

**BIYOKÜTLEDEN HİDROJEN ELDESİNDE KULLANILAN
KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Merve YURDAKUL

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2015

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1302F031**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Merve Yurdakul'un "Biyokütleden Hidrojen Eldesinde Kullanılan Katalizörlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 30.06.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<u>Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. NEZİHE AYAS	
Üye :	Prof. Dr. HASAN FERDİ GERÇEL	
Üye :	Prof. Dr. NEŞE ÖZTÜRK	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİYOKÜTLEDEN HİDROJEN ELDESİNDE KULLANILAN KATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Merve YURDAKUL

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS

2015, 111 Sayfa

Bu çalışmada Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃, Ni/Olivin ve Ni/Sepiolit katalizörleri sol-jel ve emdirme yöntemleri ile sentezlenmiş ve aktivite testleri gliserolün buhar reforming reaksiyonunda ve glikozun süperkritik su koşullarında gazlaştırılması reaksiyonunda gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin özellikleri XRF, TPR, XRD VE XPS analizleri ile belirlenmiştir.

Gliserolün buhar reforming reaksiyonunda sürekli akışlı sabit yataklı reaktör kullanılarak 600, 700, 800°C sıcaklıkta 4 saat süresince gerçekleştirilmiştir. En yüksek hidrojen verimine (%73,84) Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂ katalizörü kullanılarak 800°C reaksiyon sıcaklığı ve 4 saat süre sonunda ulaşılmıştır.

Glikozun süperkritik su koşullarında gazlaştırılması 1:20 glikoz:su oranı ve %10 katalizör kullanılarak 400°C reaksiyon sıcaklığında, 30 ve 60 dk reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. En yüksek hidrojen verimine (15,86 mol/kg glikoz) Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü kullanılarak 400°C’de 1 saat süresince gerçekleştirilen reaksiyon ile ulaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: Buhar reformingi, Süperkritik su, gazlaştırma, katalizör, hidrojen

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CATALYST TO PRODUCE HYDROGEN FROM BIOMASS

Merve YURDAKUL

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Chemical Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Nezihe AYAS

2015, 111 pages

Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃, Ni/Olivin and Ni/Sepiolit catalysts were synthesized using sol-gel or/and wet impregnation methods and tested on glycerol steam reforming and supercritical water gasification reactions. Catalysts were characterized by XRF, TPR, XRD, XPS and SEM.

Steam reforming of glycerol was carried out in fixed bed reactor at 600, 700, 800°C for 4 hours. The most suitable catalyst was determined as Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂ and the highest hydrogen yield was reached at 800°C for 4 hours as %73,84 by using Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂ catalyst.

Supercritical water gasification of glucose was carried out with 1:20 (glucose:water ratio) and 10% catalyst at 400°C for 30 and 60 min. The highest hydrogen yield (15,86 mol/kg glucose) was reached by using Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ catalyst at 400°C for 1 hour.

Keywords: Steam reforming, Supercritical water, gasification, catalyst, hydrogen

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tez çalışmasının her aşamasında ilgi, anlayış ve sabır gösteren, değerli görüş ve yardımlarıyla bana her zaman destek olan, aynı zamanda farklı bir bakış açısı kazandıran, ufkumu açan değerli hocam Prof. Dr. Nezihe AYAS'a,

Basque Country University'de bana çalışma imkanı tanıyan ve oradaki süreçte her türlü desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Jose Cambra'ya, bilgisiyle ve sonsuz sabrıyla bana destek olan Kepa Bizkarra'ya, TPR ve BET analizlerimde yardımcı olan Nemanja Miletic'e, laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan Ainhoa Ocio Eguiluz, Muhammed el Doukali'ye,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerinden dolayı Araş. Gör. Dr. Elif DEMİREL'e, çalışmalarım boyunca her türlü soru ve sorunumda bana yardımcı olan Dr. Özlem YILMAZ, güzel arkadaşlıkları ve aynı zamanda yardımları için Araş. Gör. Semih YURTDAS ve Kimya Mühendisi Tuğçe ESEN'e,

Katalizörlerin XRF ve TGA ile karakterizasyonu kısmında bana yardımcı olan Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Erhan AYAS'a ve Seramik Araştırma Merkezi (SAM) çalışanlarından Orhan ÇETİN'e ve Mustafa ÇOBANCI'ya,

Benim bugünlere gelmemde en büyük rol oynayan Aileme ve çalışma sürecimde bana destek olan değerli Dostlarıma çok teşekkür ederim.

Merve YURDAKUL

Haziran 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv

1. GİRİŞ	1
2. ENERJİ	3
2.1. Enerji Kaynakları	3
2.1.1. Hidrojen.....	4
2.1.1.1 Hidrojen üretim yöntemleri	5
2.1.1.2 Hidrokarbonlardan hidrojen üretimi	5
2.1.1.3 Hidrojen kaynağı olarak gliserol	7
2.1.1.4 Biyokütleden yakıt eldesi için geliştirilen teknolojiler.....	11
2.1.1.5 Gazlaştırma.....	12
2.1.1.6 Enerji üretimi için geliştirilen gazlaştırma teknolojisi ve endüstriyel uygulamaları	13
2.1.1.7 Süperkritik su ortamında gazlaştırma	14
2.1.1.8 Gliserolün buhar reformingi	16
3. KATALİZÖR	18
3.1. Katalizör Destek Malzemeleri.....	18
3.1.1. Alümina.....	18
3.1.2. Silika.....	21
3.1.3. Silika-Alümina ve Zeolitler.....	21
3.1.4. Titanyumdioksit	22
3.1.5. Zirkonyumdioksit	22

3.1.6. Karbon.....	23
3.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri	23
3.2.1. Emdirme	24
3.2.2. Çözeltilerden Adsorpsiyon	26
3.2.3. Birlikte Çöktürme.....	26
3.2.4. Depolama	27
3.2.5. Sol-Jel.....	27
3.3. Katalizör Tasarım Parametreleri	33
3.3.1. Aktivite.....	33
3.3.2. Kararlılık	34
3.3.3. Seçicilik.....	34
3.3.4. Yenilenebilirlik(Rejenerasyon)	35
3.4. Katalizör Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	35
3.4.1. Fourier-Transform Infrared spektroskopisi	36
3.4.2. X-Işını kırınım Diffraktometresi	37
3.4.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi	38
3.4.4. Geçirmeli elektron mikroskopisi.....	38
3.4.5. Fiziksel Adsorpsiyon ile Yüzey Alanının Belirlenmesi.....	39
3.4.6. Termogravimetrik Analiz	39
3.4.7. X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi	40
3.4.8. Sıcaklık Programlı İndirgeme Spektroskopisi.....	41
3.4.9. X ışınları Floresans Spektroskopisi.....	41
3.5. Gliserolün Gazlaştırılması ile İlgili Yapılmış Çalışmalar	42
3.6. Glikozun Süperkritik Su Koşullarında Gazlaştırılması ile İlgili Çalışmalar	46

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 49

4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	49
4.1.1. Kimyasal maddeler.....	49
4.1.2. Kullanılan Cihazlar	49
4.2. Yöntem.....	51
4.2.1. Glikoz ve Gliserolün TGA Analizleri	51

4.2.2. Katalizör Sentezi	52
4.2.1.1 Ni/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ katalizörünün sentezi	52
4.2.1.2 Ni-Pd/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ katalizörünün sentezi.....	53
4.2.1.3 Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ katalizörünün sentezi	54
4.2.1.4 Ni/Olivin katalizörünün sentezi.....	55
4.2.1.5 Ni/Sepiolit katalizörünün sentezi.....	56
4.2.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu	57
4.2.3.1 X-ışınları difraktometresi	57
4.2.3.2 X-ışınları floresans spektroskopisi	57
4.2.3.3 X-ışınları fotoelektron spektroskopisi	57
4.2.3.4 BET analizi (Brunauer–Emmett–Teller)	58
4.2.3.5 Taramalı elektron mikroskobu	58
4.3. Katalizörlerin Aktivitelerinin Belirlenmesi	58
4.3.1. Gliserolün Buhar Reforming Reaksiyonu.....	58
4.3.2. Glikozun Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırılması	62
4.3.2.1 Reaktör A	62
4.3.2.2 Reaktör B	63
4.3.3. Gaz ürün analizi	65
4.3.4. Sıvı Ürün Analizi	68
5. SONUÇLAR	69
5.1. Hammaddelerin Karakterizasyonu	69
5.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu	70
5.2.1. Kimyasal Bileşim ve Yapı Özellikleri	70
5.2.2. XRD Sonuçları.....	73
5.2.3. XPS Sonuçları.....	75
5.2.4. Sıcaklık programlı indirgeme.....	78
5.2.5. SEM görüntüleri.....	80
5.3. Aktivite Testi Sonuçları	82
5.3.1. Gliserolün Buhar Reforming Reaksiyonu Sonuçları	82
5.3.2. Glikozun Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırılması Sonuçları.....	88
5.3.2.1 Reaktör A için gazlaştırma sonuçları	88

5.3.2.2 Reaktör B için gazlaştırma sonuçları	99
5.4. Katı Ürün Analizi	100
5.4.1. Gliserolün Buhar Reformingi Reaksiyonunda Kullanılmış Katalizörlerin XRD Analizi Sonuçları	100
5.4.2. Glikozun Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırılması Reaksiyonunda Kullanılmış Katalizörlerin XRD Analizi Sonuçları	101
5.4.3. Glikozun Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırılması Reaksiyonunda Elde Edilen Katı Ürünleri SEM Görüntüleri	102
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	104
KAYNAKLAR	107

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. 2010 yılı (a) Dünya üzerinde enerji kaynaklarının dağılımı (b) Elektrik üretimi, (c) Enerji kaynaklarına göre CO ₂ emisyonu.....	3
3.1. Hidroksit ya da oksihidoksitin oluşumu	19
3.2. AlOH türlerinin oluşumu	20
3.3. Jel oluşumu	32
3.3. Kristal örgü düzenlemelerine Bragg Yasası'nın uygulanması	37
4.1. Sol-jel yöntemi ile katalizör sentezi akış diyagramı.....	53
4.2. Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ katalizörü nün sentezi için akış diyagramı	54
4.3. Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ katalizörü nün sentezi için akış diyagramı	55
4.4. Ni/Olivin ve Ni/Sepiolit katalizör sentezi akış diyagramı	56
4.5. Reaksiyon sisteminin şematik gösterimi	59
4.6. Process @ yazılımında sistemin şematik gösterimi.....	60
4.7. Reaktörü için kullanılan program	60
4.8. Gazlaştırma işlemi için kullanılan reaktör; 1-karıştırıcı, 2-ısılıçift, 3- reaktör, 4-gaz-sıvı ayırıcı, 5-karıştırıcı motoru, 6- Basınç göstergesi 7-kontrol ünitesi.....	63
4.9. Reaktör B'nin şematik gösterimi 1-Argon tüpü, 2-Gaz süpürme hattı 3-Karıştırıcı, 4-Reaktör, 5-Vana, 6-Yoğuşturucu, 7-Geri akış regülatörü, 8-Gaz-sıvı ayırıcı, 9-Yoğuşturucu, 10- µ-GC	64
4.10. Micro GC 3000	66
4.11. Mikro Gaz Kromatografisi	67
4.12. Agilent GC 7890A	68
5.1. Gliserolün TGA grafiği.....	69
5.2. Glikozun TGA grafiği.....	70
5.3. Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ ve Pd-Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ ve Pd-Ni/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ -La ₂ O ₃ katalizörlerine ait XRD desenleri	73
5.4. Ni/Olivine katalizörüne ait XRD deseni.....	74
5.5. Ni/Sepiolit katalizörüne ait XRD deseni	74

5.6. Ex-situ olarak indirgenmiş (a) Ni içerikli Zr ve La oksitleri ile modifiye edilmiş γ -Al ₂ O ₃ ve (b)Ni yüklenmiş olivine katalizörleri için Ni2p _{3/2} çekirdek seviyelerinin XPS spectra eğrileri	76
5.7. Sentezlenen katalizörlerin için TPR'dan alınan indirgenme profili	78
5.8. TPR sonuçlarından elde edilen pikler	80
5.9. Sentezlenen a) Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , b) Ni/Olivin, c) Ni/Sepiolit katalizörlerine ait SEM görüntüleri	81
5.10. Ni/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ , Ni-Pd/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ , Ni-Pd/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ -La ₂ O ₃ , Ni/Olivin katalizörleri için 800, 700, 600°C sıcaklıkta reaksiyon sonucunda elde edilen hidrojen verimi	84
5.11. Ni/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ , Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ , Ni/Olivin katalizörleri kullanılarak 800, 700, 600°C'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen hidrojen seçiciliği.....	85
5.12. Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ ve Ni/Olivin katalizörlerinin 800, 700, 600°C'de CH ₄ seçiciliği	86
5.13. Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ ve Ni/Olivin katalizörlerinin 800, 700, 600°C'de CO seçiciliği	86
5.14. Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ ve Ni/Olivin katalizörlerinin 800, 700, 600°C'de CO ₂ seçiciliği	87
5.15. Farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen H ₂ verimi	90
5.16. Farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen H ₂ seçiciliği	91
5.17. Farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CH ₄ verimi	92
5.18. Farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CH ₄ seçiciliği	92

5.19. Farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CO ₂ seçiciliği	93
5.20. Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sürelerde gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen H ₂ verimi.....	94
5.21. Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sürelerde gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen H ₂ seçiciliği.....	94
5.22. Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sürelerde gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CH ₄ verimi	95
5.23. Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sürelerde gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CH ₄ seçiciliği	95
5.24. Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ katalizörü ile farklı sürelerde gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CO ₂ seçiciliği	96
5.25. Yeni ve kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan katalizörler ile gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen H ₂ verimi.....	96
5.26. Yeni ve kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan katalizörler ile gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen H ₂ seçiciliği.....	97
5.27. Yeni ve kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan katalizörler ile gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CH ₄ verimi	98
5.28. Yeni ve kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan katalizörler ile gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CH ₄ seçiciliği	98
5.29. Yeni ve kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan katalizörler ile gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CO ₂ seçiciliği	99

5.30. Gliserolün buhar reformingi reaksiyonunda kullanılmış katalizörlere ait XRD kırınım desenleri (a) Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , (b) Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , (c) Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ , (d) Ni/Olivin.....	100
5.31. Glikozun süperkritik su ortamında gazlaştırılması reaksiyonunda kullanılmış katalizörlere ait XRD kırınım desenleri (a) Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , (b) Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , (c) Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ , (d) Ni/Olivin (e) Ni/Sepiolit.....	101
5.32. Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ katalizörüne ait SEM görüntüsü.....	103
6.1. Kullanılan tüm katalizörlerin H ₂ verimi, H ₂ seçiciliği, CH ₄ seçiciliği, CH ₄ verimi, CO ₂ seçiciliği	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

4.1. Micro-GC 3000 cihazı ile gerçekleştirilen gaz ürün analizi koşulları	66
4.2. T-3000 μ GC'nin analiz koşulları	67
4.3. GC (Agilent 7890A GC) ile gerçekleştirilen sıvı ürün analizinde kullanılan analiz koşulları	68
5.1. Ni/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ , Ni-Pd/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ , Ni-Pd/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ - La ₂ O ₃ katalizörlerine ait XRF sonuçları	71
5.2. Olivin ve Ni/Olivin katalizörlerine ait XRF sonuçları	71
5.3. Sepiolit ve Ni/Sepiolit katalizörlerine ait XRF sonuçları	72
5.4. Katalizörlerin yüzey özellikleri	72
5.5. Farklı katalizörler içerisindeki nikelin kristal boyutu.....	75
5.6. Kalsine edilmiş Ni içeren γ -Al ₂ O ₃ katalizörlerinin farklı kimyasal hallerdeki Ni türlerine ait bağlanma enerjileri ve popülasyonu ile atomik oranları	77
5.7. TPR pik alanları.....	79
5.8. 800°C'deki deneysel sonuçlar ve denge verileri.....	82
5.9. 700°C'deki deneysel sonuçlar ve denge verileri.....	82
5.10. 600°C'deki deneysel sonuçlar ve denge verileri.....	83
5.11. 800°C'deki deneysel sonuçlar ve denge verileri.....	83
5.12. Farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen 400°C'de 1 saat gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen gaz ürün hacmi ve içeriği	88
5.13. Yeni ve kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan katalizörler ile 400°C'de 1 saat gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen gaz ürün hacmi ve içeriği	89
5.14. Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ katalizörü ile 400°C'de farklı sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen gaz ürün hacmi ve içeriği.....	90
5.15. Reaktör B'de gerçekleştirilen glikozun süperkritik su koşullarında gazlaştırılması reaksiyonu sonuçları	99

6.1.	Literatürde gazlaştırma ile elde edilen H ₂ verimi.....	105
6.2.	Literatürde buhar reforming reaksiyonu ile elde edilen H ₂ verimi.....	106

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SKS	: Süperkritik Su
GHG	: Temiz Enerji Gazları
SR	: Buhar reforming
POX	: Kısmi oksidasyon
ATR	: Ototermal reforming
HyPr-RING	: Bütünleşik gazlaştırma sistemi
SKSO	: Süperkritik su oksidasyonu
XRD	: X-Işınları difraktometresi
θ	: Yansıma açısı
d	: Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe
B	: Pikin genişliği
λ	: X-ışınının dalga boyunu
XRF	: X-Işınları floresans spektroskopisi
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller
TGA	: Termogravimetrik analiz
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
μ GC	: Mikro gaz kromatografisi
FTIR	: Fourier-transform infrared spektroskopisi
XPS	: X-ray fotoelektron spektroskopisi
TPR	: Sıcaklık programlı indirgeme
WHSV	: Kütlece saatlik boşluk hızı
S/C	: Buhar/Karbon oranı
MTOE	: Milyon ton petrol

1. GİRİŞ

Dünya çapında sürdürülebilir, temiz ve alternatif enerjiye olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Sürdürülebilir enerjinin geliştirilmesinde temiz enerji ve alternatif enerji büyük bir öneme sahip olup hidrojen ve sentez gazı üretimi ve saflaştırılması araştırma ve geliştirme alanları kapsamında değerlendirilmektedir. Hidrojen ve sentez gazı üretimiyle enerji üretimindeki gelişmelerin nedeni; artan enerji talebini karşılamanın yanı sıra enerji verimliliğini artırmak, kirlilikleri azaltmak ve enerji üretiminden kaynaklı sera gazı oluşumunu engellemektir (Liu 2010).

Metan, biyogaz ve biyokütle gibi farklı hammaddeler kullanılarak H_2 eldesi gerçekleştirilmektedir. Sanayide kullanılan hidrojen büyük miktarlarda, doğal gaz, petrol ürünleri veya kömür gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir (Şenaktaş 2005). Biyokütle başlıca üç temel yöntemle hidrojen zengin gaz ürünlere dönüştürülmektedir. Bunlar sırasıyla: Piroliz, katalitik buhar reforming ve gazlaştırma yöntemleridir. Bu yöntemlerle hidrojen zengin gaz yakıt elde edilmesinin yanı sıra katı atıkların değerlendirilmesi özellikle şehir ve lağım atıklarının bertaraf edilmesi sağlanmış olmaktadır (Maraş 2005).

Süperkritik su (SKS) ortamında gazlaştırma işlemi ise ıslak biyokütleden herhangi bir kurutma işlemi olmaksızın hidrojen zengin gaz ürün elde edebilmek için gelişmiş bir teknolojidir (Resende 2009).

SKS ortamında gazlaştırma ve buhar reforming gibi yöntemlerde, çok yüksek sıcaklıklarda çalışması gerektiğinden katalizör kullanımının önemi oldukça yüksektir. Biyokütlenin süperkritik su ortamında gazlaştırılmasında genellikle suyun kritik haline yakın koşullarda çeşitli oksitleyici ve korozyon etkiye karşı kararlı olan titanyum, zirkonya veya karbon üzerine desteklenmiş bimetalik Ru veya Ni katalizörler kullanılmaktadır. Homojen alkali çözeltilerin ve heterojen alkali metal katalizörlerin SKS koşullarında gazlaştırmada kullanıldığı bilinmektedir fakat bu katalizörlerin tekrar kullanılabilirlikleri sorun teşkil etmektedir (Tanksale 2010).

Ni bazlı katalizörler genellikle katalizör yüzeyinde karbon birikmesi nedeniyle aktiviteleri azalmaktadır. Dolayısıyla-aktif bölgelerin engellenmesine ve

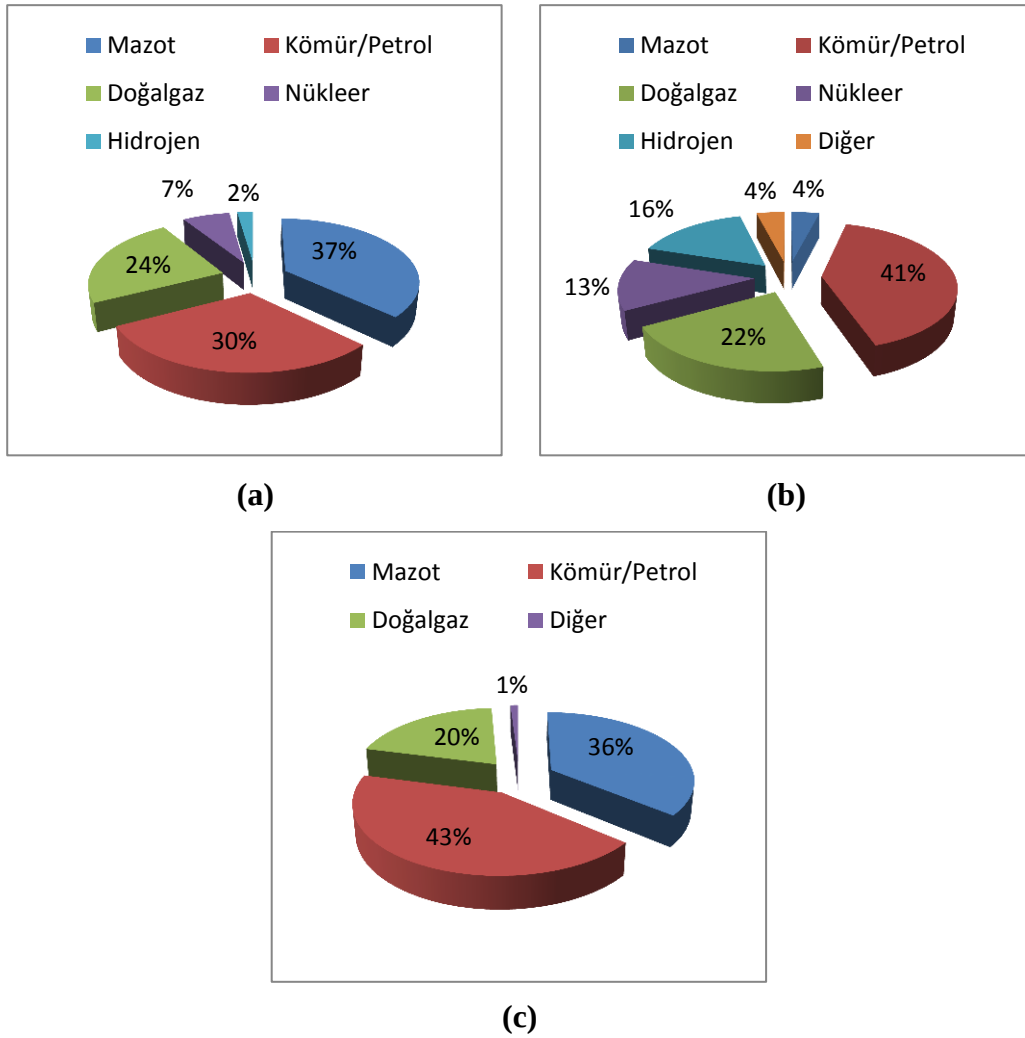
metan ile etilen gibi yan ürünlerin oluşumunun artmasına sebep olur. Al_2O_3 'nın La_2O_3 , CeO_2 , MgO ve ZrO_2 gibi malzemelerle modifiye edilmesi nikelin alüminadan ayrılmasını engelleyerek, Ni^0 parçacıklarının kararlılığını artırarak ve destek materyalinin asitliğini azaltarak katalitik aktiviteyi artırır. Özellikle ZrO_2 redoks özellikleri ile Al_2O_3 için kimyasal ve yapısal kararlılık sağlamaktadır. Bunun yanı sıra alüminaya zirkonya ilavesi ile hem kok direncinin arttığı hem de aktif nikel yüzey alanının arttığı görülmüştür. Bu da desteklenmiş Ni katalizörünün katalitik performansını artırmaktadır. Ayrıca Ni katalizörünün az miktarda Pd ve Pt ile modifiye edilmesinin de katalitik aktiviteyi artırdığı bilinmektedir (Yang ve ark. 2012, Therdthianwong 2008).

Bu çalışma kapsamında Ni/ Al_2O_3 - ZrO_2 , Ni-Pd/ Al_2O_3 - ZrO_2 , Ni-Pd/ Al_2O_3 - ZrO_2 - La_2O_3 , Ni/Olivin, Ni/Sepiolit katalizörleri sentezlenmiştir. Daha sonra katalizörlerin aktiviteleri glikoz ve gliserolden hidrojen üretiminde test edilmiştir. Bunlardan ilki olan gliserolün buhar reforming yönteminde sıcaklık (600, 700, 800°C) ve katalizör tipinin (Ni/ Al_2O_3 - ZrO_2 , Ni-Pd/ Al_2O_3 - ZrO_2 , Ni-Pd/ Al_2O_3 - ZrO_2 - La_2O_3 , Ni/Olivin) etkisi incelenmiştir. Diğer yöntem olan glikozun gazlaştırılmasında ise sabit 400°C sıcaklıkta süre (30 ve 60 dk) ve katalizör tipinin (Ni/ Al_2O_3 - ZrO_2 , Ni-Pd/ Al_2O_3 - ZrO_2 , Ni-Pd/ Al_2O_3 - ZrO_2 - La_2O_3 , Ni/Olivin, Ni/Sepiolit, Ru/C) etkisi incelenmiştir.

2. ENERJİ

2.1. Enerji Kaynakları

Nüfusun artması ve yaşam standartlarının yükselmesi ile dünyanın enerji tüketimi çok hızlı bir şekilde artış göstermektedir. Şekil 2.1’de dünyanın birincil enerji sağlayıcılarını, elektrik üretimini ve enerji kaynaklarına bağlı olarak oluşan CO₂ emisyonunu gösterilmektedir.



Şekil 2.1. 2010 yılı (a) Dünya üzerinde enerji kaynaklarının dağılımı (b) Elektrik üretimi, (c) Enerji kaynaklarına göre CO₂ emisyonu (diğer kaynaklar jeotermal, güneş, rüzgar, biyoyakıtlar ve atıkları içermektedir) (Acar ve Dinçer 2014)

2010 yılında Dünya üzerindeki birincil enerji kaynaklarının toplamı 12,717 MTOE'dur. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi, bu miktarın %80'i fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Aynı yıl içerisinde, dünya çapında elektrik üretimi 21,431 TWh'dir. Şekil 2.1'de elektrik üretiminin %70'inin fosil yakıtlar kullanılarak üretildiği görülmektedir. 2010 yılında dünya çapında CO₂ emisyonu ise 30,326 Mt'dir. Bu miktarın önemli bir kısmı fosil yakıtların kullanımından kaynaklanmaktadır (Acar ve Dinçer 2014)

2.1.1. Hidrojen

Hidrojen tüm elementler arasında en hafif, en basit ve en verimli olanıdır. Hidrojen birincil olarak bir enerji kaynağı değildir. Ama enerji verilerek diğer elementlerden ayrıldığında etkili bir enerji taşıyıcısı olur. Bu noktada hidrojen karbon emisyonu bakımından çok temiz bir enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Hidrojenin oksijen ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan tek ürün sudur. Hidrojen enerjisinin bazı avantajları aşağıda verilmektedir;

- (i) Petrol ithalatını azaltarak enerji güvenliği sağlar,
- (ii) Yenilenebilir enerji kaynaklarının avantajlarından yararlanılır ve sürdürülebilir bir enerji elde edilir,
- (iii) Daha az kirlilik ve sifıra yakın karbon, hidrokarbon, GHG ve NO_x emisyonu ile daha iyi hava kalitesi sağlar,
- (iv) Gelecekteki küresel enerji piyasalarını şekillendirir ve dolayısıyla ekonomik finansal kapasitesi yüksektir.

Biyokütle geniş potansiyele sahip olduğundan H₂ eldesinde alternatif bir kaynak olarak kabul edilmektedir. Dünyada her yıl 50 Gton fotosentez ile lignoselülozik biyokütle üretilmektedir ve bu miktarın sadece %20'si geri kazanılabilmektedir. Bu durum kalan miktarın hidrojen üretimi için kullanılabileceğini göstermektedir. Sürdürülebilir enerji kaynaklarındaki küresel sorunlar, iklim değişiklikleri ve ham petrol bağımlılığının azaltılmasına olan istek sebebiyle, enerji kaynağı olarak biyokütleyle ilgi artmıştır. Biyokütle fosil

yakıtlarla kıyaslandığında, enerji üretiminde kısa zamanlı döngü periyotlarında karbon CO₂ halinde bulunduğu için ve biyokütle oluşumu sırasında enerji fotosentez ile sabitlendiğinden sıfır CO₂ emisyonu sağlamaktadır. Biyokütle insanlık için her zaman bir enerji kaynağı olmuştur ve günümüzde dünya enerji talebinin %10-14'ünü karşılamaktadır. Bu yüzden, biyokütle gazlaştırmasının yenilenebilir hidrojen enerji üretimindeki önemi artmaktadır (Acar ve Dinçer 2014).

2.1.1.1 Hidrojen üretim yöntemleri

Hidrojen; güneş, rüzgar ya da jeotermal enerjinin kullanılması ile sudan üretilir. Çevre dostu enerji döngüsü günümüzde ekonomik olarak uygulanamamaktadır. Yenilenebilir enerji üretim sistemleri ve süreçleri performans bakımından geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Bu sistemlerin toplam kapasiteleri büyük ölçekteki altyapıları desteklemek için geliştirilerek üretim maliyeti düşürülmektedir. Elektrik kullanılarak suyun hidrolizi de alternatif bir yöntem olarak uygulanmaktadır. Fakat en etkili su elektroliz sistemi kabaca %30 verimde çalışmaktadır (Avasthi ve ark. 2013).

2.1.1.2 Hidrokarbonlardan hidrojen üretimi

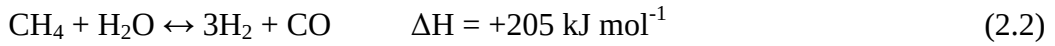
Son yıllarda hidrokarbonların (özellikle metan) kullanılmasıyla gerçekleştirilen işlemler hidrojenin endüstriyel boyutta üretimi için en yaygın yöntemdir. Genel olarak oksiforming olarak adlandırılan hidrokarbon reforming yöntemlerinden öne çıkan üç teknoloji buhar reforming (SR), kısmi oksidasyon (POX) ve ototermal reforming (ATR)'dir.

Hidrojen veriminin yüksek, işlem sıcaklığının ise düşük olması nedeniyle SR sıklıkla tercih edilmektedir. Hava emisyonunun yüksek olması ve reaksiyonun endotermik olması yöntemin dezavantajlarındandır. POX karbon monoksit ve hidrojen elde edilmesi için beslemenin bir bölümünü kısmi olarak oksitler. Bu işlem katalizör olmaksızın da gerçekleşebilir. Düşük hidrojen verimi, yüksek işlem sıcaklığı ve sisteme oksijen beslenmesini gerektirmesi POX yönteminin

dezavantajları arasındadır. Katalizör eşliğinde gerçekleştirilen kısmi oksidasyon CPOX olarak adlandırılır. ATR yönteminde ise beslemenin bir kısmının endotermik buhar reformingi için ısı elde etmek amacıyla yakılması, SR ve POX'deki beklentileri birleştirir. ATR POX'den daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve Fischer-Tropsch sentezi için daha düşük H₂/CO oranı sağlar. Fakat bu alandaki ticari üretim azdır ve besleme ile beraber oksijen beslenmesini de gerektirir.

Hidrokarbonların reformingi sürecinde gerçekleşen, metan için su-gaz yer değiştirme ve oksidasyon reaksiyonları hidrokarbon formülasyonları ile genelleştirilerek aşağıdaki şekilde özetlenmiştir;

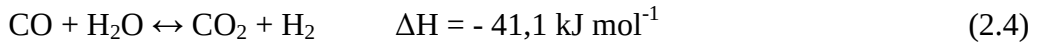
Buhar reforming



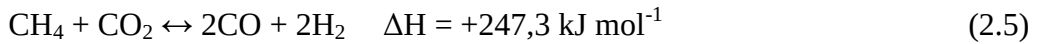
Kısmi oksidasyon



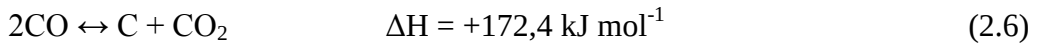
Su-gaz yer değiştirme

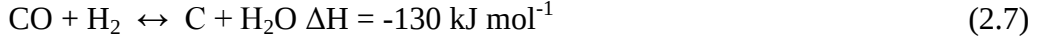


Kuru reforming

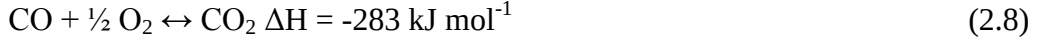


Kok oluşumu





CO oksidasyonu



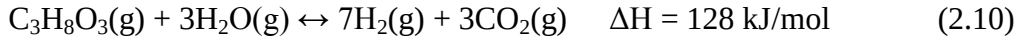
H₂ oksidasyonu



Metan reforming reaksiyonunun son hali metanın reaktöre buhar yerine CO₂ ile birlikte beslendiği kuru reforming olarak düşünülebilir. Burada sera gazı besleme olarak kullanılır ve yararlı yakıtlara dönüştürülür. Fakat düşük H₂:CO oranından dolayı (1:1,17) hidrojen üretimine uygun olmamaktadır (Avasthi ve ark. 2013).

2.1.1.3 Hidrojen kaynağı olarak gliserol

Biyodizel standart dizel ile belirli oranlarda karıştırılarak dizel motorlarda kullanılır. Biyodizel üretiminin çevresel faydalarından ve düşük CO₂ emisyonundan dolayı son zamanlarda dünya çapında petrol dizeline alternatif enerji kaynağı olarak oldukça ilgi çekmektedir. Biyodizel üretimi sırasında, bitkisel ve hayvansal yağların transesterifikasyon reaksiyonları sonucunda, bir trigliserit molekülünün bir alkol ve katalizör eşliğinde reaksiyona girerek, gliserol ve yağ esterleri oluşur. Günümüzde gliserol katalitik buhar reforming ile hidrojen üretiminde potansiyel kaynak olarak ilgi görmektedir (Dou ve ark. 2014a). Buhar reforming reaksiyonunda hammadde olarak fosil yakıtlar yerine gliserolün tercih edilmesinin nedeni elde edilen H₂'nin mol sayısının stokiyometrik olarak daha fazla olmasıdır.



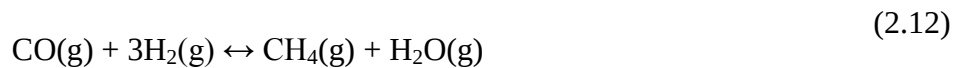
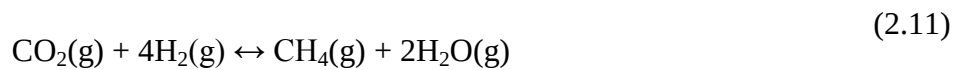
Aynı miktarda (kütlece) gliserol ve metan kıyaslandığında metan kullanılması ile iki kat daha fazla hidrojen üretilebilir. Fakat doğal gaz zaten yakıt olarak kullanılabildiğinden ve gliserolde böyle bir durum söz konusu olmadığından metan yerine gliserol kullanılması önerilmektedir (Avasthi ve ark. 2013).

2000 yılından beri tüm dünya çapında biyodizel üretimindeki artış ham gliserol miktarında artışa sebep olmuştur. Biyodizelin yan ürünü olan gliserolün katalitik buhar reformingi ile H_2 eldesi yeni bir yöntemdir. Gliserol buhar reformingi ile hidrojen üretiminin fizibilitesi pek çok araştırmacı tarafından incelenmektedir.

Gliserol buhar reforming çalışmalarında maksimum H_2 eldesi ve minimum kok oluşumu için sıcaklık, buhar karbon oranı (S/C), alıkonma süresi, girişteki gazın içeriği ve akış hızı gibi parametreler dikkatlice kontrol edilmelidir. Katalizör kullanıldığında en önemli problemlerden biri de yüksek CO_2 , CO ve CH_4 içeriğidir. Ayrıca çeşitli endüstrilerde yüksek saflıkta hidrojen üretimine duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır. Bundan dolayı, fosil enerji kullanımını azaltmak ve CO_2 gazını kontrol etmek amacıyla yenilenebilir enerji kaynaklarından yüksek saflıkta hidrojen üretmek için daha iyi bir sisteme ihtiyaç vardır. Su-gaz yer değiştirme reaksiyonu ve CO_2 giderimi tek adımda ve düşük sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilebildiği için buhar reforming reaksiyonu tercih edilmektedir (Dou ve ark. 2014 b).

Gliserolden hidrojen üretimi prosesi yenilenebilir enerji kaynağı üretmek için iyi bir seçenek olmasına rağmen etkin hidrojen üretiminin gerçekleştirilmesinde bazı zorlukları bulunmaktadır. Prosesin ticarileştirilmesi için zorlukların aşılabilmesi gerekmektedir. Aşağıda literatür taramasında karşılaşılan birkaç zorluk sıralanmıştır.

- Stokiyometrik olarak gliserolün buhar reformingi ile bir mol gliserolden 7 mol hidrojen oluşup pratikte bu değer minimum 4 iken maksimum 6 ile sınırlıdır.
- Buhar reforming prosesi endotermik bir reaksiyon olduğundan yüksek sıcaklık gerektirir. Sıcaklık arttıkça hidrojen veriminin de arttığı, kritik bir sıcaklıktan sonra azalmaya başladığı belirlenmiştir. Proses için sıcaklık aralığı yaklaşık 500 -750 °C'dir. Yüksek sıcaklığın kontrolünün oldukça zor olmasının yanı sıra ekstra maliyet gerektirir. Reaktörün yapıldığı malzemenin yüksek sıcaklığa dayanıklı olması kurulum maliyetini artıran diğer bir faktördür.
- Gliserol buhar reforming reaksiyonunda stokiyometrik olarak hidrojenin yanı sıra 3 mol karbondioksit açığa çıkar. CO₂' in çevreye olan zararından dolayı etkin bir şekilde kullanılması gerekmektedir.
- Gliserol buhar reforming prosesinde hidrojenin saflığını bozan ürünlerin oluşumuna neden olan bazı yan reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu yan reaksiyonlardan biri de metan oluşum reaksiyonudur. Metan; karbondioksit ya da hidrojenin reaksiyonu ile (Eşitlik 2.11 ve 2.12) veya gliserolün hidrojen ile reaksiyonu sonucu (Eşitlik 2.13) oluşur. Bu reaksiyonların daha fazla ve daha saf hidrojen elde etmek için geliştirilmesi gerekmektedir.



- Ayrıca proses süresince zehir etkisine sahip kok ve karbon oluşup, katalizörün gözeneklerini kapatır ve katalizörü deaktive ederek prosesi etkiler. Sıcaklık düşürüldüğünde kok oluşumu azaltılabilir fakat hidrojen verimi düşer.

Literatürde gliserol reformingi ile üretilen hidrojenin saflığının yanı sıra verimi artırmak için optimizasyon çalışmaları mevcut bulunmaktadır.

Aşağıda bu konuda önerilen bazı yöntemlerden bahsedilmektedir.

- Sistemin basıncının düşürülmesi

Basıncın 1 barın altına düşürülmesinin hidrojen üretimini artırdığı gözlemlenmiştir. Fakat atmosferik basıncın altında çalışmak oldukça zordur. Ayrıca düşük çalışma sıcaklığı da enerji kullanımını ve katalizör sinterlenmesini azalttığından kritik bir önem taşımaktadır. Reaktantların kısmi basıncını düşürmenin ve istenilen sıcaklık aralığına ulaşılmasının başka bir yolu da taşıyıcı gaz kullanılmasıdır.

- Besleme buhar oranının artırılması

Eğer inert gaz buhar ile yer değiştirirse hidrojen üretimi önemli ölçüde artar. Bu seçenek sadece gliserolün kısmi basıncını azaltmaz aynı zamanda reaktant olan suyunu da artırır. Le Chatelier prensibine göre her iki durum da reaksiyonu ürünler yönüne kaydırır.

- Karbondioksitin giderilmesi

Le Chatelier prensibine göre, buhar reformingini desteklemenin bir yolu da reaksiyon bölgesi içerisinde oluşan karbondioksitin oluşur oluşmaz giderilmesidir. Bu durum in-situ adsorpsiyon olarak adlandırılır ve hidrojen üretimi için buhar reformingini artırır. Bu yöntem hidrojen üretimi için reforming prosesinin geliştirilmesinde oldukça etkili bir yöntem olarak büyük bir çoğunluk tarafından kabul edilmiştir. Pek çok araştırmacı tüm bu sorunların çözümü için araştırmalar yapmıştır. Bu araştırmalardan bir kısmı CaO gibi bir adsorban kullanılarak proses boyunca CO₂'in adsorbsiyonunun sağlanacağını belirlemiştir.

Beslemede (NaOH) kullanılan alkali metaller reformingi destekleyen bir seçenek olarak görülse de, alkali CO₂ ile reaksiyona girerek (Na₂CO₃) sodyum karbonat oluşur. Proses süresince CO₂ adsorpsiyonunun hidrojen verimini Hidrojen verimindeki artış CO₂ giderilmesinin ve adsorplanmasının bir

sonucudur. Ayrıca prosesin sıcaklık aralığının CO₂'in yerinde adsorplanması ile azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum enerji girdisini azaltarak maliyeti azaltabilir. Ayrıca adsorban kullanımı CH₄ ve CO üretiminin bir fonksiyonu olarak karbon oluşumunun azalmasına yardımcı olur.

- Hidrojenin yerinde ayrılması

Birkaç araştırmaya göre CO₂ adsorpsiyonu yerine hidrojenin yerinde ayrılması daha iyi bir seçenek olabilir. Hidrojenin ayrılma işlemi bir membran reaktör kullanılarak gerçekleştirilebilir. Hidrojenin ayrılması düşük sıcaklık aralığı ve CO₂ adsorpsiyona göre daha düşük metan karbonmonoksit ve karbon üretimi gerçekleştirilmesini gerektirir (Avasthi ve ark. 2013).

2.1.1.4 Biyokütleden yakıt eldesi için geliştirilen teknolojiler

Biyokütleden yakıt ya da enerji üretmek için pek çok yöntem mevcuttur. Normalde bu yöntemler reaktörün içindeki O₂ yüzdesine göre farklılık gösterir. Örneğin; yanma için besleme oksidasyonunun stokiyometrisine göre gereken miktardan fazla bağlı O₂ vardır. Bu durumda enerji (ısı) tek basmakta elde edilecektir ama eğer biyokütlenin taşımacılık için bir enerji kaynağı olarak kullanılması planlanıyorsa, yakıt motorlar ya da yakıt hücreleri için uygun bir formda olmalıdır.

Pirolizde, oksidasyondan kaçınmak ve ısının büyük molekülleri kırıp küçük moleküllere dönüştürmesini sağlamak için reaktörde (O₂ yokluğunda) reaktif olmayan bir gaz kullanılır. Piroliz ile yağlar ve yakıt gazları da üretilmektedir.

Gazlaştırma; yakma için stokiyometrinin gerektirdiğinden daha az O₂ içeren bir reaksiyon ortamında gerçekleşmektedir. O₂ (ya da hava) kısmi yanmaya ve yüksek reaksiyon sıcaklığının (> 973K) sürdürülmesine sebebiyet verir, bu yüzden biyokütle beslemesi piroliz reaksiyonları ile bozunarak H₂, CH₄, CO₂ ve CO gibi daha hafif bileşenlere dönüştürülür. Üretildikten sonra, elde edilen gazın uygulama alanları çok geniştir, örneğin; gaz türbinlerinde ve kimyasalların sentezinde kullanılır.

Biyokütle kaynaklarının çoğu yüksek oranda nem içeren (genellikle %50 (a/a)) ve hatta yaş biyokütle veya sulu halde %85 (a/a) dir. Bunlara örnek olarak artıma çamuru, sığır gübresi ve gıda endüstrisi atıkları verilebilir. %40'ın üzerindeki su içeriği için, beslemeyi kurutmak için enerji gerekeceğinden geleneksel gazlaştırma işletmesinin ısı verimi çok fazla düşer. Biyokütlenin ısı işlemi için gazlaştırma gibi geleneksel yöntemlerin istenilen hafif gazların yanı sıra fazla miktarda çar ve tar (yüksek dereceli hidrokarbonlar) üretilmesi gibi sakıncalı etkileri de vardır.

Çar oluşumu gaz eldesinde önemli bir kayıp oluşturur. Gazlaştırma sırasında pirolitik çar ve tar oluşumu atmosferik koşullarda biyokütle dönüşümü ile H_2 'nin etkin üretimini kısıtlar. Ayrıca çar ve tarın gazlaştırılması ve daha sonraki işlemlerde kullanılmak üzere ana akımdan ayrılması zordur. Islak biyokütle için, biyometanlaşma en sık kullanılan yöntemdir (Bryd 2011).

2.1.1.5 Gazlaştırma

Kömür ya da biyokütlenin yakıt gazlarına çevrilmesinde kullanılan yöntemlerden biri de doğrudan gazlaştırmadır. Biyokütlenin yakılması çok eski zamanlardan beri enerji kaynağı olarak kullanılmakta olup, gazlaştırma ile daha etkin kullanılmaktadır. Kömürün gazlaştırılması 18. Yüzyılın başlarında sokak lambaları ve daha sonrasında da evlerin aydınlatılması için gaz elde etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Gazlaştırma yüksek sıcaklıklarda (1200-1400 K) ve çok yüksek olmayan basınçlarda (5-10 bar) gerçekleşen bir reaksiyondur. Hidrojen içeren ya da içermeyen bir karbon kaynağı ile başka bir hidrojen kaynağı (genellikle buhar) ve/veya oksijen reaksiyona girerek CO , H_2 , CO_2 , CH_4 ve N_2 içeren farklı bileşimlerdeki gazlar ve tarı oluşturur. Parçalanma, kısmi oksidasyon, buhar gazlaştırma, su-gaz yer değiştirme ve metanlaşma reaksiyonlarını içerir. Yeni kömür gazlaştırma teknolojilerinden biri de bütünleşik gazlaştırma yöntemidir (HyPr-RING). Bu yöntemle hidrokarbon reaksiyonları, su-gaz yer değiştirme ve CO_2 absorpsiyonu aynı anda içerisinde gerçekleşecektir ve aşağıdaki reaksiyona bağlı olarak CO_2 absorblanır.



CaCO₃ ayrı bir rejeneratörde CaO ve CO₂ akışı elde etmek için kalsine edilir. Kömürün içerisindeki klor ve sülfür gibi heteroatomlar reaktörün içerisindeki adsorban tarafından tutulur ve böylece gaz verimi %77 olan temiz bir yakıt elde edilir.

Biyokütlenin gazlaştırılması orta ölçekliden büyük ölçekliye pek çok farklı akışkan yatakta denenmiştir. Gazlaştırma reaksiyonu ile 1000°C'ye kadar hidrokarbonlar elde edilirken ve 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise sentez gazları elde edilmektedir. Bu işlem hava ya da oksijen üflenerek gerçekleştirilebilir. Saf oksijen kullanımından kaynaklı ekstra maliyetler daha iyi kalitede bir yakıt elde edilmesi ile telafi edilebilir. Ayrıca gazlaştırmada biyokütleye uygulanan kurutma ve tanecik boyutunun küçültülmesi gibi ön uygulamalar da enerji gerektirir (Bryd 2011).

Ham biyokütlenin hidrojen gazına dönüşümü bir seri kompleks reaksiyondan oluşur. Bu reaksiyonlar piroliz, hidroliz, buhar reforming, su-gaz yer değiştirme, metanlaşma ve diğer reaksiyonlardır. Buhara göre SKS yüksek aktiviteye sahip olmasına rağmen, biyokütlenin içerisindeki organik maddelerin tümü H₂ veya CO₂'e dönüşmez ve çar ile tar oluşumuna sebep olur (Hahn 2006).

2.1.1.6 Enerji üretimi için gazlaştırma teknolojisi ve endüstriyel uygulamaları

Biyokütle gazlaştırması ile üretilen gaz yanıcı ve yanıcı olmayan bileşenler içerir. Bu gazlar, taşıtlar için enerji, doğrudan ısıtma ya da katma değeri olan ürünlerin üretilmesi gibi pek çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır.

Son yıllarda elektrik üreten kurum ve endüstriyel firmalar ekonomik ve çevreye duyarlı yakıtları ısı ve enerji uygulamalarında kullanılacak kaynaklara dönüştürme yöntemlerine önem vermekteler. Biyokütlenin gazlaştırılması, endüstrinin şebeke elektriğine ulaşmanın zor veya pahalı olduğu kırsal kesime kayması ile giderek daha önemli bir hale gelmektedir (Anonim 2015).

2.1.1.7 Süpekritik su ortamında gazlaştırma

Organik bileşiklerin temiz ve etkili bir şekilde ayrıştırılmasını sağlayan süpekritik su ortamında gazlaştırma, organik atıkların yakıt gazı oluşturulması amacıyla ayrıştırılmasıyla hidrotermal gazlaştırma fikrine öncülük etmiştir. SKSG’de, biyokütleyle göre çok miktarda fazla su vardır. Hidrotermal gazlaştırma 1985’de Modell’in öncülüğünde ortaya çıkmıştır. Modell deneyi çar oluşturmaksızın hızlı bir şekilde tar ve bazı gazlara dönüşümün gerçekleştiği SKS koşullarında akçaagaç kalıntısı kullanarak gerçekleştirmiştir. Daha sonra biyokütlenin ısı dönüşümü için katalizörsüz ya da genellikle kullanılan maddenin bozulma sıcaklığını düşürmek amacıyla kullanılan katalizörle glikoz, selüloz, arıtma çamuru ve organik kalıntıların gazlaştırılması gibi pek çok uygulama SKS koşullarından yararlanmak için geliştirilmiştir. Üretilen gazların pek çok kullanım alanı mevcut olup, sıkıştırılmış H_2/CH_4 doğal gaz olarak kullanılabilir, sıkıştırılmış H_2 tek başına yakıt hücrelerinde kullanılabilir. Üretilen gaz, kimyasal üretiminde ya da sentez gazı olarak kullanılır. Geleneksel gazlaştırma yöntemleri ile kıyaslandığında, ıslak biyokütle ya da organik atık ile gerçekleştirilen SKS koşullarında gazlaştırmanın avantajları aşağıda verilmiştir:

- Biyokütlenin içerdiği su SKS koşullarında gazlaştırma işleminde çözücü olarak kullanılır ve kurutma basamağı gerektirmez.
- Su–gaz yer değiştirme reaksiyonu sonucunda hidrojen zengin ürün elde edilir. ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$)
- Reaksiyon ortamında suyun varlığı hidroliz reaksiyonlarını başlatır. Selülozun glikoz ve oligomerlerine hidrolizi, biyokütlenin polimerik yapısının hızlıca ayrışması bu duruma örnek verilebilir. Hidroliz ve ardışık reaksiyonlar ile oluşan ara ürünler sıcak sıkıştırılmış suda yüksek bir çözünürlük, homojen faz içerisinde süregelen çok çeşitli izomerizasyon, dehidratasyon, parçalanma ve yoğunlaşma reaksiyonları sonuç olarak da gaz ve tarlar oluşmaktadır. Homojen ortam çar oluşumunu azaltır ve reaktifliği artırır.

- Biyokütlenin tamamıyla gazlaşmasının temel engeli olan tar (genellikle furfural ve fenoller içerir) oluşumu önlenabilir. Bunu gerçekleştirmek için; sıcaklığı yükseltmek: sıcaklığı 700°C'nin üzerine yükseltmek tarın büyük bir kısmının (fakat tamamı değil) etkin bir şekilde gaza dönüşmesini sağlar. Bu amaçla katalizör kullanılmaktadır. Raney Nikel katalizörler kullanılarak odun gazlaştırıldığında, düşük organik karbon içeriğine sahip renksiz sulu bir faz elde edildiği görülmüştür.
- SKS koşullarında gazlaştırmada su sadece bir çözücü değil aynı zamanda H₂ oluşumunda için H atomları sağlayan bir reaktantdır, yani hidrojen oluşumuna direk katkıda bulunmaktadır.

SKS'nin çözücü olarak kullanılmasının dezavantajlarından biri, geleneksel yöntemlerin enerji ihtiyacından daha fazla enerji kullanarak, süperkritik koşullara ulaşmaktır. Bu konuda yapılan araştırmalarda, enerji tüketimi açısından farklı yöntemler kıyaslanmıştır ve elektrik üretimi için %40 üzerinde nem içeren biyokütle kullanıldığında en etkili yöntemin SKS koşullarında gazlaştırma olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, geleneksel yöntemlerden bir önemli farkı da ısınma süreci boyunca buhardaki faz değişiminden kaçınılması olasılığıdır.

Bunların yanı sıra, 600°C'lere kadar reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı büyük ölçüde geri kazanılabilir. Isı geri kazanımının yüksek verimi ve beslemenin hızlı ısınmasının çar ve tar oluşumunu önlemesi ısıtma kısmını tasarlarken göz önünde bulundurulması gereken parametrelerdir.

Biyokütleyi ayırtmak için kritik noktaya çok yakın kritik altı koşullardaki suyu kullanmak da mümkündür. Bu durumda alkali katalizörler kullanılması gereklidir ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak reaksiyon, sıvı ürün oluşumuna daha yatkın bir hale gelecektir (sıvılaştırma). CO₂, H₂, CH₄ ve CO içeren gaz ürün de daha az miktarda oluşacaktır. Düşük sıcaklıklarda biyokütle gazlaştırma reaksiyonunun avantajı işlemin gerçekleşmesi için gereken ısı enerjisini azaltmaktır ve katalizör reaksiyonun hızlı gerçekleşmesi için oldukça önemlidir. Eğer gazlar yerine sıvı yakıtlar üretilmeye çalışılıyorsa ve sonrasında amaç oksijeni uzaklaştırmaksa, oksijen dehidrasyon ile en hızlı şekilde su halinde uzaklaştırılır ya da dekarboksilasyon ile karbondioksit şeklinde uzaklaştırılır. Su da karbondioksit de tamamen oksitlendiğinden atık ısı değer yoktur bu yüzden su

ve karbondioksit ısı kaybı olmaksızın oksijeni uzaklaştırmak için ideal bileşiklerdir.

SKS koşullarında gazlaştırma yaşı biyokütlenin etkin termokimyasal gazlaştırılması için uygun bir yöntem olup 1970'lerden beri kullanılmasına rağmen büyük ölçekli uygulamalarda henüz kullanılmamıştır (Resende 2009).

2.1.1.8 Gliserolün buhar reformingi

Gliserol aşağıdaki reaksiyonlara göre buhar reformingi ile sentez gazlarına dönüşmektedir.



Bu işlem gliserolün H_2 ve CO 'e bozunması (2.16) ve su-gaz yer değiştirme denge reaksiyonları (2.17) şeklinde iki ayrı reaksiyon ile ifade edilir.



Genellikle buhar fazında, atmosferik basınçta ve 900°C 'ye kadar olan sıcaklıklarda katalizör ortamında gliserol buhar reformingi gerçekleşmektedir. Reaksiyonun endotermik olmasından dolayı yüksek dönüşüm elde etmek için yüksek sıcaklık sıcaklıklar, düşük basınç ve yüksek buhar:gliserol oranı gerekmektedir. APR ile kıyaslandığında, SR biyokütle çözeltisini buharlaştırmak için daha fazla enerji gerektirir. Genel dezavantajları bakımından, işlem sırasında açığa çıkan kirletici yan ürün içeriğinden dolayı SR APR'ye tercih edilebilir. Aslında, SR koşulları altında, metan ve ağır hidrokarbon ürünleri APR koşulları ile kıyaslandığında oldukça önemli bir miktarda azdır. Yüksek basınç gerektiren APR işleminin aksine reaksiyon atmosferik basınçta gerçekleşir. APR işleminin konsantre çözeltiler bakımından optimize edilmesi gerekmektedir. Pek çok metal katalizör incelendiğinde gliserol buhar reformingi için Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Co, ve

çoğunlukla Ni en bilinen katalizörlerdir. Pt C-C, O-H ve C-H bağlarının ayrılması ile yüksek aktivite ve seçiciliğe sahip olduğundan gliserol buhar reformasyonu için iyi bir adaydır. Öte yandan, farklı metallerin eklenmesi iyi bir aktivite ve yüksek H₂ seçiciliği sağlanmaktadır. Metal aktif siteler için pek çok durumda destek materyalinin katalitik sistem üzerine zarar verici etkisine bakılmaksızın hem asidik hem bazik çeşitli destek materyalleri gliserol buhar reforming için test edilmiştir. Gliserolden H₂ üretimi için aktif bir katalizörden C-C, O-H ve C-H bağlarının kırması ile alt katmanın ayrılmasını desteklemesi ve aynı zamanda su-gaz yer değiştirme reaksiyonu ile metali zehirleyen karbonmonoksiti elimine etmesi beklenir. Son olarak istenilen katalizör alkanları ya da daha fazla polar bileşiğin elde edilmesi amacıyla ne C-O ayrışmasını ne de CO ya da CO₂ hidrojenasyonunu desteklemelidir (Montini 2010).

3. KATALİZÖR

3.1. Katalizör Destek Malzemeleri

Destek malzemesi olarak en yaygın kullanılan malzemeler refrakter oksitleridir, çünkü metal oksitler yüksek erime sıcaklığına sahip olmalarının yanı sıra çok yüksek basınç ve sıcaklıkta da kararlıdırlar. Bir oksiti meydana getiren iyonlar erime sıcaklığının yaklaşık yarısına eşit olan Tamman sıcaklığı civarında hareketli hale gelir. Tüm oksitler yaklaşık 640°C ve üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilir.

Bazı oksitler kullanıldıkları koşullardaki faz değişimi olasılığından dolayı karmaşıktırlar. Bir takım oksitler geniş bir aralıkta kararlı olan ve kararlı olmayan, çeşitli fazlardan oluşabilirler. Sonuç olarak destek malzemesi olarak kullanılacak her malzemenin reaksiyonun gerçekleşeceği koşullardaki faz değişimi ile sinterlenmeyeceği ya da zarar görmeyeceğinden emin olunmalıdır. Hangi malzemenin (oksitler ya da diğer bileşikler) destek materyali olarak kullanılacağına karar vermek için bir diğer önemli parametre de katının yapısıdır. Destek materyalinin oldukça yüksek bir yüzey alanına sahip olması ve oldukça geniş ve düzgün şekilli gözeneklere sahip kullanılabilir gözenekli yapısı olması gerekir. Yüzey alanı hem malzemenin desteklenebilmesi için hem de kabul edilebilir bir katalitik aktiviteye sahip olması için önemlidir. Gözenekli yapı ise katalitik reaksiyonda yer alan moleküllerin gözeneler boyunca difüzlenerak aktif katalitik yüzeye yaklaşmalarına ve ürünlerin aynı şekilde gözeneklerden dışarı çıkmalarına olanak sağladığı için önemli bir parametredir. Yaygın olarak kullanılan bazı destek malzemelerinden olan alümina, silika, titanya, zirkonya ve karbon aşağıda incelenmiştir;

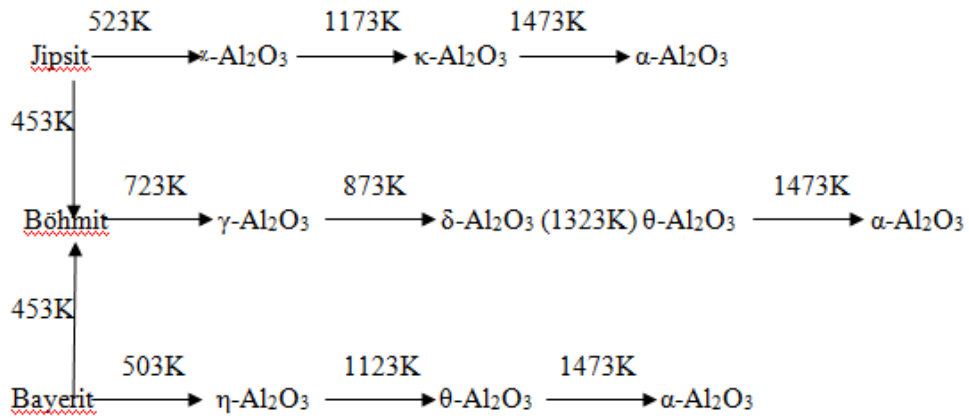
3.1.1. Alümina

Alümina heterojen katalizörlerin hazırlanmasında en yaygın olarak kullanılan destek malzemesidir. Bunun sebebi; diğerlerine göre ucuz olmasının yanı sıra, yüksek yüzey alanına ve ulaşılabilir gözenek yapısına sahip formda

kolayca hazırlanabilmesidir. Diğer yandan alümina inert olduğundan yüklenen materyallerle bileşik oluşturmaz.

Uygulamada, geçiş alüminaların asidik olması büyük önem taşımaktadır. Katalizör destek maddesi olarak kullanılan alüminanın hazırlama yöntemi, alüminyum metalini elde etmek için ergitilen alüminanın hazırlanması için de kullanılmaktadır. Alümina hazırlanmasında kullanılan ham madde boksittir.

Katalizör sentezinde kullanılacak alümina oldukça saf olmalıdır ve genellikle nitrat gibi saf tuz çözeltisiyle hazırlanır. Tuz çözeltisine alüminyumun hidroksitlerden biri (gidsit, bayerit, nordstrandit) veya oksihidroksitlerinden biri (bohemit veya diyaspor) şeklinde çökelti oluşturmaları için amonyak gibi bir alkali ile muamele edilir. Oluşacak yapı aslında çöktürmede kullanılan koşullara ve çökeltinin yaşlandırılmasına bağlıdır. Oksit ya da oksihidroksit dehidrasyonun gerçekleştirilmesi ve alümina oluşturulması için kalsine edilir. Kurutma ve kalınasyonun gerçekleştirildiği koşullar elde edilen alüminanın yapısının tanımlanmasında çok önemlidir. Ayrıca kalsinasyon sıcaklığının elde edilen katalizörün yüzey alanı ve yapısı üzerinde önemli bir etkisi vardır. Şekil 3.1’de kalsinasyon sıcaklığının alüminanın yapısına etkisi gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Hidroksit ya da oksihidroksitin oluşumu (Ross 2012).

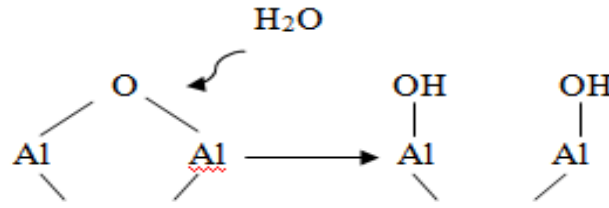
Şekilde görüldüğü gibi, hangi hidroksit ya da oksihidroksitin oluştuğu hazırlama koşullarına bağlıdır. Fakat istenilen ürün bir oksihidroksit olan γ - Al_2O_3 (bohemit), trihidratların biri hidrotermal işlemi ile oluşturulur ve 723 K civarında

kalsine edilir. Geçiş alüminası olarak adlandırılan γ - Al_2O_3 katalizör destek malzemesi olarak en çok kullanılan materyaldir, α - ve η - formları da kullanılır. Bu diğer iki formun daha yüksek sıcaklıklara kadar kararlı kalabilmesine rağmen sonuçlar γ - Al_2O_3 kullanılarak elde edilen sonuçlardan çok az farklılık göstermektedir.

Tüm geçiş alüminaları 873 K'in üzerinde diğer yapılara ve 1473 K civarında hepsi α - Al_2O_3 'ya dönüşür.

Dönüşümün bağıl hızı hazırlamada kullanılan prekürsörün kristallenme derecesine önemli ölçüde bağlıdır. Geçiş alüminaları deforme olmuş yalancı spinel yapıdayken, korundum fazı iyi kristallenmiş spinel yapıdadır. Geçiş alüminalarının kristal yapıları oktahedral veya tetrahedral olup hepsi, genellikle birkaç yüz m^2/g olan, yüksek yüzey alanına sahiptir ve 500°C 'nin üzerinde kullanılmayacak olan katalizörlerin sentezinde kullanılırlar. Hem prekürsörün bozunması sırasında hem de atmosferden gelen su ile etkileşimleri sonucu oluşan hidroksil gruplarının konsantrasyonu nedeniyle asidiktir.

Bu şekilde oluşan AlOH türleri Brönsted asidik karaktere sahiptir. Başka bir deyişle, bu türler protonların ayrışmasına ve bunun sonucu olarak da katı asitler gibi davranmasına sebep olurlar.



Şekil 3.2. AlOH türlerinin oluşumu

Şekil 3.2'de reaksiyonun prekürsörü olarak gösterilen dehidrasyona uğramış yüzey bir Lewis asittir. Eğer yüzey kalsinasyon sırasında tam olarak hidrasyona uğramamışsa ya da kısmen hidrasyona uğramışsa, yüzey Brönsted ve Lewis acid karakterlerinin karışımıdır. Bu asitlik alüminayı heterojen katalizör hazırlamada önemli bir destek malzemesi olarak ön plana çıkarır. Ayrıca katalitik bileşenin

adsorplanacağı siteler oluşturmalarını sağlar, asidik karakterde olan bu OH grupları elde edilen katalizörün katalitik davranışını da destekler.

γ - ve η - Al_2O_3 dışındaki alümina formları geçiş alüminalarına göre düşük yüzey alanları nedeniyle katalizör destek malzemesi olarak nadiren kullanılırlar. (yüksek sıcaklıklara maruz kalan katalizörlerde bu fazların oluşma ihtimali vardır, bu durum katalizörün deaktivasyonu ile sonuçlanır). Çok sert refrakter malzeme olan korundum düşük yüzey alanına sahip olup genellikle seramik uygulamalarında kullanılmasına rağmen yapının gözenekliliğini artıracığından dolayı bazı katalizörlerde matris olarak kullanılmıştır (Ross 2012).

3.1.2. Silika

Silika, cam ve seramiklerde kurutucu malzeme olarak, temizleme tozları ve diş macunlarında kullanılmasının yanı sıra katalizör destek maddesi olarak da kullanılır. Silikanın kurutucu malzeme ve destek malzemesi olarak tercih edilmesinin sebepleri yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmidir.

Katalizör destek maddesi olarak silika için iki önemli faktör vardır. Pozitif tarafı, silika ısınmayla faz değişimi göstermez sadece 987 K Tamman sıcaklığında sinterlenme riski taşır. Bu yüzden 700°C'ye kadar olan sıcaklıklardaki reaksiyonlarda silika destek malzemesi olarak kullanılabilir. Negatif tarafı ise silika inert bir katı değildir. Örneğin; yüksek sıcaklıklarda su buharıyla reaksiyona girerek uçucu hidrosilikat oluşturabilir. Bu sebepten buhar reformingi ya da bu gibi proseslerde kullanılamaz. Silika ayrıca alkali ve alkalın metallerle de reaksiyona girerek benzer silikatları oluşturur ve oluşan silikatlar taşınabilir olduğundan kullanılmaları tercih edilmez. Kullanılması durumunda pek çok gözenegin bloke olmasına da sebep olur (Ross 2012).

3.1.3. Silika-Alümina ve Zeolitler

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ silika ve alümina solüsyonlarının karıştırılması ile hazırlanan bir amorf oksit karışımıdır. Si^{+4} ve Al^{+3} iyonlarının merkeze daha yakın olmasından dolayı yüzeydeki OH bağları zayıftır ve $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bu nedenle olduğu

bileşenlerden daha asidiktir. Silika-alümina malzemeler kraking katalizörleri ya da asidik destek malzemeleri olarak kullanılırlar.

Zeolit malzemeler silika-alüminanın kristal modifikasyonlarıdır. Silika ve alümina jellerinin OH iyonları ve kristal çekirdekleri için uygun bir organik model bileşen (örneğin bir organik amin ya da alkil amonyum bileşiği) varlığında 10 atm basınçta 90°C ila 180°C arasında ısıtılarak gerçekleştirilen hidrotermal işleme hazırlanırlar. Hazırlanan ve karakterize edilen farklı yapıların büyük bir çoğunluğu geniş bir Si/Al oranı aralığında olup farklı gözenek geometrilerine ve boyutlarına sahiptir (Ross 2012).

3.1.4. Titanyumdioksit

Titanyumdioksit pek çok reaksiyonda destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yarı iletken özelliklerinden dolayı fotokatalitik proseslerde de kullanılmaktadır. TiO_2 'nin en yaygın olarak kullanıldığı alan boya pigmentleridir ve iki prosesle elde edilir: $TiOSO_4$ 'ün hidrolizi (Sülfat yöntemi) ya da $TiCl_4$ 'ün buhar fazı oksidasyonu (klorür yöntemi). Sülfat yöntemi yan ürün olarak çok miktarda saf olmayan konsantre sülfürik asit elde edildiğinden pek tercih edilmemektedir.

TiO_2 pek çok atomik yapıda bulunabilir: rutil, anataz, brokit. Anataz fazı destek materyali olarak daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır bu fazın tipik yüzey alanı $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Alümina ve silikayla kıyaslandığında düşük bir yüzey alanına sahiptir. 550°C civarında yüzey alanı azalır ve rutil fazına geçer. Bu da titanyumdioksidin bir destek malzemesi olarak kullanımı için düşük sıcaklık koşullarının uygun olduğunu ve bu yüzden de seçici katalitik indirgeme gibi reaksiyonlar için uygun olduğunu göstermektedir (Ross 2012).

3.1.5. Zirkonyumdioksit

Zirkonyumdioksit katalizör destek malzemesi olarak çok ilgi görmektedir çünkü silika alümina gibi geleneksel destek malzemelerine göre kimyasal olarak daha inörtlüdür ve ayrıca aktif faz için özel bir çekim göstermektedir ki bu da elde

edilen katalizörün aktivitesini ve seçiciliğini artırmaktadır. Zirkonyumdioksidin pek çok farklı fazı mevcuttur. Jel çöktürmesiyle kararlı olmayan tetragonal faz oluşturulur fakat oluşan katalizör yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon için kararlı değildir, 850°C civarına ısıtıldığında yüzey alanındaki azalış %97 civarındadır (Ross 2012).

3.1.6. Karbon

Karbon bilhassa organik reaksiyonlarda katalizör destek maddesi olarak kullanılır. Elde edilen katalizörler genellikle sıvı fazda gerçekleşen hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılır. Karbon destekli katalizörler sıvı fazda gerçekleşen reaksiyonlar için uygundur çünkü diğer destek malzemelerine göre sıvıyla daha az etkileşime girme eğilimindedirler. Reaktant moleküllerin fiziksel adsorpsiyonu için gözenek yapısına bakıldığında dar gözenekler görülmüştür. Bu gözenekler reaktantları aktif bölgeye (genellikle metal-mikro kristalitler) yaklaşmasını sağlar.

Destek malzemesi olarak kullanılan ‘aktif’ karbonlar genellikle odun, taş kömürü ve turba kömüründen elde edilmiştir. Hazırlama yönteminin bir sonucu olarak da (genellikle piroliz) elde edilen materyalin yüzeyi farklı oluşumları barındırmaktadır (karboksil, keto, hidroksil vb.). Oluşan tüm bu maddelerin konsantrasyonu hazırlama ve ön işlem koşullarına oldukça bağlıdır (Ross 2012).

3.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Katalizör hazırlama yöntemleri temel olarak iki basamaktan oluşur. Birincisi metal tuz bileşeninin boyutunu küçültülmesi, ikincisi ise desteklenmiş metal tuzunun metal ya da metal oksit formuna dönüştürülmesidir.

Birinci basamak emdirme, çözeltiden adsorpsiyon, birlikte çöktürme ya da birikim yöntemleri ile gerçekleştirilir. İkinci basamak kalsinasyon veya indirgeme ile gerçekleştirilir. Bu süreç ya inert bir atmosferde ya da oksijen veya hidrojen varlığında bir ısıtım işlemi uygulanarak gerçekleştirilmektedir. Hidrojen Aktif atmosfer olduğunda proses indirgeme olarak adlandırılır. Büyük ölçekte kalsinasyon/indirgeme büyük problemlere sebep olabilse de, genel olarak metaller

destek malzemesi yüzeyine bir kere bağlandıklarında dağılım dereceleri ve konumları bir sonraki ısıtma işlemde de sabit kalacaktır. Bir destek malzemesi üzerine katalitik olarak aktif elementi uygulamanın birincil amacı oldukça iyi dağılmış ve bununla birlikte aktif bileşenin kütle fonksiyonu olarak bakıldığında oldukça aktif formda katalizör elde etmektir. Desteklenmiş katalizörlerin bu özelliği diğer metal katalizörlere göre oldukça önemlidir çünkü bu durum metalin yığın metal sistemlere göre daha etkili kullanımına olanak sağlar. Öte yandan bazı katalizörler açısından destek materyali kullanımı öncelikte katalizörün kararlılığının artırılmasını amaçlar. Bu aktif madde ile destek malzemesi arasındaki uygun etkileşim ile sağlanır. Örneğin; desteklenmemiş bakır oksit çok aktif bir oksidasyon katalizörüdür fakat yüksek sıcaklıklardaki ısıtma kararsızlıktan zarar görür. Ancak bakır oksit yüksek yüzey alanlı alümina üzerine desteklenerek, ısıtma kararlılığı geliştirilebilir. Katalitik olarak aktif malzemenin destek malzemesi üzerine tutturulması için pek çok farklı yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler aşağıda açıklanmaktadır;

3.2.1. Emdirme

Emdirme, metal tuzu çözeltisi ile destek malzemesinin gözeneklerinin doldurulduğu ve çözücünün uzaklaştırılması ile desteklenmiş katalizör elde edilmesine dayanan bir katalizör hazırlama yöntemidir. Katalizör ya destek malzemesinin üzerine metal bileşeni çözeltisinin püskürtülmesi yöntemi ile ya da uygun metal tuzu çözeltisine destek malzemesinin eklenmesi ile hazırlanır. Bu şekilde yeterli miktarda aktif bileşen çözeltiden fazla miktarda kullanılmaksızın destek malzemesine tutturulabilir. Bu işlemi kurutma ve yüksek sıcaklıklarda tuzun ayrışması ile ısıtma bozunma ve indirgeme işlemleri takip eder. Bu yöntemde destek malzemesinin hem kimyasal hem de fiziksel özelliklerini anlamak ve emdirilen çözeltinin kimyasını anlamak elde edilen katalizörün fiziksel özelliklerini kontrol edebilmek açısından çok önemlidir. Karışık metal katalizörler hazırlanırken metal tuzunun emdirilmiş çözeltisi seçici olarak adsorblanmaz bu da karışık metal katalizörü içerisinde beklenmedik ve istenemeyen konsantrasyonlarda metaller elde edilmesine sebep olmaktadır. Bu teknik az

miktarda ve basit katalizörlerin hazırlanmasında sıkça kullanılan bir yöntemdir (Acres ve ark. 1981).

Emdirme yedi farklı yöntemle gerçekleştirilebilir.

- *Sıvıya daldırılarak ya da fazla miktarda çözelti eklenerek emdirme:* Fazla sıvı buharlaştırılarak uzaklaştırılır. Aktif materyalin depolanması nicel değildir. Depolanan miktar katı/sıvı oranına bağlıdır. Depolama yavaştır ve saatler hatta günler gerektirir. Bu yöntem aktif materyalin dağılımının iyi kontrol edilmesini sağlar ve iyi bir dağılım elde eldir. Yöntem optimum iyon/katı oranı sağlandığında en iyi şekilde sonuç verir.
- *Kuru emdirme ya da gözenek hacmi emdirmesi:* Gerekli miktarda bileşen destek materyalinin gözenek hacmine uygun hacimde eklenir. Bu yöntem yüzeyle zayıf etkileşime sahip bileşenlerin depolanması ve yüzeyde adsorpsiyon merkezlerinden fazla miktarda gerçekleştirilecek depolamalar için uygundur. Eğer yüzeyde adsorplanacak bileşen miktarı az ise gözeneklerin ağzında tutunmalar görülebilir. gözenek içerisinde tekrar dağılım çok yavaştır.
- *Islak başlanan emdirme:* Kuru emdirmeye benzeyen fakat çözelti hacminin empirik olarak katalizörün ıslak görünmeye başladığı hacme göre hesaplanması ile ayarlandığı yöntemdir. Kuru emdirmedeki diğer işlemler tamamıyla aynıdır.
- *Destek materyalinin yüzeyinde seçici reaksiyon ile depolama:* Taşıyıcı çözeltinin fazlasıyla belirli bir süre temasta bırakılır ve sonra sıvının fazlası uzaklaştırılır. (örneğin; daldırma uygulanarak) amaç yüzeyde kuvvetli bir bağ oluşturmaktır. Bu yöntem az kullanılır çünkü aktif malzemenin destek malzemesine aşılama ve demirlenme potansiyeli vardır.
- *Perkolasyon ile Emdirme:* Prekursorun iyon değişimi, emdirilmiş çözeltinin taşıyıcı yatağı boyunca perkolasyonu ile gerçekleşir. Bu yöntem ile fazla miktarda çözelti ile emdirme yöntemi arasında çok fazla benzerlik vardır. Bu yöntemin avantajı dengeye çabuk ulaşılmasıdır.

- *Birlikte emdirme:* İki ya da daha fazla aktif bileşen tek bir basamakta katılır. Bileşenin tek tip dağılmasını sağlamak bu yöntem ile oldukça zordur.
- *Ardışık Emdirme:* İki ya da daha fazla bileşen ardışık olarak katılır. Kurutma ve kalsinasyon genellikle emdirme basamakları arasında yer alır (Haber ve ark. 1995).

3.2.2. Çözeltiden Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, metal iyonları ya da metal tuzlarının destek maddesi üzerine aktif maddenin fizisorpsiyon ya da kimyasal bağlanma prosesleri ile çözeltiden seçici olarak ayrılmasıyla gerçekleşen bir yöntemdir. İyonlarının adsorpsiyon dayanımına bağlı olarak aktif materyalin katalizör parçacıkları üzerindeki dağılımı çeşitlilik gösterir ve kontrol edilebilir. Bu yöntem aktif fazların destek malzemesi üzerinde dağılımını büyük ölçüde kontrol etme olanağı sağladığından endüstriyel katalizörlerde sıkça kullanılmaktadır. Bazı sistemlerde aktif bileşen destek malzemesi üzerine sınırlı miktarda yüklenebilmektedir (Acres ve ark. 1981).

3.2.3. Birlikte Çöktürme

Metal iyonlarının destek materyali iyonları ile birlikte çöktürülmesi ile hazırlanan desteklenmiş katalizörler çok iyi karışmış katalizör ve destek materyali oluşturur. Bu tekniğe birlikte çöktürülmüş metal iyonları ve alümina iyonları ile elde edilen çöktürülmüş metal oksit içeren alümina jel örnek verilebilir. Bu çökelti kalsine edildiğinde yüzeye ve yığının içerisine dağılmış aktif bileşen ve ısıya dayanıklı bir destek malzemesi elde edilir. Ayrıca, çok bileşenli katalizörlerin hazırlanmasında, uygun olmayan koşullarda bileşenlerin farklı çözünürlükleri olduğundan heterojen dağılıma sahip bir katalizör elde etmek de mümkündür (Acres ve ark. 1981).

3.2.4. Depolama

Depolama desteklenmiş katalizörleri hazırlamada kullanılan yöntemlerden biridir ve aktif bileşenin destek malzemesi üzerine döşenmesi veya yerleştirilmesi ile gerçekleştirilir. Bu yöntem yoğunlaşmış metal buharının iyi karıştırılmış bir destek materyali üzerine püskürtülmesi ile gerçekleştirilir. Bu süreç yüksek vakum altında gerçekleştirildiğinden sadece model katalizörlerin hazırlanması için uygundur. Alternatif olarak, bu süreç sıvı faz içerisinde metal solüsyonunun süspanse haldeki destek materyali üzerine depolanması ile gerçekleştirilir (Acres ve ark. 1981).

3.2.5. Sol-Jel

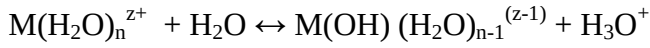
Metal alkoksit ile başlayan katalizör hazırlama yöntemidir. Organik bir ortam içerisindeki alkoksit öncelikle su eklenerek hidrolize edilir ve sonrasında hidroksilin ve/veya alkoksil gruplarının yoğunlaşması ile hidrolize olmuş alkoksitin polimerleşmesi gerçekleşir. Polimerleşme derecesi ve polimerik moleküllerin çapraz bağlanması uzadığında, tüm çözelti katılaşır ve katı jel oluşur. İnorganik polimerdeki dallanmanın boyutu ve derecesi ve çapraz bağlanmanın derecesi jelin gözenekliliği ve sonrasında yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu dağılımı ve kalsinasyondan sonra elde edilen ürünün ısı kararlılığı üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Genellikle jel yeterli dallanmaya ve çapraz bağlanmaya sahip polimerik zincir içermesi durumunda daha fazla boşluk alanına sahip olur ve yapısal olarak daha kararlı olur. Kalsinasyon sonucunda elde edilen oksit de çoğunlukla makro ve mezo gözenek yapısına sahiptir. Sol—gel

Eğer jel az dallanmaya ve çapraz bağlanmaya sahipse, boşluk alanı küçüktür ve yapısal olarak zayıftır. Bu yüzden kalsinasyondan sonra kolayca çöker. Sonuçta elde edilen oksit daha çok mikro gözeneklidir ve yüzey alanı düşüktür. Jeller ayrıca kararlı hale getirilmiş solüsyonlardan da elde edilebilir. Sıklıkla solüsyonlar küçük metal oksihidroksi parçacıklarının sulu çözelti ortamında kollidal toplanmasıyla kararlı hale gelir. Bu toplanma peptitleştirme ajanı ile kırılabilir. Parçacıklar arasındaki kontrollü hidroliz ve yoğunlaşma, toplanma ve

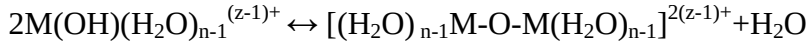
polimerik matrisdeki parçacıkların 3 boyutlu bağlanması ile jel oluşumuna olanak sağlar.

Hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonları aşağıda gösterilen şekilde ifade edilir; Sulu fazda;

Hidroliz;



Yoğunlaşma;



Yukarıdaki reaksiyonlarda sol jel kimyası özetlenmiştir. Bu reaksiyonlar tüm karışık reaksiyonları içermemektedir. Hidroliz ve yoğunlaşmanın bağlı hızları inorganik polimerin derecesini ve jel karışımı içerisindeki koloidal toplanmayı belirler. Genel olarak metal katyon monomerlerinin yüksek konsantrasyonda varlığında, eğer hidroliz yoğunlaşmaya göre yavaşsa, uzun oldukça dallanmış ve çapraz bağlı polimer zincirleri oluşur. Sonuç olarak elde edilen oksit makro gözeneklidir. Eğer yoğunlaşma ve hidroliz yakın hızlarda gerçekleşiyorsa, az dallanmış ve az çapraz bağlanmış kısa polimerik zincirler oluşur ve elde edilen oksit mikro gözeneklidir. Yoğunlaşmanın hidrolizden daha hızlı gerçekleştiği durumlarda ise, metal katyonlar birbirlerine sıkıca bağlanır ve oksihidroksit çökeltisi oluşur.

Hidroliz ve yoğunlaşma kimyasal reaksiyonlar olduğundan bağlı hızları pH, sıcaklık prekursor metal iyonunun doğası ve konsantrasyonu ve suyun konsantrasyonu gibi pek çok parametrenin fonksiyonudur. Buna ek olarak oluşan jel katı görünümünde olmasına rağmen, gözenekleri jelleşme ortamı içerir ve hidroliz ile yoğunlaşan katı tamamen kuruyana kadar devam eder. Kurduğunda ise sadece yoğunlaşma ve katı hale dönüşüm görülür. Yani, yaşlandırma, kurutma ve kalsinasyon koşulları (süre, sıcaklık, atmosfer) da dallanma ve çapraz bağlanma oluşumunu ve dolayısıyla sonuçta elde edilen katalizörü etkiler.

Jel oluşumu sırasında pH etkisi: Hem hidroliz hem de yoğunlaşma hızı çözeltilerin pH'ından etkilenir. Protonlanmış sulu metal katyonları arasındaki yük-yük itme nedeniyle asidik ortamda, yoğunlaşma hidrolize göre yavaştır. Oluşan jel zayıf çapraz bağlar içerir ve oluşan oksit düşük yüzey alanına sahiptir. pH arttığında ise, yoğunlaşma çapraz bağlanma derecesi ve jelin gözenekliliği artar. pH'ın daha da artması gözenek boyutunun artmasıyla sonuçlanır ama yüzey alanı daha fazla artıp artmayacağı kesin değildir. Zirkonyum propoksitin hidrolizi ile zirconya jel hazırlanmasında, karışımdaki asit konsantrasyonu yoğunlaşma hızını oldukça etkilemektedir. Zirkonyum propoksit su içerisinde hızlı bir şekilde hidrolize uğrar. Ortamda asit yoksa yoğunlaşma ve çökelti oluşumu hızlı gerçekleşir. Asidin eklenmesi ile parçacık büyüyüp güçlü bir çapraz bağlanma oluşturmada dallanmaya imkan sağladığı için yoğunlaşma yavaşlar ve hemen ardından kalsinasyon sonucunda geniş gözenek hacmi ve geniş yüzey alanına sahip oksit oluşur. Daha fazla asit eklendiğinde ise asit jelleşme zamanını daha da uzatır. Yoğunlaşma hızı düşük olduğundan jel az miktarda dallanmaya sahiptir ve kalsinasyon sırasında çökme olur dolayısıyla daha düşük yüzey alanı ve daha küçük gözenek hacmi elde edilir.

Prekursorun Etkisi: Organik ortam kullanılarak gerçekleştirilen tipik hazırlama yöntemlerinde, metal alkoksitler precursor olarak kullanılır. Alkoksit grubunun boyutu sterik ve indüktif etkilerle hidroliz ve yoğunlaşma hızlarını etkileyebilir. Örneğin; Zirkonyum isopropoksit, n-propoksit ya da n-butoksit kullanılarak zirkonyumdioksit hazırlanmasında, daha büyük alkil grubuna sahip prekurdan daha büyük ZrO_2 elde edilir.

Alkoksit ligandları, metal katyonlarını kararlı hale getiren ve aktivitelerini düşüren şelatlarla yer değiştirebilirler. Yani, şelatlaşma yoğunlaşma hızını düşürür ve daha yüksek hidroliz hızı sağlar. Böylece jel içerisinde daha büyük boşluklara ve sonuçta elde edilen oksitte daha geniş gözenek hacmine ulaşılır. Şelatlaşma çok bileşenli jel hazırlamada kısmen yararlıdır çünkü metal katyonların hidroliz hızları çok farklıdır. TiO_2-SiO_2 karışım jelinin hazırlanması buna bir örnek olabilir. Çok reaktif olan Ti iyonlarının şelatlaşması olmadan, Ti iyonları önce hidrolize olur ve bileşenlerin ayrımı ile sonuçlanan çökelti ya da koloidal solüsyon oluşur.

Titanyumun hidroliz hızı şelatlaşma ile büyük ölçüde azaltılabildiğinden, hem Ti hem de Si aynı hızda hidrolize ve yoğunlaşır. Homojen karıştırılmış jel oluşur. Yaygın olarak kullanılan şelatlaşma ajanları asetilaseton, 2-metil-2,4-pentandiol ve diğer dioller ile sitrik asittir. Farklı prekursorların bağlı reaktivitelerini kontrol etmek (özellikle yanlış eşleşmeyi minimize ederek) çok bileşenli örneklerde homojenliği modifiye etmek için (ya da karışma derecesini artırmak için) iyi bir yöntemdir. Reaktiviteyi eşleştirmek için daha iri alkoksi gruplarının prekursor olarak kullanılması, daha az reaktif olan prekursorun ön hidrolizi ve farklı reaksiyon sıcaklığı kullanılması gibi başka yöntemler de mevcuttur. Ayrıca prekursorların doğasına ek olarak, reaksiyon karışımındaki mevcut diğer bileşenler de jelin doğasını etkileyebilir. Örneğin; $TiO_2-Al_2O_3$ karışımı hazırlanırken jel karışımına amonyum karbonat eklediğinde elde edilen oksidin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapının arttığı görülmüştür.

Son olarak prekursorlar alkoksitlerden farklı şekilde, solüsyonun ön oluşumu olarak, sol jel yöntemiyle elde edilmiş farklı özelliklere sahip oksitler üretilmesinde kullanılabilir. Alkoksitlerden ve solüsyonlardan hazırlanmış farklı zirkonyumdioksit numunelerinin karşılaştırılması bu duruma örnek olarak verilebilir.

Yaşlandırma: Sıvı karışımı jel şeklinde katılaştıktan sonra, jel yaşlanmaya bırakılır. Bu süreç boyunca, hidroliz, alkoliz ve yoğunlaşmanın devam ettiği görülür. Yaşlandırmanın elde edilen oksitin özelliklerine etkisi çalışma koşullarındaki pH, sıcaklık, prekursor ve su konsantrasyonu gibi değişkenlere bağlıdır. Pek çok durumda, yaşlandırma çapraz bağlanma ve karışımın viskozitesi ile jelin sertliğini artırır. Eğer yaşlandırma karıştırılarak gerçekleştirilirse jel büyük parçalara ayrılır ve topaklaşma artar.

Kurutma: Kurutma sırasında, jelin gözenekleri içerisine sıkışan çözücü uzaklaştırılır. Çözücü buharlaştırıldığında, gözenek içerisinde bir sıvı-buhar ara fazı oluşur ve bunla birlikte yüzey gerilimi gözenegın katı duvarlarını sıkıştırır. Farklı boyutlardaki gözeneklerin oluşmasına sebebiyet veren kapiler basıncın düşmesiyle birlikte kurutma sırasında gözenek yapısı çöker. Öte yandan gözenek hacmini ve boyutunu aynı tutmak amacıyla, uniform gözenekli jeller hazırlamak için yüzey geriliminin azaltılması ya da sıvı buhar ara yüzeyinin süper kritik

kurutma ile ayrılması gibi çeşitli teknikler uygulanmıştır. Baz katalizörlü jelleştirmede, gözenek sıvılarının yüzey gerilimindeki bir artış, kurutulmuş örneğin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutunda lineer bir azalmaya neden olur. Asit katalizörlü jellerde ise daha düşük çapraz bağlanma yoğunluğu nedeniyle yüzey gerilimindeki artış toplam yüzey alanı ve gözenek hacmini azaltırken, mikro gözenek yüzey alanı ve gözenek hacmini artırır.

Yaygın olarak kullanılan kurutma yöntemleri aşağıda verilmektedir.

- Düşük basınç ve sıcaklıkta su/alkol çözücüsünün uzaklaştırılması:

Bu yöntemle elde edilen materyal xerojel olarak adlandırılır ve elde edilen oksit genellikle mikro gözenekli yapıya sahip olmasına rağmen yüzey alanı yüksektir.

- Kurutmadan önce düşük yüzey gerilimine sahip aprotik bir çözücü ile su/alkol çözücüsünü yer değiştirmek:

Bu yöntem ile elde edilen oksit birinci maddede belirtilen yöntem ile elde edilene göre daha geniş gözenek hacmine sahiptir fakat bu yöntem yöntem zor ve verimsizdir.

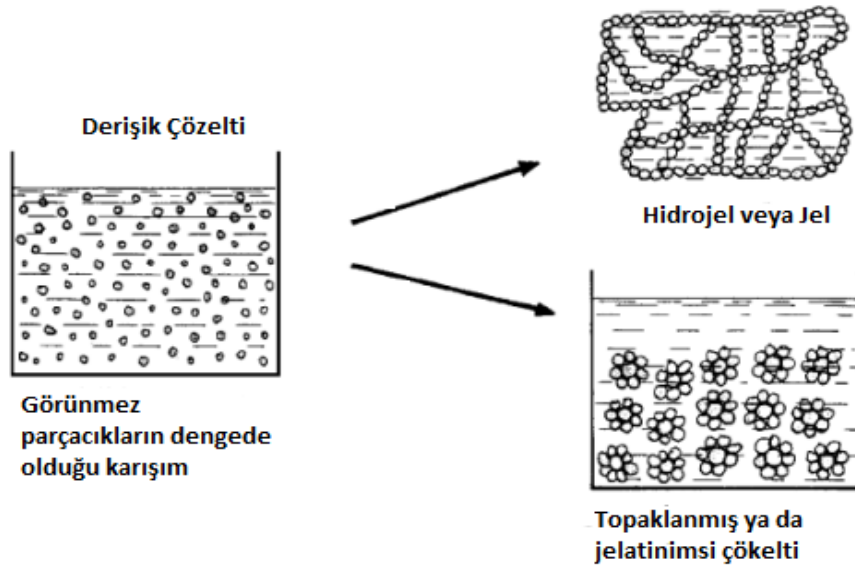
- Süper kritik koşullarda çözücünün uzaklaştırılması:

Buhar-sıvı ara yüzü süper kritik koşullarda ortadan kaybolur ve gözenekleri çökertecek yüzey gerilimi ortadan kalkar. Böylece katının geniş gözenek hacmi ve çapı korunur. Bu yöntemle elde edilen katı arojel olarak adlandırılır. Bu yöntemde kurutma sıcaklığı ve basıncı çözücünün kritik sıcaklık ve basıncından yüksek olmalıdır. En çok kullanılan çözücü olan alkollerde bu sıcaklık ve basınç çok yüksektir.

- Çözücünün CO₂ ile yer değiştirilmesi:

Bu yöntemde, öncelikle buhar-sıvı ara yüzü çözücünün süper kritik CO₂ ile karıştırılmasıyla yok edilir. Yani bu yöntem sadece birbiri içinde karışabilir çözücüler için uygundur. CO₂'in kritik basınç ve sıcaklığı alkollerinkinden çok daha düşük olduğundan bu yöntemin kullanılması diğer yöntemlere göre daha güvenlidir. Bu yöntemle hazırlanan numuneler de yine arojel olarak adlandırılır. Arojel örnekleri xerojel örneklerine göre daha geniş gözenek hacmine sahiptir ve düşük sıcaklıkta hazırlanan arojeller (süper kritik CO₂) yüksek sıcaklıkta sentezlenenlere göre (süper kritik alkol) daha yüksek yüzey alanına sahiptir (Kung ve Edmond 1996).

Farklı kurutma yöntemleri aynı zamanda elde edilen katının kristallliği ve kristal fazını da etkiler. Ayrıca, süper kritik koşullarda kurutmada bile sıcaklığın kendisi oldukça önemli bir parametredir. Örneğin; titanya–silikanın ve süper kritik CO₂ kullanılarak kurutulan titanya aerojellerin hazırlanmasında daha yüksek sıcaklıklarda kurutma titanyanın kristallenmesini artırır. Yani jelin kurutma sırasında da statik bir haldedir. Kurutma yaşlandırma sürecinin bir parçasıdır (Campanati ve ark. 2003).



Şekil 3.3 Jel oluşumu (Richardson 1928)

Jel Oluşumu ve Buna Bağlı İşlemler: Çözeltiden başlayarak jel veya katı benzeri maddeler oluşturulan, başlangıç çözeltisindeki tüm aktif bileşeni muhafaza eden, çözücünün ve reaksiyon yan ürünleri buharlaşma ya da süblimleşme ile uzaklaştırılmaktadır (Şekil 3.3). Bu jeller daha sonra bozunur veya genellikle oksitler olmak üzere başka bir yapıya dönüşür.

Jel pek çok farklı yöntemle elde edilebilir;

- Kimyasal reaksiyonlar, örneğin; üç boyutlu polimerin alkoksit hidrolizi ile oluşturulması (sol-jel işlemi) ve daha genel olarak polimerizasyonla (molibdat gibi bir iyonun),
- Kompleks oluşturma, örneğin sitrik asit gibi bir asit alkolü ile,
- Dondurarak kurutma,

- Jelleştirme ya da pıhtılaştırma ajanı eklenmesi (hidroksimetil selüloz vb.)

Bu işlemlerin temel prensibi, homojen çözelti içindeki tüm aktif bileşenleri bir arada tutmaktır. Jel ya da katı benzeri madde ayrılma gösterdiğinde, sentez zorlaşır çünkü difüzyon büyük ölçüde kısıtlanır.

Kalsinasyon: Katalizör sentezinde en önemli adımlardan biri kalsinasyon basamağıdır. Bu işlemin temel amaçları;

- Kimyasal suyu uzaklaştırmak,
- Gözenek boyutu ve dağılımını değiştirmek,
- Aktif fazların oluşumunu sağlamak,
- Yüzeyi iyileştirmek,
- Mekanik özellikleri geliştirmek,

Şeklinde sıralanır (Richardson 1928).

3.3. Katalizör Tasarım Parametreleri

Katalizör tasarım amaçlarından ilki katalizör performans parametrelerini katalizör yapısının fiziksel penceresinden ifade edebilmektir. Farklı performans parametreleri farklı yapısal özellikleri doğurabilir ve bu yüzden genellikle bazı özelliklerden ödün vermek gereklidir. Örneğin; endüstriyel uygulamalar için geliştirilen katalizörün kararlılığı için başlangıçtaki katalizör aktivitesi feda edilebilir. Böylece başlangıç aktivitesi sonrasında hızlı bir şekilde düşeceğinden, düşük başlangıç aktivitesine rağmen daha uzun ömürlü bir katalizör tercih edilir (Acres ve ark. 1981).

3.3.1. Aktivite

Genellikle aktivite, dispersiyon ve aktif katalitik malzemenin ulaşılabilirliği maksimum olduğunda artar. Aktivite açısından bakıldığında ideal olan, katalizör malzemesinin oldukça iyi dağılmış ve destek malzemesinin dış yüzeyine yoğunlaşmış olmasıdır. Yüksek konsantrasyonlu aktif malzeme dağılması zorlaşır (Acres ve ark. 1981).

3.3.2. Kararlılık

Kararlılık aktivitenin zamanla kaybı olarak tanımlanabilir. Bu durum 4 ana sebepten bir ya da birkaçından kaynaklanabilir; aktif yüzeyin uçucu olmayan reaksiyon yan ürünleri tarafından kirlenmesi, aktif fazdaki sinterlenme ya da kristal büyümesi, aktif yüzeyin beslemedeki safsızlıklarla zehirlenmesi ve destek malzemesi gözenek yapısının tıkanıklığı. Katalizör kullanımı sırasında sinterlenme eğer katalizör son kullanımına uygun şekilde tasarlandıysa önemli bir problem değildir, fakat katalizörün hazırlanması aktivasyonu ve indirgemesi sırasında emdirilmiş metal destek malzemesi yüzeyine bağlanmaması durumunda önemli bir problemdir. Ayrıca katalizör rejenerasyonu sırasında uygulanan farklı koşullar altında da önemli bir faktör haline gelebilir. Reaksiyon yan ürünleri tarafından aktif yüzeyin tıkanması ve aktif bileşenlerin seçici zehirlenmesi karşılaşılan önemli problemlerdir.

Ayrıca destek materyali gözenek yapısı tıkanıklığı gözenek boyutu dağılımına oldukça bağlıdır. Normalde küçük ve büyük gözeneklerin dengeli dağılması gerekir. Öncelikle aktif bileşenin optimum dağılımını sağlamak için; reaktant taşınımına çözüm bulmak ve daha sonra geniş yüzey sağlamak gereklidir. Öte yandan küçük gözeneklerin daha çabuk tıkanması beklenirken, ZSM 5 tip zeolitlerin bu durum için istisna oluşturdukları yapılan araştırmalarda görülmüştür. Bu durumda yapı normalde gözenek tıkanmasına sebep olan ajanlardan olan yüksek molekül ağırlığına sahip uçucu olmayan yan ürünlerin geçişini önleyecek kadar küçüktür. Ayrıca bu yapıda gözenek hacmi reaktantların ve ürünlerin aktif sitelere taşınımına izin verecek kadar yeterli büyüklüktedir (Acres ve ark. 1981).

3.3.3. Seçicilik

Seçicilik bir kimyasal reaksiyonda elde edilmek istenilen ürünün istenmeyen ürünlere oranı olarak tanımlanır. Katalizör seçiciliği fiziksel ya da kimyasal nedenlerden ötürü değişebilir. Ardışık reaksiyonlar için gözenek yapısı

boyunca difüzyon ve kütle transferi ana ürünlerin oluşmasındaki seçiciliği belirgin miktarda sınırlandırır. Aktif bileşenlerin dağılımı ve gözenek boyutu dağılımı büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca aktif bileşenin kimyasal aktivitesindeki değişiklikler seçiciliği yükseltebilir. Genel olarak bu özellik çok bileşenli katalizörlerin kullanılması durumundan etkilenebilir. Bu durumun tipik örneği; asit fonksiyonu ile birleştirilmiş hidrojenasyon reaksiyonlarında çok fonksiyonlu katalizörler kullanıldığında seçiciliğin artmasıdır (Acres ve ark. 1981).

3.3.4. Yenilenebilirlik (Rejenerasyon)

Genellikle hava ortamında kalsinasyon ve bazı durumlarda aktif bileşenin tekrar dağıtılması gibi basamakları içeren yenilenebilirlik, katalizörün yeniden aktivasyonu olarak tanımlanır.

Genellikle pek çok metal oksidasyon koşulları altında sinterlenir ve bazı durumlarda destek malzemesi içerisinde çözünmesi ve reaksiyon sisteminden ayrılması mümkündür.

Aktivite, kararlılık ve seçicilik aktif bileşenlerin doğru dağılımı ve yerleşmesine bağlıdır (Acres ve ark. 1981).

3.4. Katalizör Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

Katalitik özellikler yüzeyin kompozisyonuna ve yapısına bağlıdır. Yüzeydeki metalin ya da güçlendiricilerin (örneğin: demir ya da potasyum) neler olduğunu bilmek yeterli değildir. Metal yüzeyindeki kusurlar gibi gerçek yapıyı bilmek ve güçlendiricilerin yüzeyde nerelerde olduğunu bilmek de önemlidir. Katalizör karakterizasyonundaki esas amaç reaksiyon koşullarında ya da dışında yüzeyi atom-atom incelemektir. Karakterizasyonun temel amacı moleküler boyutta aktif yüzeyle ilgili bilgi elde etmektir. Yüzey spektroskopilerinin uygun kombinasyonu ile atomik boyutta istenen karakterizasyon elde edilebilmektedir (Balıkcı 2007).

3.4.1. Fourier-transform infrared spektroskopisi

Elektromagnetik spektrumun infrared bölgesinde ayrı vibrasyonel ve rotasyonel enerji boyutlarında moleküller arasında geçiş meydana gelmektedir. Uygulanan infrared spektroskopisinin temel prensibi; belirli frekansta radyasyonun neden olduğu zemin hali ve molekülün ilk vibrasyonel hali arasındaki geçiş durumunda adsorpsiyon bandı üretmektir. Beer's Kanunu olarak da bilinen temel eşitlik bir sayıda ve çeşitte molekülün dalga boyunda absorpsiyonunu, örnekle etkileşiminden önce ve sonra ölçülen infrared radyasyonun ışın şiddeti olarak ifade etmektedir (Eşitlik 3.1).

$$A \log\{I_0 / I\} = \epsilon.b.c \quad 3.1$$

Burada:

I_0 = gelen radyasyon

I = geçen radyasyon

A =absorbans

ϵ = adsorptivite

b = iç (dahili) hücre yoğunluğu

c = absorplanan bileşenin konsantrasyonu

Infrared vibrasyonel spektrumdan görünenler (Pik frekansları, integre edilmiş şiddetleri ve band genişlikleri) kalitatif ve kantitatif olarak kimyasal kısımların ve fonksiyonel grupların belirlenmesine olanak sağlamaktadır. Özellikle pik frekansı bilinmeyen kimyasal bileşenlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Çünkü adsorpsiyon frekansı her molekülün doğal vibrasyonel frekanslarına, adsorpsiyon şiddeti ise infrared foton enerjisinin moleküle transferine bağlıdır. Infrared adsorpsiyon seçme kuralı'na göre moleküler vibrasyonun molekülün dipol momentinde değişime neden olduğu zaman gerçekleşmektedir. Dönen molekülün infrared radyasyonu adsorplanması için

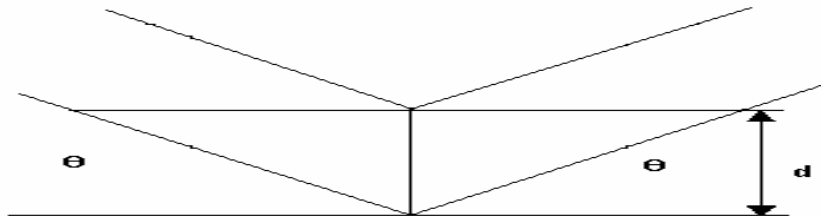
sürekli dipol momente sahip olması gerekmektedir. İnfrared absorpsiyon bandının şiddeti dipol momentin değişiminin karesi ile orantılıdır (Balıkçı 2007).

3.4.2. X-Işını kırınım diffraktometresi

X-Işını dalga boyları angstrom boyutundadır, katının içine girebilir ve iç yapıyı ölçmek için çok uygundur. XRD, yığın faz yapısını belirlemek, yığın fazdaki dönüşüm kinetiğini incelemek ve parçacık boyutunu belirlemek için kullanılmaktadır. Tekniğin en önemli özelliği yerinde uygulanabilir olmasıdır. Bu metotta X-ışınlarının minarelin kristal örgülerindeki kırınımından yararlanılır. Kristal malzemeden 5-6 mg toz örnek alınarak bir cam üzerindeki yarığa yönlendirilerek yerleştirilir. Hazırlanan numunenin üzerine monokromatik X-ışını gönderilir. Toz örnek bir eksen etrafında dönerek X-ışınlarının çeşitli kristal örgü düzlemlerinde yansıması sağlanır. Gelen X-ışınları örgü düzlemi ile θ açısını yapar ve aynı açıyı meydana getirerek yansır. Yansıma açısı (θ) ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında aşağıdaki eşitliğe uyan matematiksel bir bağıntı vardır. Bu bağıntı Eşitlik 3.2’de gösterilmiştir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ (Bragg yasası)} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikten yararlanılarak, her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve d değeri olarak isimlendirilen kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler (katmanlar arası uzaklık) bulunur (Şekil 3.3). Bir kristaldeki her d değeri 2θ açısı ile bağlantılı olarak pik verir ve çok sayıda d uzaklığı için, bir kristal örgü “ d değeri serisi” ile karakterize edilir (Balıkçı 2007).



Şekil 3.3. Kristal örgü düzenlemelerine Bragg Yasası’ nın uygulanması

3.4.3. Taramalı elektron mikroskopisi

Elektron mikroskopisi yüzey topoğrafyasını, yüzeyin kimyasal kompozisyonunu, faz geçişlerini, yabancı maddelerin tortulaşmasını belirlemek için kullanılmaktadır. Belirli bileşenlerin (metal/destek katalizördeki metal parçacıkları) yerleşmeleri ve boyut dağılımı ile ilgili bilgi sağlamaktadır. Endüstriyel katalizörler taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) ile incelenmektedir. Elektron mikroskopisi çalışmalarında katının yüzey yapısı ölçüm için gerekli koşullar olan vakum, elektron bombardımanı ve ısıtma altında değişebilmektedir. Taramalı elektron mikroskopisinde örneğin yüzeyi 5-20 nm odaklanmış elektron ışını ile nokta nokta taranmaktadır. Elektron ışını ve katı örnek arasındaki etkileşmeler uygun dedektör kullanılarak görüntü üretmek için kullanılmaktadır. SEM incelemeleri için örneğin yüzeyi elektrik iletkenliği özelliğine sahip olmak zorundadır. Bu nedenle iletken olmayan katılar elektrikselsel iletken tabaka ile (vakumla altın kaplanması) kaplanmaktadır. Emisyon çalışma moduna ek olarak, taramalı elektron mikroskopları farklı çalışma modlarında yürütülebilmektedir (örneğin; geçirme/gönderme modu). Geçirme modundaki katı örnek yeterince ince (<100 nm) olmalıdır ve katıda elektron ışınlarının olduğu yerde değişik sinyaller ölçülmelidir (Balıkçı 2007).

3.4.4. Geçirimli elektron mikroskopisi

Elektron mikroskopisi desteklenmiş partiküllerin şeklini ve boyutunu belirlemede oldukça doğru sonuçlar veren bir tekniktir. Aynı zamanda katının bileşimi ve partiküllerin iç yapısı ile ilgili de bilgi sağlamaktadır. Geçirimli elektron mikroskopisinde (TEM) geçen ve saçılan elektronlar kullanılmaktadır. TEM’ de yüksek enerjili ve yüksek şiddetli elektron ışını paralel ışınlar üretmek için yoğunlaştırıcıdan geçmektedir. Geçen elektronlar örneğin kütlesini iki-boyutlu göstermektedir. Bu iki boyutlu gösterim daha sonra elektron optiklerinde büyütülmekte ve parlak alanlı görüntü olarak adlandırılmaktadır. Kara alanlı

görüntü saçılan elektron ışınlarından elde edilmektedir. TEM cihazı 100-200 keV elektron, 10^{-6} mbar vakum, 0,5 nm çözünürlük ve 3×10^5 den 10^6 ya kadar büyütme koşullarında çalışmaktadır. Taramalı elektron mikroskobunun ışın yolu optikal mikroskobununkine benzemektedir. Yüksek-enerji öncelikli elektronlar (100 keV -1 MeV arasında uygulanan) ve katı örnek arasındaki güçlü etkileşmeden dolayı TEM incelemeleri için örnek kalınlığı 100-500 nm arasında olmalıdır. Bu aralık içindeki maksimum kalınlık katı örneğe ve elektron ışını enerjisine bağlıdır. TEM analizi katalizörlerde boyut dağılımı ve destek/metal katalizörlerde metal parçacıkların yerleşiminin belirlenmesinde kullanılmaktadır. (Balıkçı 2007).

3.4.5. Fiziksel adsorpsiyon ile yüzey alanının belirlenmesi

Adsorpsiyon yöntemi çoğunlukla yüzey alanını ölçmek için kullanılmaktadır. Adsorplanan moleküller ya da atomlarla katı yüzeyi arasındaki etkileşme cinsine bağlı olarak fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark ortaya çıkmaktadır. Katının yüzey alanını ölçmek için fiziksel adsorpsiyon yöntemi kullanılmaktadır ama katının belirli bileşenlerle yüzeyinin kaplanma oranı sadece kimyasal adsorpsiyon yöntemi ile ölçülmektedir. Fiziksel adsorpsiyonla katının toplam yüzey alanının ölçülmesi tek sıra adsorbent ile katının yüzeyinin kaplanması için gerekli olan gaz moleküllerinin sayısının belirlenmesidir. Eğer tek bir molekül tarafından kaplanan alan biliniyorsa, katının yüzey alanı volumetrik ya da gravimetrik olarak ölçülen adsorplanan gaz moleküllerinin sayısından hesaplanmaktadır. Gazın katı yüzeyinde adsorpsiyonu bir izoterm ile karakterize edilmektedir. İzoterm, dengede katı yüzeyinde adsorplanan gaz moleküllerini sıcaklığa ya da basınca bağlı olarak göstermektedir (Balıkçı 2007).

3.4.6. Termogravimetrik analiz

TGA numune kütlesinin, numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçümüdür. Numune genel olarak sabit sıcaklık değerinde ısıtılır ya da sabit bir

sıcaklıkta tutulur. TGA kontrollü örnekle doğrusal olmayan sıcaklık programları da kullanılabilir. Sıcaklık programı seçimi numune hakkında istenen bilgiye dayalıdır. Ayrıca TGA deneylerinde atmosfer, reaktif, inert ya da oksit olabilmesinden dolayı çok önemli bir işleve sahiptir.

Termogravimetrik Analiz (TGA) Alternatif olarak, TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler de kütle değişimini gösterir. Bu eğrilere DTG eğrileri adi verilir. TGA ölçümünün sonunda kütlenin ya da % kütlenin zamana ya da sıcaklığa karşı grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir. Kütle değişikliği numunenin birkaç farklı yoldan malzeme kaybıyla ya da onu saran ortamla reaksiyona girmesiyle oluşur. Bu oluşumda TGA eğrilerinde bir adım şeklinde ya da DTG eğrilerinde bir doruk noktası şeklinde oluşur.

TGA eğrilerinde adımları oluşturan kütle kaybının birçok farklı nedeni olabilir. Örneğin: uçucu bileşenlerin buharlaşması; kuruma, gaz emilimi ya da buharlaşması, hava ya da oksijen ortamında metalin oksitlenmesi inert gaz bulunan ortamlarda termal bozunma, organik bileşikler, heterojen kimyasal reaksiyonlar ferromanyetik malzemeler; (sıcaklıkla bazı malzemelerin manyetik özelliklerin değişimi) başlıca nedenlerdir (Anonim 2010).

3.4.7. X-Ray fotoelektron spektroskopisi

X-Ray fotoelektron spektroskopisi veya kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) katı materyallerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için yaygın olarak kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir.

Yüzey karakterizasyonlarında kullanılan X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da adlandırılır.

- XPS ile katı yüzeylerdeki birkaç nanometre kalınlığındaki filmlerin,
- Yüzeydeki atomik bileşimin % dağılımı,
- Yüzeydeki Atomik bileşimin stokiyometrik oranları,
- Yüzeyin atomik bileşimindeki değişim miktarı ve
- Kaplama kalınlığı hakkında bilgi alınabilir.

Bu teknikte ölçülecek numuneye, vakum ortamında monoenerjili X-ışınları gönderilerek uyarılması sağlanır. Bunun sonucunda örneğin yüzeyinden saçılan elektronların kinetik enerjileri bir elektron spektrometresi yardımıyla ölçülerek örnek hakkında nitel ve nicel analizler yapılır.

XPS ile nitel analizde, ölçülen bağlanma enerji değerleri ve kimyasal kayma değerleri kullanılır. Bu yöntem ile H ve He dışındaki tüm elementlerin nitel analizi yapılabilir. Örneğe gönderilen X-ışınları birkaç 100 nm derinliğe ulaşabilmesine rağmen, örnekten fırlatılan elektronlar sadece 5 nm kadar yol alabildiklerinden, yüzeye sadece birkaç nm kadar yakın olan tabakaların nitel analizi mümkün olmaktadır. XPS yöntemi katı hal fiziği, metalürji, malzeme bilimi ve jeokimya alanında geniş uygulama alanına sahiptir (Anonim 2011).

3.4.8. Sıcaklık programlı indirgeme spektroskopisi

TPR çalışması ile katalizörün tamamının indirgenmesi için gerekli olan sıcaklık belirlenmektedir. Hidrojeni emdirme işleminden sonra kalan fazlar hakkında bilgi elde edilmektedir. TPR çalışmasından indirgenme aktivasyon enerjisi ve indirgenme mekanizması ile ilgili bilgi elde edilmektedir (Balıkcı 2007).

3.4.9. X ışınları floresans spektroskopisi

X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi elementel kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. X-ışınları Floresans Spektrometresi ile

- Si, Al, Ti, Mn, Mg gibi ana element oksitleri yüzde (%) ağırlık cinsinden (MnO, MgO ...)
- Rb, Ba, Sr ... gibi eser elementleri,
- Cr, Ni, Co, Cu ve Zn gibi geçiş elementlerini,
- La, Ce, Pr, Nd ..gibi nadir toprak elementlerinin ppm düzeyinde analiz edilir.

Atom numarası 9 ile 92 arasında olan elementlerin kantitatif analizini yapar. Atom numarası 9'un altında olan elementleri inceleyemez. Kimyasal bağ derecesinde yeterince hassas değildir.

XRF çalışma prensibi; temel olarak eğer atom yüksek enerjili bir X-ışını fotonu düşürülecek olursa atomdan fotoelektronlar kopartılacaktır. Bu koşulda atomun yörüngelerinde bir ya da daha fazla elektron boşlukları oluşacak ve kararsız olan atom dış yörüngelerdeki elektronların boşlukları doldurması ile kararlı duruma gelecektir. Fakat her bir elektron boşluğu doldurmada atom orbital enerji farkı ile orantılı bir foton yayınlıyacaktır. Bu karakteristik foton enerjileri algılanarak kimyasal kompozisyon nitel ve nicel olarak hesaplanabilir (Anonim 2013).

3.5. Gliserolün Gazlaştırılması ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Dou ve arkadaşları Ni-Cu-Al bazlı katalizörlerin birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmesi ve gliserolden hidrojen üretimindeki aktiviteleri üzerine çalışmışlardır. Reaksiyonlar sürekli akışlı sabit yataklı reaktörde atmosferik basınç altında 500-600°C'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar fazla su varlığında önemli ölçüde hidrojen üretildiğini ve CH₄ ile CO oluşumunun ihmal edilebilir olduğunu göstermiştir. Karbon kalıntısının oluşması ile katalizörün deaktive olduğu gözlenmiştir (Dou ve ark. 2014a).

Thyssen ve arkadaşları La₂O₃-SiO₂ destek malzemesi üzerine emdirme yöntemi ile Ni yükleyerek katalizör sentezmişler ve gliserolün buhar reforminginde test etmişlerdir. Katalitik testler sabit yataklı reaktörde 150 mg katalizör eşliğinde 600°C sıcaklıkta, 3:1 su:gliserol oranında gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen reaksiyonlar, destek materyalindeki La₂O₃ miktarı arttıkça katalizör üzerindeki karbon birikmesi azalmıştır. Bu durum La₂O₃ üzerine CO₂'in adsorblanmasıyla La karbonat oluşumuyla ilişkilendirilmiştir (Thyssen ve ark. 2013).

Sanchez ve Comelli hidrojen elde etmek amacıyla gliserolün buhar reformingi üzerinde çalışmışlardır. Çalışmalar %5,1 (a/a) Ni emdirilmiş Al₂O₃ katalizörler kullanılarak 700°C sıcaklıkta, atmosferik basınçta ve 3:1 su:gliserol

oranında 12 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Katalizör deaktivasyonunu incelemek amacıyla reaksiyon bir döngü halinde tekrarlanmıştır. Reaksiyon döngüleri arasında, rejenerasyon işlemi He/Hava karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taze katalizör kullanıldığında ana ürünün hidrojen olduğu ve bir miktar CO ve CH₄ elde edildiği gözlemlenmiştir. Reaksiyon boyunca katalizörlerde karbon birikmesi gerçekleştiğinden hidrojen miktarı azalmakta ve CO ile CH₄ miktarı artmaktadır (Sanchez ve Comelli 2012).

Wang ve arkadaşları birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ni-Cu-Al, Ni-Cu-Mg, Ni-Mg katalizörlerinin gliserolden H₂ üretimindeki etkinliğini incelemişlerdir. Katalitik testler sürekli akışlı sabit yataklı reaktörde atmosferik basınçta ve 450 ile 650°C arasında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar gliserol dönüşümünün ve H₂ üretiminin sıcaklıkla arttığını göstermiştir. 650°C’de %29,2 NiO, %31,1 CuO, %39,7 Al₂O₃ içeren Ni-Cu-Al katalizörü en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiştir ve H₂ seçiciliği %92,2 olup gliserol dönüşümü %90,9 olarak belirlenmiştir (Wang ve ark. 2013).

Gliserol buhar reformingi Sanchez ve Comelli tarafından 4Ni/Al₂O₃, 4Co-4Ni/Al₂O₃, ve 12Co-4Ni/Al₂O₃ katalizörleri eşliğinde 300, 500, 700C sıcaklıkta 1 atmosfer basınçta 6:1 su:gliserol oranı ile 0,17 mL/dak gliserol çözeltisi besleme hızı ile ve 8 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Elde edilen gaz ürün karışımında ana bileşen olarak H₂ ve küçük miktarlarda da CO₂, CO ve CH₄ görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda Co H₂ üretimini ve istenmeyen CO₂ oluşumunu artırırken, CH₄ oluşumu yüksek sıcaklıklarda gözlemlenmiştir. Yüksek Co yüklemesi düşük sıcaklıklarda H₂ üretimini destekler fakat bu yüksek sıcaklıklarda görülmez (Sanchez ve Comelli 2014).

Seung-hoon ve arkadaşları γ -Al₂O₃ üzerine Ni yüklenmiş küresel katalizörler eşliğinde sabit yataklı reaktörde biyo gliserolün buhar reformingi ile hidrojen üretimi üzerine çalışmışlardır. Bu amaçla farklı katalizörler kuru emdirme yöntemi ile hazırlanmış ve farklı sıcaklıklarda (750–950°C) alkalın promotör (K, Ca, Sr) varlığında veya promotör olmaksızın kalsine edilmiştir. Bu çalışmada Ni/ γ -Al₂O₃ katalizörlerinin yüksek gliserol dönüşümü ve hidrojen seçiciliği gösterdiği görülmüştür fakat katalizörler üzerinde karbon oluşumundan dolayı katalizör deaktive olmuştur. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen

katalizörlerde gliserol dönüşümü ve hidrojen seçiciliği değişmeksizin karbon oluşumunun yavaşladığı görülmüştür. Alkalın promotörlerin eklenmesi ile gliserol dönüşümünde az miktarda düşüş olmuştur ama karbon oluşumu da azalmıştır ve katalizörün uzun vadede kararlılığı artmıştır (Seung-hoon ve ark. 2014).

Gliserol reformingi ile hidrojen üretimi ile ilgili detaylı termodinamik ve deneysel çalışmalar Chen ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada sıcaklık, basınç, su:gliserol besleme oranı, beslenen reaktantların inert gaza oranı ve besleme gazı hızı (alıkonma zaman) etkisi incelenmiştir. Deneyler pilot ölçekli bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar termodinamik ve deneysel verilerin birbiriyle uyumlu olduğunu göstermiştir. Ölçülen hidrojen üretimi termodinamik olarak tahmin edilenin bir miktar altında olduğu belirlenmiştir. Bu durumun sebebi Buhar dönüşümünün tam olarak tamamlanmamış olmasıdır. Yüksek sıcaklık, düşük basınç, beslenen reaktantların inert gaza oranının düşük olması ve düşük gaz akış hızı gliserolün buhar reforming reaksiyonu ile hidrojen üretimi için istenilen parametrelerdir. Fakat su:gliserol oranı için optimum değer 9,0 olarak belirlenmiştir. Gliserol dönüşümü su:gliserol oranına önemli ölçüde bağlı bir fonksiyon iken diğer parametrelerin değişiminden fazla etkilenmemektedir (Chen ve ark. 2011).

Wang ve arkadaşları Ni–Mg–Al katalizörü kullanılarak gliserolün katalitik buhar reformingi ile hidrojen üretimi üzerine çalışmışlardır. Testler sabit yataklı reaktör kullanılarak 450-650°C aralığında atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Ni–Mg–Al katalizörü pH artırılarak birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Elde ettikleri sonuçlara göre 450-650°C aralığında sıcaklık artışıyla birlikte gliserol dönüşümü ve hidrojen seçiciliği de artmıştır. Ürün içerisindeki CH₄ ve CO ihmal edilebilir düzeydedir. Düşük sıcaklıklarda karbon oluşumu oldukça büyük bir problem olmuştur. En iyi katalitik aktiviteye 650°C sıcaklıkta %24,1 (a/a) NiO, %26,1 (a/a) MgO ve %48,9 (a/a) Al₂O₃ içeren katalizör kullanılarak ulaşılmıştır ve H₂ seçiciliği %78,5 bulunmuştur ve %88,0'ın üzerinde gliserol dönüşümü elde edilmiştir (Wang ve ark. 2013b).

Cheng ve arkadaşları 10-mm çapında sabit yataklı reaktörde Ni/Al₂O₃ katalizörü eşliğinde geniş bir buhar karbon oranı aralığında (1.1≤STCR≤4.0) 723K ile 823K sıcaklık aralığında gliserol buhar reformasyonu çalışmışlardır.

Üründe H_2 , CO_2 ve CO olduğunu ve $H_2:CO_2$ oranının yaklaşık 2,15 iken $H_2:CO$ oranının besleme kompozisyonuna bağlı olarak 6,0 ila 16,0 aralığında değiştiğini gözlemlemişlerdir (Cheng ve ark. 2011).

Nichele ve arkadaşları Ni katalizörlerin gliserolden buhar reformingi ile hidrojen üretimdeki aktivitesi üzerine çalışmışlardır. Ayrıca destek materyalinin (TiO_2 , SBA-15 ve ZrO_2) Ni katalizörlerin katalitik performansı üzerine etkisi incelenerek destek materyalinin aktivite üzerinde önemli bir etkisi olduğu tespit edilmiştir. En iyi aktivite sonuçlarına Ni/ ZrO_2 katalizörü kullanılarak ulaşılmıştır. 20 saat süresince gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda ~%72 gliserol dönüşümü ve ~%65 H_2 verimi elde edilmiştir. Ni/ ZrO_2 katalizörünün düşük sıcaklıklarda daha aktif olduğu fakat daha az kararlı olduğu görülmüştür. Deneysel sonuçlar incelendiğinde destek materyalinin özelliklerinin aktif fazın kararlılığını etkilediği gözlemlenmiştir. Gliserol buhar reformingi reaksiyonlarında metal aktif fazı ile destek materyali arasındaki güçlü etkileşimin kararlılığı, aktiviteyi ve seçiciliği artırdığı tespit edilmiştir (Nichele ve ark. 2012).

Chirag ve arkadaşları çalışmalarında zirkonya ve ceryumdioksit destekli Ni bazlı katalizörlerin gliserolün buhar reformingi ile hidrojen üretimine odaklanmışlardır. Katalizörler ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Borsaal reaktörde $700^\circ C$ 'de gerçekleştirilen reaksiyon için katalizörlerin hidrojen verimi, seçiciliği ve gliserol dönüşümü incelenmiştir. Ni/ CeO_2 ve Ni- ZrO_2/CeO_2 katalizörleri için benzer koşullarda yapılan reaksiyonlar sonucunda ZrO_2 ile modifiye edilmiş katalizör ile neredeyse %100 gliserol dönüşümü gerçekleştirildiği ve daha yüksek hidrojen verimi elde edildiği görülmüştür. Bunun yanı sıra CH_4 seçiciliğinin de ZrO_2 ile modifiye edilmiş katalizörde daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum ZrO_2 'nin metanlaşma reaksiyonunu baskılayarak H_2 seçiciliğini artırdığını göstermektedir. Katalizör ZrO_2 ile modifiye edildiğinde gerçekleşen performans artışı, CeO_2 destek materyalinin ZrO_2 eklenmesi ile daha kristalin bir hale gelmesi ve dolayısıyla metal dağılımını artırması ile açıklanabilir. Ayrıca sıcaklık, boşluk hızı ve beslemedeki gliserol konsantrasyonu gibi proses değişkenlerinin ürün dağılımı ve gliserol dönüşümü üzerine etkisi incelenmiştir. Yüksek sıcaklık, yüksek boşluk hızı ve beslemedeki

düşük gliserol su oranı ile daha yüksek hidrojen verimi ve gliserol dönüşümü elde edildiği görülmüştür (Dave ve Pant 2011).

Ebshish ve arkadaşları gliserolün katalitik buhar reforming reaksiyonu ile hidrojen üretimi üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada alümina kuru jel üzerine desteklenmiş %10 Ni içeren katalizörler kullanılmıştır. Nikel alümina kuru jel üzerine farklı sıcaklıklarda (700°C, 800°C, 900°C ve 1000°C) emdirilmiştir. Tüm aktivite testleri 600°C’de atmosferik basınçta 1:6 gliserol:su oranı ile gerçekleştirilmiş ve %100 gliserol dönüşümü sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlar destek materyaline uygulanan işlemin sıcaklığı arttıkça hidrojen üretiminin arttığını göstermiştir. En yüksek hidrojen miktarına 1000°C’de kuru jel alüminaya %10 Ni yüklenen katalizör kullanılarak ulaşılmıştır (Ebshish ve ark. 2012).

3.6. Glikozun Süperkritik Su Koşullarında Gazlaştırılması ile İlgili Çalışmalar

Yanık ve arkadaşları seçilen üç biyokütleyi (pamuk sapı, mısır koçanı ve deri atığı) kullanarak katalizör tipinin hidrotermal gazlaştırma üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Katalizör olarak K_2CO_3 , Trona ($NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$), kırmızı çamur (Fe oksit içeren Al üretimi atığı) ve raney Ni kullanılmıştır. Gazlaştırma deneyleri 500°C’de kesikli autoklave reaktörde gerçekleştirilmiştir. Gazlaştırma üzerindeki katalizör etkisinin biyokütle tipine göre farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Katalizörler su-gaz yer değiştirme reaksiyonunu destekleyerek hidrojen verimini önemli ölçüde artırmıştır. Trona’nın gazlaştırma aktivitesi K_2CO_3 ile benzer bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar demir bazlı katalizörlerin de gazlaştırmada etkin olabileceğini göstermiştir. Sonuç olarak biyokütlenin süperkritik su koşullarında gazlaştırılması ile H_2 üretimi için kırmızı çamur ve tronanın alkali katalizörler kadar etkili olabileceği sonucuna varılmıştır (Yanık ve ark. 2008).

Azadi ve arkadaşları kesikli mikro-reaktör ile destekli ya da desteksiz katalizörler kullanarak (Raney-nikel, Raney-kobalt, Raney-bakır, karbon destekli Ru, ve alümina-destekli Ru) glikozun kritik su koşullarında gazlaştırılması üzerine çalışmışlardır. Reaksiyon sıcaklığı ve basıncı sırasıyla 340–380°C ve 150–250

bardır. Reaksiyon sıcaklığı, süre ve katalizör yükleme miktarının gaz kompozisyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar glikoz dönüşümünün sıcaklığa duyarlı olduğunu fakat katalizör yükleme miktarı ile önemli ölçüde değişmediğini göstermiştir. Katalizörlerin aktivitelerinin Raney-nikel 4200 > Raney-nikel 3202 > alümina-destekli Ru ve karbon destekli Ru > Raney-bakır > Raney-kobalt şeklinde sıralandığı görülmüştür (Azadi ve arkadaşları 2010).

Yoshida ve arkadaşları, lignin selüloz ve bunların karışımını Ni katalizör varlığında 673 K ve 25 MPa süperkritik su koşullarında gazlaştırılması üzerine çalışmışlardır. Beslemede yumuşak kereste lignini kullanıldığında gazlaştırma etkinliği oldukça düşüktür fakat katalizör miktarı artırıldığında bir artış görülmüştür. Bu durumun selüloz ve yumuşak kereste lignini arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluşan tarlı bileşenlerin katalizörü deaktive etmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Sert kereste ve çimen lignininin daha kolay gazlaştırıldığı gözlemlenmiştir (Yoshida ve ark. 2004).

Lu ve arkadaşları farklı destek malzemeleri ($\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) kullanarak iki basamaklı emdirme yöntemi ile Ni bazı katalizörler sentezlemişler ve bu katalizörlerin 673 K ve 23,5 MPa'da glikozun süperkritik su ortamında gazlaştırılması işlemindeki aktivitelerini test etmişlerdir. Yeni ve kullanılmış katalizörler XRD (X ışınları difraktometresi), SEM-EDX (Taramalı elektron mikroskobu- enerji dağılımlı X ışını), BET (BrunauerEmmettTeller) yüzey alanı ölçümü, XPS (X ışınları fotoelektron spektroskopisi) ve TGA termogravimetrik analiz cihazı ile karakterize edilmiştir. Lu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada destek materyalinin hidrojen üretimine etkisini incelemişlerdir. Sonuçlar hidrojen veriminin $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ şeklinde H_2 seçiciliğinin ise $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ şeklinde sıralandığını göstermektedir (Lu ve ark. 2014).

Zhang ve arkadaşları 4 geçiş metali (Ni, Ru, Cu and Co) ve çeşitli promotörler (Na, K, Mg, veya Ru vb.) içeren 17 farklı heterojen katalizörü farklı destek materyalleri ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 ve aktif karbon (AC)), kullanarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen katalizörler glikozun süperkritik su ortamında gazlaştırılması işleminde test edilmiş ve katalitik aktivite ile kararlılık yönünden

incelenmiştir. Deneysel 600°C’de ve 24 MPa’da sürekli akışlı tübüler reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. γ -Al₂O₃ üzerinde desteklenen Ni (metal formunda) ve Ru (hem metal hem oksit formunda) oldukça yüksek aktivite ve hidrojen seçiciliği göstermiştir. Ni₂₀/ γ -Al₂O₃ (20(a/a)% Ni içeren γ -Al₂O₃) katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda 38,4 mol/kg glikoz H₂ verimi elde edilmiştir. Bu değer katalizörsüz gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen değer (1,8 mol/kg glikoz) yaklaşık 20 katıdır. Co ve Cu içeren katalizörlerin glikozun süperkritik su koşullarında gazlaştırılması reaksiyonunda çok etkin olmadığı görülmüştür. Destek materyalinin aktivite üzerindeki etkisi incelendiğinde γ -Al₂O₃ > ZrO₂ > AC şeklinde bir sıralama gözlenmiştir (Zhang ve ark. 2011).

Li ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Cu, Co ve Sn ile modifiye edilmiş alümina destekli Ni katalizörlerin glikozun süperkritik su ortamında gazlaştırılmasında aktivitesini incelemişlerdir. Bimetalik Ni-M (M= Cu, Co ve Sn) katalizörleri birlikte emdirme yöntemi ile hazırlanmış ve %9,09 (a/a) besleme konsantrasyonu ile 673 K’de autoclave reaktörde test edilmiştir. XRD, XRF, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, SEM ve TGA analizleri ile katalizörler karakterize edilmiştir. Deneysel sonuçlara göre hidrojen verimi Ni-Cu/Al₂O₃ > Ni/ γ Al₂O₃ > Ni-Co/ γ Al₂O₃ > Ni-Sn/ γ Al₂O₃ şeklinde sıralanmaktadır. Sonuçlar Cu eklenerek Ni katalizörlerinin süperkritik su gazlaştırma işlemindeki metan reforming reaksiyonunda katalitik aktivitelerinin geliştirildiğini göstermektedir (Li ve ark. 2011).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde kullanılan kimyasal maddeler, cihazlar ve deneysel yöntemler verilmektedir.

4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

4.1.1. Kimyasal maddeler

Paladyum(II) nitrat dihidrat	Fluka
Nikel (II) asetat tetrahidrat	Sigma Aldrich
Nikel (II) nitrat hekzahidrat	Sigma Aldrich
Aluminyum isopropoksit	Sigma Aldrich
Zirconyum (IV) oksinitrat hidrat	Sigma Aldrich
Lantanyum (III) nitrat	Alfa Aesar
D-(+)-Glikoz monohidrat	Sigma Aldrich
Olivin	Ilarduya
Sepiolit	Eskişehir Çevresinden Temin Edilen Beta-Sepiolit
Gliserol	Sigma Aldrich
Glikoz	Sigma Aldrich
2-Propanol	Merck
Saf Kuru Hava	% 98 saflıkta
Argon	Yüksek saflıkta

4.1.2. Kullanılan Cihazlar

Hassas Terazî	Ohaus EP214C
Karıştırıcı ısıtıcı	Heidolph MR 3001 K
Etüv	Ecocell

Tüp Fırın	Protherm PTF12/150/450
XRD Cihazı	Rigaku Rint 2200
XRF Cihazı	Rigaku ZSX Primus
BET Cihazı	Autosorb 1-C/MS
SEM Cihazı	Zeiss EVO 50 VP
XPS Cihazı	SPECS-Phoibos 150 1D-DLD
Yüksek Sıcaklık-Basınç Reaktör Sistemi (500°C-5000 psia)	Parr 4543
Yüksek Sıcaklık-Basınç Reaktör Sistemi (700°C-7000 psia)	Autoclave Engineering
Mikroaktivite Reaktör Sistemi	PID Engineering
Mikro Gaz Kromatografisi	SRA Instruments T-3000
Mikro Gaz Kromatografisi	Jas Micro GC 3000
Gaz Kromatografi Cihazı	Agilent GC 7890A
Termogravimetrik Analiz Cihazı	Netzsch STA 409 PG

Mikroaktivite reaktör sistemi: Bu sistemde laboratuvar ölçekli katalitik reaksiyonlar gerçekleştirilmekte ve otomatik olarak kontrol edilmektedir. Bu sistemin ana ünitesi, besleme ve reaksiyon kısmından oluşmaktadır. Ana ünite borusal reaktör ve ısıtıcıdan oluşmaktadır. Maksimum çalışma sıcaklığı 1000°C'dir. Sistem 6 adet vana ve gaz-sıvı ayırıcı içermekte olup sistemin tamamı 316 paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Besleme kısmı ise sıvı ve gaz akış kontrolörleri, basınçölçerden oluşmaktadır. Reaktör kısmı AISI 316L çelikten yapılmış olup, fırın içerisine yerleştirilmiş ve ısıtıcı olarak izole edilmiştir. Fırın elektrik konveksiyonla ısınmakta ve bir fan aracılığı ile ısı eşit şekilde sistem içerisine dağılmaktadır. Sistemin sıcaklığı kabinin merkezine yerleştirilmiş bir ısıtıcı çift aracılığıyla ölçülmektedir. Önerilen maksimum çalışma sıcaklığı 190°C'dir. Bu sıcaklık ve basınçta çalışılması sisteme beslenen suyun tamamen buhar halinde olması için yeterlidir. Fırının gücü 660 W'dır ve 1120°C sıcaklığa kadar çıkabilmektedir. Seramik fiber fırın alümina silikat cam fiber ve silikon oksitten oluşan içi boş bir silindir şeklindeki iki bloktan oluşmaktadır. Silindir içerisindeki

boşlukta etkin ısı aktarımı sağlanması için refrakter malzeme ile kaplı mikro reaktör bulunmaktadır. Sıvı kabinin üst kısmından sisteme girer ve bir bobinden geçerek buharlaştırılır ve gaz fazına geçer. Çıkışta ise ürün kabinin çıkışına doğru gider ve gaz sıvı ayırıcıda ürünler ayrılır. Sistemin kontrolü içerisindeki sürücülerle Process @ yazılımı aracılığıyla gerçekleştirilir.

Parr Reaktör Sistemi: Reaktör, gaz-sıvı ayırıcı ve kontrolör olmak üzere üç ana kısımdan oluşmaktadır. Ayrıca sistemde karıştırıcı, karıştırıcı motoru, basınç ölçer ve ısı çifti bulunmaktadır. Reaktör 500 mL hacminde, paslanmaz çelik malzemeden yapılmış olup 500°C sıcaklık ve 5000 psi basınca dayanıklıdır.

Autoclave Reaktör Sistemi: Sistem Inconel 625 malzemeden yapılmış 200 mL hacimli 700 °C sıcaklık ve 35 MPa basınca dayanıklıdır. Sistemin ana bileşenleri reaktör, ısı değiştirici, karşı basınç regülatörü, yoğunlaştırucu, gazı-sıvı ayırıcı, akış ölçer, kütleli akış ölçer ve kontrolördür. Reaktör refrakter malzeme ile kaplanmış fırın içerisine yerleştirilmiştir. Sistemin kontrolü Sentinel kontrolör sistemi aracılığıyla gerçekleştirilmektedir.

4.2. Yöntem

Bu bölümde glikoz ve gliserolün TGA analizleri, katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu, gliserolün buhar reformingi ve glikozun süperkritik su koşullarında gazlaştırılması yöntemleri verilmektedir.

4.2.1. Glikoz ve gliserolün TGA analizleri

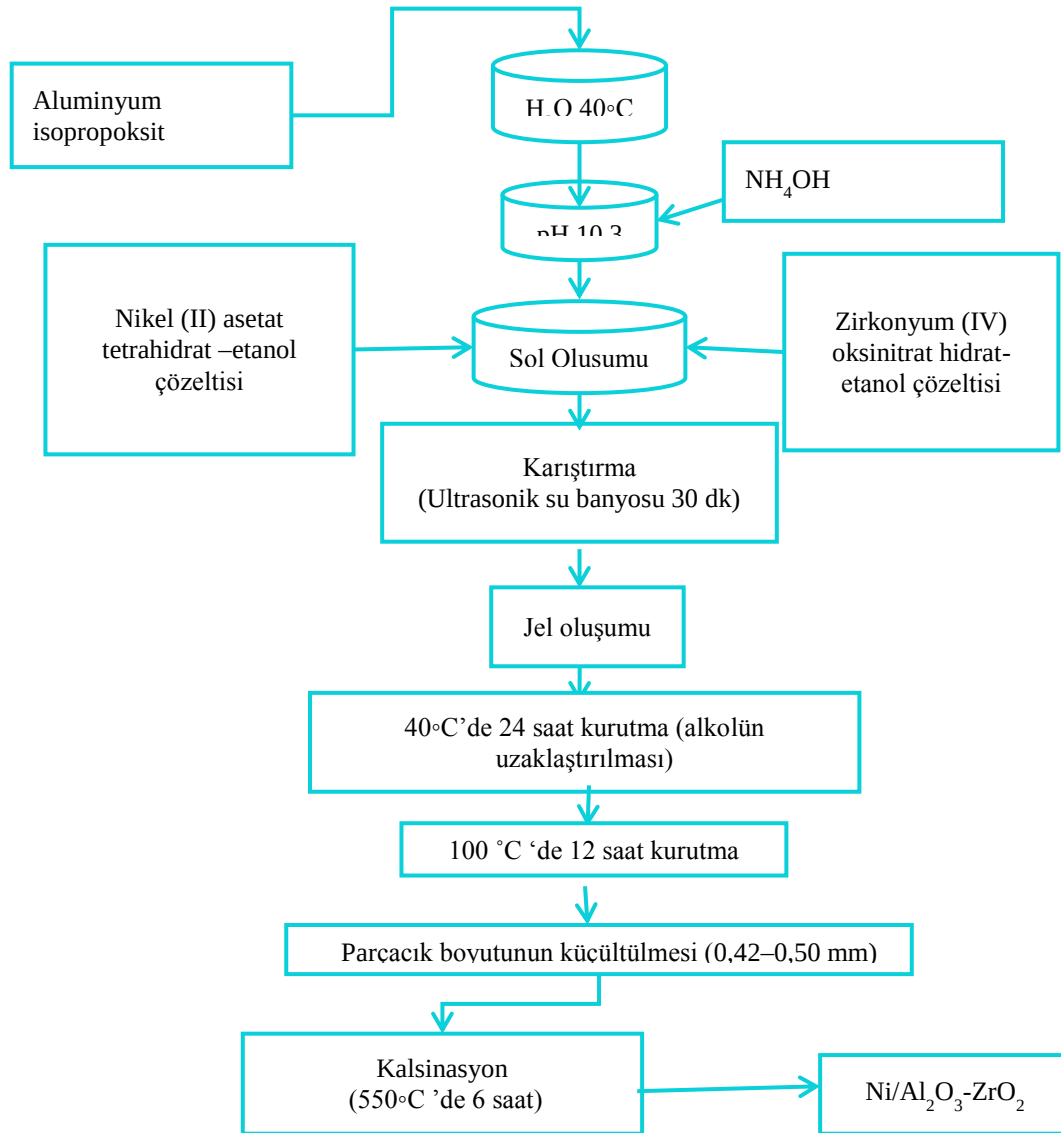
Ham madde olarak buhar reforming reaksiyonu için gliserol ve süperkritik su ortamında gazlaştırma reaksiyonu için ise glikoz kullanılmıştır. Glikoz ve gliserol için TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak katalizördeki ağırlık kaybı Netzsch STA 409 PG model bir TGA ile belirlenmiştir. TGA ölçümleri 10 °C/dk ısıtma hızında kuru hava akımı altında 900 °C sıcaklığa kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.2. Katalizör sentezi

Bu kısımda sol-jel yöntemi ile hazırlanan Ni/Al₂O₃-ZrO₂ katalizörünün ve bu katalizörün emdirme yöntemi ile modifiye edilmesi ile elde edilen Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂ katalizörlerinin ve emdirme yöntemi ile hazırlanan Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörünün sentez basamakları verilmektedir. Ayrıca, olivin ve sepiolit doğal materyalleri kullanılarak emdirme yöntemi ile Ni/Olivin ve Ni/Sepiolit katalizörlerinin sentez basamakları verilmektedir.

4.2.1.1 Ni/Al₂O₃- ZrO₂ katalizörünün sentezi

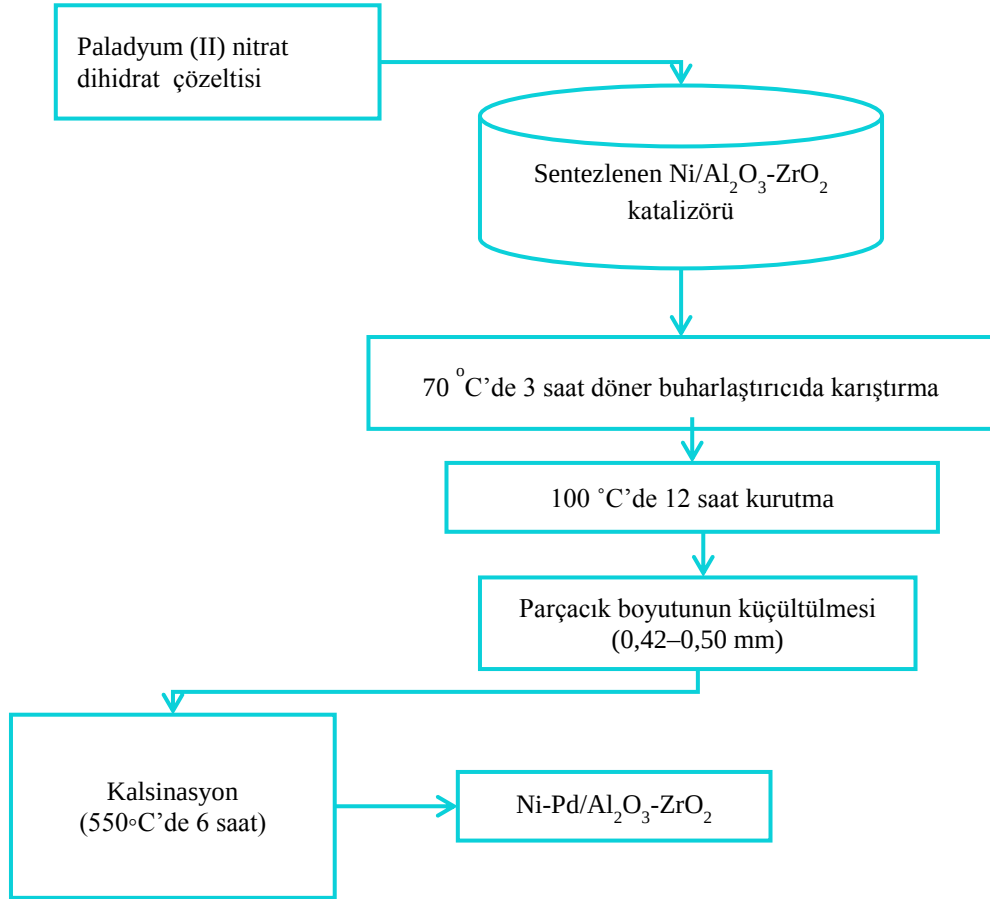
Öncelikle alüminyum isopropoksit (AIP) [OCH (CH₃)₂]₃ 40°C’de H₂O/AIP=100 molar oranı ile 2 saat süresince hidrolize edilmiştir. Daha sonra çözeltiye NH₄OH eklenerek peptitleşme işlemi gerçekleştirilmiş olup çözeltinin pH’ı 10,3’e ayarlanmıştır. Sonrasında, nikel (II) asetat tetrahidrat ve zirkonyum (IV) oksinitrat hidrat tuzları yüksek saflıkta etanolde çözülerek farklı iki çözelti hazırlanmıştır. Bu tuz çözeltileri 40°C’de AIP’den türetilmiş sol çözeltisine eklenmiş ve karıştırılmıştır. Bu basamaktan sonra, elde edilen sol ultrasonik su banyosunda 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen karışım 40°C’de 24 saat süresince bekletildikten sonra 100°C’de 12 saat etüvde kurutulmuştur. Hazırlanan katalizör 550°C’de 2°C/dakika ısıtma hızı ile tüp fırın içerisinde 2 L dk⁻¹ gkat⁻¹ hava akışı altında 6 saat süre ile kalsine edilmiştir. Şekil 4.1’de sol-jel yöntemi için izlenen yol özetlenmektedir.



Şekil 4.1. Sol-jel yöntemi ile katalizör sentezi akış diyagramı

4.2.1.2 Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂ katalizörünün sentezi

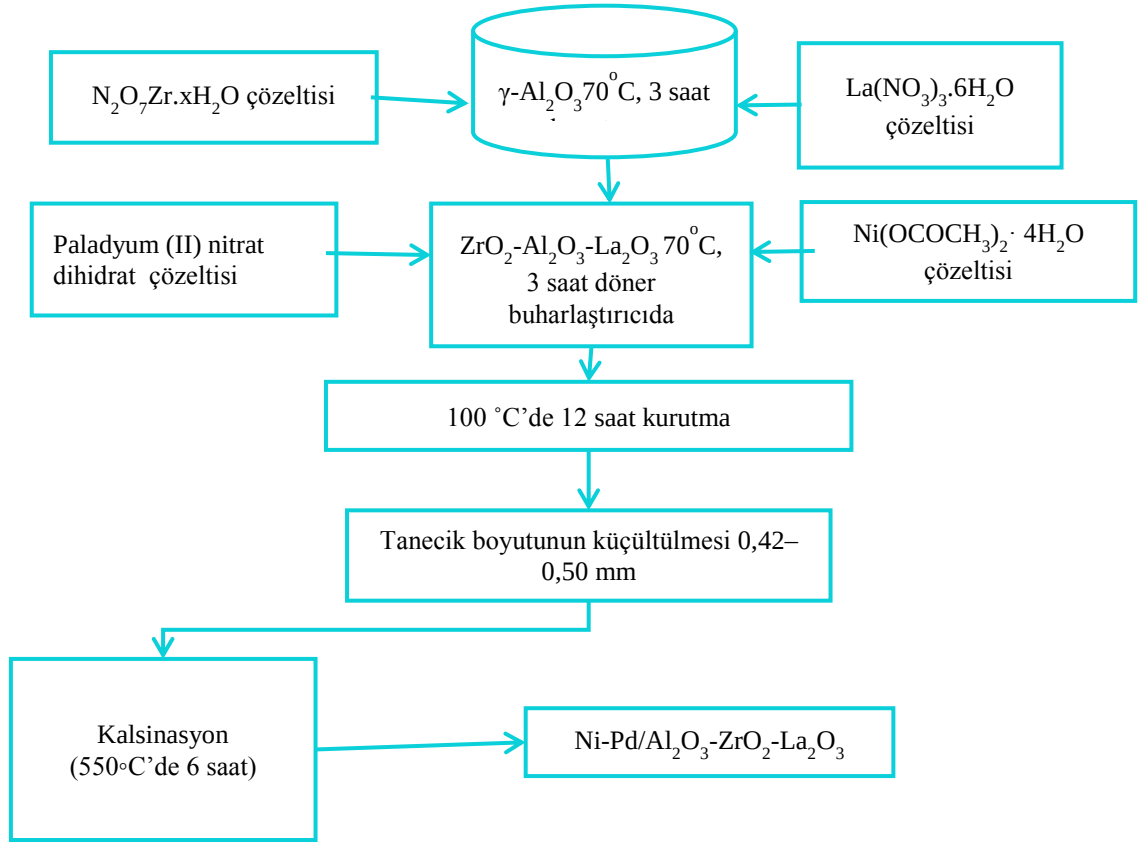
Paladyum (II) nitrat dihidrat tuzu saf su içerisinde çözülmüş (1:5 katalizör:su oranı (a/a)) ve daha önceden hazırlanmış Ni/Al₂O₃-ZrO₂ katalizörüne döner buharlaştırıcıda 70°C'de 3 saat süresince emdirilmiştir. Daha sonra tüp fırında 550°C'de 2 °C/dk ısıtma hızı ile 2 L dk⁻¹ gkat.⁻¹ hava akışı altında 6 saat süresince kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂ katalizörü nün sentezi için akış diyagramı

4.2.1.3 Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörünün sentezi

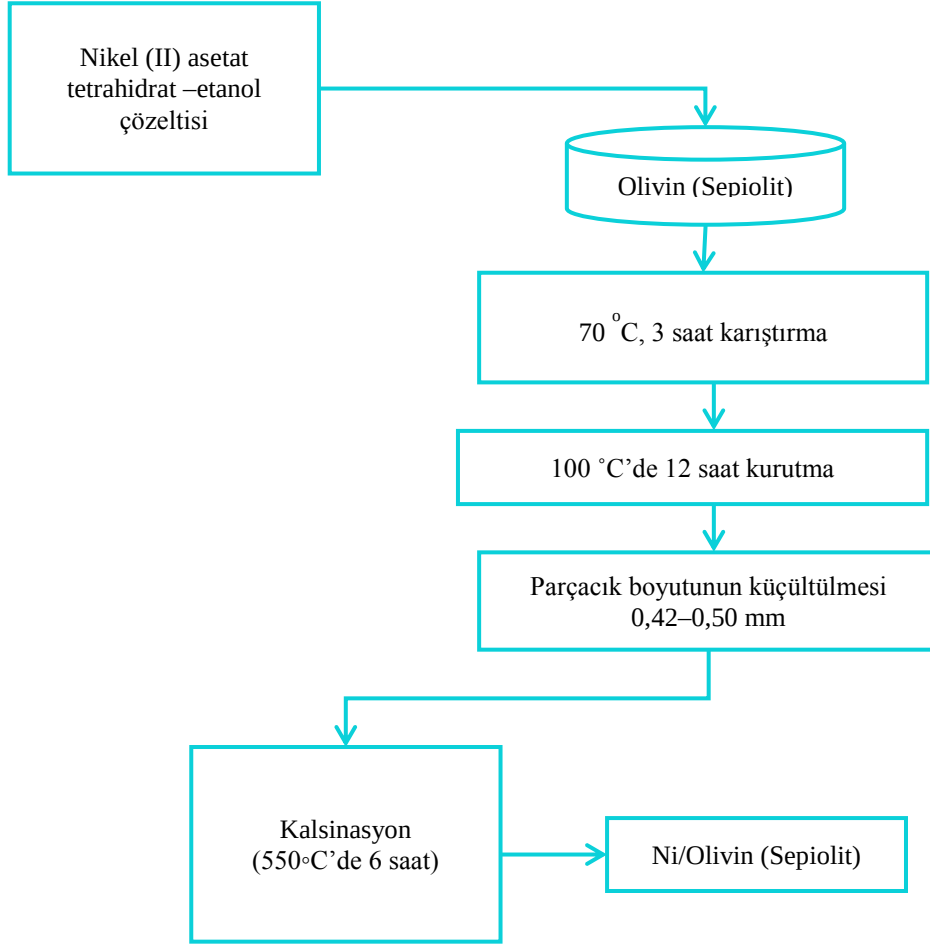
Zirkonyum (IV) oksinitrat hidrat tuzu ve lantanyum (III) nitrat tuzu 30 mL saf su içerisinde (1:5 katalizör: su oranı (a/a)) çözüldü ve γ -Al₂O₃ destek malzemesi eklenerek döner buharlaştırıcıda 70 °C sıcaklıkta 3 saat süreyle ile karıştırılmıştır. Bu işlemde sonra Pd(NO₃)₂ · 2H₂O ve Ni(OCOCH₃)₂ · 4H₂O tuzu saf suda çözülmüş olup hazırlanan ZrO₂-Al₂O₃- La₂O₃ destek malzemesi üzerine döner buharlaştırıcıda 70 °C sıcaklıkta 3 saat süreyle emdirilmiştir. Elde edilen katalizörler etüvde 100°C 12 saat boyunca kurutulmuştur. Daha sonra tüp fırında 550°C'de 2 °C/dk ısıtma hızı ile 2 L dk⁻¹ gkat.⁻¹ hava akışı altında 6 saat süresince kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü nün sentezi için akış diyagramı

4.2.1.4 Ni/Olivine katalizörünün sentezi

Ni(OCOCH₃)₂ tuzu saf su içerisinde çözüldükten sonra (1:5 katalizör su oranı a/a). Olivin üzerine emdirilmiştir. Elde edilen katalizörler etüvde 100°C 12 saat, süresince kurutulmuştur. Daha sonra tüp fırında 550°C'de 2°C/dk ısıtma hızı ile 2 L dk⁻¹ gkat.⁻¹ hava akışı altında 6 saat süresince kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Ni/Olivin ve Ni/Sepiolit katalizör sentezi akış diyagramı

4.2.1.5 Ni/Sepiolit katalizörünün sentezi

Doğal sepiolit (β) toz haline getirildikten sonra 20 dk karıştırılarak distile su ile yıkanmıştır. 30 dk karıştırma olmaksızın distile su içerisinde bekletilen süspansiyon filtre edilmiş olup kalan çökelti 110°C’de 2 saat kurutulmuştur. Tüp fırında 300 mL/dk kuru hava akışı altında 900°C’de 6 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrasında sepiolit deiyonize su ile hazırlanan nitrik asit çözeltisi ile yıkanmıştır. 1 mol/L nitrik asit çözeltisinden 500 mL kullanılmıştır. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Asitli süspansiyon santrifüj ile ayrılmış olup saf su ile pH 7 oluncaya kadar yıkanmıştır. Elde edilen katı etüvde 110°C’de 4 saat kurutulmuştur. Daha sonra nikel nitrat hekzahidrat tuzu saf suda çözülerek %20 oranında nikel içerecek tuz çözeltisi hazırlanmış ve sepiolit üzerine emdirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Karıştırılmalı ısıtıcıda 3 saat süreyle 60°C’de emdirilme

işlemi gerçekleştirildikten sonra döner buharlaştırıcıda su uzaklaştırılmıştır. Etüvde 110°C’de 24 saat kurutulmuştur. Tüp fırında 300 mL/dk kuru hava akışı altında 600°C’de 6 saat kalsine edilmiştir. Katalizör reaksiyonda kullanılmadan önce %10 H₂ ve %90 N₂’den oluşan 100 mL/dk gaz karışımı akışı altında tüp fırında 600°C 4 saat süreyle indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4).

4.2.3. Katalizörlerin karakterizasyonu

4.2.3.1 X-Işınlari difraktometresi

XRD analizleri Rigaku Rint 2200 X-Işınlari difraktometresi ile 40 kV voltaj ve 30 mA akım ile 0,02° tarama açısında ve 4°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Çekimlerde X-ışını kaynağı olarak Cu-K α kullanılmış olup 2 θ =15-85° arasında çekim yapılmıştır.

4.2.3.2 X-Işınlari floresans spektroskopisi

Katalizörlerin ağırlıkça % bileşenlerini belirlemek amacıyla Rigaku ZSX model bir XRF cihazı kullanılmıştır.

4.2.3.3 X Işınlari fotoelektron spektroskopisi

Analizlerde kullanılan XPS: SPECS (Berlin, Germany) cihazı Phoibos 150 1D-DLD marka analizör ile Al K α (1486.6 eV) monokromatik ışın kaynağından oluşmaktadır. Mevcut elementlerin analizleri 90° elektron çıkış açısı ile (eşik enerjisi 1 eV, bekleme süresi 0,1 s, geçiş enerjisi 80 eV) koşullarında, detaylı analizler ise (eşik enerjisi 0,1 eV, bekleme süresi 0,1 s, geçiş enerjisi 30 eV) koşullarında gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.4 BET analizi (Brunauer–Emmett–Teller)

Öncelikle 573K’de 24 süreyle gaz giderim işlemi gerçekleştirilmiştir. 1C tipi Autosorb-TCD ekipmanı ile TCD dedektör kullanılarak 77 K sıcaklıkta N₂ gazının adsorpsiyon, desorpsiyon isotermlerinden yararlanılarak katalizörlerin BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı belirlenmiştir.

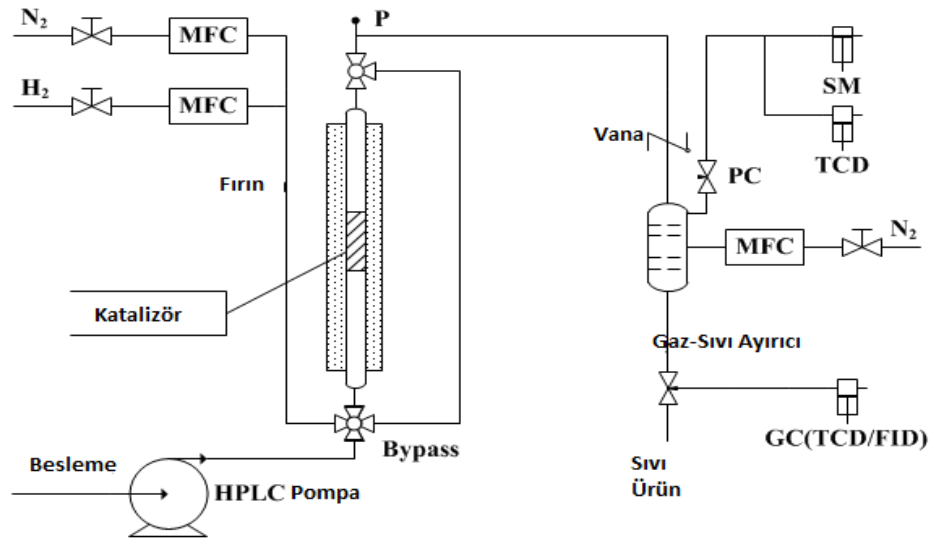
4.2.3.5 Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü oluşturmak için ışıktan ziyade elektronları kullanan bir mikroskop ile çalışır. Yüksek büyütme (>100 000X), daha geniş odak derinliği, yüksek çözünürlük gibi özelliklerin hepsi analizlerin daha detaylı yapılmasına imkan sağladığı için SEM’i oldukça kullanışlı hâle getirmiştir. (Başarır, 2010) SEM’deki topografik görüntüler birincil geri yansıyan ya da ikincil düşük enerjili elektronlardan elde edilir. SEM görüntüleri Zeiss EVO 50 VP marka cihaz kullanılarak 20 Kv’da 15 WD’de farklı büyütme oranlarında alınmıştır.

4.3. Katalizörlerin Aktivitelerinin Belirlenmesi

4.3.1. Gliserolün buhar reforming reaksiyonu

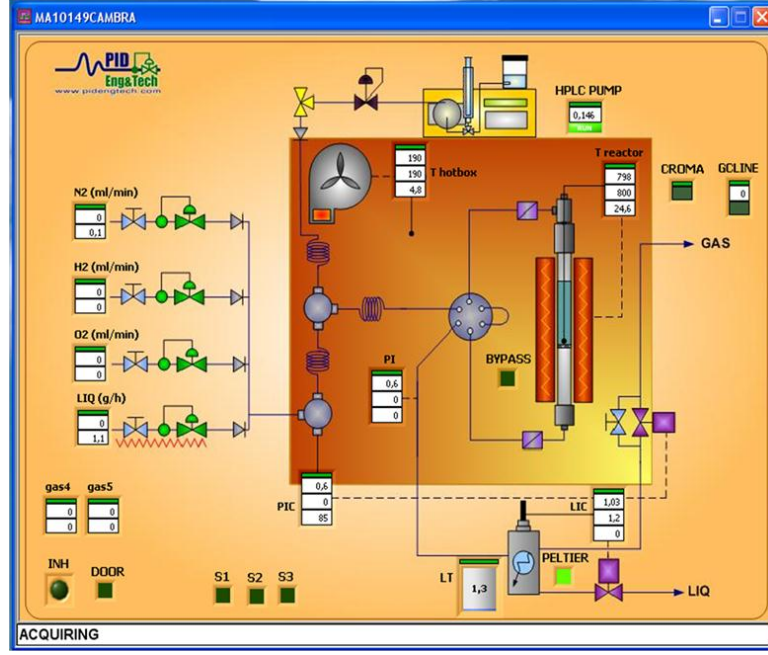
Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃, Ni/Olivine katalizörlerinin gliserol/su karışımının buhar reforming prosesindeki aktiviteleri Microactivity Reference (PID Eng. & Tech.) sistemi kullanılarak incelenmiştir. Aktivite deneylerinin gerçekleştirildiği sistem Şekil 4.5’de verilmektedir.



Şekil 4.5. Reaksiyon sisteminin şematik gösterimi

Kanallaşmalardan ve sıcaklık farklılıklarından kaçınmak için, 0,4 g katalizör (0,42-0,50 mm parçacık boyutuna getirilmiş) SiC (0,50-1 mm parçacık boyutunda) ile karıştırılmış olup (1:9 a/a oranında) katalizör karışımı reaktörün orta kısmına yerleştirilmiştir ve reaktörün kalan kısmı SiC (parçacık boyutu 1-3 mm) ile doldurulmuştur. Daha büyük parçacık boyutunda SiC kullanılmasının temel sebebi reaksiyondan sonra katalizör ve silikon karbürün kolayca ayrılmasını sağlamaktır.

Aktivite testlerinden önce, katalizörler 60 dakikada 225 mL/dk N₂ akışı altında 800°C (T_R) ısıtılmıştır. Hemen ardından 225 mL/dk H₂/N₂ (Hacimce %20 H₂) akışı altında 800°C sıcaklıkta 4 saat süresince indirgenmiştir.



Şekil 4.6. Process @ yazılımında sistemin şematik gösterimi

Mikroreaktör için kullanılan program şeması Şekil 4.7’de gösterilmektedir. Bu program aktivasyon ve reaksiyon aşamalarındaki, giriş akışı ve sıcaklık gibi parametrelerin girilmesine izin vermektedir.

Test Time	Alias	Session 1	Session 2	Session 3	Session 4	Session 5	Session 6
00:00:00 - Days 01	Description	Session 1	Session 2	Session 3	Session 4	Session 5	Session 6
Session Time	SessionTime (min)	1	59	240	5	115	1
00:00:00 - Days 01	Conditional Jump?	*	*	*	*	*	*
Remaining Time	Control Parameter						
00:00:00 - Days 01	Operator						
	Value						
	Next Session #	2	3	4	5	6	End
☐ SHOW ALL	✓ H2 (ml/min) MF2	0	0	75	0	0	0
RUN	✓ LIQ (g/h) MF6	0	0	0	0	0	0
STOP	✓ N2 (ml/min) MF1	20	300	225	300	300	20
VIEW	✓ O2 (ml/min) MF3	0	0	0	0	0	0
1	✓ PI SV1	0	0	0	0	0	0
LAUNCH	✓ PIC SV1	0	0	0	0	0	0
	✓ T hotbox SV1	20	180	180	180	20	20
	✓ T reactor P1	7	7	7	7	7	7
	✓ T reactor I1	180	180	180	180	180	180
	✓ T reactor D1	32	32	32	32	32	32
	✓ T reactor SV1	20	800	800	20	20	20

Şekil 4.7. Reaktör için kullanılan program

İndirgeme ve reaksiyon koşulları Şekil 4.4’de görüldüğü gibi programa girildikten sonra S/C molar oranı 5 olan gliserol/su karışımı HPLC dijital pompa aracılığı ile 0,146 mL/dk akış hızıyla sisteme beslenmiştir. Tüm aktivite ölçümleri reaktantların gaz fazında olduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir. Katalizörler atmosferik basınç ve farklı sıcaklıklarda (800-700-600 °C) gerçekleştirilen buhar reforming reaksiyonunda test edilmiştir. Son olarak da katalizör deaktivasyonunu test etmek amacıyla sıcaklık tekrar 800 °C’ye yükseltilmiştir.

Gaz ürünlerin analizi on-line Micro GC 3000 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürünlerin analizi ise Agilent 6890N GC cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Aktivite testleri sırasında ölçülen parametreler aşağıda verilmiştir;

Gliserol dönüşümü:

$$\text{Dönüşüm}(\%) = \frac{N_{\text{gliserol}}^{\text{giren}}(\text{mol/dk}) - N_{\text{gliserol}}^{\text{çıkan}}(\text{mol/dk})}{N_{\text{gliserol}}^{\text{giren}}(\text{mol/dk})} \times 100 \quad (4.1)$$

Hidrojen seçiciliği:

$$S_{\text{H}_2}(\%) = \frac{\text{H}_2\text{çıkan}(\text{mol/dk})}{\text{Ürün içerisindeki tüm hidrojen}(\text{mol/dk})} \times 100 \quad (4.2)$$

CH₄ seçiciliği:

$$S_{\text{CH}_4}(\%) = \frac{\text{CH}_4\text{çıkan}(\text{mol/dk})}{\text{Ürün içerisindeki tüm karbon}(\text{mol/dk})} \times 100 \quad (4.3)$$

CO seçiciliği:

$$S_{\text{CO}}(\%) = \frac{\text{CO çıkan}(\text{mol/dk})}{\text{Ürün içerisindeki tüm karbon}(\text{mol/dk})} \times 100 \quad (4.4)$$

CO₂ seçiciliği:

$$S_{CO_2}(\%) = \frac{CO_2 \text{ çıkan (mol/dk)}}{\text{Ürün içerisindeki tüm karbon (mol/dk)}} \times 100 \quad (4.5)$$

Hidrojen verimi:

$$\text{Hidrojen verimi} = \frac{H_2 \text{ çıkan (mol/dk)}}{\text{stokiyometrik } H_2 \text{ (mol/dk)}} \times 100 \quad (4.6)$$

H₂/CO oranı:

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{H_{2 \text{ çıkan}}}{CO_{\text{çıkan}}} \quad (4.7)$$

Elde edilen değerler ASPEN PLUS ile hesaplanan değerlerle kıyaslanmıştır. ASPEN PLUS’da Peng-Robinson yaklaşımı kullanılarak 600, 700, 800°C sıcaklıklarda denge verileri hesaplanmış olup bu verilere göre teorik olarak verim ve seçicilik bulunmuştur.

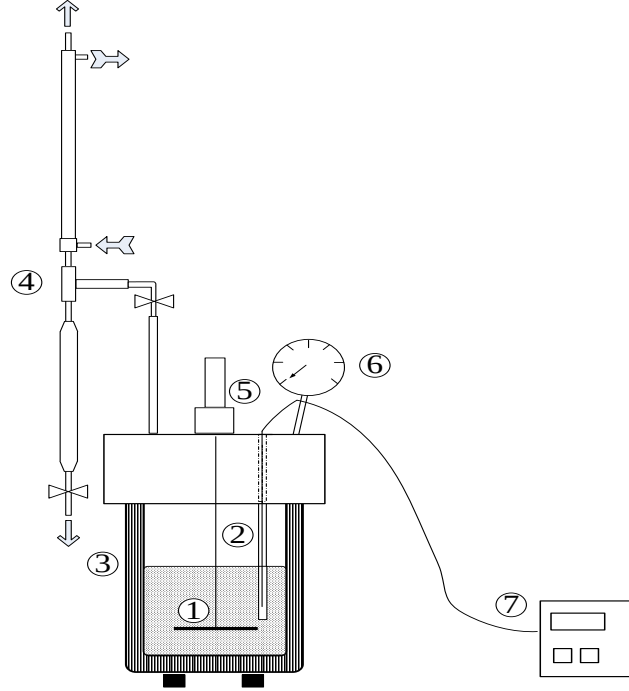
4.3.2. Glikozun Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırılması

Glikozun süperkritik su koşullarında gazlaştırılması işlemi iki farklı reaktörde gerçekleştirilmiştir.

4.3.2.1 Reaktör A (PARR reaktör)

Sentezlenen Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃, Ni/Olivin, Ni/Sepiolit katalizörlerinin ve ticari Ru/C katalizörünün aktivite çalışmaları yüksek-sıcaklık ve basınç reaktöründe gerçekleştirilmiştir. 400°C, 1:20 (a/a) glikoz:su oranı ve %10 (a/a) katalizör oranında katalizör tipinin ve sürenin (30 dk ve 60 dk) gaz ürün kompozisyonuna ve özellikle hidrojen verimi ile hidrojen seçiciliğine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca kullanılan katalizörler katı üründen ayrılarak indirgeme işlemine tabi tutulduktan sonra aktivitelerindeki

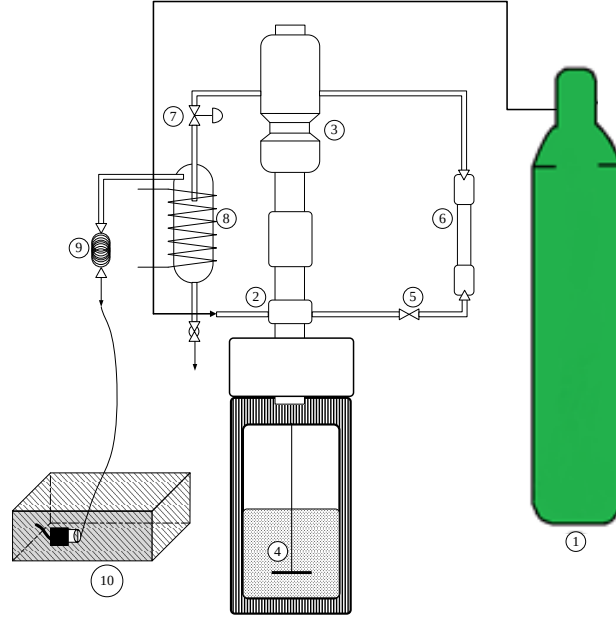
değişim incelenmiştir. Deneyler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Gazlaştırma işleminin gerçekleştirildiği reaktör Şekil 4.8’de görülmektedir.



Şekil 4.8. Gazlaştırma işlemi için kullanılan reaktör; 1-karıştırıcı, 2-ısılcıft, 3-reaktör, 4-gaz-sıvı ayırıcı, 5-karıştırıcı motoru, 6- Basınç göstergesi 7-kontrol ünitesi

4.3.2.2 Reaktör B (Autoclave Engineers)

Reaktör B’de (Şekil 4.9) sentezlenen Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörlerinin aktiviteleri %2,5 (a/a) glikoz:su oranı ve %10 (a/a) katalizör oranı ile 400°C ve 600°C sıcaklıklarda 30 ve 60 dk sürelerince test edilmiştir.



Şekil 4.9. Reaktör B'nin şematik gösterimi 1-Argon tüpü, 2-Gaz süpürme hattı 3-Karıştırıcı, 4-Reaktör, 5-Vana, 6-Yoğuşturucu, 7-Geri akış regülatörü, 8-Gaz-sıvı ayırıcı, 9-Yoğuşturucu, 10- μ -GC

Her iki reaktörde gerçekleştirilen gazlaştırma işlemleri sonucunda elde edilen gaz ürün karışımının kompozisyonu sisteme on-line olarak bağlı μ -GC (*Mikro Gaz Kromatografi*) analizi ile tespit edilmiştir. Elde edilen veriler ile aşağıdaki formüller kullanılarak H_2 verimi, H_2 seçiciliği, CH_4 verimi, CH_4 seçiciliği, CO_2 seçiciliği hesaplanmıştır.

Hidrojen verimi:

$$\text{Hidrojen verimi (mol/kg glikoz)} = \frac{\text{Üründeki } H_2 \text{ mol sayısı}}{\text{kg glikoz}} \quad (4.8)$$

Hidrojen seçiciliği:

$$\text{Hidrojen seçiciliği (\%)} = \frac{\text{üretilen } H_2}{\text{Gaz fazındaki C atomları}} \quad (4.9)$$

CH_4 verimi:

$$CH_4 \text{ verimi (mol/kg glikoz)} = \frac{\text{Üründeki } CH_4 \text{ mol sayısı}}{\text{kg glikoz}} \quad (4.10)$$

CH₄ seçiciliği:

$$\text{CH}_4 \text{ seçiciliği (\%)} = \frac{\text{üretilen CH}_4}{\text{Gaz fazındaki C atomları}} \quad (4.11)$$

CO₂ seçiciliği:

$$\text{CO}_2 \text{ seçiciliği (\%)} = \frac{\text{üretilen CO}_2}{\text{Gaz fazındaki C atomları}} \quad (4.12)$$

4.3.3. Gaz ürün analizi

Gliserolün buhar reformingi ile elde edilen gaz ürünlerin analizi Micro GC 3000 cihazı (Şekil 4.7) ile on-line olarak gerçekleştirilmiştir. Gazın kolon içerisinde ilerlemesi inert taşıyıcı faz (He ve Ar) ile sağlanmıştır. Sabit faz ise paralel olarak yerleştirilmiş 4 kolondan oluşmaktadır. Numune bu kolonlardan şu sıralama ile geçmektedir;

- Kolon A: HP-PLOT Molsieve, H₂, N₂, O₂, CO ve CH₄ için.
- Kolon B: HP-PLOT Q, CO₂ ve C1'den C4'e hidrokarbonlar için
- Kolon C: GS-Alumina oksijen, azot, alkinler ve alkiller için.
- Kolon D: Stabliwax daha önceki kolonlarda tanımlanamayan ağır hidrokarbonlar için

A ve B kolonlarına ait çalışma koşulları Çizelge 4.1'de detaylı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1. Micro-GC 3000 cihazı ile gerçekleştirilen gaz ürün analizi koşulları

Kolon	Kolon A: HP-Plot Molseive	Kolon B: HP-Plot Q
Giriş Sıcaklığı, °C	100	100
Kolon Sıcaklığı, °C	100	100
Kolon Basıncı, psi	25	25
Enjekte edilme süresi, ms	10	10
İşlem süresi, s	4,5	4,5
Taşıyıcı gaz	Argon	Argon
Tanımlanan gazlar	H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO, CH ₄	CO ₂ ve C1'den C4'e hidrokarbonlar

Bu çalışmada C ve D kolonlarının kullanılmasına ihtiyaç duyulmamıştır.

Gaz ürünlerin nicel analizinin gerçekleştirilebilmesi için her kolonun sonunda TCD detektör bulunmaktadır. Micro GC 3000 (Şekil 4.10) EZ Chrom Elite yazılımı ile kontrol edilmektedir.



Şekil 4.10. Micro GC 3000

Glikozun süperkritik su ortamında gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz ürünlerin analizi SRA Instruments marka T-3000 model Mikro Gaz Kromatografisi (Şekil 4.11) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz iki adet kolon içermektedir (kolon A ve kolon B).



Şekil 4.11. SRA Mikro Gaz Kromatografisi

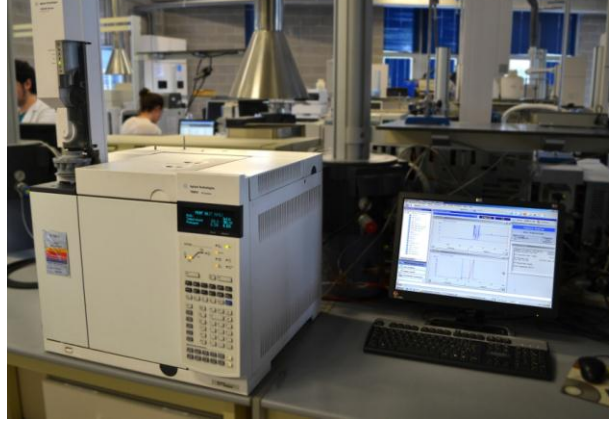
Kolon A MS5A (Molar sieves 5Å) ve kolon B PPQ (PolarPlot Q) model kolonlardır. Ayrıca gaz analizleri için bir adet ısı iletkenlik detektörü (TCD) bulunmaktadır. Kalibrasyon için standart gaz karışımı kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak ise Helyum ve Argon gazları kullanılmıştır. µGC ile ilgili detaylar Çizelge 4.2’de verilmiştir. Cihaz Soprane programı ile kontrol edilmektedir.

Çizelge 4.2. T-3000 µGC’nin analiz koşulları

Kolon	MS5A	PPQ
Giriş Sıcaklığı, °C	90	90
Kolon Sıcaklığı, °C	90	70
Kolon Basıncı, psi	28	30
Enjekte edilme süresi, ms	0	20
İşlem süresi, s	180	180
Taşıyıcı gaz	Ar	He
Tanımlanan gazlar	H ₂ , CH ₄ , CO	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈

4.3.4. Sıvı Ürün Analizi

Gliserolün buhar reformingi ile elde edilen sıvı ürünlerin analizi Agilent 7890A GC (Şekil 4.12) ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma prensibi 3000 Micro GC ile aynıdır fakat taşıyıcı fazı He ve kolon tipi Meta.WAX kolondur.



Şekil 4.12. Agilent GC 7890A

Agilent 7890A GC bilgisayar üzerinden ChemiStation GC uygulaması aracılığı ile kontrol edilmektedir. Agilent 7890A GC çalışma koşulları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. GC (Agilent 7890A GC) ile gerçekleştirilen sıvı ürün analizinde kullanılan analiz koşulları

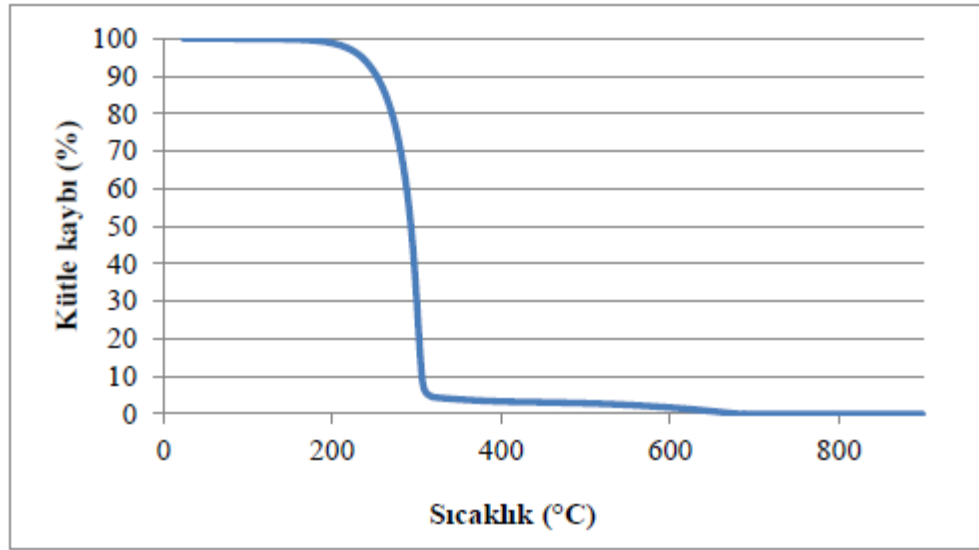
Kolon	Kolon: SupraWax-280
Giriş Sıcaklığı, °C	220
Kolon Sıcaklığı, °C	40-220
Kolon Basıncı, psi	3,88
İşlem süresi, s	37
Taşıyıcı gaz	Helyum

5. SONUÇLAR

Bu bölümde yapılan çalışmaların sonuçları verilmektedir.

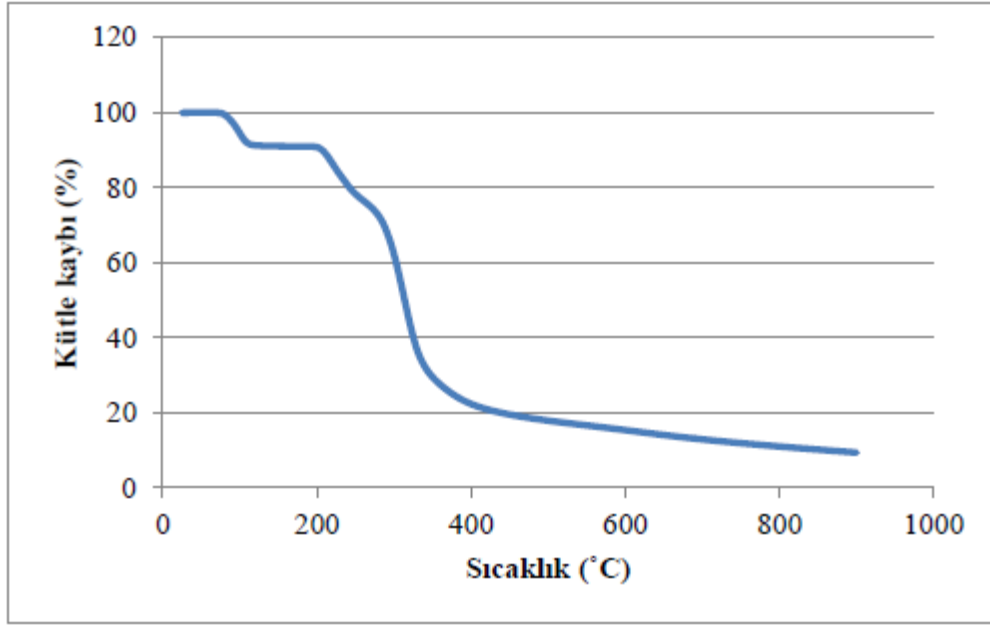
5.1. Hammaddelerin Karakterizasyonu

Hammadde olarak kullanılan gliserol ve glikozun TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de TGA sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.1. Gliserolün TGA grafiği

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi kütle kaybının tamamına yakın bir kısmı 300°C civarında gerçekleşmiştir. 600°C sıcaklığa kadar bir miktar daha kütle kaybı görülmüş olup sonrasında kütle kaybı gözlenmemektedir.



Şekil 5.2. Glikozun TGA grafiği

Glikozun termal analizinden elde edilen termogramın verildiği Şekil 5.2’de görüldüğü gibi glikoz 130 °C civarında yaklaşık %10’luk bir kütle kaybına uğramakta ve sıcaklık artışıyla birlikte bu değer 400 °C’de %80 civarına ulaşmaktadır. Sıcaklık 600 °C civarına ulaştığında ise glikoz, %90’ı geçen oranda kütle kaybına uğramaktadır. Bunun dışında glikozun oldukça dar bir sıcaklık aralığında büyük bir kütle kayıp hızı göstermesi basit yapısı göz önüne alındığında beklenen bir durumdur. Deneylerin basınç altında yapıldığını da göz önünde bulundurulursa çalışmada 400 °C ve 255 bar olarak uygulanan değerlerin glikoz yapısının tamamına yakınının bozunmasına yol açacak deney şartları olduğu sonucuna varılmıştır.

5.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu

5.2.1. Kimyasal bileşim ve yapı özellikleri

Bölüm 4.2.1’de açıklanan yöntemle hazırlanan Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃, Ni/Olivin, Ni/Sepiolit katalizörlerine ait XRF sonuçları kimyasal içeriklerine bağlı olarak Çizelge 5.1, 5.2 ve 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Ni/Al₂O₃- ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃- ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃- ZrO₂-La₂O₃ katalizörlerine ait XRF sonuçları

Katalizör	NiO (%a/a)	PdO (%a/a)	La₂O₃ (%a/a)	ZrO₂ (%a/a)	Al₂O₃ (%a/a)	Diğer (%a/a)
Ni/Al₂O₃- ZrO₂	23,27	-	-	7,96	68,21	0,56
Ni-Pd/Al₂O₃- ZrO₂	22,90	1,12	-	8,80	66,43	0,75
Ni-Pd/Al₂O₃- ZrO₂-La₂O₃	23,23	0,96	4,73	9,14	65,83	0,84

Çizelge 5.1’de görüldüğü gibi hazırlanan Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörlerinin NiO içeriği %23,27, 22,90, 23,23 (a/a) olarak belirlenmiş olup metal içeriklerinin hesaplanan değerlere yakın olduğu tespit edilmiştir (%20 Ni ve %8 ZrO₂ ve %6 La₂O₃, a/a).

Çizelge 5.2 ve 5.3’te ise doğal Olivin ve sentezlenen Ni/Olivin katalizörü ile doğal Sepiolit ve sentezlenen Ni/Sepiolit katalizörlerine ait XRF sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.2. Olivin ve Ni/Olivin katalizörlerine ait XRF sonuçları

Katalizör	NiO (%a/a)	SiO₂ (%a/a)	Fe₂O₃ (%a/a)	Al₂O₃ (%a/a)	MgO (%a/a)	Diğer (%a/a)
Olivin	0,35	40,36	6,88	0,45	51,24	0,72
Ni/Olivin	22,16	30,89	5,60	0,77	39,50	1,08

Ticari olivin ile hazırlanan Ni/Olivin katalizörünün XRF analizi sonucunda NiO’in %22,16 (a/a) olarak yüklendiği tespit edilmiştir (Çizelge 5.2).

Çizelge 5.3. Sepiolit ve Ni/Sepiolit katalizörlerine ait XRF sonuçları

Katalizör	NiO (%a/a)	SiO ₂ (%a/a)	Fe ₂ O ₃ (%a/a)	Al ₂ O ₃ (%a/a)	MgO (%a/a)	Diğer (%a/a)
Sepiolit	-	66,46	3,12	4,19	24,13	2,10
Ni/Sepiolit	25,93	52,23	2,07	2,66	16,04	1,07

Çizelge 5.3'te Eskişehir yöresinden temin edilen sepiolit ile hazırlanan Ni/Sepiolit katalizörüne %25,93 (a/a) oranında NiO yüklendiği görülmektedir.

Çizelge 5.4'te katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı verilmektedir.

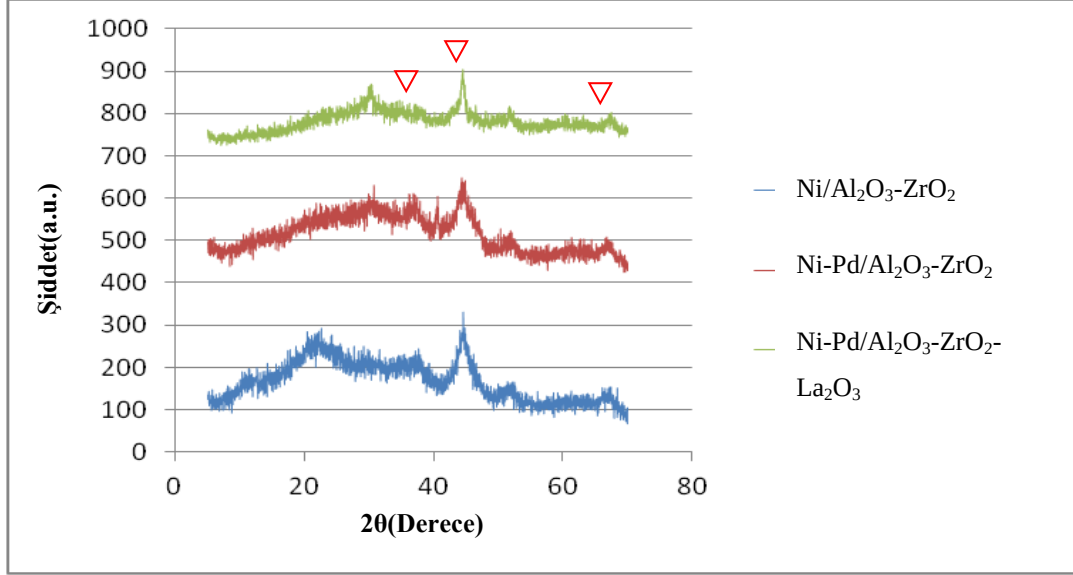
Çizelge 5.4. Katalizörlerin yüzey özellikleri

Katalizör	Yüzey alanı S _A (m ² /g)	Gözenek hacmi V _P (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı r _P (Å)
Ni/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	234,9	0,2761	23,30
Ni-Pd/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	234,6	0,2719	23,05
Ni-Pd/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ -La ₂ O ₃	118,1	0,2174	36,11
Ni/Olivine	5,861	0,04925	168,9

Çizelge 5.4'te sentezlenen Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörlerinin yüzey alanları 234,9 m²/g ile 118,1 m²/g arasında değişmektedir. Ayrıca, destek materyalinin La₂O₃ ile modifiye edilmesi ile yüzey alanı 234,6 m²/g'dan 118,1 m²/g'a düşmüştür. La₂O₃ destek materyalinin yüzey alanını ve gözenek hacmini azaltırken ortalama gözenek çapını artırmıştır. Bu durum La₂O₃ ile modifiye edilen katalizörde topaklaşma olması ile açıklanabilir (Chowdhury ve ark. 2011). Olivin ile sentezlenen katalizör incelendiğinde ise oldukça düşük bir yüzey alanına ve büyük gözeneklere sahip olduğu görülmüştür.

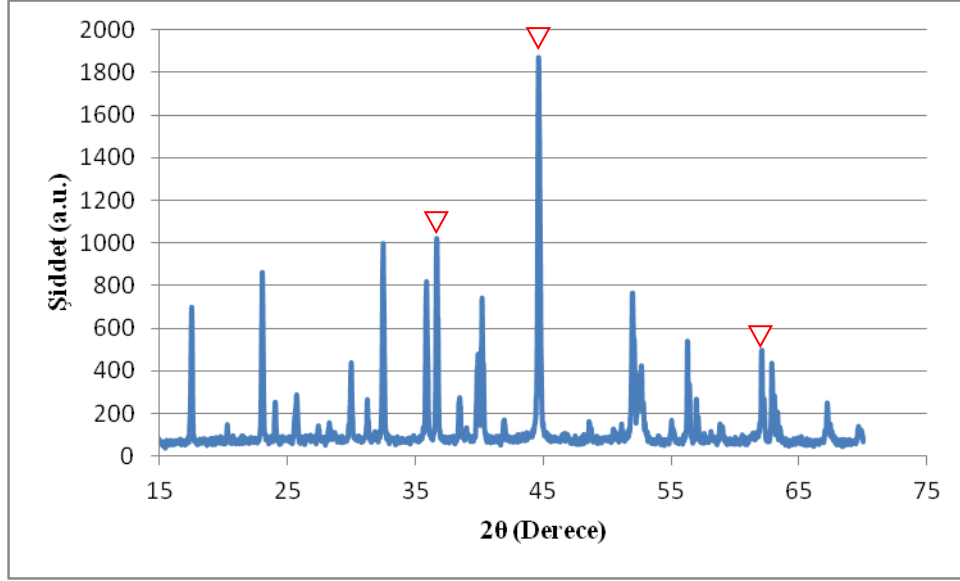
5.2.2. XRD sonuçları

Ni/Al₂O₃-ZrO₂ ve Pd-Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Pd-Ni/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ ve Ni/Olivine katalizörlerine ait XRD desenleri Şekil 5.3'te verilmiştir.



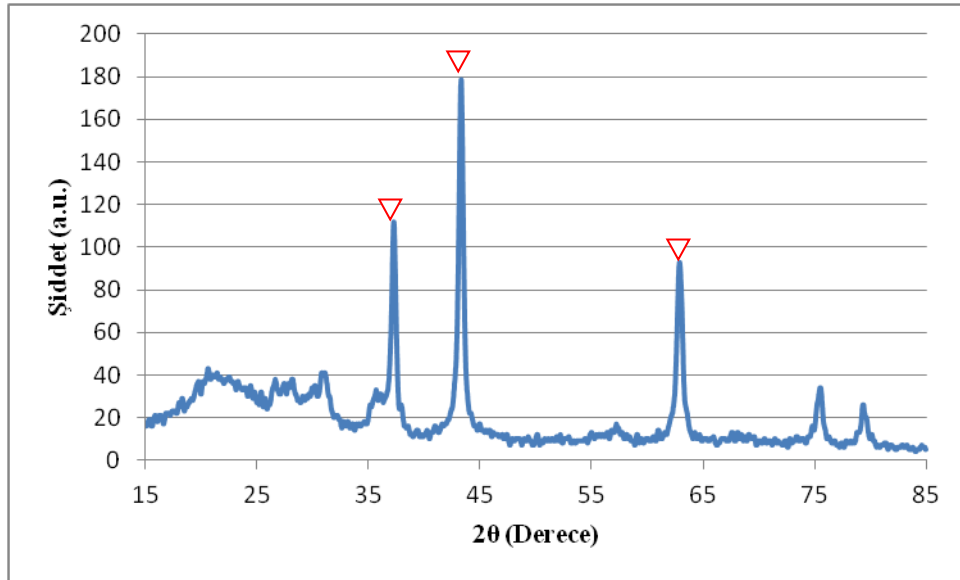
Şekil 5.3. Ni/Al₂O₃-ZrO₂ ve Pd-Ni/Al₂O₃-ZrO₂ ve Pd-Ni/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörlerine ait XRD desenleri (▽:Kübik NiO)

Şekil 5.3'te sol-jel yöntemi ile hazırlanmış ve kalsine edilmiş katalizörler indirgeme yöntemi ile sentezlenen katalizörlere göre düşük şiddete sahip geniş piklere sahip olduğu görülmektedir. Bu durum sol-jel ile sentezlenen katalizörlerin neredeyse amorf zayıf bir kristal yapıya sahip olduğu ve iyi bir dağılıma sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.4. Ni/Olivine katalizörüne ait XRD deseni (▽ :Kübik NiO)

Şekil 5.4'te Ni/Olivin katalizörünün kırınım deseni incelendiğinde oldukça kristal bir yapıya sahip olmasının bir sonucu olarak dar ve şiddeti yüksek piklere sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 5.5. Ni/Sepiolit katalizörüne ait XRD deseni (▽ :Kübik NiO)

Şekil 5.5'te Ni/Sepiolit katalizörüne ait XRD deseni incelendiğinde kübik NiO pikleri görülmektedir. Ayrıca Ni pikleri dışında görülen piklerin daha geniş olduğu gözlenmiştir, bu durum daha büyük tanecik boyutunun bir göstergesidir.

Katalizör hazırlama yönteminin partikül boyutu üzerine etkisini incelemek amacıyla katalitik aktivite testlerinden önce Ni kristallerinin ortalama partikül boyutu XRD kırınım desenleri kullanılarak ve Scherrer denkleminden faydalanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 5.5. Farklı katalizörler içerisindeki nikelin kristal boyutu

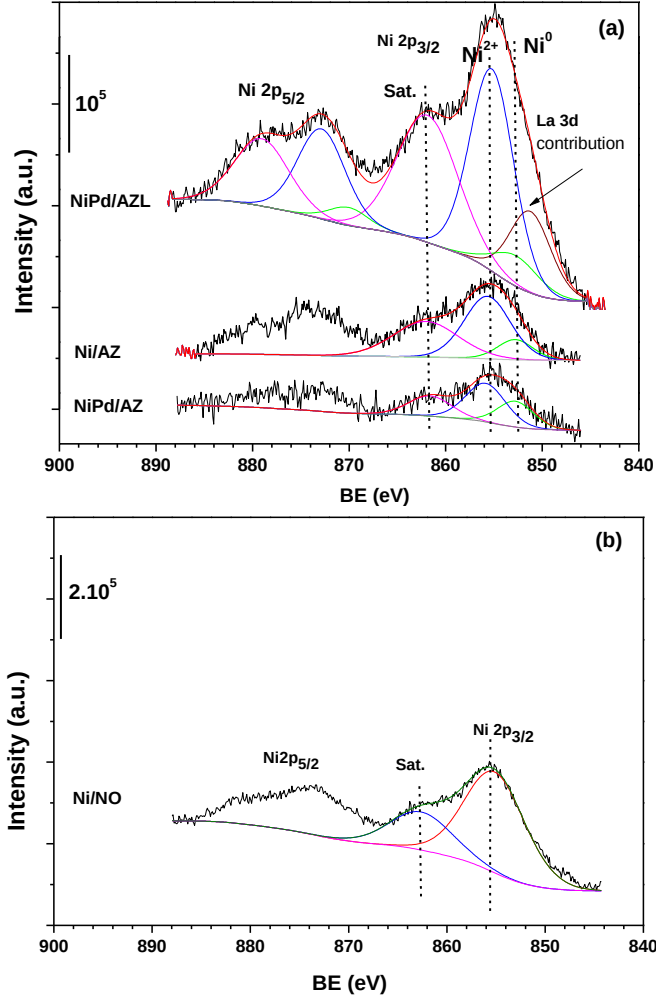
Katalizörler	Nikelin kristal büyüklüğü (nm)
Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	5
Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	5
Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃	10
Ni/Olivine	220

Çizelge 5.5'te sol-jel ile sentezlenmiş ve kalsine edilmiş Ni/Al₂O₃-ZrO₂ ve Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂ için hesaplanan partikül boyutlarının indirgeme ile sentezlenen Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörünün partikül boyutundan daha küçük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla sol-jel metodu ile daha küçük partikül boyutuna sahip Ni elde edildiği görülmektedir. Ayrıca yine Çizelge 5.5'te Ni/Olivin katalizörü içeriğindeki nikelin partikül boyutunun en büyük olduğu görülmüştür.

5.2.3. XPS Sonuçları

Reaktör dışında indirgenmiş Ni içerikli Zr ve La oksitleri ile modifiye edilmiş γ -Al₂O₃ ve Ni yüklenmiş olivin katalizörleri, katalizör yüzeyindeki elementlerin kimyasal yapısını belirlemek ve yüzeydeki metalik ve/veya oksit formdaki Ni türlerinin dağılımını belirlemek amacıyla XPS analizine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.6'da verilmiştir. Ni2p_{3/2} çekirdek seviyesi spektrumunun Lorentzian/Gaussian eğrisi Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Nicel ve nitel XPS analizleri katalitik testlerden sonra yüzey kompozisyonunun

yorumlanması ve katalizörlerin kimyasal yapılarının incelenmesi açısından oldukça önemlidir.



Şekil 5.6. Dışarıda indirgenmiş (a) Ni içerikli Zr ve La oksitleri ile modifiye edilmiş γ - Al_2O_3 ve (b)Ni yüklenmiş olivine katalizörleri için $\text{Ni}2p_{3/2}$ çekirdek seviyelerinin XPS spektra eğrileri

Öncelikle, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Ni-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ve $\text{Ni-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ $\text{Ni}2p_{3/2}$ çekirdek seviyesi $\text{Al}2p$ bağlanma enerjisi referans seviyesine (74,5 eV) göre ayarlanmıştır. Bu seviye tipik olarak γ - Al_2O_3 türlerine atfedilmiştir. Ni/NO için ise bu katalizör Al elementi içermediğinden karbona ait $\text{C}1s$ çekirdek seviyesi (284, 2 eV) referans olarak alınmıştır.

Reaktör dışında indirgenmiş tüm katalizörler için $\text{Ni}2p_{3/2}$ çekirdek seviyelerinin XPS eğrileri Ni'in pek çok farklı halde var olduğu görülmüştür. Metalik nikel a ait bağlanma enerjisi 852,7 ve 852,9 eV'dur. Ni^0 türlerinin

tanınmlanması NiO'in indirgenmesi ve Ni-O-Al zayıf alumina etkileşimi ile ilişkilendirilebilir. NiO için başka bir bileşen ise 855,2 ve 856,1 eV'da tespit edilmiştir. Bu bağlanma enerjisi tipik olarak güçlü stokiyometrik olmayan Ni-O-Al etkileşimi ile oluşan Ni^{2+} türlerine ve Ni_T^{2+} (yalancı tetrahedral dizilim) olarak gösterilen stokiyometrik $NiAl_2O_4$ yapısına aittir. TPR- H_2 sonuçlarında görüldüğü gibi bu türlerin indirgenmesi için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Tüm örneklerde 862,3-862,7 eV civarında satelit varlığı, indirgenmemiş nikel-alümina yapılarıyla sağlanan oksitlenmiş halde Ni varlığını doğrulamaktadır.

Reaktör dışında indirgenmiş Ni içerikli Zr ve La oksitleri ile modifiye edilmiş $\gamma-Al_2O_3$ katalizörlerinin $Ni2p_{3/2}$ çekirdek seviyesi şiddetleri kıyaslandığında $Ni-Pd/Al_2O_3-ZrO_2-La_2O_3 > Ni/Al_2O_3-ZrO_2 > Ni-Pd/Al_2O_3-ZrO_2$ şeklinde sıralanabilir (Çizelge 5.6) Bu durum $Ni-Pd/Al_2O_3-ZrO_2$ katalizörünün matriks içersinde daha iç içe geçmiş olduğunu göstermektedir. Örneğin; Ni parçacıklarının yığılma ve yüzeyde daha homojen dağıldığını, $Ni/Al_2O_3-ZrO_2$ ve $Ni-Pd/Al_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ katalizörlerinde ise Ni türlerinin yüzeyde fazla dağıldığını göstermektedir.

Çizelge 5.6. Kalsine edilmiş Ni içeren $\gamma-Al_2O_3$ katalizörlerinin farklı kimyasal hallerdeki Ni türlerine ait bağlanma enerjileri ve popülasyonu ile atomik oranları

Catalyst	B.E. Ni $2p_{3/2}$ (eV)		Ni/Al
	Ni^0	Ni_T^{2+}	
$Ni/Al_2O_3-ZrO_2$	852,7	855,7	0,043^a
			0,781^b
$Ni-Pd/Al_2O_3-ZrO_2$	852,7	856,0	0,022^a
			0,512^b
$Ni-Pd/Al_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$	852,9	855,2	0,126^a
			0,523^b
Ni/Olivin	852,7	855,8	-
			-

a,b →Sırasıyla XPS ve XRF verilerinden hesaplanan atomik oran

$Ni_{T^{2+}}$: yalancı tetrahedral yapıdaki Ni^{2+}

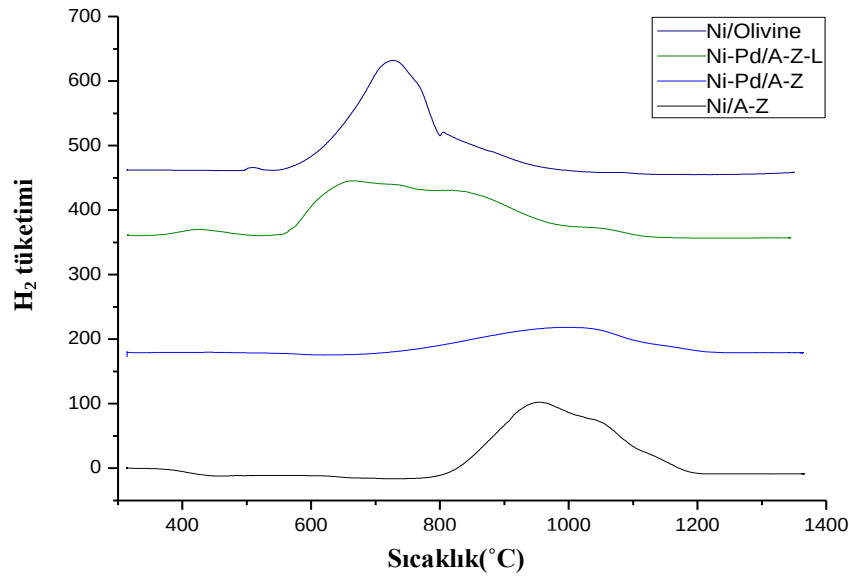
$Ni_{O^{2+}}$: yalancı oktahedral yapıdaki Ni^{2+}

Dışarıda indirgenmiş Ni içerikli Zr ve/veya La oksitleri ile modifiye edilmiş $\gamma-Al_2O_3$ katalizörlerinin Ni/Al oranları karşılaştırıldığında, XPS ile hesaplanan atomik oranın XRF ile hesaplanan atomik orandan daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum Ni parçacıklarının indirgeme işlemi sırasında

sinterlenmesinden kaynaklanmaktadır. Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörünün sinterlenmeden en az etkilendiği görülmektedir.

5.2.4. Sıcaklık programlı indirgeme

Şekil 5.7.'de sentezlenen Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ ve Ni/Olivin katalizörlerine ait TPR sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.7. Sentezlenen katalizörlerin için TPR'dan alınan indirgenme profili

TPR sonuçlarında tüm katalizörler için geniş bir pik gözlenmiştir. Elde edilen bu geniş pikler Şekil 5.8'de detaylı bir şekilde incelenmiştir. XPS sonuçlarına göre, katalizör yüzeyinde bulunan tek Ni türü NiO'dir. TPR tüm katalizör örneğini analiz eden bir yöntem olduğundan, arada farklılık gözlemlenebilir. Bunun yanı sıra bu durum alüminatların indirgenmesinden ve XPS analizinden önce Ni'in yüzeyde oksitlenmesinden kaynaklı olabilmektedir. Yani izooktan içerisinde muhafaza edilen numunelerin XPS ve XRD analizleri sırasında izooktan içerisinden çıkarılarak oksitlenmeye maruz kaldığı söylenebilir.

Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂ ve Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ yüzey etkileşimi ile birlikte NiO'in indirgenme pikine (820<TR<930K) ve stokiometrik olmayan Ni alüminat pikine sahiptir.

Ni/Al₂O₃-ZrO₂ ve Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂ kıyaslandığında, bu iki katalizörün aynı piklere sahip olduğu görülmektedir fakat Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂'ye ait pikler daha düşük sıcaklıkta görülmüştür. Bu durum yayılma etkisine bağlı olarak Pd varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ni/Olivin'de de NiO'in yüzey ile zayıf etkileşimi ile indirgenmesi görülmektedir. Çünkü olivin düşük yüzey alanına sahiptir ve Olivin alümina içermediğinden alüminat oluşması mümkün değildir. Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ ve Ni/Olivin için 450'den 750 K'e kadar olan sıcaklık aralığındaki pikler Pd, La, Zr, Fe veya Si oksitlerinin indirgenmesinden veya yığın nikelin indirgenmesinden kaynaklıdır. Hesaplanan pik alanları Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7 TPR pik alanları

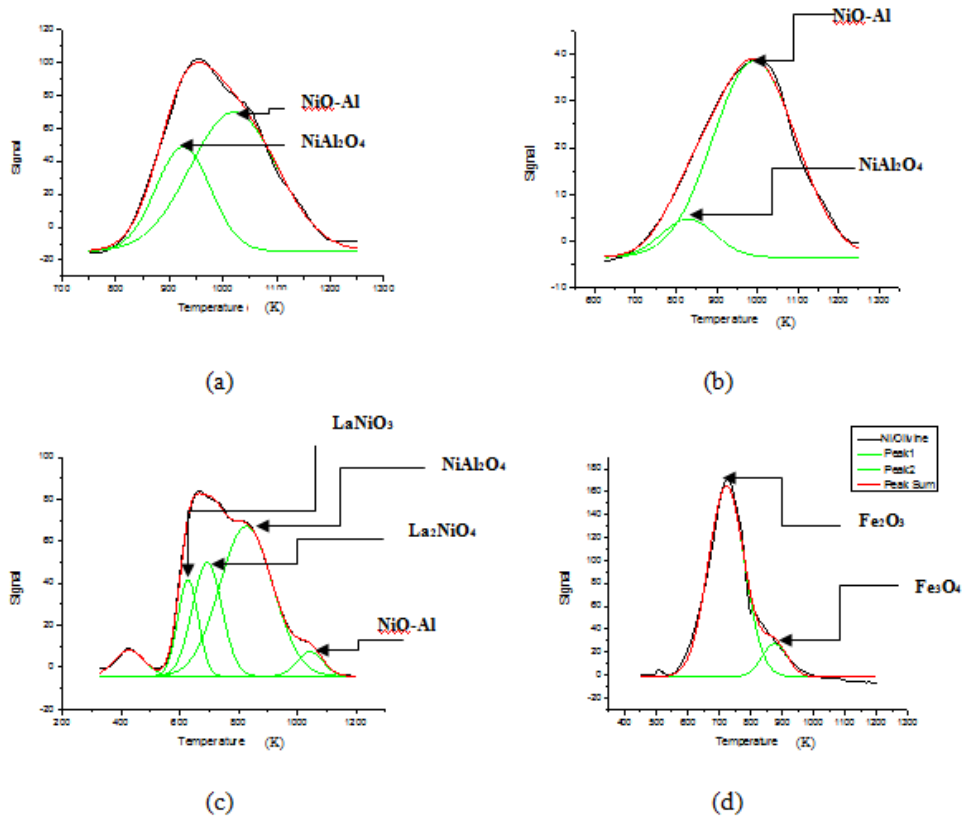
Pik Alanları (%)			
Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	NiPd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃	Ni/Olivin
32,0154701	11,1085481	5,27765132	2,1417909
67,9845299	88,8914519	13,3901684	35,5305014
		22,7685518	33,0069807
		54,2684993	29,3207271
		4,29512921	

Pik alanlarına bakıldığında (Çizelge5.7), katalizörlerin Ni dağılımının farklı olduğu görülmektedir. Bu durumda Ni/Al₂O₃-ZrO₂ ve Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂'ye ait piklerin nikelin indirgenme pikleridir. İkisi kıyaslandığında, nikelin alüminat halindeki miktarının Pd içeren katalizörde daha fazla olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum değerli metallerin nikel dağılımını artırma kapasitesinden kaynaklanmaktadır.

Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃'e ait son iki alan incelendiğinde, NiO'in yüzeyle zayıf bir etkileşimde olduğunu ve Ni alüminat içerdiğini göstermektedir.

Eğer %54,27 ile %4,29 üzerinden tekrar hesaplama yapılırsa %92,7 ve %7,3'e ulaşılır. Bu durumda paladyum ile birlikte nikel alüminatların daha az olduğu görülmektedir. Çünkü burada katalizör içerisinde Lantanyum oksit de

mevcuttur ve dağılımı etkilemiştir. Yüzey alanlarına bakıldığında Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃'in yüzey alanının Ni/Al₂O₃-ZrO₂ ve Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂'nin yüzey alanının yaklaşık yarısı olduğu görülmüştür ve bu durum dağılımın daha az olmasını açıklamaktadır. Ayrıca bu durum ortalama kristal büyüklüğü ile de örtüşmektedir. En düşük ortalama kristal büyüklüğüne sahip Ni/Al₂O₃-ZrO₂ ve Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂ katalizörleri yüksek yüzey alanlarına sahiptir.

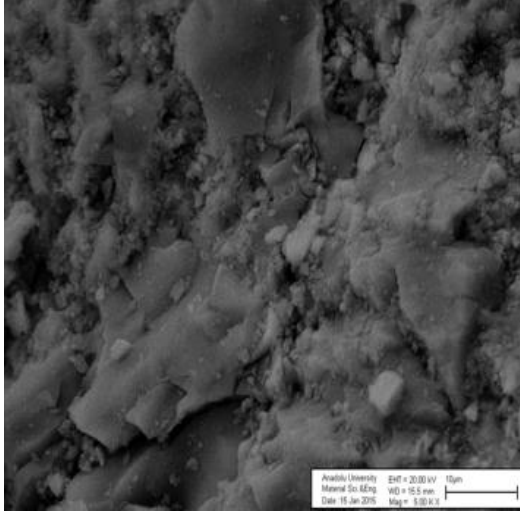


Şekil 5.8. TPR sonuçlarından elde edilen pikler (a)Ni/Al₂O₃-ZrO₂, (b)Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, (c)Ni-Pd/La₂O₃-Al₂O₃-ZrO₂ ve (d)Ni /Olivin

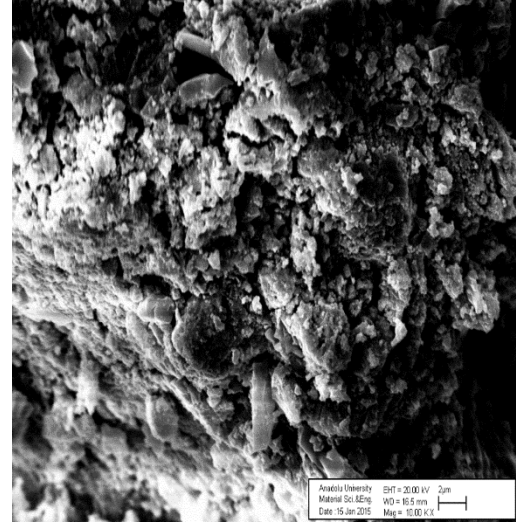
5.2.5. SEM görüntüleri

Sentezlenen Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃, Ni/Olivin, Ni/Sepiolit katalizörlerine ait SEM görüntüleri Şekil 5.9'da verilmiştir.

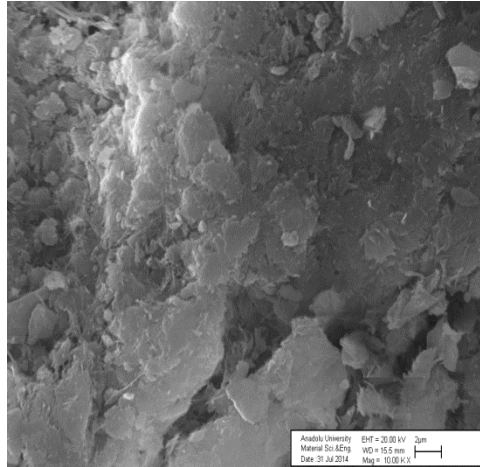
a) Ni/Al₂O₃-ZrO₂



b) Ni/Olivin



c) Ni/Sepiolit



Şekil 5.9. Sentezlenen a) Ni/Al₂O₃-ZrO₂, b) Ni/Olivin, c) Ni/Sepiolit katalizörlerine ait SEM görüntüleri

Şekil 5.9’da sentezlenen Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni/Olivin, Ni/Sepiolit katalizörlerine ait SEM görüntüler incelendiğinde Sepiolitin yapısının Olivin ve Al₂O₃-ZrO₂ destek malzemesine göre daha düz bir yüzey yapısına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

5.3. Aktivite Testi Sonuçları

5.3.1. Gliserolün buhar reforming reaksiyonu sonuçları

Hazırlanan katalizörler sıcaklığın katalizör aktivitesi ve kararlılık üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 600-700-800°C 1 bar da test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ASPEN PLUS V8.2 programı yardımıyla hesaplanan termodinamik denge verileriyle karşılaştırıldı. Elde edilen veriler Çizelge 5.8-5.11’de verilmiştir.

Çizelge 5.8. 800°C’deki deneysel sonuçlar ve denge verileri

	Denge (ASPEN)	Ni/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	Ni-Pd/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	Ni-Pd/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ -La ₂ O ₃	Ni/Olivin
Dönüşüm	100	100	100	100	100
H ₂ verimi	96,26	60,75	70,12	62,5	51,53
CO seçiciliği	30,31	20,61	25,22	48,32	90,24
CO ₂ seçiciliği	69,69	74,71	72,46	49,94	6,49
CH ₄ seçiciliği	0	4,68	2,33	1,74	43,73
H ₂ seçiciliği	95,30	93,81	70,12	62,5	49,79
H ₂ /CO	6,690	6,884	5,676	3,172	2,743

Çizelge 5.9. 700°C’deki deneysel sonuçlar ve denge verileri

	Denge (ASPEN)	Ni/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	Ni-Pd/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	Ni-Pd/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ -La ₂ O ₃	Ni/Olivin
Dönüşüm	100	100	100	100	100
H ₂ verimi	99,089	52,78	68,45	60,275	46,73
CO seçiciliği	23,40	37,7	27,25	20,75	93,83
CO ₂ seçiciliği	76,60	58,84	69,48	75,4	3,6
CH ₄ seçiciliği	0	3,46	3,27	3,85	70,88
H ₂ seçiciliği	95,34	95,04	95,83	60,27	25,52
H ₂ /CO	8,97	3,51	5,52	6,905	1,547

Çizelge 5.10. 600°C'deki deneysel sonuçlar ve denge verileri

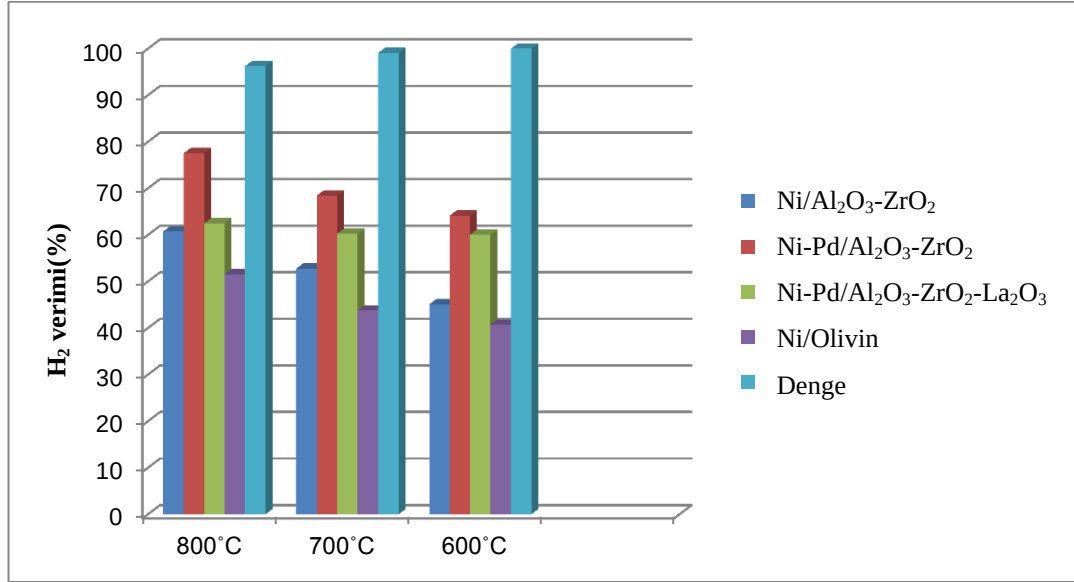
	Denge (ASPEN)	Ni/Al₂O₃- ZrO₂	Ni-Pd/Al₂O₃- ZrO₂	Ni-Pd/Al₂O₃- ZrO₂-La₂O₃	Ni/Olivine
Dönüşüm	100	100	100	100	100
H₂ verimi	100,51	62,035	64,14	63,07	40,72
CO seçiciliği	15,81	15,07	25,07	43,97	95,43
CO₂ seçiciliği	82,90	83,97	71,73	52,1	2,47
CH₄ seçiciliği	1,29	0,97	3,19	3,94	85,78
H₂ seçiciliği	94,27	98,74	95,61	94,18	11,75
H₂/CO	13,43	10,061	5,55	2,9	1,203

Çizelge 5.11. 800°C'deki kararlılık testi için deneysel sonuçlar ve denge verileri

	Denge (ASPEN)	Ni/Al₂O₃- ZrO₂	Ni- Pd/Al₂O₃- ZrO₂	Ni- Pd/Al₂O₃- ZrO₂-La₂O₃	Ni/Olivin
Dönüşüm	100	100	100	100	100
H₂ verimi	96,26	63,99	73,84	68,83	57,80
CO seçiciliği	30,31	96,48	97,97	95,50	92,61
CO₂ seçiciliği	69,69	2,64	1,59	3,25	5,0086
CH₄ seçiciliği	0	25,24	24,92	27,39	40,35
H₂ seçiciliği	95,30	72,13	73,50	69,36	54,64
H₂/CO	6,69	5,72	6,13	5,026	3,11

Aktivite testi sonuçları gliserol dönüşümü, hidrojen verimi ve CH₄, CO, CO₂ seçiciliği ve H₂/CO molar oranı gibi parametreler hesaplanarak değerlendirildi (Çizelge 5.8-11). Gliserol dönüşümü sıvı ürünün GC analizi sonuçlarına göre belirlenmiştir. Sıvı ürünün %100 su içerdiği tespit edilmiş olup %100 gliserol dönüşümü elde edildiği belirlenmiştir. Aktivite testi sonuçları kullanılan tüm katalizörler için 800, 700, 600°C'de %100 gliserol dönüşümü elde edilmiştir.

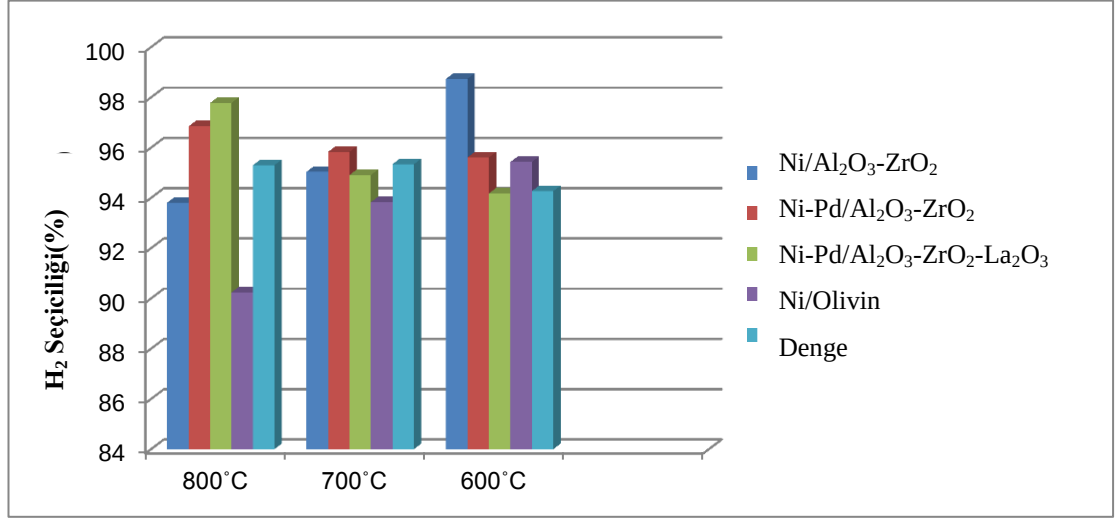
Şekil 5.10 Ni/Al₂O₃- ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃- ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃- ZrO₂-La₂O₃, Ni/Olivin katalizörleri için 800, 700, 600°C sıcaklıkta hidrojen verimini göstermektedir.



Şekil 5.10. Ni/Al₂O₃- ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃- ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃- ZrO₂-La₂O₃, Ni/Olivin katalizörleri için 800, 700, 600°C sıcaklıkta reaksiyon sonucunda elde edilen hidrojen verimi

Şekil 5.10'da görüldüğü gibi en yüksek hidrojen verimi Ni-Pd/Al₂O₃- ZrO₂ katalizörü kullanılarak 800°C'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda %73,84 olarak elde edilmiştir.

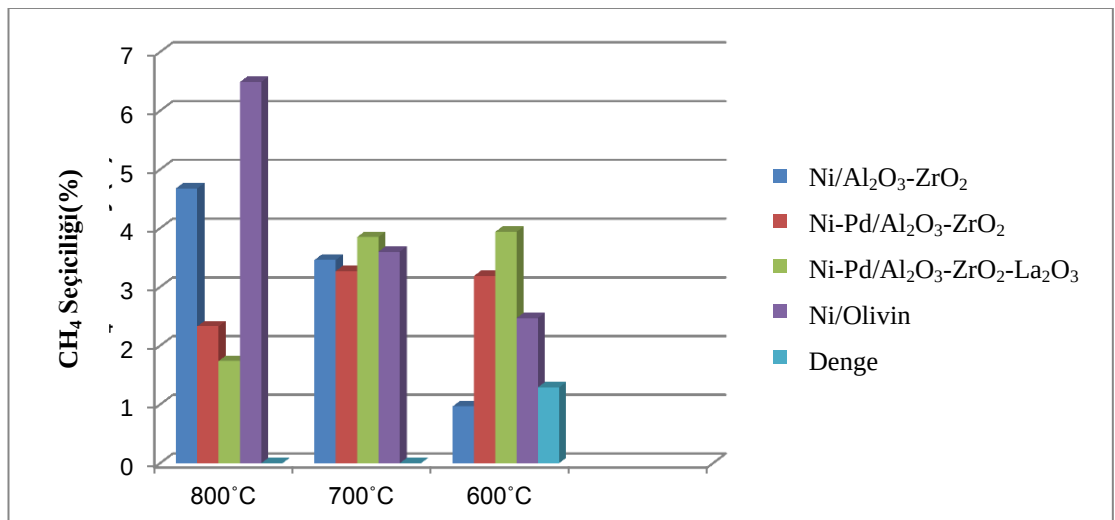
Ni/Al₂O₃- ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃- ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃- ZrO₂-La₂O₃, Ni/Olivin katalizörleri kullanılarak 800, 700, 600°C'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen hidrojen seçiciliği Şekil 5.11'de verilmektedir.



Şekil 5.11. Ni/Al₂O₃- ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃, Ni/Olivin katalizörleri kullanılarak 800, 700, 600°C’de gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen hidrojen seçiciliği

Şekil 5.11’de en yüksek hidrojen seçiciliğinin 800°C’de Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂ katalizörü kullanılarak elde edildiği görülmektedir. Yani Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂ katalizörünün sadece hidrojen verimini değil aynı zamanda hidrojen seçiciliğini de artırdığı görülmektedir. Ayrıca Pd eklenmesinin etkisi ile Ni-Pd/Al₂O₃- ZrO₂-La₂O₃ katalizörünün hidrojen verimi oldukça yüksektir.

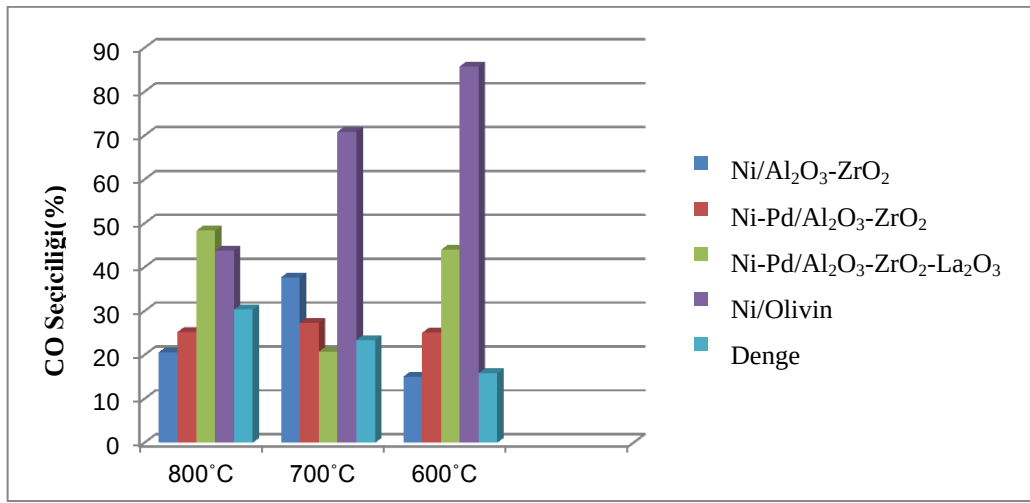
Şekil 5.12 Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ ve Ni/Olivin katalizörlerinin 800, 700, 600°C’de CH₄ seçiciliği göstermektedir.



Şekil 5.12. Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ ve Ni/Olivin katalizörlerinin 800, 700, 600°C’de CH₄ seçiciliği

Şekil 5.12’de tüm katalizörler için CH_4 seçiciliğinin denge koşullarından yüksek olduğu görülmektedir. Özellikle Ni/Olivin katalizörü 800°C ’de CH_4 üzerinde en fazla seçicilik göstermiştir. Ayrıca Ni/olivine katalizörünün CH_4 seçiciliğinin sıcaklığa bağlı değişimi incelendiğinde CH_4 seçiciliğinin sıcaklıkla önemli ölçüde arttığı görülmektedir.

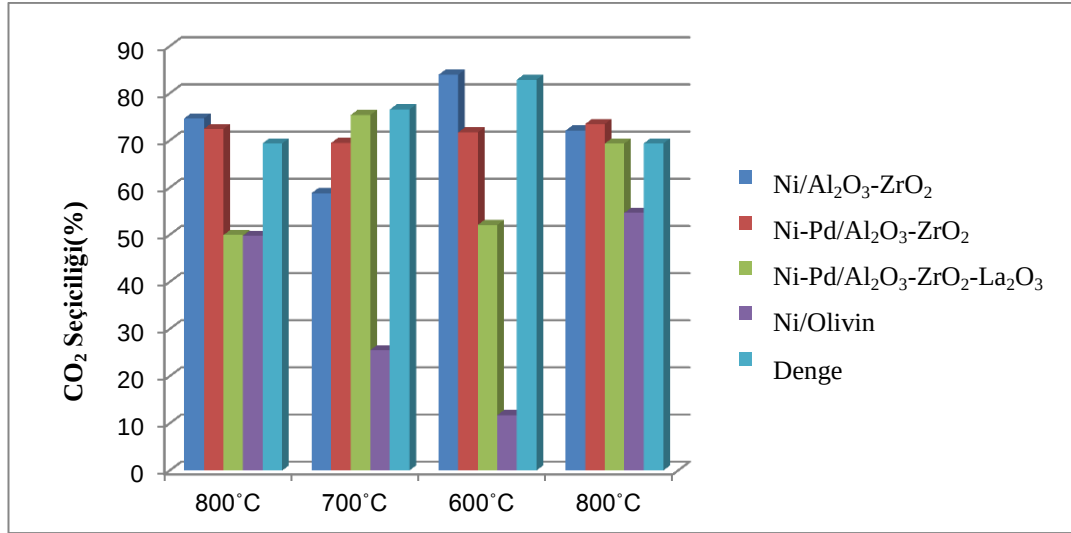
Ni/ Al_2O_3 - ZrO_2 , Ni-Pd/ Al_2O_3 - ZrO_2 , Ni-Pd/ Al_2O_3 - ZrO_2 - La_2O_3 ve Ni/Olivin katalizörlerinin 800 , 700 , 600°C ’de CO seçiciliği Şekil 5.13’de verilmektedir.



Şekil 5.13. Ni/ Al_2O_3 - ZrO_2 , Ni-Pd/ Al_2O_3 - ZrO_2 , Ni-Pd/ Al_2O_3 - ZrO_2 - La_2O_3 ve Ni/Olivin katalizörlerinin 800 , 700 , 600°C ’de CO seçiciliği

Şekil 5.13’de görüldüğü gibi tüm katalizörler için CO seçiciliği sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Ni-Pd/ Al_2O_3 - ZrO_2 katalizörü CO için en düşük seçiciliği göstermiştir ve bu seçiciliği denge değerlerine oldukça yakındır.

Şekil 5.14’de Ni/ Al_2O_3 - ZrO_2 , Ni-Pd/ Al_2O_3 - ZrO_2 , Ni-Pd/ Al_2O_3 - ZrO_2 - La_2O_3 ve Ni/Olivin katalizörlerinin 800 , 700 , 600°C ’de CO_2 seçiciliği verilmektedir.



Şekil 5.14. Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ ve Ni/Olivin katalizörlerinin 800, 700, 600°C’de CO₂ seçiciliği

800, 700, 600°C’de gerçekleştirilen katalitik aktivite testi sonuçlarına göre sentezlenen tüm katalizörlerle %100 gliserol dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Hidrojen verimi açısından, elde edilen değerlerin denge verilerinin altında olduğu görülmektedir. Bu durum termodinamik denge verilerinin sadece CO, CO₂, H₂ ve CH₄ gazlarını reaksiyon ürünü olarak kabul edilerek hesaplanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Öte yandan hidrojen verimi incelendiğinde, Pd eklenmesinin önemli ölçüde bir artışa sebep olduğu görülmektedir.

Dengedeki hidrojen veriminin sıcaklıkla çok az azaldığı görülmektedir. Deneysel çalışmalarda ise sıcaklıktaki düşüş genellikle hidrojen veriminde düşüşe neden olmaktadır.

Son olarak katalizörün kararlılığını test etmek amacıyla 800°C’de gerçekleştirilen tekrar deneyleri sonucunda elde edilen hidrojen verimin başlangıçta aynı sıcakta gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen hidrojen verimi ile hemen hemen aynı olduğu görülmüştür.

Katalizör destek materyalinin modifiye edilmesi katalitik buhar reformingi prosesinin hidrojen verimi açısından oldukça farklı sonuçlara sebep olmaktadır. Lantanyum oksit ile modifiye edilmiş alümina üzerine yüklenen katalizör tüm sıcaklıklarda hidrojen verimini oldukça düşürmüştür. 800, 700 ve 600°C’de gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda en yüksek hidrojen verimi Ni-Pd/Al₂O₃-

ZrO₂ katalizörü kullanılarak elde edilmiştir. Fakat deneysel olarak elde edilen değer hesaplanan denge değerlerinden yaklaşık %10-15 daha düşük olduğu görülmüştür.

5.3.2. Glikozun süperkritik su ortamında gazlaştırılması sonuçları

5.3.2.1 Reaktör A için gazlaştırma sonuçları

Sentezlenen Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ ve Ni/Olivine katalizörleri kullanılarak PARR reaktörde 400°C'de 1 saat 1:20 glikoz:su oranı ve 1:10 katalizör:glikoz oranı ile gazlaştırma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen gaz ürünün μ -GC ile gerçekleştirilen analizinin sonuçları Çizelge 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen 400°C'de 1 saat gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen gaz ürün hacmi ve içeriği

Katalizör Tipi	Bağıl oran (molce%)								Gaz Hacmi (mL)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	36,02	1,54	4,74	55,5	0,24	0,97	0,73	0,28	910
Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	37,03	3,23	9,94	48,45	0,13	1,18	0,58	0,47	1570
Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃	45,63	3,71	3,07	45,93	0,06	0,92	0,28	0,42	2125
Ni/Olivine	28,67	5,59	10,05	53,07	0,54	1,17	0,59	0,34	1075
Ni/Sepiolit	20,12	6,01	17,76	51,91	1,3	1,48	0,91	0,46	1120
Ru/C	34,05	18,39	0,14	44,17	0	2,34	0,01	1,04	2200
Katalizörsüz	13,1	1,06	0,25	83,31	0,66	0,83	0,55	0,24	600

Çizelge 5.12'de görüldüğü gaz ürün içerisindeki hidrojen miktarı molce %13,31 ve 45,63 arasında değişmektedir. Elde edilen tüm gaz ürünlerin içerisinde az miktarda C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈ varlığı tespit edilmiştir. Gaz ürün hacmi ise 600 ile 2200 mL arasında değişim göstermektedir. Elde edilen verilerle H₂ verimi,

H₂ seçiciliği, CH₄ verimi, CH₄ seçiciliği ve CO₂ seçiciliği hesaplanmış olup sonuçlar 5.16-5.30'da verilmiştir.

Çizelge 5.13'da yeni ve kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen gaz ürün hacmi ve içeriği verilmiştir.

Çizelge 5.13. Yeni ve kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan katalizörler ile 400°C'de 1 saat gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen gaz ürün hacmi ve içeriği

Katalizör Tipi	Bağıl oran (molce%)								Gaz Hacmi (mL)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃	45,63	3,71	3,07	45,93	0,06	0,92	0,28	0,42	2125
Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ (Tekrar kullanılan)	42,46	9,78	1,18	44,23	0,07	1,39	0,35	0,53	1080

Çizelge 5.13'te görüldüğü gibi kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü ile elde edilen gaz ürün ile Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörünün ilk kez kullanımında elde edilen gaz ürünün özellikleri oldukça yakındır. Her iki gaz ürün için elde edilen verilerle H₂ verimi, H₂ seçiciliği, CH₄ verimi, CH₄ seçiciliği ve CO₂ seçiciliği hesaplanmış olup sonuçlar 5.16-5.30'da verilmiştir.

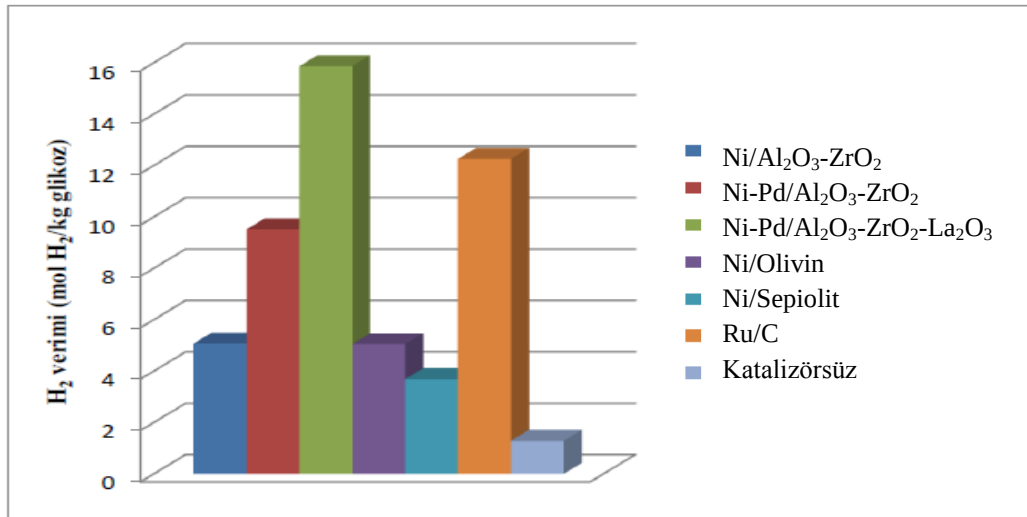
Yalnızca gaz hacmi 2. kez kullanılan katalizörde yarı yarıya azaldığı belirlenmiştir. Dolayısıyla H₂ verimi, H₂ seçiciliği, CH₄ verimi, CH₄ seçiciliği ve CO₂ seçiciliği daha düşük bulunmuştur.

Çizelge 5.14'te Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü ile farklı sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen gaz ürün hacmi ve içeriği verilmektedir.

Çizelge 5.14. Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü ile 400°C’de farklı sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen gaz ürün hacmi ve içeriği

Katalizör Tipi	Bağıl oran (molce%)								Gaz Hacmi (mL)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ (60 dk)	45,63	3,71	3,07	45,93	0,06	0,92	0,28	0,42	2125
Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ (30 dk)	47,13	8,32	0,59	42,29	0,01	0,93	0,19	0,54	1710

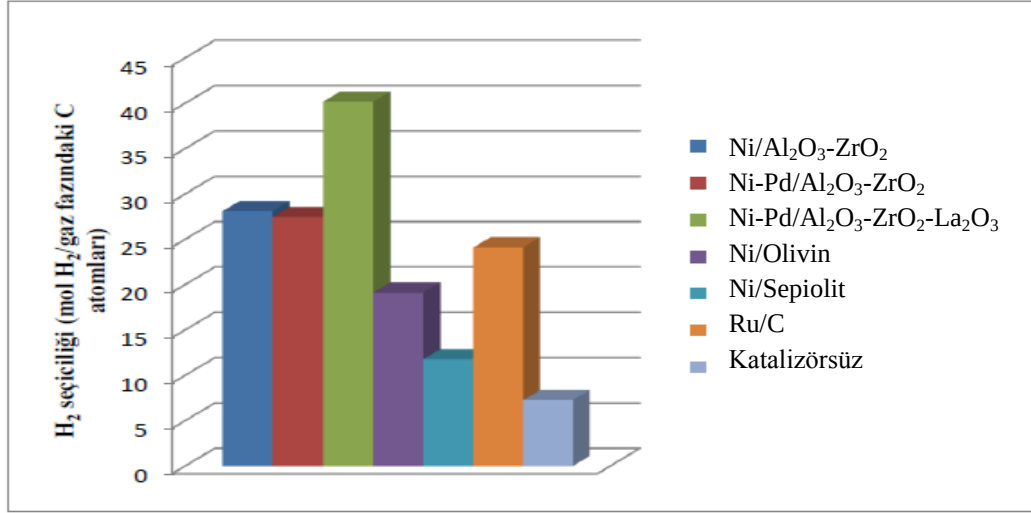
Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü ile 30 dk ve 60 dk süresince 400°C’de gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen gaz ürün hacmi ve içeriği birbirine oldukça yakındır. Her iki gaz ürün için elde edilen verilerle H₂ verimi, H₂ seçiciliği, CH₄ verimi, CH₄ seçiciliği ve CO₂ seçiciliği hesaplanmış olup sonuçlar 5.15-5.30’da verilmiştir.



Şekil 5.15. Farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen H₂ verimi

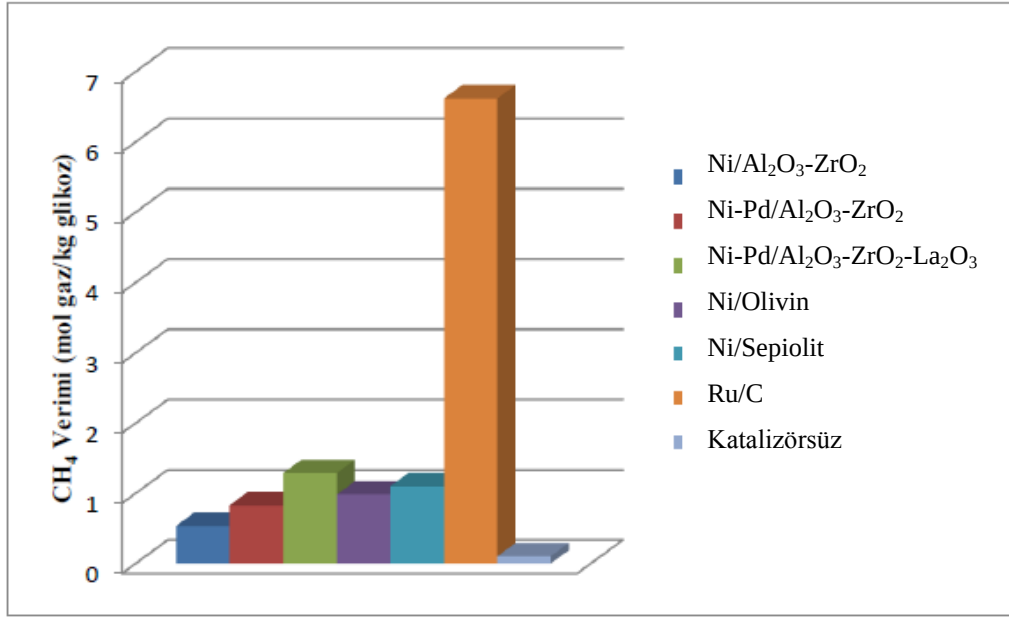
Şekil 5.15’de görüldüğü gibi Pd gaz miktarını önemli ölçüde artırmıştır ve gaz içerisindeki hidrojen yüzdesinin de arttığı gözlemlenmiştir. La₂O₃ ile modifiye edilmiş katalizör ile elde edilen gaz üründe de hacim ve hidrojen yüzdesi

önemli ölçüde artmıştır. Doğal bir materyal olan olivin ile hazırlanan Ni/Olivin katalizörü ile elde edilen gaz ise hidrojen içeriği açısından diğer katalizörlere oranla düşüktür. Fakat maliyet açısından oldukça umut vericidir.



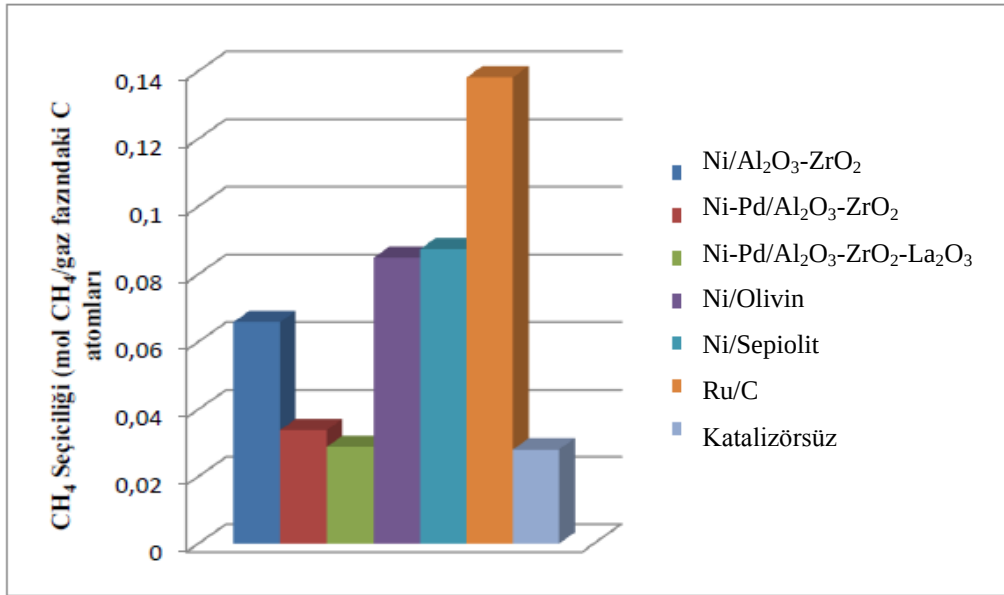
Şekil 5.16. Farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen H₂ seçiciliği

Şekil 5.16’da görüldüğü gibi sentezlenen tüm katalizörlerle gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda katalizörsüz reaksiyona göre oldukça yüksek H₂ seçiciliği elde edilmiştir. Sentezlenen katalizörler Ru/C ticari katalizörü ile kıyaslandığında Ni/Olivin ve Ni/Sepiolit katalizörlerinin H₂ seçiciliklerinin daha düşük olduğu Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörlerinin H₂ seçiciliklerinin ise Ru/C’den daha yüksek olduğu görülmüştür. Şekil 5.17’de farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CH₄ verimleri gösterilmektedir.



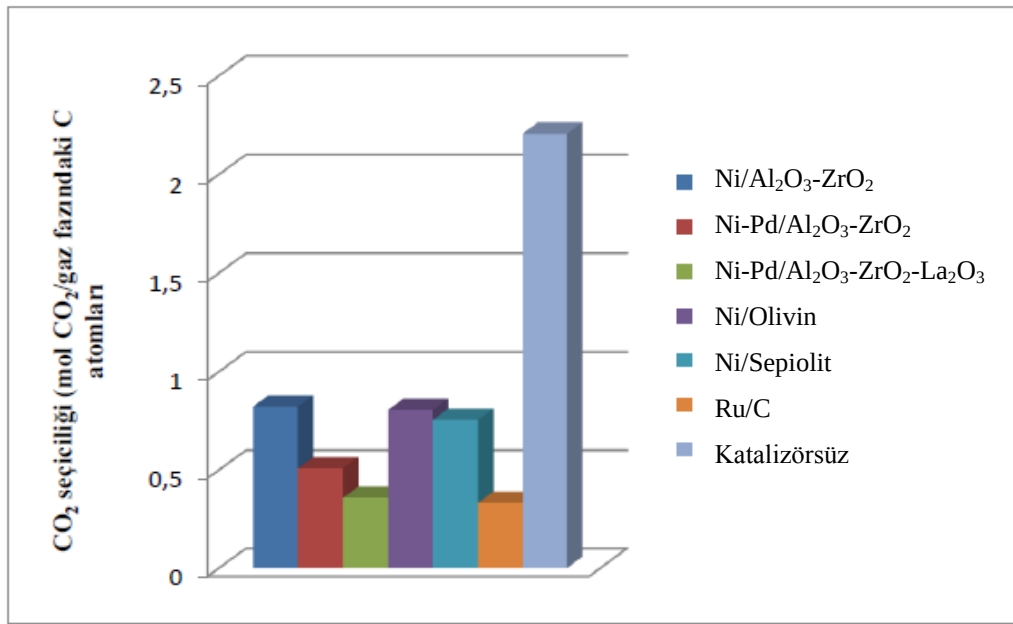
Şekil 5.17. Farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CH₄ verimi

Şekil 5.17 Ru/C ticari katalizörünün 400°C sıcaklıkta CH₄ veriminin diğer katalizörlerden çok yüksek olduğunu göstermektedir. Şekil 5.18’de farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CH₄ seçiciliği verilmiştir.



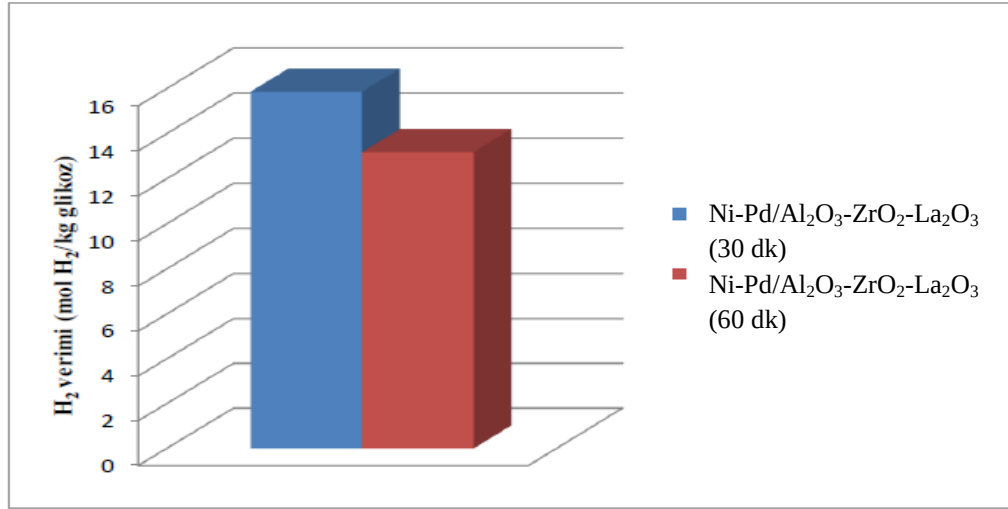
Şekil 5.18. Farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CH₄ seçiciliği

Şekil 5.18’de Ru/C ticari katalizörünün 400°C sıcaklıkta CH₄ seçiciliğinin diğer katalizörlerden çok yüksek olduğu görülmektedir. Ni/Sepiolit ve Ni/Olivin katalizörlerinin CH₄ seçiciliği diğer katalizörlerin üzerindedir. Bu durum Sepiolit ve Olivin içerisinde bulunan Fe, Mg gibi metallerin de tepkimeyi katalizleyerek CH₄ üzerindeki seçiciliği artırdıklarını göstermektedir. Şekil 5.19’da farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CO₂ seçiciliği verilmiştir.



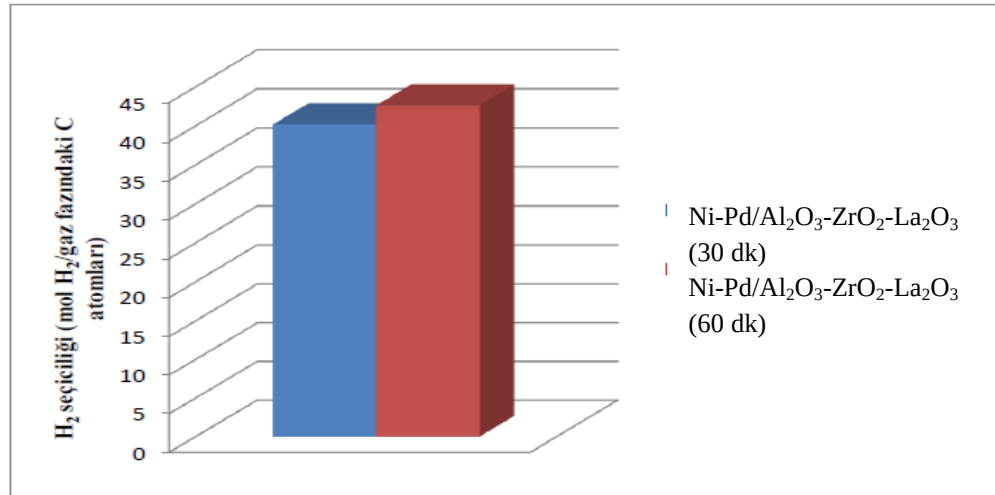
Şekil 5.19. Farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CO₂ seçiciliği

Şekil 5.19’da görüldüğü gibi Ru/C ticari katalizörü ile Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü CO₂ üzerinde en düşük seçiciliğe sahiptir. Ni /Al₂O₃-ZrO₂ katalizörüne Pd eklenmesi ile CO₂ seçiciliğinin yarı yarıya düşürüldüğü görülmüştür. Doğal materyallerle sentezlenen Ni/Olivin ve Ni/Sepiolit katalizörlerinin ve Ni /Al₂O₃-ZrO₂ ise CO₂ seçicilikleri katalizörsüz gerçekleştirilen reaksiyona göre oldukça düşük olması rağmen Ru/C ve Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörleri kadar düşük değildir. Şekil 5.20’de Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü ile farklı sürelerde gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen H₂ verimi gösterilmiştir.



Şekil 5.20. Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü ile farklı sürelerde gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen H₂ verimi

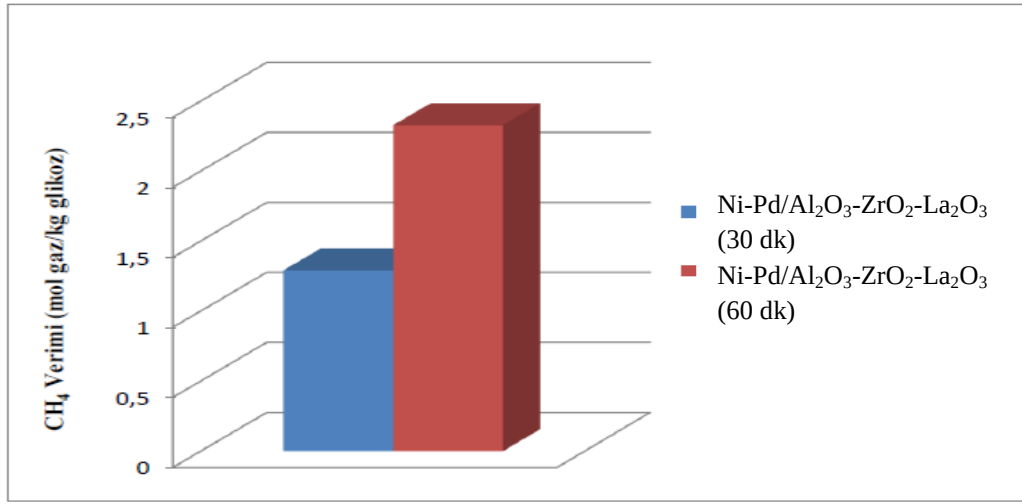
Şekil 5.21’de Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü ile farklı sürelerde gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen H₂ seçiciliği gösterilmiştir.



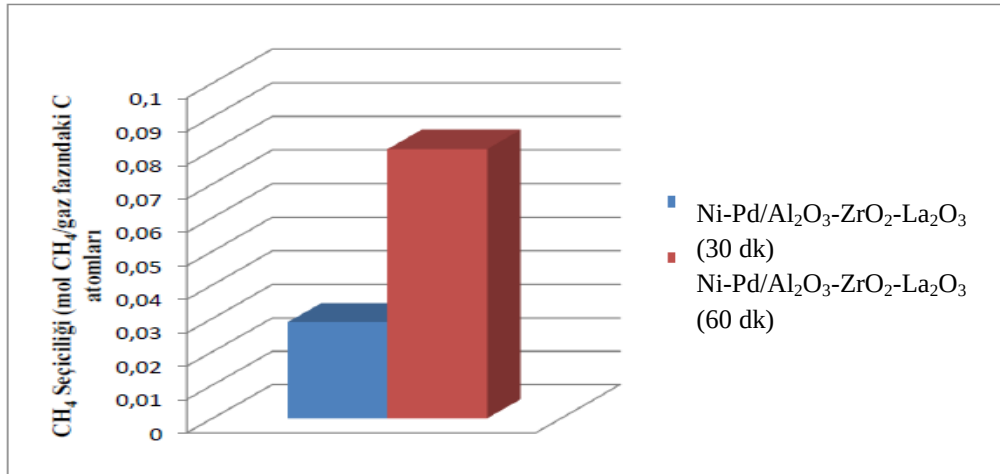
Şekil 5.21. Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü ile farklı sürelerde gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen H₂ seçiciliği

Şekil 5.21’de Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü ile 30 dk süresince gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen H₂ verimi ile 60 dk süresince gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen H₂ veriminin hemen hemen aynı

olduğu görülmektedir. Fakat 30 dk süresince gerçekleştirilen reaksiyondaki H_2 seçiciliği ile 60 dk süresince gerçekleştirilen reaksiyondaki H_2 seçiciliğinden fazladır. Bu durum reaksiyon süresi için 30 dakikanın uygun bir süre olduğunu göstermektedir. Şekil 5.22 ve Şekil 5.23’de Ni-Pd/ Al_2O_3 - ZrO_2 - La_2O_3 katalizörü ile 30 ve 60 dk sürelerde gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CH_4 verimi ve seçiciliği verilmiştir.



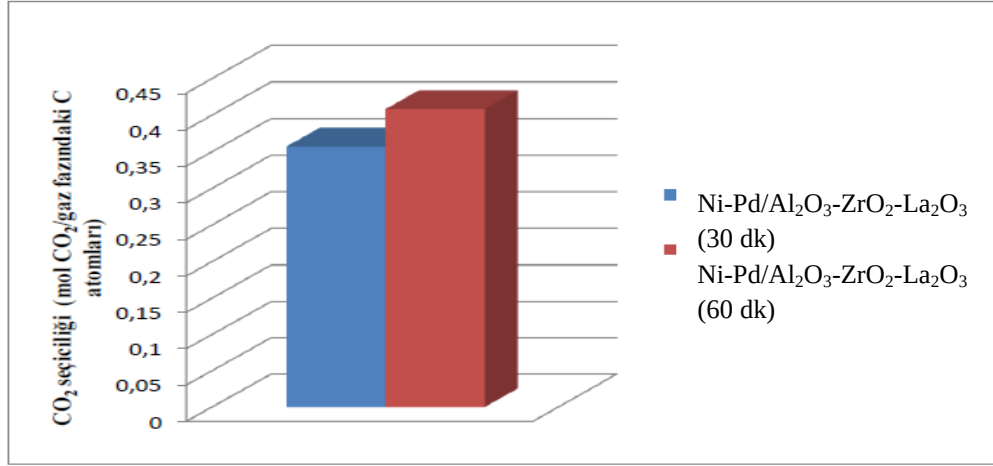
Şekil 5.22. Ni-Pd/ Al_2O_3 - ZrO_2 - La_2O_3 katalizörü ile farklı sürelerde gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CH_4 verimi



Şekil 5.23. Ni-Pd/ Al_2O_3 - ZrO_2 - La_2O_3 katalizörü ile farklı sürelerde gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CH_4 seçiciliği

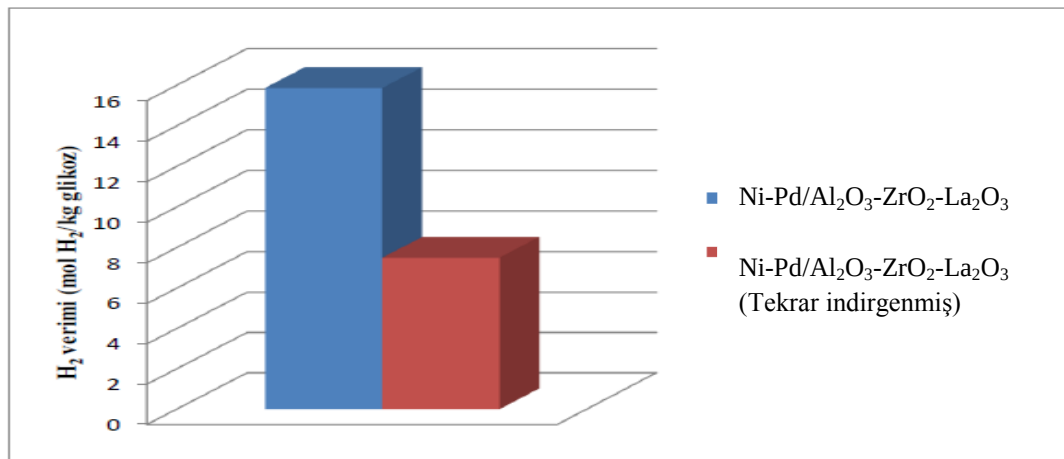
Şekil 5.23’te 30 ve 60 dakika reaksiyon süreleri için CH_4 seçiciliğinin çok küçük miktarda değişim gösterdiği görülmektedir. CH_4 veriminin de aynı şekilde

az miktarda bir değişim gösterdiği belirlenmiştir. Buradan reaksiyon süresinin değiştirilmesi CH_4 seçiciliğini ve verimini etkilemediği görülmüştür. Şekil 5.24'te Ni-Pd/ Al_2O_3 -ZrO₂-La₂O₃ katalizörü ile 30 ve 60 dk sürelerde gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CO₂ seçiciliği verilmiştir.



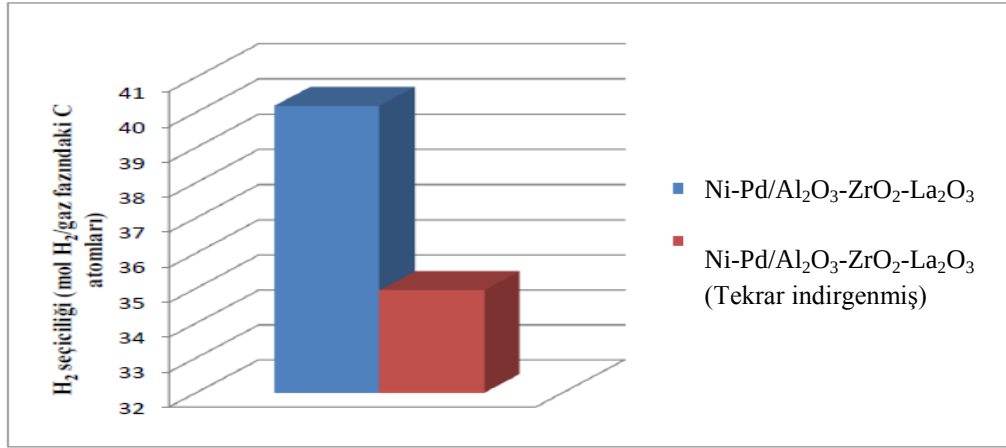
Şekil 5.24. Ni-Pd/ Al_2O_3 -ZrO₂-La₂O₃ katalizörü ile farklı sürelerde gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CO₂ seçiciliği

Şekil 5.24'te görüldüğü gibi Ni-Pd/ Al_2O_3 -ZrO₂-La₂O₃ katalizörü ile 30 ve 60 dk sürelerde gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CO₂ seçiciliği de biri birine oldukça yakındır.



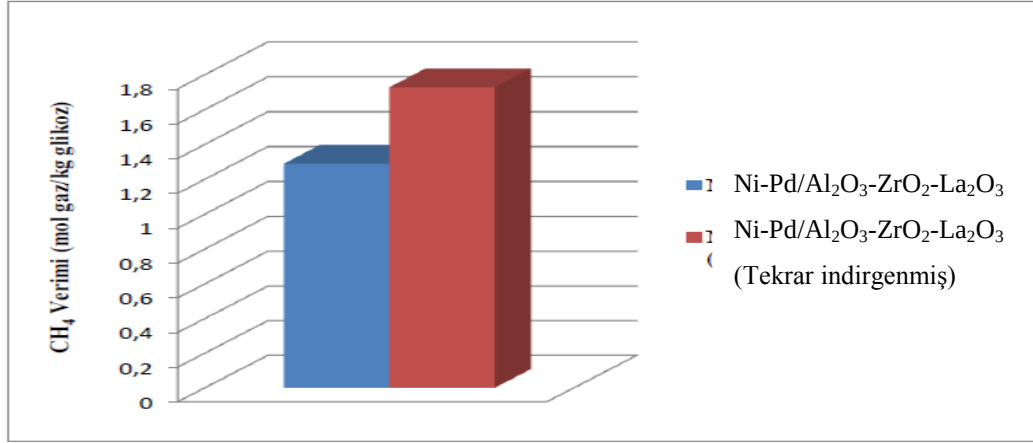
Şekil 5.25. Yeni ve kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan katalizörler ile gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen H₂ verimi

Şekil 5.25’de görüldüğü gibi kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü ile elde edilen H₂ miktarı ile Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörünün ilk kez kullanımında elde edilen H₂ miktarı birbirine oldukça yakındır. Fakat gaz miktarı önemli ölçüde azaldığı için 2. kullanımda H₂ verimi yarıya inmesine rağmen halen yüksek bir H₂ verimine sahiptir. Ayrıca H₂ veriminin düşmesine bağlı olarak CH₄ verimi bir miktar artmıştır. Bu da Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörünün birden fazla kullanıma uygun olduğunu göstermektedir. Şekil 5.26’da yeni ve kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan katalizörler ile gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen H₂ seçiciliği verilmiştir.

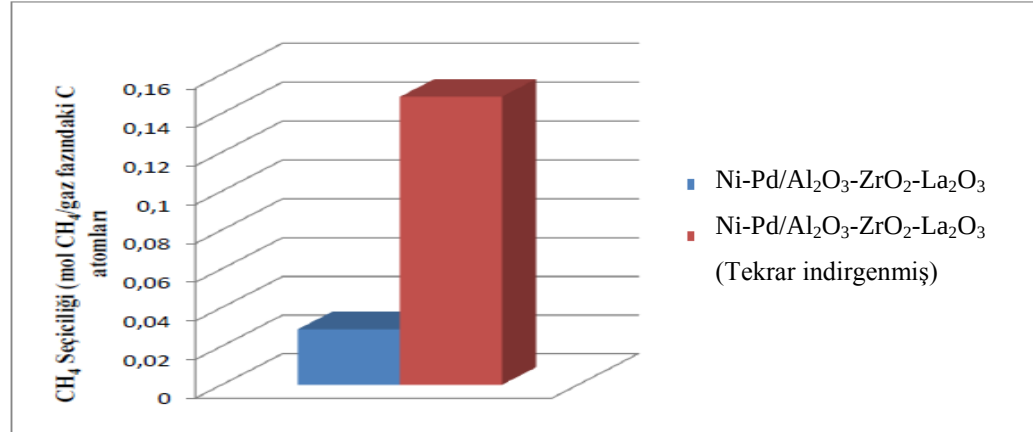


Şekil 5.26. Yeni ve kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan katalizörler ile gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen H₂ seçiciliği

Kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörünün H₂ seçiciliğinin bir miktar azaldığı Şekil 5.26’da görülmektedir. Şekil 5.27 ve 5.28’de yeni ve kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan katalizörler ile gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CH₄ verimi ve CH₄ seçiciliği verilmiştir.



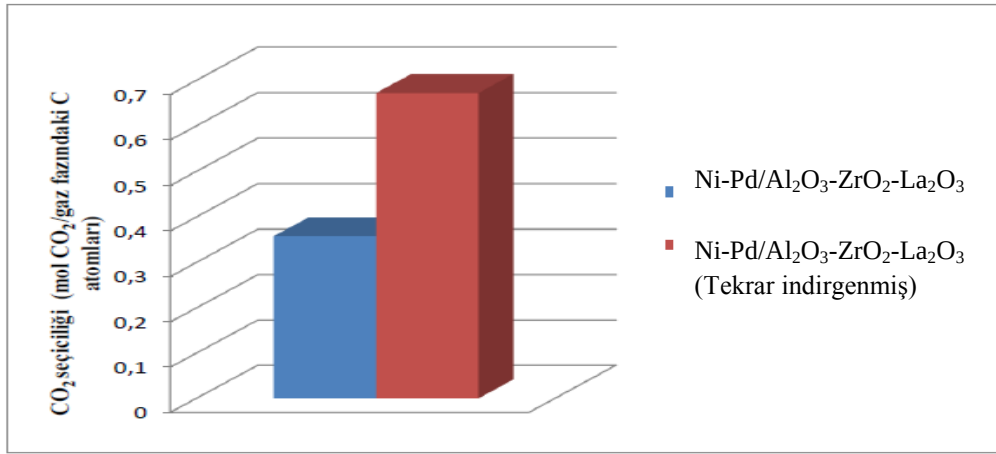
Şekil 5.27. Yeni ve kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan katalizörler ile gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CH₄ verimi



Şekil 5.28. Yeni ve kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan katalizörler ile gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CH₄ seçiciliği

Yeni ve kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörleri ile gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CH₄ verimi ve seçiciliği incelendiğinde yeni katalizörün CH₄ seçiciliği ve veriminin daha düşük olduğu görülmüştür.

Şekil 5.29 yeni ve kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan katalizörler ile gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CO₂ seçiciliğini göstermektedir.



Şekil 5.29. Yeni ve kullanıldıktan sonra indirgenerek tekrar kullanılan katalizörler ile gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen CO₂ seçiciliği

CO₂ seçiciliğinin yeni katalizörde biraz daha az olduğu Şekil 5.30'te görülmektedir.

5.2.2.2 Reaktör B için gazlaştırma sonuçları

Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂ ve Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörlerinin glikozun süperkritik su koşullarında gazlaştırılması reaksiyonundaki aktivite sonuçları Çizelge 5.15'de verilmektedir.

Çizelge 5.15. Reaktör B'de gerçekleştirilen glikozun süperkritik su koşullarında gazlaştırılması reaksiyonu sonuçları

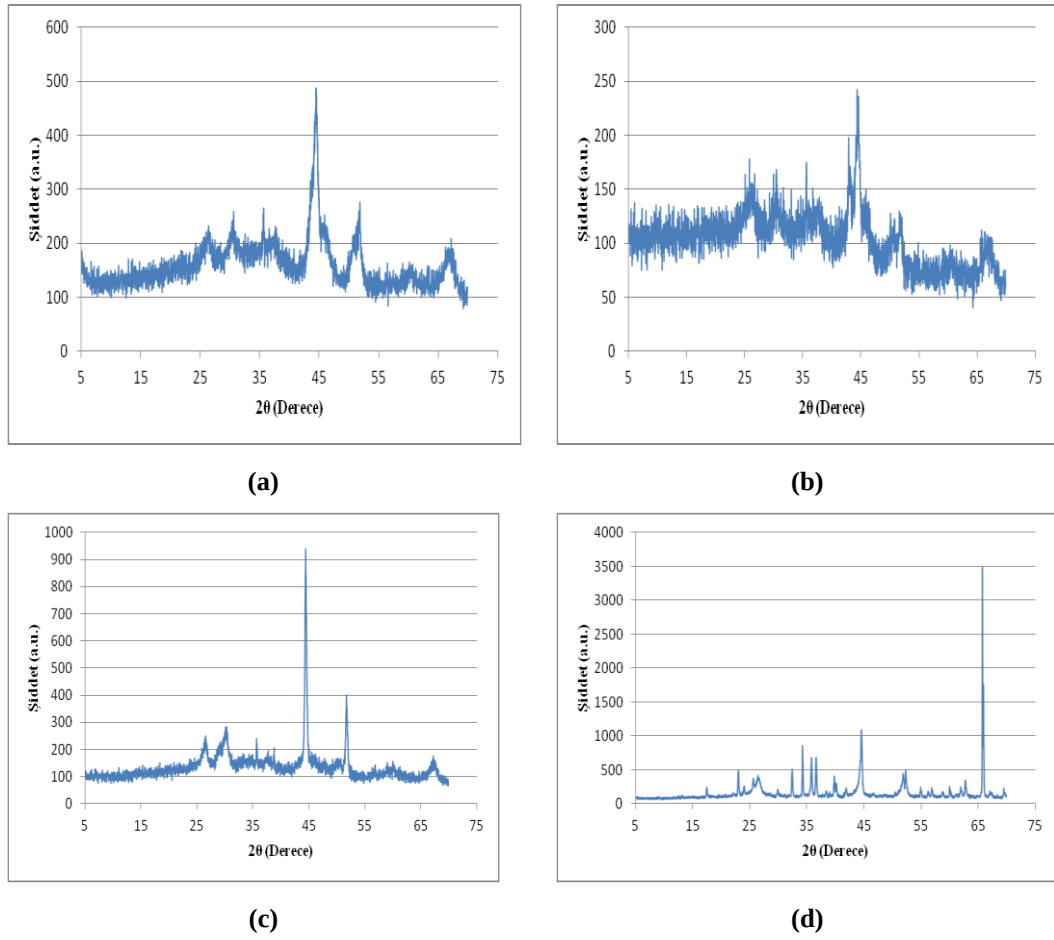
Katalizör	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	H ₂ (mol/kg)	CH ₄ (mol/kg)
Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	400	60	17,8	1,4
Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	600	30	53,9	7,3
Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃	400	60	11,3	0,84
Ni-Pd/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃	600	30	60,3	13,4

Çizelge 5.15'de görüldüğü gibi reaktör B'de 400°C'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen H₂ verimi 11,3 ile 17,8 mol/kg'dır. 400°C'de elde edilen H₂ verimlerinin 600°C'dekinden oldukça düşük olduğu görülmektedir.

5.4. Katı Ürün Analizi

5.4.1. Gliserolün buhar reformingi reaksiyonunda kullanılmış katalizörlerin XRD analizi sonuçları

Katalizörler gliserolün buhar reforming reaksiyonunda kullanıldıktan sonra SiC'den eleyerek ayrılmış ve XRD analizleri yapılmıştır. Kullanılan katalizörler için gerçekleştirilen XRD analizi sonuçları Şekil 5.30'da verilmiştir.



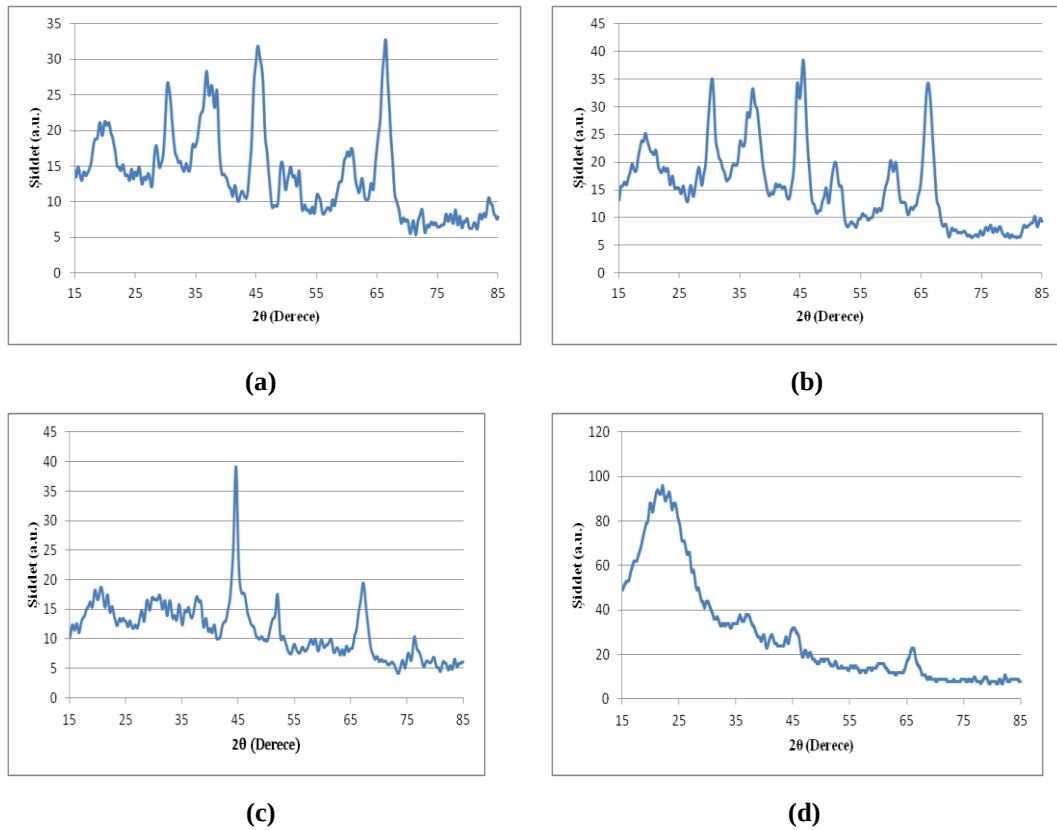
Şekil 5.30. Gliserolün buhar reformingi reaksiyonunda kullanılmış katalizörlere ait XRD kırınım desenleri (a) Ni/Al₂O₃-ZrO₂, (b) Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, (c) Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃, (d) Ni/Olivin

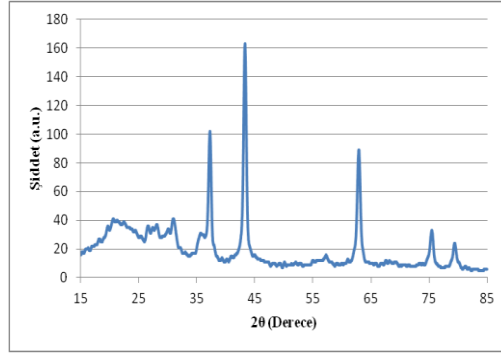
Gliserolün buhar reformingi reaksiyonunda kullanılmış katalizörlere ait XRD kırınım desenleri incelendiğinde reaksiyon sonrasında katalizörlerin kok

oluşumundan kaynaklı karbon içerdiği görülmüştür (Şekil 5.30). Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂ ve Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörlerinin yapısında büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. Fakat Ni/Olivine katalizörünün tanecik boyutunun kullanıldıktan sonra azaldığı görülmüş olup bu durum nikelin reaksiyon esnasında tekrar kristalleşmesinden kaynaklanmaktadır.

5.4.2. Glikozun süperkritik su ortamında gazlaştırılması reaksiyonunda kullanılmış katalizörlerin XRD analizi sonuçları

Katalizörler glikozun süperkritik su ortamında gazlaştırılması reaksiyonunda kullanılmış katalizörler sonra eleyerek katı üründen ayrılmış ve XRD analizleri yapılmıştır. Kullanılan katalizörler için gerçekleştirilen XRD analizi sonuçları Şekil 5.31’de verilmiştir.





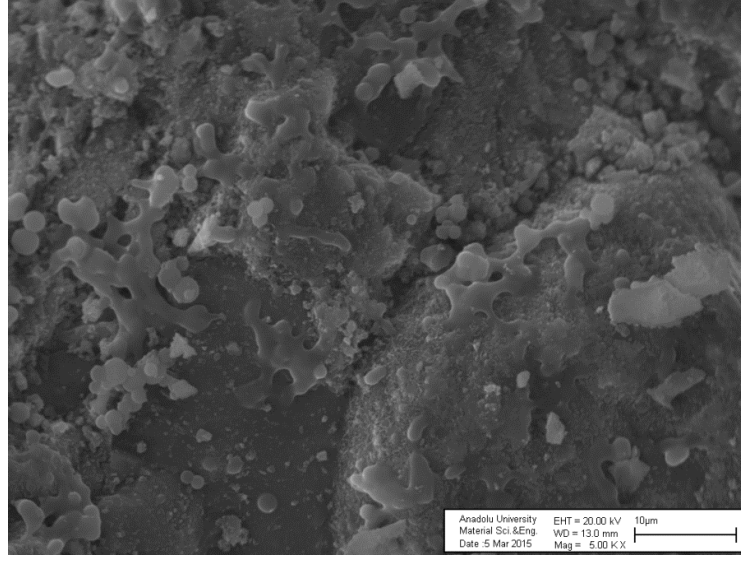
(e)

Şekil 5.31. Glikozun süperkritik su ortamında gazlaştırılması reaksiyonunda kullanılmış katalizörlere ait XRD kırınım desenleri (a) Ni/Al₂O₃-ZrO₂, (b) Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, (c) Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃, (d) Ni/Olivin (e) Ni/Sepiolit

Şekil 5.31’de verilen kırınım desenleri incelendiğinde reaksiyon sonrasında Al₂O₃’e ait piklerin daraldığı görülmüş olup katalizörlerin tanecik boyutlarının küçüldüğü tespit edilmiştir. Ayrıca reaksiyon sonrası XRD analizi gerçekleştirilen katalizörlerin yapısında Ni- Al içeren bileşikler olduğu görülmüştür.

5.4.3. Glikozun süperkritik su ortamında gazlaştırılması reaksiyonunda elde edilen katı ürünleri SEM görüntüleri

Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃, Ni/Olivin ve Ni/Sepiolit katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen glikozun süperkritik su ortamında gazlaştırılması reaksiyonunda elde edilen katı ürünlere ait SEM görüntüleri alınmıştır. Katı ürünler birbirine benzer içerikte olduğunda SEM görüntülerinde farklılık görülmemiştir. Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen glikozun süperkritik su ortamında gazlaştırılması reaksiyonunda elde edilen katı ürüne ait SEM görüntüsü Şekil 5.32’de verilmiştir.



Şekil 5.32. Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörüne ait SEM görüntüsü

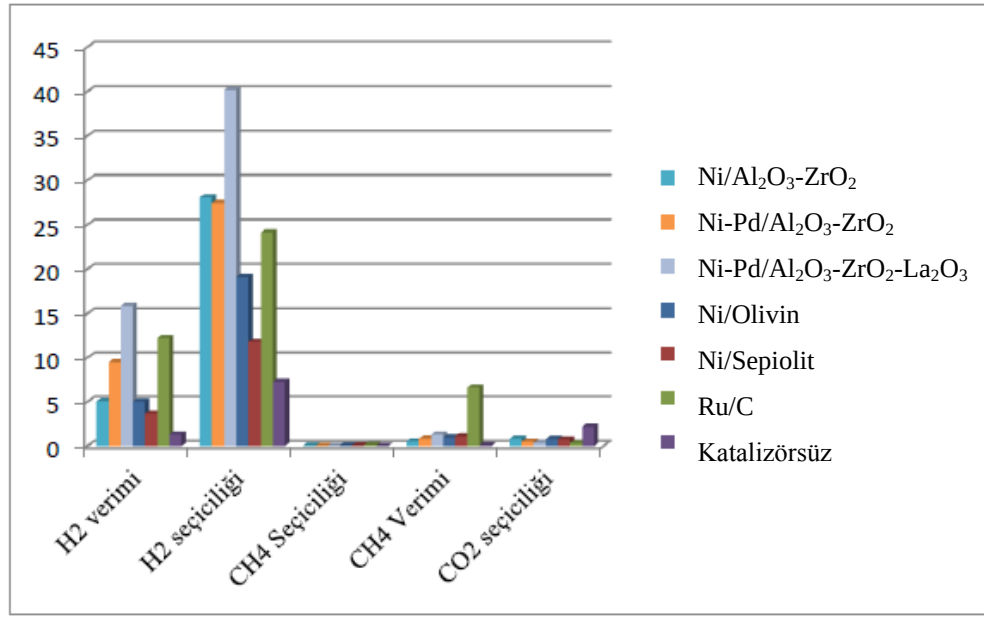
Katı ürün karbon bir tabaka ve katı üründen tam olarak ayrılamamış katalizör parçacıkları içermektedir (Şekil 5.32).

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında biyodizel yan ürünü olan gliserolün, buhar reforming yöntemi ile hidrojen üretilerek etkin bir şekilde değerlendirilmesi amacıyla Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃, Ni/Olivin katalizörleri sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin aktiviteleri mikroaktivite reaktör sisteminde farklı sıcaklıklarda (600, 700, 800°C) test edilmiştir. En yüksek hidrojen verimine 800°C’de ulaşılmıştır. Buhar reforming yöntemi ile H₂ üretimi için Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂ katalizörünün etkin bir katalizör olduğu görülmüştür. Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü ile buhar reforming prosesinde çok yüksek hidrojen verimi değerleri elde edilememiştir. Destek materyalinin La₂O₃ ile modifiye edilmesi reaksiyonu su-gaz yerdeğişme reaksiyonu yönünde gerçekleştirilmesini sağlayarak CO₂ seçiciliğini azaltmış olmasına rağmen Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂ katalizörünün ulaştığı hidrojen verimine ulaşamamıştır.

Sentezlenen Ni/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂, Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃, Ni/Olivine katalizörleri ve ek olarak Ni/ Sepiolit ve ticari Ru/C katalizörlerinin glikozun süperkritik su koşullarında gazlaştırılması reaksiyonundaki aktivitelerine bakılmıştır. Reaksiyonlar 400°C’de 1 saat süresince 1:20 glikoz:su oranında ve %10 katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Pd içerikli katalizörler ile ticari Ru/C’den daha yüksek hidrojen verimi ve seçiciliğine ulaşılmıştır. En yüksek hidrojen verimine Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü kullanılarak ulaşılmıştır. Süperkritik su koşullarında glikozun gazlaştırılması işlemi için en uygun katalizörün Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ olduğu belirlenmiştir.

Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü kullanılarak 30 ve 60 dk reaksiyon süreleri karşılaştırılmış ve yine aynı katalizör için tekrar kullanılabilirlik denenmiştir. 2. kullanımda hidrojen verimi ve seçiciliğinde çok büyük miktarda düşük olmadığı görülmüştür. Kullanılan tüm katalizörlerin süperkritik su koşullarında glikozun gazlaştırılması reaksiyonu için H₂ verimi, H₂ seçiciliği, CH₄ seçiciliği, CH₄ verimi ve CO₂ seçiciliğini Şekil 6.1’de verilmektedir.



Şekil 6.1. Kullanılan tüm katalizörlerin H₂ verimi, H₂ seçiciliği, CH₄ seçiciliği, CH₄ verimi, CO₂ seçiciliği

Şekil 6.1’de görüldüğü gibi glikozun süperkritik su koşullarında gazlaştırılmasında en yüksek hidrojen seçiciliği ve verimi Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü kullanılarak elde edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin CH₄ verimi ticari Ru/C katalizörünün CH₄ veriminden düşüktür. Yani sentezlenen tüm katalizörler CH₄ verimini düşürürken H₂ verimini artırmıştır ve doğrudan hidrojen gazı üretimini desteklemiştir.

Çizelge 6.1. Literatürde buhar reforming reaksiyonu ile elde edilen H₂ verimi

Hammadde	Katalizör	T (°C)	t (Saat)	H ₂ verimi	Kaynak
Gliserol	Ni-La	600	5	0,6 mol/kg	Thyssen ve ark. 2013
Gliserol	Ni/Al ₂ O ₃	550	1	%37,6	Chen ve ark. 2011
Gliserol	Ni/ZrO ₂	650	20	%65,0	Nichele ve ark. 2012

Gliserolün buhar reforming reaksiyonu ile elde edilen H₂ verimi değerleri Çizelge 6.2’de verilen literatür değerleri ile kıyaslandığında aynı sıcaklıkta Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂ katalizörü kullanılarak elde edilen H₂ veriminin (%68) daha yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.2. Literatürde gazlaştırma ile elde edilen H₂ verimi

Hammadde	Katalizör	T (°C)	P (MPa)	t	H ₂ verimi	Kaynak
Lignin	Ni/MgO	500		2 saat	0,025 mol H ₂	Furusawa ve ark. 2007
2 % a/a odun talaşı +2% a/a CMC		600	30	27 sn	14 mol/kg	Guo ve ark. 2006
		700	30	27 sn	18 mol/kg	
Selüloz	Pd/C	500	Başlangıç basıncı 4,0	20 dk	7 mol/kg	
	Ru/C	500	Başlangıç basıncı 4,0	20 dk	17 mol/kg	
Glikoz	Katalizörsüz	370		15 dk	4,5 Mmol/g besleme	Azadi 2010
	Ru/ C				6 Mmol/g besleme	

Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.1’deki literatür değerleri ile kıyaslandığında Ni-Pd/Al₂O₃-ZrO₂-La₂O₃ katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonu sonucunda elde edilen %15 mol H₂/kg glikoz verimin aynı sıcaklıkta gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları ile elde edilen verimden daha yüksek olduğu görülmüştür.

İlerde planlanan çalışmalar kapsamında gaz ürün karışımından hidrojeni ayırmak için membran reaktörün sisteme eklenmesi düşünülmektedir. Katalizör geliştirmek amacıyla olivin ve sepiolit doğal materyalleri kullanılarak Ni bazlı katalizörlere Pd veya Ru eklenerek aktivite testleri planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Acar, C. ve Dinçer İ. (2014), “Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources,” *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 1-12.
- Acres, G. J. K., Bird, A. J., Jenkins, J. W., King, F. (1981), “The Design and Preparation of Supported Catalysts,” *Periodical Reports Catalysis*.
- Anonim 2010, TGA, <http://www.teknolojishow.com/forum/31-enstrumantel-analiz/189-termal-analiz-yoentemleri-tga-dtg-dta-dsc-tma-dma.html>
- Anonim 2011, XPS, www.gazi.academia.edu/ibrahimuslu
- Anonim 2013, XRF, <http://yebim.ankara.edu.tr/?p=192>
- Anonim 2015, Gasification, <http://bioweb.sungrant.org/nr/rdonlyres/f4ae220b-0d98-442c-899f-177cfd725add/0/gasification.pdf>
- Avasthi, K., S., Reddy R., N., Patel S. (2013), “Challenges in the production of hydrogen from glycerol-a biodiesel byproduct via steam reforming process” *Procedia Engineering* **51**, 423 – 429.
- Azadi, P., Otomo J., Hatano H., Oshima Y., Farnood R. (2010)., “Hydrogen production by catalytic near-critical water gasification and steam reforming of glucose,” *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 3406-3414.
- Balıkçı, F. (2007) Gümüş kobalt seryum karışık oksit katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve düşük sıcaklıkta seçici karbon monoksit oksidasyonunun reaksiyon mekanizmasının incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Byrd, A., J. (2011), “Hydrogen Production in Supercritical Water,” Auburn University, Doctor of Philosophy Thesis.
- Campanati, M., Fornasari, G., Vaccari A. (2003), “Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts”, *Catalysis Today* **77**, 299–314.

- Chen, H., Ding Y., Cong, N., T., Dou, B., Dupont, V., Ghadiri, M., Williams, P., T. (2011), "A comparative study on hydrogen production from steam-glycerol reforming: thermodynamics and experimental," *Renewable Energy*, **36**, 779-788.
- Cheng., C., K., Foo, S., Y., Adesina, A., A. (2011), "Steam reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃ catalyst," *Catalysis Today*, **178**, 25– 33.
- Chowdhury, M., B., I., Hossain, M., M., Charpentier, P., A. , (2011) "Effect of supercritical water gasification treatment on Ni/La₂O₃-Al₂O₃-based catalysts" *Applied Catalysis A: General* **405**, 84– 92.
- Dave., C., D. ve Pant, K., K. (2011), "Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over zirconia promoted ceria supported catalyst," *Renewable Energy*, **36**, 3195-3202.
- Dou, B., Wang,C., Song, Y., Chen, H. ve Xu, Y. (2014a), "Activity of Ni–Cu–Al based catalyst for renewable hydrogen production from steam reforming of glycerol," *Energy Conversion and Management*, **78**, 253–259.
- Dou, B., Song, Y., Wang C., Chen, H., Xu, Y. (2014a), "Hydrogen production from catalytic steam reforming of biodiesel by product glycerol: Issues and challenges," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **30**, 950–960.
- Ebshisha, A., Yaakob, Z., Narayanan, B., Bshish, A., Daud, W., R., W. (2012), "Steam reforming of glycerol over ni supported alumina xerogel for hydrogen production," *Energy Procedia*, **18**, 552 – 559.
- Furusawa, T., Sato, T., Sugito, H., Miura, Y., Ishiyama, Y., Sato, M., Itoh, N., Suzuki N.,(2006) "Hydrogen production from the gasification of lignin with nickel catalysts in supercriticalwater" *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, 699 – 704.
- Guo, L., J., Lu, Y., J., Ji, C., M., Zhang, X., M., Hao, X., H., Yan, H., Q. (2006), "Hydrogen production by biomass gasification in supercriticalwater: A parametric study" *International Journal of Hydrogen Energy* **31**, 822 – 831.

- Haber, J., Block J. H., Delmon B., (1995) “Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization” *Pure & Appl. Chem.*, **67**, 1257-1306.
- Hahn, J., J. (2006), “Hydrogen Production from Biomass,” Doctor of Philosophy Thesis.
- Kung, H., H., Edmond, I., K. (1996), “Preparation of oxide catalysts and catalyst supports a review of recent advances” *The Chemical Engineering Journal* **64**, 203-214.
- Li, S., Lu, Y., Guo, L., Zhang, X. (2011), “Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with bimetallic Ni-M/Al₂O₃ catalysts (M= Cu, Co and Sn)”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 14-39.
- Liu, K. (2010) *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, Wiley, New Jersey, 2010.
- Lu, Y., Zhu, Y., Li, S., Zhang, X., Guo, L., (2014) “Behavior of nickel catalysts in supercritical water gasification of glucose: Influence of support”, *Biomass and Bioenergy*, **67**, 125-136.
- Maraş, D. (2005) hidrojenin elektroliz ve gasifikasyon yöntemiyle üretiminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Eğitimi Anabilim Dalı, Zonguldak.
- Montini., T. (2010) “Renewable H₂ from glycerol steam reforming: effect of La₂O₃ and CeO₂ addition to Pt/Al₂O₃ catalysts” *ChemSusChem*, **3(5)** 619-628.
- Nichele, V., Signoretto, M., Menegazzo, F., Gallo, A., Santo, V., Cruciani, G., Cerrato, G. (2012), “Glycerol steam reforming for hydrogen production: Design of Ni supported catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, **111– 112**, 225– 232.
- Resende, F. (2009) *Supercritical water gasification of biomass*, Doktora Tezi, The University of Michigan, Michigan.

- Richardson, J. (1928) Principles of Catalyst Development, Plenum press, New York, 1989.
- Ross, J., R., H. (2012), Heterogeneous Catalysis, Fundamentals and Applications, Elsevier, Oxford, UK.
- Sanchez., E., A.ve Comelli R., A. (2012), “Hydrogen by glycerol steam reforming on a nickel alumina catalyst: Deactivation processes and regeneration” *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 14740-14746.
- Sanchez, E., A.ve Comelli R., A. (2014), “Hydrogen production by glycerol steam-reforming over nickel and nickel-cobalt impregnated on alumina,” *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 8650-8655.
- Seung-hoon, K., Jae-sun, J., Eun-hyeok, Y., Kwan-Young, L., Moon Dong Ju, M., D. (2014), “Hydrogen production by steam reforming of biomass-derived glycerol over Ni-based catalysts,” *Catalysis Today*, **228**, 145–15.
- Şenaktaş, B. (2005) Hidrojen enerjisi. üretimi ve uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Pamukkale.
- Tanksale, A. (2010), “A review of catalytic hydrogen production processes from Biomass”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**, 166–182.
- Therdthianwong, S. 2008, Improvement of coke resistance of Ni/Al₂O₃ catalyst in CH₄/CO₂ reforming by ZrO₂ addition,
- Thyssen, V., V., Maia T., A., Assaf E., M. (2013), “Ni supported on La₂O₃–SiO₂ used to catalyze glycerol steam reforming,” *Fuel*, **105**, 358–363.
- Wang, C., Dou, B., Chen, H., Song, Y., Xu, Y., Du, X., Zhang L., Luo T., Tan C. (2013), “Renewable hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni-Cu-Al, Ni-Cu-Mg, Ni-Mg catalysts,” *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 3562-3571.
- Wang, C., Dou B., Chen, H., Song, Y., Xu, Y., Du, X., Luo, T., Tan, C. (2013), “Hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni–Mg–Al

based catalysts in a fixed-bed reactor,” *Chemical Engineering Journal*, **220**, 133–142.

Yang, G., Yu H., Huang, X., Peng, F. (2012), “Hongjuan Wang Effect of calcium dopant on catalysis of Ir/La₂O₃ for hydrogen production by oxidative steam reforming of glycerol” *Applied Catalysis B: Environmental*, **127**, 89– 98.

Yanik, J., Ebale, S., Kruse, A., Sağlam, M., Yüksel, M. (2008), “Biomass gasification in supercritical water: II. Effect of catalyst,” *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 4520-4526.

Yoshida, T., Oshima, Y., ve Matsumura, Y. (2004), “Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water,” *Biomass and Bioenergy*, **26**, 71–78.

Zhang, L., Champagne, P., Xu, C. (2011), “Supercritical water gasification of an aqueous by-product from biomass hydrothermal liquefaction with novel Ru modified Ni catalysts,” *Bioresource Technology*, **102**, 8279–8287.