



**BİYOGAZDAN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN NİKEL ESASLI
KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Hale AKANSU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Hale AKANSU

04/06/2021

BİYOGAZDAN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN NİKEL ESASLI KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hale AKANSU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2021

ÖZET

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, H_2S varlığında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda mangan ilavesinin nikel esaslı alümina destekli katalizörlerin aktivitesine etkileri araştırılmıştır. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan alümina desteği kullanılarak monometalik (Ni) ve bimetalik (Ni-Mn) katalizörler sentezlenmiştir. Aktivite testlerinde katalizörlerin performanslarını açıklamak için XRD, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XPS, ATR-IR, DRIFTS, TGA-DTA ve SEM-EDX teknikleri kullanılmıştır. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon ve XRD analizleri, sentezlenen monometalik ve bimetalik katalizörlerin başlıca metalik nikel ve $\gamma-Al_2O_3$ fazlarını içeren mezogözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Katalizörlerin katalitik aktivite testleri borusal sabit yataklı bir reaktörde $750^\circ C$ 'de ve atmosferik basınçta 0, 2 ve 50 ppm H_2S varlığında gerçekleştirilmiştir. Reaktör çıkış akımındaki gazlar gaz kromatografi cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Monometalik ve bimetalik katalizörler 0 ppm H_2S varlığında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda kararlı aktivite göstermişlerdir. Katalizör yapısına Mn ilavesi, CH_4 dönüşümü açısından Ni esaslı katalizörlerin aktivitesini düşürmüştür; ancak ters su gazı reaksiyonunun artması nedeniyle CO_2/CH_4 oranını artırmıştır. 2 ppm H_2S varlığında gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinde, mono- ve bimetalik katalizörlerin aktivitesi 4 saatlik reaksiyon süresinde hafifçe azalmıştır. Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu için besleme akımındaki H_2S 'in katalitik aktivite üzerindeki etkilerini açıklamak için, reaksiyon testleri farklı gaz karışımları (10 000 ppm H_2S + He, 10 000 ppm H_2S + CO_2 + He ve 10 000 ppm H_2S + CO_2 + CH_4 + He) kullanılarak FTIR spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. FTIR ekipmanı kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon testlerinde, borusal sabit yataklı reaktörün çıkış akımında H_2S , COS, elementel S ve SO_2 gibi farklı kükürt bileşenleri ve su buharı gözlenmiştir. Besleme akımında H_2S bulunması durumunda, ağırlıklı olarak COS ve H_2O oluşumu görülmüştür. Mn ilavesi Ni esaslı katalizörlerin kok birikimini azaltmasına rağmen, katalizör yüzeyinde sülfat bileşenlerinin oluşumu nedeniyle Ni katalizörün kükürt direncini artırmamıştır.

Bilim Kodu : 91209

Anahtar Kelimeler : Kuru reformlanma; Biyogaz; Hidrojen sülfür; Ni; Mn

Sayfa Adedi : 107

Danışman : Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ

DEVELOPMENT OF NICKEL BASED CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM BIOGAS

(M. Sc. Thesis)

Hale AKANSU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2021

ABSTRACT

Within the scope of this master's thesis, the effects of manganese incorporation on the activity of nickel-based alumina supported catalysts in dry reforming reaction of biogas were investigated in the presence of H₂S. Monometallic (Ni) and bimetallic (Ni-Mn) catalysts were synthesized by using alumina support prepared by sol-gel method. XRD, N₂ adsorption-desorption, XPS, ATR-IR, DRIFTS, TGA-DTA and SEM-EDX techniques were used to explain the performances of the catalysts in activity tests. N₂ adsorption-desorption and XRD analyses showed that synthesized monometallic and bimetallic catalysts have a mesoporous structure, mainly containing metallic nickel and γ -Al₂O₃ phases. Catalytic activity tests of the catalysts were performed in a tubular fixed-bed reactor at 750°C and atmospheric pressure in the presence of 0, 2 and 50 ppm H₂S. The gases at the reactor exit stream were analyzed by using a gas chromatography equipment. Monometallic and bimetallic catalysts showed stable activity in dry reforming of biogas reaction in the presence of 0 ppm H₂S. Mn incorporation into the catalyst structure decreased the activity of Ni-based catalysts in terms of CH₄ conversion; however, increased CO₂/CH₄ ratio due to the enhancement of reverse water gas shift reaction. In the catalytic activity tests performed in the presence of 2 ppm H₂S, the activity of mono- and bimetallic catalysts decreased slightly within the reaction time of 4 hours. In order to explain the effects of H₂S in the feed stream on the catalytic activity for dry reforming reaction of biogas, reaction tests were performed with FTIR spectrometer by using different gas mixtures (10 000 ppm H₂S + He, 10 000 ppm H₂S + CO₂ + He, and 10 000 ppm H₂S + CO₂ + CH₄ + He). In the reaction tests performed by using FTIR equipment, different sulfur components, such as H₂S, COS, elemental S, SO₂, and water vapor were observed at the exit stream of the tubular fixed-bed reactor. In the case of the presence of H₂S in the feed stream, the formation of COS and H₂O were predominantly observed. Even though Mn incorporation decreased the coke deposition of the Ni based catalysts, it did not enhance the sulfur resistance of Ni catalyst due to the formation of sulfate species on the catalyst surface.

Science Code : 91209

Key Words : Dry reforming; Biogas; Hydrogen sulfur; Ni; Mn

Page Number : 107

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Hüseyin ARBAÇ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında değerli fikirlerini, vaktini, sabrını, desteğini ve güler yüzünü esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleriyle çalışmama yön veren, birlikte çalışmaktan onur duyduğum tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren Sayın Prof. Dr. Gülşen DOĞU, Sayın Prof. Dr. Timur DOĞU, Sayın Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ, Sayın Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ ve Sayın Doç. Dr. H. Mehmet TAŞDEMİR hocalarıma teşekkürü borç bilirim.

Bugünlere gelmemi sağlayan, her anımda yanımda olup manevi desteklerini hiç esirgemeyen sevgili annem Hatice AK'a ve sevgili teyzem Feride ÖMÜR'e emekleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Proje arkadaşlarım Mert Yekta DOĞAN, Ayşe GENÇ ve Nazlı KEŞAN arkadaşlarıma güler yüzleri, anlayışları ve destekleri için çok teşekkür ederim.

“Kimya Yüksek Mühendisi” olma yolumda emeği geçen ve bugünlere gelmemi sağlayan tüm Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve çalışanlarına teşekkür ederim. Sevincimi ve üzüntümü çekinmeden paylaştığım sevgili arkadaşlarım Pınar DEĞİRMENCİOĞLU ve Merve ÇELİK başta olmak üzere, aynı bölümde görev yaptığım tüm araştırma görevlisi ve öğretim görevlisi arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. Kinetik Laboratuvarı'nda yapmış olduğum çalışmalar sırasında anlayış ve desteğini esirgemeyen Dr. Çiğdem EKMEN OKUTAN başta olmak üzere tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışmaya sağladığı finansal destekten dolayı 218M380 kodlu TÜBİTAK-1001 projesine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1. Biyogazın Kuru Reformlanma Reaksiyonunda Katalizör Yüzeyinde Kok Birikimini Önlemeye Yönelik Gerçekleştirilen Çalışmalar	5
2.2. Biyogazın Kuru Reformlanma Reaksiyonunda Kükürt Zehirlenmesini Önlemeye Yönelik Gerçekleştirilen Çalışmalar	12
3. DENEYSEL METOT.....	17
3.1. Destek Malzemesi ve Katalizörlerin Sentez Çalışmaları	17
3.1.1. Alümina destek malzemesinin sentezi	17
3.1.2. Nikel esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerin sentezi	19
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	21
3.2.1. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri.....	21
3.2.2. X-ışını kırınım deseni analizleri.....	21
3.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizleri	23
3.2.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi analizleri	23
3.2.5. Taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizleri.....	24
3.2.6. Termogravimetrik ve diferansiyel termal analizler.....	24

	Sayfa
3.3. Biyogazın Kuru Reformlanma Reaksiyonu Testleri	26
3.3.1. Sabit yataklı GC sisteminde gerçekleştirilen katalitik aktivite testleri	26
3.3.2. Sabit yataklı FTIR sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon testleri.....	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	31
4.1. Sentezlenen Destek Malzemesi ve Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi Karakterizasyon Çalışmaları	31
4.2. Sentezlenen Destek Malzemesi ve Katalizörlerin GC Sisteminde Gerçekleştirilen Katalitik Aktivite Test Çalışmaları.....	42
4.3. Sentezlenen Destek Malzemesi ve Katalizörlerin FTIR Sisteminde Gerçekleştirilen Reaksiyon Test Çalışmaları	50
4.4. GC Sisteminde 0 ppm H ₂ S İçerikli Biyogazın Kuru Reformlanma Reaksiyonunda Test Edilen Katalizörlerin Kok Oluşumuna Yönelik Analizleri.....	58
4.5. H ₂ S Varlığında GC ve FTIR Sistemlerinde Gerçekleştirilen Testlerde Kullanılan Katalizörlerin Kok Oluşumu ve Kükürt Zehirlenmesine Yönelik Analizleri.....	62
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR	71
EKLER.....	79
EK-1. Sentezlenen Malzemelerin N ₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi ve BJH Adsorpsiyon Gözenek Boyutu Dağılımı Grafikleri	80
EK-2. Sentezlenen Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDX Analizi Sonuçları	82
EK-3. Bragg Yasası ile Belirlenen Kırınım Açısı ve Scherrer Denklemi ile Belirlenen Kristal Boyutu için Örnek Hesaplama.....	87
EK-4. Ni Esaslı Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi X-Işını Kırınım Deseni Analizi Sonuçları	88
EK-5. Biyogazın Kuru Reformlanma Reaksiyonunda Test Edilmek Amacıyla Sentezlenen Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerin Yüzde CH ₄ -CO ₂ Dönüşümü, Metana Göre CO-H ₂ Seçiciliği ve Metana Göre Katalitik Aktivitedeki Yüzde Düşüş Değerleri için Örnek Hesaplama.....	94
EK-6. Biyogazın Kuru Reformlanma Reaksiyonu için Termodinamik Denge Dönüşümü Hesaplamaları	97

Sayfa

EK-7. Sıralı Emdirme Yöntemi ile Katalizörlerin Hazırlanması ve 2 ppm H ₂ S Varlığında Gerçekleştirilen Katalitik Aktivite Testleri	98
EK-8. FTIR Analizlerinde Gözlenen H ₂ S, SO ₂ , COS, CO ₂ , CH ₄ ve H ₂ O Bileşiklerine Ait Örnek IR Absorpsiyon Pikleri	100
EK-9. Ni Esaslı Katalizörlerin 0 ppm H ₂ S Varlığındaki Reaksiyon Sonrası X-Işını Kırınım Deseni Analizi Sonuçları	102
EK-10. Ni Esaslı Katalizörlerin 50 ppm H ₂ S Varlığındaki Reaksiyon Sonrası X-Işını Kırınım Deseni Analizi Sonuçları	104
EK-11. FTIR sisteminde 10 000 ppm H ₂ S Varlığında Test Edilen Katalizörlerin XPS Spektrumları (S 2p Bölgesi).....	105

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kok birikimini önlemeye yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar	10
Çizelge 2.2. Kükürt zehirlenmesini önlemeye yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar	15
Çizelge 3.1. Emdirme metoduyla hazırlanmış alümina destekli monometalik ve bimetalik katalizörler	20
Çizelge 3.2. Sentezlenen destek malzemesi ve katalizörlere uygulanan karakterizasyon teknikleri	25
Çizelge 4.1. Hazırlanan malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	32
Çizelge 4.2. SGA destek malzemesinin X-ışını kırınım deseni verileri	36
Çizelge 4.3. Monometalik katalizörler ile deney sonunda elde edilen CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri ile H ₂ /CO oranları (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(0 ppm H ₂ S+Ar)=1/1/1)	44
Çizelge 4.4. Bimetalik katalizörler ile deney sonunda elde edilen CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri ile H ₂ /CO oranları (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(0 ppm H ₂ S+Ar)=1/1/1)	46
Çizelge 4.5. Monometalik ve bimetalik katalizörler ile H ₂ S ortamında gerçekleştirilen aktivite testleri sonunda elde edilen CH ₄ ve CO ₂ dönüşümleri ile katalitik aktivitedeki yüzde düşüş (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(H ₂ S+Ar)=1/1/1)	49

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Alümina destek malzemesinin sol-jel metoduyla sentezinin şematik gösterimi	18
Şekil 3.2. Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerin sentezinin şematik gösterimi	20
Şekil 3.3. GC katalitik aktivite test sisteminin şematik gösterimi	26
Şekil 3.4. FTIR reaksiyon test sisteminin şematik gösterimi.....	29
Şekil 4.1. (a) Sentezlenen malzemelerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (b) BJH adsorpsiyon gözenek çapı dağılımı grafikleri	33
Şekil 4.2. Sol-jel alümina destek malzemesine ait X-ışını kırınım deseni (γ : γ - Al_2O_3)	36
Şekil 4.3. Sentezlenen destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerin XRD desenleri (γ : γ - Al_2O_3 ; Ni: metalik Ni; $\diamond$: NiMn_2O_4 ; Δ : Mn_2O_3).....	39
Şekil 4.4. Sentezlenen destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerin (a) geniş aralık ve (b) dar aralık ATR-IR spektrumları	40
Şekil 4.5. Sentezlenen destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerin piridin adsorplanmış DRIFTS spektrumları	41
Şekil 4.6. Monometalik Ni katalizörler ile biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen (a) CH_4 ve CO_2 dönüşümleri ve (b) metana göre H_2 ve CO seçiciliklerinin zaman göre değişimi (750°C ; 1 atm; 0,1 g katalizör; $\text{CH}_4/\text{CO}_2/(0 \text{ ppm } \text{H}_2\text{S}+\text{Ar})=1/1/1$).....	43
Şekil 4.7. Bimetalik Ni esaslı katalizörler ile biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen (a) CH_4 ve CO_2 dönüşümleri ve (b) metana göre H_2 ve CO seçiciliklerinin zaman göre değişimi (750°C ; 1 atm; 0,1 g katalizör; $\text{CH}_4/\text{CO}_2/(0 \text{ ppm } \text{H}_2\text{S}+\text{Ar})=1/1/1$).....	45
Şekil 4.8. Kütlece %3 Ni içerikli monometalik ve bimetalik katalizörlerin metan dönüşümüne göre katalitik aktivitelerindeki yüzde düşüş (750°C ; 1 atm; 0,1 g katalizör; $\text{CH}_4/\text{CO}_2/(2 \text{ ppm } \text{H}_2\text{S}+\text{Ar})=1/1/1$).....	47
Şekil 4.9. (a) 2 ppm H_2S ve (b) 50 ppm H_2S varlığında monometalik ve bimetalik katalizörlerin yüzde CH_4 dönüşümleri (750°C ; 1 atm; 0,1 g katalizör; $\text{CH}_4/\text{CO}_2/(\text{H}_2\text{S}+\text{Ar})=1/1/1$)	48
Şekil 4.10. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları (a) “ H_2S -breakthrough” eğrisi, (b) belirlenen SO_2 alan değerleri ve (c) belirlenen H_2O alan değerleri (750°C ; 1 atm; 0,1 g katalizör; $\text{CH}_4/\text{CO}_2/(10 \text{ 000 ppm } \text{H}_2\text{S}+\text{He})=0/0/1$)	52

Şekil	Sayfa
Şekil 4.11. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları (a) belirlenen COS alan değerleri, (b) belirlenen SO ₂ alan değerleri ve (c) belirlenen H ₂ O alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(10 000 ppm H ₂ S+He)=0/1/2)	55
Şekil 4.12. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları (a) belirlenen COS alan değerleri ve (b) belirlenen H ₂ O alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(10 000 ppm H ₂ S+He)=1/1/1)	57
Şekil 4.13. Kullanılmış (a) monometalik ve (b) bimetalik katalizörlerin TGA profilleri (Reaksiyon testi şartları: 750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(0 ppm H ₂ S+Ar)=1/1/1).....	60
Şekil 4.14. 5Ni@SGA katalizörünün reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası (0 ppm H ₂ S) X-ışını kırınım desenleri (γ: γ-Al ₂ O ₃ ; Ni: metalik Ni; C: karbon).....	61
Şekil 4.15. (a) Monometalik ve (b) bimetalik katalizörlerin reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası (50 ppm H ₂ S) X-ışını kırınım desenleri (γ: γ-Al ₂ O ₃ ; Ni: metalik Ni; C: karbon).....	64
Şekil 4.16. İndirgenmiş 8Ni@SGA ve kullanılmış monometalik ve bimetalik katalizörlerin XPS spektrumları (S 2p bölgesi) (Reaksiyon testi şartları: 750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(50 ppm H ₂ S+Ar)=1/1/1)	65
Şekil 4.17. H ₂ S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiş monometalik ve bimetalik katalizörlerin (a) TGA ve (b) DTA profilleri (Reaksiyon testi şartları: 750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(50 ppm H ₂ S+Ar)=1/1/1)	67

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. İndirgenmiş 3Ni-3Mn@SGA katalizörünün (a) 10 000 büyütme SEM fotoğrafı, (b) Al haritalama (mavi), (c) Ni haritalama (mor) ve (d) Mn haritalama (sarı) analizi	35
Resim 4.2. Reaksiyon sonrası (a) 3Ni@SGA, (b) 5Ni@SGA ve (c) 3Ni-3Mn@SGA katalizörlerinin 10 000 büyütme SEM fotoğrafları (Reaksiyon testi şartları: 750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(0 ppm H ₂ S+Ar)=1/1/1)	62
Resim 4.3. Reaksiyon sonrası (a) 8Ni@SGA ve (b) 8Ni-8Mn@SGA katalizörlerinin 200 000 büyütme SEM fotoğrafları (Reaksiyon testi şartları: 750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(50 ppm H ₂ S+Ar)=1/1/1)	68

SİMGELER VE KISALTMALAR

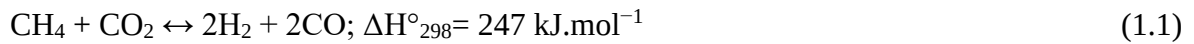
Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
d	Kristalin kafes aralığı, “d-space”, Å
FWHM	En yüksek pik uzunluğunun yarısının genişliği, radyan
L	Kristal partikül boyutu, nm
$S_{H_2(CH_4)}$	Metan dönüşümüne göre hidrojen seçiciliği
$S_{CO(CH_4)}$	Metan dönüşümüne göre karbon monoksit seçiciliği
X_{CH_4}	Yüzde metan dönüşümü
X_{CO_2}	Yüzde karbondioksit dönüşümü
ΔH°_{298}	Reaksiyon entalpisi, kJ.mol ⁻¹
θ	Kırınım açısı
λ	X-ışını dalga boyu, Å

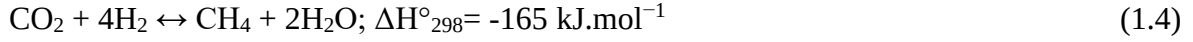
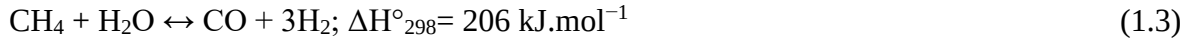
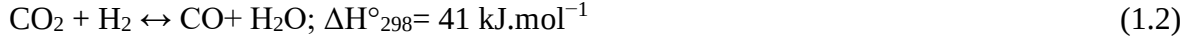
Kısaltmalar	Açıklamalar
ATR-IR	Zayıflatılmış toplam yansıma kızıl ötesi spektroskopisi
BET	“Branauer-Emmett-Teller”
BJH	“Barret-Joyner-Halenda”
DRIFTS	Dağınık yansıma Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
DTA	Diferansiyel termal analiz
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
GC	Gaz kromatografisi
H₂-TPR	H ₂ gazı ile sıcaklık programlı indirgeme
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüzde enerji, yaşamı sürdürmek için gerekli temel ihtiyaçlardan biridir. Dünya nüfusunun artışı ve sanayinin de gelişmesiyle birlikte enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Ancak, antropojenik sera gazı emisyonlarının sebep olduğu küresel ısınma gibi önemli çevresel sorunları çözmek ve fosil kökenli yakıt kullanımını azaltmak için yenilenebilir alternatif enerji kaynakları arayışı günümüzde devam etmektedir [1, 2]. Biyokütle, enerji gereksinimlerini karşılayabilecek yenilenebilir alternatif bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Evsel organik atıklar, tarımsal atıklar ve kanalizasyon çamuru gibi çeşitli biyokütle kaynaklarının anaerobik çürütülmesi “anaerobic digestion” yoluyla biyogaz üretimi, enerji ve çevresel açılardan en verimli teknolojilerden biri olarak değerlendirilmektedir. Biyogaz, doğrudan bir yakıt olarak veya sentez gazı ve/veya hidrojen üretimi için bir hammadde olarak kullanılabilir [3-6]. Hidrojen enerjisi ise, temiz, yenilenebilir ve sürdürülebilir bir enerji taşıyıcısı olarak araştırmacıların dikkatini çekmektedir [7]. Biyogaz bileşimi, kullanılan biyokütle kaynağına ve anaerobik ortamda yürütülen işlemin koşullarına (sıcaklık, pH vb.) bağlıdır [8, 9]. Genel olarak, biyogaz çoğunlukla metan ve karbondioksit ve eser miktarda azot, oksijen, su buharı ve hidrojen sülfür gazlarından oluşmaktadır [10]. Biyogaz içeriğindeki metan ve karbondioksit, kuru reformlanma reaksiyonu (Eş. 1.1) ile sentez gazına ($H_2 + CO$) dönüştürülebilmektedir. Üretilen sentez gazındaki H_2/CO molar oranı yaklaşık olarak 1,0'e eşittir. Bu durum, hidrojen ve karbon monoksitin, metanol ve amonyak sentezi ve Fischer-Tropsch yöntemi ile sıvı sentetik yakıtların (benzin, dizel, nafta vb.) üretimi gibi çeşitli kimyasalların üretiminde hammadde olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır [11, 12].



Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu endotermik tersinir bir reaksiyondur ve H_2 verimi yüksek sentez gazı üretebilmek için yüksek sıcaklıklarda çalışılması gerekmektedir. Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunun yanı sıra, ürün akımındaki H_2 konsantrasyonunu ve dolayısıyla H_2/CO oranını etkileyen bazı yan reaksiyonlar meydana gelebilmektedir. En yaygın yan reaksiyon, ters su gazı reaksiyonudur (Eş. 1.2) [13]. Ürün akımındaki H_2 konsantrasyonunu etkileyen diğer yan reaksiyonlar, buharlı reformlanma “steam reforming” (Eş. 1.3) ve metanlaşma “methanation” (Eş. 1.4) reaksiyonlarıdır [14].



Çıkış akımındaki H_2 konsantrasyonunu etkileyen yan reaksiyonların yanı sıra katalizör yüzeyinde kok birikimine neden olan metan parçalanması “methane cracking” (Eş. 1.5) ve Boudouard (Eş. 1.6) reaksiyonları biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılan katalizörün katalitik aktivitesini ve kararlılığını kaybetmesine neden olmaktadır. Metan parçalanması reaksiyonu endotermik doğası gereği yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, Boudouard reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olması sebebiyle düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [15].



Literatürdeki yer alan pek çok çalışma, biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılacak olan katalizörlerinin aktivitesini, kararlılığını ve en önemlisi kok direncini geliştirmeye odaklanmıştır. Bu amaçla, farklı aktif metaller ve farklı destek malzemeleri kullanılarak birçok katalizör geliştirilmiş ve biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir [16-18]. Soy metal içerikli katalizörler, biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda oldukça yüksek aktivite, kararlılık ve kok birikimine karşı direnç göstermişlerdir [19-23]. Ancak bu metallerin doğada az bulunmaları ve oldukça maliyetli olmaları sebebiyle çalışmalar Ni ve Co gibi geçiş metalleri üzerine yoğunlaşmıştır. Nikel, gösterdiği yüksek aktivite ve düşük maliyeti sebebiyle biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda en sık kullanılan geçiş metalidir. Ancak farklı destek malzemeleri ile hazırlanan Ni katalizörler üzerinde gerçekleşen kok birikimi katalizörün hızlıca deaktive olmasına neden olmaktadır [24-33]. Bu sebeple, Ni esaslı katalizörlerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla metallerin sinerjik etkilerinden faydalanarak hazırlanan bimetalik katalizörler de biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda sıklıkla test edilmiştir [34-42].

Kok birikiminin yanı sıra, biyogaz içeriğindeki H_2S gazının ppb seviyelerinde bile Ni aktif sitelerini bloke ederek Ni esaslı katalizörleri zehirlediği bilinmektedir [43, 44]. Biyogazın

kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmak üzere aktivitesi, kararlılığı ve özellikle kok direnci yüksek katalizörlerin geliştirilmesi amacıyla birçok çalışma yapılmış olsa da literatürde kükürt zehirlenmesine karşı dirençli katalizör geliştirmeye yönelik sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır [44-48].

Tez çalışması kapsamında alümina (Al_2O_3) destekli Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörler sentezlenmiş ve biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. Kütlece Ni yüzdesinin, katalizöre Mn metali ilavesinin ve besleme akımında H_2S varlığının, hazırlanan katalizörlerin katalitik aktivitesi, kararlılığı, kok ve kükürt zehirlenmesine karşı direnci üzerine etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Reaktör çıkış akımının gaz kromatografi (GC) cihazı ile analiz edildiği reaksiyon sisteminde gerçekleştirilen katalitik aktivite test çalışmalarına ek olarak, reaktörün çıkış akımına bağlı gaz hücresi ekipmanlı FTIR spektrometresi ile, farklı besleme karışımlarından elde edilen reaksiyon ürünlerinin ayrıntılı analizi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası kok analizine ek olarak, kükürt zehirlenmesine yönelik detaylı çalışmalar yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili literatür araştırması iki bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde ortamda H_2S bulunmadan katalizörün katalitik aktivitesini, kararlılığını ve özellikle kok direncini artırmaya yönelik gerçekleştirilmiş çalışmalar, ikinci bölümde ise H_2S varlığında gerçekleştirilmiş olan çalışmalar özetlenmiştir.

2.1. Biyogazın Kuru Reformlanma Reaksiyonunda Katalizör Yüzeyinde Kok Birikimini Önlemeye Yönelik Gerçekleştirilen Çalışmalar

Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu (Eş. 1.1), biyogaz içeriğindeki CO_2 ve CH_4 gazlarının sentez gazına dönüştürülmesi ve üretilen sentez gazındaki H_2/CO oranının yaklaşık 1,0 olması sebebiyle pek çok araştırmacının dikkatini çekmektedir. Soy metal içerikli katalizörler bu reaksiyonda yüksek aktivite ve kararlılık göstermektedir.

Rostrup-Nielsen ve diğerleri (1993), emdirme yöntemiyle sentezlenmiş alümina-stabilize MgO destekli Ni , Ru , Rh , Pd , Ir ve Pt içerikli katalizörleri atmosferik basınçta ve $500^\circ C$ - $650^\circ C$ sıcaklıkta buharlı reformlanma ve kuru reformlanma reaksiyonlarında test etmişlerdir. Yapılan bu çalışmada eş zamanlı olarak metan parçalanma reaksiyonunun da etkileri incelenmiştir. Ortama su buharı ilavesi ile gerçekleştirilen aktivite testlerinde aktivite sıralaması $Ru, Rh > Ir > Ni, Pt, Pd$ iken, aynı sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilen kuru reformlanma testlerinde bu sıralama $Ru > Ni, Rh > Ir, Pt, Pd$ şeklinde gözlenmiştir. Rh ve Ru içerikli katalizörler oldukça yüksek katalitik aktivite ve kok oluşumuna karşı direnç sergilemişlerdir. Metan parçalanma reaksiyonunun etkilerini gözlemlemek için gerçekleştirilen testlere göre, soy metal içerikli katalizörlerin denge sabitlerinin Ni katalizöre göre çok küçük olduğu ve Ni katalizörünün yüzeyinde kok oluşum hızının daha yüksek olduğu belirtilmiştir [19].

Ni ve Co içerikli katalizörler soy metal içerikli katalizörlere göre daha kolay temin edilebilmeleri ve uygun maliyetleri sebebiyle biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda tercih edilmektedirler.

Shamskar ve diğerleri (2017), yapmış oldukları çalışmada kütlece %15, 20, 25 ve 33 nikel içerikli mezogözenekli alümina destekli $Ni-Al_2O_3$ katalizörleri ultrasonik destekli birlikte

çöktürme yöntemi ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen Ni içerikli katalizörler 550°C-700°C sıcaklıkta metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. Katalitik aktivite sonuçları, kütlece Ni yüklemesindeki artışın katalizörün aktivitesinde artışa sebep olduğunu göstermiştir. Ayrıca tüm katalizörler 6 saat boyunca kararlı aktivite sergilemiştir. Ancak, sıcaklık programlı oksidasyon analizi ile, Ni yüklemesindeki artış ile birlikte katalizör yüzeyinde biriken kok miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. Kütlece %25 Ni içerikli metanın kuru reformlanma reaksiyonunda oldukça yüksek katalitik performans sergilemiştir [24]. Benzer bir çalışmada, CeO₂ ilaveli mezogözenekli MgO destekli Ni içerikli katalizörler emdirme yöntemiyle hazırlanmış ve 550°C-700°C sıcaklıkta metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. Tüm katalizörler 6 saat boyunca kararlı katalitik aktivite göstermiştir. Kütlece %10 Ni içerikli %10Ni-%7CeO₂/MgO katalizörü en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiştir. Kütlece %10 Ni metali yüklemesinden sonra Ni partiküllerinin aglomerasyonu sebebiyle katalitik aktivitede düşüş gözlenmiştir. Kütlece Ni yüzdesindeki artış katalizör yüzeyinde kok biriminin artmasına sebep olmuştur [25].

Ay ve diğerleri (2015), yapmış oldukları çalışmada kuru emdirme yöntemiyle hazırladıkları CeO₂ destekli Ni ve Co içerikli katalizörleri metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. Ayrıca, kalsinasyon sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla katalizörler 700°C ve 900°C’de kalsine edilmiştir. CeO₂ desteğinin yapısına Ni, Co veya Ni – Co metallerinin ilavesiyle katalizörün yüzey alanı ve toplam gözenek hacminin küçüldüğü görülmüştür. Ni-Co alaşımının oluşması sebebiyle bimetalik katalizörler için indirgeme sıcaklıklarının, monometalik katalizörlerin indirgeme sıcaklıklarından daha düşük olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki aktiviteleri incelendiğinde Ni/CeO₂-700 ve Ni-Co/CeO₂-700 katalizörlerinin yüksek aktivite gösterdiği belirtilmiştir. CH₄ ve CO₂ dönüşümlerinin ve katalizör yüzeyindeki kok birikiminin artan kalsinasyon sıcaklığıyla azaldığı görülmüştür [27].

Erdoğan ve diğerleri (2017), çalışmalarında ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanmış mezogözenekli SBA-15 destekli Ni, Co ve Ni-Co katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki aktivitelerini incelemişlerdir. Aktivite testleri 750°C ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin XRD desenlerinden SBA-15’in amorf yapıda olduğu, Ni@SBA-15 katalizörünün metalik Ni fazına sahip olduğu görülmüştür. XRD ve TPR analizleri, bimetalik katalizörlerin sentezi sırasında Ni-Co alaşımı meydana geldiğini göstermiştir. Katalizör yapısına Co eklenmesiyle, Ni-Co alaşımının oluşması Ni

partiküllerinin katalizör yapısında iyi bir şekilde dağılmasına yardımcı olmuştur. 5Ni@SBA-15 ve 4Ni-1Co@SBA-15 katalizörleri ile yüksek metan ve karbon dioksit dönüşümleri elde edilmiştir. Ayrıca 4Ni-1Co@SBA-15 katalizöründe kok oluşumu oldukça düşüktür [29].

Katalizörlerin bir bileşeni olan destek malzemesinin katalizörün kok direncini ve katalitik aktivitesini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Literatürde Al_2O_3 , SBA-15 ve CeO_2 gibi pek çok mezogözenekli malzeme biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda destek malzemesi olarak kullanılmıştır.

Pizzolitto ve diğerleri (2019), gerçekleştirdikleri çalışmada farklı destek malzemelerinin (CeO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 ve TiO_2) emdirme yöntemiyle hazırlanan nikel esaslı katalizörlerin aktivitesine ve kararlılığına etkilerini araştırmışlardır. Aktivite testleri 500°C 'de gerçekleştirilmiştir. TiO_2 destekli katalizörün metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalitik aktivite göstermediği, SiO_2 ve ZrO_2 destekli katalizörlerin düşük kararlılığa sahip olduğu gözlemlenirken, en iyi katalitik aktivite sonuçları seryum ve alümina destekli katalizörler ile elde edilmiştir. Al_2O_3 destekli Ni içerikli katalizörün 70 saat boyunca düşük reaksiyon sıcaklığındaki kararlılığını koruduğu gözlenmiştir. Yapılan çalışmada katalizörlerin sinterleşme ve kok birikimi sebebiyle deaktif olduğu belirtilmiştir [30].

Wolfbeisser ve diğerleri (2016), yapmış oldukları çalışmada Ni- ZrO_2 , Ni- CeO_2 ve $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ karışık oksit destekli Ni esaslı katalizörleri metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan karışık oksit destekli katalizör diğerlerine göre daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına rağmen metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kararlılığını koruyamamış ve aktivitesini kaybetmiştir. Ancak karışık oksit destekli katalizörün yüzeyinde diğer katalizörlere kıyasla daha az kok birikimi gerçekleşmiştir [31].

Xu ve diğerleri (2019), nikel esaslı alümina ve silika destekli katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada katalizörler kuru emdirme metoduyla sentezlenmiş ve 800°C 'de test edilmiştir. Katalitik aktivite testlerinde silika destekli katalizör başlangıçta daha yüksek aktivite göstermiş olmasına rağmen zamanla kararlılığını kaybetmiştir. Ancak alümina destekli katalizör silika destekli katalizöre göre daha düşük başlangıç aktivitesine sahip olmasına rağmen 50 saat

boyunca kararlılığını korumuştur. Silika destekli katalizörün zamanla aktivitesini kaybetmesinin nedeninin katalizör yüzeyindeki kok birikimi olduğu, alümina destekli katalizörde Ni ve Al_2O_3 desteğinin güçlü etkileşimi nedeniyle Ni parçacıklarının aglomere olmadığı ve bu durumun daha az kok birikimine sebep olduğu belirtilmiştir [32].

Aktif metal ve destek malzemesinden başka katalizörlerin aktivite ve kararlılıklarını geliştirmek amacıyla yapıya özellikle toprak alkali metaller (Mg, Ca, B vb.) ve geçiş metalleri (Mn, Y, W vb.) gibi bazı destekleyici “promoter” bileşenler ilave edilebilmektedir.

Alipour ve diğerleri (2014) yapmış oldukları çalışmada, kütlece %3 Mg, Ba ve Ca toprak alkali metallerini katalizör yapısına ilave ettikleri Ni esaslı katalizörlerin katalitik aktivitelerini karşılaştırmışlardır. Ni esaslı tüm katalizörler kararlı katalitik aktivite sergilemiştir. Katalizör yapısına Mg, Ca ve Ba ilavesi ile birlikte reaktör çıkışındaki H_2/CO oranı artmıştır. Katalizör yapısına Mg ilavesi katalitik aktivite ve kok direncini arttırmıştır. Bununla birlikte yapıya Ca ve Ba toprak alkali metallerinin ilavesi kok direncini arttırmıştır ancak katalizörün aktivitesinin düşmesine sebep olmuştur [34].

Arbağ (2018), gerçekleştirmiş olduğu çalışmada metanın kuru reformlanma reaksiyonu için mezogözenekli alümina destekli Ni katalizörlerine Mg metali emdirme sırasının etkilerini incelemiştir. Katalitik aktivite testleri sabit yataklı reaktörde 750°C 'de ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Katalizör yapısına Mg metali ilavesi γ -alümina fazının α -alümina fazına dönüşmesini sağlamış ve aynı zamanda katalizörün asit sitelerinin şiddetini arttırmıştır. Katalitik aktivite testlerinin sonucunda monometalik katalizörlerin bimetalik katalizörden daha aktif olduğu görülmüştür. Ni@Mg@MA katalizörünün katalitik aktivitesi, Ni@MA katalizöründen daha düşük olmasına rağmen, Ni@Mg@MA katalizörü üzerinde daha fazla kok birikimi gözlemlenmiştir. Birlikte emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizör en düşük katalitik aktiviteyi sergilemiştir. Mg ilavesi CO seçiciliğini arttırmıştır [35].

Katalizör yapısına W metalinin ilavesinin katalitik aktivite üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla Vroulias ve diğerleri (2020), kütlece %10 Ni metali içerikli bimetalik katalizörleri ıslak emdirme metoduyla hazırlamışlardır. Katalizör yapısındaki tungsten yüklemesi arttıkça, katalitik aktivite önemli ölçüde azalmıştır. Kütlece %11,9 W katkılı katalizör Ni/ γ - Al_2O_3 katalizörü ile karşılaştırılabilir katalitik aktiviteye sahiptir. İndirgeme sırasında oluşan

Ni-W alaşımı sebebiyle W katkılı katalizörün yüzeyinde yaklaşık %86 daha az kok oluşumu gerçekleşmiştir [37].

Świrk ve diğeri (2019), mezogözenekli KIT-6 destekli Ni-Y içerikli bimetalik katalizörleri kuru emdirme metoduyla hazırlamışlardır. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu katalitik aktivite testleri 600°C-750°C sıcaklıkta ve atmosferik basınçta sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda 12Ni-8Y@KIT-6 katalizörünün en yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca yapıya Y ilavesinin Ni metalinin KIT-6 desteğinde daha iyi dağılımına sebep olduğu de dolayısıyla kok birikimini düşürdüğü belirtilmiştir [38].

Ramezani ve diğeri (2018), alümina destekli Ni-Mn içerikli bimetalik katalizörleri metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. 550°C-700°C sıcaklıkta ve atmosferik basınçta gerçekleştirilen katalitik aktivite testleri sonucunda Mn ilaveli bimetalik katalizörlerin monometalik katalizörlere göre daha kararlı ve kok oluşumuna karşı dirençli olduğu görülmüştür. En yüksek aktiviteyi 10Ni-3Mn@γ-Al₂O₃ katalizörü vermiştir. Ayrıca bu katalizör 20 saat boyunca kararlılığını korumuştur. Mn ilavesinin Ni metalinin kristal boyutunu düşürerek destek malzemesi içinde daha iyi dağılmasına ve bu sayede katalizör yüzeyinde kok birikiminin düşmesine sebep olduğu görülmüştür [39]. Alümina destekli Ni-Mn bimetalik katalizörler ile gerçekleştirilen benzer bir çalışmada, katalizör yapısına Mn ilavesi arttıkça katalitik aktivitenin ve yüzeydeki kok birikiminin azaldığı gözlenmiştir [40].

Singh ve diğeri (2020), çalışmalarında nikel katalizörün kok oluşumuna karşı direncini arttırmak için sentezledikleri bor katkılı Ni/SBA-15 katalizörleri 1023 K'de ve atmosferik basınçta metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelendiğinde bor ilavesinin metan dönüşümünü arttırdığı gözlenmiştir. 10Ni-2B@SBA-15 katalizörü bu reaksiyon için en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiştir. B katkısız Ni esaslı katalizörlerde %14 kok birikimi gözlenirken, B katkılı katalizörde %1,3 kok birikimi gözlenmiştir [42].

Çizelge 2.1'de biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda katalitik aktiviteyi ve kararlılığı arttırmaya yönelik ve katalizör yüzeyinde kok birikimini önlemeye yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Kok birikimini önlemeye yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar

Çalışma grubu	Katalizör	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Şartları	Sonuçlar
Rostrup-Nielsen ve diğ., 1993 [19]	Ni/MgO Ru/MgO Rh/MgO Ir/MgO Pt/MgO Pd/MgO	Emdirme	T = 500°C-600°C CH ₄ /CO ₂ /H ₂ = 4/16/1,6	Kuru reformlanma testlerinde aktivite sıralaması Ru > Ni, Rh > Ir, Pt, Pd şeklindedir. Rh ve Ru içerikli katalizörler oldukça yüksek katalitik aktivite ve kok oluşumuna karşı direnç sergilemişlerdir.
Shamskar ve diğ., [24]	%15 Ni-Al ₂ O ₃ %20 Ni-Al ₂ O ₃ %25 Ni-Al ₂ O ₃ %33 Ni-Al ₂ O ₃	Birlikte çöktürme	T = 500°C-600°C P=1 atm CH ₄ /CO ₂ =1/1	Ni yükleme miktarındaki artış kok birikimini arttırmıştır. %25 Ni-Al ₂ O ₃ kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek katalitik performans sergilemiştir.
Khajenoori ve diğ., 2015 [25]	Ni/MgO Ni-CeO ₂ /MgO	Emdirme	T = 550°C-700°C CH ₄ /CO ₂ = 2/1	%10Ni-%7CeO ₂ /MgO katalizörü en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiştir. Kütlece Ni yüzdesindeki artış katalizör yüzeyinde kok biriminin artmasına sebep olmuştur.
Ay ve diğ., 2015 [27]	Seryum oksit destekli Ni, Co ve Ni-Co içerikli monometalik ve bimetalik katalizörler	Ni/CeO ₂ → Kuru emdirme Co/CeO ₂ → Kuru emdirme Ni-Co/CeO ₂ → Kuru emdirme	T = 700°C P = 1 atm CH ₄ /CO ₂ /Ar = 1/1/3 Toplam akış hızı = 50 cm ³ /dak	Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça katalizörlerin katalitik aktiviteleri ve kok oluşumu azalmıştır. Co/CeO ₂ katalizörünün aktivitesi güçlü metal-destek etkileşimi nedeniyle çok düşüktür.
Erdogan ve diğ., 2018 [29]	SBA-15 destekli Ni, Co ve Ni-Co içerikli monometalik ve bimetalik katalizörler	SBA-15→Hidrotermal Ni@SBA-15→Islak emdirme Co@SBA-15→Islak emdirme Ni-Co@SBA-15→Islak emdirme	T = 750°C P = 1 atm CH ₄ /CO ₂ /Ar = 1/1/1 Toplam akış hızı = 60 mL/dak	4Ni-1Co@SBA-15 katalizörünün yüksek aktivite gösterdiği görülmüştür. SBA-15 destekli Ni esaslı katalizöre Co ilavesi kok oluşumunu azaltmıştır.

Çizelge 2.1. (devam) Kok birikimini önlemeye yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar

Pizzolitto ve diğ., 2019 [30]	CeO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ ve TiO ₂ destekli Ni katalizörler	Emdirme	T = 500°C CH ₄ /CO ₂ /He = 5/5/90	Al ₂ O ₃ ve CeO ₂ destekli katalizörler daha yüksek aktivite göstermiştir.
Wolfbeisser ve diğ., 2016 [31]	Ni-ZrO ₂ , Ni-CeO ₂ ve Ni-Ce _{1-x} Zr _x O ₂	Birlikte çöktürme ve ıslak emdirme	T = 600°C CH ₄ /CO ₂ /Ar = 10/10/80 Toplam akış hızı = 25 mL/dak	Karışık oksit destekli katalizörün yüzeyinde diğer katalizörlere kıyasla daha az kok birikimi gerçekleşmiştir
Xu ve diğ., 2019 [32]	Ni/SiO ₂ Ni/Al ₂ O ₃	Kuru emdirme	T = 800°C CH ₄ /CO ₂ /N ₂ = 9/9/2 Toplam akış hızı = 160 mL/dak	Alümina destekli katalizör silika destekli katalizöre göre daha düşük başlangıç aktivitesine sahip olmasına rağmen 50 saat boyunca kararlılığını korumuştur.
Alipour ve diğ., 2014 [34]	Ni/Al ₂ O ₃ Ni-BaO/Al ₂ O ₃ Ni-CaO/Al ₂ O ₃ Ni-MgO/Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ →Sol-jel Ni katalizörler→Islak emdirme	T = 550°C-700°C	Katalizör yapısına Mg ilavesi katalitik aktivite ve kok direncini arttırmıştır. Yapıya Ca ve Ba ilavesi kok direncini arttırmıştır ancak katalizörün aktivitesinin düşmesine sebep olmuştur.
Arbag, 2018 [35]	Mezogözenekli alümina destekli Ni-Mg içerikli katalizörler	Mezogözenekli alümina→Hidrotermal metot Ni@MA→Islak Emdirme Mg@Ni@MA→Islak Emdirme	T = 750°C P = 1 atm CH ₄ /CO ₂ /Ar = 1/1/1 Toplam akış hızı = 60 mL/dak	Monometalik katalizörler bimetalik olanlara göre daha yüksek aktivite göstermiştir. Ni-Mg metallerinin birlikte emdirilmesiyle hazırlanan katalizörlerde neredeyse hiç kok oluşumuna rastlanmamıştır.
Vroulias ve diğ., 2020 [37]	NiAl WNiAl	Birlikte emdirme	CH ₄ /CO ₂ = 1/1	Katalizör yapısındaki tungsten ilavesi katalitik aktivite ve kok birikimini önemli ölçüde azalmıştır.

Çizelge 2.1. (devam) Kok birikimini önlemeye yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar

Świrk ve diğ., 2019 [38]	Mezogözenekli KIT-6 destekli Ni-Y katalizörler	Kuru emdirme	T = 600°C-750°C P = 1 atm CH ₄ /CO ₂ /Ar = 1/1/8 Toplam akış hızı = 100 cm ³ /dak	12Ni-8Y@KIT-6 katalizörünün en yüksek aktiviteyi verdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca Y ilavesi Ni metalinin KIT-6 desteğinde daha iyi dağılımına sebep olmuştur.
Ramezani ve diğ., 2018 [39]	Mezogözenekli γ-Al ₂ O ₃ destekli Ni-Mn bimetallik katalizörler	γ-Al ₂ O ₃ →Sol-jel Ni@γ- Al ₂ O ₃ →emdirme Ni-Mn@γ- Al ₂ O ₃ →emdirme	T = 550°C-700°C P = 1 atm	Mn ilaveli katalizörlerin daha kararlı olduğu ve daha az kok oluşumuna sebep olduğu görülmüştür. En yüksek aktiviteyi 10Ni-3Mn@γ- Al ₂ O ₃ katalizörü göstermiştir.
Fakehaa ve diğ., 2014 [40]	γ-Al ₂ O ₃ destekli Ni-Mn bimetallik katalizörler	Emdirme	T = 500°C-700°C CH ₄ /CO ₂ /Ar = 17/17/2	Katalizör yapısındaki Mn miktarı arttıkça katalitik aktivite ve yüzeydeki kok birikiminin azaldığı gözlenmiştir.
Singh ve diğ., 2020 [42]	Bor ilaveli SBA- 15 destekli Ni katalizörler	SBA-15→ Hidrotermal metot Ni@SBA-15 →Kuru Emdirme Ni-B@SBA-15 →Kuru Emdirme	T = 800°C P = 1 atm CH ₄ /CO ₂ = 1/1 Toplam akış hızı = 60 mL/dak	10Ni-2B@SBA-15 katalizörü bu reaksiyon için en yüksek aktiviteyi göstermiştir. B ilavesi Ni bazlı katalizörlerde kok birikimini azaltmıştır.

2.2. Biyogazın Kuru Reformlanma Reaksiyonunda Kükürt Zehirlenmesini Önlemeye Yönelik Gerçekleştirilen Çalışmalar

Literatürde H₂S içermeyen biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizör yüzeyinde kok birikimini azaltmaya yönelik çok sayıda çalışma yer almasına rağmen, kükürt zehirlenmesini önlemeye yönelik sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu bölümde katalizörlerde kükürt zehirlenmesi önlemeye yönelik bazı çalışmalara ayrıntılı bir şekilde yer verilmiştir.

Pawar ve diğerleri (2017), yapmış oldukları çalışmada ıslak emdirme metoduyla hazırladıkları Ni/ γ -Al₂O₃ katalizörünü besleme akımındaki 0 ppm, 5 ppm ve 10 ppm H₂S varlığında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. Katalitik aktivite testleri 700°C ve 800°C sıcaklıkta ve besleme akımındaki CH₄/CO₂ oranının 1,5 ve 2,0 olduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir. Aktivite testleri ilk önce besleme akımında H₂S olmadan gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun endotermik doğası gereği 800°C sıcaklıkta daha yüksek metan dönüşümü elde edilmiştir. Ortamda H₂S bulunmadan gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinde daha yüksek sıcaklık (800°C) ve daha düşük CH₄/CO₂ oranında (1,5) reaksiyon hızının arttığı ve kok oluşumunun azaldığı gözlenmiştir. H₂S varlığında gerçekleştirilen aktivite testlerinde, besleme akımındaki H₂S konsantrasyonu arttıkça deaktivasyon hızının arttığı belirtilmiştir. Katalizörün rejenerasyon çalışmaları besleme akımından H₂S gazını kaldırarak gerçekleştirilmiştir. 800°C sıcaklıkta yüzeye adsorplanmış kükürdün H₂ ile desorplanarak katalizörün aktivitesini yeniden kazandığı belirtilmiştir. Ayrıca kükürt ile zehirlenmiş katalizörde ters su gazı ve kok gazlaştırma reaksiyonlarının desteklendiği ve reaktör çıkışındaki H₂/CO oranının zamanla azaldığı gözlenmiştir [45].

Başka bir çalışmada, Ni-Al₂O₄/Al₂O₃-YSZ katalizörünün 1,33-235 ppm H₂S varlığında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda katalitik aktivitesi test edilmiştir. Yüksek sıcaklık ve 1,55 ppm H₂S varlığında Ni esaslı katalizör kükürt zehirlenmesine karşı direncini korumuştur. H₂S beslemesini kaldırarak katalizörün katalitik aktivitesinin kısmen geri kazanılması mümkün olmuş olsa da hava ortamında 900°C’de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi katalizörün tamamen rejenere olmasını sağlamıştır. YSZ malzemesinin ilavesinin, katalizörün H₂S direncine katkısı olmamıştır [44].

Chen ve diğerleri (2017), silika destekli Ni katalizörünü 50 ve 100 ppm H₂S varlığında 700°C-800°C sıcaklıkta biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. Katalitik aktivite testleri sırasında CH₄ ve CO₂ dönüşümleri yaklaşık %5’e ulaştığında besleme akımından H₂S gazı kaldırılmıştır. Çalışma kapsamında rejenerasyon işlemi besleme akımından H₂S gazı kaldırılarak, sıcaklık-programlı kalsinasyon ve O₂ aktivasyon işlemleri ile gerçekleştirilmiştir. Daha yüksek H₂S konsantrasyonunun katalizörün daha hızlı deaktive olmasına sebep olduğu görülmüştür. H₂S gazının besleme akımından kaldırılması katalizörün aktivitesini iyileştirmemiştir. Sıcaklık-programlı kalsinasyon ile katalizörün aktivitesi bir miktar iyileştirilebilse de O₂ aktivasyonu yöntemi katalizör rejenerasyonu için

en etkili yöntem olarak görülmüştür. Ayrıca, gerçekleştirilen XRD ve XPS analizleri ile katalizör yüzeyinde Ni_7S_6 yapısının olduğu ve bu yapının aktif Ni sitelerini bloke ederek, katalizör deaktivasyonuna sebep olduğu belirtilmiştir [46].

Diğer bir çalışmada, Ni ve Pt içerikli monometalik ve bimetalik katalizörler 100 ppm H_2S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. Ayrıca gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinde ortama H_2O ilavesi de gerçekleştirilmiştir. Ortamda H_2S ve H_2O bulunmadığında katalizörlerin kararlı aktivite gösterdiği ancak, Ni-Pt içerikli katalizörün monometalik katalizöre göre daha yüksek metan ve karbon dioksit dönüşümüne sahip olduğu belirtilmiştir. Reaksiyon ortamına sadece H_2S ilavesi ile katalizörlerin aktivitelerinin kükürt zehirlenmesine bağlı olarak düştüğü gözlenmiştir. Reaksiyon ortamına H_2O ilavesi ile su buharı reformlanma reaksiyonunun da yan reaksiyon olarak gerçekleşmesi sebebiyle katalizörlerin CH_4 dönüşümleri artmıştır [47].

Chattanathan ve diğerleri (2014), yapmış oldukları çalışmada 650°C - 850°C sıcaklıkta ticari Reformax-250 katalizörünü farklı konsantrasyonlarda H_2S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. 0 ppm H_2S içerikli biyogaz ile 750°C 'de gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinde metan ve karbon dioksit dönüşümleri sırasıyla %64 ve %86 olarak elde edilmiştir ve Reformax-250 katalizörü 5 saat boyunca kararlılığını korumuştur. Reaksiyon ortamına molce %0,5 H_2S ilavesinde bile katalizör aktivitesini çok hızlı bir şekilde kaybetmiştir. Ortama molce %0,5 H_2S ilavesinde metan dönüşümü %67'den %19'a ve karbon dioksit dönüşümü ise %87'den %22'ye düşmüştür. Reaksiyon sonrası gerçekleştirilen SEM analizleri H_2S varlığında gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda katalizör deaktivasyonunun kok birikiminden çok kükürt zehirlenmesinden kaynaklandığı göstermiştir [48].

Çizelge 2.2'de biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda kükürt zehirlenmesini önlemeye yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. Kükürt zehirlenmesini önlemeye yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar

Çalışma grubu	Katalizör	Sentez Yöntemi	Reaksiyon Şartları	Sonuçlar
Blanchard ve diğ., 2016 [44]	NiAl ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃ -YSZ	Al ₂ O ₃ -YSZ → Fiziksel karışım NiAl ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃ -YSZ → Islak emdirmeye	T = 780°C-825°C P = 1 atm CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O = 1/1/0,1 H ₂ S = 1,33-235 ppm	Katalizör düşük sıcaklıklarda ve yüksek H ₂ S konsantrasyonunda hızla deaktive olmuştur. Ancak katalizörün 1,55 ppm H ₂ S varlığında kararlılığının yüksek olduğu görülmüştür. YSZ desteğinin H ₂ S varlığında katalitik aktiviteye bir etkisi olmamıştır.
Pawar ve diğ., 2017 [45]	Ni/γ-Al ₂ O ₃	Ni/γ-Al ₂ O ₃ → Islak emdirmeye	T = 700°C ve 800°C CH ₄ /CO ₂ = 1,5 ve 2 H ₂ S = 0, 5 ve 10 ppm Toplam akış hızı = 100 mL/dak	H ₂ S konsantrasyonu arttığında katalizör daha hızlı deaktive olmaktadır. Yüksek sıcaklık ve düşük CH ₄ /CO ₂ oranında daha az kok birikimi gerçekleşmektedir.
Chen ve diğ., 2017 [46]	Ni/SiO ₂	Ni/SiO ₂ → Islak emdirmeye	T = 700°C, 750°C ve 800°C H ₂ S = 50 ve 100 ppm CH ₄ /CO ₂ /N ₂ = 0,4/0,4/0,2 GHSV = 24 000 mL.g ⁻¹ .sa ⁻¹	Yüksek H ₂ S konsantrasyonlarında katalizör daha hızlı deaktive olmaktadır. O ₂ aktivasyonu yöntemi katalizör rejenerasyonu için etkili yöntemdir. Ni ₇ S ₆ türleri katalizör deaktivasyonuna sebep olmuştur.
Chein ve diğ., 2019 [47]	Ni/Al ₂ O ₃ Pt-Ni/Al ₂ O ₃	Ni/Al ₂ O ₃ → Kuru emdirmeye Pt-Ni/Al ₂ O ₃ → Kuru emdirmeye	T = 600°C-800°C P = 1 atm %30 CH ₄ , %15 CO ₂ , %55 N ₂ (mol yüzdesi) H ₂ S = 100 ppm Toplam akış hızı = 50 cm ³ /dak	H ₂ S varlığında Pt içerikli katalizör monometalik katalizöre göre daha iyi performans sergilemiştir. Daha düşük sıcaklıkta katalizör daha hızlı deaktive olmaktadır.
Chattanathan ve diğ., 2014 [48]	Reformax-250	Ticari katalizör	T = 650°C-850°C %59 CH ₄ , %39 CO ₂ , %2 N ₂ (mol yüzdesi) H ₂ S = molce %0,5, %1 ve %1,5 Toplam akış hızı = 60 cc/dak	Ticari katalizör ortamda H ₂ S olmadan kararlı katalitik aktivite göstermiş olsa bile, molce %0,5 H ₂ S ilavesinde bile metan dönüşümü %67'den %19'a düşmüştür.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen literatür araştırmaları sonucunda biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda VIIIB grubu metallerini içeren katalizörlerinin katalitik aktivitelerinin oldukça yüksek olduğu, bu reaksiyon için gösterdiği yüksek aktivite ve uygun maliyeti sebebiyle Ni metalinin sıklıkla tercih edildiği görülmüştür. Ancak Ni metali kok oluşumuna karşı dirençsizdir. Bununla birlikte katalizöre yüksek yüzey alanı ve kararlılık sağlayan destek malzemeleri katalizörün aktivitesini büyük ölçüde etkilemektedir. Mezogözenekli Al_2O_3 destek malzemesinin yüksek yüzey alanı, asidik özellikleri ve termal kararlılığı sebebiyle sıklıkla tercih edildiği görülmüştür. Ni esaslı katalizörlerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla katalizör yapısına ikinci bir metal ilavesiyle bimetalik katalizörler hazırlanabilmektedir. Yapıya Mn ilavesinin Ni esaslı katalizörlerin yüzeyindeki kok birikimini önemli ölçüde azalttığı literatürde belirtilmiştir. Öte yandan, biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda ortamda H_2S olmadan gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinde kok birikimini azaltmaya yönelik pek çok çalışma yapılmış olmasına rağmen, H_2S varlığında gerçekleştirilen aktivite testlerinde katalizörün kükürt ile zehirlenmesini önlemeye yönelik sınırlı sayıda çalışmanın gerçekleştirilmiştir.

Literatür araştırmaları göz önüne alındığında çalışma kapsamında alümina destekli Ni-Mn içerikli monometalik ve bimetalik katalizörler sentezlenmiş ve katalizörler katalitik aktivitelerinin, kararlılıklarının, kok ve kükürt zehirlenmesine karşı dirençlerinin detaylı olarak incelenebilmesi için farklı içeriklerdeki biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. FTIR sisteminde, farklı besleme karışımlarından elde edilen reaksiyon ürünlerinin ayrıntılı analizi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası katalizör yüzeyinde oluşan kok analizine ilave olarak, tez çalışması kapsamında, kükürdün katalizöre etkisi de detaylı olarak incelenmiştir.

3. DENEYSEL METOT

Tez çalışması kapsamında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu ile sentez gazı eldesi için alümina destekli nikel esaslı katalizörler hazırlanarak sabit yataklı reaktör sisteminde reaksiyon test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yürütülen çalışma kapsamında alümina destek malzemesi sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş, monometalik (Ni) ve bimetalik (Ni-Mn) katalizörler ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları (N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM-EDX, ATR-IR, DRIFTS, XPS ve TGA-DTA) yürütülmüştür. Katalizörlerin reaksiyon test çalışmaları farklı gaz karışımları kullanılarak öncelikle GC sisteminde, daha sonra FTIR sisteminde gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde kullanılan deneysel metotlar ayrıntılı olarak alt başlıklar halinde yer almaktadır.

3.1. Destek Malzemesi ve Katalizörlerin Sentez Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen sentez çalışmaları, alümina destek malzemesinin sentezi ve Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerin sentezi olmak üzere iki farklı kısımda sunulmuştur.

3.1.1. Alümina destek malzemesinin sentezi

Çalışma kapsamında alümina malzemesi klasik sol-jel metodu ile hazırlanmıştır [49]. Kullanılan kimyasallar ve sentez yöntemi aşağıda özetlenmiştir.

Kullanılan Kimyasallar:

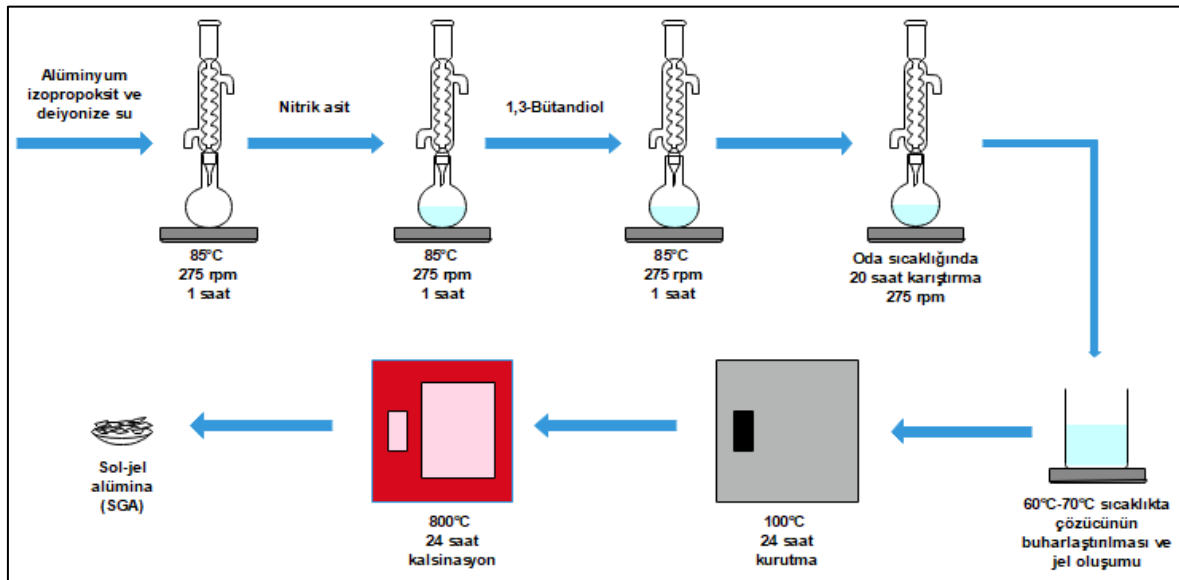
1. Deiyonize su
2. Alüminyum izopropoksit ($C_9H_{21}AlO_3$, CAS No: 555-31-7), ($\geq 98\%$ saflıkta), Merck
3. Nitrik Asit (HNO_3 , CAS No: 7697-37-2), (65% saflıkta), Merck
4. 1,3-Bütandiol ($C_4H_{10}O_2$, CAS No: 107-88-0), ($99,5\%$ saflıkta), Sigma-Aldrich

Sol-jel metoduyla alümina destek malzemesinin sentezi temel olarak iki basamaktan oluşmaktadır. İlk basamak alüminyum kaynağı, çözücü ve asit kaynağı kullanarak çözelti hazırlama, ikinci basamak ise jel oluşumu basamağıdır. Bu iki basamağı sırasıyla kurutma ve kalsinasyon basamakları takip etmektedir.

Sol-jel metodu ile alümina malzemesinin sentez basamakları ayrıntılı bir şekilde aşağıda açıklanmıştır.

1. Deiyonize su, cam bir balonda geri soğutucu sistemi kullanılarak 85°C 'ye kadar ısıtılır.
2. Alüminyum kaynağı olarak kullanılan alüminyum izopropoksit 275 rpm karıştırma altında cam balona ilave edilir. Çözelti 1 saat boyunca 85°C 'de karıştırmaya bırakılır.
3. Hidroliz hızını kontrol etmek ve asiditeyi ayarlamak amacıyla kullanılan nitrik asit çözeltiye ilave edilir ve çözelti tekrar 1 saat boyunca 85°C 'de karıştırmaya bırakılır.
4. Son olarak 1,3-bütandiol çözeltiye ilave edilir ve çözelti 1 saat daha 85°C sıcaklıkta karıştırılır. 1 saat sonunda ısıtıcı kapatılır.
5. Çözelti 20 saat boyunca 275 rpm'de oda sıcaklığında karıştırmaya tabi tutulur.
6. 20 saat sonunda çözelti geniş bir behere alınır ve 60°C - 70°C sıcaklıkta karıştırma yapılmadan çözücü buharlaştırılır.
7. Çözelti oldukça viskoz bir hal aldığında jel oluşumu tamamlanır ve ısıtıcı kapatılır.
8. Oluşturulan jel, etüvde 24 saat boyunca 100°C 'de kurutulur.
9. Kurutulan jel, porselen krozeje alınarak kül fırında 24 saat boyunca 800°C 'de kalsine edilir.

Hazırlanan kalsine edilmiş sol-jel alümina destek malzemesi "SGA" olarak adlandırılmıştır. Şekil 3.1'de alümina destek malzemesinin sol-jel metoduyla sentezi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Alümina destek malzemesinin sol-jel metoduyla sentezinin şematik gösterimi

3.1.2. Nikel esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerin sentezi

Çalışma kapsamında Ni esaslı katalizörler ıslak emdirme “wet impregnation” metodu ile sentezlenmiştir [50]. Kullanılan kimyasallar ve sentez yöntemi aşağıda özetlenmiştir.

Kullanılan Kimyasallar:

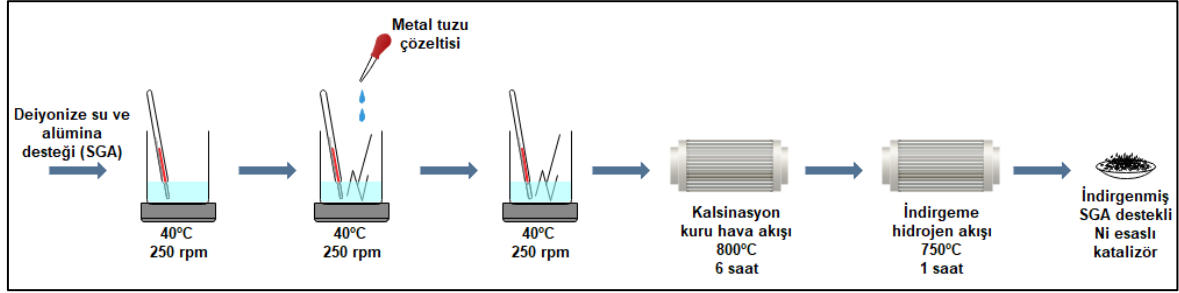
1. Sol-gel alümina (SGA) destek malzemesi
2. Deiyonize su
3. Nikel kaynağı; Nikel (II) nitrat hekzahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS No: 13478-00-7), ($\geq 99\%$ saflıkta), Merck
4. Mangan kaynağı; Mangan (II) asetat tetrahidrat ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CAS No: 6156-78-1), ($\geq 99\%$ saflıkta), Fluka

Heterojen katalizörlerin hazırlanmasında oldukça yaygın olarak kullanılan ıslak emdirme metodu metal tuzu içeren bir çözeltinin, destek malzemesini içeren başka bir çözelti içerisine damla damla eklenmesi işlemidir. Daha sonra bu çözelti kurutulur, kurutma basamağını kalsinasyon ve indirgeme basamakları takip eder.

Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerin ıslak emdirme metoduyla sentezi ayrıntılı bir şekilde aşağıda açıklanmıştır.

1. Bir behere destek malzemesi/deiyonize su oranı 0,1 g/5 mL olacak şekilde alümina destek malzemesi ve deiyonize su konulur. Destek malzemesi çözeltisi 40°C 'ye gelene kadar 250 rpm'de karıştırılır.
2. Metal tuzu (yalnızca Ni veya Ni ve Mn tuzları) katalizör içerisinde bulunması gereken kütlece yüzdesine göre yeteri kadar deiyonize su içerisinde çözülür.
3. Metal tuzunu içeren çözelti 40°C 'de ve 250 rpm'de karışan destek malzemesi çözeltisine damla damla eklenir. Daha sonra metal tuzlarını içeren bu yeni çözelti su buharlaşmaya kadar kurumaya bırakılır.
4. Kurutulan katalizörler, tüp fırında kuru hava ortamında, $1^\circ\text{C}/\text{dakika}$ sıcaklık artışıyla, 6 saat boyunca 800°C 'de kalsine edilir.
5. Kalsine edilen katalizörler, katalitik aktivite testlerinden önce yine tüp fırında hidrojen akışı altında, $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ sıcaklık artışıyla, 1 saat boyunca 750°C 'de indirgenir.

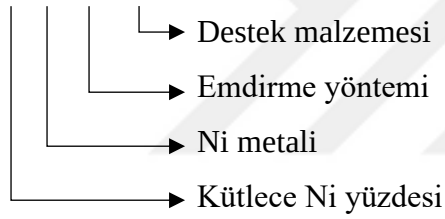
Şekil 3.2’de Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerin sentezi şematik olarak gösterilmiştir.



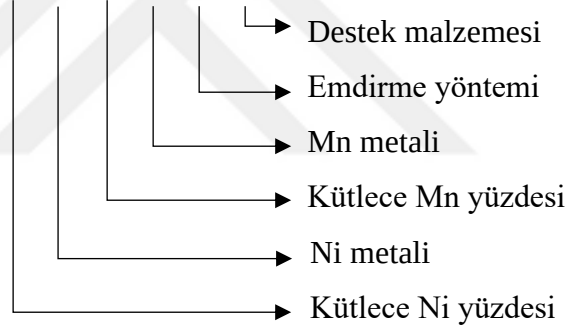
Şekil 3.2. Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerin sentezinin şematik gösterimi

Tez çalışması kapsamında farklı oranlarda hazırlanan Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerin adlandırılması aşağıda örnek olarak verilmiştir.

X Ni @ SGA



X Ni – Y Mn @ SGA



Çalışma kapsamında hazırlanan alümina destekli Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Emdirme metoduyla hazırlanmış alümina destekli monometalik ve bimetalik katalizörler

Ni esaslı monometalik katalizörler		Ni esaslı bimetalik katalizörler		
Katalizör adı	Kütlece Ni, %	Katalizör adı	Kütlece Ni, %	Kütlece Mn, %
3Ni@SGA	3	3Mn@SGA*	0	3
5Ni@SGA	5	3Ni-1Mn@SGA	3	1
8Ni@SGA	8	3Ni-3Mn@SGA	3	3
		3Ni-5Mn@SGA	3	5
		8Ni-8Mn@SGA	8	8

*3Mn@SGA katalizörü 0 ppm H₂S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmek üzere sentezlenmiştir.

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Hazırlanan sol-jel alümina destekli Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla azot adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM-EDX, ATR-IR, DRIFTS, TGA-DTA ve XPS analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri

N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi azotun çok katmanlı “multi-layer” adsorpsiyonunun, kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak ölçülerek malzemenin yüzey alanının, gözenek hacminin ve gözenek çap dağılımının belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, çok nokta “BET” ve “BJH” analizlerinin bir bütünüdür. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi kalsine edilmiş destek malzemeleri, reaksiyon öncesi indirgenmiş katalizörler ve reaksiyon sonrası kullanılmış katalizörlere uygulanabilen bir yöntemdir.

Sentezlenen destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerin reaksiyon öncesi N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri Gazi Üniversitesi (Ankara) Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarları’nda bulunan QuantoChrome-Autosorb-1C cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analize başlanmadan önce numuneler vakum ortamında 250°C’de helyum gazı ile gözeneklerin boşaltılabilmesi amacıyla degaz işlemine tabi tutulmuştur. Degaz işleminden sonra numune azot gazı ile 77 K sıcaklıkta analiz edilmiştir.

3.2.2. X-ışını kırınım deseni analizleri

XRD analizi, malzemenin kristal yapısının belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Analizi yapılan malzemeye gönderilen X-ışınları malzemenin kendisine özgü kristal yapısı içinde belirli bir açı ile kırılır ve belirli şiddetlerde kırınım deseni verir. Herhangi bir numunenin X-ışını kırınım deseni, referans malzemenin kırınım deseni ile karşılaştırılarak numunenin kristal yapısı çözümlenebilir. XRD analizleri kalsine edilmiş destek malzemeleri, indirgenmiş reaksiyon öncesi katalizörler ve reaksiyon sonrası kullanılmış katalizörler ile gerçekleştirilebilmektedir. Numune üzerine gönderilen X-ışınının dalga boyunu kırınım açısına “theta (θ)” ve kristalin kafes aralığına “d-space” bağlayan yasa “Bragg yasası” olarak adlandırılmaktadır. Bragg yasası Eş. 3.1’de verilmiştir.

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

Burada;

λ : Dalga boyu, Å (1,5406 Å, Cu K $_{\alpha}$)

n: Düzlem numarası (Hesaplamalarda 1,0 olarak kabul edilmiştir.)

θ : Kırınım açısı (Gelen ışının düzlemin normali arasındaki açı)

d: Kristalin kafes aralığı, Å

Malzemelerin kristal boyutu ise “Scherrer denklemi” ile belirlenmektedir. Scherrer denklemi Eş. 3.2’de verilmiştir.

$$L = \frac{n\lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (3.2)$$

Burada;

L: Kristal boyutu, nm

λ : Dalga boyu, Å (1,5406 Å, Cu K $_{\alpha}$)

n: Analizde kullanılan cihaza ve numuneye bağlı olan birimsiz şekil faktörü (Hesaplamalarda 0,89 olarak alınmıştır.)

θ : Kırınım açısı

FWHM: “Full width at half maximum”, XRD deseninde kristal boyutu hesaplanacak olan metale ait en yüksek pik uzunluğunun yarısının genişliği, radyan

Sentezlenen monometalik ve bimetalik katalizörlerin X-ışını kırınımı deseni analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi (Ankara) Merkez Laboratuvarı’nda bulunan Rigaku marka Ultima IV X-ışını Difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler 0,5-10° tarama aralığı

ve 1°/dakika tarama hızı ile 10-90° tarama aralığı ve 2°/dakika tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizleri

FTIR analizleri temelde zayıflatılmış toplam yansıtma “attenuated total reflectance” ve dağınık yansıma Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi “diffuse reflectance for Fourier transformed infrared spectroscopy” olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. ATR-IR ekipmanı ile katı ve sıvı formlardaki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar ve yapıdaki bağlar belirlenebilir. DRIFTS yöntemiyle ise katı bir numunenin yüzey asiditesi (Lewis ve Brønsted asit siteleri) belirlenebilmektedir. Yüzey asiditeleri belirlenecek olan numuneye bir miktar piridin damlatılır ve numune 2 saat boyunca etüvde 40°C sıcaklıkta tutulur. Piridin adsorplanmış numunelerin DRIFTS spektrumları alınır. Katalizörün asidik yapısı piridin adsorplanmış numuneden piridin adsorplanmamış numunenin spektrumunun farkı alınarak belirlenir. Çalışma kapsamında ATR-IR ve DRIFTS analizleri kalsine edilmiş alümina destek malzemesi ve indirgenmiş reaksiyon öncesi monometalik ve bimetalik katalizörler ile gerçekleştirilmiştir.

FTIR analizleri (ATR-IR ve DRIFTS), Gazi Üniversitesi (Ankara) Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarları’nda bulunan JASCO marka FT-IR/4700 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi analizleri

X-ışını fotoelektron spektroskopisi malzemenin yüzeyi ile ilgili atomik ve moleküler düzeyde bilgi sağlamaktadır. XPS analizi numune yüzeyinde hangi elementlerin bulunduğu ve bu elementlerin değerlikleri, farklı değerliklerde bulunan elementlerin yüzdeleri hakkında bilgiler vermektedir. Çalışma kapsamında XPS analizi hem indirgenmiş reaksiyon öncesi hem de kullanılmış reaksiyon sonrası monometalik ve bimetalik katalizörlerle gerçekleştirilmiştir.

XPS analizleri Atatürk Üniversitesi (Erzurum) Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde bulunan Specs-Flex XPS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. Taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizleri

SEM-EDX analizi malzemenin küçük bir yüzeyine odaklanarak malzemenin morfolojik yapısını ve elementel kompozisyonu tanımlamak için kullanılan bir tekniktir. Bu teknik yardımıyla malzemelerin yüzey morfolojisinin ve kimyasal bileşenlerinin belirlenebilmesi için malzeme yüzeylerinin elektrik iletkenliği özelliğine sahip olması gereklidir. İletken olmayan malzemelere iletkenlik özelliği kazandırmak için SEM-EDX analizi öncesinde malzemelerin yüzeyleri altın, platin veya karbon fiberler ile kaplanmaktadır. Tez çalışması kapsamında emdirme yöntemiyle hazırlanan monometalik ve bimetalik katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları çekilmiş ve EDX analizi ile indirgenmiş reaksiyon öncesi katalizörlerin yüzeyindeki kütlece metal yüzdeleri analiz edilmiştir.

SEM-EDX analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi (Ankara) Merkez Laboratuvarı'nda bulunan QUANTA 400F Field Emission SEM yüksek çözünürlüklü (1,2 nm çözünürlükte) taramalı elektron mikroskobu cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SEM-EDX analizinden önce numunelere Au-Pd kaplama yapılmıştır.

3.2.6. Termogravimetrik ve diferansiyel termal analizler

Termogravimetrik analiz sıcaklığın doğrusal olarak yükseltildiği belli bir zaman aralığında analiz edilen malzemedeki ağırlık kaybını ölçmeye dayanır. Bir reaksiyon sonucunda katalizör yüzeyinde oluşan karbon miktarının analiz edilmesinde sıklıkla kullanılan bir termal analiz yöntemidir. DTA metodu ise numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkını uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemektedir ve genellikle TGA metoduyla birlikte kullanılmaktadır. Benzer şekilde DTA metodu ile katalizör yüzeyinde oluşan karbon türleri analiz edilebilmektedir. TGA ve DTA malzemelerin kalsinasyon sıcaklıklarının belirlenmesinde de kullanılan yöntemler olmalarına rağmen, çalışma kapsamında bu yöntemlerle reaksiyon sonrası numunelerin yüzeylerinde oluşan karbonun gravimetrik analizi ve yapısal analizi gerçekleştirilmiştir.

TGA-DTA analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi (Ankara) Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz cihazı ve Setaram Labsys Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz sistemi ile yapılmıştır.

Katalizörlerin TGA-DTA analizleri, 25°C-900°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızında ve kuru hava ortamında gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışması kapsamında hazırlanan malzemelere uygulanan karakterizasyon teknikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Sentezlenen destek malzemesi ve katalizörlere uygulanan karakterizasyon teknikleri

Katalizör	Reaksiyon Öncesi							Reaksiyon Sonrası* (0 ppm H ₂ S)			Reaksiyon Sonrası* (50 ppm H ₂ S)				
	XRD	XPS	BET	ATR-IR	DRIFTS	SEM	EDX	XRD	TGA	SEM	XRD	XPS	TGA	DTA	SEM
SGA	✓		✓	✓	✓										
3Ni@SGA	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
5Ni@SGA	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
8Ni@SGA**	✓	✓	✓	✓	✓		✓		✓		✓	✓	✓	✓	✓
3Mn@SGA	✓			✓											
3Ni-1Mn@SGA	✓		✓	✓	✓		✓		✓						
3Ni-3Mn@SGA***	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
3Ni-5Mn@SGA	✓		✓	✓	✓		✓		✓						
8Ni-8Mn@SGA**	✓	✓	✓	✓		✓	✓				✓	✓	✓	✓	✓

*GC sisteminde gerçekleştirilen deneylerde kullanılmış katalizörlere uygulanan karakterizasyon teknikleri.

**FTIR sisteminde H₂S+CO₂+CH₄+He gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde kullanılmış katalizörler ile S 2p bölgesi için kısmi tarama XPS analizi gerçekleştirilmiştir.

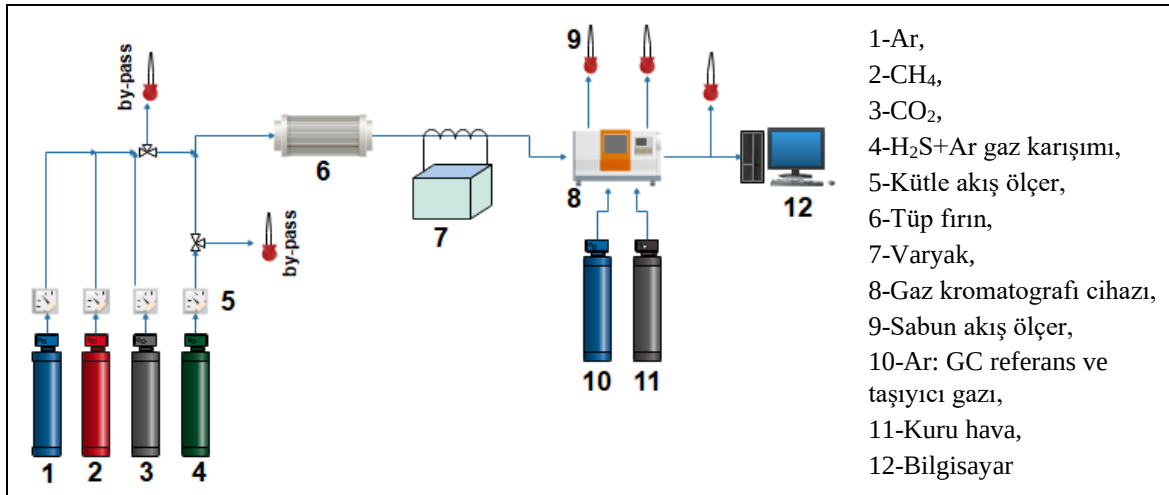
***3Ni-3Mn@SGA katalizörüne reaksiyon öncesi SEM haritalama “mapping” yöntemi uygulanmıştır.

3.3. Biyogazın Kuru Reformlanma Reaksiyonu Testleri

Tez çalışması kapsamında hazırlanan destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerin öncelikle 0, 2 ve 50 ppm H₂S içeren biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu için katalitik aktivite test çalışmaları sabit yataklı GC sisteminde, daha sonra ise reaksiyon testleri farklı besleme içerikleri ile sabit yataklı FTIR sisteminde yürütülmüştür.

3.3.1. Sabit yataklı GC sisteminde gerçekleştirilen katalitik aktivite testleri

Katalitik aktivite testlerinin gerçekleştirildiği sabit yataklı GC sistemi, besleme gaz karışımının hazırlandığı bölüm, reaktörün bulunduğu izotermal sıcaklık kontrollü tüp fırın bölümü ve çıkan ürünlerin analizinin gerçekleştirildiği gaz kromatografi cihazının bulunduğu bölüm olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır. Gaz kromatografi cihazı bir termal iletkenlik dedektörü (TCD) ve “Carbosphere” kolonu içermektedir. Çalışma kapsamında alümina destekli Ni esaslı indirgenmiş monometalik ve bimetalik katalizörlerin dolgu kolon reaksiyon sisteminde katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Katalitik aktivite testleri 750°C sıcaklıkta ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Toplam besleme hacimsel akış hızı 60 mL/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. GC katalitik aktivite test sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.3’te yer almaktadır.



Şekil 3.3. GC katalitik aktivite test sisteminin şematik gösterimi

0, 2 ve 50 ppm H₂S içeren biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu deneylerinin yapılışında GC sisteminde aşağıdaki basamaklar gerçekleştirilmiştir:

1. Hazırlanan katalizörler biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmeden önce 750°C sıcaklıkta 20 mL/dakika H₂ gazı akışı altında 1 saat boyunca indirgenir.
2. Hazırlanan katalizörlerden bir miktar alınır ve numuneye 3 dakika süreyle 100 bar basınç uygulanır. Tablet haline gelen katalizör kırılır, 1 ve 2 mm'lik elekler yardımıyla aynı boyutta pellet partiküller elde edilir.
3. 0,1 g pellet katalizör (1-2 mm çapa sahip) iki tarafı cam pamuğu ile desteklenerek kuvars reaktöre yerleştirilir.
4. Kuvars reaktör izotermal şartlarda çalışan tüp fırına yerleştirilir.
5. Gaz kromatografi (Perkin-Elmer Autosystem XL) cihazı için gerekli olan referans ve taşıyıcı gazlar açılır. Referans ve taşıyıcı gaz olarak Ar gazı kullanılmıştır. Ar gazının akış hızı 30 mL/dakika olarak ayarlanır. Gaz kromatografi cihazı açılarak fırının sıcaklığı 130°C'ye, termal iletkenlik dedektörünün sıcaklığı ise 200°C'ye ayarlanır.
6. Reaksiyon sistemine gönderilecek reaktant gazların tüpleri açılır. Yan reaksiyonlar sonucunda oluşan suyun reaktör çıkışında yoğunlaşmaması için reaktör ile gaz kromatografi arasında bulunan varyak açılır ve ısıtıcı şeridin sıcaklığı 120°C'ye getirilir.
7. Reaksiyona başlamadan önce tüp fırının sıcaklığı 150°C'ye getirilir (150°C biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunun gerçekleşebileceği sıcaklığın altındadır.).
8. H₂S+Ar karışımının olduğu tüp reaktant besleme akımından farklı bir “by-pass” hattında ayarlanır (H₂S içermeyen biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu testlerinde bu basamak uygulanmamıştır.).
9. Kütle akış ölçerler yardımıyla CH₄/CO₂/(H₂S+Ar) oranı 1/1/1 olacak şekilde reaktant besleme akış hızları ayarlanır. Toplam besleme hacimsel akış hızı 60 mL/dak ve “GHSV” değeri 36 000 mL.g⁻¹.sa⁻¹ olarak ayarlanır.
10. Besleme akış hızı ayarlandıktan sonra reaktantlar “by-pass” hattına alınır ve tüp fırının sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına (750°C) getirilir.
11. Tüp fırının sıcaklığı 750°C 'ye ulaştığında “by-pass” hattındaki reaktant gaz karışımı reaktöre gönderilerek zamana karşı gaz kromatografından kromatogramlar alınır.
12. Reaksiyonun 30. dakikasında H₂S+Ar gaz karışımı sisteme gönderilir (H₂S içermeyen biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu testlerinde bu basamak uygulanmamıştır.).

Katalitik aktivite testlerinin değerlendirilebilmesi için biyogazın kuru reformlanma reaksiyonundaki metan ve karbondioksit dönüşümleri (Eş. 3.3 ve Eş. 3.4), metan dönüşümüne göre katalitik aktivitedeki yüzde düşüş (Eş. 3.5), metana göre hidrojen ve karbon monoksit seçicilikleri (Eş. 3.6 ve Eş. 3.7) aşağıdaki formüllerle tanımlanmıştır.

Metan ve karbondioksit dönüşümleri;

$$\% \text{CH}_4 \text{ Dönüşümü } (x_{\text{CH}_4}) = [(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan}) / \text{CH}_4 \text{ giren}] * 100 \quad (3.3)$$

$$\% \text{CO}_2 \text{ Dönüşümü } (x_{\text{CO}_2}) = [(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan}) / \text{CO}_2 \text{ giren}] * 100 \quad (3.4)$$

“(x_{CH₄})₃₀” 30. dakikadaki yüzde metan dönüşümü ve “(x_{CH₄})_t” ise t anındaki yüzde metan dönüşümü olmak üzere katalitik aktivitedeki yüzde düşüş;

$$\text{Katalitik aktivitedeki yüzde düşüş} = [(x_{\text{CH}_4})_{30} - (x_{\text{CH}_4})_t] / (x_{\text{CH}_4})_{30} * 100 \quad (3.5)$$

Hidrojen ve karbon monoksitin metana göre seçicilikleri;

$$\text{H}_2 \text{ Seçiciliği } (S_{\text{H}_2(\text{CH}_4)}) = [\text{H}_2 / (\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})] \quad (3.6)$$

$$\text{CO Seçiciliği } (S_{\text{CO}(\text{CH}_4)}) = [\text{CO} / (\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})] \quad (3.7)$$

olarak tanımlanmıştır.

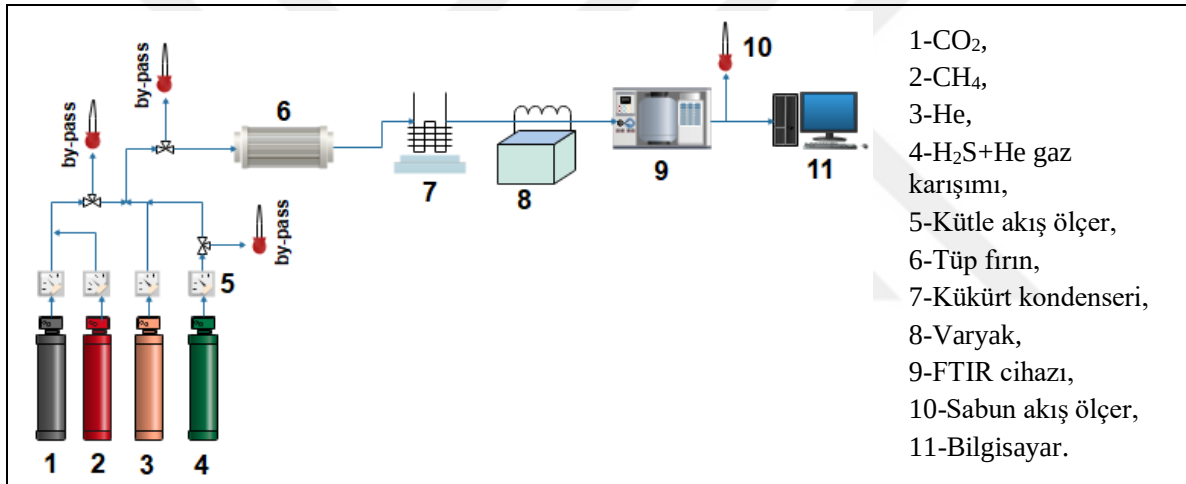
3.3.2. Sabit yataklı FTIR sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon testleri

Besleme akımındaki H₂S gazının katalitik aktivite üzerindeki etkilerini açıklamak amacıyla, farklı bileşimlerdeki gaz karışımlarıyla (10 000 ppm H₂S+He, 10 000 ppm H₂S+%33,3 CO₂+He ve 10 000 ppm H₂S+%33,3 CO₂+%33,3 CH₄+He) FTIR sisteminde reaksiyon testleri gerçekleştirilmiştir. FTIR sistemi, besleme gaz karışımının hazırlandığı bölüm, reaktörün bulunduğu izotermal sıcaklık kontrollü tüp fırın bölümü ve çıkan ürünlerin eş zamanlı analizinin gerçekleştirildiği gaz hücresi ekipmanlı FTIR (Perkin-Elmer Spectrum One) cihazının bulunduğu bölüm olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır. Reaksiyon testleri 750°C ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Toplam besleme hacimsel akış hızı 60 mL/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır.

Bileşenlerin tipik IR absorpsiyon bantları, H₂S için 2614-2772 cm⁻¹, H₂O için 1414-1972 cm⁻¹, SO₂ için 1050-1230 cm⁻¹, COS için 2000-2125 cm⁻¹, CO₂ için 2220-2400 cm⁻¹ ve CH₄ için 1175-1400 cm⁻¹ dalga sayılarında okunmuştur. CO için IR absorpsiyon bandı (2000-

2285 cm^{-1}) CO_2 ve COS absorpsiyon bantları ile çakıştığı için, CO bileşeni analiz edilememiştir.

Boş kolon yardımı ile hacimce %1 H_2S (10 000 ppm H_2S) içeren $\text{H}_2\text{S}+\text{He}$ karışımıyla sistem çıkışındaki H_2S alanı kontrol edilmiş ve hesaplamalarda kullanılacak olan kalibrasyon eğrisinin eğimi 0,315 olarak güncellenmiştir [51]. Diğer bileşenlerin alan değerleri FTIR cihazı ile analiz edilebilmiş ancak konsantrasyonları çok düşük olduğundan tez çalışması kapsamında “Belirlenen alan değeri” üzerinden tartışmalar yürütülmüştür. FTIR analizlerinde gözlenen H_2S , SO_2 , COS , CO_2 , CH_4 ve H_2O bileşiklerine ait örnek FTIR absorpsiyon pikleri EK-8’de verilmiştir. FTIR reaksiyon test sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.4’te yer almaktadır.



Şekil 3.4. FTIR reaksiyon test sisteminin şematik gösterimi

Farklı bileşimlerdeki gaz karışımlarıyla FTIR sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon testlerinde aşağıdaki basamaklar uygulanmıştır:

1. Gaz hücresi ekipmanlı FTIR cihazı kesintisiz güç kaynağı yardımıyla 24 saat boyunca çalışmaktadır. FTIR cihazına bağlı olan bilgisayar açılır ve “Spectrum One” programı çalıştırılır. Program çalıştırıldıktan sonra programdaki “Monitor” ifadesinden hücre enerjisi kontrol edilir (140 değerinin üzeri normal enerji değeridir.).
2. Gaz hücresinin sıcaklığı 40°C’ye ayarlanır ve hücreden bir süre inert gaz (He) geçirilir. Gaz hücresinin temizliğinden emin olmak için referans “background” spektrum alınır (Spektrum alınırken He gazı by-pass konumunda olmalıdır.).

3. 750°C’de indirgenmiş ve pellet haline getirilmiş olan 0,1 g katalizör (1-2 mm çapa sahip) iki tarafı cam pamuğu ile desteklenerek kuvars reaktöre yerleştirilir. Kuvars reaktör izotermal şartlarda çalışan tüp fırına yerleştirilir.
4. Tüp fırın reaksiyon sıcaklığına (750°C) ayarlanır. Kükürt yoğunlaştırıcısının ısıtıcısı ve kükürt yoğunlaştırıcısı-FTIR gaz hücresi arası bölgede bulunan varyak açılarak bu bölgelerin sıcaklığının yaklaşık 100°C’ye gelmesi sağlanır.
5. Reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında katalizör yapısındaki nem ve kirliliğin uzaklaştırılması amacıyla dolgulu kolon üzerinden bir süre daha inert gaz (He) geçirilir.
6. Sistem “by-pass” hattına alınır. Besleme gazlarının akış hızları toplam besleme hacimsel akış hızı 60 mL/dakika ve “GHSV” değeri 36 000 mL.g⁻¹.sa⁻¹ olacak şekilde kütle akış ölçerler yardımıyla ayarlanır.
7. Hazırlanan gaz karışımı sisteme gönderilir ve ölü hacim etkisi de göz önünde bulundurularak zamana karşı spektrumlar alınır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

“Biyogazdan Hidrojen Üretimi için Nikel Esaslı Katalizörler Geliştirilmesi” adlı tez çalışmasının amacı biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu ile hidrojen üretimi için Ni esaslı katalizörlerin aktivitelerinin incelenmesidir. Bu amaçla alümina destek malzemesi sentezlenmiş, Ni ve Mn metalleri destek malzemesinin yapısına ıslak emdirme metoduyla yüklenmiştir. Destek malzemesi ve katalizörlerin kalsinasyon işlemleri 800°C sıcaklıkta ve kuru hava akışı altında, katalizörlerin reaksiyon öncesi indirgeme işlemleri ise 750°C sıcaklıkta ve H₂ akışı altında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen destek malzemesi, indirgenmiş reaksiyon öncesi katalizörlerin ve kullanılmış reaksiyon sonrası katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla azot adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM-EDX, ATR-IR, DRIFTS, XPS ve TGA-DTA karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin öncelikle GC sisteminde 0, 2 ve 50 ppm H₂S içeren biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda katalitik aktivite testleri, daha sonra ise FTIR sisteminde 10 000 ppm H₂S gazı içeren farklı besleme içerikleri ile reaksiyon testleri gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde reaksiyon öncesi destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarına, GC sisteminde gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerine, FTIR sisteminde farklı besleme içerikleri ile gerçekleştirilen reaksiyon testlerine ve reaksiyon sonrası kok oluşumu ile kükürt zehirlenmesine yönelik karakterizasyon çalışmalarına ayrıntılı bir şekilde yer verilmiştir.

4.1. Sentezlenen Destek Malzemesi ve Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışma kapsamında alümina destek malzemesi klasik sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş, monometalik ve bimetalik katalizörlerin yapılarına farklı oranlardaki Ni ve Mn metallerinin ilavesi ıslak emdirme metoduyla gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla reaksiyon öncesi azot adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM-EDX, XRD, ATR-IR ve DRIFTS analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1’de ayrıntılı olarak yer almaktadır.

Çizelge 4.1. Hazırlanan malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Katalizör	Sentez Yöntemi	Sentez çözeltisindeki Ni miktarı, kütlece %	Sentez çözeltisindeki Mn miktarı, kütlece %	Ni miktarı ^a , kütlece %	Mn miktarı ^a , kütlece %	BET yüzey alanı, m ² /g	BJH ads. gözenek çapı, nm	Gözenek hacmi, cm ³ /g	Ni ^b kristal boyutu, nm
SGA	Sol-gel	-	-	-	-	215	13,0	0,82	-
3Ni@SGA	Emdirme	3	-	2,17	-	187	13,0	0,63	6,2
5Ni@SGA	Emdirme	5	-	4,04	-	159	15,3	0,61	8,2
8Ni@SGA	Emdirme	8	-	5,18	-	149	15,2	0,46	11,5
3Mn@SGA	Emdirme	-	3	-	-	-	-	-	-
3Ni-1Mn@SGA	Birlikte emdirme	3	1	3,21	1,14	191	12,7	0,58	-
3Ni-3Mn@SGA	Birlikte emdirme	3	3	3,52	3,33	154	15,3	0,57	9,6
3Ni-5Mn@SGA	Birlikte emdirme	3	5	2,63	5,44	189	13,0	0,63	16,2
8Ni-8Mn@SGA	Birlikte emdirme	8	8	8,28	8,87	151	11,4	0,45	12,3

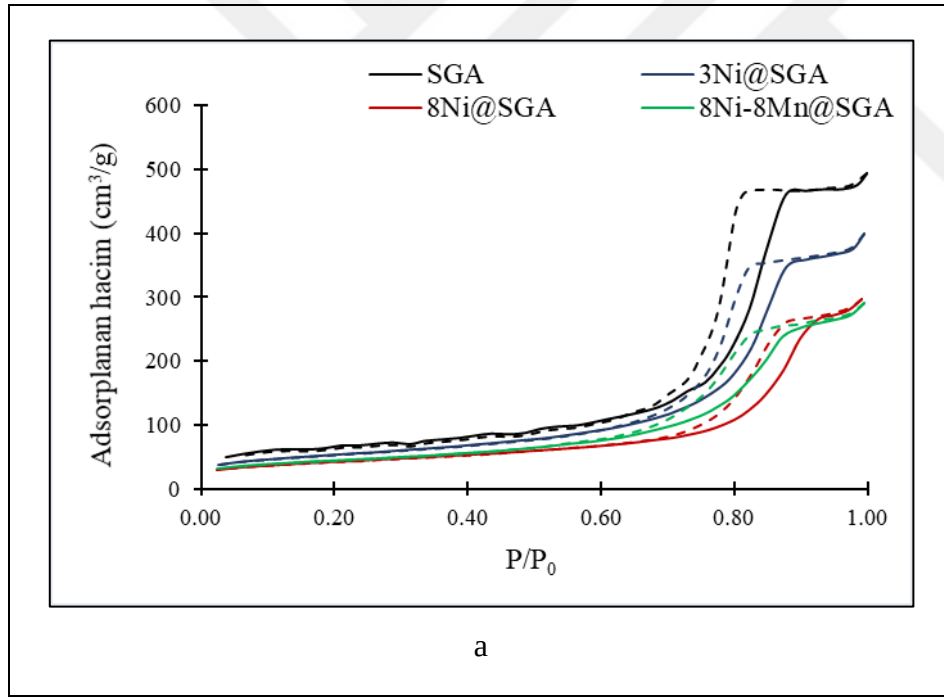
^a SEM-EDX analizi sonuçları.

^b Kristal boyutu yaklaşık 52°'deki metalik Ni piki kullanılarak Scherrer denklemi yardımıyla hesaplanmıştır.

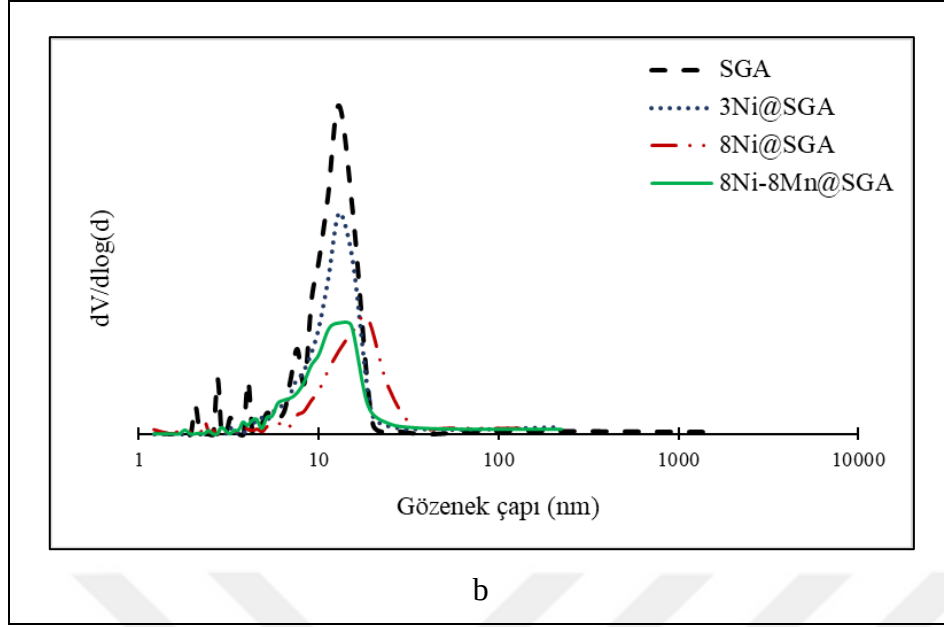
800°C sıcaklıkta kül fırında kalsine edilmiş sol-jel yöntemiyle hazırlanmış alümina (SGA) destek malzemesinin, 800°C'de kuru hava akışı altında tüp fırında kalsine edilmiş ve 750°C'de H₂ akışı altında indirgenmiş monometalik ve bimetalik katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımlarının belirlenebilmesi amacıyla azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan alümina destek malzemesinin (SGA) çok nokta BET yüzey alanı 215 m²/g, BJH adsorpsiyon gözenek çapı 13 nm ve gözenek hacmi ise 0,82 cm³/g olarak belirlenmiştir. Destek malzemesinin yapısına Ni ve Mn metallerinin ilavesi ile birlikte monometalik ve bimetalik katalizörlerin çok nokta BET yüzey alanları ve gözenek hacimleri, nikel ve mangan metallerinin gözeneklere yerleşmesi ve destek malzemesinin gözeneklerinin kısmen tıkanması nedeniyle azalmıştır (Çizelge 4.1). Ancak yapıya Ni ve Mn metali ilavesinin ortalama BJH adsorpsiyon gözenek çap boyutuna önemli bir etkisi olmamıştır.

Hazırlanan alümina destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.1.a'da yer almaktadır. Alümina destek malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi silindirik mezogözenekli yapıya işaret eden Tip IV izoterm ile uyumludur [52]. Kalsine edilmiş alümina destek malzemesi P/P₀=0,6 kısmi basıncında histerisis sergilemeye başlamıştır. Literatür araştırmaları sonucunda bu histerisisin düzenli gözenek yapısına sahip gözenekli malzemelerde görülen H1 tipi histerisis ile uyumlu olduğu görülmüştür [52]. Alümina malzemesinin yapısına ıslak emdirme

metoduyla Ni ve Mn metallerinin ilavesiyle birlikte azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde H1 tipi histerisis daha yüksek kısmi basınçlarda başlamaktadır. Bu durum sentezlenen malzemelerin gözenek boyutlarındaki değişiklik ile doğrudan ilişkilidir. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizinde azot molekülleri daha büyük mezogözeneklere daha yüksek kısmi basınçlarda adsorplanmaktadır [39, 53]. Bununla birlikte yapıya Ni ve Mn ilavesiyle birlikte izotermelerde önemli bir değişiklik gerçekleşmemiş, sentezlenen katalizörler mezogözenekli yapılarını korumuşlardır. Sentezlenen destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerin BJH adsorpsiyon verilerine göre çizilen gözenek çapı dağılımı grafikleri Şekil 4.1.b’de yer almaktadır. Şekilde gösterildiği gibi sentezlenen tüm malzemeler, ortalama 12-15 nm aralığında mezogözenek çap dağılımlarına sahiptir. Tez çalışması kapsamında sentezlenen malzemelerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımı grafikleri EK-1’de yer almaktadır.

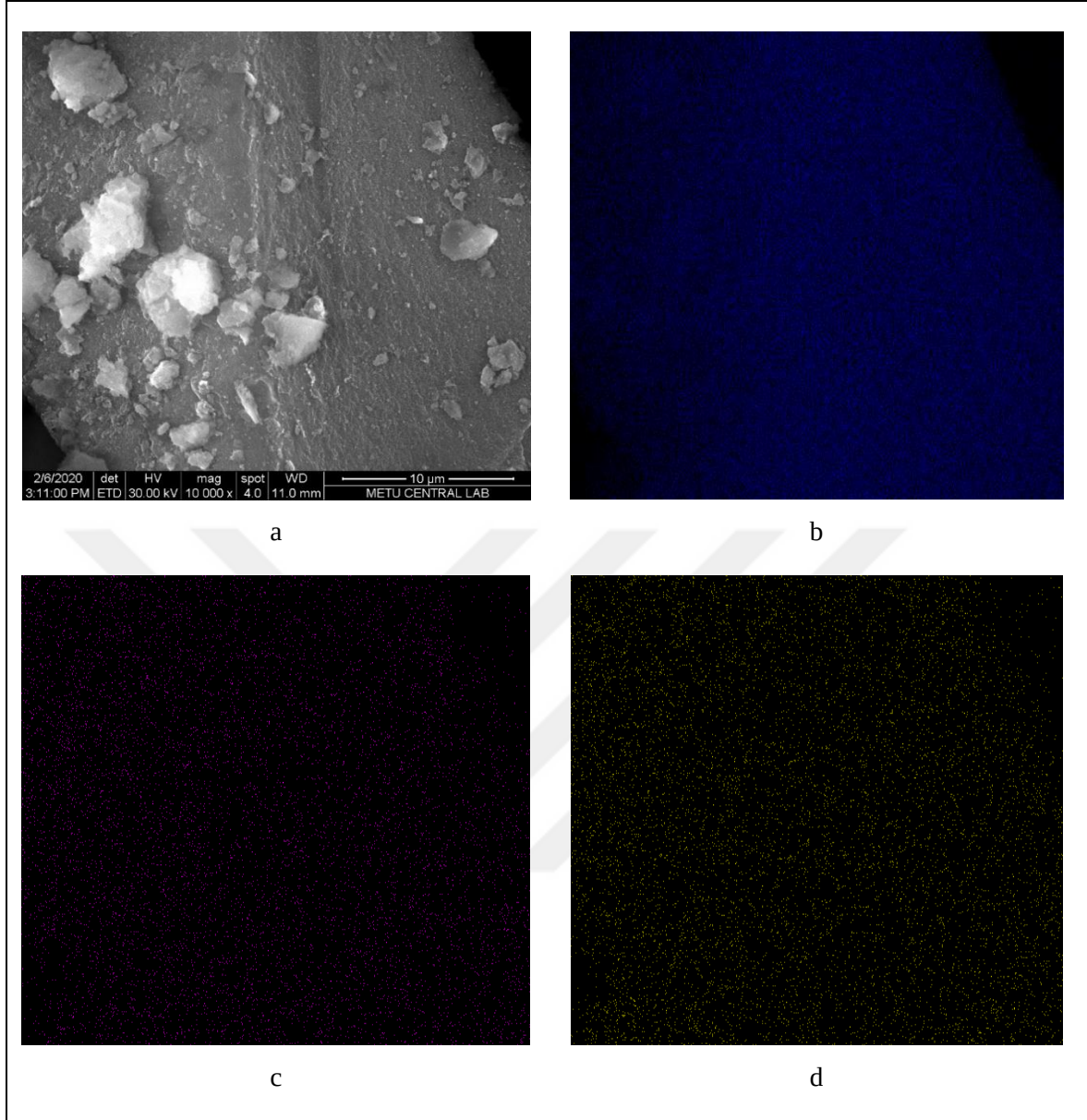


Şekil 4.1. (a) Sentezlenen malzemelerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve (b) BJH adsorpsiyon gözenek çapı dağılımı grafikleri



Şekil 4.1. (devam) (a) Sentezlenen malzemelerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (b) BJH adsorpsiyon gözenek çapı dağılımı grafikleri

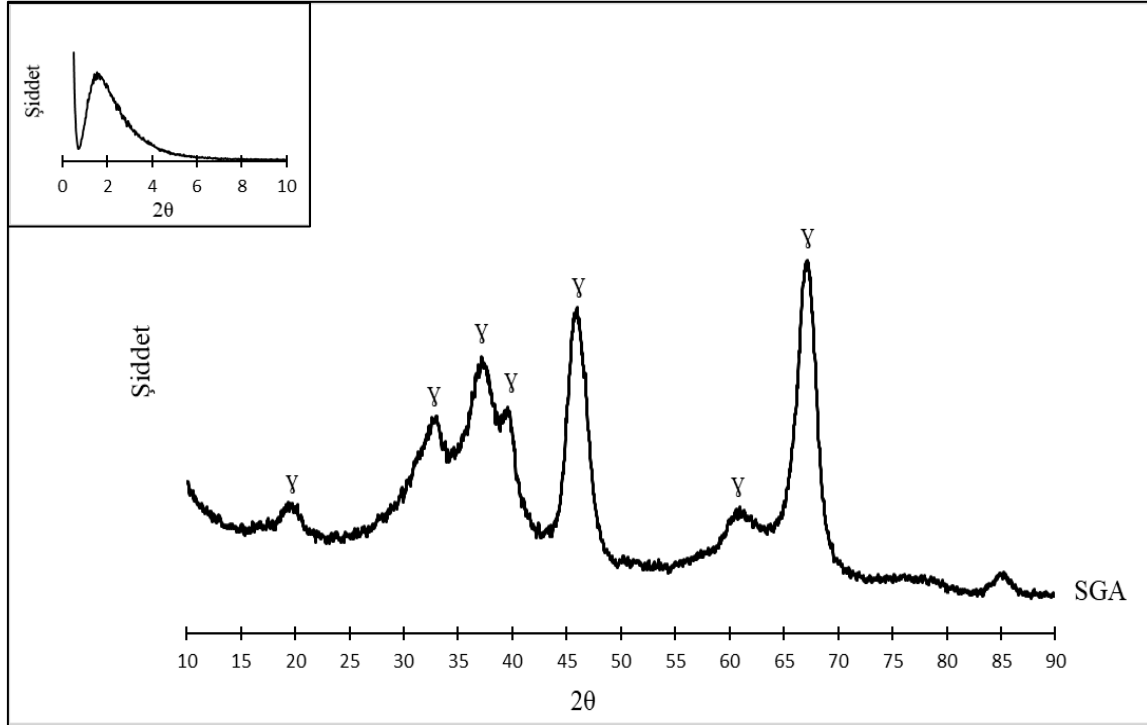
Katalizör yüzeyinin morfolojik analizi, yapıdaki aktif metallerin katalizör yüzeyindeki dağılımları ve kütlece yüzdelерinin belirlenebilmesi amacıyla farklı noktalarda SEM-EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin EDX analizinde belirlenen nikel ve mangan metalleri kütlece yüzde bileşimlerinin sentez çözeltisindeki aktif metal bileşimleri ile uyumlu olduğu görülmüştür (Çizelge 4.1). Sentezlenen monometalik ve bimetalik katalizörler için gerçekleştirilen EDX analizi sonuçları EK-2’de yer almaktadır. Bununla birlikte katalizör yüzeyinde aktif metal dağılımının incelenebilmesi amacıyla indirgenmiş 3Ni-3Mn@SGA bimetalik katalizörü ile EDX-haritalama “mapping” analizi de gerçekleştirilmiştir. Haritalama analizi ile incelenen bölgenin 10 000 büyütme SEM fotoğrafı Resim 4.1.a’da verilmiştir. Al metali dağılımı mavi renk ile (Resim 4.1.b), Ni metali dağılımı mor renk ile (Resim 4.1.c) ve Mn metali dağılımı sarı renk ile (Resim 4.1.d) gösterilmiştir. Haritalama analizi ile Ni ve Mn aktif metallerinin katalizör yüzeyinde iyi bir dağılım gösterdiği görülmüştür.



Resim 4.1. İndirgenmiş 3Ni-3Mn@SGA katalizörünün (a) 10 000 büyütmeli SEM fotoğrafı, (b) Al haritalama (mavi), (c) Ni haritalama (mor) ve (d) Mn haritalama (sarı) analizi

Tez çalışması kapsamında kalsine edilmiş sol-jel alümina destek malzemesi ve indirgenmiş Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerin kristal yapılarını belirleyebilmek amacıyla X-ışını kırınım deseni analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD desenleri Bragg yasası (Eş. 3.1) kullanılarak yorumlanmıştır. Bragg yasasının uygulaması ile ilgili örnek bir hesaplama EK-3'te yer almaktadır. Sol-jel alümina destek malzemesinin dar açısı (2θ : 0-10°) ve geniş açısı (2θ : 10-90°) XRD desenleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Dar açısı XRD deseninde görülen yaklaşık 2°deki kırınım piki, SGA destek malzemesinin düzenli mezogözenekli yapıya sahip olduğunu göstermektedir [54]. Geniş açısı aralığında ise 2θ : 19,8°; 32,8°; 37,2°; 39,7°;

45,7°; 61° ve 67°'de γ -Al₂O₃ (Dosya No.: 29-0063) yapısına ait karakteristik pikler gözlenmiştir. Literatürde, farklı sıcaklıklarda kalsine edilen alümina destek malzemelerinin farklı kristal yapıları sahip olduğu ve 800°C'de kalsine edilmiş alümina malzemesinin γ -Al₂O₃ kristal yapısına sahip olduğu belirtilmiştir [55]. SGA malzemesinin X-ışını kırınım deseni analizi sonuçları literatür verileri ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Sol-jel alümina destek malzemesine ait X-ışını kırınım deseni (γ : γ -Al₂O₃)

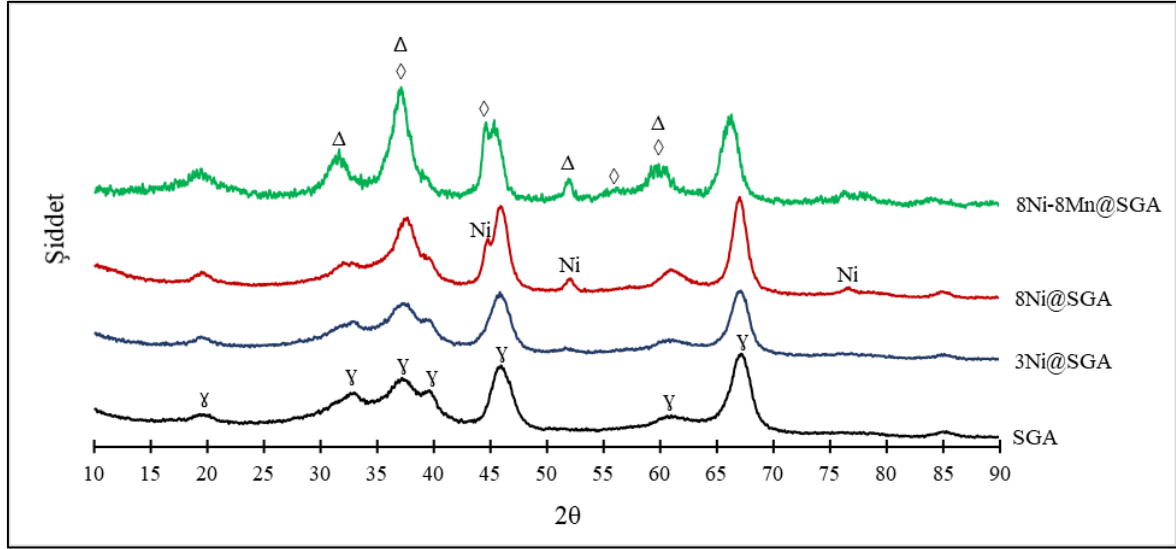
Çizelge 4.2. SGA destek malzemesinin X-ışını kırınım deseni verileri

Numune			Literatür		
SGA (kalsine)			γ -Al ₂ O ₃ Dosya No.: 29-0063		
2θ	d (Å)	I/I ₀	2θ	d (Å)	I/I ₀
19,82	4,48	9	19,58	4,53	35
32,75	2,73	27,6	31,94	2,80	45
37,18	2,42	38,6	37,60	2,39	65
39,69	2,27	42,5	39,49	2,28	40
45,74	1,98	77,9	45,79	1,98	80
60,99	1,52	14,4	60,46	1,53	10
66,98	1,40	100	66,76	1,40	100
84,93	1,14	5,5			

İndirgenmiş katalizörlerin XRD desenleri SGA destek malzemesi ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3'te yer almaktadır. Monometalik 3Ni@SGA ve 8Ni@SGA katalizörlerinin geniş açılı XRD desenlerinde 2θ : 44,5°; 51,8° ve 76,2°'de görülen karakteristik pikler metalik Ni (Dosya No.: 04-0850) kristal fazına aittir. 2θ : 44,5°'deki metalik Ni'in ana karakteristik piki, 3Ni@SGA katalizörünün XRD deseninde γ -Al₂O₃ yapısının karakteristik kırınım piki (2θ : 45,7°) ile çakışmaktadır. 8Ni@SGA katalizörünün XRD deseninde yaklaşık 2θ : 52° ve 76°'de görülen metalik Ni kırınım piklerinin şiddeti, 3Ni@SGA katalizörünün kırınım desenindeki metalik Ni piklerinin şiddetinden yüksektir. Katalizör yapısına daha yüksek kütlece yüzdede metal ilavesinin nikel partiküllerinin aglomerasyonuna yol açtığı ve kırınım desenlerinde metalik Ni'e ait piklerin şiddetini arttırdığı düşünülmektedir. Monometalik Ni katalizörlerinin XRD desenlerinde NiO (Dosya No.: 04-0835) kristal yapısının karakteristik kırınım piklerine gözlenmemiştir. 750°C'de gerçekleştirilen indirgeme işlemi sırasında NiO fazının metalik Ni fazına indirgendiğini veya NiO kristal boyutunun XRD cihazının saptama limitlerinden daha küçük olduğu düşünülmektedir. Literatürde, yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmiş nikel içerikli alümina destekli katalizörlerde, NiO ve Al₂O₃ fazları arasındaki katı hal "solid-state" reaksiyonu ile nikel alüminat spinelinin (NiAl₂O₄) oluşabileceği belirtilmiştir [56-58]. NiAl₂O₄ spinelinin karakteristik pikleri (Dosya No.: 01-078-0552) (2θ : 31,4°; 37°; 45°; 59,6° ve 65,6°) γ -Al₂O₃ karakteristik pikleri ile çakışmaktadır. Katalizör yapısındaki metalik Ni'in kristal boyutları, 2θ : 51,8°'deki metalik Ni'e ait karakteristik pik kullanılarak Scherrer denklemi (Eş. 3.2) yardımıyla hesaplanmıştır. Scherrer denklemi kristal boyutu hesabı için gerçekleştirilen örnek bir hesaplama EK-3'te yer almaktadır. Monometalik 3Ni@SGA, 5Ni@SGA ve 8Ni@SGA katalizörlerinin metalik Ni kristal boyutları sırasıyla 6,2 nm; 8,2 nm ve 11,5 nm olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1).

Mn içerikli Ni esaslı bimetalik 8Ni-8Mn@SGA katalizörünün XRD deseni Şekil 4.3'te yer almaktadır. Monometalik katalizörlerde olduğu gibi, bimetalik 8Ni-8Mn@SGA katalizöründe esas olarak metalik Ni ve γ -Al₂O₃ kristal yapılarına ait kırınım pikleri gözlenmiştir. 8Ni-8Mn@SGA katalizörünün XRD deseninde NiO kristal yapısının kırınım piklerine rastlanmamıştır. XRD deseni incelendiğinde bimetalik 8Ni-8Mn@SGA katalizörünün kırınım piklerinin 0,5-1° sola doğru kaydığı görülmektedir. Bununla birlikte, Mn aktif metalinin katalizör yapısına ilavesiyle, 2θ : 32,8°; 37,2° ve 61°'de γ -Al₂O₃ karakteristik piklerinin ve 2θ : 44,5°'de metalik Ni kristal pikinin pik şiddetleri gözle görülür bir şekilde artmıştır. Literatürde katalizör yapısındaki Mn_xO_y türlerinin H₂ akışı altında MnO fazına ve karbon içerikli gazların (CO gibi) akışı altında metalik Mn fazına indirgenebildiği

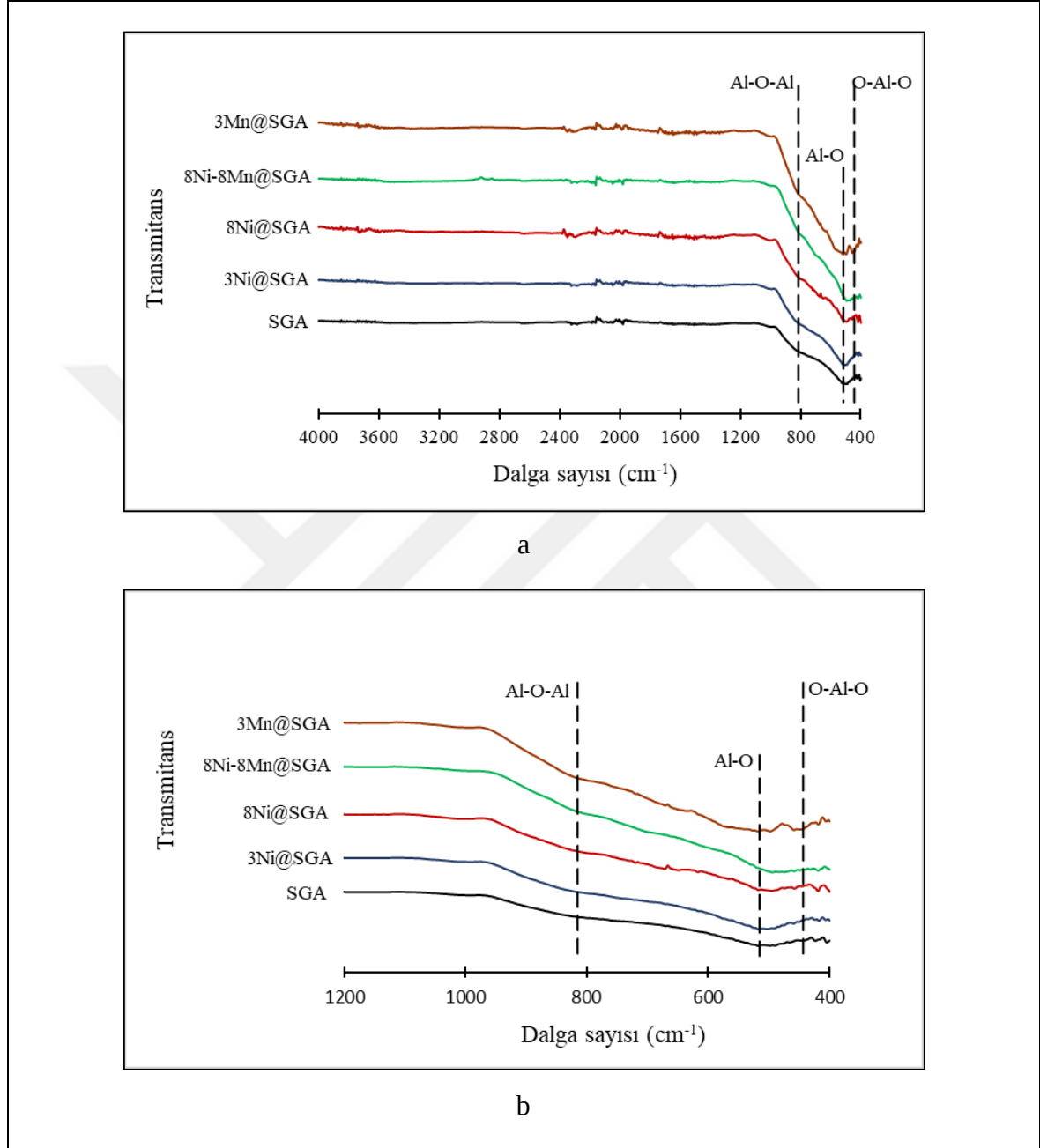
belirtilmiştir [59]. Literatürdeki H₂-TPR çalışmalarında alümina destekli mangan içerikli katalizörlerinin TPR profillerinde 200°C-500°C aralığında üç indirgeme piki gözlenmiş ve bu piklerin MnO₂ → Mn₂O₃ → Mn₃O₄ → MnO faz değişimlerine işaret ettiği belirtilmiştir [60]. Mn_xO_y ile ilgili literatür çalışmaları göz önüne alındığında, bimetalik katalizördeki Mn_xO_y türlerinin büyük çoğunluğunun yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen (750°C) indirgenme işlemi nedeniyle MnO (Dosya No.: 07-0230) fazına dönüşmesi beklenmektedir. Ancak, indirgenmiş 8Ni-8Mn@SGA katalizörünün XRD desenlerinde Mn_xO_y ve MnO kristal fazlarına ait hiçbir karakteristik pike rastlanmamıştır. Bu durum, MnO türlerinin kristal boyutlarının XRD cihazının saptama limitlerinden daha küçük olduğunun göstergesi olabilir. Bimetalik katalizörün birlikte emdirme yöntemi ile hazırlandığı göz önünde bulundurularak, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen kalsinasyon (800°C) ve indirgeme (750°C) işlemleri sonucunda metal-metal etkileşimi nedeniyle NiMn₂O₄ spinel fazının oluşmuş olabileceği düşünülmüş ve NiMn₂O₄ spinel fazı için XRD desenleri, bimetalik katalizörün XRD desenleri ile karşılaştırılmıştır. NiMn₂O₄ spinelinin (Dosya No.: 01-074-0852) karakteristik pikleri 2θ: 30,06°; 35,4°; 43°; 56,9° ve 62,5°'de yer almaktadır. Şekil 4.3'te de görüldüğü gibi, NiMn₂O₄ spinel fazına karşılık gelen pikler, γ-Al₂O₃ ve metalik Ni karakteristik pikleri ile çakışmaktadır. NiMn₂O₄ spinelinin katalizör yapısındaki varlığını doğrulamak için ayırt edici bir pik gözlenmemiştir. Bununla birlikte, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörlerinin XRD desenlerinin karşılaştırılması ile, bimetalik katalizör yapısında NiMn₂O₄ fazına ait bazı 2θ açılarındaki pik şiddetlerinin artışının Mn ilavesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca bimetalik katalizörde MnAl₂O₄ (Dosya No.: 10-0310) spinel yapısına ait karakteristik piklere rastlanmamıştır. İndirgenmiş bimetalik katalizörde Mn₂O₃ (Dosya No.: 33-0900) yapısının varlığı da araştırılmıştır. Mn₂O₃ kristal fazının karakteristik pikleri γ-Al₂O₃ ve metalik Ni fazlarıyla çakışmaktadır. 8Ni-8Mn@SGA katalizörünün XRD desenindeki piklerin şiddetlerinin değişimleri yapıya mangan metalinin ilavesine büyük ölçüde bağlıdır, ancak XRD ile mangan metalinin hangi fazda olduğunu belirlemek oldukça zor görünmektedir. Ni esaslı katalizörlerin reaksiyon öncesi X-ışını kırınım deseni analizi sonuçları literatür verileri ile karşılaştırmalı olarak EK-4'te yer almaktadır.



Şekil 4.3. Sentezlenen destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerin XRD desenleri (γ : γ - Al_2O_3 ; Ni: metalik Ni; $\diamond$: NiMn_2O_4 ; Δ : Mn_2O_3)

Sentezlenen destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerin bağ yapılarının aydınlatılması amacıyla ATR-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. SGA destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerin geniş aralıklı ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) ATR-IR spektrumları Şekil 4.4.a’da, dar aralıklı ($1200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) ATR-IR spektrumları Şekil 4.4.b’de verilmiştir. Literatürde γ - Al_2O_3 kristal kafes yapısının, AlO_6 oktahedra ve AlO_4 tetrahedra düzlemlerinden oluştuğu belirtilmiştir [61, 62]. Alümina destek malzemesinin ATR-IR spektrumunda 815 cm^{-1} ve 515 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler sırasıyla Al-O-Al bükme “bending” modu (tetrahedral yapı) ve Al-O germe “stretching” modu (oktahedral yapı) bağlarına aittir [55, 63, 64]. Destek malzemesinin ATR-IR spektrumu, XRD deseni ile uyum içerisindedir. SGA destek malzemesinin ve indirgenmiş katalizörlerin dar aralıklı ATR-IR spektrumları incelendiğinde, nikel ve mangan metallerinin yapıya ilavesiyle γ - Al_2O_3 malzemesinin kristal yapısının korunduğunu görülmektedir. Literatürde, Ni-O germe “stretching” titreşim modunun IR piklerinin $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ [65] dalga sayılarında ve Mn-O germe “stretching” titreşim modunun IR piklerinin 750 cm^{-1} ’den daha küçük dalga sayılarında [66] yer aldığı belirtilmiştir. Dar aralıklı IR spektrumlarında monometalik ve bimetalik katalizörlerin Ni-O ve Mn-O IR piklerine rastlanmamıştır. Bu durumun katalizör yapısındaki γ - Al_2O_3 destek malzemesinin kütlece yüzdesinin, aktif metallerin kütlece yüzdesinden çok daha fazla olması ve dolayısıyla γ - Al_2O_3 piklerinin metal oksit yapısına ait pikleri baskılamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, 3Mn@SGA katalizörün ATR-IR spektrumunda, 443 cm^{-1} dalga sayısında nikel esaslı monometalik veya bimetalik katalizörlerde görülmeyen O-Al-O bükme “bending” moduna işaret eden α - Al_2O_3 kristal

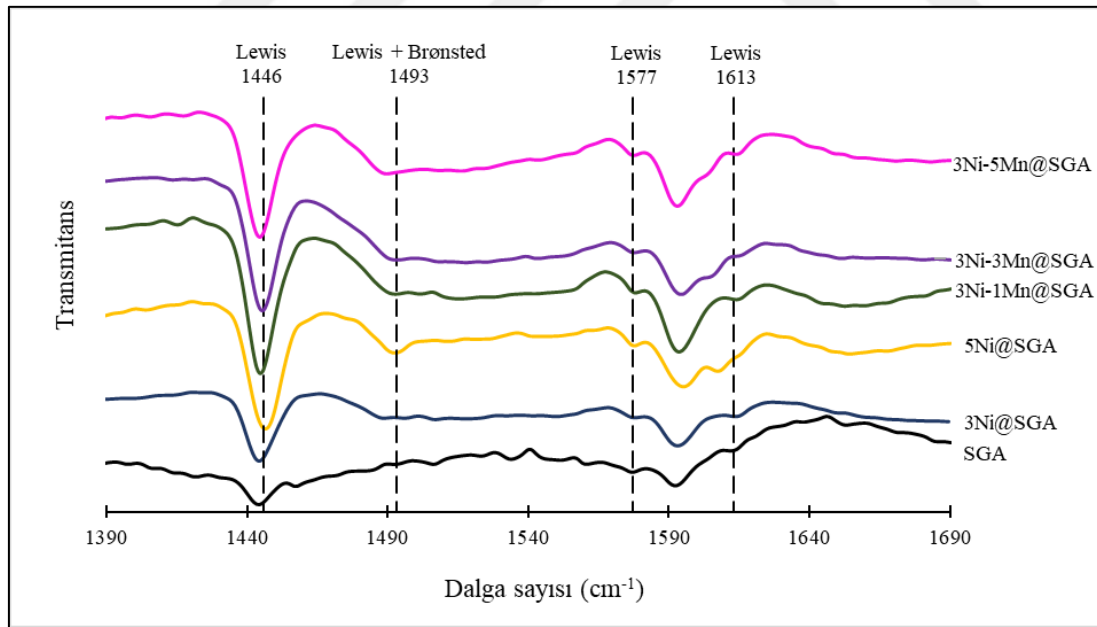
fazına ait bir pike rastlanmıştır [35, 55]. 3Mn@SGA katalizörünün XRD analizi sonuçları literatür verileri ile karşılaştırmalı olarak EK-4'te sunulmuştur.



Şekil 4.4. Sentezlenen destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerin (a) geniş aralık ve (b) dar aralık ATR-IR spektrumları

Çalışma kapsamında Lewis ve Brønsted asit sitelerinin belirlenebilmesi amacıyla, piridin molekülü kullanılarak DRIFTS analizi gerçekleştirilmiştir. Lewis asit siteleri, katalizör destek malzemelerinde en yaygın olarak bulunan yüzey bölgeleridir ve metallerin anti-sinterleme özelliklerinin tercih edildiği reaksiyonlarda aktif metallerin kararlılığını arttırmak

amacıyla kullanılmaktadır [67]. Güçlü bir metal-destek etkileşimi sağlamasının yanı sıra Lewis asit siteleri, destek malzemesi üzerindeki aktif metallerin elektron yoğunluğunu değiştirerek reaksiyon mekanizmasını da etkilemektedirler [67]. Ancak, Lewis asiditesi katalizör üzerinde kok oluşumuna sebep olmaktadır [27]. Bu nedenle, kalsine edilmiş destek malzemesinin ve indirgenmiş katalizörlerin yüzey asitliğinin belirlenmesi önem taşımaktadır. Şekil 4.5'te, sentezlenen malzemelerin piridin halkası titreşim “vibration” spektral bölgesinin genişletilmiş DRIFTS spektrumları yer almaktadır. 1446 cm^{-1} ve 1613 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler, kuvvetli Lewis asit sitelerine, 1577 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise zayıf Lewis asit sitelerine aittir. 1493 cm^{-1} dalga sayısındaki pik hem Lewis hem de Brønsted asit sitelerini temsil etmektedir. 1593 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise, Lewis asit sitelerine zayıf bir şekilde bağlanmış piridin hidrojen bağına aittir [62, 68, 69]. Destek malzemesinin yapısına Ni metali ilave ilavesiyle, Lewis asit sitelerinin şiddetinde artış gözlenmiştir. Katalizör yapısına Mn metali ilavesiyle, indirgenmiş katalizörlerin yüzey asiditeleri artmıştır. Ancak, Brønsted asit bölgeleri indirgenmiş Ni-Mn bimetallik katalizörlerde gözlenmemiştir.



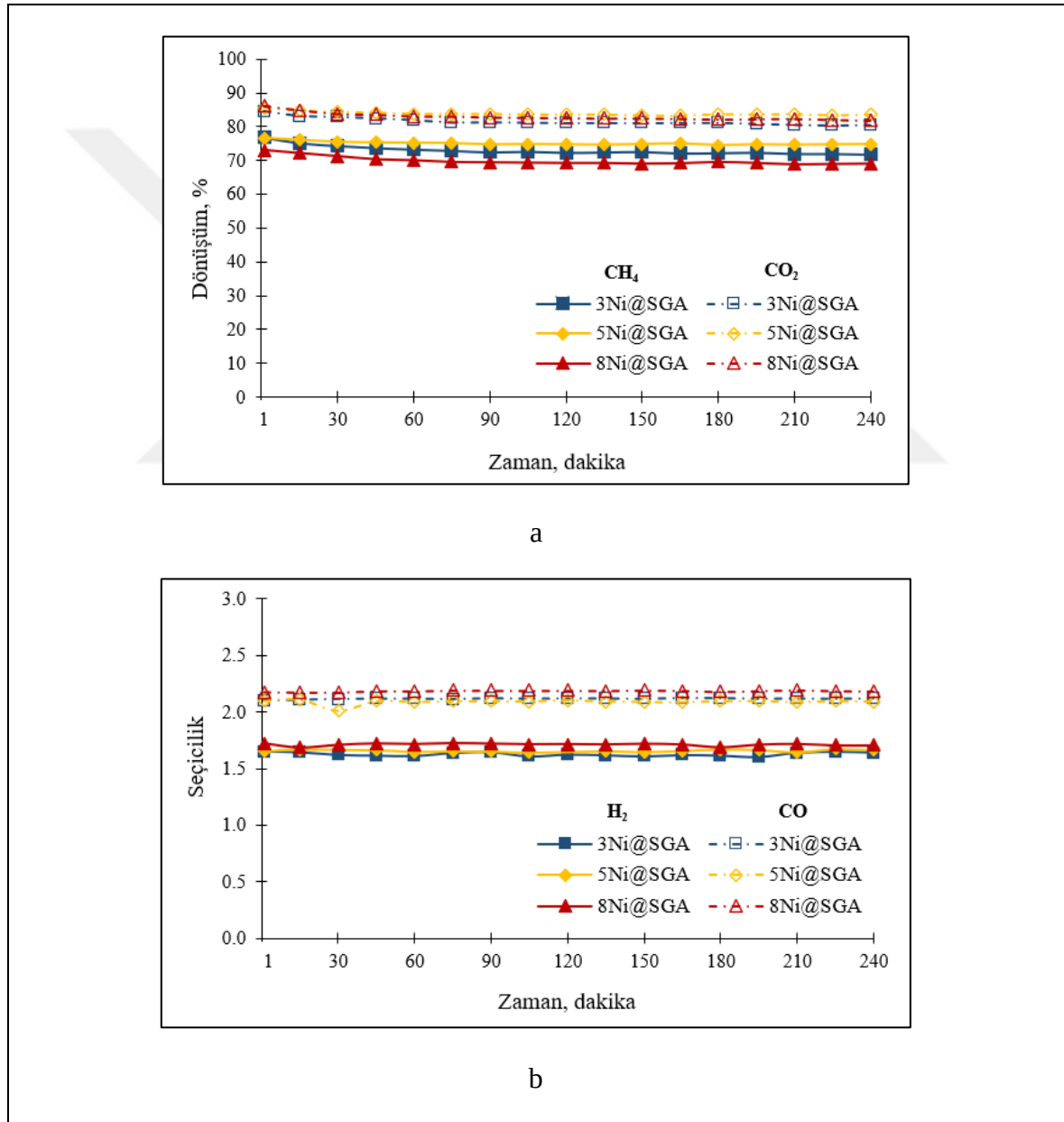
Şekil 4.5. Sentezlenen destek malzemesi, monometallik ve bimetallik katalizörlerin piridin adsorplanmış DRIFTS spektrumları

4.2. Sentezlenen Destek Malzemesi ve Katalizörlerin GC Sisteminde Gerçekleştirilen Katalitik Aktivite Test Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında öncelikle Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerin biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu için GC sisteminde katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen malzemelerin katalitik aktivite testleri, besleme akımında 0, 2 ve 50 ppm H₂S varlığında, 750°C sıcaklıkta ve atmosferik basınçta, izotermal sıcaklık kontrollü dolgu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaktör çıkışında ürün gaz bileşimi gaz kromatografi cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Katalizörler aktivite testlerinden önce, 750°C'de H₂ gazı akışı altında 1 saat boyunca indirgenmiştir. Çalışma kapsamında öncelikle monometalik katalizörlerin, daha sonra ise bimetalik Ni esaslı katalizörler hazırlanmış ve 0 ppm H₂S varlığında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmişlerdir. Alumina destek malzemesi ve 3Mn@SGA katalizörü, 0 ppm H₂S içeren biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda katalitik aktivite göstermemiştir.

0 ppm H₂S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda indirgenmiş monometalik 3Ni@SGA, 5Ni@SGA ve 8Ni@SGA katalizörleri ile elde edilen zamana göre metan ve karbondioksit yüzde dönüşümleri Şekil 4.6.a'da yer almaktadır. Yüzde dönüşüm ve metana göre seçicilik hesaplamaları reaktör çıkışında GC cihazı ile analiz edilen ürün ve reaktant gazların alanlarından yararlanılarak yapılmıştır. Yüzde dönüşüm ve metana göre seçicilik değerleri için örnek bir hesaplama EK-5'te verilmiştir. Şekil 4.6.a'da görüldüğü gibi, katalizör yapısındaki artan Ni metali ilavesi ile katalitik aktivitede önemli bir artış olmamıştır. Monometalik katalizörler ile elde edilen metan ve karbondioksit dönüşüm değerleri termodinamik denge dönüşümüne yakındır. Besleme akımındaki CH₄/CO₂/Ar oranı 1/1/1 iken, biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda metan ve karbondioksit termodinamik denge dönüşümleri sırasıyla %86,3 ve %92 olarak belirlenmiştir (EK-6). Monometalik Ni katalizörler arasında en yüksek metan (%79) ve karbondioksit (%87) dönüşümleri 5Ni@SGA katalizörü ile elde edilmiştir. Tüm monometalik katalizörler, 0 ppm H₂S varlığında dört saatlik reaksiyon süresi boyunca kararlı katalitik aktivite göstermiştir. Ayrıca, tüm alümina destekli monometalik Ni katalizörler için karbondioksit dönüşümleri, biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu esnasında yan reaksiyon olarak ters su gazı reaksiyonunun da gerçekleşmesi sebebiyle metan dönüşümlerinden daha yüksektir. Monometalik Ni katalizörler ile elde edilen metana göre H₂ ve CO seçicilikleri Şekil 4.6.b'de

verilmiştir. Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu stokiyometrisi göz önüne alındığında metana göre H_2 ve CO seçiciliklerinin yaklaşık olarak 2,0'ye eşit olması beklenmektedir. Metan ve karbondioksit dönüşüm değerleri arasındaki ilişkiye benzer olarak, ters su gazı reaksiyonunun meydana gelmesi sebebiyle monometalik Ni katalizörler için metana göre CO seçiciliği H_2 seçiciliğinden daha yüksektir. 0 ppm H_2S varlığında gerçekleştirilen dört saatlik katalitik aktivite testleri sonunda monometalik katalizörler ile elde edilen CH_4 ve CO_2 dönüşümleri ve H_2/CO oranları Çizelge 4.3'te yer almaktadır.

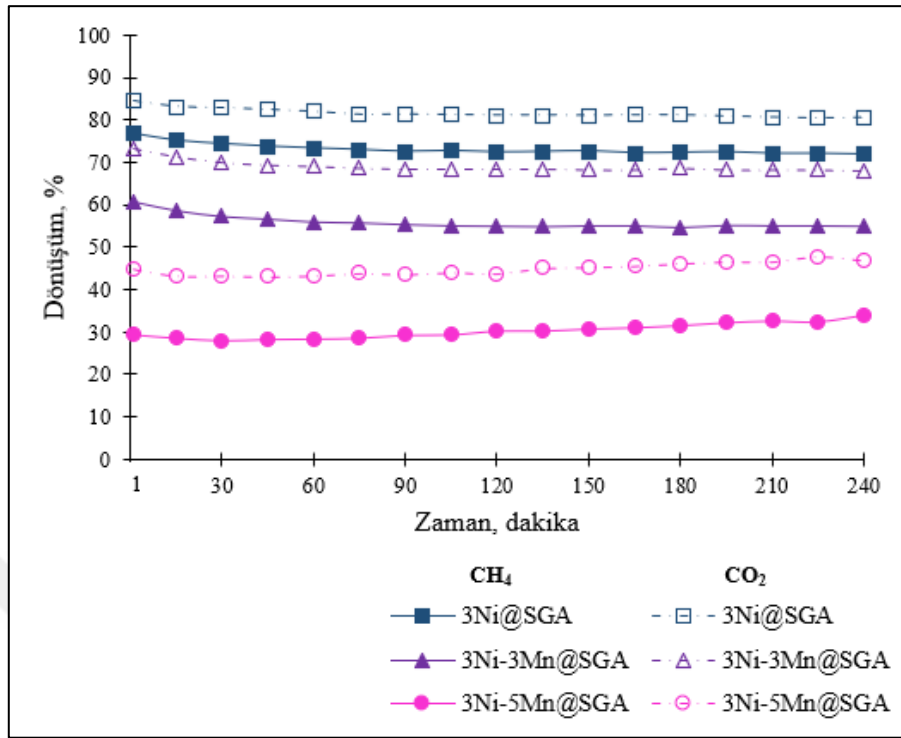


Şekil 4.6. Monometalik Ni katalizörler ile biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen (a) CH_4 ve CO_2 dönüşümleri ve (b) metana göre H_2 ve CO seçiciliklerinin zaman göre değişimi ($750^\circ C$; 1 atm; 0,1 g katalizör; $CH_4/CO_2/(0 \text{ ppm } H_2S+Ar)=1/1/1$)

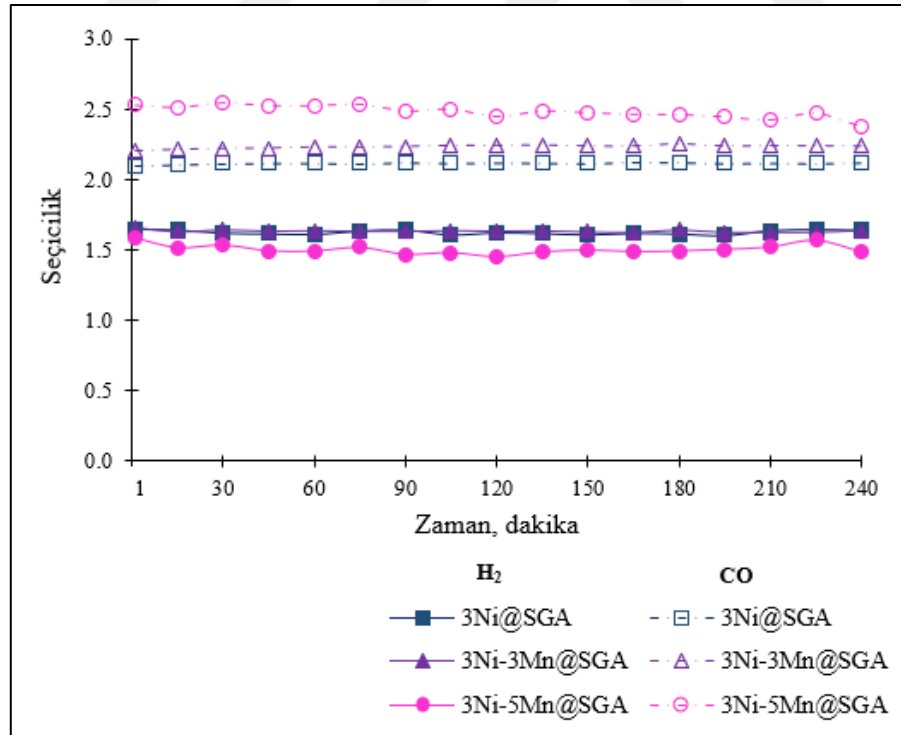
Çizelge 4.3. Monometalik katalizörler ile deney sonunda elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri ile H₂/CO oranları (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(0 ppm H₂S+Ar)=1/1/1)

Katalizör	Deney sonundaki CH ₄ dönüşümü, %	Deney sonundaki CO ₂ dönüşümü, %	Deney sonundaki H ₂ /CO oranı
3Ni@SGA	71,8	80,5	0,77
5Ni@SGA	74,8	83,7	0,79
8Ni@SGA	69,1	81,9	0,78

Mn metalinin katalizör yapısına ilavesinin etkilerini araştırmak için, birlikte emdirme yöntemi ile hazırlanan bimetalik Ni-Mn katalizörler monometalik katalizörler ile aynı şartlarda biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmişlerdir. Karşılaştırma amacıyla 3Ni-3Mn@SGA ve 3Ni-5Mn@SGA bimetalik katalizörlerin aktivite test sonuçları 3Ni@SGA monometalik katalizörü ile birlikte Şekil 4.7’de verilmiştir. Bimetalik 3Ni-3Mn@SGA ve 3Ni-5Mn@SGA katalizörleri, monometalik Ni katalizörlere benzer olarak 0 ppm H₂S içeren biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda dört saat boyunca kararlı katalitik aktivite göstermiştir (Şekil 4.7.a). Katalizör yapısına emdirme yöntemi ile ilave edilen Mn metalinin kütlece yüzdesi arttıkça katalizörlerin yüzde metan ve karbondioksit dönüşümleri azalmıştır. Şekil 4.7.a’da görüldüğü gibi, aktivite testlerinin başlangıcında, 3Ni@SGA, 3Ni-3Mn@SGA ve 3Ni-5Mn@SGA katalizörleri ile elde edilen yüzde CH₄ dönüşümleri sırasıyla %76,7; %60,8 ve %29,4’tür. Reaksiyon öncesi indirgenmiş katalizörlerin XRD analizi sonuçlarında tartışıldığı üzere, NiMn₂O₄ spinel fazının, bimetalik Ni-Mn katalizörlerin katalitik aktivitelerinde önemli bir düşüşe sebep olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.3). Bimetalik katalizörler ile elde edilen metana göre H₂ ve CO seçicilikleri Şekil 4.7.b’de verilmiştir. Monometalik katalizörlerde olduğu gibi bimetalik katalizörlerde de CO seçicilik değerleri, ters su gazı reaksiyonunun biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu paralelinde gerçekleşmesi sebebiyle H₂ seçicilik değerlerinden yüksektir. Nikel esaslı bimetalik katalizörlerde katalizör yapısındaki Mn metali ilavesinin artmasıyla metana göre CO seçicilik değerleri de artmıştır. Dört saatlik katalitik aktivite testleri sonunda 3Ni@SGA, 3Ni-3Mn@SGA ve 3Ni-5Mn@SGA katalizörlerinin H₂/CO oranları sırasıyla 0,77; 0,73 ve 0,63 olarak elde edilmiştir. Yapıya Mn metali ilavesi, ters su gazı reaksiyonunun katkısını monometalik katalizörlere göre daha fazla arttırmış ve reaktör çıkışındaki H₂/CO oranının düşmesine sebep olmuştur. 0 ppm H₂S varlığında gerçekleştirilen dört saatlik katalitik aktivite testleri sonunda bimetalik katalizörler ile elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri ve H₂/CO oranları Çizelge 4.4’te yer almaktadır.



a



b

Şekil 4.7. Bimetalik Ni esaslı katalizörler ile biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen (a) CH_4 ve CO_2 dönüştürmeleri ve (b) metana göre H_2 ve CO seçiciliklerinin zaman göre değişimi (750°C ; 1 atm; 0,1 g katalizör; $\text{CH}_4/\text{CO}_2/(0 \text{ ppm } \text{H}_2\text{S}+\text{Ar})=1/1/1$)

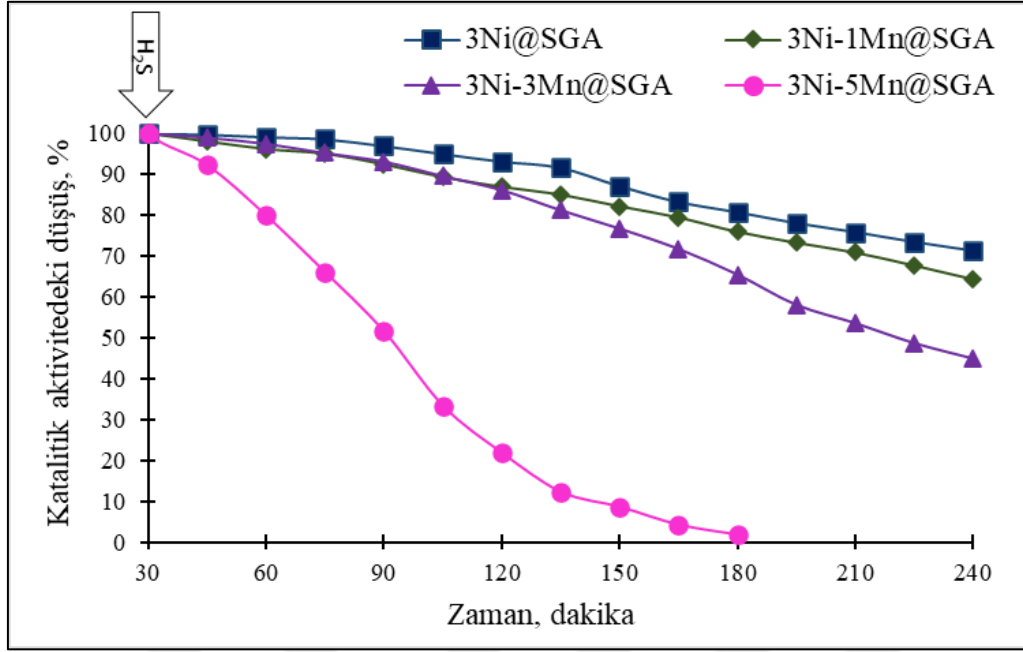
Çizelge 4.4. Bimetalik katalizörler ile deney sonunda elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri ile H₂/CO oranları (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(0 ppm H₂S+Ar)=1/1/1)

Katalizör	Deney sonundaki CH ₄ dönüşümü, %	Deney sonundaki CO ₂ dönüşümü, %	Deney sonundaki H ₂ /CO oranı
3Ni@SGA	71,8	80,5	0,77
3Ni-3Mn@SGA	55,0	68,0	0,73
3Ni-5Mn@SGA	34,1	46,9	0,63

0 ppm H₂S varlığında gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinden sonra Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerin H₂S içerikli biyogaz ortamındaki kükürt dirençlerini, kararlılıklarını ve katalitik aktivitelerini belirlemek amacıyla, 750°C sıcaklık ve atmosferik basınçta 2 ve 50 ppm H₂S içeren besleme akımı kullanılarak aktivite testleri tekrarlanmıştır. Tez çalışması kapsamında ilk olarak katalizör yapısına Mn metali ilavesinin kükürt direnci ve katalizörün kararlılığına etkilerini incelemek amacıyla, 2 ppm H₂S içerikli biyogaz varlığında aktivite testleri, kütlece %3 Ni metali içerikli monometalik ve bimetalik katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörler için metan dönüşümüne göre katalitik aktivitelerindeki yüzde düşüş değerleri Şekil 4.8’de verilmiştir. 30. dakikada reaksiyon ortamına 2 ppm H₂S enjekte edildikten sonra Ni esaslı bimetalik katalizörlerin katalitik aktivitelerinde gözle görülür bir düşüş başlamıştır. Katalizördeki Mn metali içeriği arttıkça metan dönüşümüne göre katalitik aktivitedeki düşüş artmaktadır. Monometalik 3Ni@SGA katalizörü, 2 ppm H₂S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda bimetalik katalizörlere göre daha aktif ve kararlı davranış göstermiştir. 3Ni@SGA katalizörünün aktivitesindeki düşüş, nikel metali aktif sitelerinin kükürt ile zehirlenmesi ile açıklanabilir. H₂S gazındaki kükürt, muhtemel beklenen reaksiyon (Eş. 4.1) ile nikel aktif sitelerine bağlanarak Ni-S_x yapısını oluşturabilmektedir [70].



2 ppm H₂S içeren biyogaz ortamında gerçekleştirilen katalitik aktivite testleri sonucunda 3Ni-5Mn@SGA katalizörü en düşük katalitik aktiviteyi göstermiştir. Bu katalizör ilk üç saatte tamamen deaktive olmuştur.



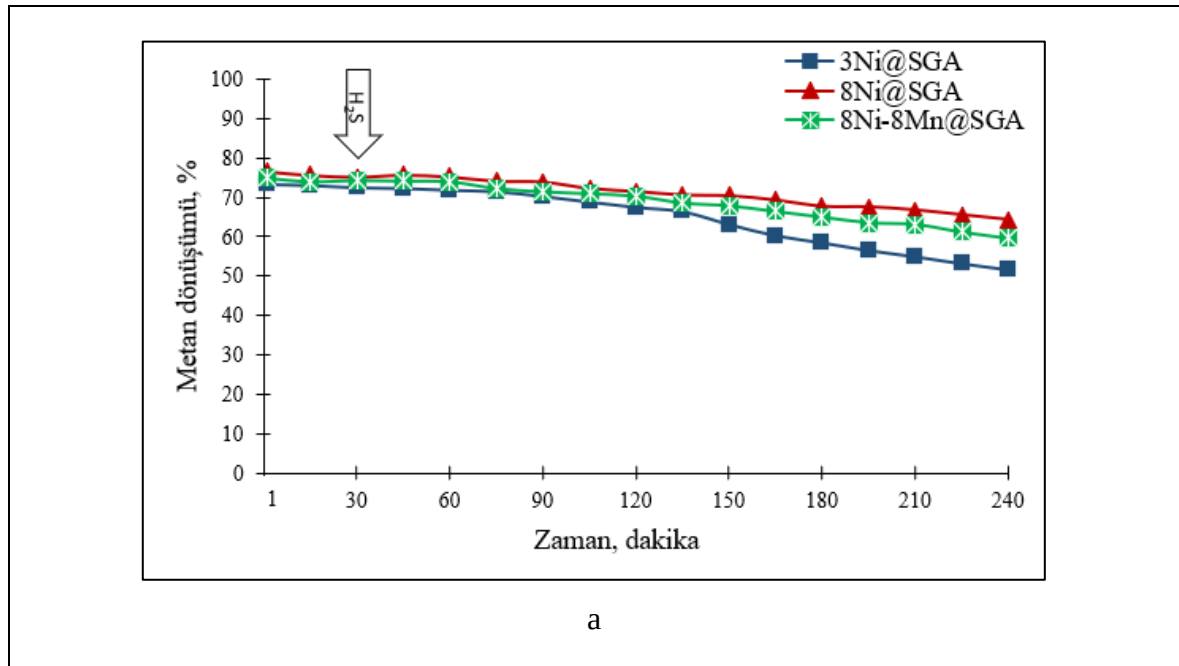
Şekil 4.8. Kütlece %3 Ni içerikli monometalik ve bimetalik katalizörlerin metan dönüşümüne göre katalitik aktivitelerindeki yüzde düşüş (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(2 ppm H₂S+Ar)=1/1/1)

Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin yanı sıra çalışma kapsamında sıralı emdirme yöntemiyle sentezlenen bimetalik 3Ni@3Mn@SGA ve 3Mn@3Ni@SGA katalizörlerinin de 2 ppm H₂S içeren biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda katalitik aktivite test çalışmaları yürütülmüştür. Sıralı emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivite test sonuçları EK-7’de yer almaktadır. Birlikte emdirme yöntemiyle hazırlanmış olan 3Ni-3Mn@SGA katalizörü, sıralı emdirme yöntemiyle hazırlanmış katalizörlere göre 2 ppm H₂S ortamında daha yüksek aktivite ve kararlılık göstermiştir.

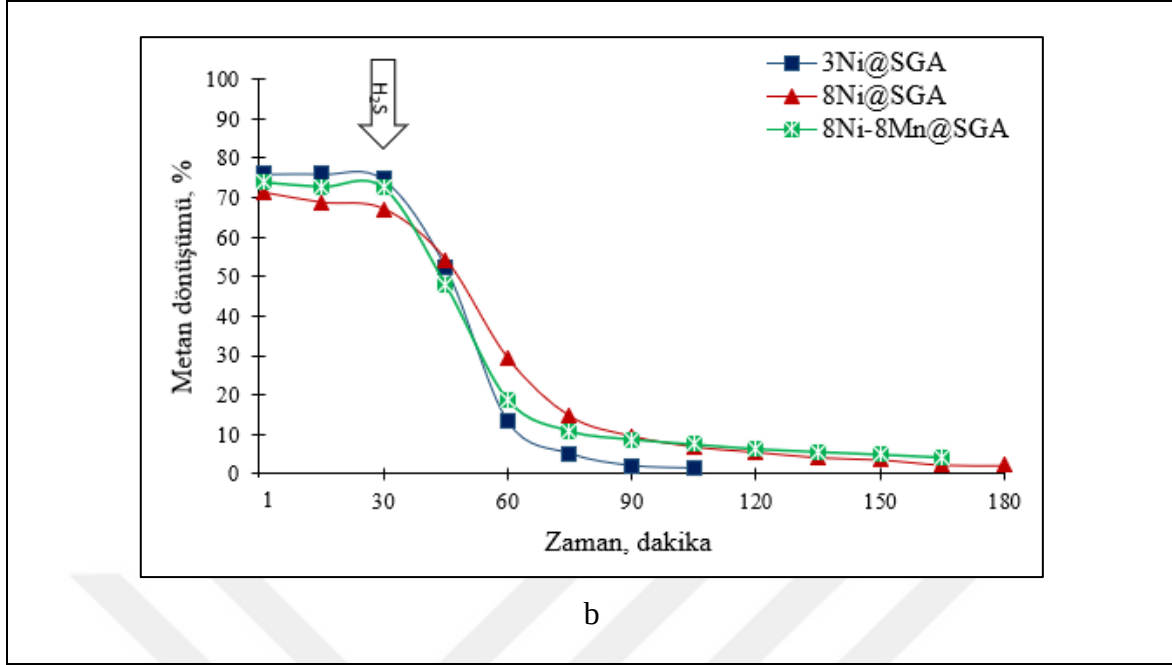
Çalışma kapsamında katalizörlerin kükürt direncini arttırmak amacıyla katalizör yapısına Mn metali ilave edilmiştir. Tez çalışması konu kapsamı belirlenirken, katalizör yapısındaki Ni aktif metalinin kuru reformlanma reaksiyonunda aktif site olarak yer alacağı ve Mn metalinin H₂S ile reaksiyona girerek Mn-S_x yapısı oluşturacağı düşünülmüştür. Bu sebeple çalışma kapsamında katalitik aktivite çalışmaları, 2 ppm ve 50 ppm H₂S ortamındaki katalitik aktivitenin ve katalizör kararlılığının düşüşünü azaltmak amacıyla birlikte emdirme yöntemiyle sentezlenmiş daha yüksek kütlece Ni ve Mn yüzdelere sahip monometalik ve bimetalik katalizörler ile gerçekleştirilmiştir.

3Ni@SGA, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörleri ile elde edilen CH₄ dönüşümleri Şekil 4.9'da verilmiştir. 2 ppm H₂S (Şekil 4.9.a) varlığında monometalik 8Ni@SGA katalizörünün 3Ni@SGA katalizöründen daha fazla Ni aktif sitelerine sahip olması sebebiyle kükürt zehirlenmesine karşı daha dirençli olduğu gözlenmiştir. Aktivite testlerinin başlangıcında 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörlerinin hemen hemen benzer davranışa sahip olduğu görülmüştür. Reaksiyon ilerledikçe, Mn içerikli bimetalik katalizörde aktivite daha fazla düşmektedir. Besleme karışımında 50 ppm H₂S varlığında katalitik aktivite testleri, 3Ni@SGA, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.9.b). Ancak, 30. dakikada besleme akımına 50 ppm H₂S enjekte edilmeye başlandıktan sonra aktif bölgelerin kükürt zehirlenmesine bağlı olarak üç katalizörün katalitik aktivitelerinde kayda değer bir azalma gerçekleşmiştir. 3Ni@SGA katalizörü 105 dakika sonunda deaktive olurken, kütlece %8 Ni içerikli monometalik ve bimetalik katalizörler yaklaşık 3 saat sonunda tamamen deaktive olmuştur.

Çizelge 4.5'te monometalik ve bimetalik katalizörler ile gerçekleştirilen 2 ppm ve 50 ppm H₂S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu katalitik aktivite testleri sonunda elde edilen yüzde CH₄ ve CO₂ dönüşümleri ile katalitik aktivitedeki düşüş yüzdeleri yer almaktadır.



Şekil 4.9. (a) 2 ppm H₂S ve (b) 50 ppm H₂S varlığında monometalik ve bimetalik katalizörlerin yüzde CH₄ dönüşümleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(H₂S+Ar)=1/1/1)



Şekil 4.9. (devam) (a) 2 ppm H₂S ve (b) 50 ppm H₂S varlığında monometalik ve bimetalik katalizörlerin yüzde CH₄ dönüşümleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(H₂S+Ar)=1/1/1)

Çizelge 4.5. Monometalik ve bimetalik katalizörler ile H₂S ortamında gerçekleştirilen aktivite testleri sonunda elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümleri ile katalitik aktivitedeki yüzde düşüş (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(H₂S+Ar)=1/1/1)

2 ppm H ₂ S varlığında gerçekleştirilen katalitik aktivite testleri			
Katalizör	Deney sonundaki CH ₄ dönüşümü, %	Deney sonundaki CO ₂ dönüşümü, %	Katalitik aktivitedeki düşüş, %
3Ni@SGA	51,7	60,1	28,7
8Ni@SGA	64,3	72,4	14,6
3Ni-1Mn@SGA	44,3	52,9	35,7
3Ni-3Mn@SGA	22,3	33,8	55,1
3Ni-5Mn@SGA	0,6	7,2	98,0
8Ni-8Mn@SGA	59,7	68,5	19,7
50 ppm H ₂ S varlığında gerçekleştirilen katalitik aktivite testleri			
Katalizör	Deney sonundaki CH ₄ dönüşümü*, %	Deney sonundaki CO ₂ dönüşümü*, %	Katalitik aktivitedeki düşüş*, %
3Ni@SGA	0,7	5,4	99,0
8Ni@SGA	7,0	16,3	89,6
8Ni-8Mn@SGA	7,5	10,0	89,7

*3Ni@SGA katalizörü 50 ppm H₂S varlığında 105 dakika sonunda deaktive olmuştur. Bu sebeple tüm katalizörlerin 105. dakikadaki test sonuçları çizelgede yer almaktadır.

4.3. Sentezlenen Destek Malzemesi ve Katalizörlerin FTIR Sisteminde Gerçekleştirilen Reaksiyon Test Çalışmaları

GC sisteminde gerçekleştirilen katalitik aktivite test çalışmalarından sonra, monometalik ve bimetalik katalizörlerin biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu sırasındaki katalitik aktivitelerindeki değişimi daha ayrıntılı araştırmak amacıyla, SGA destek malzemesi ve 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörlerinin 750°C ve atmosferik basınçta H₂S içeren farklı besleme akımları ile reaksiyon test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon test çalışmalarında reaktör çıkış akımına bağlanan gaz hücresi ekipmanlı FTIR spektrometresi ile biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında oluşan ürün gazların analizi yapılmıştır. Sol-jel alumina destek malzemesi, indirgenmiş 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörleri ile reaksiyon testleri 10 000 ppm H₂S içeren üç farklı besleme akımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir: 1) H₂S + He karışımı, 2) H₂S + CO₂ + He karışımı ve 3) H₂S + CO₂ + CH₄ + He karışımı. Şekil 4.10'da FTIR sisteminde yalnızca 10 000 ppm H₂S + He gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon test çalışmalarının sonuçları yer almaktadır. Besleme akımı 10 000 ppm H₂S ve He gaz karışımını içerdiğinde, reaktör çıkışında H₂S, SGA destek malzemesi için reaksiyon testinin hemen başlangıcında gözlenmiştir. Aynı zamanda H₂S, sırasıyla 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörlerinde 6. dakika ve 10. dakika sonunda gözlenmiştir. Mangan oksit (Mn_xO_y), yüksek sıcaklıkta H₂S giderimi için yüksek sorpsiyon kapasitesi ve sorpsiyon hızına sahip bir sorbenttir [71, 72]. Ni-Mn katalizörünün “H₂S-breakthrough” eğrisi (Şekil 4.10.a), metal oksit fazları ile H₂S gazı arasında katalitik olmayan kükürt giderme (desülfürizasyon) reaksiyonunun (Eş. 4.2) meydana gelebileceğini göstermiştir.

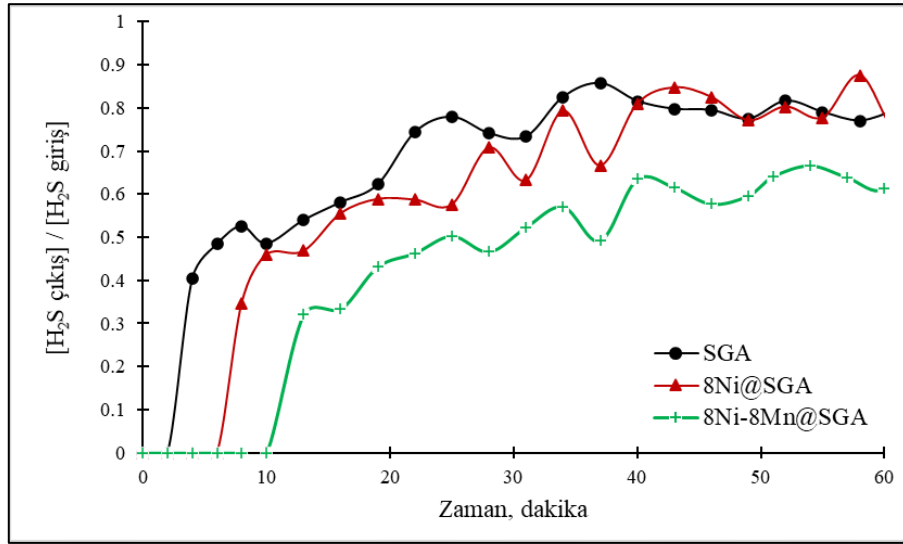


Tez çalışması kapsamında, aktivite testlerinden önce tüm katalizörler yüksek sıcaklıkta (750°C) H₂ akışı altında indirgenmiştir. Ni-Mn bimetalik katalizörü ile elde edilen daha yüksek “H₂S-breakthrough” süresi, katalizör yapısındaki Mn_xO_y yapısının tamamen metalik Mn fazına indirgenmediğini ve bir miktar Mn_xO_y fazının halihazırda katalizörde var olduğunu göstermiştir [73]. Şekil 4.10.b ve Şekil 4.10.c'de reaksiyon testleri sırasında reaktör çıkışındaki SO₂ ve su buharının “belirlenen alan değeri” cinsinden zamana karşı değişimleri yer almaktadır. Bimetalik Ni-Mn katalizöründe, reaksiyonun başlangıcında SO₂ oluşumu gözlenmiştir. Bu durum, bimetalik 8Ni-8Mn@SGA katalizöründe bir oksijen

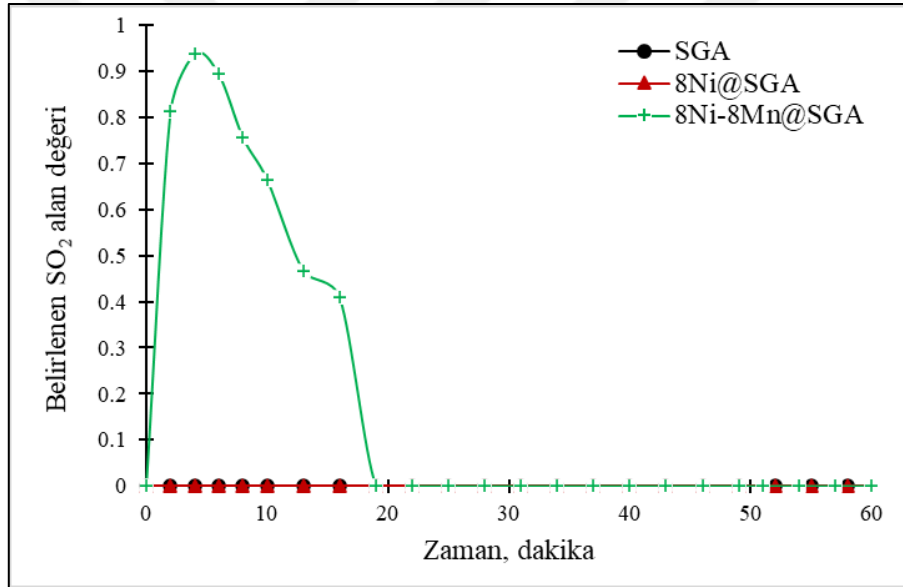
kaynağı olarak Mn_xO_y fazının varlığını desteklemektedir. SO_2 oluşumu katalizör/sorbent yapısındaki oksijen ile H_2S gazının oksitlenmesi sonucunda gerçekleşmektedir. Katalizör yapısında mevcut olan oksijenin tükenmesiyle birlikte, Şekil 4.10.b ve Şekil 4.10.c'de görüldüğü gibi, reaktör çıkışındaki su buharı ve SO_2 miktarı zamanla azalmakta ve sona ermektedir. FTIR sisteminde 10 000 ppm $H_2S + He$ ortamında gerçekleştirilen reaksiyon testleri, mangan oksit yapısının $8Ni-8Mn@SGA$ katalizörünün $750^\circ C$ 'de indirgenmesinden sonra bile var olduğunu göstermiştir. Katalizör yapısındaki $NiMn_2O_4$ veya Mn_2O_3 formunda olması fark etmeksizin bir miktar Mn oksit yapısının varlığı reaksiyon öncesi indirgenmiş $8Ni-8Mn@SGA$ katalizörünün XRD analizini (Şekil 4.3) doğrulamaktadır. $8Ni@SGA$ katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyon testinde reaktör çıkışında SO_2 ve su buharı gözlenmemiştir. $8Ni@SGA$ katalizörü üzerinde metalik nikelin H_2S gazı ile reaksiyona girmesi muhtemeldir (Eş. 4.1) [70]. Monometalik $8Ni@SGA$ katalizörü ile gerçekleştirilen FTIR reaksiyon testinin sonuçları, indirgenmiş monometalik katalizör yapısında metalik nikelin varlığını gösteren XRD analizini (Şekil 4.3) desteklemektedir. FTIR sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon testlerinin sonunda çıkış/giriş H_2S konsantrasyonlarının oranının 1,0'e ulaşılması beklenmektedir. Ancak, elde edilen bu oran reaksiyon test süresinin 60. dakikasında bile destek malzemesi ve Ni esaslı katalizörler için 1,0'den küçüktür (Şekil 4.10.a). Bu sonuçlar, destek malzemesi ve Ni esaslı katalizörlerde $750^\circ C$ 'de H_2S gazının hidrojene ve elementel kükürde (Eş. 4.3) ayrışma "decomposition" reaksiyonunun gerçekleşebileceğini göstermektedir [74, 75].



Bununla birlikte, SGA destek malzemesi ve Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerle 10 000 ppm $H_2S + He$ besleme akımı şartlarında FTIR sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon testlerinde reaktör çıkışında elementel kükürt birikimi gözlenmiştir. Reaktör çıkışında elementel kükürt birikiminin gözlenmesi, ayrışma "decomposition" reaksiyonunun gerçekleştiğini desteklemektedir. $8Ni-8Mn@SGA$ katalizörü üzerinde H_2S ayrışma reaksiyonu $8Ni@SGA$ katalizöründen çok daha fazla desteklemektedir (Şekil 4.10.a).

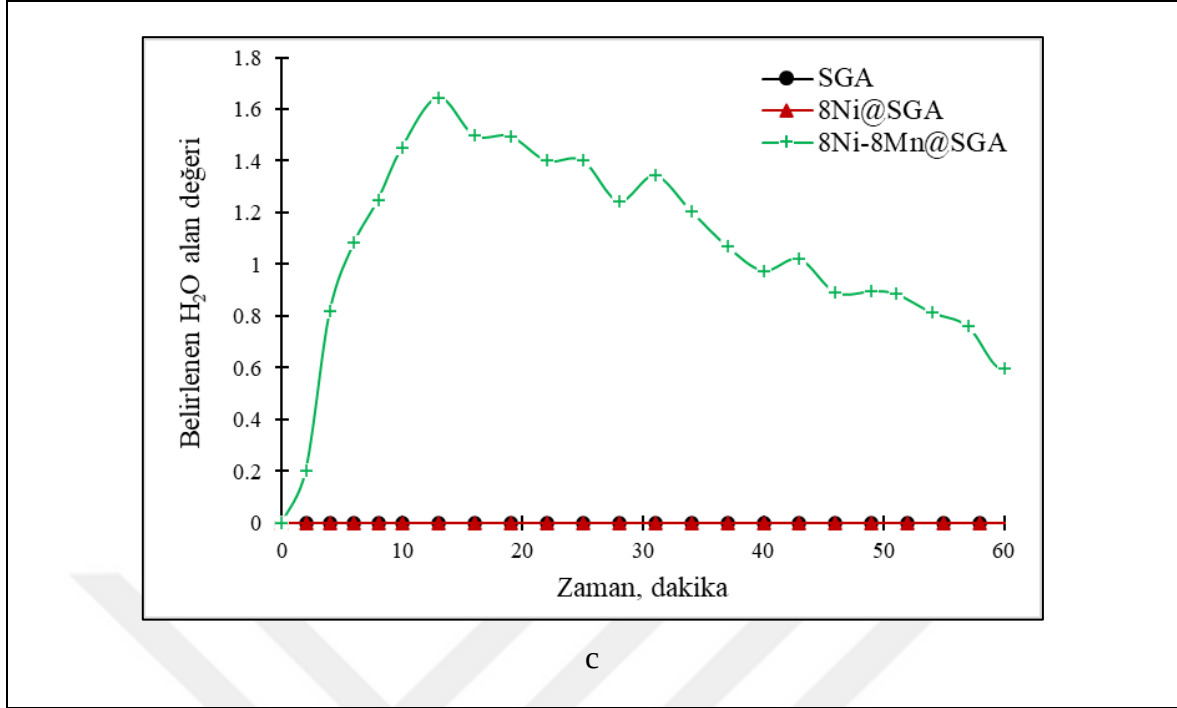


a



b

Şekil 4.10. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları (a) “H₂S-breakthrough” eğrisi, (b) belirlenen SO₂ alan değerleri ve (c) belirlenen H₂O alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(10 000 ppm H₂S+He)=0/0/1)



Şekil 4.10. (devam) SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları (a) “H₂S-breakthrough” eğrisi, (b) belirlenen SO₂ alan değerleri ve (c) belirlenen H₂O alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(10 000 ppm H₂S+He)=0/0/1)

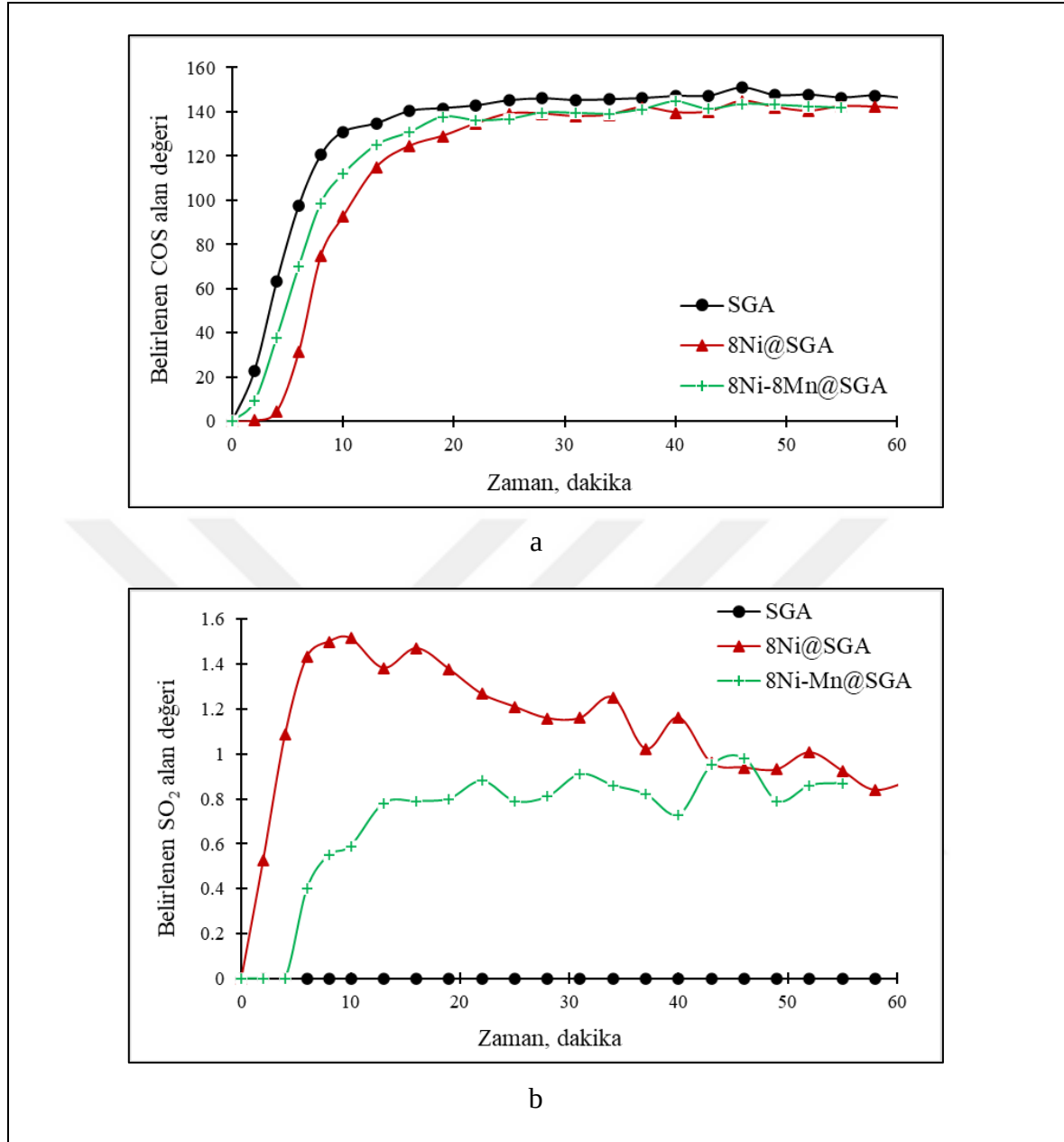
Şekil 4.11’de FTIR sisteminde 10 000 ppm H₂S + CO₂ + He gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon test çalışmalarının sonuçları yer almaktadır. Besleme akımına CO₂ ilave edildiğinde elde edilen sonuçlar, besleme akışında yalnızca 10 000 ppm H₂S + He bulunan reaksiyon test sonuçlarından oldukça farklıdır. Destek malzemesi ve katalizörlerin besleme akışında 10 000 ppm H₂S + CO₂ + He bulunan reaksiyon testlerinde, reaktör çıkışında karbonil sülfid (COS), SO₂ ve su buharı tespit edilmiştir (Şekil 4.11). Bununla birlikte, SGA destek malzemesi veya katalizörlerin reaksiyon testlerinde reaktör çıkışında H₂S gözlenmemiştir. Şekil 4.11.b ve Şekil 4.11.c’de reaksiyon testleri sırasında reaktör çıkışındaki SO₂ ve su buharının “belirlenen alan değeri” cinsinden zamana karşı değişimleri yer almaktadır. Ayrıca katalizör kullanılmadan boş bir reaktörde 10 000 ppm H₂S + CO₂ + He besleme akımı ile testler gerçekleştirilmiş ve reaktör çıkışında COS, H₂S ve su buharı gözlenmiştir. FTIR testleri sonuçlarına göre, H₂S gazının CO₂ ile reaksiyona girdiği (Eş. 4.4) ve karbonil sülfid ve su buharı oluştuğu düşünülmektedir [76].



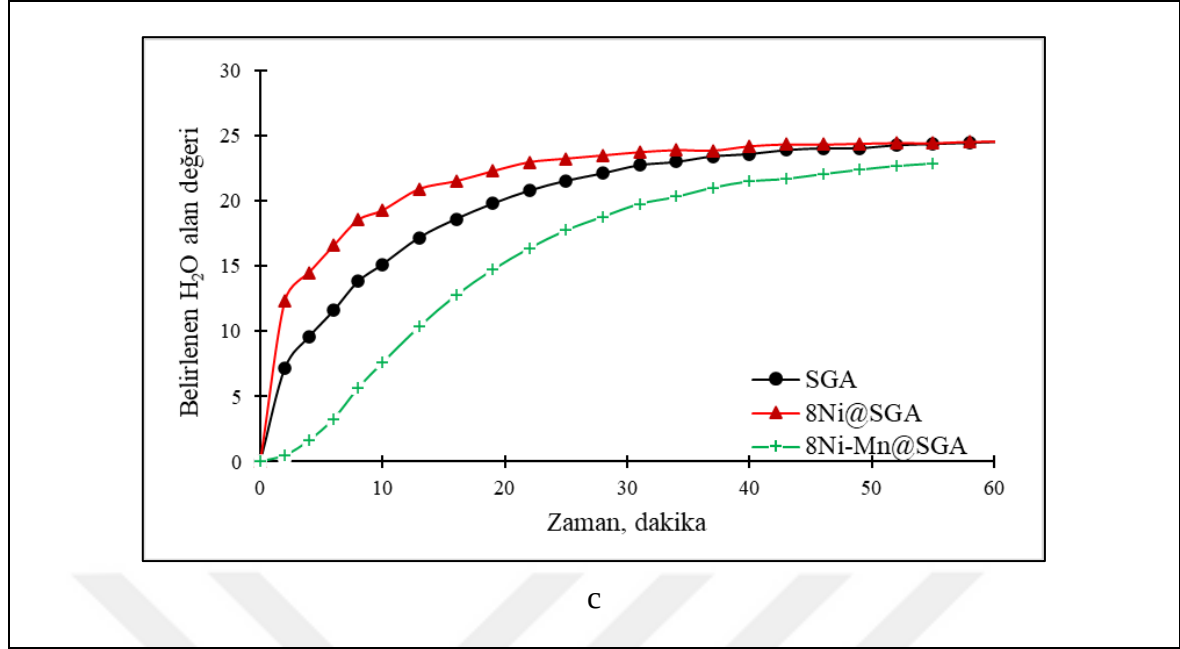
Reaktör çıkış akımında su buharının analiz edilmesi, H₂S gazının CO₂ ile reaksiyonuyla COS oluşumunu, reaktör çıkış akımında H₂S bulunmaması ise bu reaksiyonun ileri yönde gerçekleştiğini göstermektedir. 8Ni-8Mn@SGA ve 8Ni@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen reaksiyon testlerinde reaktör çıkışında SO₂ gözlenirken, SGA destek malzemesi ile gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinde reaktör çıkışında SO₂ gözlenmemiştir. 8Ni@SGA katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyon testlerinin başlangıcında SO₂ oluşumu maksimuma ulaşmıştır. Bimetalik 8Ni-8Mn@SGA katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyon testlerinde yaklaşık 5. dakikadan sonra, SO₂ oluşumu sürekli olarak gerçekleşmeye başlamıştır. Monometalik ve bimetalik katalizörlerin aktivite testlerinde reaksiyon sırasında sürekli SO₂ oluşumu, CO₂'in hafif oksitleyici “mild oxidizer” görevi görmesi ile açıklanabilir. H₂S ayrışması sonucu oluşan elementel kükürt ile CO₂ reaksiyona girerek (Eş. 4.5) karbonil sülfür, karbon monoksit ve sülfür dioksit gazlarını oluşturabilmektedir [76].



SGA destek malzemesi ve Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerle 10 000 ppm H₂S + CO₂ + He besleme akımı şartlarında FTIR sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon testlerinde reaktör çıkışında elementel kükürt birikimi gözlenmiştir. Bu durum, destek malzemesi ve katalizörler üzerinde besleme akımında CO₂ olduğu durumlarda da H₂S ayrışma reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.11. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları (a) belirlenen COS alan değerleri, (b) belirlenen SO₂ alan değerleri ve (c) belirlenen H₂O alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(10 000 ppm H₂S+He)=0/1/2)



Şekil 4.11. (devam) SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları (a) belirlenen COS alan değerleri, (b) belirlenen SO₂ alan değerleri ve (c) belirlenen H₂O alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(10 000 ppm H₂S+He)=0/1/2)

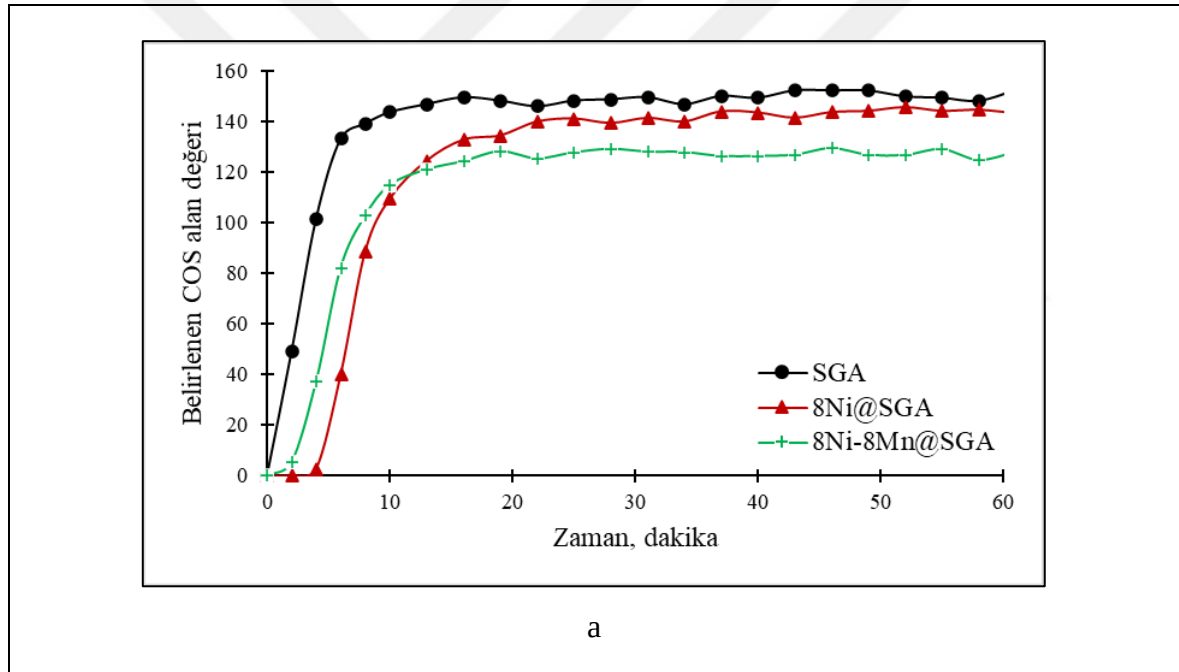
Şekil 4.12’de FTIR sisteminde 10 000 ppm H₂S + CO₂ + CH₄ + He gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon test çalışmalarının sonuçları yer almaktadır. Besleme akımında H₂S ve CO₂ bulunan reaksiyon testlerinde olduğu gibi, destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerin besleme akımına CH₄ ilave edilen reaksiyon testlerinde reaktör çıkışında COS gözlenirken, H₂S gözlenmemiştir. Karbonil sülfid bileşiğinin H₂S ile CO₂ (Eş. 4.4) veya H₂S ile CO (Eş. 4.6) arasındaki reaksiyonlar ile oluşabileceği düşünülmektedir.



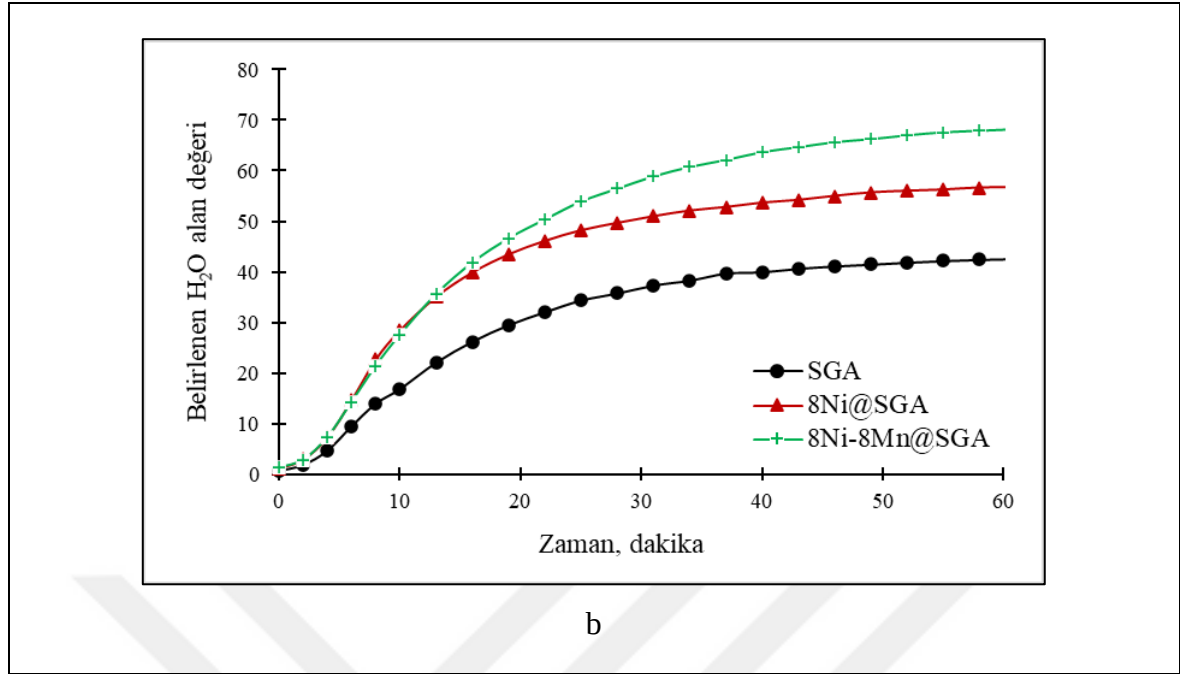
Ancak literatürde yapılmış olan çalışmalarda H₂S'nin CO₂ ile reaksiyona girme olasılığının CO ile reaksiyonuna göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir [76]. Şekil 4.12.a’da görüldüğü gibi, COS bileşiğinin “pre-breakthrough” süresi, ilk olarak SGA destek malzemesinde gözlenmiştir. Su buharı için ise bu durum tam tersidir. Reaktör çıkış akımında SGA destek malzemesinde en geç “breakthrough” süresi ile en az miktarda H₂O oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4.12.b). 10 000 ppm H₂S + CO₂ + CH₄ + He besleme karışımı ile gerçekleştirilen FTIR reaksiyon testlerinde reaktör çıkışında SO₂ bileşiği gözlenmemiştir. Ayrıca, SGA destek malzemesi ve 8Ni@SGA katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyon testlerinde reaktör çıkışında elementel kükürt gözlenirken, 8Ni-8Mn@SGA katalizörü ile gerçekleştirilen testte

reaktör çıkışında elementel kükürt gözlenmemiştir. Reaksiyon sırasında katalizör yapısındaki değişiklikler ilk dakikalarda gerçekleşmektedir çünkü reaktör çıkışında COS bileşiği monometalik Ni ve bimetalik Ni-Mn katalizörleri için sırasıyla 2. dakika ve 4. dakikada analiz edilmiştir.

GC sisteminde gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinde besleme gaz akımında 2 ve 50 ppm H_2S bulunurken, FTIR sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon testlerinde, hacimce %1 H_2S (10 000 ppm) bulunmaktadır. Beslemedeki yüksek H_2S konsantrasyonu, katalizörün daha hızlı deaktive olmasına neden olmaktadır. FTIR sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon testleri, H_2S varlığında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında, kükürdün önemli bir kısmının COS formuna dönüştüğünü göstermiştir.



Şekil 4.12. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları (a) belirlenen COS alan değerleri ve (b) belirlenen H_2O alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; $CH_4/CO_2/(10\ 000\ ppm\ H_2S+He)=1/1/1$)



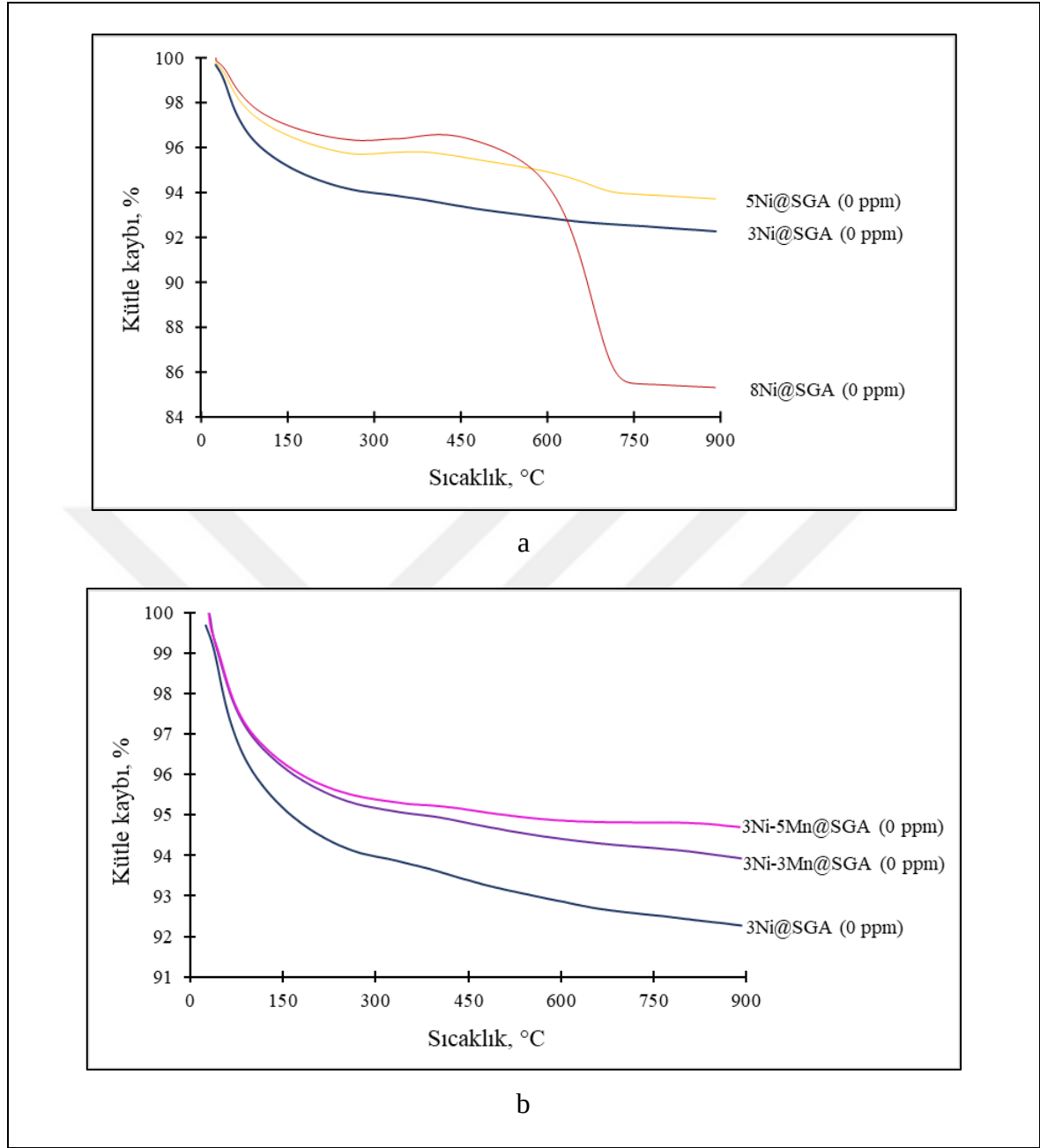
Şekil 4.12. (devam) SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları (a) belirlenen COS alan değerleri ve (b) belirlenen H₂O alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(10 000 ppm H₂S+He)=1/1/1)

4.4. GC Sisteminde 0 ppm H₂S İçerikli Biyogazın Kuru Reformlanma Reaksiyonunda Test Edilen Katalizörlerin Kok Oluşumuna Yönelik Analizleri

H₂S içermeyen biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda ana problem katalizördeki aktif metal faz üzerinde kok oluşumu ve katalizörün deaktivasyonudur. Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu paralelinde gerçekleşen metan parçalanması “cracking” (Eş. 1.5) ve “Boudouard” reaksiyonları (Eş. 1.6) sebebiyle kok oluşumu gerçekleşebilmektedir. Bu yan reaksiyonlar sonucunda oluşan kok, katalizör yüzeyinde birikerek katalizörün katalitik aktivitesinin düşmesine neden olabilmektedir. Tez çalışması kapsamında 0 ppm H₂S varlığında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilen monometalik ve bimetalik katalizörlerin olası kok analizleri TGA, XRD ve SEM karakterizasyon teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak kullanılmış “spent” Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerin termogravimetrik analizleri, ortamda H₂S bulunmadan gerçekleştirilen 4 saatlik katalitik aktivite testlerinden sonra katalizör yüzeyinde biriken kok miktarını belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Literatürde TGA profillerinde 200°C’ye kadar olan kütle kayıpları, katalizör yüzeyinde adsorbe edilmiş su ve karbondioksitin uzaklaştırılmasından, 400°C’ye

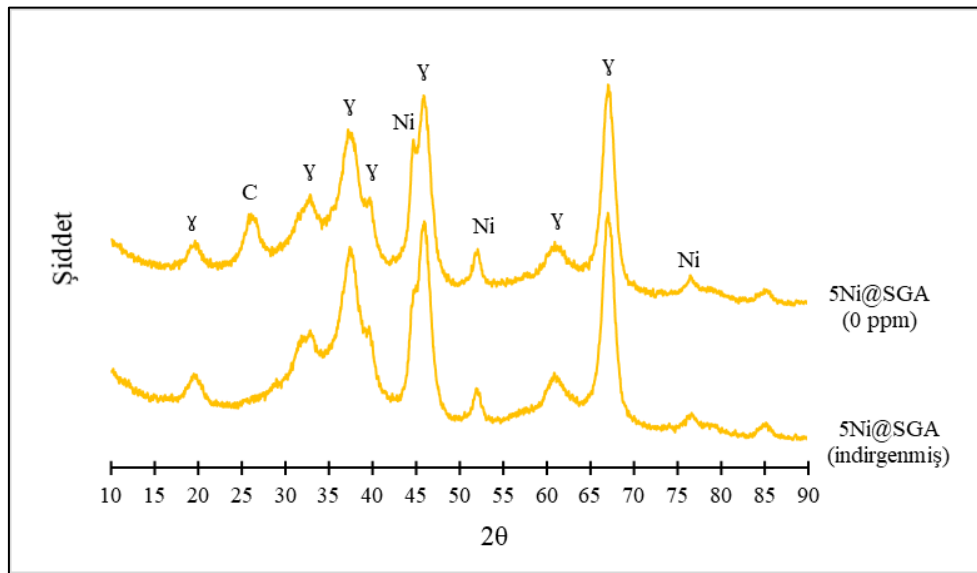
kadar olan kütle kayıpları ise, amorf karbon gibi kolay oksitlenen karbon türlerinin katalizör yüzeyinden uzaklaştırılmasından kaynaklandığı belirtilmiştir [77]. 400°C civarında başlayıp ve 900°C'ye kadar devam eden kütle kayıplarının ise, reaksiyon sonrası katalizör yüzeyinde biriken grafit ve filament karbon türlerinin uzaklaştırılmasından kaynaklandığı bildirilmiştir [77]. 750°C ve atmosferik basınçta, 0 ppm H₂S varlığında test edilen Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerin reaksiyon TGA profilleri Şekil 4.13'te verilmiştir. Monometalik Ni katalizörlerin TGA profillerine göre (Şekil 4.13.a) göre 400°C-900°C sıcaklık aralığında kullanılmış 3Ni@SGA, 5Ni@SGA ve 8Ni@SGA katalizörlerinin kütle kayıpları sırasıyla %1,34; %2,06 ve %11,23 olarak belirlenmiştir. Katalizör yapısındaki nikel metalinin kütlece yüzdesi arttıkça katalizör yüzeyindeki kok birikimi de artmıştır. Bu durum monometalik katalizörlerin Lewis asiditesi ve katalizör yapısındaki metalik Ni kristal boyutu ile doğrudan ilgilidir. Ni esaslı katalizörlerde metalik Ni fazının kristal boyutundaki artış, aktif metal partiküllerinin aglome olmasına neden olmaktadır. Nikel kristal boyutu arttıkça, katalizör yüzeyinde kok birikimi de artmaktadır [29]. Hazırlanan Ni esaslı monometalik katalizörler arasında en yüksek nikel kristal boyutu, en fazla kok birikimine sahip 8Ni@SGA katalizöründe elde edilmiştir (Çizelge 4.1). Ayrıca, monometalik Ni esaslı katalizörlerde, kütlece Ni metali yüzdesi arttıkça Lewis asiditesi de artmaktadır (Şekil 4.5). Bu durum katalizör yüzeyindeki kok oluşumunu da artırmıştır. 400°C-600°C sıcaklık aralığında kullanılmış Ni esaslı katalizörlerin TGA profillerindeki kütle artışları, katalizör yapısındaki metalik Ni partiküllerinin termogravimetrik analiz sırasında oksitlenmesi ile açıklanabilir [29]. Bimetalik Ni-Mn katalizörlerin TGA profillerine göre (Şekil 4.13.b) 400°C-900°C sıcaklık aralığında, aynı koşullar altında gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinde kullanılmış 3Ni-3Mn@SGA ve 3Ni-5Mn@SGA katalizörlerinin kütle kayıpları sırasıyla %1,02 ve %0,52 olarak belirlenmiştir. Katalizör yapısına Mn metalinin ilave edilmesi, yapıda NiMn₂O₄ spinelinin oluşumuna bağlı olarak nikel esaslı bimetalik katalizörlerin katalizör yüzeylerinde kok birikimini azaltmıştır. Ancak, yapıya Mn ilavesiyle katalizör yüzeyinde kok birikimi azalmış olsa da bimetalik katalizörlerin katalitik aktivitelerindeki düşüş unutulmamalıdır.



Şekil 4.13. Kullanılmış (a) monometalik ve (b) bimetalik katalizörlerin TGA profilleri (Reaksiyon testi şartları: 750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; $\text{CH}_4/\text{CO}_2/(0 \text{ ppm } \text{H}_2\text{S}+\text{Ar})=1/1/1$)

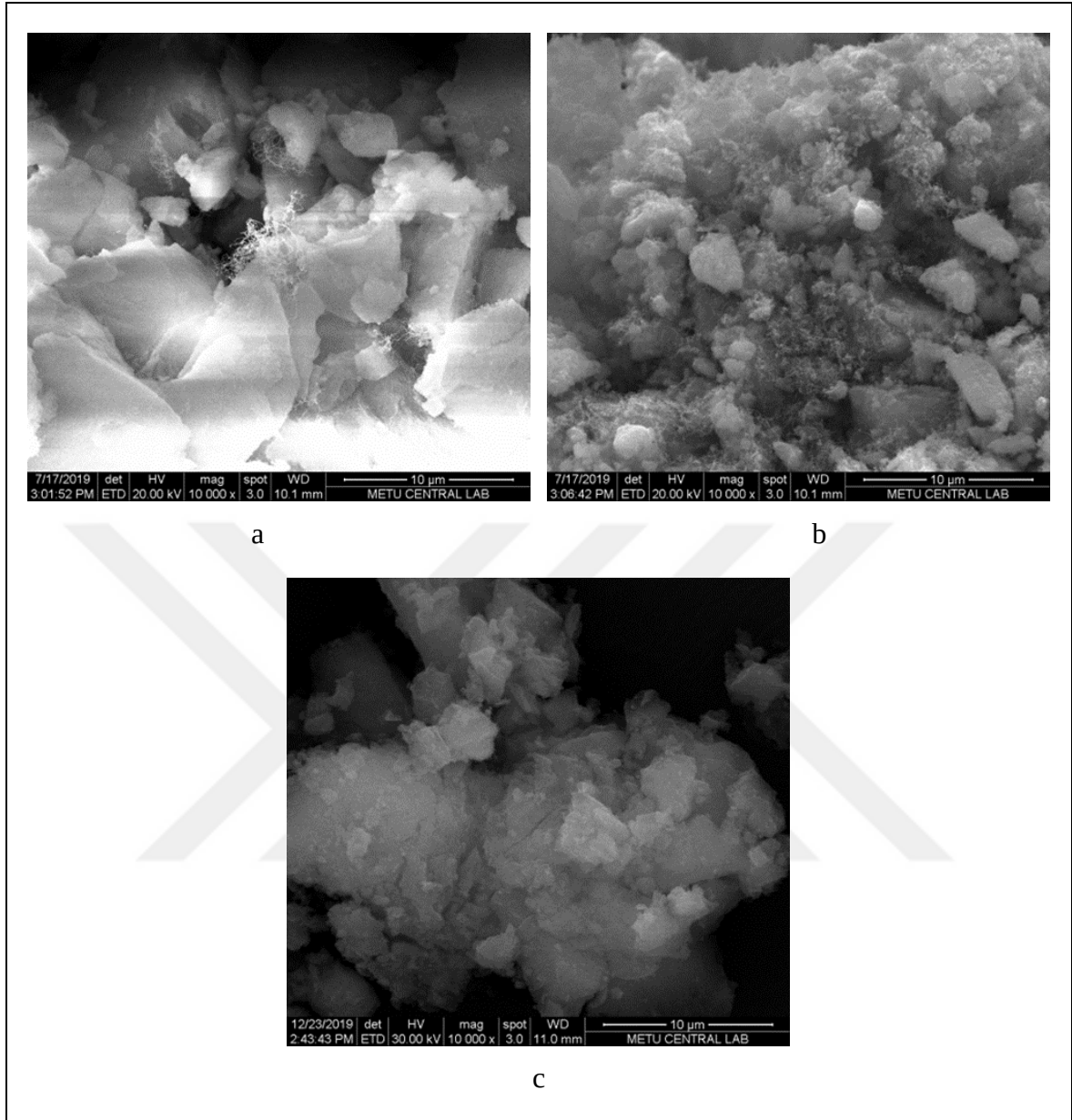
Kullanılmış katalizörlerin 0 ppm H_2S varlığında gerçekleştirilen reaksiyon testleri sonrası kristal yapılarındaki değişikliklerin belirlenebilmesi amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Monometalik 5Ni@SGA katalizörünün reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası X-ışını kırınım desenleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.14'te yer almaktadır. Monometalik 5Ni@SGA katalizörü 0 ppm H_2S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu testlerinden sonra kristal yapısını korumuştur. Ancak, 5Ni@SGA katalizörünün

X-ışını kırınım deseninde 2θ : $26,2^\circ$ 'de yeni bir pik gözlenmiştir. Bu pik karbonun (Dosya No.: 23-0064) karakteristik pikine karşılık gelmektedir. 3Ni@SGA, 5Ni@SGA ve 3Ni-3Mn@SGA katalizörlerinin 0 ppm H₂S varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonrası X-ışını kırınım deseni analizi sonuçları literatür verileri ile karşılaştırmalı olarak EK-9'da verilmiştir. Ancak bu katalizörlerin kırınım desenlerinde karakteristik karbon piklerine rastlanmamıştır. Termogravimetrik analiz sonuçlarına göre 3Ni@SGA ve 3Ni-3Mn@SGA katalizörleri üzerindeki kok birikimi monometalik 5Ni@SGA katalizörüne göre çok daha azdır. Bu durum karbon kristal boyutunun XRD cihazının saptama limitlerinden daha küçük olduğunun göstergesi olabilir.



Şekil 4.14. 5Ni@SGA katalizörünün reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası (0 ppm H₂S) X-ışını kırınım desenleri (γ: γ-Al₂O₃; Ni: metalik Ni; C: karbon)

0 ppm H₂S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu testlerinden sonra katalizör yüzeyinde oluşabilecek olası karbon türlerinin analizi için reaksiyon sonrası kullanılmış katalizörlerin SEM fotoğrafları çekilmiştir. Resim 4.2'de, kullanılmış monometalik ve bimetalik katalizörlerin 10 000 büyütme SEM fotoğrafları yer almaktadır. Kullanılmış 3Ni@SGA katalizörünün SEM fotoğrafında, katalizör yüzeyinde filament karbon oluşumu gerçekleştiği görülmektedir (Resim 4.2.a). Katalizör yapısındaki aktif nikel metalin kütlece yüzdesi arttıkça yüzeydeki filament karbon miktarı da artmıştır (Resim 4.2.b). Bimetalik 3Ni-3Mn@SGA katalizörünün SEM fotoğrafında ise filament karbona rastlanmamıştır (Resim 4.2.c). Monometalik ve bimetalik katalizörlerin SEM fotoğrafları, termogravimetrik analiz ve X-ışını kırınım deseni analizi sonuçları ile uyumludur.



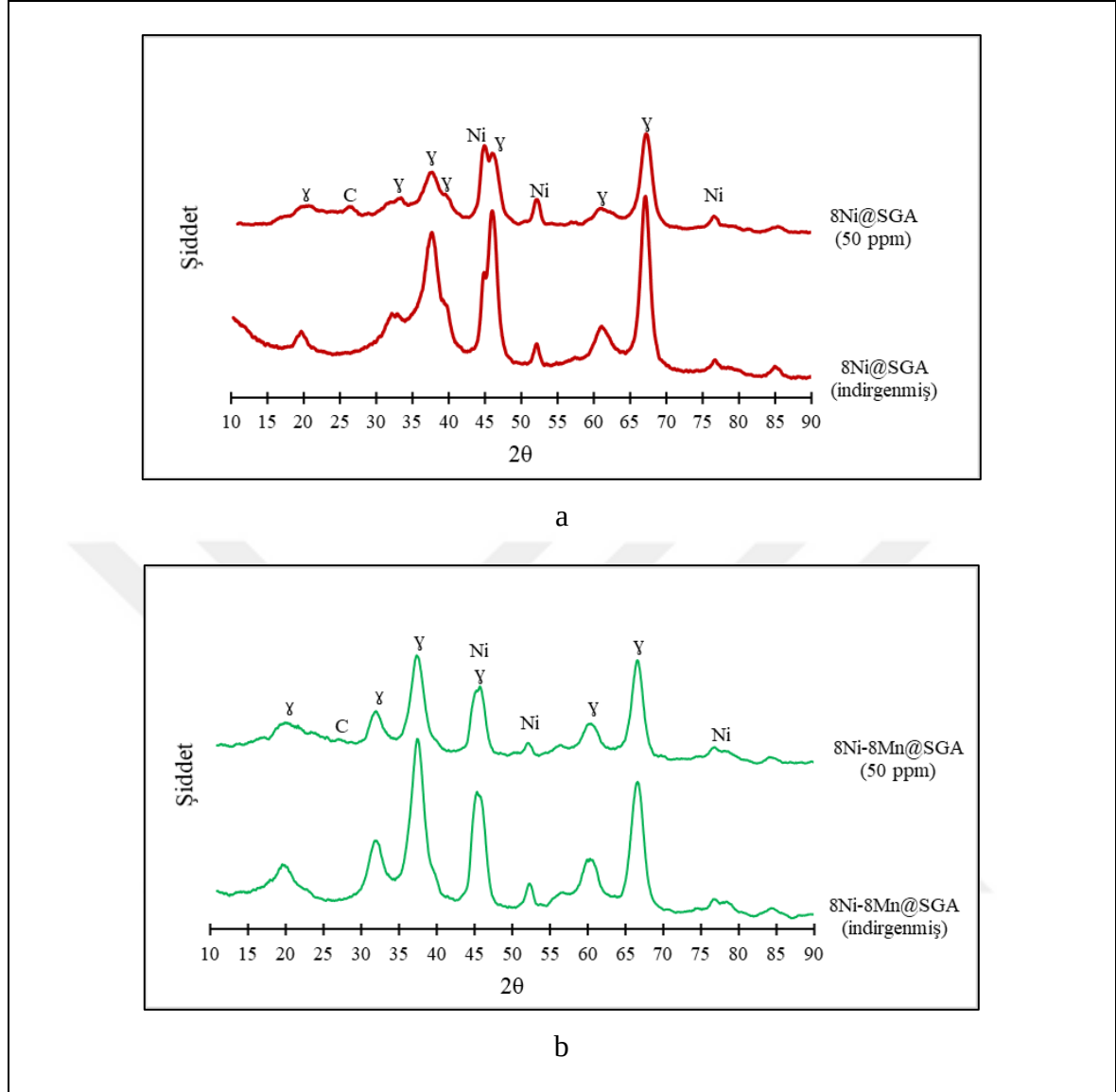
Resim 4.2. Reaksiyon sonrası (a) 3Ni@SGA, (b) 5Ni@SGA ve (c) 3Ni-3Mn@SGA katalizörlerinin 10 000 büyütmeli SEM fotoğrafları (Reaksiyon testi şartları: 750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(0 ppm H₂S+Ar)=1/1/1)

4.5. H₂S Varlığında GC ve FTIR Sistemlerinde Gerçekleştirilen Testlerde Kullanılan Katalizörlerin Kok Oluşumu ve Kükürt Zehirlenmesine Yönelik Analizleri

H₂S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörün aktif metal fazı üzerinde kok oluşumunun yanı sıra kükürt zehirlenmesi ile de katalizör yapısındaki aktif metaller hızla deaktive olmaktadır. Tez çalışması kapsamında H₂S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda GC ve FTIR sistemlerinde test edilen monometalik ve bimetalik

katalizörlerin olası kok oluşumu ve kükürt zehirlenmesine yönelik analizleri XRD, XPS, TGA-DTA ve SEM karakterizasyon teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.

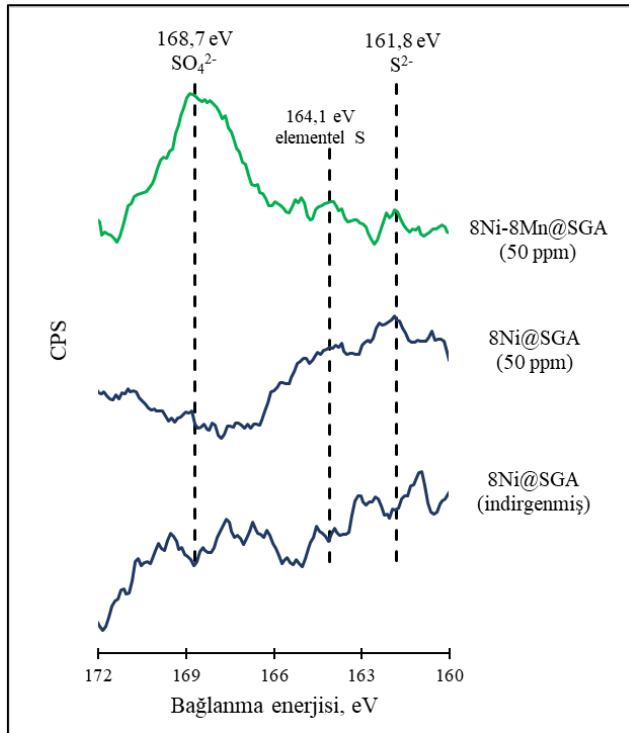
Tez çalışması kapsamında 50 ppm H₂S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilen monometalik ve bimetalik katalizörlerin reaksiyon sonrası X-ışını kırınım desenleri reaksiyon öncesi indirgenmiş katalizörlerin kırınım desenleri ile birlikte Şekil 4.15'te yer almaktadır. H₂S varlığında gerçekleştirilen katalitik aktivite testleri sırasında H₂S gazındaki kükürdün aktif nikel sitelerine bağlanarak Ni-S_x yapısını oluşturması beklenmektedir. Reaksiyon sonrası 8Ni@SGA katalizörünün X-ışını kırınım deseninde, 2θ: 26,2°'de karbonun (Dosya No.: 23-0064) karakteristik pikine karşılık gelen yeni bir pik gözlenmiştir. Ayrıca, reaksiyon sonrası 8Ni@SGA katalizörünün X-ışını kırınım desenlerinde yer alan γ-Al₂O₃ kristal fazına ait karakteristik piklerin şiddetleri indirgenmiş katalizörün kırınım desenine göre gözle görülür bir biçimde düşerken, metalik Ni fazına ait piklerin şiddetleri de artmıştır. Benzer şekilde 8Ni-8Mn@SGA katalizöründe metalik Ni fazına ait karakteristik piklerin şiddetleri reaksiyon sonrasında azalmıştır. Monometalik ve bimetalik katalizörlerin 50 ppm H₂S varlığında gerçekleştirilen katalitik aktivite testleri sonrasında X-ışını kırınım desenlerinde sülfid (NiS-Dosya No.: 12-0041, NiS₂-Dosya No.: 11-0099, MnS-Dosya No.: 06-0518, MnS₂-Dosya No.: 10-0476), sülfat (NiSO₄-Dosya No.: 01-076-0220, MnSO₄-Dosya No.: 01-075-1673) ve elementel kükürt (Dosya No.: 13-0141) türlerine ait karakteristik piklere rastlanmamıştır. Monometalik ve bimetalik katalizörlerin deaktivasyonuna sebep olan kükürt türlerinin XRD analiziyle belirlenmesi oldukça zor görünmektedir. Bu sebeple monometalik 8Ni@SGA ve bimetalik 8Ni-8Mn@SGA katalizörlerinin XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörlerinin 50 ppm H₂S varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonrası X-ışını kırınım deseni analizi sonuçları literatür verileri ile karşılaştırmalı olarak EK-10'da verilmiştir.



Şekil 4.15. (a) Monometalik ve (b) bimetalik katalizörlerin reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası (50 ppm H₂S) X-ışını kırınım desenleri (γ: γ-Al₂O₃; Ni: metalik Ni; C: karbon)

50 ppm H₂S varlığında test edilmiş monometalik ve bimetalik katalizörlerin yüzeyindeki kükürt türlerinin belirlenebilmesi amacıyla XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.16’da 50 ppm H₂S varlığında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilen 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörlerinin X-ışını fotoelektron spektroskopisi S 2p bölgesine ait spektrumları yer almaktadır. Katalitik aktivite testlerinden sonra yüzey türlerindeki değişimin karşılaştırılabilmesi amacıyla indirgenmiş reaksiyon öncesi 8Ni@SGA katalizörünün spektrumu da Şekil 4.16’da yer almaktadır. XPS datalarında enerji kayması “charge shifting” düzeltme işlemi C 1s bölgesi için 284,5 eV bağlanma enerjisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Literatürde yapılmış olan çalışmalarda farklı kükürt türlerinin bağlanma

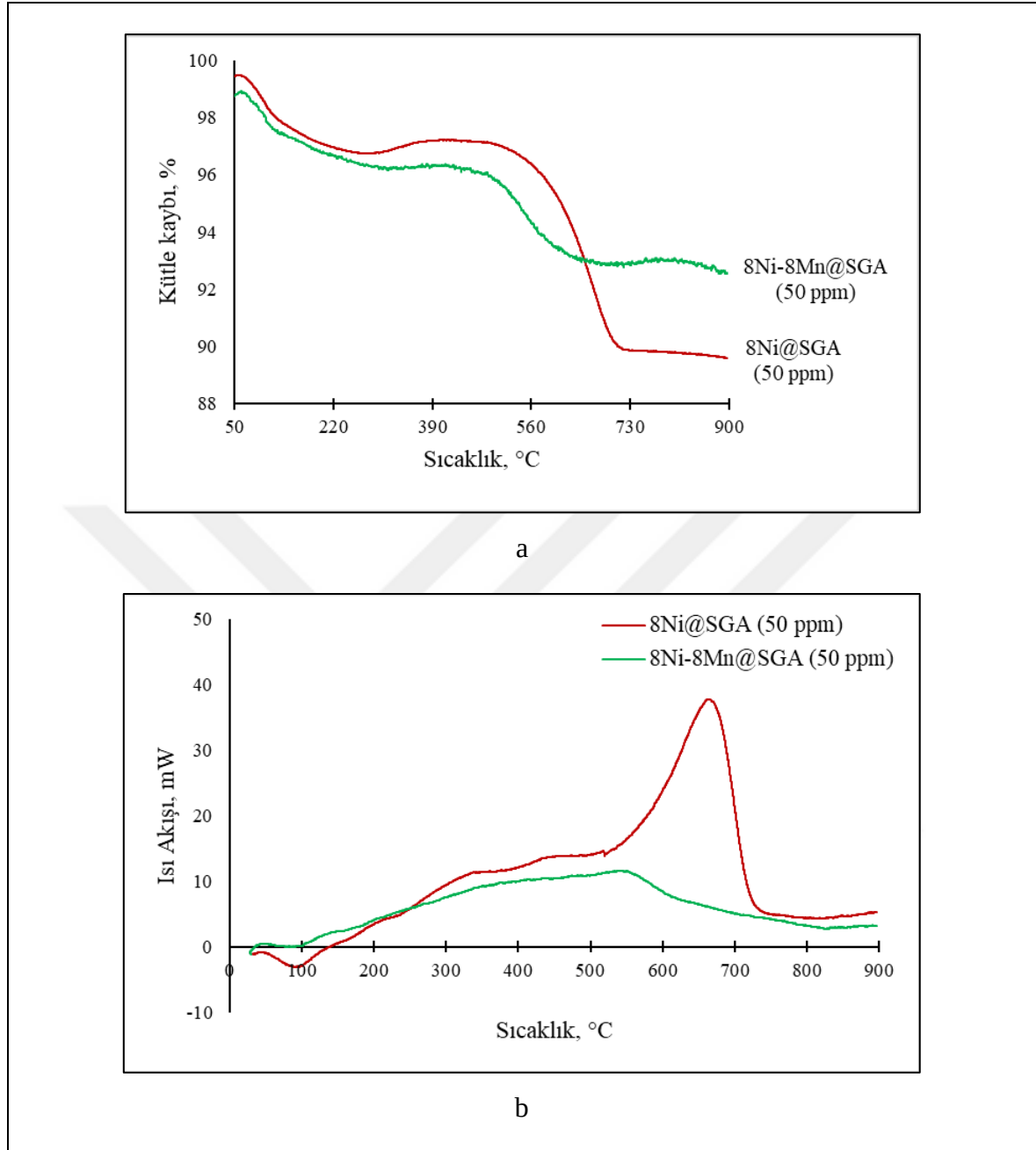
enerjileri S^{2-} türleri (NiS , NiS_2 , MnS veya MnS_2) için 161-164 eV, elementel kükürt için 164-165 eV ve SO_4^{2-} türleri için 167-171 eV olarak belirtilmiştir [78]. 50 ppm H_2S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilen $8Ni@SGA$ katalizörünün XPS spektrumunda yaklaşık olarak 161,8 eV ve 164,1 eV bağlanma enerjilerinde sırasıyla S^{2-} ve elementel kükürt türleri gözlenmiştir. Ayrıca, $8Ni-8Mn@SGA$ katalizörünün XPS spektrumunda yaklaşık 168,7 eV bağlanma enerjisinde sülfat (SO_4^{2-}) türleri gözlenmiştir. Bu sonuçlar, $8Ni-8Mn@SGA$ bimetalik katalizörünün deaktivasyonunda çoğunlukla sülfat türlerinin, $8Ni@SGA$ monometalik katalizörünün deaktivasyonunun ise çoğunlukla S^{2-} türlerinden kaynaklandığını göstermektedir. Benzer şekilde FTIR sisteminde 10 000 ppm H_2S varlığında test edilen $8Ni@SGA$ ve $8Ni-8Mn@SGA$ katalizörlerinin X-ışını fotoelektron spektroskopisi S 2p bölgesine ait spektrumları EK-11’de yer almaktadır. Bu katalizörlerin XPS spektrumlarında yaklaşık 167,7 eV bağlanma enerjisinde SO_4^{2-} türleri, 161,1 eV bağlanma enerjisinde ise S^{2-} türleri görülmektedir. 10 000 ppm $H_2S + CO_2 + CH_4 + He$ gaz karışımı ile gerçekleştirilen reaksiyon testleri sonrası $8Ni@SGA$ katalizörü için reaktör çıkışında elementel kükürde rastlanırken, $8Ni-8Mn@SGA$ katalizöründe rastlanmamıştır. Ancak, özellikle $8Ni@SGA$ katalizöründe elementel kükürt varlığından net olarak bahsedilememektedir.



Şekil 4.16. İndirgenmiş $8Ni@SGA$ ve kullanılmış monometalik ve bimetalik katalizörlerin XPS spektrumları (S 2p bölgesi) (Reaksiyon testi şartları: 750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; $CH_4/CO_2/(50 \text{ ppm } H_2S + Ar) = 1/1/1$)

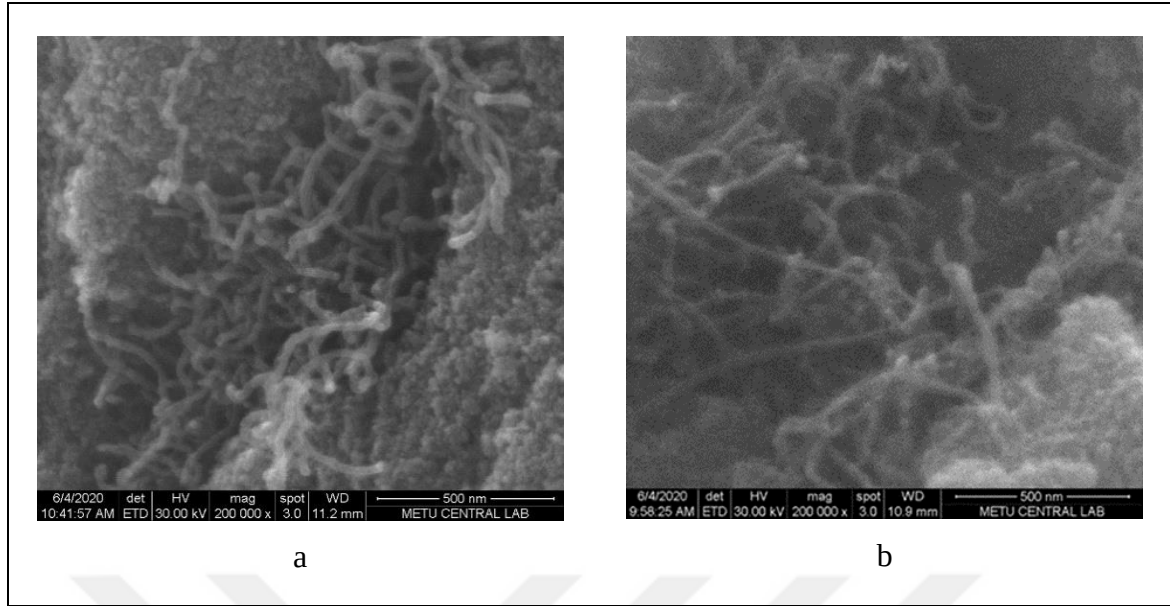
50 ppm H₂S içeren biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda katalitik aktiviteleri test edilen 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörlerinin termogravimetrik ve diferansiyel termal analizleri Şekil 4.17'de verilmiştir. Gerçekleştirilen termogravimetrik analizlerde katalizör yüzeyinde kok oluşuma bağlı olarak 400°C-900°C sıcaklık aralığında, 0 ppm H₂S varlığında test edilen 8Ni@SGA katalizörünün kütle kaybı %11,2 iken (Şekil 4.13.a), 50 ppm H₂S varlığında test edilen 8Ni@SGA katalizörünün hızla deaktive olması sebebiyle kütle kaybı (%7,6) çok daha azdır (Şekil 4.17.a). Literatürde, Ni esaslı katalizörlerdeki 300°C-600°C sıcaklık aralığında TGA profillerindeki kütle artışının, katalizör yapısındaki Ni aktif metallerin analiz sırasında oksitlenmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Ancak TGA profilleri incelendiğinde, 50 ppm H₂S varlığında test edilmiş 8Ni@SGA katalizörünün 350°C-550°C arasındaki kütle artışının, 0 ppm H₂S varlığında test edilmiş 8Ni@SGA katalizöründen fazla olduğu görülmektedir. Literatürde, 350°C-550°C sıcaklık aralığında hava ortamında öncelikle NiS₂ yapısının NiSO₄, SO₂ ve/veya NiS yapılarına; daha sonra ise NiS yapısının ise NiO ve Ni₃O₄ yapılarına yükseltgendiği ve bu sebeple bahsedilen sıcaklık aralığında kütle artışı meydana geldiği belirtilmiştir [79]. TGA profillerindeki kütle artışının sebebinin monometalik ve bimetalik katalizörlerde 50 ppm H₂S varlığında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu sonrası oluşan Ni-S_x türlerinin oksidasyonu olduğu düşünülmektedir. 50 ppm H₂S varlığında test edilen 8Ni-8Mn@SGA katalizöründeki kütle kaybı ise yaklaşık %3,8'dir. Katalizör yapısına Mn metali ilavesi ile katalizör yüzeyinde kok birikiminin azaldığı gözlenmiştir. 8Ni-8Mn@SGA bimetalik katalizörünün TGA profilinde 300°C-500°C sıcaklık aralığındaki kütle artışının sebebinin, 8Ni@SGA katalizöründe olduğu gibi Ni-S_x türlerinin oksidasyonuna ek olarak, katalizör yapısındaki Mn-S_x türlerinin MnSO₄ ve Mn₃O₄ yapılarına yükseltgenmesi olduğu düşünülmektedir [80].

Çalışma kapsamında 50 ppm H₂S varlığında katalitik aktiviteleri test edilen Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerin yüzeylerinde biriken karbon türlerinin belirlenebilmesi amacıyla bu katalizörlerin diferansiyel termal analizleri gerçekleştirilmiştir. Literatürde, ekzotermik DTA profillerinde, 500°C altında amorf karbonun, 500°C-650°C aralığında filament karbonun, 750°C üzerinde ise grafit karbonun oksitlendiği belirtilmiştir [29]. 50 ppm H₂S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda katalitik aktiviteleri test edilen katalizörlerin DTA profillerine göre (Şekil 4.17.b) 8Ni@SGA katalizörü yüzeyinde amorf karbonun yanı sıra çoğunlukla filament karbon birikimi gerçekleşirken, 8Ni-8Mn@SGA katalizöründe 8Ni@SGA katalizörüne kıyasla filament karbon birikimi daha düşüktür.



Şekil 4.17. H_2S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiş monometalik ve bimetalik katalizörlerin (a) TGA ve (b) DTA profilleri (Reaksiyon testi şartları: $750^{\circ}C$; 1 atm; 0,1 g katalizör; $CH_4/CO_2/(50 \text{ ppm } H_2S+Ar)=1/1/1$)

50 ppm H_2S varlığında test edilen katalizörlerin reaksiyon sonrası 200 000 büyütme SEM fotoğrafları (Resim. 4.3), Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörün yüzeylerinde filament karbon türlerinin birikiminin gerçekleştiğini ve katalizör yapısına Mn metalinin ilavesiyle karbon birikiminin azaldığını göstermiştir. 50 ppm H_2S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu katalitik aktivite testlerinden sonra gerçekleştirilen XPS, TGA-DTA ve SEM analizleri birbirleriyle uyum içersindedir.



Resim 4.3. Reaksiyon sonrası (a) 8Ni@SGA ve (b) 8Ni-8Mn@SGA katalizörlerinin 200 000 büyütmeli SEM fotoğrafları (Reaksiyon testi şartları: 750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(50 ppm H₂S+Ar)=1/1/1)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

“Biyogazdan Hidrojen Üretimi için Nikel Esaslı Katalizörler Geliştirilmesi” adlı yüksek lisans tez çalışması kapsamında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu ile hidrojen üretimi için Ni esaslı katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla alümina destekli Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörler hazırlanmıştır. Sentezlenen destek malzemesi, indirgenmiş reaksiyon öncesi katalizörlerin ve kullanılmış reaksiyon sonrası katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla azot adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM-EDX, ATR-IR, DRIFTS, XPS ve TGA-DTA karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan Ni esaslı mono- ve bimetalik katalizörlerin öncelikle GC sisteminde 0, 2 ve 50 ppm H₂S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda katalitik aktivite testleri, daha sonra ise FTIR sisteminde 10 000 ppm H₂S içerikli farklı besleme akımları ile reaksiyon testleri gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Sol-jel yöntemiyle hazırlanan alümina destek malzemesinin ve ıslak emdirme metoduyla sentezlenen Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörlerin BET izotermelerinin düzenli silindirik mezogözenekli yapıya işaret eden Tip IV ile uyumlu olduğu görülmüştür.
- Gerçekleştirilen XRD analizine göre, sentezlenen alümina destek malzemesi γ -Al₂O₃ kristal yapısına sahiptir ve yapıya Ni ve Mn metallerinin ilavesiyle γ -Al₂O₃ kristal yapısı korunmuştur.
- DRIFTS analizleri sonucunda, sol-jel alümina malzemesinin kuvvetli Lewis asit sitelerine sahip olduğu ve yapıya Ni ve Mn metallerinin ilavesiyle bu asit sitelerinin şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir.
- 0 ppm H₂S içerikli biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda tüm alümina destekli Ni esaslı monometalik ve bimetalik katalizörler kararlı katalitik aktivite sergilemiştir. SGA destek malzemesi ve 3Mn@SGA katalizörü biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda hiçbir katalitik aktivite göstermemiştir.
- Katalizör yapısına ilave edilen Mn metali miktarı arttıkça NiMn₂O₄ spinel yapısının oluşumuna bağlı olarak bimetalik katalizörlerin yüzde metan dönüşümleri azalmış, yüzde karbondioksit dönüşümleri ise artmıştır. Yapıya Mn metali ilavesinin ters su gazı reaksiyonunun katkısını arttırdığı görülmüştür.

- GC sisteminde 2 ppm H₂S varlığında gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinde, 8Ni@SGA katalizörünün, 3Ni@SGA katalizöründen daha dirençli olduğu gözlenmiştir. Kütlece nikel metali yüzdesinin artmasına rağmen, katalizör yapısına Mn metali ilavesi ile metan dönüşümüne göre katalitik aktivitedeki yüzde düşüş artmıştır. 50 ppm H₂S varlığında da benzer eğilim gözlenmiştir.
- FTIR sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon testlerinde, tübüler reaktörün çıkış akımında H₂S, COS, elementel kükürt ve SO₂ gibi farklı kükürt bileşenleri ve su buharı gözlemlenmiştir. Besleme akımında H₂S bulunması durumunda, ağırlıklı olarak COS ve H₂O oluşumu gözlenmiştir.
- Reaksiyon sonrası monometalik ve bimetalik katalizörlerin yüzeylerine filament karbona rastlanmıştır. Yapıya Mn metali ilavesi katalizör yüzeyindeki kok birikimini düşürmüştür.
- Gerçekleştirilen XPS analizi ile 8Ni-8Mn@SGA bimetalik katalizörünün deaktivasyonunun çoğunlukla sülfat (SO₄²⁻) türlerinden, monometalik 8Ni@SGA katalizörünün deaktivasyonunun ise çoğunlukla S²⁻ türlerinden kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Öneriler:

- Katalizör yapısına Mg, Ca ve Ba gibi toprak alkali metallerinin ilave edilerek katalitik aktivite test çalışmalarının gerçekleştirilmesi önerilmektedir.
- GC sisteminde, besleme akımında su buharının da bulunduğu katalitik aktivite test çalışmalarının gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Zhang, Z., Qin, C., Ou, Z. and Ran, J. (2020). Resistance of Ni/perovskite catalysts to H₂S in toluene steam reforming for H₂ production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(51), 26800-26811.
2. Okutan, C., Arbag, H., Yasyerli, N. and Yasyerli, S. (2020). Catalytic activity of SBA-15 supported Ni catalyst in CH₄ dry reforming: effect of Al, Zr, and Ti co-impregnation and Al incorporation to SBA-15. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(27), 13911-13928.
3. Weiland, P. (2010). Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(4), 849-860.
4. Abatzoglou, N. and Boivin, S. (2009). A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3(1), 42-71.
5. Mota, N., Alvarez-Galvan, C., Navarro, R. M. and Fierro, J. L. G. (2011). Biogas as a source of renewable syngas production: advances and challenges. *Biofuels*, 2(3), 325-343.
6. Pakhare, D. and Spivey, J. (2014). A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chemical Society Reviews*, 43(22), 7813-7837.
7. Saha, B., Khan, A., Ibrahim, H. and Idem, R. (2014). Evaluating the performance of non-precious metal based catalysts for sulfur-tolerance during the dry reforming of biogas. *Fuel*, 120, 202-217.
8. Papurello, D., Chiodo, V., Maisano, S., Lanzini, A. and Santarelli, M. (2018). Catalytic stability of a Ni-Catalyst towards biogas reforming in the presence of deactivating trace compounds. *Renewable Energy*, 127, 481-494.
9. Çanka Kılıç, F. (2011). Biyogaz, önemi, genel durumu ve Türkiye'deki yeri. *Mühendis ve Makine*, 52(617), 94-106.
10. Iulianelli, A., Manisco, M., Bion, N., Le Valant, A., Epron, F., Colpan, C. O., Esposito, E., Jansen, J. C., Gensini, M. and Caravella, A. (2020). Sustainable H₂ generation via steam reforming of biogas in membrane reactors: H₂S effects on membrane performance and catalytic activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, in press.
11. Arora, S. and Prasad, R. J. R. A. (2016). An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 6(110), 108668-108688.
12. Bian, Z., Das, S., Wai, M. H., Hongmanorom, P. and Kawi, S. (2017). A review on bimetallic nickel-based catalysts for CO₂ reforming of methane. *ChemPhysChem*, 18(22), 3117-3134.
13. Gao, Y., Jiang, J., Meng, Y., Yan, F. and Aihemaiti, A. (2018). A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming. *Energy Conversion and Management*, 171, 133-155.

14. Meric, G. G., Arbag, H. and Degirmenci, L. (2017). Coke minimization via SiC formation in dry reforming of methane conducted in the presence of Ni-based core-shell microsphere catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(26), 16579-16588.
15. Jafarbegloo, M., Tarlani, A., Mesbah, A. W. and Sahebdehfar, S. (2015). Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane and its practical relevance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(6), 2445-2451.
16. Jang, W. J., Shim, J. O., Kim, H. M., Yoo, S. Y. and Roh, H. S. (2019). A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties. *Catalysis Today*, 324, 15-26.
17. Aramouni, N. A. K., Touma, J. G., Tarboush, B. A., Zeaiter, J. and Ahmad, M. N. (2018). Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 2570-2585.
18. Mohamedali, M., Henni, A. and Ibrahim, H. (2018). Recent advances in supported metal catalysts for syngas production from methane. *ChemEngineering*, 2(1), 9.
19. Rostrup-Nielsen, J. R. and Hansen, J. B. (1993). CO₂-reforming of methane over transition metals. *Journal of Catalysis*, 144(1), 38-49.
20. Araiza, D. G., Arcos, D. G., Gómez-Cortés, A. and Díaz, G. (2021). Dry reforming of methane over Pt-Ni/CeO₂ catalysts: effect of the metal composition on the stability. *Catalysis Today*, 360, 46-54.
21. Gould, T. D., Montemore, M. M., Lubers, A. M., Ellis, L. D., Weimer, A. W., Falconer, J. L. and Medlin, J. W. (2015). Enhanced dry reforming of methane on Ni and Ni-Pt catalysts synthesized by atomic layer deposition. *Applied Catalysis A: General*, 492, 107-116.
22. Pan, C., Guo, Z., Dai, H., Ren, R. and Chu, W. (2020). Anti-sintering mesoporous Ni-Pd bimetallic catalysts for hydrogen production via dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(32), 16133-16143.
23. de Araujo Moreira, T. G., de Carvalho Filho, J. F. S., Carvalho, Y., de Almeida, J. M. A. R., Romano, P. N. and Sousa-Aguiar, E. F. (2021). Highly stable low noble metal content rhodium-based catalyst for the dry reforming of methane. *Fuel*, 287, 119536.
24. Shamskar, F. R., Rezaei, M. and Meshkani, F. (2017). The influence of Ni loading on the activity and coke formation of ultrasound-assisted co-precipitated Ni-Al₂O₃ nanocatalyst in dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(7), 4155-4164.
25. Khajenoori, M., Rezaei, M. and Meshkani, F. (2015). Dry reforming over CeO₂-promoted Ni/MgO nano-catalyst: effect of Ni loading and CH₄/CO₂ molar ratio. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 717-722.
26. Han, J. W., Park, J. S., Choi, M. S. and Lee, H. (2017). Uncoupling the size and support effects of Ni catalysts for dry reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 625-632.

27. Ay, H. and Uner, D. (2015). Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni-Co catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 128-138.
28. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2016). Enhancement of catalytic performance of Ni based mesoporous alumina by Co incorporation in conversion of biogas to synthesis gas. *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 254-265.
29. Erdogan, B., Arbag, H. and Yasyerli, N. (2018). SBA-15 supported mesoporous Ni and Co catalysts with high coke resistance for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(3), 1396-1405.
30. Pizzolitto, C., Pupulin, E., Menegazzo, F., Ghedini, E., Di Michele, A., Mattarelli, M., Cruciani, G. and Signoreto, M. (2019). Nickel based catalysts for methane dry reforming: Effect of supports on catalytic activity and stability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(52), 28065-28076.
31. Wolfbeisser, A., Sophiphun, O., Bernardi, J., Wittayakun, J., Föttinger, K. and Rupprechter, G. (2016). Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts. *Catalysis Today*, 277, 234-245.
32. Xu, Y., Du, X., Li, J., Wang, P., Zhu, J., Ge, F., Zhou, J., Song, M. and Zhu, W. (2019). A comparison of Al₂O₃ and SiO₂ supported Ni-based catalysts in their performance for the dry reforming of methane. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 47(2), 199-208.
33. Zhang, R. J., Xia, G. F., Li, M. F., Yu, W. U., Hong, N. I. E. and Li, D. D. (2015). Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 43(11), 1359-1365.
34. Alipour, Z., Rezaei, M. and Meshkani, F. (2014). Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane. *Journal of Industrial and engineering Chemistry*, 20(5), 2858-2863.
35. Arbag, H. (2018). Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(13), 6561-6574.
36. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G., Dogu, T., Osojnik Črnivec, I. G. and Pintar, A. (2015). Coke minimization during conversion of biogas to syngas by bimetallic tungsten-nickel incorporated mesoporous alumina synthesized by the one-pot route. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(8), 2290-2301.
37. Vroulias, D., Gkoulemani, N., Papadopoulou, C. and Matralis, H. (2020). W-modified Ni/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane: Effect of W loading. *Catalysis Today*, 355, 704-715.
38. Świrk, K., Gálvez, M. E., Motak, M., Grzybek, T., Rønning, M. and Da Costa, P. (2019). Syngas production from dry methane reforming over yttrium-promoted nickel-KIT-6 catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(1), 274-286.

39. Ramezani, Y., Meshkani, F. and Rezaei, M. (2018). Preparation and evaluation of mesoporous nickel and manganese bimetallic nanocatalysts in methane dry reforming process for syngas production. *Journal of Chemical Sciences*, 130(1), 1-10.
40. Fakeeha, A. H., Naeem, M. A., Khan, W. U., Abasaheed, A. E. and Al-Fatesh, A. S. (2014). Reforming of methane by CO₂ over bimetallic Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 27(2), 214.
41. Seok, S. H., Choi, S. H., Park, E. D., Han, S. H. and Lee, J. S. (2002). Mn-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for stable carbon dioxide reforming of methane. *Journal of Catalysis*, 209(1), 6-15.
42. Singh, S., Nguyen, T. D., Siang, T. J., Phuong, P. T., Phuc, N. H. H., Truong, Q. D., Lam, S. S. and Vo, D. V. N. (2020). Boron-doped Ni/SBA-15 catalysts with enhanced coke resistance and catalytic performance for dry reforming of methane. *Journal of the Energy Institute*, 93(1), 31-42.
43. Jiang, C., Loisel, E., Cullen, D. A., Dorman, J. A. and Dooley, K. M. (2021). On the enhanced sulfur and coking tolerance of Ni-Co-rare earth oxide catalysts for the dry reforming of methane. *Journal of Catalysis*, 393, 215-229.
44. Blanchard, J., Achouri, I. and Abatzoglou, N. (2016). H₂S poisoning of NiAl₂O₄/Al₂O₃-YSZ catalyst during methane dry reforming. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 94(4), 650-654.
45. Pawar, V., Appari, S., Monder, D. S. and Janardhanan, V. M. (2017). Study of the combined deactivation due to sulfur poisoning and carbon deposition during biogas dry reforming on supported Ni catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(30), 8448-8455.
46. Chen, X., Jiang, J., Yan, F., Li, K., Tian, S., Gao, Y. and Zhou, H. (2017). Dry reforming of model biogas on a Ni/SiO₂ catalyst: overall performance and mechanisms of sulfur poisoning and regeneration. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(11), 10248-10257.
47. Chein, R. and Yang, Z. W. (2019). H₂S effect on dry reforming of biogas for syngas production. *International Journal of Energy Research*, 43(8), 3330-3345.
48. Chattanathan, S. A., Adhikari, S., McVey, M. and Fasina, O. (2014). Hydrogen production from biogas reforming and the effect of H₂S on CH₄ conversion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(35), 19905-19911.
49. Arbağ, H., Yaşyerli, S., Yaşyerli, N., Doğu, G. ve Doğu, T. (2018). Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda indirgeme ve reaksiyon sıcaklıklarının mezogözenekli alümina destekli nikel katalizörlerin aktivitelerine ve karbon oluşumuna etkileri. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33(1), 63-73.
50. Arbağ, H. (2017). Ni-Co içerikli bimetalik katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki performanslarına katalizör sentez sürecindeki emdirme sırasının etkileri. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 22(1), 39-52.

51. Taşdemir, H. M. (2014). *H₂S'ün uzaklaştırılması için katalizör/sorbent geliştirilmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 149.
52. Sing, K. S. W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). *Pure and Applied Chemistry*, 54(11), 2201-2218.
53. Shin, H. U., Abutaleb, A., Lolla, D. and Chase, G. G. (2017). Effect of calcination temperature on NO–CO decomposition by Pd catalyst nanoparticles supported on alumina nanofibers. *Fibers*, 5(2), 22.
54. Pekmezci Karaman, B., Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2017). Performance comparison of mesoporous alumina supported Cu & Ni based catalysts in acetic acid reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 26257–26269.
55. Gangwar, J., Gupta, B. K., Tripathi, S. K. and Srivastava, A. K. (2015). Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al₂O₃ nanostructures with different morphogenesis. *Nanoscale*, 7(32), 13313-13344.
56. Zhou, L., Li, L., Wei, N., Li, J. and Basset, J. M. (2015). Effect of NiAl₂O₄ formation on Ni/Al₂O₃ stability during dry reforming of methane. *ChemCatChem*, 7, 2508-2516.
57. Deraz, N. M. (2013). Synthesis and characterization of nano-sized nickel aluminate spinel crystals. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(4), 5203.
58. Yamakawa, A., Hashiba, M. and Nurishi, Y. (1989). Growth of zinc aluminate on the surfaces normal to the various crystal axes of an alumina single crystal. *Journal of Materials Science*, 24(4), 1491-1495.
59. Ruth, V., Ali, S. and Tare, V. B. (1979). Kinetics and mechanism of the reduction of manganese oxides in hydrogen/water vapor atmospheres. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 260(1), 517-528.
60. Agüero, F. N., Scian, A., Barbero, B. P. and Cadús, L. E. (2009). Influence of the support treatment on the behavior of MnO_x/Al₂O₃ catalysts used in VOC combustion. *Catalysis Letters*, 128(3), 268-280.
61. Chauruka, S. R., Hassanpour, A., Brydson, R., Roberts, K. J., Ghadiri, M. and Stitt, H. (2015). Effect of mill type on the size reduction and phase transformation of gamma alumina. *Chemical Engineering Science*, 134, 774-783.
62. Liu, X. (2008). DRIFTS study of surface of γ -alumina and its dehydroxylation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(13), 5066-5073.
63. Asencios, Y. J., Sun-Kou, M. R. (2012). Synthesis of high-surface-area γ -Al₂O₃ from aluminum scrap and its use for the adsorption of metals: Pb (II), Cd (II) and Zn (II). *Applied Surface Science*, 258(24), 10002-10011.
64. Vasconcelos, D. C., Nunes, E. H. and Vasconcelos, W. L. (2012). AES and FTIR characterization of sol–gel alumina films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(11), 1374-1379.

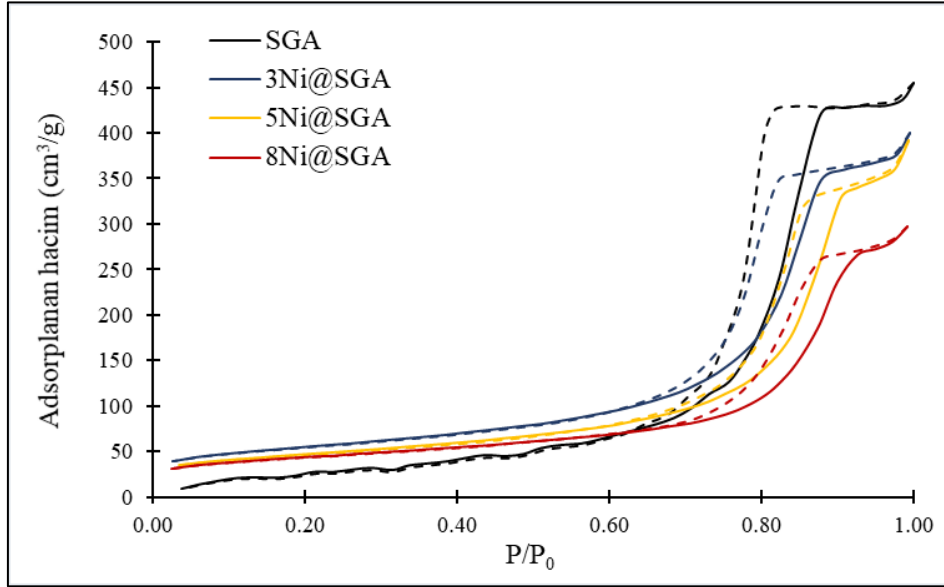
65. Qiao, H., Wei, Z., Yang, H., Zhu, L. and Yan, X. (2009). Preparation and characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method. *Journal of Nanomaterials*, 2009, 1-6.
66. Julien, C. M., Massot, M. and Poinsignon, C. (2004). Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(3), 689-700.
67. Ni, J., Zhao, J., Chen, L., Lin, J. and Kawi, S. (2016). Lewis acid sites stabilized nickel catalysts for dry (CO₂) reforming of methane. *ChemCatChem*, 8(24), 3732-3739.
68. Loveless, B. T., Gyanani, A. and Muggli, D. S. (2008). Discrepancy between TPD-and FTIR-based measurements of Brønsted and Lewis acidity for sulfated zirconia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(3-4), 591-597.
69. Taifan, W. E., Yan, G. X. and Baltrusaitis, J. (2017). Surface chemistry of MgO/SiO₂ catalyst during the ethanol catalytic conversion to 1, 3-butadiene: in-situ DRIFTS and DFT study. *Catalysis Science & Technology*, 7(20), 4648-4668.
70. Chen, X., Jiang, J., Yan, F., Li, K., Tian, S., Gao, Y., Zhou, H. (2017). Dry reforming of model biogas on a Ni/SiO₂ catalyst: overall performance and mechanisms of sulfur poisoning and regeneration. *American Chemical Society Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(11), 10248-10257.
71. Liu, D., Wang, Q., Wu, J. and Liu, Y. (2019). A review of sorbents for high-temperature hydrogen sulfide removal from hot coal gas. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 259-276.
72. Saimura, A., Shiratori, Y., and Kitaoka, T. (2017). Dual-layered paper-structured catalysts for sequential desulfurization and methane-steam reforming of simulated biogas containing hydrogen sulfide. *Journal of Materials Science*, 52(1), 314-325.
73. Westmoreland, P. R. and Harrison, D. P. (1976). Evaluation of candidate solids for high-temperature desulfurization of low-Btu gases. *Environmental Science & Technology*, 10(7), 659-661.
74. Kraia, T., Kaklidis, N., Konsolakis, M. and Marnellos, G. E. (2019). Hydrogen production by H₂S decomposition over ceria supported transition metal (Co, Ni, Fe and Cu) catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(20), 9753-9762.
75. Burra, K. R. G., Bassioni, G. and Gupta, A. K. (2018). Catalytic transformation of H₂S for H₂ production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(51), 22852-22860.
76. Clark, P. D., Dowling, N. I., Huang, M., Svrcek, W. Y. and Monnery, W. D. (2001). Mechanisms of CO and COS Formation in the Claus Furnace. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(2), 497-508.
77. Guo, J., Lou, H. Zhao Ho., Chai D. and Zheng X. (2004). Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. *Applied Catalysis A: General*, 273, 75-82.

78. Struis, R. P., Schildhauer, T. J., Czekaj, I., Janousch, M., Biollaz, S. M. and Ludwig, C. (2009). Sulphur poisoning of Ni catalysts in the SNG production from biomass: A TPO/XPS/XAS study. *Applied Catalysis A: General*, 362(1-2), 121-128.
79. Yang, L., Hong, W., Zhang, Y., Tian, Y., Gao, X., Zhu, Y., Zou, G., Hou, H. and Ji, X. (2019). Hierarchical NiS₂ modified with bifunctional carbon for enhanced potassium-ion storage. *Advanced Functional Materials*, 29(50), 1903454.
80. Xu, X., Ji, S., Gu, M. and Liu, J. (2015). In situ synthesis of MnS hollow microspheres on reduced graphene oxide sheets as high-capacity and long-life anodes for Li-and Na-ion batteries. *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces*, 7(37), 20957-20964.
81. Arbağ, H. (2014). *Metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile hidrojen üretimi için aktif ve yüksek verimli katalizör geliştirilmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 130.

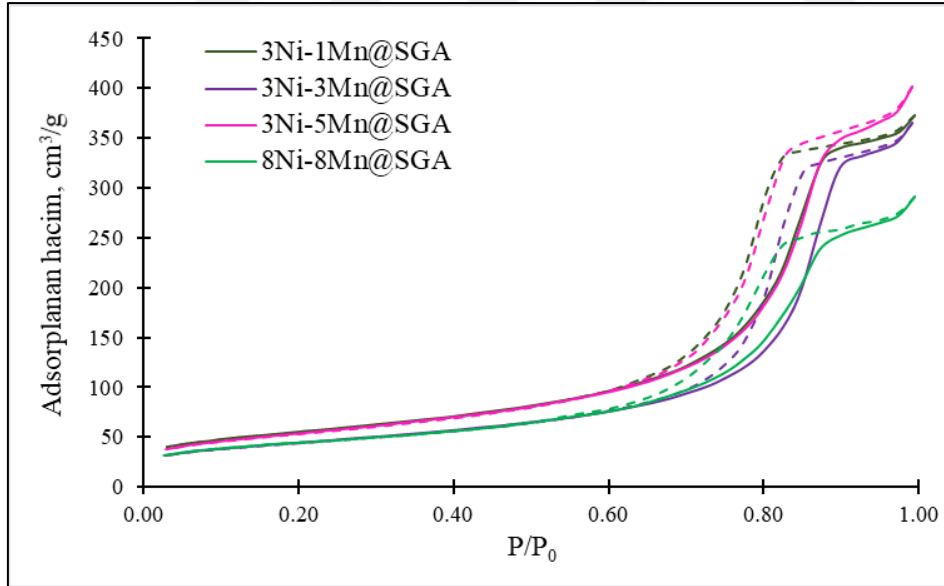




EK-1. Sentezlenen Malzemelerin N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi ve BJH Adsorpsiyon Gözenek Boyutu Dağılımı Grafikleri

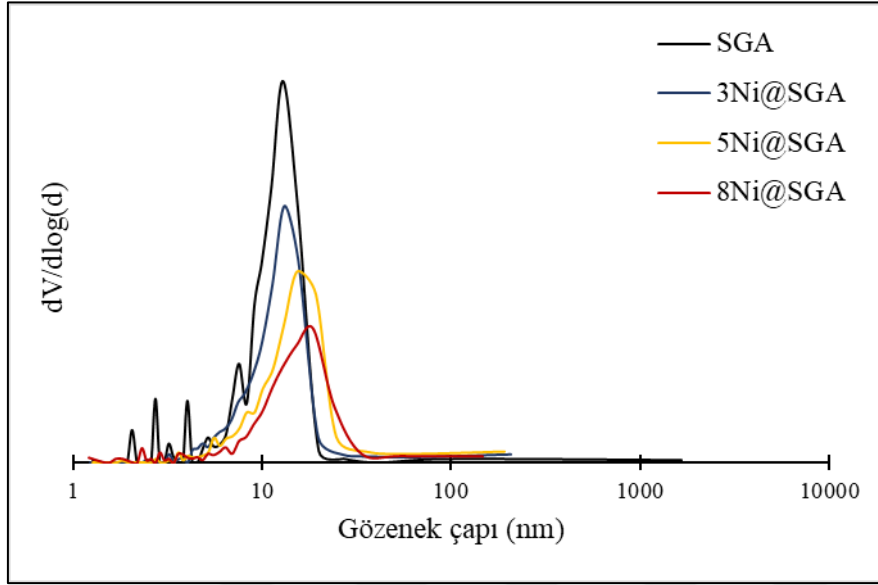


Şekil 1.1. Sentezlenen destek malzemesi ve monometalik katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

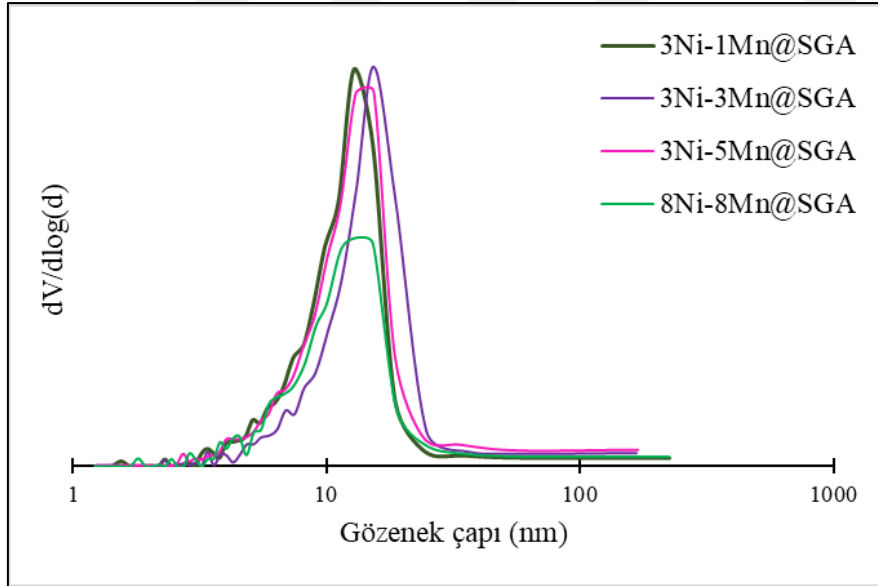


Şekil 1.2. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

EK-1. (devam) Sentezlenen Malzemelerin N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi ve BJH Adsorpsiyon Gözenek Boyutu Dağılımı Grafikleri

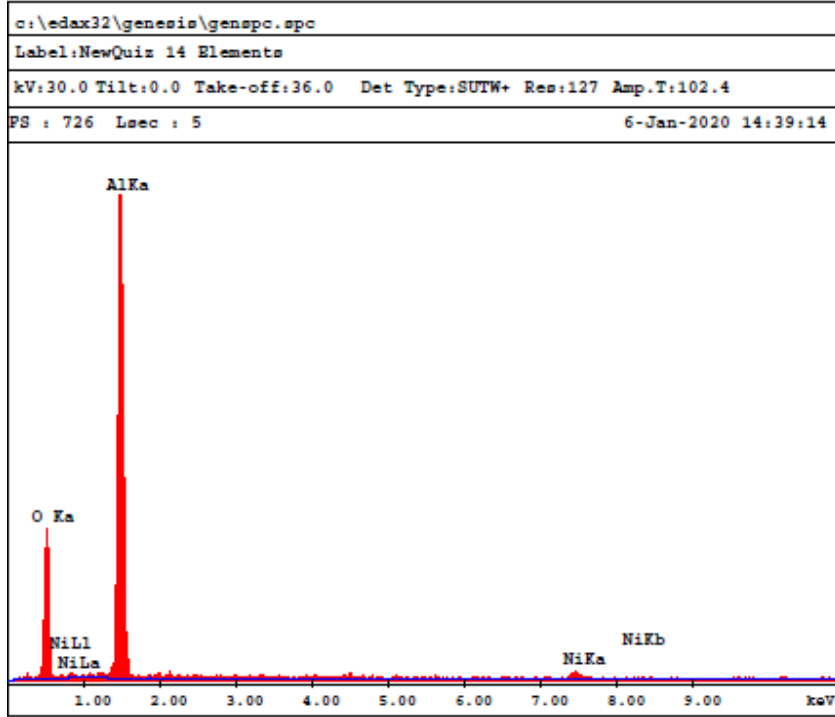


Şekil 1.3. Sentezlenen destek malzemesi ve monometalik katalizörlerin BJH adsorpsiyon gözenek boyutu dağılımı grafikleri

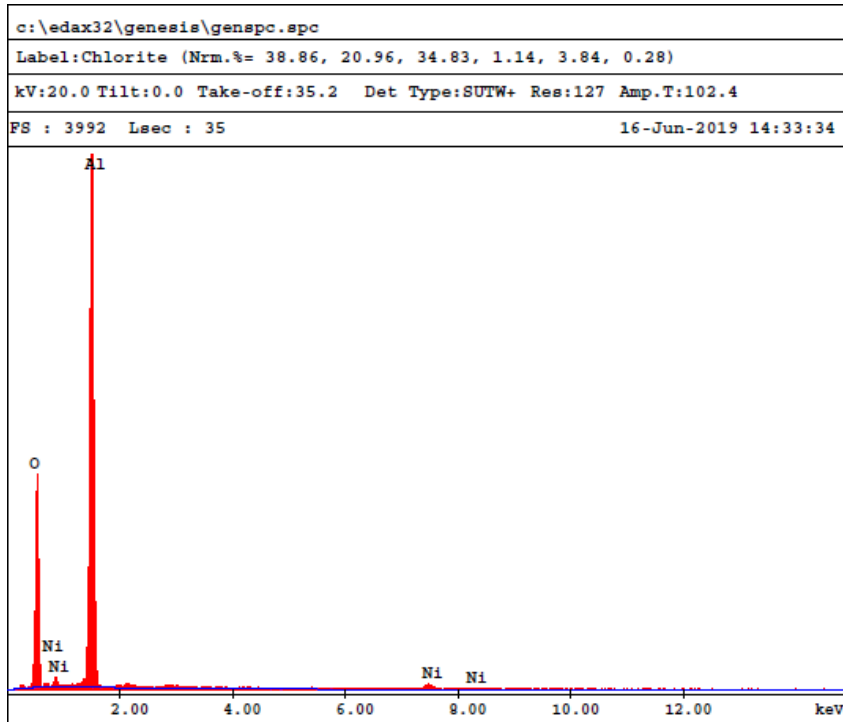


Şekil 1.4. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin BJH adsorpsiyon gözenek boyutu dağılımı grafikleri

EK-2. Sentezlenen Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDX Analizi Sonuçları

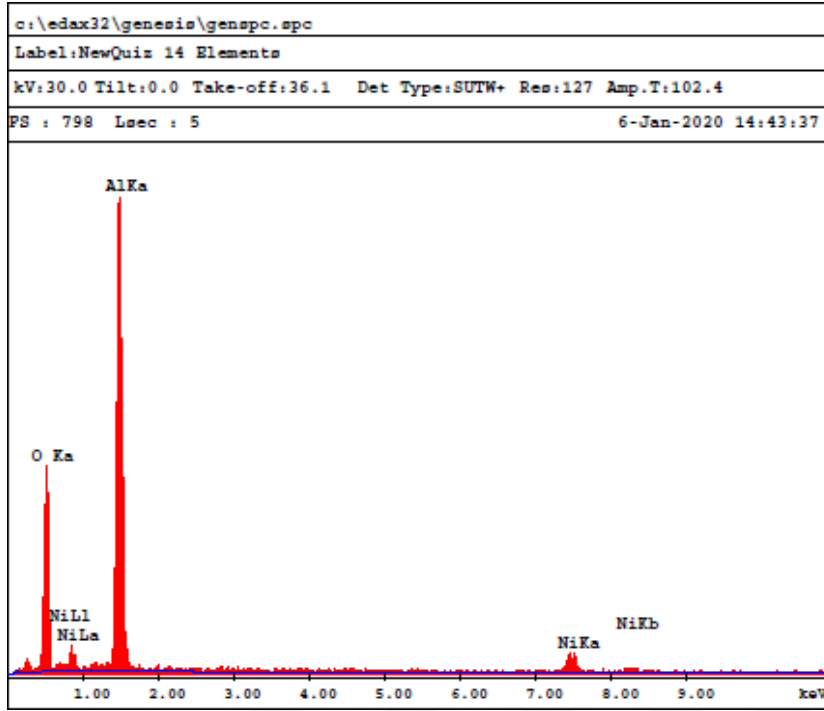


Şekil 2.1. 3Ni@SGA katalizörüne ait EDX grafiği

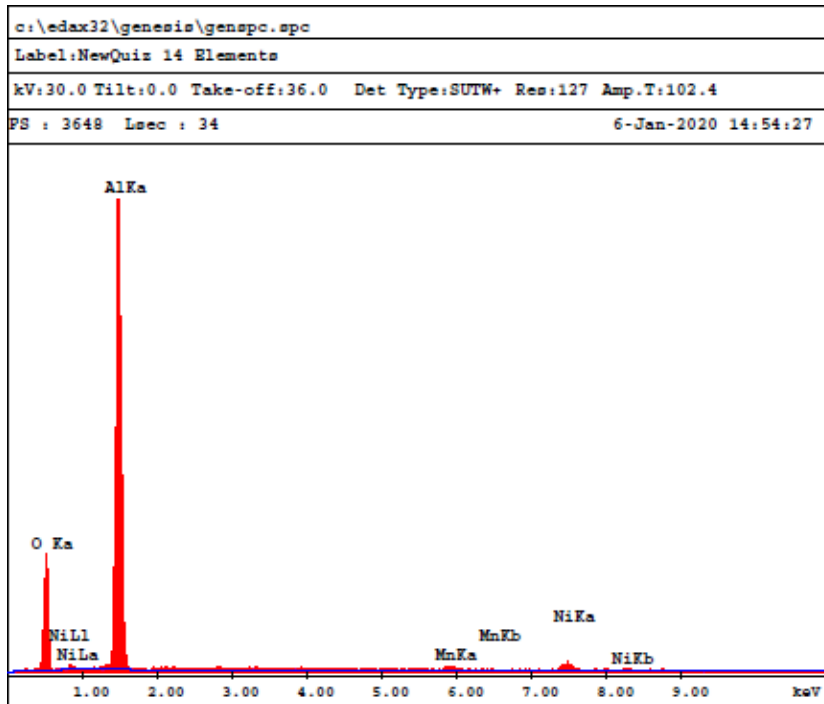


Şekil 2.2. 5Ni@SGA katalizörüne ait EDX grafiği

EK-2. (devam) Sentezlenen Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi
EDX Analizi Sonuçları

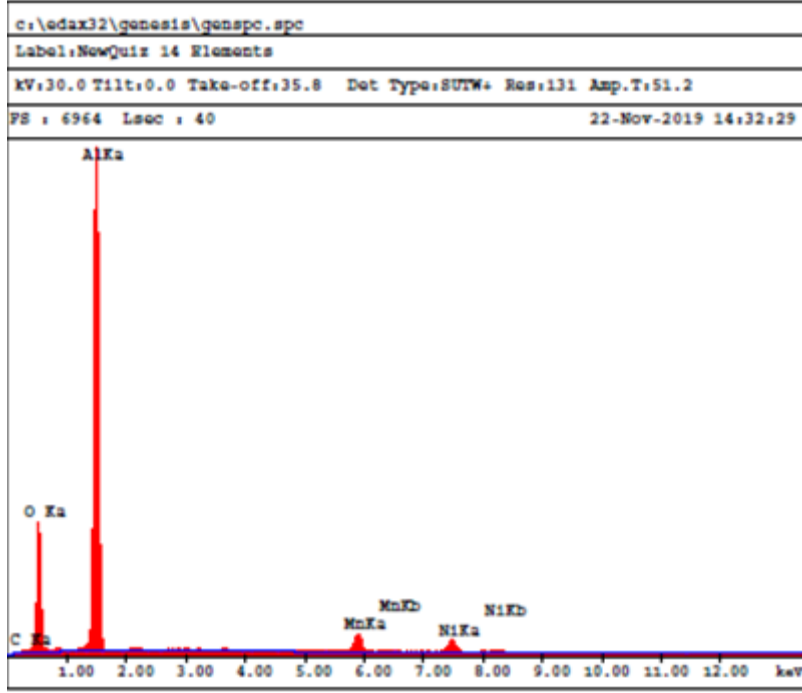


Şekil 2.3. 8Ni@SGA katalizörüne ait EDX grafiği

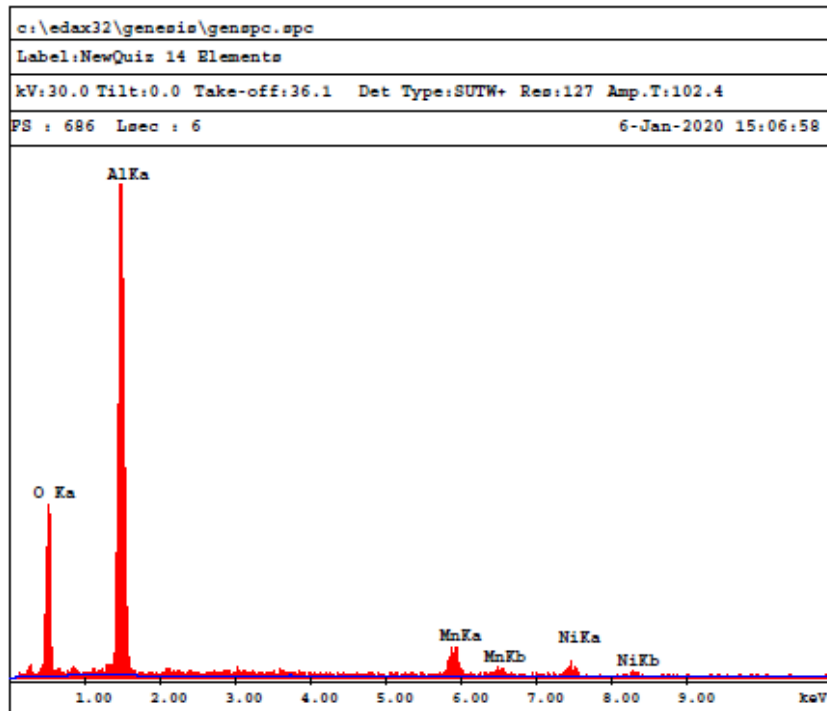


Şekil 2.4. 3Ni-1Mn@SGA katalizörüne ait EDX grafiği

EK-2. (devam) Sentezlenen Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi
EDX Analizi Sonuçları

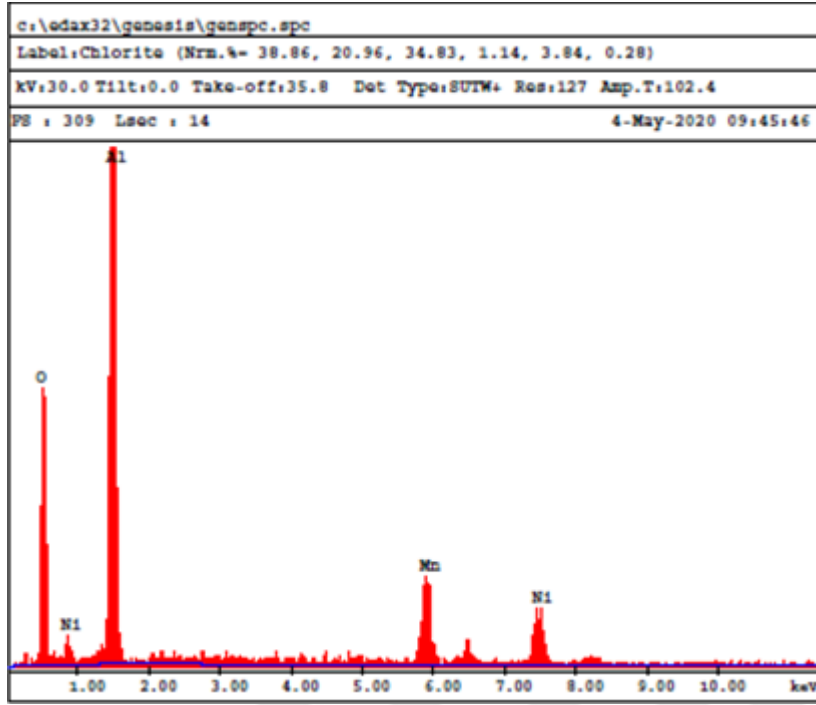


Şekil 2.5. 3Ni-3Mn@SGA katalizörüne ait EDX grafiği



Şekil 2.6. 3Ni-5Mn@SGA katalizörüne ait EDX grafiği

EK-2. (devam) Sentezlenen Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi
EDX Analizi Sonuçları



Şekil 2.7. 8Ni-8Mn@SGA katalizörüne ait EDX grafiği

EK-2. (devam) Sentezlenen Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi EDX Analizi Sonuçları

Çizelge 2.1. Hazırlanan monometalik katalizörlerin EDX analizi sonuçları

Katalizör	Element	Kütlece yüzde
3Ni@SGA	Ni	2,17
	Al	52,49
	O	45,34
5Ni@SGA	Ni	4,04
	Al	54,38
	O	41,58
8Ni@SGA	Ni	5,18
	Al	46,85
	O	47,97

Çizelge 2.2. Hazırlanan bimetalik katalizörlerin EDX analizi sonuçları

Katalizör	Element	Kütlece yüzde
3Ni-1Mn@SGA	Ni	3,21
	Mn	1,14
	Al	56,17
	O	39,48
3Ni-3Mn@SGA	Ni	3,52
	Mn	3,33
	Al	48,26
	O	36,93
	C*	7,95
3Ni-5Mn@SGA	Ni	2,63
	Mn	5,44
	Al	49,72
	O	42,21
8Ni-8Mn@SGA	Ni	8,28
	Mn	8,87
	Al	45,62
	O	37,23

*Reaksiyon öncesi EDX analizi sırasında kullanılan karbon bant “carbon-tape” kaynaklı karbon.

EK-3. Bragg Yasası ile Belirlenen Kırınım Açısı ve Scherrer Denklemi ile Belirlenen Kristal Boyutu için Örnek Hesaplama

Reaksiyon öncesi indirgenmiş 8Ni@SGA katalizörü için örnek hesaplama;

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

Burada;

λ : 1,5406 Å (Dalga boyu, Cu K α)

n: 1,0 (Düzlem numarası)

d: 2,027 Å (Kristalin kafes aralığı)

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{1 \cdot 1,5406 \text{ Å}}{2 \cdot 2,027 \text{ Å}} \right) = 22,34^\circ$$

$$2\theta = 44,68^\circ$$

$$L = \frac{n\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (\text{Scherrer denklemi})$$

Burada;

λ : 1,5406 Å (Dalga boyu, Cu K α)

n: 0,89 (Birimsiz şekil faktörü)

θ : 22,34° (Kırınım açısı)

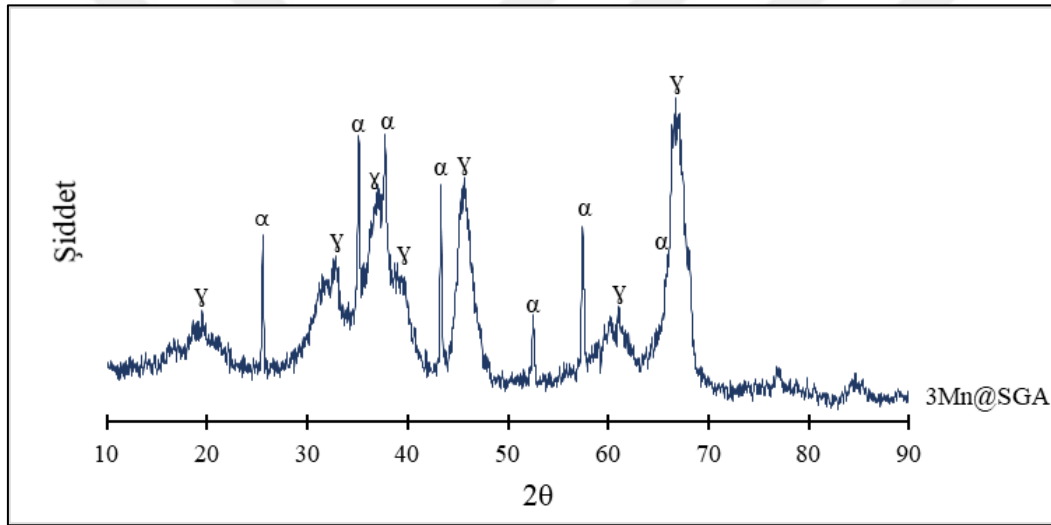
FWHM: 2,11° ("Full width at half maximum")

$$L = \frac{0,89 \cdot \left(\frac{1,5406 \text{ Å}}{10 \text{ nm}} \right)}{\left(2,11^\circ \cdot \frac{\pi}{180^\circ} \right) \cdot \cos \left(22,34^\circ \cdot \frac{\pi}{180^\circ} \right)}$$

L = 11,5 nm (Hesap makinası radyan moduna ayarlanmıştır.)

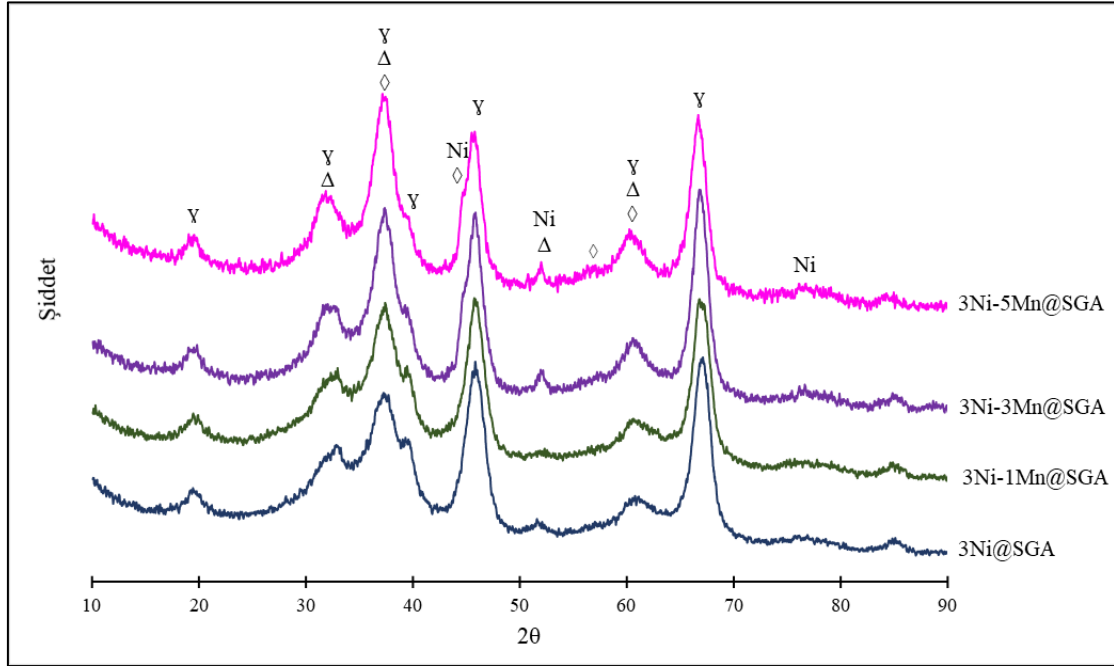
EK-4. (devam) Ni Esaslı Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi X-Işını Kırınım Deseni Analizi Sonuçları

α - Al_2O_3 (Dosya No.: 10-0173) kristal yapısına ait karakteristik pikler 2θ : $25,6^\circ$; $35,1^\circ$; $37,8^\circ$; $43,4^\circ$; $52,6^\circ$; $57,5^\circ$ ve $66,6^\circ$ 'de yer almaktadır. Literatürde, 1100°C 'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda [55], mekanokimyasal yollar gibi katalizör hazırlama yöntemleri ile [61] ve MgO [35] gibi az miktarda metal oksitlerin katalizör yapısına eklenmesiyle γ - Al_2O_3 kristal yapısının α - Al_2O_3 yapısına dönüştüğü belirtilmiştir. Bu çalışmada, sadece Mn metalinin yapıya ilavesi faz dönüşüm sıcaklığında bir azalmaya yol açmış ve γ - Al_2O_3 fazının bir kısmı α - Al_2O_3 fazına dönüşmüştür. 3Mn@SGA katalizörünün X-ışını kırınım deseni Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. 3Mn@SGA katalizörüne ait X-ışını kırınım deseni (γ : γ - Al_2O_3 ; α : α - Al_2O_3)

EK-4. (devam) Ni Esaslı Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi X-Işını Kırınım Deseni Analizi Sonuçları



Şekil 4.2. SGA destekli kütlece %3 Ni içerikli monometalik ve bimetalik katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri (γ : γ - Al_2O_3 ; Ni: metalik Ni; $\diamond$: NiMn_2O_4 ; Δ : Mn_2O_3)

Kütlece %3 Ni içerikli indirgenmiş monometalik ve bimetalik katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.2’de yer almaktadır. 8Ni-8Mn@SGA bimetalik katalizöründe olduğu gibi katalizör yapısındaki Mn metali ilavesi arttıkça kütlece %3 Ni içerikli bimetalik katalizörlerin kırınım desenleri $0,5-1^\circ$ sola kaymaktadır. Bimetalik katalizörlerin X-ışını kırınım deseni analizi sonuçları Bragg yasası kullanılarak literatür verileri ile karşılaştırılmıştır. NiMn_2O_4 yapısına ait olduğu düşünülen $56,9^\circ$ ’deki kırınım piki, kırınım desenlerinde açıkça görülmesine rağmen analizin gerçekleştirildiği XRD cihazının Cu K_α radyasyonu ile “d-space” değeri tespit edilememiştir.

EK-4. (devam) Ni Esaslı Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi X-Işını Kırınım Deseni Analizi Sonuçları

Çizelge 4.5. 3Ni-1Mn@SGA katalizörünün X-ışını kırınım deseni verileri

Numune			Literatür														
3Ni-1Mn@SGA (indirgenmiş)			γ -Al ₂ O ₃ Dosya No.: 29-0063			NiAl ₂ O ₄ Dosya No.: 01-078-0552			Ni Dosya No.: 04-0850			NiMn ₂ O ₄ Dosya No.: 01-074-0852			Mn ₂ O ₃ Dosya No.: 33-0900		
2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀
												18,28	4,85	20,1			
						19,08	4,648	26,1									
19,60	4,53	18,6	19,58	4,53	35												
															23,71	3,75	30
												30,06	2,97	33,5			
32,49	2,75	43,4	31,94	2,80	45	31,41	2,846	23,2							32,29	2,77	65
												35,41	2,53	100	35,60	2,52	100
37,26	2,41	79	37,60	2,39	65	37,01	2,427	100									
39,48	2,28	23,5	39,49	2,28	40										40,61	2,22	35
									44,51	2,034	100	43,04	2,1	20,7			
45,72	1,98	90,3	45,79	1,98	80	45,00	2,013	40,6									
															48,93	1,86	25
									51,82	1,762	42				53,21	1,72	75
												56,90	1,617	30,8			
60,43	1,53	22,1	60,46	1,53	10	59,64	1,549	26,8									
												62,49	1,485	33,7	62,26	1,49	15
															64,18	1,45	45
66,85	1,39	100	66,76	1,40	100	65,55	1,423	43,2									
									76,37	1,246	21						
84,74	1,14	4,5															

Çizelge 4.6. 3Ni-3Mn@SGA katalizörünün X-ışını kırınım deseni verileri

Numune			Literatür														
3Ni-3Mn@SGA (indirgenmiş)			γ -Al ₂ O ₃ Dosya No.: 29-0063			NiAl ₂ O ₄ Dosya No.: 01-078-0552			Ni Dosya No.: 04-0850			NiMn ₂ O ₄ Dosya No.: 01-074-0852			Mn ₂ O ₃ Dosya No.: 33-0900		
2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀
												18,28	4,85	20,1			
						19,08	4,648	26,1									
19,31	4,59	17,1	19,58	4,53	35												
															23,71	3,75	30
												30,06	2,97	33,5			
32,04	2,79	35,4	31,94	2,80	45	31,41	2,846	23,2							32,29	2,77	65
												35,41	2,53	100	35,60	2,52	100
37,26	2,41	73,2	37,60	2,39	65	37,01	2,427	100									
39,4	2,28	39,5	39,49	2,28	40										40,61	2,22	35
									44,51	2,034	100	43,04	2,1	20,7			
45,76	1,98	84,3	45,79	1,98	80	45,00	2,013	40,6									
															48,93	1,86	25
51,95	1,76	10,1							51,82	1,762	42				53,21	1,72	75
												56,90	1,617	30,8			
60,54	1,53	27,7	60,46	1,53	10	59,64	1,549	26,8									
												62,49	1,485	33,7	62,26	1,49	15
															64,18	1,45	45
66,77	1,39	100	66,76	1,40	100	65,55	1,423	43,2									
									76,37	1,246	21						

EK-4. (devam) Ni Esaslı Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi X-Işını Kırınım Deseni Analizi Sonuçları

Çizelge 4.7. 3Ni-5Mn@SGA katalizörünün X-ışını kırınım deseni verileri

Numune			Literatür														
3Ni-5Mn@SGA (indirgenmiş)			γ -Al ₂ O ₃ Dosya No.: 29-0063			NiAl ₂ O ₄ Dosya No.: 01-078-0552			Ni Dosya No.: 04-0850			NiMn ₂ O ₄ Dosya No.: 01-074-0852			Mn ₂ O ₃ Dosya No.: 33-0900		
2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀
												18,28	4,85	20,1			
						19,08	4,648	26,1									
19,56	4,53	13,9	19,58	4,53	35										23,71	3,75	30
												30,06	2,97	33,5			
31,61	2,83	39,9	31,94	2,80	45	31,41	2,846	23,2									
															32,29	2,77	65
												35,41	2,53	100	35,60	2,52	100
37,16	2,42	91,1	37,60	2,39	65	37,01	2,427	100									
39,33	2,29	38	39,49	2,28	40										40,61	2,22	35
									44,51	2,034	100	43,04	2,1	20,7			
45,67	1,99	85,8	45,79	1,98	80	45,00	2,013	40,6									
															48,93	1,86	25
52,01	1,76	10,8							51,82	1,762	42				53,21	1,72	75
												56,90	1,617	30,8			
60,24	1,54	32	60,46	1,53	10	59,64	1,549	26,8				62,49	1,485	33,7	62,26	1,49	15
															64,18	1,45	45
66,58	1,40	100	66,76	1,40	100	65,55	1,423	43,2									
									76,37	1,246	21						

Çizelge 4.8. 8Ni-8Mn@SGA katalizörünün X-ışını kırınım deseni verileri

Numune			Literatür														
8Ni-8Mn@SGA (indirgenmiş)			γ -Al ₂ O ₃ Dosya No.: 29-0063			NiAl ₂ O ₄ Dosya No.: 01-078-0552			Ni Dosya No.: 04-0850			NiMn ₂ O ₄ Dosya No.: 01-074-0852			Mn ₂ O ₃ Dosya No.: 33-0900		
2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀
												18,28	4,85	20,1			
						19,08	4,648	26,1									
19,57	4,53	22,7	19,58	4,53	35												
															23,71	3,75	30
												30,06	2,97	33,5			
31,43	2,84	37	31,94	2,80	45	31,41	2,846	23,2									
															32,29	2,77	65
												35,41	2,53	100	35,60	2,52	100
37,06	2,42	100	37,60	2,39	65	37,01	2,427	100									
			39,49	2,28	40										40,61	2,22	35
44,44	2,04	50,4							44,51	2,034	100	43,04	2,1	20,7			
45,48	1,99	51,3	45,79	1,98	80	45,00	2,013	40,6									
															48,93	1,86	25
51,89	1,76	19,3							51,82	1,762	42				53,21	1,72	75
												56,90	1,617	30,8			
60,05	1,54	31,9	60,46	1,53	10	59,64	1,549	26,8									
												62,49	1,485	33,7	62,26	1,49	15
65	1,40	5													64,18	1,45	45
66,16	1,41	76,5	66,76	1,40	100	65,55	1,423	43,2									
76,31	1,25	10,9							76,37	1,246	21						
84	1,15	5,9															

EK-5. Biyogazın Kuru Reformlanma Reaksiyonunda Test Edilmek Amacıyla Sentezlenen Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerin Yüzde CH₄-CO₂ Dönüşümü, Metana Göre CO-H₂ Seçiciliği ve Metana Göre Katalitik Aktivitedeki Yüzde Düşüş Değerleri için Örnek Hesaplama

Reaksiyon sonrası ürünlerin (CO ve H₂) ve reaktant gazların (CH₄ ve CO₂) gaz kromatografi cihazıyla kalibrasyonu daha önceki bir tez çalışmasında [81] yapılmış olup reaktant ve ürün gazlarına ait kalibrasyon eğrilerinin eğimleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Ürün ve reaktant gazların GC sisteminde elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğim değerleri

Ürün ve reaktant gazlar	Kalibrasyon eğrisi eğimi
CH ₄	$1,26 \cdot 10^{-6}$
CO ₂	$4,14 \cdot 10^{-6}$
H ₂	$3,31 \cdot 10^{-7}$
CO	$3,92 \cdot 10^{-6}$

Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmek amacıyla sentezlenen monometalik ve bimetalik katalizörlerin katalitik aktivitelerinin belirlenebilmesi için yüzde metan ve karbondioksit dönüşümleri ve metana göre hidrojen ve karbon monoksit seçicilik değerleri hesaplanmıştır. 8Ni@SGA katalizörü için 750°C sıcaklık ve atmosferik basınçta, 2 ppm H₂S varlığında gerçekleştirilen katalitik aktivite testinin 30. dakikasındaki alan değerleri kullanılarak yapılmış olan örnek hesaplama aşağıda yer almaktadır. GC sisteminde 0, 2 ve 50 ppm H₂S varlığında gerçekleştirilen tüm katalitik aktivite testlerinin yorumlanmasında verilen örnek hesaplamadaki formülasyonlar kullanılmıştır. 8Ni@SGA (2 ppm H₂S) katalizörü için 30. dakikada GC cihazından elde edilen ürün ve reaktant gazların alan değerleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. 8Ni@SGA katalizörü için 30. dakikada GC cihazıyla belirlenen ürün ve reaktant gazların alanları

Ürün ve reaktant gazlar	Alan değerleri
CH ₄	33533
CO ₂	7557
H ₂	641241
CO	69904

EK-5. (devam) Biyogazın Kuru Reformlanma Reaksiyonunda Test Edilmek Amacıyla Sentezlenen Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerin Yüzde CH₄-CO₂ Dönüşümü, Metana Göre CO-H₂ Seçiciliği ve Metana Göre Katalitik Aktivitedeki Yüzde Düşüş Değerleri için Örnek Hesaplama

Çizelge 5.2'deki alan değerleri, ürün ve reaktant gazlara ait kalibrasyon eğrilerinin eğim değerleriyle çarpılarak reaktör çıkışındaki gazların hacimce yüzdeleri hesaplanmıştır.

A gazının hacimce yüzdesi = (A gazının alanı x A gazı için oluşturulan kalibrasyon eğrisinin eğimi) olmak üzere yapılan hesaplamalar sonucunda diğer gazlar için elde edilen ürün içerisindeki hacimce yüzdeler Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. 8Ni@SGA katalizörü için 30. dakikada reaktör çıkışındaki gazların hacimce yüzdeleri

Ürün ve reaktant gazlar	Reaktör çıkışındaki gazların hacimce yüzdeleri
CH ₄	0,042
CO ₂	0,029
H ₂	0,209
CO	0,268

β_A = (Üründeki A gazının yüzdesi / A gazının alanı) ve $\beta'_A = \beta_A / \beta_{CO_2}$ olmak üzere CH₄, CO₂, H₂ ve CO için β ve β' faktörleri Çizelge 5.4'te verilmiştir. Ayrıca, GC cihazı çıkışındaki A gazının molar akış hızı = $F_A = \beta'_A \times A$ gazının alanı olmak üzere GC çıkışındaki gazların molar akış hızları da Çizelge 5.4'te yer almaktadır.

Çizelge 5.4. 8Ni@SGA katalizörü için 30. dakikada reaktör çıkışındaki gazların β ve β' faktörleri ve molar akış hızları

Ürün ve reaktant gazlar	β faktör	β' faktör	Molar akış hızı (F)
CH ₄	$1,25 \times 10^{-6}$	0,3	10921,5
CO ₂	$3,85 \times 10^{-6}$	1,0	7557,4
H ₂	$3,26 \times 10^{-7}$	0,1	54316,4
CO	$3,84 \times 10^{-6}$	1,0	69685,6

EK-5. (devam) Biyogazın Kuru Reformlanma Reaksiyonunda Test Edilmek Amacıyla Sentezlenen Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerin Yüzde CH₄-CO₂ Dönüşümü, Metana Göre CO-H₂ Seçiciliği ve Metana Göre Katalitik Aktivitedeki Yüzde Düşüş Değerleri için Örnek Hesaplama

Metan ve karbondioksit gazlarının reaktör girişindeki molar akış hızlarının bulunabilmesi amacıyla karbon madde denkliği kurulmuştur. Reaksiyon esnasında GC cihazıyla reaktör çıkışındaki gazların analizinin gerçekleştirildiği anda karbon miktarının çok düşük olduğu varsayımı yapılarak oluşturulan karbon madde denkliği aşağıda verilmiştir.

$$\text{Karbon denkliği: } F^o_{CH_4} + F^o_{CO_2} = F_{CO_2} + F_{CH_4} + F_{CO} + F_{Karbon}$$

$$F^o_{CH_4} = F^o_{CO_2}$$

$$F_{Karbon} \approx 0$$

$$2F^o_{CH_4} = F_{CH_4} + F_{CO_2} + F_{CO}$$

$$2F^o_{CH_4} = 10921,5 + 7557,4 + 69685,6$$

$$F^o_{CH_4} = F^o_{CO_2} = 44132,3$$

Buna göre;

$$\text{Yüzde CH}_4 \text{ dönüşümü: } X_{CH_4} = \frac{CH_{4giren} - CH_{4çıkan}}{CH_{4giren}} * 100 = \frac{44132,3 - 10921,5}{44132,3} * 100 = \%75,3$$

$$\text{Yüzde CO}_2 \text{ dönüşümü: } X_{CO_2} = \frac{CO_{2giren} - CO_{2çıkan}}{CO_{2giren}} * 100 = \frac{44132,3 - 7557,4}{44132,3} * 100 = \%82,9$$

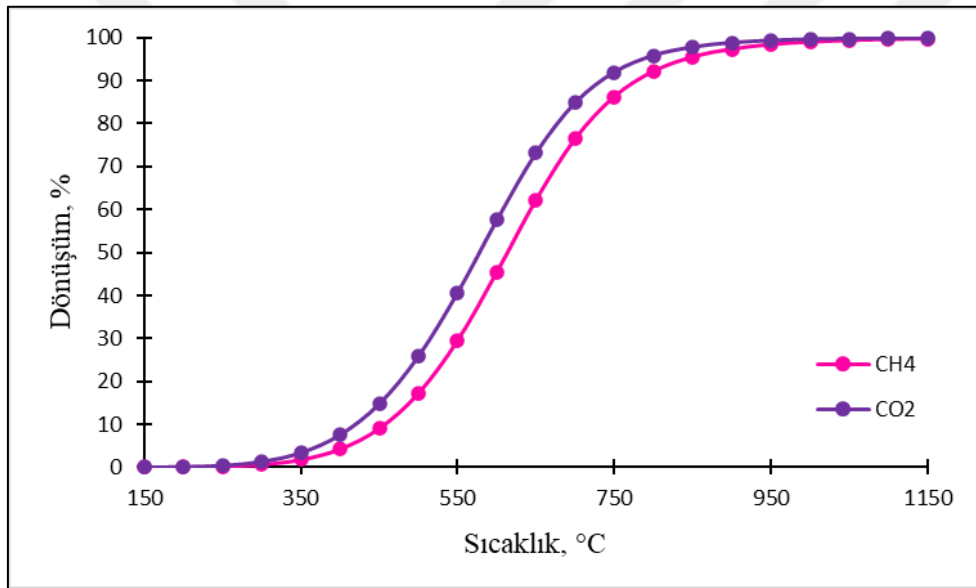
$$\text{Katalitik aktivitedeki yüzde düşüş: } \frac{X_{CH_4t=30} - X_{CH_4t}}{X_{CH_4t=30}} * 100 = \frac{75,3 - 75,3}{75,3} * 100 = \%0$$

$$\text{H}_2 \text{ Seçiciliği (CH}_4 \text{ 'a göre): } S_{H_2(CH_4)} = \frac{H_2}{(CH_{4giren} - CH_{4çıkan})} = \frac{54316,4}{(44132,3 - 10921,5)} = 1,636$$

$$\text{CO Seçiciliği (CH}_4 \text{ 'a göre): } S_{CO(CH_4)} = \frac{CO}{(CH_{4giren} - CH_{4çıkan})} = \frac{69685,6}{(44132,3 - 10921,5)} = 2,101$$

EK-6. Biyogazın Kuru Reformlanma Reaksiyonu için Termodinamik Denge Dönüşümü Hesaplamaları

Tez çalışması kapsamında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu için belirlenen termodinamik denge dönüşümü hesaplamaları "Gaseq Chemical Equilibrium" programı kullanılarak yapılmıştır. Atmosferik basınç ve reaktör girişindeki reaktant gazların hacimsel akış hızlarının oranının $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/1/1$ olduğu durum için termodinamik denge dönüşümleri Şekil 6.1'de verilmiştir. Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunu paralelinde gerçekleşen yan reaksiyonlar sebebiyle CH_4 ve CO_2 dönüşümleri birbirinden farklıdır. 750°C ve atmosferik basınçta CH_4 ve CO_2 dönüşümleri sırasıyla %86,3 ve %92 olarak belirlenmiştir.



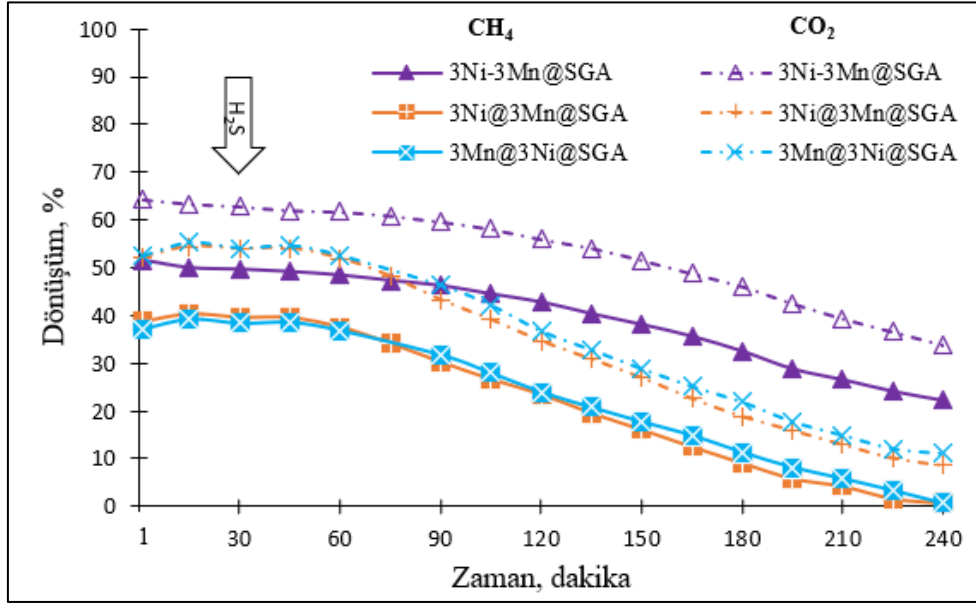
Şekil 6.1. Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu için termodinamik denge eğrisi ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$)

EK-7. Sıralı Emdirme Yöntemi ile Katalizörlerin Hazırlanması ve 2 ppm H₂S Varlığında Gerçekleştirilen Katalitik Aktivite Testleri

Çalışma kapsamında katalitik aktivite testleri gerçekleştirilen monometalik ve bimetalik katalizörler, esas olarak metal tuzu çözeltilerinin aynı anda destek çözeltisine ilavesini içeren birlikte emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Emdirme sırasının etkisinin incelenmesi amacıyla kütlece %3 Ni ve kütlece %3 Mn metalini katalizörler sıralı emdirme yöntemiyle hazırlanmış ve 2 ppm H₂S varlığında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. Sıralı emdirme yönteminde, emdirme yapılacak olan ilk metal tuzu deiyonize suda çözüldükten sonra destek malzemesi çözeltisine eklenir. Bu işlemi sırasıyla kuru hava akışında 800°C’de gerçekleştirilen kalsinasyon ve 750°C’de hidrojen gazı akışında gerçekleştirilen indirgeme işlemi takip eder. İndirgenen metal içerikli katalizör yeterli miktarda deiyonize suda çözülür ve ikinci metal tuzu çözeltisi damla damla katalizör çözeltisi üzerine eklenir. Bu işlemi aynı şartlarda kalsinasyon ve indirgeme işlemleri takip eder. Sıralı emdirme yöntemiyle sentezlenmiş Ni-Mn bimetalik katalizörlerin 2 ppm H₂S varlığındaki katalitik aktivite test sonuçları Şekil 7.1’de verilmiştir.

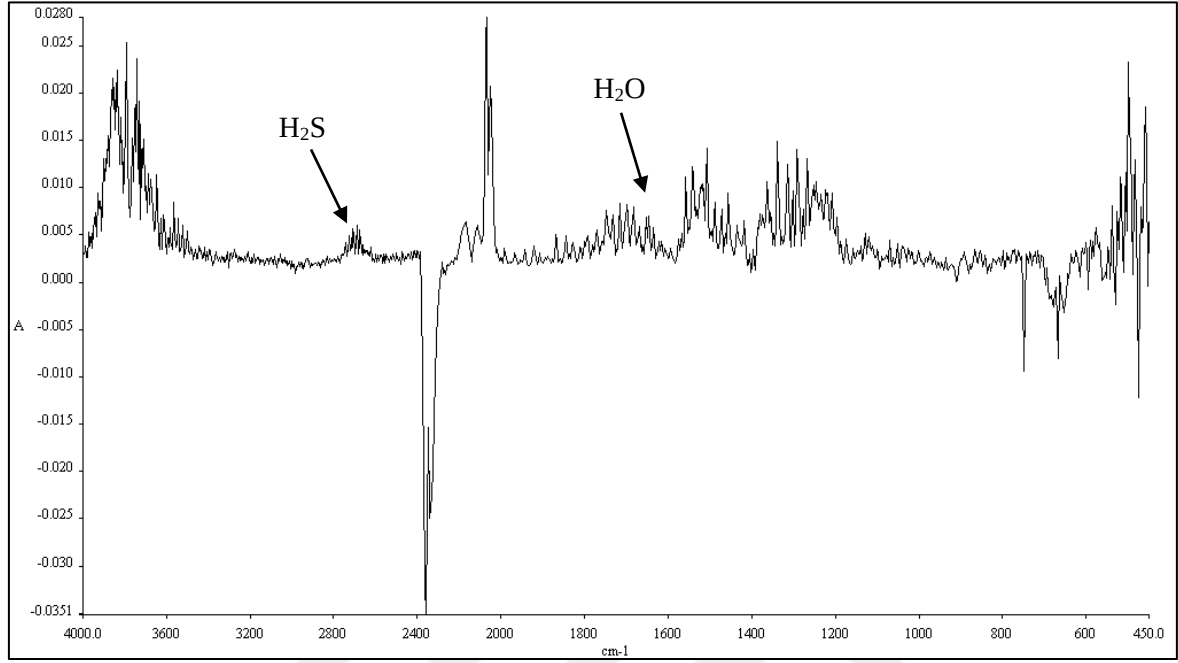
Birlikte emdirme yöntemiyle hazırlanmış olan 3Ni-3Mn@SGA katalizörü, sıralı emdirme yöntemiyle hazırlanmış bimetalik katalizörlere göre daha yüksek aktivite ve kararlılık göstermiştir. Sıralı emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörler reaksiyon ortamına 2 ppm H₂S gazı enjekte edilmeye başlandıktan hemen sonra aktivitelerini kaybetmeye başlamış ve 240 dakika sonunda tamamen deaktive olmuşlardır. Sıralı emdirme yöntemiyle hazırlanmış olan 3Ni@3Mn@SGA ve 3Mn@3Ni@SGA katalizörlerinin aktivitelerini ve kararlılıklarını 3Ni-3Mn@SGA katalizörüne göre daha çabuk kaybetmelerinin sebebinin, önce yüklenen Mn veya Ni metalinin destek malzemesinin gözenek girişlerini kapatması ve yapıya sonradan ilave edilen diğer metalin gözenek malzemesi üzerinde aglomere olması veya sonradan katalizör yapısına ilave edilen Mn metalinin Ni aktif sitelerinin üzerini örtmesi olduğu düşünülmektedir.

EK-7. (devam) Sıralı Emdirme Yöntemi ile Katalizörlerin Hazırlanması ve 2 ppm H₂S Varlığında Gerçekleştirilen Katalitik Aktivite Testleri

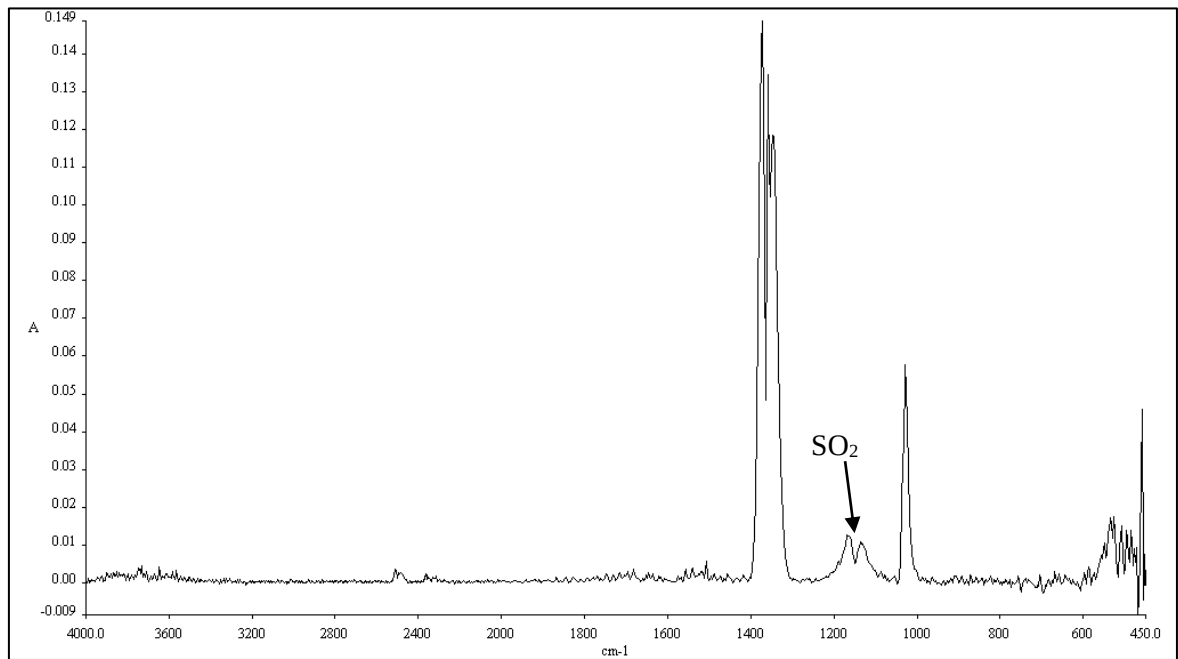


Şekil 7.1. Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda 3Ni-3Mn@SGA, 3Ni@3Mn@SGA ve 3Mn@3Ni@SGA katalizörleri ile elde edilen CH₄ ve CO₂ dönüşümlerinin zamana göre değişimi (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(2 ppm H₂S+Ar)=1/1/1)

EK-8. FTIR Analizlerinde Gözlenen H_2S , SO_2 , COS , CO_2 , CH_4 ve H_2O Bileşiklerine Ait Örnek IR Absorpsiyon Pikleri

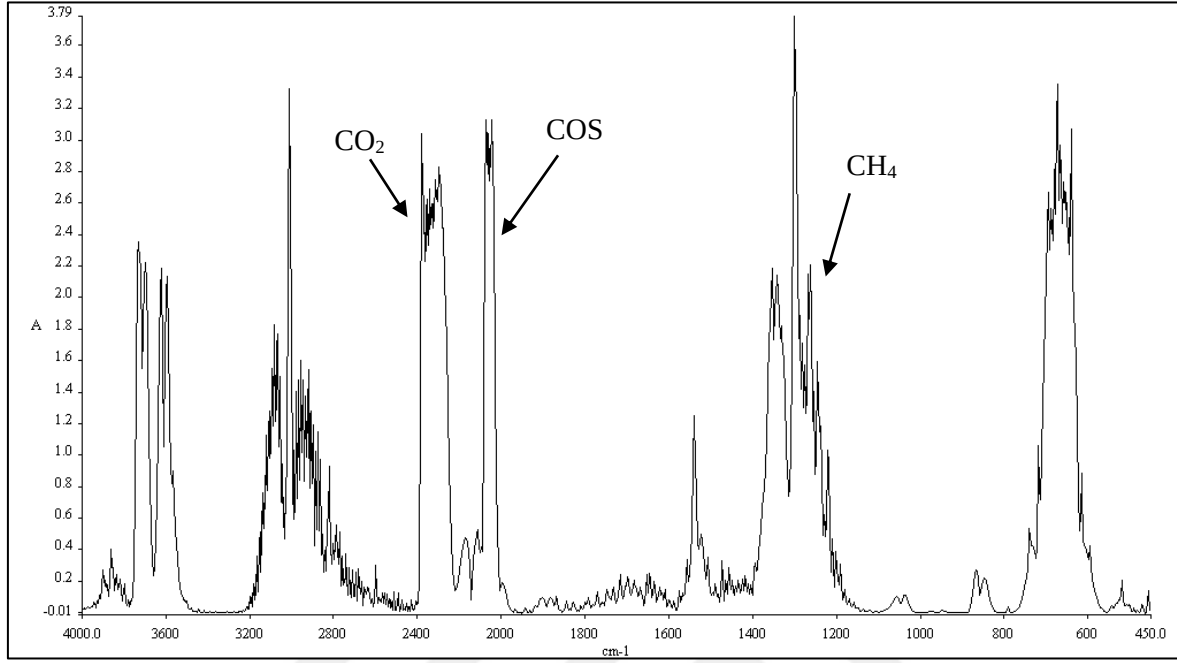


Şekil 8.1. H_2S ve H_2O bileşiklerine ait örnek IR absorpsiyon pikleri



Şekil 8.2. SO_2 bileşiğine ait örnek IR absorpsiyon piki

EK-8. (devam) FTIR Analizlerinde Gözlenen H_2S , SO_2 , COS , CO_2 , CH_4 ve H_2O Bileşiklerine Ait Örnek IR Absorpsiyon Pikleri



Şekil 8.3. COS , CO_2 ve CH_4 bileşiklerine ait örnek IR absorpsiyon pikleri

EK-10. Ni Esaslı Katalizörlerin 50 ppm H₂S Varlığındaki Reaksiyon Sonrası X-Işını Kırınım Deseni Analizi Sonuçları

8Ni@SGA ve 8Ni-8@SGA katalizörlerinin reaksiyon sonrası X-ışını kırınım deseni analizi için yapıda görülen ana kristal fazlar (γ -Al₂O₃, metalik nikel ve karbon) dikkate alınmıştır.

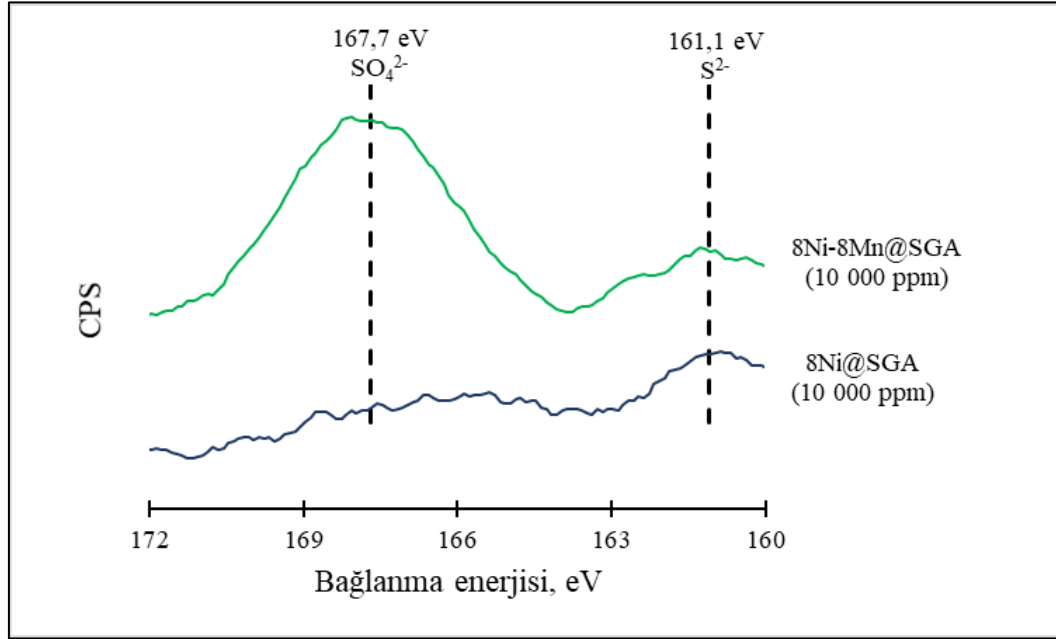
Çizelge 10.1. 8Ni@SGA katalizörünün X-ışını kırınım deseni verileri

Numune			Literatür								
8Ni@SGA (kullanılmış / 50 ppm)			γ -Al ₂ O ₃ Dosya No.: 29-0063			Ni Dosya No.: 04-0850			C Dosya No.: 23-0064		
2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀
20,2	4,4	16,4	19,58	4,53	35						
26,1	3,41	12,9							26,51	3,36	100
32,8	2,73	17,2	31,94	2,80	45						
37,1	2,42	43,1	37,60	2,39	65						
39,1	2,3	20,7	39,49	2,28	40						
44,39	2,04	61,2				44,51	2,034	100	44,60	2,03	50
45,69	1,98	68,1	45,79	1,98	80						
51,66	1,77	39,7				51,82	1,762	42			
									54,65	1,678	80
60,3	1,54	17,2	60,46	1,53	10						
66,68	1,4	100	66,76	1,40	100						
76,12	1,25	13,8				76,37	1,246	21	77,40	1,232	30

Çizelge 10.2. 8Ni-8Mn@SGA katalizörünün X-ışını kırınım deseni verileri

Numune			Literatür								
8Ni-8Mn@SGA (kullanılmış / 50 ppm)			γ -Al ₂ O ₃ Dosya No.: 29-0063			Ni Dosya No.: 04-0850			C Dosya No.: 23-0064		
2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀	2 θ	d (Å)	I/I ₀
19	4,66	21,1	19,58	4,53	35						
									26,51	3,36	100
31,38	2,848	35,2	31,94	2,80	45						
36,97	2,429	100	37,60	2,39	65						
			39,49	2,28	40						
44,32	2,042	40,85				44,51	2,034	100	44,60	2,03	50
45,43	1,995	61,97	45,79	1,98	80						
51,8	1,763	15,49				51,82	1,762	42			
									54,65	1,678	80
59,93	1,542	28,17	60,46	1,53	10						
66,03	1,4138	97,18	66,76	1,40	100						
76,22	1,2481	16,9				76,37	1,246	21	77,40	1,232	30

EK-11. FTIR sisteminde 10 000 ppm H₂S Varlığında Test Edilen Katalizörlerin XPS Spektrumları (S 2p Bölgesi)



Şekil 11.1. Kullanılmış monometalik ve bimetalik katalizörlerin XPS spektrumları (S 2p bölgesi) (Reaksiyon testi şartları: 750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(10 000 ppm H₂S+He)=1/1/1)



GAZİ GELECEKTİR..