

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GLİSEROLDEN BUHARLI REFORMLAMA YÖNTEMİYLE  
HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN SİSTEM TASARIMI, KATALİZÖR  
VE TEPKİME KOŞULLARININ İNCELENMESİ**

**ÖYKÜ PARLAR**

**KOCAELİ 2014**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GLİSEROLDEN BUHARLI REFORMLAMA YÖNTEMİYLE**  
**HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN SİSTEM TASARIMI, KATALİZÖR**  
**VE TEPKİME KOŞULLARININ İNCELENMESİ**

**ÖYKÜ PARLAR**

**Yrd.Doç.Dr. Meltem KARAMAN**  
**Danışman, Kocaeli Üniv.**

**Prof.Dr. Ayşe Nilgün AKIN**  
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**

**Prof.Dr. Ahmet Erhan AKSOYLU**  
**Jüri Üyesi, Boğaziçi Üniv.**

  
.....

  
.....

  
.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 11.07.2014**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde, artan enerji ihtiyacı, çevre kirliliği ve fosil yakıtların azalması, insanoğlunu yeni enerji arayışına yöneltmektedir. Hidrojen enerjisi de, bu yeni arayış içerisinde çok önemli ve sıkça araştırılan bir konudur. Bu önemli ve araştırmaktan çok keyif aldığım konuda çalışmamı sağlayan, destek ve yardımını hiçbir zaman esirgemeyen değerli Tez Danışmanı Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Meltem Karaman'a ve bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, yardımlarıyla çalışmalarına yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ayşe Nilgün Akın'a, sağladıkları imkanlar ve huzurlu çalışma ortamı için içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen, Arş. Gör. Murat Efgan Kibar'a ve Arş. Gör. Orhan Özcan'a çok teşekkür ederim. Özellikle deneysel çalışmam süresince, onların yardımlarıyla yol aldım.

Karşılaştığım zorluklar ve aksiliklerde yanımda olan, bilgi ve birikimleriyle bana yardımcı olan sevgili arkadaşlarım, Arş. Gör. Derya Ünlü, Arş. Gör. Melike İmge Şenoymak, Arş Gör. Emel Çakırca ve Sibel Şanlıtürk'e;

Destekleri ve yardımlarıyla zor günlerimi atlattım yardımcı olan Ayşe ve Adnan Ertuğrul'a, her zaman yanımda olamasa da varlığını hep hissettiğim sevgili arkadaşım Merve Erengül'e, çalışma azmini her zaman takdir ettiğim ve kendime örnek almaya çalıştığım sevgili kardeşim Işın Ekin Parlar'a;

Yaptığım analizlerde, destek ve bilgi birikimleriyle yardımcı olan bölümümüzün değerli hocalarıma;

Tez çalışmamı destekleyen Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje No: 2013/10);

Desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen, her yaşadığım ve karşılaştığım olayda yanımda, arkamda olan, ne kadar teşekkür etsem de az olacak olan sevgili annem Zehra Parlar'a, babam Metin Parlar'a ve bütün aileme sonsuz teşekkürler.

Ağustos - 2014

Öykü PARLAR

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	iv
TABLOLAR DİZİNİ .....	vi
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR .....	vii
ÖZET .....	viii
ABSTRACT .....	ix
GİRİŞ .....	1
1. GENEL BİLGİLER .....	3
1.1. Hidrojen .....	3
1.2. Gliserol .....	4
1.3. Gliserolden Hidrojen Üretim Yöntemleri .....	8
1.3.1. Sıvı faz reformlama yöntemi .....	8
1.3.2. Süperkritik su reformlama yöntemi .....	8
1.3.3. Fotokatalitik reformlama yöntemi .....	8
1.3.4. Kuru reformlama yöntemi .....	9
1.3.5. Buharlı reformlama yöntemi .....	10
1.3.6. Kısmi oksidasyon yöntemi .....	10
1.3.7. Ototermal reformlama yöntemi .....	11
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI .....	12
2.1. Gliserolün Buharlı Reformlama Tepkimesinde Katalizör Seçiminin Etkisi .....	14
2.2. Gliserolün Buharlı Reformlama Tepkimesinde Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi .....	17
2.3. Gliserolün Buharlı Reformlama Tepkimesinde Katalizör Yapısının Etkisi .....	17
2.4. Gliserolün Buharlı Reformlama Tepkimesinde Katalizör Metal Yüzdesinin Etkisi .....	18
2.5. Gliserolün Buharlı Reformlama Tepkimesinde Tepkime Sıcaklığının Etkisi .....	20
2.6. Gliserolün Buharlı Reformlama Tepkimesinde Basıncın Etkisi .....	21
2.7. Gliserolün Buharlı Reformlama Tepkimesinde Su/Gliserol Oranının Etkisi .....	21
3. MALZEME VE YÖNTEM .....	23
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler .....	23
3.2. Deneyleerde ve Analizlerde Kullanılan Düzenek ve Cihazlar .....	24
3.2.1. Katalizör hazırlama düzeneği .....	24
3.2.2. Tepkime düzeneği .....	27
3.2.3. Katalizör karakterizasyonu .....	29
3.2.3.1. X-Işını kırınımı (XRD) .....	29
3.2.3.2. Yüzey alanı analizi (BET Metodu) .....	30
3.3. Gerçekleştirilen Çalışmalar .....	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	34

4.1. Tepkime Sistemi Tasarımı.....	34
4.2. Katalizör Karakterizasyonu Testleri.....	36
4.2.1. XRD test sonuçları.....	36
4.2.2. Yüzey alanı test sonuçları .....	38
4.3. Hidrojen Kazancı ve Gliserol Dönüşümünün İncelenmesi .....	39
4.3.1. Nikel temelli katalizörlerde destek maddesinin etkisi .....	39
4.3.2. Katalizör metal yüzdesinin etkisi .....	43
4.3.3. Su/Gliserol oranının etkisi .....	47
4.3.4. Katalizör destek maddesinin hazırlanma yönteminin etkisi .....	51
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	54
KAYNAKLAR.....	56
EKLER.....	61
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	68

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Biyodizel eldesi .....	5
Şekil 1.2.	Gliserolün kullanım alanları .....	6
Şekil 3.1.	Katalizör hazırlama düzeneği .....	25
Şekil 3.2.	Tepkime Düzeneği .....	27
Şekil 3.3.	Sıvı analizinde kullanılan HPLC cihazı .....	29
Şekil 3.4.	XRD Cihazı.....	30
Şekil 3.5.	BET Cihazı .....	31
Şekil 4.1.	İlk sistem tasarımı .....	34
Şekil 4.2.	Kararlaştırılan sistem tasarımı .....	35
Şekil 4.3.	Ni/CeO <sub>2</sub> katalizörlerinin XRD grafikleri (x CeO <sub>2</sub> piklerini, + NiO piklerini ifade etmektedir.) (katalizörler % 15 Ni içermektedir.).....	36
Şekil 4.4.	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörlerinin XRD grafikleri (x Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> piklerini, + NiO piklerini ifade etmektedir.) (katalizörler % 15 Ni içermektedir.).....	37
Şekil 4.5.	Ni/SiO <sub>2</sub> katalizörünün XRD grafiği (x SiO <sub>2</sub> piklerini, + NiO piklerini ifade etmektedir.) (katalizör % 15 Ni içermektedir.).....	38
Şekil 4.6.	Katalizör destek maddesinin çıkış akımındaki hidrojen miktarına etkisi (%15 Ni temelli katalizörler, 650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör miktarı 1 gr) .....	40
Şekil 4.7.	Katalizör destek maddesinin hidrojen kazancına etkisi (%15 Ni temelli katalizörler, 650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör miktarı 1 gr) .....	41
Şekil 4.8.	4 saatlik tepkime sonunda hidrojen kazançları (%15 Ni temelli katalizörler, 650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör miktarı 1 gr) .....	41
Şekil 4.9.	Katalizör destek maddesinin gliserol dönüşümüne etkisi (%15 Ni temelli katalizörler, 650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör miktarı 1 gr, tepkime süresi 4 saat) .....	42
Şekil 4.10.	Katalizör metal yüzdesinin çıkış akımındaki hidrojen miktarına etkisi (650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör miktarı 1gr) .....	44
Şekil 4.11.	Katalizör metal yüzdesinin hidrojen kazancına etkisi (650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör miktarı 1gr) .....	45
Şekil 4.12.	4 saatlik tepkime sonunda hidrojen kazançları (650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör miktarı 1 gr) .....	45
Şekil 4.13.	Katalizör metal yüzdesinin gliserol dönüşümüne etkisi (650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör miktarı 1 gr, 4 saat tepkime süresi). .....	46

Şekil 4.14. Su/ gliserol oranının çıkış akımındaki hidrojen miktarına etkisi (650°C tepkime sıcaklığı, kullanılan katalizör %15 Ni/ CeO <sub>2</sub> , katalizör miktarı 1 gr).....	47
Şekil 4.15. Su/gliserol oranının hidrojen kazancına etkisi (650°C tepkime sıcaklığı, kullanılan katalizör %15 Ni/ CeO <sub>2</sub> , katalizör miktarı 1 gr).....	48
Şekil 4.16. 4 saatlik tepkime sonunda hidrojen kazançları (650°C tepkime sıcaklığı, kullanılan katalizör %15 Ni/ CeO <sub>2</sub> , katalizör miktarı 1 gr).....	49
Şekil 4.17. Su/gliserol oranının gliserol dönüşümüne etkisi (650°C tepkime sıcaklığı, kullanılan katalizör %15 Ni/ CeO <sub>2</sub> , katalizör miktarı 1 gr, tepkime süresi 4 saat).....	49
Şekil 4.18. Destek maddesi hazırlama yönteminin çıkış akımındaki hidrojen miktarına etkisi (650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör metal içeriği ağırlıkça % 15, katalizör miktarı 1 gr).....	51
Şekil 4.19. Destek maddesi hazırlama yönteminin hidrojen kazancına etkisi (650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör metal içeriği ağırlıkça % 15, katalizör miktarı 1 gr) .....	52
Şekil 4.20. 4 saatlik tepkime sonunda hidrojen kazançları (650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör metal içeriği ağırlıkça % 15, katalizör miktarı 1 gr).....	52
Şekil 4.21. Destek maddesi hazırlama yönteminin gliserol dönüşümüne etkisi (650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör metal içeriği ağırlıkça % 15, katalizör miktarı 1 gr, tepkime süresi 4 saat).....	53
Şekil B.1. GC'de hidrojen kalibrasyonu .....	63
Şekil C.1. HPLC'de gliserol kalibrasyonu .....	64

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Hidrojenin bazı fiziksel özellikleri.....	4
Tablo 1.2. Gliserolün bazı fiziksel özellikleri .....	5
Tablo 1.3. Gliserolden üretilen bazı kimyasallar, üretim yöntemleri ve kullanım alanları .....	7
Tablo 1.4. Gliserolden hidrojen üretiminde kullanılan bazı yöntemlerin genel koşulları .....	11
Tablo 2.1. Gliserolün buharlı reformlanmasında kullanılan bazı katalizörler ve hazırlanma yöntemleri.....	16
Tablo 2.2. Literatürde çalışılan bazı katalizörler ve metal yüzdeleri.....	19
Tablo 3.1. Kullanılan kimyasallar .....	23
Tablo 3.2. Kullanılan gazlar .....	24
Tablo 3.3. Çalışmada hazırlanan katalizörler .....	26
Tablo 3.4. Gaz Kromatografi (GC) cihazının çalışma koşulları .....	28
Tablo 3.5. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) cihazının çalışma koşulları.....	28
Tablo 3.6. Gerçekleştirilen çalışmalar ve tepkime koşulları.....	32
Tablo 3.7. XRD ve BET testleri yapılan katalizörler .....	33
Tablo 4.1. Katalizörlerin yüzey alanı test sonuçları .....	39



## SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

c	: BET sabiti
d	: Düzlemler arası mesafe (pm)
n	: Kırınım mertebesi
P	: Adsorbatın buhar basıncı (torr)
V	: Adsorbat hacmi (mm <sup>3</sup> )
$\lambda$	: X-ışınlarının dalga boyu (pm)
$\theta$	: X-ışınlarının yüzeyle yaptıkları açı (°)

### Kısaltmalar

AYARGEM	: Kocaeli Üniversitesi Teknopark Alternatif Yakıtlar Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi
BET	: Brunauer- Emmett-Teller
GC	: Gas Chromatography (Gaz Kromatografisi)
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi)
KARGEL	: Kimya Mühendisliği Bölümü Katalizör Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)

# GLİSEROLDEN BUHARLI REFORMLAMA YÖNTEMİYLE HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN SİSTEM TASARIMI, KATALİZÖR VE TEPKİME KOŞULLARININ İNCELENMESİ

## ÖZET

Fosil kaynaklar her geçen gün azalmakta, çevre kirliliğinin yaratmış olduğu enerji ihtiyacı ise giderek artmaktadır. Enerji üretimi için alternatif kaynak arayışında olan birçok araştırmacı, düşük maliyetli, çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynaklarına ilgi göstermektedir. Ulaşım ve elektrik üretiminde kullanılan yakıt pilleri de, son dönemlerde dikkatleri üzerine çeken konulardan biridir. Yakıt pili teknolojisindeki ilerlemeler, en temel ve doğada fazla miktarda bulunan hidrojen elementine talebi arttırmıştır. Hidrojen üretim prosesi ve teknolojisi, her geçen yıl değişmektedir. Ancak hidrojenin büyük bir kısmı, hala bolca bulunan ve ekonomik açıdan uygun olan doğal gaz veya petrol türevlerinin proseslerinden üretilmektedir. Bununla birlikte, doğal gaz ve petrol türevlerinden hidrojen üretiminde kullanılan yöntemler, yüksek miktarda karbon monoksit üretimine neden olmaktadır. Zehirli ve uçucu olmayan, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan gliserolden hidrojen üretimi son yıllarda fazlaca araştırılan konulardandır. Teorik olarak, transesterifikasyon prosesi sonucunda üretilen 10 kg biyodizelin yanında, yaklaşık olarak 1 kg ham gliserol elde edilmektedir. Artan enerji ihtiyacı ile birlikte, biyodizel gibi temiz enerji kaynaklarına olan ihtiyaç da artacak ve bunun sonucunda da gliserol üretimi artacaktır. Biyodizel üretim prosesinde yan ürün olarak elde edilen gliserolün, hidrojen üretiminde kullanılmasıyla birlikte, daha verimli ve temiz enerji elde edilebilir. Bu tez çalışmasında, gliserolden buharlı reformlama tepkimesiyle hidrojen üretimi için Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Katalizör Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı'nda (KARGEL) kurulmuş olan sistemde, uygun katalizör ve tepkime koşulları araştırılmıştır. Nikel temelli katalizörlerle yapılan çalışmalarda, en uygun katalizör destek maddesi  $CeO_2$  olarak ve en uygun metal yüzdesinin de ağırlıkça % 15 olduğu belirlenmiştir. Tepkime koşullarının da araştırıldığı çalışmada, su /gliserol oranı incelenmiş, bu oran arttıkça hidrojen kazancının arttığı gözlenmiştir. Ulaşılan en yüksek hidrojen kazancı, % 15 Ni/  $CeO_2$  katalizörüyle, 650 °C tepkime sıcaklığında ve 15 su/ gliserol oranında 4,82 olarak elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Buharlı Reformlama, Gliserol, Hidrojen, Nikel Temelli Katalizörler.

# INVESTIGATION OF CATALYST, REACTION CONDITIONS AND PROCESS DESIGN FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM STEAM REFORMING OF GLYCEROL

## ABSTRACT

There is an increasing energy demand, because of limitation of fossil oil reserves and pollution. In search of alternative energies, many scientists, due to low price, less pollution, pay more attention on the renewable energy sources. Fuel cell technology is an attractive alternative lately, for transportation and producing electricity. The growth in fuel cell technology has improved the demand for hydrogen ( $H_2$ ), which is the simplest and most abundant element. Hydrogen production process and technology, has been improving and changing. However, hydrogen is mostly produced from natural gas and oil fractions, which are still abundant and economically feasible. Nevertheless, hydrogen production by these methods, produces high amount of carbon monoxide. Glycerol, which is the by-product of biodiesel production, is non-toxic, is non-volatile and has high energy density. Theoretically, after the transesterification process, 10 kg biodiesel and as by-product, 1 kg glycerol can be produced. Increasing energy demand will cause the need for clean energy technologies, like biodiesel, and this will effect glycerol production. By using glycerol for hydrogen production, more effective and clean energy can be produced. In this study, a reaction process is designed and built in Kocaeli University Chemical Engineering Department Catalyst Investigation and Development Laboratory and proper catalyst and reaction conditions are investigated. With using nickel based catalysts, the most favorable support is found as  $CeO_2$  with % 15 (wt) nickel loading. Besides that, some reaction conditions, like water / glycerol ratio is also investigated and hydrogen yield is increased with increasing water/ glycerol ratio. The highest hydrogen yield is found as 4,82, with % 15 Ni/  $CeO_2$  catalyst, water / glycerol ratio of 15 and  $650^\circ C$ .

**Key Words:** Steam Reforming, Glycerol, Hydrogen, Nickel Based Catalysts.

## GİRİŞ

Artan enerji ihtiyacı ve fosil yakıtların azalması sebebiyle, araştırmacılar yeni enerji kaynakları arayışlarına girmişlerdir. Çevre kirliliğinin hem dünyamızı hem de insan sağlığını tehdit ettiği de göz önüne alındığında, yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyaç artmaktadır. Bu ihtiyacı ve günümüzde kullandığımız enerji sistemlerinin neden yeterli olmadığını şu şekilde açıklayabiliriz:

- Fosil yakıtların kullanılması, yerel, bölgesel ve global kirlilik yaratmaktadır. Özellikle gelişmekte olan şehirlerdeki hava kalitesi, önemli hastalıklara yol açmaktadır. Atmosferdeki karbondioksit ve diğer sera gazlarının miktarındaki artış, küresel ısınmaya yol açmaktadır. Küresel iklim değişikliği ve deniz suyu seviyesindeki yükselmeler gibi hadiseler, küresel ısınma sonucunda oluşmaktadır.
- Kalan fosil yakıt rezervleri hakkında bilgiler tartışmalıdır ancak şu kesindir ki bu rezervler sınırlıdır.
- Dünyanın enerji ihtiyacı, Çin ve Hindistan gibi gelişmekte olan ülkeler sebebiyle artmaktadır. Gelişen endüstriyle birlikte enerji ihtiyacı oluşmaktadır.
- Petrol rezervlerinin çoğunun Orta Doğu ve Arap ülkelerinde olduğu düşünüldüğünde ülkeler arası politik çatışma ve savaşların olması kaçınılmazdır [1].

Etanol ve biyodizel gibi biyoyakıtlar, diğer yenilenebilir enerji kaynakları arasında, en öne çıkan yakıtlar arasındadırlar [2]. Hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilen biyodizel, günümüzde otomotiv sektöründe kullanılmaya başlanmıştır ve gelecekte petrolden elde edilen dizelin yerini alabilir.

Biyodizel kullanımının artmasıyla, üretim artmakta, dolayısıyla üretilen ham gliserol miktarı da artmaktadır. Gliserolün, kozmetik, ilaç, yemek endüstrisi gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır ancak biyodizel prosesiyle üretilen ham gliserolün saflaştırılıp bu alanlarda kullanılacak hale getirilmesi son derece maliyetli bir işlemdir [3].

Bu nedenle üretilen gliserolün büyük çoğunluğu atık olarak tanımlanmaktadır. Gliserolün kullanım alanlarının artması, biyodizel üretimini daha temiz hale getirebilir.

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında çok dikkat çeken, yeni nesil kaynaklardan bir tanesi de hidrojen enerjisidir. Özellikle, yakıt pili teknolojisinin her geçen gün gelişmesiyle, yakıt pillerinde kullanılan hidrojenin üretimi, taşınması gibi konular araştırılmaktadır. Gliserolden yakıt dönüşümüyle hidrojen elde edilmesiyle, hem biyodizel üretimi esnasında yan ürün olarak açığa çıkan gliserol için yeni bir kullanım alanı oluşacak, hem de bir prodesteki ürünün başka bir prodesteki yakıt olarak kullanılmasıyla daha temiz enerji elde edilecektir.

Bu çalışma, gliserolden buharlı reformlama yöntemiyle hidrojen elde edilmesiyle ilgilenmektedir. Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Katalizör Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı'nda (KARGEL) gliserolden buharlı reformlama yöntemiyle hidrojen üretimi tepkime düzeneği kurulmuş ve farklı katalizörler kullanılarak, farklı tepkime koşullarının etkisi incelenmiştir. Bölüm 1'de hidrojen, gliserol ve genel olarak hidrojen üretim yöntemleri yer alırken, Bölüm 2, gliserolden buharlı reformlama yöntemini detaylı olarak incelemektedir. Bölüm 3, kullanılan malzemeler ve gerçekleştirilen deneyler hakkında bilgi vermektedir. Deneyler sonrasında elde edilen sonuçlar Bölüm 4'te incelenmiş olup, Bölüm 5'te bu sonuçlar ve bazı öneriler tartışılmıştır.

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Hidrojen

Günümüzde kullanılan enerji ve ulaşım sistemleri, büyük ölçekte fosil kaynaklar kullanılarak elde edilen enerjiye dayanmaktadır. Artan çevre kirliliğinin dünyamızı ve insan sağlığını her geçen gün daha da fazla tehdit ettiği düşünüldüğünde, sürdürülebilir enerji kaynaklarına ihtiyacımız olduğu görülmektedir.

Hidrojen, periyodik cetveldeki en hafif ve evrende çokça bulunan bir elementtir. Kokusuz, tatsız ve zehirli olmayan bir gazdır [4]. Hidrojenin bazı fiziksel özellikler Tablo 1.1'de verilmiştir. Yenilenebilir (güneş, rüzgar, biyokütle gibi), yenilenemeyen (kömür, doğal gaz gibi) birçok enerji kaynağından ve suyun elektroliziyle hidrojen elde edilebilir ve bu durum, hidrojeni ilgi çekici hale getirmiştir. Hidrojen, kendisini ideal bir enerji taşıyıcısı haline getiren önemli özelliklere sahiptir. Bunlardan bazıları şu şekildedir:

- Hidrojen üretimi ve hidrojenin elektriğe dönüşümü yüksek verimlerle gerçekleştirilebilir.
- Depolanması ve taşınmasıyla ilgili bazı zorluklar olsa da araştırmalar devam etmektedir. Gaz halde (büyük ölçekli depolama için uygun) ve sıvı halde (hava ve uzay taşımacılığı için uygun) depolanabilir, tankerlere veya boru hatlarıyla taşınabilir.
- Başka enerji türlerine dönüşümü kolaydır.
- Temiz bir enerjidir [5,6].

Özellikle ulaşım endüstrisinde kullanılmaya başlanmış ve araştırmaların halen devam ettiği yakıt pili teknolojisi için de hidrojen çok önemlidir. Çoğu yakıt pillerinde, saf ya da yüksek saflıkta hidrojen yakıt olarak kullanılmaktadır.

Hidrojen üretimi çoğunlukla doğal gaz ya da metanın buharlı reformlama tepkimesiyle gerçekleştirilmektedir [7] ancak literatürde birçok farklı yakıttan da hidrojene dönüşüm sağlanmaya ve en avantajlı yakıt bulunmaya çalışılmaktadır.

Tablo 1.1. Hidrojenin bazı fiziksel özellikleri [8]

Özellik	Değer
Molekül ağırlığı	2,01594
Gaz halinin yoğunluğu (kg/m <sup>3</sup> )	0,08987
Katı halinin yoğunluğu (kg/m <sup>3</sup> )	858
Sıvı halinin yoğunluğu (kg/m <sup>3</sup> )	708
Erime sıcaklığı (°C)	-259
Kaynama sıcaklığı (°C)	-253
Kritik sıcaklık (°C)	-240
Kritik basınç (atm)	12,8

## 1.2. Gliserol

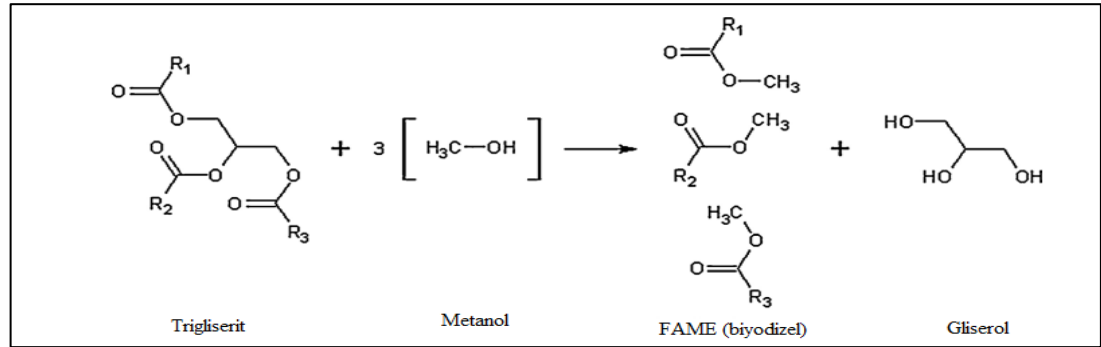
Gliserol, kimyasal adıyla 1,2,3-propan triol, yaklaşık 200 yıldır bilinen bir maddedir. 1783 yılında İsveçli kimyager Carl Wilhelm Scheele tarafından, organik yağlarla alkali maddeleri işlediği esnada keşfedilmiştir. Scheele, bu işlem sonrası bir sıvı oluştuğunu ve tattığında bu sıvının çok tatlı olduğunu fark etmiştir. Daha sonra bu araştırmasını, “Petrol ve yağların sıkıştırılmasıyla elde edilen özel bir tatlıyla ilgili deneyler” başlığı altında yayımlamıştır. Buna rağmen “Scheele’nin tatlı maddesi”, uzun bir süre bilimsel araştırmalarda ya da endüstriyel kullanımda dikkatleri çekmemiştir. Gliserol ismi bu maddeye, 1811 yılında kimyager Michel Eugene Chevreul tarafından, Yunancada tatlı anlamına gelen “glykos” kelimesinden yola çıkarak verilmiştir.

1866 yılında gliserol ilk kez, nitro gliserol yapımında kullanılmıştır. Nitro gliserolden elde edilen dinamit de ilk kez bu zamanlarda ve özellikle patlayıcı olarak inşaat sektöründe, tünel, kanal inşasında kullanılmaya başlanmıştır. Yapımına 1879 yılında başlanan Panama Kanalı’nın inşaatında 30000 ton dinamit kullanılmıştır. Bu gibi sebeplerle, 19.yüzyıl sonlarına doğru nitro gliserol yapımı ve dolayısıyla gliserol üretimi de artmıştır [9]. Gliserolün bazı fiziksel özellikleri Tablo 1.2’de gösterilmiştir.

Tablo 1.2. Gliserolün bazı fiziksel özellikleri [10]

Özellik	Değer
Molekül Formülü	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Molekül Ağırlığı (g/mol)	92,09
Özgül Ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )	1,261
Erime Sıcaklığı (C°)	18
Kaynama Sıcaklığı (C°)	290

Sera gazı emisyonları, iklim değişikliği ve sürekli değişen petrol fiyatları sebebiyle biyodizel gibi yeni enerji kaynaklarına olan ihtiyaç, her geçen gün artmaktadır. Birçok araştırmacı, düşük maliyetli, çevre dostu ve yenilenebilir olan enerji kaynaklarına ilgi göstermektedir [11]. Son yıllarda biyodizel, sürdürülebilir enerji kaynakları arasında en popüler olanlardan bir tanesi haline gelmiştir. Teorik olarak, transesterifikasyon prosesi sonucunda üretilen 10 kg biyodizelin yanında, yaklaşık olarak 1 kg ham gliserol elde edilmektedir [12]. Trigliseritten biyodizel eldesi Şekil 1.1'deki gösterilmiştir.



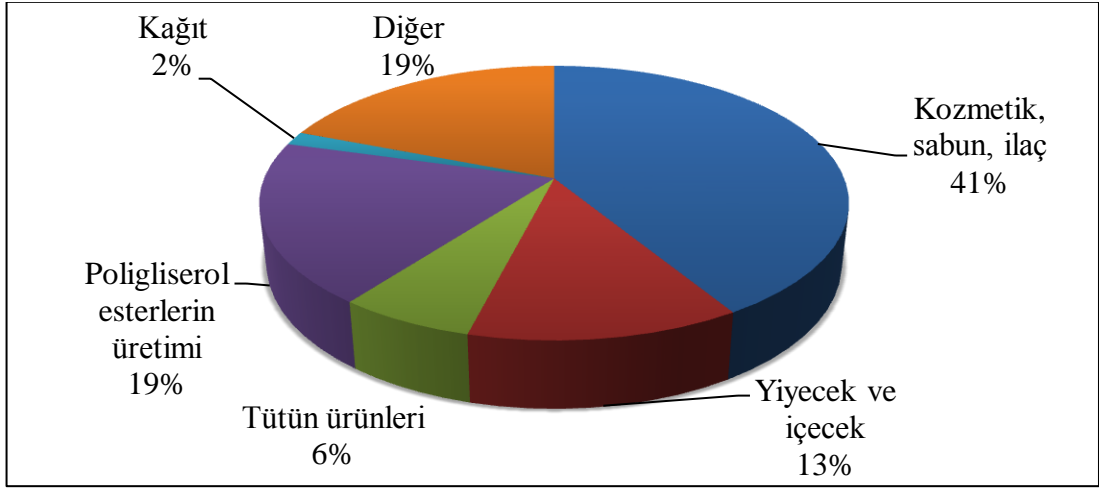
Şekil 1.1. Biyodizel eldesi [13]

Biyodizel üreticileri için, proses sırasında yan ürün olarak açığa çıkan ham gliserol, çevresel ve finansal bir yük olmaktadır. Bunun nedeni, ham gliserolün alkol, ağır metal ve su gibi çeşitli safsızlıklar içermesidir. Şekil 1.2'de gösterilen alanlarda kullanılması için gliserolün bu safsızlıklardan arınması gereklidir. Biyodizel üreticileri için, proses sırasında oluşan ham gliserolü, gliserol rafinerine satmak, bir yöntemdir. Ancak bu işlem ekonomik açıdan karlı bir işlem değildir [14].



Fosil kaynakların azalmasıyla, biyodizel gibi yenilenebilir kaynaklara doğru bir yöneliş söz konusudur. Biyodizel kullanımı arttıkça da, ham gliserol için alternatif kullanım alanları yaratmak ya da elde edilen gliserolü saflaştırmak önem arz edecektir.

Gliserolün, kozmetik, ilaç, yemek endüstrisi gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Şekil 1.2’de bu alanlar, kullanılan gliserol miktarlarıyla birlikte gösterilmiştir. Gliserolden çeşitli kimyasallar elde edilebilir. Tablo 1.2’de gliserolden elde edilen bazı kimyasallar, elde edilme yöntemleri ve kullanım alanları belirtilmiştir.



Şekil 1.2. Gliserolün kullanım alanları [14]

Tablo 1.3. Gliserolden üretilen bazı kimyasallar, üretim yöntemleri ve kullanım alanları [3, 9]

Üretilen Kimyasal	Üretim Yöntemi	Kullanım Alanı
1,3-Propandiol	Başta Clostridium Butyricum ve Klebsiella Pneumoniae gibi mikroorganizmalardan devamlı ve kesikli mikrobik fermantasyon yöntemleriyle üretilmektedir.	Polimer, kozmetik, yiyecek ilaç endüstrisinde kullanılır.
1,3-Dihidroksiaseton(DHA)	Mikrobik ve alg fermantasyonu, platin-bizmut katalizörüyle katalitik oksidasyon gibi yöntemlerle üretilmektedir.	Kozmetik endüstrisinde brozlaştırıcı ve mantar ilaçlarında kullanılmaktadır.
Sitrik asit	Mantar fermantasyonuyla sentezlenmiştir.	Yiyecek, içecek, kozmetik ve ilaç endüstrilerinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.
Dikloro-2-propanol (DCP)	Çalışmalarda asetik asitle birlikte kesikli reaktörde ve heteropoliasit ile birlikte üretilmiştir.	Özellikle ilaç sektöründe birçok kullanım alanı olan epiklorohidrin maddesinin üretiminde kullanılır.
Poliesterler	Gliserol ile birlikte adipik asitin, kalay katalizörleri varlığında tepkimesiyle üretilebilir.	Polimer endüstrisinde kullanılır.
Polihidroksialkanoat	Çeşitli organizmalarla fermantasyon yöntemiyle üretilmektedir.	Polimer endüstrisinde biyo-plastik üretiminde kullanılır.

### **1.3. Gliserolden Hidrojen Üretim Yöntemleri**

Gliserolden çeşitli yöntemlerle hidrojen elde edilebilir. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda verilmiştir. Tablo 1.4'te bu yöntemlerin temel gereksinimleri görülmektedir.

#### **1.3.1. Sıvı faz reformlama yöntemi**

Bu yöntem, yüksek basınçta (60 bar) ve diğer reformlama proseslerine göre daha düşük sıcaklıklarda (270°C) gerçekleştirilir. Sıvı fazlı bir proses olması nedeniyle buharlaşması zor olan sıvıların dönüşmesi bu prosesle sağlanabilir. Ayrıca, tepkime öncesi reaktanların gazlaştırılmasına gerek olmaması ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi, enerji tasarrufu sağlamaktadır [15]. Aynı zamanda diğer yöntemlere göre daha az CO üretilmesi bu yöntemin bir diğer avantajıdır [16].

Gliserolün kaynama noktasının yüksek olması (290°C) sebebiyle bu yöntem avantajlı bir yöntemdir. Sıvı faz reformlama metoduyla gliserolden hidrojen üretimi için yapılan çalışmalarda özellikle platin bazlı katalizörlerde yüksek hidrojen verimi elde edilmiştir [17].

#### **1.3.2. Süperkritik su reformlama yöntemi**

Süperkritik su, kritik sıcaklık (374°C) ve kritik basınç (22.1 MPa) ulaşılmış su olarak tanımlanmaktadır. Süperkritik suyun özelliğinden dolayı yüksek tepkime hızlarına erişilebilir. 600°C'den daha yüksek sıcaklıklarda ve kritik basıncından daha yüksek basınçlarda su, güçlü bir oksidan haline almaktadır. Bunun sonucunda karbon, karbondioksit dönüşmekte ve sadece az miktarlarda karbonmonoksit elde edilmektedir. Su ve gliseroldeki hidrojen atomları serbest kalarak H<sub>2</sub> açığa çıkmaktadır [18].

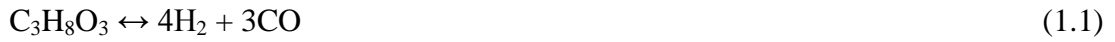
#### **1.3.3. Fotokatalitik reformlama yöntemi**

Fotokataliz yöntemi, metanol ve diğer alkoller için, uygun koşullarda ve su varlığında gerçekleştirilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, gliserol için de uygulanmaya başlanmıştır.

Fotokatalitik proses, titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) gibi yarı iletken yüzeylerdeki ışın saçılmasıyla gerçekleşmektedir. Özellikle su ve havanın saflaştırılmasında kullanılan bu yöntem son yıllarda hidrojen üretimi için de kullanılmaya başlanmıştır. Bu metot, suyun ve yakıtın fotokatalitik ayrılmasını tek basamakta gerçekleştirerek, oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta hidrojen üretimini mümkün hale getirmektedir [19, 20].

#### 1.3.4. Kuru reformlama yöntemi

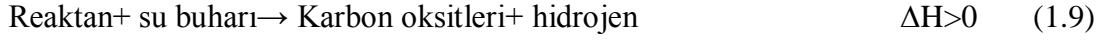
Katalitik karbondioksit reformlama da denilen kuru reformlama yöntemi, yakıtla karbondioksitin (CO<sub>2</sub>) tepkimesiyle gerçekleşmektedir. Bu tepkime sonucunda hidrojen (H<sub>2</sub>) ve karbonmonoksit (CO) karışımı oluşmaktadır. Gliserolden hidrojen üretim yöntemleri araştırılırken, özellikle buharlı reformlama yöntemi üzerine çalışılmıştır ancak son yıllarda gliserolün kuru reformlanması yöntemiyle de ilgilenilmeye başlanmıştır. Bir sera gazı olan CO<sub>2</sub>'nin de tepkimede kullanılması sebebiyle ilgi çekici bir yöntemdir. Gliserolün kuru reformlama tepkimesinde gerçekleşmesi muhtemel olan tepkimeler şu şekildedir [21, 22]:



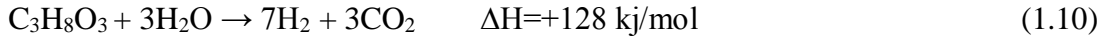
Buharlı reformlama yöntemine benzer şekilde, kuru reformlama yönteminde de birçok tepkime gerçekleşmekte ve bu durum, yöntemi karmaşıktırılmaktadır.

### 1.3.5. Buharlı reformlama yöntemi

Endüstride hidrojen üretmek için en çok kullanılan metot, buharlı reformlama metodudur. Bu metotta reaktan, katalizörün varlığında su buharıyla tepkimeye girerek hidrojen, karbon monoksit ve karbondioksiti oluşturur. Buharlı reformlama tepkimesi endotermiktir. Genel olarak bu tepkime şu şekilde ifade edilir:



Gliserolden buharlı reformlama yöntemiyle hidrojen eldesinde toplam tepkime denklemi şu şekildedir:



Stokiyometrik olarak, tepkime sonucunda 1 mol gliserolden 7 mol hidrojen oluşabileceği görülmektedir. Yüksek H<sub>2</sub> kazancı, bu yöntemi ilgi çekici hale getiren en önemli sebeplerden biridir [14,16].

### 1.3.6. Kısmi oksidasyon yöntemi

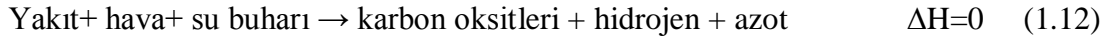
Kısmi oksidasyon prosesinde reaktan, oksijenle tepkimeye girmektedir. Bu tepkime sonucunda karbonlu bileşikler, hidrojen ve ısı açığa çıkmaktadır. Eğer oksijen kaynağı olarak hava kullanılırsa, bunlara ek olarak azot gazı da çıkış akımında yer alır. Genel olarak tepkime şu şekilde gösterilebilir [14,16]:



Kısmi oksidasyon tepkimesi ekzotermiktir ve tepkimenin çabuk gerçekleşmesi nedeniyle özellikle hızlı başlangıç (fast start up) gerektiren sistemlerde kullanılabilir [23].

### 1.3.7. Ototermal reformlama yöntemi

Ototermal reformlama tepkimesi, buharlı reformlama ve kısmi oksidasyon tepkimelerinin birleşiminden oluşmaktadır. Reaktöre yakıt, su buharı ve oksijen kaynağı (saf oksijen ya da hava olabilir) birlikte eklenerek gerçekleştirilir. Genel olarak tepkime şu şekilde belirtilebilir:



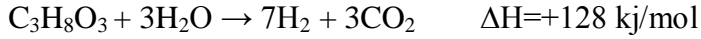
Daha önce de belirtildiği gibi, buharlı reformlama tepkimesi endotermik, kısmi oksidasyon tepkimesi ise ekzotermiktir. İkisinin birleşimi olan ototermal reformlama tepkimesinin en önemli özelliği, gerçekleşmesi için enerji gerekmemesidir. Çünkü teorik olarak, ekzotermik kısmi oksidasyon tepkimesiyle açığa çıkan enerji, endotermik buharlı reformlama tepkimesinin gerçekleşmesi için gerekli enerjiyi sağlamaktadır. Bu avantajına rağmen, ototermal reformlama tepkimesi sonucunda buharlı reformlama tepkimesinden daha az miktarda hidrojen üretilebilmektedir [14,16].

Tablo 1.4. Gliserolden hidrojen üretiminde kullanılan bazı yöntemlerin genel koşulları [21, 24]

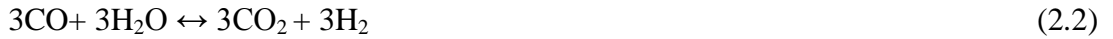
Yöntem	Koşullar
Süperkritik Su Reformlama	Yüksek basınç, $T > 374^\circ \text{C}$
Fotokatalitik Reformlama	$T \approx 25^\circ \text{C}$
Sıvı faz Reformlama	Yüksek basınç, $T < 300^\circ \text{C}$
Kuru Reformlama	$\text{CO}_2$ kullanılır. Endotermik tepkime
Buharlı Reformlama	Endotermik tepkime, $T > 400^\circ \text{C}$
Kısmi Oksidasyon	Ekzotermik tepkime, $T > 800^\circ \text{C}$
Ototermal Reformlama	Buharlı reformlama+ kısmi oksidasyon, $550^\circ \text{C} < T < 850^\circ \text{C}$

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

Gliserolün buharlı reformlama yöntemiyle hidrojen eldesindeki genel tepkime Denklem (1.10)'da gösterildiği gibidir.



Ancak, başka tepkimelerin de meydana gelmesi muhtemeldir. Bu tepkimeler şu şekildedir:



Denklem (2.1), gliserolün bozunması tepkimesidir. Denklem (2.2) ise su-gaz değişim tepkimesidir. Genel tepkime Denklemi (1.10), bu denklemlerin birleşiminden meydana gelmektedir.

Denklem (2.2)'deki geri tepkime, CO oluşmasına yol açmakta ve yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir [25, 26].

Bu tepkimelerin dışında, başka tepkimeler de meydana gelebilir. Bunlar;

Metanlaşma tepkimesi:



Metan oluşumu yüksek basınçlarda artarken, sıcaklık ve su/gliserol oranı arttıkça azalmaktadır. Suyun varlığı, metanlaşma tepkimesinin hidrojen lehine gitmesini sağlamaktadır.

CO bozunması:



Metanın bozunması:



Karbondioksit ve karbonmonoksitin hidrojenle tepkimeleri:



Denklem (2.5) ve (2.6), sırasıyla karbon monoksit ve metan bozunmasını ifade ederken, Denklem (2.7) ve (2.8) ise, karbon monoksit ve karbondioksitin hidrojenle tepkimesini göstermektedir. Denklem (2.5)'te gösterilen karbon monoksitin, karbondioksit ve karbon (kok) oluşturduğu tepkime, Boudouard tepkimesi olarak da adlandırılır. Bu tepkimelerin haricinde fazla metan oluşumu durumunda, metanın ortamdaki fazla karbondioksit ve su buharıyla tepkimeye girmesiyle aşağıdaki (Denklem (2.9), (2.10)) tepkimeler de oluşabilir:

Metanın kuru reformlanması:



Metanın buharlı reformlanması:



Karbonmonoksit ve metanın bozunmasıyla oluşan karbon (kok), ortamda bulunan su buharıyla tepkimeye girebilir:

Karbon gazlaşması:



Gerçekleşen ve gerçekleşmesi muhtemel olan bütün bu tepkimeler, buharlı reformlama tepkimesini karmaşık hale getirmektedir. Uygun katalizör ve ortam koşullarının seçimi, tepkimeyi hidrojen lehine çevireceği gibi, istenmeyen ürünlerin oluşumunu da azaltacaktır [25, 26].



## 2.1. Gliserolün Buharlı Reformlama Tepkimesinde Katalizör Seçiminin Etkisi

Uygun katalizör seçimi, kok oluşumunu azaltacak ve tepkimenin istenen ürün olan hidrojeni elde edecek şekilde gerçekleşmesini sağlayacaktır. Bu nedenle literatürde katalizör seçimine yönelik birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardan bazıları, çalışılan katalizörler ve bu katalizörlerin hazırlanma yöntemleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Hidrokarbonların reformlanması tepkimelerinde değerli metallerin aktif olduğu bilinmektedir. Bunların dışında nikel de, yakıtın yapısındaki C-C bağlarının ayrılmasını kolaylaştırması sebebiyle, nikel temelli katalizörlerin reformlama tepkimelerinde aktif olmasını sağlamaktadır. Gliserolün hidrojen, karbondioksit ve karbon monoksit dönüşümünde C-O bağlarının yerine C-C bağlarının kırılması önemlidir. Soy metallerden daha ekonomik olması da nikeli cazip hale getirmektedir.

Nikel temelli katalizörlerin gliserolün buharlı reformlama tepkimesinde, en az değerli metaller kadar, hatta onlardan daha da aktif olduğunu gösteren bir çalışma, 2007 yılında Adhikari ve diğerleri tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada,  $Al_2O_3$  ve  $CeO_2/Al_2O_3$  destekleriyle rodyum (Rh), platin (Pt), paladyum (Pd), iridyum (Ir), rutenyum (Ru) ve nikel (Ni) temelli katalizörler kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle, monolit destekler kullanılarak hazırlanmışlardır.  $Al_2O_3$  desteğiyle yapılan çalışmalarda  $900^\circ C$  tepkime sıcaklığında ve 1 saat sonunda hidrojen seçiciliği;  $Ni > Ir > Ru > Pt > Rh > Pd$  olarak belirtilmiştir. Yine aynı tepkime sıcaklığı ve süresinde gliserol dönüşümü;  $Ni > Ir > Pd > Rh > Pt > Ru$  olarak belirlenmiştir.  $CeO_2/Al_2O_3$  desteğiyle yapılan çalışmalarda, en yüksek hidrojen seçiciliği Rh temelli katalizörle elde edilmiştir. Gliserol dönüşümününse karışık sonuçlar verdiği belirtilmiştir. Ancak  $Ni/Al_2O_3$  katalizörüyle yapılan çalışmalardaki seçicilik,  $Rh/CeO_2/Al_2O_3$  katalizörüyle elde edilen seçicilikten daha yüksektir [27].

Zhang ve diğerlerinin 2007 yılında farklı metallerle yaptıkları bir çalışmada,  $Ir/CeO_2$ ,  $Co/CeO_2$  ve  $Ni/CeO_2$ , katalizörleri çöktürme-emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. hem gliserol hem de etanol için  $Ir/CeO_2$  katalizörünün daha aktif olduğu belirlenmiştir [28].

Katalizör temel maddesi kadar destek maddesi de son derece önem taşımaktadır. Literatürde, özellikle  $\text{CeO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  destekleriyle yapılan çalışmalar çoğunluktadır. Çalışmalarda  $\text{CeO}_2$ , kok oluşumuna dirençli yapısı ve oksijen depolama-serbest bırakma kapasitesinin yüksekliği sebebiyle,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ise reformlama tepkimelerindeki bilinen yüksek aktivitesi nedeniyle seçilmiştir.

Adhikari ve diğerlerinin 2008 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, nikel temelli katalizörleri farklı desteklerle denemişlerdir. Çalışmada  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$  destekleri kullanılmış ve katalizörler kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır.  $\text{Ni/CeO}_2$  katalizörü,  $\text{Ni/MgO}$  ve  $\text{Ni/TiO}_2$  katalizörlerine oranla daha aktif bulunmuştur. En yüksek hidrojen seçiciliği,  $\text{Ni/CeO}_2$  katalizörüyle elde edilmiştir [29].

Katalizöre çeşitli metallerin eklenmesiyle de daha yüksek aktivite elde edilmiştir. Profeti ve diğerlerinin 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada,  $\text{Ni/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörüne az miktarda değerli metaller ( $\text{Pt}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Pd}$  ve  $\text{Ru}$ ) eklemiştirlerdir. Gliserolün buharlı dönüşüm tepkimesinde en yüksek hidrojen kazancı platin ( $\text{Pt}$ ) eklenmiş katalizörle elde edilmiştir [30].

Thyssen ve diğerlerinin 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada,  $\text{Ni-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  katalizörüyle gliserolün buharlı reformlama tepkimesi gerçekleştirilmiştir.  $\text{SiO}_2$  özellikle alkollerin buharlı reformlama tepkimelerinde kullanılmaktadır ve yüksek yüzey alanı ve düşük asiditesiyle tepkimelerde avantaj sağlamaktadır.  $\text{La}_2\text{O}_3$  desteğinin aktif metalin sinterleşmesini engellediği bilinmektedir. Çalışma sonucunda katalizöre eklenen  $\text{La}_2\text{O}_3$  desteğinin, hidrojen oluşumuna büyük katkı sağladığı belirtilmiştir [31].

Tablo 2.1. Gliserolün buharlı reformlanması için kullanılan bazı katalizörler ve hazırlanma yöntemleri

Çalışılan Katalizör	Katalizör Hazırlama Yöntemi	Kaynak
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pd/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ir/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ru/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kuruluğa kadar emdirme yöntemi	[27]
Ni/MgO	Islak emdirme yöntemi	[32]
Ir/CeO <sub>2</sub> , Co/CeO <sub>2</sub> , Ni/CeO <sub>2</sub>	Çöktürme-emdirme yöntemi	[28]
Ni/CeO <sub>2</sub> , Ni/MgO, Ni/TiO <sub>2</sub>	Kuruluğa kadar emdirme yöntemi	[29]
Ni/CeO <sub>2</sub> , Ni/MgO, Ni/TiO <sub>2</sub>	Islak emdirme yöntemi	[33]
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Islak emdirme yöntemi	[34]
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>	Emdirme yöntemi	[35]
Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/CeO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pt, Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pd, Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ir, Ni/CeO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ru	Emdirme yöntemi	[30]
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/MgO, Ni/CeO <sub>2</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kuruluğa kadar emdirme yöntemi	[36]
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	Islak emdirme	[37]
Ni/ZrO <sub>2</sub>	Birlikte çöktürme	[12]
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kuruluğa kadar emdirme	[38]
Ni/CeO <sub>2</sub> , Ni/CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Islak emdirme yöntemi	[39]
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Islak emdirme yöntemi	[31]
Ni/Mg/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kuruluğa kadar emdirme yöntemi	[40]

Tablo 2.1. (Devam) Gliserolün buharlı reformlanmasında kullanılan bazı katalizörler ve hazırlanma yöntemleri

<b>Çalışılan Katalizör</b>	<b>Katalizör Hazırlama Yöntemi</b>	<b>Kaynak</b>
Ni/SiO <sub>2</sub>	Ticari katalizör	[41]
Ni-Mg-Al katalizörü	Birlikte çöktürme yöntemi	[42]
Ni-Cu-Al, Ni-Cu-Mg ve Ni-Mg katalizörleri	Birlikte çöktürme yöntemi	[43]

## **2.2. Gliserolün Buharlı Reformlama Tepkimesinde Katalizör Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi**

Dieuzeide ve diğerlerinin 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada, Ni/Mg/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün kalsinasyon sıcaklığının gliserol dönüşümüne ve gliserolün gaz fazına dönüşümüne etkisini incelemiştirler. 500, 700 ve 800°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen kalsinasyonlarda en yüksek gliserol ve gaz ürün dönüşümüne 500°C'de yapılan kalsinasyonla hazırlanan katalizörle ulaşılmıştır. Düşük kalsinasyon sıcaklığında katalizörün daha aktif olmasının sebebi, NiO yapısının katalizör içerisinde bulunması ve destek maddesiyle etkileşimi olabilir [40].

## **2.3. Gliserolün Buharlı Reformlama Tepkimesinde Katalizör Yapısının Etkisi**

Bobadilla ve diğerlerinin 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada, Ni-Sn/MgO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü monolit, pelet ve toz olarak hazırlanarak, gliserolün buharı reformlama tepkimesinde kullanılmıştır. Tepkimenin ilk saatlerinde bütün katalizörler benzer hidrojen kazancı gösterebilirler de, pelet ve toz katalizörler yaklaşık 6 saatten sonra deaktive olmaya başlamışlardır. Monolit katalizörse 50 saatlik tepkime süresi boyunca aynı hidrojen kazancını vererek deaktive olmadığını göstermiştir [44].

Goyal ve diğerlerinin 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada ise, monolit ve pelet yapıda hazırlanan Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüyle, C<sub>2</sub>H<sub>5.13</sub>O<sub>1.43</sub> yapısındaki biyo-yağın buharlı reformlama tepkimesiyle gerçekleştirilmiştir. Monolit yapısına sahip katalizörle daha yüksek hidrojen kazancına ulaşıldığı belirtilmiştir [45].

#### **2.4. Gliserolün Buharlı Reformlama Tepkimesinde Katalizör Metal Yüzdesinin Etkisi**

Literatürde, nikel yüzdesi ağırlıkça % 5- 30 arasında değiştirilerek, çeşitli buharlı reformlama tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 2.2’de gliserolün buharlı reformlama tepkimesinde kullanılan bazı katalizörler ve araştırmacıların tercih ettikleri metal yüzdeleri verilmiştir.

Adhikari ve diğerlerinin, 2007 yılında Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Rh/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleriyle yaptıkları çalışmada, ağırlıkça % 1,5, 2,5 ve 3,5 metal yüzdeleriyle her iki katalizörü de hazırlanmışlardır. Her iki katalizör için de gliserol dönüşümü, metal yüzdesi arttıkça yüksek bir artış göstermiştir. H<sub>2</sub> seçiciliğininse, artan metal yüzdesiyle çok az bir artış gösterdiği belirtilmiştir [27].

Katalitik sistemlerde, katalizörün metal yüzdesi arttıkça, tepkime dönüşümünün de arttığı bilinmektedir ancak genellikle ağırlıkça % 10- 15 metal içeriğinden fazlası, katalizörün deaktivasyonuna sebep olmaktadır. Song ve diğerleri Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüyle gerçekleştirdikleri etanolün buharlı reformlama tepkimesinde, ağırlıkça % 12,4 Ni içeren katalizörün en iyi performans sergilediğini belirtmişlerdir. Zhikun ve diğerleri Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüyle gerçekleştirdikleri asetik asitin buharlı reformlama tepkimesinde % 20 Ni içeren katalizörün en yüksek hidrojen seçiciliğine sahip katalizör olduğunu belirtmişlerdir [45].

Tablo 2.2. Literatürde çalışılan bazı katalizörler ve metal yüzdeleri

Kullanılan Katalizör	Metal Yüzdesi (ağırlıkça %)	Kaynak
Ni/CeO <sub>2</sub>	15	[29]
Ni/MgO		
Ni/TiO <sub>2</sub>		
Ni/MgO	15	[32]
Ir/CeO <sub>2</sub>	2	[28]
Co/CeO <sub>2</sub>	15	
Ni/CeO <sub>2</sub>	15	
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	2	[34]
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>		
Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	[30]
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	13	[37]
Ni/ZrO <sub>2</sub>	15	[12]
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,8	[38]
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	[36]
Ni/MgO	21	
Ni/CeO <sub>2</sub>	30	
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	
Ni/CeO <sub>2</sub>	15	[39]
Ni/CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>		
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	10	[31]
Ni/Mg/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	[40]
Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	[13]

## 2.5. Gliserolün Buharlı Reformlama Tepkimesinde Tepkime Sıcaklığının Etkisi

Hidrojen üretimi çoğunlukla su/gliserol oranı, tepkime sıcaklığı ve basıncı gibi operasyon koşullarına bağlıdır [26]. Tepkime sıcaklığının değiştirilmesiyle yapılan deneylerde genel olarak, tepkime sıcaklığı azaldıkça gliserol dönüşümünün ve hidrojen kazancının da azaldığı görülmüştür.

Adhikari ve diğerlerinin 2007 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada Ni/MgO katalizörü kullanılarak, tepkime sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Su/gliserol oranının sabit (6) tutarak gerçekleştirdikleri deneyde, 550-650°C sıcaklıklarda çıkış akımındaki hidrojenin mol miktarını incelemişlerdir ve sıcaklık arttıkça hidrojen miktarının da arttığını kaydetmişlerdir [32].

Yine Adhikari ve diğerlerinin 2008 yılında gerçekleştirdikleri bir başka çalışmada, Ni/MgO, Ni/CeO<sub>2</sub> ve Ni/TiO<sub>2</sub> katalizörleriyle gliserolün buharlı reformlama tepkimesini gerçekleştirmişler ve birçok parametreyi incelemişlerdir. 550- 650 °C tepkime sıcaklıklarını denemiş ve H<sub>2</sub> seçiciliği, bütün katalizörler için sıcaklık arttıkça artmıştır [29].

Daha yüksek tepkime sıcaklıklarının incelendiği bir çalışma, 2009 yılında Cui ve diğerleri tarafından gerçekleştirilmiştir. LaCeNiO katalizör yapısıyla gerçekleştirdikleri gliserolün buharlı reformlama tepkimesinde 250-850 °C aralığında çalışılmıştır. H<sub>2</sub> mol fraksiyonu, yaklaşık olarak 650°C'ye kadar artış göstermesine rağmen, 650°C'den sonra azalmıştır [46]. Benzer şekilde, 2010 yılında Chiodo ve diğerleri Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüyle 450-800°C aralığında tepkime sıcaklığını değiştirmişlerdir. Aynı zamanda termodinamik hesaplamalar sonucu elde edilen verilerle, deneysel verileri de karşılaştırmışlardır. Her ne kadar, termodinamik veriler, sıcaklık arttıkça hidrojen kazancının artacağı yönünde olsa da, deneysel sonuçlar, 650°C'ye kadar hidrojen kazancının arttığını, 650°C'den yüksek tepkime sıcaklığında ise hidrojen kazancının azaldığını görülmektedir [47].

Bütün bu veriler ışığında, gliserolün buharlı reformlama tepkimesi için uygun tepkime sıcaklığının 650°C olduğu söylenebilir.

## **2.6. Gliserolün Buharlı Reformlama Tepkimesinde Basıncın Etkisi**

Tepkime basıncının etkisini belirlemek amacıyla, termodinamik ve deneysel bazı çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Wang ve diğerlerinin 2008 yılında gerçekleştirdikleri termodinamik bir çalışmada 1, 3, 5, 20, 50 atm basınçların üretilen H<sub>2</sub> molüne etkisi gözlenmiştir. Artan basıncın hidrojen oluşumunu olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir [48].

Adhikari ve diğerlerinin yapmış oldukları termodinamik başka bir çalışmada ise, tepkime basıncının etkisini görmek amacıyla 1 ve 5 atm basınçta çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Benze şekilde bu çalışmada da basınç artışı, çıkış akımındaki hidrojenin mol sayısının azalmasına neden olmuştur [32].

Chen ve diğerlerinin 2011 yılında gerçekleştirdikleri deneysel bir çalışmada, 1, 2, 3 ve 4 bar basınçlarla gliserolün buharlı reformlama tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Nikel içeren ticari bir katalizörle yaptıkları çalışmada, tepkime sıcaklığı 450°C, su gliserol oranı 9 seçilerek bütün deneylerde sabit tutulmuştur. Üretilen hidrojenin mol sayısının, hidrojen seçiciliğinin ve gliserol dönüşümünün artan basınçla azaldığı kaydedilmiştir [49].

## **2.7. Gliserolün Buharlı Reformlama Tepkimesinde Su/Gliserol Oranının Etkisi**

Adhikari ve diğerleri 2007 yılında Ni/MgO katalizörüyle yaptıkları bir çalışmada, su/gliserol oranını 1, 3, 6, 9 oranlarında değiştirmişler ve bu oran arttıkça hidrojen seçiciliğinin arttığını, en iyi seçiciliğe bu oranın 9 olduğu durumda ulaşıldığını belirtmişlerdir [32].

Yine Adhikari ve diğerleri 2007 yılında gerçekleştirdikleri bir başka çalışmada ise Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Rh/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleriyle gerçekleştirdikleri tepkime su/gliserol oranını 3, 6 ve 9 oranlarında değiştirmişlerdir. Her iki katalizör için de oran arttıkça hidrojen seçiciliği artmıştır. Gliserol dönüşümü ise, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için, hidrojen kazancına benzer olarak oran arttıkça artmıştır ve en yüksek dönüşüm, su/gliserol oranının 9 olduğu durumda % 90 olarak belirlenmiştir.



Rh/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüyle gerçekleştirilen tepkimede ise, gliserol dönüşümü daha karışık sonuçlar vermiştir ve en yüksek dönüşüme su/gliserol oranının 6 olduğu durumda ulaşılmıştır (%93) [27].

2008 yılında Adhikari ve diğerlerinin gerçekleştirdiği bir başka çalışmada ise, diğer çalışmalar ışığında, su/gliserol oranı 6, 9 ve 12 olarak değiştirilerek gliserolün buharlı reformlama tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Ni/CeO<sub>2</sub> katalizörüyle yaptıkları tepkimede, hidrojen seçiciliği su/gliserol oranı arttıkça artmıştır. Yine aynı katalizör için gliserol dönüşümü ise, artan oranla fazla değişmemiştir, yani bütün oranlarda hemen hemen aynı olduğu söylenebilir [29].

Sadanandam ve diğerleri, 2012 yılında Ni/SiO<sub>2</sub> katalizörüyle, 9, 12, 15 ve 18 su/gliserol oranlarıyla çalışmışlardır. Tepkime sıcaklığının 600°C olduğu durumda, su/gliserol oranı arttıkça üretilen hidrojen miktarı da artmıştır. Ayrıca, katalizör üzerinde oluşan kok miktarı, su/gliserol oranı 18 olduğu durumda en azdır. Gliserol dönüşümü ise bütün oranlarda % 100 bulunmuş ve bu değer değişmiştir [41].

Genel olarak literatür çalışmaları incelendiğinde, gliserol dönüşümü farklı sonuçlar gösterse de, su/gliserol oranının artmasıyla hidrojen kazancı ve seçiciliğinin arttığı görülmektedir.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan kimyasallar, kullanım amaçlarıyla birlikte aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan kimyasallar

Kimyasal Madde	Kimyasal Formül	Satın Alınan Firma	Kullanım Alanı
Gliserol	$C_3H_8O_3$	Merck (EMPROVE)	Reaktan
Nikel (II) nitrat heksahidrat	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	Merck (EMSURE)	Metal tuzu çözeltisi
Seryum (III) nitrat heksahidrat	$Ce(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	Merck (extra pure)	Katalizör destek maddesi $CeO_2$ hazırlanmasında*
Silikon dioksit	$SiO_2$	Merck (EMPROVE)	Katalizör destek maddesi
Alüminyum oksit	$Al_2O_3$	Alcoa	Katalizör destek maddesi
Alüminyum oksit	$Al_2O_3$	Arş. Gör. Orhan Özcan soljel yöntemiyle sentezledi	Katalizör destek maddesi

\* Seryum (III) nitrat heksahidratın 650 °C sıcaklıkta 4 saat kalsinasyonu ile katalizör destek maddesi  $CeO_2$  elde edilmiştir.

Tablo 3.2. Kullanılan gazlar

Gaz	Kimyasal Formül	Satın Alınan Firma	Kalite (%)	Kullanım Amacı
Argon	Ar	Habaş	99,998	Taşıyıcı gaz olarak
Hidrojen	H <sub>2</sub>	Habaş	99,998	Katalizörlerin indirgenmesinde

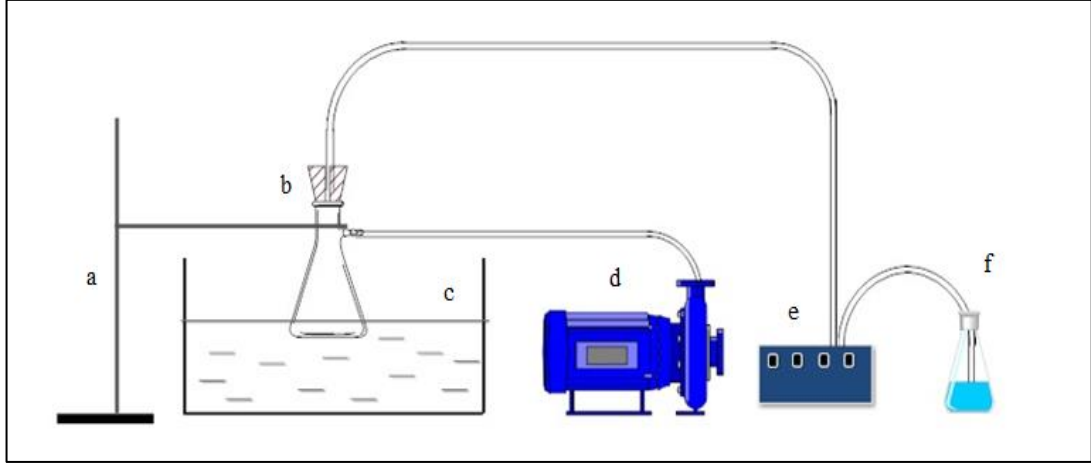
### 3.2. Deneyleerde ve Analizlerde Kullanılan Düzenek ve Cihazlar

Çalışmada, deneysel sistem dört ayrı grupta tanımlanabilir:

- Katalizör hazırlama düzeneği
- Tepkime düzeneği
- Ürün analiz düzeneği
- Katalizör özelliklerinin belirlenmesi

#### 3.2.1. Katalizör hazırlama düzeneği

Deneyleerde kullanılan tüm katalizörler, Şekil 3.1’de gösterilen düzenek kullanılarak, kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle hazırlanmışlardır. Tablo 3.3’de tepkimedeki kullanılmak üzere hazırlanan katalizörler gösterilmiştir. Çalışmalarda kullanılan nikel temelli katalizörlerin kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle hazırlanması için, öncelikle kullanılacak destek maddesinin su tutma kapasitesi hesaplanmıştır. Örnek hesaplama EK-A’da gösterilmiştir. Bu hesaba göre belirlenen miktarda saf su içerisinde Nikel (II) nitrat heksahidrat çözülerek metal tuzu çözeltisi hazırlanır.



Şekil 3.1. Katalizör hazırlama düzeneği

Katalizör üretim düzeneği, Şekil 3.1'de görüldüğü gibidir. Bir (a) stant yardımıyla desteklenen (b) erlen, (c) ultrasonik banyo içerisine yerleştirilir. (d) Vakum pompasıyla vakum altında tutulan erlene, (e) peristaltik pompa ile (f) metal tuzu çözeltisi ilave edilir.

Kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle katalizör hazırlama prosedürü şu şekildedir:

- İstenilen miktarda tartılan destek maddesi, erlen içerisine konulur.
- Erlen, ultrasonik banyo içerisine yerleştirilir ve 15 dakika boyunca vakum altında tutulur.
- Kullanılacak olan destek maddesine göre uygun miktarda hazırlanan metal tuzu çözeltisi, peristaltik pompa yardımıyla damla damla ultrasonik banyo içerisindeki erlen içerisine ilave edilir. Bu ilave sırasında erlen, titreşime tabi tutulur ve vakum altındadır.
- Çözelti ilavesi bitmesinin ardından erlen ultrasonik banyo içerisinde ve vakum altında 45 dakika daha tutulur.
- Hazırlanan katalizör, 110 °C'de 24 saat boyunca etüv içerisinde kurutulur.
- Kurutulmuş katalizör, erlen içerisinden alınarak bir kapsüle (kravaze) aktarılır.
- Kapsül, kül fırınına konarak, 500 °C'de 5 saat boyunca kalsine edilir.

Katalizörlerin kurutma işlemi, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Katalizör Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarındaki (KARGEL) Nüve-FN500 marka etüv ile kalsinasyon işlemi ise yine aynı laboratuvardaki Protherm marka kül fırını ile gerçekleştirilmiştir.

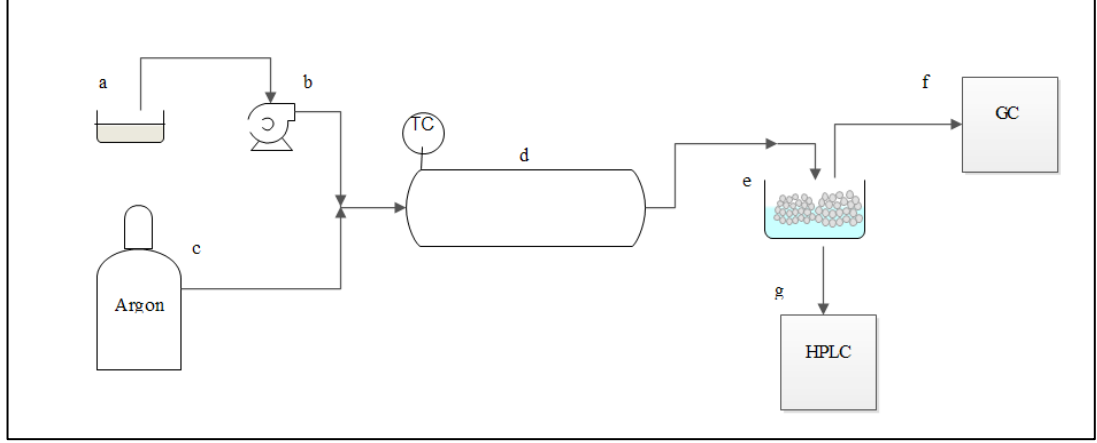
Kalsinasyon işlemi tamamlanan katalizörler, tepkimede kullanılmak üzere 35-60 mesh boyutunda elenmiştir. Eleme işlemi, yine Kimya Mühendisliği Bölümü Katalizör Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarında (KARGEL) bulunan Frisch analizette 3 SPARTAN marka eleme cihazıyla yapılmıştır. Eleme işleminin sonunda katalizör, tepkimelerde kullanıma uygun hale gelmiştir.

Tablo 3.3. Çalışmada hazırlanan katalizörler

<b>Katalizör</b>	<b>Hazırlama Yöntemi</b>
% 5 Ni/CeO <sub>2</sub>	Kuruluğa kadar emdirme
% 10 Ni/CeO <sub>2</sub>	Kuruluğa kadar emdirme
% 15 Ni/CeO <sub>2</sub>	Kuruluğa kadar emdirme
% 20 Ni/CeO <sub>2</sub>	Kuruluğa kadar emdirme
% 15 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kuruluğa kadar emdirme (ticari Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> desteğiyle)
% 15 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kuruluğa kadar emdirme (soljel yöntemiyle üretilmiş Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> desteğiyle)
% 15 Ni/SiO <sub>2</sub>	Kuruluğa kadar emdirme

### 3.2.2. Tepkime Düzenegi

Hazırlanan katalizörler, Şekil 3.2’de görülen tepkime düzeneginde test edilmiştir.



Şekil 3.2. Tepkime Düzenegi

Belirlenen miktarlarda karıştırılan gliserol ve su (a), Agilent marka HPLC pompasıyla (b) ve Argon gazı (c) yardımıyla, Protherm marka 1100°C’ye kadar çıkabilen sıcaklık kontrollü (TC) fırın içerisindeki reaktöre (d) gönderilmiştir. Gerçekleştirilen tepkime sonucunda reaktörden çıkan sıcak akım, içerisindeki sıvı ürünü ayırtmak amacıyla öncelikle su ve buz yardımıyla soğutulmuş bir kapandan (e) geçirilerek Agilent 6890GC Series marka Gaz Kromatografisi (GC) cihazına (f) beslenir. GC yardımıyla, tepkime sonucu üretilen hidrojen miktarı belirlenmiştir.

Su-buz yardımıyla soğutulmuş kapandan (e) içerisinde toplanan sıvı ürün, içerisindeki gliserol miktarının belirlenmesi için. Agilent 1100 Series marka Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)) cihazıyla (g) analiz edilmiştir.

Gliserol ve su karışımının akış hızı tüm deneyler için 1 ml/dk olarak belirlenmiştir ve Argon gazı, bu karışımın taşınmasına yardımcı olması amacıyla taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Argon gazının akış hızı rotametreyle 30 ml/dk olarak ayarlanmıştır ve bu değer tüm deneyler için sabit tutulmuştur. Deneylerde kullanılan reaktör, paslanmaz çelik olup, ½ in çapa, 0,083 in et kalınlığına ve 1 m uzunluğa sahiptir. Katalitik deneylerde katalizörler, bu reaktörün tam orta noktasına, cam yünüyle desteklenerek yerleştirilmişlerdir ve her deneyde 1 gr katalizör kullanılmıştır.

Hidrojen analizinin yapıldığı, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimya Mühendisliği Bölümü Katalizör Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarında (KARGEL) bulunan Agilent 6890GC Series marka Gaz Kromatografi (GC) cihazının çalışma koşulları Tablo 3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.4. Gaz Kromatografi (GC) cihazının çalışma koşulları

<b>Taşıyıcı gaz</b>	Argon
<b>Taşıyıcı gaz hızı (ml/dk)</b>	2
<b>Dedektör</b>	TCD
<b>Dedektör Sıcaklığı (°C)</b>	150
<b>Kolon</b>	Molecular Sieve 5-A
<b>Kolon Sıcaklığı (°C)</b>	150
<b>Fırın Sıcaklığı (°C)</b>	120
<b>Loop Hacmi (ml)</b>	1

Kapan içerisinde toplanan sıvı ürünün içerisindeki dönüşmemiş gliserolün miktarını belirlemek için Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Plastik ve Kauçuk Teknolojisi Laboratuvarında bulunan Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)) cihazı (Şekil 3.3) kullanılmıştır. Tablo 3.5’de HPLC cihazının çalışma koşulları verilmiştir.

Tablo 3.5. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) cihazının çalışma koşulları

<b>Mobil Faz</b>	5 mM Sülfürik asit çözeltisi
<b>Kolon</b>	Aminex HPX-87H
<b>Akış Hızı (ml/dk)</b>	0,6
<b>Kolon Sıcaklığı (°C)</b>	50
<b>Dedektör</b>	RID
<b>Loop Hacmi (µl)</b>	20



Şekil 3.3. Sıvı analizinde kullanılan HPLC cihazı

### 3.2.3. Katalizör Karakterizasyonu

#### 3.2.3.1. X-Işını kırınımı (XRD)

X-ışınları, sahip oldukları Angstrom boyutundaki dalga boylarıyla, katıların içlerine nüfuz ederek, iç yapılarını inceleme imkanı sunar. X-ışını kırınımı yöntemi, yığın fazlarının belirlenmesinde ve tanecik boyutlarının hesaplanmasında kullanılır. Bu yöntem, ince film boyutundaki bir numunenin, elektron kırınım modelini verir. Bu modeldeki simetri ve yoğunluk, maddenin kristal, yarı kristal ya da amorf yapısı hakkında bilgi verir.

X-ışınlarının kristal yapıda kırınimleri Bragg Kanunu yardımıyla açıklanır:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n=1,2,\dots) \quad (3.1)$$

Bu formülde,

n: kırınım mertebesi,

$\lambda$ : X-ışınlarının dalga boyu,

d: düzlemler arası mesafe

$\theta$ : X-ışınlarının yüzeyle yaptıkları açı olarak ifade edilmiştir [50, 51].



Üretilen katalizörlerin XRD testleri, Kocaeli Üniversitesi Teknopark Alternatif Yakıtlar Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi (AYARGEM) Laboratuvarındaki Rigaku MiniFlex II cihazıyla (Şekil 3.4) yapılmıştır. Testler,  $10^{\circ}$  -  $80^{\circ}$  aralığında ve  $2^{\circ}$ /dakika tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. XRD Cihazı

### 3.2.3.2. Yüzey alanı analizi (BET metodu)

Serbest ve adsorplanmış gaz molekülleri dinamik dengededir ve yüzeyin kaplanan kesri, yüzeyin basıncına bağlıdır. Seçilen bir sıcaklıkta basınçla kaplanma kesrinin (işgal edilen adsorpsiyon yeri sayısının toplam adsorpsiyon yeri sayısına oranı) değişimi adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Genellikle katalizör çalışmalarında, yüzey alanının ölçülmesinde yaygın olarak kullanılan metot, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından 1938 yılında geliştirilen metottur. Geliştirildiği zamandan bu yana, Brunauer- Emmett-Teller (BET) gaz adsorpsiyon metodu, yüzey alanı ölçümünde en çok kullanılan metot olmuştur. Bu metotta, malzemelerin yüzey alanını, moleküler tabakadaki gazların adsorpsiyonu ile belirlenir. Başlangıçta adsorplanan tabaka, ileri adsorpsiyon için yeni bir yüzey olarak davranabilirse izoterm, yüksek basınçlarda belli bir doygunluk değerinde düzleşmesi yerine sonsuza gidecek şekilde büyümesi beklenebilir.

Çok tabakalı adsorpsiyonda en yaygın olarak kullanan izoterm olan BET izotermi şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cz}{(1-z)[1-(1-c)z]} \quad z = \frac{P}{P^{\circ}} \quad (3.2)$$

Bu ifadede  $P^{\circ}$ , saf bir sıvıya benzeyen ve bir molekülden daha kalın bir tabaka oluşturacak şekilde adsorban yüzeyine tutunmuş adsorbantın üzerindeki buhar basıncıdır.  $V$ ,  $P$  basıncında adsorplanan gazın hacmini ifade ederken,  $V_{\text{mon}}$  ise, tek tabakalı kaplamaya karşılık gelen adsorbant hacmidir.  $c$  ise BET sabiti olarak ifade edilir [50, 51].

Katalizörlerin BET testleri, Kocaeli Üniversitesi Teknopark Alternatif Yakıtlar Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi (AYARGEM) Laboratuvarındaki Micromeritics ASAP 2020 cihazıyla (Şekil 3.5) yapılmıştır. Numuneler öncelikle 2 saat azot akımında bekletilerek gaz giderme işlemine tabi tutulmuşlardır. Analiz sonucunda, yüzey alanları okunmuştur.



Şekil 3.5. BET Cihazı

### 3.3. Gerçekleştirilen Çalışmalar

Hazırlanan katalizörler ve Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Katalizör Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarına (KARGEL) kurulan tepkime düzeneğinde gerçekleştirilen çalışmalar Tablo 3.6’da gösterilmiştir.

Tablo 3.6. Gerçekleştirilen çalışmalar ve tepkime koşulları

<b>Katalizör Destek Maddesi</b>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
<b>Destek Maddesinin Hazırlanma Yöntemi</b>	Isıl İşlem	Isıl İşlem	Isıl İşlem	Isıl İşlem	Isıl İşlem	Isıl İşlem	Isıl İşlem	Ticari	Soljel	Ticari
<b>Metal Yüzdeleri (%)</b>	5	10	15	20	15	15	15	15	15	15
<b>Katalizörün Hazırlanma Yöntemi</b>	Emdirme	Emdirme	Emdirme	Emdirme	Emdirme	Emdirme	Emdirme	Emdirme	Emdirme	Emdirme
<b>Kullanılan Katalizör Miktarı (g)</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>Tepkime Sıcaklığı (°C)</b>	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650
<b>Tepkime Basıncı (atm)</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>Tepkime Süresi (saat)</b>	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<b>Besleme Akış Hızı (ml/dk)</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>Taşıyıcı Gaz Akış Hızı (ml/dk)</b>	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
<b>Su/Gliserol Oranı</b>	6	6	6	6	9	12	15	6	6	6

Tablo 3.6’da da görüldüğü gibi, katalizör destek maddesi, katalizörün metal yüzdesi ve reaktöre beslenen su/gliserol oranı gibi parametreler incelenmiştir. Tablo 3.7’de ise, XRD ve BET testleri yapılan katalizörler gösterilmiştir.

Bu çalışmalara göre en yüksek hidrojen kazancı ve gliserol dönüşümünün elde edildiği koşullar belirlenmiştir.

Tablo 3.7. XRD ve BET testleri yapılan katalizörler

<b>Katalizör</b>	<b>Durumu</b>
% 15 Ni/CeO <sub>2</sub>	Tepkime öncesinde
% 15 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tepkime öncesinde, ticari destek maddesiyle hazırlanan katalizör
% 15 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tepkime öncesinde soljel yöntemiyle hazırlanan katalizör
% 15 Ni/SiO <sub>2</sub>	Tepkime öncesinde
% 15 Ni/CeO <sub>2</sub>	Su/gliserol oranı 9, sıcaklığı 650°C olan 4 saatlik tepkime sonunda

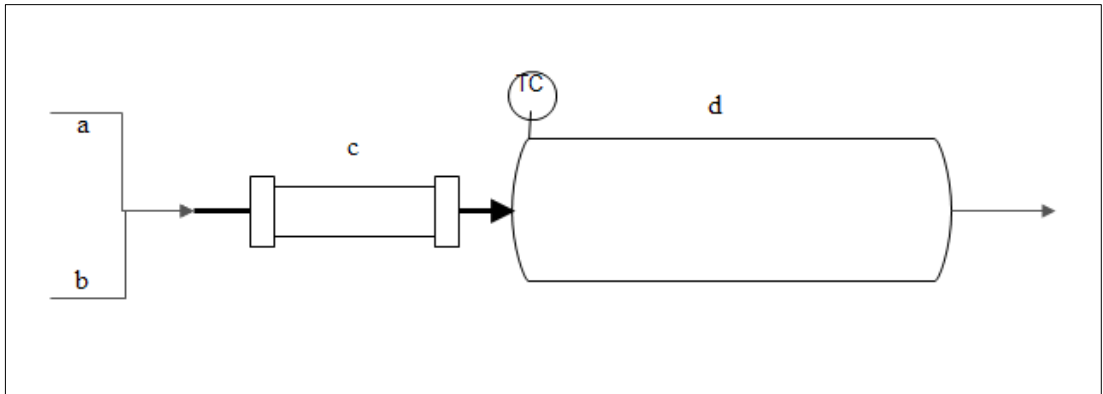
#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada, literatür araştırmalarına göre kullanılacak katalizörler belirlendikten sonra, tepkime sistemi tasarımı üzerine yoğunlaşmıştır. Uygun tepkime sisteminin de hazırlanmasıyla, katalizör destek maddesinin, metal yüzdesinin ve çeşitli tepkime koşullarının hidrojen kazancına ve gliserol dönüşümüne etkileri, katalizörlerin karakterizasyonu testleriyle paralel bir şekilde incelenmiştir.

##### 4.1. Tepkime Sistemi Tasarımı

Literatürde birçok buharlı reformlama tepkime sistemi mevcuttur. Chen ve diğ., Dave ve diğ., Bobadilla ve diğ., Goyal ve diğerlerinin [39, 45, 49, 44] gerçekleştirdikleri gliserolün buharlı reformlama tepkimelerindeki sistem kurulumları benzerdir. Bu çalışmalarda, pompa yardımıyla taşınan su ve gliserol karışımı, reaktöre girmeden önce bir ön ısıtıcı ya da buharlaştırıcı yardımıyla ısıtılmış ve reaktöre o şekilde beslenmiştir.

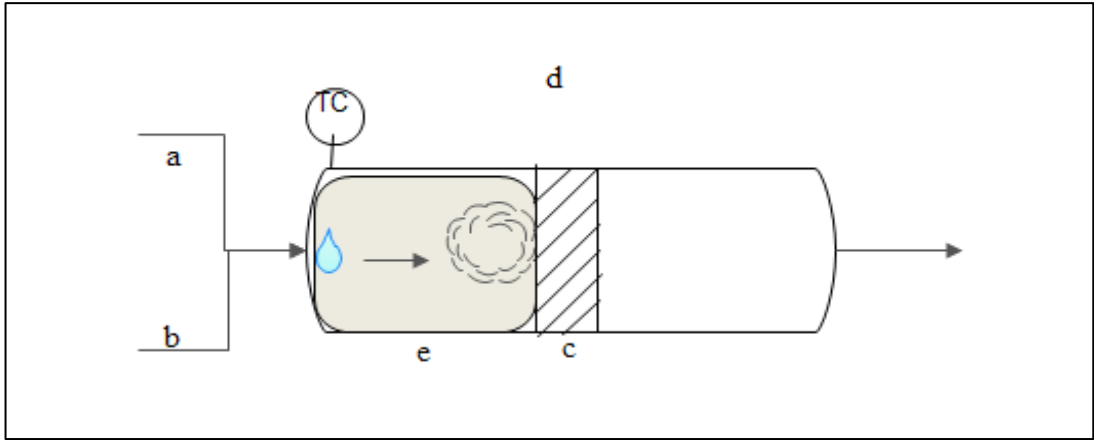
Bu çalışmalar göz önüne alınarak gerçekleştirilen ilk sistem tasarımında aynı şekilde reaktör öncesinde su ve gliserolün buharlaştırılması ve reaktöre beslenmesine karar verildi. Şekil 4.1’de, laboratuvarımızda kurulan ilk sistem tasarımı görülmektedir.



Şekil 4.1. İlk sistem tasarımı

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi, gliserol ve su karışımı (a), taşıyıcı gaz olan argon gazıyla (b) karıştırılmasından sonra, fırın içerisine yerleştirilmiş reaktöre (d) beslenmeden önce, bir ısıtıcı bant yardımıyla buharlaştırılmaya çalışıldı. Ancak, bu tasarımla sistemde bazı sorunlarla karşılaşıldı. Öncelikle gliserolün kaynama sıcaklığı 290 °C gibi yüksek bir sıcaklık değeri olması nedeniyle karışım, tam olarak buharlaştırılmadı ve bu durum sistemde bazı geri tepmelere ve sızıntılara yol açtı. Bu tasarımla, kararlı yapıda bir sistem elde edilemedi.

Bu sorunlar neticesinde, tekrar bir sistem tasarımı gerçekleştirildi. Adhikari ve diğ., Wang ve diğ., Dou ve diğerlerinin [27, 42, 43, 52] gerçekleştirdikleri çalışmalarda ise, sıvı, reaktör ortamına önceden herhangi bir ısıtma yapmadan taşınmıştır. Bu çalışmalarda, katalizör yatağı, reaktörün ortasına yerleştirilmiş olup, sıvıların buharlaştırılması için reaktörün ön kısmından yararlanmıştır. Yani, reaktörün katalizör yatağına kadar olan kısmı, ön ısıtıcı olarak kullanılmaktadır. Şekil 4.2’de bu çalışmalar dikkate alınarak gerçekleştirilmiş tasarım yer almaktadır.



Şekil 4.2. Kararlaştırılan sistem tasarımı

Burada, gliserol ve su karışımı (a), argon gazıyla (b) taşınarak fırın içerisindeki reaktöre (d) beslenmektedir. Reaktörün girişinden, katalizör yatağına (c) kadar olan kısım (e), ön ısıtıcı olarak kullanılmakta ve buharlaştırma işlemi burada yapılmaktadır. Bu sistem daha kompakt bir sistemdir ve ön ısıtıcı maliyeti bulunmamaktadır. Bu tasarımla, kararlı yapıda bir sistem elde edilebilmiştir ve deneysel çalışmalarda bu tasarımın kullanılmasına karar verilmiştir.

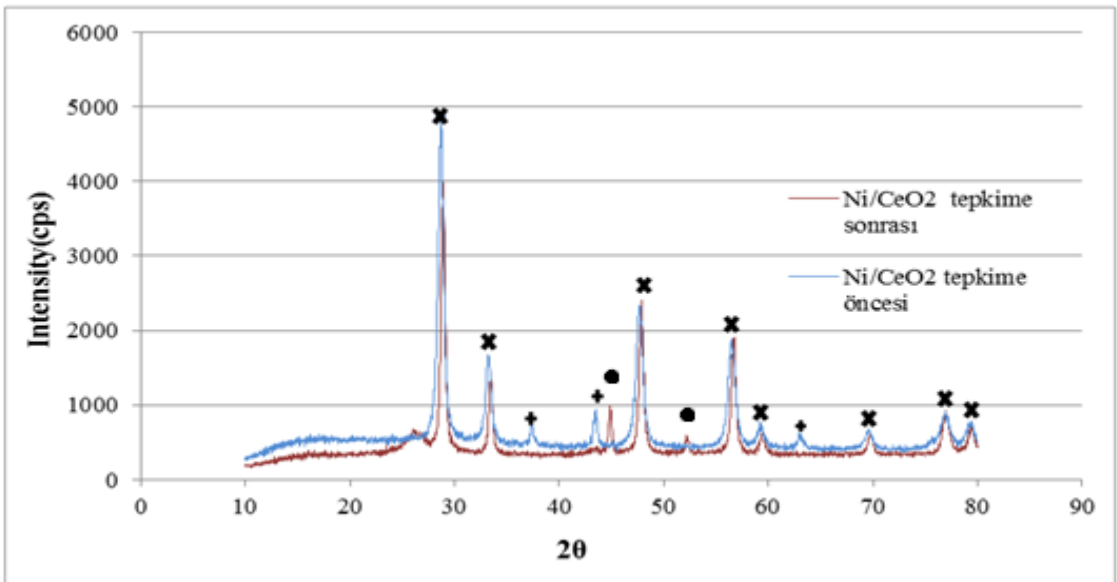
## 4.2. Katalizör Karakterizasyonu Testleri

Tablo 3.6'da belirtilen Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub> katalizörlerinin X-Işını Kırınımı (XRD) ve Yüzey Alanı Analizi (BET Metodu) testlerinin sonuçları aşağıdaki gibidir.

### 4.2.1. XRD test sonuçları

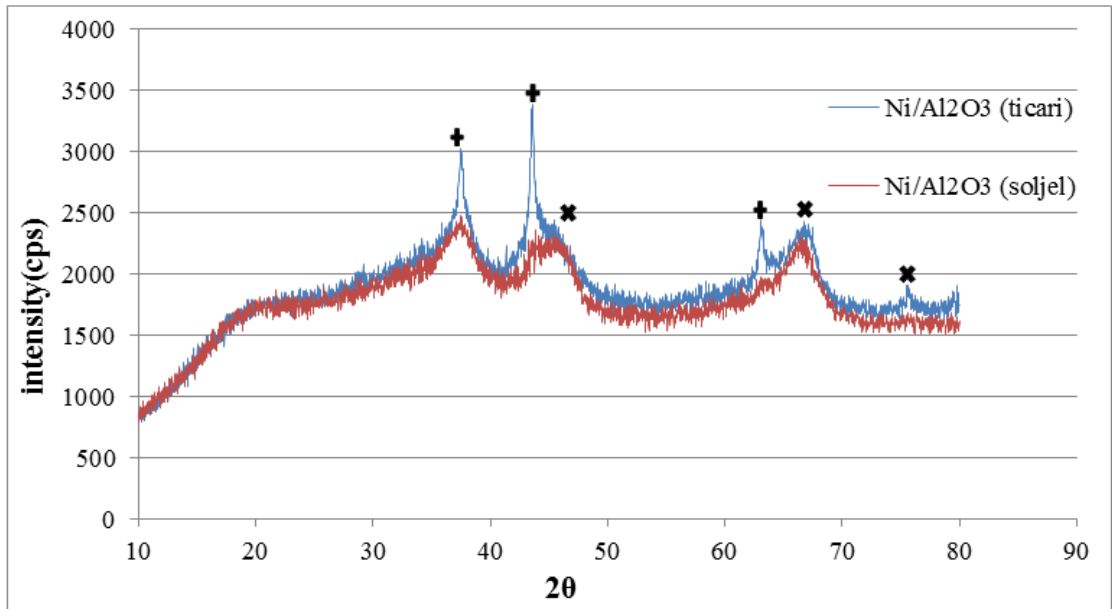
% 15 Ni içeren, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub> katalizörlerinin XRD testleri gerçekleştirilmiştir. Pik değerlerinin tümü, literatür incelenerek okunmuş ve yorumlanmıştır.

Şekil 4.3'te, Ni/CeO<sub>2</sub> katalizörünün, üretildikten sonra (indirgenme işleminden önce) ve 650°C sıcaklıkta, 4 saat süresince (su/gliserol oranı 9) tepkimeye kullanıldıktan sonraki XRD grafikleri gösterilmektedir. Ni/CeO<sub>2</sub> katalizörü, 37,4°, 43,4° ve 62,9° açılarında NiO piki, 28,7°, 33,1°, 47,6°, 56,4°, 59,4°, 70,5°, 76,7° ve 79,1° açılarında ise CeO<sub>2</sub> piki vermiştir. Hem tepkime öncesindeki hem de tepkime sonrasındaki Ni/CeO<sub>2</sub> katalizörlerinin Şekil 4.3'teki XRD grafikleri incelendiğinde, piklerin keskinliği ve şiddeti, bu katalizörlerin kristal yapıda olduklarını göstermektedir. Bununla birlikte, tepkime sonrasında reaktörden alınan Ni/CeO<sub>2</sub> katalizörünün XRD grafiği incelendiğinde 44,5° ve 51,8° açılarında Ni pikine rastlanmıştır.



Şekil 4.3. Ni/CeO<sub>2</sub> katalizörlerinin XRD grafikleri (•Ni piklerini, x CeO<sub>2</sub> piklerini, + NiO piklerini ifade etmektedir.)(katalizörler % 15 Ni içermektedir.)

Şekil 4.4'te ticari ve laboratuvar ortamında soljel yöntemiyle hazırlanmış olan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  destekleriyle hazırlanmış  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörlerinin üretilikten sonraki (indirgenme işleminden önce) XRD grafikleri verilmiştir. Grafik incelendiğinde  $37,4^\circ$ ,  $43,5^\circ$  ve  $63,1^\circ$  açılarında NiO piki,  $45,6^\circ$ ,  $66,8^\circ$  ve  $75,5^\circ$  açılarında ise  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pikleri gözlenmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, ticari  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile üretilen katalizörde pikler daha şiddetli ve keskindir. Bu durum bize bu katalizörün, soljel yöntemiyle hazırlanan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile üretilen katalizörden daha kristal yapıda olduğunu göstermektedir. Ancak, her iki katalizör için de, pik şiddetinin yoğun ve keskin olmayışı sebebiyle düşük kristallik gösterdiği söylenebilir.



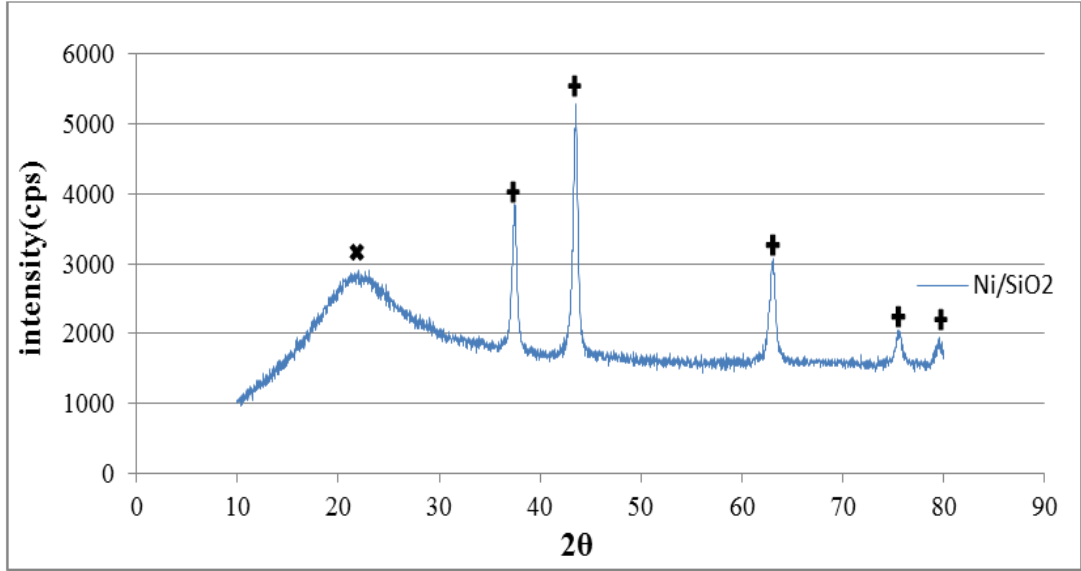
Şekil 4.4.  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörlerinin XRD grafikleri(x  $\text{Al}_2\text{O}_3$  piklerini, + NiO piklerini ifade etmektedir.) (katalizörler % 15 Ni içermektedir.)

Şekil 4.5'te  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  katalizörünün üretilikten sonraki (indirgenme işleminden önce) XRD grafiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde,  $21,9^\circ$  açıda  $\text{SiO}_2$  piki,  $37,4^\circ$ ,  $43,5^\circ$ ,  $63,3^\circ$ ,  $75,4^\circ$  ve  $79,7^\circ$  açılarında ise NiO piklerinin varlığı görülmektedir. Destek maddesi  $\text{SiO}_2$ 'nin verdiği pik incelendiğinde, yığın halde olduğu ve düşük kristallik gösterdiği görülmektedir.

Thyssen ve diğerlerinin 2012 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada [31], sentezledikleri  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  katalizörünün XRD grafiği, Şekil 4.5'te görülen grafiğe çok benzer niteliktedir.



Bu çalışmada da aynı zamanda saf SiO<sub>2</sub> yapısının da XRD grafiği incelenmiş ve SiO<sub>2</sub>'nin düşük kristal yapıda olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Katalizörün yapısındaki NiO ise, piklerin keskinlik ve şiddeti göz önüne alındığında kristal yapıda olduğu söylenebilir.



Şekil 4.5. Ni/SiO<sub>2</sub> katalizörünün XRD grafiği (x SiO<sub>2</sub> piklerini, + NiO piklerini ifade etmektedir.) (katalizör % 15 Ni içermektedir.)

#### 4.2.2. Yüzey alanı test sonuçları

500° C sıcaklıkta kalsine edilen katalizörlere ait yüzey alanı test sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir. En düşük yüzey alanı değeri % 15 nikel içeren, Ni/CeO<sub>2</sub> katalizörüyle elde edilmiştir. Tepkime sonrası reaktörden çıkarılan katalizörle yapılan test sonucunda katalizörün yüzey alanının bir miktar arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, tepkimeden hemen önce 700°C'de H<sub>2</sub> akımı altında indirgeme işlemine tabii tutulduğundan, bu işlem sırasında hafif bir yüzey alanı artışı olduğu varsayılabilir.

Tablo 4.1. Katalizörlerin yüzey alanı test sonuçları

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Hata Payı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)
% 15 Ni/CeO <sub>2</sub>	36,8	± 0,14	0,136417
% 15 Ni/CeO <sub>2</sub> (tepkime sonrası)	44,2	± 0,06	0,147048
% 15 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ticari)	193,9	± 0,75	0,290044
% 15 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	209,9	± 0,45	0,327663
% 15 Ni/SiO <sub>2</sub>	164,1	± 0,55	0,964441

### 4.3. Hidrojen Kazancı ve Gliserol Dönüşümünün İncelenmesi

Tepkime sisteminde yapılan deneylere göre GC ve HPLC cihazlarında gerçekleştirilen ölçümlere göre hidrojen kazancı ve gliserol dönüşümü hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar, aşağıdaki denklemler yardımıyla gerçekleştirilmiştir:

$$\text{Hidrojen Kazancı} = \frac{\text{Üretilen hidrojenin molar akış hızı}}{\text{Beslenen gliserolün molar akış hızı}} \quad (4.1)$$

$$\text{Gliserol Dönüşümü (\%)} = \frac{\text{giren gliserolün mol sayısı} - \text{çıkan gliserolün mol sayısı}}{\text{giren gliserolün mol sayısı}} \times 100 \quad (4.2)$$

Hesaplamalar öncesinde, GC ve HPLC kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. EK-B ve EK-C'de bu grafikler mevcuttur. Örnek hidrojen kazancı ve gliserol dönüşümü hesaplamaları EK-D ve EK-E'de verilmiştir.

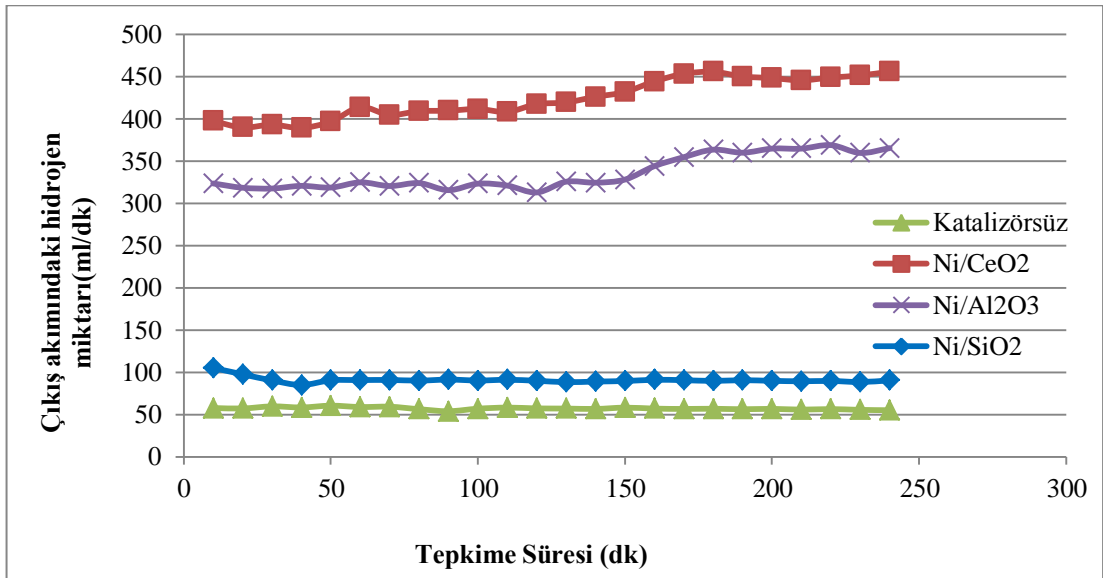
#### 4.3.1. Nikel temelli katalizörlerde destek maddesinin etkisi

Katalizörün destek maddesinin söz konusu tepkimeye etkisinin incelenmesi amacıyla, katalizör kullanılmayan ve ağırlıkça %15 nikel temelli CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> destek maddesi içeren katalizörler kullanılmıştır. Katalizörler, kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle hazırlanmış ve her tepkimede 1 gr katalizör kullanılmıştır.

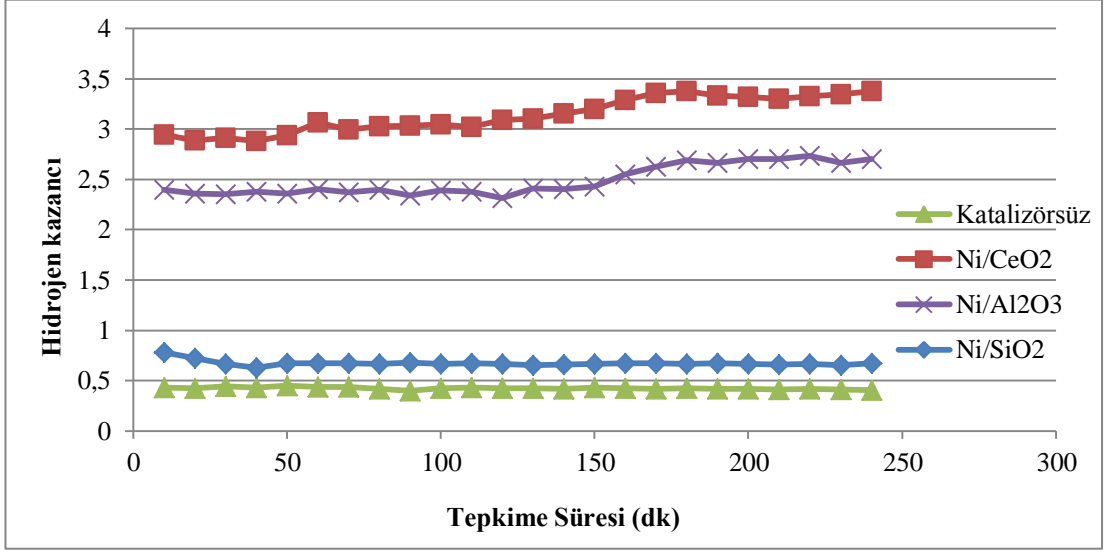
Tepkimeler, 650°C'de, molce 6 su/gliserol oranında ve 4 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Katalizör kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerde katalizörler, tepkime öncesinde 1 saat 700°C'de H<sub>2</sub> ile indirgenmiştir.

Şekil 4.6’da tepkime süresince üretilen hidrojen miktarları verilmiştir. Katalizörsüz tepkimede üretilen H<sub>2</sub> miktarı ortalama 55 ml/dk iken, katalizörün varlığı beklenildiği gibi bu değeri arttırmıştır. En yüksek H<sub>2</sub> hacimsel akış hızına, 450 ml/dk değerine, CeO<sub>2</sub> destekli katalizörle ulaşılmıştır. Denklem (4.1)’e göre yapılan hesaplamalar sonucunda ulaşılan en yüksek H<sub>2</sub> kazancı 3,37 değeridir ve bu değere CeO<sub>2</sub> destekli katalizörle ulaşılmıştır. Şekil 4.7’de tepkime süresince elde edilen H<sub>2</sub> kazançları verilmiştir.

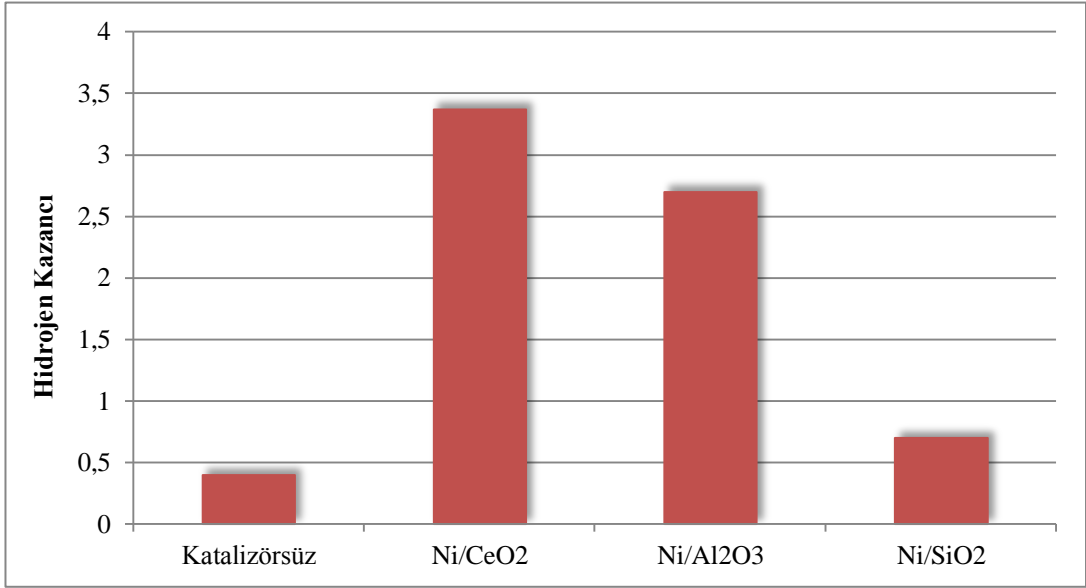
Yatışkın hal tepkime süresi olan 4 saat sonunda elde edilen hidrojen kazançları da Şekil 4.8’de gösterildiği gibidir. Sonuçlar incelendiğinde, kurulan sistem ve belirtilen koşullarda destek maddesinin hidrojen kazancına etkisi; CeO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir.



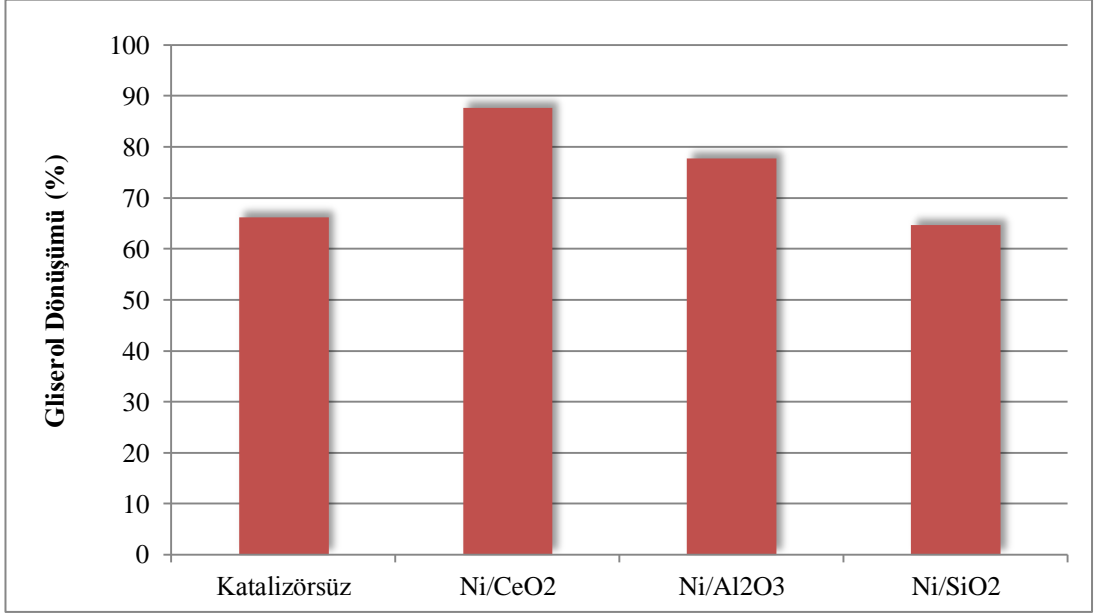
Şekil 4.6. Katalizör destek maddesinin çıkış akımındaki hidrojen miktarına etkisi (%15 Ni temelli katalizörler, 650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör miktarı 1 gr)



Şekil 4.7. Katalizör destek maddesinin hidrojen kazancına etkisi (%15 Ni temelli katalizörler, 650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör miktarı 1 gr)



Şekil 4.8. 4 saatlik tepkime sonunda hidrojen kazançları (%15 Ni temelli katalizörler, 650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör miktarı 1 gr)



Şekil 4.9. Katalizör destek maddesinin gliserol dönüşümüne etkisi (%15 Ni temelli katalizörler, 650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör miktarı 1 gr, tepkime süresi 4 saat)

Katalizörsüz ve %15 Ni içeren CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> destek maddeleriyle gerçekleştirilen tepkimeler sonunda toplanan sıvı ürünün analizi gerçekleştirilmiş, Denklem (4.2)'ye göre gliserol dönüşümü hesaplanmıştır. Şekil 4.9 incelendiğinde, katalizör kullanılmadığı durumda % 65 olan gliserol dönüşümünün, CeO<sub>2</sub> destekli katalizör kullanıldığında % 87, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekli katalizör kullanıldığında % 78, SiO<sub>2</sub> destekli katalizör kullanıldığında % 65 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre, belirtilen sistem ve tepkime koşullarında SiO<sub>2</sub> destek maddesinin gliserol dönüşümünü fazla etkilemediği söylenebilir.

Yukarıdaki grafikler incelendiğinde, bahsedilen sistem ve koşullarda hidrojen kazancı ve gliserol dönüşümü açısından en aktif destek maddesinin CeO<sub>2</sub> ve ardından Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olduğu belirlenmiştir. Bu durum, CeO<sub>2</sub> maddesinin oksijen tutma kapasitesinin yüksek olmasıyla ilişkili olabilir. Bu sayede katalizör üzerinde tepkime daha iyi ve seçiciliği diğerlerine oranla daha yüksek olarak gerçekleşmiş ve yüksek hidrojen kazancı elde edilmiştir.

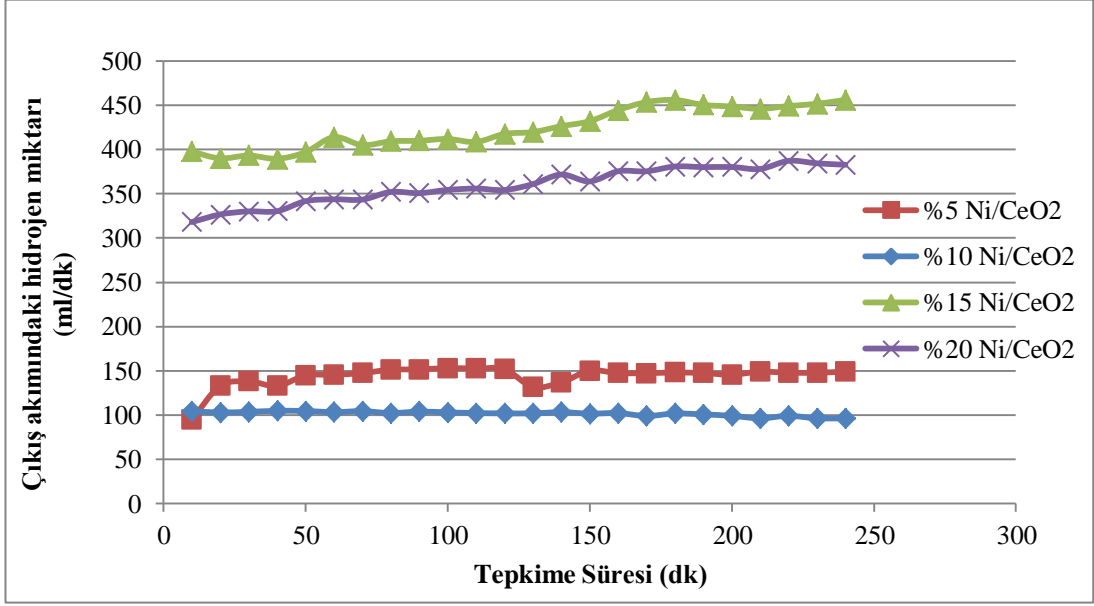
Manfro ve diğeri, 2012 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada [53], gliserolün buharlı reformlama tepkimesi nikel temelli,  $\text{CeO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  destekli katalizörlerle gerçekleştirmişler ve her iki desteğin hidrojen seçiciliğini birbirlerine çok yakın bulmuşlardır. Aynı çalışmada, gliserol dönüşümü de bu iki destek maddesi için birbirlerine çok yakındır ancak  $\text{CeO}_2$  desteğiyle ulaşılan dönüşüm biraz daha yüksektir. Çalışmada kok oluşumu da incelenmiş ve en fazla kok oluşumu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  desteğiyle elde edilmiştir. Bu durum,  $\text{CeO}_2$  desteğini daha ilgi çekici hale getirmektedir.

$\text{SiO}_2$  desteğiyle gerçekleştirilen tepkimede, grafiklerden de görüldüğü gibi diğer katalizörlere oranla daha düşük hidrojen kazancı elde edilmiştir. Bilindiği gibi silikanın su tutma kapasitesinin yüksek olması, katalizörün gözeneklerini tıkayarak performansının düşmesine sebep olmuş olabilir.

#### **4.3.2. Katalizör metal yüzdesinin etkisi**

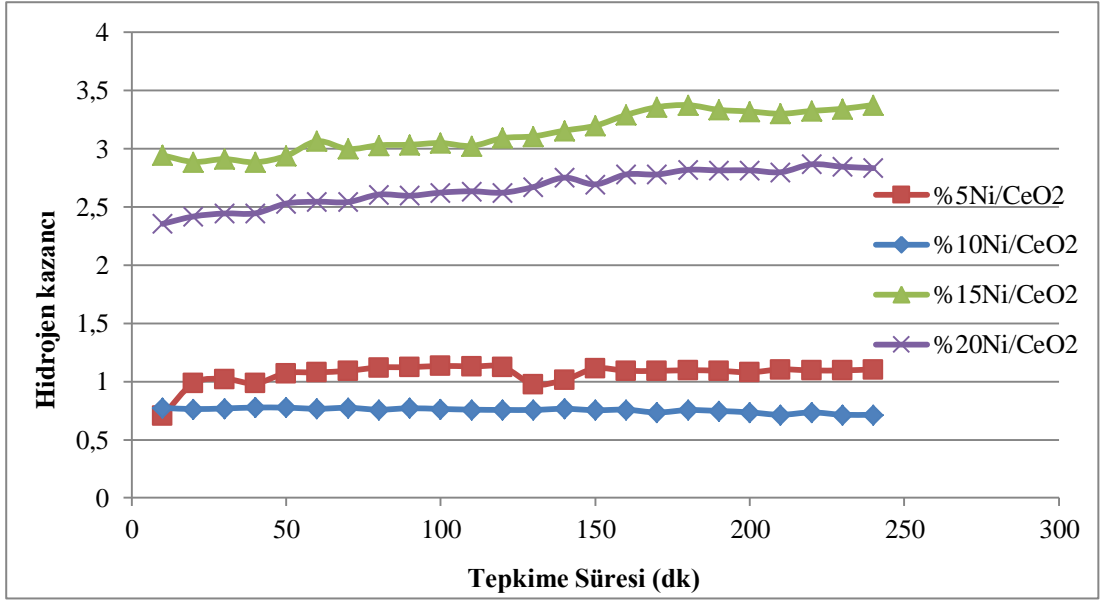
Çalışmanın bu kısmında, kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle hazırlanan  $\text{CeO}_2$  destekli ve Ni temelli katalizörün içerdiği nikel miktarının hidrojen kazancına ve gliserol dönüşümüne etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, Ni/ $\text{CeO}_2$  katalizörü, 4 farklı nikel içeriğinde (ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20) hazırlanarak tepkimede kullanılmıştır. Her deneyde 1 gr katalizör kullanılmıştır ve tepkimeler,  $650^\circ\text{C}$  sıcaklıkta, 4 saat boyunca ve su/ gliserol oranının 6 olduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir. Katalizörler, tepkime öncesinde 1 saat boyunca  $700^\circ\text{C}$ 'de  $\text{H}_2$  ile indirgenmiştir.

Her 10 dakikada alınan verilere göre reaktörün çıkış akımındaki hidrojenin akış hızları, Şekil 4.10'daki gibidir.

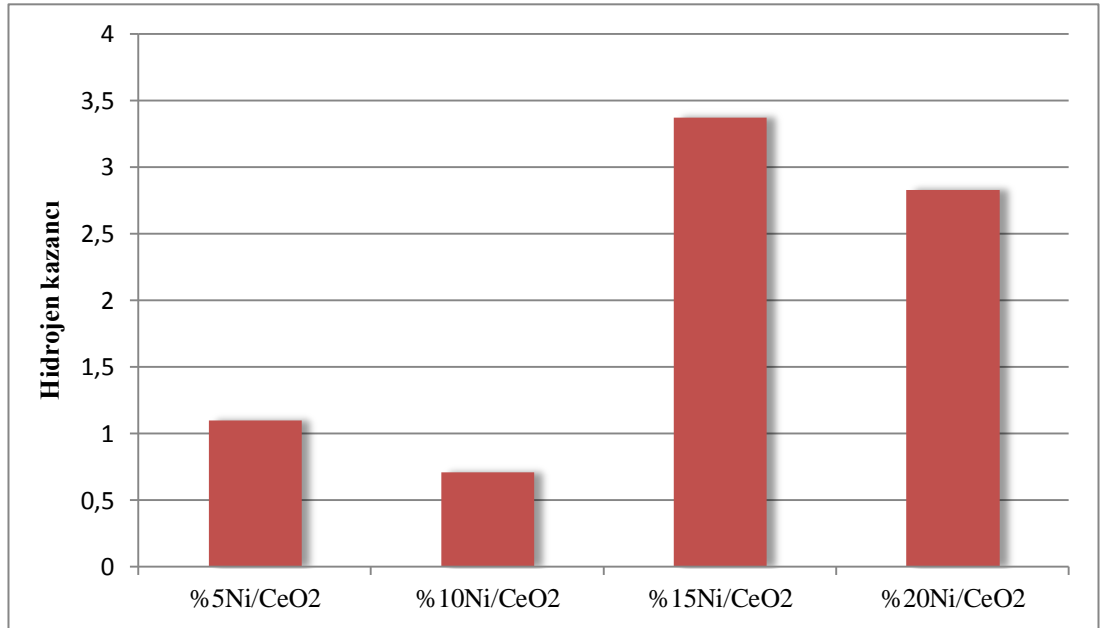


Şekil 4.10. Katalizör metal yüzdesinin çıkış akımındaki hidrojen miktarına etkisi (650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör miktarı 1gr)

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, çıkış akımında en yüksek hidrojenin elde edildiği katalizör, % 15 Ni içeren katalizördür. Denklem (4.1) yardımıyla hesaplanan hidrojen kazançları, tepkime süresince çok az fark göstermişlerdir ve bu değerler Şekil 4.11'de belirtildiği gibidir. En yüksek hidrojen kazanıma, % 15 Ni içeren katalizörle yaklaşık olarak 170. dakikadan sonra ulaşılmıştır ve bu değer 3,37 olarak belirlenmiştir. Tepkime süresi olan 4 saatin sonunda da ulaşılan hidrojen kazançları Şekil 4.12'de gösterildiği gibidir.



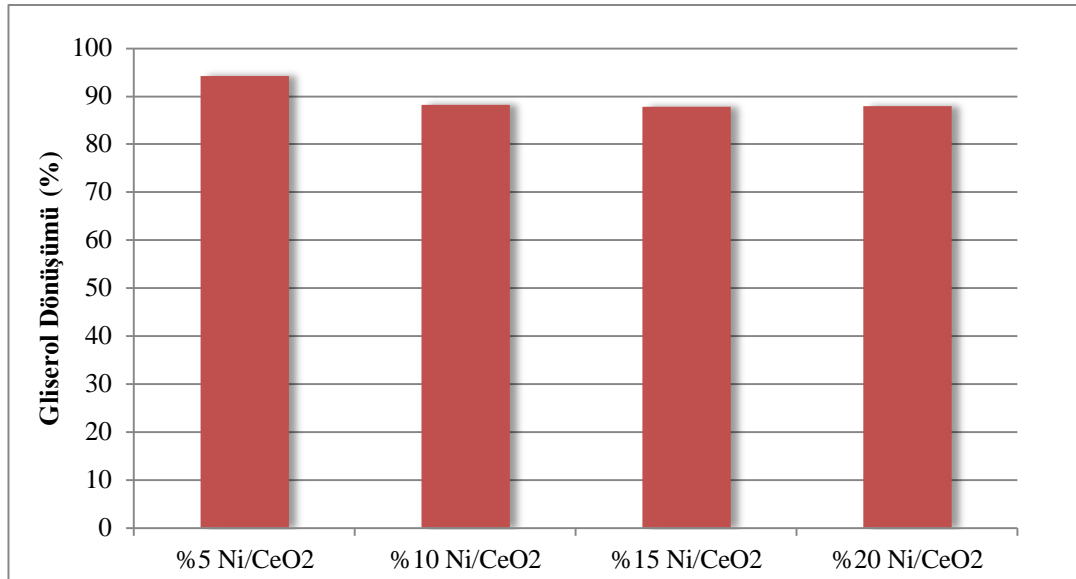
Şekil 4.11. Katalizör metal yüzdesinin hidrojen kazancına etkisi (650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör miktarı 1 gr)



Şekil 4.12. 4 saatlik tepkime sonunda hidrojen kazançları (650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör miktarı 1 gr)



Literatürde, nikel yüzdesi ağırlıkça % 5- 30 arasında değiştirilerek, çeşitli buharlı reformlama tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Katalitik sistemlerde, katalizörün metal yüzdesi arttıkça, tepkime dönüşümünün de arttığı bilinmektedir ancak genellikle ağırlıkça % 10- 15 metal içeriğinden fazlası, katalizörün deaktivasyonuna sebep olmaktadır. Song ve diğerleri Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüyle gerçekleştirdikleri etanolün buharlı reformlama tepkimesinde, ağırlıkça % 12,4 Ni içeren katalizörün en iyi performans sergilediğini belirtmişlerdir. Zhikun ve diğerleri Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüyle gerçekleştirdikleri asetik asitin buharlı reformlama tepkimesinde % 20 Ni içeren katalizörün en yüksek hidrojen seçiciliğine sahip katalizör olduğunu belirtmişlerdir [45]. Adhikari ve diğerleri de 2007 ve 2008 yıllarında gerçekleştirdikleri gliserolün buharlı reformlama tepkimesiyle ilgili iki çalışmada, Ni temelli MgO, CeO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> destekli katalizörler hazırlanmışlar ve tercih ettikleri metal içeriği ağırlıkça % 15 olmuştur [32, 33].



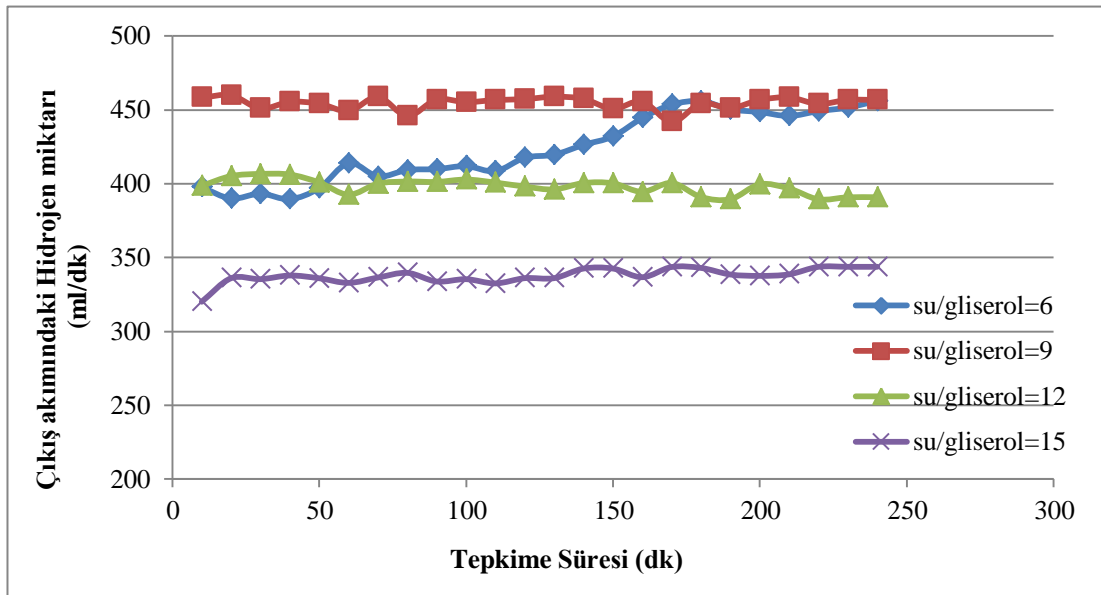
Şekil 4.13. Katalizör metal yüzdesinin gliserol dönüşümüne etkisi (650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör miktarı 1 gr, 4 saat tepkime süresi)

%5, 10, 15 ve Ni temelli ve CeO<sub>2</sub> destek maddesi içeren katalizörlerle gerçekleştirilen tepkimeler sonunda toplanan sıvı ürünün analizi gerçekleştirilmiş, Denklem (4.2)'ye göre gliserol dönüşümü hesaplanmıştır. Şekil 4.13 incelendiğinde, en yüksek dönüşümün % 5 Ni içeren katalizörle elde edildiği (%94), % 10, 15 ve 20 Ni içeren katalizörlerle (sırasıyla %88,1, 87,7, 87,8) dönüşümün birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.

Ancak, Şekil 4.12 incelendiğinde, % 5 Ni içeren katalizör için hidrojen kazancının yüksek olmadığı görülmektedir. Bu durum, dönüşen gliserolün hidrojen lehine olmadığı, istenmeyen maddeler veya yan ürünler lehine olduğu şeklinde yorumlanabilir.

#### 4.3.3. Su/ Gliserol oranının etkisi

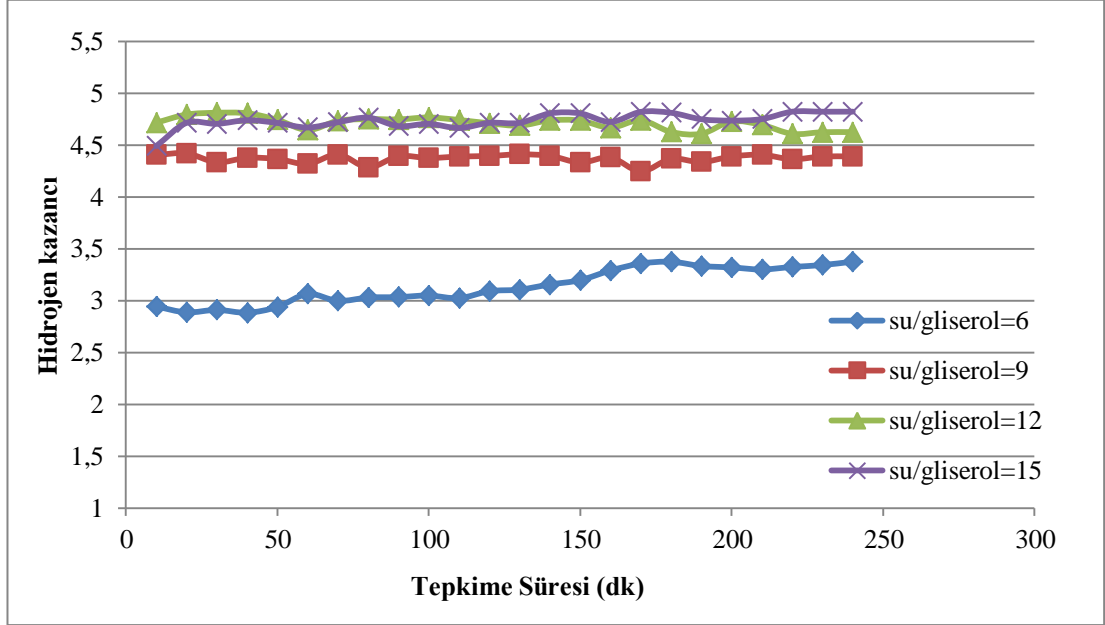
Gliserolden buharlı reformlama yöntemiyle hidrojen üretilmesi tepkimelerinde, katalizör seçimi kadar, tepkimelerin gerçekleştirildiği sıvı ortamın (su/gliserol oranı) seçimi de büyük önem taşımaktadır. Ağırlıkça % 15 Ni/ CeO<sub>2</sub> katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerle su/ gliserol oranının hidrojen üretimi ve gliserol dönüşümü üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, su/ gliserol oranı 6, 9, 12 ve 15 oranlarında değiştirilmiştir. Katalizörler, kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle hazırlanmış, her tepkimede 1 gr katalizör kullanılmıştır ve tepkime öncesinde 1 saat 700°C’de H<sub>2</sub> ile indirgenmiştir. Tepkimeler, 650°C’de ve 4 saat süresince gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.14. Su/ gliserol oranının çıkış akımındaki hidrojen miktarına etkisi (650°C tepkime sıcaklığı, kullanılan katalizör %15 Ni/ CeO<sub>2</sub>, katalizör miktarı 1 gr)

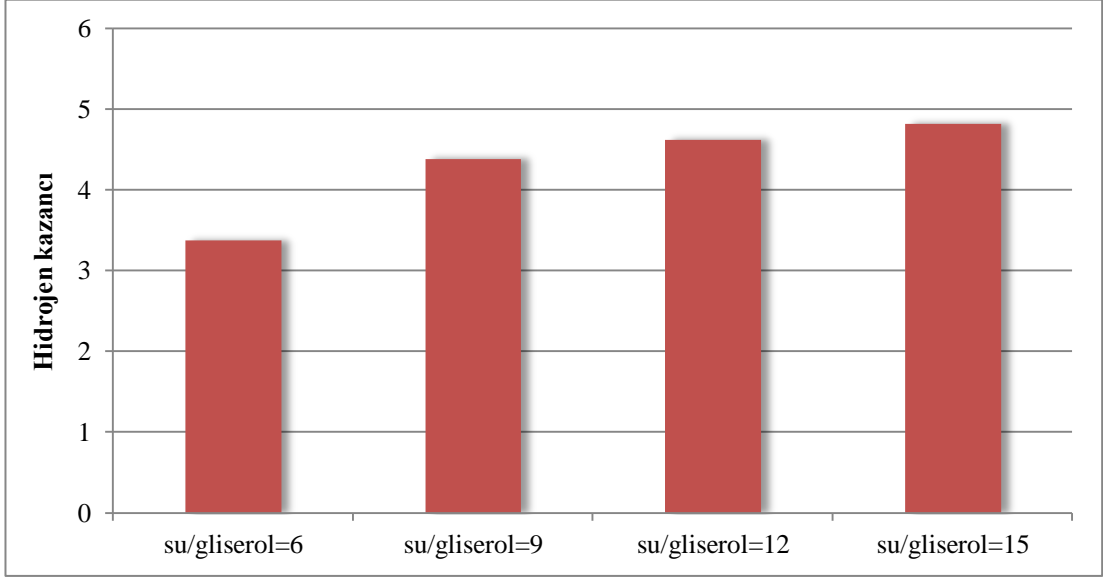
Şekil 4.14’de tepkime süresince üretilen hidrojen miktarları verilmiştir. Çıkış akımında elde edilen en yüksek hidrojen miktarı 458 ml/dk olarak belirlenmiştir ve bu değere su/gliserol oranının 9 olduğu durumda ulaşılmıştır.

Denklem (4.1)'e göre hesaplanan hidrojen kazançlarına ait değerler ise Şekil 4.15'te görüldüğü gibidir. Bu şekilden de görüldüğü gibi hidrojen kazancı, su/ gliserol oranının artmasıyla artmıştır ancak bu artış su/gliserol oranının 15 olduğu durumda azalmıştır. 12 ve 15 oranlarında, hidrojen kazancı hemen hemen aynıdır.

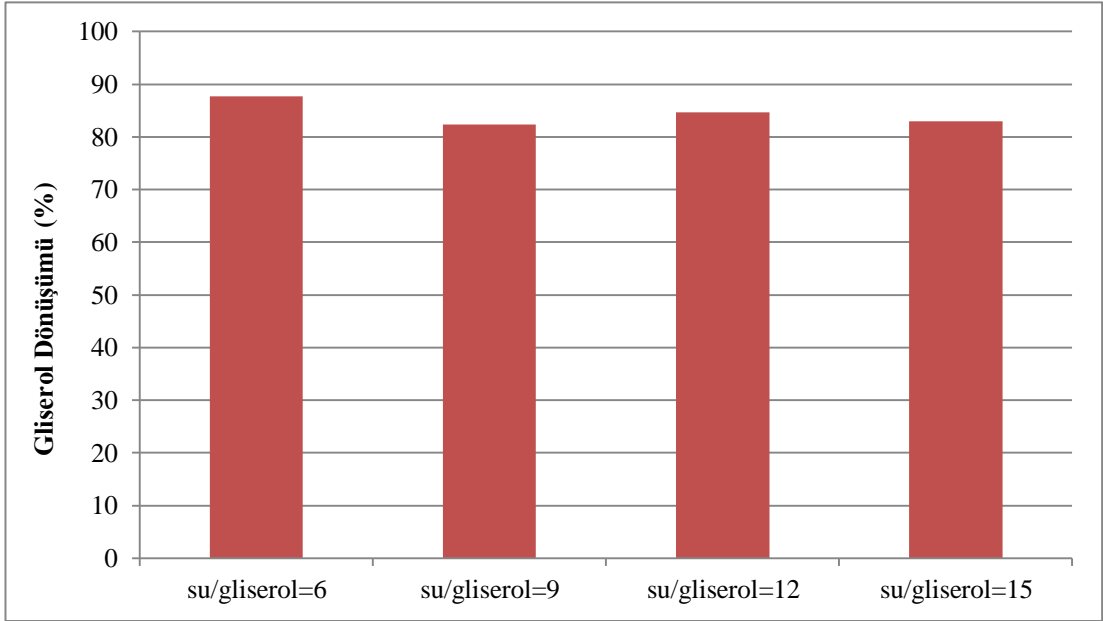


Şekil 4.15. Su/gliserol oranının hidrojen kazancına etkisi (650°C tepkime sıcaklığı, kullanılan katalizör %15 Ni/ CeO<sub>2</sub>, katalizör miktarı 1 gr)

Şekil 4.15'teki 4 saatlik tepkime sonundaki hidrojen kazançları incelendiğinde bir kere daha oran arttıkça hidrojen kazancının arttığı görülmektedir. Su/gliserol oranının 6 olduğu durumda elde edilen hidrojen kazancı 3,37 iken, bu oranın artmasıyla artış göstermiş ve 9, 12, 15 oranlarında sırasıyla 4,39, 4,62, 4,82 değerleri elde edilmiştir. Su/gliserol oranının 6, 9, 12 ve 15 olduğu durumlarda gerçekleştirilen tepkimeler sonunda toplanan sıvı ürünün analizi yapılmış, Denklem (4.2)'ye göre gliserol dönüşümü hesaplanmıştır. Şekil 4.17 incelendiğinde, en yüksek gliserol dönüşümüne su/gliserol oranının 6 olduğu durumda ve % 87,7'lik dönüşümle ulaşıldığı görülmektedir. Ardından sırasıyla su/gliserol oranının 12, 15 ve 9 olduğu değerlerde % 85, 83 ve 82,3 değerlerinde dönüşüm elde edilmiştir.



4.16. 4 saatlik tepkime sonunda hidrojen kazançları (650°C tepkime sıcaklığı, kullanılan katalizör %15 Ni/ CeO<sub>2</sub>, katalizör miktarı 1 gr)



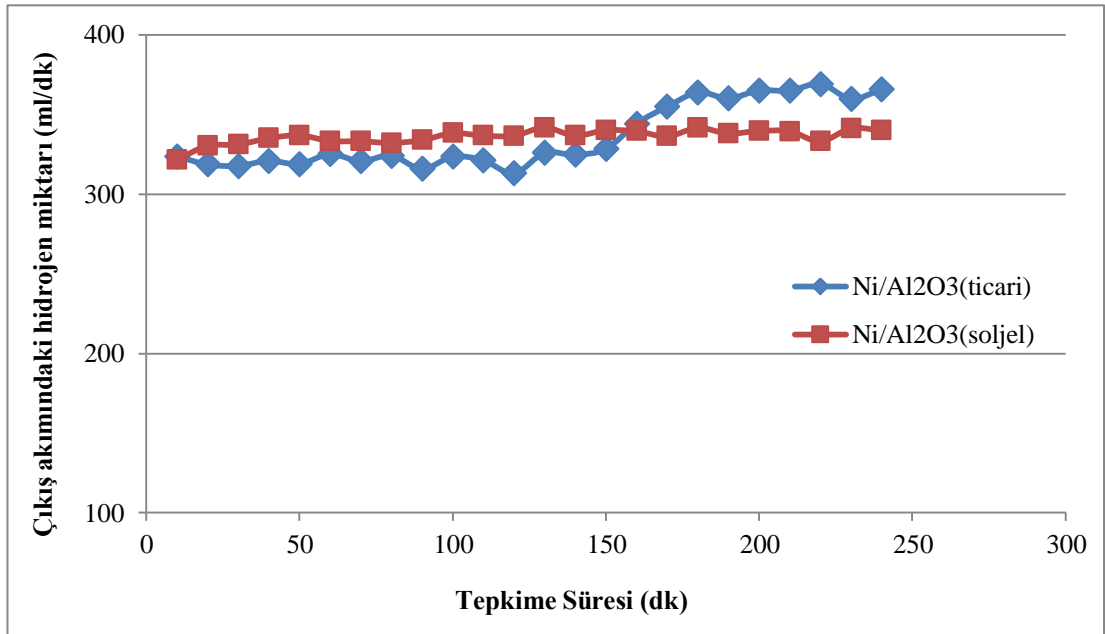
Şekil 4.17. Su/glisero1 oranının gliserol dönüşümüne etkisi (650°C tepkime sıcaklığı, kullanılan katalizör %15 Ni/ CeO<sub>2</sub>, katalizör miktarı 1 gr, tepkime süresi 4 saat)

Su/gliserol oranının hidrojen kazancı ve gliserol dönüşümüne etkisini birlikte incelediğimizde (Şekil 4.16 ve 4.17) su/ gliserol oranının 6 olduğu durumda en yüksek gliserol dönüşümü elde edilmesine rağmen, hidrojen kazancı diğer oranlara göre düşüktür. Bu durum, gliserol dönüşümünün sadece hidrojen lehine olmadığını, yan ürün lehine de gliserol dönüşümünün gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durumda, belirtilen ortam koşullarında, % 15 Ni/CeO<sub>2</sub> katalizörüyle gerçekleştirilen tepkimede su/gliserol oranının 12 ve 15 olduğu durumlar en yüksek hidrojen kazancının ve gliserol dönüşümünün elde edildiği koşullardır ve tercih edilebilir.

Adhikari ve diğerleri 2007 yılında Ni/MgO katalizörüyle yaptıkları bir çalışmada, su/gliserol oranını 1, 3, 6, 9 oranlarında değiştirmişler ve yukarıdaki sonuçlara benzer şekilde, oran arttıkça hidrojen seçiciliğinin arttığını, en iyi seçiciliğe bu oranın 9 olduğu durumda ulaşıldığını belirtmişlerdir [32]. Yine Adhikari ve diğerleri 2007 yılında gerçekleştirdikleri bir başka çalışmada ise Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Rh/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleriyle gerçekleştirdikleri tepkimede su/gliserol oranını 3, 6 ve 9 oranlarında değiştirmişlerdir. Her iki katalizör için de oran arttıkça hidrojen seçiciliği artmıştır. Gliserol dönüşümü ise, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü için, hidrojen kazancına benzer olarak oran arttıkça artmıştır ve en yüksek dönüşüm, su/gliserol oranının 9 olduğu durumda % 90 olarak belirlenmiştir. Rh/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüyle gerçekleştirilen tepkimede ise, gliserol dönüşümü daha karışık sonuçlar vermiştir ve en yüksek dönüşüme su/gliserol oranının 6 olduğu durumda ulaşılmıştır (%93) [27]. 2008 yılında Adhikari ve diğerlerinin gerçekleştirdiği bir başka çalışmada ise, diğer çalışmalar ışığında, su/gliserol oranı 6, 9 ve 12 olarak değiştirilerek gliserolün buharlı reformlama tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Ni/CeO<sub>2</sub> katalizörüyle yaptıkları tepkimede, hidrojen seçiciliği su/gliserol oranı arttıkça artmıştır. Yine aynı katalizör için gliserol dönüşümü ise, artan oranla fazla değişmemiştir, yani bütün oranlarda hemen hemen aynı olduğu söylenebilir [29].

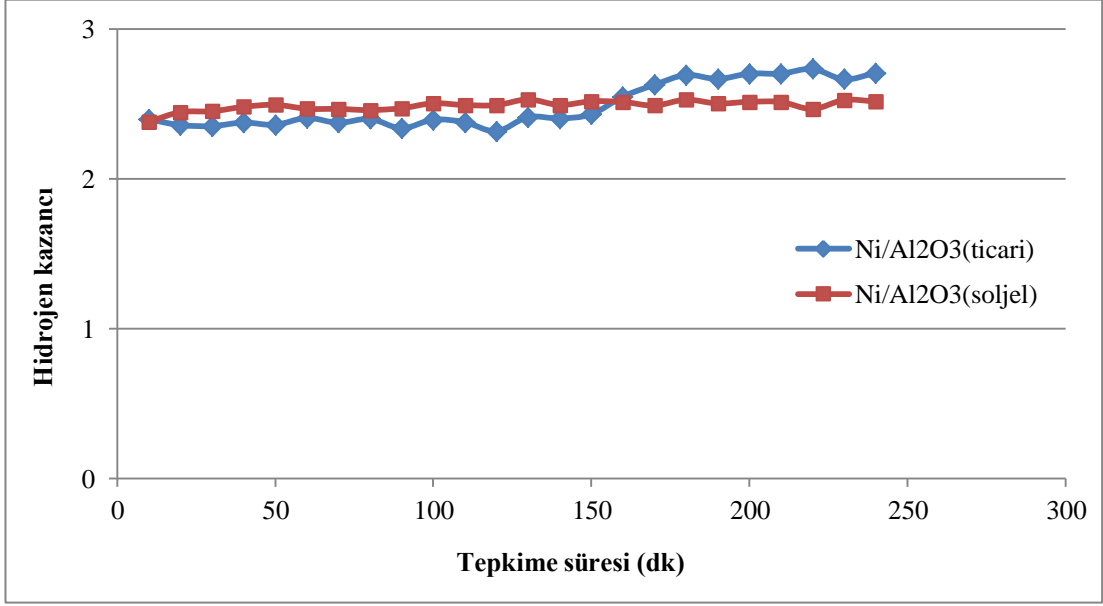
#### 4.3.4. Katalizör destek maddesinin hazırlanma yönteminin etkisi

Katalizör destek maddesinin gliserol üretimine etkisinin yanı sıra,  $Al_2O_3$  destekli katalizörlerde, destek maddesinin hazırlama yönteminin hidrojen kazancı ve gliserol dönüşümüne etkileri de incelenmiştir. Bu amaçla, Arş. Gör. Orhan Özcan'ın sol-jel yöntemiyle hazırlanmış olduğu  $Al_2O_3$  ile ticari  $Al_2O_3$  destekleri kullanılarak, ağırlıkça % 15 Ni içeren  $Ni/Al_2O_3$  katalizörleri kuruluğa kadar emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Tepkimelerde, 1 gr katalizör kullanılmıştır ve tepkime öncesinde  $700^\circ C$ 'de 1 saat indirgeme yapılmıştır. Tepkimeler, 4 saat süresince ve su/gliserol oranının 6 olduğu koşulda gerçekleştirilmiştir.

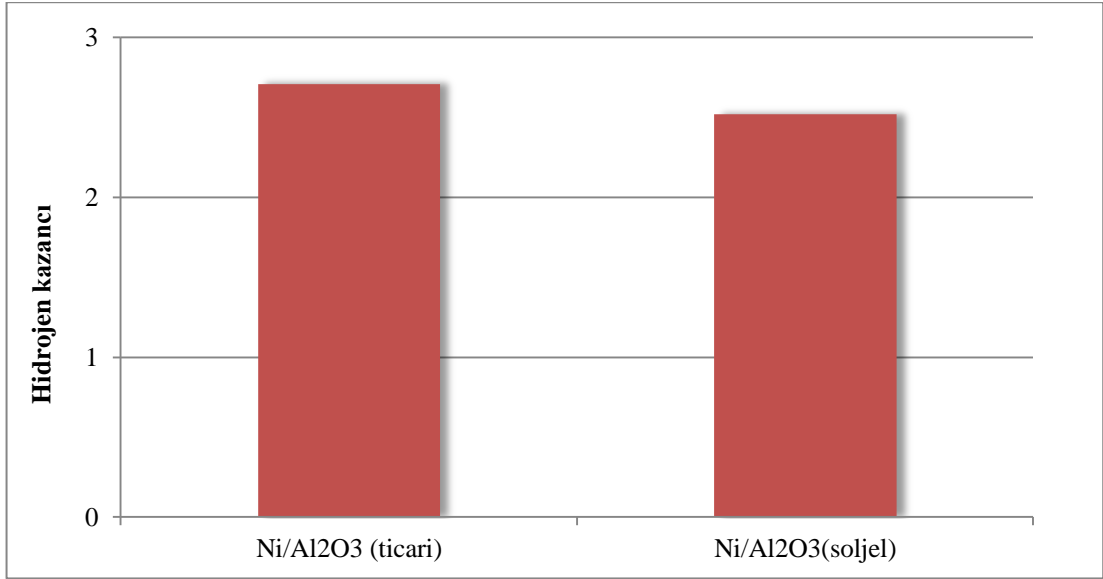


Şekil 4.18. Destek maddesi hazırlama yönteminin çıkış akımındaki hidrojen miktarına etkisi ( $650^\circ C$  tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör metal içeriği ağırlıkça % 15, katalizör miktarı 1 gr)

Şekil 4.18 incelendiğinde, tepkime süresi boyunca çıkış akımındaki hidrojen miktarının, her iki katalizör için de birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir ancak yaklaşık 160.dakikadan sonra, ticari  $Al_2O_3$  desteğiyle hazırlanan katalizörle üretilen hidrojen miktarında bir artış söz konusudur. Denklem (4.1) kullanılarak hesaplanan hidrojen kazançlarında ait grafik, Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Şekil 4.18'e benzer şekilde, Şekil 4.19'da da görüldüğü gibi hidrojen kazançları birbirlerine yakınken 160.dakikadan sonra ticari  $Al_2O_3$  desteğiyle hazırlanan katalizörle elde edilen hidrojen kazancında bir artış söz konusudur.



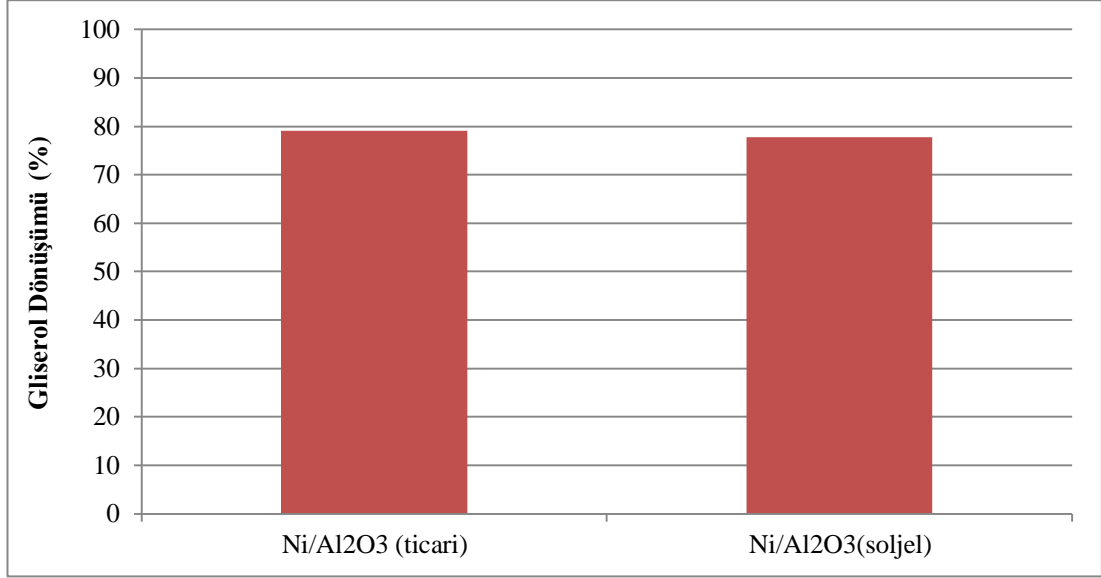
Şekil 4.19. Destek maddesi hazırlama yönteminin hidrojen kazancına etkisi (650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör metal içeriği ağırlıkça % 15, katalizör miktarı 1 gr)



Şekil 4.20. 4 saatlik tepkime sonunda hidrojen kazançları (650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör metal içeriği ağırlıkça % 15, katalizör miktarı 1 gr)

Şekil 4.20'deki 4 saatlik tepkime sonunda elde edilen hidrojen kazançları incelendiğinde, ticari Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desteğiyle hazırlanan katalizörle 2,7 kazanç elde edilirken, sol-jel yöntemiyle üretilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desteğiyle hazırlanan katalizörle ise 2,5 kazanç elde edilmiştir.

Bu iki katalizöre ait Denklem (4.2)'ye göre hesaplanan gliserol dönüşümleri Şekil 4.21'deki gibidir. Ticari  $Al_2O_3$  desteğiyle hazırlanan katalizörle % 79 gliserol dönüşümü elde edilirken, sol-jel  $Al_2O_3$  desteğiyle hazırlanan katalizörle % 77,8 dönüşüm elde edilmiştir.



Şekil 4.21. Destek maddesi hazırlama yönteminin gliserol dönüşümüne etkisi (650°C tepkime sıcaklığı, su/gliserol oranı 6, katalizör metal içeriği ağırlıkça % 15, katalizör miktarı 1 gr, tepkime süresi 4 saat)

Sonuçlar incelendiğinde, katalizör destek maddesi hazırlama yönteminin hidrojen kazancına ve gliserol dönüşümüne çok etkisinin bulunmadığı söylenebilir ancak, ticari  $Al_2O_3$  desteğiyle ve başka parametrelerin değiştirilmesiyle daha yüksek hidrojen kazancına ve gliserol dönüşümüne ulaşılabilir.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmanın amacı, gliserolden buharlı reformlama yöntemiyle hidrojen eldesi için, uygun sistem ve tepkime koşullarının incelenmesidir. Literatür incelemelerine göre, uygun tepkime sistemi tasarlandıktan ve kurulduktan sonra, bu sistemde katalizör destek maddesi ve bazı operasyon koşulları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- 1) Tepkime sistemi tasarımında, yeterince uzun bir reaktör kullanılarak, reaktörün katalizör yatağına kadar olan ön kısmı, buharlaştırıcı olarak kullanılabilir. Böylelikle daha düzenli bir sistem elde edilebilir. Aynı zamanda böyle bir sistemde, bir ek ısıtıcı maliyeti de bulunmaz.
- 2) Literatürde de sıkça kullanılan nikel temelli katalizörlerde destek maddesinin, söz konusu tepkimeye etkisi incelenmiştir. En yüksek hidrojen kazancı ve gliserol dönüşümü  $CeO_2$  desteğiyle elde edilmiştir.
- 3) Katalizörün metal yüzdesinin tepkimeye etkisi incelenmiştir. Ağırlıkça % 5, 10, 15 ve 20 nikel içeren Ni/  $CeO_2$  katalizörleriyle yapılan çalışmalarda, en yüksek hidrojen kazancına % 15 nikel içeren katalizörle ulaşılmıştır.
- 4) Tepkimeye giren su/gliserol oranları incelendiğinde, bu oran arttıkça hidrojen kazancının arttığı gözlenmiştir. Su/gliserol oranının 6, 9, 12 ve 15 olduğu durumlarda gerçekleştirilen tepkimelerde, en yüksek hidrojen kazancına bu oranın 15 olduğu durumda ulaşıldığı belirlenmiştir.
- 5) Katalizör destek maddesinin hazırlanma koşulunun söz konusu tepkimeye etkisini incelemek amacıyla ticari  $Al_2O_3$  ve soljel yöntemiyle üretilen  $Al_2O_3$  destekleriyle % 15 nikel içeren Ni/  $Al_2O_3$  katalizörleri hazırlanmıştır. Bu iki katalizör için hidrojen kazancı ve gliserol dönüşümü değerleri birbirine çok yakın olsa da, ticari  $Al_2O_3$  desteğiyle hazırlanan katalizör bir miktar daha yüksek kazanç ve dönüşüm değerleri elde edilmiştir.

Gliserolden buharlı reformlama tepkimesiyle hidrojen eldesi, birçok tepkimeyi içinde barındıran, karışık bir prosestir. Bu nedenle, en aktif sistemi elde etmek için, bazı farklı parametrelerin incelenmesi ve her bir parametre için en uygun değerlerin saptanması gerekmektedir.

Yukarıda belirtilen tüm sonuçlar göz önüne alındığında, gliserolden buharlı reformlama yöntemiyle hidrojen üretimini amaçlayan ileriki çalışmalara şu önerilerde bulunulabilir:

- Literatürde son yıllarda sıkça rastlanan, aktifliği bilinen farklı metallerin ve/veya farklı destek maddelerinin birleşiminden oluşan katalizörler denenebilir.
- Monolit yapıda olan katalizörlerin, reformlama tepkimelerinde genellikle daha aktif olduğu bilinmektedir ve bu yapıda katalizör hazırlanabilir.
- Biyodizel üretimiyle yan ürün olarak elde edilen ham gliserolle de çalışılarak, saf ve ham gliserolün hidrojen kazançları ve gliserol dönüşümleri incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Barbir F., Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier, *Energy*, 2009, **34**, 308-312.
- [2] Silva G. P., Mack M., Contiero J., Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology, *Biotechnology Advances*, 2009, **27**, 30-39.
- [3] Pachuri N., He B., Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities, *2006 ASABE Annual International Meeting*, Oregon, USA, 9-12 July 2006.
- [4] Johnston B., Mayo M. C., Khare A., Hydrogen: the energy source for 21st century, *Technovation*, 2005, **25**, 569-585.
- [5] Edwards P. P., Kuznetsov V. L., David W. I. F., Brandon N. P., Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future, *Energy Policy*, 2008, **36**, 4356-4362.
- [6] Sherif S. A., Barbir F., Veziroglu T. N., Towards a Hydrogen Economy, *The Electricity Journal*, 2005, **18**, 62-76.
- [7] Kothari R., Buddhi D., Sawhney R. L., Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, **12**, 553-563.
- [8] Abbasi T., Abbasi S. A., 'Renewable' hydrogen: Prospects and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, **15**, 3034-3040.
- [9] Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinski J., Linder F., Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol, *Green Chem.*, 2008, **10**, 13-30.
- [10] Quispe C. A. G., Coronado C. J. R., Carvalho Jr J., Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, *Renewable and Sustainable Energy , Reviews*, 2013, **27**, 475-493.
- [11] Lin K. H., Lin W. H., Hsiao C. H., Chang H. F., Chang A. C. C., Hydrogen production in steam reforming of glycerol by conventional and membrane reactors, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 13770-13776.

- [12] Wang X., Li M., Li S., Wang H., Wang S., Ma X., Hydrogen production by glycerol steam reforming with/without calcium oxide sorbent: A comparative study of thermodynamic and experimental work, *Fuel Processing Technology*, 2010, **91**,1812-1818.
- [13] Seung-hoon K., Jae-sun J., Eun-hyeok Y., Kwan-Young L., Ju M. D., Hydrogen production by steam reforming of biomass-derived glycerol over Ni-based catalysts, *Catalysis Today*, 2014, **228**, 145-151.
- [14] Johnson D. T., Taconi K. A., The Glycerin Glut: Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production, *Environmental Progress*, 2007, **26**, 338-348.
- [15] Doukkali M. E., Irionda A., Cambra J. F., Gandarias I., Jalowiecki-Duhamel L., Dumeignil F., Arias P. L., Deactivation study of the Pt and/or Ni-based  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts used in the aqueous phase reforming of glycerol for  $\text{H}_2$  production, *Applied Catalysts A: General*, 2014, **472**, 80-91.
- [16] Adhikari S., Fernando S. D., Haryanto A., Hydrogen production from glycerol: An update, *Energy Conversion and Management*, 2009, **50**, 2600-2604.
- [17] Lehnert K., Claus P., Influence of Pt particle size and support type on the aqueous- phase reforming of glycerol, *Catalysis Communications*, 2008, **9**, 2543-2546.
- [18] Ortiz F. J. G., Ollero P., Serrera A., Sanz A., Thermodynamic study of the supercritical water reforming of glycerol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 8994-9013.
- [19] Bowker M., Davies P. R., Al-Mazroai L. S., Photocatalytic reforming of glycerol over gold and palladium as an alternative fuel source, *Catal Lett*, 2009, **128**, 253-255.
- [20] Kondaries D. I., Daskalaki V. M., Patsoura A., Verykios X. E., Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions, *Catal Lett*, 2008, **122**, 26-32.
- [21] Özkara-Aydinoğlu Ş., Özensoy E., Aksoylu A. E., The effect of impregnation strategy on methane dry reforming activity of Ce promoted Pt/ZrO<sub>2</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 9711-9722.
- [22] Wang X., Li M., Wang M., Wang H., Li S., Wang S., Ma X., Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production, *Fuel*, 2009, **88**, 2148-2153.

- [23] Silva A., Farias A. M. D., Costa L. O. O., Barandas A. P. M. G., Mattos L. V., Fraga M. A., Noronha F. B., Partial oxidation and water-gas shift reaction in an integrated system for hydrogen production from ethanol, *Applied Catalysis A: General*, 2008, **334**, 179-186.
- [24] Pompeo F., Santori G., Nichio N. N., Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. Study of platinum catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 8912-8920.
- [25] Cheng C. K., Foo S. Y., Adesina A. A., Thermodynamic analysis of glycerol-steam reforming in the presence of CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub> as carbon gasifying agent, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 10101-10110.
- [26] Brusca S., Chiodo V., Galvagno A., Lanzafame R., Garrano A. M. C., Analysis of reforming gas combustion in Internal Combustion Engine, *Energy Procedia*, 2014, **45**, 899-908.
- [27] Adhikari S. Fernando S., Haryanto A., Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina- supported metal catalysts, *Catalysis Today*, 2007, **129**, 355-364.
- [28] Zhang B., Tang X., Li Y., Xu Y., Shen W., Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, **32**, 2367-2373.
- [29] Adhikari S., Fernando S. D., To S. D. F., Bricka R. M., Steele P. H., Haryanto A., Conversion of Glycerol to hydrogen via a Steam Refoming Process over Nickel Catalysts, *Energy & Fuels*, 2008, **22**, 1220-1226.
- [30] Profeti L. P. R., Ticianelli E. A., Assaf E. M., Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted by noble metals, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 5049-5060.
- [31] Thyssen V. V., Maia T. A., Assaf E. M., Ni supported on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> used to catalyze glycerol steam reforming, *Fuel*, 2013, **105**, 358-363.
- [32] Adhikari S., Fernando S., Haryanto A., A Comparative Thermodynamic and Experimental Analysis on Hydrogen Production by Steam Reforming of Glycerin, *Energy & Fuels*, 2007, **21**, 2606-2610.
- [33] Adhikari S., Fernando S., Haryanto A., Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts, *Renewable Energy*, 2008, **33**, 1097-1100.
- [34] Iriundo A., Barrio V. L., Cambra J. F., Arias P. L., Güemez M. B., Navarro R. M., Sanchez-Sanchez M. C., Fierro J. L. G., Influence of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen, *Catalysis Communications*, 2009, **10**, 1275-1278.

- [35] Buffoni I. N., Pompeo F., Santori G. F., Nichio N. N., Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production, *Catalysis Communications*, 2009, **10**, 1656-1660.
- [36] Chiodo V., Freni S., Galvagno A., Mondello N., Fruster, F., Catalytic features of Rh and Ni supported catalysts in the steam reforming of glycerol to produce hydrogen, *Applied Catalysis A: General*, 2010, **381**, 1-7.
- [37] Iriundo A., Barrio V. L., Cambra J. F., Arias P. L., Güemez M. B., Navarro R. M., Sanchez-Sanchez M. C., Fierro J. L. G., Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 11622-11633.
- [38] Sanchez E. A., D'Angelo M. A., Comelli R. A., Hydrogen production from glycerol on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 5902- 5907.
- [39] Dave C. D., Pant K. K., Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over zirconia promoted ceria supported catalysts, *Renewable Energy*, 2011, **36**, 3195-3202.
- [40] Dieuzeide M. L., Iannibelli V., Jobbagy M., Amadeo N., Steam reforming of glycerol over Ni/Mg/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Effect of calcination temperatures, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 14926-14930.
- [41] Sadanandam G., Sreelatha N., Sharma M. V. P., Reddy S. K., Srinivas B., Venkateswarlu K., Krishnu T., Subrahmanyam M., Kumari V. D., Steam reforming of glycerol for hydrogen production over Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst, *ISRN Chemical Engineering*, 2012, **2012**, 1-10.
- [42] Wang C., Dou B., Chen H., Song Y., Xu Y., Du X., Luo T., Tan C., Hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni-Mg-Al based catalyst in a fixed-bed reactor, *Chemical Engineering Journal*, 2013, **220**, 133-142.
- [43] Wang C., Dou B., Chen H., Song Y., Xu Y., Du X., Zhang L., Luo T., Tan C., Renewable hydrogen production from steam reforming of glycerol by Ni-Cu-Al, Ni-Cu-Mg, Ni-Mg catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 3562-3571.
- [44] Bobadilla L. F., Álvarez A., Domínguez M. I., Romero-Sarria F., Centeno M. A., Montes M., Odriozola J. A., Influence of the shape of Ni catalysts in the glycerol steam reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **123**, 379-390.
- [45] Goyal N., Pant K. K., Gupta R., Hydrogen production by steam reforming of model bio-oil using structured Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 921-933.

- [46] Cui Y., Galvita V., Rihko-Struckmann L., Lorenz H., Sundmacher K., Steam reforming of glycerol: The experimental activity of  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$  catalyst in comparison to the thermodynamic reaction equilibrium, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **90**, 29-37.
- [47] Chiodo V., Freni S., Galvagno A., Mondello N., Fruster, F., Catalytic features of Rh and Ni supported catalysts in the steam reforming of glycerol to produce hydrogen, *Applied Catalysis A: General*, 2010, **381**, 1-7.
- [48] Wang X., Li S., Wang H., Liu B., Ma X., Thermodynamic Analysis of Glycerin Steam Reforming, *Energy & Fuel*, 2008, **22**, 4285-4291.
- [49] Chen H., Ding Y., Cong N. T., Duo B., Dupont V., Ghadiri M., Williams P. T., A comparative study on hydrogen production from steam- glycerol reforming: thermodynamics and experimental, *Renewable Energy*, 2011, **36**, 779-788.
- [50] Atkins P.W., *Physical Chemistry*, Sixth edition, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [51] Thomas J. M., Thomas W. J., *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997.
- [52] Dou B., Dupont V., Rickett G., Blakeman N., Williams P. T., Chen H., Ding Y., Ghadiri M., Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of glycerol, *Biosource Technology*, 2009, **100**, 3540-3547.
- [53] Manfro R. L., Ribeiro N. F. P., Souza M. M. V. M., Production of hydrogen from steam reforming of glycerol using nickel catalysts supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , *Catalysis for Sustainable Energy*, 2012, **CSE**, 60-70.

## **EKLER**

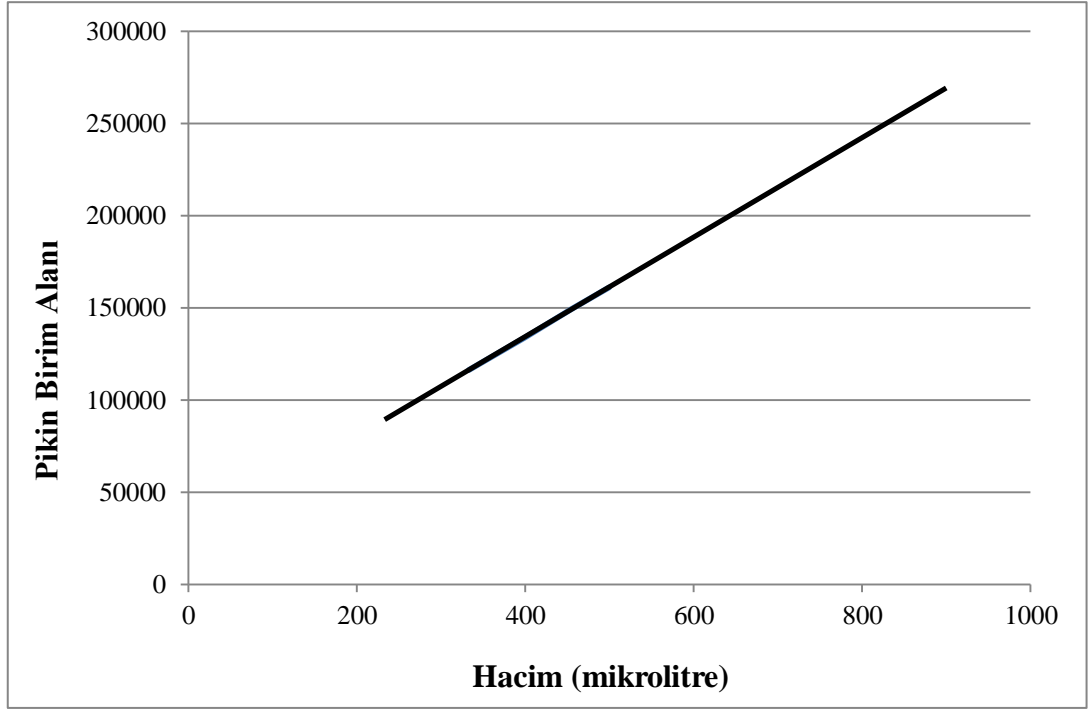


## EK- A

% 15 Ni/ CeO<sub>2</sub> katalizörünün hazırlanması:

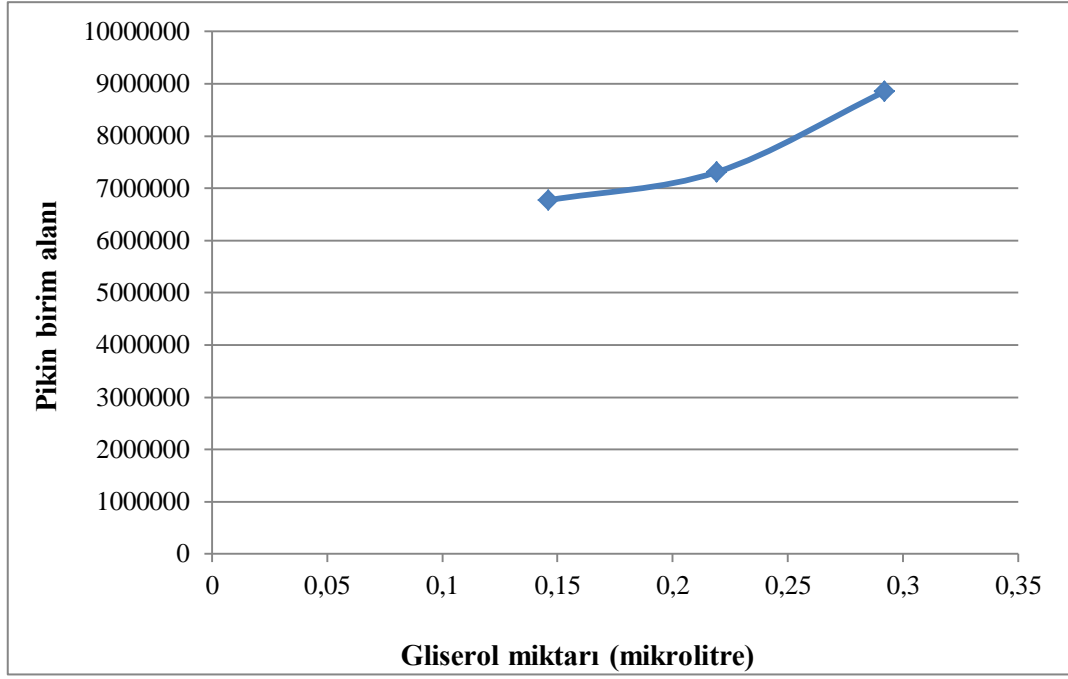
- CeO<sub>2</sub>' nin su tutma kapasitesi hesaplanır. 1 gr CeO<sub>2</sub>, yaklaşık olarak 1,16 gr saf su tutar.
- 2,37 gr CeO<sub>2</sub> alınarak hazırlanacak katalizörde;  $2,37 / 0,85 \times 0,15 = 0,42$  gr Ni bulunmalıdır.
- Metal tuzu olarak kullanılan Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6 H<sub>2</sub>O maddesinden alınacak miktar;  $290,81 \times 0,42 / 58,69 = 2,07$  gr olarak hesaplanır.
- Hesaplamalar neticesinde, 2,37 gr CeO<sub>2</sub> desteği, erlen içerisine konulur. 1,16 gr saf su içerisinde 2,07 gr Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6 H<sub>2</sub>O çözünerek, Şekil 3.1'de anlatılan sistem yardımıyla damla damla erlen içersisindeki CeO<sub>2</sub>'nin üzerine emdirilir.

## EK- B



Şekil B.1. GC’de hidrojen kalibrasyonu

## EK- C



Şekil C. 1. HPLC’de gliserol kalibrasyonu

## EK - D

### Hidrojen Kazancının Hesaplanması

EK- B'deki grafik yardımıyla elde edilen denklemde, GC'de okunan alan değeri yazılarak öncelikle hidrojen miktarı elde edilir:

Örnek hesaplama:

$$\begin{aligned} \text{H}_2 \text{ hacmi} &= (\text{Okunan Alan} - 26353) / 269,94 \\ &= (136627,6 - 26353) / 269,94 \\ &= 408,5 \mu\text{L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2 \text{ molar akış hızı} &= (P_{\text{atm}} \times V_{\text{hidrojen}} \times \text{Hidrojenin akış hızı}) / (R \times T_{\text{ortam}}) \\ &= (1 \times 0,408 \times 140) / (82,06 \times 298) \\ &= 0,0023 \text{ mol/dk} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Hidrojen kazancı} &= \text{Çıkış akımındaki hidrojenin molar akış hızı} / \text{Giren gliserolün} \\ &\quad \text{molar akış hızı} \\ &= (0,0023 \text{ mol/dk}) / 0,0055 \text{ mol/dk} \\ &= 0,42 \end{aligned}$$

## EK- E

### Gliserol Dönüşümünün Hesaplanması

EK- C'deki grafik yardımıyla elde edilen grafiğin denkleminde, HPLC'de okunan değerler yerine yazılarak öncelikle çıkış akımındaki gliserol miktarına ulaşılır.

Örnek hesaplama:

Örnek, kolona seyreltilip gönderildiği için seyreltme faktörü de hesaba katılır.

$$\begin{aligned}\text{Gliserol hacmi (ml)} &= [(\text{Okunan gliserol hacmi} \times 50000) / 20 / 1000] \times \text{Örneğin} \\ &\quad \text{hacmi} \\ &= [(0,06 \times 50000) / 20 / 1000] \times 165 \\ &= 24,6 \text{ ml}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Gliserol mol sayısı} &= (\text{Gliserol hacmi} \times \text{gliserolün yoğunluğu}) / (\text{gliserolün molekül} \\ &\quad \text{ağırlığı}) \\ &= (24,6 \times 1,261) / 92,09 \\ &= 0,34 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Gliserol Dönüşümü (\%)} &= \frac{\text{giren gliserolün mol sayısı} - \text{çıkan gliserolün mol sayısı}}{\text{giren gliserolün mol sayısı}} \times 100 \\ &= [(1 - 0,34) / 1] \times 100 \\ &= 66,3\end{aligned}$$

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Parlar Ö.**, Özcan S., Karaman M., Hidrojenin Doğrudan Oksidasyonu ile Hidrojen Peroksit Üretimi ve Ticari Üretim Yöntemi İle Karşılaştırılması, 1. *Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi*, Çorum, 12-14 Mayıs 2011.
- [2] Özcan S., **Parlar Ö.**, Karaman M., Hidrojenin Doğrudan Oksidasyonu ile Hidrojen Peroksit Üretimi için Katalizör ve Tepkime Koşullarının İncelenmesi, 1. *Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi*, Çorum, 12-14 Mayıs 2011.
- [3] **Parlar Ö.**, Machin N., Ersöz A., Fuel Processing System and Design Alternatives for Fuel Cell Technologies, *4th National Catalysis Conference*, Kocaeli, 21-24 March 2012.
- [4] **Parlar Ö.**, Machin N., Ersöz A., Simulation of Fuel Processing System with Aspen HYSYS for Fuel Cell Applications, *12th International Combustion Symposium*, Kocaeli, 24-26 May 2012.
- [5] **Parlar Ö.**, Akın A. N., Karaman M., Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over nickel catalysts, *11th European Congress on Catalysis- EuropaCat-XI*, Lyon, 1-6 September 2013.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Öykü Parlar 1989 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini, İstanbul, Ankara ve Kocaeli illerinde tamamladı. 2007 yılında, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Lisans eğitime başladı. 2011 yılında lisans eğitimini tamamlayıp, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans eğitime başladı. 2011-2012 yılları arasında TÜBİTAK Enerji Enstitüsü'nde bursiyer olarak görev aldı.