

**GLİSERİNDEN SIVI FAZ KATALİTİK REFORMING YÖNTEMİ İLE
HİDROJEN ÜRETİMİ**

Derya ÖZGÜR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2008

ANKARA

Derya ÖZGÜR tarafından hazırlanan GLİSERİNDEN SIVI FAZ KATALİTİK REFORMING YÖNTEMİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Gülay ÖZKAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Doç. Dr. Atilla BIYIKOĞLU

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 02 / 07 / 2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Derya ÖZGÜR

GLİSERİNDEN SIVI FAZ KATALİTİK REFORMING YÖNTEMİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Derya ÖZGÜR

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Temmuz 2008

ÖZET

Biyodizel, enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan yenilenebilir ve alternatif bir yakıttır. Doğadaki döngü dikkate alındığında CO₂ emisyonu petro-dizele göre daha düşüktür. Gliserin ise biyodizel üretimi sırasında elde edilen bir yan üründür. Hayvansal ve bitkisel yağlar kullanılan biyodizel prosesi esnasında, yağların ağırlıkça %10'u gliserine dönüşmektedir. Biyodizel fazla miktarlarda üretildiği zaman, paralel olarak fazla miktarda üretilmiş olacak gliserin için dünya pazarında uygun kullanım alanları bulunmalıdır.

Gliserin, hidrojen üretimi için potansiyel bir hammaddedir. Gliserinden buhar reforming (SR) ve sıvı faz katalitik reforming (APR) yöntemleri ile hidrojen üretilir. APR diğer yöntemlere göre daha düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için hidrojen üretimi sırasında enerji ihtiyacını azaltmaktadır ve su-gazı dönüşüm reaksiyonu için uygun olan sıcaklıkta gerçekleştiğinden tek bir reaktör içerisinde düşük CO miktarlı hidrojen üretimini mümkün kılmaktadır. APR reaksiyonuna göre bir mol gliserolden, yedi mol hidrojen üretilmektedir.

Bu çalışmanın amacı ise biyodizel yan ürünü olan gliserinden APR yöntemi ile hidrojen üretiminin Pt/Al₂O₃ katalizör ortamında gerçekleştirilmesidir. Yapılan çalışmalarda, APR reaksiyonuna sıcaklığın etkisi otoklav reaktöründe, besleme akış hızının etkisi ve besleme derişiminin etkisi sürekli sistemde yapılan

deneylerle incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının (160-280°C), besleme akış hızının (0,05- 0,5 mL/dak), besleme derişiminin (kütlece % 5-85 gliserin), ürün dağılımı üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça, gaz içindeki hidrojenin % 71'ten, % 44'e düştüğü, CO₂ içeriğinin ve diğer hidrokarbonların arttığı görülmüştür. Gaz üretim hızını maksimum yapan besleme akış hızı, 0,1 mL/dak olarak bulunmuştur. Gliserin konsantrasyonu azaldıkça gaz üretim hızının ve hidrojen içeriğinin daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Bilim Kodu : 912.1.038

Anahtar Kelimeler : Hidrojen, Sıvı Faz Katalitik Reforming, Gliserin

Sayfa Adedi : 89

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

HYDROGEN PRODUCTION BY AQUEOUS PHASE CATALYTIC REFORMING OF GLYCERINE

(M.Sc. Thesis)

Derya ÖZGÜR

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

July 2008

ABSTRACT

Biodiesel is one of the alternative and renewable fuels used to meet the increasing energy demand. Considering the natural cycle, CO₂ emission of biodiesel is much lower than the petro diesel. Glycerine is a by-product which is obtained during biodiesel process. 10 wt % of the oil converts to glycerine during biodiesel process employing vegetable oils and fats. If biodiesel is produced in large quantities, also glycerine will be produced in large amounts, therefore it is important to find useful application area at the word market for glycerine.

Glycerine is a potential feedstock to produce hydrogen. Hydrogen can be obtained from glycerine via steam reforming (SR) or aqueous-phase reforming (APR) methods. External energy supply at APR becomes much lower than SR because APR is carried out at lower temperatures. Since the temperature employed is also suitable for water gas shift reaction, it is possible to have lower CO concentrations in one reactor. According to APR, seven moles of hydrogen can be produced from one mole of glycerol.

The main objective of this research is to convert glycerol to hydrogen in the medium of Pt/Al₂O₃ catalyst via APR. The effect of temperature on APR was carried out in an autoclave reactor and the effects of feed flow rate and feed

concentration were carried out in a continuous system. The effects of reaction temperature (160-280°C), feed flow rate (0.05- 0.5 mL/dak) and feed concentration (5-85 % wt glycerine) on product distribution were investigated. It was shown that when temperature was increased in the interval mentioned, hydrogen composition decreased from 71 % to 44 %, CO₂ and other hydrocarbons' concentrations increased. Maximum gas production rate was found at feed flow rate around 0.1 mL/min. It was also found that when glycerol concentration decreased, hydrogen composition and gas production rate increased.

Science Code : 912.1.038

Key Words : Hydrogen, Aqueous Phase Catalytic Reforming, Glycerine

Page Number: 89

Adviser : Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren hocam Prof.Dr. Bekir Zühtü UYSAL'a teşekkür ederim.

Deney çalışmalarımda beni yalnız bırakmayan ve desteğini esirgemeyen eşime, manevi desteğinden dolayı aileme, desteğini hep yanımda hissettiğim oda arkadaşım Fatma DURAN'a, laboratuvar çalışmalarımda yardım eden İlknur KAYACAN'a ve tüm asistan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yurt içi yüksek lisans bursu kapsamında, maddi desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ	1
2. ENERJİ KAYNAĞI OLARAK HİDROJEN	6
2.1. Hidrojenin Genel Özellikleri.....	6
2.2. Yakıt Olarak Hidrojen.....	7
2.2.1. Hidrojen üretimi.....	9
2.2.2. Hidrojenin depolanması	10
2.2.3. Hidrojenden enerji elde edilmesi.	10
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	15
3.1. Piroliz ve Buhar Reforming	15
3.2. Ototermal Buhar Reforming.	21
3.3. Biyokimyasal Yöntem.....	22
3.4. Sıvı Faz Katalitik Reforming.	23
4. MATERYAL VE YÖNTEM	28

Sayfa

4.1. Hidrojen Elde Etmek İçin Geliştirilen Yöntemler	28
4.1.1. Buhar reforming	29
4.1.2. Membran reaktörde buhar reforming	30
4.1.3. Ototermal buhar reforming	31
4.1.4. Membran reaktörde ototermal buhar reforming.....	31
4.1.5. Gazlaştırma	32
4.1.6. WGS reaksiyonu membran reaktörde gerçekleşen gazlaştırma.....	33
4.1.7.Sıvı faz katalitik reforming.	34
4.2. Deneysel Yöntem	35
4.2.1. Kullanılan malzemeler..	35
4.2.2. Deneysel sistemler..	36
4.2.3. Deneysel çalışmalar..	40
4.2.4. Deney parametreleri..	40
4.2.5. Gaz analizi.....	41
4.2.6. GC kalibrasyonu.	43
5. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	48
5.1. Sıcaklığın Etkisi	48
5.2. Besleme Akış Hızı ve Besleme Konsantrasyonunun Etkisi.....	55
5.3. Hidrojen Verimi	61
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	64
EKLER.....	67

Sayfa

EK-1	Buhar reforming için 800°C’de dışarıdan verilmesi gerekli enerji miktarının hesaplanması.....	68
EK-2	Reaktör iç sıcaklığının, reaktör dış yüzey sıcaklığına göre kalibre edilmesi	69
EK-3	TCD ve FID dedektörlü GC analiz sonuçlarının birleştirilmesi.....	71
EK-4	Toplam dönüşüm hesabı.....	73
EK-5	160 °C-otoklav reaktörü GC analiz sonuçları.....	75
EK-6	180 °C-otoklav reaktörü, GC analiz sonuçları.....	76
EK-7	200 °C-otoklav reaktörü, GC analiz sonuçları.....	77
EK-8	220 °C-otoklav reaktörü, GC analiz sonuçları.....	78
EK-9	240 °C-otoklav reaktörü, GC analiz sonuçları.....	79
EK-10	260 °C-otoklav reaktörü, GC analiz sonuçları.....	80
EK-11	280 °C-otoklav reaktörü, GC analiz sonuçları.....	81
EK-12	Kütlece % 5 gliserol-sürekli sistem, GC analiz sonuçları	82
EK-13	Kütlece % 25 gliserol-sürekli sistem, GC analiz sonuçları	83
EK-14	Kütlece % 45 gliserol-sürekli sistem, GC analiz sonuçları	84
EK-15	Kütlece % 65 gliserol-sürekli sistem, GC analiz sonuçları	85
EK-16	Kütlece % 85 gliserol-sürekli sistem, GC analiz sonuçları	86
EK-17	Hidrojen verim hesabı	87
	ÖZGEÇMİŞ	89

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. 2007-2015 yılları arasında ABD ve AB ülkeleri için yapılan biyodizel üretim tahminleri	2
Çizelge 2.1. Hidrojenin özellikleri ve diğer yakıtlarla karşılaştırılması	11
Çizelge 3.1. Dauenhauer ve ark. (2006)'nın RhCeWc katalizörünü kullanarak gliserolden ototermal buhar reforming yöntemi ile hidrojen üretimi için yaptıkları deney sonuçları	22
Çizelge 4.1. Gliserolun fiziksel özellikleri.....	35
Çizelge 4.2. FID dedektörlü GC'nin sıcaklık programı	42
Çizelge 4.3. TCD dedektörlü GC'nin sıcaklık programı.	42
Çizelge 5.1. Sıcaklığın toplam dönüşüm üzerine etkisi.	49
Çizelge 5.2. 0,05 mL/dak ve 0,5 mL/dak akış hızı için TCD analiz sonuçları (Gliserol konsantrasyonu: kütlece %45).....	57
Çizelge 5.3. Hidrojen verimi (%) sonuç tablosu.	62

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. AB ülkelerinin 1998-2006 yılları arasındaki biyodizel üretim miktarları	2
Şekil 1.2. Biyodizel ve yan ürün gliserinin üretim akım şeması.....	3
Şekil 1.3. Gliserolün kimyasal yapısı.....	4
Şekil 2.1. Hidrojen enerji sistemi.....	9
Şekil 2.2. Yakıt hücresinin şematik gösterimi.	14
Şekil 3.1. Pd/Al ₂ O ₃ , Pt/Al ₂ O ₃ , Ru/Al ₂ O ₃ , Rh/Al ₂ O ₃ ve Ni/Al ₂ O katalizörlerinin 489 K ve 26,5 bar'daki alkan ve hidrojen seçicilikleri.	26
Şekil 3.2. Pt/Al ₂ O ₃ katalizörünün 498 K ve 29 bar'daki aktivitesi.....	27
Şekil 4.1. Buhar reforming akım şeması.....	29
Şekil 4.2. Membran reaktörde buhar reforming akım şeması.....	30
Şekil 4.3. Ototermal buhar reforming akım şeması.	31
Şekil 4.4. Membran reaktörde ototermal buhar reforming akım şeması.....	31
Şekil 4.5. Gazlaştırma akım şeması.	33
Şekil 4.6. WGS reaksiyonu membran reaktörde gerçekleşen gazlaştırma akım şeması.....	33
Şekil 4.7. Sıvı faz katalitik reforming (APR) akım şeması.....	34
Şekil 4.8. Sürekli sistem deney sistemi.....	39
Şekil 4.9. TCD dedektörlü GC'de gazların alıkonma süreleri.....	44
Şekil 4.10. FID dedektörlü GC'de gazların alıkonma süreleri.....	46
Şekil 5.1. Otoklav reaktöründe basıncın sıcaklıkla değişimi (set noktası: 220 °C).....	48

Şekil	Sayfa
Şekil 5.2. H ₂ ve CO ₂ gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi.....	50
Şekil 5.3. Metan gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi	51
Şekil 5.4. Etilen gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi.	51
Şekil 5.5. Etan gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi.	52
Şekil 5.6. Propen gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi.	52
Şekil 5.7. Propan gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi.	53
Şekil 5.8. 2-metil propen gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi.	53
Şekil 5.9. Bütan gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi.	54
Şekil 5.10. Pentan gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi.....	54
Şekil 5.11. CO gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi.	55
Şekil 5.12. Besleme akış hızı ve konsantrasyonunun gaz üretim hızına etkisi.	56
Şekil 5.13. H ₂ ve CO ₂ gaz içeriğinin besleme konsantrasyonu ile değişimi.....	57
Şekil 5.14. Metan gaz içeriğinin besleme konsantrasyonu ile değişimi.	58
Şekil 5.15. Etan gaz içeriğinin besleme konsantrasyonu ile değişimi.	58
Şekil 5.16. Propen gaz içeriğinin besleme konsantrasyonu ile değişimi	59
Şekil 5.17. Propan gaz içeriğinin besleme konsantrasyonu ile değişimi.	59
Şekil 5.18. 2-metil propen gaz içeriğinin besleme konsantrasyonu ile değişimi....	60
Şekil 5.19. Bütan gaz içeriğinin besleme konsantrasyonu ile değişimi.	60
Şekil 5.20. Pentan gaz içeriğinin besleme konsantrasyonu ile değişimi.....	61

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Otoklav deney sistemi.....	37

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

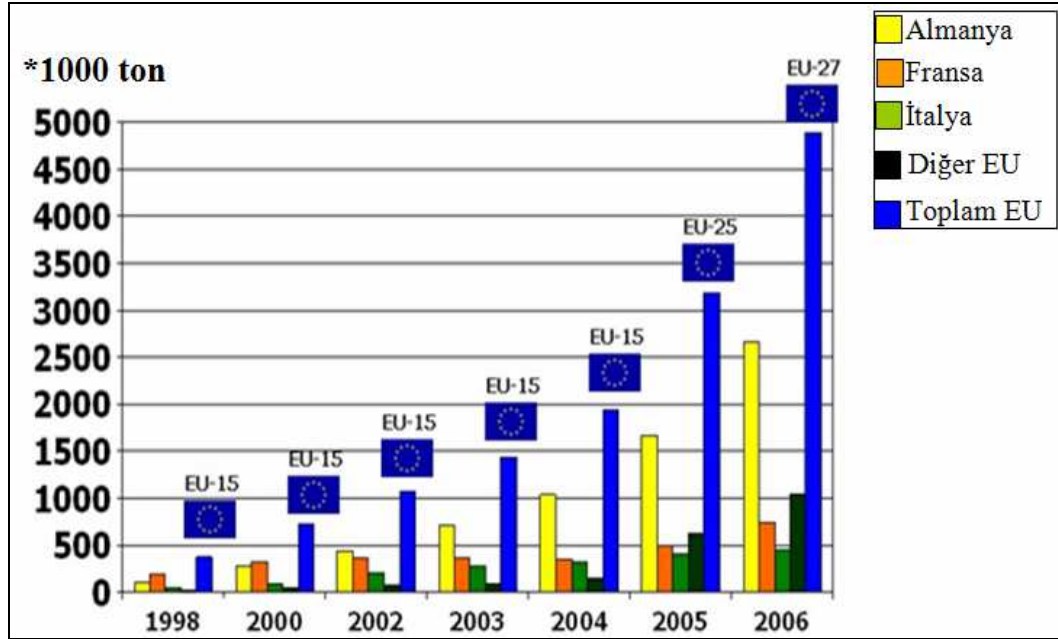
Kısaltmalar	Açıklama
APR	Sıvı Faz Katalitik Reforming
FID	Alev iyonlaşma dedektörü
GC	Gaz Kromatografi Cihazı
HM	Hacimsel Miktar, mL
SR	Buhar Reforming
TCD	Isıl İletkenlik dedektörü
WGS	Su-Gazı Dönüşüm Reaksiyonu

1.GİRİŞ

Fosil yakıtlar enerji ihtiyacını karşılamak için geçmişte ve günümüzde kullanılan en önemli enerji kaynaklarından biridir. Fosil kökenli bu kaynakların kullanımı ile ortaya çıkan zararlı emisyonlar küresel ısınmalara, iklim değişikliklerine ve çevre kirliliğine yol açmaktadır. Ayrıca fosil yakıt kaynakları gittikçe azalırken, enerjiye olan talep ise her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle günümüzde rezervleri azalan, çevreyi kirleten fosil enerji kaynaklarının yerine doğa ile dost, yenilebilir kaynakların kullanımı gündeme gelmiştir.

Biyodizel, enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan kolza (kanola), ayçiçek, soya, aspir gibi yağlı tohum bitkilerinden elde edilen yağların veya hayvansal yağların bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile (metanol veya etanol) reaksiyonu sonucunda açığa çıkan yenilenebilir ve petrol kökenli dizele alternatif bir yakıttır [1]. Biyodizel tarımsal bitkilerden elde edilmesi nedeni ile, biyolojik karbon döngüsü içinde, fotosentez ile CO₂'yi dönüştürüp karbon döngüsünü hızlandırdığı için CO₂ emisyonu petro-dizele göre daha düşüktür [2].

Çevre dostu olması, petrol kaynaklı dizele alternatif olması, ülkenin tarım potansiyelinin değerlendirilmesine yardımcı olması nedeni ile biyodizel üretimi her geçen yıl artmaktadır. 2006 yılında Avrupa'da toplam biyodizel üretim miktarı (Bkz. Şekil 1.1) 4,8 milyon ton'dur ve 2005 yılına göre % 54 artış göstermiştir [3].



Şekil 1.1. AB ülkelerinin 1998-2006 yılları arasındaki biodizel üretim miktarları [3]

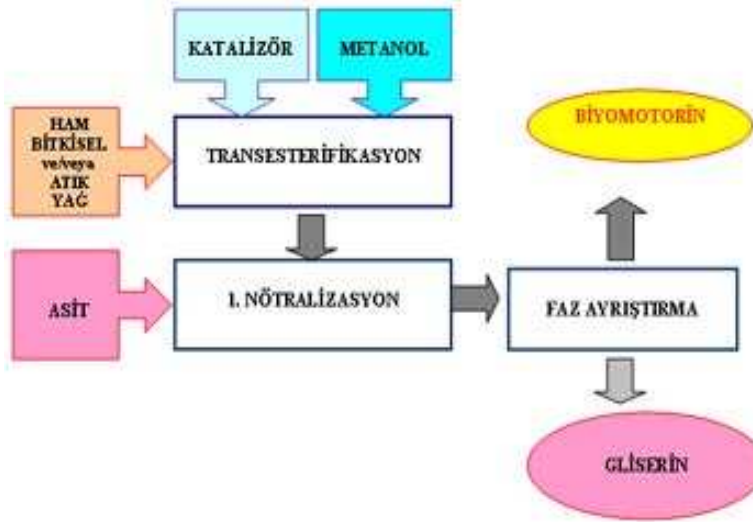
2007-2015 yılları arasında biyodizel üretim miktarları dünyanın önemli üretici ülkeleri olan ABD ve AB için Çizelge 1.1’de olduğu gibi tahmin edilmektedir [4].

Çizelge 1.1. 2007- 2015 yılları arasında ABD ve AB ülkeleri için yapılan biyodizel üretim tahminleri

	2007 (ton)	2008 (ton)	2009 (ton)	2010 (ton)	2015 (ton)
ABD	1 731 200	1 820 800	1 849 600	1 808 000	1 510 400
AB	6 157 000	6 432 000	6 526 000	6 558 000	7 161 000
Toplam	7 888 200	8 252 800	8 375 600	8 366 000	8 671 400

Gliserin, biyodizel üretimi sırasında faz ayırma işleminden sonra elde edilen bir yan üründür (Bkz. Şekil 1.2) [5]. Transesterifikasyon prosesi esnasında yağların yaklaşık % 10’u gliserine dönüşmektedir. Ham gliserin fazı içinde gerçek gliserin yüzdesi ise yaklaşık % 80’dir. Dünyadaki talep göz önünde bulundurulduğunda fazla miktarda

üretilen biyodizel üretimi esnasında fazla miktarda açığa çıkacak gliserin için uygun kullanım alanları bulunmalıdır.



Şekil 1.2. Biyodizel ve yan ürün gliserinin üretim akım şeması [5]

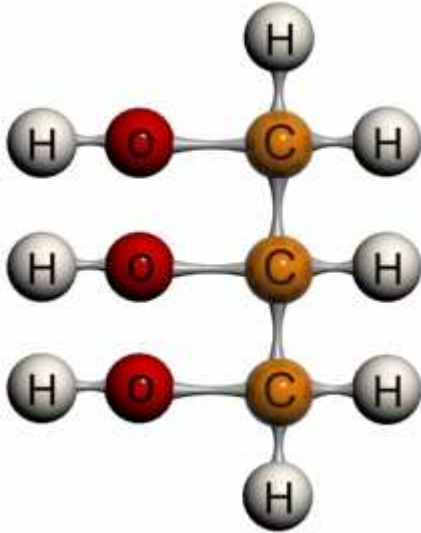
Gliserin günümüzde ilaç, kozmetik, diş macunu, sabun gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Biyodizel üretimi esnasında üretilen gliserinin bu alanlarda kullanılması için %98'in üzerinde saflaştırılması gerekmektedir. Gliserolün saflaştırılmasında en etkili yöntem ise distilasyondur. Gliserolün kaynama noktası normal şartlarda (1 atm) çok yüksek olduğundan (290 °C), distilasyon işleminin düşük basınçta yapılması gerekmektedir. Endüstriyel koşullarda vakum oluşturmak ve vakum altında distilasyon işlemini yapmak zordur. Ayrıca dünyadaki talep ilaç, kozmetik, sabun alanları için sınırlıdır. Tüm bunlar nedeniyle gliserolün saflaştırılarak kullanılması pazar ve ekonomik açıdan uygun değildir [6].

Yeni kullanılabilecek alanlar ve alternatifler aşağıdaki gibidir:

- Epoksi türevleri, gliserol eterler, gliserol aminler, organik ve inorganik asit esterlerine dönüştürülmesinde,
- Susuz saf gliserol ve oksalik asit kullanarak formik asit elde edilmesinde,

- Propilen glikol üretiminde (antifiriz olarak kullanılabilir),
- n-propanol ve daha düşük alkollerin üretiminde,
- Yüzey aktif madde ve kaplama maddesi olarak (gaz ayırma membranlarında, poliüretan köpüklerde kullanılabilir),
- Gliserol karbonat üretiminde (boya ve deterjan endüstrisinde kullanılabilir),
- Polimerlerin yapımında (poligliserollerin üretimi),
- Farklı poliol'lerin hazırlanmasında (glükol, sorbitol, etilen glükol),
- Değişik kimyasal maddelerin hazırlanmasında (gliserol triasetat, gliserol oleat, vb.),
- Yem sanayinde katkı maddesi olarak,
- Hidrojen üretiminde kullanılabilir [6].

Gliserolün kimyasal formülü $C_3H_8O_3$ 'tür (Şekil 1.3). Gliserolün kimyasal yapısı dikkate alındığında bir mol gliserolden dört mol hidrojen üretilebileceği görülmektedir. Bu nedenle gliserol hidrojen üretimi için potansiyel bir hammadde olabilmektedir.



Şekil 1.3. Gliserolün kimyasal yapısı [7]

Hidrojen içten yanmalı motorlar ve hidrojen yakıt hücrelerinde yakıt olarak ve amonyak, metanol üretimi gibi prosesler de kullanılmaktadır. Hidrojenin çevre dostu olması ve geleneksel yakıtlara göre avantajlarının bulunması, yakın gelecekte en gözde enerji kaynağı olmasını sağlamaktadır.

Hidrojen enerjisinin önemi ve gliserinin kimyasal yapısının dört mol hidrojen üretimine olanak sağlaması nedeni ile bu çalışmanın amacı, biyodizel üretim prosesinde yan ürün olarak açığa çıkan gliserini, APR yöntemi ile hidrojene dönüştürerek değerlendirmektir. Bu amaçla APR yöntemi ile hidrojen üretiminde, sıcaklık, besleme akış hızı ve besleme konsantrasyonlarının ürün verimi ve gaz bileşimi üzerine etkileri incelenmiştir.

2. ENERJİ KAYNAĞI OLARAK HİDROJEN

Enerjinin 21. yy'da toplumun biçimini etkileyecek en önemli faktör olacağı düşünülmektedir. Enerjinin maliyeti ve mevcudiyeti, yaşam kalitemizle, ulusal ekonominin sağlığıyla, uluslar arasındaki ilişkiler ve çevremizin istikrarı ile yakından ilişkilidir. Enerji, ekonomik büyümenin sürdürülmesi açısından kritik bir unsurdur. Buna karşın, enerji ihtiyacını karşılamak için fosil temelli yakıtların kullanılması, küresel ısınma, asit yağmurları ve hava kalitesinin düşmesi gibi çevresel problemlere yol açmakta ve sürdürülebilir kalkınmayı çıkmaza sokmaktadır. Ekonomik ve politik açıdan ise, fosil kaynaklara ve bu kaynakların ithalatına aşırı bağımlılık, bu kaynakların fiyatlarındaki yükselmeler ve aşırı oynamalar dolayısıyla, özellikle gelişmekte olan ülkelerin ekonomileri üzerinde baskı yapmakla birlikte, bu ülkelerdeki enerji arz güvenliğini tehlikeye sokmaktadır.

Günümüzde, tüm dünyada alternatif enerji kaynaklarından enerji elde etmek amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. Bu bağlamda güneş, rüzgar ve yenilenebilir biyokütle ön plana çıkmaktadır. Yenilenebilir kaynakların çevre üzerindeki olumsuz etkileri fosil kaynaklara göre oldukça az olmasına karşın, aralıklı olarak kullanılabilmelerinden ve teknolojilerinin tam olarak gelişmemiş olması gibi nedenlerle, enerji arzı açısından bazı kısıtlamalara sahiptirler. Yenilenebilir kaynaklardaki bu kısıtlamaların ise tüm alanlarda hidrojen enerji sistemi kullanılarak çözülebileceği düşünülmektedir. Hidrojen birincil enerji kaynağı değil bir enerji taşıyıcısıdır. Bu nedenle, üretilmiş enerjiyi bir yerden başka bir yere taşıyabilmekte ve yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojen fosil yakıtlardan elde edilebildiği gibi, yenilenebilir enerji kaynaklarından da temiz bir şekilde elde edilebilmektedir [8].

2.1. Hidrojenin Genel Özellikleri

Yalnızca bir proton ve bir elektrondan oluşan ve periyodik tablonun başında yer alan hidrojen, en hafif elementtir. Hidrojen evrende en bol bulunan elementlerden biridir. Dünyadaki görünür maddelerin % 90'ından fazlası hidrojenden oluşmuştur. Güneş ise tamamıyla hidrojenden oluşmuş bir yıldızdır. Dünyamızın güneşten aldığı enerji,

hidrojenin füzyon tepkimesi sonucunda helyuma dönüşmesiyle ortaya çıkan enerjidir. Renksiz kokusuz tatsız ve zehirsiz özelliklere sahip hidrojen, içten yanmalı motorda yakıldığında neredeyse hiç zararlı emisyon açığa çıkarmaz ve tek yan ürün sudur. Hidrojen saf haliyle ve oda sıcaklığında iki atomlu bir gaz oluşturmaktadır. Bu gaz, havanın 4'te biri yoğunluğa sahip olduğundan, havada hızla dağılmaktadır.

Evrendeki en bol bulunan element olmasına karşın, hidrojen gezegenimizde saf halde bulunmamaktadır. Hidrojen, suda oksijenle bileşik olarak ve fosil yakıtlarda ve sayısız hidrokarbon bileşiklerde, karbon ve diğer elementlerle bileşik halde bulunmaktadır [8].

2.2. Yakıt Olarak Hidrojen

Bir enerji taşıyıcısı ve yakıt olarak hidrojenin taşıdığı potansiyel, yaklaşık 200 yıldan beri bilinmektedir. 1805 yılında Isaac de Rivaz tarafından icat edilen erken içten yanmalı motor hidrojenle çalışmaktadır. Bundan yaklaşık 90 yıl sonra Alman mucit Rudolf Diesel, toz haline getirilmiş kömürü (karbon ve hidrojen) kullanan dizel motoru icat etmiş ve geliştirmiştir. Bugün gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler enerji, ekonomi ve çevre güvenliği sorunlarına potansiyel çözüm olarak, hidrojen ekonomisinin evrimini hızlandırmayı kabul etmişlerdir.

Hidrojen birincil enerji kaynağı değil bir enerji taşıyıcısıdır. Elektriğe benzemektedir, fakat ondan daha verimli bir şekilde enerjiyi taşıyabilmektedir. Hidrojen için geleceğin ideal yakıtı denilmektedir. Bunun nedeni ise ideal yakıtta bulunması gereken özelliklere sahip olmasıdır. Bu özellikler ise şöyle sıralanabilir:

- Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilmeli,
- Taşınırken enerji kaybı hiç veya çok az olmalı,
- Her yerde kullanılabilmesi,
- Depolanabilmesi,
- Tükenmez olmalı,

- Temiz olmalı,
- Birim kütle başına yüksek kalori değerine sahip olmalı,
- Değişik şekillerde, örneğin doğrudan yakarak veya kimyasal yolla kullanılmalı,
- Güvenli olmalı
- Isı, elektrik veya mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmeli,
- Çevre üzerinde hiç olumsuz etkisi olmamalı,
- Çok yüksek verimle enerji üretebilmeli,
- Karbon içermemeli,
- Ekonomik ve çok hafif olmalıdır [8].

Hidrojen, yenilenebilir enerji kaynakların girişini kolaylaştırmak doğrultusunda kullanılabilir. Çünkü hem bir enerji taşıyıcısı, hem de pek çok yenilenebilir kaynağın aralıklı olma özelliğini dengelemek için depolama aracı olarak kullanılabilir. Yenilebilir kaynakları ve hidrojeni kullanarak, hem elektrik sektörüne, hem de ulaştırma sektörüne hizmet sunulabilir.

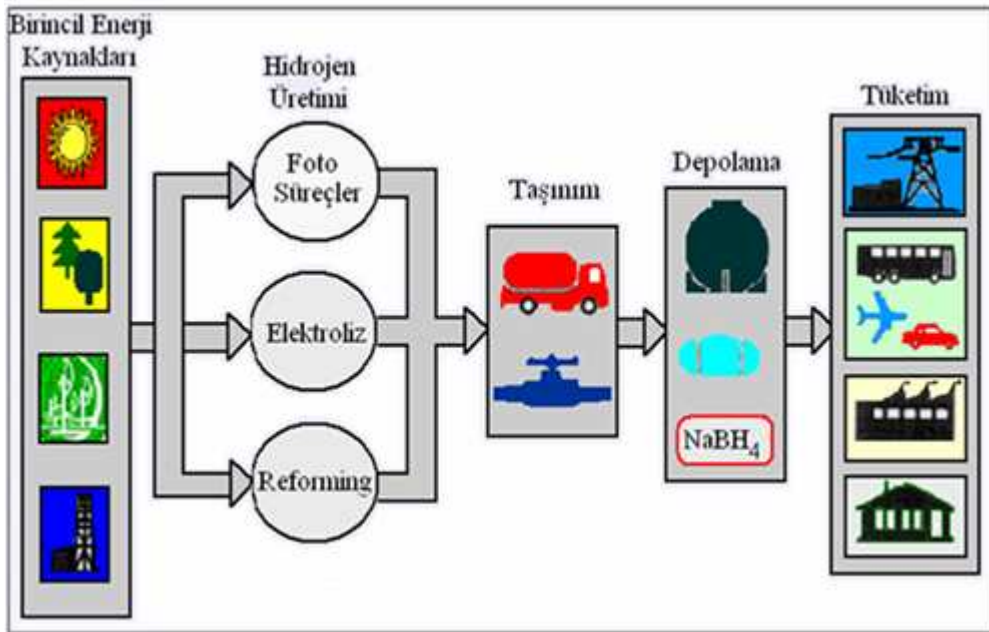
Hidrojen bir elektrik santralinde, içten yanmalı motorda veya bir yakıt hücresinde kullanılırsa tek yan ürün sudur. Fakat bu durum, hidrojenin kirliliğe yol açmayan bir şekilde üretildiği anlamına gelmemektedir. Hidrojenin çevresel etkileri, hidrojenin üretilmesi sırasında, hidrojen yakıt döngüsünün başında belirlenmektedir.

Su, hidrojen kaynağı olarak kullanıldığında, çevresel problemler daha az ortaya çıkmaktadır. Çünkü suyun içerisindeki hidrojenden sonraki diğer tek element oksijendir. Su dışında bir hidrojen kaynağı kullanıldığında, çevresel kaygılar artabilir. Bütün biyolojik temelli ve fosil kaynaklar, hidrojen üretildiğinde serbest kalan çok sayıda molekül içermektedir. Genellikle bunlar, aynı kirlletici özelliklerle de karbondioksiti meydana getirmektedir [8].

Birinci enerji kaynakları kullanarak hidrojen üretilip bunun gereksinim duyulan yerlere iletilerek çeşitli yöntemlerle enerjiye çevrilmesine hidrojen enerji sistemi denmektedir (Şekil 2.1).

Hidrojen enerji sistemi üç kısımdan oluşmaktadır [9].

1. Hidrojen üretimi
2. Depolama ve iletim
3. Enerji çevrimi



Şekil 2.1. Hidrojen enerji sistemi [10]

2.2.1. Hidrojen üretimi

Hidrojen enerji sistemi yeni olmasına karşın hidrojen üretimi yeni değildir. Şu anda dünyada her yıl 500 milyar m^3 hidrojen üretilmekte, depolanmakta, taşınmakta ve kullanılmaktadır. En büyük kullanıcı payına kimya sanayi, özellikle petrokimya sanayi sahiptir.

Hidrojenin üretim kaynakları bol ve çeşitlidir. Fosil yakıtlardan elde edilebildiği gibi güneş, rüzgar, hidrolik enerji gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile suyun elektrolizi yolu ile üretimi, biyokütleden üretimi ve biyolojik proseslerle üretimi mümkündür. Günümüzde hidrojen ağırlıklı olarak doğal gazdan buhar reformasyonu sonucu elde edilmektedir [11].

2.2.2. Hidrojenin depolanması

Hidrojen, gaz halinde, sıvı halinde veya bir kimyasal bileşik içinde depolanabilir. Daha çok gaz halinde saklanmaktadır. Fakat düşük yoğunluklu olduğundan çok yer kaplar. Bunun için basınçlı tanklarda ve tüplerde sıkıştırılmış olarak saklanır. Tank malzemeleri hafiflik ve güvenlik açılarından geliştirilmektedir.

Sıvı hidrojen daha az yer kaplar. Fakat hidrojenin sıvılaştırılması için çok yüksek enerji (sıvılaştırılan hidrojenin enerji değerinin 1/3'ü kadar) gerekir.

Katı şekilde hidrojen depolaması için metal hidritler kullanılmaktadır. Hidrojen gazı metal hidrit tarafından sünger gibi çekilerek gözenekleri içinde depolanır. Ancak metal hidritler çok ağırdır. On kat daha hafif malzeme olarak karbon nano yapıları geliştirilmektedir [12].

2.2.3. Hidrojenden enerji elde edilmesi

Hidrojen benzin, doğal gaz gibi yakıldığında yada yakıt hücrelerinde kullanıldığında enerji elde edilebilir.

Yakma

Hidrojen, aynen klasik içten yanmalı motorlarda kullanılan; benzin, dizel yakıtı, LPG, doğalgaz ve kerosen gibi içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojenin özellikleri ve metan, benzin yakıtları ile

karşılaştırılması Çizelge 2.1’de verilmiştir. Yakıt içerisindeki kimyasal bağ enerjisi, yanma sonrası ısıya ve buradan da mekanik enerjiye dönüştürülmektedir.

Çizelge 2.1. Hidrojenin özellikleri ve diğer yakıtlarla karşılaştırılması [13]

Özellik	Benzin	Metan	Hidrojen
Yoğunluk,(kg/m ³)	4,40	0,65	0,084
Hava içindeki difüzyonu, (cm ² /s)	0,05	0,16	0,61
Sabit basınçtaki özgül ısısı, (J/g- K)	1,20	2,22	14,89
Havada ateşleme sınırı, (% hacim)	1,0 – 7,6	5,3 – 15,0	4,0 – 75,0
Havada ateşleme enerjisi, (mJ)	0,24	0,29	0,02
Ateşleme sıcaklığı, (°C)	228 -471	540	585
Havada alev sıcaklığı, (°C)	2197	1875	2045
Alev yayılması (emisivitesi), %	34 - 42	25 - 33	17 - 25
Isıl kapasitesi, (MJ/kg)	45,5	50	141,9
(MJ/m ³)	38,65	23	11,89

Hidrojenin kendiliğinden tutuşma sıcaklığının yüksek oluşu (1 atm basınçta 847-867 K) ve oktan sayısının yüksekliği hidrojenin dizel motorlardan çok, karbüratörlü otto motorlarda daha uygun bir yakıt olacağını göstermektedir.

Hidrojen yakıtlı motorlarda, fosil yakıtlarda görülen buhar tıkaçı, soğuk yüzeylerde yoğunlaşma, yeterince buharlaşamama, zayıf karışım gibi sorunlar olmamaktadır.

Yüksek alev hızına, geniş alev cephesine ve yüksek detenasyon sıcaklığına sahip olup, kontrolsüz yanmaya karşı dayanıklıdır. Sahip olduğu bu yüksek alev hızı, otto motorlarda ideale yakın bir yanma ve ısı veriminde artışlar sağlamaktadır. Ayrıca düşük alev parlaklığı ile yanıyor olması radyasyon yoluyla gerçekleşen ısı transferi miktarını da azaltmaktadır. Hidrojen yakıtlı motorun ısı verimi benzin motorununkine oldukça yakındır. Hidrojen-hava karışımını ateşlemek için gerekli enerji miktarı da diğer yakıtlara oranla çok düşüktür ve bu da tutuşma garantisini

sağlayarak özellikle benzinli motorlarda bir avantaj oluşturmaktadır. Yanma sonunda fosil yakıtlarda söz konusu olan CO, CO₂, C_nH_m, NO_x vb. zehirli ve zararlı atıklardan yalnızca NO_x 'in oluştuğu hidrojenli motorlarda bu emisyonun miktarı da karışım oranının ayarlanmasıyla azaltılabilmektedir. Hidrojenin yanması sonucu partikül madde oluşmadığından bujiler de kirlenmemektedir. Dolayısıyla hidrojen yakıtlı içten yanmalı motorlarda yalnızca NO_x ve su oluşmaktadır. Bu da, günümüz fosil yakıtlarının önemli bir dezavantajı olan O₃ (ozon) tabakası, ekolojik dengeye zararlı emisyon salınımının yok denecek kadar az olmasını sağlayarak, çevreye uyumluluğunu da göstermektedir.

Hidrojenin içten yanmalı motorlarda kullanılmasıyla birlikte bir takım problemler de oluşmaktadır. Bunlardan en önemlileri; geri tutuşma ve erken ateşlemedir. Yanma odasına gönderilen hava-yakıt karışımının silindire girmeden önce tutuşması sonucu, motor emme manifoldu içinde geriye doğru alev tutuşması meydana gelmektedir. Bu ise emme sisteminde yer alan elemanları tahrip etmekte ve bu da emniyet sorunları doğurmaktadır. Motorun yüksek yükte çalışması durumunda; yanma odasındaki sıcak noktalar karışımın erken ateşlenmesine sebep olmaktadır. Hidrojenin düşük tutuşma enerjisine sahip olması erken ateşlemeye yol açabilmektedir. Bunun önlenmesi için yanma odası sıcaklığının düşürülmesi yoluna gidilir ki bu amaçla; karışımın bir miktar fakirleştirilmesi, egzoz gazları resirkülasyonu, sıvı hidrojen kullanımı (düşük sıcaklıkta olması nedeniyle) gibi çeşitli yöntemlere başvurulmaktadır. Ancak erken ateşlemeyi önlemeyi öngören bu tedbirler; verimde ve motorun düzenli çalışmasında bir takım olumsuzlukları da beraberinde getirmektedir [13].

Yakıt pili

Yakıt pili (yakıt hücresi), enerji üretiminde kullanılan verimli, sessiz, çevre ile uyumlu ve elektrokimyasal prensiple yakıt enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren güç üretim elemanıdır.

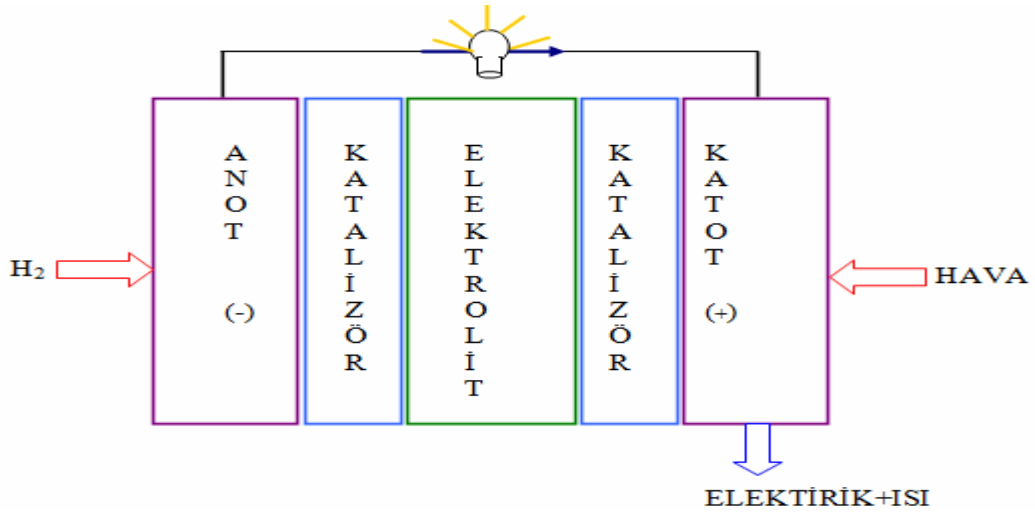
İlk yakıt hücresi 1839 yılında Sir William Grove tarafından tasarlanmıştır. Grove önce seyreltik sülfürik asit çözeltisine daldırılmış iki platin elektrottan oluşmuş bir sistemde hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır. Yaptığı çalışmalarla suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretildiğini fark eden Grove, böylece tesadüfi olarak büyük bir buluş gerçekleştirmiştir. Sonraki yıllarda ise önceki çalışmasında kullandığı sistemin bir dizisini seri bağlayarak daha fazla elektrik akımı üretmeyi başarmıştır.

1950'li yıllarda uzay çalışmaları sırasında yakıt pillerine ilgi artmıştır. 1958'de ise NASA, hidrojen-oksijen pilini uzay çalışmalarında kullanmaya başlamıştır.

Petrol krizi sonrasında ise hidrojen ve hidrojenli yakıt pilleri daha da önem kazanmıştır.

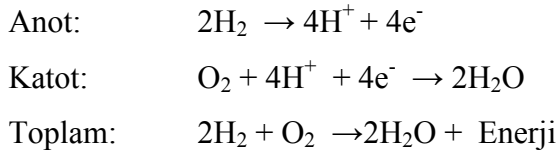
Yakıt pilinde gaz yakıtlardaki kimyasal enerji, düşük enerjili minimum hareket içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir prensiple temel olarak elektrik ve ısı enerjisine dönüştürülür. Yakıt pili, yakıt (direkt kullanımda; hidrojen, dolaylı kullanımda ise; doğal gaz, LPG, metanol vb.) ve oksitleyicinin (hava veya oksijen) kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda enerjiye çeviren güç üretim cihazıdır.

Temel olarak bir yakıt pili; anot, katot ve elektrolit kısımlarından oluşmaktadır (Şekil 2.2). Sistemde; anoda gönderilen yakıttan ayrılan elektronlar, bir dış devre üzerinden yoluna (katoda doğru) devam ederken, iyonlar (elektronları ayrılan yakıt) elektrolit üzerinden katoda doğru hareket eder ve burada anottan gelen elektronlar ve hava ile reaksiyona girerek devre tamamlanmaktadır. Böylelikle dış devreden dolaştırılan elektronların bulunduğu akım kolunda elektrik akımı oluşmaktadır.



Şekil 2.2. Yakıt hücresinin şematik gösterimi [13]

Bu elektrokimyasal işlemde çıkan yan ürün sadece su ve ısıdır (yakıt olarak hidrojen kullanılması halinde). Bu sistemi, pilden ayıran en önemli fark ise, güç üretimi için şarja gereksinim olmaması ve yakıt sağlandıkça güç üretiminin devam ediyor olmasıdır. Yakıt pilinde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir.



Yakıt pilinde tek bir hücre gerilimi 1 volttan daha az olduğundan, gerekli elektrik enerjisini üretmek için birden fazla yakıt hücresini seri bağlayarak kullanmak gerekmektedir.

Yakıt pillerinin avantajları ve dezavantajları şu şekilde açıklanabilir:

Avantajları: Yüksek verim, yüksek güç yoğunluğu, modülerlik, geniş yakıt yelpazesi, düşük emisyon, yüksek güvenilirlik, kolay kurulum, hızlı enerji dönüşümüdür.

Dezavantajları: Yüksek maliyet, özellikle taşıt uygulamaları için avantajlar taşıyan hidrojenin dağıtım ağının kurulu olmamasıdır [13].

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

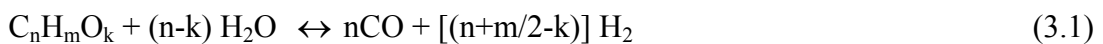
Literatür bölümünde, gliserinden hidrojen üretimi üzerine yapılan tüm alternatif yöntemlerle ilgili çalışmalar incelenmiş ve özetlenmiştir.

Gliserinden hidrojen üretim metotları 4'e ayrılmaktadır.

- Piroliz ve Buhar Reforming
- Ototermal Buhar Reforming
- Biyokimyasal Yöntem
- Sıvı Faz Katalitik Reforming

3.1. Piroliz ve Buhar Reforming

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ve yüksek sıcaklıktaki parçalanma işlemidir. Buhar reforming, piroliz ile aynı prosestir fakat pirolizden tek farkı buhar ortamında yapılmasıdır. Gliserol gibi herhangi bir oksijenli organik bileşiğin buhar reformingi, Eş. 3.1'e göre olmaktadır [14].



Proseslerde, fazla buhar kullanılarak reaksiyon ürünü olan CO'nun su-gazı dönüşüm reaksiyonu ile CO₂ ve H₂'ye dönüşümü (Eş. 3.2) sağlanmaktadır [15].



Valliyappan (2004), gliserolden buhar reforming ve piroliz yöntemleriyle sentez gazı elde etmiştir. Önce gliserolun pirolizi ile optimum şartlar bulunmuş, bu şartlar buhar reforming yönteminde kullanılmıştır. Daha sonra da biyodizel yan ürünü olan gliserinden buhar reforming yöntemi ile sentez gazı elde etmiştir.

Piroliz ve buhar reforming reaksiyonları borusal, sabit yataklı reaktörde ve atmosferik şartlarda gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz akış hızı (30 mL/dak-70 mL/dak), sıcaklık (650°C-800°C) ve farklı partikül boyutlarındaki değişik dolgu maddelerinin (kuvars-0,21-0,35 mm – 3-4 mm; silikon karbit-0,15-1 mm; Qttawa sand-0,21-0,35 mm -1,0-1,15 mm) ürün verimi, ürün gaz hacmi, ürün bileşimi ve ısı değeri üzerine olan etkisi piroliz reaksiyonları ile incelenmiştir. 3-4 mm'lik kuvars ortamda, 800°C'de taşıyıcı gaz akış hızı arttırıldığında, sentez gazı üretimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Fakat toplam gaz üretiminin, taşıyıcı gaz akış hızı 70 mL/dak'dan 30 mL/dak'ya düştüğünde, kütlece %65'ten %72'ye arttığı, sıvı eldesinin de kütlece %30,7'den %19,3'e azaldığı görülmüştür. Reaksiyon sıcaklığındaki artış, gaz üretimini kütlece %27,5'ten %68'e, hidrojeni molce %17'den %48,6 ve sentez gazını da molce %70'ten %93'e çıkarmıştır. Dolgu maddesinin partikül boyutundaki değişikliğin, gaz üretiminin ve hidrojen bileşiminin artmasına neden olduğu bulunmuştur. Ürün gaz hacmini (1,32 L/g gliserol), ürün gazını (kütlece %71), hidrojen bileşimini (molce %55,4) ve sentez gazını (molce %93) maksimum yapan piroliz reaksiyonda ki optimum şartlar 0,21-0,35 mm çaplı kuvars partikülleri, 50 mL/dak azot taşıyıcı gaz akış hızı ve 800°C olarak bulunmuştur. Bu koşullardaki net enerji kazanımı 111,18 kJ/mol gliserol olduğu fakat ürün gazının maksimum ısı değerin (21,35 MJ/m³) 650°C, 50 mL/dak azot taşıyıcı gaz akış hızında ve 3-4 mm partikül çaplı kuvars dolguda elde edildiği görülmüştür.

Gliserolün buhar reformingi, farklı buhar/ gliserol oranlarında (0:100 - 50:50) ve iki farklı dolgu maddesi kullanılarak (0,21-0,35 mm çaplı kuvars ve 0,15 mm'lik silikon karpit) 800°C'de gerçekleştirilmiştir. Gliserolün buhar reformingi, piroliz reaksiyonu ile karşılaştırıldığında hidrojen üretiminin molce %55,4'ten %64'e ve ürün gaz hacminin 1,32 L/g gliserol'den 1,71 L/g gliserol'e artmasını sağlamıştır. Buhar reforming reaksiyonunda buhar /gliserol oranı 50:50 olduğunda gliserol tamamen gaz ve char'a dönüşmüştür. Ürün gaz hacmini (1,71 L/g), gaz üretimini (kütlece %94) ve hidrojen üretimini (molce %58) maksimum yapan optimum değerler 800°C, 0,21- 0,35 mm çaplı kuvars dolgu malzemesi ve buhar/ gliserol oranı 50:50 olarak bulunmuştur. Bu koşullarda sentez gazı üretimi ve ürün gazlarının

ısıll değerleri sırasıyla molce %92 ve 13,5 MJ/m³'tür. Bu koşullardaki net enerji kazanımı ise 117,19 kJ/mol gliserol'dür.

Biyodizel üretiminde yan ürün olan gliserinin buhar reforming'i, buhar/gliserin oranı 7,5/92,5'tan 50:50'e kadar değişen aralıkta, 0,21-0,35 mm kuvars dolgu maddesi olan ortamda ve 800°C'de gerçekleştirilmiştir. Ürün gaz hacmini (1,57 L/g gliserol ve metanol), ürün gazını (kütlece %91,1), hidrojeni (molce %59,1) ve sentez gazını (molce %79,1) maksimum yapan optimum şartlar kütlece 50:50 buhar/ gliserol oranı olarak bulunmuştur [14].

Katalitik buhar reforming ise buhar reforming ile aynı prosestir tek farkı katalizör kullanılmasıdır. Katalizör, reaksiyon hızını ve hidrojen seçiciliğini arttırmak için kullanılmaktadır.

Czernik ve ark (2000), biyokütleden elde edilen biyoyağdan ve gliserinden (metanol ve bitkisel yağın transesterifikasyon reaksiyonundaki yan ürün) hidrojen üretmek için katalitik buhar reforming yöntemini akışkan yataklı reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Deneylerinde, 150-200 g ticari nikel bazlı katalizör kullanmışlardır. Buhar/ karbon oranı 2,3 olacak şekilde gliserol 78 g/h ve buhar 145 g/h da beslenmiştir. Deney süresi boyunca (250 dakika) başlıca gaz ürün konsantrasyonları sabit kaldığı fakat metan konsantrasyonunun 500 ppm'den 2200 ppm'e çıktığı gözlemlenmiştir. Hidrojen verimi kütlece %77 civarında olmuştur. Proseste daha yüksek buhar kullanılırsa, daha yüksek hidrojen üretimi olabileceğini ve gaz içerisindeki CO'nın su-gazı dönüşüm reaksiyonu ile CO₂ ve H₂ ye dönüşümünün verimi kütlece %95'e arttıracakını düşünerek biyodizel yan ürünü olan gliserinin, hidrojen üretimi için uygun bir materyal olduğunu söylemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda su-gazı dönüşüm ve akışkan yatak teknolojisinin birleştirilmesi ile hidrojen üretiminin artacağını ve ekonomik olarak uygun hale gelebileceğini önermişlerdir [16].

Hirai ve ark. (2005), 8-10 grup metallerinin yüklü olduğu katalizörleri kullanarak gliserolün katalitik buhar reformingini gerçekleştirmişlerdir. Katalizörler, Y₂O₃,

ZrO₂, CeO₂, LaO₃, SiO₂, MgO ve Al₂O₃ destek maddeleri kullanılarak emdirmeye yöntemiyle hazırlanmıştır. Reaksiyonlar sabit yataklı reaktörde ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 100 miligram katalizör kullanılmıştır. Reaksiyondan önce katalizörler 600°C’de 1 saat H₂ ile indirgenmiştir.

Reforming reaksiyonları;

Buhar/karbon molar oranı: 3,3

Gliserinin temas süresi: 13,4 g-kat h/mol

Sıcaklık: 500-600°C’de gerçekleştirilmiştir.

Daha önce yapılan reforming çalışmalarında LaO₃ yüklü 8-10 grup metal katalizörlerinin yüksek aktivite göstermeleri nedeniyle gliserinin reformingi deneylerinde de ilk olarak LaO₃ yüklü 8-10 grup metal katalizörleri denenmiştir. Dönüşüm hesapları, gliserinin reformingi sonucu elde edilen gaz ürünler (CO, CO₂, CH₄) üzerinden hesaplanmıştır ve yine reforming sonucu elde edilen gaz olmayan düşük miktarlardaki diğer ürünler ihmal edilmiştir.

Deneyler sonucunda aktivite sıralaması Ru ≈ Rh > Ni > Ir > Co > Pt > Pd > Fe şeklinde bulunmuştur. Daha önce Kikuchi tarafından metanın buhar reforminginde kullanılan silika destekli 8-10 grup metal katalizörlerinin aktivite sıralaması Ru ≈ Rh > Ni > Ir > Pt ≈ Pd > Co ≈ Fe olarak bulunmuştur ve bu sonuçlar gliserinin buhar reformingindeki aktivite sıralaması ile karşılaştırılmıştır. Metanın buhar reformingindeki aktif metallerin gliserin buhar reforminginde de yüksek aktivite gösterdikleri görülmüştür. Tüm katalizörlerin yüksek CO₂ seçiciliği gösterdiği ve gaz ürünlerin seçiciliklerindeki farklılıkların katalizörler arasında az olduğu görülmüştür. Bu sonuçları, bu çalışmadaki reaksiyon koşulları altında yüksek buhar/karbon molar oranlarının su-gazı dönüşüm reaksiyonun artmasına neden olmasıyla açıklamışlardır.

En yüksek H₂ verimini rutenyum katalizöründe buldukları için, gliserin buhar reformingi üzerine destek maddelerin etkisi, rutenyum metali ile 600°C’de incelemiştir. Y₂O₃, ZrO₂ destekli katalizörler yüksek gliserin dönüşümü ve

yüksek H_2 verimi sergilemişlerdir. Fakat MgO destekli rutenyum katalizörünün Y_2O_3 , ZrO_2 destekli katalizörler ile karşılaştırıldığında gliserin dönüşümünün çok düşük olduğu görülmüştür. Al_2O_3 hidrokarbonların buhar reforminginde sıkça kullanılmasına rağmen, gliserinin buhar reformingde en düşük dönüşüm Al_2O_3 destekli rutenyum katalizöründe gerçekleşmiştir. Tüm deneylerin sonucunda Y_2O_3 destekli rutenyumun en iyi sonucu vermiş olduğu görülmüştür.

Rutenyum yükleme miktarının optimizasyonunda, %3'lik rutenyum yüklemesine kadar rutenyum miktarı arttıkça H_2 üretiminin arttığı, %3'den %5'e kadar olan yüklemelerde ise sonuçları değiştirmemesi nedeniyle %3'lük rutenyum yüklemesinin gliserinin buhar reforming için optimum değer olduğu bulunmuştur.

24 saat boyunca Ru (%3'lük Y_2O_3) katalizörü ile yapılan deneyler sonucunda H_2 veriminde ve dönüşümde hiçbir azalma meydana gelmediği ve TGA analizine göre de karbon birikmesi ile oluşabilecek deaktivasyona dayanaklı olduğu görülmüştür. Tüm bu sonuçlar, Y_2O_3 destekli %3'lük Ru katalizör performansının gliserinin buhar reforming için çok yüksek olduğunu göstermiştir [17].

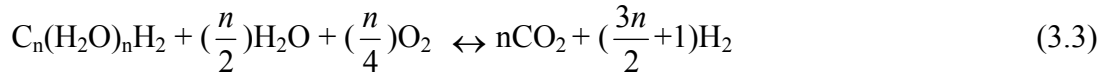
Slinn ve ark. (2006), biyodizel tesisinin yan ürünü olan gliserinden katalitik buhar reforming yöntemi ile hidrojen üretiminin uygunluğunu araştırmışlardır. Bunun için alümina destekli platin katalizörler kullanılmıştır. Biyodizel yan ürünü olan gliserin kalitesinin düşük olabileceği düşünülerek optimum üretim şartları saf gliserol kullanılarak bulunmuş ve biyodizel üretim prosesinin yan ürünü olan gliserinde bu üretim şartları denenerek performansları karşılaştırılmıştır. Saf gliserol reforming için optimum koşullar, $860^\circ C$ (maksimum test edilen), 0,12 mol/dakika gliserol ve 2,5 buhar/karbon oranı olarak bulunmuştur. Saf gliserolde reforming katalizörü birkaç gün sürekli olarak test edilmiş ve minimum bir bozunma görülmüştür. Yan ürün olan gliserin, daha az üretim ve daha fazla karbon birikmesi göstererek saf gliserole göre daha kötü bir performans sergilemiştir. Tüm sonuçları değerlendirdiklerinde, buhar reforming yöntemi ile hidrojen üretiminin gliserinin saflaştırılmasına göre daha iyi bir alternatif olduğunu söylemişlerdir [18].

Zhang ve ark. (2006), etanol ve gliserolden ceria destekli Ir, Co ve Ni katalizörlerini kullanarak katalitik buhar reforming yöntemi ile hidrojen üretmişlerdir. Reforming deneyleri sabit yataklı, sürekli akışlı, kuvars mikro reaktörde gerçekleştirilmiş ve deneyler atmosferik şartlarda, 0,2 g katalizör yüklü ortamda, 250-600°C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Etanolün katalitik buhar reforminginde aktif metale göre düşük sıcaklıkta gerçekleşen ilk reaksiyon etanolün; asetaldehite dönüşümü ve etanolün; metana, karbon monoksit dönüşümü olmuştur. Yüksek sıcaklıklarda etanol, asetaldehit ve aseton gibi ara ürünler tamamen hidrojene, metana ve CO₂'ye dönüşmüştür. Metanın katalitik buhar reforming ve su-gazı dönüşüm reaksiyonları yüksek sıcaklıkta en önemli reaksiyonlar olmuştur. Hidrojen için Ir/CeO₂ katalizörünün diğer katalizörlere göre daha fazla seçici ve aktif olduğu görülmüştür. Bunların yanı sıra gliserolün buhar reforming, bu ceria destekli metal katalizörler üzerinde denenmiştir. 400°C'de hidrojen seçiciliğinin %85'nin üzerinde ve dönüşüm %100 olduğu Ir/CeO₂ katalizörünün katalitik performansının umut verici olduğu görülmüştür [19].

Adhikari ve ark. (2007), gliserolden hidrojen üretirken buhar reforming yönteminin kompleks reaksiyonlar içermesi ve birkaç yan ürünün meydana gelerek üretilen hidrojenin saflığını etkilemesi nedeniyle gliserolden buhar reforming yöntemiyle hidrojen üretiminin termodinamik analizini yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada gliserolün buhar reforming prosesi için termodinamik denge analizini, 1-5 atm basınç, 600-1000 K sıcaklık ve 1:1- 9:1 su/gliserol besleme oranlarında gerçekleştirmişlerdir. Bileşenlerin denge konsantrasyonları, Gibbs free enerjinin minimizasyonu yöntemiyle hesaplanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, hidrojen üretimi için en iyi koşulların, sıcaklık > 900 K, atmosferik basınç ve su/gliserol molar oranı 9:1 olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında, metan üretiminin minimum olduğu ve karbon üretiminin termodinamik olarak engellendiği görülmüştür [20].

3.2. Ototermal Buhar Reforming

Ototermal buhar reforming, buhar reforming ve kısmi oksidasyon reaksiyonlarını birlikte içermesi nedeni ile buhar reforming yöntemindeki gibi dışarıdan verilecek enerjiye gerek kalmadan gerçekleşen (Eş. 3.3) ekzotermik bir reaksiyondur [21].



Dauenhauer ve ark. (2006), metanol, etilen glikol, gliserol ve bunların sulu çözeltilerinin ototermal buhar reformingi, alümina köpük destekli platin ve rodyum katalizörleri üzerinde, temas süresi ~10 ms’de incelenmiştir. Deneyler, 18-mm-i.d, 55-cm uzunluğuna sahip kuvars reaktörde gerçekleştirilmiştir. Rodyum katalizörüne γ -Al₂O₃ wascoat tabakası destekli ceria’nın ilavesi yüksek dönüşüm ve yüksek H₂ seçiciliğine neden olmuştur. Buhar ilavesi, H₂ seçiciliğini metanolde %89’a, etilen glikolde %92’e gliserolde ise %79’a çıkarmıştır. Tüm deneylerde ki optimum koşullarda, asetaldehit, etilen, metan gibi ürünlerin seçiciliği <2’nin altındadır.

RhCeWc (%2,5 Rh, %2,5 Ce, 80 ppi α -Al₂O₃ monoliths destekli %5 γ -Al₂O₃) katalizörü kullanılarak gliserolun ototermal buhar reformingi ile yaptıkları farklı deney koşullarındaki sonuçlar Çizelge 3.1’deki gibi bulunmuştur [21].

Çizelge 3.1. Dauenhauer ve ark. (2006)'nın RhCeWc katalizörünü kullanarak gliserolden ototermal buhar reforming yöntemi ile hidrojen üretimi için yaptıkları deney sonuçları [21]

Buhar/karbon	0	2	4,5
Karbon/oksijen	1,2	1,2	0,9
Dönüşüm (%)	100	100	100
Sıcaklık (°C)	1055	825	862
Hidrojen seçicilik (%)			
H ₂	56	75	79
H ₂ O	41	25	21
Karbon seçicilik (%)			
CO	79	58	27
CO ₂	19	42	73
CH ₄	1,1	0,1	-
C ₂ H ₄	0,7	-	-
C ₂ H ₄ O	-	-	0,1
H ₂ /CO	0,9	1,7	3,9

3.3. Biyokimyasal Yöntem

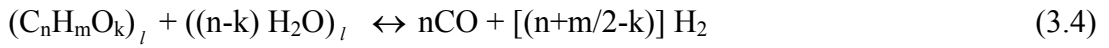
Gliserolden mikroorganizmalar vasıtası ile hidrojen üretilmesidir.

Ito ve ark. (2005), biyodizel yan ürünü olan gliserinden enterobacter aerogenes HU-101'ü kullanarak H₂ ve etanol üretmişlerdir. Gliserin dönüşümünü, mayalamayı, H₂ ve etanol üretimini hızlandıran sentetik ortam için gerekli tryptone hızını arttırmak için biyodizel atıklarının sentetik ortam ile seyreltilmesi gerektiğini söylemişlerdir. H₂ ve etanol üretiminin, biyodizel atık konsantrasyonu ve ticari saf gliserol konsantrasyonu arttıkça azalmış olduğunu ayrıca atıklardaki yüksek tuz konsantrasyonu nedeniyle biyodizel atıklarından H₂ ve etanol üretim hızının, aynı konsantrasyondaki saf gliseroldekine göre çok daha düşük olduğu görülmüştür. Saf gliserolden maksimum H₂ üretim hızı, 80 mmol/L-h iken biyodizel yan ürünü

gliserinden ise sadece 30 mmol/L-h olmuştur. Fakat reaktördeki sabit hücre için destek maddesi olarak gözenekli seramiklerin kullanılması durumunda, biyodizel yan ürününden maksimum H_2 üretimi 63 mmol/L.h'e ulaşmıştır [22].

3.4. Sıvı Faz Katalitik Reforming

Sıvı faz katalitik reforming reaksiyonu buhar reforming reaksiyonu ile aynıdır. Tek fark giren reaktiflerin sıvı fazda olmasıdır (Eş. 3.4).



Karbonhidratlardan hidrojen üretme yöntemlerinden, sıvı faz katalitik reforming yönteminin buhar reforming yöntemine göre bazı avantajları vardır. Bunları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

1. Sıvı faz katalitik reformingde, buhar reformingdeki gibi su ve oksijenli bileşiklerin buharlaşmaları için dışarıdan verilecek enerjiye gerek kalmadığından, hidrojen üretimi sırasındaki enerji ihtiyacını azaltmaktadır.
3. Sıvı faz katalitik reforming, su-gazı dönüşüm reaksiyonu için uygun olan sıcaklık ve basınçta gerçekleşir ve böylece tek bir reaktör içerisinde düşük CO miktarlı hidrojen üretimini mümkün kılmaktadır.
4. Sıvı faz katalitik reforming, hidrojen zengin gazı adsorpsiyon, membranla ayırma gibi teknikleri kullanarak etkin bir şekilde saflaştırabilecek basınçta (15-50 bar) gerçekleşmektedir.
5. Karbonhidratlar yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında istenmeyen bozunma reaksiyonları artar. Sıvı faz katalitik reforming, düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği için bozunma reaksiyonları minimum olmaktadır.

6. Karbonhidratlardan H_2 ve CO_2 eldesi, sıvı faz katalitik reformingde düşük sıcaklıkta gerçekleşen tek aşamalı bir proses olup, bunun tersi olan buhar reforminginde multi- reaktör sistemi gerekmektedir [15].

Davda ve ark. (2003), etilen glikolün sıvı faz katalitik reformingi için kinetik çalışmalar silika destekli Ni, Pd, Pt, Ru, Rh, ve Ir katalizörleri ile, 22 bar basınçta, 483 ve 498 K'de gerçekleştirilmiştir. Hidrojen, karbondioksit, karbonmonoksit, metan, etan ve daha yüksek parafinlerin üretim hızı, kütlece %10'luk etilen glikol içeren sulu besleme çözeltisinin dönüşümü ile hesaplanmıştır. 483 K'de CO_2 üretim hızı ölçülerek, etilen glikol reformingi için toplam katalitik aktivitenin silika destekli metallerde şu sırayla azaldığı görülmüştür: Pt~ Ni> Ru> Rh~ Pd>Ir. Silika destekli Rh, Ru, ve Ni katalizörler H_2 üretimi için düşük seçicilik, alkan üretiminde yüksek seçicilik göstermiştir. Ayrıca yüksek sıcaklıkta (>498 K) Ni/SiO₂ katalizöründe önemli deaktivasyonun olduğu görülmüştür. Bu çalışma Pt ve Pd bazlı katalizörlerin etilen glikol gibi oksijenli hidrokarbonlardan sıvı faz katalitik reforming yöntemi ile hidrojen üretiminde diğer katalizörlere göre çok daha iyi olduğunu göstermiştir [23].

Shabaker ve ark. (2003), kütlece %10'luk etilen glikol çözeltisinin sıvı faz katalitik reformingini; TiO₂, Al₂O₃, karbon, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, ZnO destekli Pt-black ve Pt katalizörler ile 498 K ve 483 K'de gerçekleştirmişlerdir. Sıvı faz katalitik reforming yöntemiyle H_2 üretiminde TiO₂, karbon ve Al₂O₃ destekli Pt ve Pt-black katalizörleri yüksek, SiO₂-Al₂O₃ ve ZrO₂ destekli Pt katalizörleri orta, CeO₂, ZnO ve SiO₂ destekli Pt katalizörleri düşük aktivite sergilemişlerdir. Etilen glikolden sıvı faz katalitik reforming yöntemi ile H_2 ve CO_2 üretiminde Al₂O₃ destekli Pt katalizörleri yüksek seçicilik göstermişlerdir. Bunun tersine karbon, TiO₂, SiO₂-Al₂O₃ destekli Pt ve Pt-black katalizörlerinde ise alkan gazı ve yüksek dönüşümlerde daha çok alkan gazı üretimine neden olabilecek sıvı faz bileşikler oluşmuştur [24].

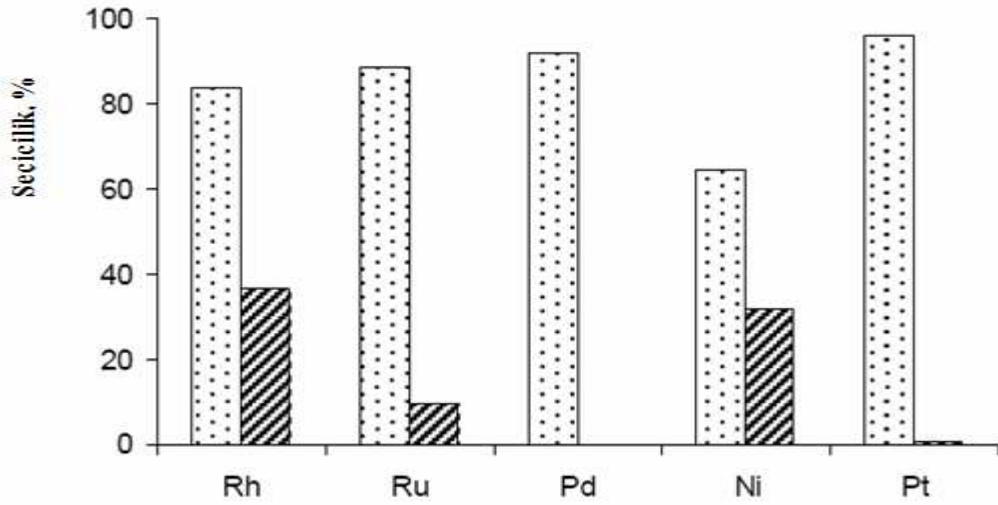
Shabaker ve ark. (2004), oksijenli hidrokarbonların sıvı faz katalitik reformingini Pt/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, NiSn/Al₂O₃, Raney-Ni ve Raney-NiSn katalizörleri ile 498 ve 538 K'de gerçekleştirmişlerdir. Kütlece %1 ve %5'lik oksijenli hidrokarbonların sulu çözeltileri, 0,06 - 0,40 cm³/dak akış hızı arasında reaktöre beslenmiştir. Raney-Ni,

Raney-NiSn ve Pt/Al₂O₃ katalizörleri sıvı faz katalitik reforming boyunca zamana karşı iyi kararlılık göstermişlerdir. Buna karşın Ni/Al₂O₃ ve NiSn/Al₂O₃ katalizörlerinde sinterleşmenin neden olduğu deaktivasyon görülmüştür. Sorbitol, gliserol ve etilen glikol çözeltilerinin sıvı faz katalitik reformingi ile gaz bileşimde molce %50-70 H₂, %30-40 CO₂ ve %2-11 alkan üretilmiştir. Ni'e Sn ilavesi, Ni:Sn oranı 270:1 olduğunda H₂ seçiciliğini, etilen glikol reforminginde %35'ten %51'e arttırırken, alkan seçiciliğini ise %44'ten %33'e azaltmıştır. Ni:Sn oranı 14:1 olduğunda, hidrojen seçiciliği %90'a çıkmıştır ve alkan üretimi elemine edilecek kadar az olmuştur. Ni'e Sn ilavesi C-O bağ kırılmasıyla meydana gelen metan oluşumunu azaltmış, hidrojen üretimi için gerekli olan C-C bağlarının kırılma hızını arttırmıştır.

Sıcaklık azaldıkça alkan oluşumu azalmakta ve hidrojen seçiciliği artmaktadır. Besleme konsantrasyonu kütlece %1'den %5'e arttırıldığında, daha düşük H₂, daha yüksek alkan seçiciliğine neden olmaktadır. R-Ni₁₄Sn katalizörü, gliserol ve etilen glikol çözeltileri için kütlece %3'lük Pt/Al₂O₃ katalizörüne göre H₂ üretiminde yüksek alkan oluşumunda düşük seçicilik gösterirken, sorbitol çözeltisinde ise tersi olmuştur. %1'lik gliserol beslemesi için 498 K'de R-Ni₁₄Sn katalizörünün seçiciliği %66, kütlece %3'lük Pt/Al₂O₃ katalizörünün seçiciliği ise %65 olarak bulunmuştur. [25].

Boonyanuwat (2008), gliserolun sıvı faz katalitik reforming yönteminde, farklı metal katalizörlerin hidrojen üretimi üzerine etkisini incelemiştir. Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃ ve Ni/Al₂O₃ katalizörleri emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Gliserolun sıvı faz katalitik reformingi için katalizörlerin aktivite ve seçicilikleri, 498 K-26,5 bar ve 513 K-34,5 bar da, gliserol konsantrasyonu %1-10 arasında laboratuvar ölçekli reaktörde gerçekleştirilmiştir [26].

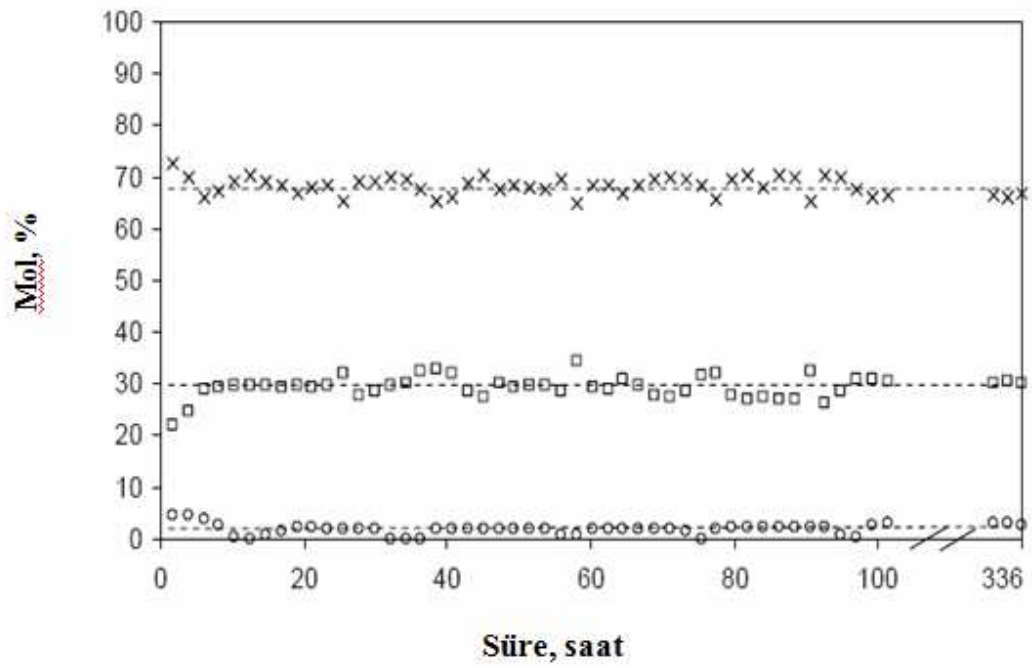
489 K ve 26,5 bar da alkan ve hidrojen seçicilikleri Şekil 3.1'deki gibi bulunmuştur.



Şekil 3.1. Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃ ve Ni /Al₂O₃ katalizörlerinin 489 K ve 26,5 bar'daki alkan ve hidrojen seçicilikleri [26]

γ -Al₂O₃ destekli metal katalizörlerin hidrojen seçicilikleri Pt>Pd>Ru>Rh>Ni şeklinde sıralanmıştır. γ -Al₂O₃ destekli Pt ve Pd katalizörlerinin alkan seçiciliği düşük, hidrojen seçiciliği %90'nın üzerindedir. γ -Al₂O₃ destekli metal katalizörlerin görünür aktivasyon enerjileri ise Pt<Pd<Ru<Ni<Rh şeklinde sıralanmıştır.

Pt/Al₂O₃ katalizörün aktivitesi 498 K ve 29 bar da 2 haftalık bir sürede test edilmiş ve bu süre boyunca katalizörün aktivitesi Şekil 3.2'deki gibi hiç değişmemiştir. Gliserol dönüşümü %100'e yakın ve 1000 ppm'den daha az CO üretilmiştir [26].



Şekil 3.2. Pt/Al₂O₃ katalizörünün 498 K ve 29 bar'daki aktivitesi (H₂(x), CO₂(□), CH₄(o)) [26]

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Hidrojen Elde Etmek İçin Geliştirilen Yöntemler

Gliserolden hidrojen üretimi iki aşamada gerçekleştirilen bir prosestir.

1. Gliserolun hidrojene dönüştürülmesi,
 2. Elde edilen hidrojenin, diğer gazlardan ayrılması
- aşamalarından oluşmaktadır.

Bizim amacımız bu çalışmada, gliserolun hidrojene dönüşümünün incelenmesidir. Bu nedenle deneysel çalışmaya geçmeden önce, gliserolden hidrojen elde edilebilecek alternatif tüm yöntemler düşünülerek akım şemaları oluşturulmuş ve 25°C'deki reaksiyon entalpileri hesaplanarak gerekli enerji miktarları hakkında fikir edinilmiştir.

Gliserolden hidrojen üretiminin ikinci aşaması olan; hidrojeni reaksiyon sonucunda oluşan diğer gazlardan ayırma, deneysel olarak gerçekleştirilmemiş, fakat akım şemasında bu kısım membranla ayırma yöntemi olarak tercih edilmiştir. Bu nedenle tüm hesaplamalarda üretim aşamasından sonra, membranla ayırma kısmı gelmiştir.

Membran reaktörün avantajları şu şekilde özetlenebilir.

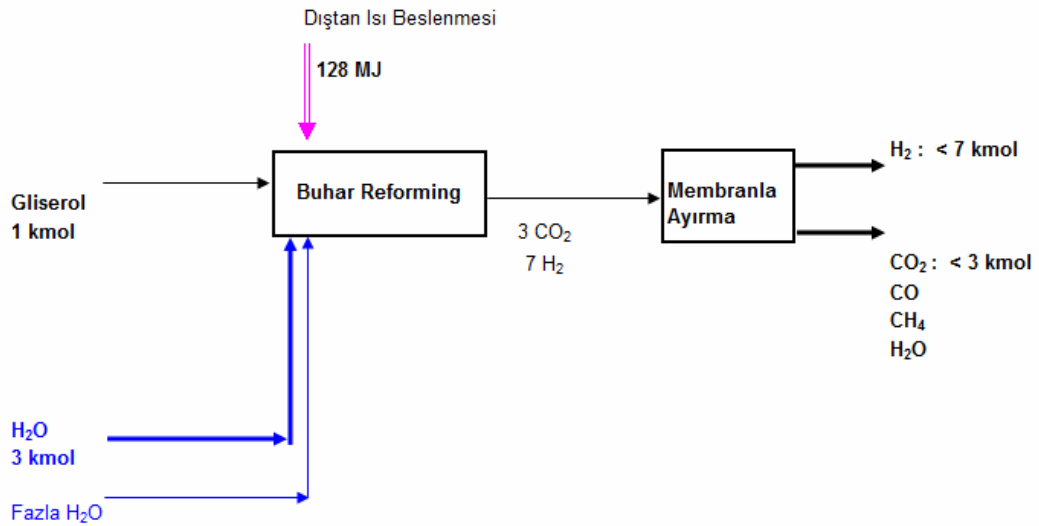
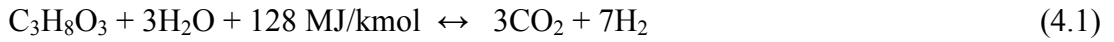
1. Katalitik reaksiyonun gerçekleştiği bir reaktör ve membranın ayırma özelliğinden yararlanılan bir separatör olarak kullanılabilir.
2. Denge reaksiyonları için hem reaktör, hem de separatör olarak kullanıldığında, oluşan ürünler ortamdan hemen alındığı için, denge verilerinin üstündeki dönüşümlere de ulaşılabilir, başka bir ifadeyle denge verileri ile aynı dönüşüme daha düşük sıcaklıklarda ulaşılabilir.
3. Uygun bir membran kullanıldığında, istenilen gaz yüksek saflıkta diğer gazlardan ayrılabilir.

Membran reaktörün özelliği olan hem reaktör olarak kullanılabilmesi hemde separatör olarak kullanılabilmesi, hidrojenin üretim aşamasında da alternatif olarak düşünülmüştür.

Tüm hesaplamalar 1 kmol gliserol'den üretilebilecek hidrojen için yapılmıştır.

4.1.1. Buhar reforming

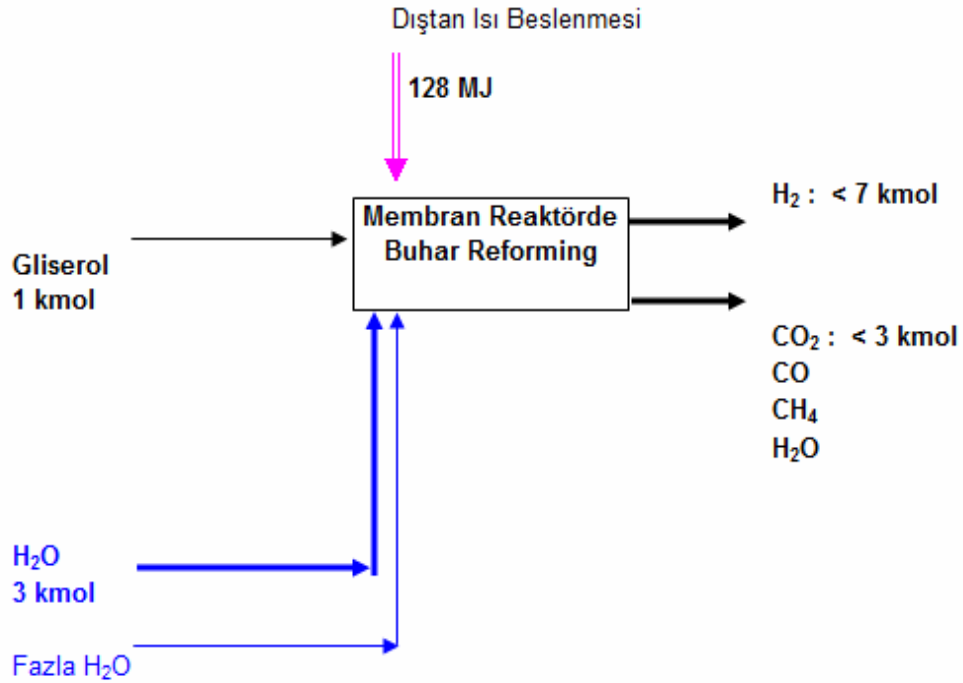
Gliserin ve 3 mol suyun 800°C'de buhar fazında Eş. 4.1'e göre reaksiyona girmesi sonucunda teorik olarak 7 mol hidrojen açığa çıkmaktadır. Reaksiyonda açığa çıkabilecek CO'nun CO₂'ye dönüşümü için fazla miktarda su kullanılmıştır. Bu reaksiyon için 25°C'deki reaksiyon entalpisi 128 MJ/kmol'dür. Buhar reforming aşamasından sonra üretilen hidrojen, yüksek hidrojen seçiciliğine sahip membran reaktör kullanılarak diğer gaz ürünlerden ayrılabilir.



Şekil 4.1. Buhar reforming akım şeması

4.1.2. Membran reaktörde buhar reforming

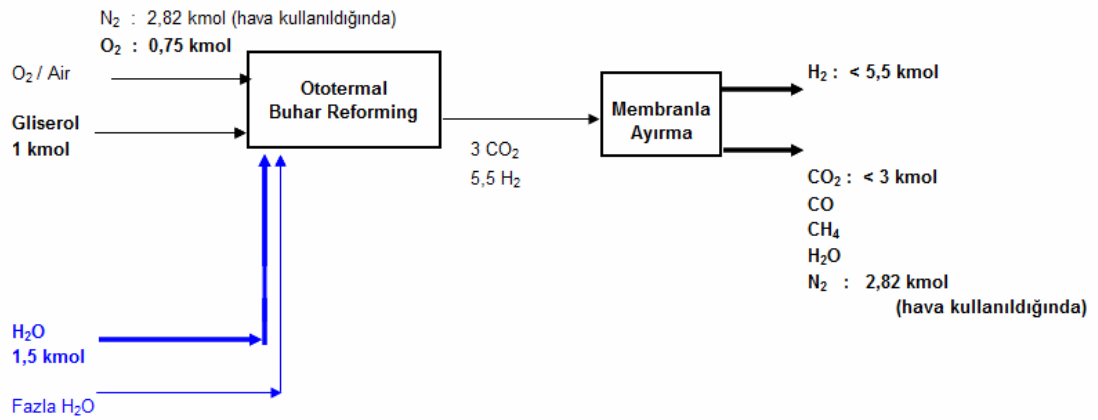
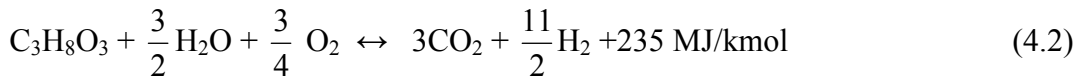
Membran reaktörde gerçekleşen buhar reforming ve 4.1.1.'de bahsedilen buhar reforming aynı reaksiyona göre gerçekleşmektedir (Eş. 4.1). Bu proseste, membran reaktörün hem reaktör olarak kullanılması hem de separatör olarak kullanılmasından yararlanılmaktadır. Bir denge reaksiyonu olan buhar reforming de, hem reaksiyon hem de ayırma aynı yerde gerçekleştirilerek ortamdan sürekli uzaklaştırılan H_2 sonucu, denge ile sınırlı olan dönüşümlerin üzerine de çıkılabilmektedir.



Şekil 4.2. Membran reaktörde buhar reforming akım şeması

4.1.3. Ototermal buhar reforming

Buhar reforming reaksiyonunun dezavantajı dışarıdan enerjiye olan gereksinimdir. Ekzotermik olarak gerçekleşen ototermal buhar reforming reaksiyonunda dışarıdan enerji beslemesine gerek kalmamaktadır. Bu reaksiyonda Eş. 4.2'ye göre gliserol ve su beslemesinin yanı sıra O₂ de reaktif olarak beslenmektedir ve teorik olarak 5,5 mol hidrojen üretilmektedir. Bu reaksiyon için 25°C'deki reaksiyon entalpisi - 235 MJ/kmol'dür. Ototermal buhar reforming aşamasından sonra üretilen hidrojen, yüksek hidrojen seçiciliğine sahip membran reaktör kullanılarak diğer gaz ürünlerden ayrılabilir.

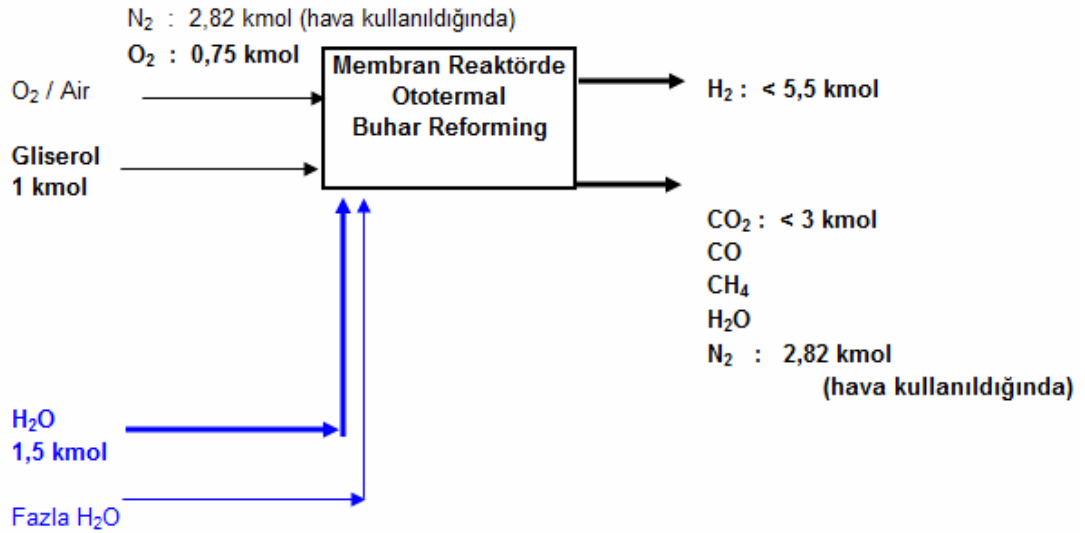


Şekil 4.3. Ototermal buhar reforming akım şeması

4.1.4. Membran reaktörde ototermal buhar reforming

Membran reaktörde gerçekleşen ototermal buhar reforming ve 4.1.3.'de bahsedilen ototermal buhar reforming aynı reaksiyona göre gerçekleşmektedir (Eş. 4.2). Bu proseste, membran reaktörün hem reaktör olma hem de ayırma özelliğinden faydalanılabilir. Gliserolun membran reaktörde ototermal buhar reformingi

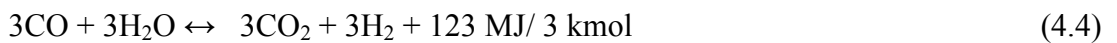
gerçekleşirken, aynı zamanda membran reaktördeki yüksek seçicilikte hidrojeni geçirebilen membran vasıtası ile üretilen hidrojen diğer gazlardan ayrılabilir.

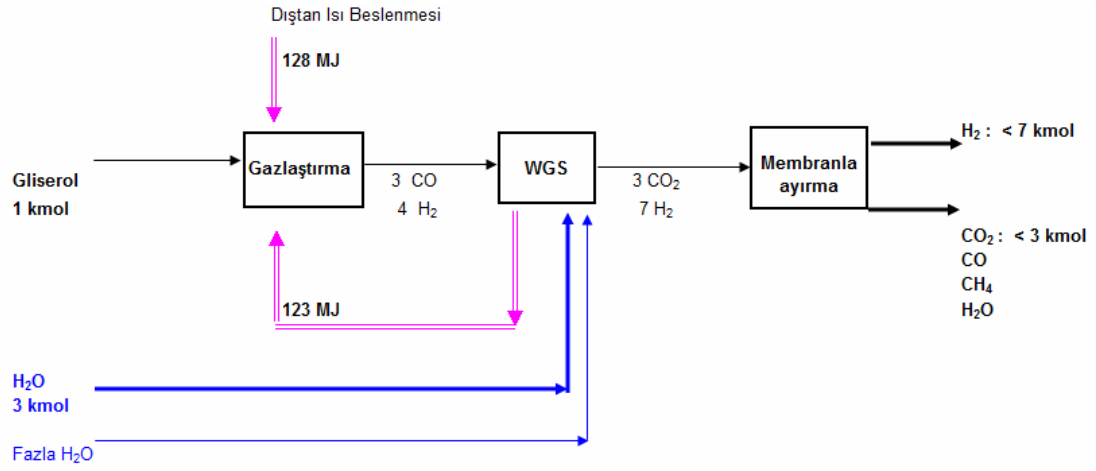


Şekil 4.4. Membran reaktörde ototermal buhar reforming akım şeması

4.1.5. Gazlaştırma

Gazlaştırma, gliserolün yüksek sıcaklıktaki parçalanma reaksiyonudur (Eş. 4.3). Gazlaştırma için 25°C'deki reaksiyon entalpisi 251 MJ/kmol'dür. Gazlaştırma sonucunda reaksiyona göre (Eş. 4.3) oluşan CO, su-gazı dönüşüm reaksiyonu (WGS) ile CO₂ ve H₂'e dönüştürülmektedir (Eş. 4.4) ve bunun için gazlaştırmaya göre daha düşük sıcaklıkta gerçekleşen ikinci bir reaktör sistemine daha ihtiyaç duyulmaktadır. WGS reaksiyonunun 25°C'deki reaksiyon entalpisi 41 MJ/kmol'dür. Bu iki reaksiyona göre toplam reaksiyon entalpisi 128 MJ/kmol'dür. WGS reaksiyon aşamasından sonra hidrojen, üretilen diğer gazlardan hidrojen gazını yüksek saflıkta ayırabilecek membran reaktörde ayrılabilir.

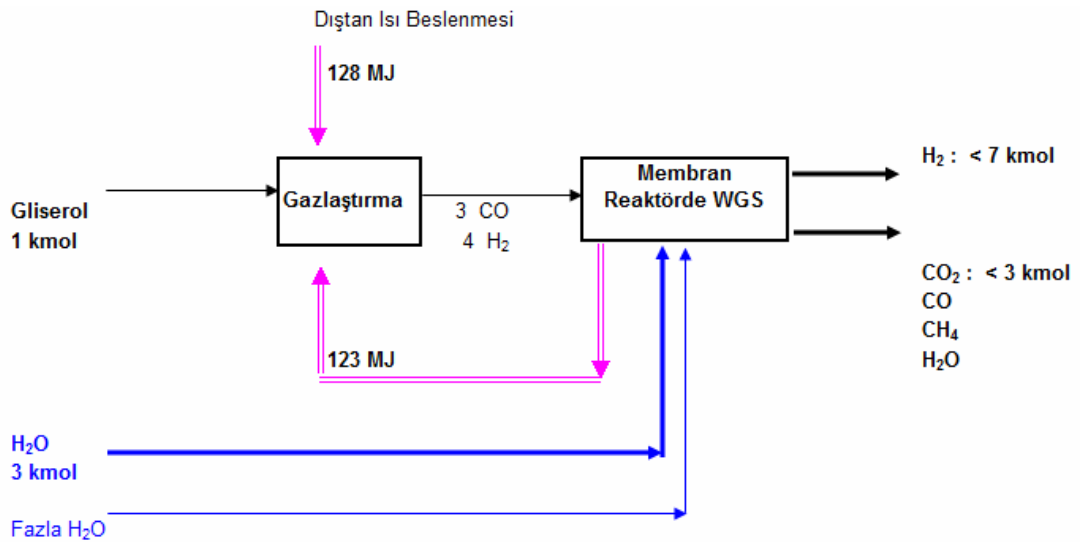




Şekil 4.5. Gazlaştırma akım şeması

4.1.6. WGS reaksiyonu membran reaktörde gerçekleşen gazlaştırma

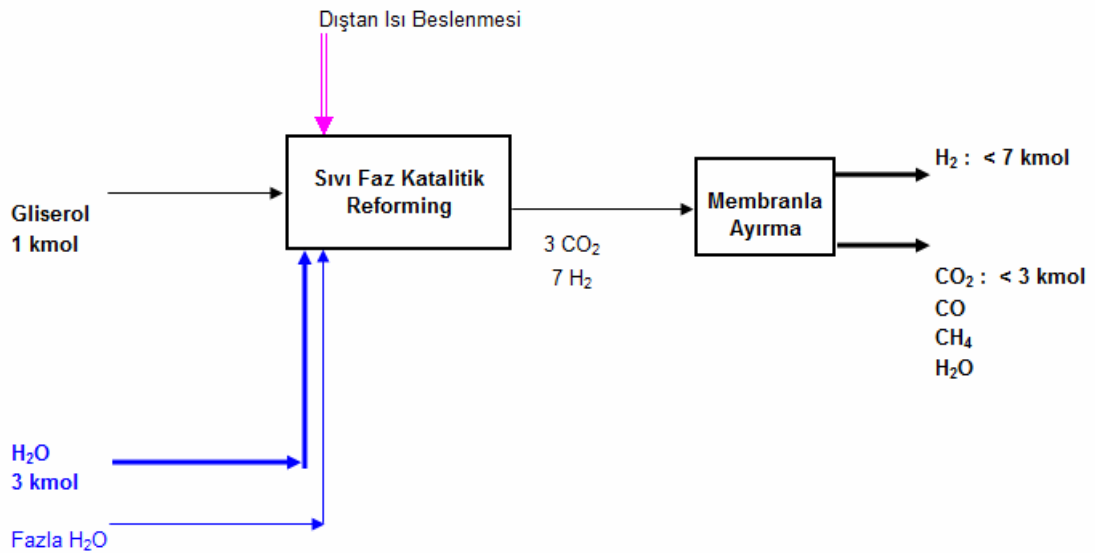
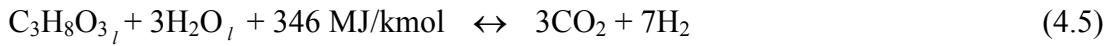
Gazlaştırma reaksiyonu (Eş. 4.3) yüksek sıcaklıkta gerçekleştirildikten sonra, su gazı dönüşüm reaksiyonu (Eş. 4.4) ve hidrojenin diğer gazlardan ayrılması membran reaktörde gerçekleştirilmektedir.



Şekil 4.6. WGS reaksiyonu membran reaktörde gerçekleşen gazlaştırma akım şeması

4.1.7. Sıvı faz katalitik reforming

Sıvı faz katalitik reforming (Eş. 4.5), buhar reforming (Eş. 4.1) ile aynı reaksiyondur; tek farkı giren reaktiflerin sıvı fazda olmasıdır. Sıvı faz katalitik reforming 250°C civarında gerçekleşen bir proses olup diğer yöntemlere göre daha düşük sıcaklıklarda ve daha yüksek basınçlarda gerçekleşmektedir. Hidrojenin saflaştırılması, hidrojen gazını yüksek saflıkta ayırabilecek membran reaktör kullanılarak gerçekleştirilebilir.



Şekil 4.7. Sıvı faz katalitik reforming (APR) akım şeması

Literatürdeki çalışmalar buhar reforming ve APR üzerine yoğunlaşmıştır. Buhar reforming, 800°C’de gerçekleştiği için dışarıdan verilmesi gerekli enerji miktarı $4,25 \times 10^5$ kJ/kmol gliserol’dür. Örnek hesaplama EK-1’de verilmiştir. Sıvı faz katalitik reforming ise 250°C’de gerçekleştiği için gerekli enerji $9,87 \times 10^4$ kJ/kmol gliserol’dür ve buhar reforminge göre 4,3 kat daha azdır. Buhar reforming, ototermal buhar reforming ve gazlaştırma reaksiyonları yüksek sıcaklıkta gerçekleştiği için reaksiyon sonunda açığa çıkacak olan CO’yı, CO₂’e dönüştürmek için ikinci bir

reaktör sistemine daha ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi nedeniyle diğer yöntemlere göre daha az enerjiye ihtiyaç duyan ve reaksiyon sonunda açığa CO çıkmadığı için ikinci bir reaktör sistemine ihtiyaç duyulmayan sıvı faz katalitik reforming yöntemi tercih edilmiştir. Sıvı faz katalitik reforming yöntemini diğer yöntemlere göre tek dezavantajı yüksek basınçta gerçekleşiyor olmasıdır. Fakat üretilen H₂'yi diğer gazlardan ayırmak için gerekli olan adsorpsiyon, membranla ayırma gibi tekniklerde bu basınca gerek duyulduğundan APR yönteminin dezavantajı ortadan kalkmaktadır.

4.2. Deneysel Yöntem

4.2.1. Kullanılan malzemeler

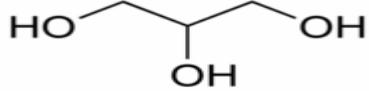
Gliserinden sıvı faz katalitik reforming yöntemi ile hidrojen üretiminde, gliserol ve su katalizör ortamında reaksiyona girerek hidrojen üretilmiştir.

Gliserin

Kullanılan gliserol % 99 saflıktadır.

Gliserolun fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Gliserolun fiziksel özellikleri [27]

Kimyasal Yapısı	
Kimyasal İsmi	1,2,3-Propantriol
Kimyasal Formül	C ₃ H ₈ O ₃
Moleküler Ağırlık	92,09 g/mol
Yoğunluk	1,261 g/cm ³
Erime Noktası	18 °C
Kaynama Noktası	290 °C

Katalizör

Deneylerde katalog numarası 232114 olan Aldrich marka kütlege %1'lik 3,2 mm'lik pelet halindeki Pt/Al₂O₃ katalizörü kullanılmıştır.

4.2.2. Deneysel sistemler

Yapılan çalışmalar iki farklı sistemde gerçekleştirilmiştir.

1. Otoklavda (kesikli) yapılan deneyler
2. Sürekli sistemde gerçekleştirilen deneyler

Otoklav

Parr Instrument marka 4590 model olan otoklav sistemi, iki kısımdan oluşmaktadır.

1. Reaktör: 100 mL hacme sahip, kesikli bir reaktördür.
2. Kontrol Paneli: Sıcaklık, basınç ve karıştırıcı hız göstergelerinin bulunduğu kısımdır.

Otoklav sisteminde, 300 °C'ye ve 2000 psi'a kadar çalışlabilmektedir. Otoklav sistemi Resim 4.1'deki gibidir.



Resim 4.1. Otoklav deney sistemi

Sürekli Sistem

Sürekli sistem, 4 kısımdan oluşmaktadır.

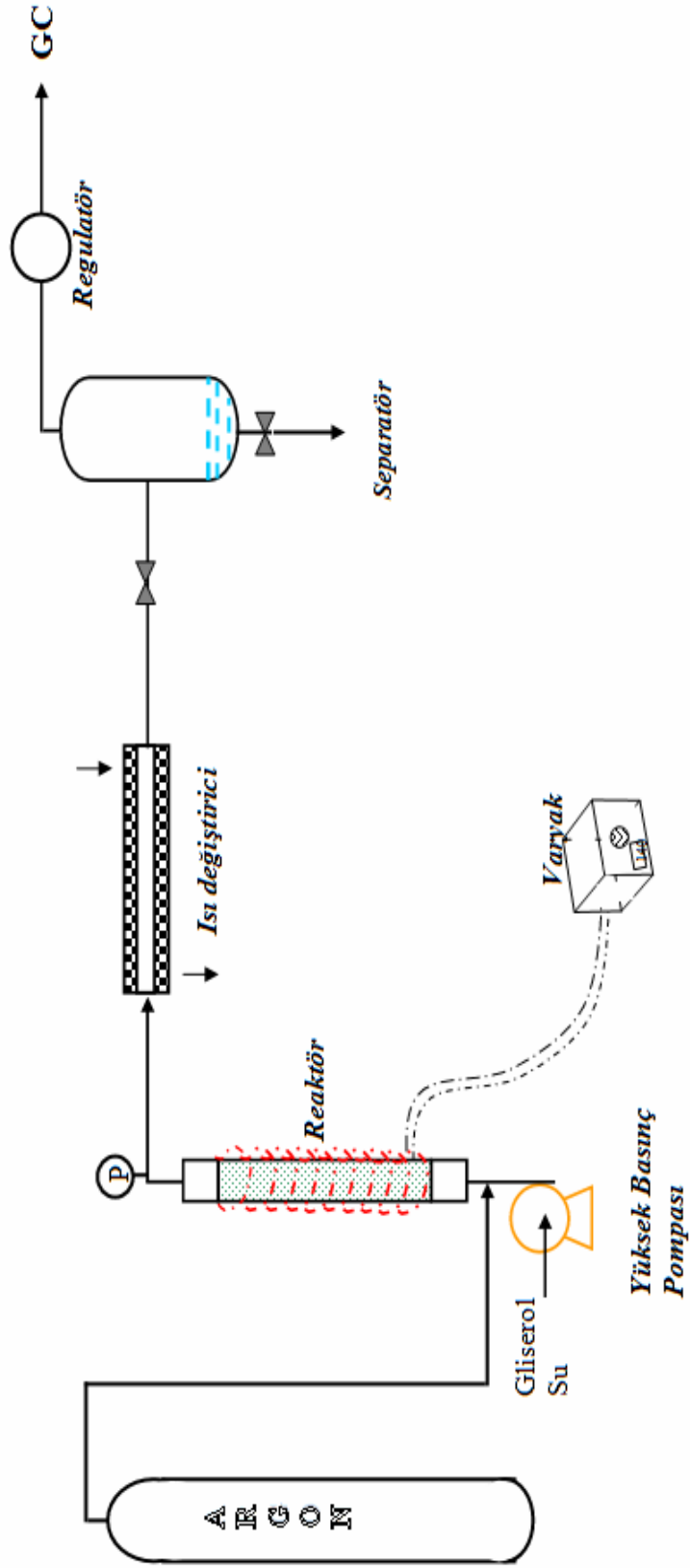
1. Pompa: Deneylerde katolog numarası 74930-05 olan Cole-Parmer marka, 2500 psi'a kadar çıkabilen, akış hızı 0,1- 10 mL/dak arasında ayarlanabilen yüksek basınç pompası kullanılmıştır.

2. Reaktör: 29 cm uzunluğunda, 2,5 cm genişliğinde borusal ve paslanmaz çelikten yapılmış bir reaktördür. Reaktörün içine kütlece %1'lik Pt/Al_2O_3 katalizörlerin konulduğu kafes yapılmıştır. Reaktörde istenilen sıcaklıklara ısıtma bandı kullanılarak ulaşılmıştır. Sıcaklık kontrolü ise ısıtma bandını besleyen varyaya dijital bir termostat bağlanarak sağlanmıştır. Termostat reaktörün dış sıcaklığını okuduğu için reaktörün içindeki sıcaklık, reaktörün dış sıcaklığına göre kalibre edilerek bulunmuştur. Bu değerler EK-2'de verilmiştir.

3. Isı değiştirici: Uzunluęu 36 cm, dış çapı 4,5 cm, iç çapı 2,5 cm'dir. İ tarafından üretilen sıcak gaz geçerken, dış tarafından soğutmak için su geçirilmiştir.

4. Separatör: Uzunluęu 30 cm ve çapı 6 cm'dir.

Sürekli sistem deney sistemi şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 8. Sürekli sistem deney sistemi

4.2.3. Deneysel çalışmalar

Otoklav sisteminde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar

Gliserol, su ve 2 g kütlece %1’lik Pt/Al₂O₃ katalizör otoklavın reaktör bölümüne kondu ve reaktör kapatıldı. Reaktörün içindeki gazları temizlemek amacıyla sistemden argon gazı geçirildi. Kontrol panelinden çalışma sıcaklığı ve karıştırıcının hızı ayarlandı. Basınç ise gliserolden üretilen gaz ürünlerden sağlanmıştır. Reaktör ayarlanan sıcaklığa geldikten sonra 1,5 saat beklendi. Deney süresi sonunda, sistem kapatıldı ve soğumaya bırakıldı. Sıcaklık 50°C’nin altına düştüğü zaman, üretilen gaz karışımı, gaz toplama kabına alınarak gaz kromotoğrafi cihazında analizi yapıldı.

Sürekli sistemde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar

Gliserol ve su karışımı istenilen konsantrasyonda hazırlandı. Hazırlanan çözelti yüksek basınç pompası ile sisteme gönderildi. Sisteme çalışma basıncı olan 30 bar, argon gazı ile verildi ve sonra sistem ısıtılmaya başlandı. 30 bar’da çalışma sıcaklığı olan 230°C’ye geldikten sonra sistemin dengeye gelmesi için 3 saat beklendi. Üretilen gaz, reaktörden sonra ısı değiştiriciden geçirilerek, yoğunlaşabilecek gazların sıvı fazda kalması sağlandı. Sıvı faz ile gaz fazını ayırmak için ısı değiştiriciden sonra separatör kullanıldı. Separatörden sonra gazın akış hızı sabun akış ölçerle bulunduktan sonra toplama kabına alınan gaz örneği, GC’de analizi yapılarak gaz bileşimi bulundu.

4.2.4. Deney parametreleri

Otoklav sisteminde aşağıdaki deneyler yapılmıştır.

Gliserol konsantrasyonu ve katalizör miktarı sabit tutularak farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır.

Gliserol konsantrasyonu: Kütlece %80 (gliserol: 7 mL, su: 2 mL)

Katalizör: 2 g kütlece %1'lik Pt/Al₂O₃

Sıcaklıklar: 160 °C, 180 °C ,200 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C, 280 °C

Sürekli sistemde aşağıdaki deneyler yapılmıştır.

Sıcaklık ve katalizör miktarı sabit tutularak, farklı besleme akış hızlarında ve farklı besleme konsantrasyonlarında deneyler tekrarlanmıştır.

Katalizör: 6,8 g %1'lik Pt/Al₂O₃

P=30 bar

T=230 °C

Besleme akış hızı: 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 mL/dak

Besleme konsantrasyonu: Kütlece %5, %25, %45, %65, %85 gliserol

4.2.5. Gaz analizi

Reaksiyon sonunda elde edilen gaz ürünlerin analizi gaz kromatografisi (GC) cihazında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşabilecek ürünler H₂, CO₂, CO, CH₄ ve diğer hidrokarbonlardır. Tüm bu ürünleri analiz edebilmek için iki farklı dedektöre sahip iki tane gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır.

Alev iyonlaşma dedektörlü (FID) gaz kromatografi cihazı

FID dedektör türünde kolondan çıkan gazların H₂-O₂ karışımı ile yakılması ve iyonlaşması esasına dayandığı için oluşabilecek tüm hidrokarbonların analizi, bu cihazda yapılmıştır [28]. FID dedektörlü GC, SRI marka 8610C modeldir.

FID çalışma programı:

Kolon: 6'x1/8" Haysep-D

Taşıyıcı gaz: Azot

Dedektör sıcaklığı: 350 °C

Çizelge 4.2. FID dedektörlü GC'nin sıcaklık programı

Başlangıç sıcaklığı	Sabit kalma süresi	Sıcaklık artış	Son sıcaklık
50	2	10	190
190	19	40	270
270	1	0	0

Isıl iletkenlik dedektörlü (TCD) gaz kromatografi cihazı

H₂ ve CO₂ gibi bileşiklerin analizi FID dedektörlü GC'de yapılamadığı için ısı iletkenlik dedektöre sahip ikinci bir gaz kromatografi cihazı daha kullanılmıştır. Bu cihazda ise H₂, CO₂, CO ve CH₄'ün analizi yapılmıştır. TCD dedektörlü GC, SRI marka 310C modeldir.

TCD çalışma programı:

Kolon: 6'x1/8" Silika Jel

Taşıyıcı gaz: Argon

Dedektör sıcaklığı: 150 °C

Çizelge 4.3. TCD dedektörlü GC'nin sıcaklık programı

Başlangıç sıcaklığı	Sabit kalma süresi	Sıcaklık artış	Son sıcaklık
50	3,2	60	80
80	8	60	120
120	4,5	60	200
200	8	60	240
240	8	0	0

4.2.6. GC kalibrasyonu

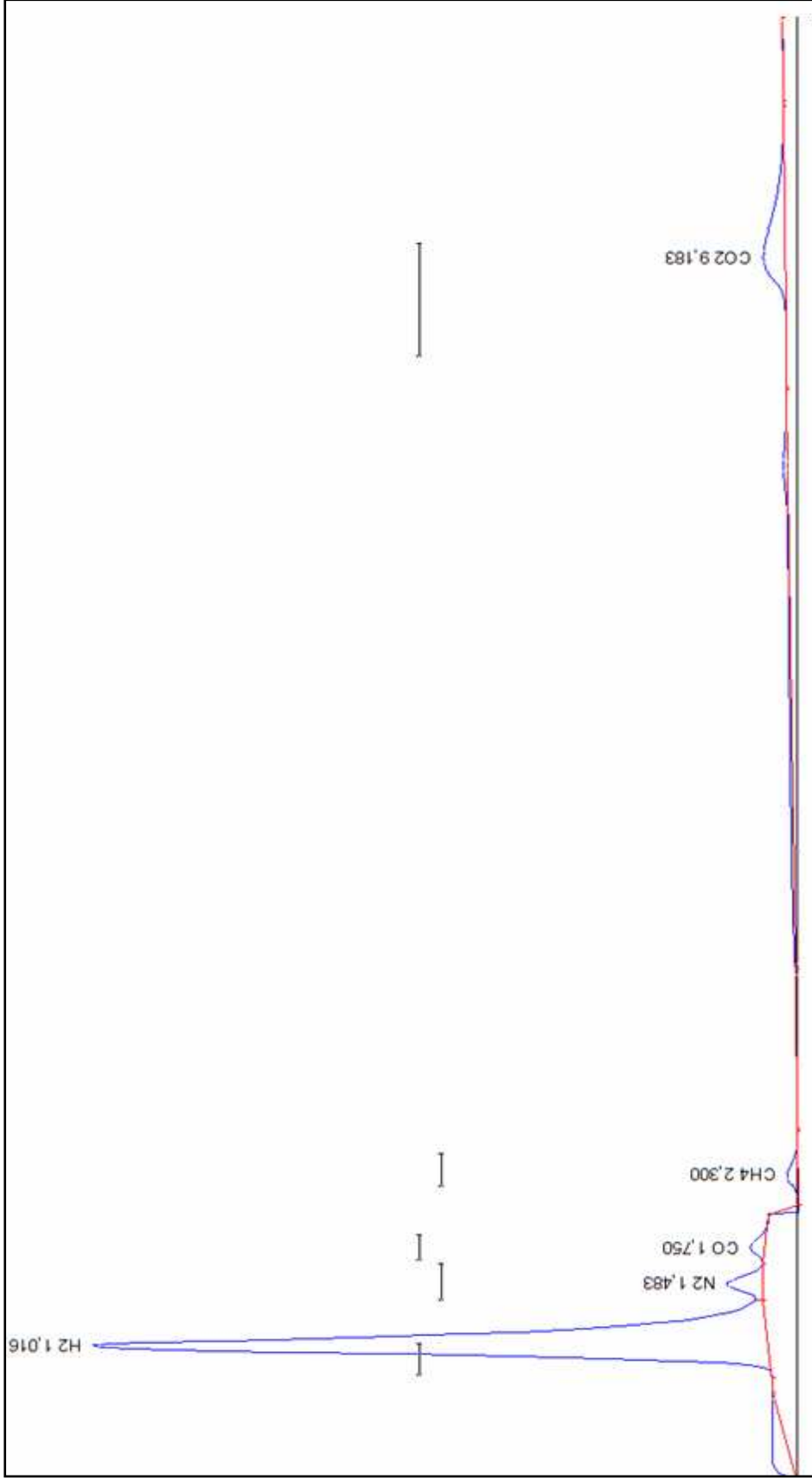
FID ve TCD dedektörlü GC'lerin kalibrasyonları farklı yapılmıştır.

TCD dedektöre sahip GC'nin kalibrasyonu

CO₂, CO, H₂ ve CH₄ gazları için aşağıdaki işlemler yapıldı.

%99 saflıktaki gaz tüpünden alınan 1 mL gaz cihaza enjekte edilerek o gaza ait alıkonma süresi ve çıkan pikin alanı GC'den okundu ve bu işlem beş kere tekrarlandı. Bu sonuçların ortalaması alınarak, 1 mL'ye karşılık gelen pik alanının değeri ve gazın alıkonma süresi bulunmuş oldu.

TCD dedektörlü GC'de gazların alıkonma süreleri Şekil 4.9'daki gibidir.

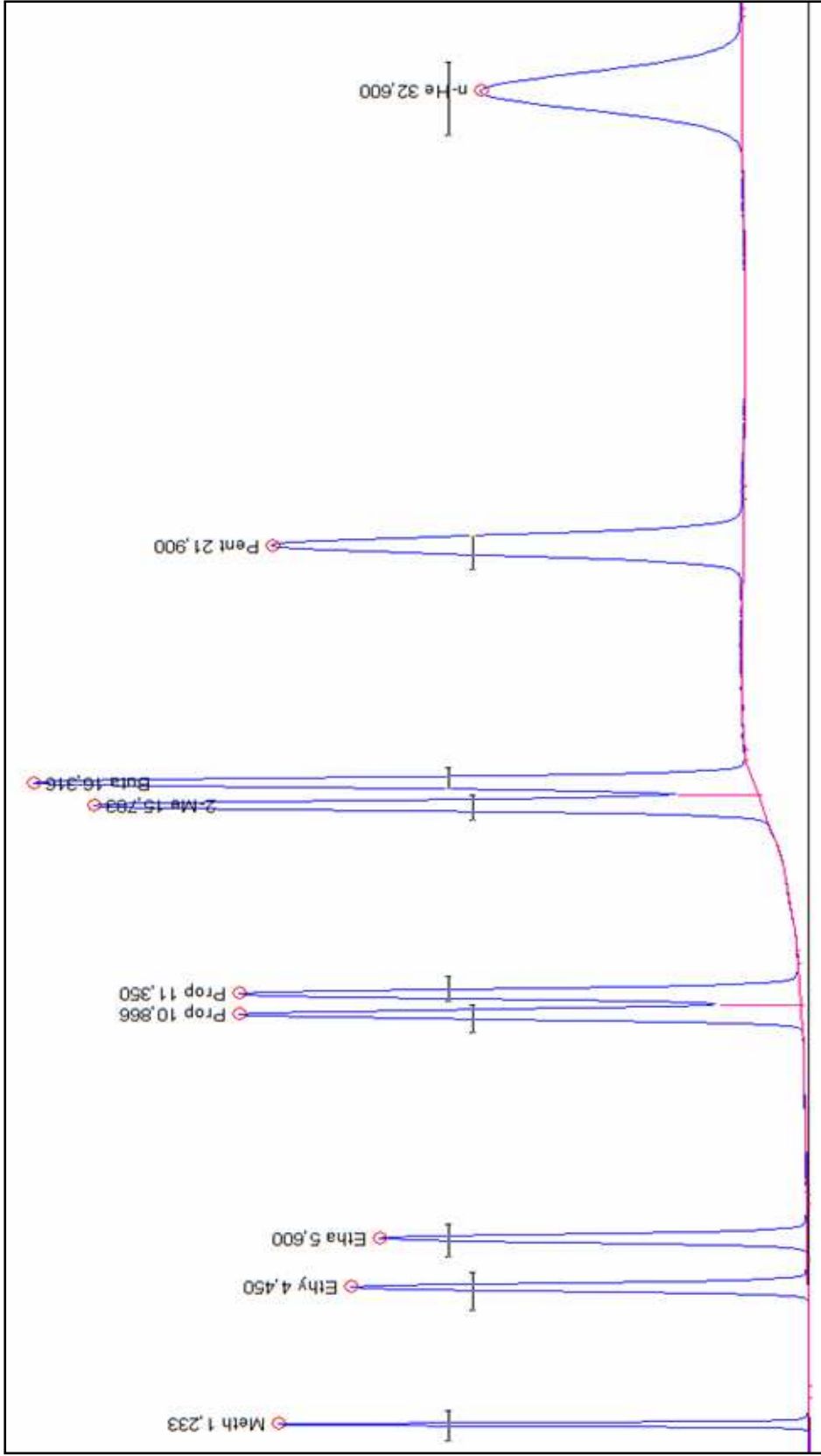


Şekil 4. 9. TCD dedektörlü GC’de gazların alıkonma süreleri

FID dedektöre sahip GC'nin kalibrasyonu

% 0,1 metan, % 0,1 etilen, % 0,1 etan, % 0,1 propen, % 0,1 propan, % 0,1 2-metil propen, % 0,1 bütan, % 0,1 pentan, % 0,1 n-hekzan ve %99,1 azot içeren tüpten 1 mL alınarak GC cihazına enjekte edildi. Sırasıyla alıkonma süreleri ve her bir gazın pik alanı bulundu.

Alıkonma süreleri Şekil 4.10'daki gibidir.



Şekil 4. 10. FID dedektörlü GC'de gazların alıkonma süreleri

Sonuçların birleştirilmesi

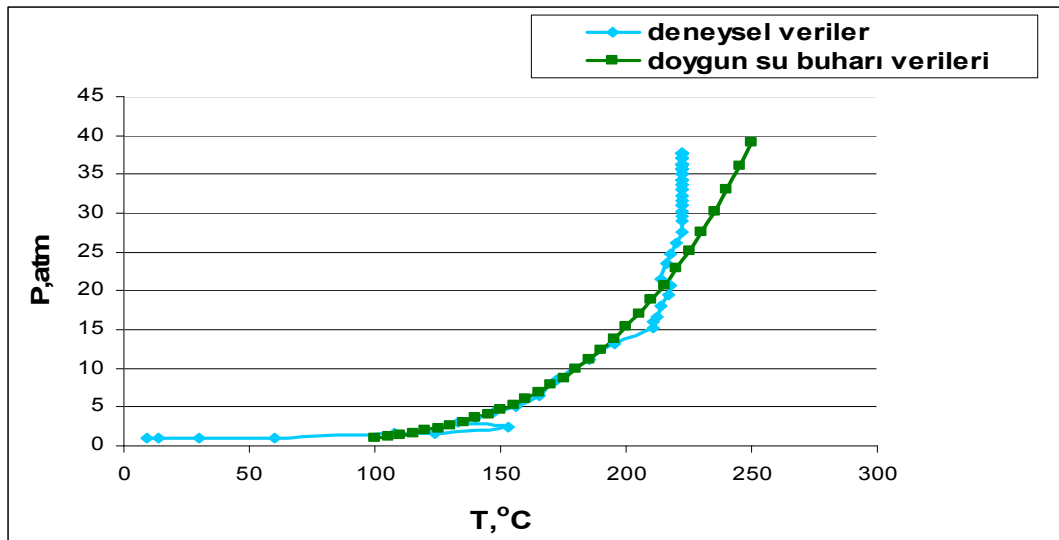
Her iki dedektörlü GC’de ortak olarak çıkan CH₄ baz alınarak sonuçlar birleştirilmiştir. Tüm gaz analiz sonuçları kuru bazda verilmiştir. Örnek hesaplama EK-3’de gösterilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Gliserolden APR yöntemi ile hidrojen üretimi üzerine yapılan çalışmalarda otoklav reaktöründe hidrojen üretimi üzerine sıcaklığın etkisi, sürekli sistemde yapılan deneylerde ise, hidrojen üretimi üzerine konsantrasyon ve besleme akış hızının etkisi araştırılmıştır.

5.1. Sıcaklığın Etkisi

Hidrojen üretimi üzerine sıcaklığın etkisi otoklav sisteminde incelenmiştir. Otoklav sisteminde yapılan deneylerdeki amaç Pt/Al_2O_3 katalizörün APR için etkin olup olmadığını, gliserinden hidrojen üretilip üretilmediğini ve hangi sıcaklığın APR için daha uygun olduğuna karar vermek üzere ön deneylerin gerçekleştirildiği bir sistemdir. Bu sistemde yapılan deneylerde sistem başlangıçta istenilen sıcaklığa ayarlanmış fakat sistemin kesikli olması nedeniyle reaksiyon süresince elde edilen gaz ürünler, basıncın artmasına neden olduğu için sisteme başlangıçta basınç uygulanmamıştır. Otoklav sisteminde çalışılan sıcaklıkta doymuş su buharı tablosuna göre sistemde olması gereken basınç oluşan ürünlerden sağlanmıştır (Bkz. Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Otoklav reaktöründe basıncın sıcaklıkla değişimi (*set noktası: 220 °C*)

Otoklavda 140 °C de yapılan deneylerde hiçbir gaz ürün elde edilememiştir. Bu nedenle otoklavda 160 °C-280 °C arasındaki sıcaklıklarda çalışılmıştır. 280 °C'nin

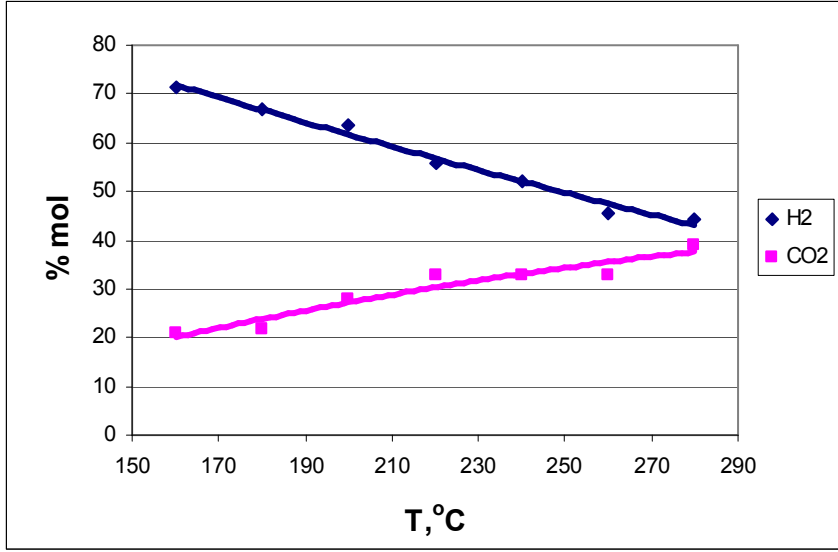
üzerindeki sıcaklıklar ise gliserolün bozunma reaksiyonları arttırdığı için denenmemiştir [6].

Otoklav hacminin sabit olması nedeni ile basınçtaki değişiklik üretilen gaz miktarı ile orantılıdır. Reaksiyona giren reaktiflerin sadece APR reaksiyonuna (Eş. 4.5) göre ürünlere dönüştüğü kabul edilirse, bu reaksiyona göre oluşabilecek maksimum ürün miktarı ve buna karşılık gelen basınç değeri teorik olarak hesaplanabilir. Deneysel olarak ulaşılan basınç değeri, bu teorik basınç değeri ile oranlanarak dönüşüm değerleri hesaplanabilir. Örnek toplam dönüşüm hesabı EK-4'te verilmiştir. Bu hesap, tamamen sıcaklık değişimi ile dönüşüm hakkında kabaca bir fikir elde edebilmek için yapılmıştır. Çizelge 5.1'de basınç verilerine göre hesaplanmış toplam dönüşümlere göre sıcaklık arttıkça, toplam dönüşümün de arttığı görülmektedir.

Çizelge 5.1. Sıcaklığın toplam dönüşüm üzerine etkisi

Sıcaklık, °C	140	160	180	200	220	240	260	280
Ulaşılan maksimum basınç, psi	0	60	120	290	540	640	810	1100
atm	0	4	8	20	37	44	55	75
DÖNÜŞÜM %	0	3	6	13	23	26	32	43

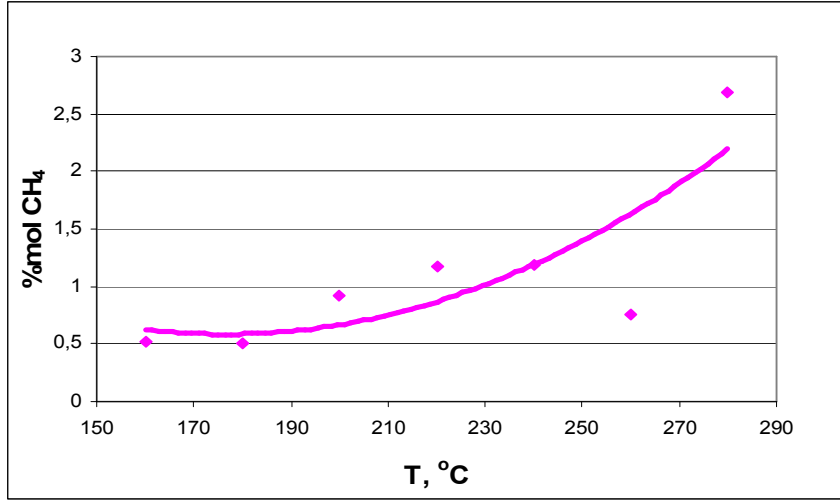
Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerin, gaz kromatografi sonuçları ise aşağıdaki şekilde sunulmuştur. GC analiz sonuçları EK 5-11'de verilmiştir.



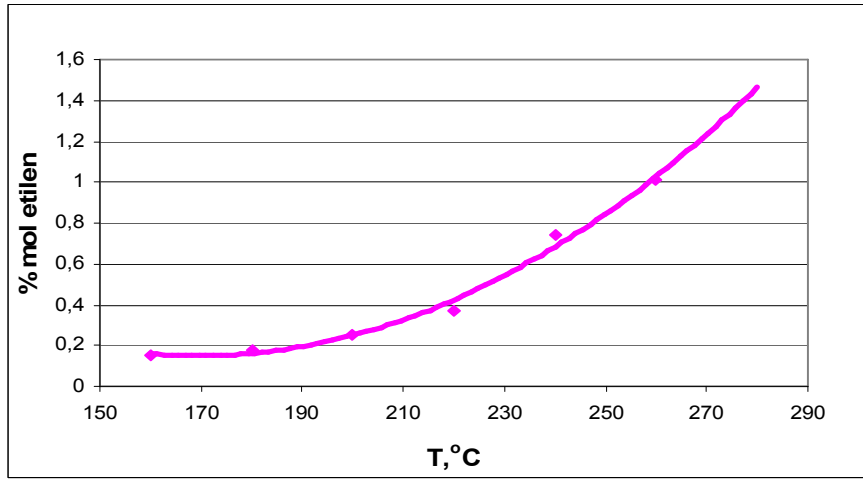
Şekil 5.2. H₂ ve CO₂ gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık arttıkça, ürünlerdeki hidrojen içeriği azalmış, gliserolün bozunma reaksiyonunun artmasıyla da CO₂ miktarı artmıştır. Bu bozunma reaksiyon mekanizması kullanılan katalizöre bağlıdır ve tam olarak bilinmesi de mümkün değildir. Ancak yapılan gaz analizleri sonucunda çıkan hafif hidrokarbonlar bozunma reaksiyonunun kısmen de olsa gerçekleştiğini göstermektedir.

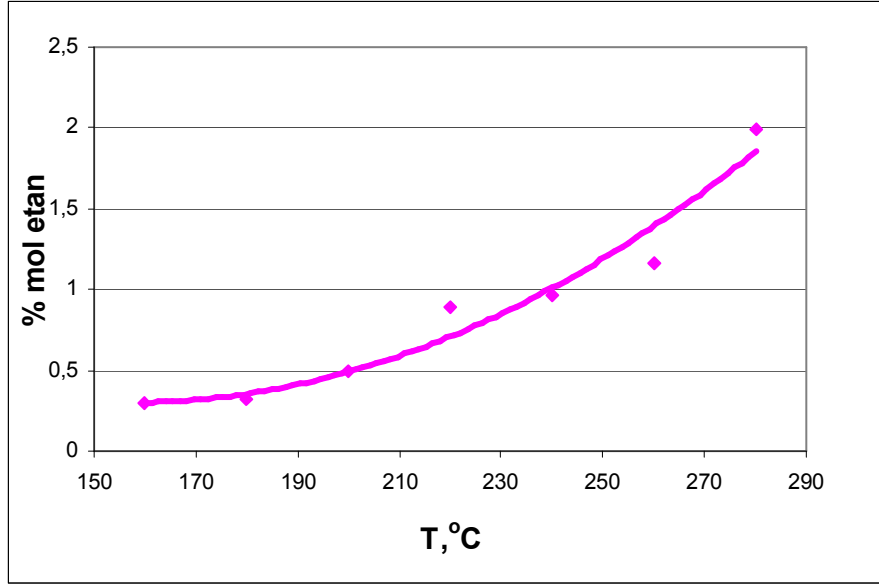
Şekil 5.3-5.10'dan görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile diğer tüm hidrokarbonların konsantrasyonlarında artış meydana gelmiştir. Özellikle de 230°C'den sonra hızlı bir şekilde artış meydana gelmiştir.



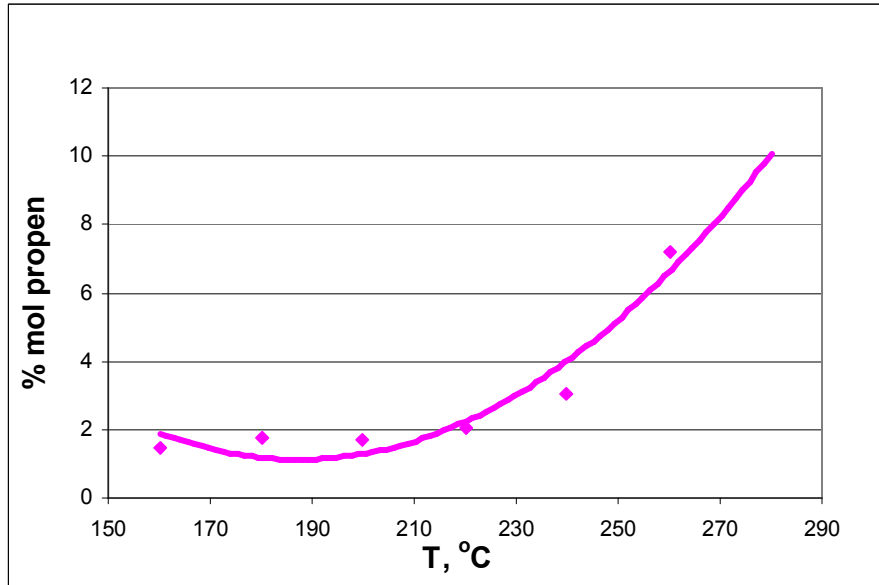
Şekil 5.3. Metan gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi



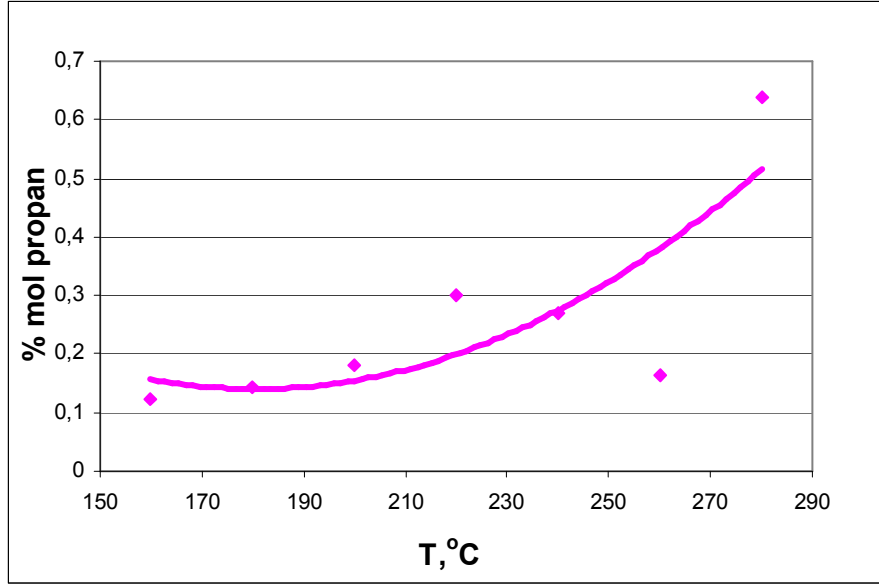
Şekil 5.4. Etilen gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi



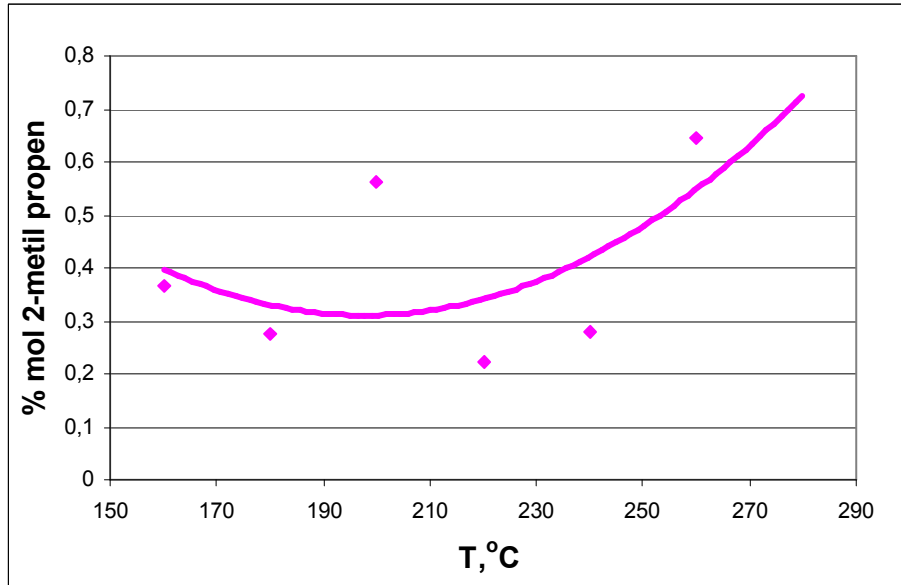
Şekil 5.5. Etan gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi



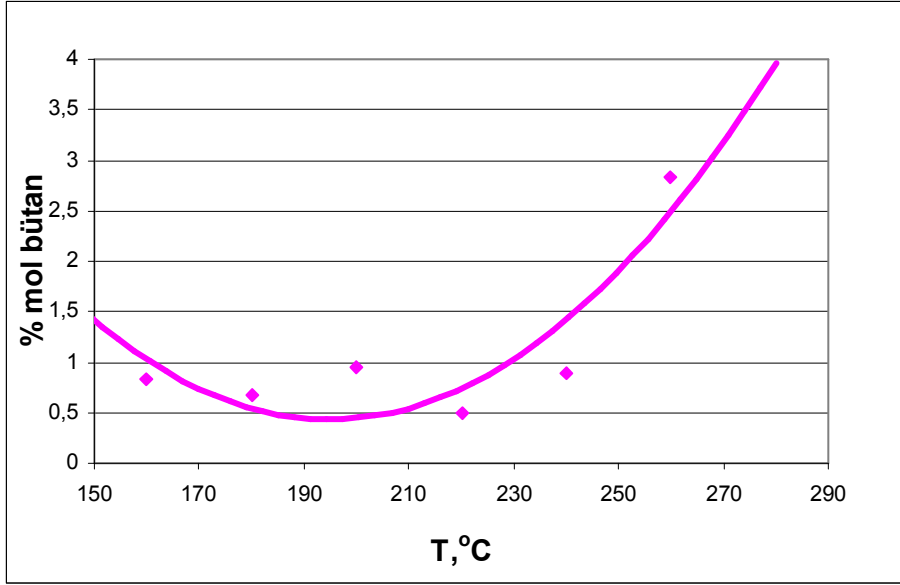
Şekil 5.6. Propen gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi



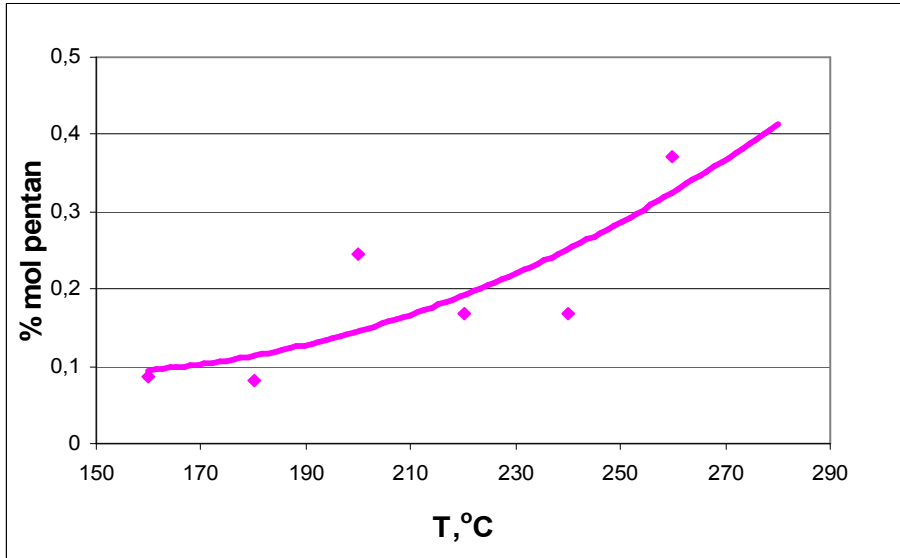
Şekil 5.7. Propan gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 5.8. 2-metil propen gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi



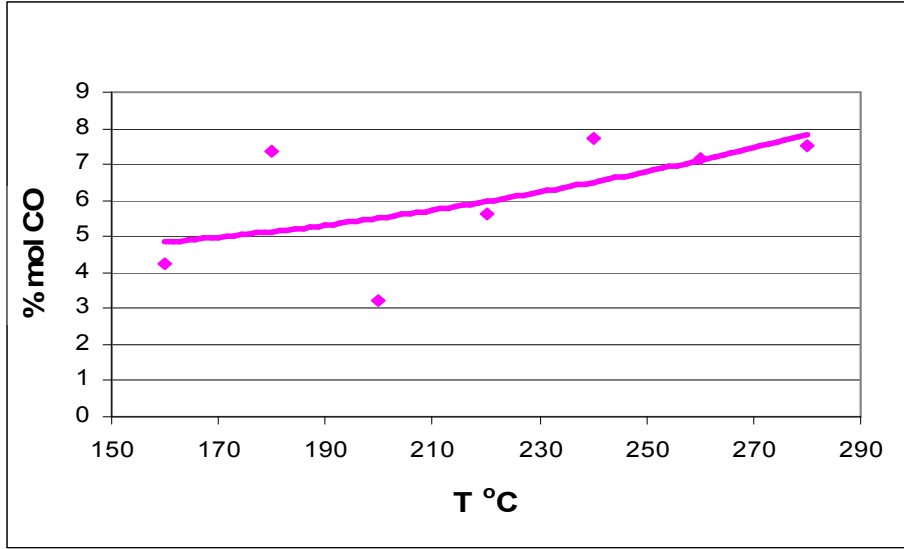
Şekil 5.9. Bütan gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 5.10. Pentan gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi

Otoklavda yapılan tüm sıcaklık deneylerinde CO gazının ürünler arasında bulunduğu görülmüştür (Şekil 5.11). Literatürde yapılan çalışmalarda APR için CO ppm seviyesindedir [25]. Bunun nedeni, otoklavda set noktası olan sıcaklık değerine ulaşılmadan önce bazı sıcaklık değerlerinde doymuş su buharı verilerine göre

basıncın olması gereken değerin altında (Bkz. Şekil 5.1) kalması nedeniyle suyun buhar fazına geçmesi olarak düşünülmektedir.



Şekil 5.11. CO gaz içeriğinin sıcaklıkla değişimi

Otoklav deneylerinde, Pt/Al₂O₃ katalizörün etkin olduğu ve gliserolden hidrojen üretilbildiği görülmüştür. Yapılan deneyler sonucunda ise uygun sıcaklığa aşağıdaki bulgular ışığında karar verilmiştir.

- 230 °C'nin üzerinde hidrokarbonlar hızlı bir şekilde artmaktadır.
- 230 °C'nin üzerinde gliserolün bozunma reaksiyonu esnasında zehirli gazlar ortaya çıkabilmektedir [6].
- 230 °C'nin altında ise dönüşüm düşüktür.

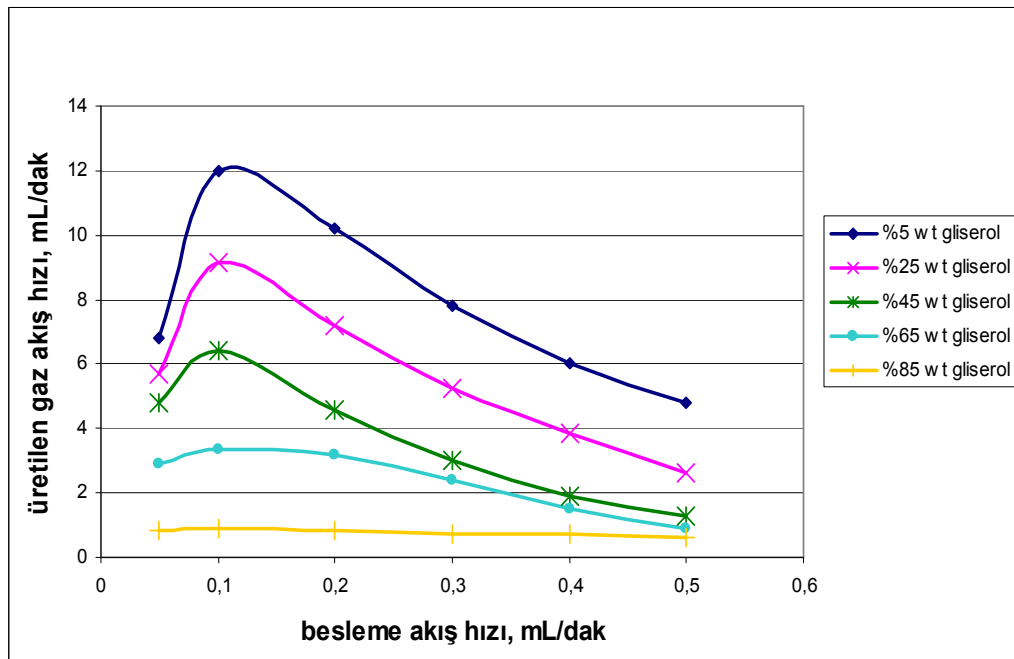
Bu faktörlere göre APR için en uygun sıcaklık 230 °C olarak belirlenmiştir.

5.2. Besleme Akış Hızı ve Besleme Konsantrasyonunun Etkisi

Endüstriyel sistemlere örnek olması amacıyla sürekli rejimde çalışan pilot ölçekli bir sistem kurulmuş ve deneyler gerçekleştirilmiştir. Uygun olan sıcaklığa otoklav

reaktöründe yapılan deneyler sonucunda 230 °C olarak karar verildikten sonra, hidrojen üretimine besleme akış hızının ve besleme konsantrasyonunun etkisi sürekli sistemde incelenmiştir.

Sürekli sistemde, sulu gliserin fazının besleme hızı 0,01-0,5 mL/dak arasında değiştirilmiştir. Üretilen gazın hızı, besleme akış hızına göre ve besleme konsantrasyonuna göre Şekil 5.12’de ki gibi değişmiştir. Tüm gliserol konsantrasyonları için 0,1 mL/dak besleme akış hızında en yüksek gaz üretim hızı bulunmuştur. Bunun nedeni, besleme akış hızı arttıkça konvektif etkinin artmasıyla kütle transfer direncinin düşerek dönüşümün artması fakat belli bir noktadan sonra (0,1 mL/dak) reaksiyon kinetiğinin etkin hale gelmiş fakat alıkonma süresinin yeterli olmaması nedeniyle dönüşümün gerçekleşmemesi olarak düşünülmektedir. Gliserin konsantrasyonu azaldıkça, gaz üretim hızı artmıştır.



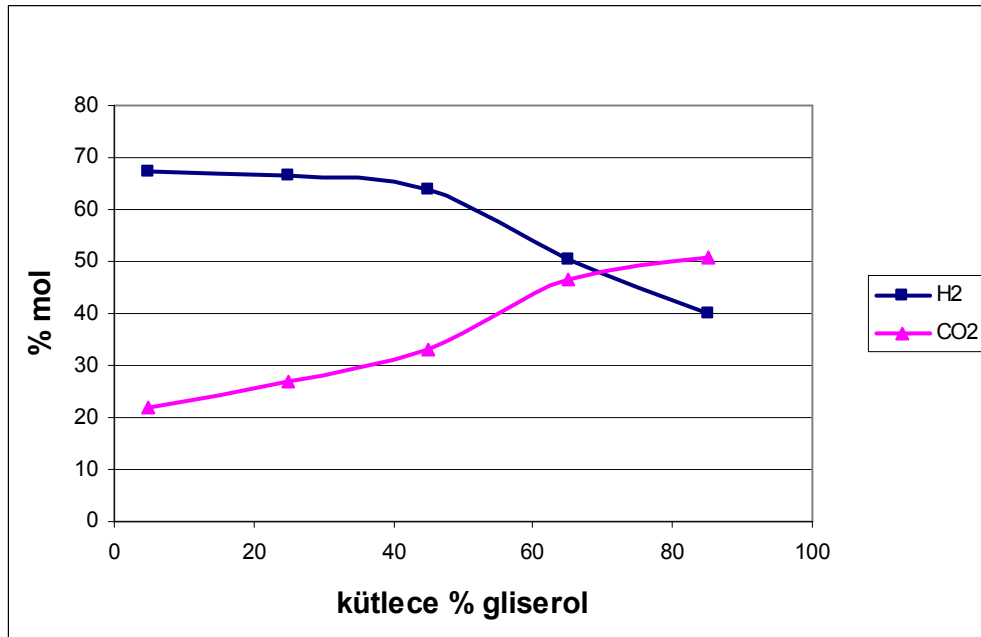
Şekil 5.12. Besleme akış hızı ve konsantrasyonunun gaz üretim hızına etkisi

Besleme akış hızı değiştirildiğinde ürün gaz bileşimi değişmemiştir (Bkz. Çizelge 5.2); fakat gliserol konsantrasyon değişimi gaz bileşimini de etkilemiştir. Şekil 5.13-5.20’den de görüldüğü gibi genel eğilim gliserol konsantrasyonu arttıkça, metan ve

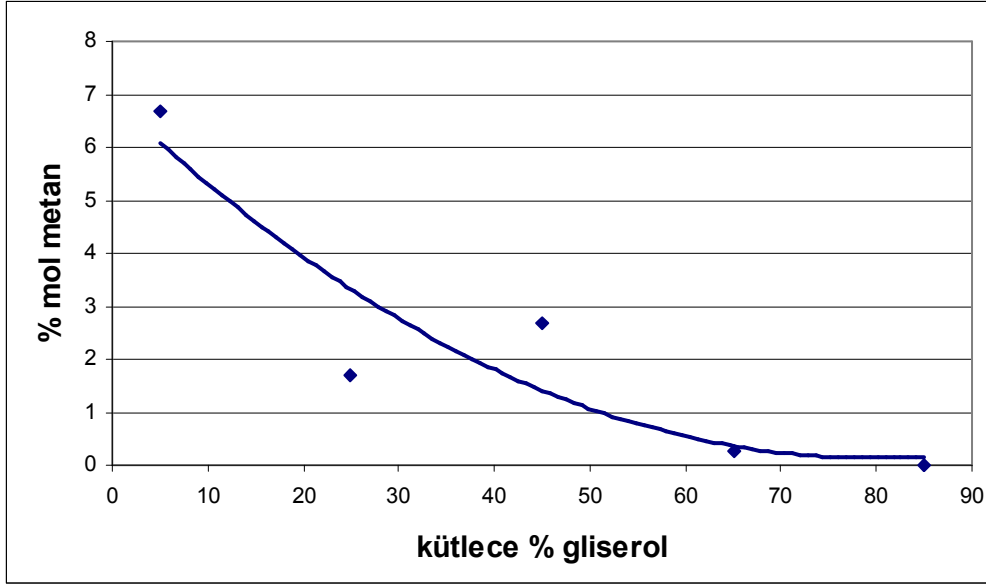
etan gibi düşük hidrokarbonlar azalırken yüksek hidrokarbonlar artmaktadır. GC analiz sonuçları EK 12-16'da verilmiştir.

Çizelge 5.2. 0,05 mL/dak ve 0,5 mL/dak akış hızı için TCD analiz sonuçları
(Gliserol konsantrasyonu: kütlece % 45)

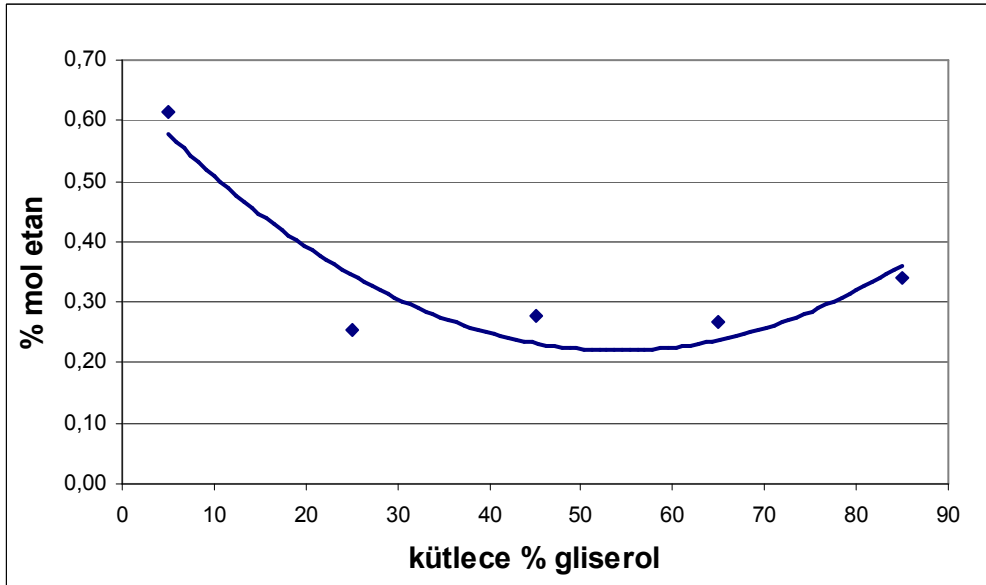
Akış hızı	0,05 mL/dak, % mol	0,5 mL/dak, % mol
H ₂	64,1189	62,8070
CO	0	0
CH ₄	2,7266	2,8593
CO ₂	33,154	34,3337



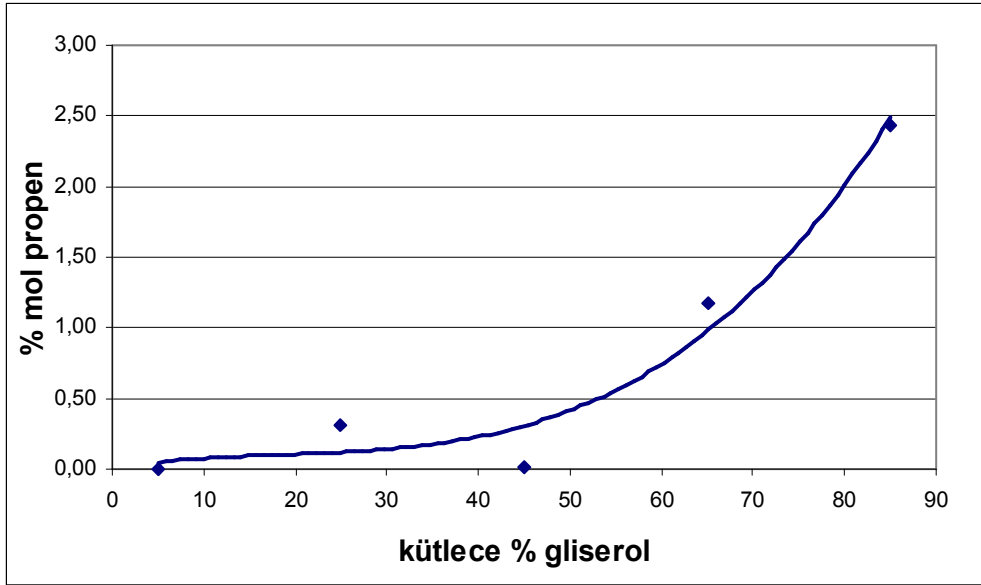
Şekil 5.13. H₂ ve CO₂ gaz içeriğinin besleme konsantrasyonu ile değişimi



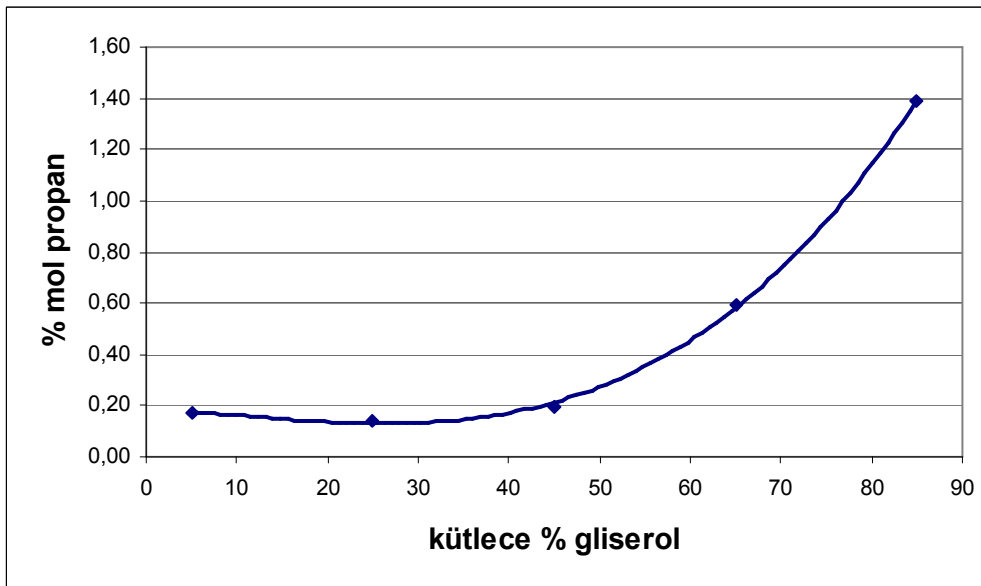
Şekil 5.14. Metan gaz içeriğinin besleme konsantrasyonu ile değişimi



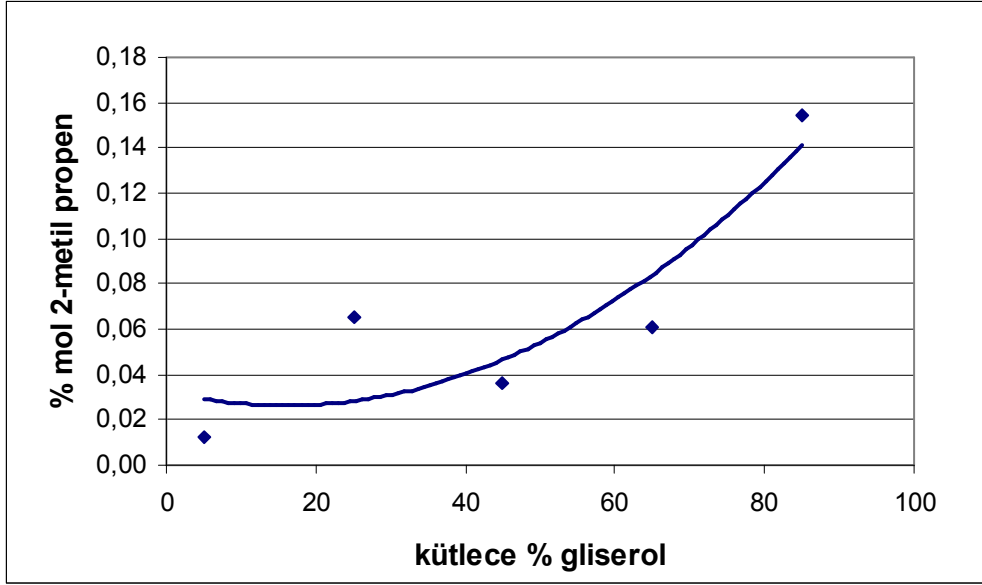
Şekil 5.15. Etan gaz içeriğinin besleme konsantrasyonu ile değişimi



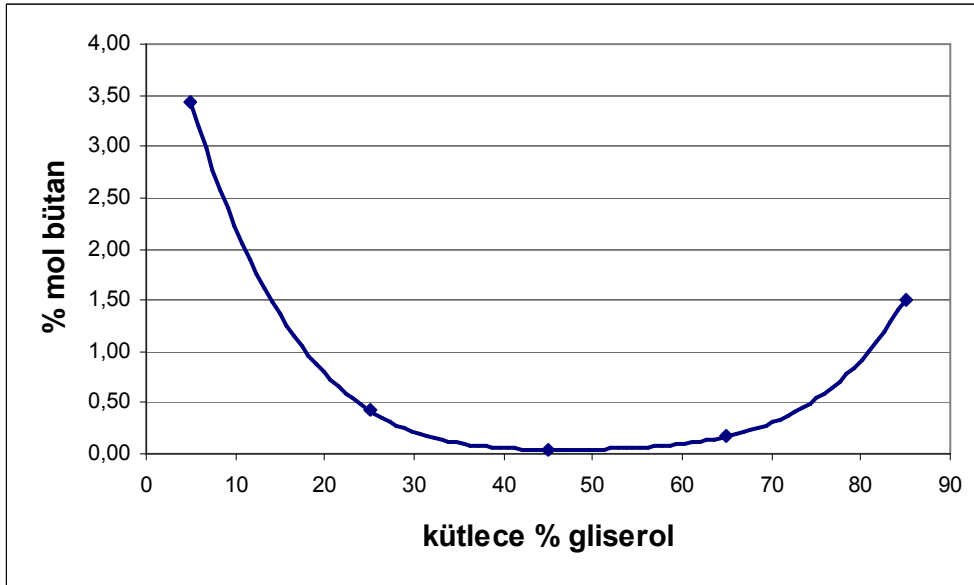
Şekil 5.16. Propen gaz içeriğinin besleme konsantrasyonu ile değişimi



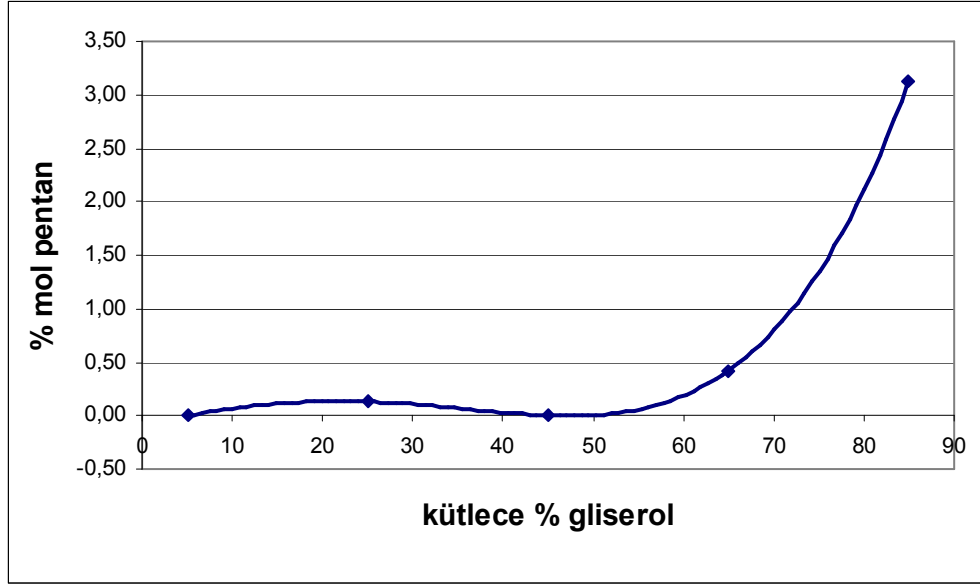
Şekil 5.17. Propan gaz içeriğinin besleme konsantrasyonu ile değişimi



Şekil 5.18. 2-metil propen gaz içeriğinin besleme konsantrasyonu ile değişimi



Şekil 5.19. Bütan gaz içeriğinin besleme konsantrasyonu ile değişimi



Şekil 5.20. Pentan gaz içeriğinin besleme konsantrasyonu ile değişimi

Sürekli sistemde yapılan deneylerde ise CO gaz içeriğine rastlanmamıştır.

5.3. Hidrojen Verimi

Bölüm 5.2’de deneysel gaz konsantrasyon verileri ve gaz çıkış hız değerleri kullanılarak her bir deneyde elde edilen hidrojen çıkış hızları hesaplanmıştır. Reaktöre beslenen gliserolün akış hızı da kullanılarak H_2 elde etme verimi belirlenmiştir. Bu hesaplamalarla ilgili sonuçlar Çizelge 5.3’de verilmiş, örnek hesaplama EK-17’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.3. Hidrojen verimi (%) sonuç tablosu

Besleme akış hızı mL/dak Besleme konsantrasyonu	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Kütlece %5'lik gliserol	98	87	37	19	11	7
Kütlece %25'lik gliserol	15,63	12,51	4,94	2,39	1,32	0,72
Kütlece %45'lik gliserol	6,97	4,66	1,66	0,73	0,35	0,18
Kütlece %65'lik gliserol	2,77	1,61	0,76	0,38	0,18	0,09
Kütlece %85'lik gliserol	0,60	0,32	0,15	0,09	0,06	0,04

Kütlece %5'lik gliserol çözeltisinin akış hızı 0,05 mL/dak olduğunda hidrojen verimi % 98, 0,1 mL/dak olduğunda ise % 87'dir. Fakat Şekil 5.12'de gaz üretim hızları 0,05 mL/dak için 6,8 mL/dak, 0,1 mL/dak için de 12 mL/dak'dır. Kütlece %5'lik çözeltide ürünlerdeki hidrojen yüzdesi tüm akış hızlarında % 67,17'dir. Bu değer dikkate alındığında hidrojen üretim hızları 0,05 mL/dak besleme akış hızı için 4,6 mL/dak, 0,1 mL/dak için 8 mL/dak'dır. 0,1 mL/dak akış hızında dönüşüm, 0,05 mL/dak göre daha düşük olmasına rağmen, hidrojen üretim hızı daha yüksek olduğu için optimum akış hızı olarak belirlenmiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Biyodizel yan ürünü olan gliserin, APR yöntemiyle hidrojen üretilerek etkin bir şekilde değerlendirilebilir. H_2 üretimi için Pt/Al_2O_3 katalizörünün etkin bir katalizör olduğu görülmüştür. APR için iki farklı sistem denenmiş kesikli sistemde oluşan ürünlerden kaynaklı basınç artışları olduğu için sürekli sistemin daha uygun olduğu görülmüştür.

Sürekli sistemde, APR sonucu gaz fazında CO içeriğine rastlanmamıştır. Otoklav sisteminde suyun kısa süreli de olsa buhar fazına geçmesi bile CO oluşumuna ve WGS reaksiyonu ile CO_2 'e dönüşme fırsatını elde edememesine neden olmaktadır.

Sıcaklık arttıkça, üretilen gaz içindeki hidrojen içeriği azalmakta, CO_2 ve hidrokarbonlar ise artmaktadır. Ayrıca sıcaklık arttıkça toplam dönüşüm artmaktadır.

Sürekli sistemde yapılan deney sonuçlarına göre hidrojen üretimi için % 98'lik bir verime ulaşılmıştır.

Optimum besleme akış hızı 0,1 mL/dak (0,0034 mm/s)'dan sonra gaz üretim hızı sürekli azalmaktadır.

Gliserol konsantrasyonu azaldıkça, hidrojen içeriği ve toplam gaz üretim hızı artmaktadır.

Bu çalışma sonucunda hidrojen üretmek için en uygun şartlar, hidrojen üretim hızı dikkate alınır, 230 °C, 0,1 mL/dak (0,0034 mm/s) besleme akış hızı ve kütlece %5'lik gliserol besleme çözeltisi olarak bulunmuştur.

Bu araştırmayı takip edecek başka bir araştırma konusu olarak da hidrojeni diğer gazlardan ayıran membran reaktörün sisteme entegre edilerek, üretilen hidrojenin diğer gazlardan ayrılması sağlanabilir. Örneğin paladyum membran reaktörü kullanılarak entegre sistem geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

1. İnternet: Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü “Biyodizel nedir”
http://www.eie.gov.tr/biyodizel/index_biyodizel.html (2008).
2. İnternet: Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü “Çevresel Özellikler”
http://www.eie.gov.tr/biyodizel/bd_cevre.html (2008).
3. İnternet: European Biodiesel Board “Statistics”
<http://www.ebb-eu.org/stats.php> (2008).
4. İnternet: Türkiye Ziraat Odaları Birliği
http://www.tzob.org.tr/tzob_web/basin_bulten/2008/10_02_2008.htm (2008).
5. İnternet: Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü “EİE Biyodizel Üretim Tesisi”
http://www.eie.gov.tr/biyodizel/bd_eietesis.html (2008).
6. Uysal, B.Z., “Biyodizel Prosesi Yan Ürünü Gliserinin Saflaştırılması ve Değerlendirilmesi”, *Biyoyakıt*, 2: 22-24 (2006).
7. İnternet: Coolschool Web Sitesi
<http://www.coolschool.ca/lor/BI12/unit2/U02L02/Glycerol.jpg> (2008).
8. Aslan, Ö., “Hidrojen Ekonomisine Doğru”, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 11: 283-298 (2007).
9. İnternet: Metalurji Mühendisleri Odası “Hidrojen Enerji Sistemi”
http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi134/d134_101105.pdf (2008).
10. İnternet: Elektrik Mühendisleri Odası “Alternatif Enerji Taşıyıcısı Hidrojen ve Yıldız Teknik Üniversitesinde Gerçekleştirilen Çalışmalar”
www.emo.org.tr/resimler/ekler/f369b3d166fd762_ek.doc (2008).
11. İnternet: Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü “Hidrojen Üretimi”
http://www.eie.gov.tr/hidrojen/hidrojen_uretimi.html (2008).
12. İnternet: Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü “Hidrojenin Depolanması”
http://www.eie.gov.tr/hidrojen/hidrojen_depolanmasi.html (2008).
13. İnternet: Makine Mühendisleri Odası “Hidrojen Yakıtlı Motor Teknolojisi”
http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2005/Ocak/07_hidrojen.pdf (2008).

14. Valliyappan, T., "Hydrogen or Syn Gas Production from Glycerol Using Pyrolysis and Steam Gasification Processes", Master of Science, **Department of Chemical Engineering University of Saskatchewan**, Saskatchewan, 1-64, (2004).
15. Davda, R.R., Shabaker, J.W., Huber, G.W., Cortright, R.D., Dumesic, J.A., "A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts", **Applied Catalysis B: Environmental**, 56: 171-186 (2005).
16. Czernik, S., French, R., Feik, C., Chornet, E., "Production of hydrogen from biomass-derived liquids", Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review, Colorado, NREL/CP-570-28890 (2000).
17. Hirai, T., Ikenaga, N., Miyake, T., Suzuki, T., "Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst", **Energy & Fuels**, 19:1761-1762 (2005).
18. Slinn, M., Kendall, K., Mallon, C., Andrews, J., "Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen", **Bioresourc Technology**, 99: 5851-5858 (2008).
19. 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**, 32: 2367-2373 (2007).
20. Adhikari, S., Fernando, S., Gwaltney, S.R., Filip To, S.D., Bricka, R.M., Steele, P.H., Haryanto, A., "A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol", **International Journal of Hydrogen Energy**, 32: 2875-2880 (2007).
21. Dauenhauer, P.J., Salge, J.R., Schmidt, L.D., "Renewable hydrogen by autothermal steam reforming of volatile carbohydrates", **Journal of Catalysis**, 244:238-247 (2006).
22. Ito, T., Nakashimada, Y., Senba, K., Matsui, T., Nishio, N., "Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process", **The Society for Biotechnology**, 100 (3): 260-265 (2005).
23. Davda, R.R., Shabaker, J.W., Huber, G.W., Cortright, R.D., Dumesic, J.A., "Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts", **Applied Catalysis B: Environmental**, 43: 13-26 (2003).

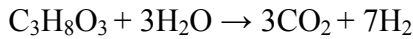
24. Shabaker, J.W., Huber, G.W., Davda, R.R., Cortright, R.D., Dumesic, J.A., “Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported platinum catalysts”, *Catalysis Letters*, 88: 1-2 (2003).
25. Shabaker, J.W., Huber, G.W., Dumesic, J.A., “Aqueous-Phase Reforming of Oxygenated Hydrocarbons Over Sn-Modified Raney Ni Catalysts”, *Journal of Catalysis*, 222: 180-191 (2004).
26. İnternet: The North American Catalysis society “ Hydrogen production by aqueous-phase reforming of glycerol on supported metal catalysts” <http://www.nacatsoc.org/20nam/abstracts/O-S12-14.pdf> (2008).
27. İnternet : Wikipedia web sitesi “Gliserin” <http://tr.wikipedia.org/wiki/Gliserin> (2008)
28. Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., “Enstrümantal analiz yöntemleri İkinci Baskı”, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara, 423-428 (1997).

EKLER

EK-1 Buhar reforming için 800°C’de dışarıdan verilmesi gerekli enerji miktarının hesaplanması

Çizelge 1.1. Bileşiklerin oluşum ısıları, buharlaşma ısıları ve özgül ısı katsayı değerleri

c_p değerleri, kJ/kmol.°C	a	b	c	d	e	$\Delta H^o_{f,25^\circ C}$ kJ/kmol	ΔH_{vap} kJ/kmol
Gliserin,buhar	9,656	$4,28 \times 10^{-1}$	$-2,68 \times 10^{-4}$	$3,18 \times 10^{-8}$	$2,77 \times 10^{-11}$	-582800	
Gliserin,sıvı	132,145	$8,60 \times 10^{-1}$	$-1,97 \times 10^{-3}$	$1,81 \times 10^{-6}$	0	-666403	66130
CO ₂	$3,61 \times 10^1$	$4,23 \times 10^{-2}$	$-2,89 \times 10^{-5}$	$7,46 \times 10^{-9}$	0	-393510	
H ₂	$2,88 \times 10^1$	$7,65 \times 10^{-5}$	$3,29 \times 10^{-6}$	$-8,70 \times 10^{-10}$	0	0	
H ₂ O, buhar	$3,35 \times 10^1$	$6,88 \times 10^{-3}$	$7,60 \times 10^{-6}$	$-3,59 \times 10^{-9}$	0	-241826	
H ₂ O, sıvı	$7,54 \times 10^1$	0	0	0	0	-286981	39500



25 °C’de reaksiyon entalpisi;

$$\Delta H^o_{f,rxn} = 7x\Delta H^o_{f,H_2} + 3x\Delta H^o_{f,CO_2} - 3x\Delta H^o_{f,H_2O} - \Delta H^o_{f,C_3H_8O_3}$$

$$\Delta H^o_{f,rxn} = 7x0 + 3x(-393510) - 3x(-241826) - (-582800) = 127748 \text{ kJ/kmol.}$$

800 °C’de dışarıdan verilmesi gerekli enerji miktarı;

$$Q = \left(\int_{25}^{290} mc_{p,l} dT + \Delta H_{vap} + \int_{290}^{800} mc_{p,v} dT \right)_{gliserin} + \left(\int_{25}^{100} mc_{p,l} dT + \Delta H_{vap} + \int_{100}^{800} mc_{p,v} dT \right)_{su}$$

$m = 1$ kmol gliserin için;

$$\begin{aligned}
 Q = & 1x \int_{25}^{290} (132,145 + 8,60 \times 10^{-1} T - 1,97 \times 10^{-3} T^2 + 1,81 \times 10^{-6} T^3) dT + 1x66130 \\
 & + 1x \int_{290}^{800} (9,656 + 4,28 \times 10^{-1} T - 2,68 \times 10^{-4} T^2 + 3,18 \times 10^{-8} T^3 + 2,77 \times 10^{-11} T^4) dT \\
 & + 3x \int_{25}^{100} (75,4) dT + 3x39500 + 3x \int_{100}^{800} (33,5 + 6,68 \times 10^{-3} T + 7,60 \times 10^{-6} T^2 - 3,59 \times 10^{-9} T^3) dT \\
 Q = & 4,25 \times 10^5 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

EK- 2 Reaktör iç sıcaklığının, reaktör dış yüzey sıcaklığına göre kalibre edilmesi

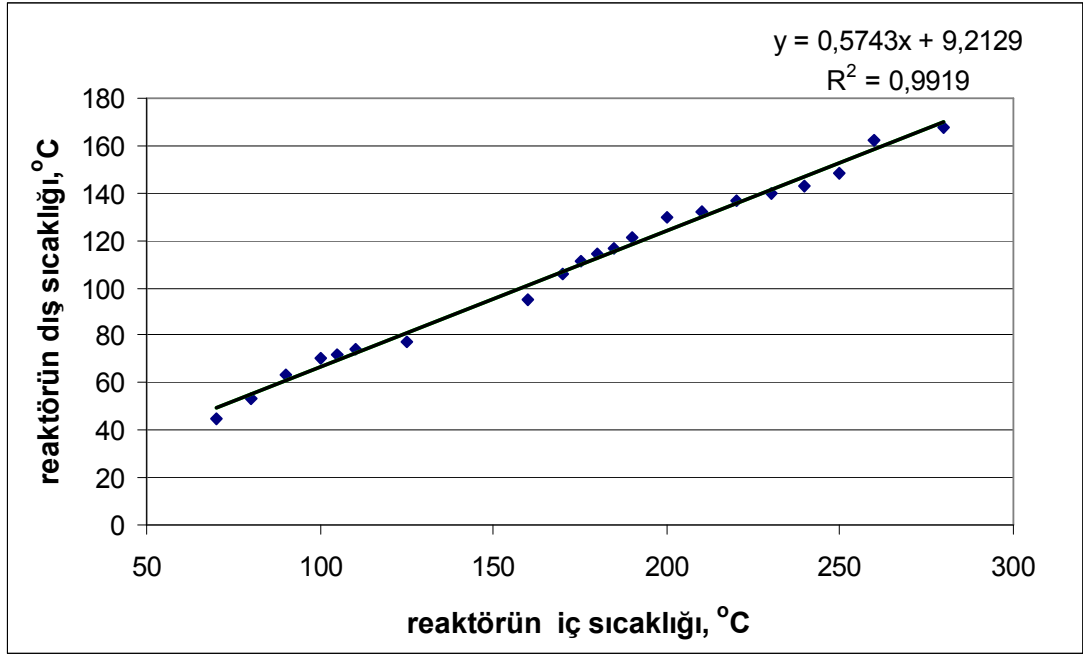
Kalibre etmek için reaktörün iç tarafına saf gliserol konuldu. Reaktör, dış yüzeyine sarılı bulunan ısıtma bandı ile ısıtılmaya başlandı. Reaktörün içerisine termometre konulurken dış yüzeyine de dijital termostata ait termoçift temas ettirildi. Belirli zaman aralıklarında reaktörün iç sıcaklığı termometreden dış sıcaklığı da termoçiftten okunarak aşağıdaki veriler elde edildi.

Çizelge 2.1. Reaktörün iç ve dış yüzeyinden okunan sıcaklık değerleri

Reaktörün iç sıcaklığı, °C	Reaktörün dış sıcaklığı, °C
70	45
80	53
90	63
100	70
105	72
110	74
125	77
160	95
170	106
175	111
180	114
185	117
190	121
200	130
210	132
220	137
230	140
240	143
250	148
260	162
280	168

Bu değerler grafiği geçirilerek, reaktörün dış yüzey sıcaklığını iç sıcaklığına bağlayan denklem elde edilmiştir.

EK- 2 (Devam) Reaktör iç sıcaklığının, reaktör dış yüzey sıcaklığına göre kalibre edilmesi



Şekil 2.1. Reaktörün dış yüzey sıcaklığını, iç sıcaklığına bağlayan kalibrasyon doğrusu ve denklemi

EK-3 TCD ve FID dedektörlü GC analiz sonuçlarının birleştirilmesi

Örnek hesaplama, 220°C’de otoklav reaktörün de gerçekleştirilen deney için yapılmıştır. Bu şartlarda yapılan deneylerde TCD dedektörlü GC’den Çizelge 3.1, FID dedektörlü GC’den Çizelge 3.2’deki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 3.1. TCD’den elde edilen sonuçlar

Bileşik	Alıkonma zamanı	Alan	Yükseklik	Hacimsel Miktar (HM), mL	Hacim veya Mol- % ¹
H ₂	1,066	5785,2390	449,140	0,2352	58,6305
CO	1,750	66,9635	7,495	0,0237	5,9096
CH ₄	2,283	35,6340	3,129	0,0049	1,2136
CO ₂	8,833	483,0200	12,087	0,1374	34,24

Çizelge 3.2. FID’den elde edilen sonuçlar

Bileşik	Alıkonma zamanı	Alan	Yükseklik	Hacimsel Miktar (HM), mL	Hacim veya Mol- % ¹
Metan	1,250	15843,6005	3364,087	0,5106	20,5717
Etilen	4,533	10014,3735	805,653	0,1614	6,5012
Etan	5,700	24840,9020	1845,228	0,3884	15,6478
Propen	10,933	87145,9330	4950,324	0,8997	36,2482
Propan	11,383	13388,1875	856,649	0,1309	5,2748
2-Metil propen	13,100	3630,0120	148,147	0,0287	1,1583
2-Metil propen	14,133	8594,7750	504,581	0,0681	2,7425
Bütan	18,700	140,8790	2,177	0,0010	0,0407
Bütan	19,066	13332,7610	663,723	0,0957	3,8559
Bütan	19,550	17252,9770	742,779	0,1238	4,9896
Pentan	26,366	2600,8525	74,725	0,0156	0,6272
Pentan	27,233	9711,5190	145,533	0,0581	2,3420

Sonuçların birleştirilmesi, her iki analiz sonucunda da ortak olarak çıkan metan üzerinden yapılmıştır.

¹ Normalize edilen alan değerlerinden hesaplanmıştır.

EK-3 (Devam) TCD ve FID dedektörlü GC analiz sonuçlarının birleştirilmesi

FID dedektörlü GC’de metana ait olan Hacimsel Miktar (HM), TCD dedektörlü GC’de metana ait olan HM değeri ile aynı değere getirilir ve bulunan katsayı diğer tüm hidrokarbonlar için FID’de bulunan HM değerlerine uygulanır.

$$\frac{HM_{TCD,CH_4}}{HM_{FID,CH_4}} = \frac{0,5106}{0,0049} = 104,2$$

Çizelge 3.3. FID dedektörlü GC’deki HM değerlerine katsayı uygulanması ve FID ve TCD dedektörlü GC sonuçlarının birleştirilmesi hesabı

Bileşik	HM-hesap	HM	% bileşim hesap	% bileşim
H ₂		0,2352	$\frac{0,2352}{0,42013} \times 100$	55,98
CO		0,0237	$\frac{0,0237}{0,42013} \times 100$	5,64
CH ₄		0,0049	$\frac{0,0049}{0,42013} \times 100$	1,17
CO ₂		0,1374	$\frac{0,1374}{0,42013} \times 100$	32,70
Etilen	$\frac{0,1614}{104,2}$	0,00155	$\frac{0,00155}{0,42013} \times 100$	0,37
Etan	$\frac{0,3884}{104,2}$	0,00373	$\frac{0,00373}{0,42013} \times 100$	0,89
Propen	$\frac{0,8997}{104,2}$	0,00863	$\frac{0,00863}{0,42013} \times 100$	2,05
Propan	$\frac{0,1309}{104,2}$	0,00126	$\frac{0,00126}{0,42013} \times 100$	0,30
2-Metil propen	$\frac{0,0287 + 0,0681}{104,2}$	0,00093	$\frac{0,00093}{0,42013} \times 100$	0,22
Bütan	$\frac{0,001 + 0,0957 + 0,1238}{104,2}$	0,00212	$\frac{0,00212}{0,42013} \times 100$	0,50
Pentan	$\frac{0,0156 + 0,0581}{104,2}$	0,00071	$\frac{0,00071}{0,42013} \times 100$	0,17
Toplam		0,42013		100

EK-4 Toplam dönüşüm hesabı

Örnek toplam dönüşüm hesabı 220°C için yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Toplam dönüşüm hesabında kullanılan bazı değerler

Reaktör	100 mL
Gliserol yoğunluğu	1,261 g/mL
Su yoğunluğu	1 g/mL
Gliserol moleküler ağırlığı	92,09 g/gmol
Su moleküler ağırlığı	18 g/gmol
Deney sonunda ulaşılan maksimum basınç	540 psi

Sıcaklık : 220 °C

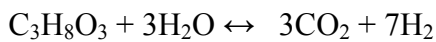
Deneyde kullanılan reaktif miktarları;

Gliserol : 7 mL

Su : 2 mL

$$\text{Gliserol gmol: } 7\text{mL} \times 1,261 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times \frac{1}{92,09 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}} = 0,096 \text{ gmol gliserol}$$

$$\text{Su gmol: } 2\text{mL} \times 1 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times \frac{1}{18 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}} = 0,111 \text{ gmol su}$$



$$\frac{\text{Su, gmol}}{\text{Gliserol, gmol}} = \frac{0,111}{0,096} = 1,156$$

Reaksiyon dikkate alındığında, artan reaktif gliserol, kısıtlayan reaktif ise sudur.

Reaksiyon sonunda elde edilebilecek maksimum gaz miktarı;

$$\frac{0,111}{3} \times [3 + 7] = 0,37 \text{ gmol}$$

EK-4 (Devam) Toplam dönüşüm hesabı

Deney sonunda ulaşılabacak maksimum basınç;

$$P_{teorik} = \frac{nRT}{V}$$

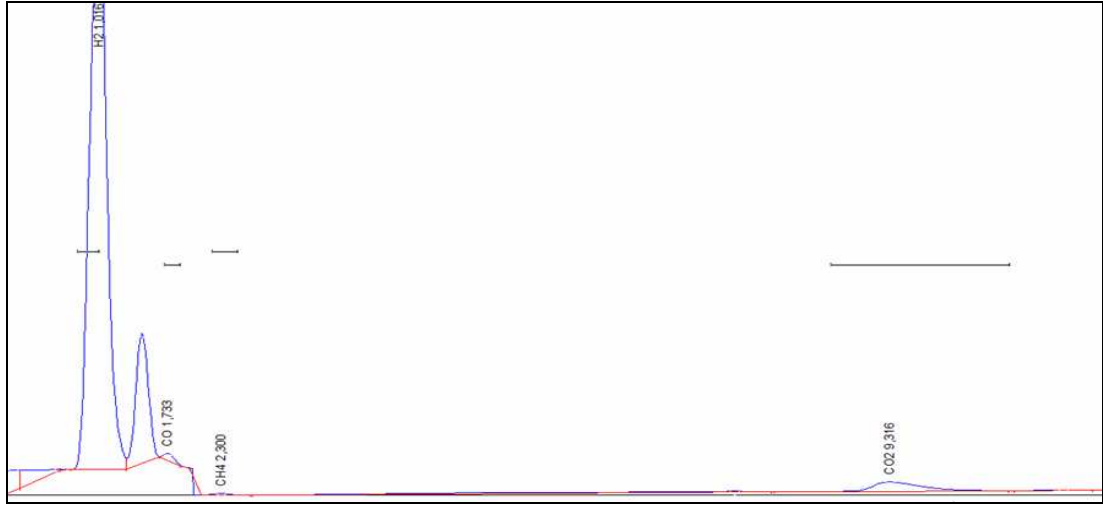
$$P_{teorik} = \frac{[0,37 \text{ gmol}] \times [\frac{1 \text{ kmol}}{1000 \text{ gmol}}] \times [0,082057 \frac{\text{atm.m}^3}{\text{kmol.K}}] \times [(220 + 273) \text{ K}]}{[100 \text{ mL} - (7 \text{ mL} - \frac{0,111 \text{ gmol}}{3} \times 92,09 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} \times \frac{1}{1,261 \frac{\text{g}}{\text{mL}}})] \times [\frac{1 \text{ m}^3}{1 \times 10^6 \text{ mL}}]}$$

$$P_{teorik} = 156,4 \text{ atm} = 2298,5 \text{ psi}$$

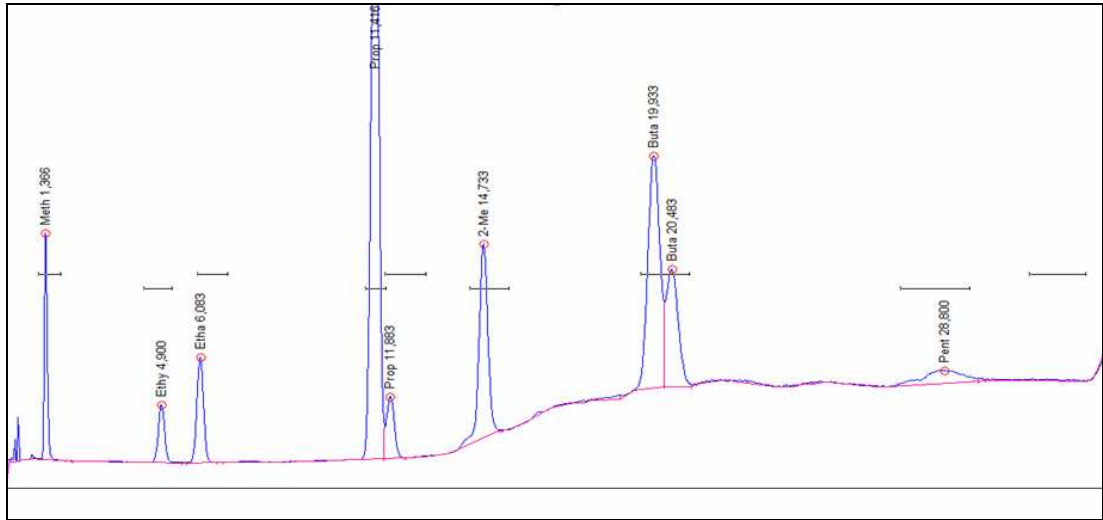
$$P_{deneysel} = 540 \text{ psi}$$

$$\text{Toplam Dönüşüm} = \frac{540}{2298,5} \times 100 = \% 23$$

EK-5 160 °C-otoklav reaktörü, GC analiz sonuçları

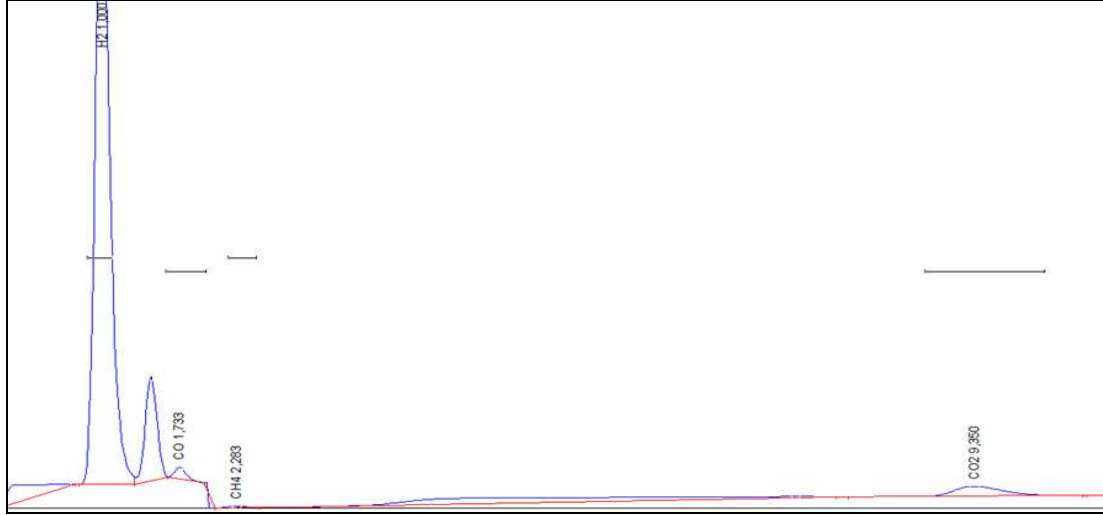


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
H ₂	1,016	4412,8450	371,383	0,1794	73,5987
CO	1,733	30,1930	3,617	0,0107	4,3850
CH ₄	2,300	9,6625	0,867	0,0013	0,5416
CO ₂	9,316	184,0470	5,347	0,0523	21,4747

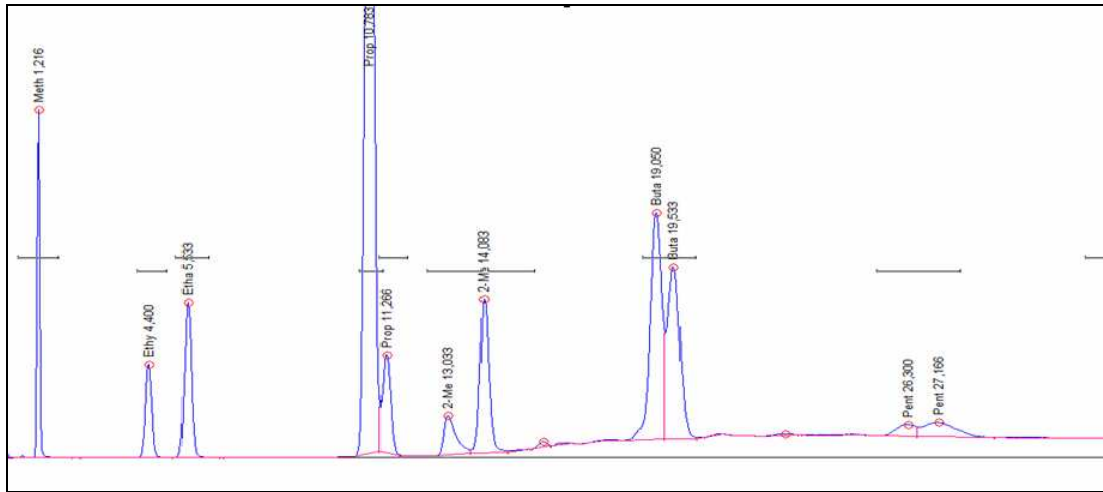


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
Metan	1,366	1173,0170	216,728	0,0378	13,5193
Etilen	4,900	700,4150	55,569	0,0113	4,0361
Etan	6,083	1371,3710	101,263	0,0214	7,6679
Propen	11,416	10251,6145	662,867	0,1058	37,8501
Propan	11,883	926,3375	59,275	0,0091	3,2396
2-Metil propen	14,733	3400,3880	185,758	0,0269	9,6311
Bütan	19,933	5620,8630	222,619	0,0403	14,4292
Bütan	20,483	2856,8070	113,156	0,0205	7,3337
Pentan	28,800	1071,2010	12,694	0,0064	2,2930

EK- 6 180 °C-otoklav reaktörü, GC analiz sonuçları

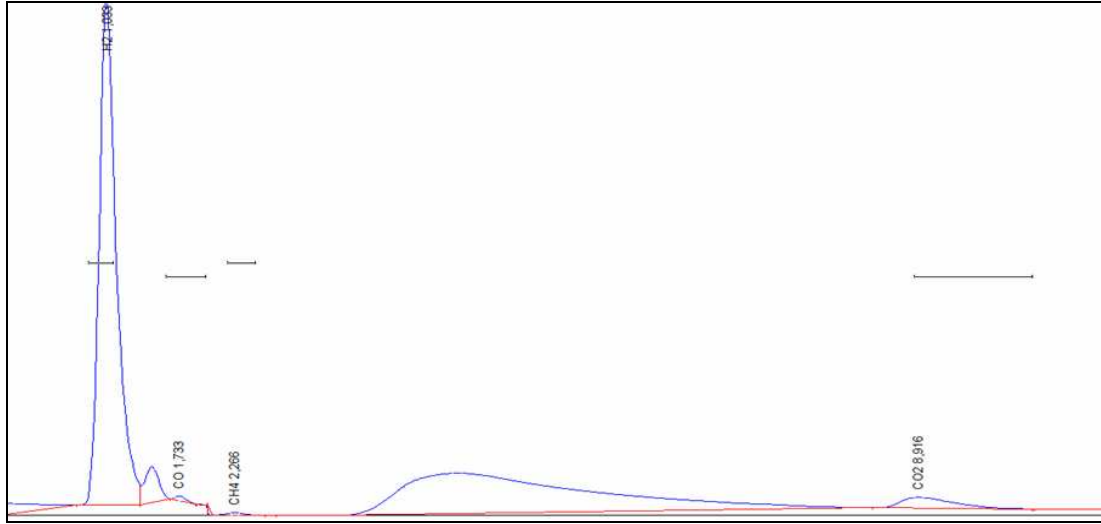


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol -%
H ₂	1,000	1944,2410	216,066	0,0790	69,2885
CO	1,733	24,5430	3,277	0,0087	7,6165
CH ₄	2,283	4,5800	0,463	0,0006	0,5485
CO ₂	9,350	90,4320	2,813	0,0257	22,5465

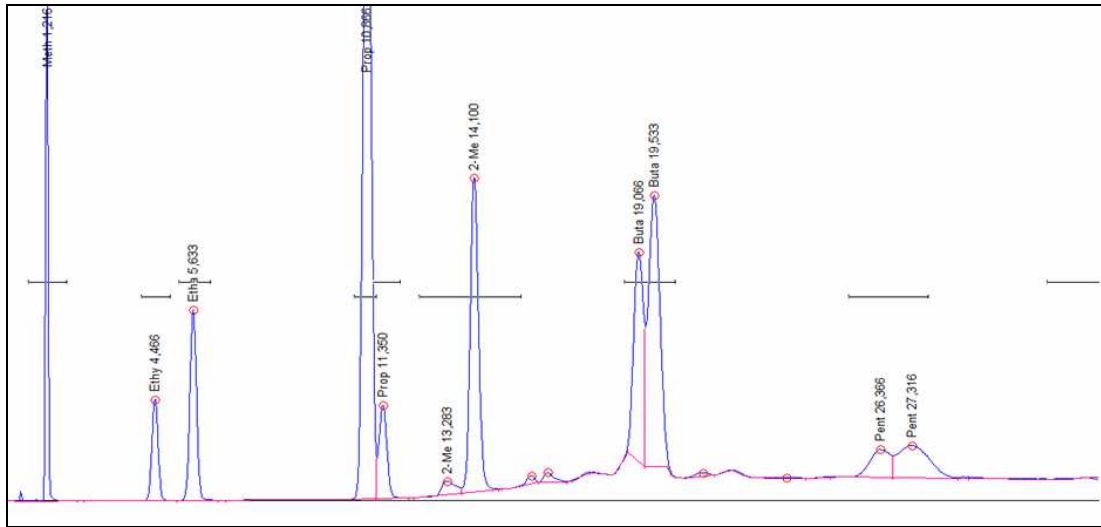


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol-%
Metan	1,216	6610,8720	1429,923	0,2130	12,9353
Etilen	4,400	4676,7570	383,894	0,0754	4,5753
Etan	5,533	8501,6780	635,357	0,1329	8,0704
Propen	10,783	71414,5370	4547,906	0,7373	44,7640
Propan	11,266	6190,3300	401,434	0,0605	3,6753
2-Metil propen	13,033	3795,6550	159,892	0,0301	1,8252
2-Metil propen	14,083	10752,1350	629,836	0,0852	5,1702
Bütan	19,050	21942,9255	929,963	0,1575	9,5632
Bütan	19,533	16919,4030	704,058	0,1214	7,3738
Pentan	26,300	1863,6150	47,987	0,0112	0,6773
Pentan	27,166	3769,5500	59,226	0,0226	1,3699

EK- 7 200 °C-otoklav reaktörü, GC analiz sonuçları

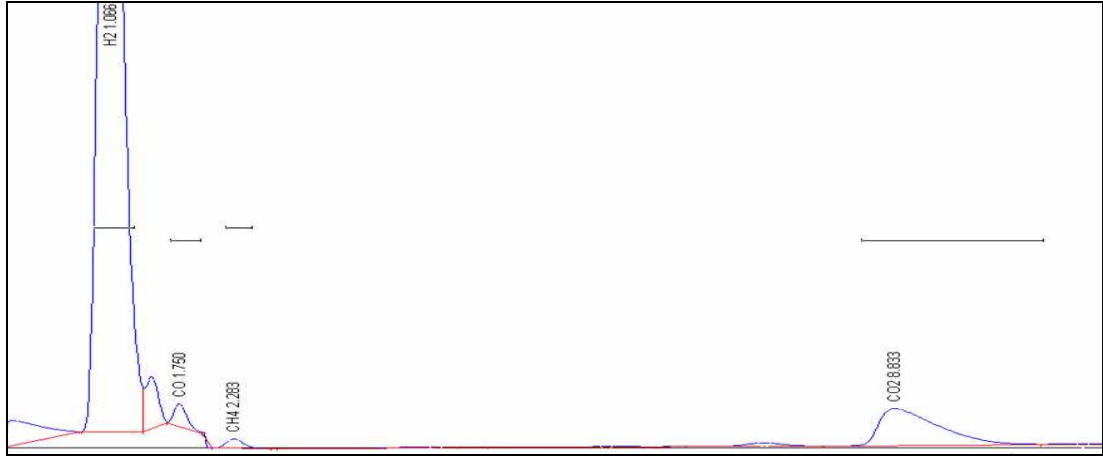


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
H ₂	1,033	3395,2785	296,993	0,1380	66,5718
CO	1,733	19,7315	2,448	0,0070	3,3689
CH ₄	2,266	14,8540	1,302	0,0020	0,9788
CO ₂	8,916	212,0025	6,093	0,0603	29,0805

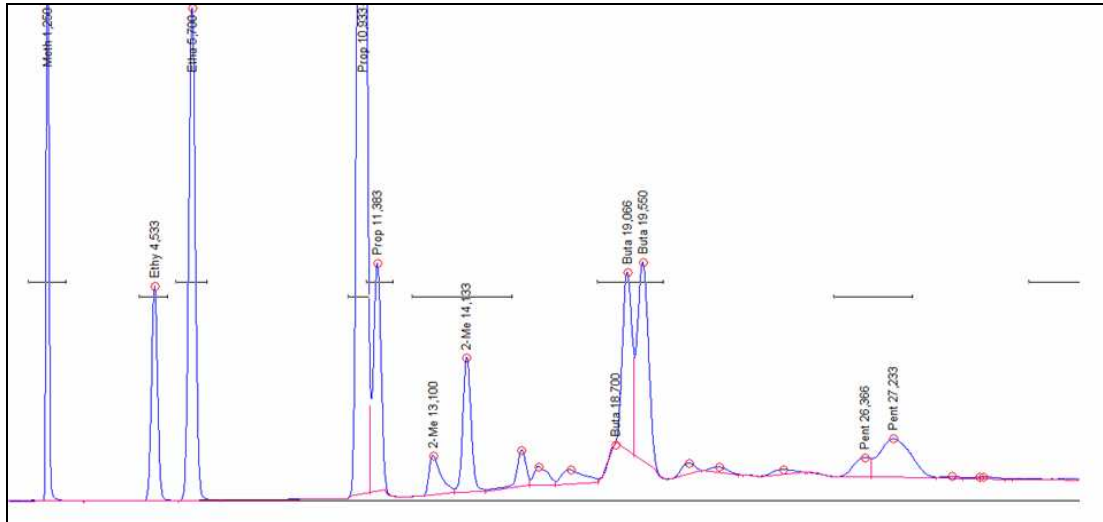


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
Metan	1,216	8594,3630	1880,970	0,2770	17,3605
Etilen	4,466	4633,0550	378,960	0,0747	4,6792
Etan	5,633	9548,3415	715,189	0,1493	9,3572
Propen	10,866	49383,0550	3182,255	0,5098	31,9559
Propan	11,350	5510,9590	348,797	0,0539	3,3779
2-Metil propen	13,283	19842,9440	1180,394	0,1572	9,8504
Bütan	19,066	15862,9260	781,075	0,1139	7,1371
Bütan	19,533	24274,4520	1017,834	0,1742	10,9216
Pentan	26,366	4446,5410	104,234	0,0266	1,6682
Pentan	27,316	7891,0070	121,227	0,0472	2,9605

EK-8 220 °C-otoklav reaktörü, GC analiz sonuçları

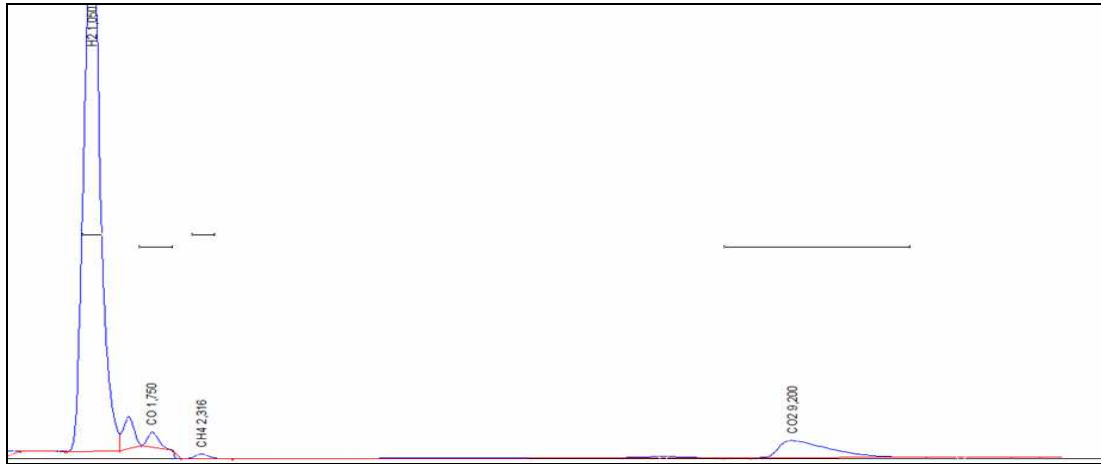


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
H ₂	1,066	5785,2390	449,140	0,2352	58,6305
CO	1,750	66,9635	7,495	0,0237	5,9096
CH ₄	2,283	35,6340	3,129	0,0049	1,2136
CO ₂	8,833	483,0200	12,087	0,1374	34,246

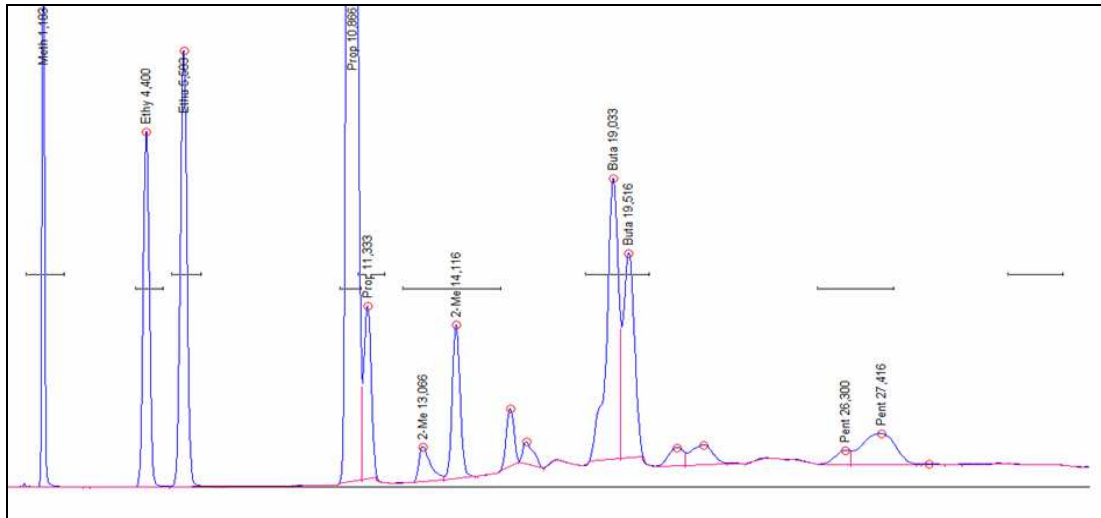


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
Metan	1,250	15843,6005	3364,087	0,5106	20,5717
Etilen	4,533	10014,3735	805,653	0,1614	6,5012
Etan	5,700	24840,9020	1845,228	0,3884	15,6478
Propen	10,933	87145,9330	4950,324	0,8997	36,2482
Propan	11,383	13388,1875	856,649	0,1309	5,2748
2-Metil propen	13,100	3630,0120	148,147	0,0287	1,1583
2-Metil propen	14,133	8594,7750	504,581	0,0681	2,7425
Bütan	18,700	140,8790	2,177	0,0010	0,0407
Bütan	19,066	13332,7610	663,723	0,0957	3,8559
Bütan	19,550	17252,9770	742,779	0,1238	4,9896
Pentan	26,366	2600,8525	74,725	0,0156	0,6272
Pentan	27,233	9711,5190	145,533	0,0581	2,3420

EK-9 240 °C-otoklav reaktörü, GC analiz sonuçları

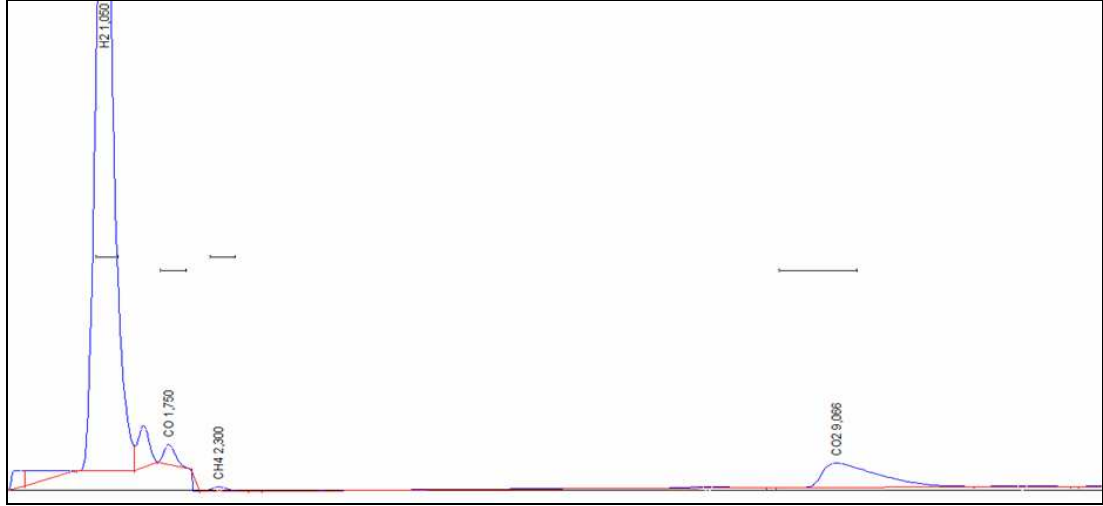


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
H ₂	1,050	4828,6300	396,362	0,1963	55,5675
CO	1,750	82,3600	9,414	0,0292	8,2533
CH ₄	2,316	33,1805	2,956	0,0045	1,2832
CO ₂	9,200	433,4435	10,884	0,1233	34,8960

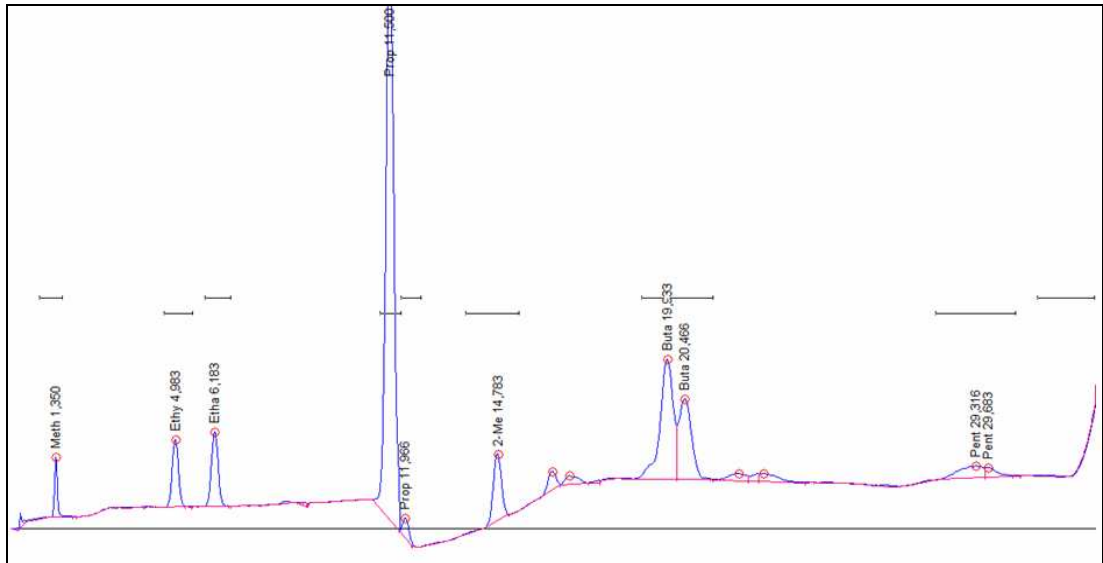


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
Metan	1,183	13808,9205	3008,001	0,4450	15,7294
Etilen	4,400	17260,7070	1370,771	0,2781	9,8303
Etan	5,583	23080,6870	1680,093	0,3609	12,7548
Propen	10,866	111020,3930	4955,213	1,1461	40,5115
Propan	11,333	10264,0815	667,441	0,1004	3,5476
2-Metil propen	13,066	3262,5310	133,927	0,0258	0,9133
2-Metil propen	14,116	9867,3230	591,747	0,0781	2,7622
Bütan	19,033	27697,4950	1082,831	0,1988	7,0272
Bütan	19,516	18483,8580	788,840	0,1327	4,6896
Pentan	26,300	1765,0030	54,772	0,0106	0,3734
Pentan	27,416	8795,6590	120,991	0,0526	1,8608

EK- 10 260 °C-otoklav reaktörü, GC analiz sonuçları

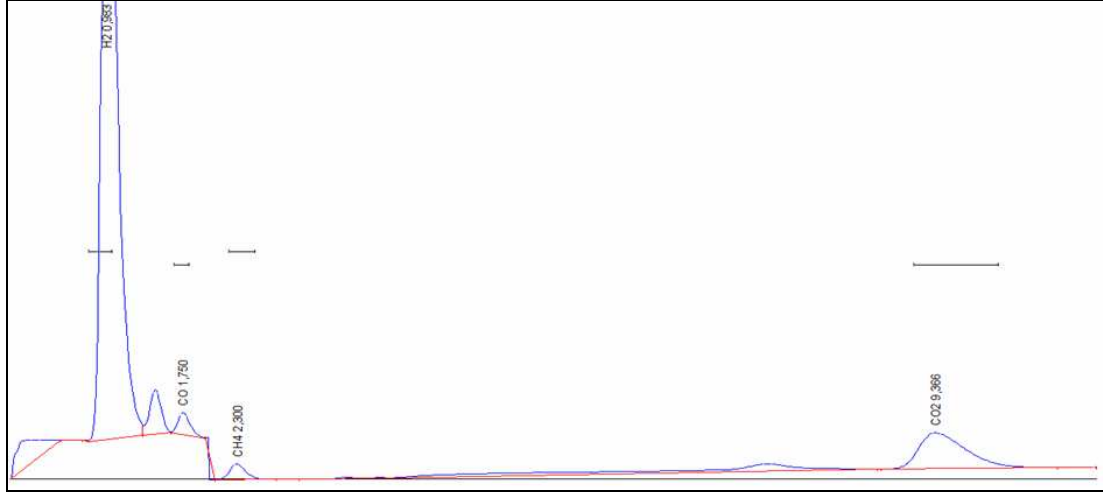


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
H ₂	1,050	4585,7730	375,219	0,1864	52,7537
CO	1,750	82,5070	9,445	0,0292	8,2651
CH ₄	2,300	22,6560	2,029	0,0031	0,8759
CO ₂	9,066	473,4770	11,428	0,1347	38,1053

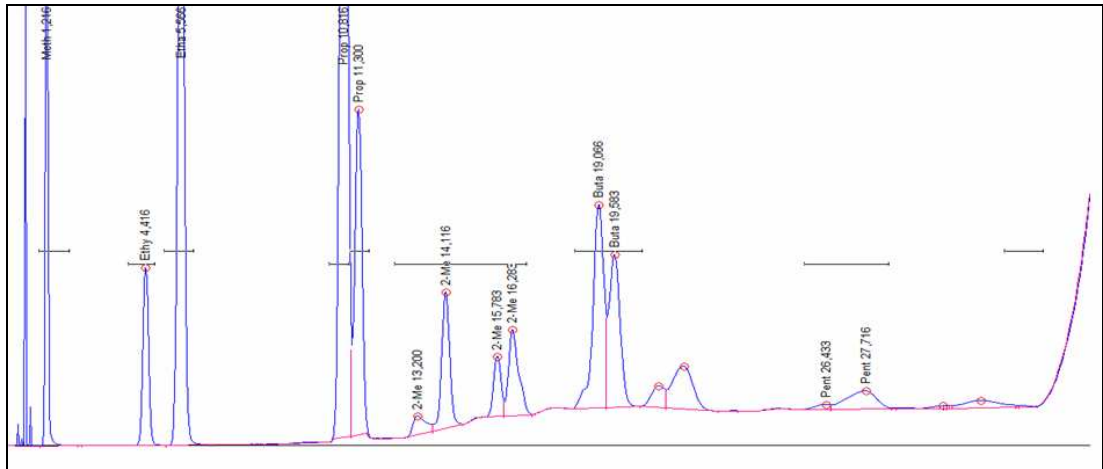


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
Metan	1,350	286,7550	52,904	0,0092	5,3943
Etilen	4,983	757,2780	60,012	0,0122	7,1225
Etan	6,183	904,9330	66,710	0,0141	8,2587
Propen	11,500	8429,2440	517,033	0,0870	50,7966
Propan	11,966	201,2645	16,433	0,0020	1,1488
2-Metil propen	14,783	980,4900	59,756	0,0078	4,5328
Bütan	19,933	2946,7760	105,848	0,0212	12,3469
Bütan	20,466	1844,9150	71,436	0,0132	7,7302
Pentan	29,316	573,1810	10,431	0,0034	2,0026
Pentan	29,683	190,8120	8,573	0,0011	0,6667

EK- 11 280 °C-otoklav reaktörü, GC analiz sonuçları

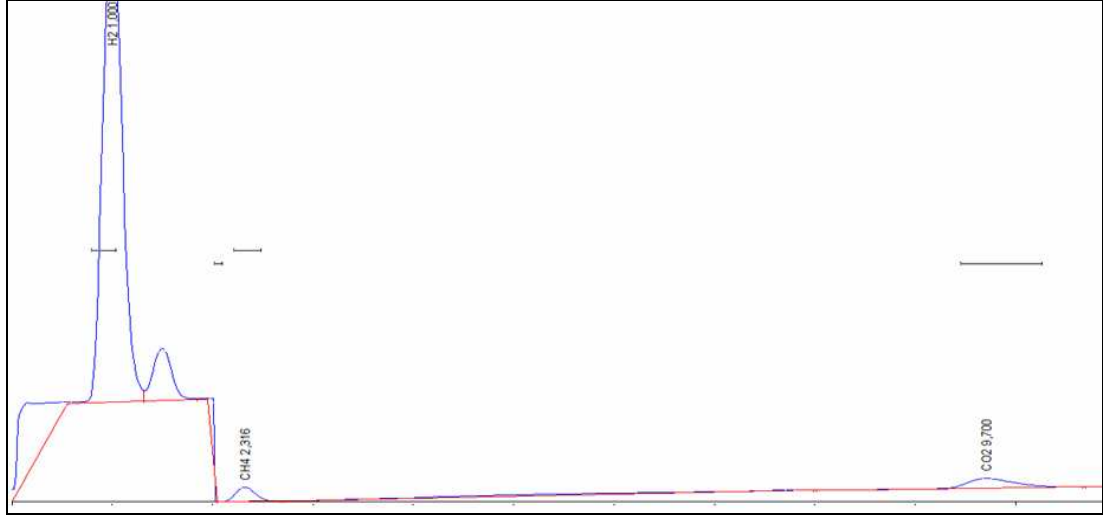


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
H ₂	0,983	1133,2790	120,287	0,0461	47,3748
CO	1,750	22,2255	2,623	0,0079	8,0906
CH ₄	2,300	20,7705	1,878	0,0028	2,9180
CO ₂	9,366	142,3020	4,308	0,0405	41,6167

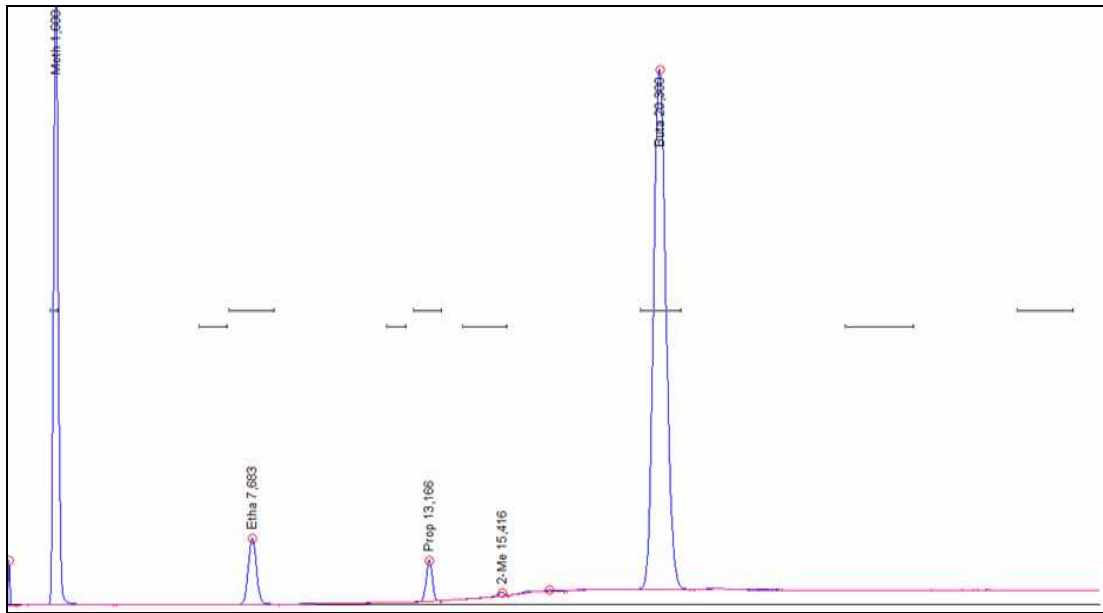


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
Metan	1,216	13627,3535	3083,695	0,4392	29,0073
Etilen	4,416	4525,5490	374,598	0,0729	4,8164
Etan	5,566	20747,9480	1555,545	0,3244	21,4260
Propen	10,816	37412,7195	2439,054	0,3862	25,5116
Propan	11,300	10770,5170	688,228	0,1053	6,9566
2-Metil propen	13,200	772,4660	34,946	0,0061	0,4041
2-Metil propen	14,116	4563,1700	278,947	0,0361	2,3870
2-Metil propen	15,783	2063,9610	126,060	0,0163	1,0797
Bütan	19,066	8377,6785	392,347	0,0601	3,9720
Bütan	19,583	6813,0500	298,722	0,0489	3,2302
Pentan	26,433	429,9510	11,070	0,0026	0,1700
Pentan	27,716	2628,2920	39,520	0,0157	1,0391

EK-12 Kütlege %5 gliserol-sürekli sistem, GC analiz sonuçları

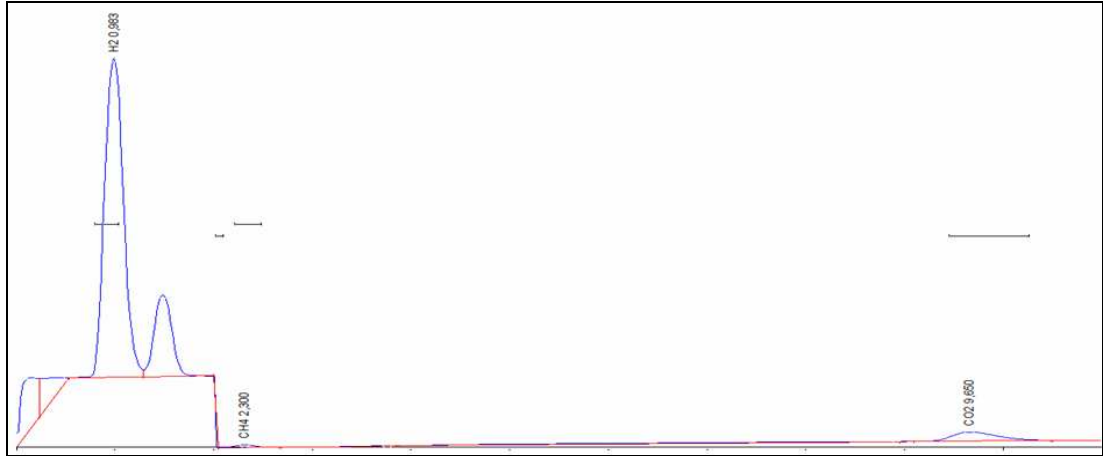


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
H ₂	1,000	1559,266	114,886	0,0634	70,0932
CO	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000
CH ₄	2,316	46,08	3,46	0,0063	6,9613
CO ₂	9,700	72,962	2,286	0,0207	22,9455

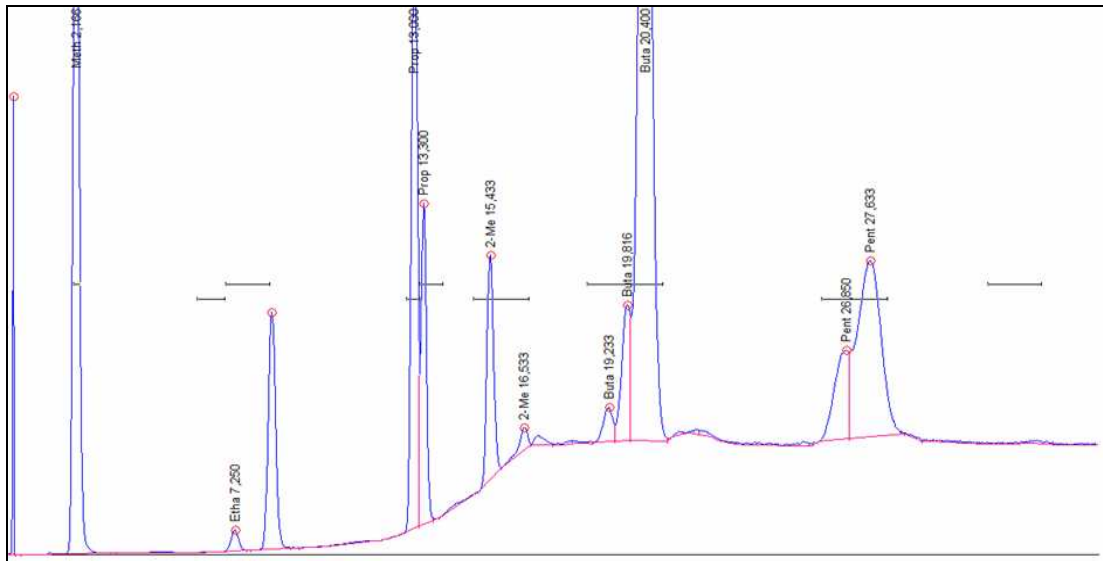


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
Metan	1,600	20043,6040	2220,566	0,6459	61,1971
Etan	7,683	3800,4155	224,961	0,0594	5,6293
Propan	13,166	1732,3770	141,598	0,0169	1,6050
2-Metil propen	15,416	154,8610	11,351	0,0012	0,1162
Bütan	20,300	46249,7390	1781,009	0,3320	31,4524

EK-13 Kütütlece % 25 gliserol-sürekli sistem, GC analiz sonuçları

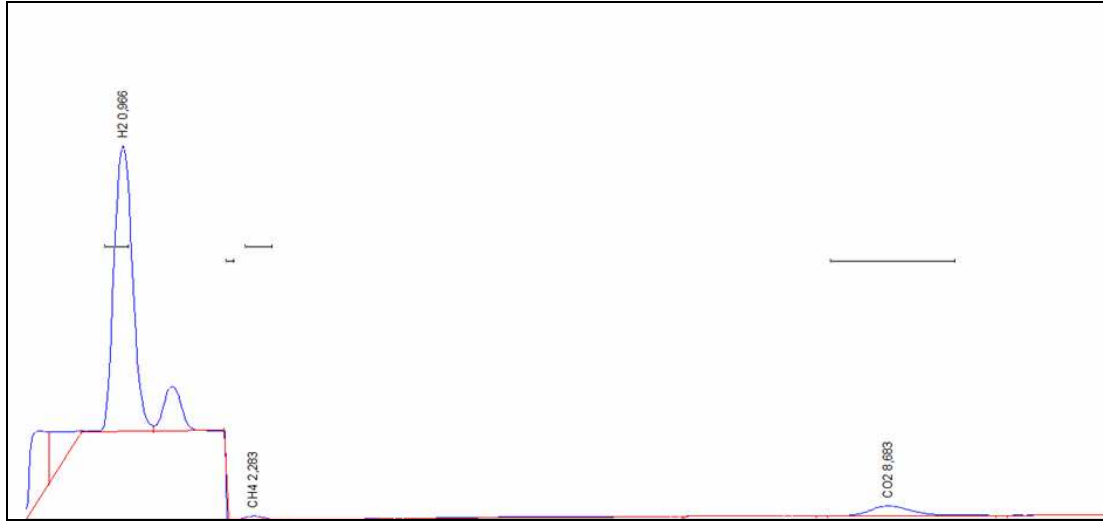


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
H ₂	0,983	1149,896	86,549	0,0467	67,4476
CO	0,000	0,0000	0,000	0,0000	0,0000
CH ₄	2,3	8,772	0,666	0,0012	1,7291
CO ₂	9,65	75,113	2,426	0,0214	30,8233

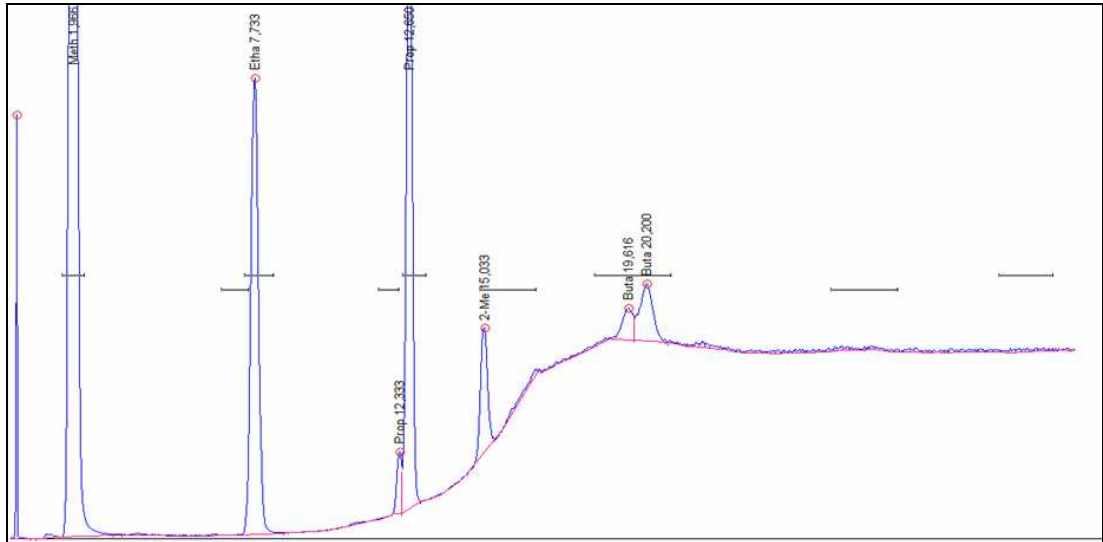


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
Metan	2,650	2839,413	233,016	0,0915	56,1072
Etan	8,633	876,816	55,905	0,0137	8,4056
Propen	13,166	1636,766	142,440	0,0169	10,361
Propan	13,466	781,550	68,400	0,0076	4,6861
2-Metil propen	15,533	444,418	32,475	0,0035	2,1581
Bütan	19,883	324,016	17,045	0,0023	1,4261
Bütan	20,466	2848,830	107,773	0,0204	12,5385
Pentan	26,866	323,814	9,452	0,0019	1,1884
Pentan	27,633	852,596	15,561	0,0051	3,129

EK- 14 Kütlege % 45 gliserol-sürekli sistem, GC analiz sonuçları

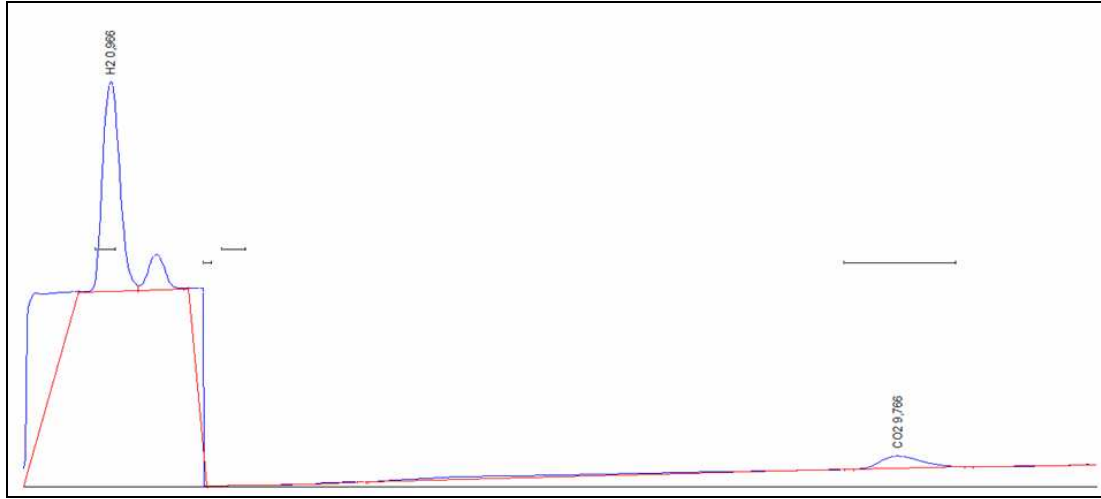


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
H ₂	0,966	817,9995	63,233	0,0333	64,1891
CO	0,000	0,0000	0,000	0,0000	0,0000
CH ₄	2,283	10,1860	0,805	0,0014	2,6862
CO ₂	8,683	60,3390	2,163	0,0172	33,1247

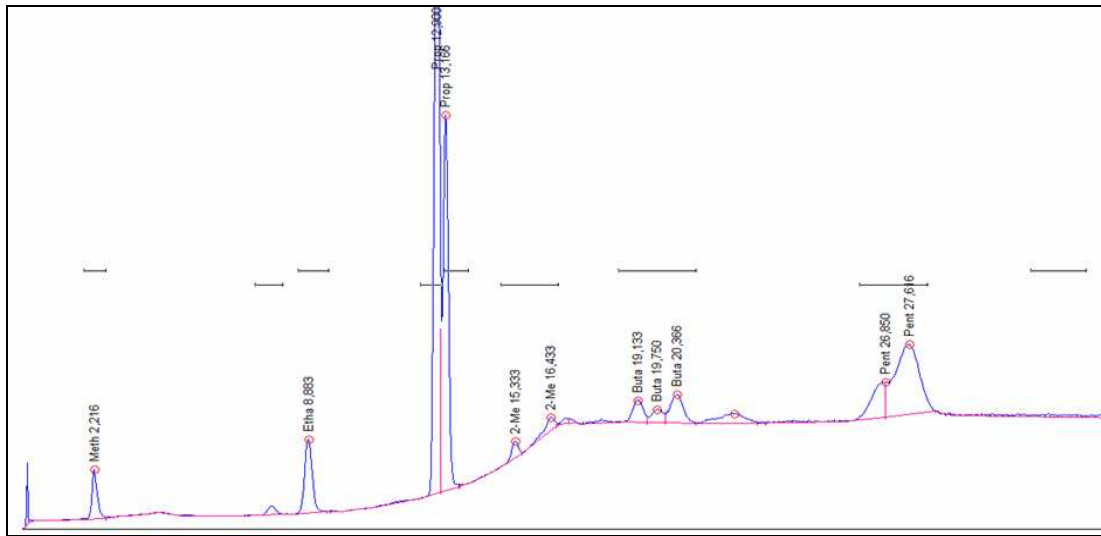


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
Metan	1,966	8238,9070	646,261	0,2655	82,5454
Etan	7,733	1760,7530	109,177	0,0275	8,5584
Propen	12,333	143,1210	14,759	0,0015	0,4594
Propan	12,650	1995,4620	170,548	0,0195	6,0664
2-Metil propen	15,033	448,9480	30,195	0,0036	1,1054
Bütan	19,616	180,6995	7,730	0,0013	0,4032
Bütan	20,200	386,2000	13,732	0,0028	0,8618

EK-15 Kütlece % 65 gliserol-sürekli sistem, GC analiz sonuçları

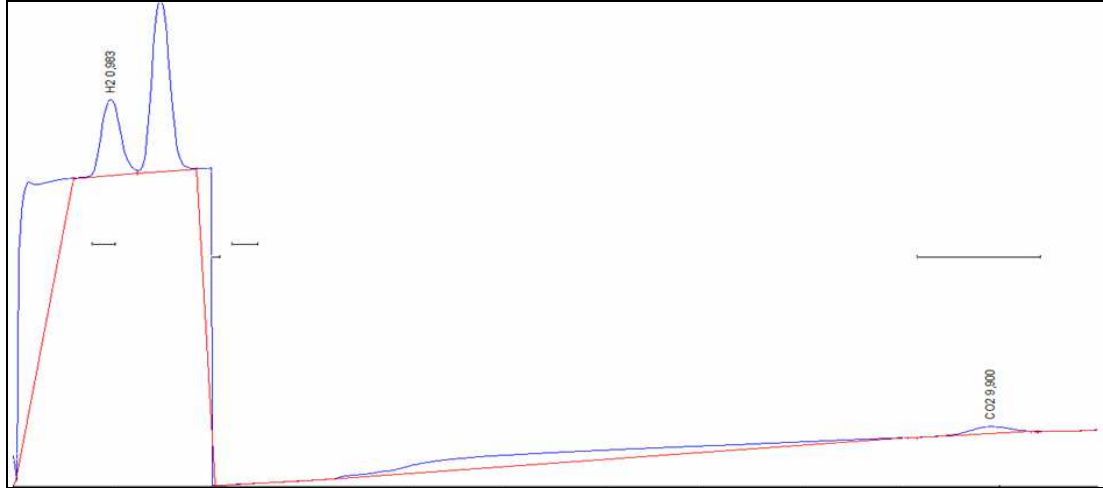


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
H ₂	0,966	410,5970	30,758	0,0167	52,0716
CO	0,000	0,0000	0,000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000	0,0000	0,0000
CO ₂	9,766	54,0210	1,773	0,0154	47,9284

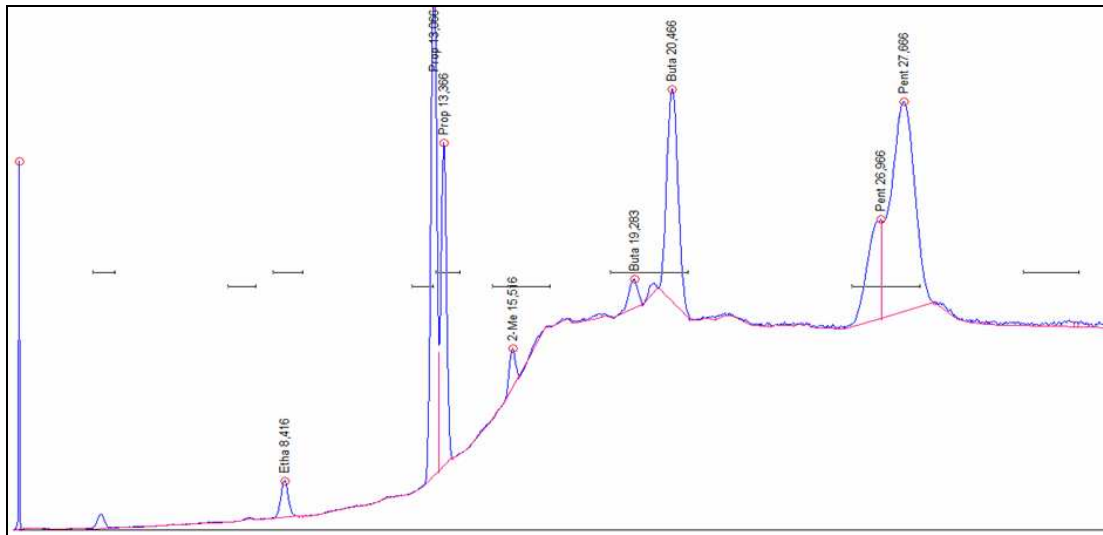


Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
Metan	2,216	276,9430	24,445	0,0089	9,1584
Etan	8,883	563,4710	35,933	0,0088	9,0400
Propen	12,900	3745,8820	355,933	0,0387	39,6831
Propan	13,166	2005,1950	183,216	0,0196	20,1210
2-Metil propen	15,333	110,5685	8,246	0,0009	0,8986
2-Metil propen	16,433	139,6620	6,999	0,0011	1,1350
Bütan	19,133	238,9275	10,726	0,0017	1,7599
Bütan	19,750	153,5925	6,360	0,0011	1,1313
Bütan	20,366	372,0545	13,638	0,0027	2,7405
Pentan	26,850	505,4400	17,216	0,0030	3,1044
Pentan	27,616	1828,0495	34,144	0,0109	11,2278

EK-16 Kütlegece % 65 gliserol-sürekli sistem, GC analiz sonuçları



Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
H ₂	0,983	64,8650	4,790	0,0026	44,5818
CO	0,000	0,0000	0,000	0,0000	0,0000
CH ₄	0,000	0,0000	0,000	0,0000	0,0000
CO ₂	9,900	11,5255	0,429	0,0033	55,4182



Bileşik	Alıkonma Zamanı	Alan	Yükseklik	HM	Hacim veya Mol- %
Etan	8,416	139,1370	8,983	0,0022	3,7529
Propen	13,066	1528,3520	128,598	0,0158	27,2204
Propan	13,366	916,1960	79,332	0,0090	15,4561
2-Metil propen	15,516	125,7340	10,041	0,0010	1,7179
Bütan	19,283	138,1840	7,302	0,0010	1,7112
Bütan	20,466	1226,6410	51,748	0,0088	15,1899
Pentan	26,966	731,4160	24,225	0,0044	7,5525
Pentan	27,666	2653,4490	51,485	0,0159	27,3991

EK-17 Hidrojen verim hesabı

Örnek hesaplama, kütlece %5’lik gliserol besleme çözeltisi ve 0,05 mL/dak besleme akış hızı için yapılmıştır.

Çizelge 17.1. Hidrojen verim hesabında kullanılan bazı değerler

Besleme çözeltisi konsantrasyonu	Kütlece % 5’lik gliserol
Besleme çözeltisi akış hızı	0,05 mL/dak
Gaz üretim hızı	6,78 mL/dak
Üretilen gaz içindeki hidrojen miktarı	Mol-% 67,17
Gliserol yoğunluğu	1,261 g/mL
Su yoğunluğu	1 g/mL
Gliserol moleküler ağırlığı	92,09 g/gmol
Su moleküler ağırlığı	18 g/gmol

Çözelti yoğunluğu:

$$0,05x \frac{1,261g}{mL} + 0,95x \frac{1g}{mL} = 1,013 \frac{g}{mL}$$

Girişteki gliserol miktarı:

$$0,05 \frac{mL}{dak} x \frac{1,013g_{\text{çözelti}}}{mL} = 0,05 \frac{g_{\text{gliserol}}}{g_{\text{çözelti}}} * \frac{1}{92,09 \frac{g_{\text{gliserol}}}{gmol}} = 2,75x10^{-5} \frac{gmol}{dak}$$

Üretilen gazın sistemden çıkış basıncı deney sisteminin sonundaki regülatör vasıtasıyla 1 bar’a ayarlandığı ve çıkış sıcaklığının da 30°C civarında olduğu dikkate alınarak, çıkan gazın yoğunluğu:

$$\frac{(100000/101325)atm}{0,082057 \frac{atm.m^3}{kmol.K} x (30 + 273)K} = 0,04 \frac{kmol}{m^3} = 4x10^{-5} \frac{gmol}{mL}$$

EK-17 (Devam) Hidrojen verim hesabı

Sadece APR reaksiyonunun (Eş. 4.5) gerçekleştiği varsayımı yapıldığında 1 mol gliserolden 10 mol gaz ürün elde edilmektedir. Gaz üretim hızı 6,78 mL/dak olduğundan, reaksiyon sonunda gaz ürünlere dönüşen gliserol miktarı:

$$6,78 \frac{mL}{dak} \times 4 \times 10^{-5} \frac{gmol}{mL} \times \frac{1}{10} = 2,71 \times 10^{-5} \frac{gmol}{dak}$$

$$\text{Toplam gliserol dönüşüm yüzdesi : } \frac{2,71 \times 10^{-5}}{2,75 \times 10^{-5}} \times 100 = \% 98,5$$

Bu aynı zamanda hidrojen üretim verimidir.

Sadece APR reaksiyonunun (Eş. 4.5) gerçekleştiği varsayımı yapıldığında, $0,985 \times (7/10) = 0,69$ hidrojen konsantrasyonu elde edilir. Bu % 98,5 verim ile ulaşılabilecek en yüksek hidrojen konsantrasyonudur. Gerçek hidrojen konsantrasyonu diğer reaksiyonlar nedeniyle daha düşük beklenmelidir. Nitekim, bu şartlarda GC kullanılarak ölçülen gerçek konsantrasyon %67,17'dir.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZGÜR, Derya
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi/yeri : 27.02.1983/Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 544 342 80 23
 e-mail : deryaoncel@gazi.edu.tr

Eğitim

<i>Derece</i>	<i>Eğitim Birimi</i>	<i>Mezuniyet tarihi</i>
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Müh. Anabilim Dalı	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi/Endüstri Mühendisliği Böl. (Çift anadal)	2006
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği Böl.	2005

İş Deneyim

<i>Yıl</i>	<i>Yer</i>	<i>Görev</i>
2005-...	Gazi Üniversitesi Kimya Müh. Böl.	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Müzik dinlemek, kitap okumak