



**HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANILAN
KATALİZÖR SENTEZİ VE BİYOETANOLÜN
BUHAR REFORMİNGİNDE
AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Vildan AKER

Eskişehir 2019

HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANILAN KATALİZÖR SENTEZİ
VE
BİYOETANOLÜN BUHAR REFORMİNGİNDE AKTİVİTESİNİN
BELİRLENMESİ

Vildan AKER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ocak 2019

Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1706F396 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Vildan AKER'in "Hidrojen Üretiminde Kullanılan Katalizör Sentezi ve Biyoetanolün Buhar Reforminginde Aktivitesinin Belirlenmesi" başlıklı tezi 21/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Ünvanı-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. Nezihe AYAS	
Üye :	Prof. Dr. Mine ÖZDEMİR	
Üye :	Doç. Dr. Elif ÖDEŞ AKBAY	

Prof. Dr. Ersin YÜCEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANILAN KATALİZÖR SENTEZİ VE BİYOETANOLÜN BUHAR REFORMİNGİNDE AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ

Vildan AKER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak, 2019
Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Bu çalışmanın amacı; etanolün buhar reforming reaksiyonu ile hidrojen üretiminde aktif, yüksek sıcaklıklara ve buhar ortamına dayanıklı katalizörler sentezlemek ve yüksek hidrojen seçiciliği elde etmektir.

Çalışma kapsamında, farklı yükleme oranlarında Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ni-Co/Al₂O₃, Co/ZnO ve Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörleri emdirme, birlikte emdirme ve çöktürme yöntemleri ile sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu XRD, XRF, SEM, BET, TGA ve FT-IR teknikleri ile yapılarak aktiviteleri mikroaktivite reaktör sisteminde test edilmiştir. Aktivite test çalışmaları sıcaklık (300-600°C), S:C molar oranı (3:1-12:1) ve LHSV (0,3-0,9 L/g_{kat}.sa) parametreleri ile gerçekleştirilmiştir.

Bütün katalizör tiplerinde %100 etanol dönüşümü elde edilmiştir. En yüksek hidrojen verimi (2,62 mol H₂/mol etanol) ve üst ısı değeri (65,26 Mj/kg) ağırlıkça %20 aktif metal yüklemesine sahip Co/ZnO katalizörü eşliğinde elde edilmiştir. En yüksek hidrojen seçiciliği (%85,46) ise %15 aktif metal ve %70 CeO₂ yüklemesinde Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizöründe ulaşılmıştır. Etanol buhar reforming reaksiyonu parametrik çalışmalarında ise, en yüksek hidrojen verimi (2,38 mol H₂/mol etanol), en yüksek hidrojen seçiciliği (%88,58) ve üst ısı değeri (55,93Mj/kg) 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV’de ve 600°C reaksiyon sıcaklığında elde edilmiştir. En yüksek hidrojen verimi (7,57 mol H₂/mol etanol) ve seçiciliği (%95,14) 12:1 S:C molar oranında elde edilirken, en yüksek üst ısı değeri ise 9:1 S:C molar oranında elde edilmiştir. Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörü ile gerçekleştirilen kararlılık testinde 18 saatin sonunda katalizörün aktivitesini yitirmediği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Biyoetanol, Buhar reforming, Hidrojen, Ni/Co katalizör

ABSTRACT

SYNTHESIS OF CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION AND DETERMINATION OF ACTIVITY BY STEAM REFORMING OF ETHANOL

Vildan AKER

Department of Chemical Engineering
Eskişehir Technical University, Graduate School of Sciences, January, 2019
Supervisor: Prof. Dr. Nezihe AYAS

The aim of the study was to synthesis catalyst which is highly active ethanol steam reforming and highly stable in the presence of steam at elevated temperature conditions.

In the scope of the present study, Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ni-Co/Al₂O₃, Co/ZnO and Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts were synthesized by the impregnation, co-impregnation and co-precipitation method using various loadings of the active metal. Catalysts were characterized by XRD, XRF, SEM, BET, TGA and FT-IR techniques. The catalytic activity for the ethanol steam reforming was investigated in different temperature (300-600°C), steam: carbon molar ratio (3:1-12:1) and LHSV (0.3-0.9 L/g_{cat}.h) range.

The complete ethanol conversion was achieved on all catalysts. Co/ZnO with 20 wt% metal loading showed the highest hydrogen yield (2.62 mol H₂/mol ethanol) and high heating value (65.26 MJ/kg). Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst exhibited the highest hydrogen selectivity (85.46%). In the ethanol steam reforming, highest hydrogen yield (2.38 mol H₂/mol ethanol), hydrogen selectivity (88.58%) and high heating value (55,93MJ/kg) were reached at 600°C with 0.05 L/g_{cat}.h LHSV. The highest hydrogen yield and selectivity were obtained with 12: 1 S: C molar ratio, as the high heating value was obtained with 9: 1 S: C molar ratio. In the stability test performed with Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts, it observed that Ni/CeO₂-ZrO₂ represented the stability during 18 hours.

Keywords: Bioethanol, Steam reforming, Hydrogen, Ni/Co catalyst

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kıymetli zamanını ayırıp sabır ve ilgi ile faydalı olabilmek için elinden geleni sunan, yaşadığım her sorunda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini hiç esirgemeyen, meslek hayatımda verdiği değerli bilgilerden bakış açısından faydalanacağım, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım kendisi ile çalışmaktan onur ve mutluluk duyduğum kıymetli saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Nezihe AYAS'a teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımını, desteğini ve güzel arkadaşlığını benden hiç esirgemeyen çalışma arkadaşım olmasından büyük mutluluk duyduğum değerli arkadaşım Kimya Mühendisi Fahriye DÖNMEZ'e teşekkürlerimi sunarım.

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

Beni yetiştiren ve bütün kararlarımda desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyip bana güç veren annem Fatma AKER'e, babam Salim AKER'e ve zor zamanlarımdan kurtarıcısı biricik kardeşim Hakan AKER'e sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Vildan AKER

Ocak, 2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarda bilimsel etik ve ilke kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı” ile tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Vildan AKER

İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. HİDROJEN	4
2.1. Hidrojen Tarihçesi.....	4
2.2. Hidrojen Fiziksel Özellikleri	5
2.3. Hidrojen Kimyasal Özellikleri	6
2.4. Hidrojenin Avantajları.....	8
2.5. Hidrojenin Yakıt Olarak Potansiyeli	8
2.6. Hidrojen Üretim Prosesleri	9
2.6.1. Termokimyasal hidrojen üretimi	10
2.6.1.1. Gazlaştırma	10
2.6.1.2. Piroliz	11
2.6.1.3. Sıvılaştırma	11

2.6.1.4. Reforming	12
2.6.1.4.1. Ototermal reforming	12
2.6.1.4.2. Kısmi oksidasyon reforming	12
2.6.1.4.3. Buhar reforming	12
2.6.2. Elektrokimyasal hidrojen üretimi	13
2.6.3. Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi	14
2.6.4. Fotobiyolojik hidrojen üretimi	14
2.7. Hidrojen Üretim Yöntemlerinin Değerlendirilmesi	14
2.8. Hidrojen Üretim Kaynakları	15
2.9. Hidrojen Kaynağı Olarak Biyokütle	16
2.9.1. Biyokütle kaynakları	17
2.10. Türkiye’de Biyokütle Enerjisi	18
2.11. Buhar Reforming ile Hidrojen Üretiminde Hammadde Seçimi	20
2.12. Biyoetanol Kaynakları ve Üretim Yöntemleri	21
2.13. Biyoetanolden Hidrojen Üretim Yöntemleri	23
2.14. Dünya’da Biyoetanol Üretimi	24
2.15. Türkiye’de Biyoetanol Üretimi	25
2.16. Etanol Buhar Reforming Yöntemi ile Hidrojen Üretimi	25
2.17. Etanol Buhar Reforminginde Kullanılan Katalizörlere Genel Bakış	28
2.17.1. Soy metaller	29
2.17.2. Geçiş metalleri	30
2.17.3. Bimetalik etkileşimler	30
2.17.4. Destek malzemeleri	31
3.KATALİZÖR SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU	32
3.1. Katalizör Sınıflandırılması	33
3.1.1. Homojen katalizörler	33
3.1.2. Heterojen katalizörler	33
3.2. Katalizör Seçimini Etkileyen Faktörler	34
3.2.1. Katalitik aktivite	34
3.2.2. Katalizör seçiciliği	35
3.2.3. Katalizör kararlılığı	35
3.3. Katalizör Deaktivasyonu	36

3.3.1. Katalizör zehirlenmesi	36
3.3.2. Termal süreçler	36
3.3.3. Sinterlenme	37
3.3.4. Koklaşma.....	37
3.4. Katalizör Sentez Yöntemleri	37
3.4.1. Çöktürme ve birlikte çöktürme.....	38
3.4.2. Füzyon ve alaşım çözündürme	38
3.4.3. Sol-jel	39
3.4.4. Alev hidroliz yöntemi	39
3.4.5. Hidrotermal yöntem.....	39
3.4.6. Emdirme	40
3.4.7. İyon değiştirme	40
3.4.8. Tortu-çöktürme.....	40
3.5. Katalizör karakterizasyon yöntemleri.....	41
3.5.1. X-ışını kırınım diffraktometresi (XRD).....	41
3.5.2. X-ışınları floresans spektroskopisi (XRF)	43
3.5.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	43
3.5.4. Brunauer, Emmett ve Teller (BET).....	44
3.5.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)	45
3.5.6. Termogravimetrik analiz (TGA).....	46
3.5.7. Lazer kırınım parçacık boyutu analizi	47
4. ETANOL BUHAR REFORMİNG İLE HİDROJEN ÜRETİMİ İLE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	49
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	56
5.1. Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler, Materyal ve Cihazlar	56
5.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	56
5.1.2. Kullanılan cihazlar	57
5.1.3. Kullanılan materyal.....	58
5.2. Yöntem	58
5.2.1. Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Al ₂ O ₃ ve Ni-Co/Al ₂ O ₃ tipi katalizör sentezi	59
5.2.2. Co/ZnO tipi katalizör sentezi.....	60

5.2.3. Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ tipi katalizör sentezi	60
5.3. Analiz Yöntemleri.....	62
5.3.1. Katalizör karakterizasyon metotları	62
5.3.2. XRD (X-Işınlari Difraktometresi).....	62
5.3.3. XRF (X-Işınlari Floresans Spektroskopisi)	62
5.3.4. BET (Brunauer, Emmett ve Teller).....	62
5.3.5. TGA (Termogravimetrik analiz)	63
5.3.6. SEM (Taramalı elektron mikroskobu)	63
5.3.7. FT-IR (Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi)	63
5.3.8. Aktivite analizleri	63
5.3.9. Katalitik etanol buhar reforming parametreleri	66
5.4. Gaz Ürünün Kompozisyon Analizi	67
5.5. Dönüşüm, Seçicilik, Verim ve LHSV, S:C oranı Hesaplamaları	69
5.5.1. Etanol dönüşümü.....	69
5.5.2. Hidrojen verimi.....	69
5.5.3. Seçicilik.....	69
5.5.4. Birim katalizör başına sistemden geçen sıvı akış hızı	70
5.5.5. S:C molar oranı	70
6. SONUÇLAR	71
6.1. Katalizör Karakterizasyonu	71
6.1.1. XRF analizleri.....	71
6.1.2. XRD analizleri	73
6.1.3. TGA analizleri.....	78
6.1.4. BET analizleri	83
6.1.5. FT-IR analizleri.....	84
6.1.6. SEM-EDS analizleri	87
6.2. Sentezlenen Katalizörlerin Aktivite Testleri	95
6.2.1. Katalizör çeşidinin etkisi.....	96
6.2.1.1. Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Al ₂ O ₃ ve Ni-Co/Al ₂ O ₃ tipi katalizörün etkisi.....	96
6.2.1.1.1. Hidrojen verimine etkisi	96
6.2.1.1.2. Ürün seçiciliğine etkisi	97
6.2.1.1.3. Isıl değere etkisi	99

6.2.1.2. Co/ZnO tipi katalizörün etkisi.....	100
6.2.1.2.1. Hidrojen verimine etkisi	101
6.2.1.2.2. Ürün seçiciliğine etkisi	101
6.2.1.2.3. Isıl değere etkisi	103
6.2.1.3. Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ tipi katalizörün etkisi.....	104
6.2.1.3.1. Hidrojen verimine etkisi	104
6.2.1.3.2. Ürün seçiciliğine etkisi	105
6.2.1.3.3. Isıl değere etkisi	107
6.2.2. LHSV etkisi	108
6.2.2.1. Hidrojen verimine etkisi.....	108
6.2.2.2. Ürün seçiciliğine etkisi.....	109
6.2.2.3. Isıl değere etkisi.....	111
6.2.3. S:C molar oranının etkisi.....	112
6.2.3.1. Hidrojen verimine etkisi.....	112
6.2.3.2. Ürün seçiciliğine etkisi.....	113
6.2.3.3. Isıl değere etkisi.....	115
6.2.4. Sıcaklığın etkisi	116
6.2.4.1. Hidrojen verimine etkisi.....	116
6.2.4.2. Ürün seçiciliğine etkisi.....	117
6.2.4.3. Isıl değere etkisi.....	119
6.2.5. Katalizör kararlılık testi	120
7. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	122
KAYNAKÇA	129
ÖZGEÇMİŞ	144

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Hidrojen özellikleri.....	6
Çizelge 2.2. Hidrojenin diğer yakıtlar ile kıyaslanması	9
Çizelge 2.3. Reforming proseslerinin karşılaştırılması	13
Çizelge 2.4. Türkiye’de biyokütle enerji potansiyeli	19
Çizelge 2.5. Türkiye’de biyokütle enerji üretimi	19
Çizelge 2.6. Dünyadaki ilk 10 biyoetanol üreticisi ülke ve üretim kapasiteleri	24
Çizelge 2.7. Türkiye Şeker Fabrikaları biyoetanol üretim kapasiteleri	25
Çizelge 2.8. Etanolün buhar reforminginde olası reaksiyonlar	27
Çizelge 5.1. Biyoetanolün özellikleri	58
Çizelge 5.2. Reaktör donanım ve özellikleri	65
Çizelge 5.3. Katalitik biyoetanol buhar reforming çalışma parametreleri	67
Çizelge 5.4. μ -GC analiz koşulları	68
Çizelge 6.1. Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Al ₂ O ₃ , Ni-Co/Al ₂ O ₃ katalizör XRF sonuçları.....	71
Çizelge 6.2. Co/ZnO katalizör XRF sonuçları	72
Çizelge 6.3. Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ katalizör XRF sonuçları.....	72
Çizelge 6.4. Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Al ₂ O ₃ , Ni-Co/Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin ortalama kristal boyutları	74
Çizelge 6.5. Co/ZnO tipi katalizörlerin ortalama kristal boyutları.....	76
Çizelge 6.6. Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ tipi katalizörlerin ortalama kristal boyutları	78

Çizelge 6.7. BET analiz sonuçları	83
Çizelge 6.8. Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Al ₂ O ₃ ve Ni-Co/Al ₂ O ₃ katalizörlerin deney sonuçları	96
Çizelge 6.9. Co/ZnO tipi katalizörlerin deney sonuçları	100
Çizelge 6.10. Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ tipi katalizörlerin deney sonuçları	104
Çizelge 6.11. LHSV parametrik çalışma verileri.....	108
Çizelge 6.12. S:C molar oranı parametrik çalışma deney sonuçları.....	112
Çizelge 6.13. Sıcaklık parametrik çalışmaları	116
Çizelge 7.1. Ni-Co tipi katalizörlerin literatür karşılaştırması	123
Çizelge 7.2. Co/ZnO katalizörünün literatür ile kıyaslanması	124
Çizelge 7.2. Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ tipi katalizörlerin literatür kıyaslaması.....	125

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Hidrojen faz diyagramı.....	5
Şekil 2.2. Hidrojen üretim teknolojilerinin akış şeması	10
Şekil 2.3. Hidrojen üretimine hammadde katkıları.....	15
Şekil 2.4. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünden elde edilen enerji ürünleri.....	17
Şekil 2.5. Farklı hammaddelerden biyoetanol üretim basamakları	21
Şekil 2.6. Şeker kamışından biyoetanol üretim akış şeması.....	23
Şekil 2.7. Buhar reforming prosesinin akış şeması	26
Şekil 2.8. Etanol buhar reforming temel reaksiyonları.....	28
Şekil 3.1. Katalizörlü ve katalizörsüz aktivasyon enerjisi.....	32
Şekil 3.2. Katalizörlerin sınıflandırılması.....	33
Şekil 3.3. Heterojen katalizörler için genel reaksiyon basamakları	34
Şekil 3.4. Paralel ve sıralı reaksiyonlar	35
Şekil 3.5. Bir kristal kafes düzlemlerinden X-ışınlarının kırınımı	42
Şekil 5.1. Katalizörlerin sentez basamakları	59
Şekil 5.2. CeO ₂ -ZrO ₂ destek materyali sentez basamakları	61
Şekil 5.3. Proses aşamalarının yazılım görüntüsü	64
Şekil 5.4. Mikroaktivite reaktör sistemi	65
Şekil 5.5. Proses şematik gösterimi	66
Şekil 5.6. Mikro gaz kromatografi cihazı	68

Şekil 6.1. Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Al ₂ O ₃ , Ni-Co/Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin XRD kırınım desenleri	73
Şekil 6.2. Co/ZnO tipi katalizörlerin XRD kırınım desenleri.....	75
Şekil 6.3. Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ tipi katalizörlerin XRD kırınım desenleri	77
Şekil 6.4. Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Al ₂ O ₃ , Ni-Co/Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin TGA grafikleri.....	79
Şekil 6.5. Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Al ₂ O ₃ , Ni-Co/Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin DTG grafikleri	79
Şekil 6.6. Co/ZnO tipi katalizörlerin TGA grafikleri	80
Şekil 6.7. Co/ZnO tipi katalizörlerin DTG grafikleri	81
Şekil 6.8. Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ tipi katalizörlerin TGA analiz grafikleri	82
Şekil 6.9. Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ tipi katalizörlerin DTG analiz grafikleri.....	82
Şekil 6.10. Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Al ₂ O ₃ , Ni-Co/Al ₂ O ₃ tipi katalizörlerin FT-IR spektrumu.....	85
Şekil 6.11. Co/ZnO tipi katalizörlerin FT-IR spektrumu.....	86
Şekil 6.12. Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ tipi katalizörlerin FT-IR spektrumu	87
Şekil 6.13. Ni/Al ₂ O ₃ katalizörünün SEM analizleri.....	88
Şekil 6.14. Ni/Al ₂ O ₃ katalizörünün EDS analizleri.....	89
Şekil 6.15. Ni-Co/Al ₂ O ₃ katalizörünün SEM analizi	90
Şekil 6.16. Ni-Co/Al ₂ O ₃ katalizörünün EDS analizleri.....	91
Şekil 6.17. Co/ZnO katalizörünün SEM analizi	92
Şekil 6.18. Co/ZnO katalizörünün EDS analizleri	93
Şekil 6.19. Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ katalizörünün SEM analizleri	94
Şekil 6.20. Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ katalizörünün EDS analizleri.....	95

Şekil 6.21. Aktif metal oranlarının hidrojen verimine etkisi	97
Şekil 6.22. Aktif metal oranlarının ürün seçiciliğine etkisi	98
Şekil 6.23. Aktif metal oranlarının üst ısı değere etkisi	99
Şekil 6.24. Co/ZnO katalizörünün aktif metal yükleme oranının hidrojen verimine etkisi	101
Şekil 6.25. Co/ZnO katalizörünün aktif metal yükleme oranının ürün seçiciliğine etkisi	102
Şekil 6.26. Co/ZnO katalizörünün aktif metal yükleme oranının üst ısı değere etkisi	103
Şekil 6.27. Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ tipi katalizörlerin hidrojen verimine etkisi	105
Şekil 6.28. Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ tipi katalizörlerin ürün seçiciliğine etkisi	106
Şekil 6.29. Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ katalizörünün üst ısı değere etkisi	107
Şekil 6.30. LHSV değerinin hidrojen verimine etkisi	109
Şekil 6.31. LHSV ürün seçiciliğine etkisi	110
Şekil 6.32. LHSV'nin üst ısı değere etkisi	111
Şekil 6.33. S:C molar oranının hidrojen verimine etkisi	113
Şekil 6.34. S:C oranının hidrojen seçiciliğine etkisi.....	114
Şekil 6.35. S:C oranının üst ısı değere etkisi	115
Şekil 6.36. Sıcaklığın hidrojen verimine etkisi.....	117
Şekil 6.37. Sıcaklığın ürün seçiciliğine etkisi.....	118
Şekil 6.38. Sıcaklığın ısı değere etkisi.....	119
Şekil 6.39. Sürenin katalizör kararlılığına etkisi	120

Şekil 7.1. Katalizör tiplerinin hidrojen verimine etkisi	125
Şekil 7.2. Katalizör tiplerinin ürün seçiciliğine etkisi	126
Şekil 7.3. Katalizör tiplerinin üst ısı değere etkisi.....	127



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a/a	: Kütlege
λ	: X-ışınının dalga boyu
θ	: Yansıma açısı
μGC	: Mikro gaz kromatografisi
A_{BET}	: BET yüzey alanı
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller
C	: Boyutsuz katsayı
cm²	: Santimetrekare
cp	: Centipoise
D	: Partikül boyutu
d	: Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe
dk	: Dakika
DTA	: Differansiyel termogravimetrik analiz
EtOH	: Etanol
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FWHM	: Pik genişliği
GC-MS	: Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
g	: Gram
Gt	: Gigaton
HHV	: Üst ısı değeri

K	: Kelvin
kg	: Kilogram
kJ	: Kilojoule
L	: Litre
LHV	: Alt ısı değeri
LHSV	: Birim katalizör başına sistemden geçen sıvı akış hızı
m³	: Metreküp
MFC	: Kütle akış kontrolörü
MFM	: Kütle akış ölçer
MJ	: Megajoule
mL	: Mililitre
MT	: Metrik ton
Mtep	: Milyon ton eşdeğer petrol
N_a	: Avogadro sayısı
Nm	: Newtonmetre
nm	: Nanometre
PJ	: Petajoule
s	: Saniye
S	: Seçicilik
sa	: Saat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
S:C	: Buhar karbon molar oranı
SR	: Buhar reforming

- SRE** : Etanol buhar reforming
- TGA** : Termogravimetrik analiz
- W** : Watt
- XRD** : X-Işınları Diffraktometresi
- XRF** : X-ışınları floresans spektrometresi



1. GİRİŞ

Fosil yakıt rezervleri artan talep nedeniyle dünya genelinde günden güne hızla azalmaktadır. Bunun yanı sıra dünya birincil enerjisinin %80'ine yakını fosil kaynaklı yakıtlardan sağlamakta ve bu durum çevre üzerinde büyük olumsuz etkiler yaratmaktadır [1]. Günümüzde insanlığın karşı karşıya kaldığı en önemli iki çevresel tehlike olan hava kirliliği ve küresel ısınma fosil kaynaklı yakıtlara olan mevcut bağımlılık ile doğrudan bağlantılıdır. Dünya nüfusunun artmasına bağlı olarak hidrokarbonların yanması sonucu oluşan kirleticiler daha fazla sağlık sorununa neden olmaktadır. Yanma kaynaklı oluşan net karbondioksit artışı ise dünyayı tehlikeye atan küresel ısınmanın en büyük sebebidir. Bunlara ek olarak, pahalı hidrokarbon yakıt ithalatı birçok ülke için ağır yük haline gelerek politik ve ekonomik krizlere neden olmaktadır [2].

Yenilenebilir enerji teknolojileri, sanayileşmiş ülkelerde henüz birincil enerji arzının temel taşlarından biri olmasa da son yıllarda yenilenebilir enerji üzerine çalışmalar hızla artmaktadır. Özellikle güneş, rüzgâr ve biyokütle umut vaat eden yenilenebilir kaynaklardır, ancak güneş ve rüzgâr kaynakları stabil olmayan, mevsime ve bölgeye göre değişen kaynaklardır. Hidrojen, sürdürülebilir enerji gelişimini desteklemek için ideal, kesintisiz, yüksek verim ile elektrik üretiminden yakıt pillerine kadar birçok kullanım alanına sahip ve tek yan ürünü su olduğu için temiz enerji taşıyıcısı olarak tanımlanmıştır [3]. Bunların yanı sıra hidrojen enerjisi 143 MJ/kg olup sıvı hidrokarbon yakıtlardan üç kat daha fazla enerji potansiyeli, bol, ulaşılabilir, çeşitli hammadde ve üretim yöntemlerine sahip olması hidrojen enerjisini cazip hale getirmektedir [3].

Hidrojen elektroliz, hidrokarbon reforming, fotokatalitik ve biyolojik yöntemler ile üretilir. Doğal gaz (metan) buhar reforming yöntemi ile hidrojen üretimi en yaygın kullanılan teknoloji olsa da günümüzde, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen etanol, gliserol ve bütanol gibi hammaddelerden hidrojen üretimine olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Çeşitli hammadde alternatifleri arasında alkoller, biyokütleden elde edilmesi ile hidrojen üretiminde öne çıkmaktadır [4].

Etanol ve metanol hidrojen üretiminde en sık kullanılan alkoller olup, nispeten yüksek hidrojen içeriği ve kolay ulaşılabilirliği etanolü ilgi çekici hale getirmektedir [5]. Biyoetanol fosil kaynaklı olmaması, düşük toksit, kolay depolanma ve taşınma gibi çeşitli avantajlara sahiptir [5, 4, 6, 7]. Bunun yanı sıra, etanol, enerji bitkileri, tarımsal endüstri atıkları, orman kalıntıları ve belediye katı atıklarının organik kısımları gibi biyokütle

kaynaklarının fermantasyonu ile üretilebilir. Bu şekilde üretilen etanol, 1:13 molar oranında (yaklaşık %12 etanol) etanol:su içerir ve biyoetanol olarak adlandırılır.

Etanolden hidrojen üretimi reforming prosesleri ile gerçekleştirilir ve reforming prosesleri buhar reforming (2) ototermal reforming ve (3) kısmi oksidasyon reforming olarak üç gruba ayrılır. Ototermal reforming ile kıyaslandığında, biyoetanol buhar reforming yöntemi daha yüksek dönüşüm verimliliği ile daha fazla ilgi görmektedir [8].

Etanol buhar reforming proseslerinde reaksiyon koşullarının yanı sıra katalizör tipi önemli parametrelerinden biridir. Reforming reaksiyonlarında katalizörlerden beklenen başlıca özellikler C-C bağlarını kırmak, C1 ara ürünleri H₂ ve CO₂ üretebilmek için kullanabilmek ve kok oluşumunu önlemek olarak sıralanabilir. Bunun yanı sıra yüksek aktivite ve kararlılığa sahip, aynı zamanda düşük maliyetli katalizör sentez çalışmaları halen devam etmektedir [3]. Katalizör için uygun aktif metal ve destek materyal seçimi ve hazırlama yöntemleri, katalizörlerin aktivitesini önemli ölçüde etkilemektedir [5]. Katalizörler aktif metal yüklemelerine bağlı olarak genel olarak iki gruba ayrılır bunlar soy metal ve geçiş metal katalizörleridir. Etanol buhar reforming çalışmalarında Ru, Rh, Pt ve Pd soy metalleri yüksek aktivite ve seçicilik gösterebilir de yüksek maliyetleri nedeni ile kullanım alanları kısıtlı olduğundan dolayı araştırmalar geçiş metalleri üzerine yoğunlaşmaktadır [9]. Ni, Co, Cu geçiş metalleri arasında buhar reforminginde yaygın olarak kullanılan geçiş metalleridir. Nikel yüksek aktivite ve düşük maliyeti ile öne çıksa da yüksek kok oluşumu, termal sinterlenme gibi dezavantajlara sahiptir [10]. Kok oluşumlarını engellemek amacı ile nikel bazlı katalizörler özellikle tar oluşumuna karşı yüksek dirençli Co ile geliştirilmiştir. Kobaltın, asetaldehit ve CO₂ kısmi oksidasyonunda ve CO aktivasyonunda önemli bir rol oynadığı ve H₂ verimini arttırdığı yapılan çalışmalarda gözlenmiştir. Katalizör sentezindeki bir diğer önemli faktör ise destek materyalidir. MgO, ZnO, CeO₂, La₂O₃, Al₂O₃, ZrO₂ destek materyalleri H₂ üretimi, stabilite ve etanol dehidrojenasyonunu desteklemesi fakat dehidratasyonu önlemesi gibi temel özellikleri ile uygun destek materyalleri olarak görülmektedir [5].

Literatürde biyoetanol buhar reforming ile hidrojen üretiminde çeşitli çalışmalar mevcut olsada Ni-Co/Al₂O₃ katalizörü eşliğinde etanolün buhar reformingi ile hidrojen üretimi üzerine az sayıda çalışma mevcuttur. Co/ZnO katalizörü eşliğinde yapılan biyoetanolden buhar reforming ile hidrojen üretimi çalışmaları ise genellikle farklı destek maddeleri ve ön başlatıcıları üzerine olup aktif metal yükleme oranları ile fazla çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışma kapsamında Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ni-Co/Al₂O₃, Co/ZnO, Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörleri sentezlenmiştir. Literatürden farklı olarak katalizörler farklı aktif yükleme oranlarında çalışılmıştır. Katalizörlerin karakterizasyonları X-Işınları difraktometresi (XRD), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-Işınları floresans spektroskopisi (XRF), Brunauer, Emmett ve Teller (BET), Termogravimetrik analiz (TGA) ve Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR) analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri etanol buhar reforming ile hidrojen zengin gaz ürün elde edilmesinde belirlenmiştir. Katalitik aktivite çalışmaları farklı sıcaklık (300, 400, 500, 600°C), LHSV (0,03, 0,05, 0,07 L/g_{kat}.sa), buhar: karbon molar oranı (3:1, 9:1 ve 12:1) parametrelerinin gaz ürün verimi ve kompozisyonu üzerine etkisi araştırılmıştır.

2. HİDROJEN

2.1. Hidrojen Tarihçesi

Hidrojen ilk olarak 1766 yılında Henry Cavendish tarafından çinko oksitinin hidroklorik asit ile reaksiyona girmesi sonucunda bilinmeyen bir gaz olarak elde edilmiş, açıklanması ve sınıflandırılması yaklaşık iki yüz yıl sürmüştür [11, 12]. Cavendish, hidrojen gazından su üretmeyi başarmış ve bu sayede suyun hidrojen ve oksijenden oluştuğu keşfetmiştir. 1788'de, Fransız kimyacı Antoine Lavoisier, Cavendish'in keşiflerinden yola çıkarak, Yunanca 'hidro' ve 'gen' kelimelerinden türeyen 'hidrojen' terimini bulmuştur.

1800 yıllarında İngiliz bilim adamları William Nicholson ve Sir Anthony Carlisle, elektroliz ile sudan hidrojen ve oksijen gazları üretildiğini keşfetmişler, 1838 yılında ise elektrik akımı üretmek için hidrojen ve oksijen gazlarını birleştiren yakıt hücresi, İsviçreli kimyager Christian Friedrich Schoenbein tarafından keşfedilmiştir. Ludwig Mond ve Charles Langer tarafından hava ve endüstriyel kömür gazı kullanarak ilk yakıt hücresi çalışmalarını 1889'da gerçekleştirilmiş, tasarladıkları sistemi yakıt hücresi olarak adlandırmışlardır.

1900 yıllarına gelindiğinde, Alman mühendis Rudolf Erren, kamyon, otobüs ve denizaltıların içten yanmalı motorlarını hidrojen veya hidrojen karışımları ile kullanıma uygun hale getirmiştir. 1958'de Amerika Birleşik Devletleri tarafından Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA) kurulmuştur. 1959 yılında İngiltere'deki Cambridge Üniversitesi'nden Francis T. Bacon, ilk pratik hidrojen-hava yakıt hücresi ile 5 kilowatt'lık sistem ile bir makineye güç vermeyi başarmış, 1970'de elektrokimya alanında çalışan John O'M. Bockris, Warren, Michigan'daki General Motors (GM) Teknik Merkezi'nde yapılan bir tartışmada "hidrojen ekonomisi" terimini belirlemiştir. 1973 yılında, petrol ambargosu ve bunun sonucunda ortaya çıkan enerji krizi, ucuz petrol çağının sona erdiğini ve dünyada alternatif yakıtlara ihtiyaç duyulduğunu fark ettirmiş ve geleneksel ticari uygulamalar için hidrojen yakıt hücreleri geliştirilmeye başlanmıştır. Miami Üniversitesi'nden Profesör T. Nejat Veziroğlu, hidrojen enerjisini tartışmak üzere düzenlenen ilk uluslararası konferans olan "The Hydrogen Economy Miami Energy Conference" (Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı)'nı 1974 yılında düzenlemiştir. 1990'da Almanya'daki Solar-Wasserstoff-Bayern'deki güneş enerjisiyle

alışan ilk hidrojen üretim tesisi faaliyete geçirmiştir. 1994 yılında Daimler Benz, Almanya'daki bir basın toplantısında ilk yakıt huresi aracını göstermiştir.

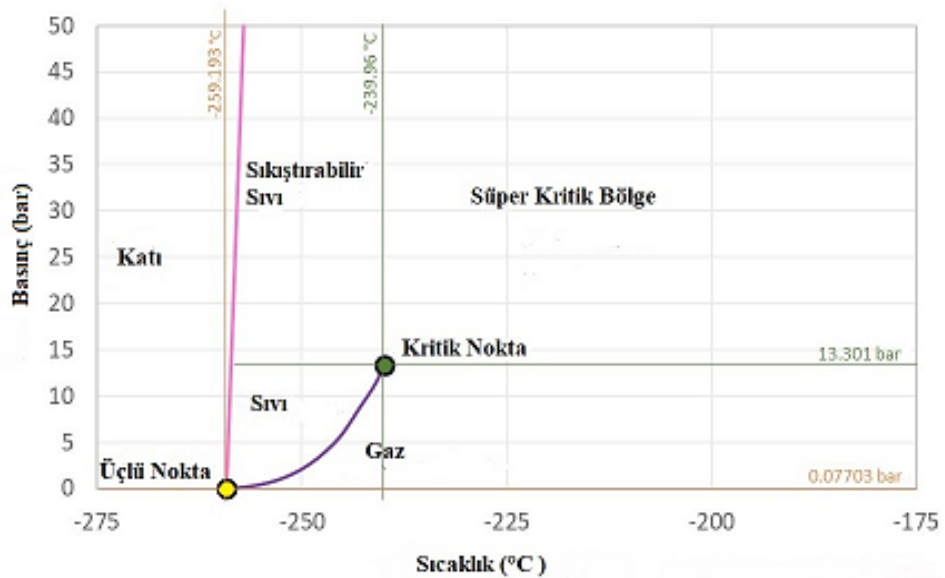
2000'li yıllarda ise, Detroit Auto Show'da otomotiv uygulamaları için dünyanın ilk hazır PEM yakıt huresini geliştirilmiştir. Dünyanın ilk yakıt huresi ile çalışan denizaltı aracı 2004 yılında yapılmıştır [12].

2.2. Hidrojen Fiziksel zellikleri

Hidrojen, kimyasal sembolü 'H' ve atom numarası bir olan, sadece bir proton ve bir elektrondan oluşan periyodik tablodaki en hafif ve evrendeki en fazla bulunan elementtir [13, 2]. Diatomik moleküllerden oluşan hidrojen, normal şartlar altında renksiz, kokusuz, havadan on dört kat daha hafif ve diğerk gazlardan daha hızlı yayılan bir elementtir.

Hidrojen, oğ u 1H olan üç izotoptan oluşur. Bunlar protium, doğ al hidrojen içinde %0,15 oranında bulunan döteryum ve son keşfedilen stabil olmayan izotop, 3 atomlu tritiumdur.

Normal koşullar altında, hidrojen gaz halindedir. Helyumdan sonra en düşük ikinci kaynama ve erime noktasına sahiptir. Hidrojen, atmosferik basınçta -253°C (20 K) sıcaklığ ın altındaki değ erlerde sıvı, -259°C (14 K) sıcaklık altında ise katı haldedir [13]. Hidrojenin faz diyagramı şekil 2.1'de verilmektedir.



şekil 2.1. Hidrojen faz diyagramı [14]

Hidrojenin molekülü 0°C sıcaklıkta ve 1 bar basınç altında 2,01594 g ağırlığa ve havanın yoğunluğunun %7 sine denk gelen 0,08988 g/L yoğunluğa sahiptir [13]. Ayrıca, katı metalik hidrojen diğer katı halde bulunan elementlerden daha iyi elektrik iletkenliğine sahiptir [2]. Hidrojenin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Hidrojen özellikleri [2]

ÖZELLİKLER	DEĞER
Molekül Ağırlığı	2,01594
Yoğunluk	
Gaz (0°C, 1 bar)	0,08987 kg/m ³
Katı (-259°C)	858 kg/m ³
Sıvı (-253°C)	708 kg/m ³
Erime Sıcaklığı	-259°C
Kaynama Sıcaklığı (1 atm)	-253°C
Kritik Sıcaklık	-240°C
Kritik Basınç	12,8 atm
Kritik Yoğunluk	31,2 kg/m ³
Füzyon Isısı (-259°C)	5.6058 kJ/ kg
Buharlaştırma Isısı (-253°C)	447 kJ/ kg
Termal İletkenlik	0,019 kJ/ (ms°C)
Viskozite (253°C)	0,00892 cP
Isı Kapasitesi	
Gaz (25°C)	14,3 kJ/ (kg°C)
Sıvı (-256°C)	8,1 kJ/ (kg°C)
Katı (-259,8°C)	2,63 kJ/ (kg°C)

2.3. Hidrojen Kimyasal Özellikleri

Hidrojen atomu çok reaktif olup bu yüzden doğada serbest halde bulunmaz. Moleküler hidrojeni atomlarına ayırmak için çok yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulmaktadır. Çoğunlukla doğal bileşiklerden hidrojen elde etmek için yüksek enerji gereklidir. 5000K sıcaklıkta hidrojenin %5’i bile atomlarına ayrışmamaktadır. Doğada, hidrojen çoğunlukla oksijen ya da karbon atomlarına bağlanır. Doğal bileşiklerden hidrojen elde etmek için enerji gereklidir. Bu neden ile hidrojen birincil enerji kaynaklarından üretilen, enerjiyi depolayan ve aktaran enerji taşıyıcısıdır.

Atomik hidrojen aynı zamanda oda sıcaklığında bile güçlü bir indirgeme ajanıdır. Birçok metalin oksitleri ve klorürleri ile reaksiyona girer. Bunun yanı sıra organik bileşikler ile reaksiyona girerek karmaşık bileşikler oluşturur.

Hidrojen, enerji üretmek amacı ile yanma veya elektrokimyasal süreçlerde oksijen ile reaksiyona girdiğinde ürün olarak su oluşur.

Aşağıda hidrojenin diğer geleneksel yakıtlar ile karşılaştırılması ve önemli özelliklerinden bazıları verilmektedir.

- Difüzyon: Hidrojen hava ortamında diğer gaz yakıtlardan daha hızlı şekilde yayılır. Hidrojen hızlı dağılma oranı $0,61 \text{ cm}^2/\text{s}$ difüzyon katsayısına sahiptir.
- Dağılma: Hidrojen normal şartlar altında metan ($1,32 \text{ kg/m}^3$), propan ($4,23 \text{ kg/m}^3$) ve benzin buharından ($5,82 \text{ kg/m}^3$) çok daha hızlı yayılır.
- Renk, koku, tat ve toksisite: Hidrojen renksiz, kokusuz ve tatsızdır, ayrıca zehirli değildir.
- Tutuşabilirlik: Hidrojenin tutuşma kabiliyeti konsantrasyonun bir fonksiyonudur ancak, metan ve diğer yakıtlardan daha fazladır. Hidrojen karışımlarının tutuşma limitleri basınç, sıcaklık, ekipman vb. parametrelerine bağlı olsa da ortam sıcaklığında ve hava ortamında hidrojenin düşük tutuşabilirlik limiti hacimsel olarak %4-75, metanın %4,3-15 ve benzin buharının ise %1,1-7,6'dır.
- Ateşleme enerjisi: Hidrojen ateşleme enerjisi 0,02 MJ olup diğer yakıtlar ile kıyaslandığında çok küçüktür. Bu değer sitokiyometrik olarak benzin için 0,24 MJ, metan için 0,28 MJ'dür.
- Patlama limiti: Patlama sınırı hidrojenin konsantrasyonu bağlı olarak değişmektedir.
- Alev alma hızı: Hidrojenin alev alma hızı 1,85 m/s olup diğer yakıtlardan daha fazladır. Benzin buharı için bu değer 0,42 m/s iken metan için 0,38 m/s'dir.
- Alev alma sıcaklığı: Hidrojen-hava alevi, sitokiyometrik şartlar altında, metan-hava alevinden daha yüksek sıcaklığa ve benzin buharı-hava alevinden daha düşük sıcaklığa sahiptir (hidrojen: 2207°C , metan: 1917°C , benzin: 2307°C).

2.4. Hidrojenin Avantajları

Hidrojen ve elektrik, genellikle gelecek için tamamlayıcı enerji taşıyıcıları olarak kabul edilir. Hidrojenin, elektrikle birlikte ideal bir enerji taşıyıcısı veya yakıtı olmasını sağlayan özellikleri aşağıda sıralanmıştır.

Hidrojen tıpkı elektrik gibi yenilenebilir enerji kaynakları da dahil olmak üzere birçok enerji kaynağından üretilir. Hidrojen elektrikten üretilir ve nispeten yüksek verimlerde elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Ayrıca foto-elektro kimyasal dönüşüm veya biyolojik fotoproduksiyon proseslerinde güneş enerjisi kullanılarak hidrojen üretimi için bazı prosesler geliştirilmektedir.

Hidrojenin yanma ya da kimyasal-elektrik dönüşüm ürünü saf su veya su buharı olduğu için hidrojen tamamen yenilenebilir, temiz ve çevre dostu bir yakıttır.

Gaz halinde (büyük ölçekli depolama), sıvı halde (hava ve uzay taşımacılığı) veya metal hidrürler halinde (araçlar ve diğer nispeten küçük ölçekli depolama gereksinimleri) depolanabilir. Boru hatlarından veya tankerlerle büyük mesafelere taşınabilir. Bu durumlarda elektrikten daha verimli ve ekonomiktir.

Diğer enerji formlarına katalitik yanma, elektro-kimyasal dönüşüm, hidritleme ve yanma yoluyla daha verimli şekilde dönüştürülebilir. Elektrikten ya da doğrudan güneş enerjisinden üretimi, depolanması ve nihai kullanımında çevre üzerinde herhangi bir kirlenici (hava ile yanması sonucu oluşan bazı NO_x hariç) veya zararlı etkisi yoktur. Özellikle CO₂ olmak üzere herhangi bir sera gazı üretmez [15].

2.5. Hidrojenin Yakıt Olarak Potansiyeli

Hidrojen, bütün yakıtlar içinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahip yakıttır. Benzinin enerji kapasitesi 48,6 MJ/kg iken hidrojenin enerji içeriği üç kat daha fazladır (140,4 MJ/kg). Ancak, hacim olarak kıyaslandığında durum tersine dönmekte sıvı hidrojen için enerji miktarı 8,491 MJ/m³ iken benzin için 31,150 MJ/m³ değerine ulaşmaktadır.

Hidrojenin bir diğer önemli özelliği de yakıt hücrelerinde kullanılan elektrokimyasal özelliğidir. Günümüzde, H₂/O₂ yakıt hücreleri %50-60 verim ile 3000 sa çalışabilmektedir. Elektrot yüzeyinin mevcut çıkış akımı, 440 ila 172 A/m² aralığındadır ve bu değer 50 ila 2500 W arasında güç verebilir [2].

Hidrojenin düşük hacimsel yoğunluğu özellikle otomotiv sektöründe büyük depolama alanlarına ihtiyaç duyulması gibi bazı problemlere yol açmaktadır. Ayrıca,

hidrojenin enerji yoğunluğu fiziksel koşullara bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Hidrojenin enerjisine ilişkin özellikler diğer yakıtlarla kıyaslanarak Çizelge 2.2’de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Hidrojenin diğer yakıtlar ile kıyaslanması [2]

Yakıt	LHV (MJ/kg)	HHV (MJ/kg)	Sitokiyometrik hava/yakıt oranı (kg)	Tutuşma sıcaklığı (°C)	Minimum ateşlenme enerjisi (MJ)	Ateşlenme sıcaklığı (°C)
Metan	50,0	55,5	17,2	1914	0,30	540-630
Propan	45,6	50,3	15,6	1925	0,30	450
Oktan	47,9	15,1	0,31	1980	0,26	415
Metanol	18,0	22,7	6,5	1870	0,14	460
Benzin	44,5	47,3	14,6	2307	0,29	260-460
Dizel	42,5	44,8	14,5	2327	-	180-320
Hidrojen	119,9	141,6	34,3	2207	0,017	585

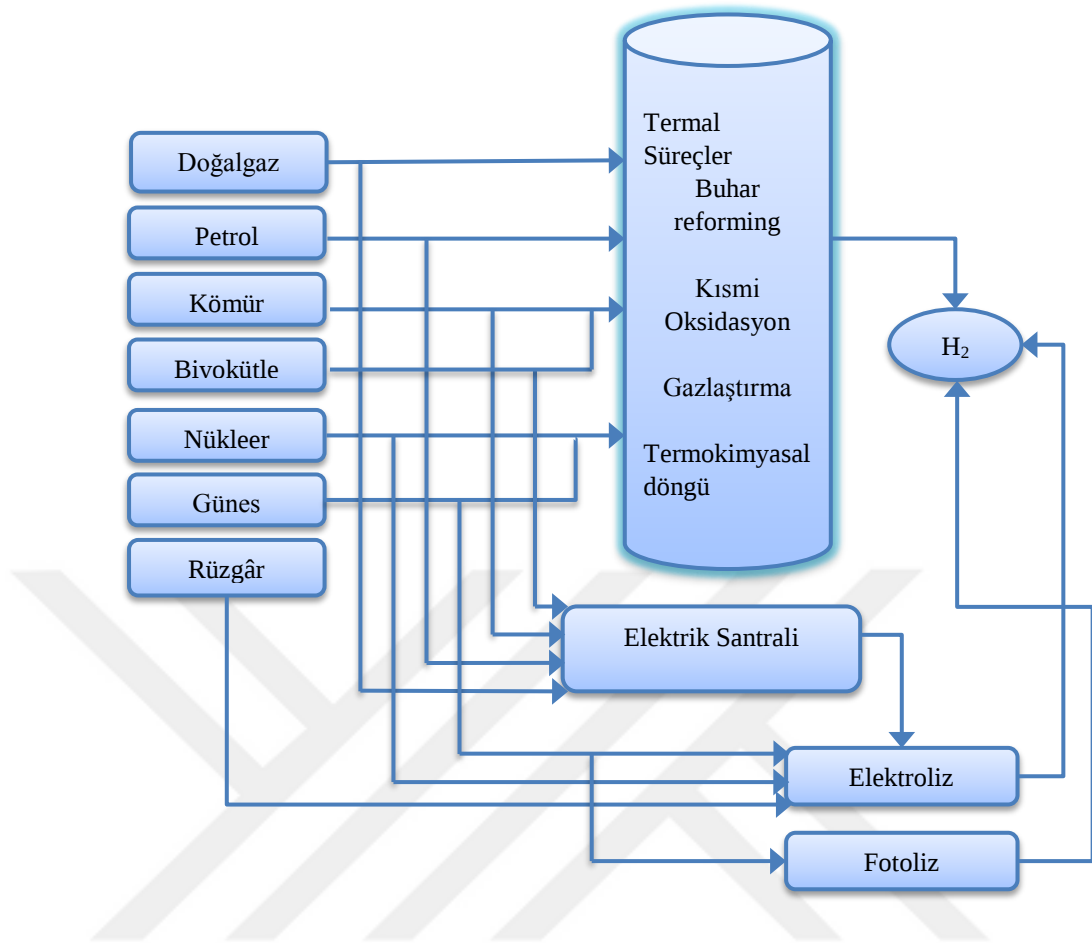
2.6. Hidrojen Üretim Prosesleri

Hidrojen üretim teknolojileri üç ana sınıfa ayrılabilir. Bunlar,

- Termokimyasal
- Elektrokimyasal ve
- Biyolojik yöntemlerdir.

Biyolojik yöntemler çevre dostu ve diğer yöntemlerden daha az enerji yoğunluğuna sahip olmasına rağmen, çeşitli sınırlamalar nedeni ile büyük ölçekli hidrojen üretim taleplerini karşılamaya uygun değildir. Tipik olarak, biyolojik yöntemden elde edilen hidrojen üretimi, termokimyasal veya elektrokimyasal hidrojen üretim yönteminden önemli ölçüde daha düşüktür. Günümüzde, termokimyasal yöntemler hidrojen üretimi için en iyi teknoloji olarak görülmektedir [16].

Hidrojen üretim teknolojilerine genel bir bakış, Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Hidrojen üretim teknolojilerinin akış şeması [17]

2.6.1. Termokimyasal hidrojen üretimi

Hidrojen üretimi için kullanılan termokimyasal teknolojiler; gazlaştırma, piroliz, sıvılaştırma ve reforming prosesleridir.

2.6.1.1. Gazlaştırma

Gazlaştırma, katı biyokütle veya kömürle yaygın olarak kullanılan bir teknolojidir. Gazlaştırma, genellikle 800-900°C gibi yüksek sıcaklık aralığında, biyokütlenin kısmi oksidasyonu ile yanıcı bir gaz karışımına dönüştürülme prosesidir [18]. Üretilen gaz genellikle hidrojen, karbon monoksit, karbondioksit, metan ve azot karışımıdır [19].

Üretilen düşük kalorifik değere sahip gaz (yaklaşık 4–6 MJ/Nm³) doğrudan yanabilir veya gaz motorları ve gaz türbinleri için yakıt olarak kullanılabilir. Bunun yanı sıra ürün gazı, kimyasalların üretiminde hammadde (sentez gazı) olarak kullanılabilir [18].

Gazlaştırma işleminde, biyokütlerde bulunan nemin uzaklaştırılmasından dolayı düşük ısı verim sorunu ile karşılaşmaktadır. Gazlaştırma işlemi, sabit yatak veya akışkan yataklı bir reaktörde bir katalizör eşliğinde veya katalizör olmadan gerçekleştirilebilir [19].

2.6.1.2. Piroliz

Piroliz, havasız biyokütlenin 500°C'ye ısıtılması ve biyokütlenin sıvı (biyogaz veya biyo-ham petrol), katı ve gaz halinde fraksiyonlara dönüştürülmesi işlemidir [18].

Pirolizde, daha ağır hidrokarbon molekülleri, daha küçük hidrokarbon moleküllerine, CO, CO₂ gibi gazlara ve katı karbon gibi kömürlere ayrılır. Piroliz sırasında gerçekleşen temel reaksiyon aşağıda verilmektedir.



Sıcaklık diğer yöntemlerden daha düşük olduğu için, son ürünler farklılık göstermektedir. Yavaş ısıtma nedeni ile hemen hemen eşit oranda gaz, sıvı ve odun kömürü elde edilir, ancak ürün karışımı, besleme, sıcaklık ve süre değiştirilerek ayarlanabilir.

Üretilen ana gazlar hidrojen, karbon monoksit ve karbondioksittir. Daha küçük miktarlarda metan, etan ve diğer hidrokarbonlar da üretilmektedir. Katı ürün içeriği karbon ve külden oluşurken sıvı ürün ise, ham yağa benzer özellik gösterir ve yakıt olarak kullanılmadan önce rafine edilmesi gerekmektedir [20]. Pirolizin avantajları yakıt esnekliği, basitlik, CO₂ ve CO emisyonlarının azaltılmasıdır [21].

2.6.1.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma proseslerinde odun ve odun atıkları en yaygın kullanılan hammaddelerdir. Hammadde buhar, hidrojen veya karbon monoksit ile reaksiyona girer ve ürün elde edilir. Oluşan kimyasal reaksiyonlar gazlaştırmaya benzer, ancak daha düşük sıcaklıklar ve daha yüksek basınç kullanılır. Sıvılaştırma işlemleri doğrudan veya dolaylı olabilir. Sıvılaştırma reaksiyonundan elde edilen ürün, yüksek bir oksijen içeriğine sahip olan pirolitik yağlardır ve dizel yakıt, benzin veya metanole dönüştürülebilir [20].

2.6.1.4. Reforming

Hidrokarbonlardan hidrojen üretmek için kullanılan reforming prosesleri üç sınıfa ayrılır. Bunlar; ototermal reforming, kısmi oksidasyon reforming ve buhar reformingdir.

2.6.1.4.1. Ototermal reforming

Ototermal reforming yöntemi ile hidrojen üretimi, son zamanlarda basit sistem tasarımı, düşük yatırım maliyeti ve yüksek enerji verimliliği ile büyük ilgi görmektedir. Hidrojen ve karbonmonoksit bakımından zengin sentez gazı üretmek için kullanılmaktadır. Ototermal reforming reaksiyonlarında ısı içten yanma ile sağlanır. Bu sayede, reaktanların ön ısıtması için gerekli olan ısı miktarının üzerinde ısıya ihtiyaç duyulmaz. Ototermal reformingde yer alan genel kimyasal reaksiyonlar, kısmi oksidasyon, buhar reforming ve su-gaz yer değiştirme reaksiyonlarıdır.

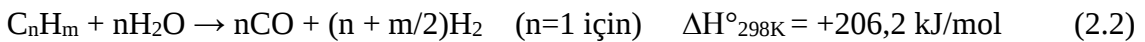
Ototermal reforming ekipmanlarının küçük olması bir avantaj sağlasa da bu sistemin başlıca dezavantajı, oksidan olarak oksijen kullanılması ve oksijen tesislerinin pahalı yatırımlar olup toplam yatırımların önemli kısmını oluşturmasıdır [22].

2.6.1.4.2. Kısmi oksidasyon reforming

Kısmi oksidasyon reforming yöntemi hidrokarbonların oksijen ile kısmi oksitlenmesi ile hidrojene dönüştürülmesi prosesidir. Reaksiyon için gerekli olan ısı, hidrokarbonun kısmi yanması ile sağlanmaktadır. Kısmi oksidasyon reforming avantajları, prosesin katalizör gerektirmemesidir, bu nedenle kükürt toleranslı en fazla olan reforming sürecidir [22].

2.6.1.4.3. Buhar reforming

Buhar reforming yöntemi hidrokarbonlardan hidrojen üretiminde endüstride en çok tercih edilen yöntemdir. Buhar reforming hidrojen üretim sürecinin ilk basamağıdır. Bu işlem, 750-800°C sıcaklıkta katalizör eşliğinde gerçekleşir ve ürün olarak kısa zincirli karbonlu bileşikler oluşur. Bu bileşikler daha sonra, katalizör eşliğinde buharla reaksiyona girerek hidrojen, karbonmonoksit, karbondioksit ve metandan oluşan gaz ürün oluştururlar [23]. Buhar reforming prosesinde oluşan ana reaksiyonlar Eşitlik 2.2 ve 2.3'te verilmektedir.



Buhar reforming sürecinin kısmi oksidasyon reforming ve ototermal reforming proseslerine göre avantajları, buhar reforming sürecinin oksijen gerektirmemesi, daha düşük çalışma sıcaklığına sahip olması ve yakıt hücresi uygulamaları için yüksek H_2/CO oranında ürün elde edilmesidir. Reforming proseslerin karşılaştırılması Çizelge 2.3'te verilmektedir.

Çizelge 2.3. Reforming proseslerinin karşılaştırılması [24] [22]

YÖNTEM	AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Buhar reforming	- Endüstride geniş kullanım alanı - Oksijen gerektirmez - Daha düşük reaksiyon sıcaklığı - Yüksek H_2/CO	- Daha yüksek hava emisyonu - Yüksek metan konsantrasyonu - Kok oluşumu
Ototermal reforming	- Kısmi oksidasyon reformundan daha düşük sıcaklık - Düşük metan konsantrasyonu - Dışardan ısı ihtiyacı olmaması	- Sınırlı endüstriyel uygulamaya - Oksijen kullanımı - Deaktivasyon problemi
Kısmi oksidasyon reforming	- Kükürt tolerans - Katalizör gerektirmez - Düşük metan konsantrasyonu - Kısa respons zamanı - Hızlı çalışma	- Düşük H_2/CO oranı - Yüksek reaksiyon sıcaklığı - Kurum oluşumu (soot formation) - Aktif faz sinterlenmesi

2.6.2. Elektrokimyasal hidrojen üretimi

Hidrojenin üretilmesi için suyun elektrolizi elektrokimyasal teknoloji altında incelenir. En basit haliyle, suyu hidrojen ve oksijene ayırmak iki elektrottan geçen elektrik akımı kullanılır [21].

Mevcut durumda fosil yakıtlardan hidrojen üretimine kıyasla önemli ölçüde daha yüksek maliyetler taşımakta ve dünya üretiminin sadece küçük bir kısmını (%4)

kapsamaktadır, bu süreç çoğunlukla yüksek saflıkta hidrojen taleplerini karşılamak için kullanılmaktadır [25].

2.6.3. Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi

Fotoelektrokimyasal sistem aynı ekipmanda hem güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretimini hem sudan hidrojen üretimini birleştiren sistemlerdir [25]. Fotoelektrokimyasal teknolojiye, hidrojen üretimi için güneş ışığını kimyasal enerjiye çeviren sulu çözeltiye daldırılmış titanya gibi bir yarı iletken kullanır [25].

Laboratuvar düzeyinde %16'ya varan güneş/hidrojen verimliliği elde edilmektedir [25]. Bu teknoloji hala gelişmekte olan ve hali hazırda ekonomik olarak kabul görmeyecek durumdadır [26]. Ancak uzun vadede beklenebilecek teknik ve ticari olgunluğa ulaşmak için malzeme ve sistem mühendisliği konusunda önemli Ar-Ge çalışmaları gerekmektedir [25].

2.6.4. Fotobiyolojik hidrojen üretimi

Fotobiyolojik teknolojiye, hidrojen bakteri ve yeşil alglerin fotosentez aktivitesi ile üretilir. Bu teknolojinin en büyük dezavantajı, fotobiyolojik süreçteki üretim oranlarının nispeten yavaş olmasıdır. Düşük kütle transferi ve daha yavaş kinetiğe bağlı olarak, fotobiyolojik teknoloji henüz ekonomik olarak değerlendirilmemiştir [27].

2.7. Hidrojen Üretim Yöntemlerinin Değerlendirilmesi

Gazlaştırma ve piroliz termokimyasal süreçler içinde en çok kullanılan yöntemlerdir. Yapılan araştırmalarda biyokütleden hidrojen üretim maliyetinin, %56-64 enerji verimliliği ile 10-14 dolar/GJ civarında olduğu gösterilmiştir. Biyokütle pirolizinden hidrojen üretim maliyeti ise tesise bağlı olarak 8,86-15,52 dolar/GJ civarındadır. Biyokütle gazlaştırması ile hidrojen üretiminin doğal gaz buhar reforming yöntemi ile karşılaştırıldığında ekonomik olmadığı görülmüştür. Lignoselülozik biyokütlenin gazlaştırılması ile elde edilen hidrojenin fiyatı (10,31 dolar/GJ), buhar reforming ile hidrojen üretiminden (6,45 dolar/GJ) yaklaşık iki kat daha yüksektir.

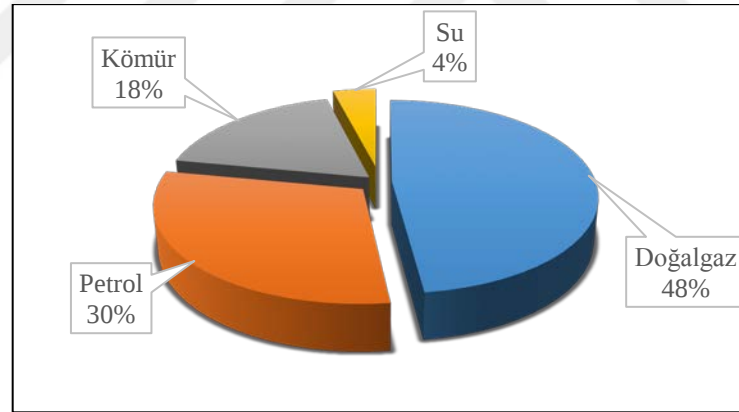
Suyun elektrolizi, yan ürünler olmadan hidrojen üretim teknolojisidir. Elektroliz en temiz hidrojen üretim teknolojisi olmasına rağmen, elektrik maliyeti çok yüksektir ve üretilen hidrojen fiyatında önemli bir rol oynar [28].

2.8. Hidrojen Üretim Kaynakları

Hidrojen üretimi, hammadde ve enerji gerektirmektedir. Hidrojen enerjisi sistemlerinde hammadde yenilenebilir enerji kaynakları (biyokütle, su ve vb.) ve yenilenemeyen enerji kaynakları (fosil yakıtlar) olarak iki ana başlıkta toplanmaktadır.

Gerçekten sürdürülebilir bir enerji sistemi geliştirmek için, hidrojen biyokütle, biyoyakıtlar ve su gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilmelidir. Ortaya çıkan enerji sistemi ekonomik olarak uygulanabilir ve kendi kendini idame ettirebilir düzeyde olmalıdır. Bu, fosil yakıtların tükenmesi ve çevre sorunları için uzun vadede ideal bir çözümdür [2].

Günümüzde toplam küresel hidrojen üretimi 60 Mt/yıl civarındadır. Şekil 2.3’de görüldüğü gibi, hidrojenin yaklaşık %96’sı fosil yakıtlardan elde edilmektedir (%48’i doğalgaz buhar reforming, %30’u ağır hidrokarbon rafineri yan ürünleri ve %18’i kömür gazlaştırmasından elde edilir). Fosil yakıt bazlı olmayan üretim yöntemi olarak bilinen suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi ise %3,9’dur [17, 18].



Şekil 2.3. Hidrojen üretimine hammadde katkıları [17]

Fosil yakıtlardan (doğal gaz, petrol ve kömür) elde edilen hidrojen üretim teknolojileri enerji verimliliği, çevresel etki ve maliyetleri açısından büyük ölçekli üretim için uygun olmamasına rağmen yaygın olarak kullanılmaktadır [19]. Ayrıca, kullanılan yöntem ve birincil kaynağa bağlı olarak, fosil kaynaklardan elde edilen üretimin, uzun vadede sürdürülebilir olması, üretilen CO₂'nin tutulması ve depolanmasıyla birleştirilmelidir. Maliyet için etkin ve güvenilir çözümlerin geliştirilmesi sadece fosil kaynaklardan hidrojen üretmek için değil, genel olarak fosil yakıtların çevreye uyumlu ve sağlıklı bir şekilde kullanılmasını sağlamak için önemli bir koşuldur. Sürecin olası iyileştirmeleri, esas olarak termal enerjinin geri kazanılması ve gaz arıtımı üzerine

odaklanmaktadır. Endüstriyel tesislerin tipik kapasiteleri 100.000 ila 250.000 Nm³.sa⁻¹ arasındadır ve yaklaşık %80'lik termal verime sahiptir.

Elektroliz, mevcut haliyle, süreç fosil yakıtlardan hidrojen üretiminden çok daha yüksek maliyetler taşımakta ve dünya üretiminin sadece %4'ünü oluşturmaktadır. İşlem çoğunlukla yüksek saflıkta hidrojen taleplerini karşılamak için kullanılır.

Biyokütleden hidrojen üretiminde farklı termokimyasal (gazlaştırma, piroliz) ve biyolojik süreçler kullanılabilmektedir [19]. Enerji amaçlı biyokütle üretimi, özellikle az fosil enerji kaynaklarına sahip olan ülkelerde, yeterli ve uygun fiyatlı biyokütle kaynaklarının mevcut olduğu bölgesel veya yerel uygulamalar için uygun olabilir [21].

Biyokütleden hidrojen üretimi nötr karbondioksit enerji kaynağı sağladığı için büyük ilgi görmektedir [22]. Bazı pilot tesisler şu anda deneme aşamasındadır; güvenilirliği artırmak ve işlem maliyetlerini azaltmak için iyileştirmelere gereksinim duyulmaktadır. Biyokütleden hidrojen üretimi ile ilgili olarak, hem geleneksel (elektrik ve ısı üretimi için yanma) hem de geleneksel olmayan (biyoyakıt üretimi) tipteki diğer biyokütle kullanımları ile rekabet içinde olduğunu dikkate almak gerekir [19].

Yenilenebilir kaynaklardan üretilabilmeleri ile metanol, etanol ve gliserol gibi biyokütle kaynaklı oksijenli bileşikler de potansiyel hidrojen kaynaklarıdır. Ayrıca, oksijenli bileşiklerden hidrojen üretimi genellikle daha düşük çalışma koşulları gerektirdiğinden günümüzde ilgi çekici hale gelmiştir [20].

2.9. Hidrojen Kaynağı Olarak Biyokütle

Biyokütle, herhangi bir organik bitki, bitki atığı veya hayvansal maddeden oluşabilmektedir. Biyokütle enerjisi veya biyoenerji, organik atıklarda depolanan enerji için kullanılan genel bir terimdir.

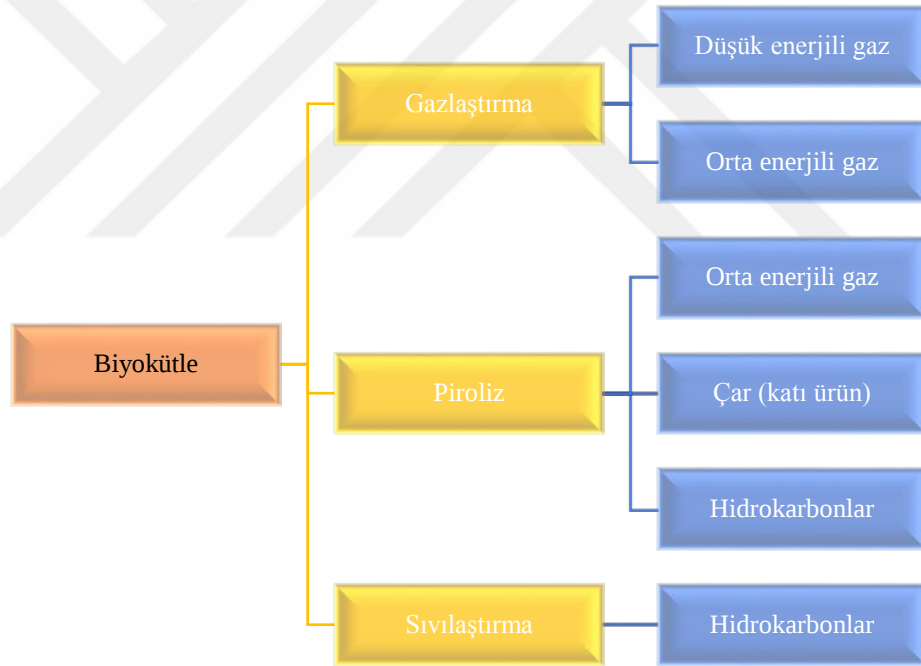
Biyokütlenin yakıt olarak kullanımında atmosfere salınan CO₂, periyodik olarak bir sonraki biyokütlenin oluşumunda yeniden kullanılır. Böylece biyokütlenin en önemli özelliği olan enerjiye dönüştürüldüğünde, daha önce tutulmuş veya atmosferde bir süre tutulan CO₂ salınır, böylece yayılan net CO₂ sıfır olur. Atmosferdeki yıllık ortalama CO₂ konsantrasyonu teorik olarak bu döngüde sabit olduğundan dolayı, biyokütlenin gelecekte sürdürülebilir enerji kaynaklarından biri haline gelmesi beklenmektedir. Bu nedenle, biyokütle üretimine ve enerji olarak kullanımına olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır.

Hidrojen üretimi için belirli bir tür biyokütlenin değeri, kimyasal bileşiminin ve yapısının bir işlevi olan kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Biyokütlenin ana bileşenleri selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktlar, lipidler, proteinler, basit şekerler, nişasta, su, hidrokarbonlar, küller ve diğer bileşiklerdir.

Biyokütle, hidrojen üretimi için uygun olabilecek hammadde içeriği bakımından üç ana sınıfa ayrılabilir. Bunlar (1) trigliserit hammaddeler, (2) karbonhidratlar ve (3) lignoselülozik hammaddelerdir [20].

2.9.1. Biyokütle kaynakları

Biyokütle yakın gelecekte düşük maliyetli, yenilenebilir ve en önemli hidrojen kaynağı olarak görülmektedir. Biyokütle gazlaştırma prosesi ile hidrojen ve elektrik enerjisine dönüştürülebilir [20]. Biyokütleyle uygulanan termodinamik süreçler Şekil 2.4’de gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünden elde edilen ürünler [18]

Biyokütle kaynaklarını işlenmemiş biyokütle ve atık biyokütle olarak iki ana başlık altında toplamak mümkündür.

İşlenmemiş biyokütle, enerjinin organik yakıt olarak elde edilmesi için kullanılan en yaygın hammadde. Kontrollü koşullar altında, biyokütle türleri birçok kullanım için özel olarak yetiştirilir. Yeryüzünde her yıl yaklaşık 171 Gt kuru işlenmemiş biyokütle bulunduğu tahmin edilmektedir. Biyokütle doğrudan yakıt olarak kullanılabilirdiği gibi

fosil yakıtların yerini alması ve büyük enerji taleplerini karşılaması için dönüşüm süreçlerinde hammadde olarak tercih edilmektedir.

Bir başka büyük yenilenebilir karbon kaynağı da atık biyokütledir. Atık biyokütle kaynakları çeşitli olup bunlar kanalizasyon suları, endüstriyel ve belediye atıkları, hayvan gübreleri, tarım ve orman kalıntıları, evsel atıklar ve doğa döngüsünden kaynaklı ölü biyokütlelerdir. Potansiyel atık biyokütle enerjisi için atık türleri, enerji içeriği ve kullanılabilirlikleri değerlendirilmelidir.

Amerika Birleşik Devletleri'nde kişi başına günde yaklaşık 2,3 kg atık çıkmaktadır. Enerji açısından bakıldığında, bir tonu yaklaşık 9,5 GJ değerindeki enerji içeriğine sahiptir, bu da yılda yaklaşık 2,2 EJ enerji potansiyeli anlamına gelmektedir. Bu nedenle; Amerika Birleşik Devletleri'nde atık biyokütle, işlenmemiş biyokütle ile aynı potansiyel enerjiye sahiptir [29].

2.10. Türkiye’de Biyokütle Enerjisi

Ülke ekonomisi ve çevre kirliliği göz önüne alındığında biyokütle enerjisi kullanımına geçilmesinin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Birçok ülke bugün kendi çevre koşullarına bağlı olarak uygun ve ekonomik tarımsal ürünlerden alternatif enerji kaynakları sağlamaktadır. Türkiye, güneş ışığı kullanılabilirliği, su kaynakları, iklim koşulları gibi özellikleri ile biyokütle materyal üretimi açısından uygun bir ülkedir [30]. Biyokütle enerjisi çoğunlukla odun ve odun atıklarından (%64), kentsel katı atıklardan (%24), tarımsal atıklardan (%5) ve atık gazlardan (%5) üretilir. Gelişen ülkelerde birincil enerji tüketiminin %35’ini oluştururken, dünyada birincil enerji tüketiminde %14’e yükselmiştir. Avrupa, Kuzey Amerika ve Orta Doğu’da biyokütle toplam enerji tüketiminin ortalama %2-3’ünü oluşturur. Türkiye’nin toplam biyokütle potansiyeli Çizelge 2.4’de verilmektedir [31].

Çizelge 2.4. Türkiye’de biyokütle enerji potansiyeli [31]

Özellikler	Tarımsal Atık	Hayvansal Atık	Kentsel Atık
Miktar (Mt/yıl)	37-48	10.8	21
Alt ısı değeri (MJ/kg)	17.5	22.7	15
Üretilen enerji (PJ.yıl)	653-839	49	315

Türkiye’de yerli yetiştiricilik ve gıda üretimi dışında fotosentezle kazanılabilecek enerjiye bağlı olarak biyokütle enerjisinin brüt potansiyeli teorik olarak 135-150 Mtep/yıl, net enerji potansiyeli teorik olarak 90 Mtep/yıl olacağı öngörülmektedir. Ekonomik sınırlamalar ile Türkiye’nin ekonomik biyokütle enerji potansiyeli 25 Mtep/yıl olarak alınabilir [30].

Çizelge 2.5. Türkiye’de biyokütle enerji üretimi [31]

Yıl	Biyokütle (tep)	Atık biyokütle (tep)	Toplam (tep)
1999	7012	5	7017
2000	6965	17	6982
2005	6494	766	7260
2010	5754	1660	7414
2015	4790	2530	7320
2020	4000	3520	7520
2025	3345	4465	7810
2030	3310	4895	8205

OECD (Ekonomik Kalkınma ve İş birliği Örgütü) ülkeleri arasında yer alan Türkiye, 9,5 milyon ton petrol (Mtep) eşdeğer ürün atık enerji potansiyeli ile baştan dördüncü sırada yer almaktadır. Türkiye’de hububat bitkilerinin katı atık miktarı 39,2-52,3 milyon ton, mısır için 3,8-4,8 milyon ton, şeker pancarı için 1.3-1.5 milyon ton ve

patates için de 522-617 bin ton kadardır. Bu atıklar çeşitli biçimlerde işlenerek biyokütle yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca, yağlı tohum bitkileri ve zeytincilik atıkları da önemli biyokütle hammaddeleridir. Biyoetanol üretiminde, üretim fazlası olan buğday, nişasta ve selülozik atıkları kullanılmaktadır [30].

2.11. Buhar Reforming ile Hidrojen Üretiminde Hammadde Seçimi

Hammadde seçiminde maliyet, kolay ulaşılabilirlik ve oluşan yan ürünler önemli parametrelerdir [32].

Buhar reforming yöntemi ile hidrojen üretiminde doğal gaz, çeşitli hidrokarbonlar, biyokütle, metanol, etanol ve biyodizel gibi biyokütle türevli hammaddeler kullanılmaktadır [33, 34]. Alkoller (metanol, etanol) daha düşük sıcaklıklarda çözünmeleri ve elde edilen gaz ürünün yakıt hücrelerinde kullanıma uygun olmasıyla öne çıkmaktadır [32].

Metanol buhar reforming günümüzde en yaygın ve en ucuz hidrojen üretim yöntemi olsa da fosil esaslı yapısı ve işlem sırasında açığa çıkan yüksek miktarda CO₂ nedeniyle çevre dostu değildir. Buhar reforming prosesinde kullanılan bir diğer alkol ise etanoldür ve birincil enerji kaynaklarına göre birçok avantaja sahiptir [35].

Etanol, metalik katalizör zehri olarak bilinen sülfür içermediğinden metanole göre daha düşük toksisite gösterir [23]. Kolay depolanma, taşınma, kolay ulaşılabilirlik, düşük üretim maliyeti ve güvenli olması etanolün hammadde olarak kullanımını cazip haline getirmektedir [35].

Etanol, yüksek hidrojen içermesi (H:C = 3:1), biyolojik olarak parçalanabilmesi, lignoselülozik biyokütle ve enerji bitkileri gibi yenilenebilir kaynaklardan fermantasyon ile üretilmesi gibi birçok avantajlara sahiptir [36]. Fermantasyon teknolojilerinin geliştirilmesinden sonra biyoetanolün fiyatı da büyük ölçüde azalmış, bu da maliyet açısından önemli katkı sağlamıştır [23].

Fazla su içeren biyoetanol, buhar reforming yöntemi ile hidrojen üretimi için potansiyel bir hammaddedir, çünkü suyun uzaklaştırılmasına ihtiyaç duyulmaz. Bu durum, damıtma ve kurutma yoluyla suyun uzaklaştırma maliyetinin önüne geçmektedir. Ayrıca, etanol, hem karbon-karbon hem de karbon-oksijen bağları içerdiğinden, ıslak biyokütle için basit bir model bileşik olarak kabul edilebilir [36].

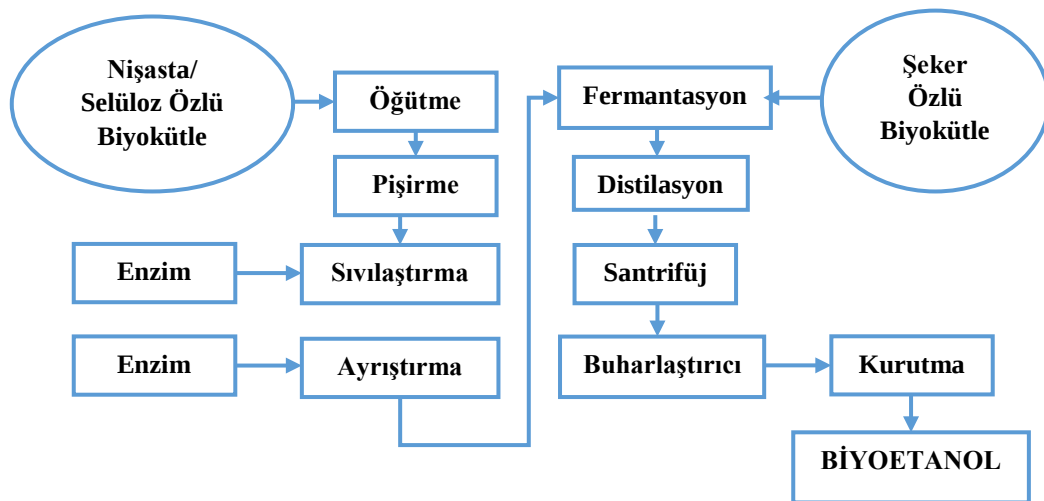
Doğal gaz buharı reforming yöntemi ile hidrojen üretimi, 1000 ila 1373K sıcaklık aralığında gerçekleştiğinden büyük bir enerji kaynağı gerektirir, bunun yanı sıra etanolün buharla reforming, daha düşük sıcaklık (673-923K) seviyelerinde gerçekleşir.

2.12. Biyoetanol Kaynakları ve Üretim Yöntemleri

Endüstriyel etanol, etilenin hidrasyonu veya bazı endüstriyel işlemlerin yan ürünü olarak sentetik olarak üretilebilir. Bunun yanı sıra çoğu şeker, nişasta veya selülozun fermantasyonu ile üretilmektedir [37].

Biyokütleden üretilen etanol biyoetanol olarak adlandırılır. Biyoetanol, içerisinde glukoz bulunduran veya glukozla dönüştürülebilen şekerlerin bulunduğu (sükroz, nişasta, selüloz) hammaddelerden üretilir. Biyoetanol üretiminde kullanılan hammaddeler üç grupta sınıflandırılabilir. Bunlar, sukroz içeren hammaddeler (şeker pancarı, süpürge darısı şerbeti ve şeker kamışı), nişasta içeren hammaddeler (buğday, mısır ve arpa) ve lignoselülozik hammaddeler (saman, odun) dir [38].

Her ne kadar lignoselülozik biyokütle, dünyadaki biyokütlenin yaklaşık %50'sini oluştursa da karmaşık moleküler yapıları nedeniyle lignoselüloziklerden etanol üretimi, şeker kamışı veya nişasta bakımından zengin hammaddelerden etanol üretiminden daha zordur [32]. Farklı materyallerden biyoetanol üretim basamakları Şekil 2.5'de verilmektedir.



Şekil 2.5. Farklı hammaddelerden biyoetanol üretim basamakları [38]

Fermantasyondan sonra üretilen etanol büyük miktarlarda (ağırlıkça %12) su içerir. Benzin katkı maddesi olarak kullanılacak saf etanol elde etmek için, fermantasyon işleminden elde edilen sulu etanolün damıtılması gerekir. Bu yüksek enerji yoğunluğu gerektiren ve etanol üretiminin toplam maliyetinin %50'den fazlasını oluşturan kısımdır [39].

Şeker kamışı, şerbetçiotu, patates, mısır ve diğer nişasta bakımından zengin materyaller, mayalama ile etkin bir şekilde biyoetanole dönüştürülebilir [8, 37]. Şeker kamışı şekerler (başlıca sakaroz ve indirgeyici şekerler fruktoz ve glikozun küçük fraksiyonları), su, lifler ve safsızlıklardan oluşur [40].

Şeker kamışından susuz biyoetanolün üretimi aşağıdaki ana aşamalardan oluşur:

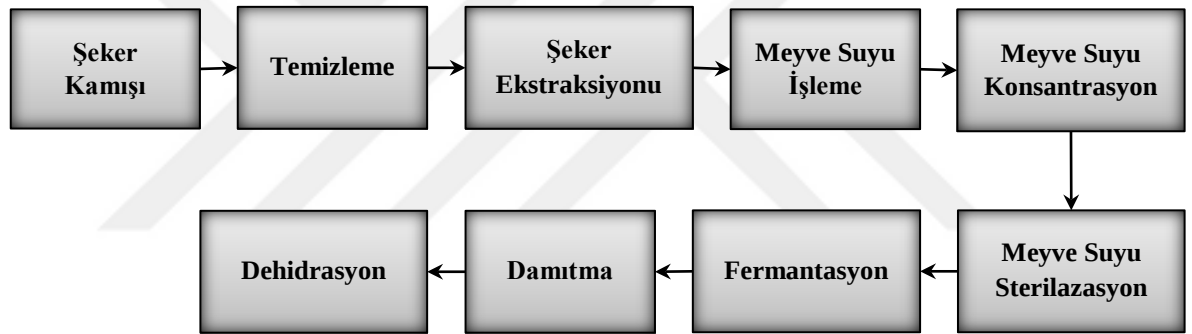
- Şeker kamışı alımı ve temizlenmesi
- Şekerlerin ekstraksiyonu
- Meyve suyu işleme
- Konsantrasyon ve sterilizasyon
- Fermantasyon
- Damıtma ve
- Dehidrasyon [41].

Şeker kamışı temizliği genellikle, kir ve diğer yabancı maddelerin çıkarılmasından sonra temizleme işlemine geri döndürülen yıkama suyu kullanılarak gerçekleştirilir.

Şekerlerin ekstraksiyonu, şeker kamışı suyu ve küspenin ayrıldığı değirmenler kullanılarak yapılır. Şeker kamışı suyu, su, sakaroz ve indirgen şekerler ile birlikte, fermantasyondan önce çıkarılması gereken mineraller, tuzlar, organik asitler, kir ve lif parçacıkları gibi safsızlıkları içerir. İlk olarak, kum ve ince parçacıklarını çıkarmak için elekler kullanılır. Daha sonra diğer safsızlıkları gidermek için kimyasal bir işleme tabii tutulur. Meyve suyu 30 ila 70°C arasında ısıtmaya maruz bırakılır; daha sonra kireç ilavesi ile 105°C'ye kadar olan ikinci bir ısıtma ile gerçekleşir. Çözünen havanın uzaklaştırılması için sıcak su gönderilir ve ardından safsızlıklar giderilir. Çamur ile birlikte taşınan şekerlerin bir kısmının geri kazanılması için bir filtre kullanılır.

Temizlenmiş meyve suyu yaklaşık %15 oranında katı madde içerir. Berraklaştırılmış suyun bir kısmı, ağırlıkça %65'e varan katılara kadar beş aşamalı buharlaştırıcı içinde konsantre edilir. Konsantre edilmiş meyve suyu, kalan %22,5 katıları içeren ve nihai olarak mayalayıcılara beslenen ve nihai meyve suyu üretmek için kalan arıtılmış kısmı ile karıştırılır.

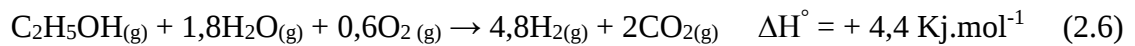
Hücre geri dönüşüm (Melle-Boinot işlemi) fermantasyon işlemi kullanılır. Bu işlemde, maya (bir önceki fermantasyondan geri kazanılmış), meyve suyundan önce fermantöre beslenir. Karışım birkaç saat reaktörde kalır ve şekerler (sukroz, glikoz ve fruktoz) etanol, karbondioksit ve yan ürünlere (alkoller, organik asitler, vb.) dönüştürülür. Fermantasyon reaksiyonları ekzotermik olduğundan yüksek etanol konsantrasyonuna ulaşmak için soğutulur. Fermantasyonda üretilen şarap, bakteri oluşumunu azaltmak için su ve sülfürik asit kullanılarak kimyasal bir işleme tabi tutulan maya hücrelerinin uzaklaştırılması için santrifüj edilir. Maya hücreleri bir sonraki seride kullanılırken, santrifüjlenmiş şarap damıtma ve arıtma kolonlarında saflaştırılarak, sulu (ağırlıkça yaklaşık %93) etanol üretilir. Susuz etanol (ağırlıkça %99,3), moleküler elekler kullanılarak adsorpsiyon prosesinde üretilir [40]. Şeker kamışı bazlı biyoetanol üretimi Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Şeker kamışından biyoetanol üretim akış şeması [8]

2.13. Biyoetanolden Hidrojen Üretim Yöntemleri

Etanol ile hidrojen üretiminde ototermal reforming, kısmi oksidasyon reforming ve buhar reforming yöntemleri kullanılmaktadır. Bu prosesler aşağıdaki reaksiyonlar ile ifade edilir [23].



Yöntemlerin açıklamaları ve karşılaştırılmaları ‘Reforming’ başlığı altında detaylı olarak yapılmıştır.

2.14. Dünya’da Biyoetanol Üretimi

1973'teki ilk petrol krizi ile Brezilya, şeker kamışından elde edilen fermantasyon alkolünü, benzin-alkol karışımı şeklinde yakıt olarak kullanmaya başlamıştır. Etanolün artan oranda yakıt bileşeni olarak metil tersiyer butil eterin (MTBE) yerine kullanılması dünyada etanol üretimini hızlandırmış, 2004 yılında 40164 milyon litreden 2011'de 86714 milyon litreye yükseltmiştir. ABD, Batı Avrupa ve Japonya'da toplam üretimin fermantasyon süreçleri payı 1997'de %83 iken 2001'de %90'a yükselmiştir [42].

2006 yılında 50 milyar litreye kadar gelen küresel biyoetanol pazarının 2020 yılının sonunda 150 milyar litre seviyesine ulaşacağı ön görülmektedir. Bu üretimin büyük payı Amerika Birleşik Devletleri (%49,6) ve Brezilya'yaya (%38) aittir. Günümüzde, biyoetanol dünyadaki biyoyakıt pazarının %90'ını kapsamaktadır. Dünyadaki ilk 10 biyoetanol üreticisi ülke ve üretim kapasiteleri Çizelge 2.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 2.6. Dünyadaki ilk 10 biyoetanol üreticisi ülke ve üretim kapasiteleri [38]

Ülke	Yıllık Biyoetanol Üretimi (Milyon litre)	Dünya Üretim Payı (%)
Amerika Birleşik Devletleri	24.600	49,6
Brezilya	19.000	38,3
Avrupa Birliği	2.159	4,4
Çin	1.840	3,7
Kanada	800	1,6
Tayland	300	0,6
Kolombiya	284	0,6
Hindistan	200	0,4
Avustralya	100	0,2
Türkiye	60	0,1
DÜNYA GENELİ	45.595	100,0

Çizelge 2.6'da görüldüğü gibi, en ucuz biyoetanol sırası ile Brezilya'da şeker kamışından (0,219 \$/litre) ve Amerika Birleşik Devletleri'ndeki mısırdan (0,289 \$/litre) üretilmektedir [38].

2.15. Türkiye’de Biyoetanol Üretimi

Türkiye, biyoetanol üretiminde dünyadaki sıralamasında ilk on üreticiden birisidir. 2006 yılında biyoetanol üretim kapasitesi 60 milyon litre/yıl civarındadır ve bu üretimin tümü Türkiye Şeker Fabrikalarına aittir. 2006 yılı sonu verilerine dayanarak Türkiye’deki Şeker fabrikaları biyoetanol üretim kapasiteleri Çizelge 2.7’de detaylı bir şekilde verilmektedir.

Çizelge 2.7. Türkiye Şeker Fabrikaları biyoetanol üretim kapasiteleri [38]

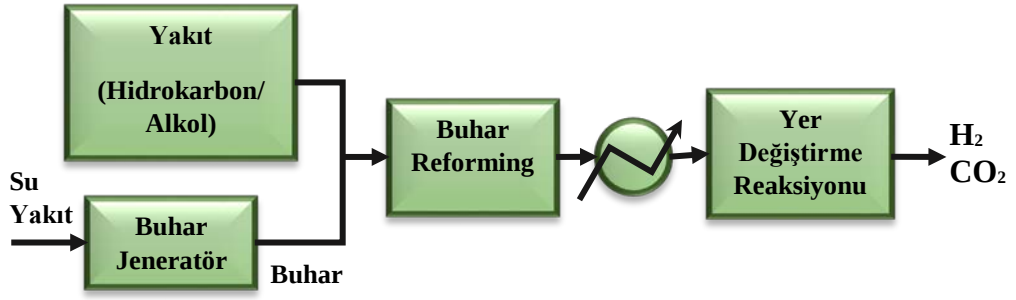
TÜRKİYE ŞEKER FABRİKALARI	
Fabrika	Üretim Kapasitesi (L/gün)
Erzurum	40000
Eskişehir	65000
Turhal	45000
Malatya	40000
Toplam	190000

2006 yılından sonra Türkiye’deki biyoetanol üretiminde ciddi bir artış görülmüştür. 2007 yılının sonunda Konya Şeker Fabrikası tarafından Çumra’da açılan tesis 84 milyon litre/yıl kapasiteli ve 2010 yılında Adana’da faaliyete geçen 36,5 milyon litre/yıl kapasiteli tesis ile Türkiye’deki biyoetanol üretim kapasitesi 190 milyon litre/yıl seviyesine ulaşması beklenmektedir [38].

2.16. Etanol Buhar Reforming Yöntemi ile Hidrojen Üretimi

Etanol buhar reforming (SRE), etanolde bulunan C-C bağı kırabilecek bir metal katalizör eşliğinde etanolün su ile reaksiyona girerek H₂ ve CO₂ karışımı üretme sürecidir.

Bu süreç iki ana adımda gerçekleşir. Birincisi hammaddenin (hidrokarbon veya alkol) buharla reaksiyona girerek H₂, CO, CO₂, reaksiyona girmemiş alkol ve buhardan oluşan gaz karışımına dönüştürüldüğü, yüksek sıcaklıklarda (buhar reforming) meydana gelen reaksiyondur. Oluşan bir diğer ana reaksiyon (su-gaz yer değiştirme reaksiyonu) daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir ve sentez gazı içinde bulunan CO, H₂O ile reaksiyona girerek CO₂ ve H₂ üretilir [43]. Buhar reforming prosesinin akış şeması gösterimi 2.7’de verilmektedir.

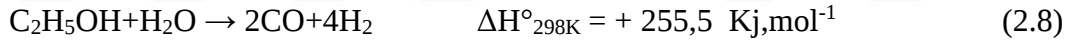


Şekil 2.7. Buhar reforming prosesinin akış şeması [43]

Etanolün genel buhar reforming reaksiyonu aşağıdaki gibidir:

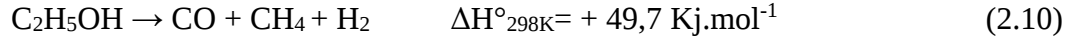


Eşitlik 2.7’de görüldüğü gibi, etanol buhar reforming reaksiyonu endotermik bir reaksiyondur. Bu reaksiyon 300 ila 800°C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Etanol buhar reforming prosesi, buhar reforming reaksiyonu (Eşitlik 2.8) ve su-gaz yer değiştirme reaksiyonunun (Eşitlik 2.9) kombinasyonu olarak kabul edilir.



Genel etanol buhar reforming reaksiyonuna bakıldığında (Eşitlik 2.7), stokiometrik buhar: etanol molar oranı (H_2O : EtOH) 3:1 olsa da kullanılan H_2O : EtOH oranı 20:1’e kadar çıkmaktadır. Bunun sebebi, ham biyoetanolün hacimce %12 etanol ve %86 civarında su ve eser miktarda safsızlık (laktik asit ve gliserol) olarak açıklanmaktadır. Bu oran biyoetanolün içindeki konsantrasyonun 18:1 H_2O : EtOH molar oranı olduğunu göstermektedir.

Biyoetanolün yüksek oranda su içermesi etanol distilasyon maliyetini azaltmasının yanı sıra, suyun fazlası, su-gaz yer değiştirme (Eşitlik 2.9) reaksiyonunu artırarak buhar reforming ve/veya etanol bozunma (Eşitlik 2.10) reaksiyonu ile oluşan CO’nun, CO_2 ve hidrojene dönüşmesine ve hidrojen veriminin artmasına katkı sağlamaktadır. Etanol buhar reforming prosesinde oluşabilecek reaksiyonlar Çizelge 2.8’de verilmektedir.



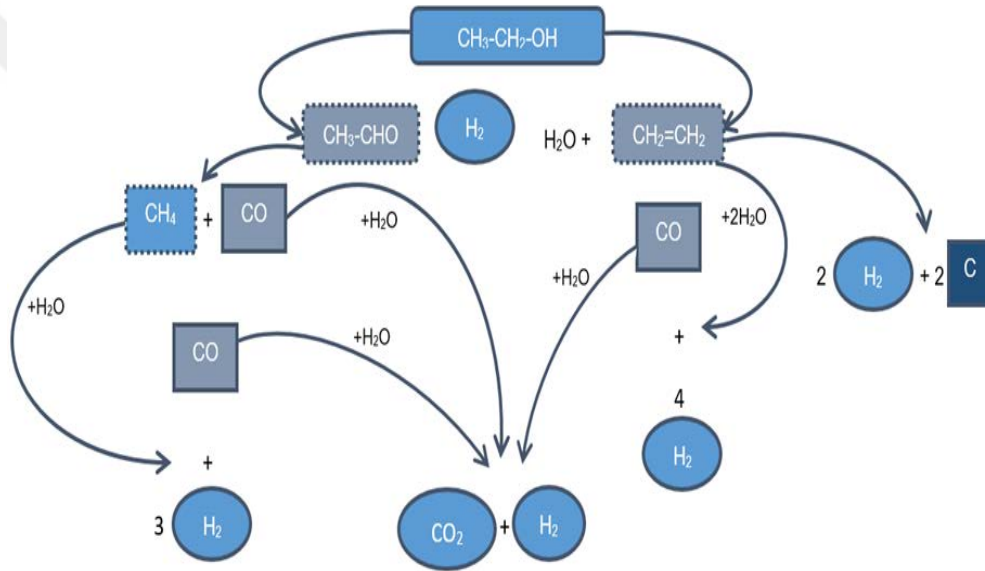
Her ne kadar yüksek bir $\text{H}_2\text{O} : \text{EtOH}$ molar oranı avantajlı görünse de etanol buhar reforming reaksiyonunda daha yüksek $\text{H}_2\text{O} : \text{EtOH}$ molar oranının kullanılması, üretilen ekstra buhar nedeni ile sistemin enerji maliyetini yükseltmektedir.

Çizelge 2.8. Etanolün buhar reforminginde olası reaksiyonlar [44]

Reaksiyon	Eşitlik
Temel reaksiyon	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$
Etanol dehidrojenasyonu	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2$
Etanol dehidrasyonu	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Etanol bozunma	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4$
Asetik asit oluşumu	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$
Aseton oluşumu	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{CO} + \text{H}_2$
Aseton buhar reforming	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO} + 5\text{H}_2$
Asetik asit buhar reforming	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
Kısmi etanol reforming	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2 + \text{CO}_2$
Asetaldehit bozunması	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$
Asetaldahit buhar reforming	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + 2\text{CO}$ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$
Su-gaz yer değiştirme reaksiyonu	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Metanasyon	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
Etilen buhar reforming	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{CO}$
Etilen polimerizasyon	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Polimerler} \rightarrow \text{C}$
Metan bozunması	$\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$
Boudouard reaksiyonu	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$
Kok oluşumu	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$

SRE reaksiyonunun denge kompozisyonunu belirlemek için 1 atm basınç altında ve 3:1 H₂O: EtOH molar oranında yapılan hesaplamalarda, ürün kompozisyonu H₂, CO, CO₂ ve CH₄ olarak belirlenmiş, yüksek sıcaklıkta H₂ üretiminin, daha düşük sıcaklıklarda ise CH₄ üretiminin daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

Bunun yanı sıra; 650°C'nin üzerinde yüksek H₂ verimi elde edildiği görülmüştür. Bu sıcaklıkta, başlangıçta etanol ve/veya asetaldehitin ayrışmasıyla oluşan CH₄ daha sonra sentez gazı üretmek üzere buharla reforming reaksiyonuna girerek hidrojen verimini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Şekil 2.8'de, biyoetanolden buhar reformingi ile hidrojen üretim mekanizması şematik olarak gösterilmiştir [45].



Şekil 2.8. Etanol buhar reforming temel reaksiyonları [45]

2.17. Etanol Buhar Reforminginde Kullanılan Katalizörlere Genel Bakış

Yüzey reaksiyonları katalitik proseslerde önemli bir yer teşkil etmektedir. Etanol buhar reforminginde katalitik yüzeylerde aranan özellikler şu şekildedir;

- C-O bağıni aktifleştirmekten ziyade C-C bağıni CO_x ve CH₄ üretmek için kırmak;
- C1 ara maddelerini (CO, CH₄) H₂ ve CO₂ üretecek şekilde yeniden biçimlendirmek;
- Mobil oksijen üretmek ve kok oluşumunu engellemek için su/oksijen aktive etmek.

Bu özellikler dikkate alındığında; aktif metaller C–C bağ ayrılmasını kolaylaştırmakta ve yan ürünlerin difüzyon/transformasyonunu metal destek ara yüzeyinde gerçekleşmesini sağlamaktadır [46, 47].

Destegin asitliği, redoks özelliği, seçiciliği, kararlılığı, ana ve yan reaksiyonların ortaya çıkmasını büyük ölçüde etkiler, ayrıca reaksiyon sırasında aktif metal partiküllerinin stabilize olmasına katkıda bulunur [48, 49].

Etanol buhar reforming katalizör sistemleri genellikle; soy metal ve geçiş metal destekli katalizörler olarak iki kategoride sınıflandırılabilir.

2.17.1. Soy metaller

Etanol buhar reforminginde soy metaller üzerindeki çalışmalar Rh, Pt, Pd ve Ru bazlı katalizörler üzerine yoğunlaşmıştır [50].

Özellikle Rh bazlı katalizörler C-C bağını başarılı bir şekilde kırması, daha az kok birikimi ile daha kararlı olması, daha yüksek aktivite ve hidrojen seçiciliğine sahip olması ile ön plana çıkmaktadır [51, 5]. Ancak yapılan araştırmalarda, su gaz yer değiştirme reaksiyonunda zayıf olduğu da gözlenmiştir [5].

Pt bazlı katalizörler, Rh katalizörleri kadar iyi hidrojen seçiciliğine sahip değildir, ancak destek materyallerinin adsorpsiyon özellikleri kullanıldığında iyi katalitik özellikler göstermektedir. CeO₂ yüksek aktivite ve O₂ depolama özelliği ile Pt katalizörlerinde önemli bir destek materyalidir. Ayrıca CeO₂/ZrO₂ destekli katalizörler C₂H₄ dehidrasyon reaksiyonunda Al₂O₃ göre çok daha aktiftir [5]. Bunun yanı sıra, güçlü oksidasyon aktivitesi ve su gaz yer değiştirme reaksiyonunu desteklemesi ile Pt bazlı katalizörlerin H₂ üretimi için yüksek etkinliği ve seçiciliği olduğu görülmüştür [52].

Pd bazlı katalizörler hidrojen seçiciliğinde Rh kadar aktif değildirler. Ancak Rh veya Pt katalizörlerinden daha az maliyetlidir ve uygun destek malzemesi ile iyi katalitik özellikler göstermektedir. Aynı zamanda Pd katalizörlerinin yüksek CH₄ ve düşük CO₂ seçiciliği gösterdiği gözlenmiştir [5].

Ru katalizörler ise, metal yüklemesi arttığında H₂ üretiminde iyi performans göstermektedir, ancak yüksek oranda koklaşmaya neden olan etilen üretimine neden oldukları belirlenmiştir [5].

Sonuç olarak, Rh bazlı katalizörler genellikle aktivite, seçicilik ve stabilite açısından üstün performans sergilemektedir. Ancak yüksek maliyet nedeni ile soy metallerin katalizör olarak kullanımı ekonomik olarak pek mümkün olmamaktadır [50].

2.17.2. Geçiş metalleri

Geçiş metallerinden özellikle Ni ve Co bazlı katalizörler soy metallere kıyasla daha düşük maliyetlerinden dolayı etanol buhar reforming (SRE) proseslerinde geniş çapta incelenmiştir.

Nikel, düşük maliyet, iyi aktivite, seçicilik, C-C, C-O ve C-H bağlarını kırma kabiliyeti ile etanol buhar reforming proseslerinde tercih edilmektedir. Ni bazlı katalizörler için en büyük zorluk, ağır kok oluşumu ve Ni partiküllerinin sinterlenmesine bağlı olarak hızlı deaktivasyona uğramasıdır [53, 54]. Katalizör stabilitesini iyileştirmek için destek veya Ni türlerini modifiye etmek gibi çeşitli stratejiler geliştirilmiştir [55].

Etanol buhar reforming prosesindeki bir diğer önemli geçiş metali olarak düşünülen metal ise kobalttır [54]. Kobalt, asetaldehit ve CO₂ için kısmi oksidasyon ve CO aktivasyonunda önemli bir rol oynadığı ve H₂ verimini arttırdığı yapılan çalışmalarda gözlenmiştir [5]. Kobalt esaslı katalizörler, son yıllarda, yoğun bir şekilde çalışılmaktadır, bunun en önemli sebepleri, hidrojene karşı yüksek aktivite, seçicilik göstermesi ve soy metallere benzer bir aktivite ile 350-400°C gibi düşük sıcaklıklarda bile C-C bağ ayırımını sağlamasıdır [56, 54].

Cu bazlı katalizörler, etanol buhar reforminginde zayıf katalitik aktiviteye sahiptir. Cu, dehidrojenasyon sırasında iyi katalitik özellik gösterir, ancak C-C bağlarının kırılmasında etkisizdir. Yüksek Cu yüklemesinde asetaldehit ve etilen gibi ara ürünler oluşturur. Bununla birlikte, düşük sıcaklıkta (350°C) alışıldığında Cu, Ni ile karşılaştırıldığında kok birikimine neden olmaktadır [57].

2.17.3. Bimetalik etkileşimler

Monometalik katalizörler, tek fazlı katalitik doğaya sahipken, bimetalik katalizörün iki metal bileşeni arasındaki sinerjik etkileşimi, SRE sırasında karbon deaktivasyonu üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir. Soy metallerin daha aktif olmalarına rağmen maliyet sorunu nedeni ile bu metallerin daha az miktarları geçiş metallerine eklenmesi, stabiliteyi arttırmak için kullanılır. Bu nedenle soy metal ve geçiş metal katalizörler arasındaki etkileşimi üzerine birçok araştırma mevcuttur.

Kok oluşumu ve uzaklaştırılması etanol adsorpsiyon ve desorpsiyonun meydana geldiği metal katalizöre bağlıdır. Bu nedenle, farklı aktif metal yükleme oranlarında nikel ve kobalt monometalik katalizörler farklı miktarlarda kok oluşumu göstermektedir.

Nikel kobalt ile karşılaştırıldığında C-C bağı kırma da daha etkilidir, kobalt ise daha az kok oluşumu sağlar, bu nedenle optimum bimetalik katalizör formülasyonu ile yüksek verimli ve stabil katalizör elde edilmektedir [57].

2.17.4. Destek malzemeleri

Katalizör destekleri genel olarak gözenekli malzemelerdir ve yüksek oranda dağılmış metal parçacıkların iyi şekilde yüklenmesine izin verirken, aktif fazın parçacıkları genellikle mümkün olduğunca küçük olacak şekilde sentezlenmelidir [58]. Destekler, metallerin reaksiyonlara katıldığı yüzey alanını oluşturmada ve aynı zamanda yüksek sıcaklıkta su mevcudiyetinde OH gruplarının metale doğru geçişini teşvik etmektedir [3]. Desteklerin, hidrokarbon veya oksijenat reformu için katalizörün aktivitesi ve stabilitesinde de kritik bir rol oynadığı sıklıkla görülmüştür. Bu bağlamda, destek etkileri genellikle metal destek etkileşimi, aktif metal kristal boyutu, indirgenabilirlik ve elektronik yapıdaki eşzamanlı değişiklikler tarafından gözlemlenir. Metal türlerinin stabilize edilmesinin yanı sıra, destek de etanol dönüşümünün ara basamaklarında yer alabilir [5].

CeO₂, Al₂O₃, MgO ve ZrO₂ gibi çok sayıda oksit, en uygun metalik dağılım ve termal stabiliteyi sağlamak ve aynı zamanda doğrudan katalitik prosese katılmaları için destek olarak araştırılmıştır [3].

MgO, ZnO, CeO ve hidrotalsitler, destek olarak kullanımları etanol dehidrasyonunu engelleyebilir ve kok oluşumunu büyük ölçüde azaltabilir [5]. Özellikle redoks özelliği ile karakterize edilen CeO₂ ve güçlü metal-destek etkileşimi, destek üzerindeki yüzey oksijen ve OH hareketliliği, reforming proseslerinde önemli bir rol oynar. Ancak, CeO₂ uygulamasındaki en büyük zorluklardan biri, yüksek reaksiyon ısısında yüzey alanı kaybına bağlı olarak deaktivasyondur ve bu da redoks özelliklerini azaltmaktadır [3].

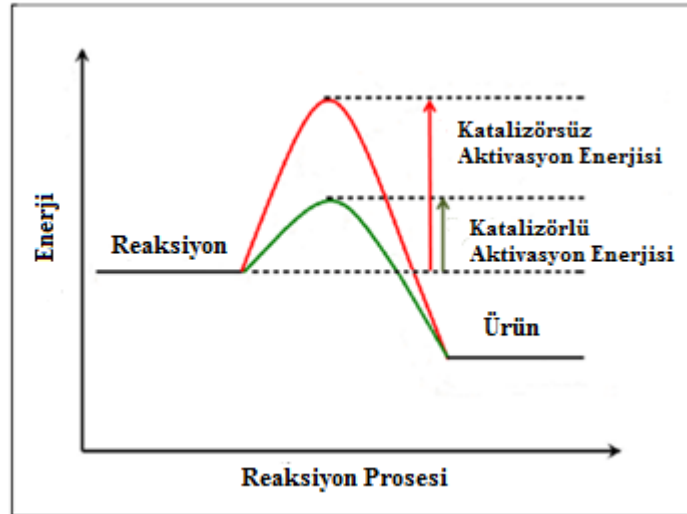
Bunun yanı sıra, La₂O₃'de hidrojen giderme reaksiyonunu teşvik eder ve kok oluşumu engeller. Asit destekleri üzerinde kok birikimi ile deaktivasyon ve bu katalizörlerin metal sinterlenmesi, stabil bir işlemin önündeki engellerdir.

Al₂O₃, reaksiyon koşulları altında güçlü mekanik ve termal stabilitesi nedeniyle en yaygın destek materyeli olarak görülmektedir [3]. Al₂O₃'ün Lewis asit bölgeleri, kok oluşumuna yol açan asit alanlarında etilen oluşumunda aktif olduğu bu nedenle hızlı deaktivasyona yol açtığı bilinmektedir [5, 3]. Alkali elemanların eklenmesi ile asitliği kısmen azaltılabilmekte ve katalizör stabilitesi artırabilmektedir.

3. KATALİZÖR SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

"Katalizör" ün evrensel tanımı, "reaksiyon sürecinde tüketilmeden bir kimyasal reaksiyonun dengeye yaklaşma hızını arttıran madde" olarak verilmiştir. Katalizörler, çeşitli kimyasal ürünlerin üretimi için süreçlere katkıda bulunurlar [59]. Çoğu endüstriyel sentez ve neredeyse tüm biyolojik reaksiyonlarda katalizörlere ihtiyaç duyulduğundan, katalizör, kimyasal dönüşümler için önemli anahtardır [60].

Herhangi bir kimyasal reaksiyonun oranı, reaktantların ürüne dönüştüğü basamaktır. Bu adım en yavaş basamaktır ve reaksiyon hızını belirler. Reaktant, henüz ürünlere dönüşmediği fakat reaktanların olmadığı aktiveleştirilmiş bir kompleks oluşturmaktadır. Bu bir geçiş halidir ve bu duruma ulaşmak için gereken enerjiye aktivasyon enerjisi adı verilir. Reaktanlar ürünlere dönüşmek için gerekli enerji bariyerine ulaşmalı ve geçmelidir. Katalizör, kataliz edilmemiş reaksiyondan belirgin ölçüde daha düşük bir aktivasyon enerjisine sahip olan başka bir yol sağlar ve gerekli olan enerjiyi düşürür. Katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyonların aktivasyon enerjilerinin şematik gösterimi Şekil 3.1’de gösterilmektedir [61].

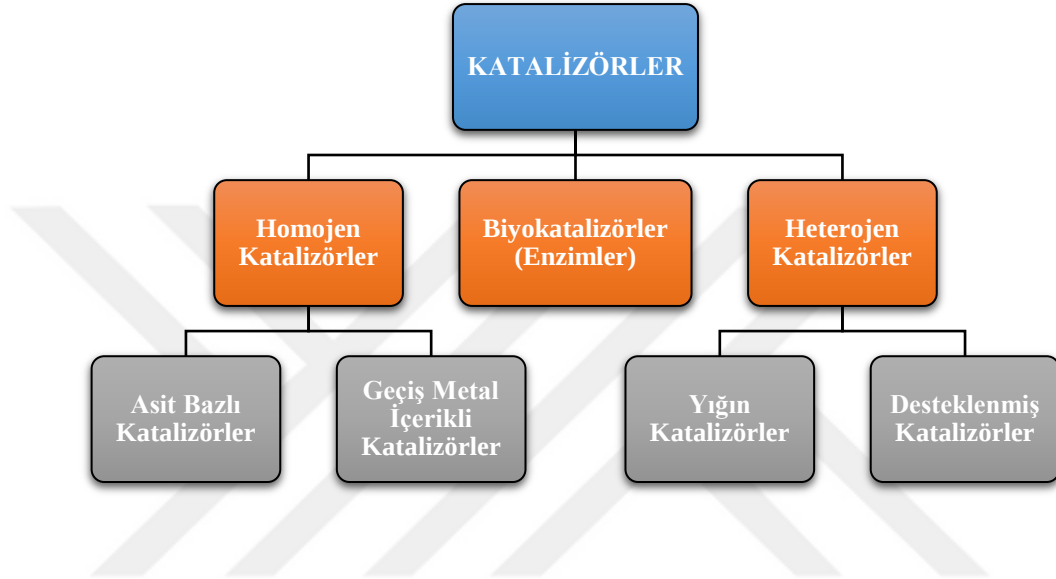


Şekil 3.1. Katalizörlü ve katalizörsüz aktivasyon enerjisi [61]

Katalizör özelliklerinin optimize edilmesi için katalizörlerin hazırlanmasında birçok farklı yöntem geliştirilmiştir. Ancak, mükemmel seçicilik ve arzu edilen etkinlik için aktif bölge ve özelliklerinin özel olarak tasarlanabilmesi için gerekli çalışmalar devam etmektedir [60].

3.1. Katalizör Sınıflandırılması

Katalizörler, katalitik faza bağlı olarak homojen katalizör ve heterojen katalizör olarak iki ana gruba ayrılabilir. Homojen katalizörler; reaktifler ve ürünler ile aynı fazdadır. Heterojen katalizör ise; reaktantlardan ve ürünlerden farklı bir fazdadır. Katalizörlerin sınıflandırılması Şekil 3.2’de verilmiştir [60].



Şekil 3.2. Katalizörlerin sınıflandırılması [60]

3.1.1. Homojen katalizörler

Homojen katalizde katalizör ile reaktant aynı faza sahiptir. Homojen katalizörün avantajı, katalizörün aktif bölgelerinin hepsine reaktant tarafından ulaşılabilir olması ve böylece daha büyük bir seçiciliğin elde edilebilmesidir. Bununla birlikte, katalizörlerin reaksiyon karışımından ayrılmasının zorluğu nedeni ile bazı homojen katalitik süreçler endüstriyel olarak elde edilememiştir [61].

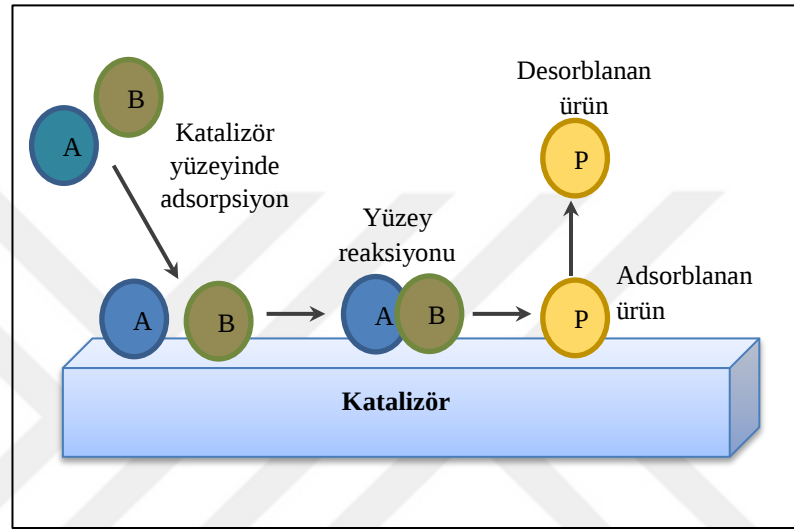
3.1.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizde katalizör ve reaktant farklı fazlara sahip olup genellikle reaktant sıvı veya gaz iken katalizör katıdır [61].

Heterojen katalizörler üç kategoriye ayrılabilir: metaller, metal oksitler ve metal sülfürler. Metaller, hidrojenasyon, oksidasyon ve NO_x 'in hidrokarbonlarla indirgenmesi gibi birçok reaksiyonda geniş ölçüde kullanılmaktadır. Metal oksitler çoğunlukla

hidrokarbonların oksidasyonu için kullanılır. Metal sülfürler ise, hidrojen ile kükürt giderme reaksiyonlarında kullanılır.

Heterojen katalitik reaksiyonların çoğunda ilk adım, reaktiflerin (A ve B), katalizörün yüzeyinde özellikle aktif bölgeler üzerinde adsorbe edilmesidir (Şekil 3.3). Daha sonra, adsorbe edilen reaktantlar arasında ürün oluşturmak üzere yüzey reaksiyonu gerçekleşir. Son olarak, katalizörün yüzeyi ile ürün arasındaki bağ bozulur ürün (P) ayrılır [61].



Şekil 3.3. Heterojen katalizörler için genel reaksiyon basamakları [61]

Heterojen katalizörler, kolay geri kazanım ve geri dönüşümü gibi belirgin avantajlara sahip olduğundan kimya endüstrisinde, reaksiyonların çoğu heterojen katalizör eşliğinde gerçekleştirilir. Heterojen bir katalitik işlemin verimliliği, büyük ölçüde, kullanılan katalizörlerin kalitesi, aktif fazın yüzey alanı ve stabilitesi ile doğru orantılıdır [60, 59].

3.2. Katalizör Seçimini Etkileyen Faktörler

Belirli bir proses için katalizör seçimi temelde katalitik aktivite, seçicilik ve stabilite gibi üç temel özelliğe bağlı olarak gerçekleştirilir.

3.2.1. Katalitik aktivite

Aktivite, bir veya daha fazla reaksiyonun katalizör varlığında ne kadar hızlı ilerlediğinin bir ölçüsüdür. Aktivite, kinetik veya daha pratik bir bakış açısıyla tanımlanabilir. Karşılaştırmalı ölçümler için; katalizör taraması, süreç parametrelerinin

belirlenmesi ve deaktivasyon çalışmaları, dönüşüm aktivitenin tanımı olarak kullanılabilir.

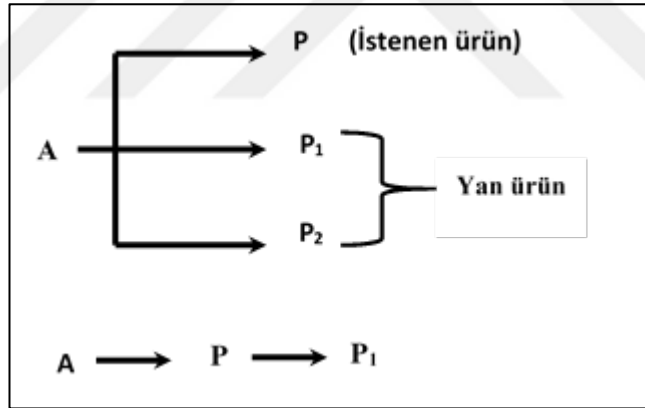
Dönüşüm (X_A), reaksiyona giren reaktant A'nın reaktöre beslenen miktara oranıdır. Kesikli reaktörler için;

$$X_A = \frac{n_A^0 - n_A}{n_A^0} \quad \text{mol/mol veya \%} \quad (3.1)$$

şeklinde tanımlanır.

3.2.2. Katalizör seçiciliği

Bir reaksiyonun seçiciliği (Sp), reaktantın istenilen ürüne (P) dönüşmesinin ölçüsüdür. Seçicilik, istenen ürün miktarının reaktantın (A) reaksiyona girmiş miktarına oranı olarak ifade edilir. İstenen reaksiyona ek olarak, paralel ve ardışık reaksiyonlar (Şekil 3.4) da oluşabilir. Bu sayede reaksiyonun seyri hakkında bilgi verir [62].



Şekil 3.4. Paralel ve sıralı reaksiyonlar [62]

3.2.3. Katalizör kararlılığı

Toplam katalizör ömrü, endüstriyel proses ekonomisi için oldukça önemli bir faktördür. Bir katalizörün kimyasal, termal ve mekanik kararlılığı katalizörün ömrünü belirleyen faktörlerdir. Katalizör kararlılığı, ayrışma, koklaşma ve zehirlenme gibi çeşitli faktörlerden etkilenebilir.

Katalizör deaktivasyonu, aktivitenin veya seçiciliğin zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmesiyle takip edilebilir. Bir işlem sırasında aktivitesini yitiren katalizörler, değiştirilmeleri gerekmeden, genellikle yeniden kazanılır.

Günümüzde hammaddelerin ve enerjinin verimli kullanımı büyük önem taşımaktadır ve mevcut süreçlerin yenilerini geliştirmekten ziyade optimize edilmesi tercih edilmektedir. Çeşitli nedenler ile hedef miktarlara sırası ile seçicilik, kararlılık ve aktivite öncelik verilerek karar verilmelidir [62].

3.3. Katalizör Deaktivasyonu

Katalizör deaktivasyonu, katalizörün reaksiyon esnasında bir süre sonra aktivitesinin azalmasını ifade eden terimdir. Yaşlanma olarak da bilinen deaktivasyon süreci, ürünlerden birinin katalizörü zehirlenmesi, termal süreçler ve katalizörün sinterlenmesi gibi birçok nedenden ötürü ortaya çıkar ve koklaşmanın bir sonucu olarak deaktivasyon ortaya çıkabilir.

3.3.1. Katalizör zehirlenmesi

Katalizör zehirlenmesinde, beslemede bulunan safsızlıklar gibi katalizöre zarar veren maddelerin katalizör aktif bölgelerindeki kemisorpsiyonu ile reaktant adsorpsiyonu için gerekli olan aktif yüzey alanlar azalır [63, 64].

H₂S, NH₃ ve CO katalizör zehirlenmelerine neden olan maddelerden bazılarıdır [64]. Katalizörü zehirleri zayıf veya güçlü zehirler olarak sınıflandırılır. Zayıf zehirler geri dönüşümlü olarak adsorbe olur, böylece katalizör aktivitesi korunabilir. Kuvvetli zehirlerde ise, katalizör yüzeyi üzerinde geri dönüşü olmayan şekilde kimyasal olarak soğrulur. Katalizör yüzeyinden yavaş ayrılan reaksiyon ürünleri reaksiyonun seyrini bozar ve bunlar inhibitör olarak adlandırılır. Örneğin, metanol veya etanol oksidasyonunda üretilen CO, yakıt hücrelerinde kullanılan Pt katalizörünü zehirler [62]. Aynı şekilde kükürt, buhar reforming reaksiyonunda katalizörlerin en önemli zehiri olarak bilinmektedir [65].

3.3.2. Termal süreçler

Termal işlemlerden kaynaklanan deaktivasyon, katalizör kimyasal kompozisyonunu bozan bir durumdur. Katalizör yüksek sıcaklığa tabi tutulduğunda, aktif bileşenlerden veya destek malzemelerinden bir veya daha fazla metastaz faz oluşur. Faz değişiklikleri katalizör aktivitesini sınırlayabilir veya katalizör-substrat etkileşimlerine yol açabilir [64].

Buhar reforming reaksiyonlarında, metal partiküllerin oksidasyonu, yüksek buhar/karbon oranlarında düşük katalizör aktivitesinde oluşabilir. Bunun yanı sıra aktif metal yüzey azalmasının nedenleri arasında hidrojen varlığı da yer almaktadır [63].

3.3.3. Sinterlenme

Sinterlenme durumunda destek malzemesinde ya da aktif fazda kristal büyümesine bağlı olarak katalizör aktif yüzey alanını kaybeder buda katalizör aktivitesinin azalması ile sonuçlanır. Yüzey alanının kaybı, genellikle dağılmış metal atomlarının kümelenmesinin sonucu meydana gelir [62]. Katalizörün yüksek sıcaklık ve hava ile temas halinde olması sinterlenmeye neden olan faktörlerdir [65].

3.3.4. Koklaşma

Hidrokarbon (çift zincirli oksitler) içeren katalitik reaksiyonlarda katalizör aktif yüzeyini bloke eden, karbonlu kalıntılara (genellikle kok veya karbon olarak isimlendirilir) neden olan yan reaksiyonlar meydana gelir [65]. Özellikle kok gibi polimerik bileşenlerin birikmesine bağlı olarak katalizörün aktif bölgeleri ve/veya gözenekleri bloke olur, bu durum yaygın olarak katalizör deaktivasyon nedenlerinin başında gelir. Yüksek sıcaklıklarda (200°C'nin üstünde), bu polimerler karbona dehidrojene edilir, bu da koklaşma olarak bilinir. Özellikle, asidik veya hidrojenleme/dehidrojenleme özelliklerine sahip olan katalizörlerde koklaşma sık görülen durumdur [62].

Bazen, kok ve karbon birikimi arasında ayrım yapılmaktadır. Genellikle karbon, birikimi Boudouard reaksiyonuna bağlı olarak CO ürünü olarak kabul edilir, buna karşılık kok, hidrokarbonların ayrışması (çatlaması) veya yoğunlaşmasının neden olduğu durumu ifade eder [65].

3.4. Katalizör Sentez Yöntemleri

Katalizörün hazırlanması ve aktivasyonu, katalizör araştırmalarında karşılaşılan büyük zorluklar arasındadır. Hazırlama yöntemi, ayırma, kurutma, kalsinasyon, şekillendirme ve ezilme mukavemeti gibi her bir faktör katalitik aktiviteyi, seçiciliği ve stabiliteyi önemli ölçüde etkiler. Spesifik aktif yüzey alanlı katalizör tasarımı, katı katalizli reaksiyonlarda merkezi zorluktur. Sentezlenen malzemenin katalitik özellikleri hammaddelerin kalitesi yanında sentezleme basamaklarına bağlıdır.

Katalizörün sentez yöntemi aktivite, seçicilik, stabilite ve rejenerasyon üzerinde yüksek etkiye sahip olduğundan kimya endüstrisinde önemli bir yer tutmaktadır. Kurutma, kalsinasyon, bileşim, sentez ısısı, karıştırma hızı, yaşlandırma, çökeltme miktarı vb. sentez parametreleri katalitik etkinlik üzerinde etkili olan bazı önemli faktörlerdir.

Yöntem seçimi, belirli bir uygulama için karakteristik özelliklerin gereksinimine bağlı olarak değişim göstermektedir. Katalizör sentezi için çeşitli yöntemler kullanılmakta olup aşağıda belirtilmiştir [52].

3.4.1. Çöktürme ve birlikte çöktürme

Bu yöntemde, katalizör, sıvı çözeltiden veya karşılık gelen tuzun kolloidal çözeltisinden hazırlanır. Aktif malzemenin nitrat, oksalat, sülfat veya klorür tuzları çöktürme için kullanılır. Katı faz oluşumu, çekirdek büyümesi ve ardından kristal büyümesi ile gerçekleşir. Bu rota çoğunlukla aşırı doyma, çekirdeklenme ve büyümeyi içerir. Aşırı doyma prosesi, konsantrasyon, sıcaklık, çözeltinin pH'ı ve asit veya baz ilavesi ile ilgilidir. Aşırı doyma limiti aşılsa, amorf çökelti oluşumu gerçekleşir. Nitrat, sülfat öncü tuzları ve hidroksitleri katalizörün çöktürme yöntemiyle hazırlanması için sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çöktürme yöntemi, basit ve çok bileşenli oksitlerin ve desteklenen katalizörlerin hazırlanması için kullanılır. Birlikte çöktürme yönteminde ise, çoklu bileşenlerin mevcut olduğu katı katalizör üretimi için çöktürme yönteminin gelişmiş halidir. Tuz karışımı içeren bir çözeltiden iki farklı bileşenin aynı anda çöktürülme prosesisidir.

Her iki yöntemde de aktif alanların homojen dağılımı sağlanır. Özellikle birlikte çöktürme yönteminde, bağımsız çökeltilerden kaçınılması ve reaksiyon boyunca pH sabit tutulması gerekmektedir.

Bu yöntemler arasındaki temel fark, çöktürme yöntemi ile yüksek saflıkta malzemeler elde edilirken, birlikte çöktürme yöntemi ile iyi tanımlanmış aşamalarda stokiyometrik karışımlar verir [66].

3.4.2. Füzyon ve alaşım çözündürme

Füzyon metodu, metalurjik ilkeler kullanarak, oksitler veya belirli bir kompozisyondaki fazın elementleri eritilerek metalik alaşımların sentezi için kullanılır. Atomik dispersiyondaki oksit ve elementlerin kombinasyonu da bu yaklaşımla hazırlanabilir. Bu yöntemle hazırlanan katalizör özellikle yapıya duyarlı reaksiyonlar için

kullanılır. Bekleme süresi ve eriyiğin mekanik olarak karışması kimyasal dönüşümün derecesini etkiler [66].

3.4.3. Sol-jel

Sol-jel prosesi, iki aşamalı bir süreç olup öncü tuzların sıvı formunun polikondensasyonudur. İlk aşamada, bir öncü maddenin hidrolizi ve kısmi yoğunlaşması ile katı maddenin sıvı süspansiyonu elde edilir. İkinci aşamada, çözelti üç boyutlu sürekli ağlardan oluşan jel olarak yoğunlaşır ve çözücü içeren katı malzeme elde edilir.

Elde edilen malzeme, çözücü olarak su kullanıldığında ‘aquasol’ (veya aquagel), alkol kullanıldığında ‘alcosol’ (veya alcogel) olarak tanımlanır. Çözücü içeren bu jel, buharlaştırma ya da süperkritik ekstraksiyon yoluyla kurutulabilir. Buharlaştırma yolu ile kurutulan katı ürün ‘kserojel’ ve süperkritik ekstraksiyon yöntemi ile kurutma ile elde edilen ürün ise ‘aerojel’ olarak adlandırılır.

Çözelti kimyası, yaşlanma, kurutma ve kalsinasyon/sinterlenme, bu yöntemle hazırlanan malzemenin katalitik özelliğini kontrol eden önemli parametrelerdir. Sol-jel yöntemi, dağıtılmış metaller, oksidik katalizörler, kimyasal olarak modifiye edilmiş destekler ve desteksiz katalizörler gibi özel malzemelerin hazırlanması için kullanılabilir. Bu yöntemin çok yönlülüğü, malzemelerin doku, bileşim, homojenlik ve yapısal özellikleri gibi çeşitli özelliklerinin detaylı olarak ayarlanmasına izin verir [66].

3.4.4. Alev hidroliz yöntemi

Bu yöntemde bir öncü madde, hidrojen ve oksijenin gaz halindeki karışımı ile sürekli olarak alev reaktöründe hidroliz edilir. Genellikle ürün olarak su buharı ile uçucu bileşikler elde edilir. Metal oksitler, ilgili klorürlerden bu yöntemle sentezlenir.

Ürünün yüksek saflığı, iyi biçimlendirilmiş parçacıklar ve kurutma sırasında çok az kayıp bu yöntemin avantajları arasında yer almaktadır [66].

3.4.5. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntem, sulu bir ortamda düşük sıcaklıklarda (100-300°C) çökeltilerin, jellerin ve flokülasyonların çöktürülmesini ve yaşlandırılmasını içerir. Bu termal işlem yapısal ve dokusal modifikasyonlardan, çekirdeklenmeden ve kristal büyümesinden sorumludur. Bu işlemler pH, sıcaklık, basınç, zaman ve konsantrasyon değiştirilerek kontrol edilir. Geleneksel hidrotermal yöntemler ve modifikasyonları, değişen yapı ve

morfoloji ile geniş bir katı katalitik materyalin sentezlenmesi için kullanılır. Zeolitler, endüstriyel uygulamalarda bu yöntem ile hazırlanan geniş ve önemli bir sınıftır [66].

3.4.6. Emdirme

Emdirme işleminde, öncelikle destek malzemesi ile aktif metal bileşenlerin temas halinde olduğu belirli bir miktar öncü solüsyon elde edilir. Emdirme işleminden sonra tutulan sıvı kurutulur ve ardından kalsinasyon ile desteklenmiş katalizörlerin oluşumu sağlanır. Çözeltinin hacmine bağlı olarak, emdirme yöntemi ıslak emdirme ve kuru emdirme olarak iki sınıfa ayrılabilir.

Islak emdirme de destek malzemesi belirli bir süre için aktif başlangıç materyali ile aşırı çözelti elde edilir ve daha sonra katı madde geri kazanılır ve kurutulur. Kuru emdirme ise, desteğin gözenek hacmi ile aynı veya biraz daha fazla aktif ön başlangıç materyali solüsyonu destek malzemesine eklenir, ardından kurutma yapılır [66].

3.4.7. İyon değiştirme

İyon değiştirme yöntemi, emdirme aşaması sırasında bir desteğin yüzeyi üzerinde hâlihazırda bulunan iyonlar ile ön başlangıç materyali iyonlarının yer değiştirdiği ileri emdirme tekniğidir. İyon değiştirme işlemi genellikle dengeye ulaşıncaya kadar yapılır. Değiştirilen iyon, destek yüzeyi ile elektrostatik bir etkileşim oluşturur. Bununla birlikte, değişim kinetiği çok hızlı gerçekleşir ve bu, ön başlangıç materyalinin gözeneklerin içinde eşit olmayan bir dağılıma neden olur [66].

3.4.8. Tortu-çöktürme

Emdirme yönteminde yaşanan sınırlamaların üstesinden gelmek için geliştirilmiş yöntemdir. Aktif katalizör öncüsünün yavaş çöktürülmesi, destek yüzeyi ile eşzamanlı bir etkileşimde gerçekleşir. Nükleasyon meydana geldiğinde, çökelti sadece destek üzerinde birikir.

Çöktürme ajanı konsantrasyonu, Ph değişiklikleri, metal öncüsü ve indirgeyici maddenin valans durumu aktif katalizör oluşumunu kontrol eden önemli faktörlerdir. Ani çökelmeyi önlemek için ön başlangıç materyali çözeltisinin konsantrasyonu, çözünürlük ve süper çözünürlük bölgeleri arasında muhafaza edilmelidir. Bu yöntem genellikle desteklenen soy metal ve geçiş metal katalizörlerin hazırlanmasında kullanılır [66].

3.5. Katalizör karakterizasyon yöntemleri

Malzeme karakterizasyon yöntemleri;

- Termal karakterizasyon (TGA, DTA)
- Mikroyapı karakterizasyonu (SEM, TEM)
- Fiziksel karakterizasyon (BET)
- Kimyasal karakterizasyon (XRD, XRF, FT-IR)

Olarak sınıflandırılabilir.

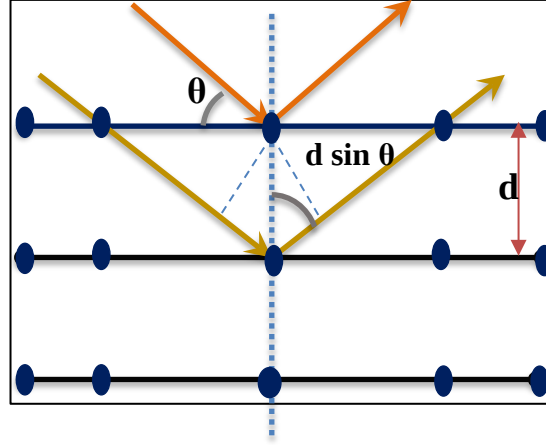
3.5.1. X-ışını kırınım diffraktometresi (XRD)

X-ışını kırınımı katı hal kimyası ve malzeme biliminde kullanılan en önemli karakterizasyon yöntemlerinden biridir. X-ışınlarının kırınımını kullanarak herhangi bir bileşik için birim hücrenin boyutu ve şekli kolay şekilde belirlenebilir.

X-ışını kırınım prensibine dayanarak, araştırılan malzeme hakkında birçok yapısal, fiziksel ve kimyasal bilgi elde edilebilir. XRD, kristal malzemelerin parmak izi karakterizasyonu ve yapılarının belirlenmesi için kullanılmıştır. Diğer bir deyişle, atomların kristal halde nasıl bir araya geldikleri ve interatomik mesafenin ve açının neler olduğu tespit edilmektedir.

X-ışınları kristal bir madde (faz) ile etkileşime girdiğinde, bir kırınım modeli olur. Tüm katı materyallerin yaklaşık %95'i kristal olarak tanımlanabilir. Her bir kristal katı, tanımlanması için bir "parmak izi" olarak kullanılabilen benzersiz karakteristik X-ışını kırınımı (XRD) modeline sahiptir. Günümüzde yaklaşık 50.000 inorganik ve 25.000 organik tek bileşen, kristal fazlar ve kırınım modelleri standart olarak manyetik veya optik ortamlarda toplanmış ve depolanmıştır.

Şekil 3.5'de, bir katı içindeki atomların oluşturduğu iki düzlemden X-ışınlarının yansımaları gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Bir kristal kafes düzlemlerinden X-ışınlarının kırınımı [67]

Kristal kafesler uzaydaki atomların düzenli üç boyutlu dağılımıdır (kübik, eşkenar dörtgen, vb.). Bu kafesler malzemenin doğasına göre değişen birbirinden uzak mesafeli bir dizi paralel düzlem oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Herhangi bir kristal için, düzlemlerin her biri kendi özel d-aralığına sahiptir. λ dalga boyuna sahip bir monokromatik X-ışını, belli bir θ açısı ile kristal malzeme üzerine yansıtıldığında, kırınım, yalnızca ardışık düzlemlerden yansıyan ışınların kat ettiği mesafe dalga boyunun tam sayısı olan n ile değiştiğinde gerçekleşir ve bu da ünlü Bragg Yasası (3.3) ile açıklanır [66].

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.3)$$

Burada;

θ = Saçılma açısı,

n = Tam sayı,

d = Düzlemsel mesafe (nm) ve

λ = Gelen ışının dalga boyu (nm)

Düzlemler arası uzaklığı bilinen filmlerin X-ışınlarının kırınım deseninden yararlanılarak Debby Scherrer formülü (3.4) ile kristal büyüklükleri hesaplanabilmektedir.

$$D = \frac{0,89 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad (3.4)$$

Eşitlikteki λ , kırınımında kullanılan ışının dalga boyu (nm); D, toz taneciğinin çapı; B değeri, kırınım deseninde gözlenen maksimum pikin yarı maksimumdaki genişliği (FWHM olarak da bilinir), θ_B ise, dikkate alınan pikin Bragg yansıma açısıdır [68].

3.5.2. X-ışınları floresans spektroskopisi (XRF)

X-ışını floresansı (XRF), genel olarak, her türlü numunenin kimyasal kompozisyonu üzerinde niteliksel ve niceliksel bilgi sağlamak için hâlihazırda yararlanılan basit, ekonomik ve çok kesin bir yöntem olarak kabul edilen bir atomik spektral özelliktir [69, 68].

XRF analizi ile çeşitli sıvı, katı ve toz numunelerdeki metalleri ölçmek, toplu element analizi sağlamak mümkündür [70, 71]. Katı maddeler için XRF esas olarak yüzey analizi sağlar. Bununla birlikte, daha hafif elementlerin analizinde, 1/4 inçe kadar bir penetrasyona ulaşabilir [70].

XRF çalışma prensibi; temel olarak atoma yüksek enerjili bir X-ışını fotonu düşürülerek atomdan fotoelektronlar kopartılır. Bu koşulda atomun yörüngelerinde bir ya da daha fazla elektron boşlukları oluşur ve kararsız olan atom dış yörüngelerdeki elektronların boşlukları doldurması ile kararlı duruma gelir. Fakat her bir elektron boşluğu doldurmada atom orbital enerji farkı ile orantılı bir foton yayar ve bu farklı karakteristik foton enerjileri algılanarak kimyasal kompozisyon nitel ve nicel olarak hesaplanabilir [72].

3.5.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, örnek yüzeyini bir tarama modelinde yüksek enerjili bir elektron ışını ile tarayarak görüntüleyen bir elektron mikroskop türüdür [67]. Taramalı elektron mikroskobu, yüksek çözünürlüklü görüntüleme, morfoloji, şekil, boyut, elemental analiz ve son zamanlarda kristalografik analizden oluşan bir kombinasyon sağlar. SEM analizi;

- 10 nm veya daha küçük tanecik özelliklerinin, kabaca ışık mikroskobu ile görülebilenlerden yaklaşık 100 kat daha küçük parçaların görüntülenmesi,
- Pürüzlü yüzeylerin görüntülenmesi,
- Mikroyapısal özellikler üzerinde, yarı-kantitatif element analizleri,
- Kristal bileşikler tanımlamak ve yaklaşık 1 pm kadar küçük mikroyapısal özelliklerin kristalografik yönelimlerini belirlemek,

- Cilalanmış veya kazınmış metalografik örnekler üzerinde ince mikroyapısal özelliklerin çözümlemek,
- Mikroyapısal özelliklerde nicel ve yarı nicel element analizler yapmak,
- Mikro yapıları ve bileşiklerinin kristal yapıları ile tanımlamak,
- İstenilen kristalografik yönelimleri karakterize etmek

amacı ile kullanılan analiz yöntemidir [71].

Sem çalışma prensibi; bünyesindeki elektron tabancasından gönderdiği elektron bulutu ile tanımlanması gereken numuneyi bombardıman ederek, numuneden bir elektron koparıp onun karakterize edilmesini sağlayan bir sistemdir. İncelenen numunenin ilgili kısmının üç boyutlu görüntüsü elde edilir. SEM yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromanyetik lensler ile elektron demeti incelenerek malzemeyi analiz etme imkânı sunar. Mikroskopta oluşturulan resimler, elektron demetinin malzeme ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ışımlar veya geri yansıyan elektronlar sayılarak oluşturulur [72].

3.5.4. Brunauer, Emmett ve Teller (BET)

BET analizi, çok katmanlı azot adsorpsiyonu ile otomatik analizör kullanılarak bağıl basıncın bir fonksiyonu olarak malzemelerin spesifik yüzey alanının değerlendirilmesini sağlar. Toplam spesifik yüzey alanını oluşturmak için dış alan ve gözenek alanı değerlendirilir [73].

BET cihazı, toz ve yığın numunelerde yüzey alanı ölçümleri ile nano, mezo ve makro gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımı analizlerinde kullanılır. Ölçüm katı maddelerin yüzey enerjileri nedeni ile atmosferdeki gaz moleküllerini adsoplama prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır.

Bir maddenin gaz adsorpsiyonu ile yüzey alanı hesaplamasında kullanılan gazın reaktif olmaması gerekir, dolayısıyla bu teknikte kullanılan en yaygın gaz N_2 'dir [73]. Analizi yapılacak numunenin belli miktarı yüzey alanı $16,2 A^2$ olan azot gazı ile aynı tüp içerisine koyulur ve azot gazı molekül boyutu çok küçük olduğundan numunenin çapı en küçük olan mikro gözeneklerinin bile yüzeyini kaplar ve numunenin tüm yüzeyine tutunur. Tüketilen azot atomu miktarı ile azot yüzey alanı değeri çarpılıp gerekli birim dönüşümleri gerçekleştirildiğinde m^2/g cinsinden yüzey alanı değeri elde edilir [68].

1938'de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett ve Edward Teller, ilk olarak bir katı adsorbent üzerinde bir gaz adsorbatının fiziksel adsorpsiyonunu analiz eden BET teorisini yayınlamışlardır. Bu yöntem, çok katmanlı adsorpsiyon için Langmuir teorisinin geliştirilmiş modelidir, yani numunenin yüzeyinde adsorbe edilen her molekül, molekülün yeni katman adsorpsiyonu için bir adsorpsiyon alanı olarak düşünülebilir [73]. BET eşitliği şu şekildedir [74]:

$$\frac{p}{v(p^0-p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (3.5)$$

Burada; V adsorbe edilen gazın normal koşullardaki hacmi, V_m adsorbe edilen gazın tek katman oluşturduğunda harcanan hacmi, p/p⁰ bağıl basınç, p adsorbe edilen gaz hacmi (V) ile dengede olan gaz basıncı, C ise yüzeyde adsorbe edilmiş gazın adsorpsiyon ısısına bağlı olan katsayıdır.

Eşitlik 3.5'e bağlı olarak BET yüzey alanı aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$A_{BET} = a_m \cdot n_m \cdot N_A \quad (3.6)$$

Eşitlikteki, a_m adsorbe gazın bir molekülünün kapladığı alan, n_m gram başına katalizörün yüzeyini tek katman olarak kaplayan adsorbe gazın mol sayısı, N_A avagadro sayısıdır.

3.5.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR spektroskopisi, çok çeşitli bileşiklerin moleküler özellikleri hakkında yapısal bilgi sağlayan tahribatsız bir tekniktir. Ana avantajları; hız, yüksek derecede otomasyon, orta çözünürlük ve maliyet etkinliğidir.

Kızılötesi (IR) spektroskopisi genel olarak, organik veya inorganik bileşiklerin karakterize edilmesinde kullanılır. IR spektrumu, maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşimiyle oluşan frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon pikleri ile örneğin parmak izini göstermektedir. Her maddenin kendine has bir spektrumu vardır. Bunun tek istisnası optik izomerlerdir. Elde edilen veriler, farklı moleküler bağlardan kaynaklanan farklı titreşim frekanslarını temsil eder [75].

Bir organik molekül tarafından absorplanan yakın infrared alandaki ışınlar o molekülün vibrasyonel (titreşimsel) ve rotasyonel (dönmeye ait) enerjilerini, uzak

infrared alandaki ışınlar ise sadece rotasyonel enerjilerini etkiler. Bu nedenle 4000-667 cm^{-1} arasındaki alanda, vibrasyonel-rotasyonel enerji değişikliği için gerekli olan ışınlarının absorblanması sonucu bunlara ait bandlar gözlenir [76].

Endüstriyel kimyasalların çoğu kızılötesi ışınları belirli bir şekilde emer. Bu emilim daha sonra kızılötesi analizör ile ölçülür. Fourier dönüşüm yönteminde fark, bir modülasyon/demodülasyon işleminin gerçekleşmesidir. Tipik olarak, bir kızılötesi kaynağından gelen ışın ve bir ışın ayırıcının ışını iletilen ve yansıyan ışına böldüğü bir interferometreye gönderilir. İletilen ışın hareketli bir aynaya gider ve yansıyan ışın sabit bir aynaya gider. Bu iki aynadan yansıyan ışınlar, iki ışını bir araya getiren ve bunları dedektöre gönderen ışın ayırıcısına geri gönderilir. Bu iki ışın, farklı optik yol oluşturur ve bu optik yol farkı ile orantılı sinyal yaratır. Daha sonra Fourier dönüşümü, zamanın fonksiyonu olan sinyali dalga boyunun fonksiyonu olan sinyale dönüştüren geleneksel bir IR spektrumunu verir [77, 70].

3.5.6. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA) veya termogravimetri (TG), bir numunenin kütlesinin, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü ve kontrollü bir atmosferde kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulduğu bir tekniktir [78].

Çalışma prensibi olarak; numune tipik olarak sabit bir ısıtma hızında (dinamik ölçüm olarak adlandırılır) ısıtılır veya sabit bir sıcaklıkta (izotermal ölçüm) tutulur, ancak örnek kontrollü TGA deneylerinde kullanılanlar gibi doğrusal olmayan sıcaklık programlarına da tabi tutulabilir. Sıcaklık programının seçimi, numune ile ilgili gerekli bilgi türüne bağlı olacaktır. TGA deneyinde kullanılan atmosfer önemli bir rol oynar ve reaktif, oksitleyici veya inert olabilir. Bir ölçüm sırasında atmosferdeki değişiklikler de yapılabilir. Bir TGA ölçümünün sonuçları genellikle kütle veya kütle yüzdesinin sıcaklık ve/veya zamana karşı çizildiği bir TGA eğrisi olarak görüntülenir.

Alternatif ve tamamlayıcı olarak, sıcaklık veya zamana göre TGA eğrisinin ilk türevini kullanılmaktadır. Diferansiyel termogravimetrik veya DTG eğrisi olarak bilinen bu türev kütlenin değişme hızını gösterir [79]. Bu teknik numunenin ısıtılması veya soğutulması sırasında gerçekleşen ısı olaylarının incelenmesi prensibine dayanır ve ısıtma sırasında meydana gelen entalpi değişimleri ölçülerek DTG pikleri elde edilir. DTG analiz tekniği, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenir. Genelde, sıcaklık programı uygulanırken, numunenin

sıcaklığı (T_s) zaman ile doğrusal olacak şekilde, numune ve referans ısıtılır. Numune ve referans madde sıcaklığı arasındaki fark ($\Delta T = T_r - T_s$) izlenerek numune sıcaklığına karşı grafiğe alınır. DTG tekniğinde analiz edilen termal olaylar, katı-katı faz değişimi, camı geçiş, kristalleşme ve ergimedir [68].

Kütle değişiklikleri, birkaç farklı yol ile veya malzemeyi çevreleyen atmosfer ile reaksiyona girerek gerçekleşir. Bu kütle değişiklikleri, TGA eğrisindeki adımları veya DTG eğrisindeki zirveleri üretir. Farklı etkiler, bir numunenin TGA eğrisinde kütle kaybetmesine veya kazanmasına neden olabilir. Kütle değişikliklerine sebep olabilecek durumlar aşağıda belirtilmiştir.

- Uçucu bileşenlerin buharlaşması; kurutma, gazlar, nem ve diğer uçucu maddelerin desorpsiyonu ve adsorpsiyonu; kristalleşme suyunun kaybı.
- Hava veya oksijen içindeki metallerin oksidasyonu.
- Organik maddelerin hava veya oksijende oksidatif ayrışması.
- Gaz halindeki ürünlerin oluşumu ile inert bir atmosferde termal ayrışma. (Organik bileşiklerde bu işlem piroliz veya karbonizasyon olarak bilinir.)
- Bir başlangıç maddesinin atmosferden alındığı heterojen kimyasal reaksiyonlar, örneğin hidrojen içeren bir temizleme gazı ile indirgeme reaksiyonları.
- Ferromanyetik malzemeler: Bazı malzemelerin manyetik özellikleri sıcaklıkla değişir. Numune homojen olmayan bir manyetik alanda ölçülürse, geçişteki manyetik çekimdeki değişim bir TGA sinyali üretir.
- Nem kontrollü bir deneyde su alımı veya kaybı [79].

3.5.7. Lazer kırınım parçacık boyutu analizi

Lazer kırınımlı parçacık boyutu analizi, ışık saçılım prensiplerini kullanarak, sıvı veya toz halindeki numuneler süspanse edilerek partiküllerin boyut dağılımının ölçüldüğü bir tekniktir [80].

Lazer kırınımı özellikle 0,5 ila 1000 mikron arasında değişen parçacıklar için en yaygın kullanılan parçacık boyutlandırma yöntemlerinden biridir. Bir ışık demeti (lazer) bir parçacık grubu tarafından saçıldığı zaman, ışık saçılımının açısının parçacık büyüklüğü ile ters orantılı olduğu prensibine dayanır (yani, parçacık boyutu ne kadar küçükse, ışık saçılması açısı o kadar büyüktür). Dağılmış tanelere sahip örnekten, saçılarak geçen lazerin yoğunluğu ölçülür. Büyük parçacık boyuna sahip maddeler ışığı

küçük açılarla, küçük parçacık boyuna sahip olanlar ise büyük açılarla kırarlar. Buradan elde edilen veriler Mie teorisine göre analiz edilerek tane boyutu hesaplanır [81].

Lazer difraksiyonu tekniği en yaygın kullanılan partikül boyut analizidir, çünkü kuru tozlar, süspansiyonlar, emülsiyonlar ve hatta aerosoller dahil olmak üzere birçok farklı örnek tipine uygulanabilir. Aynı zamanda çok hızlı, güvenilir ve tekrarlanabilir bir tekniktir ve çok geniş bir boyut aralığında ölçüm yapabilir [82].



4. ETANOL BUHAR REFORMİNG İLE HİDROJEN ÜRETİMİ İLE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Mondal ve ark., hidrojen üretimi için oksijen varlığında katalitik biyoetanol buhar reforming ve emdirme-birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ni/CeO₂-ZrO₂ ve Rh-Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörleri üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Katalizörler BET, ICP-MS, TPR, TPD, TGA, XRD, SEM, TEM teknikleri ile karakterize edilmiştir. Katalitik aktivite çalışmalarında sıcaklık, etanol/su/oksijen molar oranı, alıkonma süresinin etanol dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerindeki etkilerini incelenmişlerdir. Deneysel çalışmalar atmosferik basınç altında tübüler sabit yataklı paslanmaz çelik reaktör ile atmosferik basınç altında, 1:9 etanol: su molar oranında, 400-700°C sıcaklık ve 0,4-1 mL/min besleme akış hızı aralığında gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon sonuçları ZrO₂ ilavesinin, katalitik aktiviteyi artırdığı ve CeO₂'nin oksijen depolama kapasitesini geliştirdiğini ortaya koymuştur. Maksimum hidrojen verimi %1Rh-%30Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörü eşliğinde 600°C'de 1:9:0,35 EtOH: H₂O: O₂ molar oranında 4,6 mol hidrojen/mol etanol olarak elde edilmiştir. Araştırma, Rh destekli katalizörün, etanol oksidatif buhar reforming için %30Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizöründen daha iyi katalitik aktivite sergilediğini ortaya koymuş, Rh ilavesinin, su gaz yer değiştirme reaksiyonunu teşvik ederek katalitik aktiviteyi önemli ölçüde artırdığını göstermiştir [53].

Wu ve ark., sol-jel yöntemi farklı koşullarda hazırlanan Ni/SiO₂ katalizörünün biyoetanol buhar reforming ile hidrojen üretimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Katalitik çalışmalar sürekli akışlı, sabit yataklı reaktör kullanılarak 600°C'de ve 4:1 buhar: karbon molar oranında gerçekleştirilmiştir. Katalizör karakterizasyonu BET yüzey alanı ve gözeneklilik, sıcaklık programlı oksidasyon (TPO), X ışını kırınımı (XRD), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Sol-jel sentez yöntemi sırasında pH değerinin 2.0'nin altında olmasının yüksek metal dağılımı sağladığı ve katalizörün N₂'de kalsine edildiğinde daha küçük NiO partikülleri elde edildiği görülmüştür. Ayrıca, katalizör hazırlama çözeltisinin bazikliğinin artması ile katalizör üzerindeki kok oluşumunun arttığı gözlenmiştir [83].

González-Gil ve ark., 0,55 Ce/Ni atomik oran ve minimum Rh içeriği olan silindirik pelet içinde yapılandırılmış multimetallik RhCeNi/Al₂O₃ katalizörü üzerinde çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Katalitik testler laboratuvar ve yarı endüstriyel pilot tesis ölçeklerinde etanol buhar reforming ile yapılmıştır. Parametrik çalışmalar laboratuvar ölçeğinde 4-10 buhar: etanol molar oranında, sabit yataklı reaktörde ve 200-700°C

sıcaklık aralığında, pilot-tesis ölçeğinde ise 7 buhar: etanol molar oranında gerçekleştirilmiştir. 700°C'de %95 H₂ verimi, %5-7'nin altında CO seçiciliği ve minimum yan ürün (aseton, etilen ve etan) elde etmişlerdir [4].

Pirez ve ark., seryum nikel bazlı (CeNi₁O_y) katalizör eşliğinde farklı yöntemler ile (buhar reforming (SRE), kısmi oksidasyon (POE) ve oksidatif buhar reforming (OSRE)) hidrojen üretimi üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. SRE ve OSRE reaksiyonları için, katalitik performanslar, 50 ila 500°C sıcaklık aralığında, POE reaksiyonu için 200 ila 500°C sıcaklık aralığında, kuartz sabit yataklı reaktör ile atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Buhar reforming çalışmalarında 3:1 su: etanol molar oranında ve 300°C sıcaklıkta %60 EtOH, %75 H₂, %10 CO₂, %10 CH₄ ve %5 asetaldehit dönüşümü elde edilmiş ve hiç CO görülmemiştir [84].

Carvalho ve ark., Co₃O₄/CeO₂ katalizörünü farklı kobalt yükleme oranlarında (ağırlıkça %5, 10 ve 20) tek adımlı polimerizasyon metodu (OSP metodu) ile sentezlemiş ve etanol buharı reformingi ile etkinliğini test etmişlerdir. Buhar reforming çalışmaları sabit yataklı kuartz reaktörde, 3:1 su: etanol oranında, 400-600 °C sıcaklık aralığında ve 2,5 mL·sa⁻¹ akış hızında gerçekleştirilmiştir. Kobalt içeriğinin artmasının Co-O-Ce etkileşimini arttırdığı, bu etkileşimin katalizde olumlu etkilere sahip olduğu gözlenmiştir. En iyi katalizör olarak, ağırlıkça %20 oranında kobalt içeriğine sahip Co₃O₄/CeO₂ katalizörü belirlenmiştir. Bu katalizör yüksek metal dispersiyonu, yüksek yüzey alanı, iyi katalitik stabilite, düşük karbon birikim hızı sergilemiş ve 600°C 3,0 mol H₂/mol etanol seçiciliği elde edilmiştir [85].

Zhao ve ark., sentez yöntemi yöntemi etkileri incelemek amacı ile etanol buhar reforming yönteminde kullanılan Ni-Co/Al₂O₃ katalizörünün ardışık emdirme ve birlikte emdirme yöntemi ile sentezlemişlerdir. Katalizör karakterizasyonu H₂ kemisorpsiyon, XRD, HRTEM ve TGA analizleri ile yapılmıştır. Aktivite çalışmaları atmosferik basınç altında, sabit yataklı sürekli akışlı kuvars reaktörde 250–650°C sıcaklık aralığında denenmiştir. Sonuçlar katalitik performansın aktif metalin destek üzerine dağılımına bağlı olduğunu ve hazırlama yöntemleri ile ayarlanabileceğini göstermiştir. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörün yüksek metal dağılımı, düşük metal partikül boyutu ve yüksek BET yüzey alanı gösterdiği gözlenmiştir. En iyi koşul 550°C, LHSV 7.5 sa⁻¹ ve C₂H₅OH/ H₂O molar oranı 13:1 olarak belirlenmiş, reaksiyon sırasında etanol dönüşümü, H₂ ve CO₂ seçicilikleri sırası ile %97,2, %88,9 ve %87,4 olarak bulunmuştur [86].

Wurzler ve ark., MgO hazırlama yönteminin, Ni/MgO katalizörünün performansı üzerindeki etkisini incelemiştir. MgO destek materyali üç farklı yöntem (çöktürme, çöktürme-yaşlandırma ve termal bozunma) ile elde edilmiştir. Sentez koşullarına bağlı olarak, Ni türlerinin bazlığı ve tipi önemli ölçüde değişmiştir. Katalizörün aktivitesi etanolün buhar reforming yöntemi ile 773K'da kuartz tüp reaktörde, atmosferik basınç altında 3,0 H₂O/etanol molar oranında gerçekleştirilmiştir. Maksimum hidrojen seçiciliği çöktürme-yaşlandırma prosesi ile sentezlenen Ni/MgO katalizörü eşliğinde %65 olarak elde edilmiştir [87].

Cifuentes ve ark., Si içeriğinin (%0–100) RhPt/CeO₂-SiO₂ katalizörü üzerindeki etkisini, H₂ üretimi için etanolün buhar reforminginde incelenmiştir. Aktivite testleri sabit yataklı reaktörde atmosfer basıncında, GHSV 65200 sa⁻¹ değerinde, 400 ve 700°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş; maksimum verim, destekte %33 mol Si içeriği ile 5,2 ± 0,2 mol H₂/mol etanol olarak bulunmuştur [88].

Silva ve ark., hidrojen üretimi için etanol buhar reforming yöntemini Cu-Ni/Nb_xO_y katalizörünün, iyon değişimi, ıslak emdirme ve birlikte çöktürme ile sentezlenmesi ile değerlendirmişlerdir. 1:10 etanol: su molar oranı ve 450 ila 500 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen katalitik testlerde, etilen oluşumuna neden olan iyon değişimi ile sentezlenen katalizörü haricinde 500°C'de katalizörler yüksek H₂ verimi ve stabilite göstermiştir. Islak emdirme katalizörünün en zayıf metal-destek etkileşimine sahip olduğu ve yüksek kok oluşumuna yol açtığı belirlenmiştir. Birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörde düşük kok birikimi ve sinterlenme görülmüştür. Ayrıca üretilen gaz karışımının stokiometrik H₂/CO₂ oranına yakın olması ve CO içermediği tespit edilmiştir [89].

Hou ve ark., Rh/CeO₂ katalizörünün etanol buhar reformingi ile elde edilen hidrojen üretimi üzerinde etkilerini araştırmışlardır. Rh/CeO₂ katalizörü deposition–precipitation metodu ile sentezlenmiş, etanol buharı reforming reaksiyonları sabit yataklı kuvars reaktörde, 1:3 molar etanol: su oranında, GHSV 6000 sa⁻¹ değerinde gerçekleştirilmiştir. Rh metalini belirgin C-C bağ kırma kapasitesi ile 400°C'de etanol tamamen hidrojen ve C1 ürünlerine (CO, CO₂, CH₄) dönüşmüştür. Bunun yanı sıra, 550°C'de, H₂, CO₂, CO ve CH₄ molar konsantrasyonları sırasıyla %55 mol, %20 mol, %8 mol ve %17 olarak, 650°C'de ise, %72 mol H₂, %14 mol CO, %10 mol CO₂ ve %4 mol CH₄ olarak belirlenmiştir [90].

Casanovas ve ark., Fe, Ni, Cu, Cr ve Na (%1) ilavesinin, ZnO destekli Co (%10) katalizörlerinin etanol buhar reforming ve su gaz yer değiştirme reaksiyonu üzerindeki etkisini incelemiştir. Fe ve Cr bazlı katalizörlerin etanol buhar reformingde daha iyi performans gösterdiği ve Fe aktif metalli katalizörler ile düşük sıcaklıkta su gaz yer değiştirme reaksiyonunda yüksek aktivite elde edildiği görülmüştür. Fe ve Cr ile zenginleştirilmiş alaşım partikülleri, indirgenmiş ve okside Co arasında hızlı ve yüksek redoks değişimi sergilemiş ve böylece daha iyi katalitik performans gösterdiği gözlemlenmiştir [91].

Wu ve ark., etanol buhar reforming ile hidrojen üretiminde, sol-jel prosesi kullanarak farklı sitrik asit (CA) konsantrasyonunda hazırlanan Ni/SiO₂ katalizörü üzerine çalışmalar yapmışlardır. Katalizörler yüzey alanı ve gözenek boyutu analizleri, Fourier-transform kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, termo-gravimetri analizi (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektronu mikroskopi (TEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, mezo malzemelerin 1:0,5'den düşük Ni: CA oranlarında üretildiğini göstermiştir. Sol-jel hazırlanması esnasında fazla sitrik asit kullanımının katalizör gözenek hacminde artış sağladığı ve Ni: CA oranının 1:0,5'den 1:3.0'a düştüğünde, gaz ve hidrojen veriminde artış olduğu gözlemlenmiştir. Hazırlanan Ni/SiO₂ katalizörlerinin testleri, önceden ısıtma ve gazlaştırma aşamasından oluşan iki aşamalı reaksiyon sistemi ile 3,5 su: etanol molar oranında, 4,74 g.h⁻¹ besleme hızında, 600°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ni: CA oranı farkı ile gaz ürün konsantrasyonlarında büyük değişiklikler gözlenmemiştir. Gaz ürün kompozisyonu yaklaşık olarak hacimce %70 H₂ konsantrasyonunda elde edilirken, hacimce yaklaşık %10 CO, %20 CO₂, %5'den az CH₄ ve ihmal edilebilir düzeyde C₂-C₄ hidrokarbon gaz konsantrasyonları bulunmuştur [92].

Montero ve ark., H₂ üretimini en üst düzeye çıkarmak ve optimum koşulları belirlemek amacıyla geniş çalışma koşulları altında (500-650°C, 0.35 g_{kat}/g_{EtOH} alıkonma süresi ve buhar: etanol molar oranı 3-9) akışkan yataklı reaktörde ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanan Ni/La₂O₃-αAl₂O₃ katalizörünün etanol buhar reforming üzerindeki etkilerini analiz etmişlerdir. Sıcaklık artışının CH₄ reformingini ve ters WGS reaksiyonunu destekleyerek H₂ ve CO verimi arttırdığı CH₄ verimini düşürdüğü görülmüştür. CO₂ verimi ise sıcaklık ile neredeyse sabit kalmıştır. Buhar/etanol molar oranındaki artış, H₂ verimini artırırken, sürece dâhil olan bazı reaksiyonların oranını

azaltmıştır. Yüksek katalizör stabilitesi, etanol dönüşümü (%100) ve H₂ verimi (%82) 600°C, 0,35 g_{kat}/g_{EtOH} ve 6:1 buhar: etanol oranında elde edilmiştir [44].

Wojciech ve ark., etanol buhar reforming reaksiyonunda manganez ve kobalt-manganez oksitin yapısal değişikliklerini ve modifikasyonlarını X-ışını kırınımı, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve sıcaklık programlı indirgeme/oksidasyon (TPR/TPO) incelemiştir. Redoks çöktürme yönteminin sentezlenen kobalt manganez oksit katalizörlerinde iyi iyonik kobalt dağılımı sağladığı görülmüştür. Kobalt manganez katalizörü, etanol reform reaksiyonunda 390-480°C sıcaklık aralığında yüksek aktivite, H₂ ve CO₂ seçiciliği göstermiştir. Reaksiyon sıcaklığının 390°C'den 420°C'ye çıkması ile hidrojen seçiciliği %93'den %98'e yükselmiştir. 390°C'de CO₂ seçiciliği %75 iken daha yüksek sıcaklıklarda %89'a kadar artmıştır. Karbon monoksit seçiciliği, sıcaklık arttıkça %4'den %10'a çıkmış, daha sonra 480°C'de %3'e düşmüştür. Asetaldehit seçiciliği 390°C'de %18, 420°C'de %3 ve 450°C'de sıfır değerine ulaşmıştır. Metan seçiciliği, reaksiyon sıcaklığındaki artışla çok az artış göstermiştir (390°C'de %2, 480°C'de %3) [93].

Wojciech ve ark., BEA zeolitinin katalizör özelliklerini biyoetanolün buhar reforming reaksiyonu ile araştırmışlardır. Katalizörler nikel aktif metali ile Ni-HAlBEA ve Ni-SiBEA zeolit katalizörleri, sırasıyla ıslak emdirme ve iki aşamalı bir post-sentez yöntemi ile hazırlanmıştır. Zeolit desteklerinin varlığında gerçekleştirilen reaksiyonun ana reaksiyon ürünü etilen olmuştur. BEA zeolitinin modifiyesi ile elde edilen Ni-SiBEA katalizörü, modifiye edilmemiş BEA desteği kullanılarak hazırlanan katalizöre kıyasla daha yüksek aktif yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur. Modifiye edilmiş Ni-HAlBEA katalizörünün hidrojen ve karbondioksit karşı seçiciliği Ni-SiBEA katalizöründen daha yüksek olduğu bulunmuştur [94].

Greluk ve ark., birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Co/CeO₂ katalizörlerin katalitik testlerini etanol buhar reforming yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyonlarda kobalt aktif faz içeriği (ağırlıkça %15–29), reaksiyon sıcaklığı (420-600°C) ve su: etanol molar oranı (12:1 ve 6:1) etkisi incelenmiştir. Ortalama kristal boyutunun, kobalt içeriğinin ağırlıkça %15 ila %21 oranında artmasıyla iki kat arttığı gözlenmiştir. Test edilen katalizörler arasındaki en iyi performans, yüksek etanol dönüşümü, istenen ürünlere yüksek seçicilik ve yan ürünlere düşük seçicilik gösteren yüksek kobalt içeriğine sahip 29Co/CeO₂ katalizörü göstermiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda 420°C'de tüm katalizörlerin karbon birikimden dolayı çok hızlı bir şekilde

etkinliğini yitirdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca kobalt içeriğinden bağımsız olarak, beslemedeki su-etanol molar oranındaki artış, hidrojen ve karbondioksit veriminin artmasını, karbon monoksit, aseton, aldehit ve etilen oluşumunun azalmasını sağlamıştır. Su: etanol molar oranında 12:1'den 6:1'e düşüşün, hidrojen ve karbondioksit üretiminde azalmaya, karbon monoksit ve diğer yan ürünlerin oluşumunda artışa neden olduğu bulunmuştur [95].

Machocki ve ark., etanol ve metanol buhar reforming prosesinde çöktürme ve sitrat metotları ile hazırlanan potasyum destekli Co-ZnO-Al₂O₃ katalizörleri üzerine araştırma yapmışlardır. Reforming reaksiyonlarında hazırlama yönteminin etkisi, potasyum ilavesi (ağırlıkça %1-2) ve reaksiyon sıcaklığı (350-600°C) parametreleri incelenmiştir. Katalitik çalışmalar, sabit yataklı sürekli akışlı bir kuvars reaktörde, 1:21 etanol: su molar oranında ve 100 mL/min besleme akış hızında gerçekleştirilmiştir. Birlikte çöktürme yöntemi ile daha küçük kobalt kristal boyutu elde edilmiş, bu sebeple sitrat yöntemiyle hazırlanan katalizörlerden daha aktif ve seçiciliği olduğu görülmüştür. Her iki alkolden elde edilen hidrojen verimleri 420-450°C sıcaklık aralığında maksimuma çıkmıştır. Potasyum ilavesinin ağırlıkça %1'den 2'ye çıkarılması, 420°C'de SRE seçiciliğinde artış sağlamış, hidrojen seçiciliği %97, karbondioksit seçiciliği %93 olarak bulunmuştur [96].

Chen ve ark., iki aşamalı hidrojen üretimi için etanol buhar reforming (ESR) ve su gaz yer değiştirme reaksiyonunu (WGS) deneysel olarak incelemiştir. Sırasıyla ESR ve WGS reaksiyonları için Ni/Al₂O₃ katalizörü ve Fe/Cr₂O₃ katalizörü, besleme akış oranı, su karbon (H₂O/C) molar oranı, ESR sıcaklığı olmak üzere dört çalışma parametresi kullanmışlardır. Sonuçlar, H₂ verimindeki faktörlerin etkilerinin H₂O/C oranı > ESR sıcaklığı > WGS sıcaklığı > sıvı akış hızı olarak sıralandığını göstermiştir. Optimum koşullar 3 cm³/dak sıvı besleme akış hızı, 5 H₂O/C oranı, sıcaklık ESR reaksiyonu için 450°C ve WGS reaksiyonu için 400°C olarak belirlenmiştir. Maksimum H₂ verimi 4,26 mol H₂/mol etanol olarak bulunmuştur. Sonuçlar, iki aşamalı reaksiyon ile düşük CO oluşumu ve yüksek H₂ verimine ulaşılabileceğini ortaya koymuştur [97].

He ve ark., nikel ön başlangıç maddelerinin etkisini Ni/SBA-15 katalizörleri eşliğinde etanol buharı reformasyonu ile hidrojen üretiminde incelemişlerdir. Bu katalizörler, sırasıyla nikel nitrat ve nikel sitrat öncülleri kullanılarak (Ni/SBA-15(N) ve Ni/SBA-15(C) olarak gösterilen) emdirme yöntemi ile hazırlanmış ve çeşitli tekniklerle (H₂-TPR, XRD, TEM ve TG) karakterize edilmiştir. Nikel nitrat öncülü katalizör ile karşılaştırıldığında nikel sitrat öncü kullanımının, NiO-destek etkileşimini

kuvvetlendirdiği ve yüksek dağılımlı küçük nikel partikülleri elde etmek için nikelin homojen dağılımını arttırdığı bulunmuştur. ESR çalışmaları atmosferik basınç altında, sürekli akışlı sabit yataklı kuvars reaktörde, 3:1 su: etanol molar oranında ve 0,02 mL/dk akış hızında gerçekleştirilmiştir. 550°C'de, Ni/SBA-15(C) katalizörünün H₂ seçiciliği Ni yüklemesinin %3'den %6'ya yüklenmesi ile %76,4'ten %82,5'e çıkmış, daha sonra %9 Ni yüklemesi ile %77,9'a düşmüştür. Ni/SBA-15(N) için, H₂ seçiciliğinin önemli bir artışı (%59,7'den %79,1'e), Ni yüklemesinin ağırlıkça %3 ila %6 arasında gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, Ni yüklemesi ağırlıkça %9'a çıkınca H₂ seçiciliği %72,2'ye düşmüştür [98].

Choong ve ark., Ca-Al₂O₃, MgO ve ZrO₂ destek materyali ile sentezlenen Rh-Fe ve Rh katalizörlerini 623K'de etanol buhar reformingi ile karşılaştırmış ve CO seçiciliği üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışmalar 623K sıcaklıkta, 10:1 buhar: etanol molar oranında ve 34000 h⁻¹ GHSV değerinde sabit tutulmuştur. Rh/Ca-Al₂O₃ katalizörüne demirin eklenmesi ile %47,02 olan CO seçiciliğinin tamamen ortadan kalktığı, Rh/MgO katalizöründe ise CO seçiciliği üzerinde daha az etkili olduğu gözlemlenmiştir (%35,9'den %4,1). Rh/ZrO₂ katalizöründe demir oksit ilavesinin CO seçiciliğini arttırdığı gözlemlenmiştir (%9,3'e karşılık %17,2) [99].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde kullanılan kimyasallar, cihazlar ve deneysel yöntemler verilmektedir.

5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler, Materyal ve Cihazlar

5.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

KİMYASAL	SAFLIK (%)	MARKA
Paladyum (II) nitrat dihidrat	~40 Pd	Fluka
Rutenyum (III) klorür hidrat	≤ 100	Sigma Aldrich
Seryum (III) nitrat hekza hidrat	99,50	Acros
Kobalt (II) nitrat hekza hidrat	>95,00	Sigma Aldrich
Nikel (II) nitrat hekza hidrat	>97,00	Sigma Aldrich
Çinko oksit	99,95	Sigma Aldrich
Zirkonyum (IV) oksinitrat hidrat	99,80	Fluka
Alumina	99,95	Fluka
Amonyum Çözeltilisi	26	Sigma Aldrich
Diklorometan (DCM)	99,80	Merck
Kuru hava	99,99	Habaş
Azot	99,99	Habaş
Hidrojen	99,99	Habaş

5.1.2. Kullanılan cihazlar

CİHAZ	MARKA	MODEL
Mikroaktivite Reaktör Sistemi	PID Engineering	Micro Efficiency
Hassas Terazı	Mettler Toledo	ME204
Manyetik karıştırıcı su banyosu	Jeio Tech	BW-10H
Etüv	Ecocell	111
Tüp fırın	Protherm	PTF 12/150/450
XRD Analiz Cihazı	Rigaku	Rint 2200
XRF Analiz Cihazı	Rigaku	ZSX Primus
BET Analiz Cihazı	Micromeritics	ASAP 2020
SEM Analiz Cihazı	Regulus 8230	SU8230
Mikro Gaz Kromatografi Analiz Cihazı	Agilent	490 Micro GC
Termogravimetrik Analiz Cihazı	Perkin Elmer	STA 6000
Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometre Analiz Cihazı	Thermo Scientific	Nicolet IS10

5.1.3. Kullanılan materyal

Biyometanol, Eskişehir Şeker Fabrikasından tedarik edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan biyometanolün karakterizasyonu Eskişehir Şeker Fabrikasında gerçekleştirilmiş olup Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5.1. Biyometanolün özellikleri

PARAMETRELER	DEĞER	İSTENEN DEĞER
Görünüm	Renksiz ve berrak	Renksiz ve berrak
Koku	Etil alkol kokusunda	Etil alkol kokusunda
Etanol (%v/v+ 20°C)	96,1	En az: 96
Aldehit (mg/100mL)	0,15	En çok: 0,5
Toplam ester (mg/100 mL)	0,69	En çok: 1,3
Metil alkol (mg/100mL)	3,53	En çok: 50
Yüksek alkoller (mg/100mL)	0,15	En çok: 0,5

5.2. Yöntem

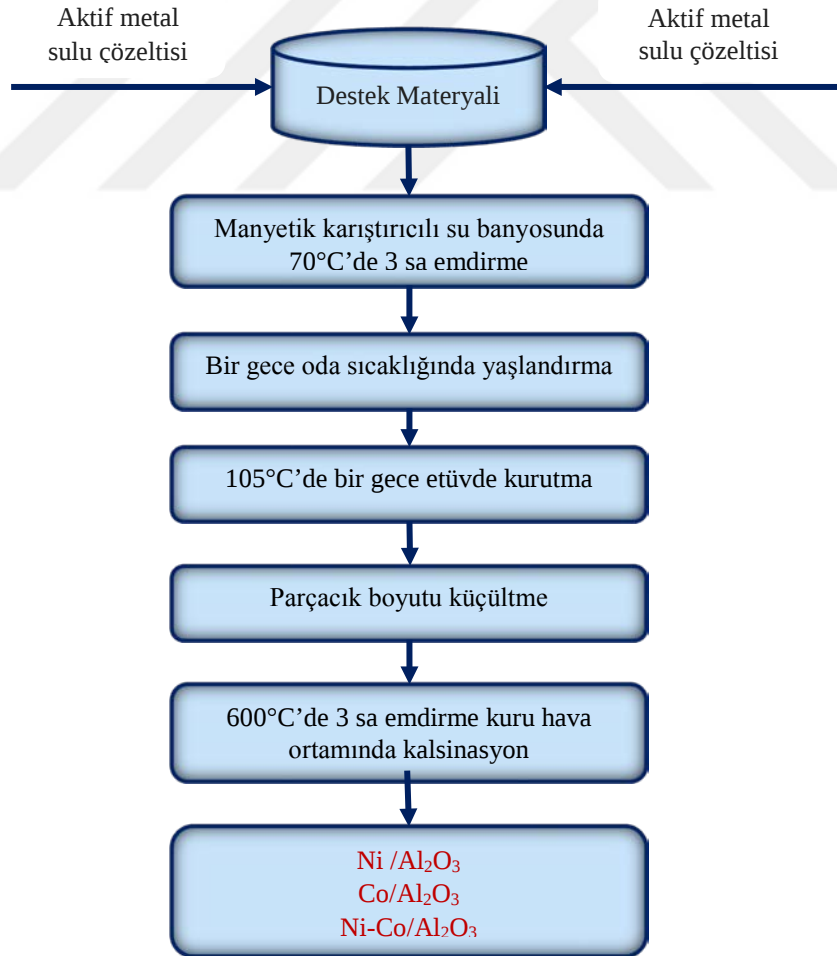
Bu çalışmada, Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ tipi katalizörler ağırlıkça %15 aktif metal yüklemesi ile emdirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Farklı aktif metal yükleme oranlarına sahip Ni-Co/Al₂O₃ ve Co/ZnO tipi katalizörler sırası ile birlikte emdirme ve emdirme yöntemleri ile sentezlenmiştir.

Farklı oranlarda ZrO₂ yüklemesine sahip Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörlerinin destek malzemesi çöktürme yöntemi, aktif metal yüklemesi ise emdirme yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen katalizörler karakterize edildikten sonra aktivite testleri etanolün buhar reforming reaksiyonunda gerçekleştirilmiştir.

5.2.1. Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ ve Ni-Co/Al₂O₃ tipi katalizör sentezi

Ni/Al₂O₃ ve Co/Al₂O₃ tipi katalizörler aktif metal yükleme ağırlıkça %15 oranında ve Ni-Co/Al₂O₃ katalizörler farklı aktif metal yükleme oranlarında (ağırlıkça %5, 7,5, 10 nikel ve kobalt) sentezlenmiştir. Kobalt (II) nitrat hekza hidrat, nikel (II) nitrat hekza hidrat ve alümina başlangıç materyali olarak kullanılmıştır.

Nikel ve/veya kobalt aktif metalleri hesaplanan miktarlarda nikel (II) nitrat hekza hidrat ve/veya kobalt (II) nitrat hekza hidrat tuzlarının 1:5 katalizör: su oranında (a/a) aktif metal çözeltileri olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan aktif faz çözeltileri Al₂O₃ destek materyali üzerine eklenerek 70°C'deki manyetik karıştırıcılı su banyosunda 3 saat boyunca emdirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karışım bir gün oda sıcaklığında yaşlandırılmaya bırakıldıktan sonra 105°C'de bir gece etüvde kurutulmuş, parçacık boyutu küçültülerek tüp fırında 600°C'de 2°C/dk ısıtma hızı ile 3 sa süresince 300 mL/dk kuru hava ortamında kalsine edilmiştir. Sentez basamakları Şekil 5.1'de verilmektedir



Şekil 5.1. Katalizörlerin sentez basamakları

5.2.2. Co/ZnO tipi katalizör sentezi

Katalizör %5, 10, 20, 30 ve 40 (a/a) kobalt yükleme oranlarında emdirme yöntemi ile kobalt (II) nitrat hekza hidrat ve çinko oksit başlangıç materyalleri kullanılarak sentezlenmiştir.

Hesaplanan miktarda kobalt (II) nitrat hekza hidrat tuzu 1:5 katalizör: su (a/a) oranında distile suda çözündürülmüş ve destek materyali olarak kullanılan çinko oksit üzerine eklenmiştir. Hazırlanan çözelti 3 saat boyunca 70°C'deki manyetik karıştırıcılı su banyosunda emdirme işlemine tabii tutulmuştur. Emdirme işleminden sonra, karışım bir gün oda sıcaklığında yaşılandırılmaya bırakılmış takip eden günde 105°C'de etüvde bir gece kurutulmuştur. Parçacık boyutu küçültülen malzeme tüp fırında 3 sa 650°C'de kuru hava altında kalsine edilmiştir.

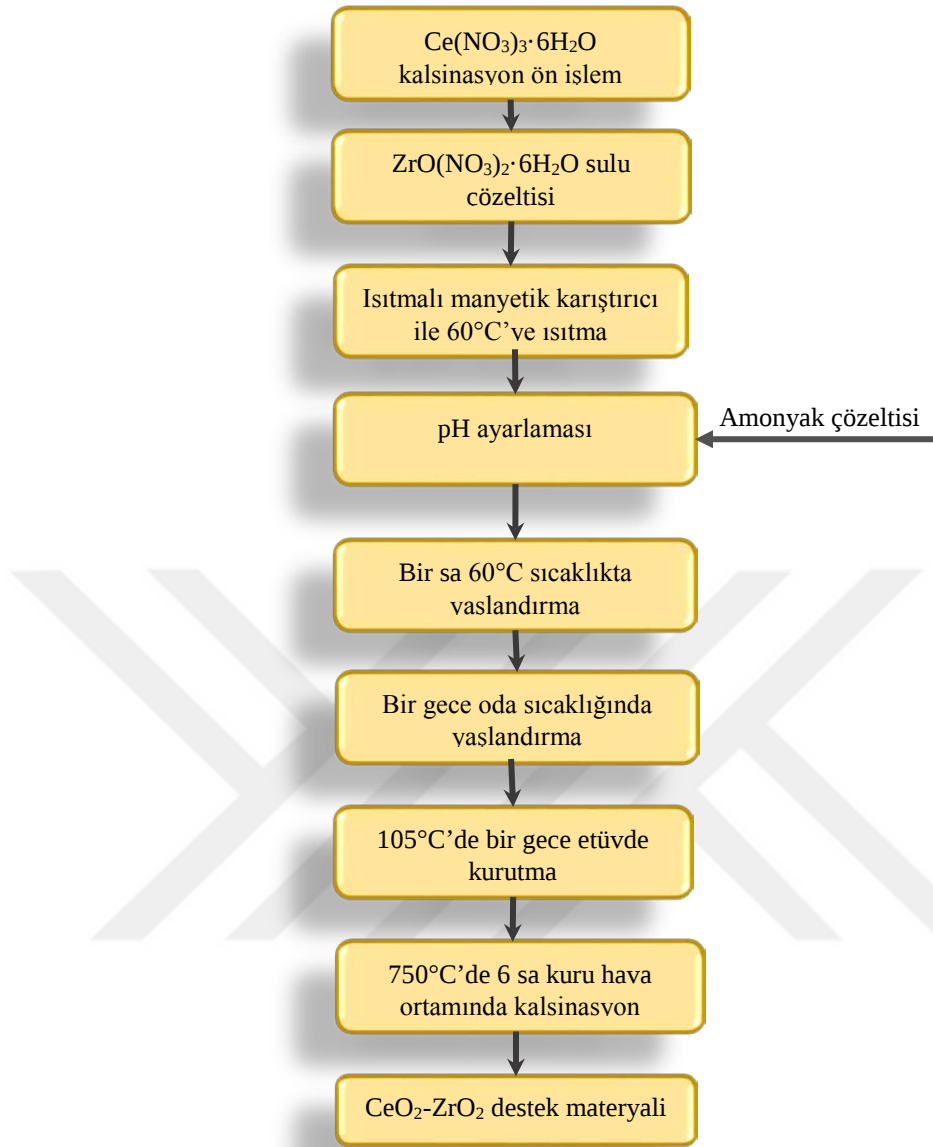
5.2.3. Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizör sentezi

Destek malzemesi ve aktif metal yüklemesi farklı yöntemler ile sentezlenen Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörünün sentez basamakları aşağıda verilmektedir.

Destek materyal sentezi: CeO₂-ZrO₂ destek materyali farklı ZrO₂ oranlarında (%15, 25, 35, 45 (a/a)) birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Hesaplanan miktarlarda zirkonyum ve seryum nitrat tuzları 100 mL distile suda çözündürülmüş ve ısıtmalı manyetik karıştırıcı ile çözelti sıcaklığı 60°C 'ye getirilmiştir. İstenilen sıcaklığa gelen çözelti pH değeri 10 olana kadar çöktürme ajanı olarak kullanılan amonyak çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek seryum ve zirkonyum iyonları hidroksitleri şeklinde çöktürülmüştür.

Çökme işlemi gerçekleştikten sonra çekirdekleşmenin gerçekleşmesi için bir saat 60°C sıcaklıkta ve bir gün süre ile oda sıcaklığında yaşılandırılmaya bırakılmıştır. Elde edilen hidroksitler nötr hale gelene kadar etanol ile yıkama ve filtreleme işlemleri yapılmıştır. pH'ı ayarlanan katının nemini uzaklaştırmak amacıyla etüvde kurutulmuş, kurutulan kompozit malzeme partikül boyutu küçültüldükten sonra kuru hava ortamında 750°C 'de 6 saat boyunca (2°C/dk) kalsine edilmiştir.

Kalsinasyon sonucunda hidroksit yapıları oksitlenerek CeO₂-ZrO₂ destek materyali elde edilmiştir. Sentez basamakları Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2. CeO₂-ZrO₂ destek materyali sentez basamakları

Aktif metal yükleme: Uygun miktarda nikel nitrat sulu çözeltisi 1:5 katalizör:su oranı (a/a) ile hazırlanmıştır. Aktif metal çözeltisi sentezlenen destek malzemesi üzerine ilave edilmiş ve 70°C 'de 3 saat su banyosuna emdirme yapılmıştır. Emdirme işleminden sonra karışım yaşlandırma, kurutma basamaklarına tabii tutulduktan sonra 500°C'de 5saat kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

5.3. Analiz Yöntemleri

Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu, aktivite testleri, reaksiyon sonucunda elde edilen gaz ürün analizleri yapılmış, kullanılan yöntemler ve yapılan hesaplamalar bu bölümde verilmiştir.

5.3.1. Katalizör karakterizasyon metotları

Kalsinasyonu yapılmış olan katalizörlerin kristal yapısı X-Işınları difraktometresi (XRD), yüzey alan morfolojisi, parçacık boyut dağılımı taramalı elektron mikroskobu (SEM), elementel analizi X-Işınları floresans spektroskopisi (XRF), yüzey alanı analizleri Brunauer, Emmett ve Teller (BET), sıcaklığa bağlı kütle kayıpları termogravimetrik analiz (TGA) ve fonksiyonel grupları tanımlamak için fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR) teknikleri kullanılmıştır.

5.3.2. XRD (X-Işınları Difraktometresi)

X-ışını kırınımı (XRD) modelleri 40 kV voltaj ve 30 mA akım ile çalışan Rigaku Rint 2200 X-Işınları difraktometre cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Tüm katalizörlerin analizlerinde X-ışını kaynağı olarak Cu-K α radyasyonu kullanılmış olup 15-85° (2 θ) Bragg açıları aralığında 0,02° tarama açısında ve 4°/dk tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin ortalama kristal boyutları Eşitlik 2.4’de verilmiş olan Debye Scherrer kullanılarak hesaplanmıştır.

5.3.3. XRF (X-Işınları Floresans Spektroskopisi)

Katalizörlerin ağırlıkça bileşen oranları Rigaku ZSX model bir XRF cihazı ile belirlenmiştir.

5.3.4. BET (Brunauer, Emmett ve Teller)

BET yüzey alanı verileri için örnekler ölçüm öncesi 3 saat 300°C’de gaz uzaklaştırma işlemine tabi tutulmuş daha sonra adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Micromeritics ASAP 2020 model analizörü ile kaydedilmiştir. Spesifik yüzey alanı sonuçları azot adsorpsiyon izotermi çok noktalı BET analizine dayanarak, gözenek hacmi ve büyüklüğü BJH metodu ile hesaplanmıştır.

5.3.5. TGA (Termogravimetrik analiz)

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak katalizördeki ağırlık kaybı Netzsch STA 409 PG model bir TGA cihazı ile belirlenmiştir. TGA ölçümleri azot akışı altında 10°C/dk ısıtma hızı ile 900 °C sıcaklığa kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir.

5.3.6. SEM (Taramalı elektron mikroskobu)

Katalizörlerin yüksek oranda büyütülmüş yüzey görüntüleri Regulus 8230 model taramalı elektron mikroskobu ile alınmıştır. Ölçümler 20 kV'da 15 WD 'de 10-6 torr vakum altında farklı büyütme oranlarında incelenmiştir. SEM'e bağlı enerji dağılımlı X-Ray spektroskopisi (EDX) ile yüzeyin kimyasal bileşimi, homojenliği, dağılımı ve metal türlerinin ortalama boyutu belirlenmiştir.

5.3.7. FT-IR (Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi)

Kimyasal bağların titreşim özellikleri ve buna bağlı olarak kimyasal fonksiyonel grup tespiti Thermo Science Nicolet IS10 FT-IR cihazı ile belirlenmiştir. Analizler 64 tarama ve 4 cm⁻¹ çözünürlükle 400-4000 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir.

5.3.8. Aktivite analizleri

Mikroaktivite reaktörü, katalizörün aktivitesinin ve seçiciliğin belirlenmesi için bilgisayar ile kontrol sağlanan katalitik reaktör sistemidir. Otomatik bilgisayar kontrolü sayesinde, bir dizi deney programlama sağlanmakta, en yüksek tekrarlanabilirlik ve doğruluk derecesinde sonuçlar elde edilmektedir. Buhar reforminginde kullanılan programa ait örnek program Şekil 5.3'de gösterilmektedir.

RUNNING

EXPERIMENTS

Experiment Name

20190104113318

Experiment Time

04:11:21

Session Number

5

Session Time

02:04:18

Remaining Time

17:55:42

PAUSE

STOP

DVIEWER

SETTINGS

SET CONFIG

ULEV CAL

	Session 1	Session 2	Session 3	Session 4	Session 5	Session 6	Session 7	Session 8	Session 9
NAME	Startup	Heating	Reduction	Cool down	Reaction	Stop gas	Cooldown	Flush separator	Stop
SESSION TIME (min)	1	78	30	90	1200	45	45	30	1
NEXT SESSION	2	3	4	5	6	7	8	9	END
H2 SP	0	30	30	0			0		0
N2 SP	0			30	30		100		0
H2 RESET	0								0
N2 RESET	0								0
FIO9 RESET	0								0
FIC07-ETOH SP	0				0.029	0			0
FIC07-ETOH RUN	0				1	0			0
FIC07-ETOH RESET	0								0
FIC08 SP	0				0.054	0			0
FIC08 RUN	0				1	0			0
FIC08 RESET	0								0
GCO1 ON	0				1	0			0
TIC01 SP	0	800	800	600		0			0
TIC01 RP	0	10		20					0
TIC01 MD	0								0
TIC01 MV1	0								0
TIC02 SP	0	150	150			25			20
TIC02 MD	0								0
TIC02 MV1	0								0
TIC03 SP	0	10	10					0	0
TIC03 ON	0	1	1					0	0
TIC03 C/H	0	1	1						0
TIC03 MD	0								0
TIC03 MV1	0								0
TIC04 SP	0								0
TIC04 MD	0								0
TIC04 MV1	0								0
TIC07 SP	0	90	90					0	0
TIC07 MD	0								0
TIC08 SP	0								0
TIC07 MV1	0								0
TIC08 MD	0								0

<

CONDITION 1

CONDITION 1

CONDITION 1

Şekil 5.3. Proses aşamalarının yazılım görüntüsü

Reaktör ünitesinde, gaz beslemesi için üç adet MFC (kütle akış kontrolörü), sıvı beslemesi için 2 adet besleme tankı ve 2 adet HPLC pompa, gaz karıştırma ünitesi, 9 mm 'lik iç çapa sahip reaktör ve yüksek sıcaklıklarda çalışma sağlayabilen fırın, sıvı/gaz ayırıcı ve gaz ürün kütleli akış ölçer (MFM) mevcuttur. Reaktör çıkışında ürünler yüksek basınçlı sıvı/gaz ayırıcıya gelmekte ve sıvıların düşük sıcaklıkta yoğunlaşması sağlanmaktadır. Gaz sıvı ayırıcıda sıvılar alt kısımda toplanırken, gaz ürün karışımı ayırıcının üst kısmında bulunan çıkıştan kütle akış ölçerden geçerek gaz analiz cihazına (mikro gaz kromatografi cihazı) gönderilerek online olarak analiz gerçekleştirilir. Reaktörün gösterimi Şekil 5.4'de verilmektedir.



Şekil 5.4. Mikroaktivite reaktör sistemi

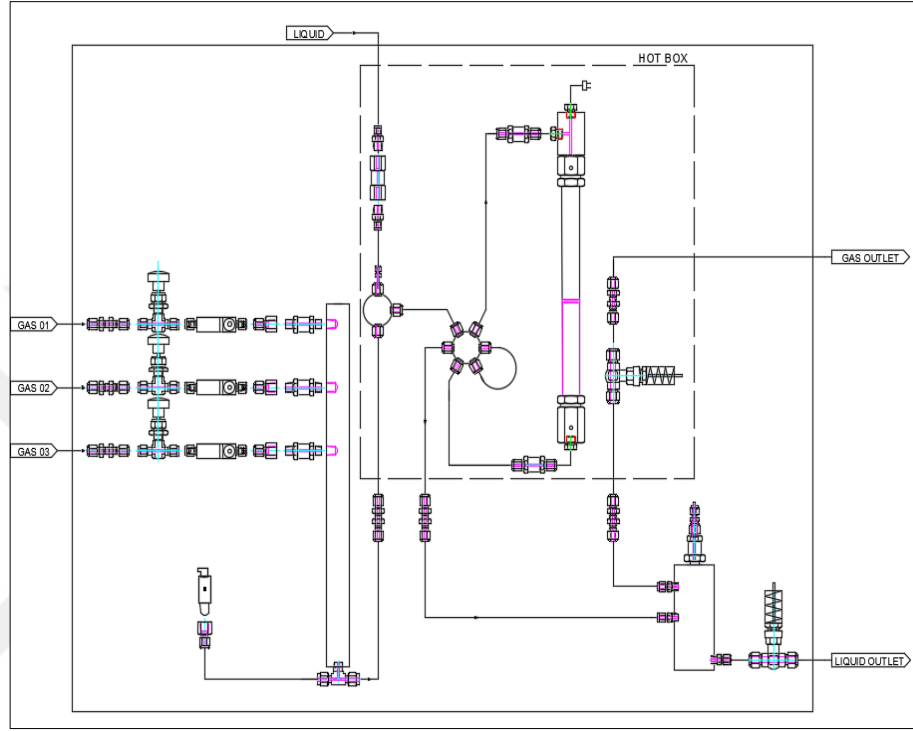
Reaktörün sahip olduğu donanım özellikleri Çizelge 5.2’de verilmektedir.

Çizelge 5.2. Reaktör donanım ve özellikleri

EKİPMAN	ÖZELLİK
HPLC Pompa	Max 400 bar 0,02 -5 mL/dk akış hızı
Besleme tankı	600 mL, SS316
Buharlaştırıcı	50-450°C
Fırın	1120 max sıcaklık
Reaktör	9,1 mm iç çap 800°C @ 100 bar, 1200°C @ 1 bar
Kütle Akış Kontroller	1000dk max akış hızı

5.3.9. Katalitik etanol buhar reforming parametreleri

Katalizörlerin aktiveleri, sabit yataklı sürekli akışlı kuartz reaktörde (PID Eng & Tech Micro Efficiency) atmosferik basınç altında etanolün buhar reforming ile test edilmiştir. Prosesin şematik gösterimi Şekil 5.5'te verilmektedir.



Şekil 5.5. Proses şematik gösterimi

Deneylerde, 0,1 g katalizör 1: 25 oranında SiC ile karıştırılarak reaktöre beslenmiş ve reaktör ısı kayıplarını önlemek amacı ile izole edilen fırın içine yerleştirilmiştir. Sentezlenmiş katalizörler aktivite testlerinden önce, 10°C/dakika ısıtma hızı ile 800°C ulaşıldıktan sonra yarım saat boyunca 30 mL/dk hidrojen akışı altında indirgenmiştir.

İndirgeme sonrasında buhar: karbon oranına bağlı olarak hesaplanan akış hızlarında su ve etanol HPLC pompa aracılığı ile sisteme beslenmiştir. Sıcaklık, LHSV ve buhar: karbon molar oranı parametrik olarak çalışılmıştır. Reaksiyonlar ortalama 12 analiz boyunca devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler gaz-sıvı ayırıcıya gönderilmiş, 10°C’de yoğunlaştırılarak gaz ve sıvı ürünler ayrılmıştır. Gaz ürün periyodik olarak (10 dakika) online mikro gaz kromatografi cihazı ile analiz edilmiştir.

Etanolün buhar reforminginde uygun reaksiyon koşullarını belirlemek için katalizörlerin aktivite çalışmaları farklı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. Çeşitli parametrelerin (Çizelge 5.3) katalitik aktivite, hidrojen üretimi ve ürün dağılımına etkisi incelenmiştir. Parametrik çalışmalarda ağırlıkça %10 nikel %5 kobalt yüklemesi olan Ni-Co/Al₂O₃ katalizörü kullanılmıştır. Parametrik çalışmalar;

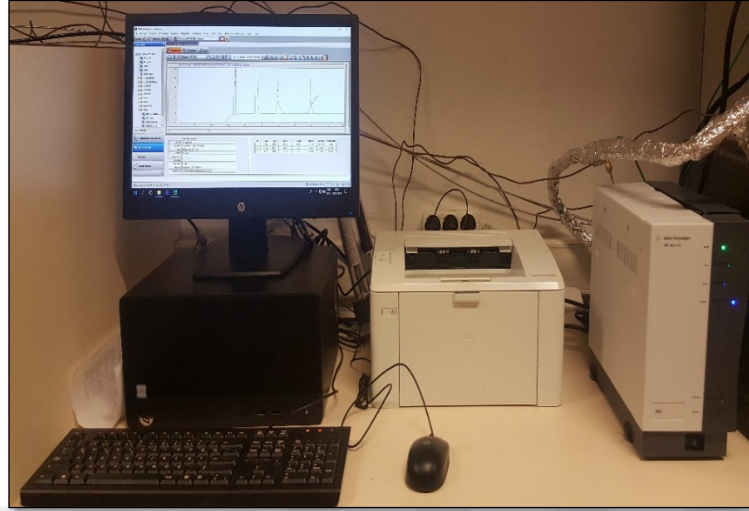
- Katalizörlerin aktivite çalışmaları 600°C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV ve 3:1 S:C molar oranı sabit tutularak gerçekleştirilmiş ve en iyi katalizör tipi ve yükleme oranı belirlenmiştir.
- Sıcaklık parametrik çalışması için deneyler, 300-600°C aralığında sabit 9:1 buhar: karbon molar oranı, 0,05 LHSV değeri ve 0,1 g katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.
- LHSV için çalışmalar 0,03-0,05 L/g_{kat}.sa aralığında gerçekleştirilmiştir.
- Buhar: karbon molar oran denemeleri 3:1 ila 12:1 aralığında 600°C reaksiyon sıcaklığında, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV değerinde ve 0,1 g katalizör kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 5.3. Katalitik biyoetanol buhar reforming çalışma parametreleri

Parametre	Çalışma Koşulları			
	S:C Molar Oran	LHSV (L/g.sa)at	Sıcaklık (°C)	Katalizör Miktarı (g)
Sıcaklık (°C)	9:1	0,05	300-600°C	0,1
S:C Molar Oran	3:1-12:1	0,05	600	0,1
LHSV (L/g _{kat} .sa)	9:1	0,03-0,07	600	0,1

5.4. Gaz Ürünün Kompozisyon Analizi

Etanolün buhar reformingi sonucu elde edilen gaz ürün karışımının kompozisyonu (%mol/mol) Agilent 490 Micro GC cihazı (Şekil 5.6) ile on dakikalık periyotlar ile online olarak analiz edilerek belirlenmiştir.



Şekil 5.6. Mikro gaz kromatografi cihazı

Gaz ürünlerin tespiti termal iletkenlik dedektörü ile sağlanmıştır, bunun yanı sıra cihazda iki farklı modül bulunmakta gaz karışımının içerdiği H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 bileşenlerinin varlığı incelenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak her iki modülde de argon kullanılmıştır. Birinci modülde CH_4 , CO ve H_2 gazları ayrılırken, ikinci modülde CO_2 , etilen, etan, propilen ve propan gazları tayin edilmektedir. Analiz koşulları Çizelge 5.4’de verilmektedir. Gaz ürünün bileşimi kalibrasyon gaz karışımına bağlı olarak belirlenmiştir. Gaz ürünün ısı değerleri ise otomatik hesaplanmıştır.

Çizelge 5.4. μ -GC analiz koşulları

SİSTEM	490 Micro GC	
Modül	A	B
Kolon	5mPBQ+10m MS5A	10m PPQ
Taşıyıcı gaz	Argon	Argon
Kolon basıncı (psi)	28	20
Enjeksiyon sıcaklığı ($^{\circ}C$)	90	90
Kolon sıcaklık programı ($^{\circ}C$)	90	70
Tanımlanan gazlar	H_2 , CH_4 , CO	CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8

5.5. Dönüşüm, Seçicilik, Verim ve LHSV, S:C oranı Hesaplamaları

5.5.1. Etanol dönüşümü

Etanol dönüşümü (X_{EtOH}), sisteme beslenen etanolün gaz ürünlere dönüşüm oranıdır. Dönüşümü hesaplamak için kullanılan genel formül Eşitlik 5.1’de verilmektedir [44, 100, 9, 101].

$$X_{EtOH} = \frac{n_{iEtOH} - n_{fEtOH}}{n_{iEtOH}} \quad (5.1)$$

Burada;

n_{iEtOH} : etanol besleme miktarı (mol)

n_{fEtOH} : ürün içerisindeki reaksiyona girmeyen etanol miktarı (mol)

5.5.2. Hidrojen verimi

Hesaplamalar mikro gaz kromatografi cihazından alınan veriler ile yapılmıştır. Buna bağlı olarak hidrojen verimi (Eşitlik 5.2) ürünlerdeki hidrojen miktarının reaktöre beslenen etanol miktarına oranı olarak hesaplanır [53, 7, 88, 100].

$$Y_{H_2} = \frac{n_{H_2ÜRÜN}}{n_{ETOH BESLEME}} \quad (5.2)$$

Burada;

Y_{H_2} : Hidrojen verimi (%)

$n_{H_2ÜRÜN}$: Gaz ürünlerdeki hidrojen miktarı (mol)

$n_{ETOH BESLEME}$: Sisteme beslenen etanol (mol)

5.5.3. Seçicilik

Katalizörlerin hidrojen karşı seçiciliği (5.3), üretilen hidrojenin miktarı gaz ürün içerisindeki toplam hidrojen miktarının fonksiyonu olarak hesaplanmıştır [4, 84, 101].

$$S_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{\sum n_{H_2}} * 100 \quad (5.3)$$

Burada;

S_{H_2} : Hidrojen seçiciliği

n_{H_2} : Gaz ürünlerdeki hidrojen miktarı (mol)

$\sum n_{H_2}$: Gaz Üründeki toplam hidrojen miktarı (mol)

CO, CH₄ ve CO₂ seçiciliği ise, Eşitlik 5.4'te gösterildiği gibi üretilen karbon monoksit, metan ve karbondioksitin üründeki karbon miktarının fraksiyonu olarak hesaplanmıştır [10, 101].

$$S_i = \frac{n_i}{\sum n_c} * 100 \quad (5.4)$$

Burada;

S_i : Ürün seçiciliği

n_i : Gaz üründeki istenen ürün miktarı (mol)

$\sum n_c$: Gaz üründeki toplam karbon miktarı (mol)

5.5.4. Birim katalizör başına sistemden geçen sıvı akış hızı

Birim katalizör başına sistemden geçen sıvı akış hızı (LHSV) katalizörün aktivitesini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle, katalitik performans üzerindeki etkisini incelemek amacı ile farklı LHSV değerleri kullanılmış, hesaplamalar gram katalizör başına saate beslenen sıvı akış hızı olarak yapılmıştır. LHSV değeri Eşitlik 5.5'deki gibi hesaplanmıştır [95].

$$LHSV = \frac{\text{Toplam besleme akış hızı (L.s}^{-1}\text{)}}{\text{Katalizör miktarı (g)}} \quad (5.5)$$

5.5.5. S:C molar oranı

Reaktöre beslenen su ve etanol miktarı S:C molar oranına bağlı olarak hesaplanmıştır. Eşitlik 5.6'da verildiği gibi buhar karbon oranı suyun akış hızının etanolün akış hızının iki katına oranı olarak hesaplanmıştır. Eşitlikteki katsayı etanolde bulunan karbon sayısını ifade etmektedir [102].

$$\frac{S}{C} = \frac{H_2O \text{ (mol/dk)}}{2 * EtOH \text{ (mol/dk)}} \quad (5.6)$$

6. SONUÇLAR

6.1. Katalizör Karakterizasyonu

Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonları XRD, XRF, SEM, FT-IR, TGA, BET analiz teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Analizler kalsine edilmiş katalizör ile gerçekleştirilmiştir.

6.1.1. XRF analizleri

Sentezlenen katalizörlerin kimyasal kompozisyonunu belirlemek amacı ile elemental analizi XRF analizleri gerçekleştirilmiştir. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ ve farklı aktif metal yükleme oranlarına sahip Ni-Co/Al₂O₃ katalizörlerine ait XRF sonuçları Çizelge 6.1’de verilmektedir.

Çizelge 6.1. Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ni-Co/Al₂O₃ katalizör XRF sonuçları

Katalizör Tipi	Yüklenmek istenen miktar	NiO (%a/a)	Co ₂ O ₃ (%a/a)	Al ₂ O ₃ (%a/a)
Ni /Al ₂ O ₃	15/85	19,59	---	79,82
Co/Al ₂ O ₃	15/85	---	18,19	81,03
Ni-Co/Al ₂ O ₃	5/10/85	6,71	12,72	78,80
	7,5/7,5/85	9,34	9,56	78,81
	10/5/85	13,15	6,52	78,79

Çizelge 6.2’de emdirme yöntemi ile sentezlenen farklı kobalt yükleme oranlarına sahip Co/ZnO katalizörlerinin kütlece bileşimleri verilmektedir.

Çizelge 6.2. Co/ZnO katalizör XRF sonuçları

Katalizör Tipi	Yüklenmek istenen miktarlar	CoO (%a/a)	ZnO (%a/a)
Co/ZnO	5/95	7,35	90,31
	10/90	13,82	83,14
	20/80	26,03	70,49
	30/70	37,71	58,83

Birlikte emdirme ve çöktürme yöntemleri ile sentezlenen Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörlerine ait XRF sonuçları Çizelge 6.3’de verilmektedir.

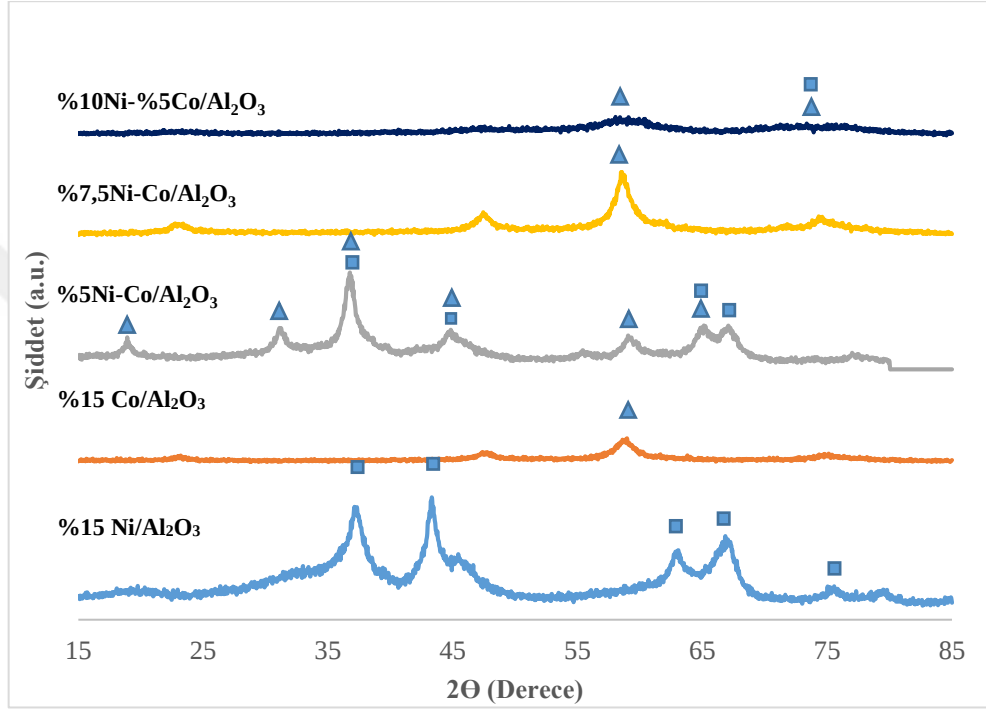
Çizelge 6.3. Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizör XRF sonuçları

Katalizör Tipi	Yüklenmek istenen miktarlar	NiO (%a/a)	CeO ₂ (%a/a)	ZrO ₂ (%a/a)
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	15/40/45	19,16	41,53	36,09
	15/50/35	18,89	48,61	28,66
	15/60/25	18,85	55,03	22,03
	15/70/15	19,03	61,26	15,90

Çizelge 6.1, 6.2 ve 6.3’de görüldüğü gibi, XRF sonuçlarından elde edilen ağırlık oranları, yüklenmek istenen değerlere oldukça yakındır. Yükleme hesaplamaları metalik Ni ve Co’a dayanırken, XRF sonuçları oksit formunda verildiğinden hesaplanan değerlerden daha yüksek olması olası bir durumdur. Destek materyal oranlarında görülen bazı sapmaların katalizörlerde kullanılan başlangıç materyallerindeki safsızlıklardan ve deneysel hatalardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

6.1.2. XRD analizleri

Katalizörlerin kristal yapısını belirlemek amacı ile XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ ve farklı aktif metal yükleme oranlarına sahip Ni-Co/Al₂O₃ katalizörlerine ait XRD kırınım desenleri Şekil 6.1’de verilmektedir.



Şekil 6.1. Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ni-Co/Al₂O₃ tipi katalizörlerin XRD kırınım desenleri
(■: NiO, ▲: Co₃O₄)

Şekil 6.1’de görüldüğü gibi, XRD kırınım desenlerinde $2\theta = 37,0, 43,4, 62,8, 64,9, 67,2$ ve $77,1^\circ$ ’deki karakteristik pikler NiO formunu göstermektedir. $2\theta = 19,0, 31,2, 36,8, 44,9, 59,0, 64,9$ ve $77,1^\circ$ ’deki pikler ise Co₃O₄ fazını temsil etmektedir. Kobaltın Co₃O₄ formunda olması Co²⁺ iyonlarının kolay oksidasyonundan ve CO’ya kıyasla daha yüksek termodinamik kararlılığa sahip olmasından kaynaklanmaktadır [103].

Ayrıca, NiO ve Co₃O₄’ün oksitlerin kırınım dorukları çok yakın 2θ değerlerine ve yoğunluklara sahiptir, bu yüzden oksitleri tam olarak tanımlamak mümkün değildir. Alüminyum oksitler ise, kalsinasyon sıcaklığında amorf olduklarından şiddetli pikler vermemektedir [104].

Co/Al₂O₃ kırınım desenine bakıldığında Co₃O₄ ilişkin çok belirgin pikler gözlenmemektedir, bu da destek materyalinde yüksek oranda dağılmış kobalt oksit veya kompozit oluşturmak için destek ile etkileşime giren kobalt olduğunu göstermektedir.

Nikel fazın NiO'ya atfedilen net kırınım dorukları, sadece yüksek Ni içeriğine sahip Ni/Al₂O₃ katalizöründe görülmüştür.

Ni-Co bimetallik katalizörler için, bimetallik katalizörlerin kırınım tepe noktaları, monometallik katalizörlerle karşılaştırıldığında nispeten daha geniş ve zayıf olduğu görülmüştür, bu amorf yapı ile açıklanmaktadır.

Ni-Co/Al₂O₃ katalizörlerinde kobalt miktarı artıp ve nikel miktarı azaldıkça, 19,0 ve 31,2°'de Co₃O₄ fazına ait yeni zirveler ortaya çıkmıştır. Katalizörün Co içeriğinin azalması ile %10Ni-%5Co/Al₂O₃ katalizöründe daha geniş ve daha düşük şiddetli pikler elde edilmiştir. Bu durum destek üzerinde yüksek metal dağılımı olduğunu göstermektedir [86].

Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ ve Ni-Co/Al₂O₃ katalizörlerin ortalama kristal boyutları Debye Scherrer eşitliği (3.4) kullanılarak hesaplanmış olup Çizelge 6.4'de verilmektedir.

Çizelge 6.4. Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ni-Co/Al₂O₃ tipi katalizörlerin ortalama kristal boyutları

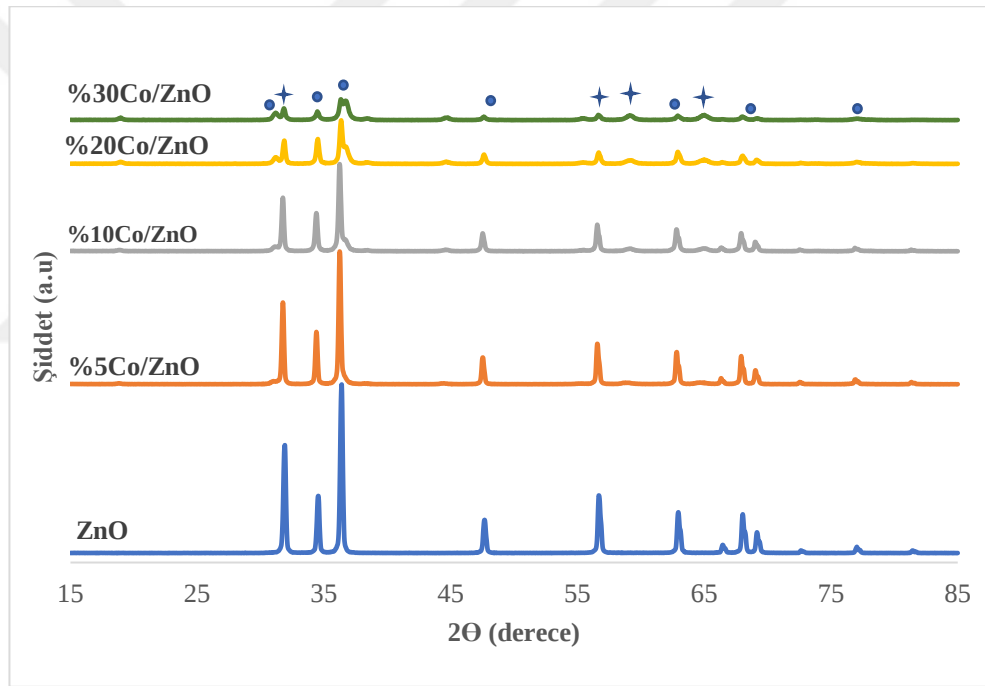
Katalizör Tipi	Yükleme miktarı (%)	Ortalama Kristal Boyutu (nm)
Ni/Al ₂ O ₃	15/85	1,21
Co/Al ₂ O ₃	15/85	1,48
Ni-Co/Al ₂ O ₃	5/10/85	1,49
	7,5/7,5/85	0,83
	10/5/85	0,45

Yüksek metal kristal boyutu, aktif metal dağılımını ve katalitik performansı azaltmaktadır. Çizelge 6.4'de görüldüğü gibi katalizörlerin aktif metal yükleme oranlarındaki farklılıklar ortalama kristal boyutunu etkilemektedir. Katalizörlerin ortalama metal kristal boyutları 1,21 ile 0,45 nm arasında değişmektedir. Monometallik

katalizörler olan Ni/Al₂O₃ katalizörünün kristal boyutu 1,21 nm iken Co/Al₂O₃ katalizöründe bu değer 1,48 nm'dir.

Metal kristal boyutu, bimetalik katalizörlerde aktif metal yükleme oranındaki farklılıklar ile ciddi değişiklikler göstermektedir. %5Ni-10Co/Al₂O₃ katalizöründe ortalama kristal boyutu 1,49 nm iken nikel oranının artıp kobalt oranının azalması ile kristal boyutu giderek azalmıştır. %10Ni-%5Co/Al₂O₃ katalizörü ile en küçük değeri olan 0,45 nm değerine ulaşmış ve yüzde yetmişe yakın bir boyut değişimi gözlenmiştir.

Şekil 6.2'de emdirme yöntemi ile sentezlenen farklı kobalt yükleme oranlarına sahip Co/ZnO katalizörleri kalsine edildikten sonra gerçekleştirilmiş olan XRD analizleri verilmiştir.



Şekil 6.2. Co/ZnO tipi katalizörlerin XRD kırınım desenleri (+ : CoO, • : ZnO)

Co/ZnO katalizörlerinin XRD kırınım desenine (Şekil 6.2) bakıldığında Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ni-Co/Al₂O₃ katalizörlerine göre keskin ve şiddetli pikler görülmesi, Co/ZnO katalizörlerinin kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Kristal yapıdaki ZnO karakteristik pikleri 2θ= 30,8, 33,5, 36,3, 46,6, 62,9, 67,9, 69,1, 76,9° değerlerinde, Co₃O₄ karakteristik pikleri 2θ= 31,1, 55,4, 59,1 ve 64,9°'de görülmektedir. Katalizörlerde kobalt oranı arttıkça daha düşük şiddetli pikler elde

edilmiştir. Bu durum kristal yapıdaki çinko oksit miktarının azalmasına bağlı olarak daha az kristal hale gelmesi ile açıklanabilir.

Co/ZnO katalizörlerin ortalama kristal boyutları Çizelge 6.5’de verilmektedir.

Çizelge 6.5. Co/ZnO tipi katalizörlerin ortalama kristal boyutları

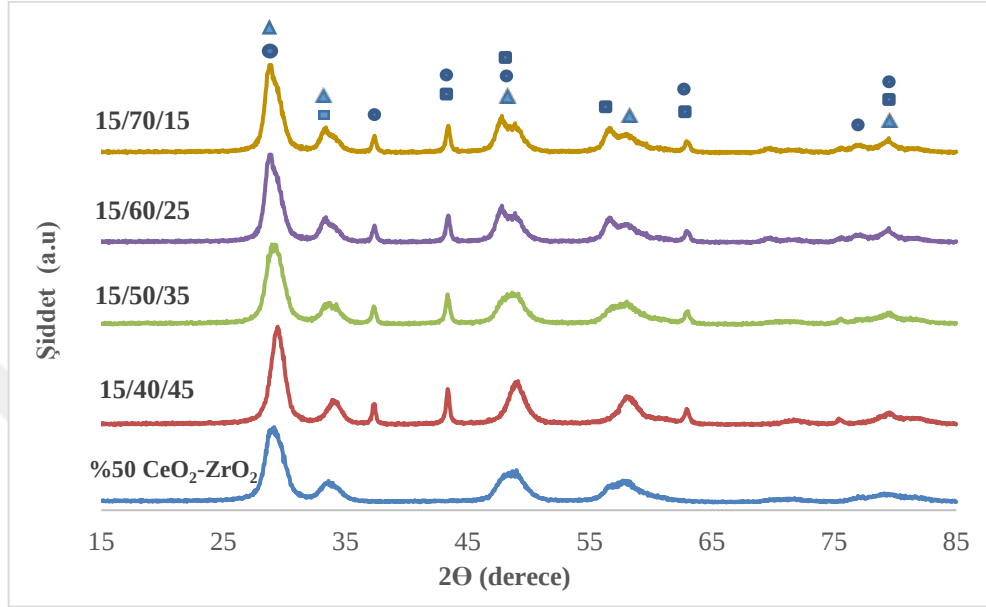
Katalizör Tipi	Yükleme miktarı	Ortalama Kristal Boyutu
	(%)	(nm)
ZnO	-	7,52
Co/ZnO	5/95	8,84
	10/90	8,10
	20/80	4,86
	30/70	3,67

Çizelge 6.5’de Co/Zno katalizörlerin kristal boyutunda kobalt yükleme oranının önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Co/Zno katalizörlerin ortalama kristal boyutu 8,84-3,67 nm arasında değişmektedir. ZnO destek materyalinin ortalama kristal boyutu 7,52 nm iken ağırlıkça %5 kobalt yüklemesi ile bu değer 8,84 nm’ye yükselmiştir.

Genel olarak bu durum, desteğin metal fazlarına güçlü bir şekilde bağlanması, fazları kararlı hale getirirken zayıf bağlanmış metal fazlar çarpışıp daha büyük kristaller oluşturarak birikme eğilimi göstermesinden kaynaklanabilir. Bu, kristal dağılımı ve metal içeriği arasındaki ilişkinin bir nedeni olabilir, ancak metal dağılımı etkileyen faktörleri açıklamak çoğu zaman zordur. Katalizörün yüzeyinde daha büyük parçacıkların varlığı, katalizör aktivitesini etkileyen katalizörde karbon oluşumuna neden olduğu için elverişli değildir [9].

Kobalt yükleme oranı arttıkça kristal boyutunda düşüş gözlenmiştir. Ağırlıkça %10 kobalt yüklemesi ile 8,10 nm olan kristal boyutu, %20 kobalt yüklemesi ile 4,86 nm’ye ve %30 kobalt yüklemesi ile 3,67 nm olan en küçük değerine ulaşmıştır. Sonuç olarak, yüzde yirmi aktif metal artışı ile katalizörlerin kristal boyutunda yüzde altmışa varan düşüş elde edilmiştir.

Birlikte emdirme ve çöktürme yöntemleri ile sentezlenen Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörlerine ait XRD desenleri farklı yükleme oranlarına bağlı olarak Şekil 6.3’de verilmektedir.



Şekil 6.3. Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin XRD kırınım desenleri (▲: CeO₂, ●: NiO, ■: ZrO₂)

Şekil 6.3’te verilen katalizörlerin XRD kırınım desenlerine bakıldığında NiO karakteristik pikleri $2\theta = 28,6, 37,3, 43,3, 48,9, 62,9, 75,4^\circ, 79,4^\circ$ ’de görülmektedir. CeO₂ karakteristik pikleri $2\theta = 28,6, 48,9, 58,2, 79,4^\circ$ ’de ve ZrO₂ karakteristik pikleri ise $2\theta = 43,3, 48,9, 56,17, 62,9$ ve $79,4^\circ$ ’de görülmektedir.

Kırınım tepeleri ZrO₂ içeriğindeki artış ile daha yüksek teta değerlerine kaymaktadır bunun zirkonyum katyonu ile seryum katyonunun yer değiştirmesiyle kafes yapının büzülmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [6]. Aynı şekilde en yüksek CeO₂ yüklemesine sahip katalizörün XRD kırınım deseninde ana pikin tepe noktasının daha küçük 2θ değerlerine kaydığı görülmektedir. Bu zirkonya yüzeyinin seryum oksit türleri ile zenginleştirilmesinin bir göstergesidir [105].

Bunun yanı sıra, ağırlıkça %35 ZrO₂’nin ile zenginleştirilmiş katalizörün kırınım deseninde pik yoğunluğunda azalma ve kırınım doruklarında genişleme görülmektedir. Bu bulgu kristal yapının azalmasının yanı sıra desteğin partikül büyüklüğünde azalma ile ilişkilendirilmiştir [106].

Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin kristal boyutları Çizelge 6.6’da verilmektedir.

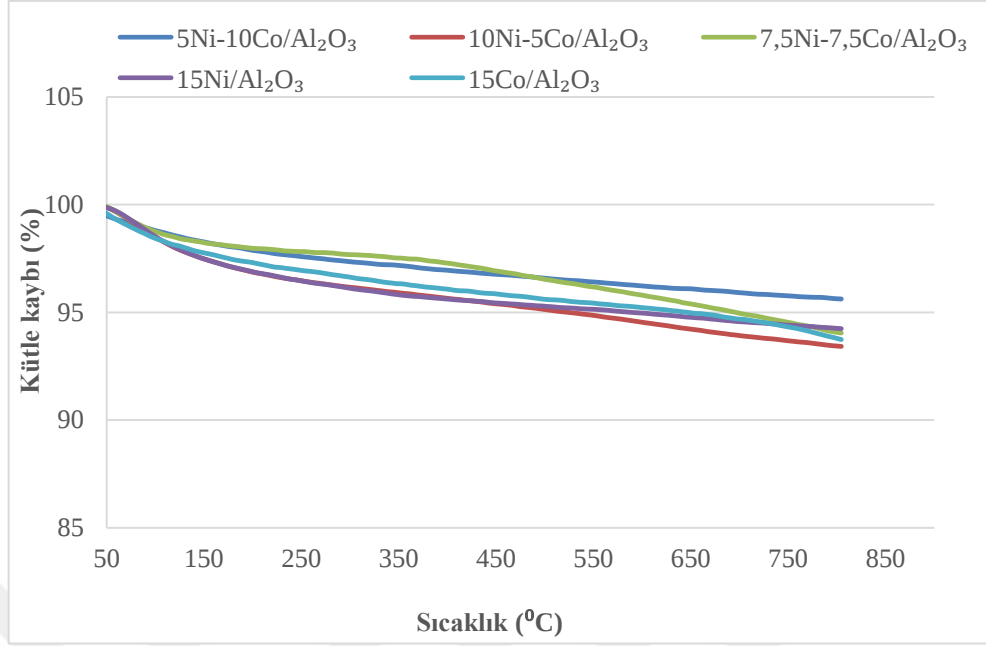
Çizelge 6.6. *Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin ortalama kristal boyutları*

Katalizör Tipi	Yükleme miktarı	Ortalama Kristal Boyutu
	(%)	(nm)
CeO ₂ -ZrO ₂	50/50	0,83
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	15/40/45	1,09
	15/50/35	0,90
	15/60/25	1,00
	15/70/15	1,28

Çizelge 6.6’da zirkonyum içeriğinin ağırlıkça %35’e kadar çıkarılması ile ortalama kristal boyutunun azaldığı görülmektedir. Zirkonyum miktarının %15’den %35’e çıkarıldığında ortalama kristal boyutu 1,28 nm’den 0,90 nm’ye düşmüştür. Ancak bu değer %45’e yükseltiğinde kristal boyutunda artış görülmüş ve 1,09 nm değerine ulaşmıştır.

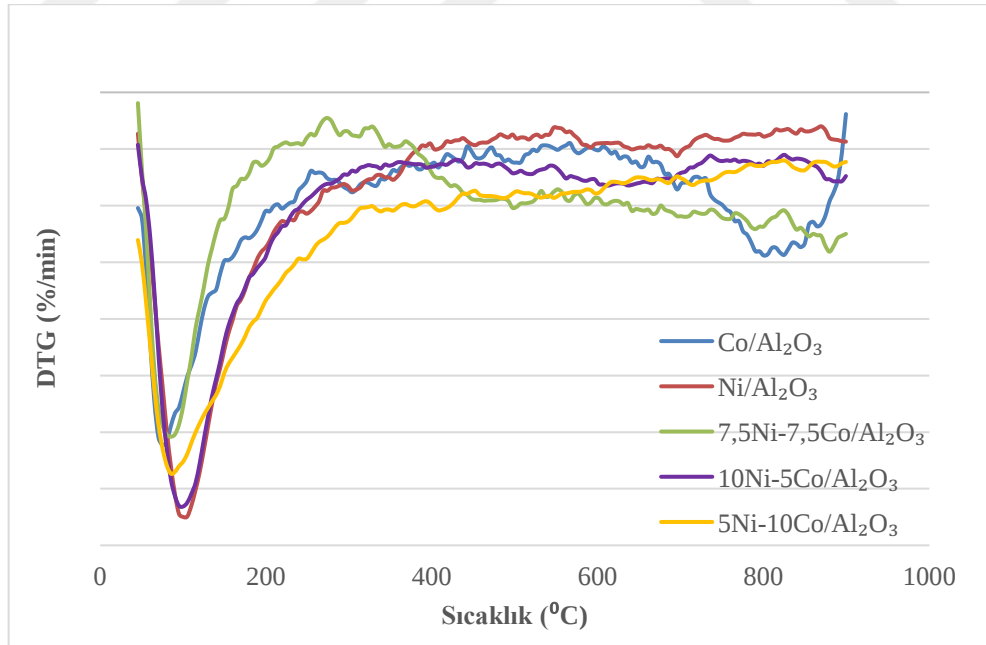
6.1.3. TGA analizleri

Katalizörlerin termal stabilitesini ve davranışlarını incelemek amacı ile TGA/DTG analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.4’de Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ni-Co/Al₂O₃ katalizörlerin TGA analizleri verilmektedir.



Şekil 6.4. Ni/Al_2O_3 , Co/Al_2O_3 , $Ni-Co/Al_2O_3$ tipi katalizörlerin TGA grafikleri

Ni/Al_2O_3 , Co/Al_2O_3 , $Ni-Co/Al_2O_3$ katalizörlerinin DTG analizleri Şekil 6.5’de verilmektedir.



Şekil 6.5. Ni/Al_2O_3 , Co/Al_2O_3 , $Ni-Co/Al_2O_3$ tipi katalizörlerin DTG grafikleri

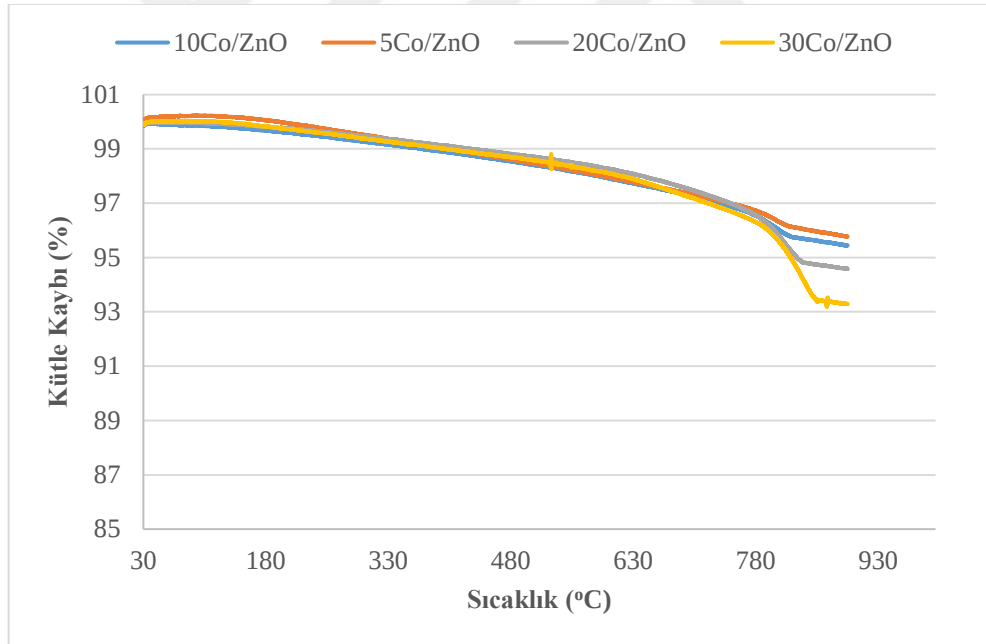
Şekil 6.4 ve 6.5’de görüldüğü gibi, tüm katalizörler benzer TGA ve DTG profilleri sergilemektedir. Her katalizörde üç farklı ağırlık kaybı aşaması vardır. Katalizör için ağırlık kaybı genel olarak yaklaşık %6-7’dir. 300°C’ye kadar görülen ilk keskin

endotermik pik suyun uzaklaştırılması ile meydana gelen kütle kayıplarından kaynaklanmaktadır. Bu su yüzeyde tutulan su ve başlatıcı materyali olarak kullanılan metal nitratların içermiş olduğu hidratlardan kaynaklanmaktadır. TGA grafiklerine bakıldığında nikel oranı yüksek olan katalizörler diğer katalizörlere kıyasla, nitratların aktif olarak termal ayrışmaya katıldığını gösteren daha yoğun bir su kaybına sahiptir.

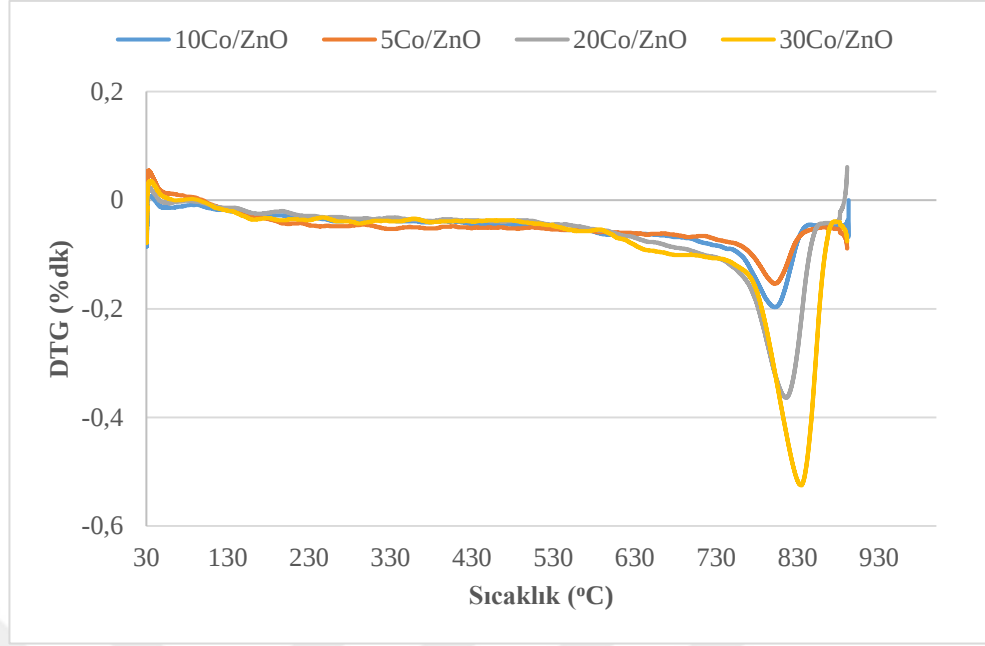
Yaklaşık 300°C'den sonra görülen kütle kaybı aşaması, metal hidroksitlerin metal oksitlere dönüştürülmesine bağlanmıştır. 600°C'den sonra, katalizörlerin ağırlığında kayda değer bir değişiklik olmamakta, bu nedenle katalizör numuneleri için TGA profilleri, 600°C'lik bir kalsinasyon sıcaklığının yeterli olduğunu gösterir [108].

800°C'den sonra görülen endotermik pik ise oksit formunda bulunan metallerin aktif metal formuna geçmesinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 6.6 ve 6.7'de emdirme yöntemi ile sentezlenen farklı kobalt yükleme oranlarına sahip Co/ZnO katalizörlerinin TGA ve DTG verileri verilmektedir.



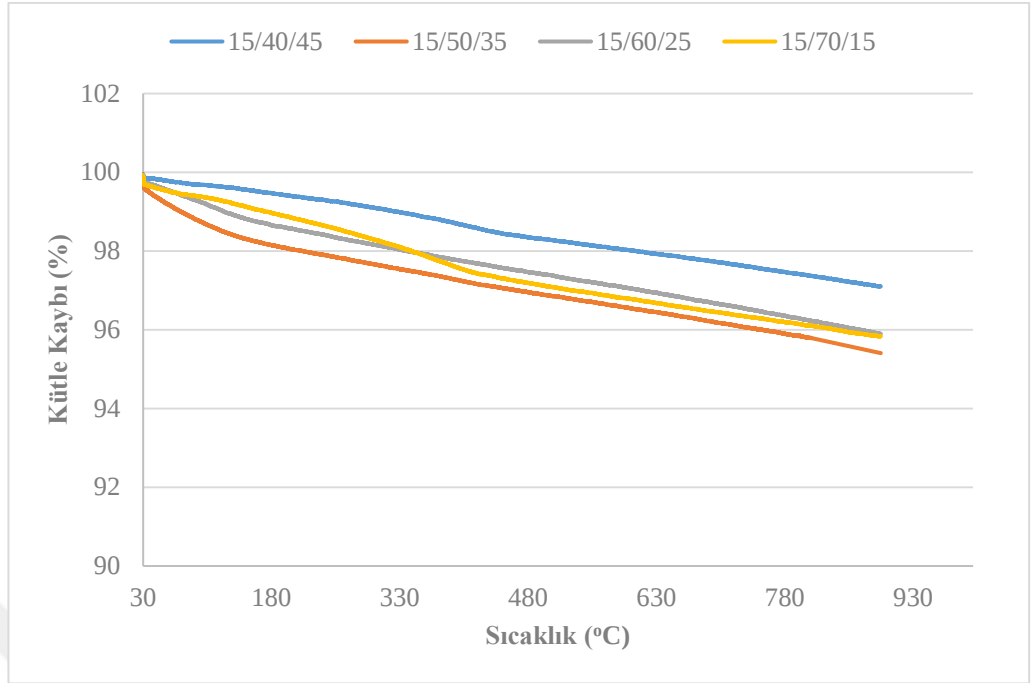
Şekil 6.6. Co/ZnO tipi katalizörlerin TGA grafikleri



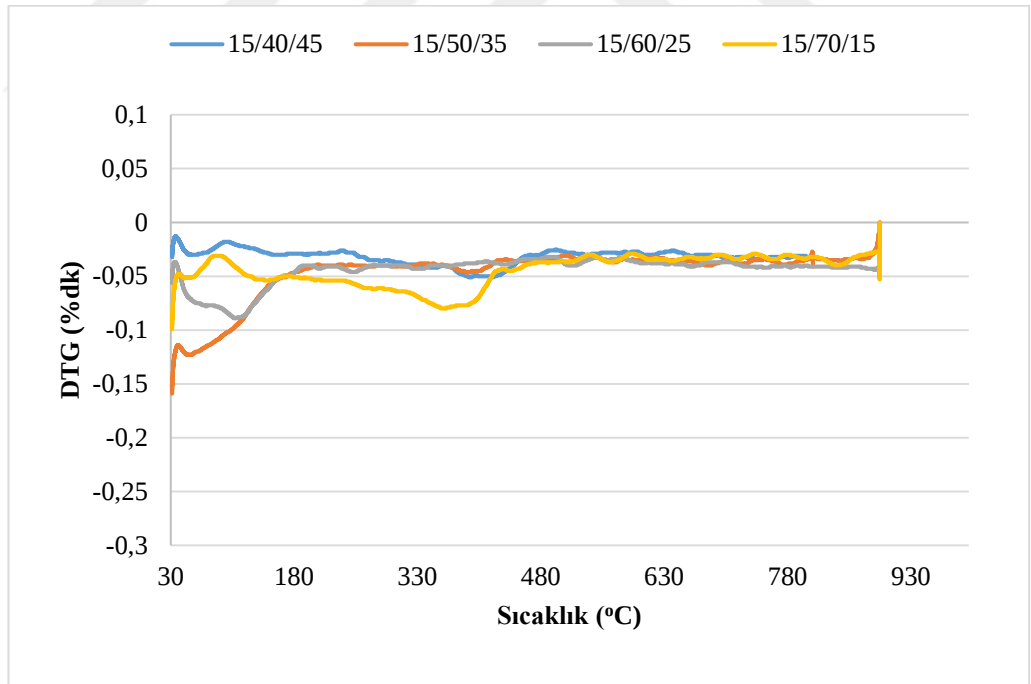
Şekil 6.7. Co/ZnO tipi katalizörlerin DTG grafikleri

Şekil 6.6 ve 6.7’de görüldüğü gibi Co/ZnO katalizörlerinin 700°C’ye kadar yaklaşık kütle kaybı sadece yüzde üçtür bu da katalizörlerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. 135-200°C aralığında gerçekleşen düşük kütle kaybı genellikle ara yüzdeki suyun giderilmesi ile ilişkilidir [109]. Kullanılan ısınma hızına bağlı olarak ayrıştırma ve dehidrasyon kaynaklı kütle kayıpları neredeyse doğrusal olarak 700°C’ye kadar uzanır, bu yüzden birbirinden ayırt etmek zordur [110]. 800°C’den sonra görülen endotermik pik katalizörün indirgenme ile aktif metal formuna geçmesi ile ilişkilendirilmektedir. Pik şiddetlerindeki değişim metal yüklemesi ile ilişkilidir.

Şekil 6.8 ve 6.9’da Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin TGA ve DTG analiz sonuçları verilmektedir.



Şekil 6.8. Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin TGA analiz grafikleri



Şekil 6.9. Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin DTG analiz grafikleri

Şekil 6.8 ve 6.9’da görüldüğü gibi kalsine edilmiş katalizörlerin TGA profilleri birbirine çok yakındır ve 900°C’ye kadar ortalama kütle kaybı %4 civarındadır.

Katalizörlerde 25-120°C, 120-230°C ve 230-400°C arasındaki sıcaklık aralıklarında üç ayrı kütle kaybı aşaması görülmektedir [53]. 100°C’de görülen pik ve 230°C’ye kadar olan kütle kaybı suyun ve adsorplanan CO₂’in uzaklaştırılması ile alakalıdır. 250-400°C’deki pik, kimyasal olarak bağl suyun ve katalizörlerden gelen nitratların ve ön başlatıcı maddelerin ayrışmasına/oksidasyonuna karşılık gelir [111, 53].

6.1.4. BET analizleri

Katalizör sentezlerinde yüksek yüzey alanı önemli parametrelerden biridir. Yüzey alanının fazla olması moleküllerin adsorpsiyonu artırır. Katalizör kristal yapıda olduğunda, yüzey alanı azalır. Yüzey alanı katalizörün gözenek sayısı ile doğru orantılıdır. Katalizör ne kadar gözenekli olursa yüzey alanı o kadar fazla olur. Katalizörlerin BET analizleri Çizelge 6.7’de verilmektedir.

Çizelge 6.7. BET analiz sonuçları

Katalizör Tipi	Yükleme Miktarı (%)	BET yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Büyükliği (nm)	Partikül Boyutu (nm)
Ni/Al ₂ O ₃	15/85	118,83	0,17	5,84	50,49
Co/Al ₂ O ₃	15/85	111,62	0,16	5,82	53,75
Ni-Co/Al ₂ O ₃	10/5/85	138,24	0,19	6,08	49,78
Co/ZnO	30/70	17,23	0,07	17,12	348,22
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	15/70/15	62,06	0,18	11,68	96,68

Çizelge 6.7’de görüldüğü gibi BET yüzey alanları, partikül boyutları, gözenek hacmi ve büyüklüğü katalizör tiplerine göre büyük değişiklikler göstermektedir. Co/ZnO tipi katalizör hariç bütün katalizör tiplerinde partikül boyutları 0-100 nm aralığında olup nano katalizör sınıfına girmektedir. En yüksek BET yüzey alanına (138,24 m²/g) Ni-Co/Al₂O₃ katalizöründe ulaşılmıştır. Ni/Al₂O₃ ve Co/Al₂O₃ tipi katalizörlerde ise BET yüzey alanı 110-119 m²/g aralığında olup çok yakın değerlerdedir. Ni-Co/Al₂O₃ katalizörünün daha yüksek BET yüzey alanlarına sahip olmaları, bimetalik katalizörlerin

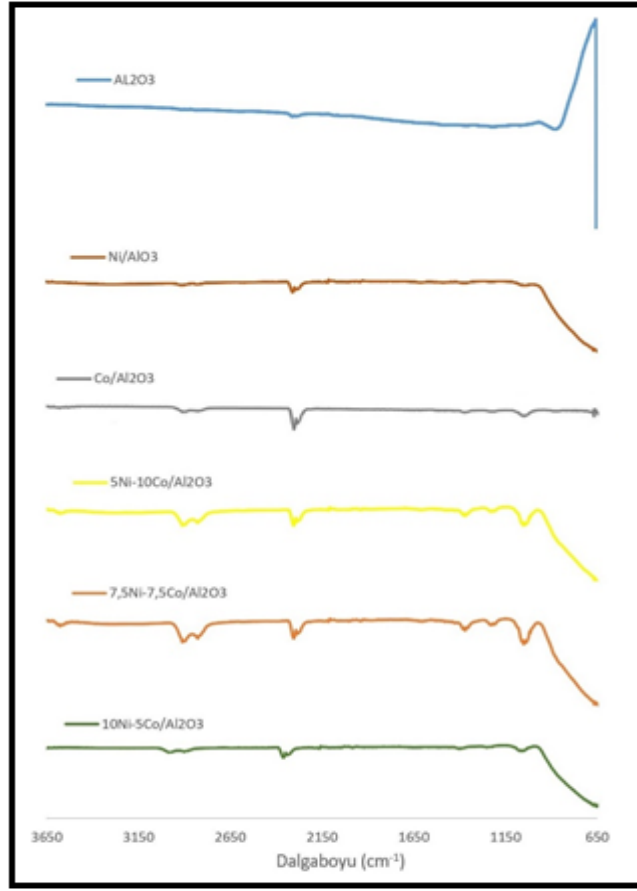
monometalik katalizörlerden daha iyi dağılım gösterdiğini kanıtlamaktadır [86]. Bulunan değerler literatürde bulunan değerlere yakın veya daha fazladır. Siang ve ark. [112], %5 nikel %10 kobalt yüklemesi ile sentezlenen Ni-Co/Al₂O₃ katalizörünün BET yüzey alanını 86,93±0,6 m²/g olarak bulmuşlardır. Zhao ve ark. [86], Ni/Al₂O₃ ve Co/Al₂O₃ katalizörlerini ağırlıkça %15 aktif metal yüklemesi ile Ni-Co/Al₂O₃ katalizörünü ise %7,5 nikel ve kobalt yüklemesi ile sentezlemişlerdir. Ni/Al₂O₃ ve Co/Al₂O₃ katalizörlerinin BET yüzey alanını sırası ile 136,5 ve 140,3 m²/g olarak, Ni-Co/Al₂O₃ katalizörünün BET yüzey alanını ise 142,0 m²/g olarak bildirmişlerdir.

Co/ZnO katalizörü diğer katalizör tipleri ile kıyaslandığında 17,23 m²/g'lık BET yüzey alanının çok düşük olduğu görülmektedir. Bu durum yüksek metal yüklemesinin desteğin gözeneklerini tıkaması ile yüzey alanının ve gözenek hacminin küçülmesi olarak açıklanmaktadır [4, 53]. Katalizörlerin partikül boyutlarına bakıldığında Co/ZnO tipi katalizörün en büyük partikül boyutuna sahip olduğu görülmüştür, bu durum SEM ve XRD analizlerinde görülen kristal yapıyı desteklemektedir.

Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizöründe ise BET yüzey alanı 62,06 m²/g'dir ve literatürde elde edilen değerlerden yüksektir. Mondal ve ark [53], Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörü üzerine yaptıkları çalışmada ağırlıkça 1:1 oranında CeO₂-ZrO₂ destek materyalini çöktürme yöntemi ile sentezlemişler ve %15 nikel aktif metalini emdirme yöntemi ile yüklemişlerdir. Katalizörün BET yüzey alanı 27,5±0,5 m²/g olarak bulunmuştur. Perez-Ramirez ve ark. [109], Ağırlıkça %3 nikel ve farklı ZrO₂ yüklemesinde (%10, 50, 90 a/a) CeO₂-ZrO₂ destek materyali ile Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörü sentezlemişler ve en yüksek BET yüzey alanını (55 m²/g) %10 ZrO₂ yüklemesinde elde etmişlerdir.

6.1.5. FT-IR analizleri

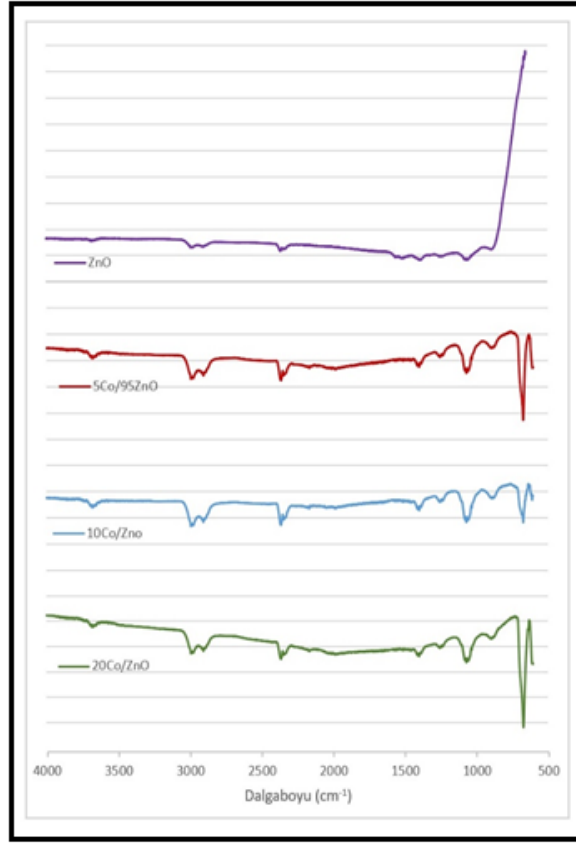
Katalizörde oluşan kimyasal bağ yapılarını incelemek amacı ile FT-IR analizleri yapılmıştır. Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ ve farklı aktif metal yükleme oranlarına sahip Ni-Co/Al₂O₃ katalizörlerine ait FT-IR sonuçları Şekil 6.10'da verilmektedir.



Şekil 6.10. Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ni-Co/Al₂O₃ tipi katalizörlerin FT-IR spektrumu

Şekil 6.10’da görüldüğü gibi, Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ni-Co/Al₂O₃ tipi katalizörlerde beş ana pik mevcuttur. 1000 cm⁻¹’den daha düşük dalga boyunda görülen FT-IR zirvelerinin interatomik titreşimlerden kaynaklanan metal oksitlere (NiO, Co₃O₄) ait olduğu görülmektedir. Bu bandın düşük seviye olması amorf yapıdan kaynaklanmaktadır. Bu da yüksek metal dağılımı olduğunu gösteren XRD karakterizasyonundan elde edilen sonuçları doğrulamaktadır [108]. 1200-1400 cm⁻¹ aralığında görülen iki titreşim modu nitratların varlığına karşılık gelir [113]. Havadan adsorplanan CO₂ frekansı ile yaklaşık 2300 cm⁻¹ civarında bant gözlenmektedir. Son olarak 2500-3750 cm⁻¹ aralığında Al-OH (hidroksil grupları) titreşimleri hidrojen bağı bölgesi olarak tanımlanan bölgede görülmektedir [114].

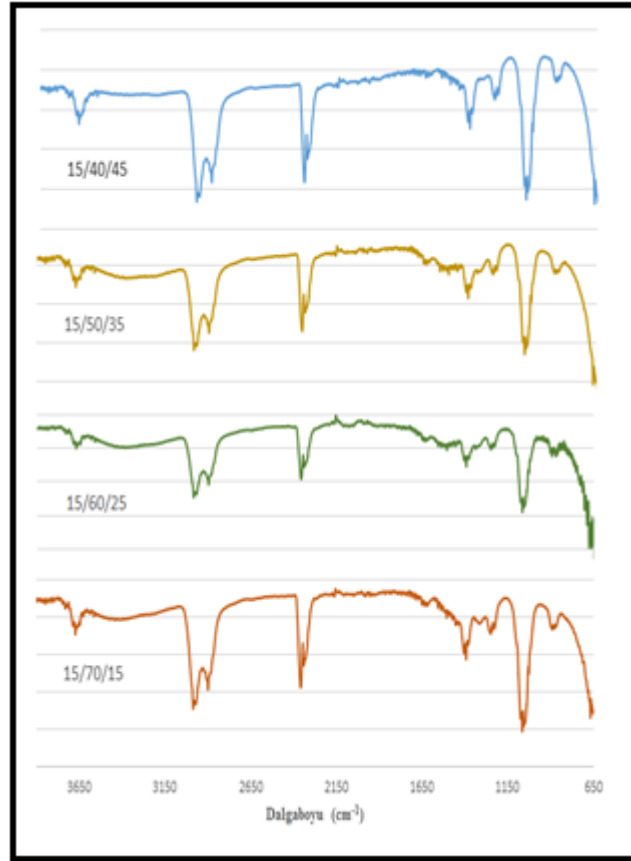
Şekil 6.11’de emdirme yöntemi ile sentezlenen farklı kobalt yükleme oranlarına sahip Co/ZnO katalizörlerinin FT-IR analiz sonuçları verilmektedir.



Şekil 6.11. Co/ZnO tipi katalizörlerin FT-IR spektrumu

Şekil 6.11’de görülen $500-700\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında bulunan pikler ZnO varlığını göstermektedir [115]. 800 cm^{-1} civarındaki titreşimler Co-O bandı ile ilişkilidir. Zn-OH moduna karşılık gelen zirveler $1100-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir [116]. 1400 cm^{-1} bantları ise C=O germe modlarını göstermektedir. Yaklaşık 2300 cm^{-1} civarında meydana gelen pik, havadan adsoplanan CO_2 frekansından kaynaklanmaktadır [114]. $2900-3700\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülen geniş bant çakışan C-H ve O-H bantları ile açıklanmaktadır [115, 116].

Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin FT-IR analiz sonuçları Şekil 6.12’de verilmektedir.

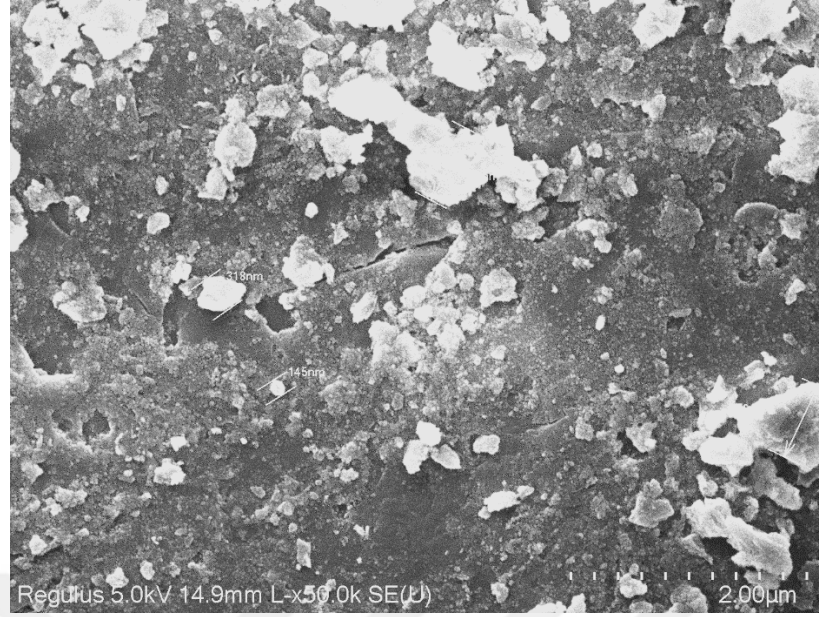


Şekil 6.12. Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin FT-IR spektrumu

Şekil 6.12’de 829 cm⁻¹ dalga boyunda görülen pik, NO₃ gruplarının titreşim modlarına karşılık gelir. CeO₂ ve ZrO₂ titreşiminin üst üste binmesi nedeniyle 1250 cm⁻¹’de 1391 cm⁻¹’deki bandında eşlik ettiği geniş ve yoğun bir bant gözlenmektedir [117]. Atmosferden adsorplanan CO₂ 2300 cm⁻¹ civarında pik vermektedir [114]. C-H bağ titreşimi ile yaklaşık 2900 cm⁻¹ dalga boyunda gözlenmektedir [118]. 3000 cm⁻¹ dalga boyundan sonra görülen pik ise yapısal-OH ve adsorbe edilen sudan kaynaklanan gerilme titreşimidir [119].

6.1.6. SEM-EDS analizleri

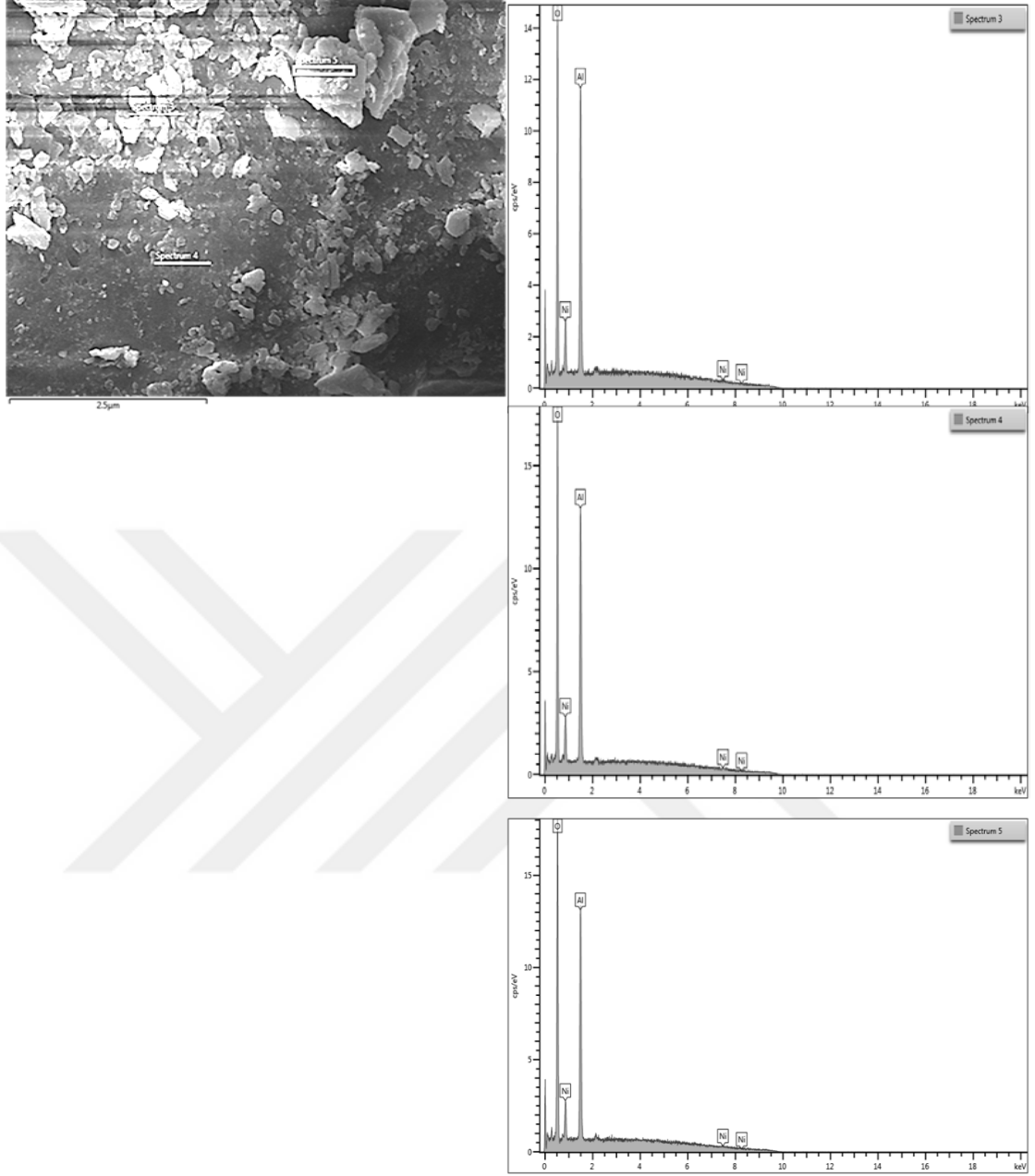
Katalizörlerin yüzey alan morfolojisi, parçacık boyut dağılımı için SEM analizleri ve elemental kompozisyonunu belirlemek için EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %15 nikel yüklemesi olan Ni/Al₂O₃ ait SEM analizi Şekil 6.13’de verilmektedir.



Şekil 6.13. *Ni/Al₂O₃ katalizörünün SEM analizleri*

Şekil 6.13’de, Ni/Al₂O₃ katalizörünün homojen olmayan parçacık boyutuna ve dağılımına sahip olduğu görülmektedir. SEM analizinde X50000 büyütme ile yapılan analizlerde partikül boyutları ortalama 230 nm aralığındadır. BET (Çizelge 6.7) analizinde ise parikül boyutu 50,49 nm olarak bulunmuştur. İki analiz sonucu elde edilen veriler oldukça farklıdır. Partikül boyutu analizinde kullanılan değişik yöntemlerde ölçüm parametrelerindeki farklılıklar nedeni ile eşdeğer sonuçlar elde edilemez. Aynı zamanda SEM analizinde yeterli sayıda tanecik boyutu ölçümü alınması ve analiz edilen numunenin düzgün olmayan dağılımı analiz sonucunu etkilemektedir [120].

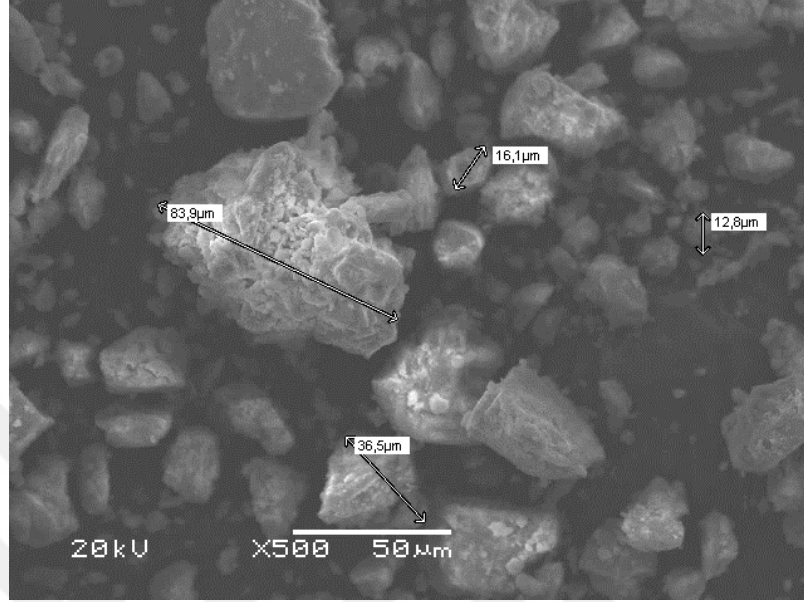
Şekil 6.14’de, ağırlıkça %15 aktif metal yüklemesine sahip Ni/Al₂O₃ katalizörünün rastgele seçilen üç noktadan elde edilen EDS spektrumları verilmektedir.



Şekil 6.14. Ni/Al₂O₃ katalizörünün EDS analizleri

Şekil 6.14’de görüldüğü gibi, EDS pikleri katalizör numunesinde Ni, Al ve O varlığını doğrulamaktadır. Rastgele seçilen üç noktanın element kompozisyonlarında, bileşimin her bir nokta için farklı olduğu ve katalizörü oluşturan elementlerin numune boyunca homojen olarak dağılmadığı görülmektedir, sonuçlar SEM analiz yorumlarını desteklemektedir.

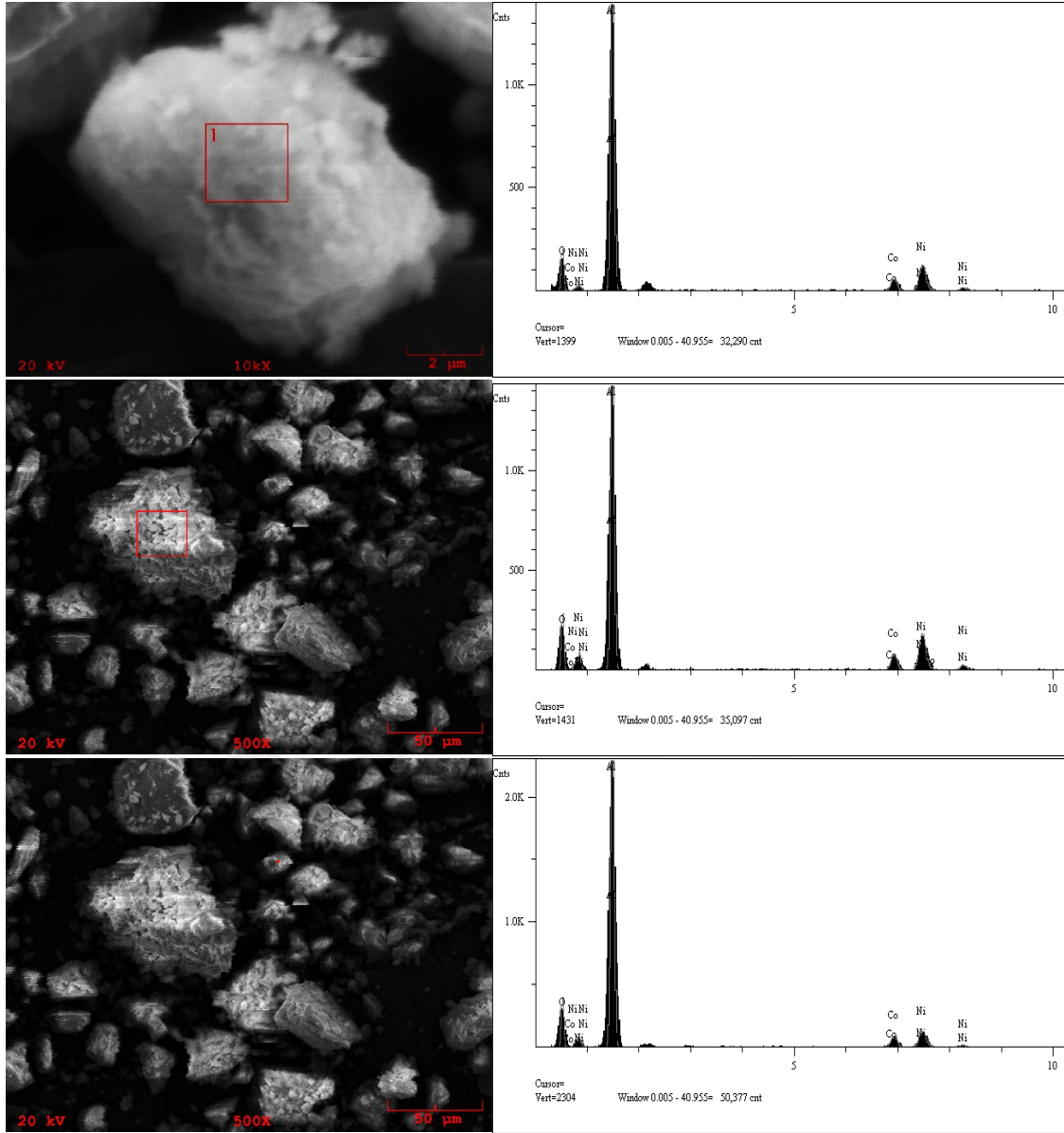
Şekil 6.15'deki ağırlıkça %10 nikel ve %5 kobalt yüklemesine sahip Ni-Co/Al₂O₃ tipi katalizörün SEM analizleri verilmektedir.



Şekil 6.15. Ni-Co/Al₂O₃ katalizörünün SEM analizi

Şekil 6.15'de verilen Ni-Co/Al₂O₃ tipi katalizörlerin SEM görüntülerine bakıldığında Ni/Al₂O₃ katalizörüne kıyasla daha homojen ve gözenekli bir yapı elde edildiği görülmektedir ve Co yüklemesinin aktif metal dağılımını olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. SEM analizlerinde X500 büyütmede ortalama partikül boyutunun 37,32 µm olduğu belirlenmiştir ve BET analizinde (Çizelge 6.7) ile elde edilen partikül boyutundan (49,78 nm) oldukça farklıdır.

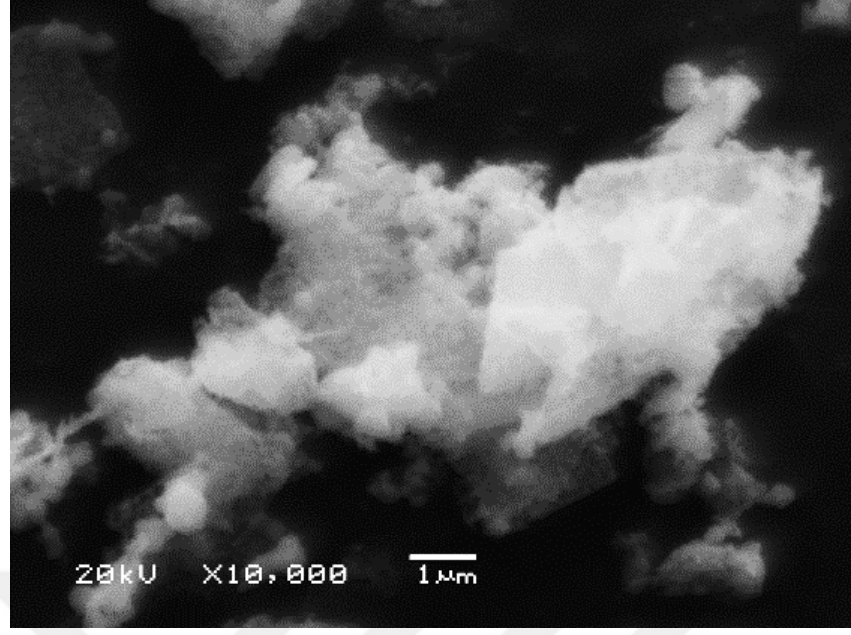
Şekil 6.16'da ağırlıkça %10 nikel ve %5 kobalt yüklemesi olan Ni-Co/Al₂O₃ katalizöründen rastgele üç farklı noktadan alınmış EDS spektrumları verilmektedir.



Şekil 6.16. Ni-Co/Al₂O₃ katalizörünün EDS analizleri

Şekil 6.16’da görüldüğü gibi EDS sonuçların üç noktada da Ni, Co, Al ve O varlığını kanıtlamaktadır. Parçacıkların konsantrasyonları ise seçilen bölgeye göre değişiklik göstermektedir. Büyük kristallerde nikel oranı daha yüksek iken küçük parçacıklarda daha düşüktür. Bu durum nikelin destek materyali üzerinde birikimler ile homojen olmayan bir dağılım sergilediğini göstermektedir. Kobalt oranı ise tüm parçacıklarda aynıdır. Bu da kobaltın istenen homojen aktif metal dağılımını sergilediğini gösterir.

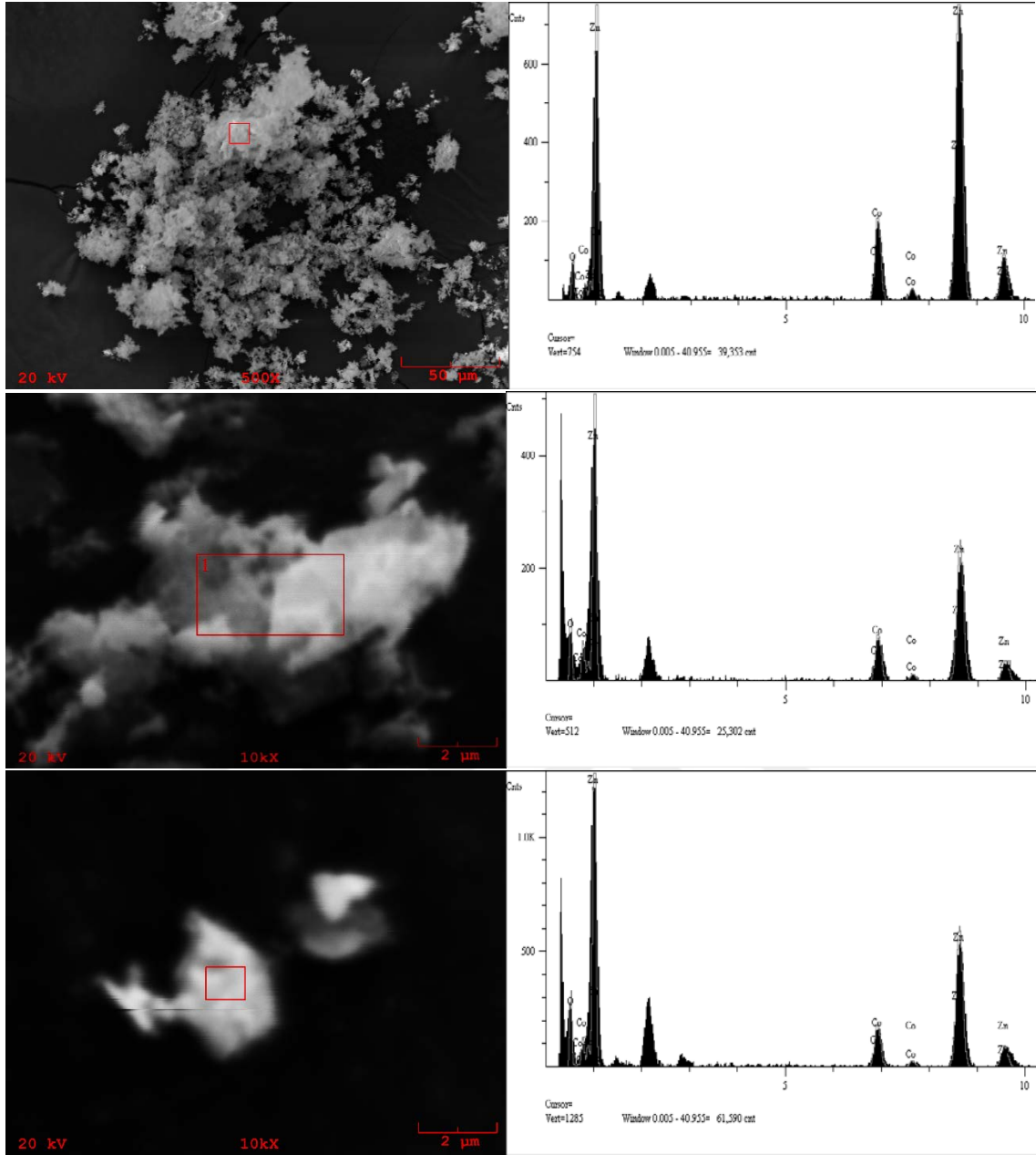
Şekil 6.17’de ağırlıkça %30 aktif metal yüklemesine sahip Co/ZnO katalizörünün SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 6.17. *Co/ZnO katalizörünün SEM analizi*

Şekil 6.17’de verildiği gibi Co/ZnO SEM görüntüleri XRD analizleri ile uyum içerisinde olup diğer katalizörden daha kristal yapıda olduğu görülmektedir. Ortalama partikül boyutu ise X5000 büyütmede 2,88 μm ’dir. BET ile hesaplanan kristal boyutu (Çizelge 6.5) ise 348,22 nm’dir.

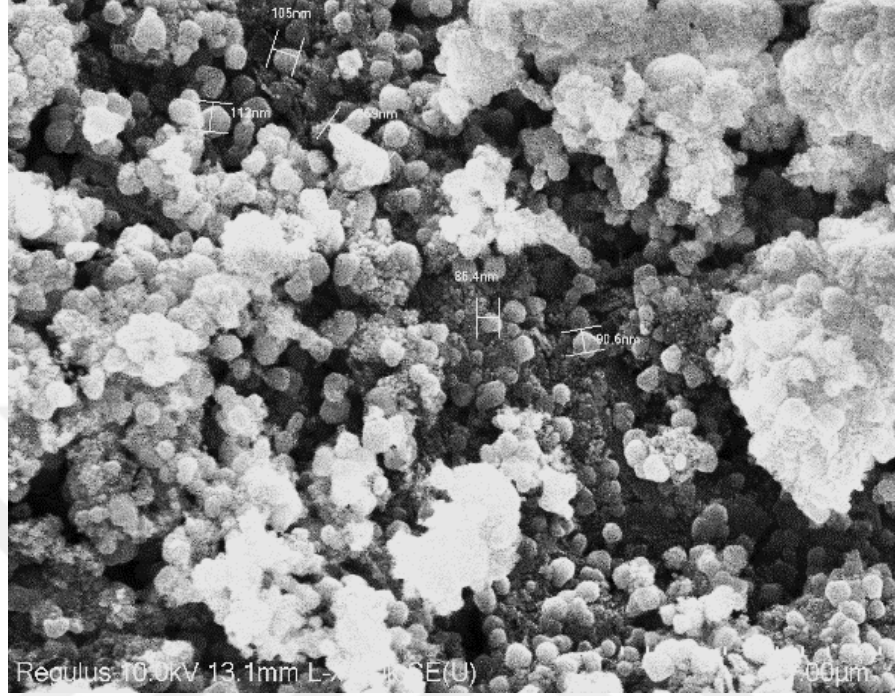
Şekil 6.18’de ağırlıkça %30 kobalt yüklemesi olan Co/ZnO EDX analiz sonuçları verilmektedir.



Şekil 6.18. Co/ZnO katalizörünün EDS analizleri

Şekil 6.18’de EDS analizleri Co, Zn ve O varlığını doğrulamaktadır. Bunun yanı sıra pik şiddetlerine bakıldığında üç bölgede de kobalt oranı yaklaşık olarak aynı olduğu ve homojen dağıldığı görülmektedir. ZnO’nun ise sadece birinci spektrumunda diğerlerinden fazla olduğu görülmektedir. Spektrumun alındığı bölgenin SEM görüntüsüne bakıldığında bu bölgede büyük bir kristal yapının oluştuğu ve yüksek çinko oranının yığılmanın sonucu olan bu büyük kristal yapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

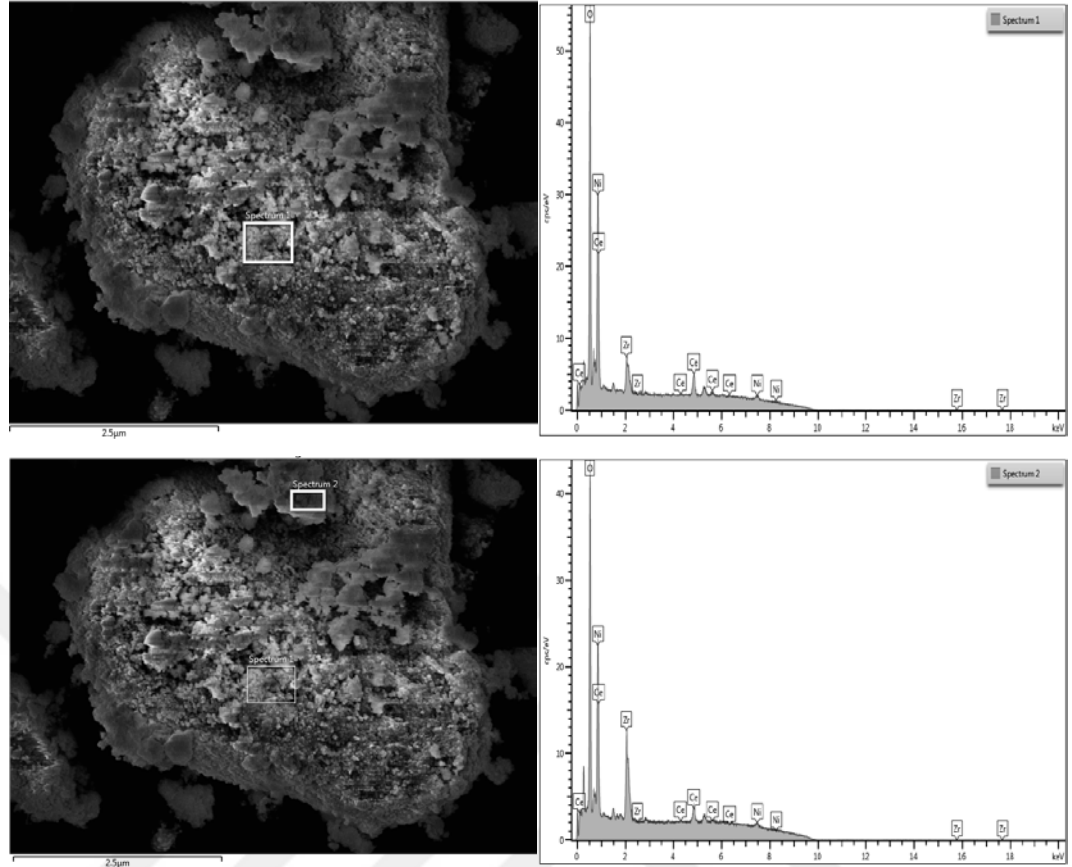
Şekil 6.19’da ağırlıkça %50 CeO₂ ve %35 ZrO₂ yükleme oranlarına sahip Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörünün SEM analizi verilmektedir.



Şekil 6.19. Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörünün SEM analizleri

Katalizörün SEM görüntüsü Ni aktif metalinin neredeyse aynı boyutta, homojen şekilde destek materyaline yüklendiğini gösterir X50000 büyütmede (Şekil 6.19) katalizörün iri gözenekli ve küresel olduğu görülmektedir dolayısıyla büyük bir BET yüzey alanına sahip olması beklenir. Ayrıca yüzeyinin kaba taneli olduğu ve bu nedenle katalizörün katalitik kraking reaksiyonu için ideal hale geldiği düşünülmektedir [121]. X50000 büyütmede görülen ortalama partikül büyüklüğü 102,53 nm’dir. Bunun yanı sıra SEM’de görülen homojen olmayan büyük kristallerin karıştırma ve alkali çöktürme ajanının eklenme hızının iyi ayarlanmamasından kaynaklı ve çöktürme prosesinde yaşanan en büyük sorunlardan biri olan hızlı çekirdeklenme ve büyüme ile alakalı olduğu düşünülmektedir [122].

Şekil 6.20’de ise ağırlıkça %50 CeO₂ ve %35 ZrO₂ yükleme oranlarına sahip Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörünün EDS analizleri verilmektedir.



Şekil 6.20. Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörünün EDS analizleri

Şekil 6.20’de görüldüğü gibi iki noktadan alınan EDS analizlerinde nikel oranlarının birbirine çok yakın değerlerde olduğu görülmüştür bu durum nikelin homojen dağılım gösterdiğini kanıtlamaktadır. Ce ve Zr oranları ise iki noktada farklılık göstermektedir. EDS spekturumunda görüldüğü gibi ikinci tarama bölgesinde daha keskin ve şiddetli zirkonyum piki mevcuttur, bu da bölgenin diğer bölgeye kıyasla daha yüksek zirkonyum konsantrasyonuna sahip olduğunu gösterir. Bu durum destek materyalinin çöktürme işlemi ile sentezlenmesi sırasında zirkonyumun kontrollü şekilde çöktürelemediğini, hızlı çöktürmeler ile büyük zirkonyum kristalleri elde edildiğini göstermektedir.

6.2. Sentezlenen Katalizörlerin Aktivite Testleri

Etanolün buhar reformingi ile hidrojen üretiminde en uygun koşulları belirlemek amacı ile çalışmalar sentezlenen farklı katalizör eşliğinde gerçekleştirilmiştir. En uygun reaksiyon koşullarını belirlemek amacı ile deneyler 30 mL/dk sabit akış hızında azot taşıyıcı gaz olarak kullanılarak atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Katalizör miktarı bütün çalışmalarda 0,1 g olarak sabit tutulmuş aktivite testlerinden önce

sentezlenen katalizörler 10°C/dakika ısıtma hızı ile 800°C'ye ulaşıldıktan sonra yarım saat boyunca hidrojen gaz akışı (30 mL/dk) altında indirgenmiştir. Parametrik çalışmalar, farklı S:C molar oranı (3:1; 9:1 ve 12:1), sıcaklık (300-600°C) ve LHSV (0,03-0,07 L/g_{kat}.sa) ile yapılmıştır.

6.2.1. Katalizör çeşidinin etkisi

6.2.1.1. Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ ve Ni-Co/Al₂O₃ tipi katalizörün etkisi

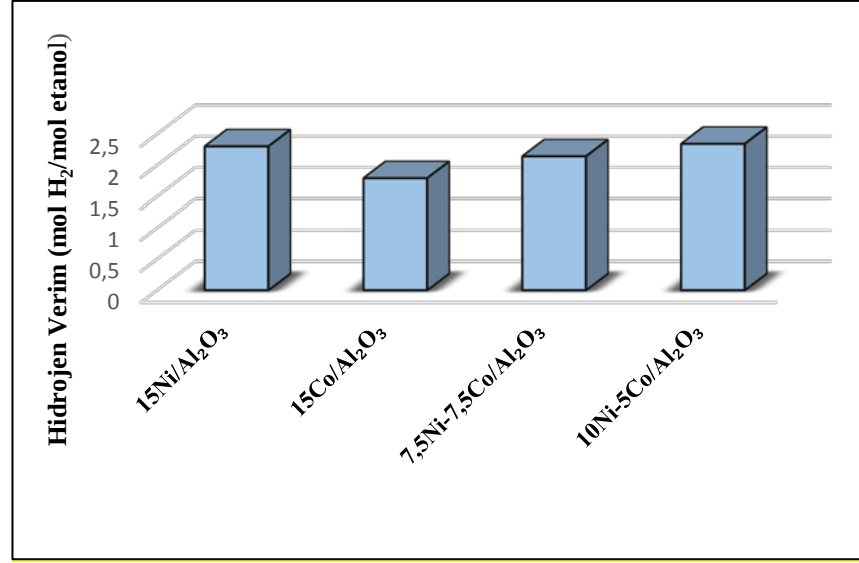
Ağırlıkça %15 aktif metal yükleme oranlarındaki Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ ve farklı nikel, kobalt (% 7,5, 10 a/a) yükleme oranlarındaki Ni-Co/Al₂O₃ katalizörlerinin hidrojen verimi, ürün seçiciliği ve üst ısı değer üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Aktivite testleri 3:1 S:C molar oranı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV ve 600°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.8'de etanol dönüşümü, hidrojen verimi ve ürün seçicilikleri verilmektedir.

Çizelge 6.8. Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ ve Ni-Co/Al₂O₃ katalizörlerin deney sonuçları (600°C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV ve 3:1 S:C molar oranı)

Katalizör Tipi	Yükleme Oranı	Etanol Dönüşüm	H ₂ Verim	H ₂ Seçicilik (%)	CH ₄ Seçicilik (%)	CO Seçicilik (%)	CO ₂ Seçicilik (%)
Ni /Al ₂ O ₃	15/85	100	2,30	78,22	34,52	0	54,53
Co/Al ₂ O ₃	15/85	100	1,79	81,93	6,16	2,57	68,80
Ni-Co/Al ₂ O ₃	7,5/7,5/85	100	2,14	76,67	8,21	5,89	32,24
	10/5/85	100	2,34	77,04	13,61	7,10	23,31

6.2.1.1.1. Hidrojen verimine etkisi

Sentezlenen katalizörlerin hidrojen verimine etkisi Şekil 6.21'de verilmektedir.



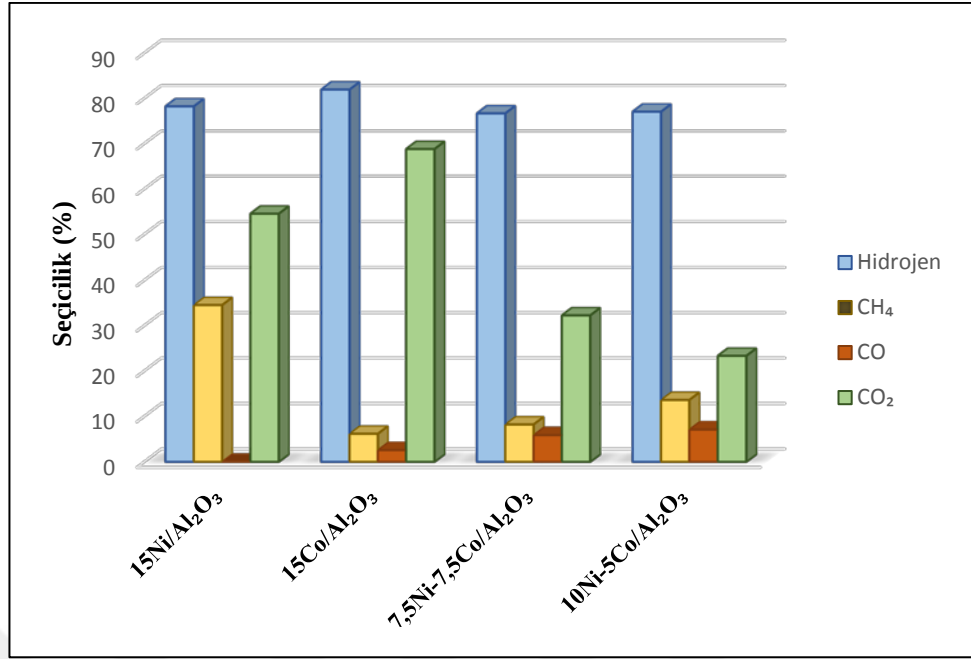
Şekil 6.21. Aktif metal oranlarının hidrojen verimine etkisi (600°C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV ve 3:1 S:C molar oranı)

Şekil 6.21’de görüldüğü gibi aktif metal yükleme oranının değişimi hidrojen verimi üzerinde önemli farklılıklar yaratmamıştır. Çalışmalarda sisteme beslenen etanolün tamamı gaz ürüne dönüşürken, Ni/Al₂O₃ katalizöründe hidrojen verimi 2,4 mol H₂/mol etanol, Co/Al₂O₃ katalizöründe hidrojen verimi 1,79 mol H₂/mol etanol olarak bulunmuştur.

Bimetalik katalizörde ise Ni: Co oranı arttıkça hidrojen veriminde artış gözlenmiştir. %7,5 Ni ve Co yükleme oranında hidrojen verimi 2,14 mol H₂/mol etanol iken %10 nikel ve %5 kobalt yükleme oranında en yüksek hidrojen verimi (2,34 mol H₂/mol etanol) elde edilmiştir. Hidrojen verimindeki bu artış nikel kobalt etkileşiminin hidrojen verimine etkisini göstermektedir [123].

6.2.1.1.2. Ürün seçiciliğine etkisi

Şekil 6.22’de Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ ve Ni-Co/Al₂O₃ katalizörlerin hidrojen ve diğer gaz bileşenlerin seçiciliklerine etkisi verilmektedir.



Şekil 6.22. Aktif metal oranlarının ürün seçiciliğine etkisi (600°C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV ve 3:1 S:C molar oranı)

Şekil 6.22’de görüldüğü gibi, aktif metal yükleme oranlarındaki farklılıklar özellikle karbondioksit seçiciliği üzerinde etkin rol oynamaktadır.

En yüksek hidrojen seçiciliği (%81,93) ağırlıkça %15 kobalt yükleme oranında Co/Al₂O₃ katalizörü ile elde edilmiştir. Ni-Co bimetallik katalizörlerde ise kobalt oranı %5’ten %7,5’a çıkarıldığında hidrojen seçiciliği %77,04’den %76,67’ye düşmektedir. Wang ve ark. [123], Co: Ni oranının hidrojen üretimi üzerine etkisini biyokütle katranının buhar reforming ile sentez gazı eldesinde belirlemek için yaptıkları çalışmada Co: Ni molar oranının 0,25 altında olduğunda kobalt ilavesinin buhar reforming reaksiyonunu teşvik ettiği ve tar oluşumu azalttığını ancak kobalt miktarının fazla olması durumunda tar miktarının arttığını belirtmişlerdir.

Ni/Al₂O₃ ve Co/Al₂O₃ katalizörleri yüksek CO₂ seçiciliğine (sırası ile %54,53 ve %68,80) sahiptir. Bimetallik katalizörlerde ise CO₂ seçiciliğinin önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Kobalt oranı azalıp nikel oranı arttıkça CO₂ seçiciliğinde düşüş gözlenmiştir. %7,5 nikel yüklemesinde %32,24 CO₂ seçiciliği, %10 nikel %5 kobalt yüklemesinde %23,31’e gerilemiştir. Bu durum kobalt nikel etkileşiminin CO₂ seçiciliğini azaltmada etkili olduğunu göstermektedir.

Bulunan değerler literatürdeki hidrojen seçiciliğine yakın, CO₂ seçiciliğinden düşüktür. Zhao ve ark. [86], ağırlıkça %15 aktif metal yüklemesi olan Ni/Al₂O₃ ve Co/Al₂O₃ katalizörlerini emdirme yöntemi ile Ni-Co/Al₂O₃ katalizörünü ise %7,5 nikel ve

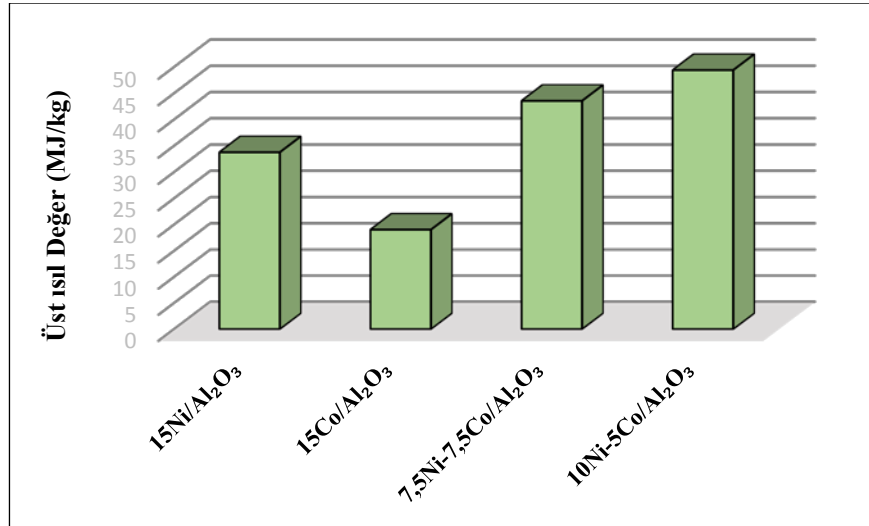
kobalt yüklemesi ile farklı sentez yöntemleri kullanarak sentezlemişler, aktivite testlerini etanolün buhar reformingi ile hidrojen üretiminde gerçekleştirmişlerdir. 7,5 sa⁻ LHSV, 13:1 etanol:su molar oran, 550°C reaksiyon sıcaklığında Ni-Co/Al₂O₃ katalizörü eşliğinde %88,9 hidrojen ve %87,4 CO₂ seçiciliği elde etmişlerdir.

Katalizörlerin CO seçiciliklerine bakıldığında diğer ürün dağılımlarına göre ihmal edilebilir düzeyde (%0-7,1) olduğu görülmektedir. CO miktarının düşük olmasının nedeninin su gaz yerdeğiştirme reaksiyonu ile (Eşitlik 2.9) CO₂ ve H₂'ye dönüşmesi olduğu düşünülmektedir [124].

En yüksek CH₄ seçiciliği Ni/Al₂O₃ katalizörü eşliğinde %34,52 olarak, en düşük CH₄ seçiciliği ise %6,16 olarak Co/Al₂O₃ katalizöründe elde edilmiştir. Ni/Al₂O₃ katalizörünün Co/Al₂O₃ katalizörüne kıyasla daha yüksek CH₄, daha az CO ve CO₂ seçiciliğine sahip olması nikelin metanasyon reaksiyonlarında daha etkin olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [44]. Benzer olarak Ni-Co bimetallik katalizörde kobalt oranı arttıp nikel oranı azaldıkça CH₄ seçiciliğinde azalma gözlenmiştir. Bu durum kobaltın metan buhar reforming reaksiyonunda nikelin ise asetaldehitin bozunma reaksiyonunda etkin rol oynadığı ile açıklanmaktadır [94].

6.2.1.1.3. Isıl değere etkisi

Şekil 6.23'de farklı aktif metal yükleme oranlarının gaz ürün ısıl değerine etkisi verilmektedir.



Şekil 6.23. Aktif metal oranlarının üst ısıl değere etkisi (600°C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{kat}·sa LHSV ve 3:1 S:C molar oranı)

Şekil 6.23’de görüldüğü gibi bimetalik katalizörler yüksek hidrojen ve düşük CO₂ seçiciliği sayesinde monometalik katalizörlerden daha yüksek ısı değerlerine sahiptir. En yüksek ısı değere (49,41 MJ/kg) ağırlıkça %10 nikel ve %5 kobalt oranındaki Ni-Co/Al₂O₃ katalizörü ile ulaşılmıştır.

En düşük ısı değere (19,03 MJ/kg) ise Co/Al₂O₃ katalizörü sahiptir. Şekil 6.22’de verilen gaz ürün kompozisyonlarında en yüksek hidrojen seçiciliğine Co/Al₂O₃ katalizör ile ulaşılmıştır, ancak CO₂ seçiciliği ısı değeri önemli ölçüde düşürdüğünden yüksek CO₂ seçiciliği ve aynı zamanda düşük CH₄ seçiciliği yüzünden ısı değeri çok düşüktür. Ni/Al₂O₃ katalizörü ise Co/Al₂O₃ katalizöründen daha düşük CO₂ ve daha yüksek CH₄ seçiciliğine sahiptir. Bu yüzden Co/Al₂O₃ katalizörüne göre daha yüksek ısı değere (33,76 MJ/kg) sahiptir.

Sonuç olarak; Co/Al₂O₃ katalizöründen yaklaşık üç kat fazla ısı değeri elde edilmiştir. Ni/Al₂O₃ katalizörüne göre %50’ye yakın ısı değeri artışı sağlanmıştır.

6.2.1.2. Co/ZnO tipi katalizörün etkisi

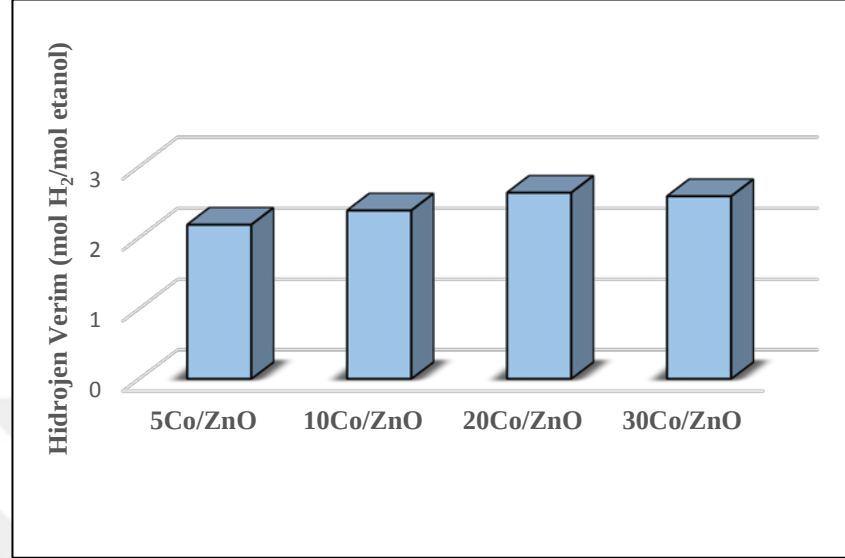
Co/ZnO tipi katalizörler farklı kobalt yükleme oranlarında (%5, 10, 20,30) sentezlenmiş ve aktivite testleri 3:1 S:C molar oranı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV ve 600°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiş hidrojen verim, ürün seçicilik ve üst ısı değeri etkisi incelenmiştir. Deney sonuçları Çizelge 6.9’da verilmektedir.

Çizelge 6.9. Co/ZnO tipi katalizörlerin deney sonuçları (600°C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV ve 3:1 S:C molar oranı)

Katalizör Tipi	Yükleme Oranı	Etanol Dönüşüm	H ₂ Verim	H ₂ Seçicilik (%)	CH ₄ Seçicilik (%)	CO Seçicilik (%)	CO ₂ Seçicilik (%)
Co/ZnO	5/85	100	2,18	78,29	55,68	9,41	20,51
	10/90	100	2,38	80,20	56,83	10,48	22,01
	20/80	100	2,63	83,25	53,62	8,24	26,82
	30/70	100	2,58	81,69	54,25	9,87	24,78

6.2.1.2.1. Hidrojen verimine etkisi

Şekil 6.24’de Co/ZnO katalizörlerinin hidrojen verimine etkisi verilmektedir.



Şekil 6.24. Co/ZnO katalizörünün aktif metal yükleme oranının hidrojen verimine etkisi (600°C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV ve 3:1 S:C molar oranı)

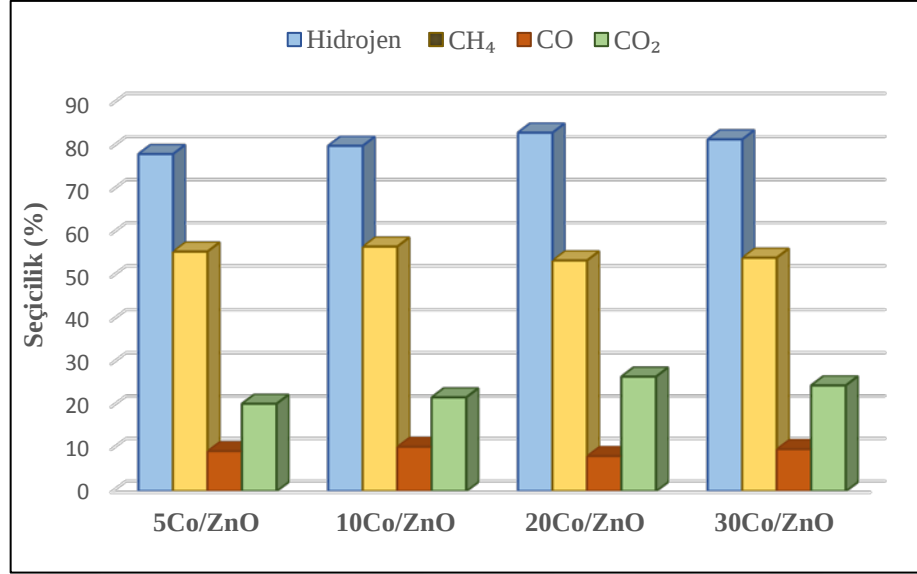
Şekil 6.24’te verildiği gibi kobalt oranı (a/a) %5’ten %20’ye çıkarıldığında hidrojen veriminde artış görülmektedir. Katalizörler ile yapılan tüm çalışmalarda etanol tamamen gaz ürüne dönüşmektedir. Ağırlıkça %5 Co yüklemesinde 2,18 mol H₂/mol etanol olan hidrojen verimi Co yüklemesi %10’a çıkartıldığında 2,38 mol H₂/mol etanol’e yükselmiş, %20 Co yüklemesinde ise maksimum değerine (2,63 mol H₂/mol etanol) ulaşmıştır.

Co yüklemesi %30’a çıkarıldığında ise hidrojen verimi bir miktar düşmüş ve 2,58 mol H₂/mol etanol olmuştur. Bütün katalizörlerde etanol dönüşümü ise %100’dür.

Elde edilen değerler literatürden oldukça düşüktür. Llorca ve ark. [7], farklı kobalt ön başlatıcıları kullanarak ağırlıkça %10 kobalt yüklemesi ile sentezledikleri Co/ZnO katalizörünün katalitik testlerini etanolün buhar reforming reaksiyonunda gerçekleştirmişlerdir. Hacimce 1:4 oranında etanol: su, 5000 sa⁻¹ GHSV ve 450°C reaksiyon sıcaklığında yaptıkları çalışmalarda 5,28 mol H₂/mol etanol hidrojen verimi elde etmişlerdir.

6.2.1.2.2. Ürün seçiciliğine etkisi

Şekil 6.25’de Co/ZnO katalizörlerinin ürün seçiciliğine etkisi gösterilmektedir.



Şekil 6.25. Co/ZnO katalizörünün aktif metal yükleme oranının ürün seçiciliğine etkisi (600°C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV ve 3:1 S:C molar oranı)

Şekil 6.25’de verilen aktif metal yükleme oranının ürün seçiciliğine etkisine bakıldığında, %5-20 Co yükleme aralığında aktif metal yükleme oranı arttıkça hidrojen seçiciliğinin arttığı gözlenmiştir. En yüksek hidrojen seçiciliğine ağırlıkça %20 Co yüklemesinde ulaşılmıştır.

%5 Co yüklemesinde %78,29 olan hidrojen seçiciliği, Co yüklemesi %5’den %10’a çıkarıldığında %80,2’ye yükselmiştir. %20 Co yüklemesinde ise hidrojen seçiciliğinde artış devam etmiş ve hidrojen seçiciliği maksimum değeri olan %83,25’e ulaşmıştır. Co yüklemesi %30 çıkarıldığında ise hidrojen seçiciliğinde ufak bir düşüş gözlenmiş ve %20 Co yüklemesinde %83,25 olan hidrojen seçiciliği %81,69’a gerilemiştir. Hidrojen seçiciliğindeki bu düşüş yüksek aktif metal yüklemesinin gözenekleri bloke etmesi ve düşük yüzey alanı (Çizelge 6.7) oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

CO₂ seçiciliği hidrojen seçiciliği ile benzer davranış göstermiş ve Co yüklemesi ile CO₂ seçiciliği artmıştır. Ağırlıkça %5 Co yüklemesinde %20,51 olan CO₂ seçiciliği, Co yüklemesi %10 çıkarıldığında %22,01 olmuştur. %20 Co yüklemesinde ise %26,82 olmuş ve maksimum değerine ulaşmıştır. Co yüklemesi arttıkça CO₂ seçiciliğindeki artış kobaltın reforming ve su gaz yer değiştirme reaksiyonlarında etkin olması ile açıklanmaktadır [126].

CH₄ seçiciliği ise bütün katalizörlerde neredeyse aynı düzeyde seyretmekte olup %53-57 aralığında değişmektedir. Maksimum CH₄ seçiciliği %10 Co yüklemesinde %56,8 olarak bulunmuştur. Kobalt yüklemesi %20’ye çıkarıldığında CH₄ seçiciliğinde

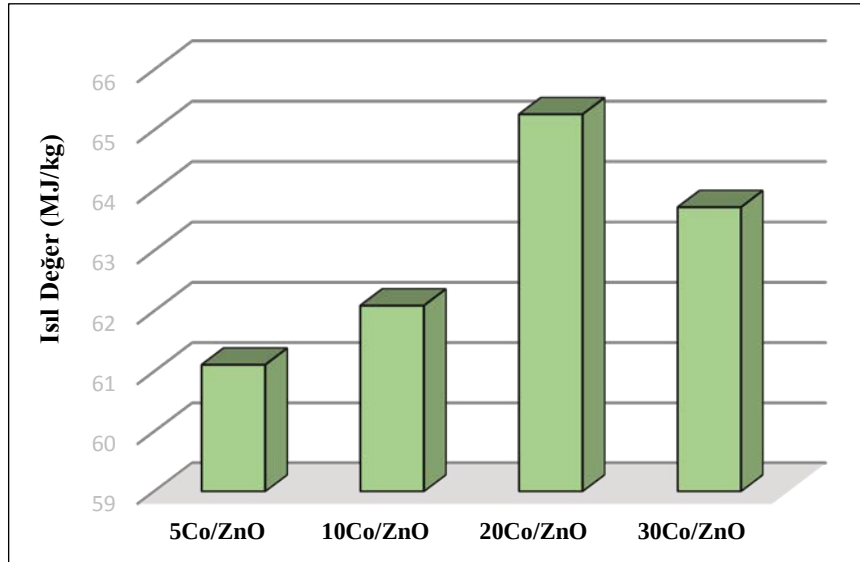
ufak düşüş gözlenmiş ve %53,26 olmuştur. %30 Co yüklemesinde CH₄ seçiciliğinde (%54,25) tekrar bir artış görülmüştür. Diğer yükleme oranlarına kıyasla %20 ve %30 Co yüklemelerinde görülen düşük CH₄ seçiciliğinin yüksek kobalt konsantrasyonlarının metan oluşumunu azaltması ile açıklanmaktadır. [3].

CO seçiciliği diğer ürün seçiciliklerine göre oldukça düşük olup %8-11 aralığında değişmektedir. En düşük CO seçiciliği %20 Co yüklemesinde elde edilmiştir. %5 Co yüklemesinde %9,41 olan CO seçiciliği, kobalt yüklemesi %10'a çıkarıldığında %10,43'e yükselmiştir. Co yüklemesi %20 olduğunda CO seçiciliği minimum değeri olan %8,24'e düşmüştür, ancak %30 Co yüklemesinde tekrar yükselerek %9,87 değerine gelmiştir.

Elde edilen değerler literatür ile kıyaslandığında daha yüksek değerler elde edildiği görülmüştür. Llorca ve ark. [127], tarafından yapılan Co bazlı katalizörler (ağırlıkça %1 Co yüklemesi) farklı destek materyalleri ile sentezlenmiş aktiviteleri etanol buhar reforminginde test edilmiştir. En yüksek seçicilik 13:1 etanol:su oranında, 5000 sa⁻¹ GHSV'de ve 450°C sıcaklıkta Co/ZnO katalizörü ile %71,3 H₂, %20,2 CO₂ ve %0,8 CH₄ seçiciliği elde edilmiş ve hiç CO görülmemiştir.

6.2.1.2.3. Isıl değere etkisi

Şekil 6.26'da Co/ZnO katalizörlerinin ısı değere etkisi verilmektedir.



Şekil 6.26. Co/ZnO katalizörünün aktif metal yükleme oranının üst ısı değere etkisi (600°C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{katal}.sa LHSV ve 3:1 S:C molar oranı)

Şekil 6.26’da görüldüğü en yüksek üst ısı değer %20 kobalt yüklemesinde (65,26 Mj/kg) elde edilmiştir. %5 kobalt yüklemesinde 61,11 Mj/kg ısı değer elde edilmiş, yükleme oranı %10’a çıkarıldığında benzer gaz ürün kompozisyonuna bağlı olarak ısı değerinde (62,09 Mj/kg) büyük bir artış gözlenmemiştir. Co yükleme oranı %20’ye çıkarıldığında ise CO₂ miktarında ufak bir artış olsa da diğer katalizörlerden daha yüksek hidrojen seçiciliği ile ısı değer maksimum değeri olan 65,26 Mj/kg’a yükselmiştir.

6.2.1.3. Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörün etkisi

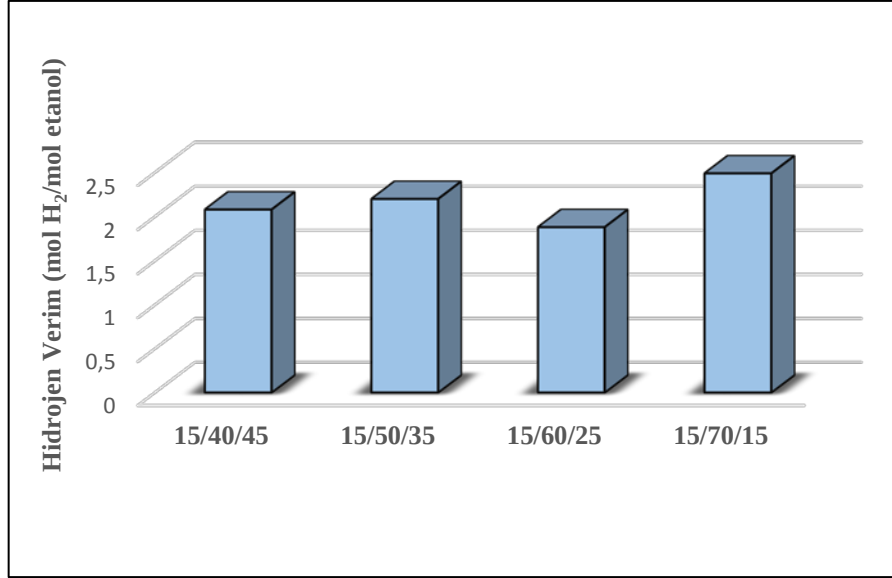
Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin aktif metal yükleme oranı ağırlıkça %15 olarak sabit tutulmuştur. Destek materyali ise farklı ZrO₂ yükleme oranlarında (%15, 25, 35, 45 a/a)) ile sentezlenerek hidrojen verimi, ürün seçiciliği ve ısı değer üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Aktivite testleri 3:1 S:C molar oranı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV ve 600°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.10’da deney sonuçları verilmektedir.

Çizelge 6.10. Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin deney sonuçları (600°C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV ve 3:1 S:C molar oranı)

Katalizör Tipi	Yüklem e Oranı	Etanol Dönüşüm	H ₂ Verim	H ₂ Seçicilik (%)	CH ₄ Seçicilik (%)	CO Seçicilik (%)	CO ₂ Seçicilik (%)
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	15/40/45	100	2,08	78,22	13,26	1,27	80,93
	15/50/35	100	2,20	80,85	14,17	1,90	81,26
	15/60/25	100	1,88	83,15	9,24	1,67	82,92
	15/70/15	100	2,49	85,46	15,36	3,67	76,68

6.2.1.3.1. Hidrojen verimine etkisi

Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin hidrojen verimine etkisi Şekil 6.27’de verilmektedir.



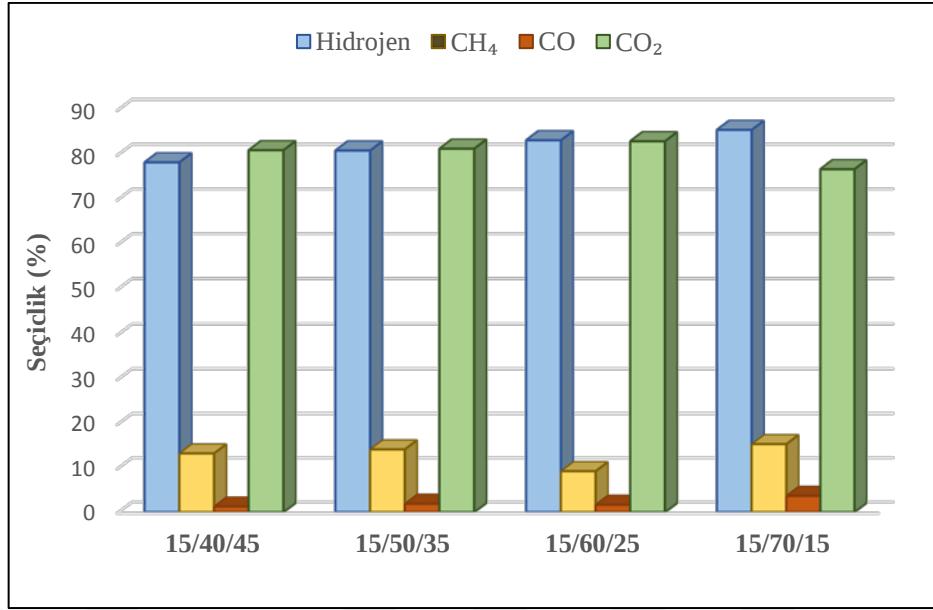
Şekil 6.27. Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin hidrojen verimine etkisi (600°C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV ve 3:1 S:C molar oranı)

Şekil 6.27’de görüldüğü gibi hidrojen verimleri yükleme oranlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Sisteme beslenen etanolün tamamı gaz ürüne dönüşmektedir. En yüksek hidrojen verimi 2,49 mol H₂/mol etanol olarak %70 CeO₂ yüklemesinde, en düşük hidrojen verimi ise 1,88 mol H₂/mol etanol olarak %60 CeO₂ yüklemesinde elde edilmiştir.

%40 ve %50 CeO₂ yüklemesinde hidrojen verimleri sırası ile 2,08 ve 2,2 mol H₂/mol etanol olup birbirine çok yakın dönüşümler görülmüştür. %60 CeO₂ yüklemesinde ise hidrojen veriminde düşüş gözlenmiş ve 1,88 mol H₂/mol etanol hidrojen verimi elde edilmiştir. Son olarak %70 CeO₂ yüklemesinde hidrojen verimi artarak 2,49 mol H₂/mol etanol’e ulaşmıştır. Hidrojen verimindeki bu dalgalanmaya benzer olarak Biswas ve ark [6], Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizöründe destek materyalinin etkisini incelemek amacı ile 600°C’de yaptıkları çalışmada molar olarak %16 CeO₂ yüklemesinde 1,55 mol H₂/mol etanol olarak bulunan değer %41 CeO₂ yüklemesinde 1,18 mol H₂/mol etanol’e düşmüştür. Ancak CeO₂ oranı %74 çıkarıldığında hidrojen verimi tekrar yükselerek 5,8 mol H₂/mol etanol olmuştur.

6.2.1.3.2. Ürün seçiciliğine etkisi

Şekil 6.28’de Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin ürün seçiciliğine etkisi verilmektedir.



Şekil 6.28. Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin ürün seçiciliğine etkisi (600°C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV ve 3:1 S:C molar oranı)

Şekil 6.28’de görüldüğü gibi Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin H₂ ve CO₂ seçicilikleri oldukça yüksektir.

Hidrojen seçiciliği CeO₂ yükleme oranı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. En yüksek hidrojen seçiciliği %70 CeO₂ yüklemesinde %85,46 olarak bulunmuştur. %60 CeO₂ yüklemesinde %83,15 olan hidrojen seçiciliği, %50 CeO₂ yüklemesinde %80,25’e düşmüştür. %40 CeO₂ yüklemesinde ise en düşük hidrojen seçiciliği (%78,22) görülmüştür. Benzer olarak Gou ve ark. [128] ve Biswas ve ark [6], biyoetanol buhar reforming yöntemi ile hidrojen üretiminde Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörlerinin CeO₂ oranının artması ile hidrojen seçiciliğinin arttığını belirlemişlerdir.

Katalizörlerin CO₂ seçiciliklerinde büyük farklılıklar görülmemiştir. Minimum CO₂ seçiciliği %70 CeO₂ oranında %76,78 olarak bulunmuştur. %40 CeO₂ yüklemesinde CO₂ seçiciliği %80,93 iken, yükleme oranı %60’a çıkarıldığında CO₂ seçiciliği ufak bir artış göstererek %82,92’ye yükselmiştir.

Bu yüksek hidrojen ve CO₂ seçicilikleri CeO₂’in yüksek oksijen depolama kapasitesi ve redoks özellikleri ile açıklanmaktadır, ayrıca ZrO₂’nin eklenmesi, oksijen depolama kapasitesini, termal ve mekanik stabiliteyi, ayrıca su gaz yer değiştirme reaksiyonunu artırdığı ile açıklanmaktadır [53].

Maksimum CH₄ seçiciliği %70 CeO₂ yükleme oranında %15,36 olarak bulunmuştur. Ağırlıkça %40 CeO₂ yüklemesi ile CH₄ seçiciliği %13,26 iken bu değer

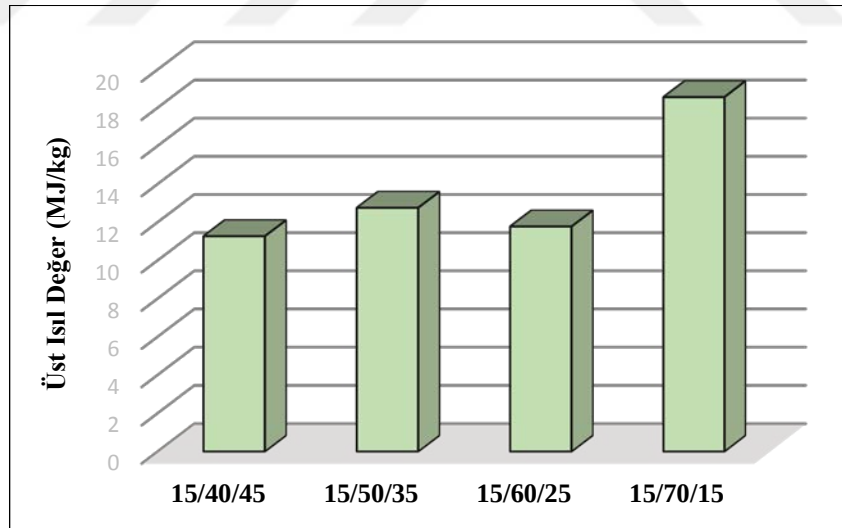
%50 ve %60 CeO₂ yüklemesinde giderek azalmıştır. %60 oranında ise minimum değeri olan %9,24 değerine ulaşmıştır. Bu düşük CH₄ seçicilikleri katalizörlerin CH₄ reforming reaksiyonunda etkin olduğunu göstermektedir [128].

CO seçiciliği %3,67-1,27 aralığında değişmektedir ve diğer ürün seçicilikleri yanında ihmal edilebilir düzeydedir. Ayrıca CO seçiciliği, CH₄ seçiciliği ile doğru orantılı olarak artmakta veya azalmaktadır. Bu durum katalizörlerin etanol bozunma veya asetaldehit bozunma reaksiyonlarında etkin olduğunu göstermektedir.

Yukarıda verilen sonuçlara dayanarak, Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin yüksek H₂ ve CO₂ seçiciliği ve aynı zamanda düşük CO seçiciliği buhar reforming ve su gaz yer değiştirme reaksiyonunda etkin olduğu ile açıklanmaktadır. Bunun yanı sıra SEM analizinde (Şekil 6.19) görülen düzgün dağılım, küçük metal partikül boyutları katalizörün yüksek hidrojen seçiciliğini desteklemektedir. Literatürde CeO₂'in güçlü metal/destek etkileşimi ve yüksek metal dağılımı sağladığı belirtilmektedir [85].

6.2.1.3.3. Isıl değere etkisi

Şekil 6.29'da CeO₂'in gaz ürün ısıl değeri üzerindeki etkisi verilmektedir.



Şekil 6.29. Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörünün üst ısıl değere etkisi (600°C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV ve 3:1 S:C molar oran)

Şekil 6.29'da görüldüğü gibi katalizörlerin ürün seçicilikleri arasında çok fazla fark olmamasına rağmen ürün konsantrasyonlarına bağlı olarak ısıl verimler değişiklik göstermektedir. En düşük üst ısıl değer (11,27 MJ/kg) aynı zamanda en düşük hidrojen seçiciliğine sahip %40 CeO₂ yüklemesinde bulunmuştur. %40 CeO₂ yüklemesi %50'ye

çıkarıldığında CO₂ seçiciliği artmış olsa da aynı zamanda CH₄ ve hidrojen seçiciliğinin de artması ile ısı değerinde artış gözlenmiş ve 12,76 MJ/kg'a yükselmiştir. %60 CeO₂ yüklemesinde ise hidrojen seçiciliği benzer değerde olmasına karşın CH₄ seçiciliğinin düşmesi ve CO₂ seçiciliğinin yükselmesinden dolayı ısı değeri 11,78 MJ/kg'a düşmüştür. CeO₂ oranının %70 çıkarıldığında hidrojen ve CH₄ seçiciliği artarken CO₂ seçiciliğinin azalması ile en yüksek ısı değeri (18,56 MJ/kg) ulaşılmıştır.

6.2.2. LHSV etkisi

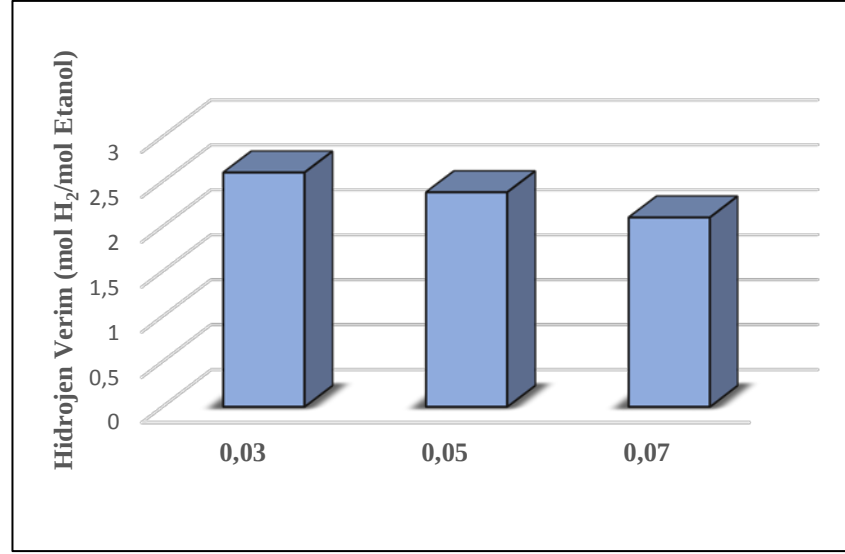
LHSV katalitik aktiviteyi etkileyen faktörlerden biridir. LHSV'nin hesaplaması Eşitlik 5.6'da verilmektedir. LHSV'nin gaz ürün üzerindeki etkisini incelemek amacı ile deneysel çalışmalar 600°C reaksiyon sıcaklığı, 9:1 S:C molar oranı, ağırlıkça %10 nikel ve %5 kobalt içeren Ni-Co/Al₂O₃ katalizörü eşliğinde ve 0,03-0,07 L/g_{kat}.sa LHSV aralığında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.11'de deney sonuçları verilmektedir.

Çizelge 6.11. LHSV parametrik çalışma verileri (600°C reaksiyon sıcaklığı, 9:1 S:C molar oranı)

LHSV (L/g _{kat} .sa)	Etanol Dönüşüm	H ₂ Verim	H ₂ Seçicilik (%)	CH ₄ Seçicilik (%)	CO Seçicilik (%)	CO ₂ Seçicilik (%)
0,03	100	2,6	79,58	38,74	7,48	48,15
0,05	100	2,38	88,58	11,59	6,48	65,51
0,07	100	2,10	82,25	41,96	8,99	35,15

6.2.2.1. Hidrojen verimine etkisi

Şekil 6.30'da LHSV'nin hidrojen verimine etkisi verilmektedir.

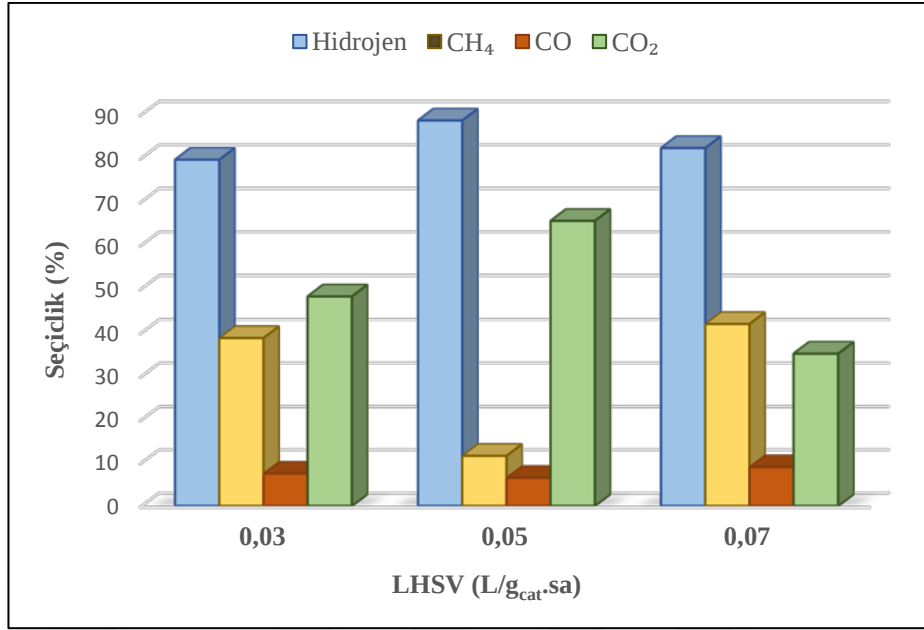


Şekil 6.30. LHSV değerinin hidrojen verimine etkisi (600°C reaksiyon sıcaklığı, 9:1 S:C molar oranı)

Şekil 6.30’de görüldüğü gibi LHSV’nin artışı hidrojen veriminde negatif etki göstermiş, LHSV arttıkça hidrojen verimi düşmüştür. En yüksek hidrojen verimi 2,6 mol H₂/mol etanol olarak 0,03 L/g_{kat}.sa LHSV değerinde elde edilmiştir. 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV’de hidrojen verimi azalarak 2,38 mol H₂/mol etanol olmuştur. 0,07 L/g_{kat}.sa LHSV değerinde ise hidrojen verimi daha da azalarak 2,1 mol H₂/mol etanol’e düşmüş ve en düşük hidrojen verimi elde edilmiştir. Bu durum yüksek LHSV değerlerinde daha düşük temas süresi yüzünden reaktantların katalizör gözeneklerine difüze olması ve ürün oluşturmaları için yeterli zamanın olmamasına bağlı olarak ürün veriminin düşmesi ile açıklanmaktadır [86]. Litaratürde yapılan çalışmalarda bezer sonuçlar elde edilmiş ve Zhao ve ark. [86], Ni–Co/Al₂O₃ katalizörü ile 550 °C’de, 13:1 S:C molar oranında, 3,8-15,0 sa⁻¹ aralığında gerçekleştirdikleri LHSV parametrik çalışmalarında 3,8-7,0 sa⁻¹ aralığında %90 civarında hidrojen verimi elde ederken, LHSV değeri arttıkça hidrojen seçiciliğinde düşüş gözlenmiş ve hidrojen verimi %80’e düşmüştür.

6.2.2.2. Ürün seçiciliğine etkisi

Şekil 6.31’de LHSV’nin ürün dağılımı üzerindeki etkisi verilmektedir.



Şekil 6.31. LHSV ürün seçiciliğine etkisi (600°C reaksiyon sıcaklığı, 9:1 S:C molar oranı)

Şekil 6.31’de görüldüğü gibi LHSV, katalitik seçiciliği özellikle yan ürün oluşumunu önemli şekilde değiştirmektedir.

En yüksek hidrojen seçiciliği %88,58 olarak 0,05L/g_{kat}.sa LHSV değerinde elde edilmiştir. LHSV 0,03 L/g_{kat}.sa’e düşürüldüğünde hidrojen seçiciliği azalarak %79,58 olmuştur. LHSV 0,07 L/g_{kat}.sa’e çıkarıldığında ise, 0,05 L/g_{kat}.sa’e %88,58 olan hidrojen seçiciliğinde tekrar düşüş gözlenmiş ve %82,25 değerine ulaşılmıştır.

CO₂ seçiciliği, LHSV’deki değişim ile hidrojen seçiciliğine benzer davranış göstermektedir. Minimum CO₂ seçiciliği (%35,15) 0,07 L/g_{kat}.sa LHSV’de elde edilmiştir. LHSV 0,05 L/g_{kat}.sa’e düşürüldüğünde CO₂ seçiciliği artarak %65,51 değerine ulaşırken, LHSV 0,03 L/g_{kat}.sa’e CO₂ seçiciliği tekrar azalarak %48,15 olmuştur.

LHSV’nin yükselmesi ile hidrojen ve CO₂ seçiciliklerinde meydana gelen düşüş LHSV arttıkça buhar ve etanolün hızının artmasına bağlı olarak katalizör ve reaktiflerin temas süresi kısalmış ve etanol buhar refoming reaksiyonun termodinamik dengesinin sağlanamaması sonucu oluşmaktadır. LHSV’nin azalması ile ürün seçiciliğinde görülen düşüş ise besleme miktarının yetersiz olması ile açıklanmaktadır [86].

Maksimum CH₄ seçiciliği %41,96 olarak 0,07 L/g_{kat}.sa LHSV değerinde elde edilmiştir. LHSV değeri 0,07’den 0,05’e düşürüldüğünde %75’e yakın bir azalma ile CH₄ seçiciliğinde %41,96’dan %11,59’e düşmüştür. LHSV değeri 0,03’e düştüğünde ise CH₄ seçiciliğinde artış gözlenmiş ve %38,74 değerine ulaşmıştır.

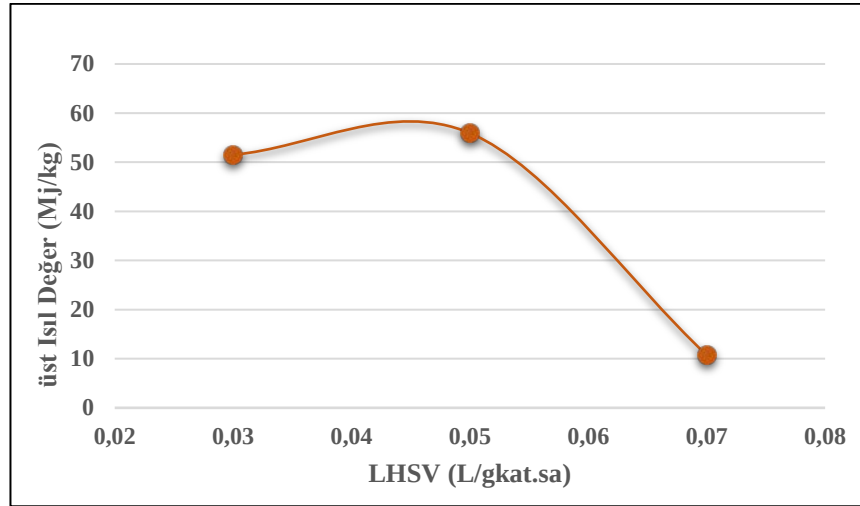
Minumum CO seçiciliği (%6,48) 0,05 L/g_{kat.sa} LHSV değerinde elde edilmiştir. LHSV değeri 0,07 L/g_{kat.sa}'e çıkarıldığında CO seçiciliği artarak %8,99 değerine ulaşmıştır. LHSV 0,03 L/g_{kat.sa}'e düşürüldüğünde ise 0,05 L/g_{kat.sa} LHSV'de %6,48 olan CO seçiciliği %7,48'e yükselmiştir.

Düşük LHSV değerinde (0,03 L/g_{kat.sa}) oluşan CO ve CH₄ artışı birim katalizör başına sistemden geçen sıvı akış hızının azalması ile etanol bozunma reaksiyonun etanol buhar reforming reaksiyonundan daha baskın gelmesi ile açıklanmaktadır [53]. Öte yandan çok yüksek LHSV değerlerinde ise buhar ve etanolün adsorpsiyonu ve su gaz yer değiştirme reaksiyonu için yeterli olmayan temas süresi nedeni ile yüksek CH₄ ve CO seçicilikleri elde edilmiştir [86].

Yukarıda sonuçlara bağlı olarak; en yüksek hidrojen ve CO₂ seçiciliği, en düşük CO ve metan seçiciliği ara değer olan 0,05 L/g_{kat.sa} ile elde edilmiştir. Bu sonuç besleme katalizör arasındaki uygun temas süresinin 0,05L/g_{kat.sa} olduğunu, bu LHSV değerinin ısı transferine katkıda bulunduğu ve reaksiyonun ilerlemesini kolaylaştırdığı düşünülmektedir.

6.2.2.3. Isıl değere etkisi

Şekil 6.32'de LHSV'nin üst ısı değere etkisi verilmektedir.



Şekil 6.32. LHSV'nin üst ısı değere etkisi (600°C reaksiyon sıcaklığı, 9:1 S:C molar oranı)

Şekil 6.32'de verildiği gibi LHSV etkisi ile ısı değerlerinde önemli değişiklikler görülmektedir. LHSV değeri 0,03'den 0,05 L/g_{kat.sa}'e çıkarıldığında üst ısı değeri 51,51'den 55,93 Mj/kg'a yükselmiştir. Bu artış, ürün seçiciliğinde görülen (Şekil 6.31)

hidrojen seçiciliğinin artışı ile açıklanmaktadır. Aynı zamanda 0,05 L/g_{kat.sa} LHSV'nin uygun olduğunu desteklemektedir. LHSV 0,07 L/g_{kat.sa}'e çıkarıldığında ise ısı değerinde %80 yakın bir düşüş görülmekte ve 55,93 MJ/kg olan ısı değeri 10,74 MJ/kg'a düşmektedir. Yüksek LHSV değerlerinde yeterli katalizör besleme etkileşimi olmadığından istenen ürün oluşumu sağlanamamakta bu durum ısı değeri düşürmektedir. Ayrıca reforming reaksiyonu ve beslemenin ön ısıtması için gerekli olan enerji miktarının artmasının da ısı değerinin düşmesine neden olduğu düşünülmektedir [129].

6.2.3. S:C molar oranının etkisi

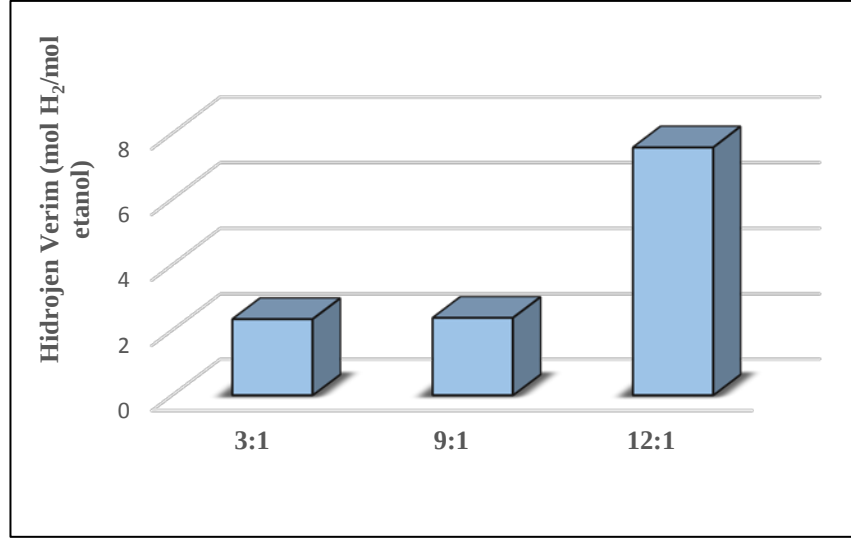
Genel olarak, buhar: karbon oranındaki artışın hidrojen verimini arttırdığı, kok ve yan ürünlerin oluşumunu azalttığı bilinmektedir [130]. Bu yüzden S: C molar oranı etanol buhar reforming çalışmalarında önemli parametrelerden biri olup ürün seçiciliği ve davranışları üzerindeki etkilerini incelemek amacı ile deneysel çalışmalar 600°C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{kat.sa} LHSV ve 3:1, 9:1 ve 12:1 S:C molar oranında gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Çizelge 6.12'de verilmektedir.

Çizelge 6.12. S:C molar oranı parametrik çalışma deney sonuçları (600°C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{kat.sa} LHSV)

S:C Molar Oran	H ₂ Verim	H ₂ Seçicilik (%)	CH ₄ Seçicilik (%)	CO Seçicilik (%)	CO ₂ Seçicilik (%)
3:1	2,34	77,04	13,61	7,1	23,31
9:1	2,38	88,58	11,59	6,48	66,51
12:1	7,57	95,14	7,47	3,4	88,42

6.2.3.1. Hidrojen verimine etkisi

S:C molar oranının hidrojen verimine etkisi Şekil 6.33'de verilmektedir.



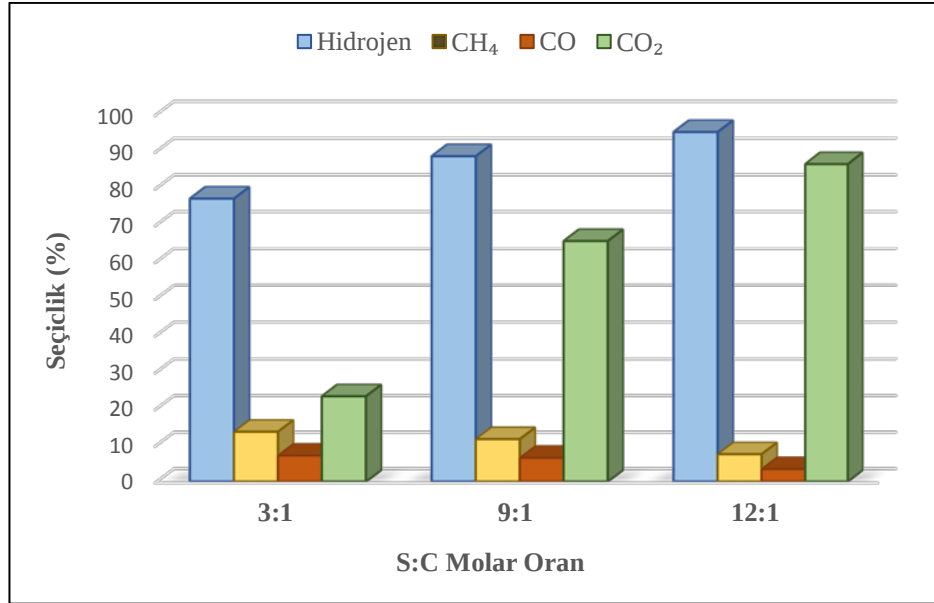
Şekil 6.33. S:C molar oranının hidrojen verimine etkisi (600°C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV)

Şekil 6.33’de görüldüğü gibi hidrojen verimi S:C oranı arttıkça artmaktadır. Maksimum hidrojen verimi 12:1 S:C molar oranında bulunmuştur. 3:1 S:C oranında hidrojen verimi 2,34 mol H₂/mol etanol bulunurken, bu değer 9:1 S:C oranında ufak bir artış göstererek 2,38 mol H₂/mol etanol olmuştur. S:C molar oranı 12:1’e çıkarıldığında ise hidrojen verimi 7,57 mol H₂/mol etanol’e yükselmiş ve maksimum değere ulaşmıştır. Buhar karbon molar oranının artması ile H₂ veriminin artması fazla suyun etanol reforming, metan reforming ve su gaz yer değiştirme reaksiyonu gibi H₂ üreten reaksiyonları desteklemesinden kaynaklanmaktadır.

3:1 ve 9:1 S:C molar oranında reaktöre beslenen etanolün tamamı gaz ürüne dönüşürken, 12:1 molar oranında sıvı ürün oluşumu görülmüştür. Alınan sıvı ürünün sudan oluştuğu varsayılmaktadır.

6.2.3.2. Ürün seçiciliğine etkisi

S:C molar oranının ürün seçiciliğine etkisi Şekil 6.34’de verilmektedir.



Şekil 6.34. S:C oranının hidrojen seçiciliğine etkisi (600 °C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{kat}.sa)

Şekil 6.34’de görüldüğü gibi S:C molar oranının artması ile hidrojen ve karbondioksit seçicilikleri artmıştır. Hidrojen seçiciliği S:C oranı ile neredeyse doğrusal olarak artmıştır. Maksimum hidrojen seçiciliği, 12:1 S:C molar oranında %95,14 olarak bulunmuştur. S:C molar oranı 9:1’e düşürüldüğünde hidrojen seçiciliği azalarak %88,58 olmuştur. En düşük hidrojen seçiciliği ise 3:1 S:C molar oranında (%77,04) gözlemlenmiştir. Bu durum sisteme beslenen fazla suyun hidrojen verimini arttıran reaksiyonları etkin hale getirmesi ile ilişkilendirilmektedir [44, 3, 131].

Minimum CO₂ seçiciliğine 3:1 S:C molar oranında %23,31 olarak bulunmuştur. S:C molar oranı 9:1’e çıkarıldığında CO₂ seçiciliği artmış ve %65,51’e yükselmiştir. 12:1 S:C molar oranında ise maksimum değeri olan %86,42’ye yükselmiştir. Bu durum S:C molar oranının artması ile oluşan yüksek buhar basıncının su gaz yer değiştirme reaksiyonunu arttırması ve daha yüksek H₂ ve CO₂ seçiciliği elde edilmesi ile açıklanmaktadır [60].

CO seçiciliği, H₂ ve CO₂ seçiciliğine göre oldukça düşüktür. CO seçiciliği, CO₂ ve H₂ seçiciliklerinin aksine S:C molar oranı arttıkça su gaz yer değiştirme ve CH₄ reforming reaksiyonlarındaki artışın sonucu olarak aşamalı olarak azalmıştır [60]. Maksimum CO seçiciliği 3:1 buhar karbon oranında %7,1 olarak bulunmuştur. 9:1 S:C molar oranında %6,48 olan CO seçiciliğinde azalma gözlenmiştir. S:C oranı 12:1’e çıkarıldığında minimum CO seçiciliğine (%3,4) ulaşılmıştır.

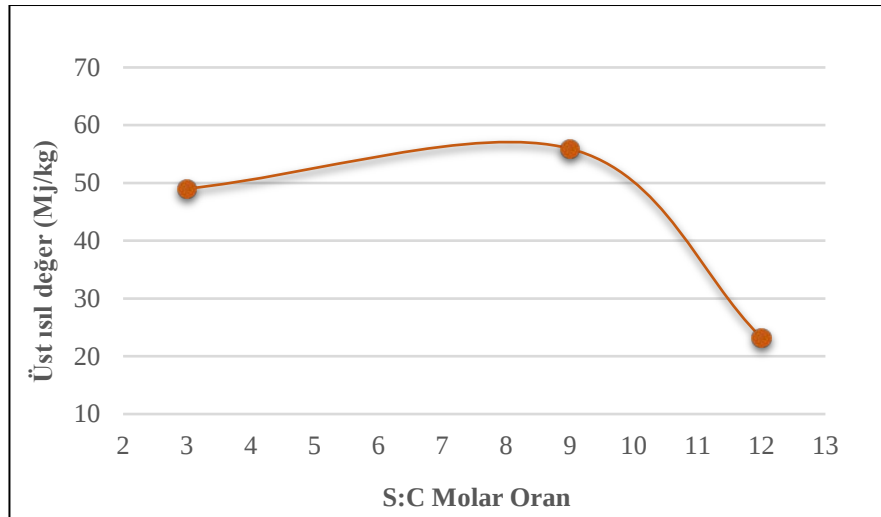
CH₄ seçiciliği de S:C molar oranının artması ile azalmaktadır. Maksimum CH₄ seçiciliği %13,61 olarak 3:1 S:C molar oranında elde edilmiştir. S:C molar oranı 9:1’e

çıkarıldığında CH_4 seçiciliği azalarak %11,59 olmuştur. S:C molar oranı 12:1'e çıkarıldığında ise CH_4 seçicilik minimum değere ulaşmış ve %7,47 olmuştur. Elde edilen düşük metan seçiciliği etanol ayrışma, asetaldehit buhar refoming ve asetaldehit ayrışma reaksiyonlarından elde edildiği düşünülmektedir. Montero ve ark. [44], Mondal ve ark. [53], ve Silva ve ark. [132], etanol buhar reforming çalışmalarında S:C oranının artışı ile ürün davranışında benzer ilişki olduğunu S:C molar oranının artışı ile H_2 ve CO_2 seçiciliğinin arttığını, CO ve CH_4 seçiciliğinin azaldığını göstermişlerdir.

Genel sonuç olarak, düşük S:C oranlarında, düşük buhar reforming reaksiyon hızı nedeni ile büyük miktarlarda yan ürün (CO ve CH_4) oluşmaktadır. Yüksek yan ürün oluşumu sırasında harcanan hidrojen nedeni ile hidrojen seçiciliği düşmektedir (1 mol CH_4 için 4 mol H_2 , 1 mol CO oluşumu 1 mol H_2 harcanır). Yüksek S:C oranında ise yüksek buhar basıncı su gaz yer değiştirme reaksiyonunu teşvik ettiği için CO miktarı azalmış, H_2 ve CO_2 miktarı artmıştır, ayrıca yüksek buhar basıncı CO metanasyonunu engelleyerek düşük metan seçiciliği sağlamıştır. S:C oranının uygun şekilde artırılmasının, istenen ürünlerin katalitik aktivitesi ve seçiciliği üzerinde olumlu bir etkisi olduğu sonucuna varılmıştır [60].

6.2.3.3. Isıl değere etkisi

Şekil 6.35'da ise S:C molar oranının ısı değere etkisi verilmektedir.



Şekil 6.35. S:C oranının üst ısı değere etkisi (600°C reaksiyon sıcaklığı, 0,05 L/g_{kat}.sa)

Şekil 6.35'te S:C oranının gaz ürün ısı değeri üzerindeki etkisine bakıldığında maksimum ısı değeri 9:1 S:C molar oranında 55,93 MJ/kg olarak bulunmuştur. S:C molar

oranı 3:1 iken ısı değeri 49,02 MJ/kg'a düşmüştür. Bu düşüş hidrojen seçiciliğindeki azalma ile açıklanmaktadır. S:C molar oranının 9:1 çıkarılması ile CO₂ seçiciliği artmış olmasına rağmen hidrojen seçiciliğinin artıp CO seçiciliğinin azalmasına (Şekil 6.34) bağlı olarak ısı değeri artış gözlenmiştir ve üst ısı değeri 55,93 MJ/kg olmuştur. Molar oranının 12:1'e yükselmesi ile ısı değeri 23,19 MJ/kg olan minimum değerine ulaşmıştır.

6.2.4. Sıcaklığın etkisi

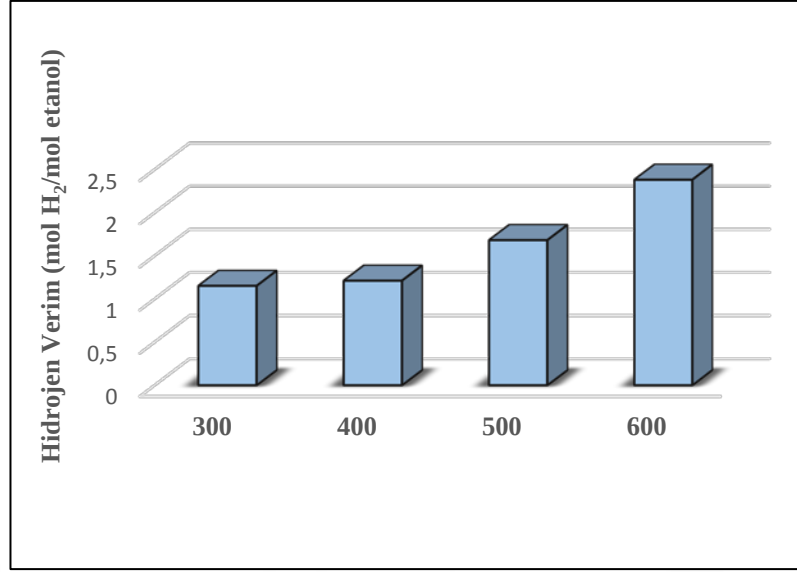
Sıcaklık etanol buhar reforming çalışmalarında bir diğer önemli parametre olup aynı zamanda düşük sıcaklıklarda yüksek hidrojen seçiciliği elde etmek için en çok araştırılan parametredir. Sıcaklığın ürün seçiciliği üzerindeki etkilerini incelemek amacı ile deneysel çalışmalar 300-600°C reaksiyon sıcaklığı aralığında, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV ve 9:1 S:C molar oranında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.13'de deney sonuçları verilmiştir.

Çizelge 6.13. Sıcaklık parametrik çalışmaları (9:1 S:C molar oran, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV)

Sıcaklık (°C)	H ₂ Verim	H ₂ Seçicilik (%)	CH ₄ Seçicilik (%)	CO Seçicilik (%)	CO ₂ Seçicilik (%)
300	1,15	92,01	14,99	65,46	-
400	1,21	67,26	61,34	-	9,92
500	1,68	38,12	25,55	-	14,88
600	2,38	88,58	11,59	6,48	65,42

6.2.4.1. Hidrojen verimine etkisi

Sıcaklığın fonksiyonu olarak hidrojen verimi Şekil 6.36'da verilmektedir.

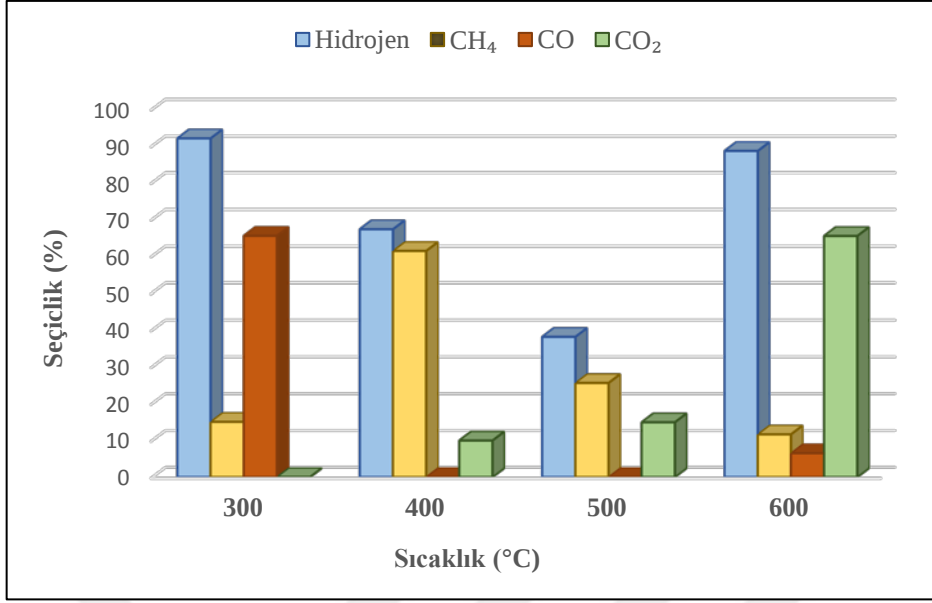


Şekil 6.36. Sıcaklığın hidrojen verimine etkisi (9:1 S:C molar oran, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV)

Şekil 6.36’de görüldüğü gibi hidrojen verimi sıcaklık ile doğru orantılı olarak artmaktadır. En düşük hidrojen verimi 1,15 mol H₂/mol etanol olarak 300°C’de olduğu görülmüştür. Sıcaklık 400°C’ye çıkarıldığında 1,21 mol H₂/mol etanol verim elde edilmiş, büyük bir artış olmadığı görülmüştür. Bu sıcaklık değerlerinde elde edilen düşük hidrojen verimi, düşük etanol dönüşümü ile açıklanmaktadır. 500°C’de verim 1,68 mol H₂/mol etanol iken, 600°C’de 2,38 mol H₂/mol etanol değerine ulaşmıştır. Elde edilen sonuçlar, etanol buhar reformingin yüksek sıcaklıkta gerçekleştiğinin göstergesidir.

6.2.4.2. Ürün seçiciliğine etkisi

Sıcaklığın ürün seçiciliğine etkisi Şekil 6.37’de verilmektedir.



Şekil 6.37. Sıcaklığın ürün seçiciliğine etkisi (9:1 S:C molar oran, 0,05 L/gkat.sa LHSV)

Şekil 6.37’de görüldüğü gibi ürün kompozisyonu sıcaklık ile oldukça farklı davranış sergilemektedir. 300°C’de görülen %92,02 hidrojen seçiciliği ve 400°C’de görülen %67,26 hidrojen seçiciliğinin düşük gaz ürün verimi ve etanol dönüşümünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum hidrojen verim değerleri (Şekil 6.36) ile desteklenmektedir. Bunun aynı sıra, Llorca ve ark. [7], düşük sıcaklıklarda 1:1 molar hidrojen ve asetaldehit üretimi olduğunu, Machocki ve ark. [96], düşük sıcaklıklarda (350°C) etanol dönüşümünün %100 olmadığını göstermişlerdir. Sıcaklık 600°C’ye çıkarıldığında ise hidrojen seçiciliği %88,58 olarak bulunmuştur.

CO₂ seçiciliği ise sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmaktadır. 300°C’de CO₂ gözlenmemiştir. 400°C’de %9,92 olan CO₂ seçiciliği, 500°C sıcaklıkta artarak %14,88 değerine yükselmiştir. Sıcaklık 600°C’de çıkarıldığında ise maksimum değeri olan %65,42’ye ulaşmıştır.

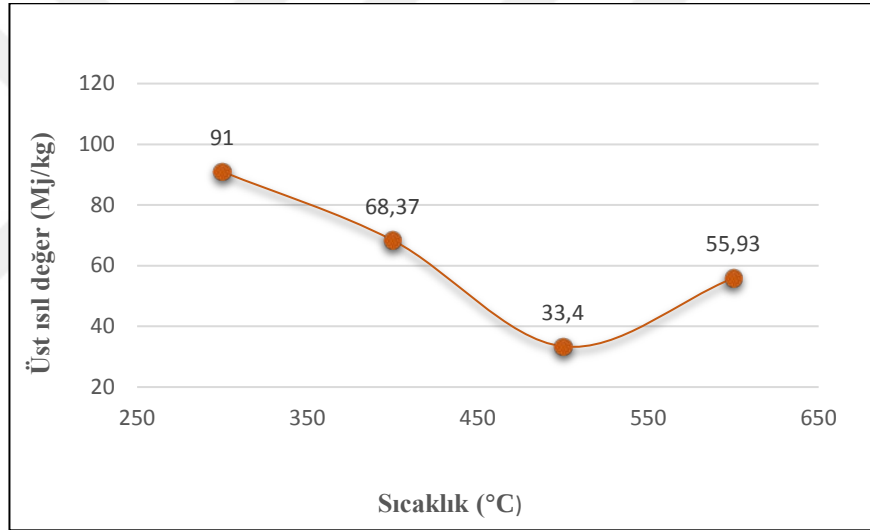
CO seçiciliği ise sıcaklık arttıkça azalmaktadır. 300°C’de %65,46 olan CO seçiciliği maksimum değere ulaşmıştır. 300°C’de elde edilen yüksek CO asetaldehit buhar reforming reaksiyonlarına veya düşük su gaz yer değiştirme reaksiyonu aktivitesi ile açıklanmaktadır [93]. 400 ve 500°C’de ise CO seçiciliği gözlenmemektedir. 600°C sıcaklığına çıkıldığında CO seçiliğinde ufak bir artış gözlenmiştir, bu artış tersinir ve ekzotermik bir reaksiyon olan su gaz yer değiştirme reaksiyonun sıcaklık artışının negatif etkisi ile ters su gaz yer değiştirme reaksiyonu olarak açıklanmaktadır [86, 133].

Sıcaklığın artması ile CO₂ seçiciliğinin artıp CO seçiciliğinin azalması, 350°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda katalizörün buhar reforming reaksiyonunda iyi performans gösterdiği ve su gaz yer değiştirme reaksiyonunu desteklediği ile açıklanmaktadır [86, 96].

CH₄ seçiciliği sıcaklık 400'den 600°C'e çıkarıldığında hızla düşmektedir. 400°C'de %61,34 olan metan seçiciliği 600°C'de %11,59'a kadar azalmıştır. Zhao ve ark., [86] sıcaklığın metan seçiciliğine etkisi üzerinde benzer ilişki olduğunu belirtmişler ve bunun sebebini yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen metan buhar refoming olarak açıklamışlardır.

6.2.4.3. Isıl değere etkisi

Şekil 6.38'de elde edilen gaz ürünün sıcaklığa bağlı üst ısı değerleri verilmektedir.

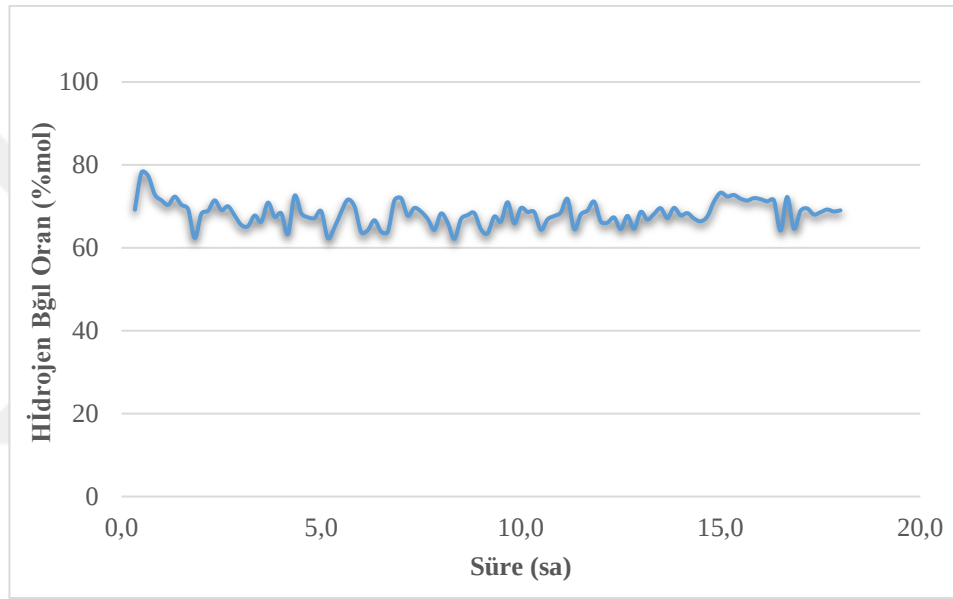


Şekil 6.38. Sıcaklığın ısı değere etkisi (9:1 S:C molar oran, 0,05 L/gkat.sa LHSV)

Şekil 6.38'de görüldüğü gibi 300 ve 400°C'de yüksek ısı değerleri elde edilmiş olsa da bu değerler düşük etanol dönüşümü ile gaz ürün kompozisyonunda bağlı hidrojen miktarının fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra 500°C'den 600°C sıcaklığa çıkıldığında ısı değerinde artış gözlenmiş üst ısı değeri 33,4'den 55,93 MJ/kg'a yükselmiştir. Bu durum etanol buhar reforming prosesinde oluşması istenen reaksiyonların genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi ve 600°C'de elde edilen gaz ürünün yüksek hidrojen konsantrasyonuna sahip olması ile açıklanmaktadır.

6.2.5. Katalizör kararlılık testi

Özellikle endüstriyel ölçekli çalışmalarda, katalizörlerin aktivitesini ve seçiciliği arttırmak için reaksiyon sıcaklığını arttırmak oldukça yaygın kullanılan bir yöntemdir, ancak yüksek sıcaklık aynı zamanda katalizörün kararlılığını veya dayanıklılığını etkiler. [114]. Bu nedenle, en yüksek hidrojen seçiciliğine sahip Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörü ile 18 saat boyunca 3:1 S:C molar oranında, 600°C sıcaklıkta ve 0,05 L/ g_{kat}.sa LHSV'de kararlılık testi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.39'da hidrojen bağıl yüzdesinin reaksiyon süresine göre değişimi verilmektedir.



Şekil 6.39. Sürenin katalizör kararlılığına etkisi (600°C, 3:1 S:C molar oran, 0,05 L/ g_{kat}.sa LHSV)

Şekil 6.39'da görüldüğü gibi reaksiyon süresi boyunca hidrojen bağıl oranında azalma gözlenmemiş, katalizör kararlılığını yitirmemiştir. Katalizör ile yapılan parametrik çalışmada elde edilen değerde 18 saat boyunca kararlılığını korumuştur. Benzer şekilde Mondal ve ark. [53], etanol oksidatif buhar reforming reaksiyonunda ve 600°C sıcaklıkta Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörü ile gerçekleştirdikleri kararlılık testinde katalizörün 35 saat boyunca aktivitesini yitirmediğini gözlemlemişlerdir.

Bu tip katalizörün kararlılığını ve aktivitesini uzun süre koruması, CeO₂'nin yüksek oksijen depolama kapasitesi sayesinde katalizörün oksidasyon-indirgeme döngüsünü aktive ederek aktif bölgelerde biriken karbonu gazlaştırarak uzaklaştırması olarak açıklanmaktadır. Ayrıca destek içerisindeki ZrO₂'de CeO₂'nin oksijen depolama kapasitesini, kararlılığını arttırmakta, bunun yanı sıra aktif faz sinterlenmesine karşı etkin

rol oynamaktadır [100, 114]. Böylece, ZrO_2 ve CeO_2 kombinasyonu, gelişmiş redoks ve oksijen depolama, termal direnç özellikleri ile etanol buhar reforming için iyi katalitik aktivite gösteririr [100]. Bunun yanı sıra katalizörün FT-IR analizinde görülen -OH fonksiyonel grubu da katalizör yüzeyinde CO_2 adsorpsiyon ajanı olarak kararlılığı artırmaktadır [114].



7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın temel amacı, temiz enerji olarak hidrojen üretimi için uygun katalizör sentezi ve etanolün buhar reformingi ile hidrojen gaz ürün eldesinde aktivitetlerinin belirlenmesidir.

Hidrojen üretiminde kullanılan çeşitli hammaddeler arasında, etanol biyokütleden elde edilebilmekte olan bir alkol olmasının yanı sıra yenilenebilir ve sürdürülebilir hidrojen üretim kaynağıdır. Etanol kendi başına da bir enerji kaynağı olup yakıt olarak kullanılmaktadır ancak yanma sonucu çevreyi kirleten CO₂ ve CO gibi gazlar açığa çıkar. Bu nedenle hidrojen üretilip kullanıldığında çevre dostu bir yakıt haline dönüştürülmüş olacaktır.

Bu kapsamda;

- Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ tipi katalizörler emdirme yöntemi
- Co/ZnO tipi katalizörler emdirme yöntemi
- Ni-Co/Al₂O₃ tipi katalizörler birlikte emdirme yöntemi
- Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörlerinin destek materyalleri çöktürme, aktif metal yüklemesi emdirme yöntemi

ile sentezlenmiştir.

Ni-Co/Al₂O₃ katalizörleri ağırlıkça toplam aktif metal yüklemesi (%15 a/a) sabit tutularak %7,5, 10 (a/a) nikel ve kobalt yükleme oranlarında sentezlenmiştir. Ayrıca nikel kobalt etkileşimini incelemek amacı ile Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ katalizörleri %15 aktif metal yüklemesi ile sentezlenmiştir. Co/ZnO katalizörleri ağırlıkça %5, 10, 20, 30 Co yüklemesinde sentezlenmiş ve aktif metal yükleme oranının etanolün buhar reformingi ile hidrojen üretimindeki etkisine bakılmıştır. Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörleri ise destek materyalinin etkisini incelemek için farklı CeO₂ yükleme oranlarında (%40, 50, 60, 70 a/a) CeO₂-ZrO₂ ve %15 (a/a) aktif metal yükleme oranlarında sentezlenmiştir.

Katalizörlerin karakterizasyonları X-Işınları difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), elementel analizi X-Işınları floresans spektroskopisi (XRF), Brunauer, Emmett ve Teller (BET), termogravimetrik analiz (TGA) ve fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin aktivite çalışmaları etanolün buhar reformingi ile hidrojen zengin gaz ürün eldesinde gerçekleştirilmiştir. Katalitik aktivite çalışmaları 3:1 buhar: karbon molar oranı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV ve 600°C reaksiyon sıcaklığı sabit

tutularak gerçekleştirilmiş, katalizörün etanol dönüşümü, gaz ürün verimi ve kompozisyonu üzerine etkileri incelenmiştir.

Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ ve Ni-Co/Al₂O₃ katalizörlerinde en yüksek hidrojen seçiciliği (%81,93) Co/Al₂O₃ katalizörü eşliğinde elde edilmiştir. Ancak diğer katalizörler ile kıyaslandığında düşük üst ısı değere (19,03 MJ/kg) sahip olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %10 nikel ve %5 kobalt yüklemesine sahip Ni-Co/Al₂O₃ katalizöründe ise yüksek ısı değeri (49,41 MJ/kg) elde edilmiştir. Bu doğrultuda, gaz ürünün kullanım alanına göre sonuçlar farklılık göstermektedir. Gaz ürünün direkt yakıt olarak kullanımında en yüksek ısı değere sahip olan Ni-Co/Al₂O₃ katalizörü seçilecektir. Yakıt hücreleri gibi yüksek hidrojen gerektiren kullanım alanlarında ise en yüksek hidrojen seçiciliğine sahip Co/Al₂O₃ katalizörü en iyi koşulu sağlamaktadır.

Ni-Co tipi katalizörler hidrokarbonların (özellikle CH₄) buhar reforminginde yaygın kullanılan katalizör tipi olsada etanolün buhar reformingine ile hidrojen üretimi üzerine fazla çalışma bulunmamaktadır. Literatür çalışmaları Çizelge 7.1’de verilmektedir.

Çizelge 7.1. Ni-Co tipi katalizörlerin literatür karşılaştırması

Hammadde	Katalizör	T (°C)	Besleme miktarı	EtOH:H ₂ O molar oranı	Etanol dönüşüm (%)	H ₂ seçicilik (%)	Kaynak
Biyoetanol	Ni-Co/Al ₂ O ₃	550	LHSV 7,5 sa ⁻¹	13:1	97,2	88,9	[86]
Biyoetanol	Ni/Ca-γAl ₂ O ₃	800	GHSV 380.000 ml/g _{kat} .sa	1:10	100	95	[134]
Etanol	Co/Al ₂ O ₃	400	3cm ³ /sa 0,05	1:6	-	70	[126]
Biyoetanol	Ni-Co/Al ₂ O ₃	600	L/gkat .sa	1:6	100	77,4	Bu çalışma
Biyoetanol	Co/Al ₂ O ₃	600	L/gkat .sa	1:6	6100	81,93	Bu çalışma

Elde edilen sonuçlar literatür (Çizelge 7.1) ile kıyaslandığında Ni-Co katalizörü ile elde edilen etanol dönüşümü literatürden yüksek iken H₂ seçiciliğinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durumunun reaksiyon koşullarındaki farklılıklardan kaynaklandığı

düşünülmektedir. Co/Al₂O₃ katalizöründe ise literatürden yüksek hidrojen seçiciliği elde edilmiştir.

Co/ZnO tipi katalizörde, en yüksek hidrojen verimi (2,63 mol H₂/mol etanol), hidrojen seçiciliği (%83,25) ve üst ısı değeri (65,26 MJ/kg) %20 kobalt yüklemesinde elde edilmiştir.

Kobalt bazlı katalizörler varlığında biyoetanol buhar reformingi ile hidrojen üretimindeki çalışmalar genellikle farklı destek materyalleri üzerine yoğunlaşmış, ancak yükleme oranları ile ilgili çok fazla çalışma yapılmamıştır. Yapılan çalışmalar Çizelge 7.2’de verilmektedir.

Çizelge 7.2. Co/ZnO tipi katalizörlerin literatür karşılaştırması

Hammadde	Katalizör	T (°C)	Boşluk hızı	EtOH: H ₂ O molar oranı	Etanol dönüşüm (%)	Verim	H ₂ seçicilik (%)	Kaynak
Biyoetanol	Na-Co/ZnO	450	5000 sa ⁻	1:13	100	5,65	73,9	[7]
Biyoetanol	Co/ZnO	450	22000 sa ⁻	1:13	100	5,1	73,8	[135]
Biyoetanol	Co/ZnO	350	5000 sa ⁻	1:4	100	5,38	73	[7]
Etanol	Co/ZnO	350	22000 sa ⁻	1:13	100	-	71,9	[136]
Biyoetanol	Co/ZnO	600	0,05 L/g_{kat}.sa	1:6	100	2,63	83,25	Bu çalışma

Co/ZnO katalizörleri ile elde edilen değerler literatür ile karşılaştırıldığında etanol dönüşümlerinde farklılık olmadığı, hidrojen veriminin düşük olduğu ancak hidrojen seçiciliğinin yüksek olduğu görülmüştür.

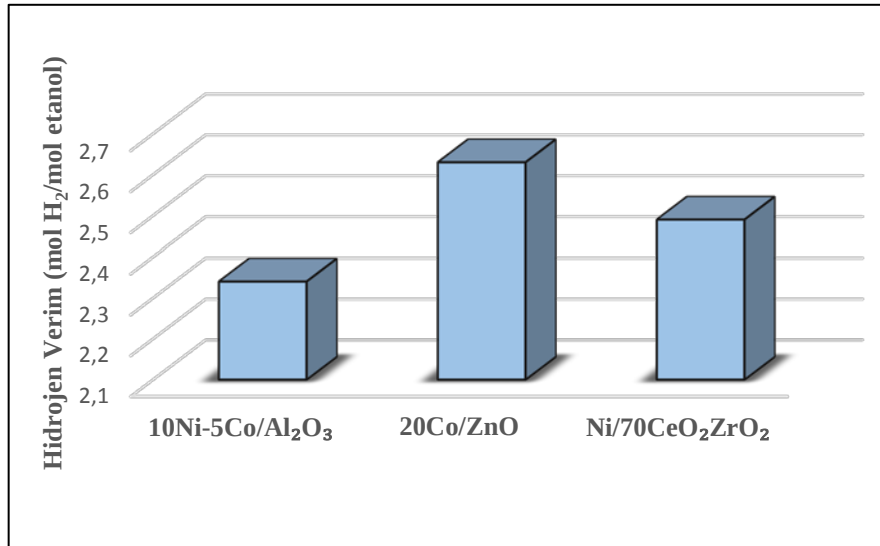
Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörde ise, en yüksek hidrojen verimi (2,49 mol H₂/mol etanol), hidrojen seçiciliği (%85,46) ve üst ısı değeri (18,56 MJ/kg) %70 CeO₂ katalizöründe bulunmuştur. Literatürde yapılan çalışmalara Çizelge 7.3’de verilmektedir.

Çizelge 7.3. Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin literatür karşılaştırması

Hammadde	Katalizör	T (°C)	Boşluk hızı	EtOH: H ₂ O molar oranı	Etanol dönüşüm (%)	Verim	H ₂ seçicilik (%)	Kaynak
Etanol	Ni/CeO ₂ - ZrO ₂	600	WHST 9,17 Kg _{kat} sa/kgmol EtOH	1:9	93	3,5	66	[53]
Etanol	Ni/CeO ₂ - ZrO ₂	650	0,08 ml/dk	1:8	100	2,14	73,8	[6]
Biyooetanol	Ni/CeO ₂ - ZrO ₂	600	0,05 L/g _{kat} .sa	1:6	100	2,49	85,46	Bu çalışma

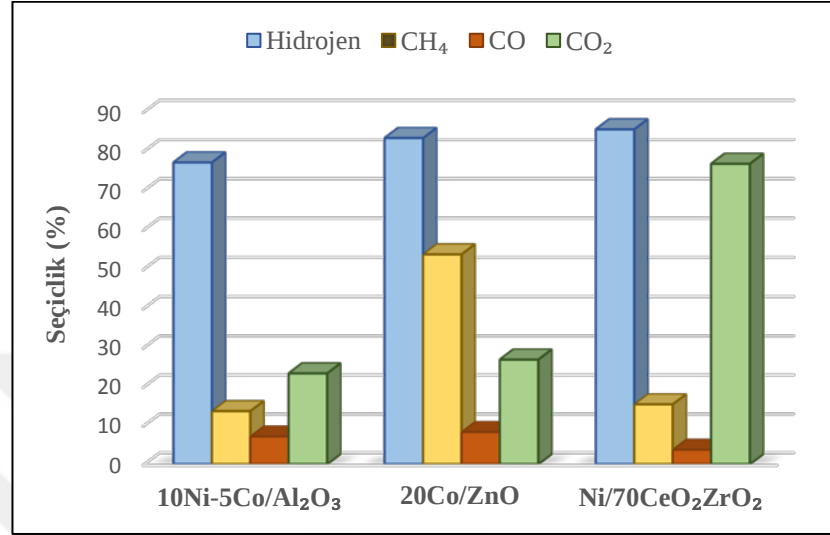
Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörler literatür ile kıyasladığında etanol dönüşümlerinin ve hidrojen verimlerinin yakın değerlerde, hidrojen seçiciliğinin ise daha yüksek değerlerde olduğu görülmüştür.

Üç sınıfta kategorize edilen ve kendi içlerinde en iyi katalizörler olarak belirlenen katalizörlerin hidrojen verim, seçicilik ve üst ısıl değer karşılaştırması sırası ile Şekil 7.1, 7.2 ve 7.3'te verilmektedir.



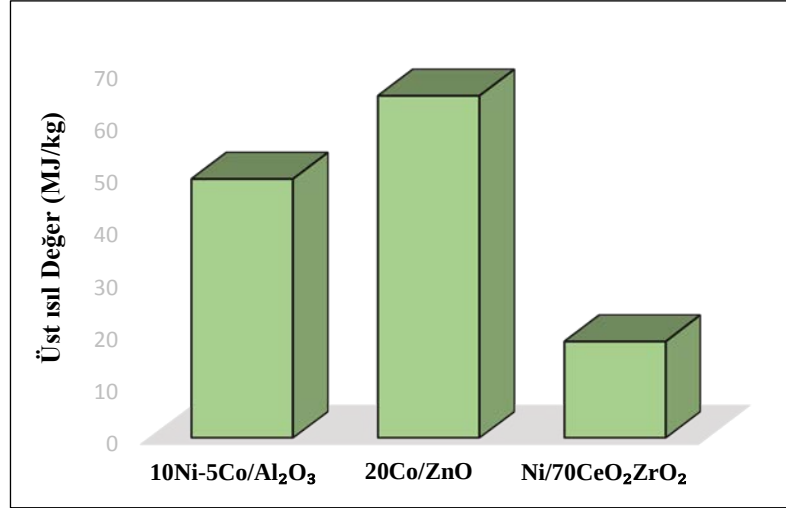
Şekil 7.1. Katalizör tiplerinin hidrojen verimine etkisi (3:1 buhar: karbon molar oranı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV, 600°C)

Şekil 7.1’de verilen katalizörlerin hidrojen verimlerine bakıldığında verimlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. En yüksek hidrojen verimi (2,63 mol H₂/mol etanol) ise %20 kobalt yüklemesinde Co/ZnO katalizörüne aittir.



Şekil 7.2. Katalizör tiplerinin ürün seçiciliğine etkisi (3:1 buhar: karbon molar oranı, 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV, 600°C)

Şekil 7.2’de görüldüğü gibi en yüksek hidrojen ve CO₂ seçiciliği Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörüne aittir. Ayrıca en düşük CH₄ ve CO seçiciliği de aynı katalizör tipinde görülmektedir. Yüksek H₂ ve CO₂ seçiciliği ve aynı zamanda düşük CO ve CH₄ seçiciliği buhar reforming, su gaz yer değiştirme ve metan buhar reforming reaksiyonlarında etkin olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.3.. Katalizör tiplerinin üst ısı değere etkisi (3:1 buhar: karbon molar oranı, 0,05 L/g_{kat.sa} LHSV, 600°C)

Şekil 7.3'te görüldüğü gibi katalizör tiplerine göre üst ısı değerler oldukça farklılık göstermektedir. En yüksek hidrojen seçiciliği Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörüne ait olsa da yüksek CO₂ seçiciliği yüzünden en düşük ısı değere sahiptir. Bunun yanı sıra Co/ZnO katalizörünün Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörüne göre düşük CO₂ seçiciliği ve yüksek CH₄ seçiciliği olduğundan en yüksek ısı değere sahip olduğu görülmektedir.

Uygun reaksiyon koşullarını belirlemek amacı ile parametrik sıcaklık (300, 400, 500 ve 600°C), LHSV (0,03, 0,05, 0,07 L/g_{kat.sa}), buhar: karbon molar oranı (3:1, 9:1 ve 12:1) çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar şu şekildedir;

- LHSV değerleri kıyaslandığında en yüksek hidrojen verimine (2,38 mol H₂/mol etanol), hidrojen seçiciliğine (%88,58) ve üst ısı değere (55,93 Mj/kg) 0,05 L/g_{kat.sa} LHSV değerinde ulaşılmıştır.
- S:C molar oranı deneysel çalışmalarında 12:1 molar oranında en yüksek hidrojen verimi (7,52 mol H₂/mol etanol) ve seçiciliği (%95,14) elde edilmiştir. Yüksek hidrojen konsantrasyonu gerektiren koşullarda en iyi S:C molar oranı 12:1 olacaktır. Ancak bu molar oranda CO₂ seçiciliği ve su miktarının artmasına bağlı olarak buhar için gerekli olan enerjinin artması nedeni ile ısı değeri (23,19 Mj/kg) düşmüştür. Bu yüzden elde edilen gaz ürün direkt yakıt olarak kullanılacak olursa en iyi S:C molar oranı en yüksek ısı değerini (55,93 Mj/kg) elde edildiği 9:1 olarak belirlenecektir.
- Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde 300-400°C'de yüksek hidrojen seçiciliği elde edilmiş olsa da düşük hidrojen verimi ve etanol dönüşümü

görülmüştür. Bu yüzden en uygun reaksiyon sıcaklığı, en yüksek hidrojen verimine (2,38 mol H₂/mol etanol) ve üst ısı değere (55,93 MJ/kg) ulaşılan 600°C olarak belirlenmiştir.

Genel sonuç olarak; hidrojen verimi, ürün seçiciliği ve üst ısı değerler kıyaslandığında, en yüksek verime ve ısı değere Co/ZnO katalizörü ile ulaşılmıştır. En yüksek hidrojen seçiciliği ise Ni/CeO₂-ZrO₂ katalizörü eşliğinde elde edilmiştir. Etanol buhar reforming reaksiyonu parametrik çalışmalarında ise, en yüksek hidrojen verimi, seçiciliği ve ısı değeri 0,05 L/g_{kat}.sa LHSV'de ve 600°C reaksiyon sıcaklığında elde edilirken, 12:1 S:C molar oranında en yüksek hidrojen verimi ve seçiciliği, 9:1 S:C molar oranında en yüksek ısı değeri elde edilmiştir.

İlerde planlanan çalışmalar kapsamında; Ni-Co bazlı katalizörlerin hidrojen verimlerini ve seçiciliklerini artırmak amacı ile modifikasyonları yapılacaktır. Benzer şekilde ısı değerini artırmak amacı ile Ni/CeO₂-ZrO₂ tipi katalizörlerin CO₂ seçiciliğini düşürmeye yönelik iyileştirmeler yapılacaktır. Katalizörlerin yeniden kullanılabilirliği test edilecektir. Ayrıca biyoetanolün buhar reformingi ile elde edilen sıvı ürün analizleri gerçekleştirilecektir.

KAYNAKÇA

- [1] Kothari, R., Buddhi, D., Sawhney, R. L. (2008). Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 553-563.
- [2] Gupta, R. B. (Ed.). (2008). *Hydrogen fuel: production, transport, and storage*. CRC press.
- [3] Hou, T., Zhang, S., Chen, Y., Wang, D., & Cai, W. (2015). Hydrogen production from ethanol reforming: catalysts and reaction mechanism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 132-148.
- [4] González-Gil, R., Herrera, C., Larrubia, M. A., Mariño, F., Laborde, M., Alemany, L. J. (2016). Hydrogen production by ethanol steam reforming over multimetallic RhCeNi/Al₂O₃ structured catalyst. Pilot-scale study., *International journal of hydrogen energy*, 41(38), 16786-16796.
- [5] Contreras, J. L., Salmones, J., Colín-Luna, J. A., Nuño, L., Quintana, B., Córdova, I., Zeifert, B., Tapia, C., Fuentes, G. A. (2014). Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review). *International journal of hydrogen energy*, 39(33), 18835-18853.
- [6] Biswas, P., Kunzru, D. (2007). Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO₂–ZrO₂ catalyst: effect of support and metal loading. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(8), 969-980.
- [7] Llorca, J., de la Piscina, P. R., Dalmon, J. A., Sales, J., Homs, N. (2003). CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43(4), 355-369.
- [8] Ni, M., Leung, D. Y., Leung, M. K. (2007). A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(15), 3238-3247.

- [9] «Kraleva, E., Pohl, M. M., Jürgensen, A., Ehrich, H. (2015). Hydrogen production by bioethanol partial oxidation over Ni based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 509-520.».
- [10] Ma, H., Zeng, L., Tian, H., Li, D., Wang, X., Li, X., Gong, J. (2016). Efficient hydrogen production from ethanol steam reforming over La-modified ordered mesoporous Ni-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 321-331.
- [11] Hoffmann, P. (2012). *Tomorrow's energy : hydrogen, fuel cells, and the prospects for a cleaner planet*. MIT.
- [12] Demirbas, A. (2009). *Biohydrogen*. Springer London.
- [13] Carriveau, R., & Ting, D. S. K. (Eds.). (2016). *Methane and Hydrogen for Energy Storage* (Vol. 2). IET.
- [14] https://www.engineeringtoolbox.com/hydrogen-d_1419.html. (Erişim tarihi: 21.10. 2018)
- [15] Barbir, F. (1999). Review of hydrogen conversion technologies. *Hemijaska Industrija*, 53(12), 426-433.
- [16] Anikeev, Vladimir Fan, Maohong. (2014). *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications - References*. Elsevier.
- [17] Corbo, P., Migliardini, F., Veneri, O. (2011). *Hydrogen fuel cells for road vehicles*. Springer Science & Business Media.
- [18] McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource technology*, 83(1), 47-54.
- [19] Balat, H. and Kirtay, E., Hydrogen from biomass—present scenario and future prospects, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, 35, 7416-7426.
- [20] Hordeski, Michael Frank. (2013). *Alternative Fuels - The Future of Hydrogen* (3rd Edition) - 10. *Biomass Sources*. (pp. 247-250). Fairmont Pres.

- [21] Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., Wang, Y., An overview of hydrogen production technologies, *Catalysis Today*, 2009, 139, 244-260.
- [22] Navarro, R. M., Pena, M. A., Fierro, J. L. G. (2007). Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass. *Chemical reviews*, 107(10), 3952-3991.
- [23] Haryanto, A., Fernando, S., Murali, N., Adhikari, S. (2005). Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energy & Fuels*, 19(5), 2098-2106.
- [24] Wilhelm, D. J., Simbeck, D. R., Karp, A. D., Dickenson, R. L. (2001). Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. *Fuel processing technology*, 71(1-3), 139-148.
- [25] Barbir, F. (2006). *PEM fuel cells*. In *Fuel Cell Technology*. Springer, London.
- [26] Milliken, J. (2007). *Hydrogen, fuel cells and infrastructure technologies program: multiyear research, development and demonstration plan*. National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States).
- [27] Levin, D. B., Pitt, L., Love, M., Biohydrogen production: Prospects and limitations to practical application, *International journal of hydrogen energy*, 2004, 29, 173-185.
- [28] Balat, M., Balat, M. (2009). Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, 34(9), 3589-3603.
- [29] Klass, D. L. (1998). *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. Elsevier.
- [30] Topal, M., Arslan, E. I. (2008). Biyokütle enerjisi ve Türkiye. *VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, 17-19.

- [31] Önal, E., Yarbay, R. Z. (2010). Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli ve geleceği. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 18, 77-96
- [32] Goula, M. A., Kontou, S. K., Tsiakaras, P. E. (2004). Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(2), 135-144.
- [33] Deluga, G. A., Salge, J. R., Schmidt, L. D., Verykios, X. E. (2004). Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. *Science*, 303(5660), 993-997.
- [34] Duan, S., Senkan, S. (2005). Catalytic conversion of ethanol to hydrogen using combinatorial methods. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(16), 6381-6386.
- [35] Sun, J., Qiu, X., Wu, F., Zhu, W., Wang, W., Hao, S. (2004). Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(10), 1075-1081.
- [36] Susanti, R. F., Kim, J., Yoo, K. P. (2014). Supercritical water gasification for hydrogen production: current status and prospective of high-temperature operation. In *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications* (pp. 111-137).
- [37] Gandia, Luis M. Arzamedi, Gurutze Dieguez, Pedro M. (2013). *Renewable Hydrogen Technologies - Production, Purification, Storage, Applications and Safety*. Elsevier.
- [38] Melikoğlu, M., Albostan, A. (2011). Türkiye’de biyoetanol üretimi ve potansiyeli. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 26(1).
- [39] Subramani, V., & Song, C. (2007). Advances in catalysis and processes for hydrogen production from ethanol reforming. *Catalysis*, 20(6).
- [40] Dias, M. O., Da Cunha, M. P., Maciel Filho, R., Bonomi, A., Jesus, C. D., Rossell, C. E. (2011). Simulation of integrated first and second generation bioethanol

- production from sugarcane: comparison between different biomass pretreatment methods. *Journal of industrial microbiology & biotechnology*, 38(8), 955-966.
- [41] Chen, J. C., & Chou, C. C. (1993). *Cane sugar handbook: a manual for cane sugar manufacturers and their chemists*. John Wiley & Sons.
- [42] Berg, C., & Licht, F. O. (2004). *World fuel ethanol. Analysis and Outlook*, report for FO Licht.
- [43] Braga, L. B., da Silva, M. E., Colombaroli, T. S., Tuna, C. E., de Araujo, F. H. M., Vane, L. F., Pedroso, D. T., Silveira, J. L. (2017). Hydrogen Production Processes. In *Sustainable Hydrogen Production Processes* (pp. 5-76). Springer, Cham.
- [44] Montero, C., Remiro, A., Benito, P. L., Bilbao, J., Gayubo, A. G. (2018). Optimum operating conditions in ethanol steam reforming over a Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ catalyst in a fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology*, 169, 207-216.
- [45] Vizcaíno, A. J., Carrero, A., Calles, J. A. (2007). Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(10-11), 1450-1461.
- [46] Cai, W., Wang, F., Daniel, C., van Veen, A. C., Schuurman, Y., Descorme, C., Provendier, H., Shen, W., Mirodatos, C. (2012). Oxidative steam reforming of ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: a structure sensitivity analysis. *Journal of catalysis*, 286, 137-152.
- [47] Wang, H. Z., Leung, D. Y. C., Leung, M. K. H., Ni, M. (2009). A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renewable and sustainable energy reviews*, 13(4), 845-853.
- [48] Furtado, A. C., Alonso, C. G., Cantao, M. P., Fernandes-Machado, N. R. C. (2011). Support influence on Ni–Cu catalysts behavior under ethanol oxidative reforming reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(16), 9653-9662.

- [49] Zheng, T., Junjun, H. E., Yunkun, Z. H. A. O., Wenzheng, X. I. A., Jieli, H. E. (2014). Precious metal-support interaction in automotive exhaust catalysts. *Journal of Rare Earths*, 32(2), 97-107.
- [50] Diagne, C., Idriss, H., Kiennemann, A. (2002). Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts. *Catalysis Communications*, 3(12), 565-571.
- [51] Idriss, H., Scott, M., Llorca, J., Chan, S. C., Chiu, W., Sheng, P. Y., Alamgir, F. M. (2008). A phenomenological study of the metal-oxide interface: the role of catalysis in hydrogen production from renewable resources. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 1(11), 905-910.
- [52] Dömök, M.; Oszko, A.; Baan, K.; Sarusi, I.; Erdohelyi, A. Reforming of Ethanol on Pt/Al₂O₃-ZrO₂ Catalyst. *Appl. Catal. A: Gen.* 2010, 383, 33-42.
- [53] Mondal, T., Pant, K. K., Dalai, A. K. (2015). Catalytic oxidative steam reforming of bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst. *International journal of hydrogen energy*, 40(6), 2529-2544.
- [54] del Río, L., López, I., Marbán, G. (2014). Stainless steel wire mesh-supported Co₃O₄ catalysts in the steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 150, 370-379.
- [55] Bion, N., Epron, F., Duprez, D. (2010). Bioethanol reforming for H₂ production. A comparison with hydrocarbon reforming. *Catalysis*, 22, 1-55.
- [56] Moura, J. S., Souza, M. O., Bellido, J. D. A., Assaf, E. M., Opportus, M., Reyes, P., do Carmo Rangel, M. (2012). Ethanol steam reforming over rhodium and cobalt-based catalysts: Effect of the support. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(4), 3213-3224.
- [57] Sharma, Y. C., Kumar, A., Prasad, R., Upadhyay, S. N. (2017). Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 89-103.

- [58] Anderson, J. A. (2012). *Supported metals in catalysis (Vol. 11)*. World Scientific.
- [59] Thomas, J. M., & Zamaraev, K. E. (1991). *Perspectives in catalysis*.
- [60] Zhou, B., Hermans, S., Somorjai, G. A. (Eds.). (2003). *Nanotechnology in Catalysis Volumes 1 and 2 (Vol. 1)*. Springer Science & Business Media..
- [61] Alhumaimess, M. (2012). *Preparation of nano-structured catalysts*. Doctoral dissertation. Cardiff University.
- [62] Hagen, J. (2015). *Industrial catalysis: a practical approach*. John Wiley & Sons.
- [63] Moulijn, J. A., Van Diepen, A. E., & Kapteijn, F. (2001). Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do?. *Applied Catalysis A: General*, 212(1-2), 3-16.
- [64] Thomas, J. M., Thomas, W. J. (2014). *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. John Wiley & Sons.
- [65] Forzatti, P., Lietti, L. (1999). Catalyst deactivation. *Catalysis today*, 52(2-3), 165-181.
- [66] Joshi, S. S., Ranade, V. V. (Eds.). (2016). *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*. Elsevier.
- [67] Yang, L. L. (2008). *Synthesis and optical properties of ZnO nanostructures* Doctoral dissertation. Linköping University Electronic Press.
- [68] <http://blog.aku.edu.tr/evcin/files/2016/11/8.pdf>. (Erişim tarihi: 02.11.2018)
- [69] Rouessac, F., Rouessac, A. (2013). *Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques*. John Wiley & Sons.
- [70] Battikha, N. E. (1997). *Condensed Handbook of Measurement and Control*. Isa.
- [71] Davis, J. R. (2003). *Metals Handbook, Desk edition 2nd Edition I (Vol. 464)*. Materials Park, Ohio: ASM International.
- [72] <http://cv.ankara.edu.tr/duzenleme/kisisel/dosyalar/10032015081503.pdf>. (Erişim tarihi: 10.11.2018)

- [73] Saeidi Bidokhti, N. (2018). *Synthesis, characterisation and application of carbonised metal-organic frameworks*, Doctoral dissertation. UCL. University College London.
- [74] Bednarczuk, L. (2017). *Ni-based catalysts for H₂ production from ethanol steam reforming: Effect of the support and use of CO₂ as regenerating agent and reactant*. Doctoral dissertation. Universitat de Barcelona.
- [75] Büyüksırt, T., Kuleaşan, H. (2014). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and utilization in food. *GIDA-Journal of Food*, 39(4), 235-241.
- [76] https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51386/mod_resource/content/0/IR%20spektroskopisi.pdf. (Erişim tarihi:08.12.2018)
- [77] Corazzola, A. (2012). *Quantification of condensed tannins in red wines by Fourier transform mid-infrared spectroscopy (FTIR)*. Doctoral dissertation. ISA/UL.
- [78] Menczel, J. D., & Prime, R. B. (Eds.). (2014). *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [79] Gabbott, P. (Ed.). (2008). *Principles and applications of thermal analysis*. John Wiley & Sons.
- [80] https://americanlaboratorytrading.com/lab-equipment-products/beckman-coulter-ls-13-320-laser-diffraction-particle-size-analyzer-with-aqueous-liquid-module-alm_9458. (Erişim tarihi:15.12.2018)
- [81] http://malzememuh.cbu.edu.tr/db_images/site_117/file/TANE%20BOYUT%20ANAL%C4%B0Z%C4%B0.pdf. (Erişim tarihi:15.12.2018)
- [82] <https://www.atascientific.com.au/basic-principles-of-particle-size-analysis/>. (Erişim tarihi:17.12.2018)
- [83] Wu, C., Dupont, V., Nahil, M. A., Dou, B., Chen, H., Williams, P. T. (2017). Investigation of Ni/SiO₂ catalysts prepared at different conditions for hydrogen

production from ethanol steam reforming. *Journal of the Energy Institute*, 90(2), 276-284.

- [84] Pirez, C., Fang, W., Capron, M., Paul, S., Jobic, H., Dumeignil, F., Jalowiecki-Duhamel, L. (2016). Steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming for hydrogen production from ethanol over cerium nickel based oxyhydride catalyst., *Applied Catalysis A: General*, 518, 78-86.
- [85] Carvalho, F. L., Asencios, Y. J., Bellido, J. D., Assaf, E. M. (2016). Bio-ethanol steam reforming for hydrogen production over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ catalysts synthesized by one-step polymerization method. *Fuel Processing Technology*, 142, 182-191.
- [86] Zhao, X., Lu, G. (2016). Modulating and controlling active species dispersion over Ni-Co bimetallic catalysts for enhancement of hydrogen production of ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(5), 3349-3362.
- [87] Wurzler, G. T., Rabelo-Neto, R. C., Mattos, L. V., Fraga, M. A., Noronha, F. B. (2016). Steam reforming of ethanol for hydrogen production over MgO—supported Ni-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 518, 115-128.
- [88] Cifuentes, B., Hernández, M., Monsalve, S., Cobo, M. (2016). Hydrogen production by steam reforming of ethanol on a RhPt/CeO₂/SiO₂ catalyst: Synergistic effect of the Si: Ce ratio on the catalyst performance. *Applied Catalysis A: General*, 523, 283-293.
- [89] da Silva, F. A., Pontes, I. D., Wurzler, G. T., Alonso, C. G., Neto, A. M., Scaliante, M. H. N. O., Fernandes-Machado, N. R. C. (2016). Production of hydrogen from bioethanol in Cu-Ni/Nb_xO_y catalysts obtained by different preparation methods, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (19), 8111-8119.
- [90] Hou, T., Yu, B., Zhang, S., Xu, T., Wang, D., Cai, W. (2015). Hydrogen production from ethanol steam reforming over Rh/CeO₂ catalyst. *Catalysis Communications*, 58, 137-140.

- [91] Casanovas, A., Roig, M., De Leitenburg, C., Trovarelli, A., Llorca, J. (2010). Ethanol steam reforming and water gas shift over Co/ZnO catalytic honeycombs doped with Fe, Ni, Cu, Cr and Na. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(15), 7690-7698.
- [92] Wu, C., Williams, P. T. (2011). Hydrogen production from steam reforming of ethanol with nano-Ni/SiO₂ catalysts prepared at different Ni to citric acid ratios using a sol–gel method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102(1-2), 251-259.
- [93] Gac, W., Greluk, M., Słowik, G., Turczyniak-Surdacka, S. (2018). Structural and surface changes of cobalt modified manganese oxide during activation and ethanol steam reforming reaction. *Applied Surface Science*, 440, 1047-1062.
- [94] Gac, W., Greluk, M., Słowik, G., Millot, Y., Valentin, L., Dzwigaj, S. (2018). Effects of dealumination on the performance of Ni-containing BEA catalysts in bioethanol steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 237, 94-109.
- [95] Greluk, M., Rotko, M., Słowik, G., & Turczyniak-Surdacka, S. (2018). Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalysts: Effect of cobalt content. *Journal of the Energy Institute*.
- [96] Machocki, A., Ioannides, T., Papadopoulou, E., Banach, B. (2016). Hydrogen-rich gas generation from alcohols over cobalt-based catalysts for fuel cell feeding. *Fuel Processing Technology*, 148, 341-349.
- [97] Chen, C. C., Tseng, H. H., Lin, Y. L., Chen, W. H. (2017). Hydrogen production and carbon dioxide enrichment from ethanol steam reforming followed by water gas shift reaction. *Journal of Cleaner Production*, 162, 1430-1441.
- [98] He, S., Mei, Z., Liu, N., Zhang, L., Lu, J., Li, X., Luo, Y. (2017). Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Effect of nickel precursor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(21), 14429-14438.
- [99] Choong, C. K., Chen, L., Du, Y., Schreyer, M., Ong, S. D., Poh, C. K., Borgna, A. (2017). The role of metal–support interaction for CO-free hydrogen from low

- temperature ethanol steam reforming on Rh–Fe catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(6), 4199-4207.
- [100] Patel, M., Jindal, T. K., Pant, K. K. (2013). Kinetic study of steam reforming of ethanol on Ni-based ceria–zirconia catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(45), 15763-15771.
- [101] Dantas, S. C., Resende, K. A., Ávila-Neto, C. N., Noronha, F. B., Bueno, J. M. C., Hori, C. E. (2016). Nickel supported catalysts for hydrogen production by reforming of ethanol as addressed by in situ temperature and spatial resolved XANES analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(5), 3399-3413.
- [102] Homsí, D. (2012). Steam reforming of methane and ethanol over $\text{Co}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$, $\text{Ru}/\text{Co}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ and $\text{Cu}/\text{Co}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ catalysts. Université du Littoral Côte d'Opale.
- [103] Gennequin, C., Barakat, T., Tidahy, H. L., Cousin, R., Lamonier, J. F., Aboukaïs, A., & Siffert, S. (2010). Use and observation of the hydrotalcite “memory effect” for VOC oxidation. *Catalysis Today*, 157(1-4), 191-197.
- [104] Xie, W., Peng, H., Chen, L. (2006). Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246(1-2), 24-32.
- [105] Damyanova, S., Pawelec, B., Arishtirova, K., Huerta, M. M., Fierro, J. L. G. (2009). The effect of CeO_2 on the surface and catalytic properties of $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ catalysts for methane dry reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(1-2), 149-159.
- [106] Pérez-Hernández, R., Gutiérrez-Martínez, A., Palacios, J., Vega-Hernández, M., Rodríguez-Lugo, V. (2011). Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol over $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(11), 6601-08.
- [107] Xu, S., Wang, X. (2005). Highly active and coking resistant $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ catalyst for partial oxidation of methane. *Fuel*, 84(5), 563-567.

- [108] Rahemi, N., Haghighi, M., Babaluo, A. A., Jafari, M. F., Khorram, S. (2013). Non-thermal plasma assisted synthesis and physicochemical characterizations of Co and Cu doped Ni/Al₂O₃ nanocatalysts used for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (36), 16048-16061.
- [109] Perez-Ramirez, J., Mul, G., Kapteijn, F., & Moulijn, J. A. (2001). A spectroscopic study of the effect of the trivalent cation on the thermal decomposition behaviour of Co-based hydrotalcites. *Journal of Materials Chemistry*, 11(10), 2529-2536.
- [110] Duval, C. (1963). Inorganic thermogravimetric analysis.
- [111] Akande, A. J., Idem, R. O., & Dalai, A. K. (2005). Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, 287(2), 159-175.
- [112] Siang, T. J., Singh, S., Omoregbe, O., Bach, L. G., Phuc, N. H. H., Vo, D. V. N. (2018). Hydrogen production from CH₄ dry reforming over bimetallic Ni–Co/Al₂O₃ catalyst. *Journal of the Energy Institute*, 91(5), 683-694.
- [113] Prinetto, F., Ghiotti, G., Nova, I., Lietti, L., Tronconi, E., Forzatti, P. V. (2001). FT-IR and TPD Investigation of the NO_x Storage Properties of BaO/Al₂O₃ and Pt– BaO/Al₂O₃ Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(51), 12732-12745.
- [114] Sharifi, M., Haghighi, M., Rahmani, F., & Rahemi, N. (2014). Reforming of biogas over Co-and Cu-promoted Ni/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalysts synthesized via sequential impregnation method. *Journal of Renewable Energy and Environment*, 1(1), 53.
- [115] Rajbongshi, B. M., Samdarshi, S. K. (2014). ZnO and Co-ZnO nanorods—Complementary role of oxygen vacancy in photocatalytic activity of under UV and visible radiation flux. *Materials Science and Engineering: B*, 182, 21-28.
- [116] Djaja, N. F., Montja, D. A., Saleh, R. (2013). The effect of Co incorporation into ZnO nanoparticles. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 3(01), 33.

- [117] Pae, Y. I., Shin, D. C., Sohn, J. R. (2006). CeO₂-Promoted Highly Active Catalyst, NiSO₄/CeO₂-ZrO₂ for Ethylene Dimerization. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 27(12), 1989-1996.
- [118] Saberi, A., Golestani-Fard, F., Sarpoolaky, H., Willert-Porada, M., Gerdes, T., Simon, R. (2008). Chemical synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel via nitrate–citrate combustion route. *Journal of Alloys and Compounds*, 462(1-2), 142-146.
- [119] Abbasi, Z., Haghighi, M., Fatehifar, E., Saedy, S. (2011). Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pt/Al₂O₃–CeO₂ catalysts for total oxidation of VOCs. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1445-1454.
- [120] <https://docplayer.biz.tr/4990442-Toz-metalurjisi-prof-dr-muzaffer-zero.html>. (Erişim tarihi:17 01 2019)
- [121] Su, N., Fang, H. Y., Chen, Z. H., Liu, F. S. (2000). Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. *Cement and Concrete Research*, 30(11), 1773-1783.
- [122] Pinna, F. (1998). Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, 41(1-3), 129-137.
- [123] Wang, L., Li, D., Koike, M., Watanabe, H., Xu, Y., Nakagawa, Y., & Tomishige, K. (2013). Catalytic performance and characterization of Ni–Co catalysts for the steam reforming of biomass tar to synthesis gas. *Fuel*, 112, 654-661.
- [124] «Chica, A., Sayas, S. (2009). Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite. *Catalysis Today*, 146(1-2), 37-43.
- [125] Fakeeha, A. H., Ibrahim, A. A., Khan, W. U., Abasaheed, A. E., Al-Fatesh, A. S. (2016). Hydrogen production by catalytic methane decomposition over Ni, Co, and Ni-Co/Al₂O₃ catalyst. *Petroleum Science and Technology*, 34(19), 1617-1623.

- [126] Batista, M. S., Santos, R. K., Assaf, E. M., Assaf, J. M., Ticianelli, E. A. (2004). High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. *Journal of Power Sources*, 134(1), 27-32.
- [127] Llorca, J., Homs, N., Sales, J., de la Piscina, P. R. (2002). Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming. *Journal of Catalysis*, 209(2), 306-317.
- [128] Guo, Z., Wang, S., Guo, L., & Li, X. (2011). Catalytic steam reforming of ethanol for hydrogen production over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts. *BioResources*, 6(4), 4092-4102.
- [129] Sajjadi, S. M., Haghighi, M., Rahmani, F. (2015). Sol-gel synthesis of Ni-Co/Al₂O₃-MgO-ZrO₂ nanocatalyst used in hydrogen production via reforming of CH₄/CO₂ greenhouse gases. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 22, 9-21.
- [130] Zhou, L., Guo, Y., Zhang, Q., Yagi, M., Li, H., Chen, J., Sakurai, M., Kameyama, H. (2008). Self-activation and self-regenerative activity of trace Ru-doped plate-type anodic alumina supported nickel catalysts in steam reforming of methane.,» *Catalysis Communications*, 10(3), 325-329.
- [131] Wang, C., Liu, C., Fu, W., Bao, Z., Zhang, J., Ding, W., Chou, K., Li, Q. (2016). The water-gas shift reaction for hydrogen production from coke oven gas over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, 263, 46-51.
- [132] Da Silva, A. L., de Fraga Malfatti, C., & Müller, I. L. (2009). Thermodynamic analysis of ethanol steam reforming using Gibbs energy minimization method: a detailed study of the conditions of carbon deposition. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 34(10), 4321-4330.
- [133] Fishtik, I., Alexander, A., Datta, R., Geana, D. (2000). A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(1), 31-45..

- [134] Chen, L., Choong, C. K. S., Zhong, Z., Huang, L., Wang, Z., & Lin, J. (2012). Support and alloy effects on activity and product selectivity for ethanol steam reforming over supported nickel cobalt catalysts. *International journal of hydrogen energy*, 37(21), 16321-16332.
- [135] Llorca, J., Homs, N., Sales, J., & de la Piscina, P. R. (2002). Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming. *Journal of Catalysis*, 209(2), 306-317.
- [136] Chiou, J. Y., Wang, W. Y., Yang, S. Y., Lai, C. L., Huang, H. H., Wang, C. B. (2013). Ethanol steam reforming to produce hydrogen over Co/ZnO and PtCo/ZnO catalysts. *Catalysis letters*, 143(5), 501-507.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Vildan AKER

Yabancı Dil : İngilizce

Doğum Yeri: İstanbul

E-Posta : aker.vildan@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2006, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
- 2019, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri

- 2016, Araştırmacı, Mikroalg Yağı, Gliserol ve Biyoetanolün Buhar Reforming Yöntemi ile Hidrojen Zengin Gaz Ürün Eldesi, Anadolu Üniversitesi
- 2016, Araştırmacı, Transesterleşme Reaksiyonu ile Mikroalg Yağından Sıvı Yakıt Eldesi, Anadolu Üniversitesi
- 2016, Sözlü bildiri, International Conference on Gas, Oil and Petroleum Engineering (GOPE) “Biodiesel from Safflower Seed Oil”, Las Vegas, USA
- 2017, Araştırmacı, Hidrojen Üretiminde Kullanılan Katalizör Sentezi ve Biyoetanolün Buhar Reforminginde Aktivitesinin Belirlenmesi, Anadolu Üniversitesi
- 2017, Araştırmacı, Pirina Yağının Sıvı Yakıt Olarak Değerlendirilmesi, Anadolu Üniversitesi
- Ni-Co Bimetallic Catalyst Synthesis by Co-Impregnation Method for Hydrogen Rich Gas Production from Olive Pomace (Kabul edildi)
- 2017, Yazılı Bildiri, 3rd International Porous Powder Materials (PPM) “Synthesis of Ni-Co/Al₂O₃ Catalyst for Hydrogen Rich Gas by Biomass Gasification”, Kuşadası

- 2018, Sözlü Bildiri, 3rd International Conference on Sustainable and Renewable Energy (ICSREE) “Engineering “Ni-Co Bimetallic Catalyst Synthesis by Co-Impregnation Method for Hydrogen Rich Gas Production from Olive Pomace”, Zamora, İspanya

