

ETANOLDEN Pd-NiO, Ni-Cu-Pd/AKTİF KARBON KATALİZÖRLERİ İLE H₂ ÜRETİMİNDE SU/ETHANOL MOL ORANININ HİDROJEN VERİMİ VE SEÇİMLİLİĞİNE ETKİSİ

Başak ŞAHBUDAK¹, Göksel ÖZKAN¹, Gülay ÖZKAN²

¹Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Ankara

²Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06100, Ankara

basaksahbudak@gmail.com, gozkan@gazi.edu.tr, gozkan@eng.ankara.edu.tr

(Geliş/Received: 18.12.2014; Kabul/Accepted: 18.01.2016)

ÖZET

Bu çalışmada, katalitik buharla yeniden yapılandırma (SR) yöntemiyle etanolden (C₂H₅OH, EtOH) hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha düşük sıcaklıkta daha yüksek verimde hidrojen üretiminin amaçlandığı çalışma heterojen fazda borsal bir reaktörde katalitik olarak gerçekleştirilmiştir. Emdirme tekniğinin kullanıldığı katalizör hazırlama deneylerinde destek maddesi olarak aktif karbon, aktif madde olarak Ni, Cu, Pd, NiO seçilmiş ve farklı oranlarda aktif bileşenler içeren, Ni-Cu-Pd/AC ve NiO-Pd katalizörleri hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin yüzey morfolojisi, alanı ve yapısına yönelik bazı karakteristik özellikleri (SEM, BET, EDS analizleri) de belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, uygun kataliz ve tepkime koşullarının belirlenmesine yönelik; sabit besleme akış hızında, farklı besleme mol oranlarında (su/etanol mol oranı = 1,85, 4 ve 9) ve farklı sıcaklıklarda (300-700°C) her bir katalizör üzerinde tepkime deneyleri gerçekleştirilmiştir. Hidrojen verimi ve hidrojen seçiciliklerine göre yapılan değerlendirmeler sonucunda NiO-%1Pd katalizörünün 500°C'de, su/etanol mol oranı 9 iken % 97 hidrojen seçiciliği ile en yüksek performansı gösteren katalizör olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Buharla yeniden oluşturma, etanol, Ni-Cu-Pd/AC ve NiO-Pd katalizörleri

THE EFFECT OF WATER/ETHANOL MOL RATIO TO H₂ YIELD AND SELECTIVITY FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM REFORMING OF ETHANOL WITH THE Pd-NiO, Ni-Cu-Pd/ACTIVATED CARBON CATALYSTS

ABSTRACT

In this work, hydrogen production from catalytic steam reforming of ethanol (C₂H₅OH, EtOH) was carried. The purpose of producing high yield of hydrogen at lower temperatures was realized in a heterogeneous phase in a catalytic tubular reactor. The impregnation and sol-gel techniques were used in the preparation of the catalysts; the supporting material was chosen as activated carbon and the active materials were selected as Ni, Cu, Pd, and NiO. Using different ratios, Ni-Cu-Pd/AC and NiO-Pd catalysts were prepared. The surface morphology, surface area and structural characteristics of the synthesized catalysts (i.e., SEM, BET and EDS analysis) were determined. In the second phase of the work, the synthesized catalysts, constant feed flow rate, different feed mole ratio (water/ethanol mole ratio = 1.85, 4 and 9) and different temperatures (300-700°C) were used for each catalytic reaction experiment that was carried out. The evaluation of the results based on hydrogen yield and hydrogen selectivity reveal that the NiO-%1Pd catalyst used at 500 °C with the feed having water/ethanol mol ratio 9, the selectivity being % 97 has the highest performance.

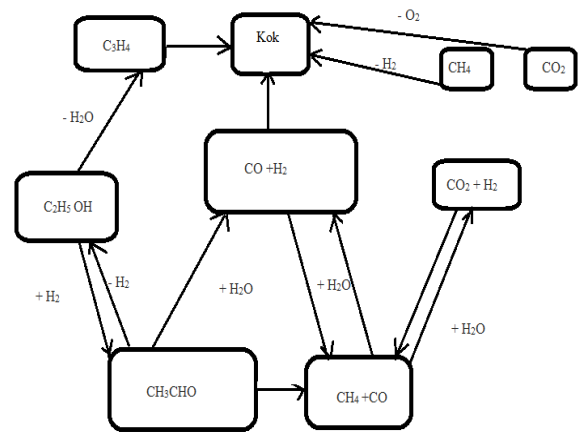
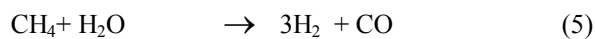
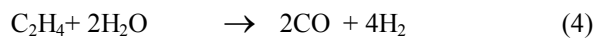
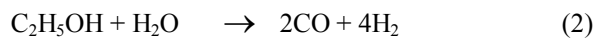
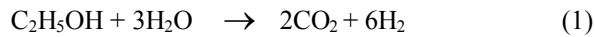
Keywords: Steam reforming, ethanol, Ni-Cu-Pd/AC and NiO-Pd catalysts

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Enerji, günlük yaşam ve endüstriyel çalışmalar için temel ihtiyaçlardan biridir. Dünyada kullanılan

önemli enerji kaynaklarından fosil yakıtlar günümüzde enerji ihtiyacımızın yaklaşık % 80 kadarını karşılamaktadır. 2030 yılına kadar dünyada enerji talebinin, bugüne göre % 60 daha fazla olması

beklenmektedir [1]. Artan petrol fiyatları ve karbondioksit emisyonuna getirilen sınırlamalar ile birlikte dünyanın enerji ihtiyacının karşılanabilmesi için yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının artırılması, enerji kaynaklarının ve enerjinin kullanımında verimliliğin artırılması çalışmaları yapılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan hidrojenin çevre dostu, kolay elde edilebilirliği, taşınabilir olması gibi özelliklerinden dolayı gelişen teknolojiyle gelecek yüzyılda umut vaat etmektedir [1, 2, 3]. Hidrojenin içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanımında diğer yakıtlarda görülen buhar tıkaçı, soğuk yüzeylerde yoğunlaşma, yeterince buharlaşmama, zayıf karışım gibi sorunlar yaşanmaması ve enerji üretim sistemlerinden yakıt pili uygulamalarında doğrudan veya bileşiklerinin kullanılması nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. Hidrojenin kullanılabilmesi için güvenli ve etkili depolama yöntemleri ve maddelerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Önemli kimyasal hidrojen depolama maddelerinin başında CH₄, NH₃, bazı hidrokarbonlar, metal hidrürler, biyo kütlelerden kolaylıkla üretilen EtOH gibi yapısında H₂ içeren pek çok kimyasal bileşikler gelmektedir. Bu tip kimyasal kaynaklardan hidrojen üretiminde kullanılan en yaygın yöntemin düşük sıcaklık ve yüksek seçicilikte H₂ üretimine imkan sağlayan katalitik ve/veya katalitik olmayan buharla yeniden yapılandırma olduğu bilinmektedir. Buharla yeniden yapılandırma yöntemi, su buharı ile organik bileşiklerin yüksek sıcaklıkta parçalanması olarak tanımlanır ve literatürde etanolün buharla yeniden yapılandırılması sırasında H₂, CO₂, CO (yüksek sıcaklıklarda) ve CH₄, (düşük sıcaklıklarda) CH₃CHO, C₂H₄ ve kok oluşumunu sağlayan reaksiyonlarına yer verilmiştir. Etanolün buharla yapılandırılmasında ara basamaklarda azda olsa asetaldehite, etilene, metana, karbon monoksit dehidrasyonunun olduğu ve özellikle katalitik sistemlerde bu ara ürünlerin önemli bir kısmının hidrojene kadar parçalanması reaksiyonlarının gerçekleştiği (Şekil 1) ve en çok Eşitlik 1-Eşitlik 6'da önerilen temel stokiometrik reaksiyonların gerçekleştiği belirtilmektedir [1-4]. Bu reaksiyon zincirinden zincirinde istenmeyen ara ürünlerin oluşumu tepkime sıcaklığına ve katalizöre bağlıdır. Bu nedenle katalizör geliştirilmesi ve işletim koşullarının belirlenmesi önemlidir.



Şekil 1. C₂H₅OH buharla yapılandırılmasında muhtemel reaksiyon yolları (Reaction paths for producing hydrogen from ethanol steam reforming)

Etanolün buharla yapılandırılmasında (SRE) H₂ seçiciliği yüksek, CH₄ seçiciliği düşük ve ucuz olduğu için Ni katalizör çok çalışılmıştır. Ancak 600 °C üstünde kok oluşumu ile aktifliğini yitirmesinden dolayı tek başına kullanılması yerine Cu, Cr, Co, Fe gibi ilave aktif maddelerin eklenmesine yönelik çalışmalar yoğun yapılmaktadır [4-12]. Bir derlemede SRE için geçerli olan katalizörler ile kullanılan destek maddelerine yer verilmiş ve yüksek hidrojen seçiciliği veren soy metal katalizörlerin (%80 den fazla); Rh, Ru, Pd, Ir ile soy metal olmayan Ni, Co, Fe ve Cu olduğu belirtilmiştir [4]. Literatürde yaygın kullanılan katalizör destek maddelerinin; CeO₂, ZnO, MgO, Al₂O₃, zeolitler-Y, TiO₂, SiO₂, La₂O₂CO₃, CeO₂-ZrO₂ gibi oksit bileşikleri ve karışımları olduğu gözlemlenmiştir [12-18].

Bu çalışmada, literatürden farklı olarak Ni-Cu yanına iki farklı oranda Pd katılarak oluşturulan Ni-Cu-Pd üçlü aktif madde sisteminde destek madde olarak aktif karbon (AC) denenmiş ve ilk defa bu çalışmada farklı destek maddesi olmaksızın NiO-Pd katalizörleri hazırlanıp etanolden buharla yeniden yapılandırma ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiş, seçilen katalizörlerden en düşük sıcaklıkta en yüksek hidrojen seçiciliğini veren katalizörü ve uygun H₂O/EtOH mol oranını belirlemek amacıyla, katalizörlerin farklı sıcaklıklarda etanol dönüşümü, ürünlerde hidrojen yüzdesi, hidrojen verimi ve hidrojen seçicilikleri karşılaştırılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL METHODS)

Çalışmada kullanılan katalizörler emdirme tekniği ile hazırlanmıştır. Katalizörler için Ni(NO₃)₂.6H₂O, Cu(NO₃)₂.3H₂O, PdCl₂ çözeltileri ve destek maddesi olarak AC kullanılmıştır. AC destekli katalizörde Ni ve Cu oranı kütlece %10 olacak şekilde ayarlanan çözeltiler ile AC 120°C'de kuruluğa kadar karıştırılmış daha sonra soğutulan karışımlara kütlece

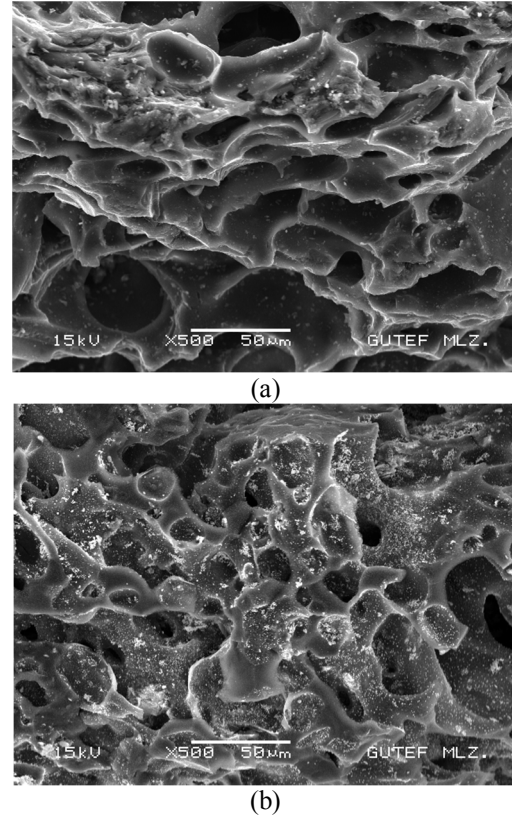
%1 ve %1,5 Pd içerecek şekilde belirlenen PdCl₂ çözeltisi ilave edilerek aynı işlemler tekrarlanmıştır. NiO-%1Pd katalizörü için destek- aktif madde görevi yapacak olan NiO Özkan ve Özçelik [6] tarafından şerit dökme tekniği ile poroz 1 mm kalınlığındaki plaka formunda sentezlenmiş örnekler 1-3 mm boyutlarında kırılarak kullanılmıştır. Bu örnekler üzerine Pd aynı yöntemle PdCl₂ (%1 Pd içeren) çözeltisi kullanılarak kaplanmış ve tüm katalizörler önce kalsine (550°C) edilmiş daha sonra H₂ ortamında 500°C'de 2 saat indirgenmiştir. Katalitik tepkime deneyleri, hazırlanan katalizörlerle oluşturulan 6 mm iç çaplı 20 cm boyundaki çelik dolgu kolon reaktörde gerçekleştirilmiştir. Etanolden buharla yeniden oluşturma ile hidrojen üretimi için farklı H₂O/C₂H₅OH mol oranlarında (1,85; 4 ve 9) ve sırasıyla %35, %20, %10'luk etanol çözeltileri kullanılmıştır. Besleme hattı, etanol çözeltisinin gaz fazında reaktör girişine verilmesiyle oluşturulmuştur. Deneyler toplam 40 ml/min sabit taşıyıcı gaz akış hızında, 300-700°C sıcaklık aralığında farklı sıcaklıklarda ve farklı besleme mol oranlarında atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Deneylerde ürün ve besleme karışımlarının analizinde iki ayrı gaz kromatografinin (GC) FID ve TCD dedektörleri eş zamanlı kullanılmıştır [6]. Beslemeyle üründeki etanol (C₂H₅OH) analizleri; Termo Finnigan marka GC'de 20 m Carbowax/20M kapiler kolonda FID dedektörü ile üründeki H₂, CH₄ ve diğer gazların analizleri ise Unicam 610 Model GC'nin TCD dedektöründe 2m'lik seri bağlı 1/8"lik Moleculer Sieve, Propak kolonları kullanılarak yapıldı. Analizlerde referans madde olarak saf etanol ve %99,99 saflıkta H₂ kullanılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

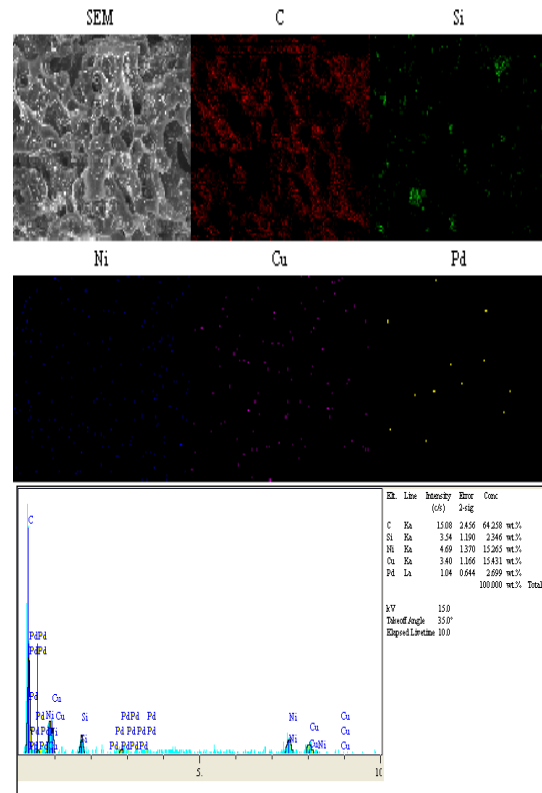
Buharla yeniden yapılandırma ile hidrojen üretiminde kullanılmak üzere sentezlenmiş %10Ni-%10Cu-%1Pd/AC, %10Ni-%10Cu-%1,5Pd/AC ve NiO-%1Pd katalizörlerinin kullanım öncesi ve sonrası bazı karakteristik özellikleri belirlenmiş daha sonra parametrik deneyler yapılmıştır

3.1 Katalizör Karakterizasyon Sonuçları (Catalyst Characterization Results)

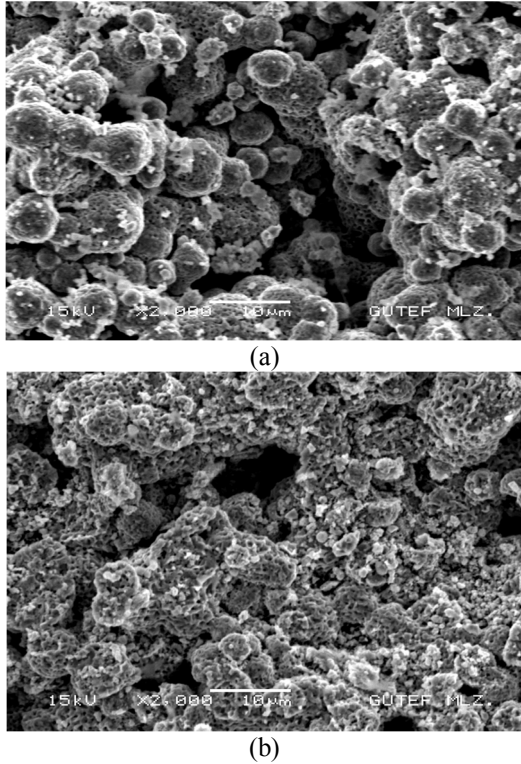
AC destek maddesi ile katalizörün (%10Ni-%10Cu-%1Pd) Şekil 2'de verilen SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi gözenekli AC yapı üzerinde Ni, Cu ve Pd'un aktif homojen bir dağılım oluşturduğu görülmüştür (Şekil 2-b). Bu dağılım sonucunu Şekil 3'te verilen EDS haritalandırma analiz verileri de güçlendirmiştir. NiO-%1Pd katalizörü için NiO ve Pd ile kaplanmış formunun SEM fotoğrafları Şekil 4'de gösterilmiştir. Şekilden, gözeneklerin ve NiO kristallerinin yüzeylerine Pd'un homojen ve nano boyutlarda dağıldığı gözlenmiştir.



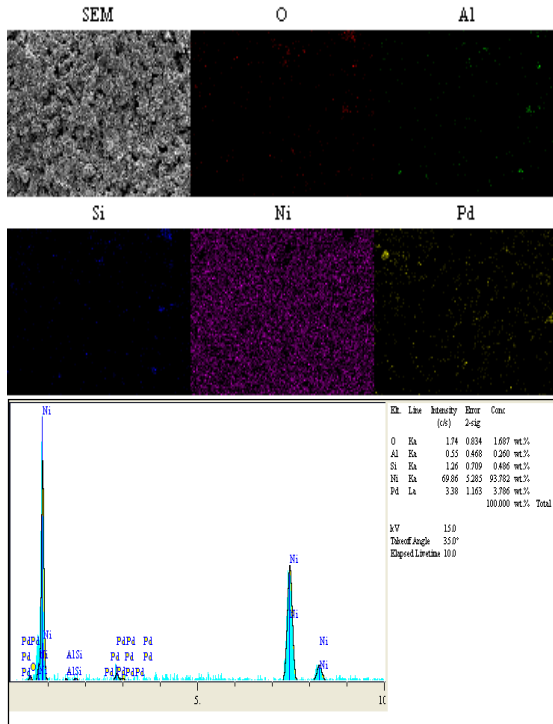
Şekil 2. (a) Aktif karbon, (b) %10Ni %10Cu%1Pd/AC katalizörü SEM fotoğrafı (SEM images of the pure active carbon (a) and 10% Ni-10%Cu-Pd%/AC catalyst (b))



Şekil 3. Aktif karbon destekli %10Ni-%10 Cu %1Pd katalizörü EDS analizi (EDS results of %10Ni-%10Cu-%1Pd/AC catalyst)



Şekil 4. (a) NiO ve (b) NiO-%1Pd katalizörünün SEM fotoğrafı (SEM images of the NiO (a) and % NiO-%1Pd catalyst (b))



Şekil 5. NiO-%1Pd katalizörünün EDS analizi (EDS results of NiO-%1Pd catalyst)

Şekil 5'te verilen haritalandırma ile EDS analizinden (NiO-%1Pd) Pd'un yüzeyinde dağılırken bazı bölgelerde daha yoğun olduğu görülmüştür. Bu sonuçlarda elementlerin yüzde oranlarının kantitatif olarak istenilen değerlere yakın olduğu belirlenmiştir. %1 olarak belirlenen Pd yüzde bileşim değeri analiz

sonucunda %3,786 olarak ve yaklaşık %87,63 olarak belirlenen Ni yüzde bileşimi ise %93,782 olarak belirlenmiştir. Pd'un farklı ve yüksek çıkması EDS analiz cihazlarının Pt grubu metallerin analizlerinde miktarlarının tahminindeki hata sınırının (doğruluk oranı %2-10) oldukça yüksek olmasına bağlanmıştır. Ayrıca tepkimede kullanılmamış katalizörün EDS analizinde karbon (C) görünmesinin nedeni numune analize hazırlanırken yapılan işlemde kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı (BET) ve ortalama gözenek çapları (Tablo 1) analiz sonuçlarından AC destekli %10Ni-%10Cu-%1Pd katalizöründe AC'a göre yüzey alanında ve gözenek çapının az bir artış gözlenmiştir. Yüzeyin artması katalizör hazırlamada kullanılan asidik çözeltilerin gözenekleri açtığı ve bu gözeneklere Cu ve Ni tuzlarının yerleştiği şeklinde yorumlanmıştır. İndirgenme ile tekrar gözeneklerin açıldığı dolayısıyla ortalama gözenek çapının arttığı şeklinde yorumlanmıştır. Ters olarak Pd içeriğinin %1,5 seçildiği katalizörde yüzey alanında yaklaşık 72 m²'lik bir azalma olurken gözenek çapının değişmediği görülmüştür. Aynı katalizörün tepkimelerde kullanıldıktan sonra yüzey alanının 583,70 m²/g olduğu belirlenmiş, yüzey alanında gözlenen bu düşüş katalizör üzerinde oksitlenmenin fazla olmasına ve bir miktar karbon oluşumuna bağlanmıştır. NiO-%1Pd katalizörü için alınan ölçümlerde, Pd kaplanmadan önce yüzey alanı kaplama sonrası 13,64 m²/g artmış ve ortalama gözenek çapının sabit (10,23 Å) kaldığı belirlenmiştir. Alandaki artış Şekil 3b'den de görüldüğü gibi NiO kristalleri yüzeyine bağlanan Pd nano taneciklerden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır.

3.2 Tepkime Deneyleri Sonuçları (Reaction Tests Results)

Hidrojen seçiciliği, Denis ve arkadaşlarının [7] önerdiği seçicilik ifadesine benzer şekilde Eş. 7'de ürünlerdeki hidrojen mol sayısının, ürünlerde hidrojen içeren bileşiklerin mol sayıları toplamına oranı şeklinde hesaplanmıştır.

Tablo 1. Tüm katalizörler için BET yüzey alanı ölçümleri ve gözenek çapları (List of surface area and pore diameter of catalysts and support material)

Katalizör	Yüzey Alanı (BET) (m ² /g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
Aktif Karbon	737,73	9,97
%10Ni-%10Cu-%1Pd/AC	781,47	15,55
%10Ni-%10Cu-%1,5Pd/AC	665,93	9,96
%10Ni-%10Cu-%1,5Pd/AC (tepkimede kullanılmış)	583,70	-
NiO	2,87	10,14
NiO-%1Pd	13,64	10,23

$$S_{H_2} = \frac{mol_{H_2}}{mol_{H_2} + 2mol_{CH_4} + 3mol_{C_2H_5OH}} \quad (7)$$

Hidrojen verimi de önerilen ürünlerdeki hidrojen molünün etanolün mol değişimine oranı şeklinde Eş. 8 ile hesaplanmıştır [9].

$$Y_{H_2} = \frac{mol_{H_2}}{mol_{C_2H_5OH_{besleme}} - mol_{C_2H_5OH_{ürün}}} \quad (8)$$

Etanol dönüşümü ise etanolün mol değişiminin etanolün besleme molüne oranı (Eş. 9) şeklinde hesaplanmıştır.

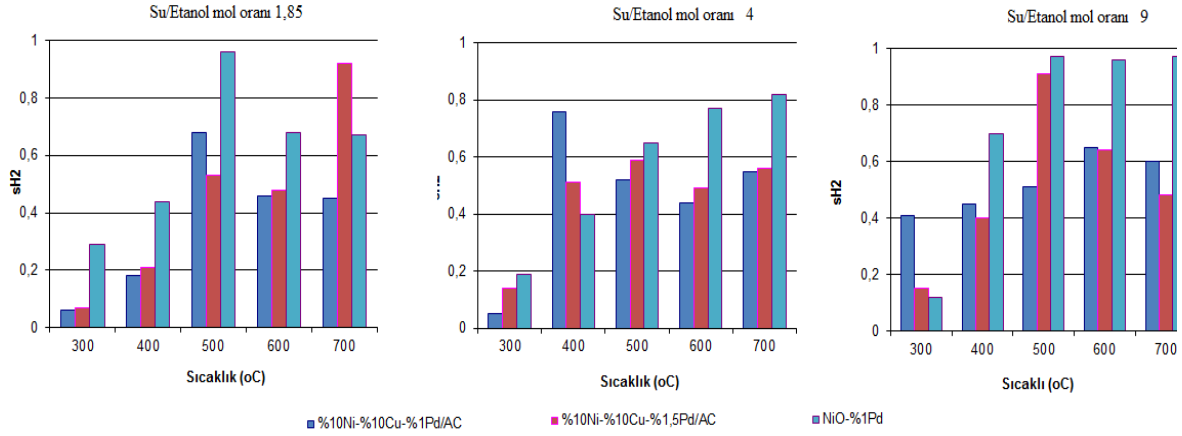
$$X_{C_2H_5OH} = \frac{mol_{C_2H_5OH_{besleme}} - mol_{C_2H_5OH_{ürün}}}{mol_{C_2H_5OH_{besleme}}} \quad (9)$$

Hazırlanan katalizörle dolgulu bir reaktörde etanolden buharla yeniden yapılandırma tepkimesi çalışmaları üç ayrı besleme H₂O/EtOH mol oranı ve sabit besleme akış hızında yürütülmüştür. Beslemede molar bileşimler katalizörlerin kısa sürede deaktive olmasını önlemek amacıyla seyreltik tutulmuştur. Çalışma literatürde olduğu gibi atmosferik basınç altında yapılmış ancak aktif maddelerin kompozisyonları ile bileşimleri literatürden farklı seçilmiş, AC destekli kataliz sisteminde Pd ve NiO destekli yapı ilk defa bu çalışmada kullanılmıştır. Gök'ün [9] çalışmasında aktif madde olarak kullanılan Ni ve Cu kütlece % 10 oranları üstüne çıkılmasının hidrojen seçiciliği açısından fazla avantaj getirmeyeceği belirtilmiş ve bu bileşenler için önerilen oranlarda çalışılmıştır. Tepkime deney sonuçlarından elde edilen etanol dönüşümü, ürünlerde hidrojen yüzdesi, hidrojen verimi ve hidrojen seçiciliği değerleri Şekil 6, Şekil 7, Şekil 8, Şekil 9 ve Şekil 10'da verilmiştir. Katalizörlerden %10Ni-%10Cu - %1Pd/AC'de H₂O/EtOH mol oranı 4 iken, en düşük sıcaklıkta (400°C, 0,76 ile) en yüksek hidrojen seçiciliğine ulaşılmıştır (Şekil 6). Bu sonuç Gök'ün AC destekli Ni, Cu oranlarını değiştirdiği, Pd'u sabit tuttuğu katalizörde aynı su/etenol mol oranı ile ulaştığı seçicilikten (0,81) daha düşük olmuş, bu da Cu ve Ni bileşimlerinin farklı olmasına bağlanmıştır [9]. Pd'un kütlece % 1,5 olduğu katalizörde ise su/etanol mol oranınının 1,85 ve 4 olduğu durumda aynı sıcaklıkta (400°C) hidrojen seçiciliği değerinin daha düşük olduğu (0,55-0,60) görülmüştür. Ancak 500°C ve üzeri sıcaklıklarda % 1 Pd yüklü katalizörde gösterdiği değerlerin üzerinde değerlere ulaşmıştır. Öte yandan su/etanol mol oranı 9'a çıktığında 500°C sıcaklıkta % 1,5 Pd yüklü katalizörde daha yüksek hidrojen seçiciliği gözlenmiştir. Aynı katalizörde su/etanol mol oranı 1,85 iken 700°C sıcaklıkta en yüksek hidrojen seçiciliğine 0,92 değerine ulaşılmıştır. Bu durum %10 Ce eklenmiş NiZnAl ve Ni katalizörü kullanılan çalışmalarda ulaşılan seçicilik değerlerine benzerlik göstermiştir [10, 11]. Genel

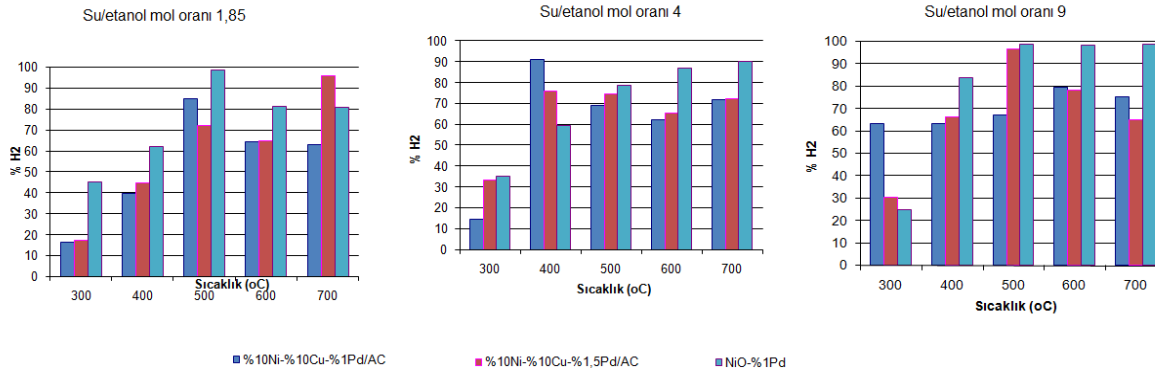
olarak Pd içeriğinin artması ile seçiciliğin 400-500°C aralığında artarken daha yüksek sıcaklıklarda düşmesi Pd'un üzerinde oluşan koklaşmaya ve seçici davranışının düşmesine bağlanmıştır. Su/etanol mol oranı ise AC destekli Pd içerikli katalizörlerde hidrojen seçiciliği üzerine belirgin bir etki göstermediği sadece %1,5 Pd'lu katalizde 500°C sıcaklıkta (su/etanol mol oranı=9) seçiciliğin 0,91'e kadar arttığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmada az da olsa daha düşük sıcaklıkta aynı yüksek seçicilik değerlerine ulaşılmasının diğer bir nedeni Cu'nun aktif maddeler içinde kullanılmış olmasına da bağlanmıştır. NiO-%1Pd katalizörü ile 1,85 su/etanol mol oranında 500°C sıcaklıkta diğer katalizörlerden daha yüksek hidrojen seçiciliği (%96) göstermiştir (Şekil 6). Su/etanol mol oranınının 9 olduğu durumda ise 400 ve 500°C sıcaklıklarda diğer katalizörlerden daha yüksek hidrojen seçiciliği göstermiştir. 500°C'de su/etanol mol oranı 1,85 iken seçicilik 0,96; oran 9'a çıktığında 0,97 değerlerine çıkmıştır. Bu seviyelerin biraz altına AC destekli katalizörlerde 700°C'de (0,92) ulaşılırken literatürde Ni ve Pd katalizörü kullanılan bir çalışmada [12] 750°C'de ulaşılmıştır. NiO-Pd katalizörünün özellikle yüksek su/etanol oranlarında 500°C sıcaklığın üzerinde oldukça kararlı olduğu, düşük mol oranlarında ise 450-500°C seçiciliğinin yüksek, daha yüksek sıcaklıklarda hidrojen seçiciliğinin düşüşe geçtiği belirlenmiştir. Bu sonuç Gök'ün [9] çalışma sonuçlarına paralellik göstermiştir. Literatürde 700°C'nin üzerinde, yüksek mol oranlarında Pd/ZnO, Pd/Al₂O₃, Ni/ZnO, Ni/La₂O₃ gibi katalizörlerle yapılan çalışmalarda 0,90-0,95 seviyelerindeki seçiciliklere ulaşıldığı görülmüştür [13, 14, 16, 17]. Bu çalışmayla aynı aktif madde ile farklı seçilen NiO kullanıldığında bu sıcaklığın 200°C civarında daha düşük seviyelere çekilebileceği görülmüştür. Ayrıca %10Ni-%10Cu-%1,5Pd/AC katalizörü ile yapılan deneylerde 500 ve 600°C sıcaklıklarda ve NiO-%1Pd katalizöründe ise 700°C sıcaklıkta su/etanol mol oranı arttıkça hidrojen seçiciliğinin arttığı görülmüştür. Bir çalışmada [14] su/etanol mol oranı azaldıkça hidrojen seçiciliğinin azaldığı belirtilmiştir. Ancak Şekil 8'de görüldüğü gibi NiO-%1Pd (su/etanol mol oranı=9) katalizörü ile 400°C sıcaklıkta etanol dönüşümü ile hidrojen seçiciliği kıyaslandığında literatürde verilen değerlerin üzerinde bir değere ulaşılmıştır [15]. Elde edilen hidrojen seçiciliklerinin literatürden daha yüksek çıkması seçilen NiO'in hem aktif hem de destek yapı göstermesine bağlanmıştır. Çalışmalarda ayrıca etanol dönüşümleri (Şekil 7) incelenmiş ve kullanılan her üç katalizörde de çalışılan su/etanol oranlarında (%10Ni-%10Cu-%1,5Pd/AC için su/etanol mol oranı 1,85 hariç) 500°C sıcaklıkta ulaşılan dönüşümlerin (>0,96) diğer çalışmalarda benzerlik gösterdiği görülmüştür [16-18]. Şekil 7'den katalizörler arasında en düşük mol oranı ve en düşük sıcaklıklarda en yüksek etanol dönüşümüne NiO-%1Pd katalizörleriyle ulaştığı görülmüştür. Diğer bir deyişle bu katalizör ile etanolün düşük sıcaklıklarda

(350-400°C) parçalanma reaksiyonunun yüksek oranda olduğu fakat hidrojen zengin olmayan CH₄, formaldehit gibi bileşenleri veren ara reaksiyonların daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır. Ürünlerde hidrojen yüzdesi (Şekil 8) incelendiğinde NiO-%1Pd katalizörü ile diğer katalizörlerden farklı olarak en düşük mol oranında 500°C sıcaklıkta en yüksek değere ulaştığı görülmüştür. Su/etanol mol oranı 4’de üründe hidrojen yüzdesinin %10Ni-%10Cu-%1Pd/AC katalizöründe 300-400°C sıcaklıklar arasında önemli

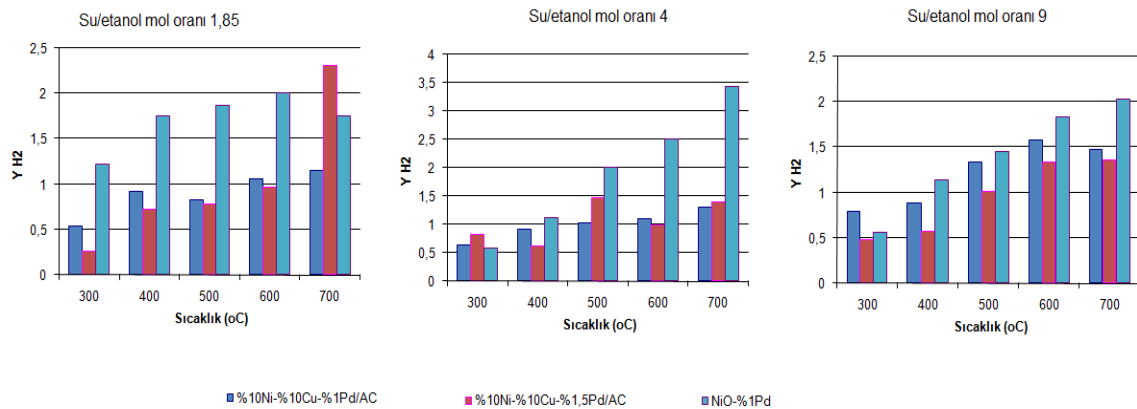
bir artış gösterdiği ve 400°C sıcaklıkta diğer katalizörlerden daha yüksek bir hidrojen yüzdesi değerine ulaştığı görülmüştür. Aynı katalizör ile %10Ni - %10Cu - %1,5Pd/AC katalizörünün ve NiO-%1 Pd katalizörünün benzer hidrojen yüzdesi eğrileri oluşturdukları görülmüştür. Şekil 9’da verilen hidrojen verimlerinin karşılaştırılması sonucunda mol oranının 4 ve 9 olması durumunda 600°C ve 700°C sıcaklıklarda NiO-%1 Pd katalizörünün diğer katalizörlerden daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.



Şekil 7. Katalizörler için sıcaklıkla etanol dönüşümü karşılaştırma eğrileri (Conversion of ethanol with temperature for catalysts)



Şekil 8. Katalizörler için sıcaklıkla hidrojen yüzdesi karşılaştırma eğrileri (H₂ % mole/mole with temperature for catalysts)



Şekil 9. Katalizörler için sıcaklıkla hidrojen verimi karşılaştırma eğrileri (Hydrogen efficient with temperature for catalysts)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Çalışmada etanolden hidrojen üretiminde kullanılmak üzere %10Ni-%10Cu-%1Pd/AC, %10Ni-%10Cu-%1,5Pd/AC, ve NiO-%1Pd katalizörleri sentezlenmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır. Literatürden farklı olarak katalizör destek maddesi AC ve aktif madde olarak ise Pd-NiO maddeleri kullanılmıştır. Aktif maddelerin kompozisyonları ve bileşim yüzdeleri de özgün seçilmiştir. En çok çalışılan Ni ve Cu aktif maddelerine Pd katkısı ve miktarının etkisi de ayrıca benzer çalışmalardan farklı tutulmuştur. Çalışmada beslemede su/etanol mol oranları ve sıcaklık temel parametreler olarak seçilmiştir. Tepkime deney sonuçlarından etanol dönüşümü, ürünlerde hidrojen yüzdesi, hidrojen verimi ve hidrojen seçiciliği değerleri karşılaştırılmıştır. Çalışmalar literatürdeki birçok çalışma gibi atmosferik basınç altında yapılmıştır. Parametrik deneyler sonucunda %10Ni-%10Cu-%1Pd/AC katalizörü su/etanol mol oranı 4 iken, en düşük sıcaklıkta (400°C) en yüksek hidrojen seçiciliğine (0,76) sahip olmuştur. Katalizör aynı zamanda 781,47 m²/g ile diğerleri arasında en yüksek yüzey alanına sahip olmuştur. Pd'un %1 den %1,5 artmasıyla su/etanol mol oranının 1,85 ve 4 olduğu durumda aynı sıcaklıkta (400°C) hidrojen seçiciliği değerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Ancak 500°C ve üzeri sıcaklıklarda %1 Pd yüklü katalizörde gösterdiği değerlerin üzerinde değerlere ulaşmıştır. Sonuç olarak Pd içerikli katalizörde 450-500°C aralığında ve aktif madde oranının %1 seviyesinde tutulmasının H₂'e seçicilikte oldukça iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. NiO-%1Pd katalizörü ise AC destekli katalizörlere göre daha düşük su/etanol mol oranında (1,85), 500°C sıcaklıkta gösterdiği 0,96 seçicilik göstermiş. Bu değerinin hem su ekonomisi açısından hem de düşük sıcaklık açısından yeterli olabileceği ve uygulanabilir bir katalizör sistemi olabileceği önerilmiştir. Önerilen her iki katalizörün de destek yapılarının elektriksel iletkenliği nedeniyle özellikle yüksek sıcaklık yakıt pillerinin (Ergimiş Karbonat ve Katı Oksit Yakıt Pilleri) yakıt elektrotlarına doğrudan entegrasyonu araştırılabilir. Ayrıca katalizörlerde karbon birikimi problemine yönelik buhar ile rejenerasyon gibi uygulamaların araştırılması uygun olacaktır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Karaosmanoğlu, F., "Dünyada enerjiye duyulan ihtiyaç ve alternatif enerji kaynaklarına yönelik", **Türkiye'nin Enerji Stratejisi Ne Olmalıdır?-Sempozyum**, İstanbul, 9-19, 2006.
2. Enerji Teknolojileri Politikası Çalışma Grubu, "Çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili teknolojiler alt grup raporu", **Tübitak-TTGTV Bilim-Teknoloji-Sanayi Tartışmaları Platformu**, Ankara, 9, 61-65, 70-79, 203, 1998.
3. Acaroğlu, M., "Alternatif Enerji Kaynakları genişletilmiş 2. baskı", **Nobel Yayın Dağıtım**, Ankara, 255-273, 2007.
4. Contreras J.L., Salmones J., Colín-Luna J.A., Nuño L., Quintana B., Córdova I., Zeifert B., Tapia C., Fuentes G.A. "Catalysts for H₂ production using the SRE (a review)", **J. Hydrogen Energy**, DOI:10.1016/j.ijhydene.2014.
5. Özkan, G., Özçelik, E., "CO₂ adsorption on porous NiO as a cathode material for molten carbonate fuel cells", **Journal of Power Sources**, Cilt 140, No, 28-33, 2005.
6. Şahbudak, B., "Etanolden buharla yeniden oluşturma yöntemiyle katalitik H₂ üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009.
7. Denis, A., Grzegorzcyk, W., Gac, W. ve Machocki, A., "Steam reforming of ethanol over Ni/support catalysts for generation of hydrogen for fuel cell applications", **Catalysis Today**, Cilt 137, 453-459, 2008.
8. Aupretre, F., Descorme, C., Duprez, D., Casanave, D. ve Uzio, D., "Ethanol steam reforming over Mg_xNi_{1-x}Al₂O₃ spinel oxide-supported Rh catalysts", **Journal of Catalysis**, Cilt 233, 464-477, 2005.
9. Ozkan G, Gok S, Ozkan G, "Active carbon-supported Ni, Ni/Cu and Ni/Cu/Pd catalyzed steam reforming of ethanol for the production of hydrogen" **Chem. Eng. J.** Cilt 171, 1270-1275, 2011.
10. Galetti, A.E., Gomez, M.F., Arrua, L.A ve Abello, M.C., "Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts: Influence of Ce addition on carbon deposition", **Applied Catalysis**, Cilt 348, 94-102, 2008.
11. Liguras, D.K., Goundani, K. ve Verykios, X.E., "Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ni catalysts", **Journal of Power Sources**, Cilt 130, 30-37, 2004.
12. Zhang, J., Wang, Y., Ma, R. ve Wu, D., "Characterization of alumina-supported Ni and Ni-Pd catalysts for partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons", **Applied Catalysis A**, General Cilt 243, 251-259, 2003.
13. Chin, Y., Dagle, R., Hu J., Dohnalkova, A.C. ve Wang Y., "Steam reforming of methanol over highly active Pd/ZnO catalyst", **Catalysis Today**, Cilt 77, 79-88, 2002.
14. Goula M.A., Kontou S.K. ve Tsiakaras P.E., "Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/γ-Al₂O₃ catalyst", **Applied Catalysis B**, Cilt 49, 135-144, 2004.
15. Sun, J., Luo, D., Xiao, P., Jigang, L. ve Yu, S., "High yield hydrogen production from low CO selectivity ethanol steam reforming over modified Ni/Y₂O₃ catalysts at low temperature for fuel cell application", **Journal of Power Sources**, Cilt 184, 385-391, 2008.

16. Denis, A., Grzegorzcyk, W., Gac, W. ve Machocki, A., “Steam reforming of ethanol over Ni/support catalysts for generation of hydrogen for fuel cell applications”, **Catalysis Today**, Cilt 137, 453-459, 2008.
17. Fatsikostas, A.N., Kondarides, D.I. ve Verykios, X.E., “Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol”, **Catalysis Today**, Cilt 75, 145-155, 2002.
18. Wang, H., Liu, Y., Wang, L. ve Qin, Y.N., “Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst”, **Chemical Engineering Journal**, Cilt 145, 25-31, 2008.