



**GÜÇLENDİRİCİ KATKILI NİKEL KATALİZÖRLERİN BİYOGAZIN
KURU REFORMLANMA REAKSİYONUNDA KÜKÜRT DİRENCİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Musab Esmail Khalil DOUTOUM

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2024

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.

Musab Esmail Khalil DOUTOUM

30/05/2024

GÜÇLENDİRİCİ KATKILI NİKEL KATALİZÖRLERİN BİYOGAZIN KURU REFORMLANMA REAKSİYONUNDA KÜKÜRT DİRENCİNİN ARAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Musab Esmail Khalil DOUTOUM

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2024

ÖZET

Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu, biyokütleden elde edilen biyogazı bir besleme kaynağı olarak kullanan önemli bir reaksiyondur. İklim değişikliğinin olumsuz etkilerini hafifletmek için iki önemli sera gazı olan CH_4 ve CO_2 'yi besleme kaynağı olarak kullanılması ve yenilenebilir enerji taşıyıcısı olarak hidrojen üretilmesi bu reaksiyonun en önemli avantajlarıdır. Bu çalışma kapsamında ticari alümina destekli Ni katalizörleri ve farklı yükseltgeyici ilaveli Ni-M (M: K, Mg, Ba, Y, Ce, La) katalizörlerinin ıslak emdirme yöntemi ile sentezleri yapılarak bu katalizörlerin biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda H_2S varlığında katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında mezogözenekli alümina malzemesi sol-jel yöntemiyle de sentezlenmiştir. Nikel esaslı ticari alümina (CAL) veya mezogözenekli γ -alümina (SGA) destekli monometalik ve bimetalik katalizörlerin fiziksel, kimyasal ve yapısal özelliklerini belirlemek ve katalizörlerin katalitik aktiviteleri ile bu özellikler arasındaki ilişkiyi açıklamak için XRD, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, DRIFTS, TGA ve SEM-EDX karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, alümina destek malzemesi ile monometalik ve bimetalik katalizörlerin (8Ni@CAL, 8Ni-3La@CAL, 8Ni@SGA ve 8Ni-3La@SGA) mezogözenekli yapıya sahip oldukları göstermiştir. DRIFTS analizi, yükseltgeyici “promoter” ilavesinin 8Ni@CAL katalizörün asiditesini $\text{K} > \text{Mg} > \text{Y} > \text{Ce} > \text{Ba} > \text{La}$ etki sırası ile düşürdüğünü göstermiştir. XRD analizi, lantan eklenmesiyle birlikte 8Ni@CAL katalizörünün yüzeyindeki nikelin kristal boyutunun arttığını göstermiştir. Sentezlenen katalizörlerin katalitik performanslarını, aktivite, stabilite ve kok birikimi ile kükürt zehirlenmesine karşı olan direnci açısından değerlendirmek amacıyla 750°C ve 1 atm'de sabit yataklı reaktörde ve 50 ppm H_2S varlığında katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. 8Ni-3La@CAL katalizörü, 8Ni@CAL katalizörüne göre yüksek aktivite ve kükürt zehirlenmesine karşı yüksek direnç göstermiştir. 8Ni@CAL katalizörü 75 dakika süresince tamamen deaktivasyona uğrarken 8Ni-3La@CAL katalizörü 120 dakika sonunda deaktive olmuştur. 8Ni@SGA katalizörüne La eklenmesi, aktivitedeki azalmaya rağmen (8Ni@SGA için %77 ve 8Ni-3La@SGA için %62) kok birikimi kütlege %9'dan kütlege %1,2'e düşmüştür.

Bilim Kodu : 91209

Anahtar Kelimeler : Biyogaz, hidrojen, nikel, alümina, güçlendirici bileşen, kükürt direnci

Sayfa Adedi : 73

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin ARBAĞ

INVESTIGATION OF SULFUR RESISTANCE OF PROMOTER DOPED NICKEL CATALYSTS IN DRY REFORMING REACTION OF BIOGAS

(M. Sc. Thesis)

Musab Esmail Khalil DOUTOUM

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2024

ABSTRACT

The dry reforming reaction of biogas is a crucial process that utilizes biogas obtained from biomass as a feedstock. The primary advantages of this reaction include using CH₄ and CO₂, the two major greenhouse gases, as feedstock to mitigate the adverse effects of climate change, and producing hydrogen as a renewable energy carrier. In this study, commercial alumina-supported Ni catalysts and Ni-M (M: K, Mg, Ba, Y, Ce, La) catalysts doped with different promoters were synthesized using the wet impregnation method, and catalytic activity tests were conducted under the presence of H₂S. Additionally, mesoporous alumina support material was synthesized using the sol-gel method. To determine the physical, chemical, and structural properties of monometallic and bimetallic nickel-based catalysts supported on commercial alumina (CAL) or mesoporous γ -alumina (SGA) and to explain the relationship between the catalytic activities and these properties, XRD, N₂ adsorption-desorption, DRIFTS, TGA, and SEM-EDX characterization studies were conducted. N₂ adsorption-desorption analysis showed that the alumina support material and the monometallic and bimetallic catalysts (8Ni@CAL, 8Ni-3La@CAL, 8Ni@SGA, and 8Ni-3La@SGA) had a mesoporous structure. DRIFTS analysis showed that the addition of the promoter reduced the acidity of the 8Ni@CAL catalyst in the order of K>Mg>Y>Ce>Ba>La. XRD analysis has shown that the addition of Lanthanum increases the crystal size of nickel on the surface of the 8Ni@CAL catalyst. Catalytic performance evaluations of the synthesized catalysts in terms of activity, stability, and resistance to sulfur poisoning and coke accumulation were carried out at 750°C and 1 atm in a fixed-bed reactor under the presence of 50 ppm H₂S. The 8Ni-3La@CAL catalyst exhibited higher activity and resistance to sulfur poisoning compared to the 8Ni@CAL catalyst. While the 8Ni@CAL catalyst was completely deactivated after 75 minutes, the 8Ni-3La@CAL catalyst was deactivated after 120 minutes. The addition of La to the 8Ni@SGA catalyst resulted in a reduction in coke accumulation from 9% to 1.2%, despite a decrease in activity (77% for 8Ni@SGA and 62% for 8Ni-3La@SGA).

Science Code : 91209

Key Words : Biogas, hydrogen, nickel, alumina, promoters, sulphur resistance

Page Number : 73

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin ARBAÇ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenim sürecimde engin bilgi birikimini benimle paylaşan, tez çalışmam boyunca deneyimleriyle bana yol gösteren, her konuda sabırla rehberlik eden, anlayışlı yaklaşımıyla beni destekleyen, birlikte çalışmaktan onur ve mutluluk duyduğum danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin ARBAĞ’a en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tez laboratuvar çalışmalarında beni destekleyen ve yardımları esirgemeyen Arş. Gör. Mert Yekta DOĞAN, Arş. Gör. Hale AKANSU ve Arş. Gör. Pınar DEĞİRMENCİOĞLU hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Her konuda maddi veya manevi olarak beni destekleyen uzaktaki sevgili annem Amira SULIMAN DOUTOUM, babam Esmail Khalil DOUTOUM, abim Suhib DOUTOUM ve kız kardeşim Omnia DOUTOUM’e sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmaları boyunca anlayışıyla destekleyen ve hoş görüşünü her zaman hissettiren tüm kinetik laboratuvarındaki çalışan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimi için bana sağladıkları burs imkânı dolayısıyla Yurtdışı Türkler ve Akraba Topluluklar Başkanlığı’na (YTB) teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmaya sağladığı finansal destekten dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne (Proje no: FYL-2022-8232) teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya sağladığı finansal destekten dolayı 123M695 nolu TÜBİTAK-1002-B projesine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	7
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	25
3.1. Alümina Destek Malzemesinin Sentezi.....	25
3.2. CAL ve SGA Destekli Monometalik ve Bimetalik Nikel Esaslı Katalizörlerin Sentezi.....	27
3.3. Karakterizasyon Çalışmaları.....	31
3.3.1. N ₂ Adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri.....	31
3.3.2. X-ışını kırınımı deseni (XRD).....	32
3.3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizleri.....	33
3.3.4. Taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM/EDX) analizleri.....	33
3.3.5. Termogravimetrik analiz (TGA).....	34
3.4. Katalitik Aktivite Testleri.....	35
3.4.1. Sabit yataklı reaktörde katalitik aktivite testleri.....	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39

Sayfa

4.1. Alümina Destek Malzemesi ile Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi Karakterizasyon Çalışmaları.....	39
4.2. Katalitik Aktivite Test Sonuçları.....	46
4.3. Reaksiyon Sonrası Karakterizasyon Çalışmaları.....	53
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR.....	61
EKLER.....	67
EK-1. Hazırlanan monometalik ve bimetalik katalizörlerden bazılarının reaksiyon öncesi EDX analizi sonuçları.....	68
EK-1. (devam) Hazırlanan monometalik ve bimetalik katalizörlerden bazılarının reaksiyon öncesi EDX analizi sonuçları.....	69
EK-1. (devam) Hazırlanan monometalik ve bimetalik katalizörlerden bazılarının reaksiyon öncesi EDX analizi sonuçları.....	70
EK-1. (devam) Hazırlanan monometalik ve bimetalik katalizörlerden bazılarının reaksiyon öncesi EDX analizi sonuçları.....	71
EK-2. %3, %5, %8 ve %16 lantan içeren katalizörlerinin CH ₄ dönüşümü (750 °C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(H ₂ S+Ar)=1/1/1).....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	73

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Sol-jel yöntemi ile alümina sentez işleminin şematik gösterimi.....	27
Şekil 3.2. Monometalik ve bimetalik katalizörlerin sentez işleminin şematik gösterimi.	29
Şekil 3.3. Katalizörlerin adlandırılması.....	30
Şekil 3.4. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney düzeneği.	35
Şekil 4.1. Sentezlenen alümina destek malzemesi ile monometalik v bimetalik katalizörlerin (8Ni@CAL, 8Ni-3La@CAL, 8Ni@SGA ve 8Ni-3La@SGA) N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	41
Şekil 4.2. Sentezlenen alümina destek malzemesi ile monometalik ve bimetalik katalizörlerin (8Ni@CAL, 8Ni-3La@CAL, 8Ni@SGA ve 8Ni-3La@SGA) BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımları.....	42
Şekil 4.3. Ticari alümina destekli monometalik ve bimetalik Ni katalizörlerin DRIFTS pikleri.....	43
Şekil 4.4. Ticari alümina destekli Ni ve Ni-La katalizörlerinin, ve SGA destekli Ni ve Ni-La katalizörlerinin DRIFTS pikleri.....	43
Şekil 4.5. Ticari alümina destekli monometalik ve bimetalik Ni katalizörlerin reaksiyon öncesi XRD desenleri (γ : γ -Al ₂ O ₃ ; Ni: metalik Ni).....	45
Şekil 4.6. Ticari alümina destekli Ni ve Ni-La katalizörlerinin ve SGA destekli Ni ve Ni-La katalizörlerinin katalizörlerin reaksiyon sonrası XRD desenleri (γ : γ -Al ₂ O ₃ ; Ni: metalik Ni).....	46
Şekil 4.7. Monometalik 8Ni@CAL katalizörünün ve bimetalik 8Ni-3X@CAL katalizörlerinin, 50 ppm H ₂ S varlığında CH ₄ dönüşümü (750 °C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(H ₂ S+Ar)=1/1/1).....	48
Şekil 4.8. Monometalik 8Ni@CAL katalizörünün ve bimetalik 8Ni-3X@CAL katalizörlerinin, 50 ppm H ₂ S varlığında CO ₂ dönüşümü (750 °C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(H ₂ S+Ar)=1/1/1).....	49
Şekil 4.9. 50 ppm H ₂ S varlığında monometalik 8Ni@CAL ve 8Ni@SGA, ve bimetalik 8Ni-3La@CAL ve 8Ni-3La@SGA katalizörlerinin CH ₄ dönüşümü (750 °C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(H ₂ S+Ar)=1/1/1).....	50
Şekil 4.10. 50 ppm H ₂ S varlığında monometalik 8Ni@CAL ve 8Ni@SGA, ve bimetalik 8Ni-3La@CAL ve 8Ni-3La@SGA katalizörlerinin CO ₂ dönüşümü (750 °C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(H ₂ S+Ar)=1/1/1).....	51

Şekil	Sayfa
Şekil 4.11. 50 ppm H ₂ S varlığında monometalik 8Ni@CAL ve 8Ni@SGA, ve bimetalik 8Ni-3La@CAL ve 8Ni-3La@SGA katalizörlerinin H ₂ verimi (750 °C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(H ₂ S+Ar)=1/1/1).....	52
Şekil 4.12. 50 ppm H ₂ S varlığında monometalik 8Ni@CAL ve 8Ni@SGA, ve bimetalik 8Ni-3La@CAL ve 8Ni-3La@SGA katalizörlerinin CO verimi (750 °C; 1 atm; 0.1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(H ₂ S+Ar)=1/1/1).....	52
Şekil 4.13. 50 ppm H ₂ S varlığında monometalik 8Ni@CAL ve 8Ni@SGA, ve bimetalik 8Ni-3La@CAL ve 8Ni-3La@SGA katalizörlerinin katalitik aktivitesindeki azalam (750 °C; 1 atm; 0.1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(H ₂ S+Ar)=1/1/1).....	53
Şekil 4.14. 50 ppm H ₂ S varlığında Kullanılmış monometalik 8Ni@CAL ve 8Ni@SGA, ve bimetalik 8Ni-3La@CAL ve 8Ni-3La@SGA katalizörlerinin TGA eğrileri.....	55

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kok birikimini azaltmak ve kükürt zehirlenmesine karşı katalizör direncini artırmaya yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar.....	17
Çizelge 3.1. Islak emdirme yöntemiyle sentezlenen monometalik ve bimetalik katalizörler.....	31
Çizelge 3.2. Sentezlenen destek malzemesi ve katalizörler için gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları.....	34
Çizelge 4.1. Sentezlenen destek malzemesi ve kullanılmamış katalizörlerin özellikleri.	39
Çizelge 4.2. Kullanılmış katalizörlerin 400-900 °C sıcaklık aralığındaki kütle kaybı...	55

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4. 1. 8Ni@CAL katalizörünün a) reaksiyon öncesi b) reaksiyon sonrası, 8Ni-3La@CAL katalizörünün c) reaksiyon öncesi, d) reaksiyon sonrası SEM görüntüleri.....	56
Resim 4. 2. 8Ni@SGA katalizörünün a) reaksiyon öncesi b) reaksiyon sonrası, 8Ni-3La@SGA katalizörünün c) reaksiyon öncesi, d) reaksiyon sonrası SEM görüntüleri.....	57



SİMGELER VE KISALTMALAR

Tez kapsamında kullanılmış simgeler ve kısaltmaların açıklamalar aşağıdaki gibi verilmiştir.

Simgeler	Açıklamalar
d	Kristalin kafes aralığı, “d-space”, Å
a	İki gözenek merkezi arasındaki uzaklık
FWHM	En yüksek pik uzunluğunun yarısının genişliği, radyan
L	Kristal partikül boyutu, nm
n	Kristal şekil faktörü
ΔH°_{298}	Reaksiyon entalpisi, kJ.mol ⁻¹
Θ	Kırınım açısı
λ	X-ışını dalga boyu, Å
X_{CH_4}	Yüzde metan dönüşümü
X_{CO_2}	Yüzde karbondioksit dönüşümü
V_{H_2}	Hidrojen verimi
V_{CO}	Karbon monoksit verimi

Kısaltmalar	Açıklamalar
BET	“Branauer-Emmett-Teller”
BJH	“Barret-Joyner-Halenda”
CAL	Ticari alümina
DRIFTS	Dağınık yansıma Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
GC	Gaz kromatografi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
SGA	Sol-gel alümina
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-ışını kırınım

1. GİRİŞ

Nüfus artışı, kentleşme ve ekonomik büyüme gibi faktörler nedeniyle küresel enerji talebindeki artışın devam etmesi beklenmektedir [1]. Bu faktörler sadece enerji talebini artırmakla kalmaz, aynı zamanda enerjinin uygun fiyatla ve sürdürülebilir bir şekilde sağlanmasının önemini vurgulamaktadır. Alternatif enerji kaynaklarının yaygınlaşmasına rağmen, enerji üretimi özellikle birçok gelişmekte olan ülkede petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlara ağırlıkla bağımlıdır [2]. Fosil yakıtlar, yenilenebilir olmayan enerji kaynakları olup, küresel ısınma dahil olmak üzere iklim değişikliği ile ilişkilidir. Enerji güvenliği, fiyat istikrarı, halk ve hükümetlerin artan farkındalığı gibi faktörler, fosil yakıtlara daha az bağımlı, daha temiz bir enerjiye geçişin önünü açmaktadır [3].

Daha sürdürülebilir ve temiz bir enerji sistemine geçiş, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımından geçer; bunlar arasında güneş, rüzgâr, su ve biyoyakıtlar bulunmaktadır [4]. Bu kaynaklar arasında, biyogaz, organik açıdan zengin bileşiklerin veya biyokütlenin anaerobik çürütme adı verilen bir süreçle dönüştürülmesinden elde edilen temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak öne çıkmaktadır. Biyokütlenin dönüştürülmesinin önemi, insanlar tarafından üretilen organik atık miktarının artışıyla başa çıkma ihtiyacından kaynaklanmakta olup, bunun yanında küresel sera gazı emisyonlarını azaltma zorunluluğu da bulunmaktadır [5].

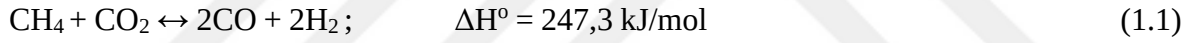
Reformlanma reaksiyonları aracılığıyla hidrojen ve/veya sentez gazı (hidrojen ve karbon monoksit karışımı) üretmek için biyogazın besleme kaynağı olarak kullanılması, biyogazın son derece kritik bir uygulama alanıdır. Üç temel biyogaz reformlanma teknolojisi bulunmaktadır: buharlı reformlanma, kuru reformlanma ve kısmi oksidatif reformlanma, sırasıyla besleme akımındaki H_2O , CO_2 ve O_2 'in varlığına bağlı olarak isimleri değişmektedir [6]. Bazı durumlarda optimum performans elde etmek için H_2O , CO_2 ve O_2 'nin ikisi veya üçü kullanılır ve bunlara sırasıyla ikili (H_2O , CO_2) veya üçlü (H_2O , CO_2 ve O_2) reformlanma adı verilmektedir [7].

Dünya genelinde üretilen hidrojenin yaklaşık %80'i buharlı reformlanma reaksiyonu ile elde edilmektedir [8]. Ancak, kuru reformlanma, biyogazın içinde olan CH_4 ve CO_2 gazlarının önceden ayrılmasına gerek olmaksızın tüm biyogaz akımını reforme etme avantajını

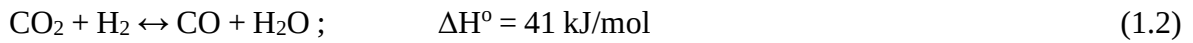
sunmaktadır. Böylelikle temel sera gazları olan CH₄ ve CO₂'in besleme kaynağı olarak kullanılarak iklim değişikliğiyle ilgili olumsuz etkileri azaltılmaktadır. Ayrıca, reaksiyondan elde edilen hidrojen ve karbon monoksit oranı H₂/CO neredeyse 1'e eşit olmaktadır. Bu oran, Fischer-Tropsch sentezi aracılığıyla değerli kimyasalların üretilmesi için avantajlıdır [9].

Biyogazın kuru reformlanması potansiyeli oldukça büyük olup, sürdürülebilir kalkınma hedeflerinin 7.si olan (SDG7) “erişilebilir ve çevre dostu enerji” hedefine ulaşılması için katkı sağlamaktadır. Ayrıca, küresel sera gazı emisyonlarını azaltarak küresel sıcaklık artışlarını 2°C'nin altında tutma amacını taşıyan Paris iklim anlaşmasının temel hedefi ile uyumludur [5].

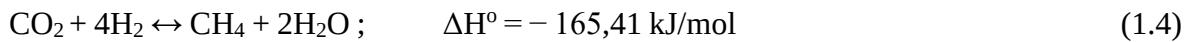
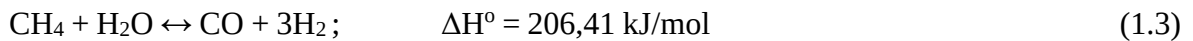
Kuru reformlanma reaksiyonunun endotermik özelliği yüksek olması, reaksiyonun aktivasyon enerjisini aşmak ve sentez gazına dönüşümü kolaylaştırmak için yüksek sıcaklıklar gerektirmektedir. Biyogazın kuru reformlanmasında temel reaksiyon CH₄ ve CO₂'in sentez gazına dönüşümüdür (Eş.1.1).



Temel reaksiyona ek olarak, reaksiyon sırasında gerçekleşen yan reaksiyonlar da vardır. Bunlar arasında endotermik ters su gazı reaksiyonu (Eş. 1.2) da bulunmaktadır. Bu reaksiyonun sonucu olarak CO₂ dönüşüm oranları CH₄ dönüşüm oranlarından daha yüksek, ve H₂/CO oranı 1'in altında olmaktadır.



Buharlı reformlanma (Eş.1.3) ve metanlaşma (Eş.1.4) reaksiyonları da CH₄ ve CO₂'in dönüşümleri ile H₂ ve CO'ın verimlerini etkileyebilir.



Kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek sıcaklık ihtiyacını azaltmak için katalitik sistemler kullanılmaktadır. Bu uygulama, dönüşümü ve seçiciliği artırırken, reaksiyonun aktivasyon

enerjisini aşmak için gerekli enerji ihtiyacını ve reaksiyon sonrası atığı azaltarak kaynakların kullanımını optimize edilmesini sağlamaktadır.

Yüksek aktivite ve mükemmel kok dirençleri nedeniyle Pt, Pd, Rh, Ir ve Ru gibi soy metal katalizörler yaygın olarak kullanılmaktadır [10-15]. Bir çalışmada, Hou ve diğerleri, α -Al₂O₃ destek malzemesine Ru, Rh, Pt, Pd, Ir, Ni ve Co eklemek için emdirme yöntemini kullanmışlardır. Ru, Rh, Pt ve Ir katalizörlerin mükemmel kok direnci gösterirken Pd/ α -Al₂O₃ katalizöründe kok birikimi gözlemlenmiştir. Hazırlanan katalizörler arasında Rh/ α -Al₂O₃ katalizörü en yüksek aktivite sergilemiştir [10].

Soy metallerin doğada bulunabilirliğinin sınırlı olması ve bu katalizörlerin maliyetli olması kullanımlarını kısıtlamaktadır. Alternatif olarak, soy olmayan metaller (Ni, Fe ve Co) umut vadetmektedir. Özellikle, nikel, ekonomik olması ve C-C, C-H ve C-O bağlarının kırılmasında yüksek aktivitesi nedeniyle sıkça kullanılmaktadır [16-26]. Ancak, Ni esaslı katalizörler karbon birikimi sonucunda deaktive olmakta ve sonunda reaktörün tıkanmasına, aktivitenin, seçiciliğin ve ürün verimliliğinin azalmasına neden olmaktadır. Bu karbon birikimini azaltabilmek amacıyla Chen ve Ren, emdirme yöntemiyle γ -Al₂O₃ destekli Ni katalizörleri hazırlayarak, bu katalizörlerin aktivitelerini metanın kuru reformlanma reaksiyonunda incelemişlerdir. Yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında Ni ve Al₂O₃ arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle katalizörlerin indirgenmesinin zorlaştığını gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte, Ni ve Al₂O₃ arasındaki güçlü etkileşim karbon birikimini önemli bir şekilde etkilediğini belirtmişlerdir [16].

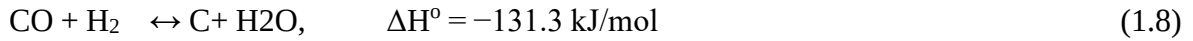
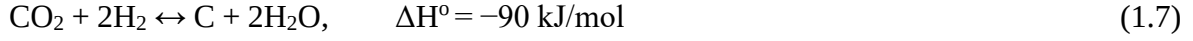
Metanın parçalanması (Eş.1.5) ve/veya Boudouard (Eş.1.6) yan reaksiyonları, kok birikiminin ana nedenleridir.



Metanın parçalanması, CH₄'ın yüksek sıcaklıklarda tamamen parçalanarak katalizörlerin yüzeyini kaplayan katı bir karbon oluşturduğu endotermik bir reaksiyondur. Tersine, Boudouard reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olduğundan düşük sıcaklıklarda meydana

gelmektedir. Kok birikimi eğilimi, biyogazın CO₂ reformlanmasında kullanılan besleme akımının düşük H/C ve O/C oranlarıyla da ilişkilidir [27].

CO₂ ve CO'nin hidrojenleşme reaksiyonu, karbon üretmek için de gerçekleşebilir (Eş.1.7) ve (Eş.1.8)



Ni esaslı katalizörler genellikle kuru reformlanma reaksiyonu sırasında kok oluşumuna yol açtığından, bimetalik katalizörlerin kullanımı önerilmektedir. Bu sayede, Ni esaslı katalizörlerin kok birikiminin azaltılması amaçlanmaktadır. Çünkü bu katalizörler, Ni ile eklenen ikinci metal arasındaki sinerjik etkileşimden faydalanabilmektedir [28-35]. Bimetalik katalizörlerin kuru reformlanma reaksiyonundaki başarılı uygulamasının bir örneği, Arbağ H 2018'de yaptığı bir çalışmada, γ -Al₂O₃ destekli Ni katalizörlere Mg emdirme sırasının aktivite ve kok birikiminin üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Mg-Ni@MA katalizöründe ise, Ni ile Mg arasındaki etkileşimin daha yüksek olması ve yüzeyde Ni dağılımı daha iyi olması nedeniyle neredeyse hiç kok birikimi gözlemlenmemiştir [28]. Başka bir çalışmada Doğan ve arkadaşları farklı Ce/Al oranlarına (0/1, 1/2, 1/1, 2/1 kütlece) sahip Ni-Ce-Al katalizörlerini sentezlemek için modifiye edilmiş bir tek aşamalı sol-jel yöntemi kullanılmışlardır. CH₄ ve CO₂ en yüksek dönüşümleri, Ce/Al oranının 1/1 olduğu durumda elde edilmiştir [29].

Literatürde mevcut olan biyogaz reformlanma araştırmalarının çoğunun, biyogazın kompozisyonunu temsil etmek için sentetik CH₄/CO₂ karışımlarına dayanmaktadır. Ancak, anaerobik fermentasyondan elde edilen biyogaz, H₂S, H₂O, NH₃ ve N₂ gibi çeşitli safsızlıklar içermektedir [36]. Bunlar arasında, H₂S özellikle katalizörün performansı üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle dikkat çekicidir. Kükürt, reaksiyonun gerçekleştiği katalizör yüzeyindeki aktif sitelere rekabet eden diğer türlerle karşılaştırıldığında, katalitik aktif sitelere önemli ölçüde daha güçlü bir adsorpsiyon eğilimine sahiptir [37].

Biyogazdaki safsızlıkların sorunu iki yöntem kullanılarak çözülebilir: (1) biyogazdan safsızlıkları ayırarak yüksek saflıkta CH₄/CO₂ karışımı ile kuru reformlanma reaksiyonu

gerçekleştirmek ve (2) Safsızlıkları tolere edebilecek şekilde katalizörler sentezleyerek doğrudan ham biyogazı kullanmaktır. Biyogazın arıtılmasıyla ilgili önemli maliyetlerin göz önüne alındığında, kükürt zehirlenmesine dirençli katalizörlerin kullanımı uygun bir alternatiftir. Bu nedenle, bu çalışmada, literatürde geniş bir şekilde tartışılan kok direncinin iyileştirilmesine ek olarak kükürt zehirlenmesinin olumsuz etkilerine dayanabilen katalizörlerin araştırılması amaçlanmaktadır. Bu hedefe ulaşmak için, nikel esaslı ticari alümina (CAL) veya mezogözenekli γ -alümina (SGA) destekli monometalik ve bimetalik katalizörler ıslak emdirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve H_2S varlığında katalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir. Katalitik aktivite testleri gaz kromatografi cihazına bağlı sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin fiziksel, kimyasal ve yapısal özelliklerini belirlemek ve katalizörlerin katalitik aktiviteleri ile bu özellikler arasındaki ilişkiyi açıklamak için reaksiyon testlerinden önce ve sonra çeşitli karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Katalitik performansı artırmak ve kuru reformlanma reaksiyonunda oluşan kok birikimini azaltmak amacıyla, aktif metaller, destek malzemeleri ve yükseltgeyiciler “promoterler” gibi katalizör bileşenlerinin etkileri literatürde detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

Rh, Ru, Pt, Pd ve Ir gibi soy metal katalizörler, yüksek katalitik aktivite ve kararlılığa sahip oldukları için kuru reformlanma reaksiyonlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Bir çalışmada, Hou ve diğerleri, α -Al₂O₃ destek malzemesine Ru, Rh, Pt, Pd, Ir, Ni ve Co ilave etmek için emdirme yöntemini kullanmışlardır. Ru, Rh, Pt ve Ir katalizörlerinin mükemmel kok direnci gösterdiğini, ancak katalitik aktivitelerinin Ni ve Co katalizörlerinden daha düşük olduğunu bulmuşlardır. Kok birikimi, Ru, Rh, Pt ve Ir katalizörlerinde gözlemlenmezken, Pd/ α -Al₂O₃ katalizöründe gözlemlenmiştir. Soy metal katalizörleri arasında Rh/ α -Al₂O₃ katalizörü en yüksek aktivite sergilemiştir. Ni katalizörün yüksek reformlanma aktivitesini soylu metallerin güçlü kok direnci ile birleştirmek amacıyla, Ni esaslı α -Al₂O₃ destekli katalizöre Rh ilave edilmiş ve böylece hem aktivite hem de kok direnci artırılmıştır. Rh ilaveli Ni katalizörün aktivitesi, eklenen Rh miktarıyla arttığını ve Rh/Ni oranı 0,1'den büyük olduğunda herhangi bir kok birikimi tespit edilmediğini bulmuşlardır. Pulse Co adsorpsiyon deneylerinde soy metallerin katalizör yüzeyindeki dağılımının, metalin yükleme miktarına ve destek malzemesinin yüzey alanına bağlı olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle, Rh katkılı katalizör için sınırlı yüzey alanına sahip olması sebebiyle α -Al₂O₃ yerine mezogözenekli Al₂O₃ kullanılmıştır. Yapılan H₂-TPR analizi, katalizöre Rh ilavesinin NiAl₂O₄ türlerinin indirgenebilirliğini artırdığını ve metalik Ni miktarını artırdığını, bu da katalizörün aktivitesinin arttığını göstermiştir [10].

Yüksek aktivitesi ve ekonomik olması nedeniyle, özellikle Co ve Ni gibi geçiş metal katalizörleri, kuru reformlanma reaksiyonunda sıkça kullanılmaktadır.

Chen ve Ren, emdirme yöntemiyle hazırlanan γ -Al₂O₃ destekli Ni katalizörleri farklı sıcaklıklarda (573, 773, 973 ve 1023 K) iki saat boyunca kalsine ettikten sonra H₂ gazı ile dört saat boyunca 293 K'de indirgeme işlemine tabi tutmuşlardır. Üç katalizör için katalitik aktivite, iki farklı sıcaklıkta (873 K ve 1023 K) değerlendirilmiştir. Daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında, kalsinasyon sıcaklığı arttıkça katalitik aktivitenin azaldığını görülmüştür. Bu

durum, yüksek kalsinasyon sıcaklığında Ni ve Al_2O_3 arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle katalizörün indirgenmesinin zorlaşmasıyla ilişkilendirilmiştir. Ni ve Al_2O_3 arasındaki güçlü etkileşimin sonucunda oluşan NiAl_2O_4 spinel fazı karbon birikimini etkili bir şekilde engellenmiştir. Yüksek reaksiyon sıcaklıklarında, tüm katalizörler, kalsinasyon sıcaklıklarına bağlı olmaksızın eşdeğer aktivite sergilemiştir. TPR profilleri, Ni- Al_2O_3 etkileşiminin şiddetinin yüksek kalsinasyon sıcaklıklarıyla arttığını göstermiştir. XPS kullanılarak yapılan analiz, 573, 673 ve 873 sıcaklarında kalsine edilmiş katalizörlerde Ni'nin varlığını tespit edilmiş, ancak 973 K ve 1023 K sıcaklarında kalsine edilmiş katalizörlerde Ni'nin varlığını tespit edilmemiştir; bu sonuç TPR'ın bulgularıyla uyumludur [16].

Akansu ve diğerlerin çalışmasında, 750 °C sıcaklık ve 1 atmosfer basınç altında kuru reformlanma reaksiyonlarında kullanılmak üzere ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanan 3Ni@SGA, 5Ni@SGA ve 8Ni@SGA katalizörleri değerlendirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, katalitik aktivitenin Ni içeriğindeki artışla belirgin bir şekilde artmadığı gözlemlenmiştir. Monometalik katalizörler arasında, 5Ni@SGA katalizörüyle elde edilen en yüksek metan (%79) ve karbondioksit (%87) dönüşümü kaydedilmiştir. Katalizördeki Ni içeriğin artmasıyla kok birikiminin de arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, Lewis asiditesi ve katalizör içindeki Ni parçacıklarının kristal boyutu ile ilişkilendirilmiştir. Ni bazlı katalizörlerde Ni'nin kristal boyutunun artması, aktif metal parçacıklarının topaklaşmasına yol açarak metan parçalanma reaksiyonunu destekler. Katalizördeki Ni içeriğin artması durumunda, Lewis asiditesinde bir artış meydana gelir ve Lewis asiditesi en yüksek olan katalizörde katalizör yüzeyinde daha yüksek miktarda kok oluşumu beklenmektedir [41].

Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO , La_2O_3 ve SiO_2 gibi destek malzemeleri, aktif metallerin katalizör yüzeyinde iyi bir şekilde dağılması için geniş bir yüzey alanı sağlayarak katalizörlerin performansını iyileştirmede kritik bir rol oynamaktadır. Artan bir yüzey alanı, daha fazla aktif metal sitesinin ortaya çıkmasına neden olarak katalizörlerin katalitik aktivitesini artırmaktadır.

Nguyen ve arkadaşları Ni katalizörü, MgO -modifiye $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 ve SBA-15 gibi çeşitli destek malzemeleriyle destekleyerek katalizörün özelliklerini analiz etmişlerdir. Katalizörler, emdirme yöntemiyle hazırlanmış ve ardından atmosfer basıncında çalışan mikro akış sistemlerinde 600 ila 800 °C arasındaki sıcaklıklarda test edilmiştir. XRD analizi,

Ni/SBA-15 katalizöründe NiO kristal fazda olduğunu, Ni/Al ve NiMg/Al katalizörlerinde ise yüksek dağılmış veya amorf fazda olduğunu göstermiştir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, Ni/SBA katalizörü yaklaşık 6 nm ile en yüksek gözenek çapa sahip olduğunu göstermiştir. Katalizörlerin yüzey alanları şu sırayla azalmıştır: Ni/SBA >> Ni/Ce > NiMg/Al $\approx$ Ni/Al. H₂-TPR analizi, NiMg/Al katalizörlerinin daha az indirgenebilir olduğunu, Ni/Ce ve Ni/SBA-15 katalizörlerinin ise daha kolay indirgenebildiğini göstermiştir. Katalizörlerin indirgenebilirliği sırayla NiMg/Al < Ni/Ce < Ni/SBA-15 şeklinde artmıştır. Ayrıca, CO₂-TPD analizi, Ni/Ce katalizörünün en yüksek güçlü bazik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, Ni/Ce katalizörünün diğer iki katalizöre göre daha düşük bir CO₂ dönüşüm oranına sahip olduğu belirlenmiştir. CH₄ ve CO₂'nin en yüksek dönüşüm oranları sırasıyla %88 ve %76 Ni/SBA-15 katalizöründe elde edilmiştir [38].

Kuru reformlanma reaksiyonunda Ni esaslı katalizörlerle ilişkilendirilen kok oluşumu sorunu nedeniyle, genellikle bimetalik katalizörlerin kullanılması önerilmektedir. Bu tür katalizörler, ek bir aktif metal (örneğin, Sr, Ca, Ba gibi) içermektedir. Bu yaklaşım, katalizör performansını artırma ve kok birikimini azaltma potansiyelini göstermiştir.

Bimetalik katalizörlerin kuru reformlanma reaksiyonlarındaki başarılı uygulamasının bir örneği, Arbağ ve arkadaşların yaptığı çalışmada, γ -Al₂O₃ destekli Ni katalizörlere Mg emdirme sırasının aktivite ve kok birikiminin üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Monometalik katalizör (5% Ni@MA) ve farklı Mg emdirme sıralamalarına sahip bimetalik katalizörler (3%Mg-5%Ni@MA, 3%Mg@5%Ni@MA ve 5%Ni@3%Mg@M), emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. TPR sonuçları, Mg'un Ni katalizörlerine sıralı emdirme ile eklenmesinin Ni katalizörlerinin indirgeme sıcaklığında bir değişikliğe neden olduğunu göstermiştir. Birlikte emdirme ile hazırlanan Mg-Ni@MA katalizörü, sıralı emdirme ile hazırlanan Ni@Mg@MA ve Mg@Ni@MA katalizörlerine göre daha yüksek indirgenebilirlik sergilemiştir. Bu sonuç, XRD analizi ile uyumludur; Mg'un γ -Al₂O₃ yapısına emdirilmesinin γ -Al₂O₃'ün kısmi olarak MgAl₂O₄ spinel fazına ve α -Al₂O₃'ya dönüşümüne yol açtığını göstermiştir. Ni@Mg@MA katalizörün α -Al₂O₃ ve MgAl₂O₄ spinel pik yoğunlukları, Mg-Ni@MA katalizörün pik yoğunluklarından daha güçlüdür, bu da Mg-Ni@MA katalizörünün yüksek indirgenebilirliğini göstermektedir. TPD-CO₂ analizi, Mg ilavesiyle Ni@MA katalizörünün bazikliğini artırdığını göstermiştir. BET sonuçları, Mg@Ni@MA katalizöründe önce Ni sonra Mg emdirilmesi durumunda alümina yüzey alanı 207 m²/g'dan 107 m²/g'ya düşerken, Ni ve Mg eş zamanlı olarak emdirilmesi (Mg-Ni@MA)

veya önce Mg sonra Ni emdirilmesi durumunda (Ni@Mg@MA) alümina yüzey alanı yaklaşık $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ya düşmüştür. Bu BET sonuçları, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sınırlı bir yüzey alanına sahip $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazına dönüşmesine gösteren XRD sonuçlarıyla uyumludur. Aktivite testleri, Ni@MA katalizörünün, bimetalik Ni&Mg katalizörlerinden daha iyi bir performansa sahip olduğunu ve Mg-Ni@MA katalizörünün, yüksek kalsinasyon sıcaklığında NiO ve MgO'nun katı bir çözelti oluşturması nedeniyle aktivitesinin düştüğünü göstermiştir. Öte yandan, Ni@Mg@MA katalizörü, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ faz dönüşümü nedeniyle Mg@Ni@MA katalizörüne göre daha düşük bir aktivite sergilemiştir. Ni@Mg@MA katalizöründe neredeyse hiç kok birikimi gözlemlenmemiştir. Mg-Ni@MA katalizöründe ise, Ni ile Mg arasındaki etkileşimin daha yüksek olması ve yüzeyde Ni dağılımı daha iyi olması gibi faktörlerle açıklanabilen en yüksek kok birikimi gözlemlenmiştir [28].

Başka bir çalışmada Doğan ve arkadaşları farklı Ce/Al oranlarına (0/1, 1/2, 1/1, 2/1; kütlece) sahip Ni-Ce-Al katalizörleri sentezlemek için modifiye edilmiş bir tek aşamalı sol-jel yöntemi kullanmışlardır. CH_4 ve CO_2 en yüksek dönüşümleri, Ce/Al oranının 1/1 olduğu durumda elde edilmiştir. Sonuç olarak, Ce yükseltgeyici olarak değil, katalizör destek malzemesi olarak uygun bir malzeme olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Ce ilavesiyle katalizör yapısında minimal miktarda kok birikimi gözlemlenmiştir. Kullanılmış Ni-1Ce-1Al katalizörün XRD analizinde karbon pikleri gözlemlenmemiştir. Kok oluşumundaki azalma, CeO_2 'nin küçük kristal boyutuna bağlanmıştır, bu da nikelin daha homojen dağılımına neden olmuştur. Ayrıca, XPS sonuçları, Ce'un dahil edilmesinin NiAl_2O_4 pikinin kaybolmasına neden olduğunu göstermiştir, bu da nikel ile alümina arasındaki etkileşimin azaldığını göstermektedir. Ce/Al oranını artırmak, yüzey asidik özelliklerde bir azalmaya yol açmış, bu da DRIFT analizi ile gözlemlenen Lewis bölgelerinin yoğunluğundaki azalmayla doğrulanmıştır. Destek malzemesinin kristal boyutu ve Ce/Al oranının, kok oluşumunu azaltma ve katalitik aktiviteyi artırma konusunda kritik bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, katalizör yapısındaki Ce miktarını değiştirmenin, Ni katalizörünün kristal boyutu üzerinde minimal bir etkisi olduğu sonucuna varılmıştır [29].

Damyanova ve arkadaşları, monometalik Rh(Ni) ve bimetalik Rh-Ni katalizörlerinde alümina ile birlikte İtiryumun destek malzemesi olarak kullanılmasının aktivite ve stabilite üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. İtiryum, katalizörlere ıslak emdirme yöntemiyle ilave edilmiştir. Yüklenen Y, Ni ve Rh sırasıyla kütlece %10, %10 ve %1 oranındadır. Hazırlanan katalizörlerin, Ni/Al, Rh/Al, Ni/Y-Al, Rh-Ni/Al ve Rh-Ni/Y-Al atmosfer basıncında ve

550°C'de aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Ni/Y-Al katalizörünün Ni/Al katalizörüne göre yüksek aktivite ve stabilite sergilemiştir. Bu sonuç, Y ilavesiyle katalizör yüzeyindeki Ni dağılımındaki artışla ilişkilendirilmiştir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, Y içeren katalizörlerin Y içermeyen katalizörlere göre daha düşük yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir. XRD analizi, Y içeren katalizörlerde amorf yapıdaki itriyum oksit türlerinin oluştuğunu göstermiştir. TPR-H₂ analizi, Y eklenmesiyle alümina destekli katalizörlerin indirgenebilirliğinin arttığını göstermiş, bu sonuç Ni ile alümina arasındaki etkileşimin, Ni ve Y-modifiye alümina arasındaki etkileşimden daha güçlü olduğunu göstermektedir. Bimetalik Rh-Ni katalizörlerin, monometalik Rh ve Ni katalizörlere kıyasla daha yüksek CH₄ ve CO₂ dönüşümleri ve daha yüksek H₂ ve CO verimleri göstermiştir [30].

Georgiadis ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Ni/LnOx katalizörlerinde farklı lantanitleri (Ln = La, Ce, Sm veya Pr) ikincil aktif metal olarak kullanmışlardır. Bu katalizörler, sol-jel sitrat yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Kalsine edilmiş katalizörlerin XRD analizinde, La katalizöründe LaNiO₃ perovskit fazının oluşumunu, diğer lantanitlerin katalizörlerinde ise ayrılmış NiO-LnOx fazlarının oluşumunu gözlemlenmiştir. İlk faz oluşumu, metal ve oksit bileşenleri arasındaki güçlü etkileşim ve aktif sitelerin daha iyi dağılımından daha yüksek aktivite ve stabiliteye neden olmaktadır. İndirgeme sürecinden sonra yapılan XRD analizi, La katalizöründe LaNiO₃ kristal fazının parçalanması sonucunda küçük metalik Ni⁰ nanoparçacıklarının varlığını göstermiştir. Diğer yandan, indirgeme prosedürünün Ce ve Sm katalizörleri üzerinde belirgin bir etkisi yoktur. TPR-H₂ analizinde, La katalizörü en yüksek indirgenebilirlik göstermiş ve onu sırasıyla Ce, Sm ve Pr katalizörleri takip etmiştir. TEM analizi, kalsine edilmiş La katalizöründe LaNiO₃ formundaki kristal taneleri gözlemlenmiştir. Tüm indirgenmiş katalizörlerde metalik Ni nanoparçacıkları gözlemlenirken indirgenmiş La katalizöründe ise daha küçük Ni parçacıklar gözlemlenmiştir, bu da XRD bulgularıyla uyumludur. Kullanılmış katalizörlerin XRD analizi, yüksek derecede kristal karbon birikimlerinin varlığını göstermiştir. XPS analizi, kullanılmış katalizörlerin yüzeylerinde önemli ölçüde artan yüzey karbon konsantrasyonlarını (87-97%) göstermiştir. Özellikle, La katalizörü, en yüksek karbon miktarı (97%) sergilemiştir. En yüksek karbon içeriğini göstermesine rağmen, La katalizörü diğer katalizörlere kıyasla daha yüksek katalitik aktivite sergilemiştir. Buna karşılık, daha az karbon birikimine sahip olan PNO katalizörü daha düşük katalitik aktivite sergilemiştir [32]. Al-Fatesh ve diğerleri, Baryum (Ba) ilavesinin Ni@YZr katalizörünün aktivitesi ve stabilitesi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. İlk olarak incelenen parametre, CO₂

adsorpsiyon kapasitesinin etkisi. 5Ni-xBa/YZr ($x = 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0$ veya $5,0$ % küttele) katalizörleri kuru emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Kuru reformlanma reaksiyonları, 1 bar basınç ve 800°C 'de çalışan paslanmaz çelik sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Katalizöre Ba ilavesinin CH_4 ve CO_2 dönüşümleri ve H_2/CO oranları üzerinde açık bir etkisi olduğunu görülmüştür. Ba yüklemesinin %1'dan %4'e artırması, CH_4 dönüşümünü %82'ye kadar artırmıştır. Ancak, daha fazla Ba yüklemesi, CH_4 dönüşümünde bir azalmaya yol açmış ve %70'e düşürmüştür. Ba optimum yüklemesi, %4 olarak belirlenmiştir. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, tüm katalizörlerin mezogözenekli yapıya sahip olduklarını göstermiştir. Katalizörlerin XRD analizi, baryumun YZr'nin gözeneklerini tıkamadığını, ancak YZr'nin örgüsüne difüze olduğunu göstermiştir. Ayrıca, kullanılmamış katalizörlerin kristal tane boyutları, kullanılmış katalizörlerinkilerden bir fark gözlemlenmemiştir. Bu, baryumun katalizör sinterleşmesini engellediğini, dolayısıyla katalizör deaktivasyonunun yalnızca karbon birikiminden olabileceğini göstermiştir. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon ve XRD karakterizasyon tekniklerinden elde edilen bulgular, Baryumun, BET yüzey alanı ve mezogözenekli yapı ile ilgili morfolojide herhangi bir önemli değişikliğe neden olmadığını doğrulamıştır. TPR profilleri, baryum ilavesiyle katalizörün indirgenabilirliğinin arttığını göstermiştir [39].

Rosset ve arkadaşları, Ni-M-Al ($\text{M}=\text{K}, \text{Na}$ ve Li) katalizörleri çöktürme yöntemi ile sentezlemişlerdir. Katalizörler, atmosfer basıncında ve 700°C 'de sabit yataklı reaktörde test edilmiştir. XRD sonucuna göre kalsine edilmemiş katalizörlerin kristallliği $\text{NiLi} > \text{NiNa} > \text{NiK}$ sırasını izlemiştir. Kalsine edilmiş katalizörlerde Ni ve Ni-Al oksitlerinin oluştuğunu ve indirgenmiş katalizörlerde metalik nikel piklerin oluştuğunu gözlemlenmiştir. TPR profilleri, katalizörlerin indirgenebilirliğinin $\text{NiK} > \text{NiNa} > \text{NiLi}$ sırasında azaldığını göstermiştir. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları, tüm katalizörlerin neredeyse aynı BET spesifik yüzey alanına, gözenek hacmine ve gözenek çapına sahip olduğunu göstermiştir. NH_3 -TPD profilleri, kalsine edilmiş katalizörlerin asitliğinin $\text{NiLi} > \text{NiNa} > \text{NiK}$ sırasında azaldığını göstermiştir. Katalizörlerin performansındaki sıcaklığın etkisini araştırmak için $500\text{-}750^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında katalitik deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, NiNa ve NiK katalizörlerinin sıcaklık arttıkça CH_4 dönüşümünde artış ve düşük deaktivasyon gösterdiğini, NiLi katalizörünün ise yüksek sıcaklıklarda yüksek asitliğin sonucu olarak oluşan karbon birikimi nedeniyle güçlü deaktivasyon gösterdiğini göstermiştir. NiK katalizörü, tüm sıcaklık aralığında en yüksek CH_4 dönüşümünü sergilemiştir. Bir Ni katalizöründe potasyumun bulunması, DRM reaksiyonları için en aktif sitelerin bazılarını etkisiz hale

getirerek CH₄ dönüşümünü azalttığı bulunmuştur. Harcanmış katalizörlerin XRD sonuçları, karbon miktarının NiK>NiLi >NiNa sırasında olduğunu göstermiştir. NiNa katalizörü en büyük kristal boyutuna sahip olmasından dolayı güçlü sinterleşme göstermiş, NiK ve NiLi katalizörlerinin Ni^o kristal boyutu ise yaklaşık olarak NiNa'nın yarısı kadar olduğu belirlenmiştir. NiLi katalizörünün, daha yüksek indirgeme sıcaklığına sahip olması nedeniyle indirgenme sonrası daha küçük Ni^o kristal boyutu göstererek sinterleşmeye karşı en yüksek direnci sergilemiştir [34].

Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılan katalizörlerin etkinliğini artırmak için hem kok birikiminin hem de kükürt zehirlenmesinin zararlı etkilerine dayanabilen katalizörler geliştirmek önem arz etmektedir. Kok birikimine karşı katalizör stabilitesini artırmaya yönelik birçok araştırma literatürde bulunurken, kükürt zehirlenmesine karşı katalizör direncini artırmaya yönelik araştırma çalışmaları az sayıdadır.

Mancino ve arkadaşlarının çalışmasında, metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılan La₂O₃-modifiye γ -Al₂O₃ ile desteklenmiş Rh katalizörünün kükürt zehirlenmesinin etkisi incelenmiştir. %1 Rh içeren bir katalizör, sürekli ve geçici sülfür konsantrasyonları altında test edilmiştir. Kükürt zehirlenmesinin, reaktöre beslenen sülfür miktarına, SO₂ veya H₂S olarak, bağlı olduğu bulunmuştur. 20 ppm SO₂ altındaki geçici besleme deneyler, katalitik aktivitede hızlı bir düşüş göstermiş, CO ve H₂ üretiminde sırasıyla %80 ve %94'lük bir kayıpla sonuçlanmıştır. Sürekli besleme deneyleri, kükürt zehirlenmesi etkisinin geri dönüşebilir olduğunu ve zehirlenmenin eşik değeri 1 ppmv'nin oldukça altında olduğunu göstermiştir. Zehirlenme etkisi, kuru reformlanma ve ters su gaz kayma (RWGS) reaksiyonları arasında değişkenlik göstermiştir. 3 ppm SO₂ altındaki rejenerasyon prosedürü, yavaş bir iyileşme ile yüksek bir görünür aktivasyon enerjisi göstermiş, bu da Rh yüzeyine güçlü bir sülfür bağlanmasını işaret etmiştir. Raman spektroskopisi ve TG analizi, kükürtle zehirlenmiş katalizörlerde artan karbon oluşumunu göstermiş, bu da katalizörün performansını etkilemiştir [40].

Akansu ve diğerlerin çalışmasında, H₂S içeren bir besleme akışındaki Ni esaslı SGA destekli katalizörlerin katalitik performansı değerlendirilmiş ve Mn ilavesinin etkisini araştırılmıştır. XRD desenleri, daha yüksek Ni yüklemeleriyle daha büyük Ni kristalin boyutunu gösterirken, XPS analizi Mn türlerinin oksit olarak varlığını doğrulamıştır. Katalizörlerin kükürt zehirlenmesine karşı direnci farklı H₂S konsantrasyonları altında incelenmiştir.

3Ni@SGA katalizörü 2 ppm H₂S altında bimetalik katalizörlere göre daha yüksek stabilite göstermiş, 8Ni@SGA ise 3Ni@SGA'ya göre daha iyi direnç sergilemiştir. 50 ppm H₂S altında tüm katalizörlerin aktivitesi düşmüştür. 10,000 ppm H₂S+He altında 8Ni@SGA ve 8Ni-8Mn@SGA katalizörlerin H₂S tespit sürelerinde farklılıklar görülmüş, bu da az indirgenmiş MnxOy tarafından H₂S adsorbe edildiğini anlamına gelmektedir. Kullanılan katalizörlerin TGA analizi, monometalik katalizörler için Ni içeriği ile artan kok birikimini gösterirken, bimetalik katalizörlerin NiMn₂O₄ spinel formasyonuna bağlı olarak azalmış kok birikimini sergilemiştir. XPS analizi, 8Ni-8Mn@SGA'da sülfat türlerinin deaktivasyonunu ve 8Ni@SGA'da S₂- türlerinin deaktivasyonunu göstermiştir. TGA analizi, 50 ppm H₂S varlığında test edilen 8Ni@SGA katalizörü 0 ppm H₂S varlığında test edilen 8Ni@SGA katalizöründe kıyasla daha düşük koku oluşumunu, hızlı deaktivasyona bağlı olarak doğrulanmıştır. Filament karbon, 8Ni@SGA'da baskındı, ancak 8Ni-8Mn@SGA'da Mn ilavesi ile daha düşük filament karbon göstermiştir [41].

Genç ve arkadaşların yaptığı çalışma, yüksek sıcaklıklarda Fe'nin desülfürizasyon özelliklerini kullanarak H₂S varlığında Ni esaslı katalizörlerin katalitik aktivitesini artırmayı amaçlamıştır. Ni ve Fe miktarlarındaki farklara rağmen, bimetalik katalizörler benzer ortalama gözenek çaplarına ve Ni kristal boyutlarına sahipti, bu da etkili metal dağılımını göstermektedir. Fe eklenmesi yüzey alanını ve gözenek hacmini azaltmıştır. DRIFT analizi, Fe eklenmesi ile güçlü Lewis asit sitelerinde bir azalmaya işaret ederek, 2 ppm H₂S varlığında daha düşük CH₄ dönüşümüne yol açmıştır. 8Ni-8Fe@SGA katalizörü, yüksek kükürt toleransı ile en kararlı davranış sergilemiş ve 50 ppm H₂S varlığında, 60 dakika sonra monometalik 8Ni@SGA katalizörüne göre artan kükürt direnci ve daha yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Bununla birlikte, 3Ni-3Fe@SGA katalizörü 90 dakika sonra tamamen deaktive olmuş, bu da daha yüksek Ni içeriğinin (%8 kütlece) kükürt zehirlenmesine karşı daha fazla direnç sağladığını göstermektedir. CO/H₂ verimi 8Ni@SGA için 1.3 iken, 8Ni-8Fe@SGA'da 1.37'ye yükselmiştir, bu da Fe'nin dahil edilmesi ile RWGS reaksiyonunun artan bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. TGA analizini kullanarak yapılan analiz, demir eklenmesinin özellikle yüksek nikel içerikli katalizörlerde kok birikimini azalttığını göstermiştir. Bu kok birikiminin azalması, demir katkılı katalizörlerin azalmış Lewis asiditesine bağlanabilir. Hem DRIFT hem de TGA analizlerinin sonuçları birbirini doğrulamaktadır. Ayrıca, SEM analizi 8Ni@SGA yüzeyinde filament karbon oluşumunu ortaya çıkarmıştır; ancak 8Ni-8Fe@SGA'da minimum filament karbon oluşumu gözlemlenmiştir. Katalizörlerin yüzeyinde bulunan sülfür türlerini belirlemek için XPS

analizi yapılmıştır. Sonuçlar, SO_4 türüne ait bir pik göstermiştir, bu pik, kullanılmış 8Ni-8Fe@SGA katalizöründe tespit edilmiştir [42].

Gaillard ve arkadaşları, metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktif metal olarak Molibden'i kullanmışlardır. Katalizörlerin kükürt zehirlenmesine karşı direnci, 50 ppm konsantrasyonunda incelenmiştir. Monometalik ve bimetalik katalizörler (10Ni, 5Mo, 10Mo, 20Mo, 20Mo-2Ni, 20Mo-5Ni ve 20Mo-10Ni; % mol Mo ve % mol Ni) ticari $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destek malzemesi ile hazırlanmıştır. Katalizörler 650-800 °C sıcaklık aralığında çalışan sabit yataklı bir reaktörde test edilmiştir. N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizi, Mo yüklemesinin artmasıyla alümina'nın yüzey alanında ve toplam gözenek hacminde azalma olduğunu göstermiştir. Bu azalma, Molibdenin iyi dağılımı ile açıklanmıştır. XRD testi, Mo içeriğinin artmasıyla birlikte Molibden alüminat $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ fazının oluşumunu göstermiştir. İndirgenmiş 20Mo katalizöründe $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ pikleri gözlemlenmemiş, bu da katalizörlerin iyi indirgenebildiğini göstermiştir. Ni ile desteklenen katalizörlerde nikel molibdat (NiMoO_4) karışık fazı gözlemlenmiş ve tek metal oksitlerinin piklerinin (NiO , MoO_3) gözlemlenmemiştir. TPR analizi, Ni yüklemesinin artmasıyla Mo katalizörlerin indirgenebilirliğinin arttığını göstermiştir. 10Ni, 20Mo ve 20Mo-2Ni katalizörlerin H_2S yokluğunda kararlılığı değerlendirilmiştir. H_2S 'nin katalitik sistem üzerindeki etkisini doğru bir şekilde araştırmak için, katalizörlerin karbon birikimi etkisini sınırlamak için daha seyreltik bir besleme akımı kullanılmıştır. Bimetalik Ni-Mo katalizörlerinin monometalik Mo veya Ni katalizörlerinden daha büyük bir stabilite göstermiştir. Bu, Mo'nun stabiliteyi artırma ve kükürt zehirlenmesine karşı direnci artırma olumlu etkisine, Ni promotör olarak eklenmesi ise karbon birikimine karşı direnci artırmasına bağlanmıştır. 10Ni katalizörünün 10 saat içinde saatte %18, 20Mo katalizörünün ise 15 saat sonra tamamen deaktive olmasına karşın, 20Mo-10Ni katalizörünün neredeyse 30 saat boyunca %10 kararlı bir CH_4 dönüşüm oranına sahip olduğu gözlenmiştir [50].

Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılan katalizörlerin etkinliğini artırmak için hem kok birikiminin hem de kükürt zehirlenmesinin zararlı etkilerine dayanabilen katalizörler geliştirmek önemlidir. Kok birikimine karşı katalizör stabilitesini artırmaya yönelik birçok araştırma literatürde varken, aynı şeyi kükürt zehirlenmesine karşı katalizör direncini artırmaya odaklanan araştırma çalışmaları için söylemek pek mümkün değildir.

Çizelge 2.1’de biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda katalitik performansı artırmak, kuru reformlanma reaksiyonunda oluşan kok birikimini azaltmak ve kükürt zehirlenmesine karşı katalizör direncini artırmaya yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar özetlenmiştir.



Çizelge 2.1. Kok birikimini azaltmak ve kükürt zehirlenmesine karşı katalizör direncini artırmaya yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar.

Araştırma Grubu	Katalizör	Sentez metodu	Reaksiyon koşulları	Bulgular
Hou vd., 2006 [10]	Ni(10 wt%)/ α -Al ₂ O ₃ Co(10wt%)/ α -Al ₂ O ₃ Ru(5 wt%)/ α - Al ₂ O ₃ Rh(5 wt%)/ α - Al ₂ O ₃ Pt(5 wt%)/ α - Al ₂ O ₃ Pd(5 wt%)/ α - Al ₂ O ₃ Ir (5wt%)/ α - Al ₂ O ₃ Rh-Ni (5wt% Ni-0,1 wt%Rh)/mesAl ₂ O ₃ Rh-Ni (5wt% Ni-0,2 wt%Rh)/mesAl ₂ O ₃ Rh-Ni (5wt% Ni-0,5 wt%Rh)/mesAl ₂ O ₃ Rh-Ni (5wt% Ni- 1 wt%Rh)/mesAl ₂ O ₃ Rh-Ni (5wt% Ni- 2 wt%Rh)/mesAl ₂ O ₃ Rh-Ni (5wt% Ni- 5 wt%Rh)/mesAl ₂ O ₃	Emdirme	T= 800° C CH ₄ /CO ₂ =1/1	Ru, Rh, Pt ve Ir katalizörlerinin mükemmel kok direnci sergilemiş, ancak katalitik aktiviteleri Ni ve Co katalizörlerinden daha düşüktür. Soy metal katalizörleri arasında Rh/ α -Al ₂ O ₃ katalizörü en yüksek aktivite göstermiştir. Soy metallerin katalizör yüzeyindeki dağılımının, metalin yükleme miktarına ve destek malzemesinin yüzey alanına bağlıdır. Ni katalizörüne Rh ilavesiyle NiAl ₂ O ₄ türlerinin indirgenebilirliği ve metalik Ni miktarı artmıştır.
Chen ve Ren, 1994 [16]	13% Ni- γ -Al ₂ O ₃	Emdirme	T= 873 K, 1023 K P= 1 atm CO ₂ /CH ₄ =1/2	Düşük reaksiyon sıcaklıklarında aktivite kalsinasyon sıcaklığı arttıkça azalırken, yüksek reaksiyon sıcaklıklarında aktivite kalsinasyon sıcaklığına bakılmaksızın iki katalizör için aynı olmaktadır. Yüksek kalsinasyon sıcaklığında Ni ve Al ₂ O ₃ arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle katalizörün indirgenebilirliği zorlaşmıştır. Ni ve Al ₂ O ₃ arasındaki güçlü etkileşimin sonucunda oluşan NiAl ₂ O ₄ spinel fazı karbon birikimini etkili bir şekilde engellemiştir.

Çizelge 2.1. (devam) Kok birikimini azaltmak ve kükürt zehirlenmesine karşı katalizör direncini artırmaya yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar.

Araştırma Grubu	Katalizör	Sentez metodu	Reaksiyon koşulları	Bulgular
Nguy vd., 2020 [38]	Ni/Al Ni/MgO-modifiye α -Al ₂ O ₃ Ni/CeO ₂ Ni/SBA-15	Emdirme	T = 600 – 800 C ⁰ P= 1 atm	Destek türünün katalitik aktivite ve adsorpsiyon afinitesi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Ni/SBA katalizörü, en büyük gözenek çapına ve yüzey alanına sahip olmasından dolayı en yüksek aktivite göstermiştir. Ni/Ce ve Ni/SBA katalizörlerinde nikelin yüksek dağılımlı NiO parçacıkları şeklinde bulunmasından yüksek indirgenebilirlik özelliği göstermiştir. Ni/Ce katalizörü en yüksek bazık özelliği göstermiştir, bu da kok birikiminde azalmaya neden olmuştur.
Arbağ vd., 2018 [28]	Ni@MA Mg@Ni@MA Ni@Mg@MA Mg-Ni@M	Sıralı emdirme. Birlikte emdirme.	T =750 C ⁰ P= 1 atm CH ₄ /CO ₂ /Ar=1/1/1	Birlikte emdirme ile sentezlenen katalizörler, sıralı emdirme ile sentezlenen katalizörlere kıyasla indirgenebilirliği daha yüksektir. Mg ilavesiyle Ni@MA katalizörün bazisitesini artmıştır. Öncelikle Mg'nin emdirilmesi, γ -Al ₂ O ₃ 'ün sınırlı bir yüzey alanına sahip α -Al ₂ O ₃ fazına dönüşmesine neden olmuştur. Mg-Ni@MA katalizaörü en düşük aktiviteyi göstermiş, ancak üzerinde neredeyse hiç kok oluşmamıştır. Ni@Mg@MA katalizörü, Mg@Ni@MA katalizörüne kıyasla daha düşük aktivite sergilemiş ve en yüksek kok oluşumu göstermiştir.

Çizelge 2.1. (devam) Kok birikimini azaltmak ve kükürt zehirlenmesine karşı katalizör direncini artırmaya yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar.

Araştırma Grubu	Katalizör	Sentez metodu	Reaksiyon koşulları	Bulgular
Doğan vd., 2023 [29].	Ni-Al Ni-1Ce-2Al Ni-1Ce-1Al Ni-2Ce-1Al Ni-1Ce-2Al Ni@Al Ni@CeO ₂	Monometalik Ni katalizörleri emdirme ve tek kap, bimetalik Ni-Ce katalizörleriyle tek kap yöntemiyle sentezlenmiştir	T = 750 C ⁰ Akış hızı = 60 ml/dk (CH ₄ /CO ₂ /Ar=1) GHSV = 36,000 ml/g.st	CH ₄ ve CO ₂ 'nin en yüksek dönüşümleri, Ce/Al oranının 1/1 olduğu durumda elde edilmiştir. Ce ilavesi ile kok birikimi azalmıştır. Ce/Al oranının artırılması, yüzey asidik özelliklerde bir azalmaya neden olmuştur. Destek malzemesinin kristal boyutu ve Ce/Al oranı, kok oluşumunu azaltmada kritik bir rol oynamıştır. Katalizör yapısındaki Ce miktarının değiştirilmesi, Ni katalizörünün kristal boyutu üzerinde minimum etkiye sahiptir.
Damyanova vd., 2020 [30]	Ni/Al Rh/Al Ni/Y-Al RhNi/Al RhNi/Y-Al	Islak emdirme	T = 550 C ⁰ P = 1 atm Akış hızı = 100 mL/dk (N ₂ ile seyreltilmiş %20 CH ₄ ve %20 CO ₂)	Ni/Y-Al katalizörü, Ni/Al katalizörüne göre yüksek aktivite ve stabilite sergilemiştir. Y içeren katalizörler, Y içermeyen katalizörlere göre daha düşük yüzey alanlarına sahiptirler. Y eklemenin, alümina destekli katalizörlerin indirgenabilirliğini artırdığı ve Ni'nin Y ₂ O ₃ katik yapısında difüzyonunu kolaylaştırdığının gözlemlenmiştir. RhNi/Al katalizörü CH ₄ ve CO ₂ 'nin en yüksek dönüşümlerini ve H ₂ ve CO'nun en yüksek verimlerini göstermiştir.

Çizelge 2.1. (devam) Kok birikimini azaltmak ve kükürt zehirlenmesine karşı katalizör direncini artırmaya yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar.

Araştırma Grubu	Katalizör	Sentez metodu	Reaksiyon koşulları	Bulgular
Al-Fatesh vd., 2023 [39]	5%Ni /YZr %5Ni - %1Ba/YZr %5Ni - %2Ba /YZr %5Ni - %3Ba /YZr %5Ni - %4Ba /YZr %5Ni - %5Ba /YZr	Kuru emdirme	T= 800°C. P = 1 bar CO ₂ :CH ₄ :N ₂ = 3:3:1	Ba miktarını kütlece % 1'den %4'e artırıldığında, CH ₄ dönüşümünde %82'ye kadar bir artış meydana gelmiştir. Baryumun en uygun yüklemesi kütlece %4 olarak belirlenmiştir. Ba kütlece %4 ve %5 yüzdelerinde eklendiğinde katalizörün yüzey alanı artmış ve neredeyse saf YZr desteğinin yüzey alanına ulaşmıştır. Ba'nın temel etkisi, yüksek sıcaklıklarda CO ₂ 'yi adsorbe etme yeteneği ve katalizörün indirgenebilirliğini artırma yeteneği ile ilişkilendirilmiştir.
Rosset vd., 2021 [34]	Ni-k@A Ni-Li@A Ni-Na@A	Çöktürme	T = 700 C ⁰ P= 1 atm CH ₄ : CO ₂ : N ₂ = 1,5 : 1 : 7,5	İndirgenabilirlik ve özellikle asidik/bazik özelliklerde farklılıklar gözlemlenmiştir. NiNa ve NiK katalizörlerinin CH ₄ dönüşümü sıcaklık arttıkça artmış ve düşük deaktivasyon göstermiş, oysa NiLi katalizörü yüksek sıcaklıklarda güçlü deaktivasyon göstermiştir. NiNa katalizörü, yaklaşık %52 CH ₄ dönüşümü ile yüksek kararlılık sergilemiştir. NiLi katalizörü, sinterleşmeye karşı en yüksek direnci göstermiştir. NiLi katalizörünün deaktivasyonu esas olarak karbon birikimi yoluyla gerçekleşirken, NiK ve NiNa katalizörlerinin deaktivasyonu esas olarak sinterleşme ile gerçekleşmiştir.

Çizelge 2.1. (devam) Kok birikimini azaltmak ve kükürt zehirlenmesine karşı katalizör direncini artırmaya yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar.

Araştırma Grubu	Katalizör	Sentez metodu	Reaksiyon koşulları	Bulgular
Mancino vd., 2016 [40]	Rh/ La ₂ O ₃ - modifiye γ - Al ₂ O ₃	Islak emdirme	T = 800–900 C ⁰ P= 1 atm CH ₄ :CO ₂ :N ₂ =1:1:1 H ₂ S+N ₂ =200 ppmv	Rh katalizörü, olağanüstü bir katalitik aktiviteye rağmen, beslemede küçük miktarlarda (1 ppmv'nin altında) H ₂ S varlığı bile ciddi şekilde zehirlenmiştir. Katalitik testler, H ₂ S zehirlenmesi etkisinin geri dönüşebilir olduğunu ve zehirlenmenin eşik değeri 1 ppmv'nin oldukça altında olduğunu göstermiştir. TGA analizi ile birleştirilmiş Raman spektroskopisi, muhtemelen karbon gazlaştırma reaksiyonlarının inhibisyonundan dolayı Rh bölgelerinde amorf karbonlu türlerin oluştuğunu göstermiştir. RWGS reaksiyonu, H ₂ S zehirlenmesinden yalnızca hafifçe etkilenmiş ve yüksek H ₂ S konsantrasyonlarında bile dengeye yaklaşmıştır.
Akansu vd., 2022 [41]	3Ni@SGA 5Ni@SGA 8Ni@SGA 8Mn@SGA 3Ni-1Mn@SGA 3Ni-3Mn@SGA 3Ni-5Mn@SGA 8Ni-8Mn@SGA	Islak emdirme	T = 750 C ⁰ P= 1 atm CH ₄ :CO ₂ :N ₂ =1:1:1 H ₂ S+N ₂ =2 ppm, 50 ppm	Ni ve Ni-Mn katalizörleri, H ₂ S yokluğunda kararlı aktivite göstermiştir. Mn eklenmesi, NiMn ₂ O ₄ spinel fazı oluşumu nedeniyle katalitik aktivite ve katalizör üzerinde kok oluşumu biraz azaltmıştır. Online FTIR testlerinde COS, SO ₂ ve elementel S oluşumu gözlemlenmiştir. Yüksek Ni içeren katalizörler yüksek kükürt direnci göstermiştir. Mn ilavesi, sülfat türlerinin oluşması nedeniyle Ni katalizörünün kükürt zehirlenme hızını arttırmıştır.

Çizelge 2.1. (devam) Kok birikimini azaltmak ve kükürt zehirlenmesine karşı katalizör direncini artırmaya yönelik gerçekleştirilen bazı çalışmalar.

Araştırma Grubu	Katalizör	Sentez metodu	Reaksiyon koşulları	Bulgular
Genç vd., 2023 [42]	8Ni@SGA 8Fe@SGA 3Ni-3Fe@SGA 8Ni-8Fe@SGA	Islak emdirme	T = 750 C ⁰ P= 1 atm CH ₄ :CO ₂ :N ₂ =1:1:1 H ₂ S+N ₂ =2 pm, 50 pm	Bimetalik katalizörler yüksek konsantrasyonda (50 ppm) H ₂ S'e karşı direnç göstermemiş ve hızla aktivitelerini kaybetmiştir. Fe ilavesiyle yüksek aktivite gözlemlenmemiş ancak karbon oluşumuna karşı daha yüksek direnç gözlemlenmiştir. 8Ni-8Fe katalizörü, 2 ppm H ₂ S varlığında kararlı davranışıyla metanın kuru reformlanma içim umut vaat etmektedir. H ₂ S'nin hafif oksidan CO ₂ ile reaksiyonun sonucu olarak oluşan COS ve H ₂ O kuru reformlanma reaksiyonundan daha elverişli gerçekleşmiştir.
Gaillard vd., 2017 [50]	10Ni@Al ₂ O ₃ 5Mo@Al ₂ O ₃ 10Mo@Al ₂ O ₃ 20Mo@Al ₂ O ₃ 20Mo- 2Ni@Al ₂ O ₃ 20Mo- 5Ni@Al ₂ O ₃ 20Mo- 10Ni@Al ₂ O ₃	Islak emdirme	T = 650 – 800 C ⁰ P= 1 atm CH ₄ :CO ₂ :N ₂ =1:1:1,6 H ₂ S+N ₂ = 50 ppm	50 ppm H ₂ S varlığında Ni/Al ₂ O ₃ katalizörünün hızlı bir şekilde etkinliğinin azalmıştır. Mo bazlı katalizörler kükürt zehirlenmesine karşı iyi direnç göstermiştir. Ni-Mo katalizörlerinin artan kararlılığının, nikelin molibden üzerindeki sinerjik etkisi tarafından, indirgenbilirlik ve karbon birikimine karşı direncini artıran "spillover etkisi" olarak bilinen bir etkiden kaynaklandığı varsayılmıştır. Sülfür içeren besleme ortamında, bimetalik Ni-Mo katalizörleri hem nikel hem de molibden karşılıklarına kıyasla daha iyi kararlılık sergilemiştir.

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında, alkali metaller, toprak alkali metaller, geçiş metalleri ve lantanit metallerinin karbon birikimini azaltmak amacıyla sıkça kullanıldığı görülmektedir. Bu metaller, güçlü baziklik, yüksek kararlılık, indirgenebilirliği artırma ve güçlü oksidasyon özellikleri gibi nedenlerden dolayı, bu çalışmada nikelin kükürt direncine olan etkisini incelemek üzere potasyum, magnezyum, baryum, itriyum, seryum ve lantan güçlendirici bileşen olarak seçilmiştir.





3. DENEYSEL YÖNTEM

Çalışma kapsamında, ticari alümina (CAL) ve mezogözenekli γ -alümina destekli monometalik ve bimetalik nikel esaslı katalizörlerin, H_2S varlığında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir. Deneylerin ilk aşamasında, sırası ile alkali metaller, toprak alkali metaller, geçiş metalleri ve lantanit gruplara ait potasyum, magnezyum, baryum, ytriyum, seriyum ve lantan, CAL destekli nikel katalizörlere dahil edilerek, katalizörlerin kükürt direncini artıracak en etkili promoterin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ardından, ikinci aşamada, seçilen promoter (lantan), γ -Alümina destekli nikel katalizöre ilave edilerek, γ -Alümina tarafından sunulan yüksek yüzey alanı ve termal kararlılıktan yararlanılması amaçlanmıştır. Kullanılan mezgözenekli γ -alümina destek malzemesi, sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Monometalik katalizörler ($8Ni@CAL$ ve $8Ni@SGA$) ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanmış ve bimetalik katalizörler ($8Ni-3X@CAL$ ve $8Ni-3La@SGA$) ise birlikte emdirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörler, $800\text{ }^{\circ}C$ 'de 6 saat kuru hava akışı altında kalsinasyon işlemine ve ardından $750\text{ }^{\circ}C$ 'de 1 saat süreyle hidrojen gazı akışı altında indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra, tüm katalizörler, biyogazın kuru reformlanma reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri, kok direnci ve kükürt direnci yönünden test edilmiştir. Testler, gaz kromatografi cihazına bağlı sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin fiziksel, kimyasal ve yapısal özelliklerini belirlemek ve katalitik aktiviteleri ile bu özellikler arasındaki ilişkiyi açıklamak amacıyla, reaksiyon testlerinden önce ve sonra N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon, DRIFTS, XRD, SEM/EDX ve TGA gibi çeşitli karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu bölümde, çalışmada kullanılan tüm deneysel yöntemlere ayrıntılı bir şekilde yer verilmiştir.

3.1. Alümina Destek Malzemesinin Sentezi

γ -Alümina destek malzemesi, sol-jel yöntemi (SG) kullanılarak sentezlenmiştir. Sentez prosedürü genellikle iki adımdan oluşur: çözelti hazırlığı ve jel oluşumu. Kullanılan malzemeler ve sentez prosedürü aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

Malzemeler

1. Deiyonize su.

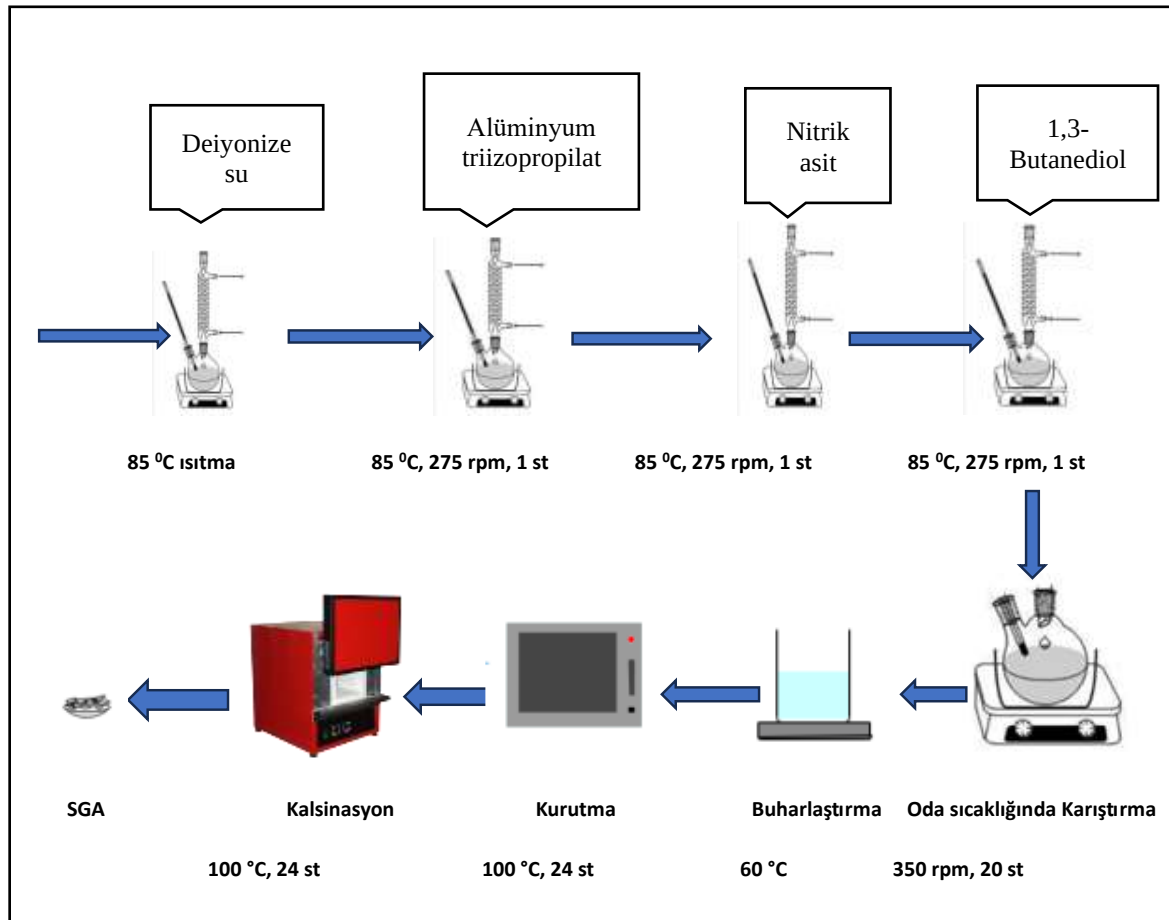
2. Alüminyum triizopropilat ($C_9H_{21}AlO_3$, CAS No: 555-31-7), ($\geq 98\%$), Merck.
3. Nitrik Asit (HNO_3 , CAS No: 7697-37-2), ($\geq 65\%$), Merck.
4. 1,3-Butanediol ($C_4H_{10}O_2$, CAS No: 107-88-0), ($\geq 99\%$), Merck.

Sentez adımları

1. Deiyonize su, Allihn Kondansatörlü üç boyunlu bir cam balonda $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılmıştır.
2. Alümina kaynağı olarak kullanılmak üzere, Alüminyum triizopropilat ($C_9H_{21}AlO_3$, Merck, $\geq 98\%$) çözeltiyi kuvvetli bir şekilde karıştırırken eklenmiştir. Ardından, karışım 275 devir/dakika hızında ve $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat boyunca karıştırılmıştır.
3. Hidrolizi kolaylaştırmak ve asiditeyi düzenlemek için, Nitrik Asit (HNO_3 , Merck, $\geq 65\%$) dikkatlice çözeltiye eklenmiş ve çözelti tekrar 275 devir/dakika hızında ve $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat boyunca karıştırılmıştır.
4. 1,3-Butanediol ($C_4H_{10}O_2$, Merck, $\geq 99\%$) çözeltiyi eklenmesinin ardından karışım tekrar 275 devir/dakika hızında ve $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat boyunca karıştırılmıştır.
5. 1,3-Butanediol eklemesi sonrasında ısıtma işlemi sonlandırılmış ve çözelti, oda sıcaklığında 20 saat boyunca 350 devir/dakika hızında karıştırılmıştır.
6. Çözelti, elektrikli bir varyak kullanılarak $60-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de buharlaştırılmıştır.
7. Çözelti, jel oluşumunun tamamlandığını gösteren son derece viskoz bir hal aldığı anda, varyak kapatılmıştır.
8. Oluşan jel $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat boyunca bir elektrikli fırında kurutulmuştur.
9. Kurumuş jel, bir porselen kroze aktarılmış ve $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat boyunca kül fırında kalsinasyona tabi tutulmuştur.

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen alümina destek malzemesi "SGA" olarak adlandırılmıştır.

Sol-jel yöntemi ile alümina destek malzemesinin sentez prosedürünün şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Sol-jel yöntemi ile alümina sentez işleminin şematik gösterimi.

3.2. CAL ve SGA Destekli Monometalik ve Bimetalik Nikel Esaslı Katalizörlerin Sentezi

Monometalik katalizörler (8Ni@CAL ve 8Ni@SGA) ıslak emdirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve bimetalik katalizörler (8Ni-3K@CAL, 8Ni-3Mg@CAL, 8Ni-3Ba@CAL, 8Ni-3Y@CAL, 8Ni-3Ce@CAL, 8Ni-3La@CAL ve 8Ni-3La@SGA) birlikte emdirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Kullanılan malzemeler ve sentez prosedürü aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

Malzemeler

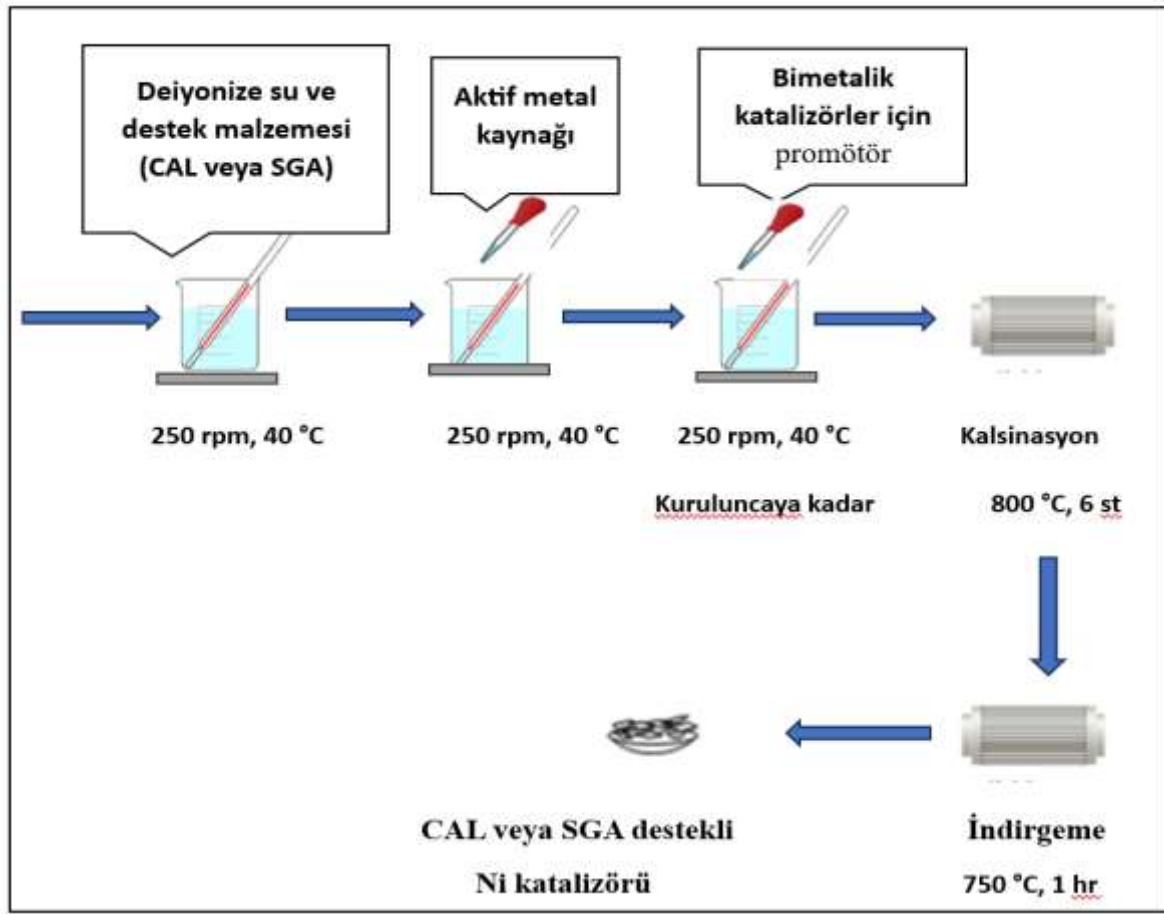
1. Deiyonize su.
2. Ticari alümina destek malzemesi, Alüminyum oksit (Al_2O_3 , CAS No: 1344-28-1), ($\geq 99.5\%$), Merck.
3. Sol-jel alümina (SGA) destek malzemesi.

4. Nikel kaynağı, nikel (II) nitrat hekzahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS No: 13478-00-7), ($\geq 99\%$), Merck.
5. Potasyum kaynağı, potasyum karbonat (K_2CO_3 , CAS No: 584-08-7), ($\geq 99\%$), Merck.
6. Magnezyum kaynağı, magnezyum nitrat hekzahidrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS No: 13446-18-9), ($\geq 99.995\%$), Merck.
7. Baryum kaynağı, baryum nitrat ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, CAS No: 10022-31-8), ($\geq 99\%$), Sigma-Aldrich.
8. İtiryum kaynağı, itiryum(III) nitrat hekzahidrat ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS No: 13494-98-9), (99.9%), Acros.
9. Seryum kaynağı, seryum(III) nitrat hekzahidrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS No: 10294-41-4), (99%), Sigma-Aldrich.
10. Lantan kaynağı, lantan nitrat hekzahidrat ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS No: 10277-43-7), (99%)

Sentez adımları

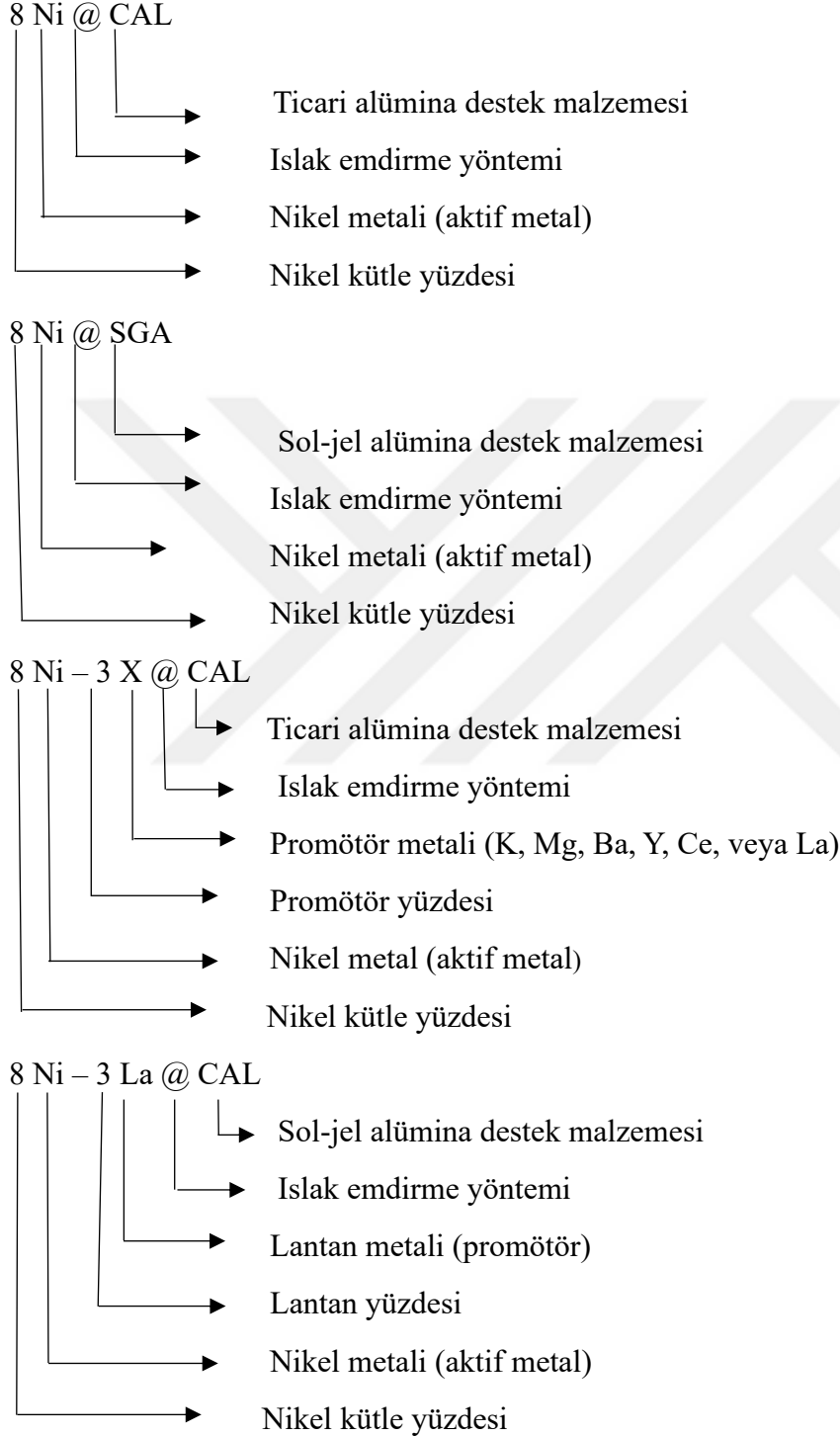
1. CAL veya SGA destek malzemesi deiyonize su ile behere alınmış ve çözelti 250 rpm'de ve 40 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır.
2. Aktif metal kaynağı (monometalik katalizörler için) veya aktif metal kaynağı ve promötör kaynağı (bimetalik katalizörler için) istenen kütle yüzdesinde deiyonize su içinde çözülmüştür.
3. Aktif metal çözeltisi (monometalik katalizörler için) veya aktif metal ve promötör çözeltileri (bimetalik katalizörler için) ayrı ayrı CAL veya SGA çözeltisine 250 rpm'de ve 40 °C sıcaklıkta karıştırılarak damla damla ilave edilmiştir.
4. Çözelti, su tamamen buharlaşana kadar 250 rpm'de ve 40 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır.
5. Kurutulmuş katalizör, 800 °C sıcaklıkta, 6 saat boyunca, kuru hava akışı altında ve 1°C/dakika ısıtma hızında bir tüp fırında kalsinasyona tabi tutulmuştur.
6. Kalsine edilmiş katalizör, 750 °C sıcaklıkta, 1 saat boyunca, hidrojen gazı akışı altında ve 10°C/dakika ısıtma hızında bir tüp fırında indirgeme işlemine tabi tutulmuştur.

Monometalik ve bimetalik katalizörlerin ıslak emdirme yöntemiyle sentez prosedürünün şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Monometalik ve bimetalik katalizörlerin sentez işleminin şematik gösterimi.

Bu çalışmada sentezlenen monometalik ve bimetalik katalizörler aşağıdaki şekilde adlandırılmıştır.



Şekil 3.3. Katalizörlerin adlandırılması.

Islak emdirme yöntemiyle sentezlenen monometalik ve bimetalik katalizörler ve katalizörlerin kütle yüzdeleri Çizelge 3.1’de özetlemektedir.

Çizelge 3.1. Islak emdirme yöntemiyle sentezlenen monometalik ve bimetalik katalizörler.

Katalizör	Ni, %Wt	M (K, Mg, Ba, Y, Ce, La) %Wt
8Ni@CAL	8	0
8Ni-3K@CAL	8	3
8Ni-3Mg@CAL	8	3
8Ni-3Ba@CAL	8	3
8Ni-3Y@CAL	8	3
8Ni-3Ce@CAL	8	3
8Ni-3La@CAL	8	3
8Ni@SGA	8	0
8Ni-3La@SGA	8	3

3.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Hazırlanan katalizörlerin fiziksel, kimyasal ve yapısal özelliklerini belirlemek için N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, EDX, DRIFT, XRD, SEM ve TGA karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

3.3.1. N₂ Adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri

N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, bir malzemenin yüzey alanını, gözenek hacmini ve gözenek dağılımını kısmi basınç fonksiyonu olarak azotun çok katmanlı adsorpsiyonunu ölçerek belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, çok noktalı "BET" ve "BJH" analizlerinden oluşmaktadır. Kalsine edilmiş destek malzemelerinin ve reaksiyon öncesi indirgenmiş katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan QuantoChrome Autosorp 6 Fiziksel Adsorpsiyon cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde, katalizörler, gözeneklerinden nemi uzaklaştırmak için 250 °C'de 3 saat boyunca bir vakumlama işlemine tabi tutulmuştur. Vakumlama işlemi tamamlandıktan sonra örneklerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi yapılmıştır. Bu süreçte azot, malzemenin yüzeyine adsorbe edilir. Ardından cihaz, malzemenin bulunduğu kaba sıcak hava üfleyerek malzemenin yüzeyine adsorbe edilen azotun desorpsiyonunu sağlar. Böylece, desorbe edilen azotun yüzey alanı

cihaz tarafından belirlenir. Bu değer, vakumlama işlemine tabi tutulan örneğin kütleline bölünerek yüzey alanı (m^2/g) cinsinden hesaplanır.

3.3.2. X-ışını kırınımı deseni (XRD)

X-ışını kırınım analizi, malzemenin kristal yapısını ve kristal boyutunu belirlemek için kullanılır. Bu analizde, malzemeye gönderilen X-ışınları, malzemenin kristal yapısına bağlı olarak kırınır ve belirli şiddetlerde kırınım desenleri oluşturur. Herhangi bir malzemenin kristal yapısını belirlemek için malzemenin X-ışını kırınım deseni örnek bir referans malzemenin kırınım deseniyle karşılaştırılarak analiz edilebilir. Numune üzerine gelen X-ışınının dalga boyunu kırınım açısı "teta (θ)" ve kristal kafes aralığı "d-space"na bağlayan ve iki gözenek merkezi arasındaki mesafeyi belirlemek için kullanılan yasaya "Bragg yasası" denir. Bragg yasası eşitlik 3.1'de verilmiştir.

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

Burada,

λ : Kullanılan X-ışınının dalga boyu

n : Analizde kullanılan cihazlara ve incelenen örneğe bağlı bir sabit (XRD desenlerinin yorumlanmasında 1,0 olarak kabul edilmiştir.)

θ : Kullanılan X-ışınının kırınım açısı

d : Kristalin kafes aralığı, Å

Hazırlanan katalizörlerin kristal boyutları, Scherrer denklemi (Eşitlik 3.2) kullanılarak belirlenmiştir.

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

Burada,

L : Kristal boyutu

n : Analizde kullanılan cihaz ve örneklere bağlı olarak değişebilen bir sabit (Hesaplamalarda 0.89 olarak alınmıştır.)

λ : Dalga boyu (1,5406 Å)

B_{gerçek} : XRD desenlerinde gözlemlenen en yüksek pikin yarısının genişliği ("Full width at half maximum", FWHM).

Kalsine edilmiş destek malzemeleri ve reaksiyon öncesi indirgenmiş katalizörlerin X-ışını kırınım deseni analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi (Ankara) Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku Ultima IV X-ışını Difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizleri

FTIR analizleri, zayıflatılmış toplam yansıtma (ATR) ve dağınık yansıma Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (DRIFTS) olmak üzere iki analizden oluşmaktadır. ATR-IR analizi, sentezlenen katalizörlerin yapısındaki fonksiyonel grupların ve bağların belirlenmesinde kullanılır. Öte yandan, DRIFTS analizi, yüzey asiditesini belirlemek ve yapıdaki mevcut Lewis ve Bronsted asit sitelerini tanımlamak için kullanılır. Yüzey asiditesinin belirlenmesi için, bir miktar piridin örneğin üzerine damlatıldı ve örnek 40 °C'de 2 saat boyunca bir fırında tutulmuştur. Ardından, piridin tarafından adsorbe edilmiş örneklerin DRIFTS spektrumları elde edilmiştir. Katalizörün asidik yapısı, piridin tarafından adsorbe edilmiş örnek ile piridin olmayan örnek arasındaki spektrum farkı alınarak belirlenmiştir. Kalsine edilmiş destek malzemeleri, indirgenmiş reaksiyon öncesi katalizörlerin FTIR analizleri, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarları'nda bulunan JASCO FT-IR/4700 model cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. Taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM/EDX) analizleri

SEM-EDX analizi sentezlenen malzemenin yüzeyini görselleştirmek için uygulanan bir görüntüleme yöntemidir. Malzemelerin topografik, morfolojik, kompozisyonel ve kristalografik yapısı hakkında bilgi edinmek için sıkça kullanılan bir tekniktir. Bu analiz, malzemenin küçük bir yüzeyini yüksek enerjili elektronlarla tarayarak gerçekleştirilir. Kalsine edilmiş destek malzemeleri, indirgenmiş reaksiyon öncesi katalizörleri ve reaksiyon sonrası kullanılan katalizörlerin SEM görüntüleri çekilmiş ve EDX analizi ile indirgenmiş reaksiyon öncesi katalizörlerin yüzeyindeki kütlece metal yüzdeleri analiz edilmiştir. Analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan QUANTA 400F

Field Emission SEM yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskopu cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Harcanmış katalizörlerin termogravimetrik analizi, reaksiyonun sonunda katalizör yüzeyinde biriken kokunun belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. TGA'nın temel kullanımı, malzemeleri sıcaklık veya zaman fonksiyonu olarak kütle değişikliklerini ölçerek karakterize etmektir. Kaybedilen kütle ne kadar yüksekse, biriken koku da o kadar yüksektir. Reaksiyon sonrası kullanılan katalizörlerin TGA analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz Cihazı kullanılarak 25-900°C sıcaklık aralığında, dakikada 10 °C'lık bir ısıtma hızıyla hava akışı altında gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında hazırlanan monometalik ve bimetalik katalizörlere uygulanan tüm karakterizasyon yöntemlerinin özetini aşağıdaki çizelgede sunulmuştur.

Çizelge 3.2. Sentezlenen destek malzemesi ve katalizörler için gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları.

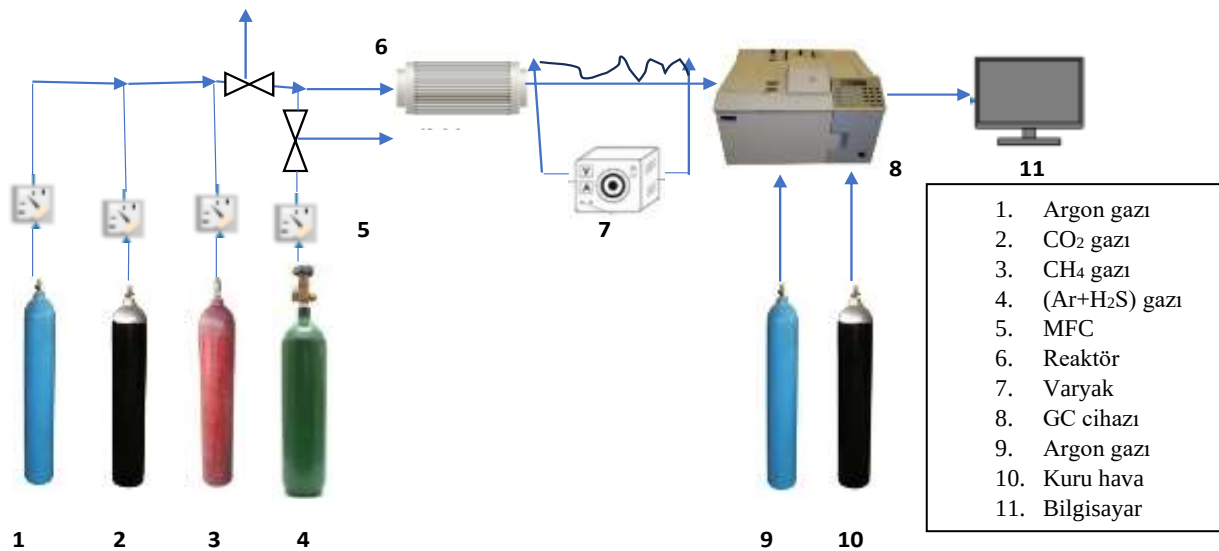
Katalizör	Reaksiyon öncesi				Reaksiyon sonrası	
	DRIFT	XRD	N ₂ Ads./ des.	EDX	TGA	SEM
CAL	+	+	+			
8Ni@CAL	+	+	+	+	+	+
8Ni-3K@CAL	+	+				
8Ni-3Mg@CAL	+	+				
8Ni-3Ba@CAL	+	+				
8Ni- 3Y@CAL	+	+				
8Ni-3Ce@CAL	+	+				
8Ni-3La@CAL	+	+	+	+	+	+
SGA	+	+	+	+		
8Ni@SGA	+	+	+	+	+	+
8Ni-3La@SGA	+	+	+	+	+	+

3.4. Katalitik Aktivite Testleri

Monometalik (8Ni@CAL ve 8Ni@SGA) ve bimetalik katalizörlerin (8Ni-3M@CAL ve 8Ni-3La@SGA) 50 ppm H₂S varlığında metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite testleri, bir gaz kromatografi cihazına bağlı sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir.

3.4.1. Sabit yataklı reaktörde katalitik aktivite testleri

Hazırlanan monometalik ve bimetalik katalizörlerin kok birikimi ve kükürt zehirlenmesine karşı direncini değerlendirmek için katalitik aktivite testleri, 750°C ve atmosferik basınçta, 50 ppm H₂S'nin bulunduğu koşullarda gerçekleştirilmiştir. Biyogazın gerçek bileşimini simüle etmek için besleme olarak CH₄ ve CO₂ kullanılmıştır. Ayrıca, genellikle biyogazda düşük konsantrasyonlarda bulunan H₂S temsil etmek için Argon gazı ile seyreltilmiş H₂S karışımı kullanılmıştır. Testler, 4 mm iç çaplı kuvars tüp sabit yataklı reaktör içinde gerçekleştirilmiş ve reaktör çıkışı gaz kromatografi cihazı ile bağlanmıştır. Deney düzeneği, gelen gaz akış hızını kontrol eden besleme akışı bölümü, katalitik reaksiyonun gerçekleştiği reaktör ve elektrik fırın bölümü ve reaktörün çıkış akışını nitel ve nicel olarak analiz eden gaz kromatografi bölümü olmak üzere üç temel bölümden oluşmaktadır. Deney düzeneğinin şematik gösterimi şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney düzeneği.

Deneyin yapılışı detaylı olarak aşağıda belirtilmiştir:

1. İndirgenmiş katalizör, manuel bir laboratuvar pelet aparatı kullanılarak 2 dakika boyunca 100 bar basınç altında pelet haline getirilmiştir. Daha sonra, pelet kırılmış, 1 mm ve 2 mm açıklıklı eleklerden geçirilerek 1-2 mm çapındaki parçacıklar elde edilmiştir.
2. Peletleştirilmiş katalizörden 0,1 gram, tüplü kuvars reaktöre yüklenmiş ve katalizör yatağı her iki taraftan cam yünü ile desteklenmiştir.
3. Yüklenmiş reaktör, izotermal elektrik fırını içine yerleştirilmiştir.
4. GC cihazı için referans ve taşıyıcı gaz olarak kullanılan Argon gazının debileri 30 ml/dakika olarak ayarlanmıştır.
5. GC cihazı açılmış ve fırın sıcaklığı ile termal iletkenlik dedektörü (TCD) sıcaklığı sırasıyla 130 °C ve 200 °C'ye ayarlanmıştır.
6. Besleme gazlarının debileri, kütle akış kontrol cihazı (MFC) kullanılarak (Ar/CH₄/CO₂) için eşdeğer hacimsel oranlarda (20/20/20) ve toplam akış hızı 60 mL/dakika (36,000 mL.g⁻¹.saat⁻¹ GHSV) olacak şekilde ayarlanmıştır.
7. Yan reaksiyonlardan oluşan suyun kondensasyonunu önlemek için reaktör çıkışı ile GC cihazı arasına bağlı olan elektrikli varyak çalıştırılmış ve sıcaklığı 120 °C'ye ayarlanmıştır.
8. Fırının sıcaklığı, biyogazın kuru reforlanma reaksiyonunun termodinamik olarak gerçekleşmeyeceği bir sıcaklık olan 150 °C'ye ayarlanmıştır.
9. Sıcaklık 150 °C'ye ulaştığında bir pik alınmıştır. Ardından, giren gaz akışı bypass edilmiş ve fırın sıcaklığı 750 °C'ye çıkarılmıştır.
10. Fırın sıcaklığı 750 °C'ye ulaştığında, giren gaz akışı H₂S yokluğunda reaktöre yeniden gönderilmiştir. İlk pik 1 dakika sonra kaydedilmiş ve sonraki pikler 15 dakikalık aralıklarla kaydedilmiştir.
11. Reaksiyonun 29. dakikasında, MFC kullanılarak 50 ppm (H₂S+Ar) gaz karışımı bypass hattında 20 ml/dakika debiye ayarlanmıştır. Reaksiyonun başlangıcında gönderilen Ar akışı kapatılmış ve besleme gazı kompozisyonu, (H₂S+Ar)/CH₄/CO₂ oranları (20/20/20) mL/dakika ve toplam akış hızının 60 mL/dakika (36,000 mL.g⁻¹.saat⁻¹) olacak şekilde ayarlanmış ve reaktöre gönderilmiştir.
12. 15 dakikalık aralıklarla pikler alınmıştır. Hidrojen ve karbon monoksit pikleri GC cihazında gözlemlenmediğinde veya metan ile karbon dioksit pik alanları 150 °C'de gözlemlenen değerlere yaklaştığında deney sonlandırılmıştır.

Katalizörlerin katalitik aktivitesi değerlendirmek için metan ve karbon dioksit dönüşümleri (Eşitlik 3.3 ve Eşitlik 3.4), hidrojen ve karbon monoksit verimleri (Eşitlik 3.5 ve Eşitlik 3.6) parametreleri kullanılmıştır.

$$\%CH_4 \text{ Dönüşümü} = \frac{(CH_4 \text{ giren} - CH_4 \text{ çıkan})}{CH_4 \text{ giren}} * 100 \quad (3.3)$$

$$\%CO_2 \text{ Dönüşümü} = \frac{(CO_2 \text{ giren} - CO_2 \text{ çıkan})}{CO_2 \text{ giren}} * 100 \quad (3.4)$$

$$H_2 \text{ Verimi } V_{H_2} = \frac{H_2}{CH_4 \text{ giren}} \quad (3.5)$$

$$CO \text{ Verimi } V_{CO} = \frac{CO}{CH_4 \text{ giren}} \quad (3.6)$$

olarak tanımlanmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, sentezlenen monometalik ve bimetalik katalizörlerin reaksiyon öncesi karakterizasyon çalışmaları, GC sisteminde gerçekleştirilen katalitik aktivite testleri ve reaksiyon sonrası kok oluşumu ile kükürt zehirlenmesi ile ilgili karakterizasyon çalışmaları hakkında detaylı bilgi verilmiştir.

4.1. Alümina Destek Malzemesi ile Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen destek malzemesi ve reaksiyon öncesi indirgenmiş katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlemek için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, EDX ve DRIFTS karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen destek malzemesi ve kullanılmamış monometalik ve bimetalik katalizörlerden bazılarının (8Ni@CAL, 8Ni-3La@CAL, 8Ni@SGA ve 8Ni-3La@SGA) fiziksel ve kimyasal özellikleri, Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Sentezlenen destek malzemesi ve kullanılmamış katalizörlerin özellikleri.

Katalizör	Ni miktarı, %Kütlece (Sentez çözeltisi)	La miktarı, %Kütlece (Sentez çözeltisi)	Ni miktarı, %Kütlece (EDX)	La miktarı, %Kütlece (EDX)	Çok nokta BET yüzey alanı, m ² /g	BJH Ads. Ortalama gözenek çapı, nm	Gözenek hacmi, cm ³ /g	Ni ^a Kristal boyutu, nm
SGA	-	-	-	-	200,1	12,4	0,75	-
8Ni@SGA	8	-	7,11	-	163	12,4	0,54	8,7
8Ni-3La@SGA	8	3	6,98	2,78	144,1	12,5	0,48	6,9
8Ni@CAL	8	-	4,07	-	82,8	3,1	0,36	10,7
8Ni-3La@CAL	8	3	7,7	2,91	43	6,6	0,23	12,9

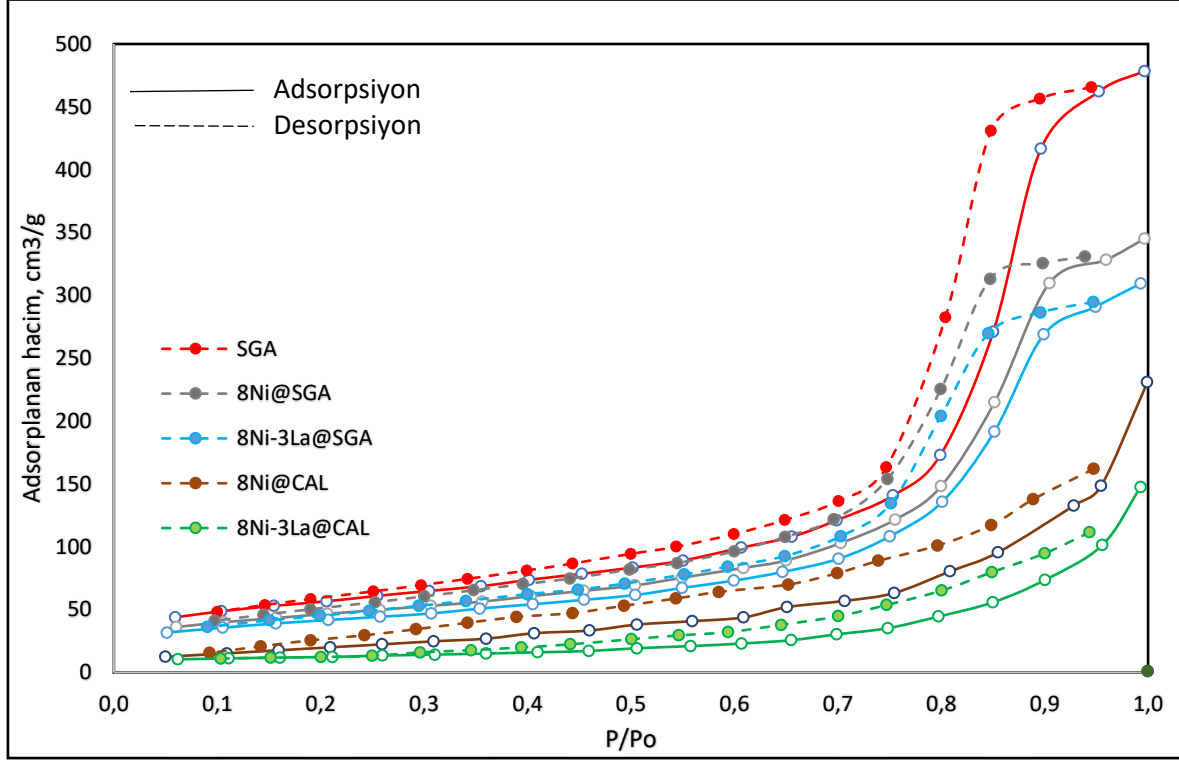
^a Kristal boyutu yaklaşık 52°'deki metalik Ni piki kullanılarak Scherrer denklemi yardımıyla hesaplanmıştır.

Katalizörlerdeki metal yüklemesinin, hedeflenen kütle yüzdelerinde sentezlenebilip sentezlenemediğini kontrol etmek amacıyla EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Katalizör yüzeyinden farklı birkaç nokta seçilerek, bazı katalizörlerin (8Ni@CAL, 8Ni-3La@CAL, 8Ni@SGA ve 8Ni-3La@SGA) EDX analizleri yapılmış ve bu noktalardan elde edilen verilerin ortalaması alınmıştır. Elde edilen analiz sonuçları Çizelge 4.1'de sunulmuştur. EDX analiz grafikleri ise EK-1'de yer almaktadır. EDX sonuçları ile hedeflenen yükleme miktarları arasındaki farklılıkların, metallerin destek malzemesinin gözeneklerine

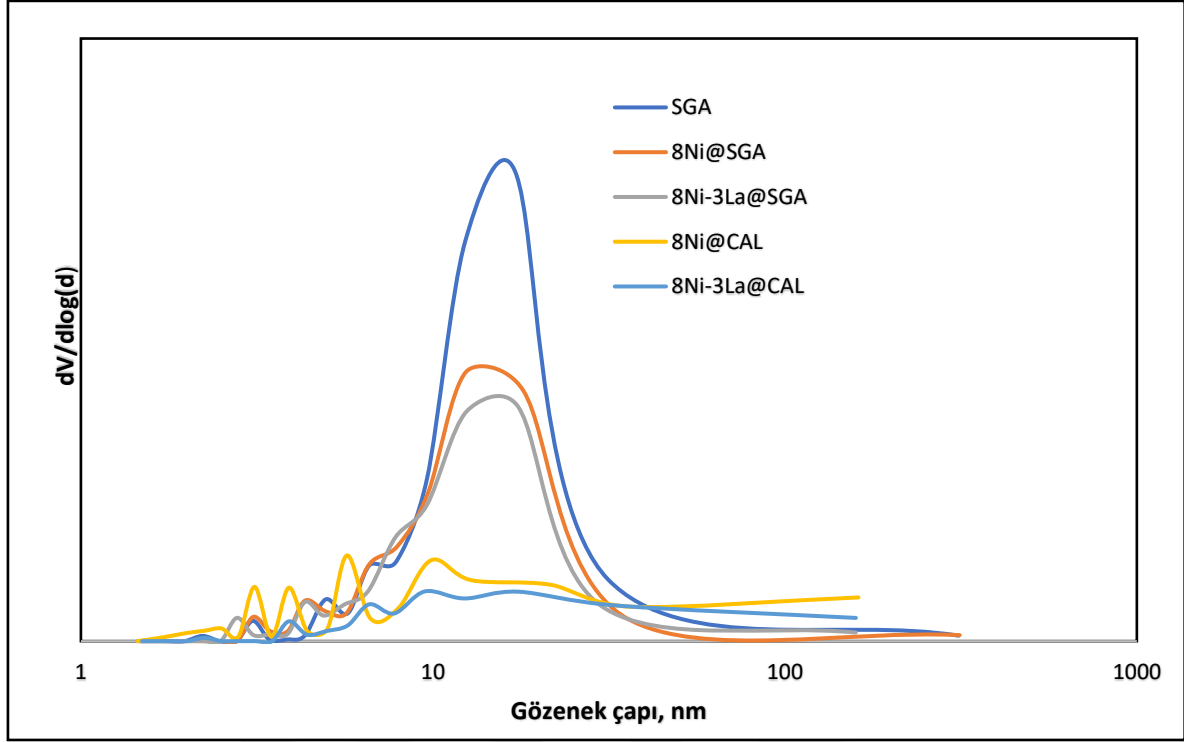
girmesinden kaynaklandığı veya EDX analizi için seçilen noktalarda metal yüklemesi numunenin tamamında homojen olmadığı düşünülmektedir.

Sentezlenen alümina destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerden bazılarının (8Ni@CAL, 8Ni-3La@CAL, 8Ni@SGA ve 8Ni-3La@SGA) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testin amacı; yüzey alanı, ortalama gözenek çapı, gözenek çapı dağılımı ve gözenek hacmini belirlemektir. Sentezlenen alümina destek malzemesi 200,1 m²/g spesifik yüzey alanı ve 0,75 cm³/g gözenek hacmine sahiptir. Ancak, alümina destek malzemesine %8 kütlece nikel aktif metal olarak yüklendiğinde, spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi sırasıyla 163 m²/g ve 0,54 cm³/g'ye düşmüştür. Ayrıca, %3 kütlece lantanın katalizöre eklenmesiyle spesifik yüzey alanı 144,1 m²/g, gözenek hacmi ise 0,48 cm³/g'ye düşmüştür. Nikel ve lantanın eklenmesinden sonra spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmindeki bu azalma, metallerin bazı alümina gözeneklerini kısmen tıkamasından kaynaklandığını düşünülmektedir. Ticari alümina destek malzemesine nikel ve lantan eklenmesiyle, spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi azalmıştır. Sentezlenen alümina destek malzemesi ile monometalik ve bimetalik katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve BJH adsorpsiyonunun gözenek çapı dağılımı, Şekil 4.1 ve Şekil 4.2' de gösterilmiştir. Alümina destek malzemesi ve sentezlenen katalizörler, IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV ile uyumlu adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm göstermiştir [43]. Alümina destek malzemesi ile monometalik ve bimetalik katalizörlerin mezogözenekli yapının varlığını göstermiştir. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-3La@SGA katalizörlerin dar gözenek boyutu dağılımlarına sahip ve gözenekli malzemelerde görülen H1 tipi histerisis ile uyumlu olduğu görülmüştür. 8Ni@CAL ve 8Ni-3La@CAL katalizörlerinde ise dar ve yarık benzeri gözenek yapısının varlığını gösteren H4 tipi histerisisle ilişkili olduğu düşünülmüştür. SGA destek malzemesine Ni ve La metallerinin eklenmesiyle birlikte azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi H1 tipi histerisis yaklaşık olarak aynı kısmi basınçlarda başlamaktadır. Bu durum sentezlenen malzemelerin gözenek boyutlarındaki çok önemli bir değişiklik olmadığını ve katalizörün mezogözenekli yapısını koruduğunu göstermektedir. Literatürde azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizinde azot molekülleri daha büyük mezogözeneklere daha yüksek kısmi basınçlarda adsorplandığının bilgisi verilmiştir [43]. Şekil 4.2'de gösterilen gözenek çapı dağılımı, alümina destek malzemesi ve sentezlenen katalizörlerin gözenek çaplarının 3-12 nm aralığında olduğunu ortaya koymaktadır, bu da mezogözenekli yapının varlığını desteklemektedir. SGA,

8Ni@SGA ve 8Ni-3La@SGA tek ve düzenli bir gözenek çapı dağılımı sergilemiştir. Öte yandan, 8Ni@CAL ve 8Ni-3La@CAL düzensiz gözenek çapı dağılımı göstermiştir.

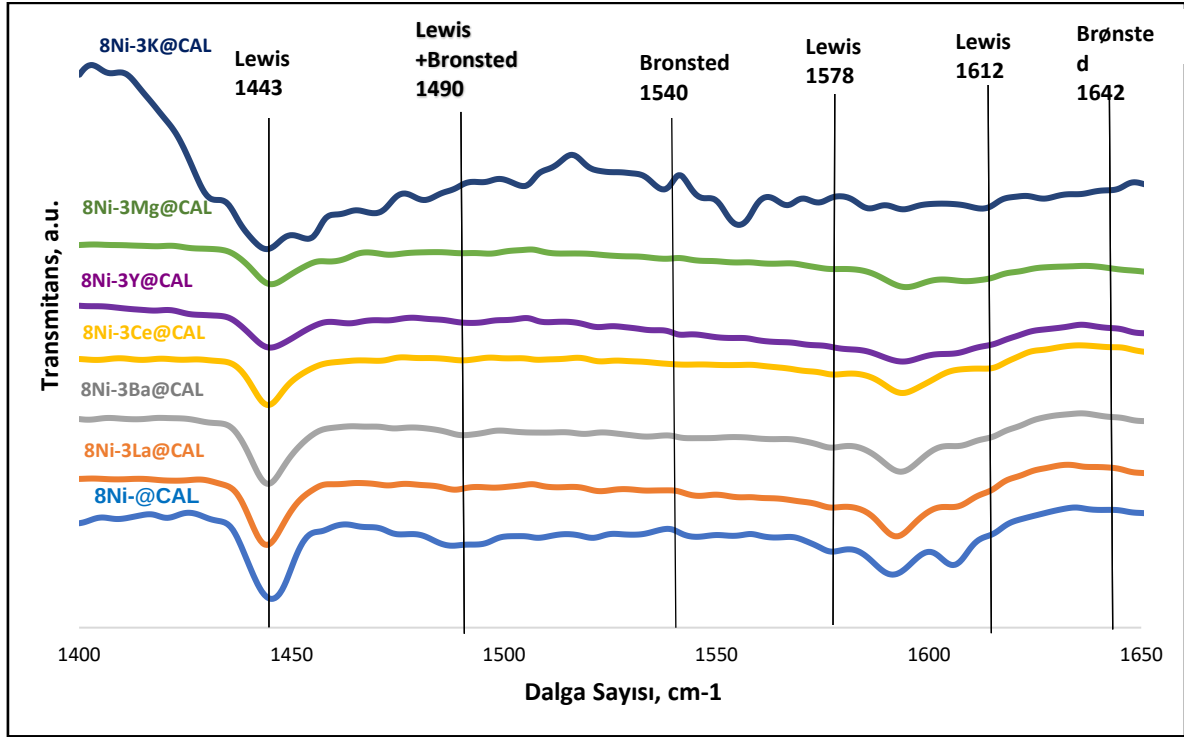


Şekil 4.1. Sentezlenen alümina destek malzemesi ile monometalik ve bimetalik katalizörlerin (8Ni@CAL, 8Ni-3La@CAL, 8Ni@SGA ve 8Ni-3La@SGA) N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

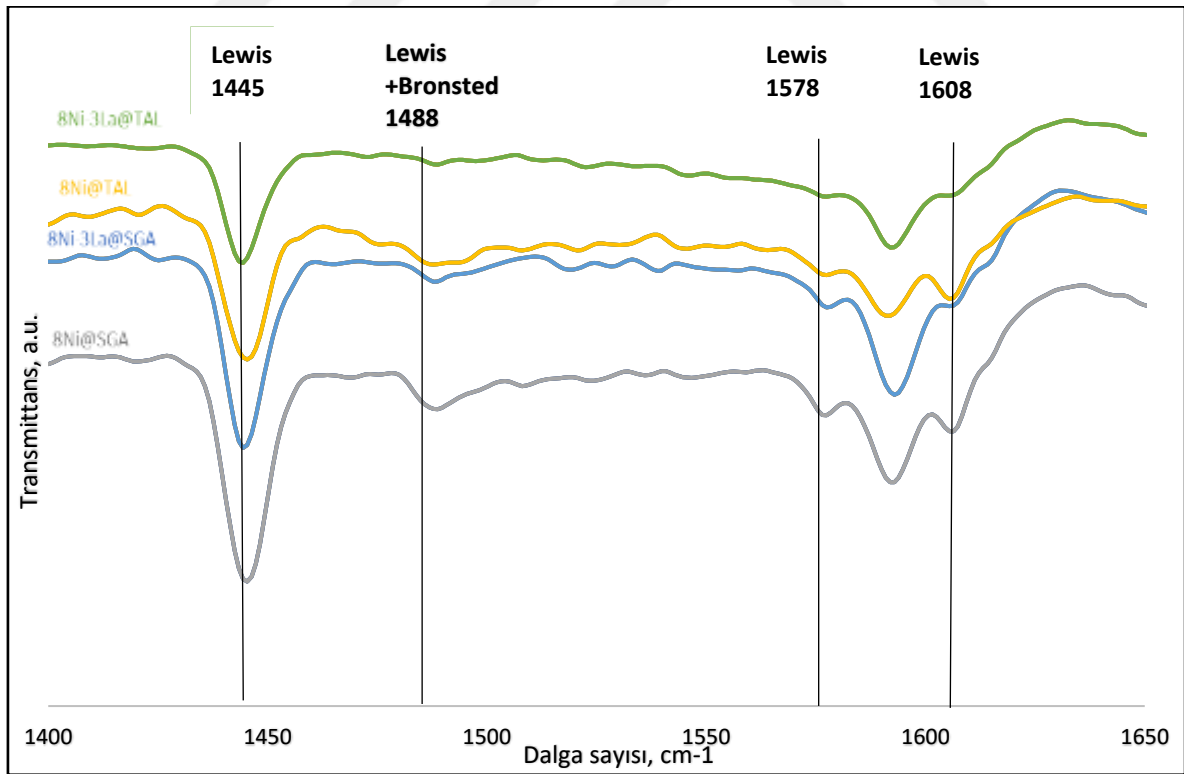


Şekil 4.2. Sentezlenen alümina destek malzemesi ile monometalik ve bimetalik katalizörlerin (8Ni@CAL, 8Ni-3La@CAL, 8Ni@SGA ve 8Ni-3La@SGA) BJH adsorpsiyon gözenek çap dağılımları.

Piridin adsorbe edilmiş numunelerin DRIFTS analizi, sentezlenen katalizörlerin asit sitelerinin türünü ve şiddetini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Yüzey asidite/bazisitesi, CO₂ kemisorpsiyonunu etkinleştirerek kok oluşumu ve katalitik aktivite üzerinde net bir etkiye sahiptir [44]. Şekil 4.3'te gösterildiği gibi, tüm sentezlenen katalizörlerin spektrumlarında gözlemlenen 1443 cm⁻¹ ve 1612 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikler güçlü Lewis asit sitelerin varlığını göstermektedir. 8Ni@CAL katalizörüne Mg ve K ilavesinin nikel katalizörünün asiditesini önemli ölçüde düşürmüştür. Bunun sonucu olarak, aktivite sonuçların kısmında tartışılacağı üzere bu iki katalizörün katalitik aktiviteleri 8Ni@CAL katalizörüne kıyasla çok düşüktür. Öte yandan, Ba ve La'nın eklenmesi, Lewis asidik sitelerinde çok hafif bir azalmaya neden olmuştur. Benzer sonuçlar diğer çalışmalarda da elde edilmiştir [39-45]. Hiçbir katalizörün spektrumunda 1540 cm⁻¹ ve 1642 cm⁻¹ dalga sayısı civarındaki Brønsted asit bölgelerinin pikleri gözlemlenmemiştir. Birleşik Lewis ve Brønsted asit bölgelerinin varlığını gösteren ve 1490 cm⁻¹ civarında gözlemlenmesi gereken pikler yalnızca 8Ni@CAL katalizörünün spektrumunda gözlemlenmiştir. Yükseltgeyici “promoter” bileşen olarak ilave edilen metallerin 8Ni@CAL katalizörün asiditesinin üzerindeki etkisi sırayla K>Mg>Y>Ce>Ba>La şeklindedir.



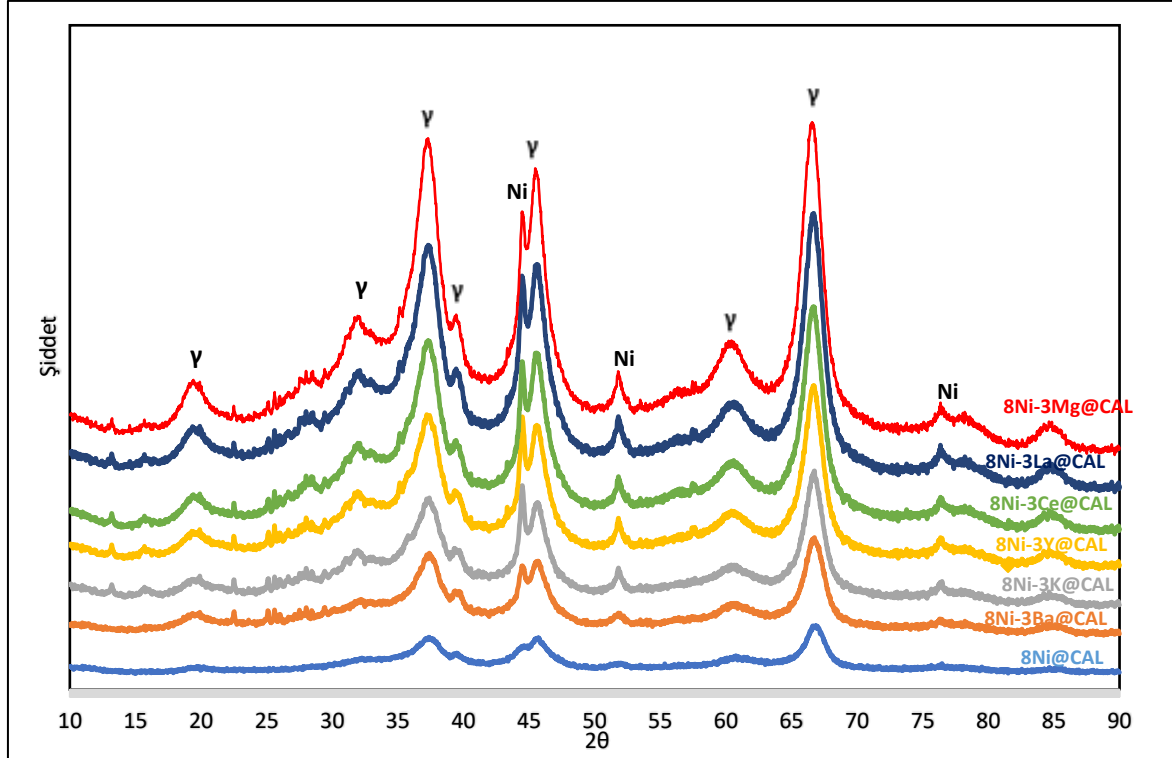
Şekil 4.3. Ticari alümina destekli monometalik ve bimetalik Ni katalizörlerin DRIFTS pikleri.



Şekil 4.4. Ticari alümina destekli Ni ve Ni-La katalizörlerinin, ve SGA destekli Ni ve Ni-La katalizörlerinin DRIFTS pikleri.

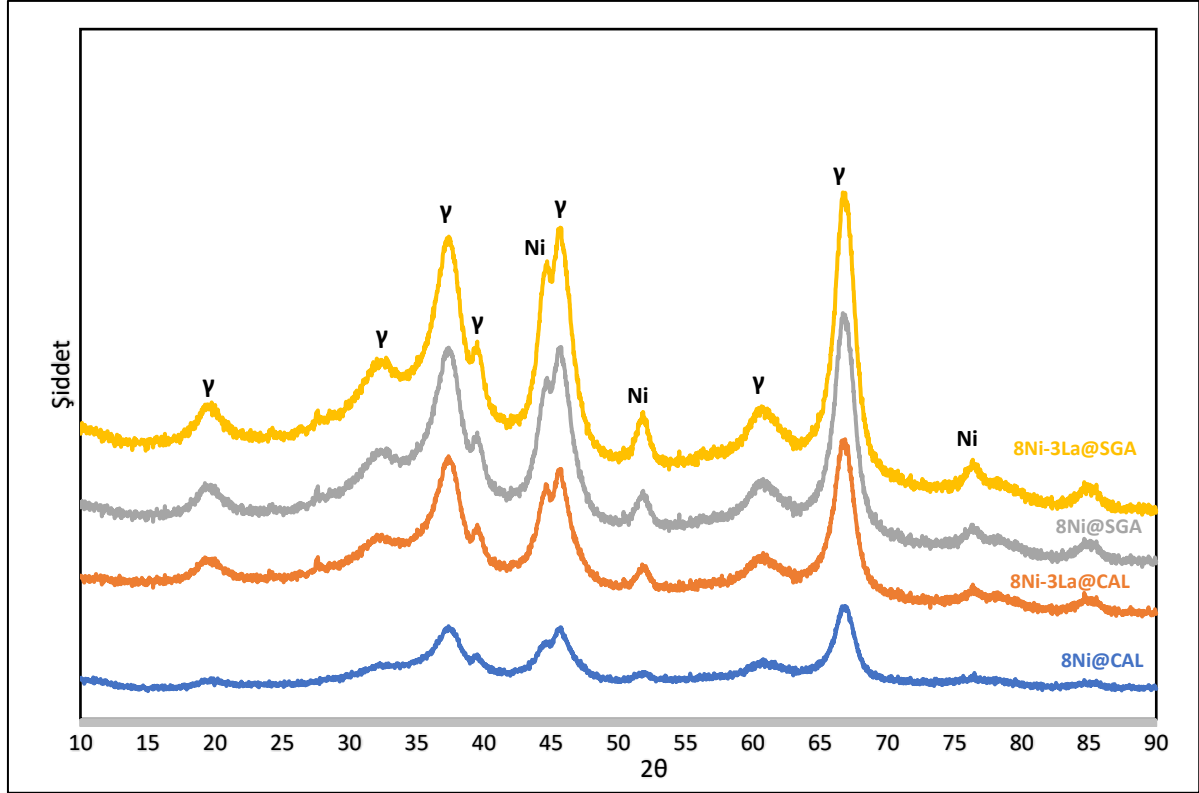
Lantan eklenmesinin 8Ni@CAL ve 8Ni@SGA katalizörlerinin yüzey asitliği üzerindeki etkisi araştırılmış ve DRIFTS spektrumları Şekil 4.4' te sunulmuştur. La'nın 8Ni@CAL ve 8Ni@SGA'ye dahil edilmesi, 1445 cm^{-1} ve 1605 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenen güçlü Lewis asit bölgelerinin pik şiddetlerinde bir azalmaya neden olmuştur. Ayrıca, La'nın dahil edilmesi, sırasıyla 1578 cm^{-1} ve 1490 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenen zayıf Lewis asit bölgeleri ve kombine Lewis ve Brønsted asit bölgelerinin piklerinde bir azalmaya yol açmıştır. Tüm katalizörlerde 1592 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler, zayıf Brønsted asit bölgeleriyle piridin'in oluşturduğu H bağlarından kaynaklanmaktadır [46].

Aktivite testlerin öncesinde indirgenmiş katalizörlerin kristal yapıları belirlemek amacıyla X-ışını kırınım deseni (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir. 19,8°, 32,8°, 37,2°, 39,7°, 45,7°, 61° ve 67° kırınım açılarında gözlenen pikler, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ karakteristik piklerine aittir (Dosya No: 29-0063'e göre). Bu piklere tüm katalizörlerde rastlanmıştır. Katalizörlerin XRD desenlerinde, nikel partikülleri hem metalik Ni, hem de nikel oksit (NiO) ve nikel alüminat (NiAl_2O_4) formlarında bulunabilir. 44,64°, 51,94° ve 76,48° kırınım açılarında gözlemlenen pikler, metalik Ni türlerine atanmıştır (Dosya No: 4-0850'a göre). NiO partiküllerinin karakteristik XRD piklerinin 37,26°, 43,32° ve 62,84° kırınım açılarında gözlemlenmektedir (Dosya No: 4-835'e göre). Ancak, hiçbir katalizör yüzeyinde NiO türlerine karşılık gelen kırınım piki gözlemlenmemiştir. Bunun nedeni, katalizörlerin sentezi sırasındaki indirgeme aşamasında nikel partiküllerin tamamı metalik Ni türlerine indirgenmiş olduğunu veya NiO türlerinin kristal boyutlarının XRD cihazının ölçüm limitinden daha küçük olduğunu göstermektedir. Özellikle yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında nikel ile alümina arasındaki etkileşim artmaktadır. Yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında oluşan nikel alüminat (NiAl_2O_4) spinelinin piklerinin γ -alümina pikleri ile çakıştığı, bu nedenle nikel alüminat'a ait piklerin tanımlanmasının zor olduğu literatürde belirtilmiştir [31]. Tek metalli 8Ni@CAL katalizörüne yükseltgeyici metal eklenmesi durumunda XRD desenleri incelendiğinde, γ -alümina pikinin şiddetinde bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu piklerdeki artış, XRD analizi ile kesin olarak belirlenemese de γ -alümina kırınım pikleri ile benzer açılarda pikler sergileyen NiAl_2O_4 yapısının oluşumundan olabileceği düşündürmüştür.



Şekil 4.5. Ticari alümina destekli monometalik ve bimetalik Ni katalizörlerin reaksiyon öncesi XRD desenleri (γ : γ - Al_2O_3 ; Ni: metalik Ni).

Şekil 4.6’da gösterildiği gibi lantanın 8Ni@CAL ve 8Ni@SGA katalizörlere eklenmesiyle birlikte 8Ni@CAL katalizörünün metalik Ni pik şiddetlerinde bir artış gözlemlenmiştir. Özellikle 8Ni-3La@CAL katalizörünün XRD deseninde gözüken metalik nikelin kırınım piklerinin şiddetindeki ($2\theta:52^\circ$) artışın, La ilavesinin nikel-ticari alümina arasındaki yüksek kalsinasyon sıcaklığı nedeniyle gerçekleşen etkileşimi azaltarak nikelin indirgenmesine yardımcı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum, katalitik performansın artmasına, stabilitesinin iyileşmesine ve katalizörün karbon birikimine karşı daha dirençli olmasına yol açmaktadır. Bu sonuç katalitik aktivite sonuçları ve TGA sonuçları ile uyumludur. Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere La ilavesiyle 8Ni@CAL katalizörünün Ni kristal boyutu artarken 8Ni@SGA katalizörününki düşmüştür.



Şekil 4.6. Ticari alümina destekli Ni ve Ni-La katalizörlerinin ve SGA destekli Ni ve Ni-La katalizörlerinin katalizörlerin reaksiyon sonrası XRD desenleri (γ : γ - Al_2O_3 ; Ni: metalik Ni).

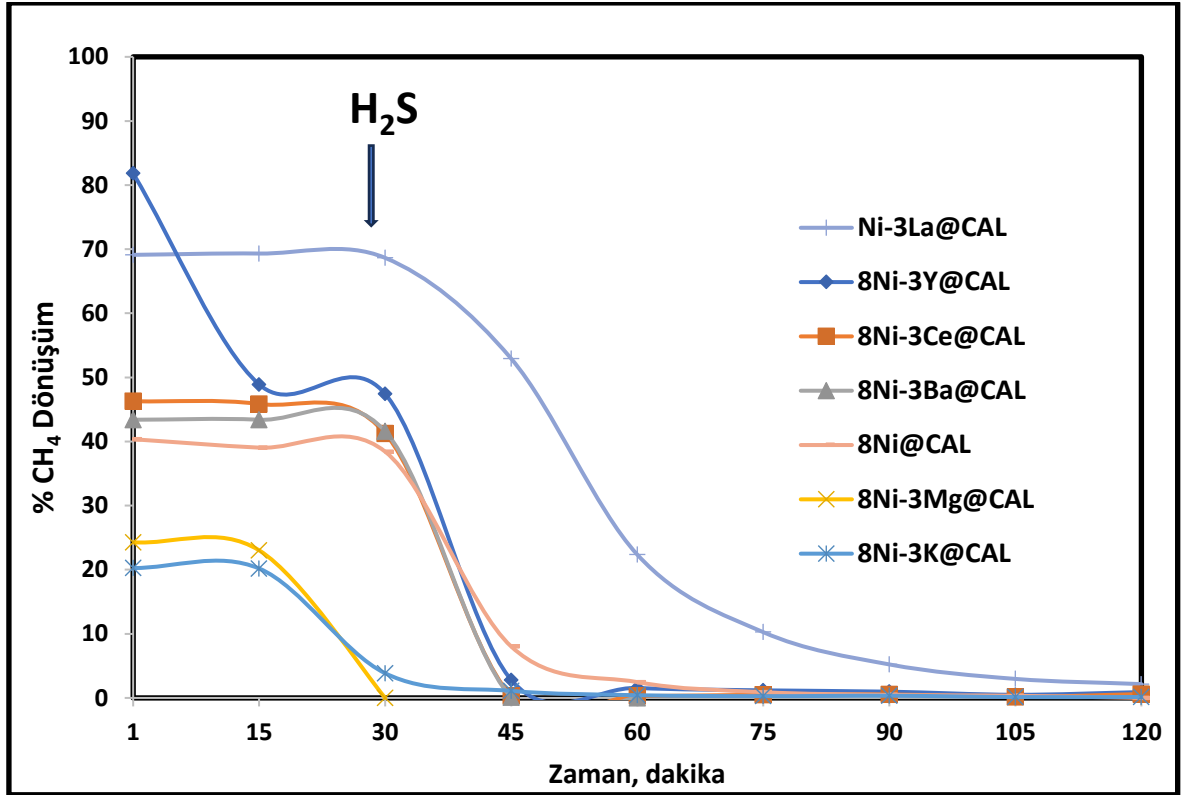
4.2. Katalitik Aktivite Test Sonuçları

Çalışma kapsamında ticari alümina destekli nikel katalizörü sentezlenmiştir ve üzerine K, Mg, Ba, Y, Ce, La metallerinin birlikte emdirme yöntemi ile ilave edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin katalitik performanslarını, aktivite, stabilite ve kok birikimi ile kükürt zehirlenmesine karşı olan direnci açısından değerlendirmek amacıyla katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörler, 750°C ve 1 atm'de sabit yataklı reaktörde katalitik aktivite değerlendirmelerine tabi tutulmuştur. Toplam akış hızı 60 mL/dakika olacak şekilde CH_4 , CO_2 ve Ar için eşdeğer hacimsel akış hızlar kullanılmıştır. H_2S gazı, reaksiyonun 29. dakikasında, 50 ppm konsantrasyonunda enjekte edilmiştir. Reaktörün çıkış gazı analiz etmek için bir gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. CH_4 Dönüşümü, CO_2 Dönüşümü, H_2 verimi ve CO verimi gibi parametreler, katalitik aktiviteyi değerlendirmek için kullanılmıştır.

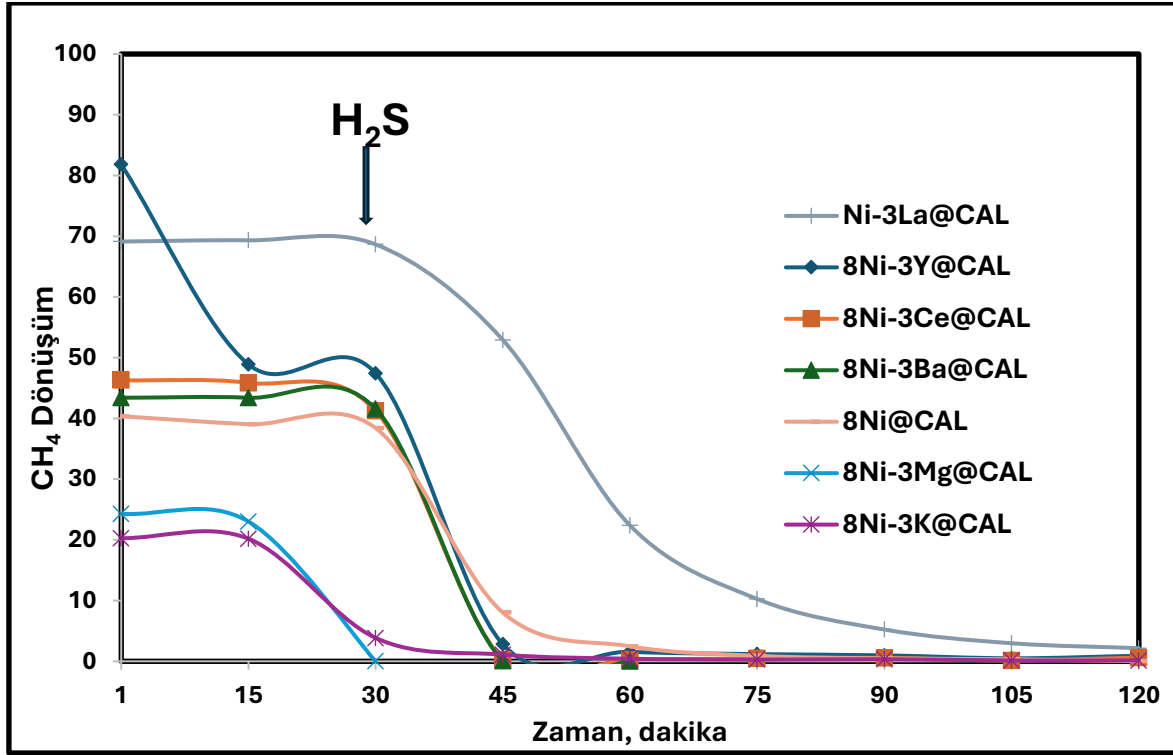
Reaksiyon sonrası elde edilen CH_4 ve CO_2 dönüşümleri Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekil 4.7'de gösterildiği gibi La katkılı katalizör (8Ni-3La@CAL), monometalik 8Ni@CAL

katalizörü ile karşılaştırıldığında yüksek aktivite ve kükürt zehirlenmesine karşı yüksek direnç göstermiştir. Daha önce XRD analizinde belirtildiği gibi, La ilavesi özellikle ticari alümina destekli nikel katalizörünün metalik nikel ağırlık boyutunu artmıştır. Aktivitedeki bu iyileşmenin katalizör yapısında daha çok miktarda indirgenmiş nikelin bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, 8Ni@CAL katalizörü 75 dakika içinde tamamen deaktivasyona uğrarken, 8Ni-3La@CAL katalizörü 120 dakika sonunda tamamen deaktif olmuştur. 8Ni-3Y@CAL, 8Ni-3Ce@CAL ve 8Ni-3Ba@CAL katalizörleri, H₂S olmadığı durumda (ilk 29 dakikada) yüksek aktivite göstermiş ve başlangıçta CH₄ dönüşüm değerleri, promoter katkısız 8Ni@CAL katalizörüne kıyasla daha yüksektir. Ancak, H₂S enjekte edilmesiyle birlikte bu katalizörlerin dönüşüm oranları hızla azalmış ve sırasıyla 90, 45 ve 45 dakika içinde tamamen deaktif olmuştur. Şekil 4.8’de gösterilen CO₂ dönüşümlerinin eğilimi, CH₄ dönüşümleri benzemektedir. 8Ni-3La@CAL katalizörü, 8Ni@CAL katalizöründen daha yüksek CO₂ dönüşümü göstererek daha yüksek aktivite sergilemiştir. Benzer şekilde, 8Ni-3Y@CAL, 8Ni-3Ce@CAL ve 8Ni-3Ba@CAL katalizörleri, başlangıçta daha yüksek CO₂ dönüşümüne sahip olsalar da H₂S enjeksiyonundan sonra bir azalmaya uğramışlardır. Hazırlanan katalizörler arasında en düşük aktivite değerleri Mg ve K içerikli 8Ni-3Mg@CAL ve 8Ni-3K@CAL katalizörleri ile elde edilmişlerdir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin yüzey asiditeleri katalitik aktivitelerini önemli bir şekilde etkilemektedirler. DRIFTS analizi bölümünde belirtildiği üzere özellikle Mg ve K ilavesiyle nikel katalizörün asit sitelerinde önemli bir azalma görülmüştür. Bu katalizörler ile daha düşük bir aktivite elde edilmesinin sebebinin daha düşük asit bölgelerine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

8Ni-3Y@CAL katalizörü dışında, tüm katalizörlerin CO₂ dönüşümü CH₄ dönüşümünden daha yüksektir. Bunun nedeni, yan reaksiyon olarak ters su-gazı (RWGS) reaksiyonunun (CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O) eşzamanlı olarak meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.7. Monometalik 8Ni@CAL katalizörünün ve bimetalik 8Ni-3X@CAL katalizörlerinin, 50 ppm H₂S varlığında CH₄ dönüşümü (750 °C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(H₂S+Ar)=1/1/1).

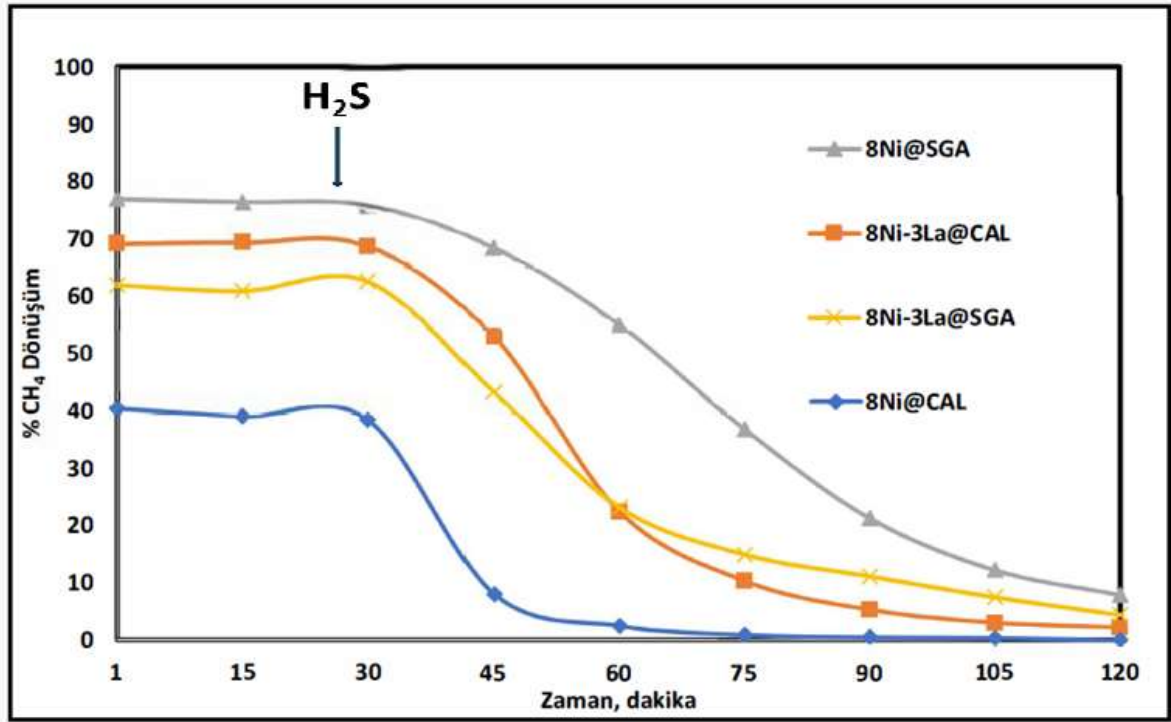


Şekil 4.8. Monometalik 8Ni@CAL katalizörünün ve bimetalik 8Ni-3X@CAL katalizörlerinin, 50 ppm H₂S varlığında CO₂ dönüşümü (750 °C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(H₂S+Ar)=1/1/1).

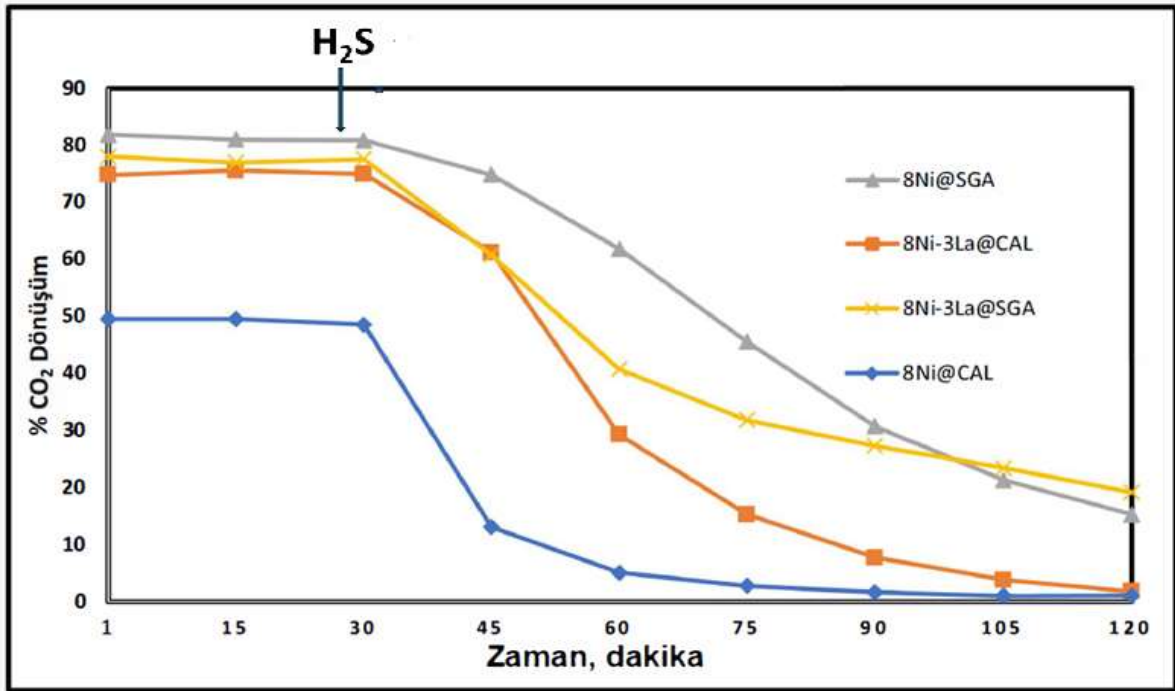
Çalışmada belirlenen ticari alümina destek malzemesine ek olarak, alümina sol-gel yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Ticari alümina destekli katalizörler kullanılarak yapılan aktivite testlerinde lantan katkılı katalizörün umut verici ve yüksek dönüşüm göstermiştir. Sol-gel alümina destekli nikel katalizörüne birlikte emdirme yöntemi ile La ilave edilerek La katkılı katalizör sentezlenip katalitik aktivite testleri aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen 8Ni@SGA ve 8N-3La@SGA katalizörlerin CH₄ ve CO₂ dönüşümleri Şekil 4.9’da verilmiştir. Şekil 4.9’da gösterildiği gibi lantan eklenmesi 8Ni@CAL katalizörünün CH₄ dönüşümünü artırırken, 8Ni@SGA katalizörüne La ilavesi CH₄ dönüşümünü düşürmüştür. Katalizörler arasında, 8Ni@SGA, 120 dakikalık reaksiyon süresince en yüksek CH₄ dönüşümü sergilerken 8Ni@CAL katalizörü, reaksiyon sırasında en düşük CH₄ dönüşümü sergilemiş ve 75 dakika içinde deaktif olmuştur. Öte yandan, 8Ni-3La@SGA ve 8Ni-3La@CAL katalizörleri 120 dakika sonunda deaktif olmuşlardır. Sonuçlar La ilavesinin düşük katalitik aktivite gösteren ticari alümina destekli nikel katalizöründeki (8Ni@CAL) nikel metalinin indirgenabilirliğini artırarak daha yüksek dönüşüm göstermesine yardımcı olduğunu göstermiştir. Ancak 8Ni@CAL katalizörüne göre çok daha yüksek bir aktivite gösteren 8Ni@SGA katalizörüne La ilavesi asit sitelerin

düşürmesi nedeniyle katalizörün aktivitesi azaltmıştır. La ilavesinin katalizör yüzeyindeki karbon oluşumuna etkileri ilerleyen bölümlerde tartışılacaktır.

Şekil 4.10'da gösterilen katalizörlerin CO₂ dönüşümlerinin eğilimi, CH₄ dönüşümleri benzemektedir. Tüm katalizörlerin CO₂ dönüşümleri, CH₄ dönüşümlerinden daha yüksektir, bu da metanın kuru reformlanma reaksiyonu esnasında ters su-gazı (RWGS) yan reaksiyonunun ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) eşzamanlı olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

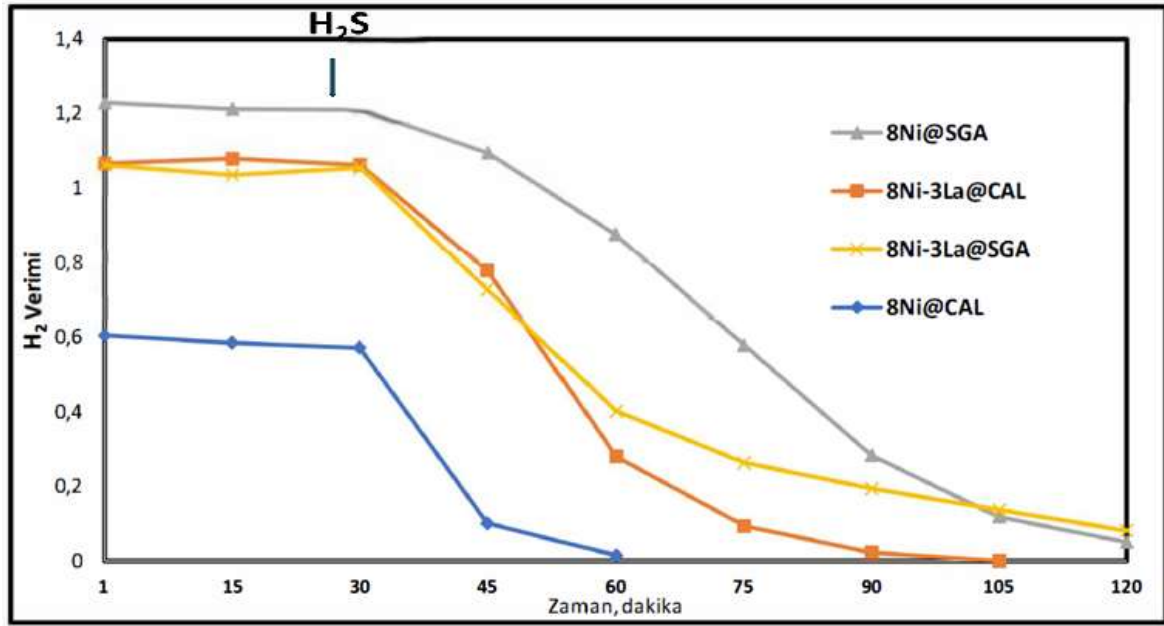


Şekil 4.9. 50 ppm H₂S varlığında monometalik 8Ni@CAL ve 8Ni@SGA, ve bimetalik 8Ni-3La@CAL ve 8Ni-3La@SGA katalizörlerinin CH₄ dönüşümü (750 °C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(H₂S+Ar)=1/1/1).

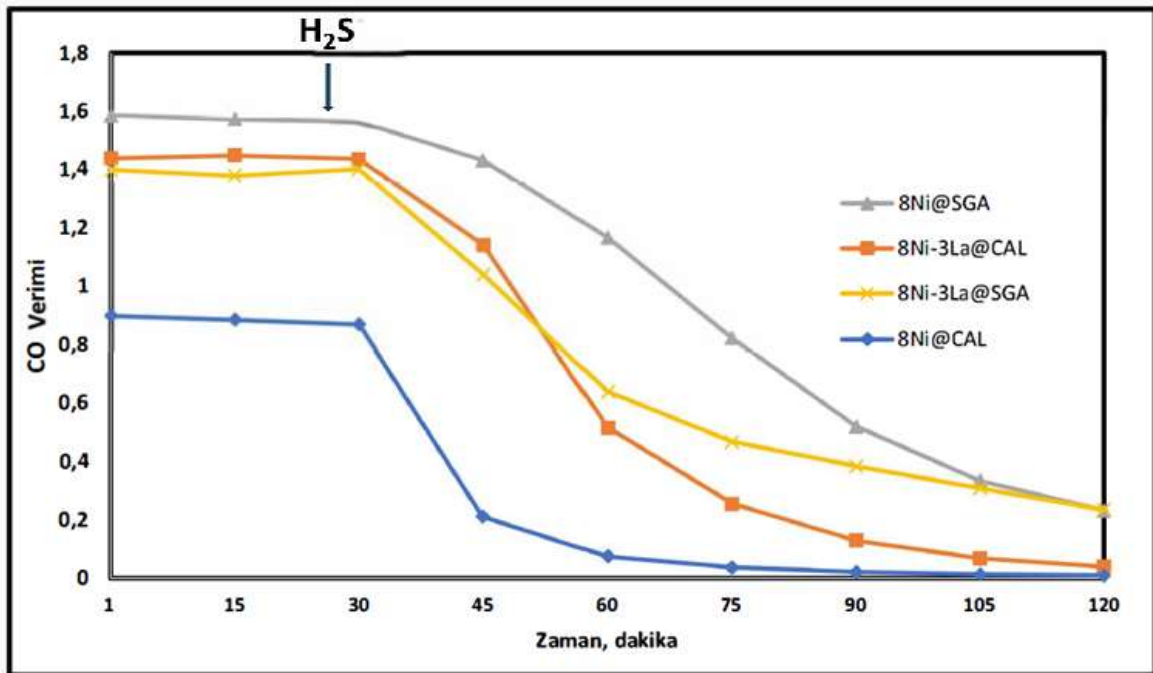


Şekil 4.10. 50 ppm H_2S varlığında monometalik 8Ni@CAL ve 8Ni@SGA, ve bimetalik 8Ni-3La@CAL ve 8Ni-3La@SGA katalizörlerinin CO_2 dönüşümü (750 °C; 1 atm; 0.1 g katalizör; $CH_4/CO_2/(H_2S+Ar)=1/1/1$).

Tüm katalizörler için CO verimi H_2 veriminden daha yüksek çıkmıştır, bu sonuç daha önce bahsettiğimiz metanın kuru reformlanma reaksiyonu esnasında RWGS yan reaksiyonunun gerçekleştiğini yorumumuzu desteklemektedir (Şekil 4.11 ve Şekil 4.12).

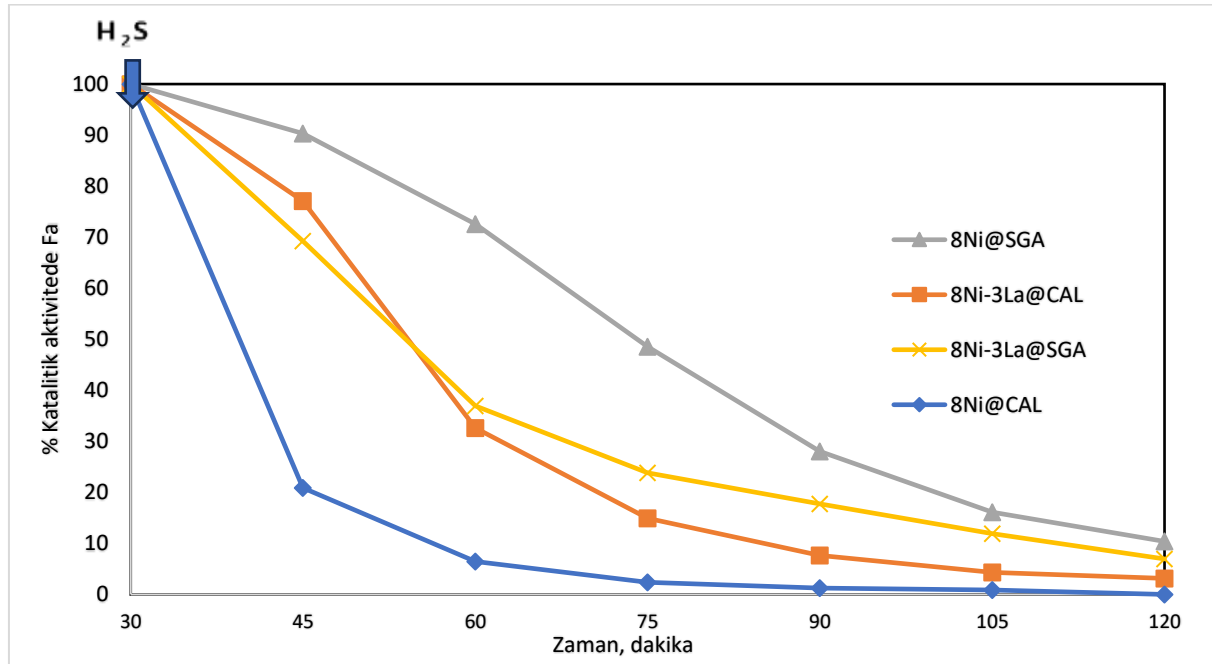


Şekil 4.11. 50 ppm H₂S varlığında monometalik 8Ni@CAL ve 8Ni@SGA, ve bimetalik 8Ni-3La@CAL ve 8Ni-3La@SGA katalizörlerinin H₂ verimi (750 °C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(H₂S+Ar)=1/1/1).



Şekil 4.12. 50 ppm H₂S varlığında monometalik 8Ni@CAL ve 8Ni@SGA, ve bimetalik 8Ni-3La@CAL ve 8Ni-3La@SGA katalizörlerinin CO verimi (750 °C; 1 atm; 0.1 g katalizör; CH₄/CO₂/(H₂S+Ar)=1/1/1).

Katalizörlerin kok birikimi ve kükürt zehirlenmesi sonucu katalitik aktivitedeki azalma hesaplanmış ve Şekil 4.13'te sunulmuştur. 8Ni@SGA katalizörü en yüksek stabiliteyi göstermiş ve sırasıyla 8Ni-3La@SGA, 8Ni-3La@CAL ve 8Ni@CAL takip etmiştir. Lantan 8Ni@CAL katalizörünün stabilitesini artırmıştır. Başka bir deyişle, katalizörün tamamen deaktivasyona uğraması süresini uzatmıştır.



Şekil 4.13. 50 ppm H₂S varlığında monometalik 8Ni@CAL ve 8Ni@SGA, ve bimetalik 8Ni-3La@CAL ve 8Ni-3La@SGA katalizörlerinin katalitik aktivitesindeki azalamı (750 °C; 1 atm; 0.1 g katalizör; CH₄/CO₂/(H₂S+Ar)=1/1/1).

Lantanın yükleme yüzdesinin katalitik aktivite üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, 8Ni@SGA katalizörüne kütlece %5, %8 ve %16 oranında lantan eklenmiştir. Tüm bu katalizörlerin aktiviteleri, 8Ni@SGA katalizöründen daha düşüktür. Lantanın yükleme yüzdesi arttıkça (%8 lantan yüklemesine kadar) katalitik aktivitenin arttığı gözlemlenmiştir. Ancak, lantan %16 oranında yüklendiğinde aktivitede keskin bir düşüş görülmüştür. Bu düşüşün, fazla lantan ilavesiyle birlikte katalizörün asiditesinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. EK- 2'de, %3, %5, %8 ve %16 lantan içeren katalizörlerin metan dönüşüm değerleri verilmiştir.

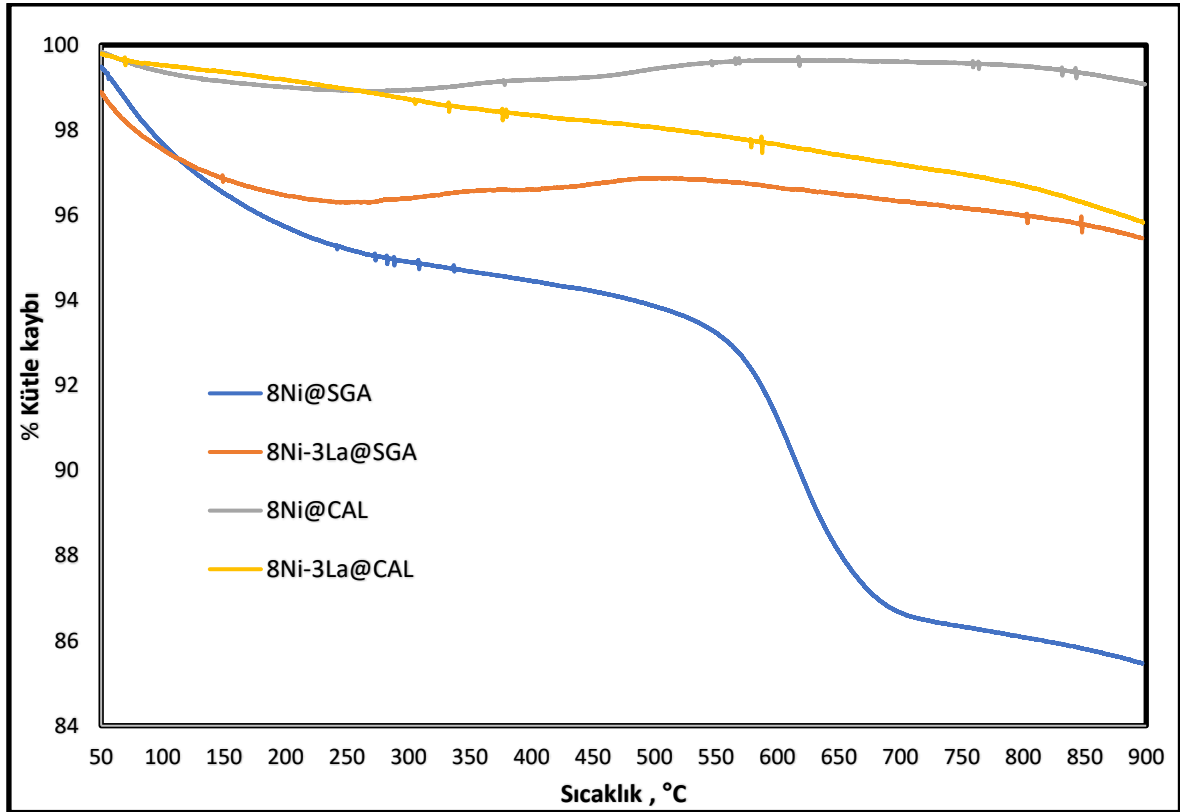
4.3. Reaksiyon Sonrası Karakterizasyon Çalışmaları

Kok oluşumu ve kükürt zehirlenmesinden kaynaklanan fiziksel, kimyasal ve morfolojik özelliklerdeki değişiklikleri incelemek amacıyla reaksiyonda kullanılmış katalizörlerin

karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Katalizörlerin yüzeyinde biriken karbonun miktarını belirlemek için TGA analizi kullanılmıştır. Test, kuru hava akışı altında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kütle kaybının ölçülmesine dayanır. Önceki literatür çalışmaları, 200 °C'ye kadar olan kütle kayıplarının, katalizör yüzeyinde adsorbe edilmiş su ve karbondioksitin uzaklaştırılmasından kaynaklandığını, 400 °C'ye kadar olan kayıpların ise amorf karbon gibi kolayca oksitlenen karbon türlerinin uzaklaştırılmasıyla ilişkili olduğunu göstermiştir [47]. Yaklaşık 400 °C'den başlayıp 900 °C'ye kadar uzanan kütle kayıplarının, kullanılmış katalizör yüzeyinde grafit ve filament karbon birikmesinden kaynaklandığını düşünülmektedir [47]. Bu bilgiye dayanarak, biriken karbonun miktarını belirlemek için, Çizelge 4.2'de sunulduğu gibi, 400-900 °C sıcaklık aralığında katalizörlerin kütle kaybı hesaplanmıştır. Şekil 4.14'teki TGA profilleri, 8Ni@CAL katalizöründe minimal kok oluşumunu göstermektedir. Bunun tersine, 8Ni@SGA katalizörü, 8Ni@CAL'ye kıyasla yüksek aktiviteden (8Ni@SGA için %77 ve 8Ni@CAL için %40) kaynaklanan kütlece %9 ile en yüksek karbon içeriğini sergilemiştir. 8Ni@SGA katalizörüne La eklenmesi, aktivitedeki azalmaya rağmen (8Ni@SGA için %77 ve 8Ni-3La@SGA için %62) kok birikimini kütlece %9'dan kütlece %1,2'e düşürmüştür. Bu azalma, La'ın kok oluşumunun azaltılmasında olumlu bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Bunun nedeni, önceki çalışmalarda belirtildiği gibi La'ın katalizörlerin bazikliğini artırma kabiliyetinden kaynaklanmaktadır [45]. Bazik yüzeylerde CO₂ adsorpsiyon kapasitesi artar ve bunun sonucu olarak ters Boudourad reaksiyonu ile ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$) kok oluşumu azalmaktadır [48]. TGA'nın bu sonucu, La ilavesinin katalizörün asiditesini azalttığını gösteren DRIFTS sonucuyla uyumludur. Buna karşılık, La'nın 8Ni@CAL katalizörüne dahil edilmesiyle aktivite artmıştır (8Ni@CAL için %40 ve 8Ni-3La@CAL için %69). Aktivitedeki bu artış literatürde belirtildiği gibi La'nın katalizör yüzeyinde metalik nikel dağılımını iyileştirdiğinden kaynaklanabilmektedir [49]. Yüksek aktivitenin sonucu olarak 8Ni-3La@CAL katalizöründe kok birikimi %0,10'dan %2,52'ye göreceli olarak artmıştır. 8Ni@CAL ve 8Ni-3La@SGA katalizörlerin TGA eğrilerinde 300-600 °C sıcaklık aralığındaki gözlemlenen kütle artışının, önceki çalışmalarda önerildiği gibi, katalizör yapısındaki Ni aktif metallerin oksidasyonundan kaynaklandığını düşünülmektedir [41].

Çizelge 4.2. Kullanılmış katalizörlerin 400-900 °C sıcaklık aralığındaki kütle kaybı.

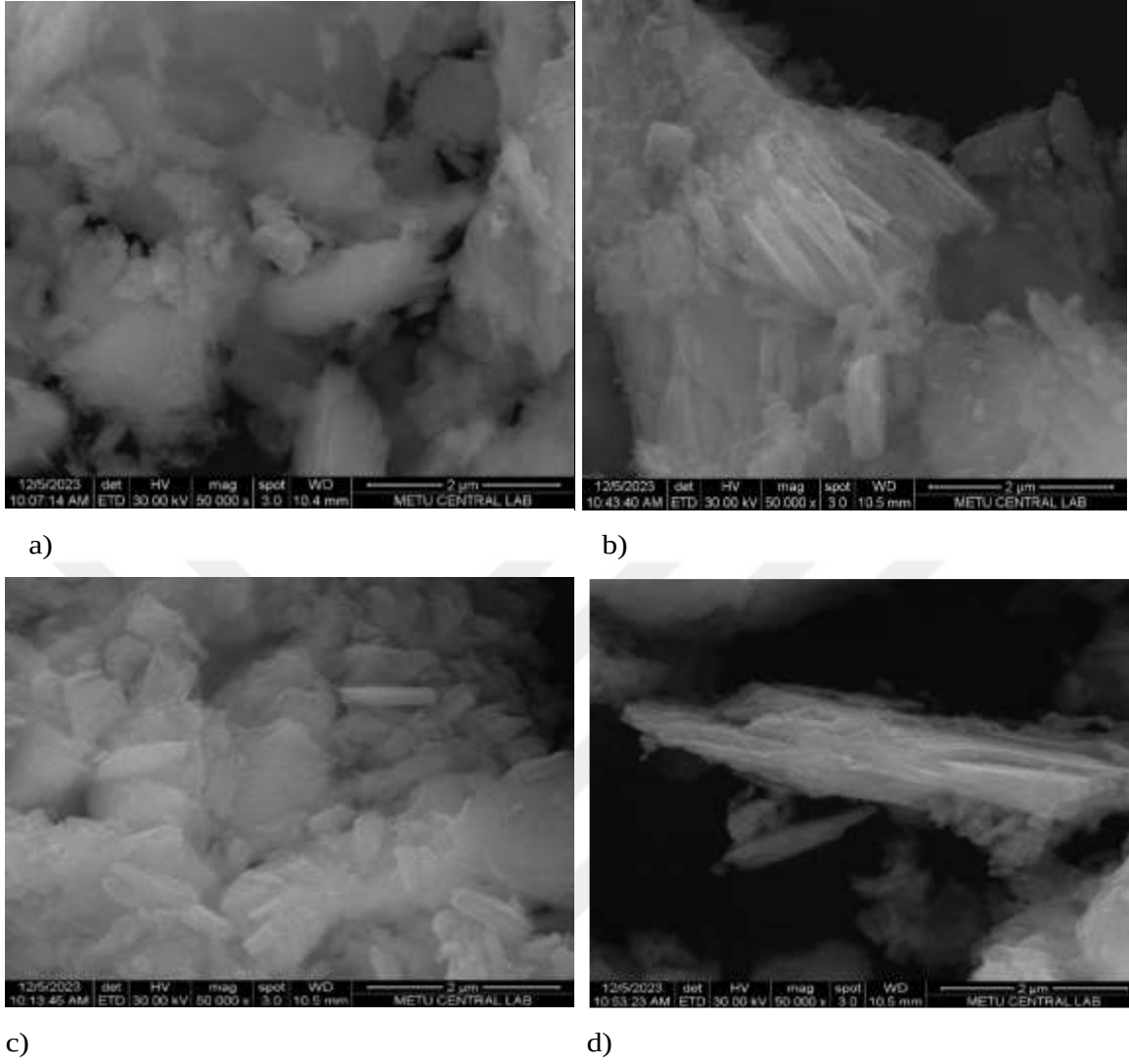
Katalizör	Kütle kaybı, %
8Ni@SGA	9
8Ni-3La@SGA	1,2
8Ni@CAL	0,1
8Ni-3La@CAL	2,5



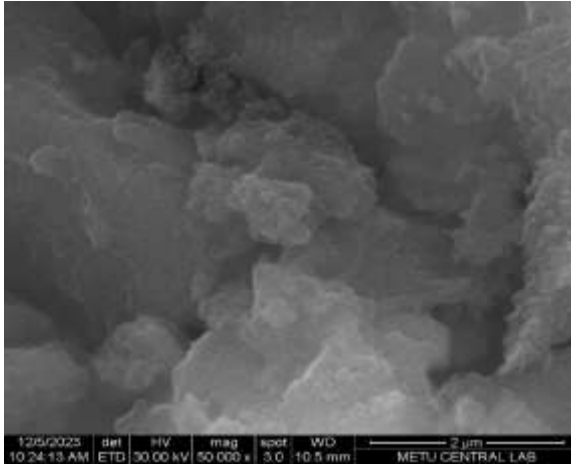
Şekil 4.14. 50 ppm H₂S varlığında Kullanılmış monometalik 8Ni@CAL ve 8Ni@SGA, ve bimetalik 8Ni-3La@CAL ve 8Ni-3La@SGA katalizörlerinin TGA eğrileri.

Katalizör yüzeyindeki biriken karbon türünü belirlemek ve reaksiyondan sonra katalizörlerin yapısındaki değişiklikleri görüntülemek amacıyla 8Ni@CAL, 8Ni-3La@CAL, 8Ni@SGA ve 8Ni-3La@SGA katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri çekilmiştir.

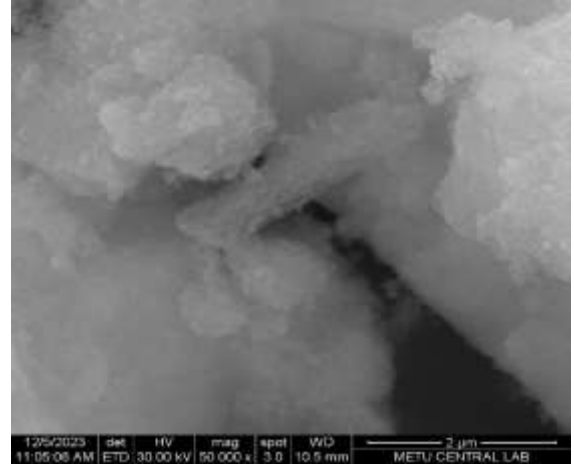
Resim 4.1 ve 4.2’de görüldüğü üzere filament karbon oluşumu gözlemlenememiştir. Bunun nedeni oluşan karbonun amorf olmasından kaynaklandığını düşünülmektedir.



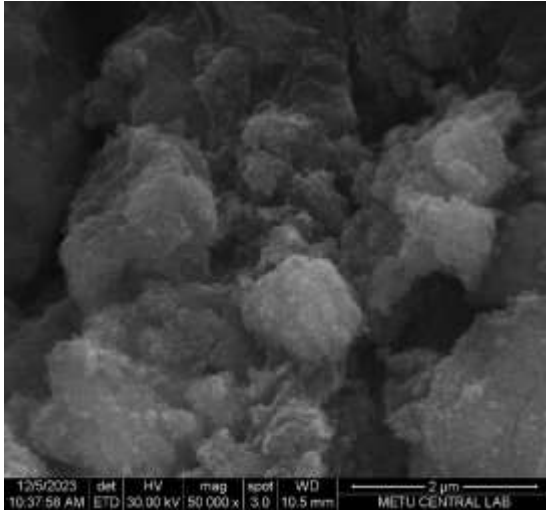
Resim 4.1. 8Ni@CAL katalizörünün a) reaksiyon öncesi b) reaksiyon sonrası, 8Ni-3La@CAL katalizörünün c) reaksiyon öncesi, d) reaksiyon sonrası SEM görüntüleri.



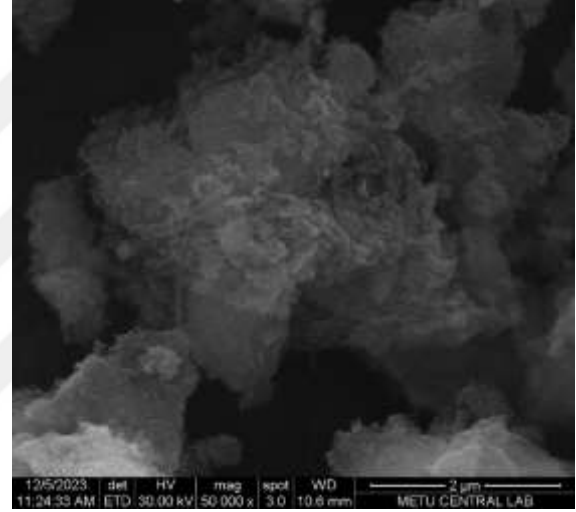
a)



b)



c)



d)

Resim 4.2. 8Ni@SGA katalizörünün a) reaksiyon öncesi b) reaksiyon sonrası, 8Ni-3La@SGA katalizörünün c) reaksiyon öncesi, d) reaksiyon sonrası SEM görüntüleri.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında elde edilen en önemli bulgular aşağıda özet olarak verilmiştir;

1. Alümina destek malzemesi ile monometalik ve bimetalik katalizörlerin (8Ni@CAL, 8Ni-3La@CAL, 8Ni@SGA ve 8Ni-3La@SGA) mezogözenekli yapının varlığını göstermiştir.
2. Yükseltgeyici “promoter” bileşen olarak ilave edilen metallerin 8Ni@CAL katalizörün asiditesinin üzerindeki etkisi sırayla K>Mg>Y>Ce>Ba>La şeklindedir.
3. Ticari alümina destekli Ni katalizörü için yükseltgeciler arasında en umut verici olanı lantan’dır.
4. 8Ni-3Y@CAL, 8Ni-3Ce@CAL ve 8Ni-3Ba@CAL katalizörleri, katkısız Ni@CAL katalizörüne göre daha yüksek katalitik aktivite göstermişlerdir. Ancak 8Ni-3Mg@CAL ve 8Ni-3K@CAL katalizörleri katkısız Ni@CAL katalizörüne göre çok daha düşük asiditeye sahip olmaları nedeniyle daha düşük aktivite göstermişlerdir.
5. 8Ni-3La@CAL katalizörünün XRD deseninde gözüken metalik Ni kırınım açısı pikinin şiddetindeki artış, lantanın nikelin indirgenebilirliğini artırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum, katalitik performansın artmasına ve katalizörün kükürt zehirlenmesine karşı daha dirençli olmasına yol açmaktadır.
6. 8Ni-3La@CAL katalizörü, monometalik 8Ni@CAL katalizörü ile karşılaştırıldığında yüksek aktivite ve kükürt zehirlenmesine karşı yüksek direnç göstermiştir.
7. Sol-gel alümina destekli Ni katalizörü (8Ni@SGA) ticari alümina destekli Ni katalizörüne (8Ni@CAL) göre daha yüksek aktivite ve kükürt direnci göstermişlerdir.
8. Özellikle yüksek aktivite gösteren 8Ni@SGA katalizörüne La ilavesi, kok oluşumunun azaltılmasında olumlu bir etkiye sahiptir.

Öneriler:

- Karbon birikiminin etkisini azaltmak amacıyla, su buharı içeren bir besleme akımı kullanılması önerilmektedir.
- Katalizörlerin kükürt direncini daha fazla incelemek için başka metaller güçlendirici bileşen olarak denenilmesi önerilmektedir.



KAYNAKLAR

1. İnternet: World energy outlook 2017, URL: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2017>, Son Erişim Tarihi: 28.07.2023.
2. Avtar, R., Tripathi, S., Aggarwal, A. K., and Kumar, P. (2019). Population–urbanization–energy nexus: a review. *Resources*, 8(3), 136.
3. Dawood, F., Anda, M., and Shafiullah, G. M. (2020). Hydrogen production for energy: an overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 3847-3869.
4. İnternet: Renewables 2022, URL: <https://www.iea.org/reports/renewables-2022>, Son Erişim Tarihi: 28.07.2023.
5. İnternet: Outlook for biogas and biomethane: prospects for organic growth, URL: <https://www.iea.org/reports/outlook-for-biogas-and-biomethane-prospects-for-organic-growth>, Son Erişim Tarihi: 28.07.2023.
6. Alves, H. J., Junior, C. B., Niklevicz, R. R., Frigo, E. P., Frigo, M. S., and Coimbra-Araújo, C. H. (2013). Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(13), 5215–5225.
7. Zhao, X., Naqi, A., Walter, D. M., Roberge, T., Kastelic, M., Joseph, B., and Kuhn, J. N. (2019). Conversion of landfill gas to liquid fuels through a TriFTS (tri-reforming and Fischer-Tropsch synthesis) process: a feasibility study. *Sustainable Energy & Fuels*, 3(2), 539–549.
8. Yang, L., Ge, X., Wan, C., Yu, F., and Li, Y. (2014). Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 1133–1152.
9. Singh, R., Dhir, A., Mohapatra, S. K., and Mahla, S. K. (2020). Dry reforming of methane using various catalysts in the process: review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 10(1), 567-587.
10. Hou, Z., Chen, P., Fang, H., Zheng, X., and Yashima, T. (2006). Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(5), 555-561.
11. Hou, Z. and Yashima, T. (2003). Small amounts of Rh-promoted Ni catalysts for methane reforming with CO₂. *Catalysis Letters*, 89(3), 193-197.
12. Mao, Y., Zhang, L., Zheng, X., Liu, W., Cao, Z., and Peng, H. (2023). Coke-resistance over Rh–Ni bimetallic catalyst for low temperature dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(37), 13890-13901.

13. Alvarez Moreno, A., Ramirez-Reina, T., Ivanova, S., Roger, A. C., Centeno, M. A., and Odriozola, J. A. (2021). Bimetallic Ni–Ru and Ni–Re catalysts for dry reforming of methane: understanding the synergies of the selected promoters. *Frontiers in Chemistry*, 9, 694976.
14. 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.
15. Cai, W. J., Qian, L. P., Yue, B., and He, H. Y. (2014). Rh doping effect on coking resistance of Ni/SBA-15 catalysts in dry reforming of methane. *Chinese Chemical Letters*, 25(11), 1411-1415.
16. Chen, Y. G. and Ren, J. (1994). Conversion of methane and carbon dioxide into synthesis gas over alumina-supported nickel catalysts. Effect of Ni–Al₂O₃ interactions. *Catalysis Letters*, 29, 39-48.
17. Souza, M. M. V. M., Clave, L., Dubois, V., Perez, C. A. C., and Schmal, M. (2004). Activation of supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 272(1-2), 133-139.
18. Wang, S. and Lu, G. Q. (1998). Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: effect of nickel precursor. *Applied Catalysis A: General*, 169(2), 271-280.
19. Gaddalla, A. M. and Sommer, M. E. (1989). Carbon dioxide reforming of methane on nickel catalysts. *Chemical Engineering Science*, 44(12), 2825-2829.
20. Al–Fatish, A. S. A., Ibrahim, A. A., Fakeeha, A. H., Soliman, M. A., Siddiqui, M. R. H., and Abasaheed, A. E. (2009). Coke formation during CO₂ reforming of CH₄ over alumina-supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 364(1-2), 150-155.
21. Bradford, M. C. J. and Vannice, M. A. (1996). Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity. *Applied Catalysis A: General*, 142(1), 73-96.
22. Zhang, Z. L. and Verykios, X. E. (1994). Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts. *Catalysis Today*, 21(2-3), 589-595.
23. Xiancai, L., Min, W., Zhihua, L., and Fei, H. (2005). Studies on nickel-based catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 290(1), 81-86.
24. Budiman, A. W., Song, S. H., Chang, T. S., Shin, C. H., and Choi, M. J. (2012). Dry reforming of methane over cobalt catalysts: a literature review of catalyst development. *Catalysis Surveys from Asia*, 16, 183-197.
25. Park, J. H., Yeo, S., and Chang, T. S. (2018). Effect of supports on the performance of Co-based catalysts in methane dry reforming. *Journal of CO₂ Utilization*, 26, 465-475.

26. Ewbank, J. L., Kovarik, L., Kenvin, C. C., and Sievers, C. (2014). Effect of preparation methods on the performance of Co/Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane. *Green Chemistry*, 16(2), 885-896.
27. Rostrup-Nielsen, J.R., Sehested, J., and Norskov, J. K. (2002). Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. *Advances in Catalysis*, 47, 65–139.
28. 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.
29. Dogan, M. Y., Arbag, H., Tasdemir, H. M., Yasyerli, N., and Yasyerli, S. (2023). Effect of ceria content in Ni–Ce–Al catalyst on catalytic performance and carbon/coke formation in dry reforming of CH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(60), 23013-23030.
30. Damyanova, S., Shtereva, I., Pawelec, B., Mihaylov, L., and Fierro, J. L. G. (2020). Characterization of none and yttrium-modified Ni-based catalysts for dry reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 278, 119335.
31. 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.
32. Georgiadis, A. G., Charisiou, N. D., and Goula, M. A. (2023). A mini-review on lanthanum–nickel-based perovskite-derived catalysts for hydrogen production via the dry reforming of methane (DRM). *Catalysts*, 13(10), 1357.
33. Fakeeha, A. H., Al-Fatesh, A. S., Srivastava, V. K., Ibrahim, A. A., Abahussain, A. A. M., Abu-Dahrieh, J. K., Alotibi, M. F., and Kumar, R. (2023). Hydrogen production from gadolinium-promoted yttrium-zirconium-supported Ni catalysts through dry methane reforming. *ACS Omega*, 8(24), 22108-22120.
34. Rosset, M., Feris, L. A., and Perez-Lopez, O. W. (2021). Biogas dry reforming over Ni-M-Al (M= K, Na and Li) layered double hydroxide-derived catalysts. *Catalysis Today*, 381, 96-107.
35. Arbag, H, Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, T., and Dogu, G. (2013). Coke minimization in dry reforming of methane by Ni based mesoporous alumina catalysts synthesized following different routes: effects of W and Mg. *Topics in Catalysis*, 56, 1695-1707.
36. Iulianelli, A., Manisco, M., Bion, N., Le Valent. A., Epron, F., Colpan, C. O, Esposito, E., Jansen, J. C., Gensini, M., and Caravella, A. (2021). Sustainable H₂ generation via steam reforming of biogas in membrane reactors: H₂S effects on membrane performance and catalytic activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(57), 29183–29197.
37. Frontera, P., Antonucci, P. L., and Macario, A. (2021). Focus on materials for sulfur-resistant catalysts in the reforming of biofuels. *Catalysts*, 11(9), 1029.

38. Nguyen, T., Luu, C. L., Phan, H. P., Nguyen, P. A., and Van Nguyen, T. T. (2020). Methane dry reforming over nickel-based catalysts: insight into the support effect and reaction kinetics. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 131(2), 707-735.
39. Al-Fatesh, A. S., Patel, R., Srivastava, V. K., Ibrahim, A. A., Naeem, M. A., Fakeeha, A. H., Abasaeed, A. E., Al quraini, A. A., and Kumar, R. (2022). Barium-promoted yttria–zirconia-supported Ni catalyst for hydrogen production via the dry reforming of methane: role of barium in the phase stabilization of cubic ZrO_2 . *ACS Omega*, 7(19), 16468-16483.
40. Mancino, G., Cimino, S., and Lisi, L. (2016). Sulphur poisoning of alumina supported Rh catalyst during dry reforming of methane. *Catalysis Today*, 277, 126-132.
41. Akansu, H., Arbag, H., Tasdemir, H. M., Yasyerli, S., Yasyerli, N., and Dogu, G. (2022). Nickel-based alumina supported catalysts for dry reforming of biogas in the absence and the presence of H_2S : Effect of manganese incorporation. *Catalysis Today*, 397, 37-49.
42. Genc, A., Arbag, H., Tasdemir, H. M., Yasyerli, N., and Yasyerli, S. (2023). Investigation of effects of sulfur on dry reforming of biogas over nickel–iron-based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(60), 23031-23043.
43. 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.
44. Jawad, A., Rezaei, F., and Rownaghi, A. A. (2019). Highly efficient Pt/Mo-Fe/Ni-Based Al_2O_3 - CeO_2 catalysts for dry reforming of methane. *Catalysis Today*, 350, 80–90.
45. Al-Fatesh, A. S., Naeem, M. A., Fakeeha, A. H., and Abasaeed, A. E. (2014). Role of La_2O_3 as promoter and support in Ni/ Al_2O_3 catalysts for dry reforming of methane. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(1), 28-37.
46. Bozdog, A. A., Deniz Kaynar, A. D., Dogu, T., and Sezgi, N. A. (2019). Development of ceria and tungsten-promoted nickel/alumina catalysts for steam reforming of diesel. *Chemical Engineering Journal*, 377, 120274.
47. Guo, J., Lou, H., Zhao, H., Chai, D., and Zheng, X. (2004). Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. *Applied Catalysis A: General*, 273 (1–2), 75–82.
48. Gallego, G. S., Mondragon, F., Tatibouet, J. M., Barrault, J., and Batiot-Dupeyrat, C. (2008). Carbon dioxide reforming of methane over La_2NiO_4 as catalyst precursor-characterization of carbon deposition. *Catalysis Today*, 133-135, 200-209.
49. Roh, H. S. and Jun, K. W. (2008). Carbon dioxide reforming of methane over Ni catalysts supported on Al_2O_3 modified with La_2O_3 , MgO , and CaO . *Catalysis Surveys from Asia*, 12, 239-252.

50. Gaillard, M., Virginie, M., and Khodakov, A. Y. (2017). New molybdenum-based catalysts for dry reforming of methane in presence of sulfur: a promising way for biogas valorization. *Catalysis Today*, 289, 143-150.

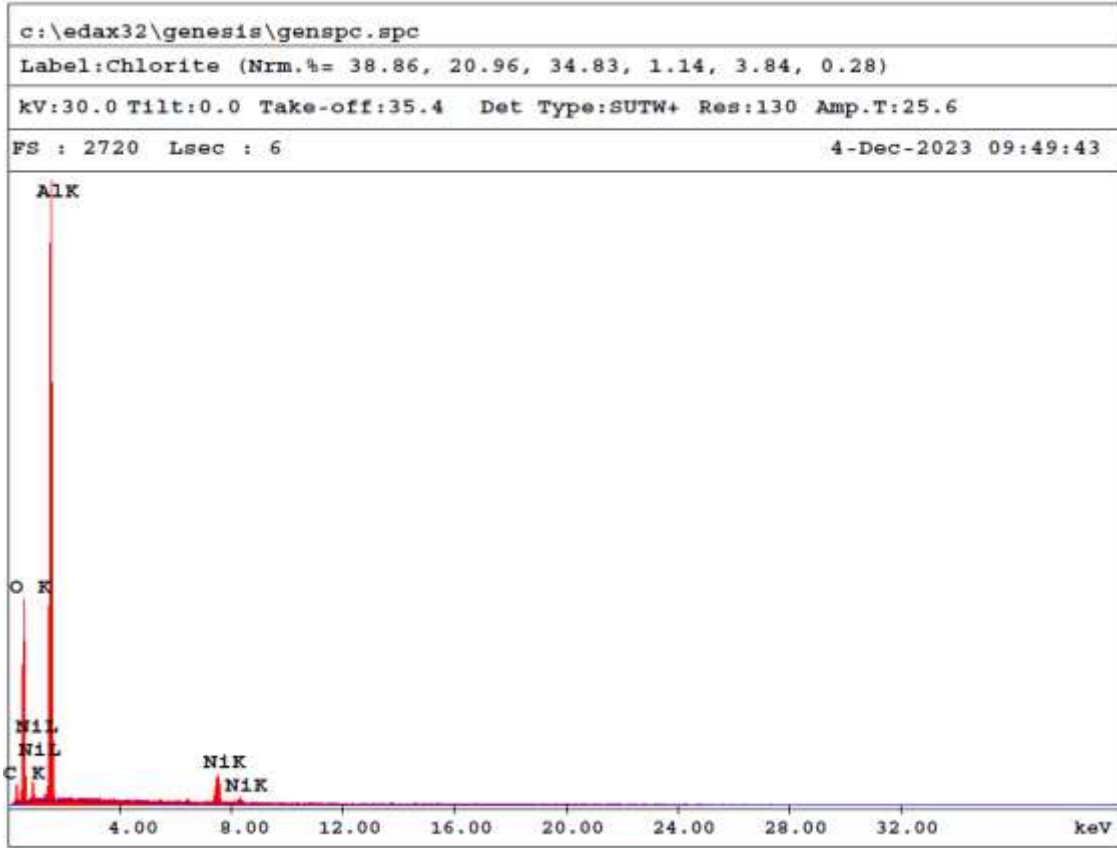






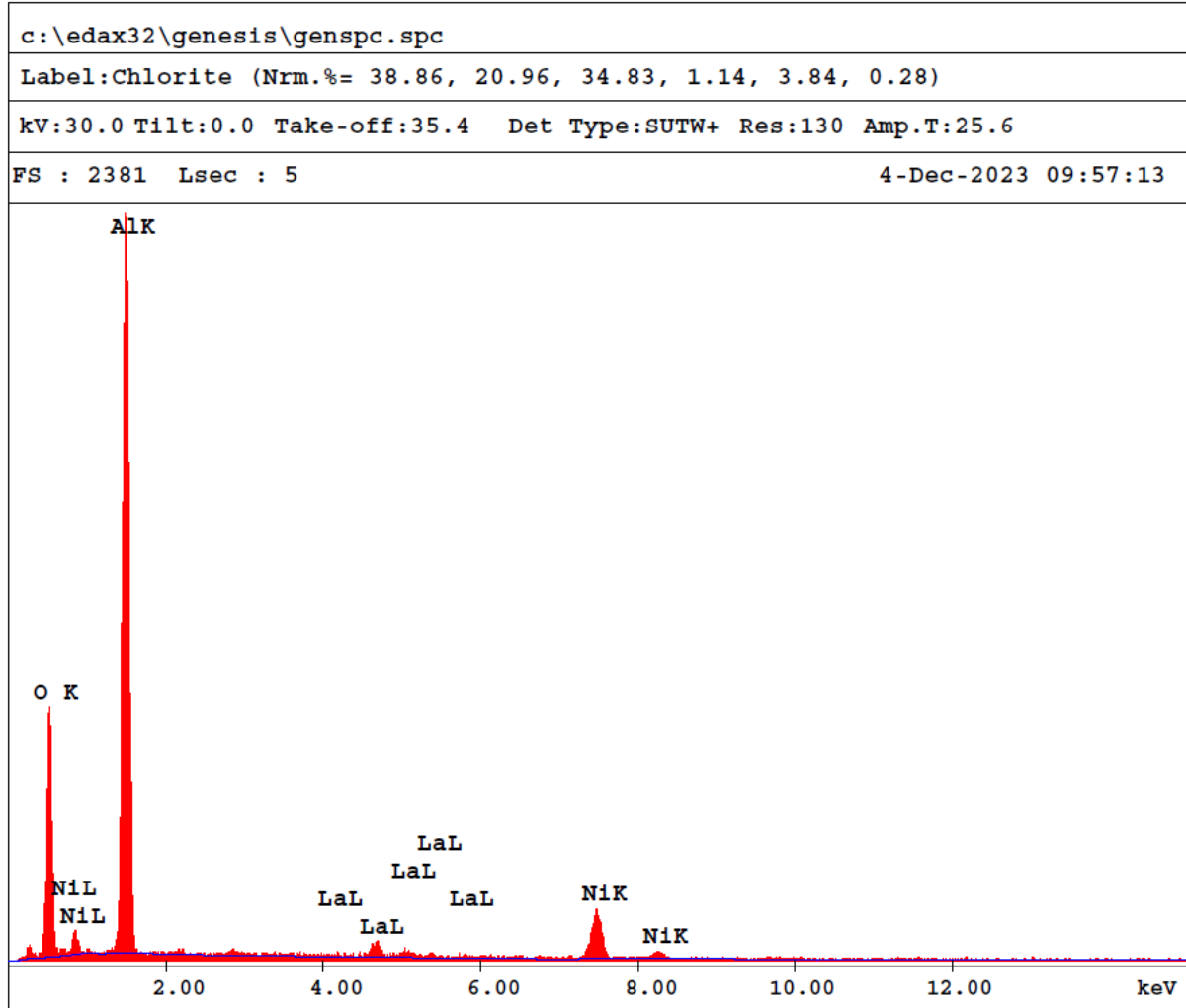
EKLER

EK-1. Hazırlanan Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerden bazılarının Reaksiyon Öncesi EDX Analizi Sonuçları



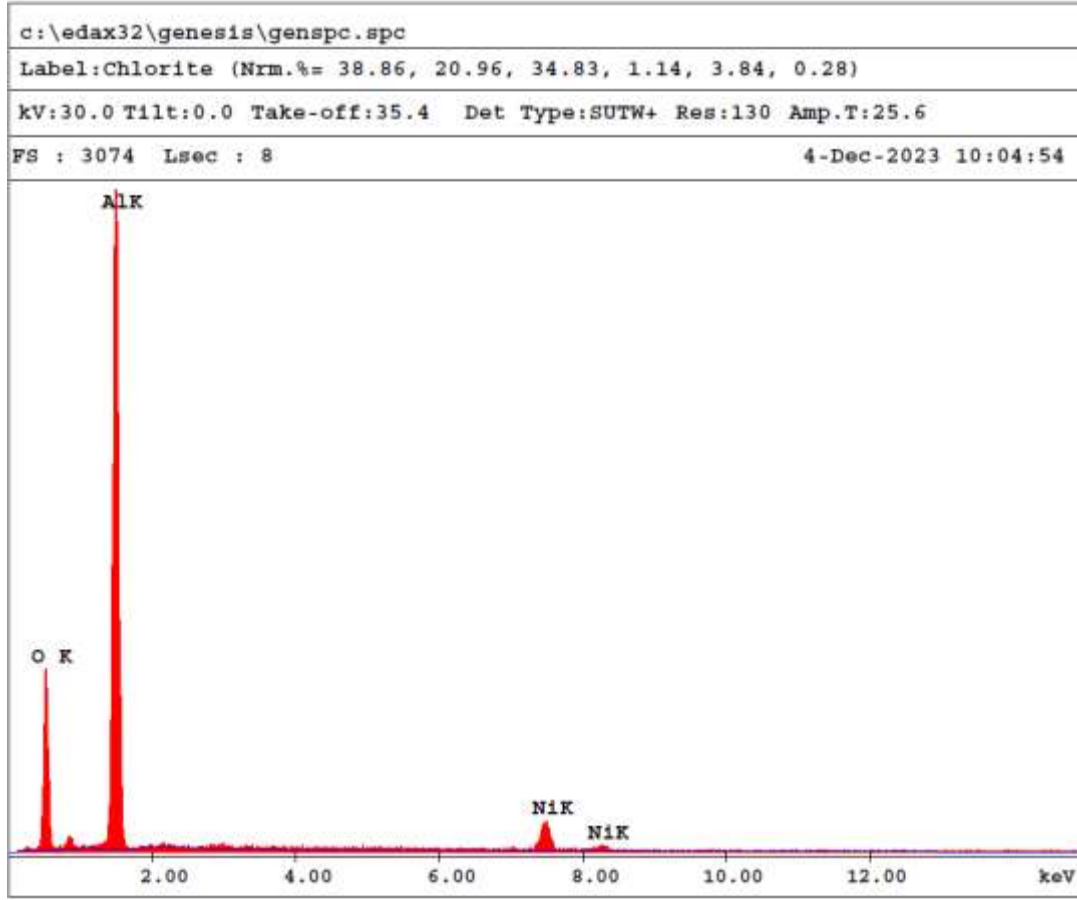
Şekil 1.1. 8Ni@CAL katalizörüne ait EDX grafiği.

EK-1. (devam) Hazırlanan Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerden bazılarının
Reaksiyon Öncesi EDX Analizi Sonuçları



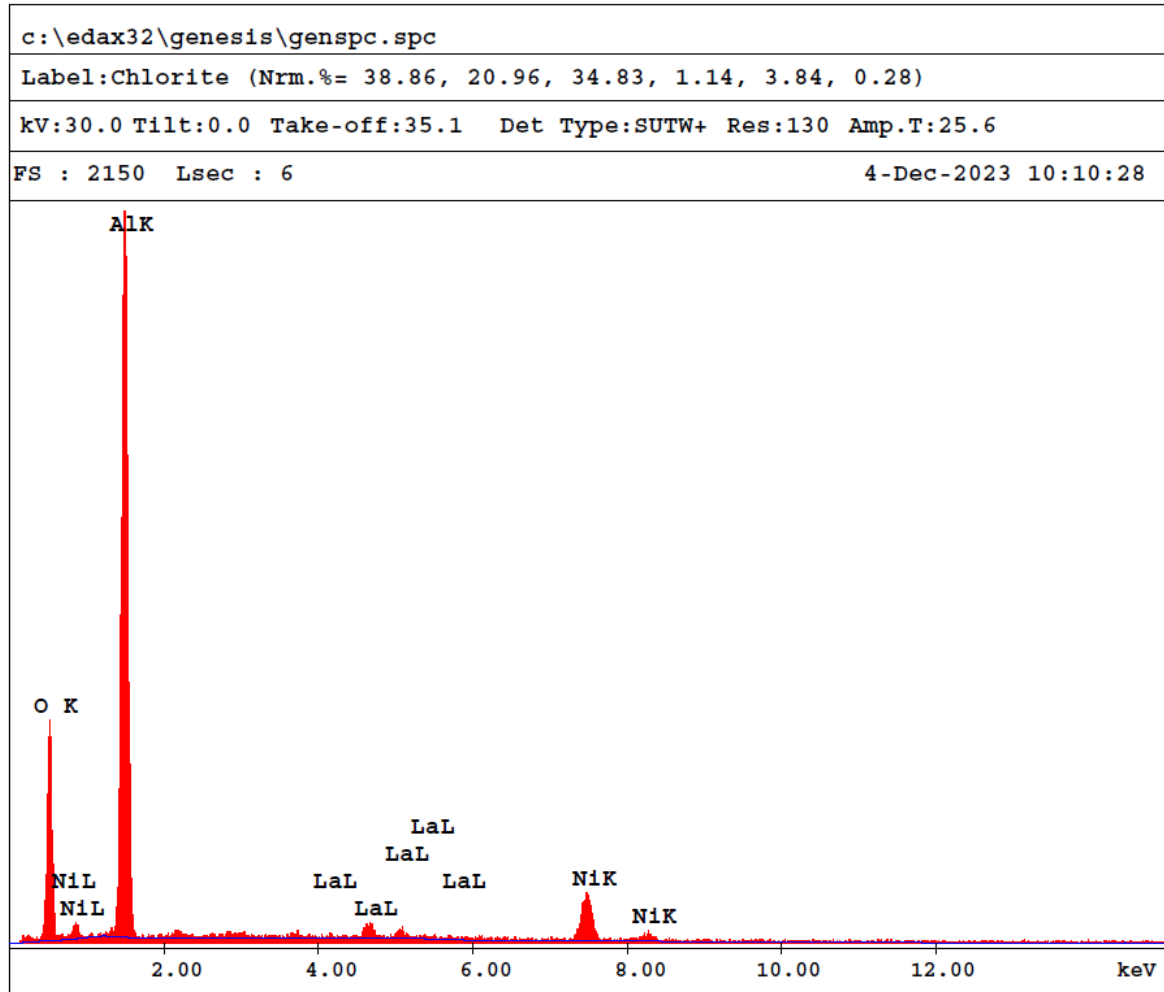
Şekil 1.2. 8Ni-3La@CAL katalizörüne ait EDX grafiği.

EK-1. (devam) Hazırlanan Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerden bazılarının
Reaksiyon Öncesi EDX Analizi Sonuçları



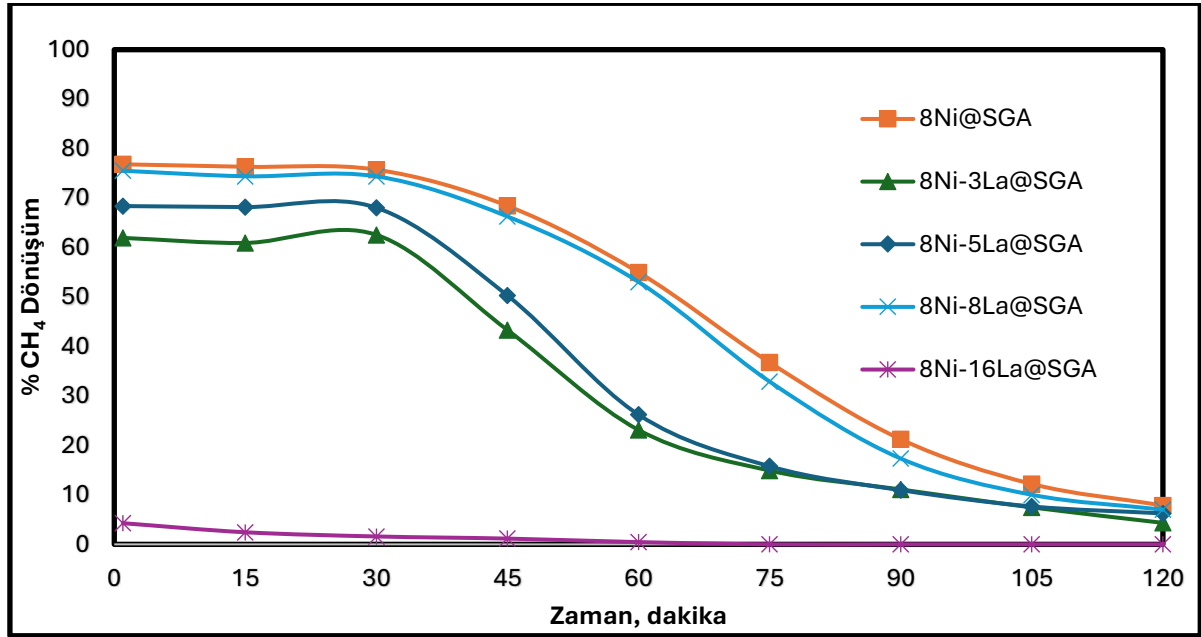
Şekil 1.3. 8Ni@SGA katalizörüne ait EDX grafiği.

EK-1. (devam) Hazırlanan Monometalik ve Bimetalik Katalizörlerden bazılarının
Reaksiyon Öncesi EDX Analizi Sonuçları



Şekil 1.4. 8Ni-3La@SGA katalizörüne ait EDX grafiği.

EK-2. %3, %5, %8 ve %16 lantan içeren katalizörlerinin CH₄ dönüşümü (750 °C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(H₂S+Ar)=1/1/1).



Şekil 1.5. %3, %5, %8 ve %16 lantan içeren katalizörlerin metan dönüşüm değerleri.



Gazili olmak ayrıcalıktır