritical water, the gasification of hydrolysate solution carried out in a bench reactor at 250°C. All gaseous products were analyzed by gas chromatography. The highest activity and $H_{2(g)}$ selectivity was obtained when carbon supported Pt catalysts prepared by using supercritical deposition technique were used in gasification of biomass hydrolysate. The gas mixture produced reached up 12.0 ml in absence of catalyst while it varied between 16.5-99.0 ml in presence of a catalyst that composed of H_2 , CO, CO_2 and CH_4 gases.

Key Words: Wheat straw, aqueous phase reforming, supported catalyst, supercritical deposition technique, impregnation.

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, doktora çalışmam için gerekli tüm laboratuvar imkânlarını sunan ve bana daima yol gösteren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Oktay Erbatur' a, tecrübe ve bilgi birikimlerinden faydalandığım değerli hocalarım Doç. Dr. Arif HASANOĞLU ve Doç. Dr. Sibel IRMAK' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında benden destek ve yardımlarını esirgemeyen sevgili analitik grubu çalışma arkadaşlarım Bahar Meryemoğlu, Tuğba Baycan, Mehtap Kurtuluş, Açelya Seçer Ateş, Ezgi Canbolat ve Evren Erikli' ye teşekkür ederim.

Teknik konularda yardımlarını esirgemeyen Dr. Osman Malik Atanur ve Uzman Serkan Karaca' ya çok teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatım süresince beni hep destekleyen, maddi ve manevi fedakârlıkları ile bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan canım ailem; babam Maksut Kaya, annem Sevim Kaya ve sevgili kardeşim Burcu Kaya' ya teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmam süresince 2211-Yurtiçi Doktora Bursu Programı ile bana maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TUBİTAK)' na ve katkılarından dolayı Ç.Ü. Araştırma Projeleri Birimi ve UNIDO-ICHET ' e teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR	XVI
1. GİRİŞ	1
1.1. Dünya Enerji Kaynakları ve Kullanımları	1
1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Dünya ve Türkiye'deki Kullanımı	3
1.3. Hidrojen Enerjisi	5
1.4. Biyokütle ve Biyokütle Enerjisi	7
1.5. Lignoselülozik Materyalin (Buğday Samanı) Kimyasal Yapısı	8
1.6. Sulu Faz Reformlaması Tekniği (Aqueous Phase Reforming, (APR))	12
1.7. Biyokütlenin Sulu Faz Reformlaması Çalışmaları ve Kullanılan Katalizörlerin Özellikleri	13
1.8. Bimetalik Katalizörler	21
1.9. Katalizör	24
1.10. Katalizörlerin Karakterleri	24
1.11. Katalitik Etkime Mekanizması	25
1.12. Katalizörlerin Sınıflandırılması	26
1.12.1. Homojen Katalizörler	26
1.12.2. Heterojen Katalizörler	27
1.12.3. Biyokatalizörler	27
1.13. Katalizörlere Ait Bazı Terimler	28
1.14. Katalizörlerin Deaktivasyonu	30
1.15. Destekli Metal Katalizör Hazırlanmasında Kullanılan Destek Materyalleri	30
1.15.1. Aktif Karbon	31

1.15.2. Karbon Siyahı (Carbon Black)	33
1.15.3. Grafit ve Grafitlenmiş Materyaller	33
1.15.4. Mezo Gözenekli Karbon Yapılar	34
1.15.5. Karbon Jeller	34
1.15.6. Karbon Nanotüpler	35
1.16. Karbon Destek Materyallerinin Bazı Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	36
1.17. Başlıca Destekli Metal Katalizör Hazırlama Yöntemleri	37
1.17.1. İmpregnasyon Yöntemi	37
1.17.2. Deposition-Precipitation (Yüklenme-Çökme) Yöntemi	38
1.17.3. Süperkritik Akışkan Kullanımı Yöntemi (Chemical Fluid Deposition)	38
1.17.4. Kimyasal Buhar Depolama Yöntemi (Chemical Vapour Deposition)	40
1.17.5. Sol-Jel Yöntemi	41
1.18. Destekli Metal Katalizörlerin Hazırlanmasında Kullanılan İndirgeme Yöntemleri	41
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	43
3. MATERYAL VE METOD	51
3.1. Materyal	51
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	51
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler	52
3.2. Metod	53
3.2.1. Ticari Olmayan Destek Materyallerinin Hazırlanması	53
3.2.1.1. Grafen Oksit Hazırlanması	53
3.2.1.2. WO ₃ -ZrO ₂ Hazırlanması	53
3.2.1.3. Gözenekli Karbon Yapıların Hazırlanması	54
3.2.1.4. Fe ₃ O ₄ (Magnetit) Hazırlanması	54
3.2.2. Destekli Reformlama Katalizörü Hazırlama Çalışmaları	55
3.2.2.1. Süperkritik Ortamda Yükleme Yöntemi	55
3.2.2.2. İmpregnasyon Yöntemi	55

3.2.3. Biyokütle Hidrolizi ve Sulu Faz Reformlama Deneyleri	56
3.2.3.1. Biyokütlenin Elementel Analizi	56
3.2.3.2. Biyokütle Hidrolizi.....	57
3.2.3.3. Hidroliz Çözeltisinin Hazırlanan Refomlama Katalizörleri ile Gazlaştırılması ve Gaz Analizleri	58
3.2.3.4. Hidroliz Çözeltilerinin TOC, HPLC, GC-MS ve F-TIR Analizleri.....	59
3.2.4. Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları	61
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	63
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Analizleri	63
4.1.1. Monometalik, Farklı Destekli Platin Katalizörlerinin XRD Analizleri.....	63
4.1.2. Monometalik, Farklı Destekli Platin Katalizörlerinin TEM Analizleri.....	69
4.1.3. Monometalik Farklı Destekli Platin Katalizörlerinin ICP Analizleri.....	74
4.1.4. Monometalik Farklı Destekli Platin Katalizörlerinin Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Analizleri	75
4.1.5. Pt ile Diğer Metallerin (Ni,Sn,Ru) Kombinasyonları Kullanılarak Hazırlanan Çoklu Metal İçerikli Destekli Katalizörlerin XRD Analizleri.....	76
4.1.6. Pt ile Diğer Metallerin (Ni,Sn,Ru) Kombinasyonları Kullanılarak Hazırlanan Çoklu Metal İçerikli Destekli Katalizörlerin TEM Analizleri.....	78
4.1.7. Pt ile Diğer Metallerin (Ni,Sn,Ru) Kombinasyonları Kullanılarak Hazırlanan Çoklu Metal İçerikli Destekli Katalizörlerin ICP Analizleri.....	81
4.1.8. Pt ile Diğer Metallerin (Ni,Sn,Ru) Kombinasyonları Kullanılarak Hazırlanan Çoklu Metal İçerikli Destekli Katalizörlerin Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analizleri	82
4.1.9. Karbon Destek Materyallerinin FTIR Analizleri.....	83

4.2. Katalizörlerin Gazlaştırma Etkinliklerinin Kıyaslanması	84
4.2.1. Buğday Samanı Hidrolizatının Monometalik Destekli Platin Katalizörleri ile Gazlaştırılması	84
4.2.2. Buğday Samanı Hidrolizatının Çoklu Metal İçerikli Destekli Katalizörler ile Gazlaştırılması	89
4.2.3. Model Bileşik Olarak Glukoz Çözeltisinin Buğday Samanı Hidrolizatının Monometalik Destekli Platin Katalizörleri ile Gazlaştırılması	92
4.2.4. Model Bileşik Olarak Glikoz Çözeltisinin Çoklu Metal İçerikli Destekli Katalizörler ile Gazlaştırılması	95
4.2.5. TOC Analizi.....	98
4.2.6. Polisakkarit Analizi	103
4.2.7. İnfrared Spektrumları.....	104
4.2.8. Şeker Alkollerı Analizi	107
4.2.9. GC-MS Analizi.....	108
4.3. Destekli Reformlama Katalizörlerinin Hazırlanmasında Kullanılan Yükleme ve İndirgeme Metodlarının Karşılaştırılması	110
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	119
KAYNAKLAR	127
ÖZGEÇMİŞ	139

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Enerji kaynaklarının dünya enerji arzındaki payları (Kum, 2009).....	3
Çizelge 1.2. Bazı lignoselülozik materyallerin bileşimleri	10
Çizelge 3.1. Buğday samanının elementel analizi sonuçları	56
Çizelge 4.1. Süperkritik ortamda destek materyaline yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanmış monometalik katalizörlerin ICP sonuçları.....	74
Çizelge 4.2. İmpregnasyonla yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanmış monometalik katalizörlerin ICP sonuçları.....	74
Çizelge 4.3. Farklı destek materyalleri üzerine süperkritik ortamda yükleme-termal indirgeme yöntemiyle Pt yüklenerek hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları	75
Çizelge 4.4. Farklı destek materyalleri üzerine impregnasyonla yükleme-termal indirgeme yöntemiyle Pt yüklenerek hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları.....	76
Çizelge 4.5. İmpregnasyonla yükleme-NaBH ₄ ile indirgeme yöntemiyle hazırlanmış çoklu metal içerikli, aktif karbon ve çok duvarlı karbon nanotüp destekli katalizörlerin ICP sonuçları	82
Çizelge 4.6. İmpregnasyonla yükleme-NaBH ₄ ile indirgeme yöntemiyle hazırlanmış çoklu metal içerikli, aktif karbon ve çok duvarlı karbon nanotüp destekli katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları	83
Çizelge 4.7. Buğday samanı hidrolizatının süperkritik ortamda yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanan farklı destekli platin katalizörlerle sulu faz reformlaması sonuçları	85
Çizelge 4.8. Buğday samanı hidrolizatının impregnasyonla yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerle sulu faz reformlaması sonuçları.....	89
Çizelge 4.9. Buğday samanı hidrolizatının impregnasyonla yükleme-NaBH ₄ indirgeme yöntemiyle hazırlanan aktif karbon destekli bimetalik ve trimetalik katalizörlerle sulu faz reformlaması sonuçları.....	90

Çizelge 4.10. Buğday samanı hidrolizatının impregnasyonla yükleme- NaBH_4 indirgeme yöntemiyle hazırlanan çok duvarlı karbon nanotüp destekli bimetallik ve trimetallik katalizörlerle sulu faz reformlaması sonuçları	91
Çizelge 4.11. Glukoz çözeltisinin süperkritik ortamda yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanan monometallik Pt katalizörleriyle sulu faz reformlaması sonuçları	93
Çizelge 4.12. Glukoz çözeltisinin impregnasyonla yükleme-termal indirgeme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerle sulu faz reformlaması.....	95
Çizelge 4.13. Glukoz çözeltisinin impregnasyonla yükleme- NaBH_4 indirgeme yöntemiyle hazırlanan aktif karbon destekli bimetallik ve trimetallik katalizörlerle sulu faz reformlaması sonuçları	96
Çizelge 4.14. Glukoz çözeltisinin impregnasyonla yükleme- NaBH_4 indirgeme yöntemiyle hazırlanan çok duvarlı karbon nanotüp destekli bimetallik ve trimetallik katalizörlerle sulu faz reformlaması sonuçları.....	97
Çizelge 4.15. Buğday samanı hidrolizatının süperkritik ortamda yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanan, gazlaştırma aktiviteleri yüksek monometallik, destekli platin katalizörler ile gazlaştırması sonrası geriye kalan çözeltinin polisakkarit içeriği	104
Çizelge 4.16. Hidrolizat çözeltisi ve gazlaştırma sonrası çözeltilerin şeker alkollerini analizi sonuçları.....	107
Çizelge 4.17. Buğday samanının 250°C ' de hidrolizi sonucu elde edilen çözeltideki başlıca parçalanma ürünleri.....	108
Çizelge 4.18. İmpregnasyon ve süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yöntemleri ve ardından üç farklı indirgeme metodu kullanılarak hazırlanmış Pt-AC katalizörleri ICP sonuçları	111
Çizelge 4.19. Pt-AC katalizörlerinin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları	111
Çizelge 4.20. Buğday samanı hidrolizatının impregnasyon ile yükleme yapıp sonrasında üç farklı indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanan Pt-AC katalizörü ile sulu faz reformlaması	114

Çizelge 4.21. Buğday samanı hidrolizatının süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yapıp sonrasında üç farklı indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanan Pt-AC katalizörü ile sulu faz reformlaması. .115	
Çizelge 4.22. Glukoz çözeltisinin (4000 mg/L) impregnasyon ile yükleme yapılıp sonrasında üç farklı indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanan Pt-AC katalizörü ile sulu faz reformlaması..... .116	
Çizelge 4.23. Glukoz çözeltisinin (4000 mg/L) süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yapıp sonrasında üç farklı indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanan Pt-AC katalizörü ile sulu faz reformlaması 117	

Şekil 1.1. Dünya birincil enerji tüketimi kaynaklar bazında (BP Statistical World Review of Energy, Haziran 2010).....	1
Şekil 1.2. Türkiye birincil enerji tüketimi kaynaklar bazında TMMOB, 2012).....	3
Şekil 1.3. Dünya elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı (E.İ.E.İ., 2012).....	4
Şekil 1.4. Türkiye elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı (E.İ.E.İ., 2012).....	5
Şekil 1.5. Lignoselülozik biyokütlenin yapıtaşları; selüloz, lignin ve hemiselüloz (Alonso ve ark.,2012)	9
Şekil 1.6. Etilen glikolün hidrojen üretimi amacıyla sulu faz reformlaması sonucu gerçekleşen tepkime mekanizmaları (Davda ve ark., 2005).....	15
Şekil 1.7. Glikoz, sorbitol ve gliserolün sulu faz reformlamasındaki tepkimeler (Davda ve ark., 2005, Alonso ve ark., 2012)	20
Şekil 1.8. Katalizörlü ve katalizörsüz yürütülen bir kimyasal reaksiyondaki aktivasyon enerjilerinin (E_e' ve E_e) farklılığı.....	26
Şekil 1.9. Süperkritik akışkan kullanımı yöntemi ile nano partikül yükleme ve impregnasyon şeması (Zhang ve Erkey, 2006).....	38
Şekil 1.10. CO_2 ' ye ait basınç- sıcaklık diyagramı (Sears ve ark. 1991; Saus ve ark., 1993; Atanur 2007' den).....	39
Şekil 1.11. CVD yönteminde tanecik oluşum aşamaları.....	40
Şekil 3.1. Gazlaştırmada kullanılan yüksek basınç-yüksek sıcaklık reaktörü ve gaz kromatografisi cihazı	59
Şekil 4.1. (a) Gözenekli karbon yapı (PC), (b) Tek duvarlı karbon nanotüp (single-walled, SWCNT), (c) çok duvarlı karbon nanotüp (multi-walled, MWCNT) (d) aktif karbon (AC) (e) grafen oksit (GO) (f) superdarco karbon (SD) (g) tungsten oksit-zirkonyum oksit (WO_3-ZrO_2) (h) γ -alümina ($\gamma-Al_2O_3$) (i) titanyumdioksit (TiO_2) (j) demiroksit (nano- Fe_3O_4) destek materyallerine süperkritik ortamda yükleme-termal indirgeme yöntemi ile Pt yüklenerek hazırlanan katalizörlerin XRD analiz sonuçları.....	67

Şekil 4.2. AC, TiO ₂ ve PC ve üzerine impregnasyonla yükleme-termal indirgeme yöntemiyle Pt yüklenerek hazırlanan katalizörlerin karşılaştırılmış XRD analiz sonuçları	68
Şekil 4.3. Farklı destek materyalleri üzerine süperkritik karbondioksit ortamında yükleme-termal indirgeme yöntemiyle platin metali yüklenerek hazırlanan katalizörlerin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri ve yüklenen metalin partikül boyutları (a) Pt-AC (b) Pt-SWCNT (c) Pt-TiO ₂ (d) Pt- γ -Al ₂ O ₃ (e) Pt-MWCNT (f) Pt-MWCNT APR sonrası.....	71
Şekil 4.4. Farklı destek materyalleri üzerine impregnasyonla yükleme-termal indirgeme yöntemiyle metal yüklenerek hazırlanan katalizörlerin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri ve yüklenen metallerin partikül boyutları (a) Pt-AC (b) Pt-TiO ₂ (c) Pt- γ -Al ₂ O ₃	73
Şekil 4.5. (a) Aktif karbon ve (b) çok duvarlı karbon nanotüp (multi-walled, MWCNT) üzerine %10 metal yüklü olacak şekilde impregnasyonla yükleme-NaBH ₄ indirgeme yöntemiyle hazırlanmış bimetalik ve trimetalik katalizörlerin XRD analiz sonuçları	77
Şekil 4.6. İmpregnasyonla yükleme-NaBH ₄ indirgeme yöntemiyle hazırlanmış, çoklu metal içerikli aktif karbon destekli katalizörlerin yüksek çözünürlüklü TEM fotoğrafları (a) Pt-AC (b) PtNi-AC (c) PtRu-AC (d) PtSn-AC (e) PtNiSn-AC.....	79
Şekil 4.7. İmpregnasyonla yükleme-NaBH ₄ indirgeme yöntemiyle hazırlanmış çoklu metal içerikli, çok-duvarlı karbon nanotüp destekli katalizörlerin yüksek çözünürlüklü TEM fotoğrafları (a) Pt-MWCNT (b) PtNi-MWCNT (c) PtRu-MWCNT (d) PtSn-MWCNT (e) PtNiSn-MWCNT	80
Şekil 4.8. Karbon yapıdaki destek materyallerinin karşılaştırılmış FTIR spektrumları.....	84

Şekil 4.9. Buğday samanı hidrolizatının süperkritik ortamda yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanan farklı destekli platin katalizörlerle sulu faz reformlaması öncesi ve sonrası sulu çözeltideki TOC değerlerinin karşılaştırılması.....	98
Şekil 4.10. Glukoz çözeltisinin süperkritik ortamda yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanan farklı destekli platin katalizörlerle sulu faz reformlaması öncesi ve sonrası sulu çözeltideki TOC değerlerinin karşılaştırılması	100
Şekil 4.11. Buğday samanı hidrolizatının impregnasyonla yükleme-NaBH ₄ indirgeme yöntemiyle hazırlanan aktif karbon destekli bimetalik ve trimetalik katalizörlerle sulu faz reformlaması öncesi ve sonrası sulu çözeltideki TOC değerlerinin karşılaştırılması	101
Şekil 4.12. Glukoz çözeltisinin impregnasyonla yükleme-NaBH ₄ indirgeme yöntemiyle hazırlanan aktif karbon destekli bimetalik ve trimetalik katalizörlerle sulu faz reformlaması öncesi ve sonrası sulu çözeltideki TOC değerlerinin karşılaştırılması	101
Şekil 4.13. Buğday samanı hidrolizatının impregnasyonla yükleme-NaBH ₄ indirgeme yöntemiyle hazırlanan çok duvarlı karbon nanotüp destekli bimetalik ve trimetalik katalizörlerle sulu faz reformlaması öncesi ve sonrası sulu çözeltideki TOC değerlerinin karşılaştırılması ..	102
Şekil 4.14. Glukoz çözeltisinin impregnasyonla yükleme-NaBH ₄ indirgeme yöntemiyle hazırlanan çok duvarlı karbon nanotüp destekli bimetalik ve trimetalik katalizörlerle sulu faz reformlaması öncesi ve sonrası sulu çözeltideki TOC değerlerinin karşılaştırılması.....	103
Şekil 4.15. Hidroliz çözeltisi ve gazlaştırma sonrası çözeltilerin FTIR spektrumları.....	106
Şekil 4.16. Buğday samanı hidrolizat çözeltisinin 250°C’ de Pt-AC, Pt-SWCNT, Pt-MWCNT, Pt-GO, Pt-Superdarco katalizörleri ile yapılan gazlaştırılması sonucu geriye kalan hidrolizatın GC-MS kromatogramı	109

Şekil 4.17. Aktif karbon üzerine impregnasyon yöntemi ile platin yüklenmiş ve üç farklı indirgeme yöntemi ile indirgeme yapılarak hazırlanmış Pt-AC katalizörlerinin XRD analiz sonuçları	112
Şekil 4.18. Aktif karbon üzerine süperkritik ortamda yükleme yöntemi ile platin yüklenmiş ve üç farklı indirgeme yöntemi ile indirgeme yapılarak hazırlanmış Pt-AC katalizörlerinin XRD analiz sonuçları.....	113

SİMGELER VE KISALTMALAR

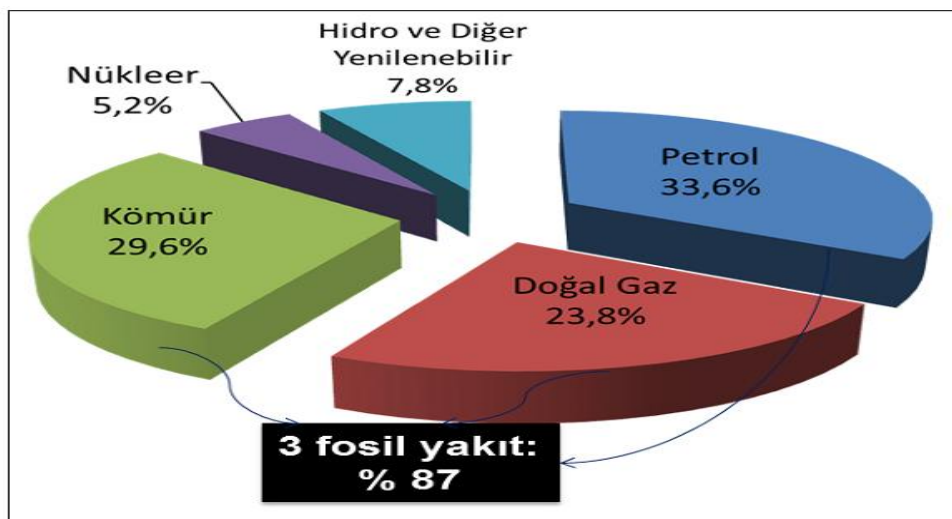
AC	: Aktif Karbon
SWCNT	: Tek-Duvarlı Karbon Nanotüp
MWCNT	: Çok-Duvarlı Karbon Nanotüp
GO	: Grafen Oksit
PC	: Porous Carbon (Gözenekli Karbon)
SD	: Superdarco Karbon
C	: Karbon
Ni	: Nikel
Pt	: Platin
Ru	: Rutenyum
Sn	: Kalay
FTIR	: Fourier Transformed Infrared
XRD	: X-Ray Diffraction (X Işını Difraktometresi)
ICP	: Inductively Coupled Plasma (Endüktif eşleşmiş plazma)
GC	: Gas Chromatography (Gaz Kromatografisi)
GC-MS	: Gas Chromatography- Mass Spectrometry
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography
TOC	: Toplam organik karbon
TCD	: Thermal Conductivity Detector (Termal İletkenlik Dedektör)
TEM	: Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskop)
APR	: Aqueous Phase Reforming (Sulu Faz Reformlama)

1. GİRİŞ

Hayatımızda önemli bir yeri olan enerji hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerin en önemli ihtiyacı haline gelmiş bununla birlikte enerji üretim ve tüketimi ülkelerin gelişmişlik derecesini belirleyen bir ölçüt olarak ortaya çıkmıştır. Dünya nüfusunun hızla artışı karşısında insan gereksinimlerinin yükselmesi neticesinde ülkelerin hem pahalı olmayan hem de bol enerji kaynaklarına ihtiyacı günden güne artış göstermektedir.

1.1. Dünya Enerji Kaynakları ve Kullanımları

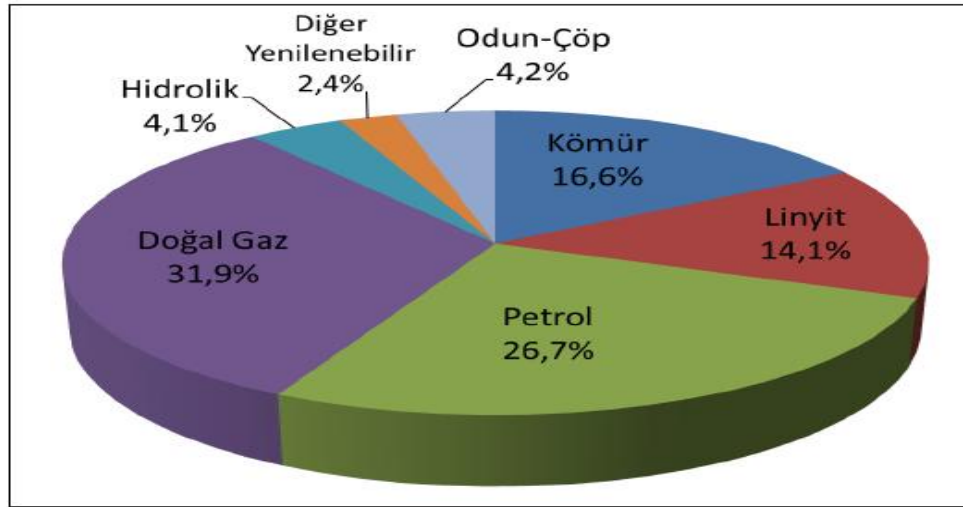
Günümüzün enerji kaynakları yenilenemeyen (tükenebilir) enerji kaynakları (kömür, petrol, doğal gaz ve nükleer enerji) ve yenilenebilen enerji kaynakları (odun, biyokütle, jeotermal enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrojen enerjisi, hidrolik enerji, gel-git ve dalga enerjisi) şeklinde sınıflandırılmaktadır. Dünya enerji üretiminde öncelikli kaynaklar fosil enerji kaynaklarıdır. Şekil 1.1’ de görüldüğü üzere, dünyanın en çok kullanılan enerji kaynağı petroldür. İkinci sırada kullanımı gittikçe azalan maden kömürü ve üçüncü sırada üretim ve tüketimi hızla artan doğal gaz bulunmaktadır.



Şekil 1.1. Dünya birincil enerji tüketimi kaynaklar bazında (BP Statistical World Review of Energy, Haziran 2010; TMMOB, 2012’ den)

Dünyamızda enerji ihtiyacı her yıl yaklaşık %4-5 oranında artmakta iken bu ihtiyacı karşılayan fosil yakıt rezervi ise, çok daha hızlı bir şekilde azalmaktadır. En iyimser tahminler bile, 100 yıllık bir süre sonunda petrol rezervlerinin büyük ölçüde tükeneceğini ve ihtiyacı karşılayamayacağını göstermektedir. Kömür ve doğal gaz için de benzer bir durum söz konusudur. Enerji gereksinimini karşılamada öncelikli kaynak olan fosil yakıtların kullanımıyla atmosfere önemli miktarlarda kükürtdioksit, karbondioksit, metan ve nitrikoksit gibi gazlar salınmakta, bunlardan kükürtdioksit asit yağmurlarına yol açarken karbondioksit ve diğer sera gazları atmosferin ısınmasına yol açmakta ve iklim değişikliğine neden olmaktadır. Nükleer enerji ise gelecek için bir ümit kaynağı olarak görülsede, termal veriminin çok düşük olması, kontrol altına alınma güçlüğü ve canlı dünyası açısından oldukça zehirli olan radyasyon atıkları için henüz güvenli bir çözümün getirilmemiş olması gibi dezavantajları bu enerji kaynağını ideal olmaktan uzaklaştırmaktadır (Maraş, 2005). Gerek “sürdürülebilirlik” sorunu gerekse “küresel ısınma ve iklim değişikliği” sorunu, enerji kaynakları ve bunların kullanımı ile ilgili temel sorunlardır. Petrol, kömür, doğal gaz ve nükleer enerji gibi konvansiyonel enerji kaynaklarına, hem yenilenebilir olmayışları hem de olumsuz çevresel etkileri nedeniyle, geleceğin enerji kaynakları olarak bakılamamaktadır. Bu nedenle, yeni ve alternatif enerji arayışları hız kazanmıştır. Söz konusu arayışların ve bu konudaki çalışmaların odaklandığı en önemli alan Enerji Bakanlığının "Doğanın kendi evrimi içinde bir sonraki gün aynen mevcut olabilen enerji kaynağı" olarak tanımladığı “yenilenebilir enerji” kaynaklarıdır.

Türkiye’deki enerji kaynaklarının kullanımına bakıldığında 2010 yılı Türkiye toplam birincil enerji tüketimi 109.3 MTEP (Milyon Ton Esdeger Petrol) olarak gerçekleşmiştir. Tüketicinin %89.3’lük kısmını fosil yakıtlar oluşturmaktadır. Geriye kalan 10.7’lik kısmı yenilenebilir enerji kaynaklardan karşılanmıştır (TMMOB, 2012).



Şekil 1.2. Türkiye birincil enerji tüketimi kaynaklar bazında (TMMOB, 2012)

1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Dünya ve Türkiye'deki Kullanımı

En fazla bilinen ve en hızlı büyüme kaydeden, ülkelere sürdürülebilir kalkınmayı sağlamada yardımcı olacak yenilenebilir enerji kaynakları, güneş, rüzgar, su enerjisi ve biyokütle kaynaklarıdır. (Savin, 2003).

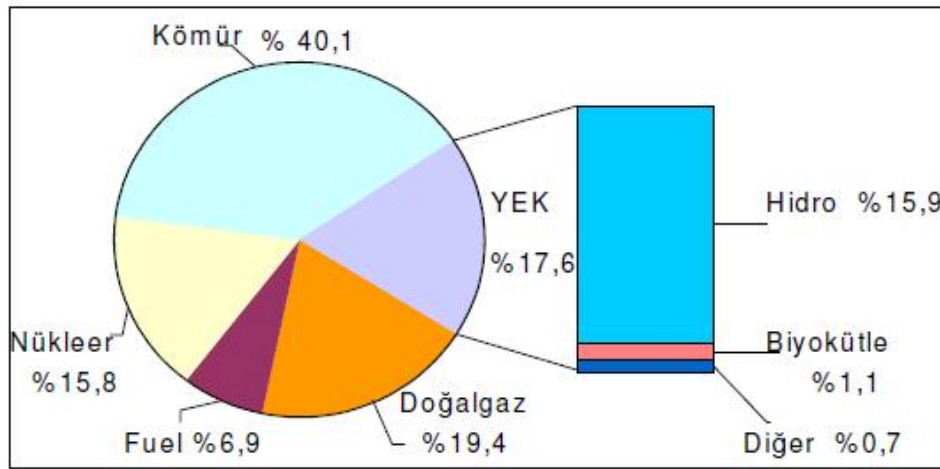
Çizelge 1.1. Enerji kaynaklarının dünya enerji arzındaki payları (Kum, 2009)

Enerji Kaynakları (Dünya)	1973(%)	2008(%)	(Tahmini) 2030(%)
Petrol	48.1	34.3	30.1
Kömür	28.5	32.6	28.8
Gaz	19.6	22.9	21.6
Nükleer	1.9	5.9	5.3
Hidro	1.8	2.2	2.4
Yenilenebilir Kaynaklar	0.1	2.1	11.8

Dünya enerji kaynaklarının 1973, 2008 ve 2030 (tahmini) yıllarına göre kullanımı toplam enerji arzı içindeki payları incelendiğinde (Çizelge 1.1), 1973 yılında %0.1 olan yenilenebilir enerji kaynaklarının dünya toplam enerji arzı içindeki payı 2008 yılında %2.1'e yükselmiştir. Bu yükselişin devam ederek 2030 yılında %11.8'e ulaşacağı öngörülmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları, bugün için dünya toplam enerji arzının %5' lik bir kısmını karşılamaktadır. Fakat bu kaynaklara

geleceğin enerji kaynakları olarak bakılmaktadır. Sadece 2008 yılında 155.4 milyar dolar yatırım yapılan endüstrilerdeki yatırımların 2020 yılında 600 milyar dolara ulaşacağı tahmin edilmektedir (Kum, 2009).

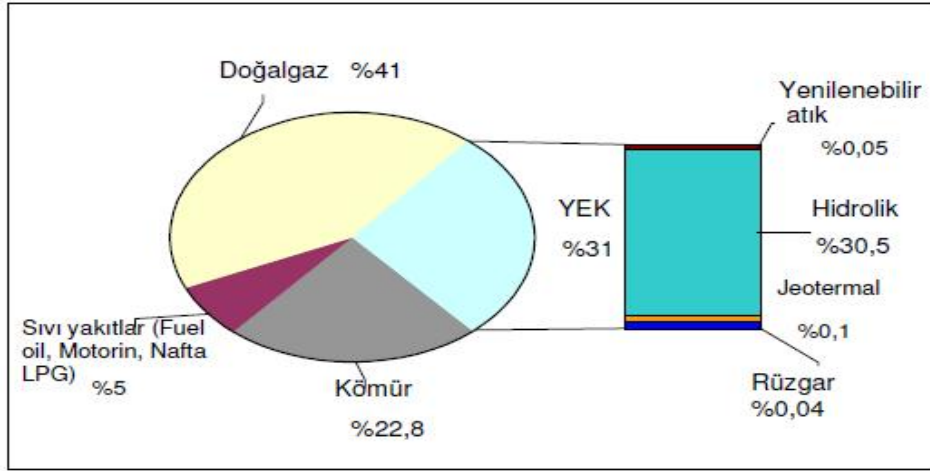
Gelişmiş ülkelerde yenilenebilir enerjilerin elektrik enerjisi üretiminde kullanımı daha yaygındır. 2003 yılı dünya elektrik üretiminin % 17.6'sı yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilmiştir (E.İ.E.İ., 2012).



Şekil 1.3. Dünya elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı (E.İ.E.İ., 2012)

Yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik üretiminde en büyük pay hidrolik enerjiye (%15.9) aittir. Biyokütle ve diğer yenilenebilirler (jeotermal, rüzgar ve güneş) hızla büyümesine rağmen elektrik enerjisi üretimindeki payı düşüktür (Şekil 1.3).

Türkiye’ de 2004 yılında 150 698 GWh’lık elektrik enerjisi üretilmiş olup bu üretiminin %22.8 kömür, %5 petrol, %41 doğal gaz, %30.5 hidrolik, %0.04’ ü jeotermal ve %0.05’ i rüzgar santrallerinden sağlanmıştır. 2003 yılında üretilen elektrik enerjisinin büyük bir kısmının başta doğalgaz olmak üzere konvansiyonel santrallerden üretildiği, yenilenebilir kaynaklardan sağlanan elektrik üretiminin ise tamamına yakınının hidrolikten sağlandığı görülmektedir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Türkiye elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı (E.İ.E.İ., 2012)

1.3. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen 1500'lü yıllarda keşfedilmiş, 1700'lü yıllarda yanabilme özelliğinin farkına varılmış, evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, renksiz, kokusuz, havadan 14.4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. -252.77°C 'de sıvı hale getirilebilir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir (Üst ısı değeri 140.9 MJ/kg, alt ısı değeri 120,7 MJ/kg). 1 kg hidrojen 2.1 kg doğal gaz veya 2.8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama 1.33 kat daha verimli bir yakıttır. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir. Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği ise sudur. Hidrojen bünyesinde yüksek enerji bulundurmasına rağmen, birincil enerji kaynağı olarak kullanılamamakta daha çok bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Birincil enerji kaynaklarından çeşitli yollarla elde edilen elektrik enerjisinin çevrim veriminin düşük olması ve depolanamaması da hidrojeni elektrik enerjisinin dezavantajlarını giderecek ve yeni enerji kaynaklarıyla tüketim yerleri arasında köprü kurarak kullanımını yaygınlaştıracak bir ara sistem haline getirir (Maraş, 2005). Hidrojen gazı üretim metotları hammaddeye, elde edilmek istenen hidrojen miktarı

ve saflık derecesine göre değişir. Yeni geliştirilmekte olan yöntemlerde dikkate alındığında hidrojen üretim teknolojileri 3 grup altında toplanabilir:

- **Fosil Hammaddelerden;**

Kömürün Gazlaştırılması

Buhar Reformingi (Doğal gaz, LPG, Benzin v.b.)

Ototermal Reforming

Termal Disosiasyon

- **Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından;**

Suyun Elektrolizi

Fotoelektroliz

Suyun Termal Parçalanması

Biyokütle Gazlaştırması

- **Atık Gaz Akımlarından Hidrojen Kazanma;**

Rafineriler (buhar veya metanol reforming fabrikaları proses gazı v.b.)

Kimyasal madde fabrikaları (amonyak veya metanol sentezi v.b.)

Dünya genelinde üretilen hidrojenin %48'i doğal gazdan üretilmektedir. Ancak fosil yakıtların tükenme tehlikesi hidrojen üretimi için farklı kaynakların kullanımının yaygınlaştırılmasını gerektirmektedir.

Hidrojen kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, sanayide, evlerde ve taşıtlarda (motor yakıtı olarak) kullanılabilen, fosil yakıtlardan kaynaklanan çevre sorunlarını ortadan kaldırabilecek nitelikte temiz bir yakıttır. Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur. Dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerji sistemi olduğu bugün bütün bilim adamlarınca kabul edilmektedir. Bu nedenle hidrojen enerjisi alanında çeşitli ülkelerin işbirliği sonucu hidrojenin üretim, dağıtım ve kullanım teknikleri üzerinde yoğunlaşmış ve uluslararası programlar başlatılmıştır.

1.4. Biyokütle ve Biyokütle Enerjisi

Biyokütle, 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvansal atıklar, gıda endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren, biyolojik kökenli fosil olmayan tüm organik madde kitlesi olarak tanımlanmaktadır (Baka, 2012). Bitkisel kaynaklar, tarımsal ve hayvansal atıklar, organik kökenli şehir ve endüstri atıkları gibi biyokütle kaynaklarından elde edilen enerji ise biyokütle enerjisidir ve bu enerjinin temeli bitkilerin fotosentez olayına dayanır. Enerji eldesinde kullanılan başlıca biyokütle kaynakları; odun (enerji ormanları, ağaç artıkları), yağlı tohum bitkileri (ayçiçeği, kolza, soya vb.), karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar vb.), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum vb.), bitkisel artıklar (dal, sap, buğday samanı, kök, kabuk vb.), hayvansal atıklar ile şehirsal ve endüstriyel atıklar şeklinde gruplandırılır. Bu kaynaklar havasız çürütme, piroliz, doğrudan yakma, fermentasyon, gazlaştırma, hidroliz, biyofotoliz gibi çeşitli çevrim yöntemleriyle kullanılabilir enerjiye dönüştürülmektedir.

Son yıllarda diğer biyokütle kaynaklarının yanında bitkisel tarım artıklarının ve enerji bitkilerinin biyokütle kaynağı olarak değerlendirilmesine ilişkin çalışmalar da önem kazanmıştır. Dünya yıllık bitki ve tarımsal artık miktarı yaklaşık olarak 2.273.080.000 tondur. Türkiye'de ise her yıl 36.940.000 ton tarımsal artık (fındık ve ceviz kabuğu, prina, ayçiçeği kabuğu, buğday samanı, arpa sapı, pamuk sapı, pirinç sapı, tütün sapı, mısır koçanı vb.) elde edilmektedir (T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü Yayınları, 1995). Bu tarım artıklarının çoğu dağınık bulundukları için işçilik ve taşıma maliyetleri nedeniyle değerlendirilememektedir. Bunların yanında nispeten çorak arazilerde kurulacak enerji tarlalarından alınacak ürünle bu tarımsal atıkların, geliştirilecek enerji çevrim teknolojileri ışığında birlikte değerlendirilmeleri maliyetleri düşürecek ve düşük maliyetle enerji eldesi sağlayacaktır. Enerji bitkileri adı verilen miscanthus, sorgum, şeker kamışı, kenaf gibi bitkileri kapsayan C4 tipi bitki grubu oldukça hızlı büyüyeabilen ve verimsiz topraklarda bile yetişebilen popüler enerji bitkileridir. Bu bitkilerin düşük karbondioksit ve su miktarına ihtiyaç duymaları, ısı şiddetini kullanma

yeteneklerinin yüksek oluşu ve mevsimsel kuraklığa dayanıklılıkları üzerlerindeki ilgiyi her geçen gün arttırmaktadır.

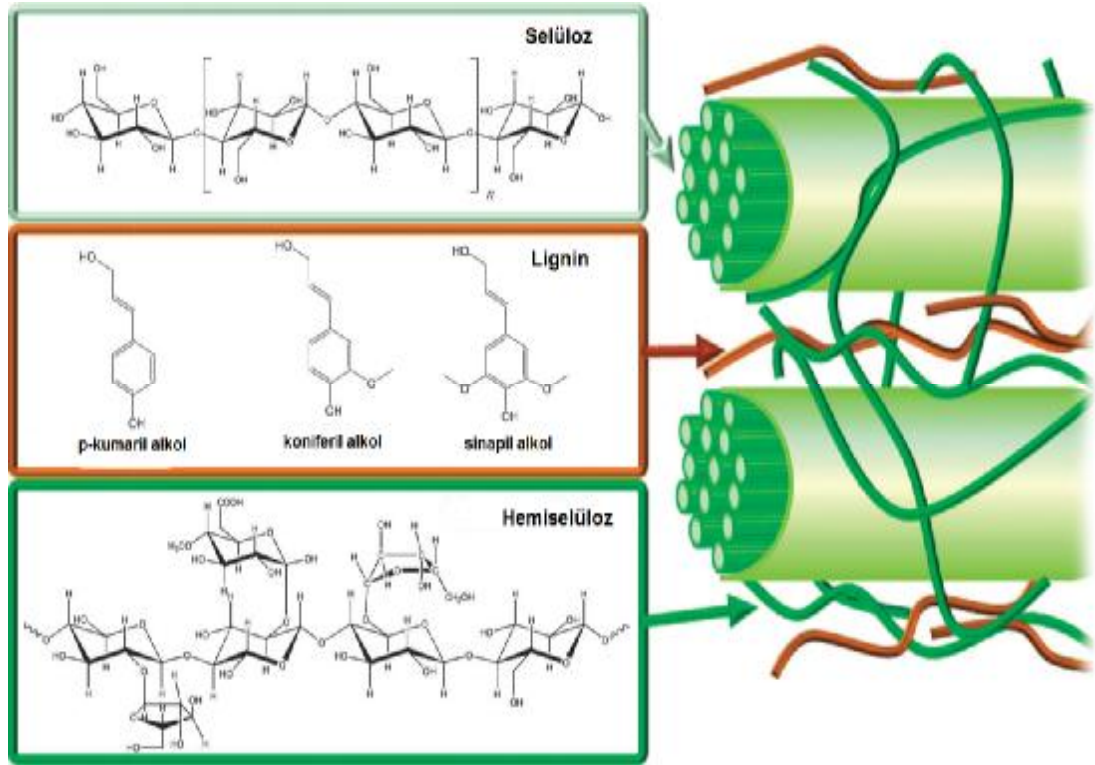
Bitkisel kaynaklı biyokütleden elde edilen sıvı ve gaz yakıtlar alternatif yakıt çeşitleri olarak özellikle gelişmekte olan ülkelerde petrol ürünleri yerine kullanılmaya başlanmıştır. Enerji üretiminde fosil yakıtların yerine biyokütlenin yaygın kullanılmasıyla lignosellülozik biyokütlenin “ karbon dioksit nötral” olma özelliği sayesinde atmosferdeki CO₂ ve SO₂ salımları büyük ölçüde azalacaktır. Bu bağlamda yaşanacak tutarlı ve sabırlı bir gelişim, karbondioksit emisyonu, asit yağmurları ve küresel ısınma sonucunda karşı karşıya kalınan kuraklık, çölleşme ve erozyon sarmalında ekolojik dengelerin alt üst olmasını önlemek açısından büyük önem taşımaktadır.

1.5. Lignoselülozik Materyalin (Buğday Samanı) Kimyasal Yapısı

Lignoselülozik materyaller yüksek verimi, düşük fiyatı, düşük kaliteli topraklara uygunluğu ve düşük çevresel etkileri nedeniyle enerji eldesinde tercih edilmektedir. Buğday (*Triticum aestivum*), dünyada en çok yetiştirilen bitkilerin başında gelir. Yıllık dünya buğday üretimi yaklaşık 6.2×10^8 tondur. Dolayısıyla buğday samanı da dünyada en bol bulunan ve tarım atığı olarak değerlendirilen yenilenebilir kaynakların başında gelmektedir. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü’ nün verilerine göre dünya çapında her yıl 6.2×10^8 tonluk buğday üretimine karşılık yaklaşık olarak 1.9×10^9 ton buğday samanı elde edilmektedir. Buğday sapı morfolojik yönden oduna oranla çok daha heterojen bir maddedir. Sapın boğumlar arası iç kabuğu hücrelerinden elde edilen lifler oldukça uzun (ortalama 0,75-1,33mm) ve sivri uçlu, ince liflidir. Bununla birlikte liflere ek olarak buğday sapı, aynı zamanda öz, düğüm, kuru kısım ve epidermal hücrelerden, testere dişli hücrelerden ibaret, kısa ve lifsiz hücreleri de bünyesinde bulundurur. Bir karşılaştırma yapacak olursak, ladin odununun %96’ ı lif olduğu halde, buğday sapı hücrelerinin %33-40 kadarı lifleri oluşturmaktadır (Eroğlu, 1980; Deniz, 1994).

Lignoselülozik materyallerin yapılarında selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere başlıca üç ana bileşen mevcuttur (Şekil 1.5). Bunlara ilaveten çeşitli

miktarlarda nişasta, pektin, proteinler, çeşitli ekstraktlar veya reçineli materyaller içermektedir. Bol bulunan bir lignoselülozik materyal olan buğday samanı yapısında %35-45 selüloz, %20-30 hemiselüloz ve <%20 oranda lignin ve ekstraktif maddeler bulunmaktadır (Zhang ve ark., 2009).



Şekil 1.5. Lignoselülozik biyokütlenin yapıtaşları; selüloz, lignin ve hemiselüloz (Alonso ve ark., 2012)

Bazı lignoselülozik yapıların selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşimleri Çizelge 1.2’ de verilmiştir. Selüloz kristal yapıda bir materyal iken lignin ve dallanmış yapısından dolayı hemiselüloz amorf özellik göstermektedirler. Yüksek kristal yapı özelliği gösteren selüloz suda çözünmezken, lignin ve hemiselüloz, selüloz etrafında enzimatik ve diğer saldırılara karşı koruyucu bir kalkan gibi görev yapar.

Çizelge 1.2. Bazı lignoselülozik materyallerin bileşimleri (Uskan, 2009)

Lignoselülozik materyal	Selüloz(%)	Hemiselüloz(%)	Lignin(%)
Buğday sapı	28.8	39.1	18.6
Çay atığı	30.2	19.9	40.0
Çiğit kabuğu	59.0	17.0	24.0
Fındık kabuğu	25.9	29.9	42.5
Fıstık sapı	36.0	43.0	21.0
Kayın ağacı	45.8	31.8	21.9
Ladin ağacı	50.8	21.2	27.5
Mısır koçanı	52.0	32.0	15.0
Soya sapı	33.0	53.0	14.0
Tütün sapı	42.4	28.2	27.0
Tütün yaprağı	36.3	34.4	12.1
Zeytin kabuğu	24.0	23.6	48.4

Selüloz molekülü dallanmamış, rijit zincir yapılı ve β (1→4) glikozidik bağ ile bağlanmış anhidro-D-glikopiranoz halka ünitelerinden oluşmuş uzun ve düz polimerdir. Selüloz halkaları arasındaki hidrojen bağları ve van der Waals kuvvetleri kristal yapıyı oluşturur. Selüloz en fazla ve saf halde (< %95) pamuk bitkisinde bulunmaktadır. Diğer lignoselülozik bitkilerde de (odun, ziraat bitkileri ve otlar), lignin, hemiselüloz ve ekstraktifler gibi kimyasal bileşiklerle birlikte %30-70 oranında, morfolojik bakımdan daha az gelişme gösteren yosun, algler gibi bitkilerde ise daha az oranda (%10-40) bulunmaktadır (Şahin, 2006). 165-185°C gibi düşük sıcaklıklarda selülozun bozunması sınırlıdır. Selüloz yüksek derecede (%60) düzenli kristalimsi yapıya sahiptir ve bu da selüloz zincirlerine yüksek bir stabilite kazandırmaktadır (Korkut ve ark., 2010). Selüloz, alt birimlerine 240-250 °C civarında bozunmaktadır (Uskan, 2009). Selüloz doğada hemen hemen hiçbir zaman tek başına bulunmaz. Selüloz fibrilleri, hemiselüloz, lignin ve proteinlerinde dahil olduğu bir matrikse gömülmüş şekildedirler.

Hemiselüloz düz zincir omurgasına, fazla sayıda dallanmış ve selüloza göre polimerizasyon derecesi düşük (100-200) bir yapıya sahip, selülozdan sonra gelen polisakkarittir. Selüloz zincirlerinin amorf bölgelerinde bulunur ve lignin ile yakın ilişki içerisindedir. Selüloz ve lignini bağlayıcı materyal olarak görülmekte ve hücre çeperinin yoğunluğunu arttırmaktadır. Hemiselülozların yapısını beş karbonlu ksiloz, arabinoz ve altı karbonlu galaktoz, glukoz, mannoz monomerik şekerleri

oluşturmaktadır. Ana zincirdeki monomer üniteleri birbirleri ile bir glikoz yapı taşının C1 atomu onu izleyen glikoz molekülünün C4 atomuna oksijen köprüsü ile bağlanması şeklinde olan ve β (1→4) olarak ifade edilen glikozidik bağ (eter bağı - C-O-C-) ile bağlanır.

Hemiselüloz şekerleri lignin polimerine ise kovalent bağ ile bağlanmıştır (Korkut ve ark., 2010). Basit şekerlerin değişik tarzda bağlanması ile oluşan hemiselülozlar, odunlarda yaklaşık %20-30 oranında bulunmaktadır. Polimerik yapıları, selüloza göre oldukça açık (amorf) ve düzensiz (dallanma) olmasından dolayı, düz zincirler şeklinde düzenlenmiş selüloza göre çözücülere ve suya karşı daha hassastır. Değişik konsantrasyondaki alkale ve asidik çözeltilerde daha kolay reaksiyon vererek çözünebilirler.

Lignin, selülozdan sonra bitki dünyasında en fazla bulunan doğal polimerdir. Hücre çeperindeki esas görevi, yapıştırıcı özelliğinden dolayı, selüloz liflerini bir arada tutmak olarak özetlenebilir. Bitkide kök ve gövdenin odunsu yapısını oluşturan maddedir. Hücre çeperlerini dolduran selüloz misellerin arasını amorf lignin doldurur ve böylece dokuda odunlaşma meydana gelir. Ligninin biyolojik olarak parçalanması oldukça güç olup, lignini tek karbon kaynağı olarak kullanabilen hiçbir organizma bulunamamıştır.

Ligninin polimerik yapısının büyük kısmını üç alkol; sinapil, p-kumaril ve koniferil alkoller oluşturur (Şekil 1.5). Bu yapıtaşlarındaki reaktif gruplar, alifatik veya aromatik hidroksil gruplarının reaksiyonu ile oldukça karmaşık üç boyutlu kompleks bir fenilpropan polimeri şeklinde lignin makro molekülünü oluşturmaktadır. Fakat, polimerik yapıyı oluşturan yapıtaşları, fonksiyonel gruplar ve bağlanma şekilleri büyük ölçüde açıklanabilmiş olmasına rağmen, ligninin kimyasal formülü hala tam olarak yazılamamaktadır. Bunun nedeni izolasyonu sırasında maddenin doğal yapısının bozulmasıdır. Lignin, üç boyutlu aromatik amorf bir polimer olup hücre çeperinin en hidrofobik bileşenidir. Lignin ünitelerini bağlayan kimyasal bağlar esas olarak eter bağları (-C-O-C-) ve karbon-karbon bağlarıdır (Korkut ve ark., 2010).

1.6. Sulu Faz Reformlaması Tekniği (Aqueous Phase Reforming, APR)

Biyokütlelerin gazlaştırılmasında süperkritik ve subkritik suyun kullanılması için yapılan araştırmalar yaklaşık otuz yıl geriye gitmesine rağmen (Bobleter ve Consin, 1979; Model, 1985) sulu fazda reformlama (Aqueous Phase Reforming: APR) tekniğinin geliştirilmesine ilişkin çalışmalar oldukça yenidir. Sulu faz reformlaması (Aqueous Phase Reforming: APR) tekniği; sulu fazda, daha düşük sıcaklık ve basınçta C:O oranı bir olan biyokütle kaynaklı bileşikler katalitik bozundurmaya uğratarak hidrojen ağırlıklı gaz ürünü elde etmede kullanılan, Dumesic ve çalışma grubu tarafından geliştirilen bir yöntemdir (Dumesic, Cortright, Davda, Huber, Shabaker; 2002, 2003, 2004, 2005, 2006). Bu tekniği süperkritik ve subkritik su işlemlerinden ayıran özellik kullanılan sıcaklık (500-550 K) ve basıncın (1×10^3 - 5×10^3 kPa) oldukça düşük sayılabilecek değerlerde olmasıdır. Prosesin ılımlı sıcaklık ve basınçta gerçekleşmesi önemli derecede enerji tasarrufu sağlarken, karbohidratların yüksek sıcaklıklarda geri dönüşümlü reaksiyonlar aracılığı ile karbonizasyonu önlenmektedir. Ayrıca, su-gaz dönüşüm reaksiyonu ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) ürünler lehinde ilerleyecek sıcaklık ve basınçta gerçekleştiğinden ağırlıklı olarak hidrojen oluşmakta, CO' in son gaz ürününün içindeki oran ise düşük düzeylerde kalmaktadır (Davda ve ark., 2005).

Proseste, sıklıkla şekerler, şeker alkoller ve gliserol gibi suda çözünebilir oksijenli bileşikler kullanılmıştır. Diğer biyokütle bileşenleri (selüloz, hemiselüloz, nişasta) kullanıldığında, bunların suda çözünebilir hale dönüştürülmesi gerekmektedir.

Biyokütleden APR çalışması ile hidrojen üretiminin avantajları şöyle sıralanabilir:

1. İlgilenilen oksijenli bileşikler yanıcı ve toksik değildir, depolanabilir ve güvenle taşınabilir.
2. APR, su-gaz değişim reaksiyonlarının uygun olduğu sıcaklık ve basınçta meydana gelir, bu tek kimyasal reaktör içinde düşük CO miktarlı hidrojen üretimini mümkün kılar.

3. APR düşük sıcaklıklarda meydana gelir ki bu da karbonhidratların yüksek sıcaklıklarda gösterdiği istenmeyen ayrışma reaksiyonlarını minimize eder.
4. APR da biyokütle kurutulmadan kullanılabilir.
5. Diğer yöntemlerin aksine daha basit sistemlerle, tek bir basamakta ve düşük sıcaklıkta gerçekleştirilir.

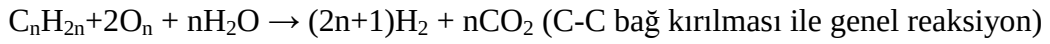
Bu nedenle APR tekniği suda çözünebilen şeker ve polialkoller ile benzeri materyalden özellikle hidrojen eldesine yönelik olarak geliştirilmekte olup (Davda ve ark., 2005; Huber ve Dumesic, 2006) bu konuda iki adet USA patenti alınmıştır (US Patent Appl. Nos: 0030170171 ve 0050207971).

1.7. Biyokütlenin Sulu Faz Reformlaması Çalışmaları ve Kullanılan Katalizörlerin Özellikleri

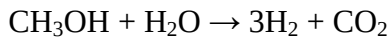
Biyolojik dönüşümde ilk basamak biyokütlenin sulu şeker çözeltisine dönüştürülmesidir. Hidrojen üretimi bu çözeltinin etkin katalizör varlığında sulu faz reformlaması ile tamamlanır. Sulu faz reformlama prosesi aynı zamanda karbon sayısı C7-C15 arasındaki alkanlarında üretimi için kullanılabilir. Fotosentez sonucu oluşan ve polimer formunda depo edilen şeker bitkilerin temel yapısını oluştururken, aynı zamanda dünyada en bol organik molekül olma özelliğini taşır. Metanol (CH_3OH), etilen glikol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$), gliserol ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$), sorbitol ($\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$) ve glukoz ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) biyokütle dışında kalan, C:O=1 oranına sahip olan ve çalışmalarda sıkça kullanılmış model bileşiklerdir. APR tekniğinin diğer gazlaştırma işlemlerinden farkı daha düşük sıcaklık (200-250 °C) ve basınç (10-15 bar) koşullarında gerçekleştirilmesi dolayısıyla enerji tasarrufu sağlayan bir yöntem olmasıdır. Bu koşullarda aynı zamanda karbonhidratların istenmeyen bozunma tepkimeleride önlenmiş olmaktadır. Ayrıca sulu faz reformlama tekniği su-gaz değişim reaksiyonunu ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) katalizleyen bir sıcaklıkta gerçekleştiği için sudan da hidrojen gazı oluşması mümkün olmakta ve CO in son ürün içerisindeki miktarı azalmaktadır (Davda ve ark., 2005). Alkan reformlamasının tersine oksijenli bileşiklerin CO ve H_2 vermek üzere reformlaması su-gaz değişim

reaksiyonları içinde çok elverişli olan düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Ayrıca oksijenli bileşiklerdeki C-C bağlarını kırmak için gerekli olan enerji alkanlardaki C-C bağlarını kırmak için gerekli olandan daha düşüktür.

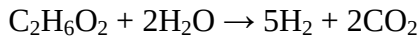
Dumesic ve çalışma grubu biyokütle türevi oksijenli hidrokarbonların sulu faz reformlaması üzerine çalışmışlardır. Genel olarak bu bileşiklerin sulu faz reformlama sırasındaki tepkimeleri aşağıdaki gösterilmiştir:



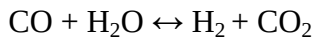
metanolün sulu faz reformlaması;



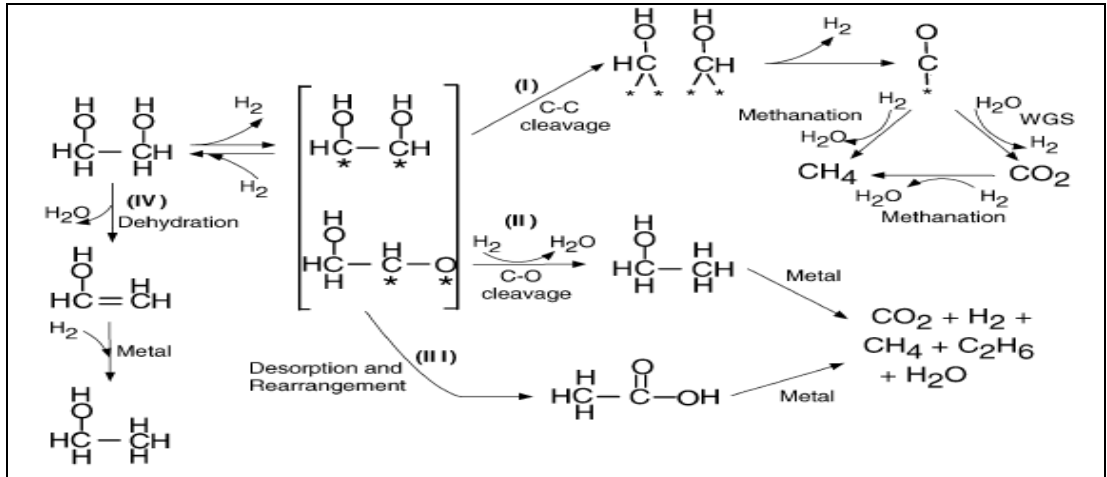
etilen glikolün sulu faz reformlaması;



su gaz değişim reaksiyonu;

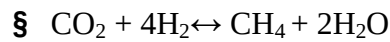
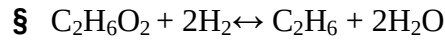
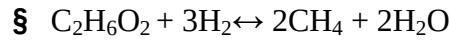


APR sürecinde çeşitli reformlama katalizörleri kullanılır ve oksijenli hidrokarbonların moleküler yapılarındaki C-C, C-H ve/veya O-H bağlarının kırılması için bu kısımların kullanılan katalizör yüzeylerine uygun geometri ile adsorbe olmaları gerekmektedir. C-C bağlarının metal aktif yüzeye adsorbsiyonu sonrasında aradaki kovalent bağ kırılır ve metal yüzeye adsorbe olmuş CH– OH grubu oluşur. Bunu CH– OH gruplarının CO(g) ve H₂(g) oluşturmak üzere dehidrojenasyonu takip eder. CO daha sonra ya su gaz değişim reaksiyonları ile CO₂ ve H₂ ya da metanasyon ile metan gazı ve su oluşturur. Bu bozunma tepkimeleri sırasında oluşan CO katalizörün deaktivasyonuna neden olacağı için katalizör yüzeyine adsorblanmamalıdır. İyi bir reformlama katalizörü yüksek gazlaştırma aktivitesi ve H₂ gazı seçiciliği yanında aynı zamanda su-gaz değişim reaksiyonunda katalizleme özelliği taşımalıdır. Bu sayede katalizör yüzeyine adsorblanmış CO' in uzaklaştırılması ve katalizör aktivitesinin korunması sağlanacaktır. APR prosesinde kullanılacak katalizör biyokütle yapısındaki C-C, C-H ve/veya O-H bağlarının kırılmasını katalizlerken, C-O bağ kırılımını ve CO ile CO₂ hidrojenasyonunu veya Fischer– Tropsch sentezi tepkimelerini katalizlememelidir. C-O bağ kırılımı ve sonrasında hidrojenasyon tepkimelerinin oluşumu alkan ürünlerin elde edilmesine sebep olmaktadır (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Etilen glikolün hidrojen üretimi amacıyla sulu faz reformlaması sonucu gerçekleşen tepkime mekanizmaları (Davda ve ark., 2005)

C-O bağlarının kırılmasını aynı zamanda alkol ve yeniden düzenlenme ile organik asit oluşum tepkimelerine de sebep olmaktadır (Huber ve Dumesic, 2006a). Etilen glikolün hidrojenasyon sonucu alkan oluşum tepkimeleri ve CO₂' in istenmeyen hidrojenasyon tepkimesi aşağıdaki verilmiştir:



Tepkimelerden de anlaşıldığı üzere sulu faz reformlama sırasında dehidrasyon-hidrojenasyon tepkimeleri arttıkça tepkimeler alkan ürün oluşumu lehine sonuçlanır. Oksijenli hidrokarbonların sulu faz reformlamasında C-C bağlarını kırmada yüksek aktivite gösterdikleri için çoğunlukla Grup 8 metalleri tercih edilir. Grup 8 metallerini içeren silica destekli katalizörler ile etilen glikolün 2,2 MPa basınç, 483 ve 498 K sıcaklıklarda sulu faz reformlamasında metallerin etkinlik sıralamasının Pt~Ni>Ru>Rh~Pd>Ir, hidrojen seçicilik sıralamasının ise Pd>Pt>Ni>Ru>Rh şeklinde olduğu görülmüştür. Pt, Ru ve Ni reformlamada etkin iken Pt ve Pd hem reformlama hem de H_{2(g)} seçiciliği konusunda yüksek aktivite göstermiştir. Ni katalizörü 498 K sıcaklığa çıkıldığında deaktive olmuştur. Bunun

yanısıra Pt ve Pd katalizörleri su-gaz değişim reaksiyonlarına, ürünler arasında gerçekleşebilecek metanasyon ve Fischer–Tropsch reaksiyonlama karşı düşük katalizleme aktivitesi göstermektedir. Pt katalizörler bu çalışmalar için umut verici olmakla birlikte düşük maliyetleri nedeniyle Ni bazlı katalizörlerde özellikle alkan ürün seçiciliklerinden dolayı ilgi görmektedirler. Pt, Pd, Ni-Sn gibi metaller yüksek hidrojen, düşük alkan seçiciliği göstermektedirler. Destekli Ni katalizörlerinin alkan seçicilikleri yüksektir ve zamanla düşük dispersiyon gösteren metal partüküllerin sinterleşmesinden dolayı deaktive olma durumları daha fazladır. Ru ve Rh metalleri ise çok düşük hidrojen seçiciliği oldukça yüksek alkan seçiciliği göstermektedirler (Davda ve ark., 2005).

Tanksale ve arkadaşları (2009), kütlece %10' luk sorbitolün alümina nanofiber, mezogözenekli ZrO_2 ve seryumoksit-zirkonyum-silika oksit karışımı destekli mono ve bimetalik Ni ve Pt katalizörleri ile sulu faz reformlamasını çalışmışlardır. İkinci metalin katkısının ve alaşım oluşumunun aktif merkez sayısını arttırarak reformlama aktivitesinde artışa neden olduğunu gözlemişlerdir. Pt ve Ni arasında alaşım oluşumu aktif yüzeye CO bağlanma enerjisini düşürerek katalizör zehirlenmesini azaltır ve reformlama tepkimeleri için aktif yüzeyleri açık tutar. Metal oksit karışımlarının stabiliteleri ve oksijen depolama kapasiteleri daha yüksektir bu CO' in oksidasyonunda önemlidir. Çalışmada en yüksek aktivite Ni–Pt/Alnf katalizörü ile elde edilmiştir. Ni-Pt/Alnf katalizörün reformlama aktivitesi Pt-Ni/Alnf katalizörününkinden daha yüksektir. Burada metalin yüklenme sırasının önem taşıdığı düşünülmüştür. İlk olarak Ni metalinin yüklendiği Pt-Ni/Alnf katalizöründe diğer katalizöre oranla daha az indirgendiği ve güçlü Ni-Alnf etkileşiminin Pt-Ni alaşım partiküllerinin oluşmasına engel olduğu ve bu nedenle bimetalik katalizörün aktivitesini düşürdüğünü söylemişlerdir. ZrO_2 ve seryumoksit-zirkonyum-silika destekli bimetalik katalizörlerde ise yükleme sırasının etkisi gözlenmemiştir.

Pt katalizörlerinin reformlama aktiviteleri Ni, Co veya Fe gibi elementlerin katkısı ile arttırılabilmektedir. Huber ve arkadaşları (2006b), wetness impregnasyon metodu ile hazırladıkları Pt- Al_2O_3 katalizörüne çeşitli metal katkıları yaparak sulu faz reformlama aktivitesinin değişimini gözlemlemişlerdir. 1:5 Pt:Ni atomik oranında Ni katkısında 483 K sıcaklığa etilen glikol dönüşümünün %8' den %40' a çıktığını

görmüşlerdir. Aynı oranda Co katkısı ile de dönüşüm H_2 seçiciliğindeki artışla birlikte %10' dan %40' a yükselmiştir. 1:1 Pt:Fe oranlarında Fe katkısı yapıldığında dönüşüm %10' dan %30' artmıştır. Platinin daha ucuz olan nikel ile alaşımı saf platin içeren katalizöre oranla daha fazla katalitik bölge oluşumuna sebep olmakta ve bu nedenle katalizör aktivitesi artmaktadır. Ayrıca ikinci metalin katkısı CO adsorpsiyonunu da azaltmaktadır. Katkı olarak kullanılacak metalin hangi oranda eklendiğinde önemlidir. Çünkü metalin fazlası değeli metaller ile (Pt,Pd vb) alaşım oluşturamayıp yüzeyde katalitik aktivitesi düşük bölgeler olarak kalacaklardır. Aynı zamanda Ni, Co gibi metallerin fazla oranda eklenmesi katalizörün deaktive olma potansiyelini arttırmış olacaktır. Çünkü bu metallerin monometalik katalizörleri APR koşullarında zaten büyük ölçüde deaktive olmaktadır. Ni bazlı katalizörlere de Sn eklenerek H_2 seçiciliği arttırılabilmektedir. Raney-Ni katalizörlere Sn katkısı C-C bağ kırınımı reaksiyonlarını arttırarak, CO ve CO_2 in H_2 ile metan oluşumu reaksiyonlarını önemli ölçüde azaltır. Raney Ni-Sn katalizörü Raney Ni 2800 in 533 K de H_2 akışında indirgenmesinin ardından kütlece %9.4 oranda Sn eklenmesi ile elde edilmiş ve sonrasında yine hem termal hem de H_2 gazı ile indirgeme yapılmıştır (Shabaker ve ark., 2004b). Raney nikel katalizörü buğday samanı hidrolizat çözeltisinin biyokütle materyali olarak kullanıldığı başka bir çalışmada da APR' da hidrojen oluşumu ve seçiciliği açısından platinli katalizörlere benzer aktivite göstermiştir (Meryemoğlu ve ark, 2010).

Wang ve Gorte (2003), Fe_2O_3 destekli Ni, Pt, Cu, Au, Co, Pd, Rh, Ir ve Ru katalizörleri hazırlanmış ve metanolüm sulu faz reformlmasında test etmişlerdir. En yüksek aktiviteyi Pd- Fe_2O_3 katalizörü göstermiş, onu Pt- Fe_2O_3 katalizörü takip etmiştir. Pd- Al_2O_3 katalizörüne Fe katkısı (1:1 oranda) en iyi aktivasyon artışını sağlamıştır. Fe atomunun Pd üzerine etkisi Pt üzerine etkisinden daha büyüktür. 460 K' den daha düşük sıcaklıklarda etilen glikolün sulu faz reformlmasında katalizör etkinliği Pd- Fe_2O_3 > Pt₁Fe₉- Al_2O_3 > Pt- Al_2O_3 > Pd₁Fe₉- Al_2O_3 > Pt- Fe_2O_3 > Pt- Al_2O_3 şeklinde olmaktadır. Pd- Fe_2O_3 katalizörünün yüksek aktivitesi Pd metalinin Fe_2O_3 ile oluşturduğu sinerjik etkiden kaynaklanmaktadır. Pt- Fe_2O_3 katalizöründe destek üzerine Pt dispersiyonu düşük olduğu için aynı etki gözlenmemiş, Pt- Fe_2O_3 daha düşük APR aktivitesi göstermiştir. Pd- Fe_2O_3 katalizörünün su-gaz değişim

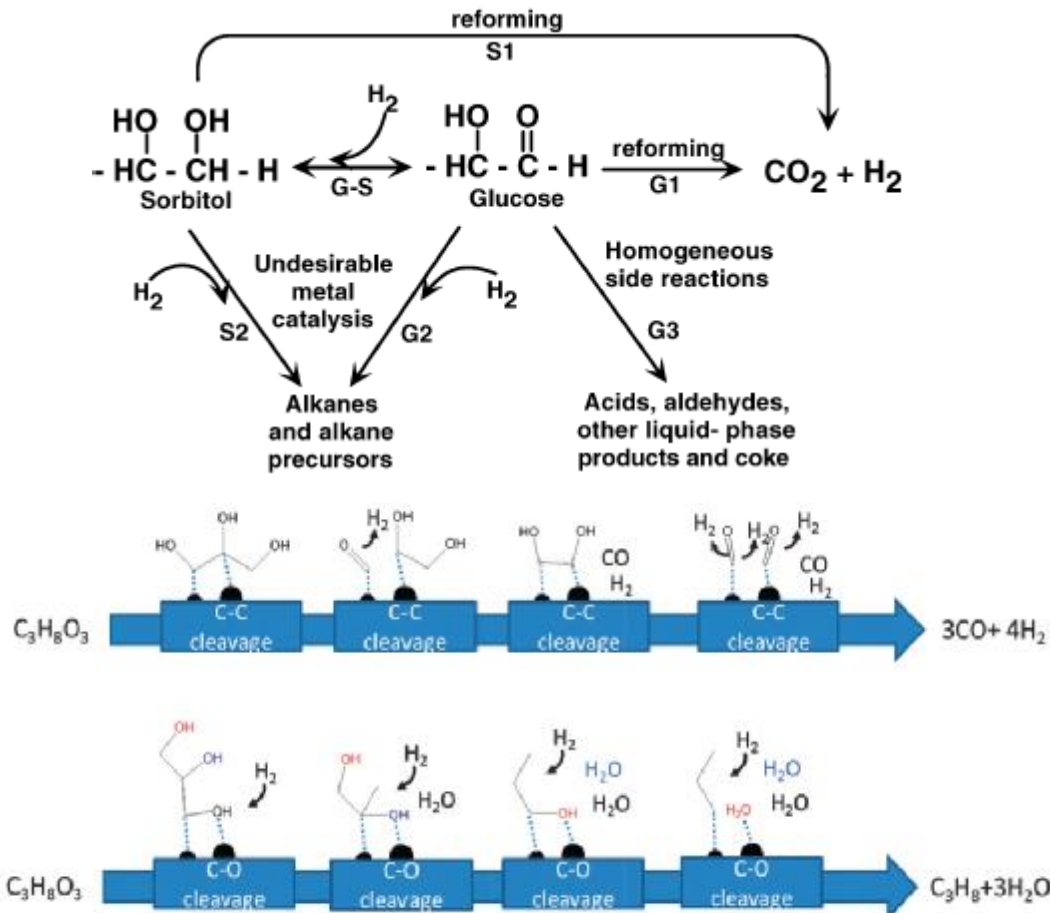
reaksiyonlarını katalizlemede de Pd-SiO₂ katalizöründen daha aktif olduğu görülmüş ve demirin bu reaksiyonları arttırıcı bir katkı sağladığı sonucuna varılmıştır.

APR proesesinde kullanılan metal katalizörlerin aktivitesi kullanılan destek materyali ile de ilişkilidir. Biyokütle hidrolizatının aktif karbon, karbon ve alümina destekli Pt katalizörleri ile sulu faz reformlaması çalışmasında hidrojen oluşumu açısından en iyi aktiviteyi karbon destekli Pt katalizörleri göstermiştir (Meryemoğlu ve ark., 2010). Söz konusu çalışmada kullanılan değerli metallerin hidrojen üretimindeki aktivite ve seçicilikleri azalan sıraya göre şu şekilde gözlenmiştir: Pt > Ru > Pd. APR prosesinde uzun süre hidrotermal kararlılık gerektiren destek materyalleri tercih edileceği için karbon en gözde destek materyali olarak kullanılır. Metal ve destek materyali arasındaki ilişki, metalin partikül boyutunu ve dağılımını da etkilemektedir. Katalizör destek materyalinin sulu faz reformlama aktivitesi ve H₂ seçiciliği üzerine etkisinin araştırıldığı başka bir çalışmada, farklı destekli platin katalizörleri hazırlanarak etilen glikolün gazlaştırılması prosesinde kullanılmıştır. 498 K’ de kütlece % 10 luk etilen glikol çözeltisi ile yapılan deneyler sonucunda sırasıyla Pt-TiO₂, Pt-black, Pt-karbon ve Pt-Al₂O₃ katalizörlerinin yüksek, Pt-CeO₂, Pt-ZnO ve Pt-SiO₂ katalizörlerinin ise düşük hidrojen üretim aktivitesi gösterdiğini belirlenmiştir. Düşük aktivite gösteren destek materyallerinin çalışma koşullarında hidrotermal bozunmaya uğradığı düşünülmektedir. Pt-karbon, Pt-TiO₂, Pt-SiO₂/Al₂O₃ ve Pt-black katalizörlerinin aynı zamanda gaz alkan ürün ve alkan ürüne dönüşebilecek sıvı bileşenlerin (etanol, asetik asit, asetaldehit vb.) oluşumunda etkili olduğu belirlenmiştir (Davda ve ark., 2005). Katalizör destek materyali sulu faz reformlama sırasında paralel dehidrasyon tepkimlerini katalizlemek suretiyle hidrojen seçiciliğini etkiler ve reaksiyonların alkan oluşumu yönünde sonlanmasına neden olur. Örneğin etilen glikolün gazlaştırılmasına ilişkin çalışmada ikisinde de Pt gibi aktif bir metal yüklü olmasına karşın Pt-SiO₂ katalizörünün hidrojen gazı seçiciliği Pt-Al₂O₃ katalizörüne göre daha düşüktür. Alüminayla kıyaslandığında daha kuvvetli asit özelliği taşıyan silika etilen glikolün asit katalizli dehidrasyon tepkimelerini öne çıkarır, bunu hidrojenasyon süreci takip eder ve bu tepkimeler sonunda alkol oluşur. Oluşan alkol sonrasında alkan (CH₄, C₂H₆), CO₂, H₂ ve H₂O’ ya dönüşür. Bu birbirini takip eden dehidrasyon/hidrojenasyon tepkimeleri oluşan

hidrojeni tüketerek $H_{2(g)}$ seçiciliğinin azalmasına ve alkan ürünlerin artış göstermesine neden olmaktadır. Alkan ürün oluşumu katalizör kompozisyonuna, biyokütle çözeltisi pH'sına, reaksiyon koşullarına ve reaktör dizaynına bağlı olarak değişebilmektedir. Katalizör üzerindeki asidik bölgeler arttıkça H_2 seçiciliği azalmış alkan seçiciliği artmıştır. Pt- Al_2O_3 katalizörüne katı asit olarak kütlece %25 Al_2O_3 içeren $SiO_2-Al_2O_3$ eklendiğinde katalizör üzerindeki asidik bölgelerin artışı alkan oluşumuna neden olmuş ve hidrojen seçiciliğinin %43' ten %11' e düştüğü görülmüştür. Aynı şekilde ortama HCl gibi bir mineral asit eklendiğinde de ortamın pH'sı düştükçe hidrojen seçiciliğide düşmektedir (Davda ve ark., 2005). Genel olarak $SiO_2-Al_2O_3$ gibi asidik destek materyallerinin alkan seçici, Al_2O_3 ve karbon gibi daha bazik/nötral destek materyallerinin ise hidrojen seçici özellik gösterdiği söylenebilmektedir.

Sulu faz reformlama ile hidrojen gazı eldesinde kullanılan biyokütle kaynağının prodesteki rolüde araştırılmıştır. Pt- Al_2O_3 katalizörü ile 498 ve 538 K' de yapılan çalışmalarda kullanılan oksijenli bileşiklerin hidrojen seçicilik sıralaması metanol > etilen glikol > gliserol > sorbitol > glukoz şeklindedir. Alkan ürün seçicilik sıralaması ise tam tersi şekilde olmuştur. En yüksek hidrojen verimine sorbitol, gliserol ve etilen glikol molekülleri kullanıldığında ulaşılmıştır. Gazlaştıma prosesinde kullanılan poliol bileşiklerinin kütlece %1-10 arasındaki konsantrasyonlarının hidrojen verimleri benzer iken glukozun konsantrasyonu kütlece %10' a doğru çıktıkça, glukozun sulu ortamda sulu faz reformlama sıcaklığında istenmeyen homojen reaksiyonlarının gözlenmesinden dolayı hidrojen veriminin düştüğü gözlenmiştir. Biyokütle çözeltisinin asitliğinin artması asit katalizli dehidrasyon tepkimelerinin oluşumunu arttıracak için alkan oluşumunda artış olacaktır. Bazik ve nötral ortamlarda hidrojen seçiciliği daha fazla olmaktadır. Poliol bileşiklerinde hidrojen seçiciliği poliolün karbon numarasının artışıyla azalır. Bu durumun karbon sayısı arttıkça hidrojeni tüketecek istenmeyen yan reaksiyonların da artış göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek konsantrasyonlardaki glukozda sulu faz reformlamada hidrojen eldesi için etkin değildir (Davda ve ark., 2005).

Bu çalışmada geliştirilen reformlama katalizörlerinin aktivite ve seçicilikleri lignoselülozik biyokütlenin yanısıra model bileşik olarak glukozun sulu faz reformlamasında da test edilmiştir. Glukozun sulu faz reformlaması bitki ve hayvanlarda büyük bir enerji rezervini içine aldığı için önemlidir. Sulu faz reformlamada kullanılan glukozun çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça glukozun sulu ortamda sulu faz reformlama sıcaklığında istenmeyen homojen reaksiyonlarının gözlenmesinden dolayı hidrojen veriminin düştüğü gözlenmiştir (Davda ve ark., 2005). Seçicilikteki bu düşüş önemli bir sınırlama olup, seyreltik çözelti kullanımı da beraberinde daha fazla su kullanımı ihtiyacı gerektireceği için bir dezavantajdır.



Şekil 1.7. Glukoz, sorbitol ve gliserolün sulu faz reformlamasındaki tepkimeler (Davda ve ark., 2005, Alonso ve ark., 2012)

Pt veya Ni-Sn alaşımlarını içeren bir metal katalizör yüzeyinde C-C bağlarının kırılması ve bunu su-gaz değişim reaksiyonunun takip etmesi ile glukoz,

sorbitol ve gliserolden hidrojen gazı eldesi gerçekleşmektedir (Şekil 1.7). Metal katalizör yüzeyinde C-O bağlarının kırılması ve asidik özellik taşıyan katalizör destek materyalinin etkisi sonucu oluşacak dehidrasyon tepkimleri istenmeyen alkan oluşumlarına neden olmaktadır (Şekil 1.7, G2,S2). Glukozun dışında sulu faz ortamında da organik asit veya aldehytlerin oluşumu ile sonlanan istenmeyen reaksiyonlar oluşabilmektedir (Şekil 1.7, G3). Aynı zamanda düşük sıcaklık (400 K) ve yüksek H_2 basıncında glukozun metal katalizör yüzeyinde sorbitole dönüşümünde mümkün olmaktadır. G1, G2 ve G3 reaksiyonları sıcaklık artışıyla daha çok hızlanır.

1.8. Bimetalik Katalizörler

Biyokütleden sulu faz reformlama tekniği ile çeşitli kimyasallar ve yakıt eldesi (sıvı /gaz) prosesinde dönüşüm performansını arttırmak amacıyla monometalik katalizörlerin yanısıra bimetalik ve trimetalik katalizörlerde kullanılmaktadır. Genel olarak bu tip proseslerde ürün yüzdesi (aktivite ve seçicilik) kullanılan reaktifler ve reaksiyon koşullarınca belirlenir. Bunun yanısıra kullanılan katalizör ve bu katalizörün modifikasyonunda (destekli katalizör olması, ikinci bir metal gibi bir katkı eklenmesi, hazırlama metodu vb.) ürün yüzdesi üzerinde doğrudan etkilidir.

Monometalik bir katalizöre ikinci bir metalin katkısının etkileri 3 ana başlık altında toplanabilir:

- Katalitik aktiviteyi artırır
- Seçiciliği artırır
- Katalizör stabilizasyonunu artırır.

Katalizör aktivitesinin ikinci bir metal eklenmesi ile artırılması olayı; ikinci metalin ilk metalin indirgemesine yardım etmesi sonucu veya daha kompleks metal ekileşimlerini ortaya çıkarması ile olabilmektedir:

- Geometrik etkiler; ikinci bir metal katalitik olarak aktif metalin geometrisini değiştirebilir.

- Elektronik etkiler; ikinci bir metal karşılıklı elektron transferleri ile (ya da bir ligant gibi davranarak) katalitik olarak aktif metalin elektron özelliklerini değiştirebilir.
- Stabilizasyon etkileri; ikinci bir metal katalitik olarak aktif metalin stabilitesini (örneğin; sinterleşmeyi önleme vb.) artırabilir.
- Sinerjik etkiler
- Bifonksiyonel etkiler; her metal türü reaksiyon ortamında farklı bir görev üstlenir. Örneğin bir metal türü hidrojenasyon-dehidrasyon tepkimelerini katalizlerken, ikinci bir metal C-O hidrojenoliz reaksiyonlarını katalizleyebilir (Alonso ve ark., 2012)

Geometrik ve elektronik etkiler katalitik aktivite ve seçiciliği etkilerken stabilizasyon etkileri katalizör dayanıklılığını artırır. Sinerjik ve bifonksiyonel etkiler reaksiyon hızını etkiler ve aynı zamanda farklı reaksiyonları ortaya çıkarır. İkinci metalin doğrudan etkisi dışında örneğin asit yada redoks bölgelerinin artırılması amacıyla metal oksitlerin oluşumu katalizöre metal eklenmesi işleminde olduğu gibi ikinci bir fonksiyon kazandırır. İkinci metal katkısı bazı durumlarda örneğin Co veya Cu' ın Ni katalizörüne katkısında olduğu gibi ana metalin indirgenme sıcaklığını düşürebilir. Bimetalik katalizörlerin biyokütlenin çeşitli kimyasallara ve yakıtlara dönüşümü üzerine etkileri ve bu alanda kullanımlarına ilişkin çalışmalar modifikasyonların sonuçlar ile ilişkilendirilmesiyle moleküler ve elektronik düzeyde devam etmektedir. Bu çalışmalar sonucunda performansları geliştirilmiş ve mümkünse maliyeti daha düşük yeni katalizörlerin elde edilmesi beklenmektedir.

Huber ve arkadaşları (2006b), model biyokütle bileşiklerinin sulu faz reformlamasında kullanılan destekli bimetalik PtNi katalizörlerde gazlaştırma aktivitesinin artmasını, metallerin birbirleri ile alaşım oluşturmaları sonucu CO ve H₂ gazlarının adsorpsiyon ısılarının düşmesi dolayısıyla da APR reaksiyonları için yüzey erişilebilirliğinin artması ile açıklamışlardır. Ni katkısı NiPt alaşımındaki aktif bölgelerin sayısını arttırdığı için önemlidir ve bu bölgeler yalnızca Pt metalinden daha aktiftir. Ancak platin ile etkileşime girmeyip alaşım oluşturmamayan ve Ni formunda kalan metal atomları alkan ürün oluşumunu katalizeyeceği için

istenmeyen bir durum oluşturmaktadır. Sonuç olarak NiPt alaşımı, metan oluşumunu azaltıp CO in metan yerine hidrojene dönüşümünü sağlayacaktır.

Vlieger ve arkadaşları (2012a), PtNi katalizörü ile etilen glikolün süperkritik su ortamında sulu faz reformlamasında bimetalik katalizör kullanımının dönüşümü arttırmasının yanı sıra 723 K gibi yüksek sıcaklıklarda sinterleşmeyi de önlediği ve hidrotermal koşullarda stabiliteyi arttırdığını gözlemlemişlerdir. Ni gibi Co metalinde katkısı katalitik dönüşümü arttırmıştır. Ancak Fe katkısı Ni ve Co kadar etkili olmamıştır. 1:9/Pt:Fe şeklinde hazırlanan bimetalik katalizör etilen glikolün hidrojene dönüşümünü, Pt/Al₂O₃ katalizörüne göre 3 katına çıkarmıştır. Sulu faz reformlamada yüksek aktivite gösterdiği bilinen diğer bir değerli metal olan palladyum da katalizörlerde sıkça kullanılır. Bu metale Ni,Co,Mn gibi metallerin katkısı ile hazırlanan bimetalik PdNi, PdCo ve PdMn katalizörlerinde önemli derecede aktivite artışı gözlenmemiştir. Pd için yalnızca Fe katkısı aktivitede gözle görülür artışa sebep olmuştur. 1:9 oranda hazırlanan PdFe katalizörü yalnızca Pd içeren katalizöre oranla H_{2(g)} üretimini 46 kat arttırmıştır. Ancak PdFe katalizörünün PtFe katalizöründen daha çabuk deaktivasyona uğradığı gözlenmiştir. Fe metali su-gaz değişim reaksiyonunu katalizleyici olarak davranır ki buda hidrojen gazı oluşumu için APR aktivitesini artırır.

Bimetalik katalizörler hazırlanırken eklenen metalin indirgenme dereceside önemlidir. Örneğin Re metali monometalik bir katalizöre katkılayıcı olarak eklendiğinde tam olarak indirgenmez ise yüzeyde zayıf asidik özellikte bölgeler oluşturur ve buda katalizöre hidrojen gazı yerine, C-O bağ kırınımını katalizleyerek istenmeyen sıvı ve gaz alkan ürün seçiciliğini arttırıcı özellik kazandırır. Bu durum ancak ReOx' in su-gaz değişim reaksiyonlarını arttırarak hidrojen oluşumu sağlaması ve oluşan CO' in ReOx' i indirgeyerek C₂O e dönüşmesi ile olumlu hale dönüştürülebilir (Zhang ve ark., 2012). Ni metalinin oksijenli hidrokarbonların dönüşümünde etkili ancak H₂ seçici olmayan daha çok alkan ürün oluşumuna neden olan bir katalizördür olduğu bilinmektedir. Ni katalizörlerine Sn katkısı yapılarak NiSn alaşımı oluşturulduğunda daha çok C-C bağ kırınımının katalizlenmesiyle özellikle Ni:Sn oranı 14:1 olduğunda en yüksek hidrojen seçiciliği sağlanmış ve hiç alkan ürün oluşumu gözlenmemiştir. H₂ seçiciliği artarken metan ve diğer alkan

ürün oluşumu azalmıştır. Raney NiSn katalizörlerinin 340 saatten fazla kullanıldığında bile hala stabil olduğu ve monometalik Pt katalizörler ile yarıştığı yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır (Shabaker ve ark., 2004b; Meryemoglu ve ark., 2010).

Değerli metaller yerine katalizör yapımında daha ucuz metallerin doğrudan kullanılmasının maliyeti düşüreceği düşünülebilir ancak Ni, Co veya Cu gibi metaller düşük seçicilik ve çabuk deaktive olma özelliği gösterirler. Bu nedenle bu ucuz metallerin katkılayıcı olarak değerli metal katalizörlere eklenmesi katalizör aktivitesini iyileştirme ve maliyeti biraz olsun düşürme yönünden daha olumlu bir gelişmedir.

1.9. Katalizör

Katalizörler çok küçük miktarları bile büyük değişikliklere sebep olan ve harcanmadan kimyasal bir reaksiyonun hızını arttıran veya yavaşlatan maddeler olarak tanımlanmaktadırlar. Katalizör terimi, 1835’ te İsveçli Kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından türetilmiştir. Berzelius, katalizörün reaksiyona giren maddelerin bağlarını çözecek şekilde tesir ettiğini ve böylece reaksiyonun daha hızlı bir şekilde meydana gelmesine yardım ettiğini söylemiştir. Bazı katalizörler reaksiyonun hızını yavaşlatır. Bunlara negatif katalizör denir. Buna rağmen katalizörlerin çoğu reaksiyon hızını artırır ve reaksiyon hızını arttıran katalizörler de pozitif katalizör olarak isimlendirilirler.

1.10. Katalizörlerin Karakterleri

Her tip katı, sıvı veya gaz madde katalizör olarak tesir edebilir. Buna rağmen katalitik reaksiyonlar çok tipik özellikler gösterdiğinden yalnız belirli maddeler belirli reaksiyonlara katalitik etki yapabilmektedir. İlk önceleri, katalizörlerin katıldıkları reaksiyon sırasında değişikliğe uğramadıkları düşünülse, sonradan bazı katalizörlerin reaksiyona katıldığı yani bir değişikliğe uğradığı, fakat bunların reaksiyon sonunda miktar ve şekil olarak yeniden ilk hallerine dönüştükleri tespit

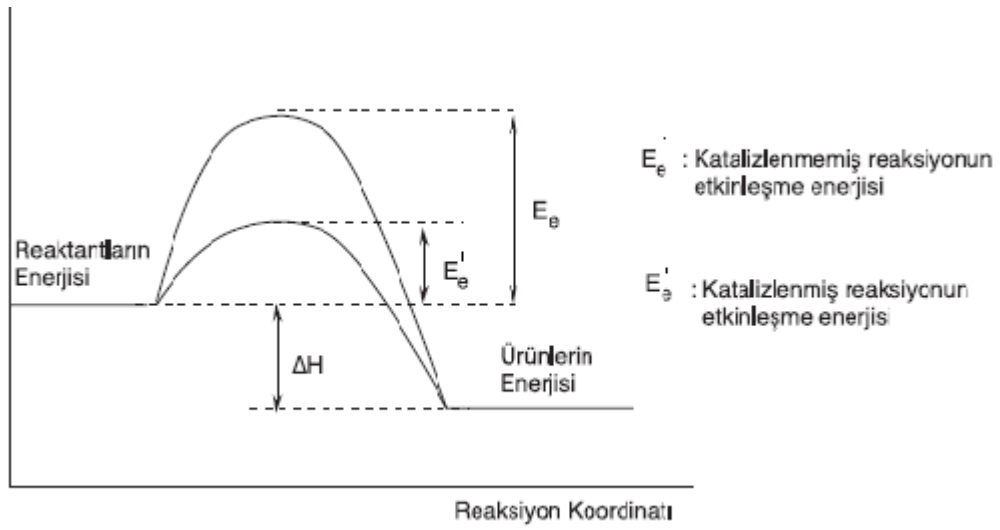
edilmiştir. Bazı katalizörlerin reaksiyon sırasında hiç olmazsa şekillerinin devamlı olarak değiştiği bilinmektedir.

Katalizörlerin genellikle küçük miktarları tesirlidir. Bir katalizör kendinin birkaç bin katı ağırlığındaki maddelerin reaksiyonunu katalizleyebilmektedir. Katalizör, reaksiyonun hızını arttırırken, tersinir (geri dönebilen veya çift yönlü) bir reaksiyonun denge noktasına tesir etmez. Katalizör reaksiyon hızını arttırdığı için reaksiyonun kısa zamanda dengeye gelmesini sağlar. Fakat reaksiyona giren maddelerin denge noktasındaki bağıl konsantrasyonlarını değiştirmez. Yani o reaksiyon katalizörsüz, meydana gelse ve dengeye ulaşsa, denge halinde iken mevcut olan reaksiyona giren madde miktarı, aynı reaksiyonun katalizörle elde edilmiş denge halindeki miktarına eşittir.

1.11. Katalitik Etkime Mekanizması

Katalitik etkimenin gerçek mekanizması tam olarak bilinmemesine rağmen bunun en azından bazı durumlarda reaksiyona giren maddelerin katalizör yüzeyinin küçük bir kısmı üzerinde adsorplandığı bir yüzeysel olay olduğu düşünülmektedir. Böyle bir olay, reaksiyonun başlaması için gerekli olan aktif enerji miktarını herhangi bir şekilde azaltabilir ve bu da ilerlemenin daha hızlı olmasını sağlamaktadır.

Aşağıdaki şekilde bir reaksiyonun katalizörsüz ve katalizlenerek ilerleyişi enerji diyagramı ile gösterilmektedir. Görüldüğü gibi, kimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi için reaktant moleküllerinin kritik bir aktivasyon enerjisine sahip olması gerekmektedir. Reaktant ve ürünlerin ortalama potansiyel enerjileri arasında bir enerji bariyeri bulunmaktadır. Katalizör kullanıldığında bu aktivasyon enerji bariyeri düşmekte ve reaksiyon hızı yükselmektedir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Katalizörlü ve katalizörsüz yürütülen bir kimyasal reaksiyondaki aktivasyon enerjilerinin (E_e' ve E_e) farklığı

1.12. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler gaz, sıvı veya katı halde olabilirler ve başlıca 3 ana gruba ayrılırlar:

- § Homojen Katalizörler
 - Asit-baz katalizörleri
 - Geçiş metal bileşikleri
- § Heterojen Katalizörler
 - Yıgın katalizörleri
 - Destekli katalizörler
- § Biyokatalizörler

1.12.1. Homojen Katalizörler

Reaktant ve ürünler ile aynı fazda olan katalizörlerdir. Yani homojen bir katalizör, çözelti tepkimelerinde tepkime maddeleri ile karışabilen bir sıvı, gaz tepkimelerinde ise bir gaz olmalıdır. Homojen katalizörlerin en büyük dezavantajı, ürünün katalizörden ayrılmasının zor olması ve yüksek maliyet gerektirmesidir. En

önemli homojen katalizörler asit-baz katalizörleri ile geçiş metalleridir. Homojen katalitik reaksiyonlar endüstriyel uygulamaların %10-15' ini oluşturmaktadır. Dolayısıyla endüstride kullanım alanları daha sınırlıdır.

1.12.2. Heterojen Katalizörler

Heterojen katalizörler reaktant ve ürünlerden farklı fazda bulunurlar ve genellikle katıdırlar. Bu nedenle reaksiyon heterojen katalizörün yüzeyinde yürür ve reaksiyon sonunda katalizörlerin ortamdan ayrılmaları kolaydır. Maddenin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki türlüdür. Olağan fiziksel adsorpsiyonda moleküller yüzeyde London kuvvetleri ile tutulurlar. Kimyasal adsorpsiyonda ise, moleküller yüzeyde kimyasal bileşiklerdeki bağlara benzer kuvvetli bağlar ile tutulmaktadır. Heterojen kataliz, çoğunlukla kimyasal adsorpsiyon ile oluşmaktadır. Yüzeyde bu tür bağlar oluştuğu zaman, kimyasal olarak adsorplanmış moleküllerin elektronlarının düzenlenmesinde değişiklikler olmakta, moleküllerin bazı bağları gerilmekte ya da zayıflamakta ve bazı durumlarda ise koparılmaktadır. Örneğin; hidrojen moleküllerinin platin, paladyum, nikel ve diğer metal yüzeylerinde hidrojen atomları şeklinde adsorplandıkları düşünülmektedir. Bu nedenle yüzey katalizli bir tepkimede atom veya moleküllerin kimyasal olarak adsorplandıkları tabaka bir tepkime ara ürünü olarak görev yapar. Heterojen katalizörler birim kütlelerindeki yüzeyi arttırmak için, mümkün olduğu kadar ufalanmış (öğütülmüş) halde ve genellikle endüstriyel ölçekli üretimlerde kullanılırlar.

1.12.3. Biyokatalizörler

Endüstriyel işlemlerin çoğu katalitik işlemlerdir. Bugün özellikle heterojen katalizörlerin geliştirilmesi ve yeni tür katalizörlerin hazırlanması üzerine yoğun bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Ancak enzimler olarak bilinen doğal katalizörler yaşam için çok daha büyük bir öneme sahiptir. Enzim katalizörler aminoasitlerden oluşan protein yapıda moleküllerdir. Son derece karmaşık yapılara sahip olan enzimle, sindirim, solunum ve hücre sentezi gibi oldukça önemli yaşam proseslerini

katalizlerler. Canlı bünyesinde oluşan ve yaşam için gerekli olan çok sayıda karmaşık kimyasal tepkime enzimlerin etkisi ile oldukça düşük vücut sıcaklığında oluşabilmektedir. Bilinen binlerce enzimin her biri kendine özgü bir fonksiyonu yerine getirir yani spesifik bir tepkimeyi katalizler. Enzim katalizörler günümüzde gıda ihtiyacını karşılamada, fermentasyon prosesinde ve canlı dışkılarının doğadan uzaklaştırılması için gerçekleştirilen proseslerde (biyogaz üretimi vs.) kullanılmaktadırlar. Enzimlerin etkileri ve yapıları üzerine yapılan oldukça yoğun araştırmalar hastalık nedenlerinin ve büyüme mekanizmasının anlaşılabilmesine yardımcı olabilecektir.

1.13. Katalizörlere Ait Bazı Terimler

Taşıyıcılar: Katalizörün mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştiren, daha uzun süre kullanımını sağlayan katalizör aktif maddesinin üzerine tutturulduğu destek maddelerdir.

Destekleyiciler: Aktive ediciler olarak da tanımlanırlar. Katalizörün aktivitesini arttırmak için ortama katılırlar.

Hızlandırıcılar: Genellikle besleme akımına ilave edilirler ve zehirlerin tersine işlev görürler. Reaksiyonun olabilmesi için destekleyici gibi çalışarak aktivite, seçicilik, kararlılık gibi özellikleri iyileştirirler. Bu amaçla özellikle ekonomik olması nedeniyle hava, buhar ve hidrojen kullanılır (Koç, 1997).

Zehirlenme: Besleme akımındaki safsızlıkların ve tepkime ürünlerinin aktif merkezler üzerinde tersinmez bir şekilde tutunmasıyla meydana gelmektedir. Sadece tepkime ürünlerinin aktif merkezleri kapatması şeklindeki zehirlenmeye katalizörün kendi kendini zehirlenmesi adı verilir (Çıtak, 2001). Bu durum reaksiyonun hızını azaltırken zamanla reaksiyonun durmasına neden olmaktadır.

Mekanik Dayanım: Katalizörün basınca gösterdiği direncin ölçüsüdür.

Sinterlenme: Katalizör yüzey alanları kullanımları sırasında azalmaktadır. Bu olay yüksek sıcaklıkta daha hızlı olmakta ve sinterlenme olarak bilinmektedir.

İnhibitörler: Aktivite, kararlılık ve seçicilikte azalma sağlamak için katılırlar. Bu etki destekleyicilerde olduğunun tam tersidir.

Aktivite: Bir katalizörün performansı, aktivite, seçicilik ve kararlılığıyla ortaya konulabilir. Aktivite bir kimyasal reaksiyonun dengeye ulaşma hızıdır, istenen ürüne ne kadar sürede ulaşılacağına ölçüsüdür. Aktivite, reaksiyon için gerekli olan yüzey alanına, yüzeydeki veya aktif merkezdeki atomların konfigürasyonuna ve katalizörün kimyasal yapısına bağlıdır. Bir katalizörün aktivitesinin artma ya da azalmasının belirli koşulları yoktur. Her bir katalizör için ayrı denemeler sonucu ortaya konulur (Koç, 1997).

Seçicilik: Birden fazla reaksiyonun gerçekleştiği sistemlerde katalizörün istenen reaksiyonu, yan reaksiyonlara oranla ne kadar fazla katalizlediğinin ölçüsüdür.

Kararlılık: Kararlılık katalizörün yapısal özelliklerini ve aktivitesini kullanımdan sonra koruma süresidir. Katalizör için seçicilik, kararlılık ve aktivite faktörleri göz önüne alındığında (seçicilik > kararlılık > aktivite) sıralaması tercih edilir (Hagen, 2005).

Katalizör Ömrü: Ekonomik yönden çekici olabilmesi için katalizörün küçük miktarı çok sayıda çevrimden sonra varlığını sürdürebilmelidir. Bununla birlikte, katalizör asıl katalitik çevrim sırasındaki yan tepkimelerle veya başlangıç maddelerinde (besleme) bulunan küçük miktarlarda safsızlıklarla tepkimesi sonucu yok olabilir. Örneğin, çoğu alken polimerleşme katalizörleri oksijenle yok olur. Dolayısıyla polietilen ve polipropilen sentezinde eten veya propilen beslemesindeki O₂ derişimi birkaç ppb' nin üzerinde olmalıdır (Atkins, 1999).

Promotör: Katalizöre hazırlanışı sırasında katılan, aktif katalitik maddenin seçiciliğini, aktivitesini veya kararlılığını arttıran maddelerdir.

Aktif Merkez: Bir katalizörün bütün yüzeyi aktif değildir. Tepkime ancak belli merkezler tarafından katalizlenir. Bu merkezler aktif merkezler olarak bilinir. Yüzey düzensizliği, kristal köseleri ve yüzeydeki çatlaklar nedeniyle var olan kararsız atomlar bu aktif merkezlerin oluşumuna yol açar. Birim kütledeki katalizör başına aktif merkez sayısı ne kadar çok olursa, katalizörde o kadar etkin olur.

Aktif Merkez Kaybı: Katalizör yüzeyinde aktif merkezleri oluşturan atom veya moleküllerin, tepkime koşullarında buharlaşma gibi etkenlerle kaybı şeklinde ortaya çıkar. Zamanla birim kütledeki aktif merkez sayısı ve buna bağlı olarak da katalizör etkinliği azalır (Çıtak, 2001).

1.14. Katalizörlerin Deaktivasyonu

Teoride ideal bir katalizör tükenmemektedir. Fakat pratikte reaksiyonlar sırasında katalizör bazı kimyasal değişimlere maruz kalır ve katalizörün aktivitesinde azalma meydana gelir. Bu nedenle katalizör yenilenmeli veya değiştirilmelidir. Katalizörler sınırlı ömre sahip olduklarından dolayı, bazıları aktivitelerini birkaç dakika içinde bazıları da daha fazla sürede kaybederler. Katalizör aktivitesinin uzun süre korunması endüstride büyük ekonomik öneme sahiptir. Katalizör aktivitesindeki azalma;

- Katalizör zehirlenmesi
- Katalizör üzerindeki tortuların aktif merkezleri tıkaması (koklaşma)
- Isıl prosesler ve katalizörün sinterleşmesi
- Bileşenlerin buharlaşması ile katalizörün kaybı

gibi faktörlere bağlıdır.

Düşük derişimler de bile hızlı bir tepkime sağlayan etkin bir katalizörün çevrim frekansı büyüktür (Atkins, 1999).

1.15. Destekli Metal Katalizör Hazırlanmasında Kullanılan Destek Materyalleri

Katalizörler günümüz kimya endüstrisi için hayati önem taşıyan maddelerdir. Öyle ki, katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen çok az sayıda kimyasal işlem mevcuttur (Roessler, 1996, Budzinski, 1997: Auer ve ark. 1998' den). Kullanılmakta olan bu katalizörler çeşitleri arasında destekli katalizörlerin daha ilgi görme sebebi küçük metallik partiküllerin düzgün dağılım oluşturmaları ve kararlı yapıda kalmasıdır. Destekli katalizörler kümelenmiş metal topluluğu ile karşılaştırıldıkların da daha çok sayıda katalitik olarak aktif metal atomuna elde etme imkanı sağlamaktadırlar. Değerli metal katalizörlerin özellikle de yüksek oranda metal yüklü olanların ekonomik kullanımındaki önemli nokta bunların geri dönüşümleri, rafine edilebilmeleri ve metalin tekrar kullanılabilir şekilde geri elde edilebilmesidir. Bu prosedür destek materyalleri kullanımı ile kolaylaştırılır.

Destekli metal katalizörlerin hazırlanmasında, silika aerogeller, alümina (Al_2O_3), silika (SiO_2), nafyon, karbon nanotüpler, karbon siyahı, mezo gözenekli karbon yapılar ve titanyumdioksit (TiO_2) gibi destek materyalleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında ise karbon yapıdaki destek materyalleri en yaygın olarak kullanılanlardır. Karbon destek materyallerinin kullanılmakta olan diğer destek maddelerine göre üstünlükleri şöyle sıralanabilir: (Rodríguez-Reinoso,1995: Serp ve Figueiredo, 2009' dan):

- Karbon yüzeyler hem asidik hem de bazik ortamlara karşı dayanıklıdır.
- Yapıları yüksek sıcaklıklarda kararlı kalabilmektedir.
- Gözenek yapısı uygulama için gerekli görülen gözenek boyut dağılımını elde etmek için uygun hale getirilebilir.
- Gözenekli karbon yapılar çeşitli makroskopik şekillerde hazırlanabilir. (Örneğin: granül, toz, pelet, monolit, fiber, disk vs.)
- Yapı yüzeyinin kimyasal özellikleri polarite ve hidrofobikliği kontrol etmek için modifiye edilebilir.
- Aktif bölge kullanılmış katalizörden karbon desteği yakılıp uzaklaştırılarak geri kazanılabilir.
- Karbon destekler genellikle diğer klasik katalizör destek materyallerinden daha ucuzdur ve kolay temin edilebilir.
- Karbon destekli değerli metal katalizörler başlıca sıvı faz hidrojenasyon, dehidrojenasyon ve oksidasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadırlar.

1.15.1. Aktif Karbon

İyi bir kimyasal endüstride çoğunlukla aktif karbon destekli değerli metaller katalizör olarak kullanılır. Çünkü bu tür sistemler uygulamalarda ilginç özellikler göstermektedir. Aktif karbon alümina ve silikanın tersine hem asidik hem de bazik ortamda kararlıdır. Silikanın yanı sıra alümina da yüksek pH lar da çözünür ve alümina düşük pH dan etkilenir (Roisson, 1987, Stiles 1987: Auer ve ark. 1998' den). Aktif karbon üzerindeki karboksil, anhidrit, fenolik, karbonil gibi oksijenli

fonksiyonel gruplar asit karakteri derecesini belirler. Bu fonksiyonel gruplar metal katalizörler için tutunma bölgelerini oluşturur ve metal atomlarının adsorpsiyon, iyon-değişimi veya koordinasyon reaksiyonları gibi çeşitli mekanizmalarla destek üzerine adsorbe olmalarına yardımcı olur. Oksijen taşıyan polar fonksiyonel grupların varlığı yüzeyin hidrofiliğini artırarak çeşitli solventler içerisinde karbon materyalin dispersiyonunu sağlar.

Aktif karbon günümüzde halen uygun öncü maddeler kullanılarak kimyasal ve fiziksel aktivasyon şeklinde iki yolla elde edilmektedir. Kimyasal aktif karbon ham maddenin 600-800°C arası bir sıcaklıkta eş zamanlı olarak karbonizasyonu ve aktivasyonu ile elde edilmektedir. H_3PO_4 veya $ZnCl_2$ gibi bu proseste kullanılan aktifleştirme ajanları ham maddeye ısıtma başlamadan önce eklenir. Bu yolla talaştan aktif karbon yapılmaktadır. Fiziksel aktif karbon, ön-karbonizasyon işlemi uygulanmış bir materyalden üretilmektedir ki bu materyal karbonlu bir öncü maddenin 600-800°C sıcaklıkta havasız ortamda termal ayrışması ile elde edilir (Günther, 1990; Auer ve ark. 1998' den). Aktivasyon basamğı genellikle 800-1100 °C sıcaklık aralığında buhar veya CO_2 varlığında gerçekleştirilir. Odun, kömür, linyit, hindistan cevizi kabuğı ve bataklık kömürü aktif karbon yapımında kullanılan en önemli ham maddelerdir. Bunların dışında meyve çekirdekleri, sentetik polimerler veya petrol sanayisi artıkları da ham madde olarak kullanılabilir. Son ürünün gözenek boyutu ve yüzey alanı gibi özellikleri, öncü maddesinin ve aktivasyon ajanının yapısına, aktivasyon prosesinin koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Saf su veya mineral asitlerle yıkama basamağı da özellikle kül içeriğini azaltmak amacıyla proseslerde yer alabilmektedir. Böyle bir yıkama işlemi, özellikle aktif karbon katalizör destek materyali olarak kullanılacak ise, potansiyel katalizör zehirlerini ve gözenekleri tıkalayabilecek materyalleri uzaklaştıracağı için önemlidir (Ehrburger, 1984; Auer ve ark. 1998' den). Buna ek olarak yüksek kül içeriğı, kullanılmış katalizörden değerli metallerin geri eldesi prosesini etkileyebilmektedir (Degussa, 1996; Auer ve ark. 1998' den).

1.15.2. Karbon Siyahı (Carbon Black)

Karbon siyahı doğal gaz veya petrol prosesinden elde edilen yağ fraksiyonları gibi hidrokarbonların pirolizi ile elde edilmektedir (Wohler, 1986: Auer ve ark. 1998' den) Başlangıç materyalinin doğasından dolayı karbon siyahının kül içeriği kütlece %1' in altında olacak şekilde düşüktür. En önemli üretim prosesi fırın siyahı olarak adlandırılan ve başlangıç materyalinin belli miktarda hava ile fırında 1400°C' de yakıldığı prodestir. Hidrokarbon moleküllerinin kırılma ve polimerizasyonunu, polimer türlerin dehidrojenasyonla küresel turbostratic karbon partiküllerine dönüşümü izlemektedir. Reaksiyonun ardından gaz buharı su spreyi kullanılarak bastırılır ve sıcaklık 200-250°C' ye düşürülür. Bu sıcaklıkta karbon siyahının buhar veya CO₂ gibi fırın gazlarının oksitleyici bileşenleri ile reaksiyonları önlenir. Buna rağmen yinede bir miktar oksidasyon olur ve birtakım formasyonlar veya yüzey oksit grupları oluşur. Karbon siyahının 1994 yılında batı dünyasında tüketimi 3.360.000 metrik tondur. Fakat bunların çok az miktarı katalizör hazırlanması gibi özel uygulamalarda kullanılmaktadır. Katalizör hazırlanması gibi özel uygulamalarda daha pahalı olan asetilen siyahı daha çok kullanılmaktadır.

1.15.3. Grafit ve Grafitlenmiş Materyaller

Doğal olarak çıkarılan veya üretim yoluyla elde edilmiş grafit düşük yüzey alanına rağmen (10-50 m²/g) halen katalizör destek materyali olarak kullanılmaktadır (Blyth, 1997: Auer ve ark. 1998' den) Bununla birlikte geniş yüzey alanlı grafit, grafitlenmiş materyallere özel bir öğütme prosesi uygulanarak elde edilmektedir. Bu şekilde yüzey alanı 100-300 m²/g a ulaşabilen grafit materyal değerli metal katalizörler için ilgi çekici bir destek materyali haline gelir (Auer ve ark, 1998). Ayrıca grafitten elde edilen grafen yapıda, katalizör destek materyali olarak kullanılabilir.

1.15.4. Mezo Gözenekli Karbon Yapılar

IUPAC' a göre, gözenekler sahip oldukları genişliklerine dayanarak mikro gözenekli (<2 nm), mezo gözenekli (2-50 nm) ve makro gözenekli (>50 nm) olarak adlandırılmaktadırlar. Karbon siyahı yapılar geniş yüzey alanlarına sahip olmakla birlikte genellikle gözenek boyutu 1 nm den küçük mikro gözenekli yapılardır. Bu durum katalizör destek materyali olarak kullanıldıklarında metal partiküller destek ile daha zayıf etkileşeceği ve katalitik aktivite sınırlanacağı için bir dezavantaj yaratır. Karbon siyahı yapılar ile karşılaştırıldığında genellikle mezo gözenekli karbon yapılar (MCs) daha büyük yüzey alanı sahiptir ve çok daha düşük mikro gözeneklilik sunarlar. Mezo gözenekli karbon destekli bir katalizörde metal katalizör partikülleri yüzeye tutunmuş veya mezo gözenekli karbon yapının gözeneklerine girmiştir. Bu yapılarda geniş yüzey alanı ve 20 nm den büyük gözenek boyutu metal partiküllerinin yüksek dispersiyonu ve katalitik aktivitenin artışı ile sonuçlanacaktır (Antolini, 2009).

1.15.5. Karbon Jeller

Karbon jeller son yıllarda yeni bir mezo gözenekli karbon formu olarak dikkat çekmektedir. Karbon jeller genellikle özel organik monomerlerin polikondensasyonu ile elde edilen organik jellerin karbonizasyonu ile üretilmektedir. Sentez metoduna göre 3 sınıfa ayrılırlar: karbon aerogeller, karbon xerogeller ve karbon cryogeller. Bu üç sınıfın sentez metotları kurutma basamaklarında farklılık göstermektedir. Karbon jeller genellikle resorkinol ve formaldehitin bazik sulu çözeltide sol-jel polikondensasyonu ile sentezlenmektedir. Sentezi kurutma ve ardından piroliz basamakları takip eder. Genel olarak aerogeller, jelatimsi organik yapının gözeneklerinde bulunan solventin, CO₂ gibi bir alternatif bir solvent ile yer değiştirilmesi ve sıvı-buhar ara yüzey etkisi olmaksızın, CO₂ in süperkritik olarak uzaklaştırılması ile elde edilir. Bu şekilde gerçekleştirilen süperkritik kurutma prosesinde gözenekler büzülmez ve jel yapısı değişmez. Ancak bu kurutma prosesi karbon aerogelleri oldukça pahalı hale getirmektedir. Bunun tersine xerogellerde solvent normal koşullarda buharlaştırma gibi sıradan yöntemlerle uzaklaştırılır. Bu

kutruma şeklinde jelin iç yapısı özellikle küçük gözenekler, buhar-sıvı ara yüzeyinin sebep olduğu büyük yüzey gerilimden dolayı çöker. Son olarak daha ucuz ve örneğin freze- drying yöntemi gibi daha güvenli bir kurutma yöntemi kullanılarak da cryojeller olarak adlandırılan daha dar gözenek boyutlu mezo gözenekli yapılar elde edilmektedir. Karşılaştırılacak olursa karbon aerogeller karbon xerogellere oranla daha geniş yüzey alanı ve gözenek boyutuna sahiptir (Antolini, 2009).

1.15.6. Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler ark kıvılcım, kimyasal buhar depolama (CVD) ve lazer aşındırma gibi yöntemlerle üretilmektedirler. Karbon nanotüplerin boru şeklindeki farklı yapısı onu diğer karbon materyallerden ayırmaktadır. Geniş yüzey alanı, mükemmel elektronik iletkenliği, yüksek kimyasal kararlılığı hem heterojen katalizörler hem de yakıt hücreleri için karbon nanotüpleri alternatif bir destek materyali haline getirmektedir. Karbon nanofiber ve karbon nanotüplerin aktif karbona göre avantajları safsızlık içermeyen yüzeye sahip olması (sülfür kaynaklı katalizör zehirlenmelerinden uzak) ve korozyona karşı daha dirençli olmalarıdır (Guha ve ark., 2007). Klasik olarak karbon nanotüpler heksagonal karbon ağlarının silindirik şeklinde düzenlenmesiyle oluşurlar. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüp olmak üzere iki şekilde sentezlenmektedirler. Katalizör destek materyali olarak kullanılan karbon nanotüplerin dış çapları 10-50 nm, iç çapları 3-15 nm ve uzunlukları 10-50µm arasında değişmektedir. Yüzey alanları tek duvarlı karbon nanotüplerde 400-900 m²/g iken çok duvarlı karbon nanotüplerde bu değer 200-400 m²/g aralığında değişmektedir. Karbon nanotüpler katalizör destek materyali olarak kullanılmadan önce H₂SO₄/HNO₃ asit karışımı ile belli sıcaklıkta ön hazırlama işlemine tabi tutularak yüzeydeki polar hidroksil grupları ve karboksilik asit gruplarının sayısının artması sağlanır ki böylece metal öncü bileşiğinin veya metal iyonlarının tutunabileceği bağlanma bölgeleri de artacaktır (Antolini, 2009).

1.16. Karbon Destek Materyallerinin Bazı Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Destek materyalinin görevi metalik partiküllerin en iyi şekilde dispersiyonunu ve stabilizasyonunu sağlamaktır. Bu şekilde yığın halinde bulunan metal atomlarına kıyasla çok daha fazla miktarda katalitik olarak aktif metal atomları elde edilmiş olmaktadır. Bu durumda katalizör üreticileri ve kullanıcıları için en önemli parametreler porozite, gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanıdır. Buna ek olarak toz veya granülün partikül büyüklüğü ve kül içeriği de önem taşımaktadır. Destek materyalinin yüzey kimyası ile birlikte tüm bu özellikler katalizörün performansını etkileyecektir.

Aktif karbon, elektron mikroskobu kullanılarak gözlemlendiğinde morfolojik yapısının büyük oranda üretiminde kullanılan hammadde tarafından belirlendiği görülmüştür. Odun, bataklık kömürü ve hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbon, son ürün doğal başlangıç maddesini yansıttığı için, kolaylıkla tanınır. Bunun dışında ham maddenin yapısı ve partikül boyut dağılımı aynı zamanda aktif karbonun filtrasyon davranışını da etkiler. Aktif karbonunun üretimi sırasında sabit bir partikül boyut dağılımı sağlayabilmek için aşınma direnci mümkün olduğunca yüksek olmalıdır. Aksi takdirde ,özellikle katalizör geri kazanılıp birkaç kez kullanıldığında, büyük miktarda çok ince partiküller meydana gelecektir ve filtrasyon problemleri ortaya çıkacaktır. Partikül boyut dağılımı aynı zamanda katalitik performans üzerinde de etkilidir. Partikül boyutunun azalmasıyla birlikte katının geometrik yüzey alanındaki artış katalitik aktiviteyi de arttıracaktır. Bu nedenle aktiviteyi ve filtre edilebilirliği ideal hale getirmek için uygun partikül boyutuna belirlenmelidir. Gözenek hacmi 1,5 ml/g'ın altında aktif karbonlar ticari olarak satılmaktadır. Buna rağmen katalizör hazırlanmasında kullanılan materyaller spesifik olarak 0,9-1,3 ml/g gözenek hacmine sahiptirler (Auer ve ark, 1998).

Gözenek boyut dağılımı sadece yüksek dispersiyonlu yükleme yapabilmek amacıyla ulaşılabilir yüzey alanını belirlediği için değil aynı zamanda substrat moleküllerinin bu destekli, değerli metal partiküllere ulaşarak etkileşmesini sağlaması açısından da önemlidir. Yüksek gözenekli materyaller reaktantların katalitik olarak aktif merkezlerle daha kolay etkileşmesini sağlar ve böylece katalitik

aktivite de artmış olur. Diğer yandan bu materyaller zehirlenmeye karşı oldukça duyarlıdır ve katalitik zehir kolaylıkla gözeneklere girip metal partiküllere ulaşabilmektedir.

Spesifik yüzey alanı katı materyalin gözenek yapısı ile bağlantılıdır. Örneğin katalizör hazırlamada genellikle 800-1200 m²/g yüzey alanlı aktif karbon kullanılır. Aktif karbonun yüzey kimyası katalizör hazırlanmasını ve katalizörün performansını etkiler. Kimyasal özelliklerin çoğu destek materyalinin hazırlanması sırasında oksijenin karbon yüzeye bağlanmasından kaynaklanır. Karbon yüzey üzerinde yüzey oksitleri halinde pek çok fonksiyonel grubun bulunması (karboksil grupları, fenolik gruplar, laktonik gruplar, eterik gruplar vs.) aktif karbonun asidik-bazik ve redoks özelliklerinin oluşmasına sebep olmaktadır (Auer ve ark, 1998).

1.17. Başlıca Destekli Metal Katalizör Hazırlama Yöntemleri

1.17.1 İmpregnasyon Yöntemi

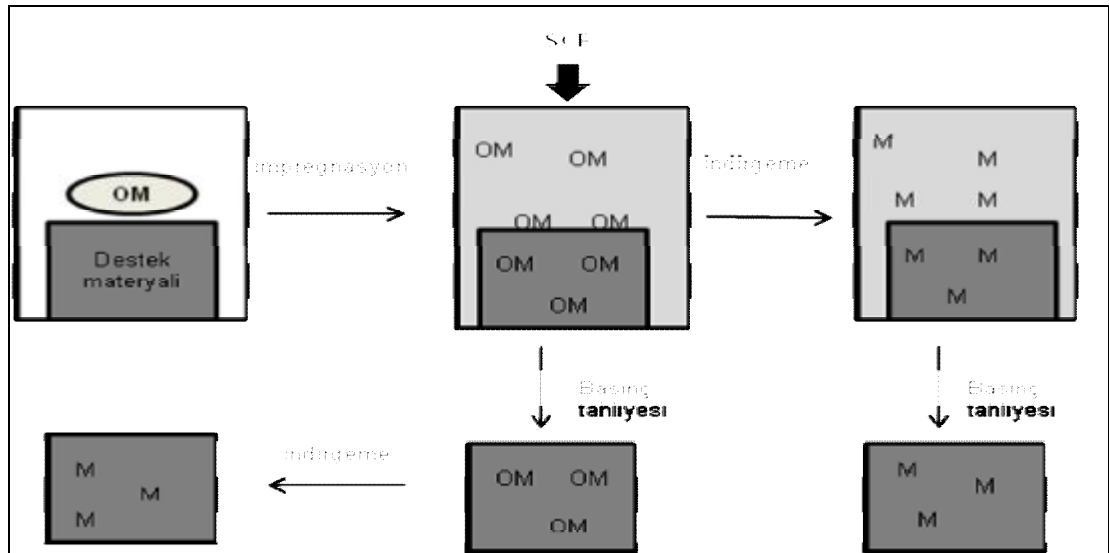
İmpregnasyon (emdirme) ile katalizör hazırlanması destek materyalinin aktif bölgeleri oluşturacak öncü maddelerin çözeltisi ile muamelesi işlemi ile gerçekleştirilir. Bu yöntemde Incipient-Wetness impregnation ve excess– solution impregnation şeklinde iki farklı yaklaşım izlenebilmektedir. İlk yaklaşımda, destek materyali öncü bileşiğin destek gözeneklerini doyuracak miktardaki çözeltisi ile damla damla ıslatılır. Destek materyali çözelti ile doyurulduğunda bulamaç kıvamını alır. Daha sonra bu bulamaç halindeki yapı çözücüyü uzaklaştırmak için kurutulur. Kurutma sonrası aktif bölgeleri oluşturacak öncü madde destek yapısında, gözenek duvarlarında çöker. İkinci yaklaşımda ise destek materyalinin gözenek hacminden çok daha fazla miktarda çözelti kullanılır. Belli bir süre sonunda yapı bulamaç halini aldıktan sonra kalan çözelti buharlaştırılır veya yavaşça dökülerek katı kısımdan ayrılır. Yalnız bu uygulamada destek üzerinde kalan öncü madde miktarı bir ön çalışma yapılmaksızın kesin olarak bilinemez (Serp ve Figueiredo, 2009).

1.17.2. Deposition-Precipitation (Yüklenme-Çökme) Yöntemi

Bu yöntemde aktif bölge oluşturacak bileşenin çözeltideki öncü maddesi destek materyali üzerine kurutma ya da adsorpsiyon yolu ile değil doğrudan kimyasal indirgeme ile yüklenir. Yöntemde destek materyalinin doyurulabileceği hacimden daha fazla miktarda çözelti ve genellikle toz haline getirilmiş destek materyali kullanılır (Serp ve Figueiredo, 2009).

1.17.3. Süperkritik Akışkan Kullanımı Yöntemi (Chemical Fluid Deposition)

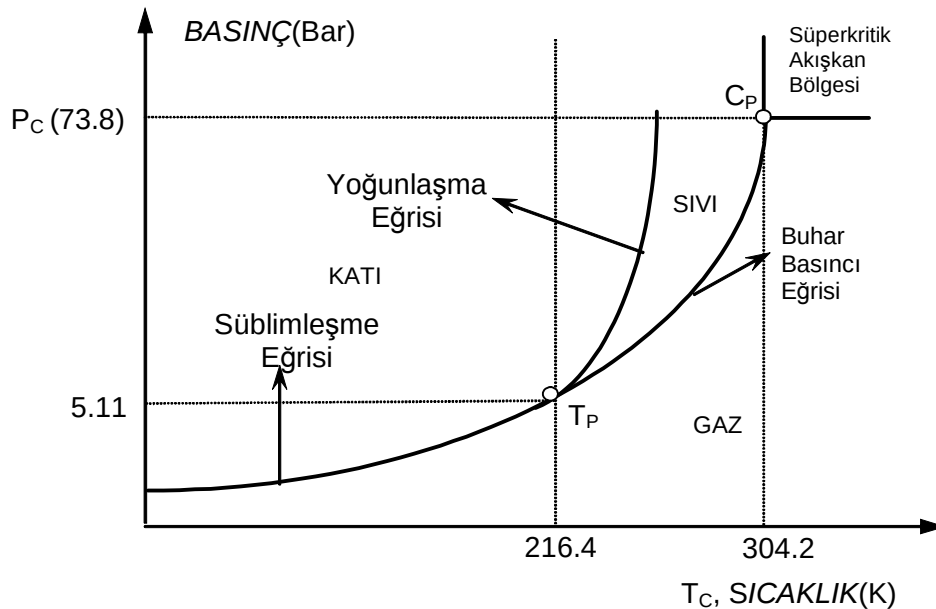
Metal nano partikülleri gözenekli katı destek materyalleri veya polimer yapılar üzerine tutturmak için süperkritik akışkan kullanılması alternatif ve umut verici bir yöntem olarak son yıllarda ilgi çekmektedir. Bu yöntemde metalik öncü madde süperkritik akışkanda çözünür ve bu solüsyon destek tabakası ile etkileşime maruz bırakılır. Destek tabakası ve öncü maddenin birleşimi sonrası metalik öncü madde çeşitli yöntemler kullanılarak indirgenir ve metal yüzeyde kalır (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Süperkritik akışkan kullanımı yöntemi ile nano partikül yükleme ve impregnasyon şeması (Zhang ve Erkey, 2006)

Katı destekli metal nano partiküllerin sentezinde SCF yönteminin kullanımı süperkritik akışkanların özelliklerinden kaynaklanan birçok avantaj sağlar.

Süperkritik akışkanların sıvı ve gazlardan farklı özellikleri vardır ve bu özellikler sıcaklık ve basınç değişimleri ile ayarlanabilen özelliklerdir. Örneğin yoğunluk ve viskoziteleri kritik noktaya gelindiğinde değişir. Farklı süper kritik akışkanlar birçok organik madde ve organometalik bileşik için iyi çözücüdürler. Diğer sıvı çözücülerle karşılaştırıldıklarında yüksek difüz etme güçleri ve düşük viskoziteleri onlara iyi bir kütle-transfer karakteristiği sağlamaktadır. Süperkritik akışkanların düşük yüzey gerilimi iyi nüfuz etme özelliği sağlar ve diğer solventler kullanıldığında yaşanabilen organik ve silika aerogeller gibi özel yapılardaki gözeneklerin tıkanması problemi ortadan kalkar. Süperkritik akışkanlar arasında en yaygın olan scCO_2 ' e 31°C ve $7,38\text{ MPa}$ da ulaşılabilir. Bu süperkritik akışkan ucuz, yanmaz, zehirsiz ve çevreci olma, bol bulunma, kalıntı bırakmadan ekstraktan ayrılma gibi özelliklerinden dolayı sıkça tercih edilmektedir. Bunun yanında özellikle polimerlere iyi nüfuz etme özelliği taşımaktadır ve ayarlanabilen özellikleri nedeniyle istenen özelliklerde polimerlerin elde edilmesini sağladığı için scCO_2 ortamında ve değişik surfaktanların varlığında polimerizasyon, son yıllarda oldukça önem kazanmıştır (Ying Zhang ve Can Erkey, 2006).

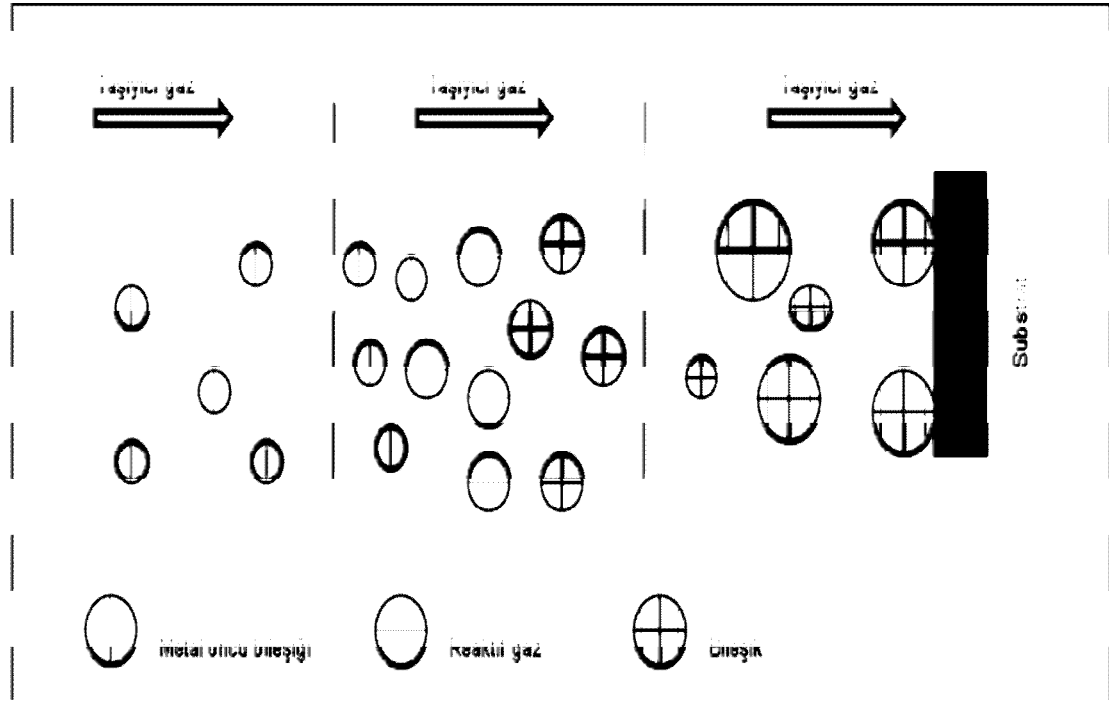


Şekil 1.10. CO_2 ' ye ait basınç- sıcaklık diyagramı (Sears ve ark. 1991; Saus ve ark., 1993; Atanur 2007' den)

Bu özellikler ayırma, saflaştırma, kimyasal reaksiyon, kromatografi, kurutma ve nano yapıda materyal sentezi gibi uygulamalarda ScCO_2 in kullanılmasını sağlamaktadır. SCF uygulaması ilk kez 1995 yılında Watkins ve McCarty tarafından başarılı bir şekilde polimer destekli platin nano partiküllerinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

1.17.4. Kimyasal Buhar Depolama Yöntemi (Chemical Vapour Deposition)

Kimyasal buhar depolama (CVD) çok kullanılan bir malzeme üretim teknolojisidir. Uygulamalar arasında en çok yüzeye ince film kaplama işlemi için kullanılır ama yüksek saflıkta kütleli malzeme ve toz üretiminde de kullanılır. CVD prosesinde, kaplama malzemesi yüksek sıcaklıklarda gaz veya buhar fazına geçirilir ve bir taşıyıcı gaz ile reaksiyon odasına taşınır. Reaktantlar buhar fazında kimyasal reaksiyona girerek ince bir film şeklinde destek yüzeyinde yoğunlaşırlar. Kimyasal reaksiyonlar, sıcak yüzeylerin üzerinde veya yakınında meydana gelir ve ürünler, yüzey üzerine ince film olarak depolanır. Yöntemin çok yüksek saflıkta depolamaya imkan vermesi avantajdır.



Şekil 1.11. CVD yönteminde tanecik oluşum aşamaları

1.17.5. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel prosesi, bir sıvı içerisinde bulunan katı taneciklerden oluşan kolloidal süspansiyonların (sol) oluşması ve sonrasında sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarının (jel) oluşmasını içeren bir prosestir. Sol-jel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak çok farklı uygulama alanına yönelik olarak seramik, cam veya kompozit malzemeler üretim tekniğine verilen genel isimdir.

1.18. Destekli Metal Katalizörlerin Hazırlanmasında Kullanılan İndirgeme Yöntemleri

Destekli metal katalizörlerin hazırlanmasında, destek tabakası ve öncü maddenin birleşimi sonrası metalik öncü madde bazı yöntemler kullanılarak metal haline indirgenir ve destek yüzeyinde kalır. Çalışmalarda sıkça kullanılan indirgeme yöntemleri aşağıda sıralanmıştır:

- Atmosferik basınçta inert atmosferde ısı indirgeme
- Atmosferik basınçta H₂ ile kimyasal indirgeme
- İndirgeyici reaktifler (sodyum bor hidrür, formaldehit, etilen glikol vs.) ile indirgeme
- Süperkritik karbondioksit ortamında ısı indirgeme
- Süperkritik karbondioksit ortamında H₂ ile kimyasal indirgeme

Son iki maddede yer alan indirgeme yöntemleri süperkritik akışkan yöntemi kullanılarak yapılan destekli metal katalizör hazırlama işleminde kullanılmaktadır (Zhang ve Erkey, 2006).

Mevcut çalışmada buğday samanının kısmen hidroliz edilerek suda çözünebilir hale getirilmesi ve ardından bu çözeltinin Sulu Fazda Reformlama (Aqueous Phase Reforming: APR) adı verilen bir teknikte, oldukça ılımlı sayılabilecek sıcaklık ve basınç koşullarında gazlaştırılması için etkili ve özellikle karbon destekli nano metal katalizörler geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla

çeşitli karbon ve karbon olmayan destek materyalleri üzerine platin, nikel, kalay, rutenyum gibi metaller ve bunların kombinasyonları farklı yükleme ve indirgeme yöntemleri ile nano boyutlarda yüklenerek oluşturulan katalizörlerin aktiviteleri, H₂ gazı seçicilikleri; destek materyallerinin, yükleme ve indirgeme yöntemlerinin, kullanılan biyokütle materyalinin katalizör aktivitesindeki etkileri araştırılmıştır. Destek materyali kullanımındaki en önemli nokta bu tür katalizörlerin tekrar kullanılabilir dolayısıyla da ekonomik olmasıdır. APR prosesi ile gazlaştırma için yaklaşık %70' nin karbonhidrat olması ucuz ve bol bulunması nedeniyle potansiyel hammadde olarak buğday samanı katalizörlerin APR prosesinde test edilmesinde kullanılacak ortak çıkış maddesi olarak belirlenmiştir. Lignoselülozik biyokütlelerden gerek çeşitli kimyasallar, gerekse biyoyakıt üretimi bütün dünyanın gündemindedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yu ve arkadaşları (1993), 600°C sıcaklık 345 bar (34.5MPa) basınçta süperkritik su içinde 0.1 M' ık glukoza tamamen gazlaştırdıklarını söylemişlerdir. Konsantre glukoz çözeltisinin gazlaştırma etkisini azalttığını bulmuşlardır.

Yu ve arkadaşları (1993), biyokütlenin düşük konsantrasyonda yürütülmesi gerektiğini, çünkü biyokütlenin yüksek konsantrasyonlarında ayrışan ürünlerin polimerizasyonunun meydana geldiğini söylemişlerdir. Bunun yanında, biyokütlenin daha yüksek konsantrasyonunun ekonomik olarak gazlaştırılması gerekmektedir. Bu sebepten Xu ve arkadaşları (1996), süperkritik su içinde yüksek konsantrasyon biyokütle çözeltisinin yüksek sıcaklıkta gazlaştırmasını başarıya ulaştığını göstermek için, aktif karbonun gazlaştırma etkisini açıklamışlardır. Hidrojen verimi düşük olmasına rağmen, biyokütle yüksek konsantrasyonda bile tamamen gaza ayrışmaktadır.

Schmieder ve arkadaşları (2000), samanın 120 dakika sürede kesikli tip reaktör ile 773 K (500°C) sıcaklık ve 35MPa basınçta alkali katalizörleri kullanılarak gazlaştırılması üzerine çalışmışlardır. Çalışmada biyokütlenin tamamen gazlaştığını ve H₂, CO₂ ürünlerinin elde edilmesinde başarıya ulaşıldığını söylemişlerdir.

Cortright ve arkadaşları (2002), glukozun gazlaştırılmasını destekli platin katalizörü ile birlikte kesikli tipi reaktörde 523 K sıcaklıkta ve 5,6 MPa basınçta gerçekleştirmişlerdir. 24 saatlik reaksiyon süresinde karbon ağırlıklı %84 lük gaz verimi elde etmişlerdir.

Mu ve arkadaşları (2004), H₂PtCl₆ sulu çözeltisini kullanıp, N₂H₄.2H₂O indirgeme reaktifi ile indirgeme yaparak Pt/MWCNT (çok duvarlı karbon nano tüp) katalizörü hazırlamışlardır. Pt partiküllerinin morfolojik özellikleri ile yükleme öncesi karbon nano tüplere yüzeylerindeki karboksil ve karbonil gruplarını arttırmak için uygulanan ön hazırlık işlemlerinin ilişkisini incelemişlerdir. Çalışmada, karbon nano tüplere H₂O₂ kullanarak yapılan ön hazırlama işlemi ile yüzeydeki fonksiyonel gruplar arttırılmış ve indirgeme öncesi NH₄OH gibi bir ajan ortama eklenerek platinin kompleks iyonları oluşturulmuştur. Bu şekilde oluşturulan iyonların destek materyali üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kolaylıkla bağ yaptığı görülmüştür. Bu

da sonuç olarak Pt partiküllerinin MWCNT destek materyali üzerine tutunmasını arttırmış ve kolaylaştırmıştır.

Sato ve arkadaşları (2003), 673 K sıcaklıkta hidrojen verici olmadan destekli soy metal katalizörleri varlığında lignin gibi alkilfenonların gazlaştırılmasını çalışmıştır ve alkilfenonların ayrışması üzerine katalizör aktivitesinin $Ru/\gamma\text{-alümina} > Ru/karbon, Rh/karbon > Pt/\gamma\text{-alümina}, Pd/karbon$ ve $Pd/\gamma\text{-alümina}$ şeklinde olduğunu söylemiştir.

Shabaker ve arkadaşları (2003), kütlece %10' luk etilen glikol çözeltisinin APR yöntemi ile 483 ve 498K sıcaklıklarda monometalik ve bimetalik katalizörler kullanarak gazlaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Bimetalik katalizörlerin monometalik Pt ve Pd katalizörlerden daha aktif olduğunu gözlemlemişlerdir. Bimetalik $Pt-Al_2O_3$ katalizörüne Ni, Co ve Fe metalleri kütlece yüzde üçlere varan oranda eklendiğinde H_2 üretimi yönünde katalitik aktivitenin arttığını , örneğin 1:5 Pt:Ni oranında hazırlanmış bimetalik katalizör kullanıldığında etilen glikoz dönüşümün %8' den %40' lara ulaştığını söylemişlerdir.

Zhang ve arkadaşları (2005), süperkritik karbondioksit ortamında karbon aerogel destekli rutenyum katalizörü hazırlamışlardır. Çalışmada süperkritik karbondioksitte çözünebilen $Ru(acac)_3$ ve $Ru(cod)(tmhd)_2$ organometal tuzlarını karbona aerogel üzerine impregne etmiş ve daha sonra termal indirgeme yöntemi ile rutenyumu metalik hale dönüştürmüşlerdir. Karbon aerogel üzerine yüklenmiş rutenyum nano partiküllerinin boyutlarının 1.7-3.8 nm arasında olduğu belirlenmişlerdir. Ayrıca çalışmada karbon aerogelin gözenek boyutu, kullanılan metal öncü bileşiği ve indirgeme sıcaklığının oluşacak metal nano partikül üzerine etkileri araştırılmıştır. İndirgeme sıcaklığı arttırıldıkça rutenyum partiküllerinin boyutlarında artış olduğu gözlemlemişlerdir.

Satoshi ve arkadaşları (2004), superkritik karbondioksit ortamında silika aerojeller üzerine platinin platin(II)asetilasetonat ($Pt(II)(acac)_2$) organometal tuzunu kullanarak kütlece %1,59 a varan oranda ve ortalama partikül büyüklüğü <10 nm olacak şekilde Pt yüklemişlerdir.

Elliott ve ark., (2004, 1994a, 1994b, 1993) banch-scale flow tip reaktör ile 623 K sıcaklıkta ve 21 MPa basınçta destekli rutenyum ve nikel katalizörlerinin

gazlaştırmadaki aktivitelerini açıklamışlardır. Çeşitli gübre, üzüm ve brewer' s kullanılmış tahılı, atık sular gibi materyalleri tamamen metan ve karbondioksit gazlaştırmışlardır. Ayrıca bu koşullar altında rutenyumun nikelden daha dayanıklı bir katalizör olduğunu söylemişlerdir.

Zhang ve Erkey (2005), yakıt hücrelerinde elektrokatalizör olarak kullanılmak üzere hazırladıkları nafyon-karbon siyahı kompozit materyali üzerine süperkritik karbondioksit ortamında (80°C, 27,6 MPa ve 24 saat reaksiyon süresi) Pt(Me₂COD) organometal bileşiğini kullanarak Pt yüklemişlerdir. Çalışmada, termal yolla azot atmosferinde indirgeme yapmışlardır ve düşük indirgeme sıcaklığında Pt partiküllerinin sinterlenmesinin önlendiğini söylemişlerdir.

Saquin ve arkadaşları (2005), süperkritik karbondioksit ortamında yükleme metodu ile Pt/karbon aerogel nano kompoziti hazırlamışlardır. Çalışmada inert atmosferde termal indirgeme, süperkritik karbondioksit ortamında termal indirgeme, H₂ ile süperkritik karbondioksit ortamında kimyasal indirgeme ve atmosferik basınçta H₂ ile kimyasal indirgeme olmak üzere 4 farklı indirgeme metodu çalışılmıştır. Birinci indirgeme metodunda destek materyali üzerine düzgün şekilde dağılmış 1-3 nm büyüklüğünde Pt partikülleri elde edilmiştir. Atmosferik basınçta H₂ ile kimyasal indirgeme metodu kullanıldığında partiküllerin ortalama büyüklüklerinin arttığını gözlemlemişlerdir.

Zhang ve arkadaşları (2005), süperkritik karbondioksit ortamında yükleme tekniği ile karbon aerogel, karbon siyahı, silica aerogel, silica, γ -alümina ve nafyon 112 film destek materyalleri üzerine Pt yüklemişlerdir. Çalışmada organometal bileşiği ile destek materyali arasındaki etkileşimin partikül boyutuna, şekline ve dağılımına nasıl yansıdığını incelemişlerdir.

Jiang ve arkadaşları (2005), süperkritik karbondioksit ortamında yükleme tekniği ile nafyon desteği kullanarak palladium(II)hekzafloroasetilasetonat bileşiğiyle 80°C sıcaklık ve 13.6MPa basınçta palladyum-nafyon kompoziti elde etmişlerdir. Partikül boyutları 5-10 nm arası iken palladyum film tabakası ~0.3µm kadar bir incelikte elde edilmiştir. Bu kompozit malzeme daha çok metanol yakıt hücreleri için kullanışlıdır.

Valenzuela ve arkadaşları (2006), çam talaşının 225°C’ de sulu faz reformlama tekniği ile hidrojen gazı üretimi amacıyla gazlaştırılması üzerine çalışmışlardır. Çalışma asit hidrolizi ve Pt-Al₂O₃ reformlama katalizörünün kullanımı olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Asit konsantrasyonu %1’ den %5’ e çıkarıldığında hidrojen gazı konsantrasyonu 12 kat artmıştır. Pt-Al₂O₃ katalizörünün varlığında ise H₂ gazı miktarı ve seçiciliği 2 katına çıkmış, CO oluşumu ise Pt katalizörünün su-gaz değişim reaksiyonunu katalizlemesinden dolayı azalmıştır.

Du ve arkadaşları (2007), sodyum bor hidrür ile indirgeme metodunu kullanarak, metanol yakıt hücrelerinde anot olarak kullanılmak üzere karbon aerogel destekli Pt-Ru bimetallik katalizörünü hazırlamışlardır. Çalışmada Ru gibi ikinci bir metalinin katalizör performansı üzerine olumlu etkilerini gözlemlemişlerdir. Karbon aerogelin destek materyali olarak kullanılmasının avantajını ise mezogözenekli yapısından dolayı elektrotta kütle transferlerini kolaylaştırmasına dayanarak açıklamışlardır.

Onoe ve arkadaşları (2007), impregnasyon yöntemi ile Pt-karbon nano tüp, Pt-AC, Pt-grafit katalizörleri hazırlamışlardır. Yapılan XRD analizleri sonucu Scherrer eşitliği kullanılarak bu üç katalizörde Pt partiküllerinin kristal boyutları sırasıyla; 8.9, 6.6 ve 10.6 nm olarak hesaplanmıştır. Grafit üzerine yüklenmiş Pt partiküllerinin daha büyük olduğu gözlenmiştir. Pt/karbon nano tüp katalizörünün katalitik aktivitesi trans-β-metilstiren ve trans-stilben’ in toluen içerisindeki hidrojenasyonunda denenmiştir.

Bayrakçeken ve arkadaşları (2008), çok duvarlı karbon nanotüp, vulcan XC 72R ve karbon siyahı (black pearl 2000) gibi farklı karbon destek materyallerini kullanarak süperkritik karbondioksit yükleme tekniği ile metal partikül boyutu 1-2 nm aralığında değişen, polimer elektrolit membranlı yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere Pt bazlı elektrokatalizörler hazırlamışlardır. Çalışmada, süperkritik karbondioksit ortamında yükleme tekniğinin çeşitli karbon materyaller üzerine oldukça düzgün dağılımlı ve nanoboyutta metal partiküller elde edebilme yönünde avantaj sağladığını belirtmişlerdir. Ayrıca bu teknikle hazırlanmış Pt/vulcan XC 72R elektrokatalizörünün ticari olarak satılan Pt/vulcan XC 72R katalizörüne oranla daha yüksek elektrokatalitik aktivite gösterdiğini söylemişlerdir.

Wen ve arkadaşları (2008), destekli Pt, Ni, Co, ve Cu katalizörleri ile H₂ gazı üretimi amacıyla gliserolün sulu faz reformlaması üzerine çalışmışlardır (503K, 3.2 MPa, 4sa.). Katalizörlerin hazırlanmasında wetness impregnasyon yöntemi kullanmış, indirgeme işlemini H₂ gazı akışı altında yapmışlardır. Çalışmada H₂ gazı oluşum aktivitesi ve gaz çeşitliliğinin katalizör üzerindeki metalin çeşidine, destek materyalinin hidrotermel kararlılığı ve asidik/bazik özellik taşımasına bağlı olduğu görülmüştür. Al₂O₃ destek materyali olarak kullanıldığında metallerin hidrojen gazı üretim aktivitesi Cu>Pt>Ni>Co şeklinde olmuştur. En yüksek H₂ oluşum aktivitesi Cu metali ile sağlanmasına rağmen H₂ üretim hızları karşılaştırıldığında alınan sonuç Pt>Cu şeklindedir. Karbon materyalin gaz ürünlere dönüşüm yüzdesi açısından karşılaştırılma yapıldığında sıralama Co>Pt>Ni>Cu şeklinde olmaktadır. Pt metali kullanılarak destek materyalinin etkisi incelendiğinde ise aktivite sıralaması SAPO-11 (Si_{0.129}Al_{0.499}P_{0.397}O₂) < AC < HUSY (SiO₂/Al₂O₃=4.8) < SiO₂ < MgO < Al₂O₃ şeklinde olmaktadır.

Garrido ve arkadaşları (2008), hem süperkritik karbondioksit ortamında yükleme hem de impregnasyon yöntemlerini kullanarak ılımlı sıcaklıklarda CO oksidasyonu için kullanılmak üzere Al₂O₃ destekli Pt/SnO₂ katalizörleri hazırlamışlardır. Öncü bileşik olarak süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yönteminde dimetil(1,5-sikloooktadien)-platin(II), impregnasyon yönteminde ise Pt(NH₄)₄NO₃ bileşiği kullanılmış ve indirgeme ise H₂ gazı kullanılarak kimyasal yolla yapılmıştır. Süperkritik karbondioksit ortamında yükleme ile hazırlanan katalizörlerin partikül boyutu maximum değeri 7 nm olur iken impregnasyon ile hazırlanan katalizörlerde partikül boyutunun 27 nm civarında olduğu belirlenmiştir.

Cangül ve arkadaşları (2009), süperkritik karbondioksit ortamında yükleme tekniği ile karbon siyahı destekli Pd, Pt ve Pd-Pt bimetallik katalizörleri hazırlamışlardır. Çalışmada paladyum için Palladium(II)acetylacetonate (Pd(acac)₂) ve Pt için dimethyl(cyclooctadiene)platinum(II) (Pt(cod)me₂) organometal tuzlarını kullanmışlar ve destek üzerine yüklenmiş metal bileşiklerini H₂ ile süperkritik karbondioksit ortamında indirgeme yöntemini kullanarak metal partiküllere dönüştürmüşlerdir. Pd yüklü karbon siyahı üzerine Pt ikinci metal olarak yüklendiğinde homojenlik artmış ve XRD datalarından elde ettikleri sonuca göre

yalnızca Pd varlığında gözlenen partikül boyutu 14 nm iken Pt ikinci metal olarak yüklendiğinde Pd partikül boyutu 9 nm ye düşmüştür.

Bayrakçeken ve arkadaşları (2010), süperkritik karbondioksit yükleme yöntemi ile metal atomik oranları (Pt:Pd) 2:1 ve 1:4 olacak şekilde hazırlanmış bimetalik PdPt/BP2000 nanokompozitleri elde etmişlerdir. Çalışma 80°C sıcaklık ve 20 MPa basınç koşullarında, Palladyum (II) asetilasetonat ve dimetil(siklooktadien) platin(II) öncü bileşikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanopartikül boyutları Pd ve Pt metallerinin miktarına göre 1-10 nm arasında değişkenlik göstermiş olup, Pt miktarı arttırdıkça partikül boyutunun küçüldüğü, Pd miktarı arttırdıkça büyüdüğü gözlenmiştir.

More ve arkadaşları (2011), mezogözenekli silika üzerine 40°C sıcaklık ve 80 bar basınçta süperkritik karbondioksit ortamında palladyum hekzafloroasetilasetonat ($\text{Pd}(\text{hfac})_2$) bileşiği yükleyip, H_2/CO_2 gaz karışımı ve saf $\text{H}_{2(g)}$ kullanmak suretiyle ayrı iki yöntemle indirgeme yaparak Pd/SiO₂ kompozit materyali elde etmişlerdir. En iyi sonuç yükleme ve indirgeme işlemlerinin birbirinden bağımsız yapıldığı ve indirgemedede saf hidrojen gazının kullanıldığı çalışmalardan alınmıştır. XRD analizleri sonucunda Pd metali kristal boyutu ortalamama 9.4 nm olarak belirlenmiştir. Yapılan ICP-OES analizleri sonucunda reaksiyon süresi 8 saate kadar uzatıldığında Pd metali yüklenme oranının arttığı, 8 saatten sonra ise azaldığı gözlenmiştir.

Lee (2011), impregnasyon yöntemi ile hazırladığı aktif kömür destekli nikel katalizörünü glukozun süperkritik su ortamında (650°C, 28MPa) gazlaştırılmasında kullanmış ve bu katalizöre Y, Fe ve Co metalleri eklendiğinde gazlaştırma aktivitesinin nasıl değiştiğini gözlemlemiştir. Çalışma Ni-Y/AC katalizörü hem gazlaştırma aktivitesi hem de H_2 gazı seçiciliği açısından en iyi sonucu vermiştir. Y metalinin koklaşma reaksiyonlarını azaltmada rol oynadığı ve böylece $\text{H}_{2(g)}$ oluşum reaksiyonları için nikel metalinin aktivitesini sürdürebilirliğinin sağlandığı söylenmektedir.

Tenorio ve arkadaşları (2012), palladyum hekzafloroasetilasetonatın süperkritik karbondioksit ortamında gözenekli silica (SBA-15) üzerine adsorpsiyonu ve Pd-SiO₂ katalizörünün hazırlanması üzerine çalışmışlardır. Adsorpsiyon üzerine

sıcaklık, basınç, öncü bileşiğin konsatrasyonu ve CO₂ gazının yoğunluğu gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. En yüksek yüklenme oranı sağlanan koşullar 80°C, 8.5MPa, 0.7 mol Pd(hfac)₂/kg SiO₂ SBA-15 şeklindedir. Sabit sıcaklıkta, basınç ve yoğunluk arttıkça adsorbsiyon düşmüş, sabit basınçta sıcaklık arttıkça adsorbsiyonda artmıştır. Pd-SiO₂ katalizörü eldesi için adsorbsiyon sonrası indirgeme 40°C ve 6.0 MPa basınçta saf H_{2(g)} ile gerçekleştirilmiş ve katalizörün aktivitesi izoforonun hidrojenasyonu ile ölçülmüştür.

Bozbağ ve arkadaşları (2011), 1,5-siklooktadien-dimetil platin(II) organometal bileşiğinin superkritik karbondioksit ortamında resorsinol-formaldehit aerogel üzerine yüklenmesi ve adsorbsiyon kinetiği üzerine çalışmışlardır. Aerogel üzerine yüklenen nanopartikül boyutları, platin miktarı kütlece %10 dan %34 e çıkarıldığında, 2.0 nm den 3.3 nm ye yükselmiştir. Belli bir Pt(cod)me₂ konsantrasyonunda karbondioksit basıncı arttıkça aerogel üzerine yüklenen öncü bileşik miktarında arttığı gözlenmiştir.

Zhang ve arkadaşları (2012), impregnasyon yöntemiyle γ -Al₂O₃ destekli nikel katalizörler (Ni₁₀/ γ -Al₂O₃) hazırlamışlar ve bu katalizörlerin, hidrojen üretimi amacıyla, glukozun süperkritik su ortamında (700°C, 24MPa) bench-scale continuous reaktörde gazlaştırılmasında etkisini incelemişlerdir. Hazırladıkları katalizörlere belli oranda rutenyum metalide ekleyerek (Ru0.1Ni10/ γ -Al₂O₃) ikinci metal katkısının gazlaştırma üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Sonuç olarak rutenyum katkısının (Ni:Ru:0.1) katalizör aktivite ve stabilitesini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Rutenyum katkılı katalizörün aktivesi 33 saatlik deney süresi sonunda aynı kalırken yalnızca nikel yüklü katalizörün aktivitesinin 7. saatin sonunda azaldığı görülmüştür.

Bozbağ ve arkadaşları (2012), nikel(II) asetilasetonat organometal bileşiğini kullanarak superkritik karbondioksit ortamında yükleme yöntemi ile (60°C,30MPa) Ni/karbon aerogel nanokompozitler elde etmişlerdir. Yüklenen nikel bileşiğinin indirgeme işlemini 500°C de N₂ atmosferinde termal yolla veya 170-200°C de H_{2(g)} atmosferinde kimyasal yolla gerçekleştirmişlerdir. Ni partiküllerinin karbon aerogel üzerine homojen dağıldığını ve kütlece metal oranı %3 ten %6.5 e yükseltildiğinde ortalama partikül boyutlarında 4.9 nm den 12.9 nm ye çıktığını gözlemlemişlerdir.

Lu ve arkadaşları (2013), impregnasyon ile hazırlanan ve farklı oranlarda Ce içeren Ni/CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün glukozun süperkritik su ortamında (673 K, 24.5 MPa, 20dk) hidrojen gazı ağırlıklı ürün elde etmek üzere gazlaştırılması üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmada Ce katkısı arttıkça belli bir orana kadar H₂ gazı oluşumunun arttığını, belli bir noktadan sonra ise azaldığını tespit etmişlerdir. Hem katkı hem de destek materyali olarak görev yapan CeO₂ koklaşmayı azaltarak katalizör yüzeyinde karbon birikimini azaltmakta bu da katalizör aktivitesinin artmasına neden olmaktadır. Ancak yüklenen Ce miktarının arttırılması dezavantaj olarak katalizör yüzey alanını azaltacağı için belli bir orandan sonra katalizör aktivitesinde düşme gözlenmektedir.

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Materyal

Katalizör destek materyali olarak ticari olarak satın alınan tek duvarlı (SWCNT, 1,2-1,5 nm diameter) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT, I.D. 2-6 nm, O.D. 10-15 nm, L. 0,1-10µm), aktif karbon (Sigma-Aldrich), süperdarco karbon (Pennsylvania State Üniversitesi, Prof. Dr. F.S. Cannon, aktifliği artırılmış granül Norit aktif karbon), titanyumdioksit (Sigma-Aldrich), γ -alümina (Leco Corp.) ve literatürdeki çeşitli yöntemlerle elde edilen grafen oksit (Hummers ve ark., 1958), tungsten oksit-zirkonyum oksit (Dedsuksophon ve ark., 2011) gözenekli karbon yapı (Bell ve ark., 2002) ve demiroksit (magnetit, Polshettiwar ve ark., 2008) kullanılmıştır.

Lignoselülozik materyal olarak buğday samanı ve model bileşik olarak ise 4000 ppm toplam organik karbon içeriğine (0.056 M) sahip glukoz çözeltisi kullanılmıştır. Buğday samanı Adana' daki lokal satış noktalarından temin edilmiş ve kullanılmadan önce parçalayıcıda öğütülmüştür.

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Rezorsinol (Sigma-Aldrich), formaldehit (Sigma-Aldrich), sodyum karbonat (Sigma-Aldrich), heksadeksiltrimetilamonyumklorür (Sigma-Aldrich), 1,5-siklooktadien-dimetil platin(II) (Sigma-Aldrich), çeşitli sulu ortamda çözünen metal tuzları ($PtCl_4$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $RuCl_3 \cdot xH_2O$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$), $NaBH_4$, $NaNO_3$, H_2SO_4 , $KMnO_4$, H_2O_2 , $NaOH$, HCl , etanol, aseton, diklorometan, dekstran standartları, hidrazin, amonyum metatungstat, NH_3 , Na_2SO_4 , ZrO_2 , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$, grafit (Sigma Aldrich), karbondioksit gazı, azot gazı, hidrojen gazı, oksijen gazı, GC analizlerinde kullanılmak üzere argon, helyum gazları ve kuru hava, TOC analizlerinde standart olarak potasyum ftalat.

3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Blender (Parçalayıcı)
- 500 mL hacimli Parr 4575 Model HP/HT yüksek basınç reaktörü
- 100 mL hacimli Parr 4590 Model Micro Bench top reaktör
- 12 L hacimli, paslanmaz çelik Parr 5550 model HT/HP reaktörü
- 70 mL hacimli Parr 4740 Model Micro Bench top reaktör
- 260D Model ISCO yüksek basınç pompası
- Manyetik Karıştırıcı/Isıtıcı
- 0,45 ve 0,20 µm' lik naylon filtre
- Diyaliz kesesi (Membra-Cell Dialysis Tubing, MWCO 3500)
- Total Organik Karbon Analizörü: Tekmar Dohrmann Apollo 9000
- Gaz Kromatografisi Cihazı/Varian 450-GC
- Varian MolSieve 5A 1m x 1/8" Ultimetel GC kolonu
- Varian Shincarbon 100/120 Mesh 2m x 1/16" x 1,0 mm GC kolonu
- Shimadzu 10VP serisi Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Cihazı
- (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)
- Waters Ultrahydrogel 250 (MWR: 1 kda. - 80 kda ve 300 mm x 7,8 mm x 250 A° ebatlarında) ve 2000 (MWR: 50 kda.-5000 kda ve 300 mm x 7,8 mm x 2000 A° ebatlarında) kolonları
- Tüp Fırını (TF55035C-1 model Thermo Scientific Lindberg Blue M Tube Furnaces)
- Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR Spectrometer cihazı
- Hettich Rotanta 460R Model santrifüj
- Cam malzemeler (Deney tüpü, balon joje, rodajlı balon, mezür, beher, erlen, pipet vb.)
- Vorteks karıştırıcı
- Thermo Scientific TRACE GC Ultra GC-MS cihazı ve TR-5MS kapiler kolon (60 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm).

3.2. Metod

3.2.1. Ticari Olmayan Destek Materyallerinin Hazırlanması

3.2.1.1. Grafen Oksit Hazırlanması

Grafen oksit hazırlanmasında Hummers metodu kullanılmıştır (Marcano ve ark., 2010). 3 g grafit ve 1,5g NaNO_3 karışımına 70 ml derişik H_2SO_4 eklenmiş ve sıcaklığın 0°C civarında tutulması amacıyla karışım buz banyosu içerisine koyulmuştur. Karışım üzerine 9 g KMnO_4 sıcaklık 20°C altında tutulmak kaydıyla yavaş yavaş eklenmiştir. Reaksiyon çözeltisi oda sıcaklığına getirildikten sonra yavaş yavaş 140 ml su eklenmiş ve sıcaklık ekzotermik reaksiyon sonucu 98°C civarına çıkarken ısıtma uygulanarak 30dk boyunca bu sıcaklıkta karıştırılmıştır. Sonrasında çözelti soğutma amacıyla 10 dk su banyosunda bekletilmiştir. 420 ml su ve %30 luk 3 ml H_2O_2 eklenip, çözelti 4000 rpm de oda sıcaklığında 90dk santrifüjlenmiştir. Süzüntü kısmı atılarak katı, 200 ml deiyonize su ile 2 kez yıkanmıştır. Metal iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla 200 ml %30 luk HCl çözeltisi ile de 2 kez yıkama yapılmıştır. Asit ile yıkama sonrasında pH sı nötr olana kadar deiyoize su ile yıkama işlemi yapılmıştır. Son yıkama işlemi 200 ml etanol kullanılarak yapılmıştır. Santrifüj sonrası elde edilen katı ilk olarak 70°C de etüvde 1 gece ve ardından vakumlu etüvde oda sıcaklığında 1 gece daha kurutulmuştur.

3.2.1.2. $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ Hazırlanması

$\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ destek materyali amonyum metatungstat ($\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{40}\text{W}_{12}$)' ın incipient-wetness impregnasyon yöntemi kullanılarak ZrO_2 üzerine yüklenmesi ile hazırlanmıştır (Dedsuksophon ve ark., 2011). Destek materyali kütlece %20 tungsten içerecek şekilde hazırlanmıştır. ZrO_2 ve WO_3 tuzları deiyonize su içerisinde karıştırılmış ve çözeltinin 70°C de suyu uzaklaştırılmıştır. Sonrasında katı 100°C de 1 gece bekletilerek kurutulmuş ve 800°C de hava atmosferinde 3 saat kalsinasyon yapılarak $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ destek materyali elde edilmiştir.

3.2.1.3 Gözenekli Karbon Yapıların Hazırlanması

Rezorsinol-formaldehit karbon yapılar, rezorsinol ve formaldehitin sulu ortamda setil trimetil amonyum klorür (surfaktan) varlığında, Na_2CO_3 katalizörlüğünde polimerleşmesi ile de hazırlanmıştır (Bell ve ark., 2002). Rezorsinol-formaldehit, NaCO_3 , surfaktan ve destile su oda sıcaklığında belli oranlarda karıştırılarak çözelti hazırlanmış ve hazırlanan çözelti cam tüplere konularak tüplerin ağzı hamlaç yardımı ile kapatılmıştır. Tüpler 3 gün 90°C polimerleşmeye bırakılmış ve üç gün sonunda tüplerden çıkarılan jel monolitler (RF) 1 gün oda sıcaklığında ve 3 saat 100°C de etüvde bekletilerek kurutulmuştur.

Kurutma sonrası karbonizasyon işlemi için RF jel monolitleri $25,4\text{mm}$ (dış çap) $\times 19,25\text{mm}$ (iç çap) $\times 457,2\text{ mm}$ (uzunluk) boyutlarındaki alümina tüplere (Cole-Parmer) konmuş ve tüpler tüp fırını (TF55035C-1 model Thermo Scientific Lindberg Blue M Tube Furnaces) içerisine yerleştirilmiştir. İşlem sırasında inert atmosfer sağlamak için saf N_2 gazı kullanılmıştır. Karbonizasyon işlemi öncesi fırından, içerideki havayı boşaltmak amacıyla, 45 dk boyunca saf N_2 gazı geçirilmiştir. Karbonizasyon işlemi için sıcaklık artışı $3^\circ\text{C}/\text{dk}$ olacak şekilde bir sıcaklık programı kullanılarak, $100\text{ cm}^3/\text{dk}$ N_2 gazı akış hızında, 1000°C ye çıkılmış ve RF jel monolitler bu sıcaklıkta 3 saat bırakılarak piroliz tamamlanmış ve gözenekli karbon yapılar elde edilmiştir. Piroliz sonrası elde edilen karbon yapılar toz haline getirilerek çalışmada destek materyali olarak kullanılmıştır.

3.2.1.4. Fe_3O_4 (Magnetit) Hazırlanması

13.9 g $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ ve 20 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 500 ml deiyonize suda çözüldükten sonra çözeltiye ortam pH' ını 10 yapmak amacıyla NH_3 (%25) eklenmiştir. Sonrasında çözelti 1 saat 60°C de karıştırılarak ısıtılmıştır. Magnetik nanopartiküller mıknatıs yardımı ile ayrılmış ve pH nötr olana kadar deiyonize su ile yıkama işlemi yapılmıştır. Magnetik nanopartiküller 60°C de vakum altında en az 2 saat kurutulmuştur (Polshettiwar ve ark., 2008).

3.2.2. Destekli Reformlama Katalizörü Hazırlama Çalışmaları

3.2.2.1. Süperkritik Karbondioksit Ortamında Yükleme Yöntemi

Çalışmada monometalik destekli platin katalizörleri süperkritik ortamda yükleme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır (Zhang ve Erkey, 2006). Yükleme işlemi sonrasında indirgeme tüp fırınında termal yolla gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde destek materyali, kese haline getirilmiş filtre kağıdı içerisine konularak yükleme işlemi için organo metal tuzu (PtMe_2COD) ve karıştırıcı manyetik çubuk ile birlikte 71 ml hacimli, paslanmaz çelik Parr 4740 model HT/HP reaktörü içerisine konmuştur. Destek materyali ve metal bileşiği birbirinden paslanmaz çelik bir tel kafes yardımıyla ayrılmıştır. Reaktör ısıtıcı ceket kullanılarak $80\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye ısıtılmış ve ISCO 260D model bir SFE pompa sistemi ile basınçlı sıvı karbondioksit reaktöre gönderilerek 27.6 MPa (4000 Psi) basınca çıkılmıştır. Reaktör metal tuzunun desteğe absorblanma işlemi için bu koşullarda 24 saat bırakılmış ve işlem sonunda reaktör oda sıcaklığına geldikten sonra basınç tahliye edilmiştir. Bileşiğin indirgenmesi inert N_2 atmosferinde ($100\text{ cm}^3/\text{dk}$) termal yolla gerçekleştirilmiştir. Organo metal tuzu yüklenmiş destek materyalleri $25,4\text{mm}(\text{dış çap}) \times 19,25\text{mm}(\text{iç çap}) \times 457,2\text{ mm}(\text{uzunluk})$ boyutlarındaki alümina tüplere (Cole-Parmer) konulmuş ve tüp fırınında (TF55035C-1 model Thermo Scientific Lindberg Blue M Tube Furnaces) $300\text{ }^\circ\text{C}$ de 6 saat bekletilerek indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çok-duvarlı ve tek-duvarlı karbon nanotüpler üzerine süperkritik karbondioksit ortamında metal (platin) nanopartikül yükleme işlemi öncesi karbon nanotüpler fırında N_2 gazı ($100\text{ cm}^3/\text{dk}$) atmosferinde, $150\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 4 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur.

3.2.2.2. İmpregnasyon Yöntemi

İmpregnasyon yönteminde ise sulu ortamda çözünebilen metal tuzu yada tuzları (PtCl_4 , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 20 ml deiyonize suda çözülmüş ve 1 g destek materyali bu çözelti içerisine eklendikten sonra, $70\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta karıştırılarak çözününün uzaklaştırılması sağlanmıştır. Sonrasında destek materyali üzerine impregne olmuş metal tuzlarını metalik hale indirmek için 25 ml

0,3 M NaBH₄ çözeltisi damla damla eklenmiştir. Çözelti kısmını ayırmak için santrifüjleme yapılmış ve üzerine metal yüklenmiş olan destek materyali santrifüj sonrası ayrılarak 125 °C’ de kurutulup nano metal yüklü katalizörler elde edilmiştir. İmpregnasyon yöntemi ile hazırlanan bimetalik ve trimetalik katalizörlerde destek materyali olarak aktif karbon ve çok duvarlı karbon nanotüp kullanılmıştır.

Yalnızca Pt-AC katalizörü kullanılarak yükleme yöntemi ve indirgeme metodlarının katalizör aktivitesi üzerine etkisinin araştırıldığı deneylerde katalizör hazırlanmasında süperkritik ortamda yükleme ve impregnasyon ile yükleme yöntemleri sonrasında azot atmosferinde termal indirgeme (300 °C, 6 saat), H₂ gazı ile indirgeme (300 °C, 6 saat) ve NaBH₄ ile indirgeme olmak üzere 3 farklı indirgeme yöntemi kullanılmıştır.

3.2.3. Biyokütle Hidrolizi ve Sulu Faz Reformlama Deneyleri

3.2.3.1. Biyokütlenin Elementel Analizi

Gazlaştırma deneylerinde biyokütle olarak kullanılan buğday samanının elementel analizleri TUBİTAK MAM’ a yapılmıştır. Çizelge 3.1’ de elemental analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 3.1 Buğday samanının elementel analizi sonuçları

Buğday samanı	Elementel Analiz (%)				
	C	N	H	S*	O**
	46,48	0,33	5,45	0	38,66
	Kısa analiz				
	Kül	Sabit karbon	Uçucu	Isıl değer	
	9,08	17,87	73,05	ÜİD(cal/g)	AİD(cal/g)
				4150	3884

** Oksijen (O) farktan hesaplanmıştır. (%O)= 100- [%S+%C+%N+%H+%Kuru bazda Kül]

* Örneklerin S değeri ölçülmemiş, Sıfır (0) kabul edilmiştir.

* ÜİD= Üst ısı değeri

* AİD= Alt ısı değeri

Ayrıca çalışmada kullanılan buğday samanının içerdiği nem oranı % 8,67, kül miktarı % 3,08, selüloz oranı % 48,65 ve lignin oranı ise % 21,11 olarak belirlenmiştir (Meryemoğlu, 2010).

3.2.3.2. Biyokütle Hidrolizi

Buğday samanının hidrolizi 12 L hacimli , 316 SS çelik, Parr 5550 model HT/HP reaktöründe subkritik su ($100\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 374,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve P : Suyu sıvı fazda tutacak kadar yüksek, $217,76\text{ atm} < P$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Buğday samanı parçalayıcıda öğütüldükten sonra kuru bazda 310,5 g buğday samanı ve 10 L saf su 12 L' lik reaktör (PARR Model Parr 5550 HP/HT, Parr Instrument Co., Moline, IL) içine ilave edilerek 8 dakika ultrasonik titreştiricide (Ultrasonic Processor, Cole Parmer; $20\text{ kHz}\pm 50$) titreştirilmiştir. Reaktör kapatıldıktan sonra içerisinde kalan hava CO_2 gazı basılıp boşaltılarak minimize edilmiştir. Reaktörün sıcaklığı oda sıcaklığından başlayarak $4,7\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızıyla $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ yükseltilmiş ve bu sıcaklığa ulaşıldığında reaktördeki toplam gaz basıncı 4061 psi (280 bar) olacak şekilde ISCO 260D pompa (Isco Inc., Lincoln, Nebraska) ile CO_2 gazı basılmıştır. 30MPa CO_2 atmosferinde ve $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta biyokütle 1000 rpm hızla karıştırılarak 2 saat süre ile hidroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney bitiminde reaktör soğutma sisteminden geçirilen su ile mümkün olduğunca hızlı bir şekilde oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sonrasında hidrolizat çözeltileri her deneyde aynı bileşimli çözeltiyi kullanabilmek amacıyla belli hacimlere ayrılarak derin dondurucuda saklanmıştır. Taze hidrolizat çözeltisinin kullanıldığı deneylerde ise 500 mL' lik reaktör (PARR Model 4575 HP/HT, Parr Instrument Co., Moline, IL) kullanılmış ve kuru bazda 10 g buğday samanı ve 350 ml su ile çalışılmıştır. Diğer basamaklar reaktör hacmi ile değişmemekte olup aynen uygulanmıştır.

3.2.3.3. Hidroliz Çözeltilisinin Hazırlanan Reformlama Katalizörleri ile Gazlaştırılması ve Gaz Analizleri

Gazlaştırma için hidroliz sonucu elde edilen çözeltilerden 50 ml hacimde örnekler 100 ml hacimli Parr 4590 model mikro bench (Şekil 3.1) reaktör içine laboratuvarımızda hazırlanan reformlama katalizörü ile birlikte konulmuş ve reaktör kapatıldıktan sonra içerisindeki hava Ar gazı basılıp boşaltılarak minimize edilmiştir. Gazlaştırma deneyleri 250 °C’ de katalizörlü ve katalizörsüz olarak 2 saat boyunca 1000 rpm hızla karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktörün sıcaklığı oda sıcaklığından başlayarak 250°C’ ye yükseltilmiş ve deney süresi reaktörün istenen sıcaklığa (250°C) ulaşması anından itibaren başlatılmıştır. APR deneylerinde 50 ml biyokütle hidrolizatının gazlaştırılmasında 0,12 g katalizör kullanılmıştır. Deney tamamlandıktan sonra reaktör su içerisine daldırılarak hızlı bir şekilde oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve reaktörün suya daldırılması ile tepkimenin sona erdiği kabul edilmiştir.

Oluşan gazın hacmi gaz büreti (Şekil 3.1) ile ölçüldükten sonra kompozisyonları, birinden argon diğerinden helyum taşıyıcı gazların geçtiği iki kanallı ve iki termal iletkenlik dedektörlü Varian-450 Gaz kromatograf ile belirlenmiştir. Permanent gazların (C1-C5) saptandığı kanalda Shincarbon 100/120 mesh 2m×1/16” ×1mm kolon; hidrojen kanalında ise MolSieve 5A 1m×1/8” Ultimetel kolon kullanılmıştır. GC analiz programı, 40 °C’ de 3 dk bekleyip 8 °C/dk ile 230 °C’ ye yükselme ve bu sıcaklıkta 5 dk bekleme şeklinde toplam 31,75 dk süreden oluşmaktadır. Dedektör sıcaklığı 230 °C, filament sıcaklığı ise 300°C olarak çalışılmıştır. Standart gaz karışımı olarak Elite Gaz Teknolojileri İnş. Tur. San. Tic. Ltd. Şti.’ den (İstanbul, Türkiye) sağlanan içerisinde % mol olarak sırasıyla 1,8 ± 0,036 asetilen, 4,0 ± 0,08 etilen, 3,9 ± 0,078 etan, 4,9 ± 0,098 metan, 16,0 ± 0,32 karbonmonoksit, 22,0 ± 0,44 karbondioksit ve balans sağlayacak miktarda hidrojen (47,4 ± 0,474) bulunan gaz karışımı kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Gazlaştırmada kullanılan yüksek basınç-yüksek sıcaklık reaktörü ve gaz kromatografisi cihazı

3.2.3.4. Hidroliz Çözeltilerinin TOC, HPLC, GC-MS ve F-TIR Analizleri

Hidroliz öncesi orijinal çözelti ve gazlaştırma sonrası elde edilen çözeltiler 1:50 oranında saf su ile seyreltildikten sonra 0,45 μm ' lik naylon filtrelerden geçirilerek toplam organik karbon (TOC) içerikleri Tekmar-Dohrmann Apollo 9000 karbon analizörü kullanılarak saptanmıştır.

Çözeltilerin polisakkarit içeriğini belirlemek amacıyla tüm çözeltilerden 10 ml alınarak diyaliz keselerine koyulmuş ve deiyonize suda 3 gün diyaliz edilmiştir (Serva Membra-Cell Dialysis Tubing, MWCO: 3500 Da). Diyaliz işlemi sonrasında diyaliz kesesinin içinde kalan çözelti filtrelenerek polisakkarit içeriği tespit edilmiştir. Polisakkaritlerin ortalama molekül kütleleri yüksek performanslı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography, GPC) ile Shimadzu 10VP serisi HPLC cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi molekül ağırlıkları 4400, 9900, 21400, 43500, 124000, 196000, 277000 ve 401000 Da olan dekstran standartları kullanılarak oluşturulmuştur. İzole edilen polisakkaritlerin

analizlerinde, Waters Ultrahydrogel 250 (MWR: 1 kDa-80 kDa ve 300 mm x 7,8 mm; 250 Å) ve 2000 (MWR: 50 kDa-5000 kDa ve 300 mm x 7,8 mm; 2000 Å) kolonları molekül büyüklüklerine göre büyükten küçüğe doğru seri olarak bağlanıp HPLC cihazının donanımında bulunan fırın içerisine yerleştirilerek kullanılmıştır. Analizler analitik modda, refraktif indeks (Shimadzu RID-10A) dedektör ile 70°C fırın sıcaklığında yapılmıştır. Mobil faz olarak 0,001 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Elüsyon 0,7 ml/dk akış hızında izokratik olarak 37 dakikada gerçekleştirilmiştir.

Hidroliz çözeltisi ve gazlaştırma sonrası çözeltilerin şeker alkoleri analizi Phenomenex RPM-Monosaccharide Pb⁺² (8%) (300 mm x 7,8 mm) kolonu kullanılarak analitik modda, refraktif indeks (Shimadzu RID-10A) dedektör ile yapılmıştır. HPLC analizi 0,6 ml/dk akış hızında kolon sıcaklığı 75 °C’ de hareketli faz olarak su kullanılarak yapılmıştır. Analiz süresi 90 dk’ dır. Şeker alkollerini analizlerinde gliserol, ribitol, mannitol, ksilitol, sorbitol ve izoeritrolün Supelco analytical standartları kullanılmıştır.

Hidroliz çözeltisi ve gazlaştırma sonrası çözeltiler içerisindeki bileşiklerin kimyasal yapıları üzerindeki değişiklikleri belirlemek ve bu yapılarıdaki fonksiyonel grupların değişikliklerini irdelenmek için Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR Spectrometer cihazı ile 650-4000 cm⁻¹ tarama aralığında analiz yapılmıştır. F-TIR analizleri için orijinal hidrolizat çözeltisi ve gazlaştırma sonrası çözeltilerden belli miktarlarda alınarak 40 °C de etüvde çözücü kısmı uzaklaştırıldıktan sonra kalan katıdan bir miktar alınarak ATR (attenuated total reflectance) tekniği ile spektrumları alınmıştır.

Orijinal hidroliz çözeltisi ve gazlaştırma aktivitesi yüksek olan bazı katalizörler ile yapılan gazlaştırma deneyleri sonucu elde edilen çözeltilerde parçalanma ürünleri Thermo Scientific TRACE ULTRA GC-MS sistemi ile saptanmıştır. Bu amaçla hidrolizat çözeltileri diklorometan ile ekstrakte edildikten sonra Na₂SO₄ kolonundan geçirilmiş ve TR-5MS kapiler kolon (60 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm) kullanılarak analiz edilmiştir. GC-MS analiz şartları; 40 °C’ de 5 dk bekleyip 5 °C/dk artış ile 280 °C’ ye yükselme ve bu sıcaklıkta 10 dk bekleme şeklinde belirlenmiştir. “Solvent delay” 11 dakika ve inlet sıcaklığı 240 °C’ dir.

Enjeksiyonlar 1 µl numune miktarında splitness olarak gerçekleştirilmiştir. Yapı tanımlamalarında Wiley 9 ve NIST 2008 “ mass spectral library” kullanılmıştır.

3.2.4. Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları

Katalizörlerin ve destek materyalleri üzerindeki metal partiküllerin yapısal ve morfolojik özellikleri çeşitli analizlerle belirlenmiştir.

XRD analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi’ nde dalga boyu 1,54056 Å olan Cu/Kα1 radyasyonlu Rigaku RadB-DMAX II X-Işını Difraktometresi ile 0,02/6(°/dk) tarama hızında ve 2θ= 5-90° aralığında tarama yapılarak elde edilmiştir.

TEM analizleri JEOL 2100 LaB6 HRTEM transmission electron microscope cihazı ile TÜBİTAK MAM ve FEI Company-TecnaiTM G² Spirit/Biotwin Transmission Electron Microscope cihazı ile Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi’ nde (AÜBİBAM) yaptırılmıştır.

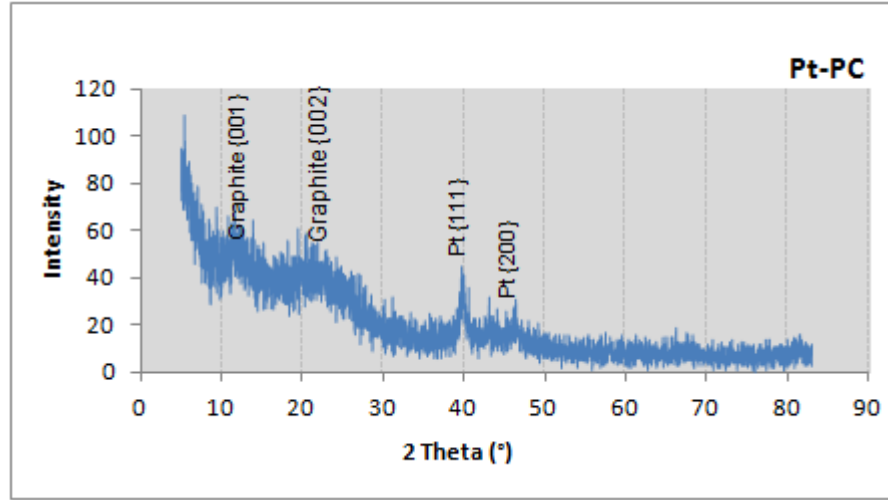
Hazırlanan katalizörlerin % metal içeriklerini belirlemeye yönelik yapılan ICP-OES analizleri, Perkin Elmer Optima 7000 DV cihazı ile Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi’ nde ve Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 4300 DV cihazı ile Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi’ nde (AÜBİBAM) gerçekleştirilmiştir. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi’ nde gerçekleştirilen katı örneklerin analizleri için katalizörlerden belirlenen miktarlarda (0,02 g) alınarak, 4 saat boyunca 500 °C’ de yakılmış ve daha sonra üzerine 20 ml 1:1 HCl:HNO₃ çözeltisi eklenerek ve yaklaşık 90 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 4 saat karıştırılmıştır. Bu şekilde destek üzerindeki platin çözünür hale getirilmiş ve miktarı belirlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin ve destek materyallerinin yüzey alanları ve gözenek boyut analizleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon tekniği kullanılarak Quantachrome Corporation, Autosorb-6 yüzey karakterizasyon (BET) cihazı ile UNIDO-ICHET’ te yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

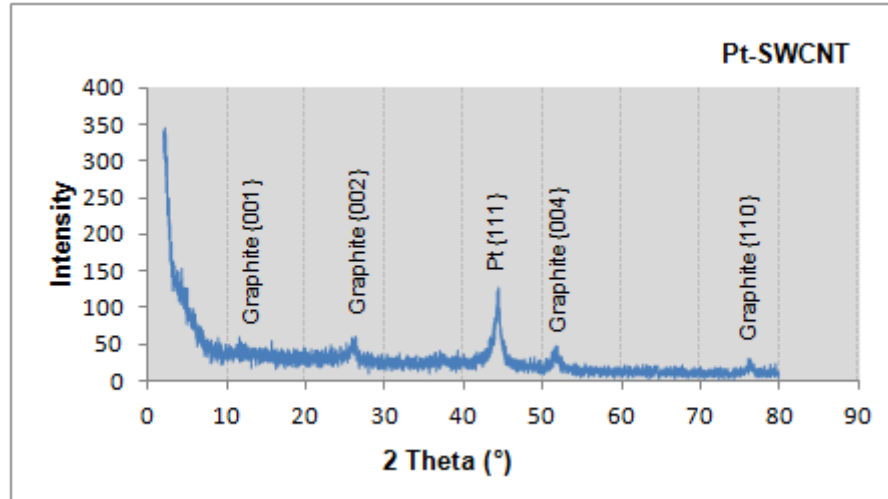
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Analizleri

4.1.1 Monometalik, Farklı Destekli Platin Katalizörlerinin XRD Analizleri

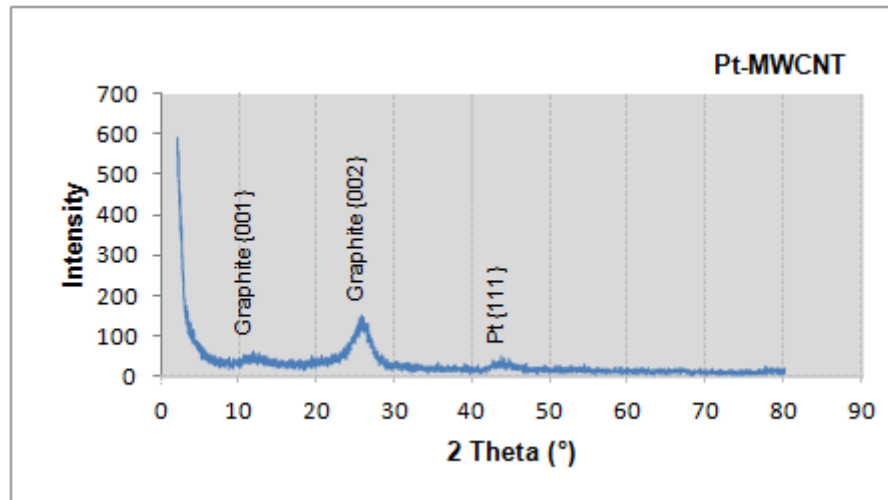
Monometalik platin katalizörlerinin hazırlanmasında destek materyali olarak rezorsinol ve formaldehitin sulu ortamda setil trimetil amonyum klorür (surfaktan) varlığında, Na_2CO_3 katalizörlüğünde polimerleşmesi ile oluşan gözenekli yapıların pirolizinden elde edilen gözenekli karbon yapı (Porous carbon, PC) (Bell ve ark., 2002), tek duvarlı (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), aktif karbon (AC), grafen oksit (GO) (Hummers ve ark., 1958), süperdarco Karbon (Pennsylvania State Üniversitesi, Prof. Dr. F.S. Cannon), titanyumdioksit (TiO_2), tungsten oksit-zirkonyum oksit ($\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$, Dedsuksophon ve ark., 2011), γ -alümina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ve demiroksit (magnetit, nano- Fe_3O_4 , Polshettiwar ve ark., 2008) kullanılmıştır. Bu farklı destek materyalleri üzerine süperkritik ortamda yükleme yöntemi ile platin bileşiği yüklendikten sonra (Zhang ve Erkey, 2006) termal indirgeme ile platin metalik hale dönüştürülmüş ve bu şekilde APR deneylerinde kullanmak üzere monometalik reformlama katalizörleri geliştirilmiştir. Farklı destek materyallerine platin yüklenerek hazırlanmış katalizörlerin XRD spektrumları, dalga boyu 1,54056 Å olan $\text{Cu/K}\alpha 1$ radyasyonlu x-ışını difraktometresi ile 0,02/6 ($^\circ/\text{dk}$) tarama hızında ve $2\theta = 5\text{-}83^\circ$ aralığında tarama yapılarak elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.1' de gösterilmiştir.



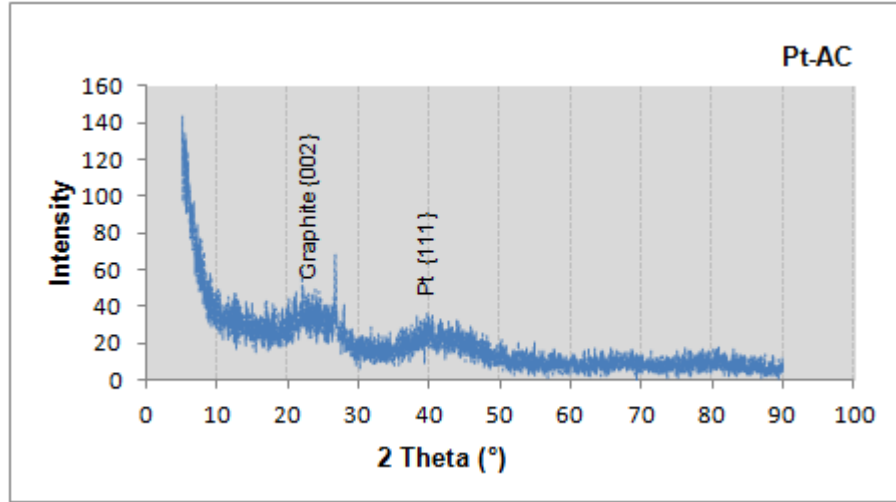
(a)



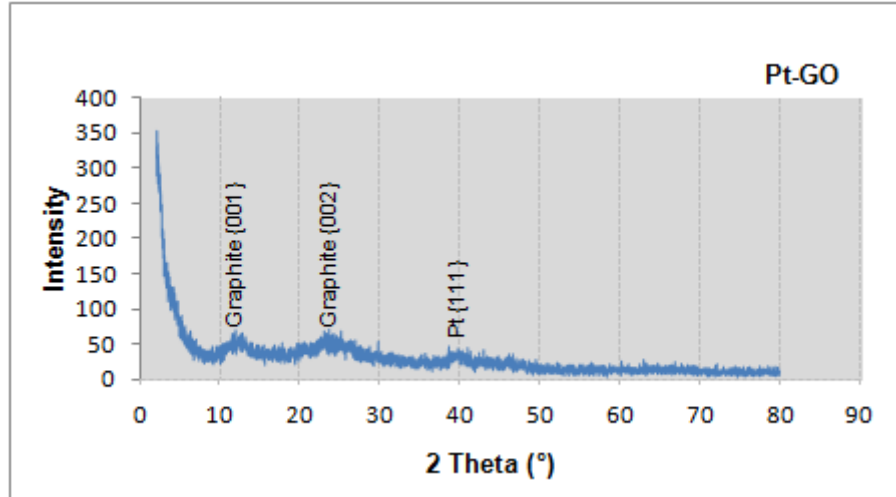
(b)



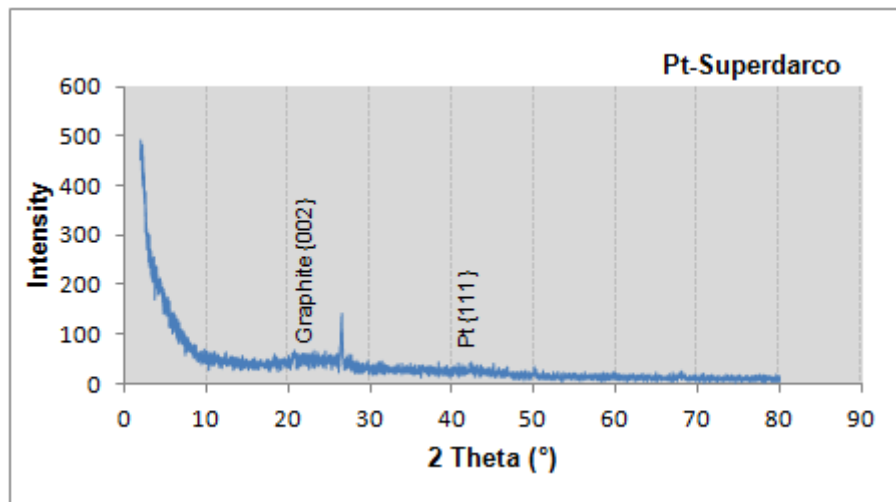
(c)



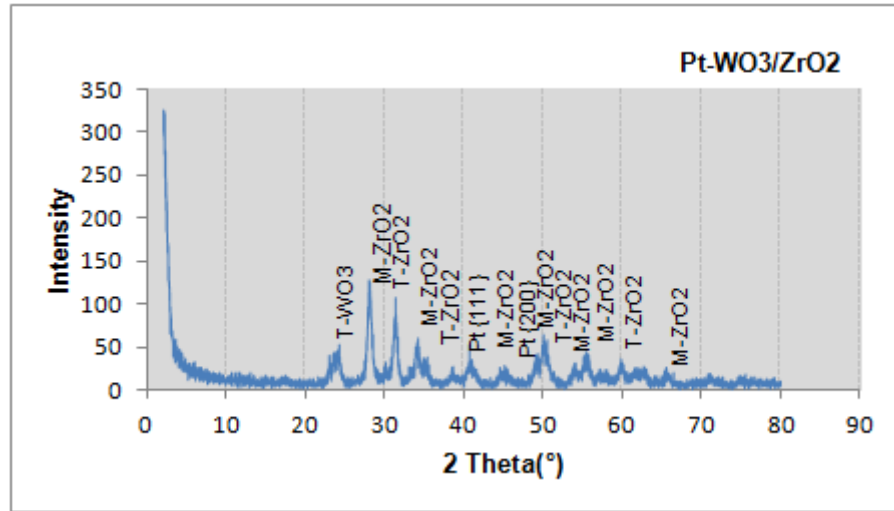
(d)



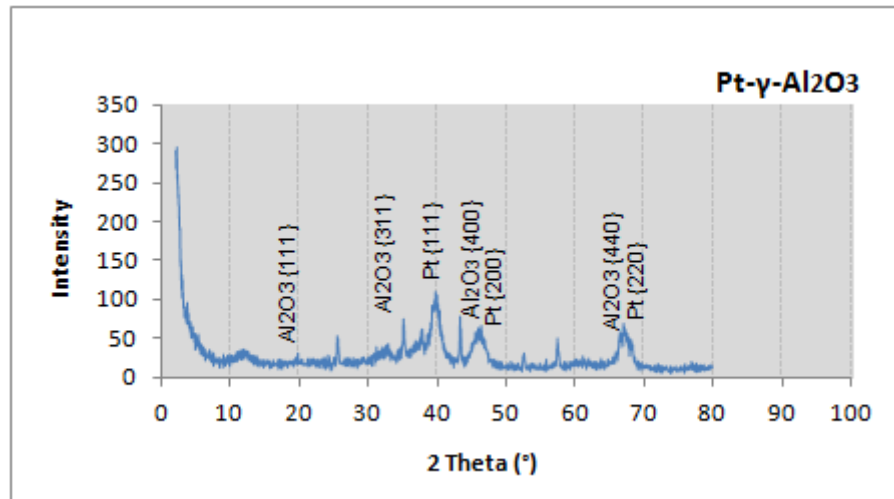
(e)



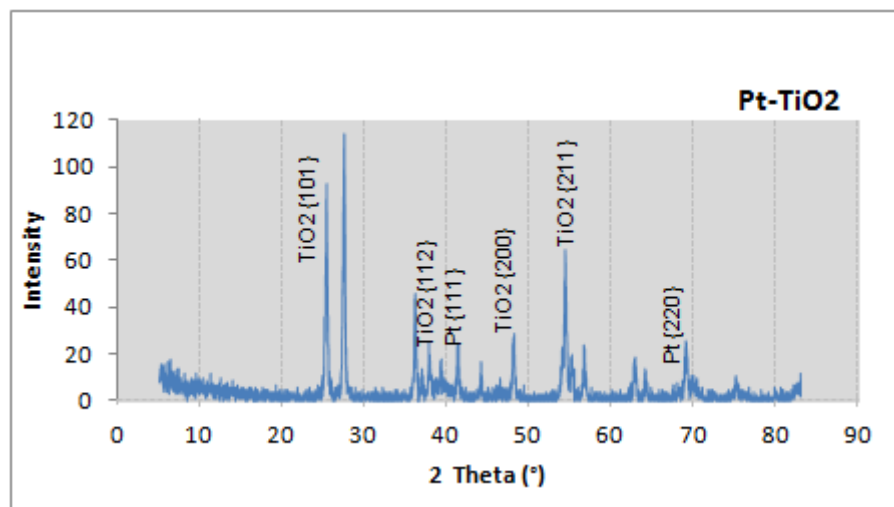
(f)



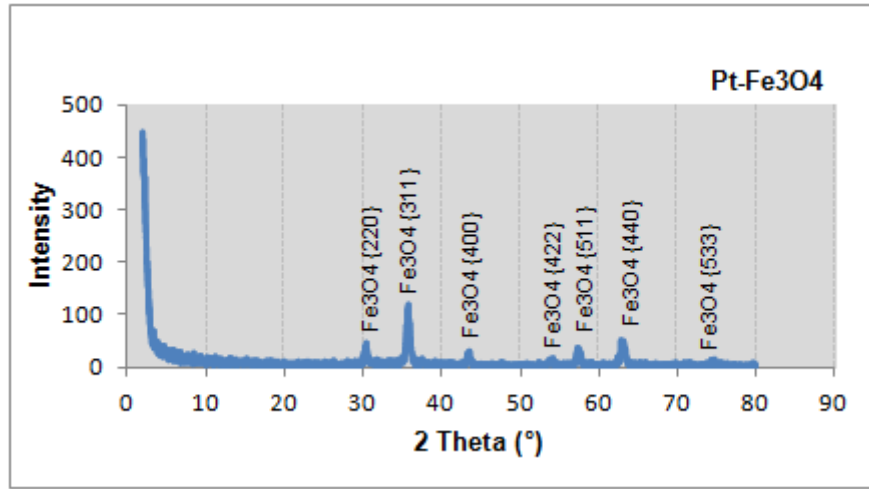
(g)



(h)



(i)



(j)

Şekil 4.1. (a) Gözenekli karbon yapı (PC) (b) tek duvarlı karbon nanotüp (single-walled, SWCNT) (c) çok duvarlı karbon nanotüp (multi-walled, MWCNT) (d) aktif karbon (AC) (e) grafen oksit (GO) (f) superdarco karbon (SD) (g) tungsten oksit-zirkonyum oksit ($\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$) (h) γ -alümina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (i) titanyumdioksit (TiO_2) (j) demiroksit (nano- Fe_3O_4) destek materyallerine süperkritik ortamda yükleme-termal indirgeme yöntemi ile Pt yüklenerek hazırlanan katalizörlerin XRD analiz sonuçları

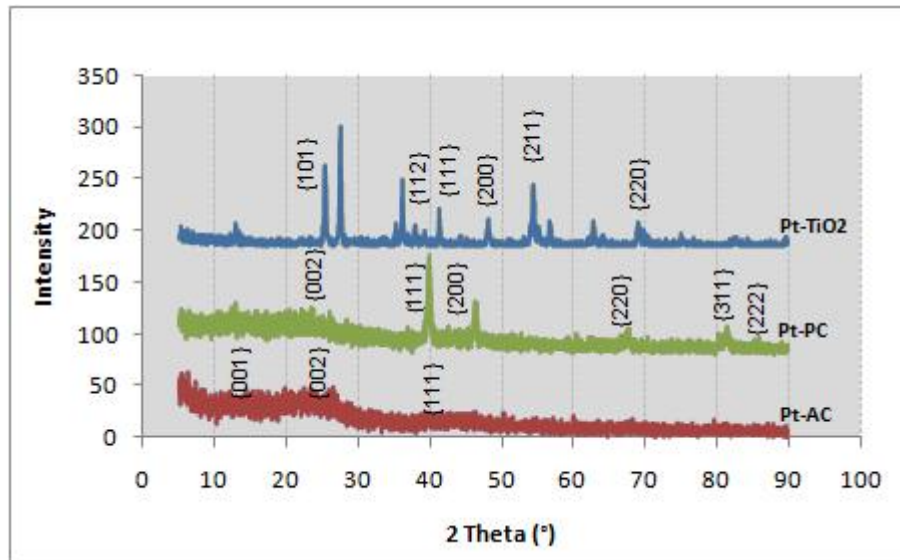
Karbon yapısındaki destek materyallerinin kullanıldığı katalizörlerde (Pt-AC, Pt-SWCNT, Pt-MWCNT, Pt-GO, Pt-Superdarco, Pt-PC) XRD spektrumlarındaki $2\theta = \sim 11^\circ$, $2\theta = \sim 25^\circ$, $2\theta = \sim 52^\circ$ ve $2\theta = \sim 76^\circ$ civarında gözlenen ve sırasıyla (001), (002), (004) ve (110) düzlemlerinden kaynaklanan pikler grafit yapısına aittir. XRD spektrumunda fcc Pt (face centered cubic platinum) $2\theta = \sim 40^\circ$ (111), $\sim 46^\circ$ (200), $\sim 68^\circ$ (220), $\sim 81^\circ$ (311) ve $\sim 86^\circ$ (222) civarındaki pikler ile karakterize edilir ve bu pikler metalik Pt varlığını kanıtlar (Li ve ark., 2003). Spektrumlardaki $2\theta = \sim 40^\circ$, $2\theta = \sim 46^\circ$ ve $2\theta = \sim 68^\circ$, civarındaki pikler fcc Pt nin sırasıyla (111), (200), (220) düzlemlerine ait olan ve hazırlanan katalizörlerde, destek materyali üzerindeki Pt varlığını kanıtlayan piklerdir.

Pt- TiO_2 katalizörüne ait spektrumda ise $2\theta = \sim 25^\circ$ (101), $\sim 38^\circ$ (112), $\sim 48^\circ$ (200), $\sim 55^\circ$ (211) ve $\sim 86^\circ$ (222) civarındaki pikler TiO_2 yapısına ait karakteristik piklerdir (Zhang ve ark., 2002).

Pt-Al₂O₃ katalizörü spektrumundaki $2\theta = 67.0^\circ$, $2\theta = 45.8^\circ$, $2\theta = 34.7^\circ$ ve $2\theta = 19.2^\circ$ civarında gözlenen pikler; (440), (400), (311) ve (111) γ -Al₂O₃ kübik düzlemlerine ait piklerdir (He ve ark., 2009).

Pt-WO₃/ZrO₂ katalizörüne ait XRD spektrumunda $2\theta = \sim 23^\circ$ ve 25° arasındaki pikler tetragonal WO₃ yapısından kaynaklanmaktadır (Nishiguchi ve ark., 2006). $2\theta = 30.3^\circ$, 35.4° , 50.2° , ve 60.0° pikleri tetragonal ZrO₂, $2\theta = 28.3^\circ$, 31.5° , 34.3° , 41.0° , 49.4° , 54.1° , 55.4° ve 65.7° pikleri monolitik ZrO₂ yapısından kaynaklanmaktadır (Liu ve ark., 2006).

Pt-Fe₃O₄ katalizörüne ait spektrumda $2\theta = 30.0^\circ$, $2\theta = 36^\circ$, $2\theta = 43^\circ$, $2\theta = 53.5^\circ$, $2\theta = 57^\circ$, $2\theta = 63^\circ$ ve $2\theta = 74.5^\circ$ civarında gözlenen pikler; (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (533) düzlemlerine ait karakteristik magnetit Fe₃O₄ kübik yapısına ait piklerdir. Magnetit nano-Fe₃O₄ kristalinin boyutu $2\theta = 36^\circ$ (311) piki kullanılarak Scherrer bağıntısından 17.8 nm olarak hesaplanmıştır (Zhang ve ark., 2012). Spektrumda saf Pt piklerinin net olarak gözlenememesinin sebebi platin partiküllerinin kristal yapıya girerek çok iyi dağılması ve bu nedenle tespit edilebilir kırınım sinyalleri alınamamış olmasıdır (Wang ve ark., 2012).

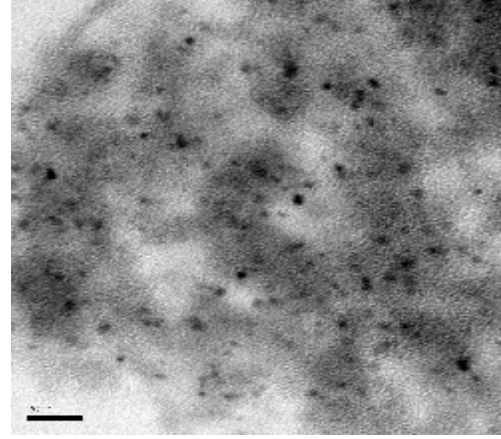
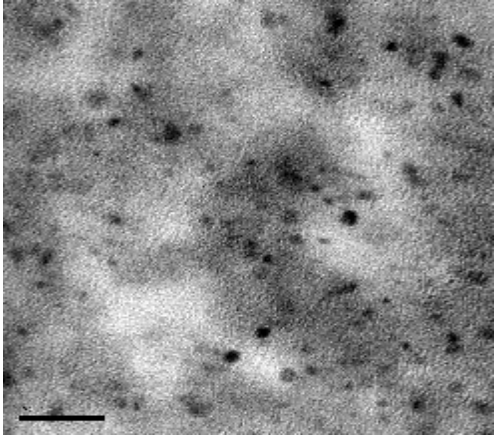


Şekil 4.2. AC, TiO₂ ve PC ve üzerine impregnasyonla yükleme-termal indirgeme yöntemiyle Pt yüklenecek hazırlanan katalizörlerin çakıştırılmış XRD analiz sonuçları

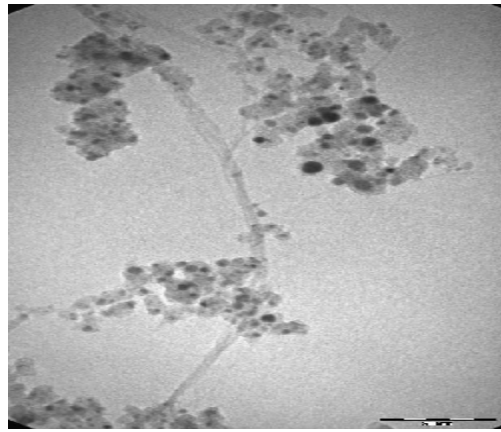
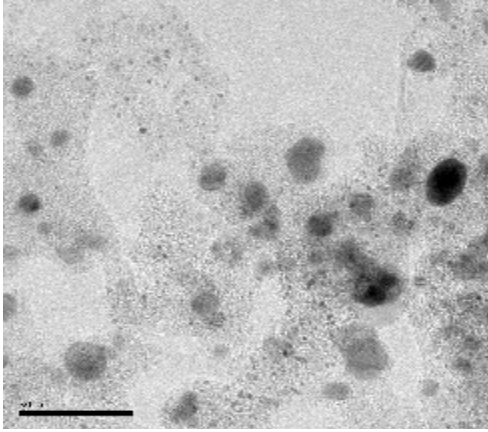
Süperkritik ortamda yükleme yöntemi ve impregnasyon ile yüklemenin aynı indirgeme metodu (azot ortamında termal indirgeme) kullanıldığında birbirlerine göre üstünlüğünü gözlemlemek için aktif karbon, titanyumdioksit ve gözenekli karbon yapı üzerine impregnasyon yöntemi ile de platin metali yüklenerek bu üç katalizörün de aynı koşullarda XRD spektrumları alınmış ve sonuçlar Şekil 4.2’ de gösterilmiştir. Çakıştırılmış XRD spektrumlarında $2\theta = \sim 11^\circ$ (001) ve $2\theta = \sim 25^\circ$ (002) civarında karakteristik grafit pikleri, $2\theta = \sim 25^\circ$ (101), $\sim 38^\circ$ (112), $\sim 48^\circ$ (200), $\sim 55^\circ$ (211) civarında karakteristik TiO_2 pikleri ve $2\theta = \sim 40^\circ$ (111), $\sim 46^\circ$ (200), $\sim 68^\circ$ (220), $\sim 81^\circ$ (311) ve $\sim 86^\circ$ (222) civarında karakteristik platin pikleri (fcc Pt, face centered cubic platinum) net şekilde gözlenmektedir. İmpregnasyon yöntemi ile hazırlanan Pt-PC katalizörünün XRD spektrumunda daha net ve keskin platin pikleri vermesi yüklenen platinin daha düzgün kristal yapıda olması ile açıklanabilir.

4.1.2 Monometalik Farklı Destekli Platin Katalizörlerinin TEM Analizleri

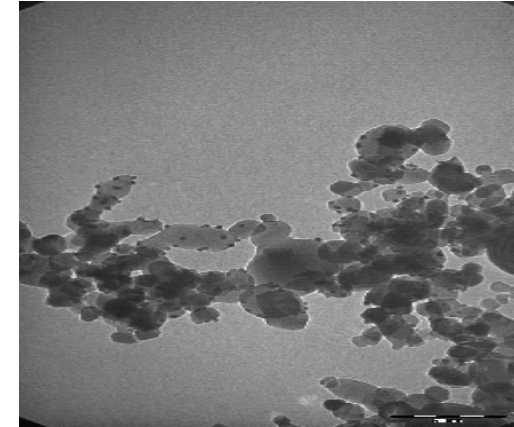
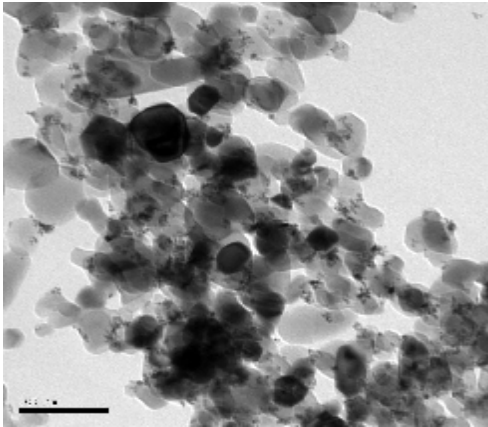
Farklı destek materyallerine süperkritik ortamda yükleme yöntemi ile platin yüklenerek hazırlanan katalizörlerden bazılarının JEOL 2100 LaB6 HRTEM cihazı kullanılarak elde edilen TEM fotoğrafları ve hesaplanan platin partikül boyutları Şekil 4.3’ de gösterilmiştir.



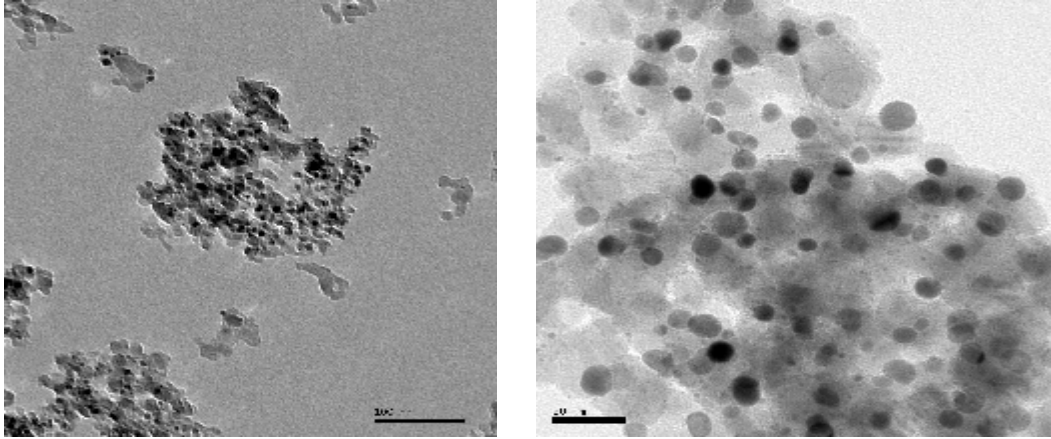
Pt-AC (Partikül boyutu: 2.97 ± 1.9)
(a)



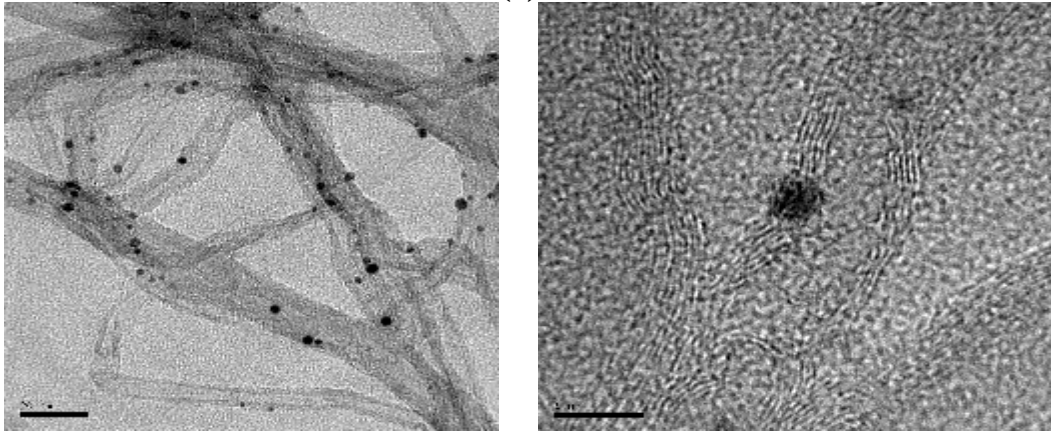
Pt-SWCNT (Partikül boyutu: 2.9 ± 1.6)
(b)



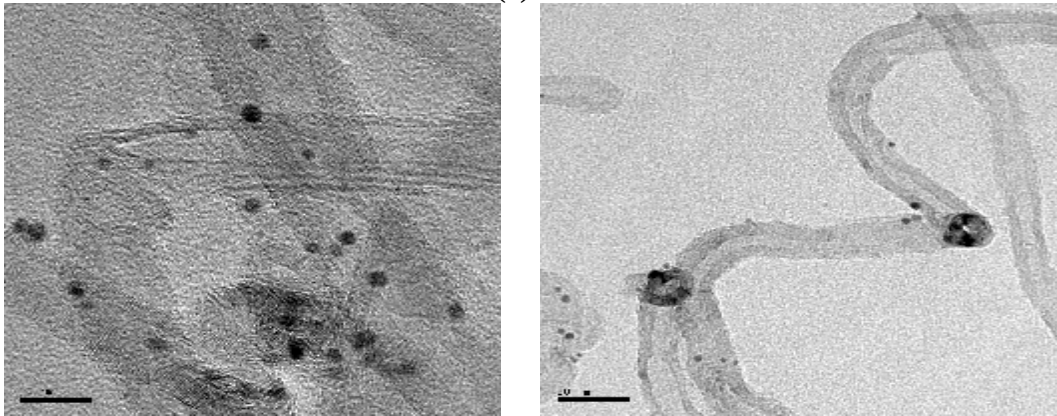
Pt-TiO₂ (Partikül boyutu: 43.4 ± 17.2)
(c)

Pt- γ -Al₂O₃ (Partikül boyutu: 6.38 ± 2.2)

(d)

Pt-MWCNT (Partikül boyutu: 2.7 ± 0.6)

(e)

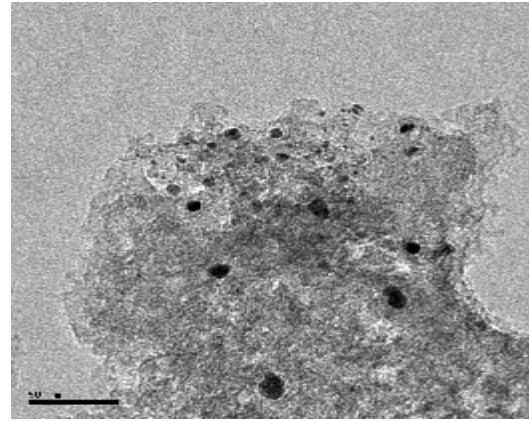
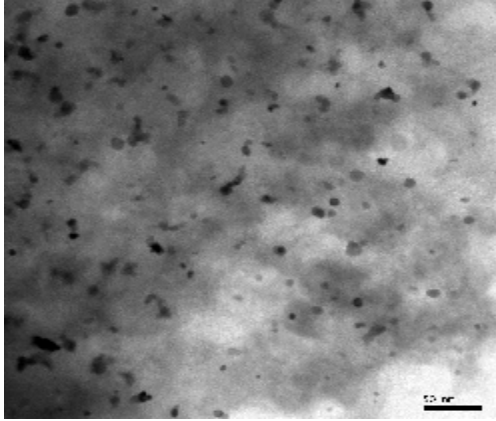
Pt-MWCNT APR sonrası (Partikül boyutu: 2.35 ± 0.57)

(f)

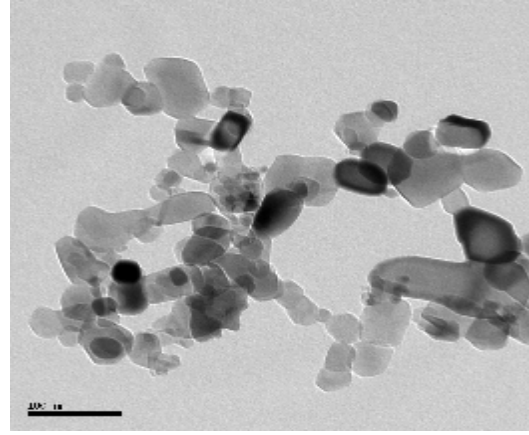
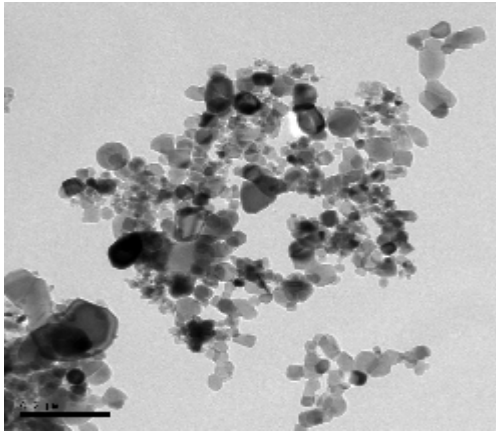
Şekil 4.3. Farklı destek materyalleri üzerine süperkritik karbondioksit ortamında yükleme-thermal indirgeme yöntemiyle platin metali yüklenerek hazırlanan katalizörlerin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri ve yüklenen metalin partikül boyutları (a) Pt-AC (b) Pt-SWCNT (c) Pt-TiO₂ (d) Pt- γ -Al₂O₃ (e) Pt-MWCNT (f) Pt-MWCNT APR sonrası

TEM analiz sonuçları Pt partiküllerin destek materyalleri üzerine homojen olacak şekilde yüklendiğini, sinterleşme olmadığını göstermektedir. Karbon nanotüp ve aktif karbon üzerine yüklenen platin metal partikülleri oldukça küçük boyutlarda (2.0-3.0 nm) yüklenmiştir. Bayrakçeken ve arkadaşları da çok duvarlı karbon nanotüp üzerine Pt nano partiküllerinin 2-3 nm boyutlarda yüklendiğini gözlemlemişlerdir (Bayrakçeken ve ark., 2007). Alümina destek materyali üzerine dağılım oldukça düzenli bir homojenlik gösterirken yüklenen platin metalleri 6.38 ± 2.20 nm boyutunda olmaktadır. Titanyum dioksit destek materyali ise incelenen yapılar içinde en kötü sonuçları vermiştir. Platin partikülleri bazı bölgelerde yığın halinde yüklenmiştir. Yüklenen platinlerin boyutu 43 nm' den fazla olmaktadır. Pt-MWCNT katalizörünün APR işleminde kullanıldıktan sonraki TEM görüntüsüne bakıldığında orijinal katalizör ile arasında fark olmadığı görülmektedir (Şekil 4.3-f). APR prosesinde bir defa kullanılan katalizörün yapısında halen platinler gözlenmekte ve bunların partikül büyüklükleri APR' da henüz kullanılmayan orijinal katalizörle benzer olmaktadır. Bu da destekli katalizörlerin birden fazla kez kullanılabilme avantajının göstergesidir.

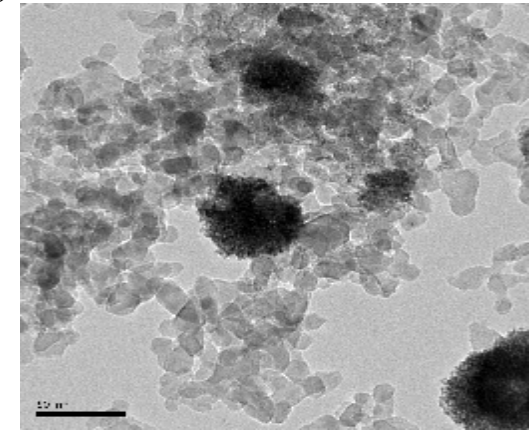
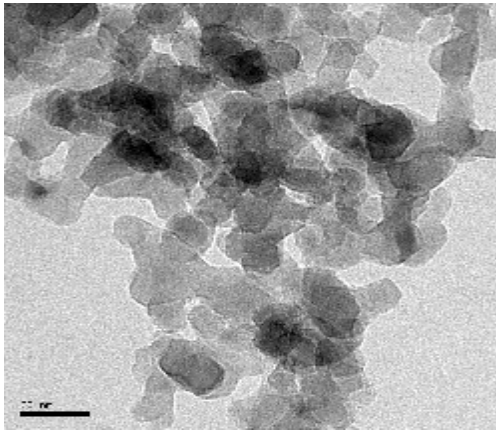
Aktif karbon, titanyumdioksit ve gözenekli karbon yapı üzerine impregnasyon yöntemi ile platin metali yüklenerek hazırlanmış katalizörlerin yüksek çözünürlüklü TEM görüntülerine bakıldığında platin metal partiküllerinin boyutlarının süperkritik karbondioksit yöntemiyle yüklenenlerden daha büyük olduğu görülmektedir (Şekil 4.4). Bu durum tüm destek materyalleri için geçerlidir. Süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yöntemi ile hazırlananlarda olduğu gibi Pt metalleri TiO_2 destek materyali üzerine bazı bölgelerde yığın halinde yüklenmiş ve bunların boyutları 56.72 ± 22.58 nm şeklinde geniş bir dağılım göstermiştir. Benzer durum platin partiküllerinin 28.01 ± 15.74 nm boyutlarında yüklendiği alümina destek materyaliyle hazırlanan katalizör için de geçerlidir. Sonuç olarak metal partikül boyutu ve destek üzerine dağılım karşılaştırıldığında süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yöntemi ile hem daha küçük partikül boyutu hem de daha homojen bir metal partikül dağılımı elde edilmektedir.

Pt-AC (Partikül boyutu: 10.74 ± 3.83 nm)

(a)

Pt-TiO₂ (Partikül boyutu: 56.72 ± 22.58 nm)

(b)

Pt-Al₂O₃ (Partikül boyutu: 28.01 ± 15.74 nm)

(c)

Şekil 4.4. Farklı destek materyalleri üzerine impregnasyonla yükleme-termal indirgeme yöntemiyle metal yüklenerek hazırlanan katalizörlerin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri ve yüklenen metallerin partikül boyutları (a) Pt-AC (b) Pt-TiO₂ (c) Pt- γ -Al₂O₃

4.1.3 Monometalik Farklı Destekli Platin Katalizörlerinin ICP Analizleri

Metal oranı kütlece % 8 olacak şekilde hazırlanan reaktiflerden elde edilen katalizörlerin metal içeriklerini belirlemeye yönelik yapılan ICP-OES analiz sonuçları Çizelge 4.1 ve 4.2’ de gösterilmiştir

ICP-OES sonuçlarına bakıldığında aynı yükleme yöntemi kullanıldığında bile yüklenen metal oranlarının destek çeşidine göre teorik değerden farklı olduğu gözlenmektedir. Karbon yapıdaki destek materyalleri üzerine platin yüklenme oranının daha fazla olduğu açıkça görülmektedir

Çizelge 4.1. Süperkritik ortamda destek materyaline yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanmış monometalik katalizörlerin ICP sonuçları

Katalizör	Metal Yüzdesi (%)
Pt-AC	7.5
Pt-MWCNT	6.0
Pt-SWCNT	6.2
Pt-PC	4.6
Pt-Al ₂ O ₃	4.5
Pt-GO	5.0
Pt-WO ₃ -ZrO ₂	6.3
Pt-Superdaro	6.7
Pt-TiO ₂	4.8
Pt-Fe ₃ O ₄	6.1

Çizelge 4.2. İmpregnasyonla yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanmış monometalik katalizörlerin ICP sonuçları

Katalizör	Metal Yüzdesi (%)
Pt-AC	7.97
Pt-TiO ₂	3.45
Pt-PC	7.88

Destek partikül büyüklüğü, porozitesi, yüzey alanı, yüzey fonksiyonel grupları gibi parametreler destek üzerine yüklenen metal miktarını etkiler ve bu nedenle her destek materyaline farklı oranlarda metal yüklenmesi söz konusu olmuştur. Pt-AC katalizörü için seçilen yükleme yöntemi platin yüzdesi üzerinde çok büyük etki göstermemiştir. Ancak Pt-TiO₂ katalizörü impregnasyon yöntemi ile hazırlandığında metal yüklenme oranı daha düşük iken, Pt-PC katalizörü impregnasyon yöntemi ile

hazırlanırken platin metali yüklenme oranı daha fazla olmaktadır. Bu sonuca göre kullanılan iki yükleme yönteminin bu açıdan birbirlerine üstünlüğünden bahsedemeyiz.

4.1.4 Monometalik Farklı Destekli Platin Katalizörlerinin Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Analizleri

Destekli platin katalizörlerin ve destek materyallerinin yüzey alanları ve gözenek boyut Çizelge 4.3 ve 4.4 ' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı destek materyalleri üzerine süperkritik ortamda yükleme-termal indirgeme yöntemiyle Pt yüklenerek hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları

Katalizör	Yüzey Alanı (BET) (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cc/g) V _{BJH}	Mikro Gözenek Hacmi (cc/g) V _{DR}	Gözenek Çapı (nm)	
				D _{BJH}	D _{DA}
SWCNT	221.6	1.10	0.15	0.78	-
Pt-SWCNT	177.9	0.25	0.10	0.68	-
MWCNT	218.1	1.2	0.15	0.66	-
Pt-MWCNT	192.6	0.30	0.11	0.88	-
AC	1154	2.49	0.60	0.52	1.56
Pt-AC	1010	2.51	0.89	0.55	1.66
TiO ₂	193	0.59	0.01	2.24	1.66
Pt- TiO ₂	99.04	0.51	0.006	1.6	1.72
PC	447.8	0.092	0.21	1.46	0.96
Pt-PC	457.4	4.97	0.22	1.49	1.04
γ -Al ₂ O ₃	94.21	0.69	0.04	1.90	-
Pt-γ-Al ₂ O ₃	94.88	0.65	0.04	1.89	-
GO	178.5	0.37	0.07	2.54	-
Pt-GO	172.8	0.08	0.08	3.93	-
WO ₃ ZrO ₃	32.91	0.02	0.014	2.17	-
Pt-WO ₃ /ZrO ₃	32.91	0.03	0.014	2.17	-
Fe ₃ O ₄	61.2	0.25	0.031	-	1.80
Pt-Fe ₃ O ₄	52.6	0.21	0.026	-	1.94
Superdarco	820.1	0.54	0.37	2.10	-
Pt-Superdarco	730	0.35	3.30	2.12	-

Kullanılan destek materyallerinin yüzey alanları Pt yüklendikten sonra azalmıştır. Gözenek boyutlarına bakıldığında SWCNT, MWCNT, Fe_3O_4 , γ - Al_2O_3 , PC ve AC destek materyalleri mikrogözenek, TiO_2 , Supercarbon, GO ve WO_3 - ZrO_2 destek materyalleri ise mezogözenek ağırlıklı yapı özelliği göstermektedir. Kullanılan katalizör destek materyalleri yüzey alanı büyüklük sıralaması $\text{AC} > \text{Supercarbon karbon} > \text{PC} > \text{SWCNT} > \text{MWCNT} > \text{TiO}_2 > \text{GO} > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ şeklindedir.

Çizelge 4.4. Farklı destek materyalleri üzerine impregnasyonla yükleme-termal indirgeme yöntemiyle Pt yüklenerek hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları

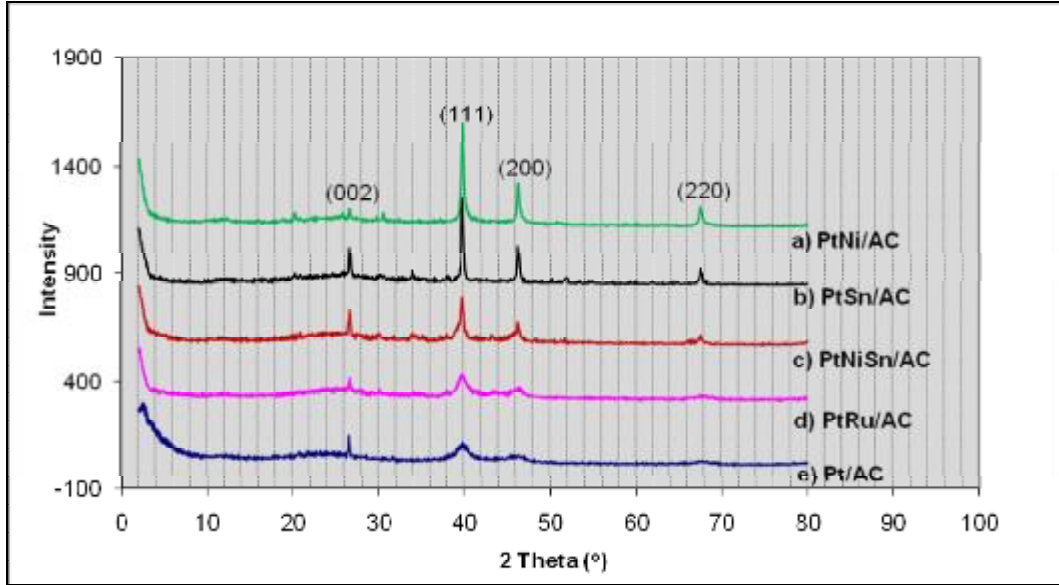
Katalizör	Yüzey Alanı (BET) (m^2/g)	Gözenek Hacmi (cc/g) V_{BJH}	Mikro Gözenek Hacmi (cc/g) V_{DR}	Gözenek Çapı (nm)	
				D_{BJH}	D_{DA}
AC	1154	2.49	0.60	0.52	1.56
Pt-AC	964.1	2.1	0.65	0.54	1.64
TiO_2	193	0.59	0.01	2.24	1.66
Pt- TiO_2	95.48	0.47	0.008	0.61	1.88
PC	447.8	0.092	0.21	1.46	0.96
Pt-PC	374.0	3.7	0.18	1.74	1.26

İmpregnasyon ile yükleme-termal indirgeme ile hazırlanan katalizörlerin metal partikül yüklenmesi sonrası yüzey alanlarındaki azalma daha fazladır.

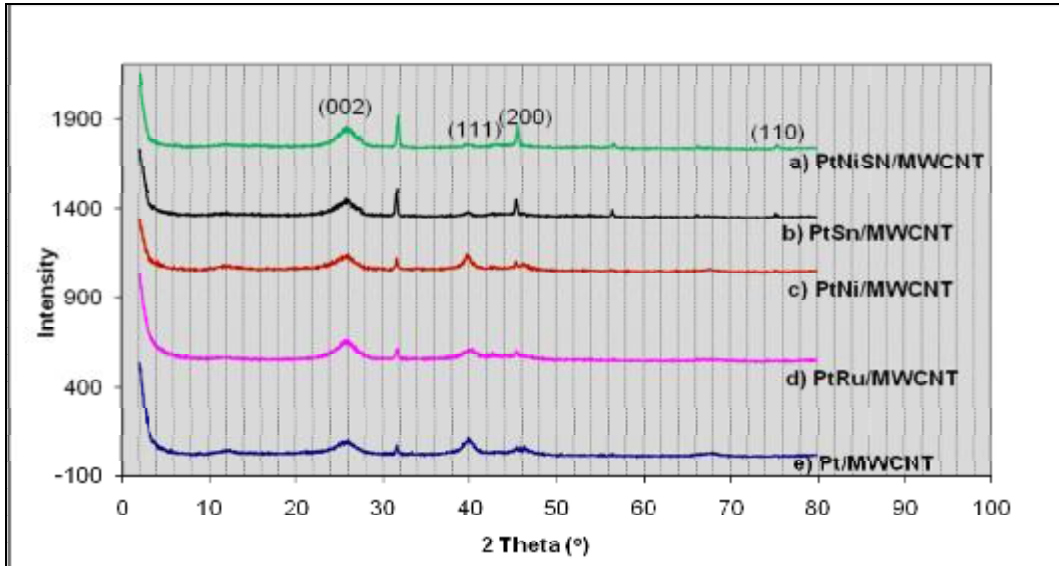
4.1.5. Pt ile Diğer Metallerin (Ni,Sn,Ru) Kombinasyonları Kullanılarak Hazırlanan Çoklu Metal İçerikli Destekli Katalizörlerin XRD Analizleri

Çoklu metal içerikli reformlama katalizörlerinin hazırlanmasında yükleme impregnasyon yöntemi ile yapılırken indirgeme sodyumborhidrür ile yapılmıştır. Destek materyali olarak çok duvarlı karbon nanotüp ve aktif karbon kullanılmış, destek materyalleri üzerine metal yüklenmesi işleminde Pt, Ru, Ni metallerinin sulu, Sn metalinin ise asit ortamında çözünabilen tuzları kullanılmıştır.

Katalizörlerin metal yüzdesi kütlece % 10, metallerin atomik oranları, örneğin Pt:Ni (1:1) veya Pt:Ni:Sn (1:1:1) olacak şekilde hazırlanmıştır. Katalizörlerin $2\theta = 5-80^\circ$ aralığında tarama yapılarak elde edilen XRD spektrumları Şekil 4.5’ te gösterilmiştir.



(a)



(b)

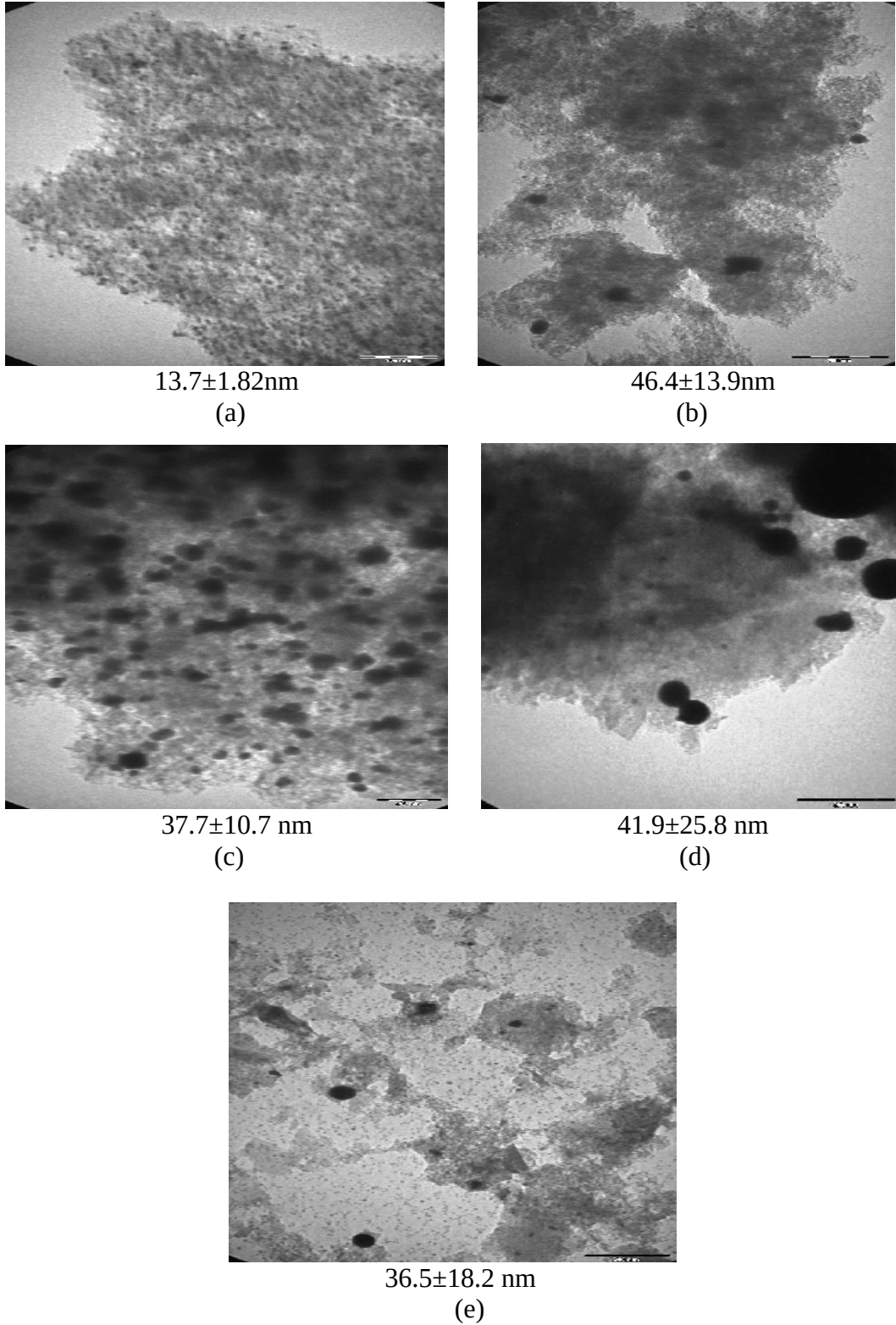
Şekil 4.5. (a) Aktif karbon ve (b) çok duvarlı karbon nanotüp (multi-walled, MWCNT) üzerine % 10 metal yüklü olacak şekilde impregnasyonla yükleme- NaBH_4 indirgeme yöntemiyle hazırlanmış bimetalik ve trimetalik katalizörlerin XRD analiz sonuçları

XRD spektrumlarındaki $2\theta = 25^\circ$ civarındaki pikler, grafit kristalitlerinin düzenlenme derecesini gösteren ve grafitleşmiş CNT düzlemi olan (002) düzlemine karşılık gelir. (001) fcc düzleminden kaynaklanan sinyal ise grafit için karakteristik diğer bir sinyaldir. Sonuç olarak sırasıyla $2\theta = 25^\circ$, $2\theta = 52^\circ$ ve $2\theta = 76^\circ$ civarındaki (002), (004) ve (110) düzlemlerinden kaynaklanan pikler heksagonal grafit yapının varlığını göstermektedir. $2\theta = 39^\circ$ (111), 46° (200), 68° (220) pikleri karakteristik fcc (face centered cubic) pikleridir ve bu pikler destek materyali üzerindeki metalik Pt varlığını kanıtlar.

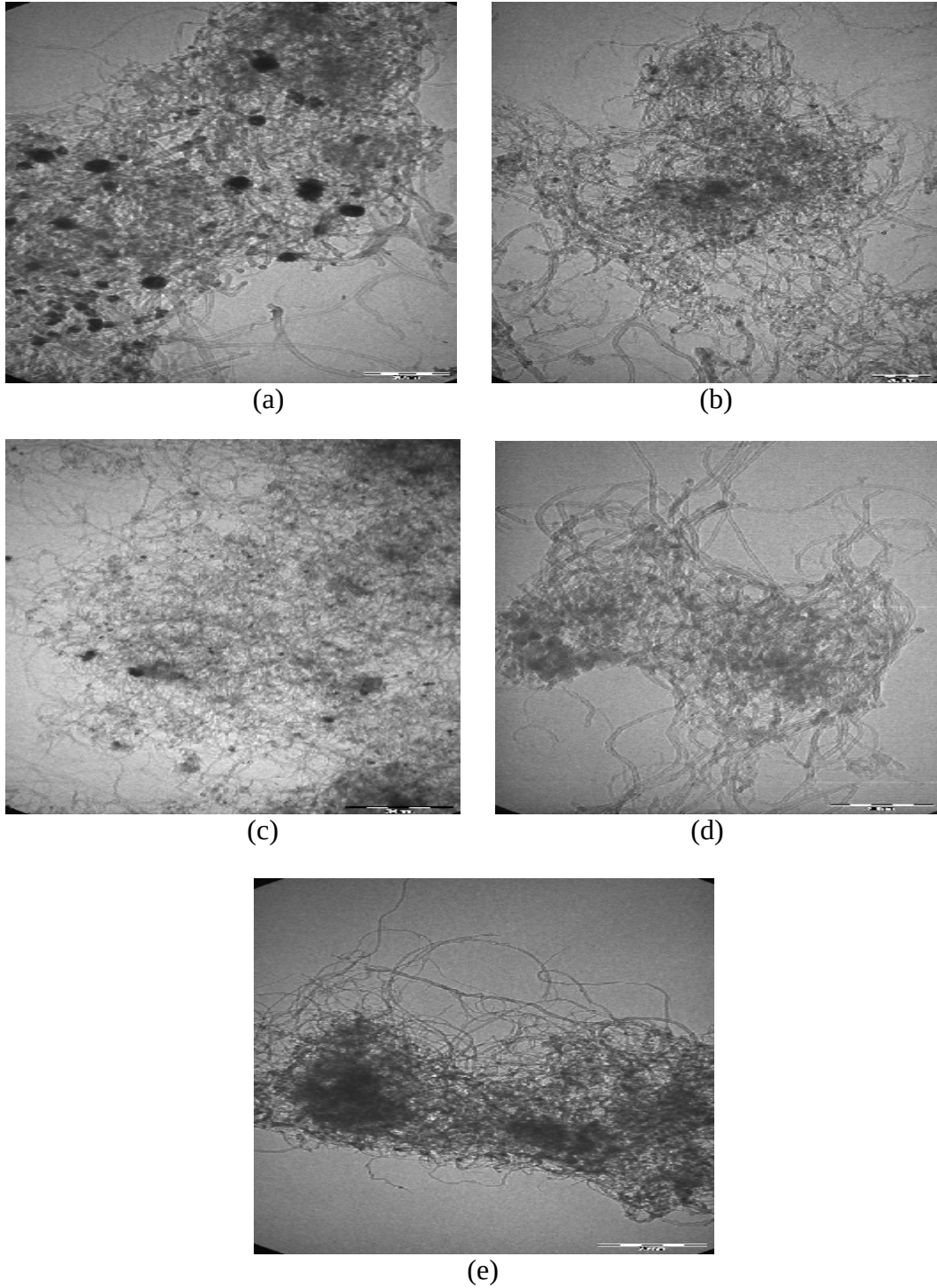
XRD spektrumlarında fcc Pt ' in karakteristik pikleri net görünürken platin dışındaki metallerin örneğin saf rutenyumun hcp (hexagonal closed packed) kristal yapısına veya saf nikelin fcc (face centered cubic) kristal yapısına ait pikler gözlenmemektedir. Bu durum Pt ile Ni, Ru ve Sn metallerin Pt in fcc yapısı içine girerek alaşım oluşturduğunu gösterir (Wang ve ark., 2006). Nitekim platinin nikel ile iyi alaşım oluşturduğu bilinmektedir (Deivaraj ve ark., 2003). Ayrıca çoklu metal içerikli bu katalizör örneklerinde Ni katkısı sonucu saf Pt pikleri daha düşük 2θ değerlerine kayarken, Sn katkısı sonucu daha yüksek 2θ değerlerine kaydığı görülmektedir (Almeida ve ark., 2011).

4.1.6. Pt ile Diğer Metallerin (Ni,Sn,Ru) Kombinasyonları Kullanılarak Hazırlanan Çoklu Metal İçerikli Destekli Katalizörlerin TEM Analizleri

Hazırlanan çoklu metal içerikli aktif karbon ve çok-duvarlı karbon nanotüp destekli katalizörlerin TEM fotoğrafları Şekil 4.6 ve Şekil 4.7' de gösterilmiştir.



Şekil 4.6. İmpregnasyonla yükleme- NaBH_4 indirgeme yöntemiyle hazırlanmış, çoklu metal içerikli aktif karbon destekli katalizörlerin yüksek çözünürlüklü TEM fotoğrafları (a) Pt-AC (b) PtNi-AC (c) PtRu-AC (d) PtSn-AC (e) PtNiSn-AC



Şekil 4.7. İmpregnasyonla yükleme- NaBH_4 indirgeme yöntemiyle hazırlanmış çoklu metal içerikli, çok-duvarlı karbon nanotüp destekli katalizörlerin yüksek çözünürlüklü TEM fotoğrafları (a) Pt-MWCNT (b) PtNi-MWCNT (c) PtRu-MWCNT (d) PtSn-MWCNT (e) PtNiSn-MWCNT

Aktif karbon destekli çoklu metal içerikli katalizörlerin TEM sonuçlarından görüldüğü üzere yalnızca platin içeren katalizör ile kıyaslandığında metal çeşitliliğinin artması partikül boyutunda büyümesine sebep olmaktadır. İmpregnasyon ile yükleme-termal indirgeme yöntemi ile elde edilen katalizörlerin TEM görüntülerine bakıldığında termal indirgeme ile tüm katalizörlerde genel olarak daha homojen dağılım söz konusudur. İmpregnasyon ile yükleme-sodyumborhidrür indirgeme yöntemi ile hazırlanmış aktif karbon destekli Pt yüklü katalizörün metal partikül boyutu 13.7 ± 1.82 nm iken aynı destek materyali kullanılarak süperkritik ortamda yükleme-termal indirgeme ile hazırlanmış Pt yüklü katalizörün metal partikül boyutu 2.97 ± 1.9 nm gibi oldukça küçük bir değerdir. Buradan süperkritik ortamda yükleme yönteminin impregnasyon yöntemine kıyasla çok daha küçük metal partikül boyutuna sahip katalizörler elde etme imkanı sağladığı görülmektedir. Sodyum bor hidrürle indirgeme yapıldığında platin partiküllerinin büyük aglomeratlar oluşturduğu görülmektedir. Sodyum bor hidrür kuvvetli bir indirgeme ajanıdır ve platin kolloidlerinin karbon yüzeyinde çekirdek oluşumu gösterip büyümesine zaman tanımadan metal öncü bileşiğini çok hızlı indirger. Bu durumda sodyum bor hidrür kullanılarak sentezlenen büyük kolloidler düzgün bir şekilde karbon yüzeye adsorbe olamaz ve bu durum aglomerat oluşumuna ve daha büyük partiküllerin elde edilmesine sebep olur. İndirgeme işlemi daha ılımlı koşullarda ve yavaş gerçekleştiğinde kolloidler karbon yüzeyine daha iyi difüz eder ve daha düzgün ve iyi bir şekilde adsorbe olur. Destekli katalizör sentezlenmesinde kolloidal metodlar ile sulu ortamda indirgeme yapıldığında ılımlı bir indirgeme ajanı ile 75-80 °C sıcaklık aralığında çalışmak en uygundur (Guha ve ark., 2007).

4.1.7. Pt ile Diğer Metallerin (Ni,Sn,Ru) Kombinasyonları Kullanılarak Hazırlanan Çoklu Metal İçerikli Destekli Katalizörlerin ICP Analizleri

Hazırlanan katalizörlerin kütlece % metal içerikleri Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 4300 DV cihazı ile belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.5 ' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. İmpregnasyonla yükleme- NaBH_4 ile indirgeme yöntemiyle hazırlanmış çoklu metal içerikli, aktif karbon ve çok duvarlı karbon nanotüp destekli katalizörlerin ICP sonuçları

Katalizör	Pt(%)	Ru(%)	Ni(%)	Sn(%)	Toplam Metal (%)
Pt-AC	99.98	-	-	-	9.99
PtRu-AC	99.99	99.99	-	-	9.99
PtNi-AC	99.99	-	99.96	-	9.99
PtSn-AC	99.97	-	-	99.70	9.98
PtNiSn-AC	99.97	-	99.10	99.45	9.97
Pt-MWCNT	99.98	-	-	-	9.99
PtRu-MWCNT	99.98	99.99	-	-	9.99
PtNi-MWCNT	99.99	-	99.99	-	9.99
PtSn-MWCNT	93.50	-	-	99.50	9.60
PtNiSn-MWCNT	92.10	-	93.00	99.90	8.40

4.1.8. Pt ile Diğer Metallerin (Ni,Sn,Ru) Kombinasyonları Kullanılarak Hazırlanan Çoklu Metal İçerikli Destekli Katalizörlerin Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Analizleri

Hazırlanan katalizörlerin ve destek materyallerinin yüzey alanları ve gözenek boyut analizleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon tekniği kullanılarak UNIDO-ICHET’ te yüzey karakterizasyon (BET) cihazı ile belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.6’ da gösterilmiştir. Aktif karbon ve çok duvarlı karbon nanotüp destek materyallerinin yüzey alanları üzerlerine metal yüklendiğinde beklendiği şekilde azalış göstermiştir. Trimetalik katalizörlerde daha fazla miktarda metal atomu yüklendiği için bu azalış haliyle daha fazla olmuştur. Destek materyallerinin gözenek çapları katalizör hazırlama işlemi sonrası artmıştır. Gözenek çapındaki bu artış impregnasyonla yükleme- NaBH_4 ile indirgeme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde daha fazla olmaktadır. Bu da katalizör hazırlama yönteminin gözenek boyutu üzerinde etkili olduğunu ve yapısal değişiklikler meydana getirdiğini göstermektedir.

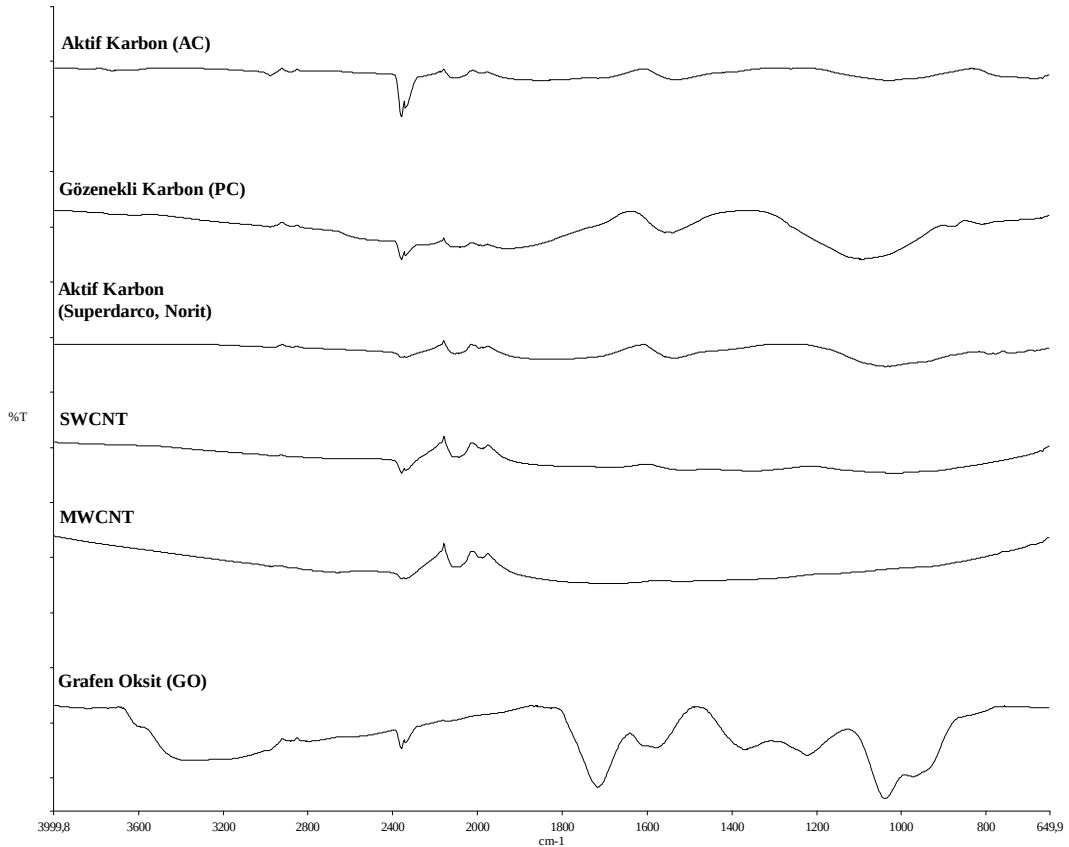
Çizelge 4.6. İmpregnasyonla yükleme- NaBH_4 ile indirgeme yöntemiyle hazırlanmış çoklu metal içerikli, aktif karbon ve çok duvarlı karbon nanotüp destekli katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları

Katalizör	Yüzey Alanı (BET) (m^2/g)	Gözenek Hacmi (cc/g) V_{BJH}	Mikro Gözenek Hacmi (cc/g) V_{DR}	Gözenek Çapı (nm) D_{BJH}
AC	1154	2.49	0.60	0.52
Pt-AC	918	0.37	0.44	2.13
PtNi-AC	529	0.23	0.25	2.12
PtRu-AC	485	0.25	0.22	2.13
PtSn-AC	529	0.24	0.25	2.13
PtNiSn-AC	329	0.14	0.16	2.12
MWCNT	218.1	1.2	0.15	0.66
Pt-MWCNT	190	0.3	0.10	2.00
PtNi-MWCNT	135	0.39	0.053	2.53
PtRu-MWCNT	195	0.52	0.077	2.53
PtSn-MWCNT	184	0.44	0.074	2.52
PtNiSn-MWCNT	122	0.37	0.049	2.93

4.1.9. Karbon Destek Materyallerinin FTIR Analizleri

Karbon destek materyallerinin metal yüklenmemiş hallerinin karşılaştırılmış FTIR spektrumları Şekil 4.8’ de verilmiştir. Spektrumda grafen oksit yapısında belirgin şekilde görülen 3400 cm^{-1} civarındaki geniş pik O-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler karboksilik asit, alkol, fenol ve esterlerde bulunan tekli C-O bağının varlığını göstermektedir. C-O bağı gerilme titreşimleridir. 2920 cm^{-1} civarındaki bant metil ve metilen gruplara ait C-H gerilmelerini göstermektedir (Meryemoğlu ve ark., 2012). Grafen oksit yapısında belirgin şekilde gözlenen $1720\text{-}1706\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pik C=O bağına aittir ve yapıdaki karbonil ve karboksil gruplarından kaynaklanan gerilme titreşimlerini göstermektedir. $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ civarındaki bant aromatik yapıdaki doymamış C=C

bağlarından kaynaklanır ve karbon iskelet yapının varlığını göstermektedir (Stobinski ve ark., 2010). 1400 cm^{-1} civarındaki zayıf bant ise simetrik COO-gerilmelerinden kaynaklanmaktadır (Xu ve ark., 2008).



Şekil 4.8. Karbon yapıdaki destek materyallerinin karşılaştırılmış FTIR spektrumları

4.2. Katalizörlerin Gazlaştırma Etkinliklerinin Kıyaslanması

4.2.1. Buğday Samanı Hidrolizatının Monometalik Destekli Platin Katalizörleri ile Gazlaştırılması

Çalışmanın bu bölümünde gazlaştırma deneyleri farklı destek materyalleri kullanılarak süperkritik karbondioksit ortamında yükleme-termal indirgeme metodu ile hazırlanmış platin katalizörleri varlığında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar katalizörsüz deneylerden elde edilen sonuçlarla kıyaslanarak her bir katalizörün

gazlaştırma aktivitesi ve destek materyalinin katalizör aktivitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Deneylerde % 79,8 hidroliz verimi ile $4576 \pm 4,27$ ppm TOC içeriğine sahip hidrolizat çözeltisi kullanılmıştır.

Farklı destek materyalleri üzerine süperkritik ortamda yükleme yöntemi ile platin yüklenerek hazırlanmış monometalik reformlama katalizörlerinin buğday samanı hidrolizatı kullanılarak gerçekleştirilmiş gazlaştırma sonuçları Çizelge 4.7’ de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Buğday samanı hidrolizatının süperkritik ortamda yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanan farklı destekli platin katalizörlerle sulu faz reformlaması sonuçları

Katalizör	Gaz Hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (% mol)					
		H ₂ (ml)	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
Katalizörsüz	12.0 $\pm$ 2,8	-	-	44.0 $\pm$ 2.6	56.0 $\pm$ 2.6	-	-
Pt-AC	99.0 $\pm$ 1.4	48.5	49.0 $\pm$ 0.6	1.0 $\pm$ 0.1	39.0 $\pm$ 1.3	9.0 $\pm$ 0.5	2.0 $\pm$ 0.1
Pt-SWCNT	77.0 $\pm$ 3.5	38.5	50.0 $\pm$ 2.5	1.0 $\pm$ 0.3	40.0 $\pm$ 3.1	8.0 $\pm$ 0.5	1.0 $\pm$ 0.1
Pt-MWCNT	58.0 $\pm$ 7.8	13.3	23.0 $\pm$ 5.5	-	56.0 $\pm$ 5.4	19.0 $\pm$ 0.1	2.0 $\pm$ 0.2
Pt-Fe ₃ O ₄	51.0 $\pm$ 4.3	22.8	44.6 $\pm$ 1.5	-	55.4 $\pm$ 1.5	-	-
Pt-Superdarco	49.0 $\pm$ 7.1	14.7	30.0 $\pm$ 5.3	-	51.0 $\pm$ 4.0	17.0 $\pm$ 1.2	2.0 $\pm$ 0.1
Pt-GO	44.0 $\pm$ 4.2	24.6	56.0 $\pm$ 2.5	-	32.0 $\pm$ 2.3	11.0 $\pm$ 0.1	1.0 $\pm$ 0.2
Pt-WO ₃ /ZrO ₂	34.0 $\pm$ 1.4	18.8	55.4 $\pm$ 0.1	0.6 $\pm$ 0.1	35.0 $\pm$ 0.1	9.0 $\pm$ 0.6	-
Pt- γ -Al ₂ O ₃	24.0 $\pm$ 1.4	9.4	39.0 $\pm$ 0.9	3.0 $\pm$ 1.3	58.0 $\pm$ 2.2	-	-
Pt-TiO ₂	20.5 $\pm$ 0.7	12.6	61.2 $\pm$ 6.3	5.3 $\pm$ 0.9	33.5 $\pm$ 6.9	-	-
Pt-PC	16.5 $\pm$ 2.1	8.1	48.8 $\pm$ 0.3	6.2 $\pm$ 0.1	45.0 $\pm$ 0.1	-	-

Çizelge 4.7’ de görüldüğü gibi katalizörsüz yapılan deneyde 12 ml gaz oluşurken, aktif karbon ve tek-duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) destekli Pt katalizörünün kullanıldığı deneylerde oluşan gaz hacimleri sırasıyla 99,0 ve 77,0 ml değerlerine ulaşmıştır. Katalizörlerin gazlaştırma aktiviteleri Pt-AC > Pt-SWCNT >

Pt-MWCNT > Pt-Fe₃O₄ > Pt-Superdarco > Pt-GO > Pt-WO₃/ZrO₂ > Pt-γ-Al₂O₃ > Pt-TiO₂ > Pt-PC; hidrojen gazı seçicilikleri ise Pt-AC > Pt-SWCNT > Pt-GO > Pt-Fe₃O₄ > Pt-WO₃/ZrO₂ > Pt-Superdarco > Pt-MWCNT > Pt-TiO₂ > Pt-γ-Al₂O₃ > Pt-PC şeklinde sıralanmaktadır. Sulu faz reformlama deneylerinde iyi performans gösterdiği bilinen (Davda ve ark., 2003), hem C-C hem de C-O bağ kopmasını katalizleyen ve reformlama boyunca H₂, CO, CO₂, CH₄ gibi gazlar ve diğer alkanların meydana gelmesini sağlayan Pt, aktif karbon ve tek-duvarlı karbon nanotüp destek materyali olarak kullanıldığında % 49,0 ve % 50,0 oranlarıyla yüksek hidrojen seçiciliğini ve en yüksek reformlama aktivitesini göstermiştir. Pt-AC katalizörünün yüksek metal yüklenme oranına sahip olması (Çizelge 4.1), Pt partiküllerinin oldukça küçük (Şekil 4.3), katalizör yüzey alanının büyük olması (Çizelge 4.4) gazlaştırmada oldukça aktif bir katalizör olma özelliğini desteklemektedir. Grafen oksit (GO) destekli platin katalizörünün gazlaştırma aktivitesi çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve superdarco karbon destekli platin katalizörlerinden düşük olmasına rağmen H₂(g) seçiciliğinin kıyaslanması söz konusu olduğunda grafen oksitin destek materyali olarak çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve superdarco karbondan daha etkin olduğu, hatta sıralamada en etkin iki destek materyali olan tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve aktif karbondan (AC) hemen sonra geldiği görülmüştür. Pt-MWCNT, Pt-Superdarco, Pt-GO ve Pt-Fe₃O₄ katalizörlerinin kullanıldığı gazlaştırma deneylerinde CO' e rastlanmamıştır. Bu katalizörler varlığında CO, CO₂ ve H₂' i üretmek üzere (su-gaz reaksiyonu, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) su ile tepkimeye girmekte ve bu sayede H₂ gazı verimi artarken aynı zamanda aktif metal yüzeyinde adsorplanarak birikmesi halinde katalizör zehirlenmesine sebep olacak olan CO' in yüzeyden uzaklaşması da mümkün olmaktadır. Demiroksit destekli Pt ve Pd katalizörlerinin biyokütle sulu faz reformlamasında içerdikleri demir katkısından dolayı aktif oldukları ve yine katalizördeki demir metali varlığının su-gaz değişim reaksiyonlarını katalizlediği bilinmektedir. (Wang ve Gorte, 2003). Sonuç olarak bu katalizörler su-gaz değişim reaksiyonu açısından oldukça etkindir. Pt-TiO₂, Pt-PC, Pt-Al₂O₃ ve Pt-Fe₃O₄ katalizörleri ile yapılan gazlaştırma deneylerinde CH₄ ve C₂H₆ gibi alkanların oluşumu gözlenmemiştir. Pt-SWCNT ve Pt-MWCNT katalizörlerinin destek üzerine

yüklenmiş platin partikül boyutu, metal yüzdesi ve yüzey alanı gibi özellikleri birbirine benzer iken gazlaştırma aktiviteleri kıyaslandığında buğday samanı hidrolizatının kullanıldığı deneylerde Pt-SWCNT katalizörünün hem gazlaştırma aktivitesi hem de hidrojen seçiciliği açısından daha etkin olduğu görülmektedir. Buna neden olarak çok duvarlı karbon nanotüplerin iç çeperlerindeki metalik aktif bölgelere hidrolizat çözeltisinde bulunan büyük ve dallanmış yapıdaki organik moleküllerin ulaşamaması gösterilebilir. MWCNT ve superdarco karbon destekli platin katalizörlerinin gazlaştırma aktivitesi yüksek olmasına rağmen $H_{2(g)}$ seçicilikleri düşüktür. Bu düşüş özellikle Pt-MWCNT katalizörü için daha belirgindir. Bu katalizörler su-gaz değişim reaksiyonlarında ($CO+H_2O \leftrightarrow H_2+CO_2$) katalizleme özelliği taşımalarına rağmen düşük hidrojen aktivitesine sahiptirler. Tüm gaz ürünlere bakıldığında bu iki katalizörün en yüksek alkan ürün (özellikle metan) seçiciliğine sahip olduğu dikkat çekicidir. Bu sonuçlara göre bu iki katalizör su-gaz değişim reaksiyonlarını da katalizleyerek hidrojen üretmekte ancak sonrasında gerçekleşen istenmeyen hidrojenasyon tepkimeleri (örn; $CO_2+4H_2 \leftrightarrow CH_4+2H_2O$) alkan ürün oluşumuna neden olmaktadır. Buğday samanı hidrolizatının gazlaştırılmasında gözenekli karbon yapı (PC) hariç genel olarak karbon destek materyallerinin hem gazlaştırma aktivitesi hem de hidrojen gazı seçiciliği açısından daha etkin olduğu görülmüştür. APR prosesinde destekli katalizörlerin uzun ömürlü olması ve aktivitesini kaybetmeden tekrar tekrar kullanılabilmesi önemlidir. Karbon destek materyalleri bu açıdan diğer destek materyallerinden de üstündür. Karbon nanotüp ve grafen destek materyallerinde yapıdaki grafen tabakalarındaki C atomları π orbitalleri ve Pt arasındaki olası hibritleşme kuvvetli platin-karbon bağı oluşumunu sağlar. Bu sayede katalizör daha stabildir ve proseste tekrar tekrar kullanıldığında aktif metal kaybı daha az olmaktadır (Vlieger ve ark., 2012b). Çalışmada Pt-MWCNT katalizörünün gazlaştırma sonrası alınan TEM görüntüsünde destek üzerindeki platin partiküllerinin boyut ve dağılımlarının değişmediği görülmektedir (Şekil 4.3f). TEM görüntülerinden alınan partikül boyutu sonuçları incelendiğinde karbon destek materyalleri üzerine yüklenen platin partiküllerinin daha küçük olduğu görülmektedir. Karbon destek materyallerinin daha geniş yüzey

alanı ve daha fazla metal yüklenme oranına sahip olduğu yapılan yüzey karakterizasyon (BET) ve ICP analizleri ile desteklenmiştir.

Önceki çalışmalarda (Meryemoglu ve ark., 2010) ticari olarak satın alınan aktif karbon destekli %5Pt katalizörünün kullanıldığı buğday samanı hidrolizati gazlaştırması deneyinde 72,5 ml toplam gaz hacmi ve % 61,6 H₂ mol oranı elde edilmiştir. Bu çalışmada ise superkritik ortamda yükleme-termal indirgeme ile hazırlanan Pt-AC katalizörünün 99,0 ml toplam gaz hacmi ve % 49,0 H₂ mol oranı ile ticari katalizör ile yarışabilir durumda olması olumlu bir sonuç olarak değerlendirilebilir.

Buğday samanı hidrolizati, yükleme yönteminin katalizör ve gazlaştırma etkinliği üzerine etkisini gözlemlemek amacıyla impregnasyon ile yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanmış reformlama katalizörleri ile de gazlaştırılmıştır. Pt-AC katalizörü ile gerçekleştirilen gazlaştırmada, süperkritik ortamda yüklenerek hazırlanan katalizörün impregnasyon yöntemiyle hazırlanan katalizöre göre gaz verimi ve hidrojen aktivitesi açısından çok daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yöntemi ile hazırlanan Pt-AC katalizörü ile deney sonucunda 48,51 ml' si hidrojen gaz olmak üzere toplam 99 ml gaz elde edilirken, impregnasyon yöntemi ile hazırlanan Pt-AC katalizörü ile 35.4 ml' si hidrojen gaz olmak üzere toplam 60 ml gaz hacmi elde edilmiştir. İmpregnasyon yöntemiyle hazırlanan Pt-AC katalizörünün süperkritik ortamda yükleme ile hazırlanan Pt-AC katalizöründen en büyük farklılığı destek üzerindeki metal partikül büyüklüğüdür.(Şekil 4.3 ve Şekil 4.4). Metal partikül büyüklüğü ne kadar küçük olursa katalizörün gazlaştırma aktivitesi de o kadar artmaktadır ve süperkritik ortamda yükleme yöntemi kullanıldığında daha küçük (2.97 ± 1.9 nm) metal partikül boyutu elde edilmektedir. Ayrıca süperkritik ortamda yükleme yöntemi ile elde edilen Pt-AC katalizörünün yüzey alanı impregnasyon yöntemi ile hazırlanan Pt-AC katalizöründen daha fazladır. Bu nedenle bu iki yöntem arasında kıyaslamaya gidilirse aynı indirgeme metodu kullanıldığında süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yöntemi impregnasyon yönteminden üstündür denilebilir ve reformlama katalizörleri hazırlanırken tercih edilmesi önerilebilir.

Çizelge 4.8. Buğday samanı hidrolizatının impregnasyonla yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerle sulu faz reformlaması sonuçları

Katalizör	Gaz Hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (% mol)					
		H ₂ (ml)	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
Pt-AC	60.0 ±0.1	35.4	59.0±2.6	1.1±0.3	31.0±2.1	8.0±0.7	-
Pt-TiO ₂	29.0 ±1.4	17.7	61.1 ±6.4	5.4 ±0.9	33.5 ±6.9	-	-
Pt-PC	25.0 ±7.1	12.8	51.3±0.5	8.1±2.5	33.1±1.6	7.5±0.5	-

Pt-TiO₂ ve Pt-PC katalizörlerinin gazlaştırma aktivitesinde yükleme yönteminin çok büyük bir etkisi olmamıştır. Ancak impregnasyon ile hazırlanan Pt-PC katalizörü ile yapılan deneyde süperkritik ortamda yükleme ile hazırlananın aksine metan oluşumuda söz konusu olmuştur (Çizelge 4.8).

4.2.2. Buğday Samanı Hidrolizatının Çoklu Metal İçerikli Destekli Katalizörler ile Gazlaştırılması

Bimetalik ve trimetalik katalizörler hazırlanırken aktif karbon ve çok duvarlı karbon nanotüp destek materyali olarak seçilmiş, hazırlama yöntemi olarak impregnasyon yöntemi, indirgeme yöntemi olarak sodyum bor hidrürle indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Katalizörler metal oranları 1:1 veya 1:1:1 olacak şekilde hazırlanmıştır. Bimetalik ve trimetalik katalizörlerin stok buğday samanı hidrolizatı kullanılarak gerçekleştirilmiş gazlaştırma sonuçları Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10' da verilmiştir. Stok buğday samanı çözeltisi 12 L' lik reaktörde hazırlanmış ve her deneyde aynı çözelti bileşiminin kullanabilmek adına belli hacimlerde derin dondurucuda saklanarak gazlaştırma öncesi oda sıcaklığına getirilip kullanılmıştır.

Çizelge 4.9. Buğday samanı hidrolizatının impregnasyonla yükleme- NaBH_4 indirgeme yöntemiyle hazırlanan aktif karbon destekli bimetalik ve trimetalik katalizörlerle sulu faz reformlaması sonuçları

Katalizör	Gaz Hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (% mol)					
		H_2	H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_6
Katalizörsüz	12.0±2.8	-	-	44.0±2.6	56.0±2.6	-	-
Pt-AC	66.5±0.9	26.6	40.0±1.3	1.0±0.5	51.0±2.1	8.0±1.3	-
PtNi-AC	42.0±2.8	11.8	28.0±4.8	4.0±0.3	61.0±6.7	7.0±1.6	-
PtRu-AC	41.5±3.5	13.3	32.0±0.4	2.0±0.4	58.0±0.2	8.0±0.5	-
PtNiSn-AC	26.0±2.8	8.3	32.0±0.2	6.0±0.4	62.0±0.7	-	-
PtSn-AC	24.0±1.4	6.2	26.0±4.6	5.0±0.4	69.0±4.9	-	-

Çizelge 4.9’ da görüldüğü gibi katalizörsüz gerçekleştiren gazlaştırma deneylerinden elde edilen gaz hacmi 12,0 mL iken, Pt-AC katalizörü kullanımıyla elde edilen gazın hacmi 66,5 ml’ ye çıkmıştır. Katalizörsüz deneylerde sadece CO (%44,0) ve CO_2 (%56,0) oluşurken Pt-AC katalizörü kullanıldığında H_2 (%40,0), CO (%1,0), CO_2 (%51,0) ve CH_4 (%8,0) gazları oluşmuştur. Hazırlanan çoklu metal içerikli aktif karbon destekli katalizörlerin gazlaştırma aktiviteleri Pt-AC > PtNi-AC > PtRu-AC > PtNiSn-AC > PtSn-AC, hidrojen gazı seçicilikleri ise Pt-AC > PtRu-AC > PtNi-AC > PtNiSn-AC > PtSn-AC şeklinde sıralanmaktadır. Yalnızca Pt yüklü aktif karbon katalizörü kullanılarak yapılan deneyde toplam gaz hacmi 66.5 ml iken platinin nikel ve rutenyum metali ile 1:1 oranda kombinasyonu ile hazırlanan bimetalik PtNi-AC ve PtRu-AC katalizörlerinin kullanıldığı deneylerde gaz hacmi sırasıyla 42.0 ve 41,5 ml olarak ölçülmüştür. Sonuçlara bakıldığında, platinin nikel ve rutenyum ile kombine edildiği durumda, yalnız platin yüklü olduğunda gösterdiği aktiviteye çok yakın bir aktivite gösterdiği görülmektedir. Bu durumda pahalı bir metal olan platinin tek başına değil de rutenyum ya da daha ucuz olan nikel gibi bir metal ile birlikte kullanılması gazlaştırma aktivitesini çok değiştirmeden maliyeti düşürecektir. PtNi-AC katalizörü maliyeti nispeten daha yüksek olan PtRu-AC katalizörü ile kıyaslandığında, aktivite ve hidrojen seçiciliği arasında büyük bir fark görülmemektedir. Ancak rutenyum katkılı katalizörlerin nikel katkılı katalizörlere

göre proses koşullarında daha stabil olduğu da bilinmektedir. PtSn-AC ve PtNiSn-AC katalizörlerinin gazlaştırma aktiviteleri diğerlerine kıyasla düşüktür ancak gazlaştırmada hiç alkan ürün oluşmamıştır. Bu da aktif karbonun destek materyali olarak kullanıldığı durumda platinin, kalay ve nikel-kalay ile yapılan kombinasyonlarının gazlaştırma etkinliğini çok fazla arttırmadığını göstermektedir. Çizelge 4.10' da görüldüğü gibi katalizörsüz gerçekleştiren gazlaştırma deneylerinden elde edilen gaz hacmi 12,0 mL iken, PtRu-MWCNT katalizörü kullanımıyla elde edilen gazın hacmi 40,0ml' ye çıkmıştır. Katalizörsüz deneylerde sadece CO (% 44,0) ve CO₂ (% 56,0) oluşurken PtRu-MWCNT katalizörü kullanıldığında H₂ (% 35,0), CO (% 5,0), CO₂ (% 58,0) ve CH₄ (% 2,0) gazları oluşmuştur. Hazırlanan çoklu metal içerikli çok duvarlı karbon nanotüp destekli katalizörlerin gazlaştırma aktiviteleri PtRu-MWCNT > Pt-MWCNT > PtSn-MWCNT > PtNiSn-MWCNT > PtNi-MWCNT; hidrojen seçicilikleri ise PtRu-MWCNT > Pt-MWCNT > PtNiSn-MWCNT > PtSn-MWCNT > PtNi-MWCNT şeklinde sıralanmaktadır.

Çizelge 4.10. Buğday samanı hidrolizatının impregnasyonla yükleme-NaBH₄ indirgeme yöntemiyle hazırlanan çok duvarlı karbon nanotüp destekli bimetalik ve trimetalik katalizörlerle sulu faz reformlaması sonuçları

Katalizör	Gaz Hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (% mol)					
		H ₂ (ml)	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
Katalizörsüz	12.0±2.8	-	-	44.0±2.6	56.0±2.6	-	-
PtRu-MWCNT	40.0±4.2	14.0	35.0±2.8	5.0±0.2	58.0±3.4	2.0±0.4	-
Pt-MWCNT	33.0±1.4	10.9	33.0±5.6	3.0±0.1	64.0±5.6	-	-
PtSn-MWCNT	25.0±7.1	7.5	30.0±2.5	4.0±0.2	66.0±2.3	-	-
PtNiSn-MWCNT	24.0±5.6	8.2	34.0±1.1	4.0±1.1	62.0±0.1	-	-
PtNi-MWCNT	17.5±0.7	4.0	23.0±5.1	6.0±1.4	67.0±8.0	4.0±1.6	-

Gazlaştırma sonuçlarına bakıldığında PtRu-MWCNT katalizörünün Pt-MWCNT katalizörden daha aktif olduğu gözlenmiştir. Destek materyali olarak aktif karbon yerine çok duvarlı karbon nanotüp kullanıldığında PtSn kombinasyonu ile hazırlanan katalizörün aktivite ve hidrojen seçiciliğinde artış gözlenmişken. PtNi

kombinasyonu ile hazırlanan katalizörün aktivitesi oldukça düşmüştür. PtNi kombinasyonu ile hazırlanan katalizör için aktif karbon destek materyali olarak kullanıldığında hidrojen yüzdesi % 28.0 olan 42.0 ml gaz elde edilirken, destek materyali olarak çok duvarlı karbon nanotüp kullanıldığında elde edilen gaz hacmi 17.5 ml' ye, hidrojen gaz yüzdesi ise % 23.0' e düşmüştür. Pt-MWCNT, PtSn-MWCNT ve PtNiSn-MWCNT katalizörlerinin gazlaştırma deneylerinde alkan ürün oluşmamıştır. İmpregnasyon yöntemi ile hazırlanan bu çoklu metal içerikli katalizörler destek materyalinin katalizör aktivitesine etkisi bakımından karşılaştırıldığında genel olarak aktif karbonun hem katalizör aktivitesi hem de hidrojen seçiciliği açısından daha etkin olduğu gözlenmiştir. Sonuçlarda dikkat çekici bir diğer nokta süperkritik ortamda yükleme yöntemi ile hazırlanan Pt-MWCNT katalizörünün kullanıldığı gazlaştırma deneylerinde CO' e rastlanmamış olmasına rağmen impregnasyon ile hazırlanan tüm çoklu metal içerikli MWCNT destekli katalizörlerin buğday samanı hidrolizatı gazlaştırma deneylerinde CO oluşumu gözlenmiş olmasıdır. Bu farklılığın sebebinin seçilen katalizör hazırlama yönteminin kullanılan destek materyalinin yapısında birtakım deformasyon neden olup olmadığı ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

4.2.3. Model Bileşik Olarak Glukoz Çözeltisinin Monometalik Destekli Platin Katalizörleri ile Gazlaştırılması

Farklı destek materyalleri kullanılarak süperkritik karbondioksit ortamında yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanmış platin katalizörlerinin aktiviteleri ve destek materyalinin katalizör aktivitesi üzerine etkisi model bileşik olarak toplam organik karbon içeriği 4000 ppm olan (gazlaştırma deneylerinde kullanılan hidrolizatın toplam organik karbon içeriği yaklaşık 4576 ± 4.27 ppm' dir) glukoz çözeltisi kullanılarak yapılan gazlaştırma deneyleri ile de kıyaslanmıştır. Farklı destek materyalleri üzerine yalnızca Pt yüklenerek hazırlanmış katalizörlerin glukoz çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiş gazlaştırma sonuçları Çizelge 4.11' de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Glukoz çözeltisinin süperkritik ortamda yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanan monometalik Pt katalizörleriyle sulu faz reformlaması sonuçları

Katalizör	Gaz Hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (% mol)					
		H ₂ (ml)	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
Katalizörsüz	20.1±2.9	-	-	21.9±0.4	78.1±1.9	-	-
Pt-AC	153.0±4.2	44.5	29.1±0.1	0.4±0.1	58.2±0.2	7.8±0.1	4.5±0.1
Pt-SWCNT	203.0±2.8	84.3	41.5±0.6	0.5±0.3	43.0±1.7	12.0±1.6	3.0±0.5
Pt-MWCNT	212.5±7.8	93.5	44.0±2.6	-	49.0±2.1	5.0±0.5	2.0±0.1
Pt-Fe ₃ O ₄	154.5±7.8	97.6	63.2±4.4	6.8±0.5	30.0±3.4	-	-
Pt-Superdarco	95.0±9.9	19.0	20.0±2.2	4.0±0.1	66.0±4.3	8.0±1.8	2.0±0.3
Pt-GO	101.0±3.1	47.5	47.0±3.2	3.0±0.5	46.0±2.3	4.0±0.5	-
Pt-WO ₃ /ZrO ₂	57.0±1.4	25.7	45.0±8.5	11.0±3.0	38.0±6.2	6.0±0.7	-
Pt-TiO ₂	35.0±7.1	4.6	13.0±0.1	13.0±0.1	71.0±0.1	3.0±0.9	-
Pt-PC	70.5±3.5	9.9	14.0±2.8	3.0±0.4	76.0±0.9	6.0±1.1	1.0±0.1
Pt-γ-Al ₂ O ₃	40.0±2.4	5.6	14.0±2.2	2.0±0.5	84.0±1.4	-	-

Glukoz çözeltisinin kullanıldığı katalizörsüz gerçekleştiren gazlaştırma deneylerinden elde edilen gaz hacmi 20.1 mL iken, katalizör kullanımıyla gaz hacmi 212.5 ml' ye kadar ulaşmıştır (Çizelge 4.11). Ayrıca katalizörsüz deneylerde yalnızca CO (% 21.9) ve CO₂ (% 78.1) gazları oluşup hiç hidrojen oluşmazken, katalizörlü deneylerde oluşan hidrojenin hacmi 97.6 ml ye kadar çıkmıştır. Model bileşik kullanıldığında katalizörlerin aktiviteleri Pt-MWCNT > Pt-SWCNT > Pt-Fe₃O₄ > Pt-AC > Pt-GO > Pt-Superdarco > Pt-PC > Pt-WO₃-ZrO₂ > Pt-Al₂O₃ > Pt-TiO₂; hidrojen gazı seçicilikleri ise Pt-Fe₃O₄ > Pt-MWCNT > Pt-SWCNT > Pt-GO > Pt-AC > Pt-WO₃-ZrO₂ > Pt-Superdarco > Pt-PC > Pt-Al₂O₃ > Pt-TiO₂ şeklinde sıralanmaktadır. Biyokütle ve model bileşiğin yapısındaki farklılık hem gaz miktarlarını hem de oluşan gazların içeriklerini etkilemiştir. dolayısıyla katalizörlerin aktivite sıralaması değişmiştir. Hidrolizat çözeltisi kullanıldığında

gazlaştırma aktivitesi (99.0 ml) ve hidrojen seçiciliği (% 48.5 H₂) açısından en iyi katalizör Pt-AC iken glukoz çözeltisi kullanıldığında Pt-MWCNT katalizörü en iyi gazlaştırma aktivitesini (212.5 ml toplam gaz hacmi). Pt-Fe₃O₄ katalizörü ise en iyi hidrojen seçiciliğini (97.6 ml H_{2(g)}) göstermiştir. Katalizörlerin etkinlik sıralamasını karşılaştırdığımızda Pt-MWCNT, Pt-Fe₃O₄, Pt-GO, Pt-Al₂O₃ ve Pt-PC katalizörlerinin hidrolizat çözeltisi yerine model bileşik kullanıldığında aktivitelerinin arttığını görmekteyiz. Buna sebep olarak küçük boyuttaki glukoz bileşiğinin hidrolizat çözeltisi içindeki büyük polisakkaritlere kıyasla destek materyalinin gözenekli yapısı içerisine daha rahat girerek buradaki katalitik olarak aktif bölgelere de ulaşabilmesi ve kolaylıkla parçalanıyor olması gösterilebilir. Ayrıca hidrolizat çözeltisinin içeriğinin glukoz çözeltisine kıyasla oldukça kompleks olması ve hidrolizat çözeltisi içerisindeki moleküllerin birbirleri ile etkileşimlerinde gazlaştırma sürecinde etkili olmaktadır. Hidrolizat çözeltisi ile yapılan gazlaştırma deneylerinde Pt-MWCNT, Pt-Superdaro, Pt-GO ve Pt-Fe₃O₄ katalizörleri kullanıldığında CO oluşumu gözlenmezken glukoz çözeltisi ile yapılan gazlaştırma deneyleri sonucunda yalnızca Pt-MWCNT katalizörünün kullanıldığı deneyde CO gazına rastlanmamıştır. Pt-MWCNT katalizörü ile yapılan gazlaştırma deneylerinde (hem hidrolizat çözeltisi hem de glukoz çözeltisi için) CO gazının oluşmaması bu katalizörün su-gaz değişim (WGS) reaksiyonları açısından da en etkin katalizör olduğunu kanıtlamıştır. Buğday samanı hidrolizatının gazlaştırılmasında Pt-TiO₂, Pt-PC, Pt-Al₂O₃ ve Pt-Fe₃O₄ katalizörleri ile yapılan gazlaştırma deneylerinde CH₄ ve C₂H₆ gibi alkanların oluşumu gözlenmemişken, model bileşik kullanıldığında Pt-Fe₃O₄ ve Pt- γ -Al₂O₃ dışındaki tüm katalizörlerde gazlaştırma sonucunda alkan oluşumu gözlenmiştir.

Model bileşik olarak glukoz çözeltisi, yükleme yönteminin katalizör ve gazlaştırma etkinliği üzerine etkisini gözlemlemek amacıyla impregnasyon ile yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanmış bazı katalizörler ile de gazlaştırılmıştır. Glukoz çözeltisi kullanıldığında impregnasyon ile hazırlanmış Pt-AC ve Pt-TiO₂ katalizörleri daha iyi aktivite gösterirken Pt-PC katalizörü daha düşük aktivite göstermiştir (Çizelge 4.12).

Çizelge 4.12. Glukoz çözeltisinin impregnasyonla yükleme-termal indirgeme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerle sulu faz reformlaması

Katalizör	Gaz Hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (% mol)					
		H ₂ (ml)	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
Pt-AC	234.0±6.4	84.2	36.0±5.1	1.0±0.4	50.0±4.5	9.0±0.6	4.0±0.4
Pt-TiO ₂	47.0±5.7	6.11	13.0±0.8	16.0±1.3	67.0±2.2	3.0±0.1	1.0±0.2
Pt-PC	44.5±0.6	2.7	6.0±0.9	47.0±3.8	43.0±2.2	4.0±0.8	-

4.2.4. Model Bileşik Olarak Glukoz Çözeltisinin Çoklu Metal İçerikli Destekli Katalizörler ile Gazlaştırılması

Farklı metal kombinasyonları denenerek impregnasyon ile yükleme-sodyum bor hidrür indirgeme yöntemi ile hazırlanan aktif karbon ve çok duvarlı karbon nanotüp destekli bimetalik ve trimetalik katalizörlerin farklı metal kombinasyonu ve destek materyali seçiminin katalizör aktivitesi üzerine etkisini gözlemlemek amacıyla model bileşik glukoz çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiş gazlaştırma sonuçları Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14’ de verilmiştir.

Çizelge 4.13’ de görüldüğü gibi hazırlanan çoklu metal içerikli aktif karbon destekli katalizörlerin glukoz çözeltisi kullanılarak yapılan gazlaştırma deneyleri sonucunda katalizör gazlaştırma aktiviteleri ve hidrojen gazı seçicilikleri Pt-AC > PtNiSn-AC > PtNi-AC > PtSn-AC > PtRu-AC şeklinde sıralanmaktadır. Gazlaştırmada büyük polisakkarit molekülleri içeren hidroliz çözeltisi yerine glukoz gibi küçük boyutlu model bileşik kullanıldığında tüm katalizörler için elde edilen toplam gaz hacmi artmış ancak H₂ gazı mol yüzdesi düşmüştür.

Çizelge 4.13. Glukoz çözeltisinin impregnasyonla yükleme- NaBH_4 indirgeme yöntemiyle hazırlanan aktif karbon destekli bimetalik ve trimetalik katalizörlerle sulu faz reformlaması sonuçları

Katalizör	Gaz Hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (% mol)					
		H_2 (ml)	H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_6
Katalizörsüz	20.1±2.9	-	-	21.9±0.4	78.1±1.9	-	-
Pt-AC	100.0±5.6	20.0	20.0±0.3	4.0±0.6	68.0±1.9	6.0±1.1	2.0±0.3
PtNiSn-AC	58.0±4.2	8.1	14.0±2.2	1.0±0.1	83.0±2.2	2.0±0.1	-
PtNi-AC	54.0±5.7	7.6	14.0±4.9	3.0±3.4	81.0±5.9	2.0±0.1	-
PtSn-AC	45.0±1.4	4.9	11.0±0.6	1.0±0.1	86.0±0.7	2.0±1.1	-
PtRu-AC	38.5±2.1	4.6	12.0±2.4	2.6±1.6	85.0±3.3	0.4±0.05	-

Glukoz çözeltisi kullanıldığında PtNiSn-AC, PtNi-AC ve PtSn-AC katalizörlerinin gazlaştırma etkinlikleri PtRu-AC katalizörünün gazlaştırma etkinliğinin önüne geçmiştir. Pt' nin Ni ve Sn ile olan üçlü kombinasyonu Pt' nin Ni veya Sn ile olan ikili kombinasyonlarından glukoz çözeltisinin gazlaştırılmasında daha iyi gazlaştırma aktivitesi ve hidrojen seçiciliği göstermiştir. Hidroliz çözeltisi kullanıldığında PtNiSn-AC, PtSn-AC katalizörleri ile yapılan deneylerde alkan oluşumu gözlenmezken glukoz çözeltisi kullanıldığında tüm deneylerde alkan oluşumu gözlenmiştir.

Çizelge 4.14' de görüldüğü gibi hazırlanan çoklu metal içerikli çok duvarlı karbon nanotüp destekli katalizörlerin glukoz çözeltileri kullanılarak yapılan gazlaştırma deneyleri sonucunda aktiviteleri ve hidrojen gazı seçicilikleri Pt-MWCNT > PtNi-MWCNT > PtRu-MWCNT > PtNiSn-MWCNT > PtSn-MWCNT şeklinde sıralanmaktadır. Gazlaştırmada hidroliz çözeltisi kullanıldığında en aktif katalizör PtRu-MWCNT iken glukoz çözeltisi kullanıldığında en aktif katalizör Pt-MWCNT olmuştur. Hidroliz çözeltisi ile yapılan gazlaştırma deneylerinde PtNi-MWCNT katalizörü en düşük aktiviteyi göstermişken glukoz çözeltisi kullanıldığında aktivitesi oldukça artmıştır. Hidroliz çözeltisinin gazlaştırılmasında Pt-MWCNT, PtSn-MWCNT ve PtNiSn-MWCNT katalizörlerinin kullanıldığı deneylerde hiç alkan oluşumu gözlenmemişken glukoz çözeltisi kullanıldığında

yalnızca PtNiSn-MWCNT katalizörünün kullanıldığı deneyde alkan oluşumuna rastlanmamıştır.

Çizelge 4.14. Glukoz çözeltisinin impregnasyonla yükleme- NaBH_4 indirgeme yöntemiyle hazırlanan çok duvarlı karbon nanotüp destekli bimetalik ve trimetalik katalizörlerle sulu faz reformlaması sonuçları

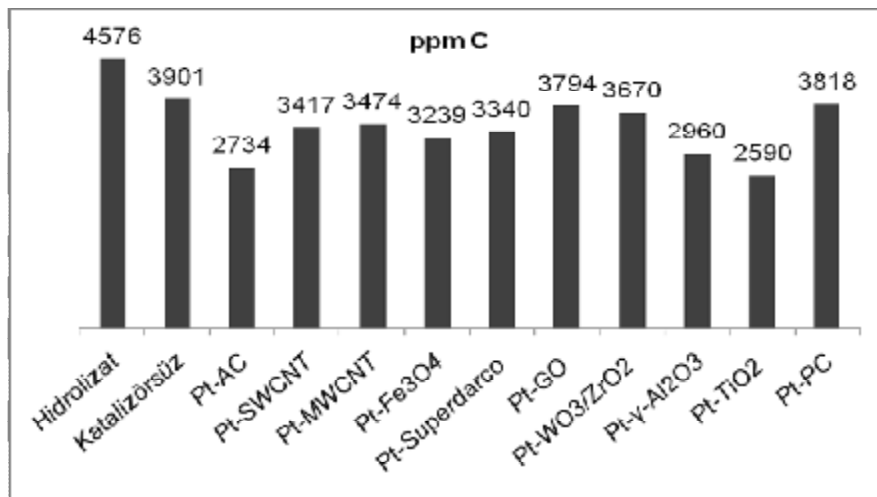
Katalizör	Gaz Hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (% mol)					
		H_2 (ml)	H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_6
Katalizörsüz	20.1±2.9	-	-	21.9±0.4	78.1±1.9	-	-
Pt-MWCNT	128.5±3.5	25.7	20.0±0.76	-	78.0±0.5	2.0±0.22	-
PtNi-MWCNT	63.0±4.2	10.7	17.0±0.9	1.0±0.7	80.0±1.1	2.0±0.5	-
PtRu-MWCNT	62.0±8.5	10.2	16.4±0.85	1.4±0.04	81.0±0.8	1.2±0.02	-
PtNiSn-MWCNT	38.0±5.6	3.9	10.4±1.2	3.1±0.3	86.5±1.9	-	-
PtSn-MWCNT	33.5±0.7	3.4	10.0±0.8	4.0±0.9	84.0±1.6	2.0±1.15	-

Sonuçlardan da görüldüğü üzere genel olarak gazlaştırma çözeltisi olarak buğday samanı hidrolizatının kullanılması oluşan gazın kompozisyonunun hidrojen ağırlıklı olmasına neden olmakta ancak oluşan gaz hacmi glukoz çözeltisine göre daha az olmaktadır. İmpregnasyon yöntemi ile hazırlanan çoklu metal içerikli bu katalizörler için hidroliz çözeltisinin kullanıldığı gazlaştırma deneylerinin sonuçlarına bakıldığında aktif karbon destekli çoklu metal içerikli katalizörlerin daha etkin olduğunu gözlemlemiştik. Ancak glukoz çözeltisinin kullanıldığı gazlaştırma deneylerine bakacak olursak aynı yöntemle hazırlanan çok duvarlı karbon nanotüp destekli katalizörlerin hem katalizör aktivitesi hem de hidrojen seçiciliği açısından daha etkin olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi küçük boyuttaki glukoz bileşiğinin hidrolizat çözeltisi içindeki büyük polisakkaritlere kıyasla destek materyalinin gözenekli ve katmanlı yapısı içerisine daha rahat girerek buradaki katalitik olarak aktif metal içeren bölgelere de ulaşabilmesi ve kolaylıkla parçalanıyor olmasıdır.

4.2.5. TOC Analizi

Hazırlanan reformlama katalizörleri ile yapılan tüm gazlaştırma deneylerinden önce ve sonra sulu çözeltide bulunan toplam organik karbon miktarı Toplam Organik Karbon Analizörü (TOC) cihazı ile belirlenerek çözelti içerisindeki toplam organik karbon değişimi izlenmiştir. TOC analizi ile ilgili sonuçlar Şekil 4.9. 4.10. 4.11. 4.12 4.13 ve 4.14’ te görülmektedir. Gazlaştırma öncesi orijinal hidrolizat çözeltisindeki toplam organik karbon miktarı 4576 ppm’ dir. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen 250°C’ de yapılan iki saatlik gazlaştırma deneyi sonunda sulu çözeltide kalan toplam organik karbon değeri 3901 ppm’ e düşmüştür. Çözeltinin toplam organik karbon içeriğinde 675 ppm’ lik yani %14.8’ lik azalma gözlenmiş olup, katalizör kullanılmaksızın yapılan gazlaştırma deneyinde yalnızca CO ve CO₂ gazları oluşumu söz konusudur (Çizelge 4.7).

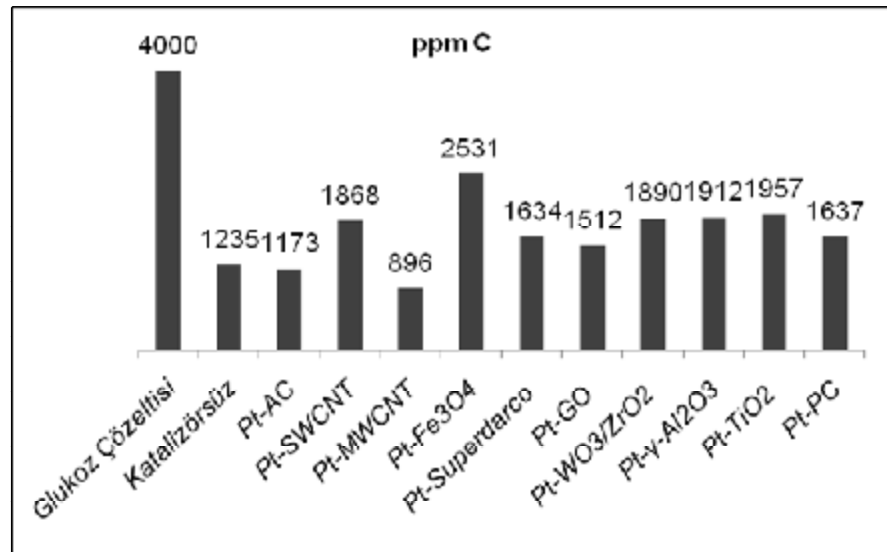
Buğday samanı hidrolizatının farklı destekli platin katalizörlerle sulu faz reformlaması sonrası sulu hidrolizat çözeltisindeki toplam organik karbon içeriği aşağıdaki sırayla azalmaktadır: Pt-PC > Pt-GO > Pt WO₃-ZrO₂ > Pt-MWCNT > Pt-SWCNT > Pt-Superdarco > Pt-Fe₃O₄ > Pt-γ-Al₂O₃ > Pt-AC > Pt-TiO₂ (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Buğday samanı hidrolizatının süperkritik ortamda yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanan farklı destekli platin katalizörlerle sulu faz reformlaması öncesi ve sonrası sulu çözeltideki TOC değerlerinin karşılaştırılması

Hidrolizat çözeltisi ile gerçekleştirilen APR deneylerinden sonra çözeltideki organik karbon miktarı incelendiğinde, en az toplam organik karbon içeren çözelti Pt-TiO₂ katalizörünün kullanıldığı deneyden elde edilmiştir. Ancak ilginç şekilde bu katalizörle yapılan deneyde çözeltideki toplam organik karbon değeri azalmasına rağmen CO ve CO₂ dışında karbon içerikli ürünlerin oluşumu gözlenmemiştir. Pt-AC katalizörünün kullanıldığı deneyde ise en düşük ikinci TOC değeri elde edilmiştir. Ürünlere bakıldığında H₂, CO ve CO₂ gazların yanı sıra %9.0 ve %2.0 oranda CH₄ ve C₂H₆ gazlarının da oluşumu söz konusudur. Dolayısıyla bu deney için TOC değerinin azalmasıyla daha fazla organik karbonun gaz ürünlere dönüştüğü yorumu yapılabilir. Pt-AC katalizörü hidrolizat içerisindeki organik substratın daha çeşitli ve hacim olarak fazla gaz ürünlere dönüşmesini katalizleyen en etkili katalizördür. Pt-MWCNT ve Pt-SWCNT katalizörleride Pt-AC katalizöründen sonra en yüksek gazlaştırma aktivitesine sahip katalizörlerdir ancak bunların kullanıldığı deneylerde de Pt-AC ile karşılaştırıldığında çok çeşitli gaz ürün oluşumuna rağmen toplam organik karbon içeriğinde çok büyük bir azalma görülmemiştir. Çözeltinin organik karbon içeriğindeki azalış doğrudan katalizör aktivitesini karşılaştırmada yeterli olmamaktadır.

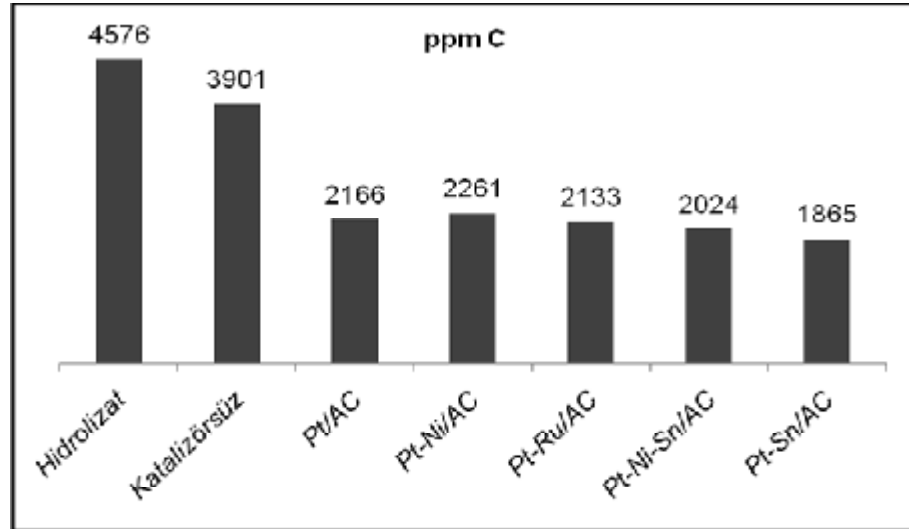
Organik karbon içeriği 4000 ppm olacak şekilde hazırlanan glukoz çözeltisi ile katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen gazlaştırma sonrası, çözeltideki toplam organik karbon miktarı % 69.1' lik bir azalma ile 1235 ppm' e düşmüştür. Katalizör kullanılmaksızın yapılan bu gazlaştırma deneyinde yalnızca CO ve CO₂ gazları oluşumu söz konusudur (Çizelge 4.11). Glukoz çözeltisinin farklı destekli platin katalizörlerle sulu faz reformlaması sonrası sulu hidrolizat çözeltisindeki toplam organik karbon içeriği Şekil 4.10' da görüldüğü üzere aşağıdaki sırayla azalmaktadır: Pt-Fe₃O₄ > Pt-TiO₂ > Pt-γ-Al₂O₃ > Pt-WO₃/ZrO₂ > Pt-SWCNT > Pt-PC > Pt-Superdarco > Pt-GO > Pt-AC > Pt-MWCNT. Biyokütle ve model bileşiğin yapısındaki farklılık nedeniyle hem katalizörlerin etkinlik sıralamasında hem de toplam organik karbon içeriği değişim sıralamalarında farklılıklar olmuştur. Gazlaştırma deneyi sonunda en düşük toplam karbon içeriğine sahip Pt-MWCNT katalizörünün aynı zamanda en aktif katalizör olduğu da görülmektedir.



Şekil 4.10. Glukoz çözeltisinin süperkritik ortamda yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanan farklı destekli platin katalizörlerle sulu faz reformlaması öncesi ve sonrası sulu çözeltideki TOC değerlerinin karşılaştırılması

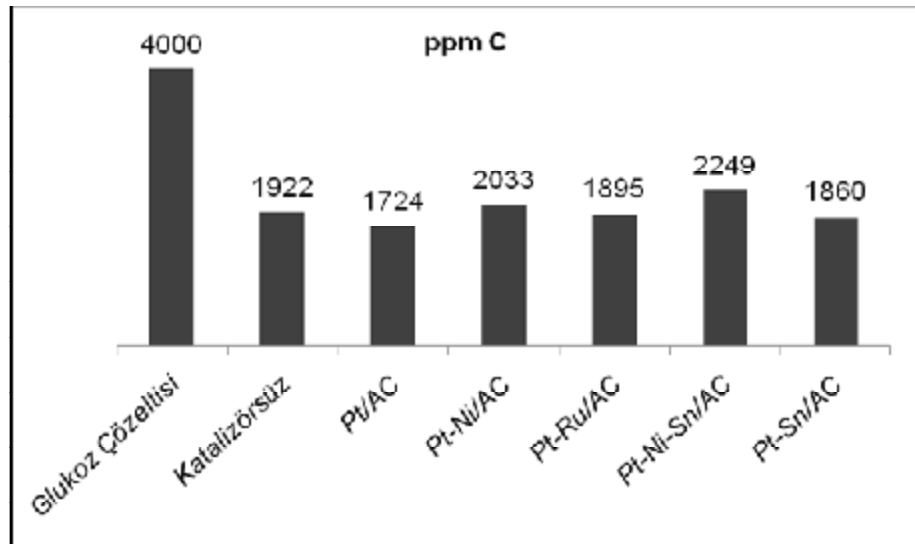
Pt-TiO₂, Pt-γ-Al₂O₃, Pt-WO₃/ZrO₂ ve Pt-PC katalizörleri ile yapılan gazlaştırma deneylerinde toplam organik karbon içeriği katalizör aktivitesiyle doğru orantılı olarak değişmiş yani diğer katalizörler ile kıyaslandığında daha düşük aktivite gösteren bu katalizörlerin gazlaştırma sonrası TOC değerleri başlangıç değerine göre daha az düşüş göstermiştir. Pt-Fe₃O₄ katalizörünün kullanıldığı deneyde ise gazlaştırma aktivitesi yüksek olmasına rağmen ürünlere bakıldığında alkan oluşumunun gözlenmemiş olması TOC değerinin yüksek olmasına nedendir. Pt-Fe₃O₄ katalizörü daha çok hidrojen oluşumunu katalizlemiştir.

Buğday samanı hidrolizatının aktif karbon destekli bimetalik ve trimetalik katalizörlerle sulu faz reformlaması sonrası sulu hidrolizat çözeltisindeki toplam organik karbon içeriği şu sırayla azalmaktadır: PtNi-AC > Pt-AC > PtRu-AC > PtNiSn-AC > PtSn-AC (Şekil 4.11). TOC içeriği sıralamasına bakıldığında bu sıralamanın katalizörlerin aktivite sıralamasının tam tersi şeklinde olduğu görülür.



Şekil 4.11. Buğday samanı hidrolizatının impregnasyonla yükleme- NaBH_4 indirgeme yöntemiyle hazırlanan aktif karbon destekli bimetallik ve trimetallik katalizörlerle sulu faz reformlaması öncesi ve sonrası sulu çözeltideki TOC değerlerinin karşılaştırılması

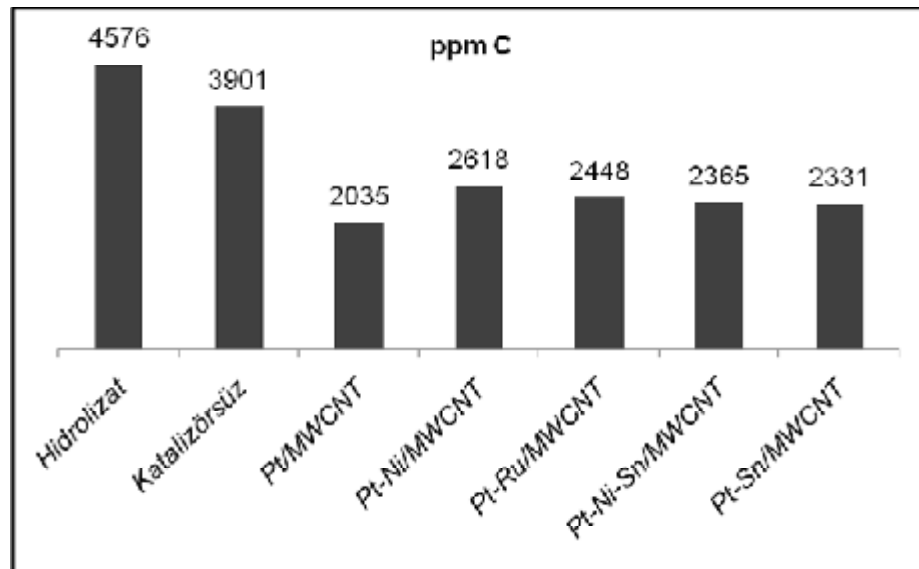
Glukoz çözeltisinin aktif karbon destekli bimetallik ve trimetallik katalizörlerle sulu faz reformlaması sonrası sulu hidrolizat çözeltisindeki toplam organik karbon içeriği şu sırayla azalmaktadır: PtNiSn-AC > PtNi-AC > PtRu-AC > PtSn-AC > Pt-AC (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. Glukoz çözeltisinin impregnasyonla yükleme- NaBH_4 indirgeme yöntemiyle hazırlanan aktif karbon destekli bimetallik ve trimetallik katalizörlerle sulu faz reformlaması öncesi ve sonrası sulu çözeltideki TOC değerlerinin karşılaştırılması

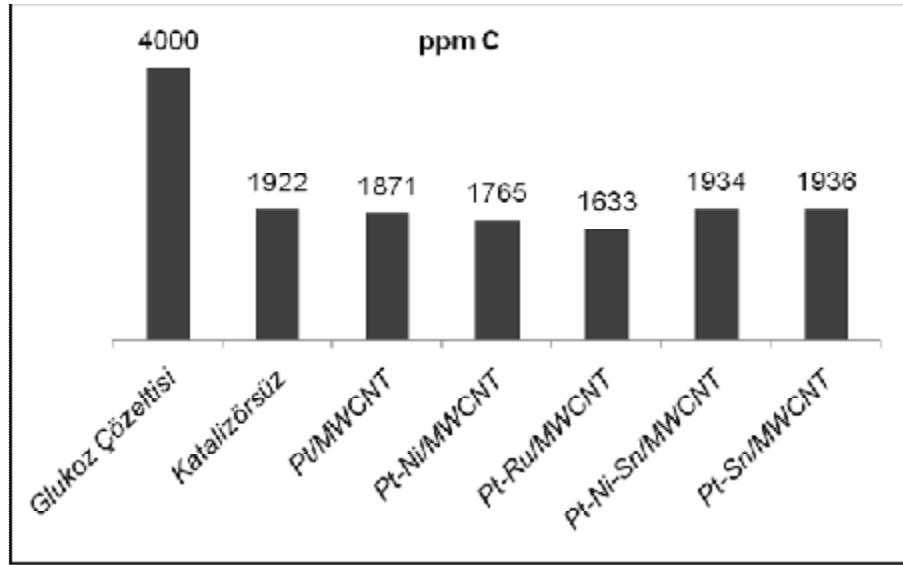
Glukoz çözeltisi ile gerçekleştirilen APR deneylerinden sonra çözeltideki organik karbon miktarı incelendiğinde, en az toplam organik karbon içeren çözelti en aktif katalizör olan, H_2 , CO ve CO_2 yanında alkan ürünlerinde oluşumuna sebep olan Pt-AC katalizörünün kullanıldığı deney sonucu elde edilmiştir.

Buğday samanı hidrolizatının çok duvarlı karbon nanotüp destekli bimetalik ve trimetalik katalizörlerle sulu faz reformlaması sonrası sulu hidrolizat çözeltisindeki toplam organik karbon içeriği şu sırayla azalmaktadır: PtNi-MWCNT > PtRu-MWCNT > PtNiSn-MWCNT > PtSn-MWCNT > Pt-MWCNT (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. Buğday samanı hidrolizatının impregnasyonla yükleme- $NaBH_4$ indirgeme yöntemiyle hazırlanan çok duvarlı karbon nanotüp destekli bimetalik ve trimetalik katalizörlerle sulu faz reformlaması öncesi ve sonrası sulu çözeltideki TOC değerlerinin karşılaştırılması

Glukoz çözeltisinin çok duvarlı karbon nanotüp destekli bimetalik ve trimetalik katalizörlerle sulu faz reformlaması sonrası sulu hidrolizat çözeltisindeki toplam organik karbon içeriği şu sırayla azalmaktadır: PtSn-MWCNT > PtNiSn-MWCNT > Pt-MWCNT > PtNi-MWCNT > PtRu-MWCNT (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. Glukoz çözeltisinin impregnasyonla yükleme- NaBH_4 indirgeme yöntemiyle hazırlanan çok duvarlı karbon nanotüp destekli bimetalik ve trimetalik katalizörlerle sulu faz reformlaması öncesi ve sonrası sulu çözeltideki TOC değerlerinin karşılaştırılması

Gazlaştırma aktivitesi en düşük olan PtNiSn-MWCNT ve PtSn-MWCNT katalizörlerinin kullanıldığı deneylerde gazlaştırma sonrası toplam organik karbon içeriği en azdır. Pt-MWCNT ile PtNi-MWCNT ve PtRu-MWCNT katalizörleri karşılaştırıldığında Pt-MWCNT katalizörünün gazlaştırma aktivitesi iki kat fazla olduğu için gazlaştırma sonrasında çözelti içerisinde kalan toplam organik karbon miktarıda daha azdır.

4.2.6. Polisakkarit Analizi

Çalışmada orijinal hidrolizat çözeltisinin gazlaştırma öncesi yapısını ve aktivitesi en yüksek olan karbon destekli monometalik platin katalizörleri ile yapılan gazlaştırma deneyleri sonrası elde edilen çözeltilerin yapılarında meydana gelen değişiklikleri gözlemleyebilmek amacıyla polisakkarit analizleri yapılmıştır. Bunun için tüm çözeltiler diyaliz keselerine koyulmuş ve deiyonize suda 3 gün diyaliz edilmiştir (Serva Membra-Cell Dialysis Tubing, MWCO: 3500 Da). Diyaliz işlemi sonrasında diyaliz kesesinin içinde kalan çözelti filtrelenerek polisakkarit içeriği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.15. Buğday samanı hidrolizatının süperkritik ortamda yükleme-temal indirgeme yöntemi ile hazırlanan. gazlaştırma aktiviteleri yüksek monometalik. destekli platin katalizörler ile gazlaştırması sonrası geriye kalan çözeltinin polisakkarit içeriği

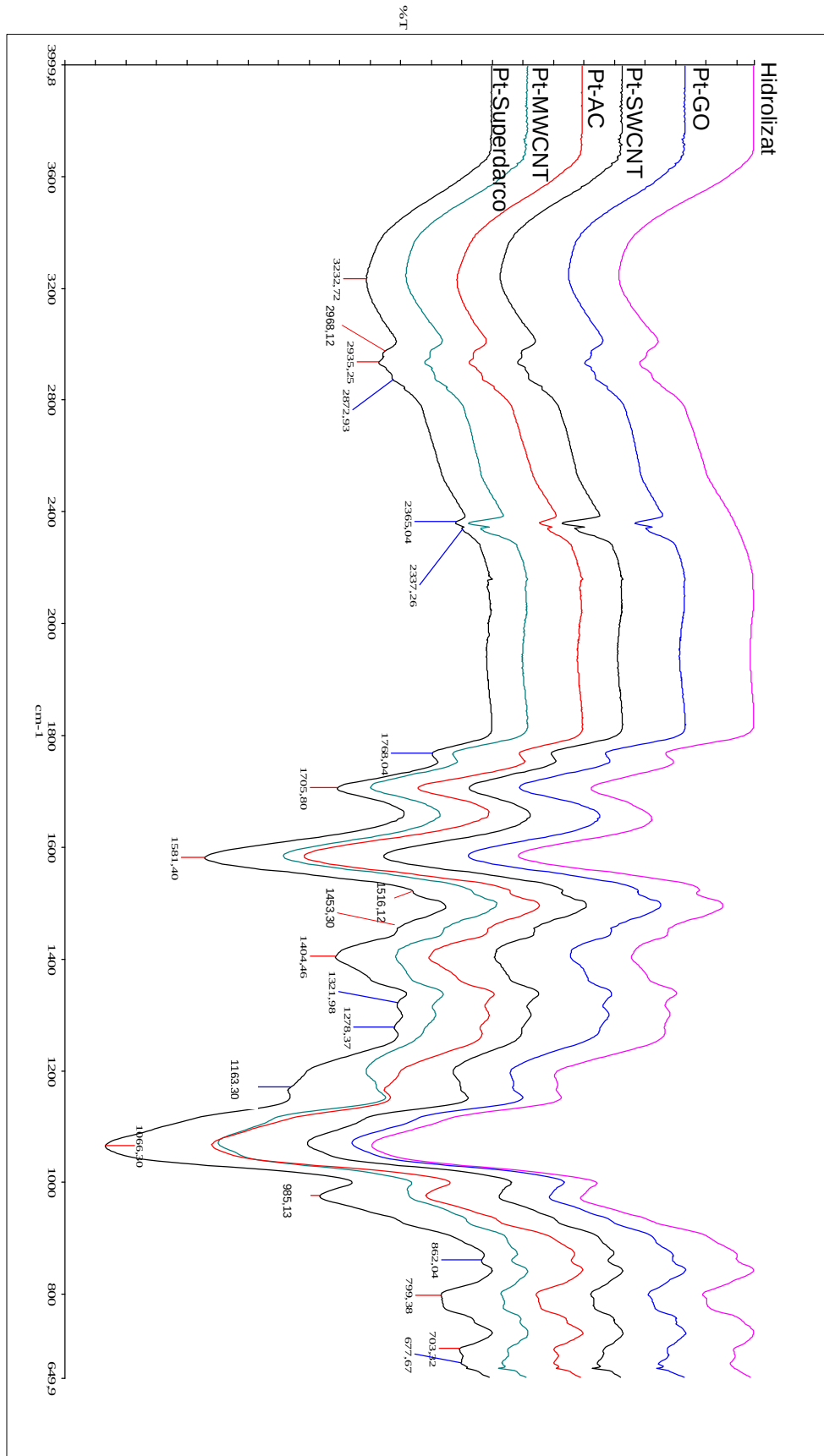
Katalizörler	Polisakkarit içeriği (Mp. Da)
Hidrolizat Çözeltisi	69866; 25429
Pt-AC	71172; 32228
Pt-SWCNT	71172; 31792
Pt-MWCNT	84121; 33333
Pt-GO	75029; 32723
Pt-Superdarco	85931; 35213

250°C sıcaklıkta iki saat süreyle yapılan gazlaştırma deneyleri sonunda çözeltinin polisakkarit içerikleri Çizelge 4.15’ te yer almaktadır. Gazlaştırma deneyleri sonunda çözeltideki polisakkarit bileşiminde çok büyük değişiklik gözlenmemekle birlikte katalizörler ile yapılan gazlaştırmalarda molekül büyüklüğünde az da olsa artış görülmektedir. Bu artış gazlaştırma işlemi esnasında karbonhidratlarda görülebilen aglomerizasyon ile açıklanabilir.

4.2.7. İnfrared Spektrumları

Fourier transform infrared spektroskopi (FTIR). gazlaştırmada kullanılan orijinal buğday samanı çözeltisinin yapısı ve gazlaştırma sonrası çözeltide meydana gelen yapısal değişiklikleri gözlemleyebilmek amacıyla kullanılmış ve elde edilen çakıştırılmış F-TIR spektrumu Şekil 4.15’ de verilmiştir. Orijinal buğday samanı hidrolizat çözeltisi ve gazlaştırma sonrası çözeltilerin infrared spektrumlarında 3232 cm^{-1} civarındaki görülen geniş yayvan pik fenolik ve alifatik yapılarıdaki O-H gerilmelerine aittir. 2850-3000 cm^{-1} arasındaki pikler metil ve metilen gruplarındaki C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Bu pik şiddetlerindeki değişim yapılarıdaki CH_3 gruplarının azalış ve artışlarıyla ilişkilendirilebilir (Sun ve ark., 2011). Yalnızca orijinal hidrolizat çözeltisinde gözlenmeyen 2360 ve 2335 cm^{-1} deki pikler CO_2 doublet’ ine aittir. Gazlaştırma sürecinde bol miktarda oluşan CO_2 nin bir kısmı çözeltide kalan hidrolizat yapılarına tutunarak bu absorpsiyona yol açmışlardır. 1700 cm^{-1} civarındaki keskin pik doymamış karbonil bağ gerilmelerinin sonucudur 1581 cm^{-1} civarındaki keskin ve düzgün pik ise özellikle lignin yapısından kopan fenolik

yapıların aromatik halka gerilmelerinden kaynaklanmaktadır (Iskaleva ve ark., 2012). 1322 cm^{-1} piki C-H ve C-O bağı gerilme veya bükülme frekansını temsil eder. 1516 cm^{-1} piki lignin yapısının aromatik iskelet titreşimlerinden (C=C) kaynaklanır (Sun ve ark., 2011). 1066 cm^{-1} deki belirgin pik ise karbonhidrat yapılarındaki kuvvetle hidratize olmuş C-OH gruplarının C-O gerilmeleri basta olmak üzere, C-C gerilmeleri veya C-OH gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. (Sun ve ark., 2000). OCH_3 grubuna ait pik 985 cm^{-1} de gözlenmiştir (Adaba ve ark., 2009). Spektrumlara bakıldığında orijinal çözelti ile gazlaştırma yapıldıktan sonraki (Pt-GO, Pt-SWCNT, Pt-AC, Pt-MWCNT, Pt-Supercarb karbon katalizörleri kullanılarak) çözeltiler arasındaki yapısal değişimi gözlemleyebilmek için infrared spektroskopisi tek başına yeterli olmamakla birlikte bazı önemli gözlemler de yapmak mümkündür. Örneğin 1581 cm^{-1} deki absorpsiyonun APR işleminden hiç etkilenmediği, yani fenolik yapıların APR' dan sonra çözeltideki varlıklarını aynen sürdürdükleri söylenebilir.



Şekil 4.15. Hidroliz çözeltisi ve gazlaştırma sonrası çözeltilerin FTIR spektrumları

4.2.8. Şeker Alkolleri Analizi

Buğday samanının yapısının %75 oranda karbonhidratlardan (selüloz ve hemiselüloz) oluştuğu bilinmektedir (Atchison. 1993; Atchison. 1997; Mabee ve Roy. 1999). Dolayısıyla buğday samanı hidrolizat çözeltisi içerisinde de ağırlıklı olarak suda çözünebilir halde bulunan monosakkarit, oligosakkarit ve polisakkaritler mevcuttur. Gazlaştırma öncesi hidrolizat çözeltisi ve aktiviteleri yüksek olan Pt-GO, Pt-SWCNT, Pt-AC, Pt-MWCNT, Pt-Superdarco katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma deneyleri sonrası elde edilen hidrolizat çözeltileri şeker alkolleri içeriği bakımından incelenmiştir. Şeker alkolleri katalizör varlığında aldoz ve ketozların indirgenmesi ile meydana gelir. Gliserol, ribitol, mannitol, ksilitol, sorbitol, izoeritrol şeker alkolleri sırasıyla gliseraldehit, riboz, mannoz, ksiloz ve glukoz monoşekerlerinin indirgenmesiyle meydana gelmektedirler. Ayrıca fruktozun indirgenmesiyle de sorbitol ve mannitol oluşmaktadır.

Çizelge 4.16. Hidrolizat çözeltisi ve gazlaştırma sonrası çözeltilerin şeker alkolleri analizi sonuçları

Çözeltiler	Şeker Alkolleri (% Alan)					
	Gliserol	Ribitol	Mannitol	Ksilitol	Sorbitol	İzoeritrol
Hidrolizat çözeltisi	30.9	0.8	1.0	3.06	2.1	-
Pt-AC	43.6	2.5	3.6	0.8	3.5	-
Pt-SWCNT	35.6	1.27	1.73	1.36	2.0	-
Pt-MWCNT	33.3	1.42	2.25	2.46	1.18	-
Pt-GO	35.1	1.14	1.84	0.9	2.44	-
Pt-Superdarco	-	1.04	3.14	-	1.0	32.8

Çizelge 4.16’ da hidrolizat çözeltisi içerisinde gliserol, ribitol, mannitol, ksilitol ve sorbitol gibi en yaygın bulunan şeker alkollerinin mevcut olduğu görülmektedir. Gazlaştırma sonrası çözelti içeriklerine bakıldığında gliserol, ribitol, mannitol ve sorbitol içeriğinin beklendiği üzere artış gösterdiği görülmektedir. Yalnızca ksilitol içeriğinde katalizör kullanımı ile azalma gözlenmiştir. Pt-AC, buğday samanı hidrolizatı gazlaştırma aktivitesi en yüksek katalizör olduğundan bu katalizör ile yapılan gazlaştırma sonrası çözelti içeriğinde genel olarak tüm şeker alkollerinin miktar olarak daha fazla arttığı gözlenmiştir.

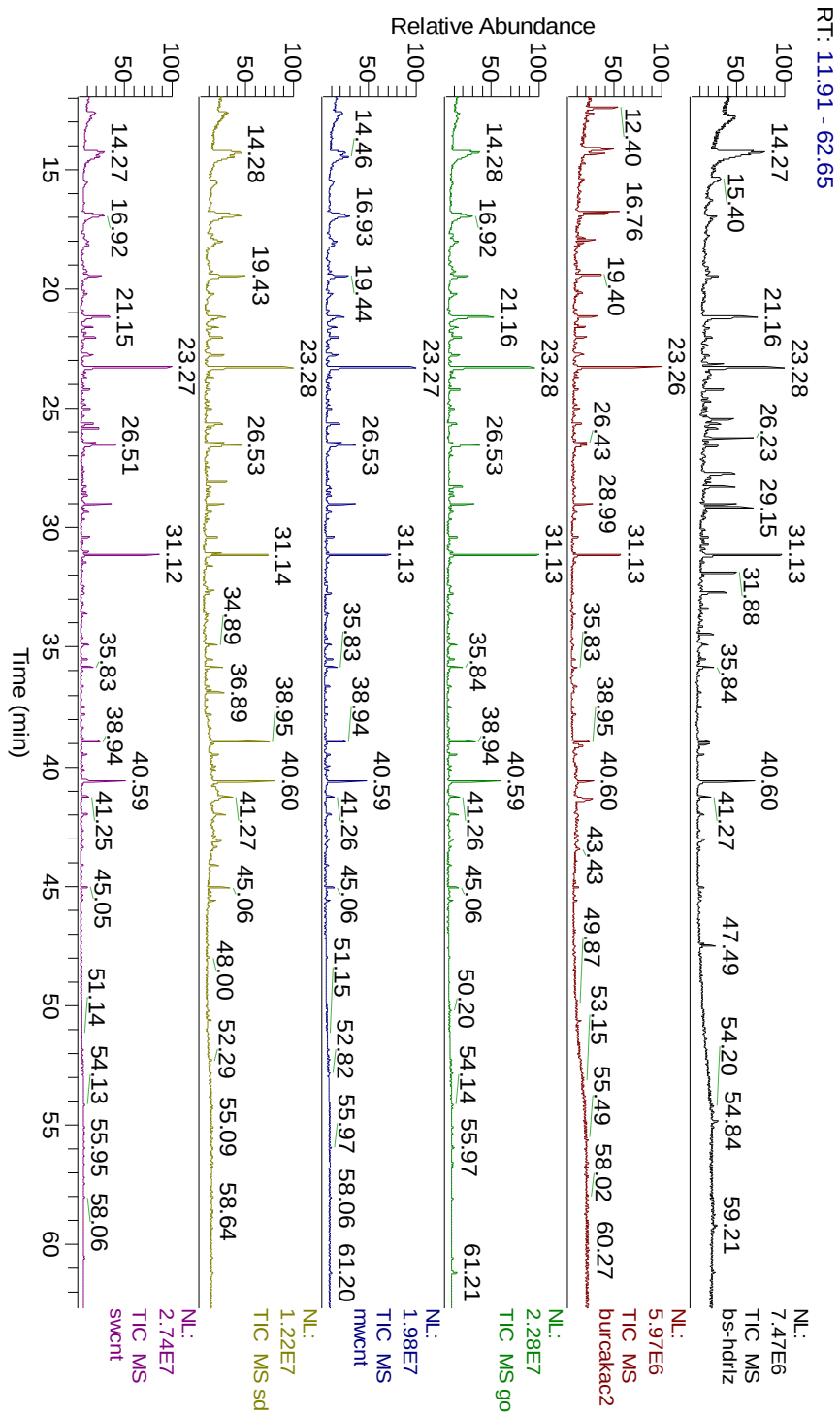
4.2.9. GC-MS Analizi

Buğday samanı hidrolizat çözeltisinde mevcut olan ve Pt-AC, Pt-SWCNT, Pt-MWCNT, Pt-GO, Pt-Superdaro katalizörleri ile yapılan gazlaştırmalar sonucu elde edilen çözeltilerde parçalanma sonucu açığa çıkan ürünler diklorometan ile ekstraksiyon işlemi sonrası GC-MS ile analizleri ile saptanmış ve karşılaştırılmış GC-MS kromatogramları Şekil 4.16’ da gösterilmiştir. Buğday samanı hidrolizat çözeltisinde GC-MS analizi sonrası var olduğu tespit edilen parçalanma ürünleri Çizelge 4.17’ de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Buğday samanının 250°C’ de hidrolizi sonucu elde edilen çözeltideki başlıca parçalanma ürünleri

Alınkonma Zamanı (RT)	Bileşenler
14.27	Furfural
15.40	Etil benzen
19.47	Fenol
21.16	Corylon(2-siklopenten-1-on-2hidroksi-3metil)
23.28	2-metoksi fenol
25.44	Benzoik asit
26.23	n-dodekan
28.99	4-etil-2-metoksi fenol
29.15	Tridekan
31.88	Tetradekan
38.95	Benzil eter
40.60	Curvulol (C ₁₀ H ₁₂ O ₄)
41.27	Benzhidril vinil eter
47.49	Oktadekanoik asit metil ester

Hidrolizat çözeltisinde özellikle ligninin parçalanmasından ileri gelen birçok fenolik bileşen türevlerinin olduğu görülmektedir. Buğday samanındaki lignin yapısı düşünüldüğünde hidroliz sonucu oluşan çözeltideki organik maddenin daha çok aromatik yapıda olması olağandır. Orijinal hidrolizat ve gazlaştırma sonrası çözeltilerin karşılaştırıldığı spektruma bakıldığında hidrolizat içerisindeki organik maddelerin büyük çoğunluğunun parçalandığı görülmektedir (Şekil 4.16). Hidrolizat çözeltisinde bulunan furfural, etil benzen, corylon, ve curvulol gibi dallanmış yapıdaki aromatik bileşenler ile düz uzun zincir yapısındaki n-dodekan, tridekan, tetradekan, oktadekanoik asit metil ester gibi bileşenler gazlaştırma sonrası parçalanmaya uğrayarak azalırken, fenol, benzil eter gibi yapılar artmıştır.



Şekil 4.16. Buğday samanı hidrolizat gözetilsinin 250°C'de Pt-AC, Pt-SWCNT, Pt-MWCNT, Pt-GO, Pt-Superdarc katalizörleri ile yapılan gazlaştırılması sonucu geriye kalan hidrolizatların GC-MS kromatogramı

Hidrolizat çözeltisi ile gazlaştırma sonrası çözeltiler kıyaslandığının özellikle Pt-AC katalizörünün kullanıldığı gazlaştırma deneylerden elde edilen hidrolizatın GC/MS analizinde hidrolizat çözeltisindeki bileşenlerin daha büyük oranda azaldığı görülmektedir. Pt-AC katalizörü buğday samanı gazlaştırmasında en aktif katalizördür ve GC-MS sonuçlarında bu katalizörün organik molekülleri parçalamada daha etkin olduğunu ortaya koymaktadır.

4.3. Destekli Reformlama Katalizörlerinin Hazırlanmasında Kullanılan Yükleme ve İndirgeme Metodlarının Karşılaştırılması

Lignoselülozik biyokütlenin APR yöntemi ile gazlaştırılmasında kullanılacak katalizörler için, çalışmada kullanılan impregnasyon ile yükleme ve süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yöntemleri ve de yükleme sonrası indirgeme yöntemlerinin birbirlerine göre üstünlükleri ve katalizör aktivitesi üzerine etkilerini kıyaslamak amacıyla, buğday samanı hidrolizatının gazlaştırılmasında en yüksek gazlaştırma etkinliği ve hidrojen seçiciliğine sahip aktif karbon destekli platin katalizörü her iki yükleme yöntemi ile hazırlanmış ve her iki yöntemle yükleme sonrası üç farklı indirgeme yöntemi takip edilerek elde edilen katalizörlerin karakterizasyonu sağlanmış ve gazlaştırma etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Kütlece % 8 oranında platin metali içerecek şekilde hazırlanan katalizörlerin % metal içeriklerini belirlemeye yönelik yapılan ICP-OES analizleri Çizelge 4.18’ de gösterilmiştir. Aktif karbon üzerine her iki yükleme yöntemi ve üç ayrı indirgeme metodu ile % 6.2-7.9 aralığında platin metali yüklenebilmiştir. En çok platin içeren Pt-AC katalizörü süperkritik karbondioksit ortamında yükleme ve termal indirgeme metodu ile hazırlanan katalizör olmuştur.

Çizelge 4.18. İmpregnasyon ve süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yöntemleri ve ardından üç farklı indirgeme metodu kullanılarak hazırlanmış Pt-AC katalizörleri ICP sonuçları

Katalizör	Metal Yüzdesi (%)
Pt-ACi-T	7.5
Pt-ACi-NaBH ₄	7.5
Pt-ACi-H ₂	7.6
Pt-AC-sd-H ₂	7.8
Pt-AC-sd-NaBH ₄	6.2
Pt-AC-sd-T	7.9

i: İmpregnasyon ile yükleme. sd: Süperkritik ortamda yükleme.
T: Termal indirgeme

Hazırlanan Pt-AC katalizörlerinin ve destek materyallerinin yüzey alanı ve gözenek boyut analizleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon tekniği kullanılarak yüzey karakterizasyon (BET) cihazı ile belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.19’ da gösterilmiştir.

Çizelge 4.19. Pt-AC katalizörlerinin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları

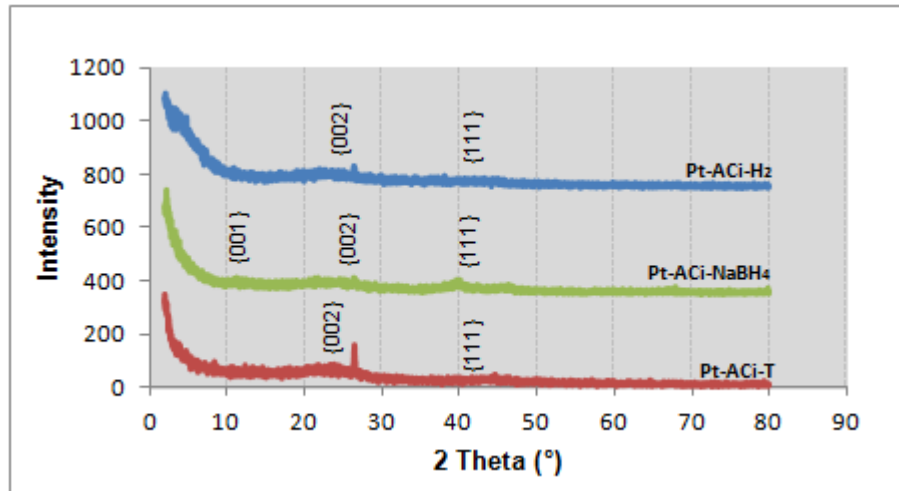
Katalizör	BET yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek hacmi (cc/g) V _{BJH}	Mikro gözenek hacmi(cc/g) V _{DR}	Gözenek çapı (nm) D _{BJH}
AC	1154	2.49	0.60	0.52
Pt-ACi-T	706.4	0.37	0.33	2.13
Pt-ACi-NaBH ₄	719.9	0.36	0.34	2.14
Pt-ACi-H ₂	723.4	0.35	0.34	2.14
Pt-AC-sd-H ₂	765.2	0.39	0.36	2.12
Pt-AC-sd-NaBH ₄	645.1	0.19	0.31	2.13
Pt-AC-sd-T	881.9	0.46	0.42	2.13

i: İmpregnasyon ile yükleme. sd: Süperkritik ortamda yükleme. T: Termal indirgeme

Aktif karbon destek materyalinin yüzey alanı beklendiği üzere tüm katalizörlerde Pt yüklendikten sonra azalmıştır. İmpregnasyonla yükleme yapılan katalizörlerde indirgeme yönteminin yüzey alanı üzerine etkisi incelendiğinde yüzey alanı büyüklük sıralama Pt-ACi-H₂ > Pt-ACi-NaBH₄ > Pt-ACi-T şeklinde olmaktadır. Yani yüksek sıcaklıkta H_{2(g)} ile indirgenen katalizör en geniş yüzey alanına sahip olmaktadır. Süperkritik ortamda yükleme yapılan katalizörlerde indirgeme yönteminin yüzey alanı üzerine etkisi incelendiğinde ise yüzey alanı genişliği sıralaması tam tersi Pt-AC-sd-T > Pt-AC-sd-T > Pt-AC-sd-NaBH₄ şeklinde olmuştur. Süperkritik ortamda yükleme yöntemi kullanıldığında inert atmosferde termal indirgeme ile en geniş yüzey alanına sahip katalizör elde edilmiştir. Yükleme

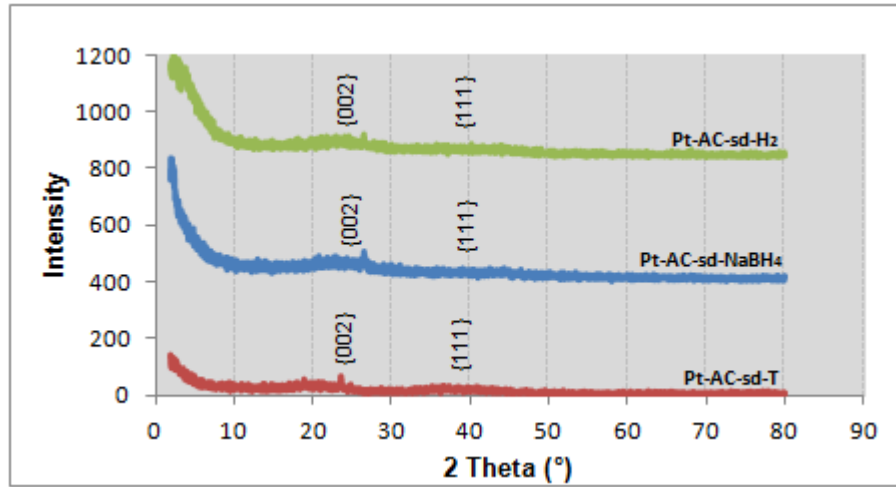
yöntemlerini kendi arasında kıyasladığımızda termal indirgeme ve H_2 gazı ile indirgeme yöntemleri kullanıldığında superkritik ortamda yükleme ile hazırlanan katalizörler daha geniş yüzey alanına sahip olmaktadır. Ancak indirgeme yöntemi olarak $NaBH_4$ ile indirgeme kullanıldığında impregnasyonla hazırlanan katalizörün daha geniş yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Yüzey alanı en büyük katalizör ise süperkritik ortamda yükleme-termal indirgeme ile elde edilen aktif karbon destekli platin katalizörüdür.

Katalizörlerin XRD spektrumları, dalga boyu $1.54056 \text{ \AA}$ olan $Cu/K\alpha 1$ radyasyonlu x-ışını difraktometresi ile $0.02/6(^{\circ}/dk)$ tarama hızında ve $2\theta = 5-83^{\circ}$ aralığında tarama yapılarak elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.17 ve 4.18’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Aktif karbon üzerine impregnasyon yöntemi ile platin yüklenmiş ve üç farklı indirgeme yöntemi ile indirgeme yapılarak hazırlanmış Pt-AC katalizörlerinin XRD analiz sonuçları

Spektrumlarındaki $2\theta = \sim 11^{\circ}$ ve $2\theta = \sim 25^{\circ}$ civarında gözlenen sırasıyla (001). (002) düzlemlerinden kaynaklanan pik grafit yapısına ait olup, karbon destek materyalleri için karakteristik piklerden biridir. $2\theta = \sim 40^{\circ}$ (111). civarındaki pik ise fcc Pt (face centered cubic platinum) yapısını gösteren ve destek üzerinde metalik Pt varlığını kanıtlayan piktir (Li ve ark., 2003).



Şekil 4.18. Aktif karbon üzerine süperkritik ortamda yükleme yöntemi ile platin yüklenmiş ve üç farklı indirgeme yöntemi ile indirgeme yapılarak hazırlanmış Pt-AC katalizörlerinin XRD analiz sonuçları

Farklı yükleme ve indirgeme yöntemleri kullanılarak hazırlanmış aktif karbon destekli platin katalizörlerinin buğday samanı hidrolizatı kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma sonuçları Çizelge 4.20 ve Çizelge 4.21’ de verilmiştir. İmpregnasyon yöntemi ile yükleme sonrası termal indirgeme, sodyum bor hidrür ile indirgeme ve hidrojen gazı ile indirgeme yöntemleri kullanılarak hazırlanan Pt-AC ile yapılan ve buğday samanı hidrolizat çözeltisinin biyokütle olarak kullanıldığı APR deneylerinde sırasıyla 60.0, 102.0, 65.0 ml gaz elde edilmiştir. Hidrojen gazının diğer gazlara oranı sırasıyla 1.44, 1.33 ve 1.17 şeklindedir. Katalizörlerin hidrojen gazı seçicilikleri kıyaslandığında impregnasyonla yükleme-sodyum bor hidrür indirgeme yöntemi ile hazırlanan Pt-AC katalizörünün 58.2 ml ile en yüksek hidrojen gazı üretimini sağladığı gözlenmiştir. Termal indirgeme ve hidrojen gazı ile indirgeme yapılarak elde edilen Pt-AC katalizörleri ile yapılan APR deneyleri sonucu elde edilen hidrojen gazı miktarı sırasıyla 35.4 ve 35.1 ml olmaktadır. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere impregnasyon yöntemi ile hazırlanan Pt-AC katalizörünün metal indirgemesinde sodyum bor hidrür ile indirgeme tekniği kullanıldığında elde edilen katalizör en yüksek gazlaştırma aktivitesi ve hidrojen seçiciliğini göstermiştir.

Çizelge 4.20. Buğday samanı hidrolizatının impregnasyon ile yükleme yapıp sonrasında üç farklı indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanan Pt-AC katalizörü ile sulu faz reformlaması

Pt -AC indirgeme metodu	Gaz Hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (% mol)					
		H ₂ (ml)	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
Katalizörsüz	12.0±2.8	-	-	44.0±2.6	56.0±2.6	-	-
Termal (300°C)	60.0±0.1	35.4	59.0±2.6	1.1±0.3	31.0±2.06	8.0±0.7	1.0±0.2
NaBH ₄	102.0±4.2	58.1	57.0±2.7	0.4±0.1	35.0±3.3	6.6±0.6	1.0±0.1
H ₂ (g) (300°C)	65.0±7.1	35.1	54.0±2.2	2.0±0.1	32.0±3.4	10.0±0.3	2.0±0.1

Çizelge 4.21’ de ise superkritik karbondioksit ortamında yükleme yöntemi sonrası yine üç ayrı indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanan Pt-AC katalizörünün buğday samanı hidrolizat çözeltisi ile yapılan sulu faz reformlama (APR) deneyleri sonuçları görülmektedir. Süperkritik ortamda yükleme yöntemi ile yükleme sonrası termal indirgeme, sodyumbor hidrür ile indirgeme ve hidrojen gazı ile indirgeme yöntemleri kullanılarak hazırlanan Pt-AC ile yapılan APR deneylerinde sırasıyla 99.0, 115.0, 95.0 ml gaz elde edilmiştir. Hidrojen gazının diğer gazlara oranı sırasıyla 0.96, 1.04 ve 1.22 şeklindedir. Katalizörlerin hidrojen gazı seçicilikleri kıyaslandığında süperkritik ortamda yükleme-sodyum bor hidrür indirgeme yöntemi ile hazırlanan Pt-AC katalizörünün 58.7 ml ile en yüksek hidrojen gazı üretimini sağladığı gözlenmiştir. Termal indirgeme ve hidrojen gazı ile indirgeme yapılarak elde edilen Pt-AC katalizörleri ile yapılan APR deneyleri sonucu elde edilen hidrojen gazı miktarı sırasıyla 48.5, 52.3 ml olup birbirine oldukça yakındır. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere süperkritik karbondioksit ortamında yükleme ile hazırlanan Pt-AC katalizörünün metal indirgemesinde sodyum bor hidrür ile indirgeme tekniği kullanıldığında elde edilen katalizör en yüksek gazlaştırma aktivitesi ve hidrojen seçiciliğini göstermiştir.

Çizelge 4.21. Buğday samanı hidrolizatının süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yapıp sonrasında üç farklı indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanan Pt-AC katalizörü ile sulu faz reformlaması

Pt-AC indirgeme metodu	Gaz Hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (% mol)					
		H ₂ (ml)	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
Katalizörsüz	12.0±2.8	-	-	44.0±2.6	56.0±2.6	-	-
Termal (300°C)	99.0±1.4	48.5	49.0±0.6	1.0±0.1	39.0±1.3	9.0±0.5	2.0±0.1
NaBH ₄	115.0±7.1	58.7	51.0±0.8	1.0±0.1	38.0±0.1	9.0±0.5	1.0±0.1
H ₂ (g) (300°C)	95.0±0.7	52.3	55.0±0.3	1.0±0.1	33.0±0.1	10.0±0.2	1.0±0.1

Çizelge 4.20 ve 4.21’ deki sonuçlara göre genel olarak süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yöntemi ile buğday samanı hidrolizat çözeltisinin gazlaştırılmasında kullanılmak üzere hazırlanan Pt-AC reformlama katalizörünün, gazlaştırma aktivitesi ve hidrojen seçiciliği hangi indirgeme yöntemi kullanılırsa kullanılsın impregnasyon yöntemi ile hazırlanan Pt-AC katalizörlerinininkinden daha yüksek olmaktadır. Buna göre süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yöntemi daha aktif ve etkili reformlama katalizörlerinin hazırlanmasında tercih edilmesi gereken yükleme yöntemidir. Bu çalışma kapsamında elde edilen deneysel bulgulara da süperkritik ortamda yükleme yöntemi ile daha küçük metal partikül boyutu elde edildiği gözlenmiştir. İmpregnasyonla yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanmış aktif karbon destekli Pt yüklü reformlama katalizöründeki platinin partikül boyutu 10.74±3.83 nm iken aynı destek materyali kullanılarak süperkritik ortamda yükleme-termal indirgeme yöntemi ile hazırlanmış Pt yüklü katalizörün metal partikül boyutu 2.97 ±1.9 nm gibi oldukça küçük bir değerdir. Katalizörde yüklü bulunan metalin partikül boyutu ile gazlaştırma aktivitesi doğru orantılıdır.

Çalışmada farklı yükleme ve indirgeme yöntemleri kullanılarak hazırlanan katalizörlerin aktiviteleri model bileşik olarak 4000 ppm karbon içeriğine sahip glukoz çözeltisi kullanılarak kıyaslanmıştır. Çizelge 4.22 ’ de görüldüğü gibi

impregnasyonla ile yükleme sonrası termal indirgeme. sodyumbor hidrür ile indirgeme ve hidrojen gazı ile indirgeme yöntemleri kullanılarak hazırlanan Pt-AC katalizörü ile yapılan APR deneylerinde sırasıyla 234.0, 274.0, 122.0 ml gaz elde edilmiştir.

Çizelge 4.22. Glukoz çözeltisinin (4000 mg/L) impregnasyon ile yükleme yapıp sonrasında üç farklı indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanan Pt-AC katalizörü ile sulu faz reformlaması

Pt-AC indirgeme metodu	Gaz Hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (% mol)					
		H ₂ (ml)	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
Katalizörsüz	20.1±2.9	-	-	21.9±0.4	78.1±1.9	-	-
Termal (300°C)	234±6.4	84.2	36.0±5.1	1.0±0.4	50.0±4.5	9.0±0.6	4.0±0.4
NaBH ₄	274±110	109.6	40.0±1.1	0.2±0.01	47.0±1.2	7.8±0.11	5.0±0.04
H ₂ (g) (300°C)	122±3.5	34.2	28.0±1.4	5.0±2.1	58.0±2.7	6.0±0.8	3.0±0.6

Hidrojen gazının diğer gazlara oranı ise sırasıyla 0.56, 0.67 ve 0.39 şeklindedir. Katalizörlerin hidrojen gazı seçicilikleri kıyaslandığında impregnasyonla yükleme-sodyum bor hidrür indirgeme yöntemi ile hazırlanan Pt-AC katalizörünün 109.6 ml ile en yüksek hidrojen gazı üretimini sağladığı gözlenmiştir. Termal indirgeme ve hidrojen gazı ile indirgeme yapılarak elde edilen Pt-AC katalizörleri ile yapılan APR deneyleri sonucu elde edilen hidrojen gazı miktarı sırasıyla 84.2 ve 34.2 ml olmaktadır. Pt-AC katalizörü impregnasyon ile yükleme ve sonrasında sodyum bor hidrür ile indirgeme yapılarak hazırlandığında glukoz çözeltisinin model bileşik olarak kullanıldığı APR deneylerinde en yüksek gazlaştırma aktivitesi ve hidrojen seçiciliğini göstermiştir

Çizelge 4.23. Glukoz çözeltisinin (4000 mg/L) süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yapıp sonrasında üç farklı indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanan Pt-AC katalizörü ile sulu faz reformlaması

Pt-AC indirgeme metodu	Gaz Hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (% mol)					
		H ₂ (ml)	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
Katalizörsüz	20.1±2.9	-	-	21.9±0.4	78.1±1.9	-	-
Termal (300°C)	153.0±42	44.5	29.1±0.6	0.4±0.4	58.2±0.1	7.8±0.1	4.5±0.1
NaBH ₄	203.0±71	62.9	31.0±1.3	2.0±0.5	53.0±1.3	9.0±0.1	5.0±0.3
H ₂ (g) (300°C)	113.0±85	32.8	29.0±9.2	5.0±2.1	55.0±3.1	5.0±0.6	6.0±4.9

Çizelge 4.23’ de ise süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yöntemi sonrası yine üç ayrı indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanan Pt-AC katalizörünün glukoz çözeltisi ile yapılan sulu faz reformlama (APR) deney sonuçları görülmektedir. Süperkritik ortamda yükleme yöntemi ile yükleme sonrası termal indirgeme, sodyum bor hidrür ile indirgeme ve hidrojen gazı ile indirgeme yöntemleri kullanılarak hazırlanan Pt-AC katalizörü ile yapılan APR deneylerinde sırasıyla 153.0, 203.0, 113.0 ml gaz elde edilmiştir. Hidrojen gazının diğer gazlara oranı ise sırasıyla 0.41, 0.45 ve 0.40 şeklindedir. Katalizörlerin hidrojen gazı seçicilikleri kıyaslandığında süperkritik ortamda yükleme-sodyum bor hidrür indirgeme yöntemi ile hazırlanan Pt-AC katalizörünün 62.9 ml ile en yüksek hidrojen gazı üretimini sağladığı gözlenmiştir. Termal indirgeme ve hidrojen gazı ile indirgeme yapılarak elde edilen Pt-AC katalizörleri ile yapılan APR deneyleri sonucu elde edilen hidrojen gazı miktarı sırasıyla 44.5, 32.8 ml’ dir. Sonuçlara bakıldığında buğday samanı hidrolizat çözeltisiyle yapılan deney sonuçlarının aksine, model bileşik olarak glukoz çözeltisinin kullanıldığı gazlaştırma deneylerinde impregnasyon yöntemi ile hazırlanan ve sonrasında sodyum bor hidrür ile indirgeme yapılarak elde edilen Pt-AC katalizörü en yüksek gazlaştırma aktivitesi ve hidrojen seçiciliğini göstermiştir. Glukoz küçük molekül ağırlıklı bir yapıya sahip olduğundan katalizör aktif bölgeleri ile daha iyi ve kolay temas edebilmekte, bu nedenle oluşan gaz hacmi buğday samanı hidroliz çözeltisinin kullanıldığı APR deneylerine göre

daha fazla olmaktadır. Genel olarak, gazlaştırma çözeltisi olarak buğday samanının kullanılması oluşan gazın kompozisyonunun hidrojen ağırlıklı olmasına neden olmakta ancak oluşan gaz hacmi glukoza göre daha az olmaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Petrol rezervlerindeki hızlı azalma ve 21. yüzyılın belki ikinci yarısına geçmeden tükenme aşamasına gelme olasılığı araştırmacıları alternatif enerji kaynakları arama ve geliştirme ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Bu kaynaklardan biri de güneş enerjisinin kullanımı ile sürekli üretilen ve üretilirken atmosferdeki karbondioksiti fotosentez aracılığı ile dönüştüren biyokütlelerdir. Biyokütlelerin yakıt olarak en ilkel kullanım tarzı kurutulmuş hallerinin doğrudan yakılmasıdır. Ancak günümüzün modern dünyasında sıvı ve gaz yakıtlara olan gereksinim nedeniyle biyokütlelerden sıvı ve gaz yakıt elde etme konularında çeşitli prosesler geliştirilmektedir. Yakın geleceğin alternatif yakıtı olarak kabul edilen hidrojen gazının oldukça yeni ve halen geliştirilmekte olan Sulu Faz Reformlama (Aqueous Phase Reforming: APR) ile şeker, polialkoller ve benzeri maddelerden elde edilmesi ilgi çekmektedir. Ancak bu prosesin özellikle lignoselülozik biyokütlelerden çıkış yapılarak geliştirilmesi birkaç yetersiz çalışma dışında henüz yeterince ele alınmamıştır. Geleceğin temiz enerji kaynakları arasında gösterilen hidrojen gazının APR prosesi ile lignoselülozik biyokütlelerden çıkış yapılarak yüksek verimde elde edilebilmesi için nano boyutlarda karbon/metal katalizörler geliştirilmesini hedefleyen bu doktora çalışmasında elde edilen sonuç ve öneriler aşağıda özetlenmiştir:

1. Çalışmada karbon destek materyalleri; aktif karbon, çok duvarlı ve tek duvarlı karbon nanotüpler, grafen oksit, superdarco karbon ve gözenekli karbon yapılar ve bunların dışında titanyumdioksit, γ -alümina, tungsten oksit-zirkonyum oksit, demiroksit gibi karbon yapıda olmayan diğer destek materyalleri kullanılmış ve ilk olarak destek materyalinin katalizör etkinliğindeki rolü incelenmiştir. Bu destek materyallerine superkritik karbondioksit ortamında yükleme-termal indirgeme (inert atmosferde) metodu ile sulu faz reformlama deneylerinde iyi performans gösterdiği bilinen platin metali yüklenerek hazırlanan reformlama katalizörlerinin buğday samanı hidrolizatının 250°C de sulu faz reformlamasında (APR)

gazlaştırma etkinliği sıralaması $\text{Pt-AC} > \text{Pt-SWCNT} > \text{Pt-MWCNT} > \text{Pt-Fe}_3\text{O}_4 > \text{Pt-Superdarco karbon} > \text{Pt-GO} > \text{Pt-WO}_3\text{-ZrO}_2 > \text{Pt-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt-TiO}_2 > \text{Pt-PC}$ şeklinde olmuştur. Aynı katalizörlerin buğday samanı hidrolizatının 250°C de sulu faz reformlamasında (APR) hidrojen oluşum etkinliği sıralaması ise $\text{Pt-AC} > \text{Pt-SWCNT} > \text{Pt-GO} > \text{Pt-Fe}_3\text{O}_4 > \text{Pt-WO}_3/\text{ZrO}_2 > \text{Pt-Superdarco} > \text{Pt-MWCNT} > \text{Pt-TiO}_2 > \text{Pt-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt-PC}$ şeklindedir. Pt-AC ve Pt-SWCNT katalizörleri hem gazlaştırma aktivitesi hem de hidrojen etkinliği açısından en iyi katalizörlerdir.

2. Buğday samanı hidrolizatının gazlaştırılmasında kullanılacak katalizörler açısından destek materyali olarak gözenekli karbon yapı (PC) hariç genel olarak karbon destek materyalleri kullanılarak hazırlanan katalizörlerin hem gazlaştırma aktivitesi hem de hidrojen gazı seçiciliği açısından daha etkin olduğu görülmüştür. TEM görüntülerinden alınan partikül boyutu sonuçları incelendiğinde karbon destek materyalleri üzerine yüklenen platin partiküllerinin daha küçük olduğu görülmektedir. Karbon destek materyallerinin daha geniş yüzey alanı ve daha fazla metal yüklenme oranına sahip olduğu yapılan yüzey karakterizasyon (BET) ve ICP analizleri ile desteklenmiştir.
3. Karbon materyalleri dışındaki destek materyallerine yüklenen platin partiküllerinin kümeleşmiş ve yığın halinde olduğundan dolayı daha büyük boyutlarda olduğu TEM sonuçlarından anlaşılmaktadır.
4. Süperkritik karbondioksit ortamında yükleme-termal indirgeme metodu ile çok duvarlı karbon nanotüp desteği üzerine partikülü boyutu 2.7 ± 0.6 nm olan nano boyutta platin partikülleri yüklenmiştir.
5. MWCNT ve superdarco karbon destekli platin katalizörlerinin buğday samanı sulu faz reformlaması sırasındaki gazlaştırma aktivitesi yüksek olmasına rağmen $\text{H}_{2(g)}$ seçicilikleri düşüktür. Bu düşüş özellikle MWCNT destekli katalizörde daha belirgindir. Bu katalizörler su-gaz değişim reaksiyonlarında ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) katalizleme özelliği taşımalarına rağmen düşük hidrojen aktivitesine sahiptirler. Tüm gaz ürünlere bakıldığında bu iki katalizörün en yüksek alkan ürün (özellikle metan)

seçiciliği gösterdiği açıktır. Bu sonuçlara göre bu iki katalizör su-gaz değişim reaksiyonlarını da katalizleyerek hidrojen üretmekte ancak sonrasında gerçekleşen istenmeyen hidrojenasyon tepkimeleri alkan ürün oluşumuna neden olmaktadır ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ reaksiyonunda olduğu gibi).

6. Grafen oksit (GO) destekli platin katalizörünün gazlaştırma aktivitesi çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve superdarco karbon destekli platin katalizörlerinden düşük olmasına rağmen $\text{H}_2(\text{g})$ seçiciliğinin kıyaslanması söz konusu olduğunda grafen oksitin destek materyali olarak çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve superdarco karbondan daha etkin olduğu, hatta en etkin iki destek materyali olan tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve aktif karbondan (AC) hemen sonra geldiği görülmüştür.
7. Gözenekli karbon (PC) destek materyali kullanılarak hazırlanan platin katalizörü yüzey alanı ve metal yüklenme oranı yüksek olmasına rağmen hem gazlaştırma aktivitesi hem de hidrojen gazı seçiciliği açısından bakıldığında lignoselülozik biyokütlenin sulu faz reformlamasında kullanılmaya uygun bir katalizör değildir.
8. Pt-MWCNT, Pt-Superdarco, Pt-GO ve Pt- Fe_3O_4 katalizörlerinin kullanıldığı buğday samanı gazlaştırma deneylerinde CO' e rastlanmamıştır. Bu katalizörler varlığında CO, CO_2 ve H_2 ' i üretmek üzere (su-gaz reaksiyonu, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) su ile tepkimeye girmekte ve bu sayede H_2 gazı verimi artarken aynı zamanda aktif yüzeye adsorblanması halinde katalizör aktivitesini düşürecek olan CO' in metal yüzeyinden uzaklaşması da mümkün olmaktadır. Su-gaz değişim reaksiyonlarını katalizleme özelliği sulu faz reformlama prosesinde katalizörlerin sahip olması gereken önemli özelliklerden biridir.
9. Pt-SWCNT ve Pt-MWCNT katalizörlerinin destek üzerine yüklenmiş platin partikül boyutu, metal yüzdesi ve yüzey alanı gibi özellikleri birbirine benzer iken gazlaştırma aktiviteleri ve hidrojen gazı seçicilikleri kıyaslandığında buğday samanı hidrolizatının kullanıldığı deneylerde Pt-SWCNT katalizörünün hem gazlaştırma aktivitesi hem de hidrojen

seçiciliği açısından daha etkin olduğu görülmektedir. Buna neden olarak çok duvarlı karbon nanotüplerin iç çeperlerindeki metalik aktif bölgelere hidrolizat çözeltisinde bulunan büyük ve dallanmış yapıdaki organik molaküllerin ulaşamaması gösterilebilir.

10. Pt-MWCNT katalizörünün buğday samanı hidrolizat çözeltisi sulu faz reformlaması deneyi sonrasında alınan TEM görüntüsü deney öncesi alınan görüntü ile kıyaslandığında, katalizörün proses sonrasında herhangi bir deformasyona uğramadığı görülmüştür. APR prosesinde bir defa kullanılan katalizörün yapısında halen platinler net bir şekilde gözlenmekte ve bunların homojen dağılım durumları, partikül büyüklükleri APR' da henüz kullanılmayan orijinal katalizörle neredeyse aynı olmaktadır. Bu da destekli katalizörlerin birden fazla kez kullanılabilme avantajının ispatıdır.
11. Katalizör hazırlama yöntemlerinin katalizör aktivitesi üzerine etkisini gözlemlemek için Pt-AC katalizörü süperkritik karbondioksit ortamında yükleme-termal indirgeme metodunun yanı sıra impregnasyon-termal indirgeme metodu kullanılarakta hazırlanmıştır. Süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yöntemi ile hazırlanan Pt-AC katalizörünün metal partikül boyutu 2.97 ± 1.9 iken impregnasyon yöntemi ile hazırlanan katalizörün metal partikül boyutu 10.74 ± 3.83 olmuştur. Destek materyali üzerine platin yüklenme oranları benzer iken süperkritik karbondioksit ortamında hazırlanan Pt-AC katalizörünün yüzey alanı daha büyüktür. Bu iki farklı yöntemle hazırlanan aktif karbon destekli platin katalizörü buğday samanı hidrolizat çözeltisinin gazlaştırılmasında kullanıldığında, süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yöntemi ile hazırlanan Pt-AC katalizörü ile deney sonucunda 48.51 ml' si hidrojen gaz olmak üzere toplam 99 ml gaz elde edilirken, impregnasyon yöntemi ile hazırlanan Pt-AC katalizörü ile 35.4 ml' si hidrojen gaz olmak üzere yalnızca toplam 60 ml gaz hacmi elde edilmiştir. Katalizörün metal partikül büyüklüğünün azalmasının katalitik aktiviteyi pozitif yönde etkilediği bilinmektedir. Bu nedenle bu iki yöntem arasında kıyaslamaya gidilirse süperkritik karbondioksit ortamında yükleme yöntemi impregnasyon yönteminden

üstündür denilebilir ve reformlama katalizörleri hazırlanırken tercih edilmesi önerilebilir.

12. Bu çalışma sonuçlarına göre buğday samanı hidrolizat çözeltisinin 250°C’ de sulu faz reformlama tekniği ile gazlaştırılmasında yüksek gazlaştırma etkinliği ve hidrojen seçiciliği elde etmek için Pt-AC ve Pt-SWCNT katalizörleri tercih edilmelidir.
13. Model bileşik olarak buğday samanı hidrolizat çözeltisi ile benzer toplam organik karbon içeriğine sahip glukoz çözeltisinin 250°C de sulu faz reformlamasında katalizörlerin gazlaştırma etkinliği sıralaması Pt-MWCNT > Pt-SWCNT > Pt-Fe₃O₄ > Pt-AC > Pt-GO > Pt-Superdaro > Pt-PC > Pt-WO₃/ZrO₂ > Pt-Al₂O₃ > Pt-TiO₂, hidrojen gazı oluşum etkinliği sıralaması ise; Pt-Fe₃O₄ > Pt-MWCNT > Pt-SWCNT > Pt-GO > Pt-AC > Pt-WO₃/ZrO₂ > Pt-Superdaro > Pt-PC > Pt-Al₂O₃ > Pt-TiO₂ şeklinde olmuştur. Biyokütle ve model bileşiğin yapısındaki farklılık hem gaz miktarlarını hem de oluşan gazların içeriklerini etkilemiş, dolayısıyla katalizörlerin aktivite sıralaması değişmiştir.
14. Glukoz çözeltisinin biyokütle materyali olarak kullanıldığı gazlaştırma deneylerinde Pt-MWCNT ve Pt-PC katalizörlerinin gazlaştırma ve hidrojen oluşumu etkinliklerinin dikkat çekici oranda arttığı görülmüştür. Buna sebep olarak küçük boyuttaki glukoz bileşiğinin hidrolizat çözeltisi içindeki büyük polisakkaritlere kıyasla destek materyalinin gözenekli yapısı içerisine daha rahat girerek buradaki katalitik olarak aktif bölgelere de ulaşabilmesi ve kolaylıkla parçalanıyor olması gösterilebilir.
15. Bu çalışma sonuçlarına göre glukoz çözeltisinin 250°C’ de sulu faz reformlama tekniği ile gazlaştırılmasında yüksek gazlaştırma etkinliği ve hidrojen seçiciliği elde etmek için Pt-MWCNT ve Pt-Fe₃O₄ katalizörleri tercih edilmelidir. Pt-MWCNT katalizörü aynı zamanda glukoz gazlaştırma prosesinde su-gaz değişim reaksiyonunun katalizlenmesi açısından da en etkili katalizördür. Pt-Fe₃O₄ katalizörü ise demiroksit (magnetit) bileşiğinin magnetik özelliğinden dolayı reaksiyon ortamında

kolaylıkla ayrılabilme ve proseste çok katalizör kaybı olmaksızın tekrar tekrar kullanılabilme avantajı sağlar.

16. Çalışmada ikinci aşamada farklı metal kombinasyonlarının reformlama katalizörlerinin aktivitelerine etkisini incelemek amacıyla destek materyali olarak etkili oldukları belirlenen aktif karbon ve çok duvarlı karbon nanotüp destek materyali olarak seçilmiş ve bimetalik/trimetalik katalizörler hazırlanmıştır. Bu katalizörlerin hazırlanmasında impregnasyon-sodyum bor hidrür indirgeme metodu kullanılmıştır. Aktif karbon destekli katalizörlerin buğday samanı hidrolizat çözeltisi gazlaştırma etkinliği sıralaması $Pt-AC > PtNi-AC > PtRu-AC > PtNiSn-AC > PtSn-AC$ şeklinde olmuş, hidrojen oluşumu etkinlikleri kıyaslandığında da sıralamada PtRu kombinasyonu PtNi kombinasyonunun önüne geçmiştir. Platinin nikel ile katkılı olduğu katalizörlerde, etkinlik yalnız platin yüklü katalizörün gösterdiği etkinliğe yakındır. Bu durumda pahalı bir metal olan platinin tek başına değil de nikel gibi daha ucuz bir metal ile birlikte kullanılması gazlaştırma aktivitesini çok değiştirmeden maliyeti düşürecektir. Bunun yanısıra Ru ile alaşım oluşturmuş platin metalinin stabilizasyonunun nikel ile oluşturduğu alaşımdan daha iyi olduğunun bilinmesi ve Ru katkısı yapıldığında hidrojen seçiciliğinin PtNi katalizöründen daha fazla olması PtRu-AC katalizörünü de tercih sıralamasında öne çıkarmaktadır.
17. Çok duvarlı karbon nanotüp destekli katalizörlerin buğday samanı hidrolizat çözeltisi gazlaştırma etkinliği sıralaması $PtRu-MWCNT > Pt-MWCNT > PtSn-MWCNT > PtNiSn-MWCNT > PtNi-MWCNT$ şeklinde olmuş, hidrojen oluşumu etkinlikleri kıyaslandığında da sıralamada önemli bir değişiklik olmamıştır. PtRu-MWCNT katalizörünün yalnız platin yüklü katalizöre göre daha yüksek aktivite gösterdiği görülmektedir. Ru katkısı hem katalizör maliyetini biraz düşürecek hem de XRD analiz sonuçlarından da görüleceği üzere Pt ve Ru ikili alaşım oluşturduğu için katalizörün aktif bölge stabilitesi daha yüksek olacaktır.

18. İmpregnasyon-sodyum bor hidrür indirgeme metodu ile hazırlanan aktif karbon destekli bimetalik ve trimetalik katalizörlerde partikül boyutunun 36.5-46.4 nm arasında değiştiği görülmüştür. Partikül boyutundaki büyüklüğün seçilen katalizör hazırlama metodu ve birden fazla metal içeriğinden kaynaklandığı söylenebilir. Çoklu metal içerikli katalizörlerde metallerin birbirleri ile alaşım oluşturduğu XRD analizlerinden anlaşılmaktadır.
19. Destekli reformlama katalizörlerinin hazırlanmasında destek materyalinin türü, yüzey ve gözenek karakteristiği, kullanılan metalin türü, boyutu ve destek üzerine dağılımı, katalizör hazırlama yöntemi (yükleme ve indirgeme olmak üzere) en önemli parametrelerdir.
20. Karbon destek materyalleri bu çalışma sonucunda da görüldüğü gibi biyokütlenin sulu faz reformlamasında kullanılacak destekli nano metal katalizörler için en uygun destek materyalleri olarak kullanılabilir.
21. Yüklem ve indirgeme yöntemlerinin kıyaslanması için çalışmanın son aşamasında 2 farklı yüklem (süperkritik karbondioksit ortamında yüklem ve impregnasyon olmak üzere) ve 3 farklı indirgeme metodu (inert atmosferde termal indirgeme, $H_{2(g)}$ gazı ile indirgeme ve $NaBH_4$ ile indirgeme olmak üzere) kullanılarak Pt-AC katalizörü hazırlanmış ve bu katalizörün buğday samanı hidrolizat çözeltisi gazlaştırma sonuçları kıyaslanmıştır. En iyi gazlaştırma aktivitesi ve hidrojen gazı seçiciliği süperkritik karbondioksit ortamında yüklem yapıp ardından $NaBH_4$ indirgeme ajanı ile indirgenerek hazırlanan Pt-AC katalizörü ile elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- ADAPA P., KARUNAKARAN C., TABIL L., SCHOENAU G., 2009. Potential Applications of Infrared and Raman Spectromicroscopy for Agricultural Biomass. *Agricultural Engineering International, the CIGR Ejournal*, Manuscript 9:1081.
- ALMEIDA, T.S., KOKOH, K.B., DE ANDRADEA.R., 2011. Effect of Ni on Pt/C and PtSn/C prepared by the Pechini method. *International Journal of Hydrogen Energy* 36,3803-3810.
- ALONSO, D. V., WETTSTEIN, S G., DUMESIC, J. A., 2012. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chem. Soc. Rev.*, 41:8075–8098.
- ANTOLINI, E., 2009. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B, Environmental*, 88:1-24.
- ATANUR, O. M., 2007. *Ganoderma Lucidum* Mantarlarından Konvansiyonel ve Süperkritik Ekstraksiyon Yöntemleri ile Elde Edilen Ekstrelerin Bileşenlerinin Tanımlanması. Çukurova Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü-Doktora Tezi 178 sayfa.
- ATCHISON, J.E., 1993. World Wide Capacities For Non-Wood Plant Fiber Pulping-Increasing Faster Than Wood Pulping Capacities. *Nonwood Plant Fiber, Progress Report No.19. TAPPI*, 1, 1991.
- ATCHISON, J.E., 1997. Data On Non-Wood Plant Fibers.In:Pulp and Paper Manufacture. Editor M.J. Kocurek and C.F.B. Stevens, CPPA, Montreal, Canada. 157-169.
- ATKINS, P. W., Shriver, D. F., 1999. *Inorganic Chemistry*, Palme Yayıncılık, sf 485-508.
- AUER, E., FREUND, A., PIETSCH, J., TACKE,T., 1998. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. *Applied Catalysis A*, 173:259-271.
- BATI AKDENİZ KALKINMA AJANSI (BAKA), 2012. Biyokütle Sektör Raporu.

- BAYRAKÇEKEN, A., CANGÜL, B., ZHANG, L. C., AINDOW, M., ERKEY, C., 2010. PtPd/BP2000 electrocatalysts prepared by sequential supercritical carbon dioxide deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:11669-11680.
- BAYRAKÇEKEN, A., KITKAMTHORN, U., AINDOW, M., ERKEY, C., 2007. Decoration of multi-wall carbon nanotubes with platinum nanoparticles using supercritical deposition with thermodynamic control of metal loading. *Scripta Materialia*, 56:101-103.
- BAYRAKÇEKEN, A., SMIRNOVA, A., KITKAMTHORN, U., AINDOW, M., TÜRKER, L., EROĞLU, İ., ERKEY, C., 2008. Pt-based electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells prepared by supercritical deposition technique. *Journal of Power Sources*, 179(2):532-540.
- BELL, W., DIETZ, S., 2002. Mesoporous carbons and polymers. US Patent No: 6,737,445 B2.
- BOBLETER, O., CONSIN R., 1979. Degradation of poplar lignin by hydrothermal treatment. *Cellulose Chemistry and Technology*, 13:583-593.
- BOZBAG, S.E., YASAR, N.S., ZHANG, L.C. , AINDOW, M., ERKEY, C., 2011. Adsorption of Pt(cod)me₂ onto organic aerogels from supercritical solutions for the synthesis of supported platinum nanoparticles. *J. of Supercritical Fluids*, 56:105– 113.
- BOZBAG, S.E., ZHANG, L.C., AINDOW, M., ERKEY, C., (2012). Carbon aerogel supported nickel nanoparticles and nanorods using supercritical deposition. *J. of Supercritical Fluids*, 66:265– 273.
- CANGÜL, B., ZHANG, L.C., AINDOW, M., ERKEY, C., 2009. Preparation of carbon black supported Pd, Pt and Pd-Pt nanoparticles using supercritical CO₂ deposition. *Journal of Supercritical Fluids*, 50:82-90.
- ÇITAK, A., 2001. Amberlit Katalizör Varlığında Asetik Asitin İzobütanol İle Esterleşme Kinetiği Çalışması. Osmangazi Üniversitesi-Doktora Tezi, 83 sayfa.

- CORTRIGHT, R.D., DAVDA, R.R, DUMESIC, J.A., 2002. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 418:964-967.
- DAVDA, R.R., SHABAKER, J.W., HUBER, G.W., CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A. 2003. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *Applied Catalysis B*, 43:13– 26.
- DAVDA, R.R., SHABAKER, J.W., HUBER, G.W., CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A., 2005. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56:171-186.
- DEDSUKSOPHON, W., FAUNGNAWAKIJ, K., CHAMPREDA,V., LAOSIRIPOJANA, N., 2011. Hydrolysis/dehydration/aldol-condensation/hydrogenation of lignocellulosic biomass and biomass-derived carbohydrates in the presence of Pd/WO₃-ZrO₂ in a single reactor. *Bioresource Technology*, 102:2040-2046.
- DEIVARAJ T. C., CHEN, W., LEE, J., Y., 2003. Preparation of PtNi nanoparticles for the electrocatalytic oxidation of methanol. *Journal of Materials Chemistry*, 13,:2555– 2560.
- DENİZ, İ., 1994. Buğday (*Triticum aestivum L.*) Saplarının Ön Desilikasyonu ve Bu İşlemin O₂-NaOH Kâğıt Hamurları Üzerine Etkileri. KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü- Doktora Tezi 201 sayfa.
- DU, H., BAOHUA, L., KANG, F., FU, R., ZENG, Y., 2007. Carbon aerogel supported Pt– Ru catalysts for using as the anode of direct methanol fuel cells. *Carbon*, 45(2):429-435.
- ELEKTRİK İŞLERİ ETÜT İDARESİ GENEL MÜDÜRLÜĞÜ, 2012. Dünya ve Türkiye’ de Yenilenebilir Enerji Kaynakları

- ELLIOTT, D.C., NEUENSCHWANDER, G.G., HART, T.R., SCOTT BURNER, R., ZACHER, A.H., ENGELHARD, M.H., YOUNG, J.S., AND MCCREADY, D.E., 2004. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 7. Process development for catalytic gasification of wet biomass feed stocks. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 43:1999–2004.
- ELLIOTT, D.C., PHELPS, M.R., SEALOCK, J.R., ve L.J., BACKER, E.G. , 1994b. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 4. Continuous-flow reactor process development experiments for organics destruction. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 33:566– 574.
- ELLIOTT, D.C., SEALOCK JR, L.J., and BACKER, E.G., 1994a. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 3. Batch reactor process development experiments for organics destruction. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 33:558– 565.
- ELLIOTT, D.C., SEALOCK JR., L.J., and BACKER, E.G., 1993. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 2. Development of catalyst for gasification. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 32: 1542– 1548.
- EROĞLU, H., 1986. Kâğıt ve Karton Üretim Teknolojisi. Ders Notları 623 sayfa, Yayın No: 90/6.
- GARRIDO, G. I., PATCAS, F. C., UPPER, G., TÜRK, M., YILMAZ, S., KRAUSHAAR-CZARNETZKI, B., 2008. Supercritical deposition of Pt on SnO₂-coated Al₂O₃ foams: Phase behaviour and catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*, 338:58– 65.
- GUHA, A., LU, W., ZAWODZINSKI, T. A. JR., SCHIRALDI, D. A., 2007. Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells. *Carbon*, 45:1506– 1517.
- HAGEN, J., 2005. *Industrial Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 507 p.
- HE, S., SUN, C., BAI, Z., DAI, X., WANG, B., 2009. Dehydrogenation of long chain paraffins over supported Pt-Sn-K/Al₂O₃ catalysts: A study of the alumina support effect. *Applied Catalysis A: General* 356, 88– 98.

- HUBER, G. W., SHABAKER, J. W., EVANS, S. T., DUMESIC, J. A., 2006b. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported Pt and Pd bimetallic catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62:226– 235.
- HUBER, G.W. AND DUMESIC, J.A. 2006a. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catalysis Today*, 111:119-132.
- HUMMERS, W., S., OFFEMAN, R., E., 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 80:1339-1339.
- ISKALIEVA, A., YIMMOU, B. M., GOGATE, P., HORVATH, M., HORVATH, P. G., CSOKA, L., 2012. Cavitation assisted delignification of wheat straw: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19:984– 993.
- JIANG, R., ZHANG, Y., SWIER, S., WEI, X., ERKEY, C., KUNZ, H., R., FENTON, J., M., 2005. Preparation of Pd-impregnated Nafion membrane via supercritical fluid route for direct methanol fuel cells. *Elektrochem. Solid State Lett.*, 8:A611-A615.
- KOÇ, S. N., 1997. Bakır/Zirkonyum Oksit Esaslı Katalizörlerin Hazırlanması. İstanbul Üniversitesi-Yüksek Lisans Tezi.
- KORKUT, S., KOCAEFE, D., 2010. Isıl İşlemin Odun Özellikleri Üzerine Etkisi. *Düzce Üniversitesi Ormancılık Dergisi*, 5(2):11-34.
- KUM, H., 2009. Yenilenebilir enerji kaynakları: Dünya piyasalarındaki son gelişmeler ve politikalar. *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 33:207-223.
- LEE, I-G., 2011. Effect of metal addition to Ni/activated charcoal catalyst on gasification of glucose in supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:8869-8877.
- LI, W. Z., LIANG, C. H., ZHOU, W. J., QIU, J. H., ZHOU, Z. H., SUN, G. Q., XIN, Q., 2003. *J. Phys. Chem. B* 107, 6292-6299.
- LIU, Y., GUAN, Y., LI, Can, LIAN, J., GAN, G. J., LIM, E. C., KOOLI, F., 2006. Effect of ZnO additives and acid treatment on catalytic performance of Pt/WO₃/ZrO₂ for n-C₇ hydroisomerization. *Journal of Catalysis* 244, 17– 23.

- LU, Y., LI, S., GUO, L., 2013. Hydrogen production by supercritical water gasification of glucose with Ni/CeO₂/Al₂O₃: Effect of Ce loading. *Fuel*, 103:193– 199.
- MABEE, W.E., ROY, D.N., 1999. The Use of Non-Wood Fibers in the Pulp and Paper Industry. Faculty of Forestry, University of Toronto, Canada.
- MARAŞ, D., 2005. Hidrojenin Elektroliz ve Gazifikasyon Yöntemiyle Üretiminin İncelenmesi. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Eğitimi Anabilim Dalı-Yüksek Lisans Tezi 120 sayfa.
- MARCANO, D. C., KOSYNKIN, D. V., BERLIN, J. M., SINITSKII, A., SUN, Z., SLESAREV, A., ALEMANY, L. B., LU, W., TOUR. J. M., 2010. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *American Chemical Society-Nano*, 4(8):4806-4814.
- MERYEMOĞLU, B., HESENOV, A., IRMAK, S., ATANUR, O. M., ERBATUR, O., 2010. Aqueous-phase reforming of biomass using various types of supported precious metal and raney-nickel catalysts for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 12580-12587.
- MERYEMOĞLU, B., IRMAK, S., HESENOV, A., ERBATUR, O., 2012. Preparation of activated carbon supported Pt catalysts and optimization of their catalytic activities for hydrogen gas production from the hydrothermal treatment of biomass-derived compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37:17844-17852.
- MODELL, M. 1985. Gasification and liquefaction of forest products in supercritical water. In Overend, R.P., Milne, T.A., Mudge, L.K. (Eds.) *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier Applied Science Publishers, London, 95-119.
- MORÈRE, J., TENORIO, M. J., TORRALVO, M. J., PANDO, C., RENUNCIO, J. A. R., CABAÑAS, A., 2011. Deposition of Pd into mesoporous silica SBA-15 using supercritical carbon dioxide *The Journal of Supercritical Fluids*, 56(2):213-222.

- MU, P., HAOLIN, T., SHICHUM, M., RUNZHANG, Y., 2004. Synthesis of platinum/multi-wall carbon nanotubes catalysts. *Journal of Materials Research*, 19(8):2279-2284.
- NISHIGUCHI, T., OKA, K., MATSUMOTO, T., KANAI, H., UTANI, K., IMAMURA, S., 2006. Durability of $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-CuO/CeO}_2$ catalysts for steam reforming of dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General* 301, 66– 74.
- ONOE, T., IWAMOTO, S., INOUE, M., 2007. Synthesis and activity of the Pt catalyst supported on CNT. *Catalysis Communications*, 8:701-706.
- POLSHETTIWAR, V., RAJENDER, S., V., 2008. Nanoparticle-supported and magnetically recoverable palladium (Pd) catalyst:a selective and sustainable oxidation protocol with high turnover number. *Org. Biomol. Chem.*, 7:37-40.
- ROESSLER, F., 1996. Catalysis in the Industrial Production of Pharmaceuticals and Fine Chemicals. *Chimia International Journal for Chemistry*, 50:106-109.
- ŞAHİN, H.T., 2006. Kağıt ve kompozit ürünleri için hammadde kaynakları. *Orman Mühendisliği*, 43:21-25.
- SAQUING, C.D., KANG, D., AINDOW, M.,ERKEY, C., 2005. Investigation of the supercritical deposition of platinum nanoparticles into carbon aerogels. *Microporous Mesoporous Materials*, 80:11-23.
- SATO, T., OSADA M., WATANABE M., SHIRAI M., ARAI K., 2003. Gasification of alkyphenols with supported noble metal catalysts in supercritical water. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 42(19)4277– 4282.
- SATOSHI, Y., TAKEBAYASHI, Y., SUGETA, T., OTAKE, K., 2004. Platinum-silica aerogels via supercritical drying and impregnation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350:320-325.
- SAVİN, JANET, 2003. “ Enerji İçin Yeni Bir Gelecek Yaratmak” , Çev.Şehnaz Tahir Gürçağlar, TEMA Vakfı Yayınları, 103-135.
- SCHMIEDER, H., ABELN, J., BOUKIS, N., DINJUS, E., KRUSE, A., KLUTH, M., PETRICH,G., SADRI, E., and SCHACHT, M., 2000. Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes. *The Journal Supercritical Fluids*, 17:145– 153.

- SERP, P., FIGUEIREDO, J.L., 2009. Carbon Materials for Catalysis. A John Wiley& Sons, Inc., Publication, Hoboken, New Jersey, 579 p.
- SHABAKER, J. W., HUBER, G. W. and DUMESIC, J. A., 2004b. Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. *J. Catal.*, 222:180– 191.
- SHABAKER, J.W., DAVDA, R.R., HUBER, G.W., CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A., 2003. Aqueous-phase reforming of methanol and ethylene glycol over alumina-supported platinum catalysts. *Journal of Catalysis*, 215:344– 352.
- SHABAKER, J.W., HUBER, G. W., DAVDA, R.R.,CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A., 2004a. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported platinum catalysts. *Catalysis Letters*, 88(1-2):1-8.
- STOBINSKI, L., LESIAKA, B., KOVERC, L., TOTHC, J., BINIAKD, S., TRYKOWSKID, G., JUDEKE, J., 2010. Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods.*Journal of Alloys and Compounds*, 501:77– 84.
- SUN, R. C., TOMKINSON, J., WANG, Y. X., XIAO, B., 2000. Physico-chemical and structural characterization of hemicelluloses from wheat straw by alkaline peroxide extraction. *Polymer* 41:2647– 2656.
- SUN, X. F., JING, Z., FOWLER, P., WU, Y., RAJARATNAM, M., 2011. Structural characterization and isolation of lignin and hemicelluloses from barley straw. *Industrial Crops and Products*, 33:588– 598.
- T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü Yayınları, 1995. Tarımsal Yapı ve Üretimi, Ankara.
- TANKSALE, A., ZHOU, C. H., BELTRAMINI, J. N., LU, G. Q., 2009. Hydrogen production by aqueous phase reforming of sorbitol using bimetallic Ni– Pt catalysts: metal support interaction *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 65:83– 88.

- TENORIO, M.J., PANDO, C., RENUNCIO, J.A.R., STEVENS, J.G., BOURNE, R.A., POLIAKOFF, M., CABAÑAS, A., 2012. Adsorption of Pd(hfac)₂ on mesoporous silica SBA-15 using supercritical CO₂ and its role in the performance of Pd– SiO₂ catalyst. J. of Supercritical Fluids, 69:21– 28.
- TÜRKİYE MAKİNA MÜHENDİSLERİ ODASI BİRLİĞİ, “ Türkiye’ nin Enerji Görünümü” http://www.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/dd924b618b4d692_ek.pdf (Erişim Tarihi 7 Mart 2013)
- USKAN, B., 2009. Odun Talaşının Hidrotermal Dönüşümünden Elde Edilen Kimyasalların Karakterizasyonu. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi 96 sayfa.
- VALENZUELA, M.B., JONES, C. W., AGRAWAL, P.K., 2006. Batch Aqueous-Phase Reforming of Woody Biomass. Energy & Fuels, 20:1744-1752.
- VLIEGER, D.J. M., THAKUR, D. B., LEFFERTS, L., SESHAN, K., 2012b. Carbon Nanotubes: A Promising Catalyst Support Material for Supercritical Water Gasification of Biomass Waste. ChemCatChem 0000,00:1– 8,DOI: 10.1002/cctc.201200318
- VLIEGER, D.J.M., CHAKINALA, A.G., LEFFERTS, L., KERSTEN, S.R.A.,SESHAN, K., BRILMAN, D.W.F., 2012a. Hydrogen from ethylene glycol by supercritical water reforming using noble and base metal catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 111– 112:536– 544.
- WANG, M., WOO, K. D., KIM, D. K., 2006. Preparation of Pt nanoparticles on carbon nanotubes by hydrothermal method. Energy Conversion and Management 47, 3235-3240.
- WANG, X., GORTE, R. J., 2003, The effect of Fe and other promoters on the activity of Pd/ceria for the water-gas shift reaction. Appl. Catal. A, 247:157-162.
- WANG, Y., YANG, Y., LI, Y., LAI, J., SUN, K., 2012. A green synthesis route of ortho-chloroaniline: Solvent-free selective hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene over Pt– Ru/Fe₃O₄/C catalyst. Catalysis Communications, 19:110– 114.

- WEN, G., XU, Y., MA, H., XU, Z., TIAN, Z., 2008. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:6657-6666.
- XU, D., DAI, P., GUO, Q., YUE, X., 2008. Improved hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution using cobalt catalysts supported on modified activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:7371-7377.
- XU, X., MATSUMURA, Y., STENBERG, J., AND ANTAL, M.J., 1996. Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 35, 8, 2522-2530
- YU, D., AIHARA, M., ANTAL, JR, M.J., 1993. Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water. *Energy Fuels*, 7(5):574-577.
- ZHANG, J. Y., BOYD, I. W., O' SULLIVAN, B. J., HURLEY, P. K., KELLY, P. V., SÉNATEUR, J. -P., 2002. Nanocrystalline TiO_2 films studied by optical, XRD and FTIR spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* 303, 134–138.
- ZHANG, L., KARIM, A. M., ENGELHARD, M. H., WEI, Z. H., KING, D. L., WANG, Y., 2012. Correlation of Pt–Re surface properties with reaction pathways for the aqueous-phase reforming of glycerol. *J. Catal.*, 287:37–43.
- ZHANG, L., XU, C., CHAMPAGNE, P., 2012. Activity and stability of a novel Ru modified Ni catalyst for hydrogen generation by supercritical water gasification of glucose. *Fuel*, 96:541–545.
- ZHANG, Y., ERKEY, C., 2005. Preparation of platinum-nafion-carbon black nanocomposites via a supercritical fluid route as electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(14):5312-5317.
- ZHANG, Y., ERKEY, C., 2006. Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review. *Journal of Supercritical Fluids*, 38:252-267.
- ZHANG, Y., KANG, D., AINDOW, M., ERKEY, C., 2005. Preparation and Characterization of Ruthenium/Carbon Aerogel Nanocomposites via a Supercritical Fluid Route. *Journal of Physical Chemistry B*, 109:2617-2624.

ZHANG, Y., MIN, B., HUANG, L., ANGELIDAKI, I., 2009. Generation of Electricity and Analysis of Microbial Communities in Wheat Straw Biomass-Powered Microbial Fuel Cells. Applied and Environmental Microbiology, 75(11):3389– 3395.

http://www.kimyaegitimi.org/sites/default/files/kontekst_uygulamalari/kimya_egitimi/katalizorler.pdf (Erişim Tarihi: 15 Mart 2013)

<http://tr.scribd.com/doc/113616660/Heterojen-Reaksiyon-Kineti%C4%9Fi-Ders-Notlar-2> (Erişim Tarihi: 16 Mart 2013)

<http://w2.anadolu.edu.tr/aos/kitap/IOLTP/2280/unite08.pdf> (Erişim Tarihi: 15 Mart 2013)

ÖZGEÇMİŞ

14/02/1984 yılında Adana’ da doğdu. İlkokul öğrenimini Hatay Nizamettin Özkan İlköğretim Okulu’ nda, orta ve lise öğrenimlerini sırasıyla Hatay Osman Ötken Anadolu Lisesi ve Adana Kurttepe Anadolu Lisesi’ nde tamamladı. 2003 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’ nden 2007 yılında bölüm ikincisi olarak mezun oldu ve aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’ nda lisans üzerine doktora eğitimine başladı.