



**BIYOGAZDAN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN ALÜMİNA DESTEKLİ
KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Ayşe GENÇ

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2022

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.

Ayşe GENÇ

25/07/2022

BIYOGAZDAN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN ALÜMİNA DESTEKLİ KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ayşe GENÇ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2022

ÖZET

Bu yüksek lisans tez çalışmasında amaç, kükürt varlığında Ni-Fe esaslı katalizörlerin biyogazdan hidrojen üretim (metanın kuru reformlanma) reaksiyonundaki aktivitelerini incelemektir. Bu amaçla, sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş alümina destek malzemesi (SGA) kullanılarak monometalik nikel (kütlece %3- %8 Ni) ve bimetalik nikel-demir (kütlece %3 Ni- %1, %3, %5 Fe ve %8 Ni- %8 Fe) katalizörleri emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Hazırlanan malzemelerin reaksiyon öncesi ve sonrası N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM-EDX, XRD, XPS, TGA, ATR-FTIR ve DRIFT teknikleriyle karakterize edilmişlerdir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, hazırlanan alümina destekli katalizörlerin IUPAC sınıflandırmasına göre mezogönekli yapı ile uyumlu tip IV izotermine sahip olduğunu göstermiştir. Katalizörlerin XRD desenlerinde γ -aluminaya, metalik nikel a ait karakteristik pikler gözlenmiştir. DRIFT analizinde nikel esaslı katalizör yüzeyinde daha çok Lewis asit sitelerinin varlığını görülürken ve Fe ilavesiyle asiditenin düşüğü belirlenmiştir. Biyogazdan hidrojen üretim reaksiyonu katalitik aktivite testleri farklı H₂S konsantrasyonu (0, 2, ve 50 ppm H₂S) varlığında 750 °C sıcaklıkta yürütülmüştür. Katalitik aktivite test sonuçlarında 0 ppm H₂S varlığında Fe ilavesiyle birlikte nikel katalizörlerin aktiviteleri düşmüştür. Farklı konsantrasyonlarda H₂S varlığında yapılan testler sonucunda katalizörlerin 2 ppm konsantrasyonunda H₂S e direnç gösterirken, 50 ppm H₂S varlığında hemen deaktive olduğu belirlenmiştir. 50 ppm H₂S varlığında gerçekleştirilen aktivite testinde, bimetalik Ni-Fe katalizörünün monometalik Ni katalizörüne göre kükürt direncini biraz arttırdığı gözlenmiştir. Reaksiyon esnasında açığa çıkan sülfür bileşiklerinin analizi için gaz hücresi ekipmanlı FTIR sistemde farklı besleme içeriği ile katalitik testler yürütülmüştür. Bu testler esnasında COS ve SO₂ gibi sülfür bileşiklerinin çıkışı gözlenmiştir. FTIR testler sonuçları, CO₂'nin H₂S ile reaksiyona girerek COS oluşumuna yol açtığını göstermiştir. Kullanılmış katalizörlerin TGA sonuçları demir ilavesinin kok oluşumunu azalttığını göstermiştir. Katalizörlerin SEM fotoğrafları TGA sonuçlarını destekler niteliktedir.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : Biyogaz, kuru reformlanma, katalizör, Ni, Fe, hidrojen sülfür
Sayfa Adedi : 65
Danışman : Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ

DEVELOPMENT OF ALUMINA SUPPORTED CATALYSTS FOR
HYDROGEN PRODUCTION FROM BIOGAS

(M. Sc. Thesis)

Ayşe GENÇ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2022

ABSTRACT

The aim of this master thesis study is to examine the activities of Ni-Fe based catalysts in the reaction of hydrogen production from biogas (dry reforming of methane) in the presence of sulfur. For this purpose, sol-gel alumina (SGA) supported monometallic nickel (3% - 8% Ni by mass) and bimetallic nickel-iron (3% Ni - 1%, 3%, 5% Fe and 8% Ni - 8% Fe by mass) catalysts were synthesized by impregnation method. The prepared materials were characterized by N₂ adsorption-desorption, SEM-EDX, XRD, XPS, TGA, ATR-FTIR and DRIFT techniques before and after the reaction. N₂ adsorption-desorption analysis showed that prepared alumina supported catalysts have type IV isotherm compatible with mesogonal structure according to IUPAC classification. Characteristic peaks of γ -alumina and metallic nickel were observed in the XRD patterns of the catalysts. In the DRIFT analysis, while the presence of Lewis acid sites was observed on the nickel-based catalyst surface, it was determined that the acidity was low with the addition of Fe. Hydrogen production from biogas catalytic activity tests were carried out in the presence of different H₂S concentration (0, 2, and 50 ppm H₂S) at 750 °C. In the catalytic activity test results, the activities of nickel catalysts decreased with the addition of Fe in the presence of 0 ppm H₂S. As a result of the tests carried out in the presence of H₂S at different concentrations, it was determined that the catalysts were resistant to 2 ppm H₂S but were immediately deactivated in the presence of 50 ppm H₂S. In the activity test performed in the presence of 50 ppm H₂S, it was observed that the bimetallic Ni-Fe catalyst slightly increased the sulfur resistance compared to the monometallic Ni catalyst. For the analysis of sulfur compounds released during the reaction, catalytic tests were carried out with different feed content in the gas cell equipped FTIR system. During these tests, the output of sulfur compounds such as COS and SO₂ was observed. FTIR test results showed that CO₂ reacted with H₂S to form COS. TGA results of the used catalysts showed that the addition of iron reduced the coke formation. SEM photos of the catalysts support the TGA results.

Science Code	: 91209
Key Words	: Biogas, dry reforming, catalyst, Ni, Fe, hydrogen sulfur
Page Number	: 65
Supervisor	: Assist. Prof. Dr. Hüseyin ARBAĞ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca her konuda tecrübe ve fikirlerine danıştığım, desteğini, sabrını, hoş görüsünü her zaman hissettiren, bilgi birikimini en iyi şekilde aktaran, her zaman keyifle çalışmaya teşvik eden, tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, birlikte çalışmaktan onur ve mutluluk duyduğum danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ’a en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tez çalışmam sürecinde teknik bilgi ve donanımlarıyla bana yol gösteren Sayın Prof. Dr. Gülşen DOĞU, Sayın Prof. Dr. Timur DOĞU, Sayın Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ, Sayın Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ ve Sayın Doç. Dr. H. Mehmet TAŞDEMİR hocalarıma sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayattaki en büyük şansım olan, beni her alanında destekleyen, cesaretlendiren, varlıklarıyla bana güç veren, bugünlere gelmemi sağlayan çok sevgili ailem Metin GENÇ, Hülya GENÇ ve Barış GENÇ’e sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Yüksek Lisans sürecimi benim için keyifli kılan, zorlandığımda kolaylaştıran, varlıklarını ve desteklerini her zaman hissettiğim arkadaşlarım Doğa ŞAHİN ve Sırmanur GÜZELER’e çok teşekkür ederim.

Yüksek Lisans döneminde sürdürmüş olduğumuz projede çalışma arkadaşlarım olan Nazlı KEŞAN, Hale AKANSU, Mert Yekta DOĞAN ‘a destekleri, çabaları ve anlayışları için çok teşekkür ederim.

“Kimya Yüksek Mühendisi” olmamda emeği geçen Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve çalışanlarına teşekkür ederim. Kinetik Laboratuvarında sürdürdüğüm çalışmalar esnasında bana destek olan tüm kinetik laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

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

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR.....	5
2.1. H ₂ S Varlığında Yürütülen Çalışmaları.....	11
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	15
3.1. Destek Malzemesi ve Katalizör Sentezi.....	15
3.1.1. Destek malzemesinin sentezlenmesi (Alümina).....	15
3.1.2. Alümina destekli monometalik ve bimetalik katalizörlerin sentezi.....	17
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	19
3.2.1. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri	19
3.2.2. X-ışını kırınım deseni analizleri	19
3.2.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi	21
3.2.4. Termogravimetrik analiz (TGA).....	21
3.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri.....	21
3.2.6. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri.....	21
3.3. Katalitik Aktivite Test Çalışmaları	22
3.3.1. Sabit yataklı GC sisteminde gerçekleştirilen katalitik aktivite testleri....	22
3.3.2. Online-FTIR sisteminde gerçekleştirilen Katalitik aktivite test çalışmaları	24

Sayfa

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	27
4.1. Alümina Destekli Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi Karakterizasyon Çalışmaları.....	27
4.2. Alümina Destekli Tek Metalli ve İki Metalli Katalizörlerin Gaz Kromatografi Sisteminde Yürütülen Katalitik Aktivite Test Çalışmaları.....	31
4.3. Alümina Destekli Tek Metalli ve İki Metalli Katalizörlerin FTIR Sisteminde Yürütülen Katalitik Aktivite Test Çalışmaları.....	34
4.4. Alümina Destekli Katalizörlerin Gaz Kromatografi Sisteminde Yürütülen Reaksiyon Testleri Sonrası Karakterizasyon Çalışması	40
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	45
KAYNAKLAR	47
EKLER.....	51
ÖZGEÇMİŞ	62

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili yapılan bazı çalışmalar	9
Çizelge 2.2. H ₂ S ortamında gerçekleştirilen bazı çalışmalar	14
Çizelge 3.1. Alümina destekli monometalik ve bimetalik katalizörler ve kütlece yüzdeleri	18
Çizelge 3.2. Monometalik ve bimetalik katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları	22
Çizelge 4.1. Ni ve Ni-Fe içerikli katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri	28
Çizelge 4.2. Ni-Fe Katalizörlerinin 240 Dakika Sonundaki Aktivite Testlerindeki Metan, Karbon Dioksit Dönüşümleri ile Hidrojen ve Karbon Monoksit Verimleri.....	32

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Sol-jel metoduyla hazırlanan alumina desteği sentezi.....	16
Şekil 3.2. Islak emdirme metodu ile sentezlenen metal içerikli katalizörün şematik gösterimi	18
Şekil 3.3. Katalizör isimlendirmesi.....	18
Şekil 3.4. Katalitik aktivite test sisteminin şematik gösterimi.....	23
Şekil 3.5. FTIR reaksiyon test sisteminin şematik gösterimi.....	25
Şekil 4.1. İki metalli Ni-Fe katalizörlerinin a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve b) gözenek çap dağılımları	29
Şekil 4.2. 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörünün reaksiyon öncesi XRD desenleri.....	30
Şekil 4.3. 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörlerin piridinin adsorplanmış DRIFTS spektrumları	31
Şekil 4.4. Tek metalli Ni katalizörü, 3Ni-3Fe ve 8Ni-8Fe katalizörlerinin 2 ppm H ₂ S varlığında aktivite test sonuçlarının karşılaştırılması yüzde CH ₄ dönüşümü (Reaksiyon koşulları; 750°C, 1 atm, 0,1 gr toz katalizör)	33
Şekil 4.5. Tek metalli Ni katalizörü, 3Ni-3Fe ve 8Ni-8Fe katalizörlerinin 2 ppm H ₂ S varlığında H ₂ verimlerinin karşılaştırılması (Reaksiyon koşulları; 750°C, 1 atm, 0,1 gr toz katalizör)	33
Şekil 4.6. Tek metalli 8Ni katalizörü ve demir ilaveli 8Ni-8Fe katalizörlerinin 50 ppm H ₂ S varlığında aktivite test sonuçlarının karşılaştırılması yüzde CH ₄ dönüşümü (Reaksiyon koşulları; 750°C, 1 atm, 0,1 gr toz katalizör).....	34
Şekil 4.7. Tek metalli Ni katalizörü, 3Ni-3Fe ve 8Ni-8Fe katalizörlerinin 50 ppm H ₂ S varlığında H ₂ verimlerinin karşılaştırılması (Reaksiyon koşulları; 750°C, 1 atm, 0,1 gr toz katalizör)	34
Şekil 4.8. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları a) “H ₂ S-breakthrough” eğrisi, b) belirlenen SO ₂ alan değerleri ve c) belirlenen H ₂ O alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(10.000 ppm H ₂ S+He)=0/0/1)	35
Şekil 4.9. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları (a) belirlenen COS alan değerleri, (b) belirlenen SO ₂ alan değerleri, (c) belirlenen H ₂ O alan değerleri ve d) Belirlenen CO ₂ alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(10.000 ppm H ₂ S+He)=0/1/2).....	37

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA, 8Fe@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları (a) belirlenen COS alan değerleri, (b) belirlenen H ₂ O alan değerleri, (c) belirlenen CO ₂ alan değerleri ve (d) belirlenen CH ₄ alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(10.000 ppm H ₂ S+He)=1/1/1	39
Şekil 4.11. 50 ppm H ₂ S varlığında reaksiyon sonrası 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörlerinin TGA eğrileri	41
Şekil 4.12. 50 ppm H ₂ S varlığında test edilen a) 8Ni@SGA b) 8Ni-8Fe@SGA katalizörlerinin SEM fotoğrafları	41
Şekil 4.13. 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörünün reaksiyon öncesi ve 50 ppm H ₂ S varlığında reaksiyon sonrası XRD desenleri	42
Şekil 4.14. İndirgenmiş 8Ni@SGA ve 50 ppm H ₂ S varlığında aktivite testi yürütülmüş 8Ni@SGA, 8Ni-8Fe@SGA katalizörlerinin XPS spektrumları (S 2p bölgesi) (Reaksiyon testi şartları: 750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH ₄ /CO ₂ /(50 ppm H ₂ S+Ar)=1/1/1)	43

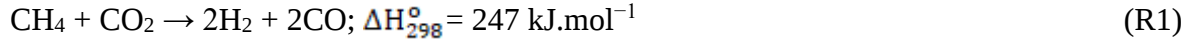
SİMGELER VE KISALTMALAR

Çalışmada kullanılan simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile aşağıda verilmiştir.

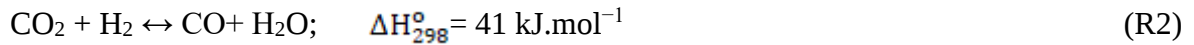
Simgeler	Açıklamalar
d	Kristalin kafes aralığı, “d-space”, Å
FWHM	En yüksek pik uzunluğunun yarısının genişliği, radyan
L	Kristal partikül boyutu, nm
ΔH°_{298}	Reaksiyon entalpisi, kJ.mol ⁻¹
θ	Kırınım açısı
λ	X-ışını dalga boyu, Å
$SCO(CH_4)$	Metan dönüşümüne göre karbonmonoksit seçiciliği
$SH_2(CH_4)$	Metan dönüşümüne göre hidrojen seçiciliği
XCH_4	Yüzde metan dönüşümü
XCO_2	Yüzde karbondioksit dönüşümü
Kısaltmalar	Açıklamalar
ATR-IR	Zayıflatılmış toplam yansıma kızıl ötesi spektroskopisi
BET	Branauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
DRIFTS	Dağınık yansıma Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
DTA	Diferansiyel termal analiz
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
GC	Gaz kromatografi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
SGA	Sol-gel metodu ile sentezlenen alümina destek malzemesi
TGA	Termogravimetrik analiz
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınım

1. GİRİŞ

Dünyadaki enerji ihtiyacı nüfus artışı ve sanayileşme ile gün geçtikçe artış göstermektedir. Bunun aksine fosil yakıtların sınırlı oluşu ve çevreye verdiği zararlar göz önüne alındığında insanoğlunun yeni ve alternatif enerji kaynakları bulma ihtiyacı artmaktadır. Enerji üretimi için yeni kaynaklar aranırken verimlilik, maliyet, sürdürülebilirlik gibi birçok kriter değerlendirilmektedir. Farklı enerji kaynakları arayışında hidrojen de önemli bir alternatif olarak söylenmektedir. Hidrojen doğada bileşikler halinde bulunduğu için doğal bir enerji kaynağı değildir, birincil enerji kaynakları ve hammaddeler kullanılarak üretilmektedir [1]. ‘Dünya Bilim Adamları’ isimli bir makalede 15 binden fazla bilim insanının sera gazının ekolojiyi bozduğu, kirliliğe yol açtığı ve insanlığı tehlikeye attığına değinilmektedir [2]. Tüm bunlar göz önüne alındığında biyogazdan hidrojen üretiminin ekolojik anlamda fayda sağlayacağı ve enerji kaynağı oluşturmaya alternatif olabileceği söylenebilmektedir. Biyogaz biyokütlenin anaerobik ortamda bozunmasıyla elde edilir ve çıkan CO₂ ve CH₄’ın kullanılarak sentez gazının (H₂ ve CO) elde edildiği reaksiyona (R1) metanın kuru reformlanma reaksiyonu denir [3,4].



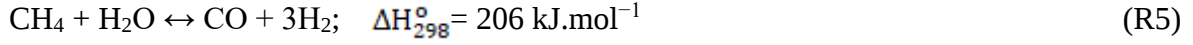
Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonucu oluşan H₂/CO oranının ideal olarak 1’e yakın oluşu sıvı hidrokarbonların Fischer – Tropsch sentezi ile üretimi ve oksijenli ürünlerin sentezinde kullanılmasına olanak sağlamaktadır [5]. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sırasında bazı yan reaksiyonlar da meydana gelebilmektedir. Bunlardan bir tanesi ters su gazı (R2) reaksiyonudur.



Bu reaksiyon metanın kuru reformlanması sonucunda üretilen hidrojenin kullanılması sonucu gerçekleşmektedir. Meydana gelebilecek diğer yan reaksiyonlar ise metan parçalanması (R3) ve Boudouard reaksiyonlarıdır (R4).



Bu reaksiyonlar sonucu oluşan elementel karbon katalizörün aktivitesini olumsuz etkileyerek bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bunların dışında metanın kuru reformlanması sonucunda oluşan H_2 konsantrasyonunu etkileyen, metanın su buharı ile reformlanması (R5) ve metanlaşma (R6) reaksiyonları da meydana gelebilmektedir [6,7]. Bu reaksiyonlar H_2 konsantrasyonunu etkilemeleri dolayısıyla H_2/CO oranını da etkilemektedir.



Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunun en büyük dezavantajı filament formundaki karbonların katalizörü tekrar kullanılamayacak düzeyde deaktive etmesidir [8]. Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu endotermik bir reaksiyondur ve reaksiyonun yüksek dönüşüme ulaşması için yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi gerekmektedir. Buna dezavantaj olarak katalizörlerin yüksek sıcaklık altında aktif fazında sinterleşme ya da oksitlenme meydana gelebilmektedir bu da aktivite kaybına neden olmaktadır. Tüm bu dezavantajlar doğrultusunda katalizörün kok oluşumuna karşı dirençli ve termal olarak kararlı hale getirilmesi oldukça önem taşımaktadır [9]. Genellikle metanın kuru reformlanma reaksiyonu için iki tip metal tercih edilmektedir; geçiş metalleri (Ni, Co, Fe,) ve soy metaller (Rh, Pd, Ru) [10,11]. Soy metaller yüksek aktiviteye sahip olmalarına karşın yüksek maliyetleri ve sınırlı kaynakları sebebiyle endüstride fazla kullanılamamaktadır, Ni bazlı katalizörler ise soy metallerle karşılaştırılabilir aktiviteye sahip olsa da aktif metalin sinterleşmesi ve yüzeydeki karbon birikimi nedeniyle hızla deaktive olabilmektedir. Katalizörlerin yüzey alanı, asit-baz özellikleri ve redoks yetenekleri de aktivite açısından oldukça önemli olduğu için uygun destek malzemesi seçimi de yüksek performanslı bir katalizör geliştirmek için önem teşkil etmektedir. Literatür incelendiğinde seryum oksit, MCM-41, zirkonyum oksit, alümina, silika ve titanyum oksit nikel bazlı katalizörlerin destek malzemesi olarak kullanılmıştır [12,13]. Alümina ve seryum oksit destekli katalizörlerin en iyi katalitik performansı gösterdiği, alüminanın düşük sıcaklıkta seryum oksite kıyasla daha kararlı olduğu söylenmiştir [14].

Çalışma kapsamında alümina destek malzemesi sol-jel metodu ile sentezlendi. Alümina destekli tek metalli Nikel ve iki metalli Nikel-Demir katalizörleri ıslak emdirme metodu ile sentezlendi. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel ve kimyasal yapılarının tayin edilmesi

amacıyla reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirildi ve aktivite testleri yürütüldü. Gaz kromatografi cihazında gerçekleştirilen reaksiyon testleri tek metalli ve iki metalli katalizörlerin karbon oluşumuna ve hidrojen sülfüre karşı dirençleri, kararlılıkları incelenmiştir. Ardından reaksiyon çıkış akışına bağlı FTIR spektrometresi ile de ürünler ayrıntılı incelenmiştir. Literatürden farklı olarak kükürt zehirlenmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür.

2. LİTERATÜR

Çalışma kapsamında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu konusunda literatür araştırmaları gerçekleştirilmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili birçok çalışma mevcut ve genelde kok direncini arttırmaya yönelik çalışmalardır. Ancak tez kapsamında hidrojen sülfür ortamındaki aktivite testleri incelenmiş olup buna yönelik çalışmaların oldukça sınırlı olduğu gözlenmiştir.

Karbona karşı dirençli katalizörlerin geliştirilmesinde destek malzemesinin etkisini gözlemlemek için Ma ve ark. (2019), mezogözenekli – makrogözenekli alümina (MM-A) destekli Ni katalizörünü ıslak emdirme yöntemiyle hazırlamışlar ve mezogözenekli alümina (M-A) desteğiyle karşılaştırmışlardır. XRD, gözenek boyutlu dağılım eğrileri, H_2 – TPR ve TEM, hazırlanan alüminanın mevcut makro gözeneklerle birlikte düzenli mezogözenekli yapı sunduğu ve metalik Ni'nin Al_2O_3 çevresine dahil edildiğini ortaya koymuştur. Ni partiküllerinin ağırlıklı olarak Al_2O_3 desteği ve Al_2O_3 desteğinin mezogözeneklerine sabitlendiği karakterizasyon analizleriyle görülmüştür. Ni/MM-A, makro gözenekli olmayan Ni/M-A'ya göre daha iyi katalitik performans göstermiştir. Ni/MM-A katalizörü güçlü katalitik stabiliteye sahip ve karbon oluşumuna daha dirençli bulunmuştur. Nikel ile Al_2O_3 arasında güçlü bir metal – destek etkileşimi oluşmuştur [13].

Başka bir çalışmada, destekleyici olarak CeO_2 ilavesinin alümina destekli nikel katalizörleri üzerindeki katalitik performanslarını incelemek için Aghamohammadi ve ark. (2017), $Ni/Al_2O_3-CeO_2$ nanokatalizörleri hazırlayarak, reaksiyonunun yapısına, aktivitesine ve stabilitesine, seryum ilavesi ve katalizör hazırlamada kullanılan yöntemin etkilerini incelemişlerdir. Sıralı emdirme ve sol-jel yöntemiyle $Ni/Al_2O_3-CeO_2$ nanokatalizörünü hazırlamışlardır. Katalitik aktiviteyi ve katalitik performansı farklı besleme oranlarında ve reaksiyon sıcaklıklarında incelemişlerdir. Ni/Al_2O_3 katalizörlerine, CeO_2 eklenmesinin katalitik aktiviteyi ve stabiliteyi arttırdığını gözlemlemişlerdir. Bunun yanında emdirme yöntemiyle hazırladıkları katalizörleri, sol-jel yöntemiyle hazırladıkları katalizörlerle karşılaştırdıklarında sol-jel yöntemiyle yüksek dağılımlı aktif faz elde etmişlerdir [15].

Barelli ve ark. (2019), ise yaptıkları çalışmada düşük CaO ve ZrO_2 yüzdesi ile yükseltilmiş Al_2O_3 üzerinde desteklenen Nikel bazlı bir katalizör sentezlemişlerdir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda $750^\circ C$ sıcaklığında reaksiyon sırasında katalizör yüzeyi üzerinde

karbon birikmesinin önemli ölçüde azaldığı ve dayanıklılık süresinin arttığı gözlenmiştir. Sebebi alümina yüzeyi üzerinde yüksek oranda dağılmış CaO ve ZrO₂'nin etkisi olarak düşünülmüştür. CaO ilavesinin desteğin bazikliğini arttırdığı ve metan çatlamasını önleyerek CO₂ dönüşümünü arttırdığı, ZrO₂ 'in ise katalizör üzerinde oluşan karbonlu türlerle reaksiyona girerek oksijen ara maddelerinin ayrışmasını sağladığı gözlenmiştir [16].

Soy metallerin az bulunuşundan ve maddi kaygılardan dolayı farklı metal desteği araştırmaları hız kazanmıştır. Demir metali gösterdiği yüksek kararlılıktan ve reaksiyon sırasında alaşım oluşturma ihtimalinden dolayı metanın kuru reform reaksiyonunda tercih edilmektedir. Jawad ve ark. (2019), çalışmalarında Ni bazlı Al₂O₃-CeO₂'nin, tek metalli Mo, iki metalli Fe-Mo ve Pt-Mo ve trimetalik Pt-Fe-Mo kompleks katalizörlerinin aktivitesi ve stabilitesini incelemiştir. Katalizörler ıslak emdirme metodu ile hazırlanmıştır, reaksiyon sabit yataklı reaktörde 700°C sıcaklıkta ve 1 atm basınçta gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, FeMo / Ni / Al₂O₃-CeO₂ kompleks katalizörüne ağırlıkça %0.005 Pt ilave edilmesiyle kuru reform reaksiyonu sırasında iyi bir katalitik performansa ulaşılmıştır. Pt / FeMo / Ni / Al₂O₃-CeO₃, çok düşük karbon birikimi ile iyi aktivite ve seçicilik göstermiştir [17].

Jabbour ve ark. (2019), düşük maliyetli demir katalizörünün metanın kuru reform reaksiyonundaki etkisini incelemek için Fe-Ni katalizörünü tek kap metodu ile sentezlemişlerdir. Reaksiyon sabit yataklı reaktörde 700°C sıcaklıkta, 1 atm basınçta gerçekleştirilmiştir. CH₄/CO₂ oranı 1,8 olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sonrası katalizörün karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında demir metalinin başlangıç aktivitesini düşürmesine rağmen yüksek kararlılık gösterdiği görülmüştür [18].

Li ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada Nikel esaslı katalizörlerine Fe, Co ve Cu metallerini ayrı ayrı ekleyerek oluşturdıkları iki metalli katalizörlerin katalitik aktivite testlerini yürütmüşlerdir. Destek malzemesi olarak mezogözenekli alümina kullanılmıştır. Çalışmada farklı metallerin aktiviteye olan etkileri karşılaştırılmıştır. Reaksiyon 700°C sıcaklıkta, 1 atm basınçta ve CH₄/CO₂ = 1/1 besleme oranında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları incelendiğinde CuNiAl katalizörü üzerindeki karbon birikiminden dolayı en düşük aktiviteye sahip olduğu ve düşük kararlılık göstermişken, FeNiAl katalizörünün aktif olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda farklı demir miktarlarında katalitik performans incelenmiş ve demir miktarının artırılması malzemenin hem kimyasal özelliklerini hem de aktivitesini etkilemiştir [19].

Arbağ ve ark. (2020), çalışmalarında inert ortamda modifiye sol-jel alümina bazlı Ni ve Ce içerikli katalizörler sentezlemiş ve performanslarını incelemişlerdir. Ce katalizörü yapıya iki farklı şekilde ilave edilmiştir. İlk sentez yöntemi olarak Ni ve Ce katalizörlerinin birlikte emdirilmesi (Ni-Ce@MSGa) kullanılmış, diğer sentez yönteminde ise Ce içeren alümina destek malzemesi tek kap yöntemi ile sentezlenmiş ve Ni katalizörü Ce-MSGa desteğine ilave edilmiştir. Analizler sonucunda sentezlenen katalizörlerin mezo-gözenekli yapıya, Lewis asit bölgelerine ve orta derecede bazikliğe sahip olduğu söylenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kararlı aktivite gösterdiği ve yapıya Ce ilavesinin, katalizörlerin katalitik aktivitesini geliştirdiği ve ters su gazı yönlendirme reaksiyonunun oluşumunu azalttığı belirtilmiştir [1].

Okutan ve ark. (2020), metanın kuru reformlanma reaksiyonunda mezogözenekli SBA-15 destek malzemesi kullanmış ve emdirme yöntemiyle hazırladıkları Ni-Al, Ni-Zr ve Ni-Ti katalizörlerinin aktivite testlerini yürütmüşlerdir. Ayrıca Al ilaveli SBA-15 destek malzemesi (Al-SBA-15) HCl varlığında, NaCl varlığında ve hem HCl hem NaCl varlığında olmak üzere 3 farklı durumda hidrotermal tek kap yöntemiyle sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin aktivite testleri ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda Al ilaveli Ni katalizörünün en yüksek aktiviteyi verdiği gözlenmiştir. 750°C’de gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda hem HCl hem NaCl varlığında Al-SBA-15 destekli Ni katalizörü %81 metan ve %88 karbondioksit dönüşümü vermekle birlikte en yüksek seçicilik değerini ($H_2/CO:0,80$) göstermiştir [20].

Gonzalez ve ark. (2020), çalışmalarında farklı morfolojilere sahip γ -alümina (nanofiberler ve nanotanecik) destekli Ni ve Ni-Ce bazlı katalizörler hazırlamış ve simüle edilmiş biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda incelemişlerdir. Katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve sonucunda nanofiber alümina (NFA) üzerinde desteklenmiş metalik Ni partiküllerinin nanotanecik alümina (NGA) üzerinde desteklenmiş Ni partiküllerinden daha yüksek bir dağılım ve daha küçük bir boyut sunduğunu gözlemişlerdir. Buna sebep olarak NFA desteğinin mezogözenekli yapıya sahip olması gösterilmiştir. NiCe/NFA katalizörünün çok iyi sonuç vermesi Ni parçacıklarının daha iyi dağılmasına ve aktif bölge sayısını arttıran alümina desteğinin lifli morfolojisi ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, Ce dahil edilmesi, Ni-destek etkileşimlerini artırarak, metalik Ni parçacıklarının sinterleşmesini ve kok birikiminin azalmasını sağladığı görülmüştür. Morfoloji ve Ce ilavesi ayrı ayrı ve

kombinasyon halinde incelenmiş ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kararlılığı arttırdığı kanıtlamışlardır [21].

Gao ve ark. (2020), çalışmalarında endüstriyel katı atıklardan oluşan bir destek malzemesi kullanarak ıslak emdirme yöntemi ile Ni katalizörleri sentezlemişlerdir. Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda ilk kez bu çalışmada ham alkali ve alkali/asit ile işlenmiş uçucu kömür külü destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Önerilen iki aşamalı aktivasyon yaklaşımı, yüzey alanının iyileştirilmesinde ve desteklerin temel bileşiminin değiştirilmesinde, bu sayede de Ni katalizörlerin aktivitesinin arttırılmasında oldukça etkili bulunmuştur. Hazırlanan tüm katalizörler biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite göstermiştir. Destek malzemesi olarak alkali / asit ile işleminden geçirilmiş uçucu kömür kül kullanan katalizörün, CH_4 ve CO_2 dönüşüm oranları %95'i aşmış ve 850°C 'de 12 saatlik aktivite testi sırasında kararlılığını da koruyarak en iyi katalitik aktiviteyi sergilediğini gözlemlemişlerdir. Bu katalizörün, ticari SiO_2 desteği kullanılan çoğu mevcut Ni katalizör ile karşılaştırıldığında hem etkinlik hem de kararlılık açısından oldukça rekabetçi olduğu ifade edilmiştir [22].

Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizör	Hazırlama Metodu	Reaksiyon Şartları	Sonuçlar
Ma ve ark. (2019)	Ni/MM-A	Islak emdirme metodu	Sabit yataklı quartz reaktör CH ₄ /CO ₂ /Ar: 45/45/10 600 °C–800 °C	Ni partiküllerinin ağırlıklı olarak Al ₂ O ₃ desteği ve Al ₂ O ₃ desteğinin mezogözenegine sabitlendiği karakterizasyon analizleriyle görülmüştür. Ni/MM-A, makro gözenekli olmayan Ni/M-A'ya göre daha iyi katalitik performans göstermiştir. Ni/MM-A katalizörü güçlü katalitik stabiliteye sahip ve karbon oluşumuna daha dirençli bulunmuştur.
Aghamohammadi ve ark. (2017)	Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂	Sıralı emdirme ve sol-jel	Sabit yataklı reaktör 550–850°C 1 atm	Ni/Al ₂ O ₃ katalizörlerine, CeO ₂ eklenmesinin katalitik aktiviteyi ve stabiliteyi arttırdığı gözlemlenmiştir. Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörler, sol-jel yöntemiyle hazırlanan katalizörlerle kıyaslandığında sol-jel yöntemiyle yüksek dağılımlı aktif faz elde edildiği görülmüştür.
Barelli ve ark. (2019)	CaO/Al ₂ O ₃ ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	Birlikte çöktürme yöntemi	Sabit yataklı reaktör 750 °C 1atm CO ₂ / CH ₄ =1.25	750°C sıcaklığında reaksiyon sırasında katalizör yüzeyi üzerinde karbon birikmesinin önemli ölçüde azaldığı ve dayanıklılık süresinin arttığı gözlenmiştir. CaO ilavesinin desteğin bazıklığını arttırdığı ve metan çatlamasını önleyerek CO ₂ dönüşümünü arttırdığı, ZrO ₂ 'in ise katalizör üzerinde oluşan karbonlu türlerle reaksiyona girerek oksijen ara maddelerinin ayrışmasını sağladığı gözlenmiştir.
Jawad ve ark. (2019)	Ni/ Al ₂ O ₃ -CeO ₂ , Mo/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ , Fe-Mo/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ , Pt-Mo/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ , Pt-Fe-Mo/Al ₂ O ₃ -CeO ₂	Islak emdirme metodu	sabit yataklı reaktör 700°C sıcaklıkta 1 atm	FeMo / Ni / Al ₂ O ₃ -CeO ₂ kompleks katalizörüne ağırlıkça %0.005 Pt ilave edilmesiyle kuru reform reaksiyonu sırasında iyi bir katalitik performansa ulaşılmıştır. Pt / FeMo /Ni / Al ₂ O ₃ -CeO ₃ , çok düşük karbon birikimi ile iyi aktivite ve seçicilik göstermiştir.
Jabbour ve ark. (2019)	10Fe-5Ni /Al ₂ O ₃ ,	Tek kap metodu	700 °C, 1 atm CH ₄ /CO ₂ oranı 1.8	Reaksiyon sonrası katalizörün karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında demir metalinin başlangıç aktivitesini düşürmesine rağmen yüksek kararlılık gösterdiği görülmüştür.
Li ve ark. (2019)	Fe - Ni /Al ₂ O ₃ Cu - Ni / Al ₂ O ₃ Co - Ni / Al ₂ O ₃	EISA metot	700°C, 1 atm CH ₄ /CO ₂ = 1/1	CuNiAl katalizörü üzerindeki karbon birikiminden dolayı en düşük aktiviteye sahip olduğu ve düşük kararlılık göstermişken, FeNiAl katalizörünün aktif olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda farklı demir miktarlarında katalitik performans incelenmiş ve demir miktarının artırılması malzemenin hem kimyasal özelliklerini hem de aktivitesini etkilemiştir.

Çizelge 2.1. (devam) Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili yapılan bazı çalışmalar

Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizör	Hazırlama Metodu	Reaksiyon Şartları	Sonuçlar
Arbağ ve ark. (2020)	Ni-Ce@MSGa	Birlikte emdirme Tek kap metodu	700°C, 1 atm CH ₄ /CO ₂ /Ar =1/1/1	İnert ortamda modifiye sol-jel alümina bazlı Ni ve Ce içerikli katalizörler sentezlemiş ve performanslarını incelemişlerdir. Ce katalizörü yapıya iki farklı şekilde ilave edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kararlı aktivite gösterdiği ve yapıya Ce ilavesinin, katalizörlerin katalitik aktivitesini geliştirdiği ve ters su gazı yönlendirme reaksiyonunun oluşumunu azalttığı belirtilmiştir
Okutan ve ark. (2020)	Ni-Al Ni-Zr Ni-Ti Al-SBA-15	Hidrotermal tek kap yöntemi	750°C, 1 atm	Mezogözenekli SBA-15 ve Al ilaveli SBA-15 destek malzemesi (Al-SBA-15) hazırlanmış, aktivite testleri ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda Al ilaveli Ni katalizörünün en yüksek aktiviteyi verdiği gözlenmiştir.
Gonzalez ve ark. (2020)	Ni/NFA Ni/NGA NiCe/NFA NiCe/NGA	Sol-jel metod Islak emdirme metodu	750°C, CH ₄ /CO ₂ = 1.5	Farklı morfolojilere sahip γ-alümina (nanofiberler ve nanotanecik) destekli Ni ve Ni-Ce bazlı katalizörler hazırlanmış ve simüle edilmiş biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda incelemişlerdir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda nanofiber alümina (NFA) üzerinde desteklenmiş metalik Ni partiküllerinin nanotanecik alümina (NGA) üzerinde desteklenmiş Ni partiküllerinden daha yüksek bir dağılım ve daha küçük bir boyut sunduğunu gözlemişlerdir.
Gao ve ark. (2020)	Ni/ SiO ₂ Ni/CFA, Ni/A-CFA Ni/A-A-CFA	Islak emdirme yöntemi	600-850°C	Endüstriyel katı atıklardan oluşan bir destek malzemesi kullanarak sentezlenen katalizörler ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Destek malzemesi olarak alkali / asit ile işleminden geçirilmiş uçucu kömür kül kullanan katalizörün, CH ₄ ve CO ₂ dönüşüm oranları %95'i aşmış ve 850°C'de 12 saatlik aktivite testi sırasında kararlılığını da koruyarak en iyi katalitik aktiviteyi sergilediği söylenmiştir.

2.1. H₂S Varlığında Yürütülen Çalışmaları

Theofanidis ve ark. (2020), çalışmalarında MgAl₂O₄ destekli Ni-Rh katalizörleri sentezlemişlerdir. Katalizörlerin indirgenmesi sırasında iki tip Ni-Rh alaşımı olduğu belirlenmiştir. Rh bakımından zengin Ni alaşımı, CO₂ oksidasyonu altında 1123K'e kadar kararlı kaldığı, Ni: Rh molar oranı 41 olan katalizörün ise 7ppm H₂S varlığında hem aktivite hem de kararlılık açısından en iyi performansı gösterdiği belirtilmiştir. Katalizörlerin rejenerasyonunu, H₂S'ün besleme akımından çıkarılmasıyla gerçekleştirmişlerdir. Katalizör rejenerasyon kabiliyeti Ni-Rh alaşımının oluşumuna ve dolayısıyla Ni: Rh molar oranına bağlı olduğu görülmüştür. H₂S'ün Ni ve NiRh (111) yüzeylerine adsorpsiyonu ve ayrışması üzerine DFT hesaplamaları yapılmış ve Ni-Rh alaşımının, monometalik Ni'in aksine H₂S ayrışmasını inhibe ettiği söylenmiştir [23].

Dou ve ark. (2019), çalışmalarında H₂S ve HCl 'in biyokütlenin ve katı atıkların gazlaştırmasında yaygın bir kirliliğe sebep olduğunu söylemiş ve naftalinin buharlı reformlanması sırasında H₂S ve HCl'in ticari katalizörler üzerindeki zehirlenme etkisini araştırmışlardır. Alümina desteği üzerinde farklı Ni ve Fe yüklemelerine sahip dört sentezlenmiş katalizör ve iki ticari katalizör seçilmiş ve 790°C, 850°C ve 900°C'de sabit yataklı bir reaktörde test edilmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri H₂S ve HCl'den farklı şekilde etkilenmiş, bu da reaksiyonların nikel yüzeyindeki farklı aktif bölgeler tarafından kataliz edildiği şeklinde yorumlanmıştır. H₂S ve HCl varlığında, naftalin reformlanması reaksiyonunun aktivitesinin düşmesine H₂S'ün neden olduğu rapor edilmiştir. Bunun yanında, ters su gazı reaksiyonu aktivitesinin düşmesine hem H₂S'ün hem de HCl'in neden olabileceği ve H₂S ve HCl reaktant gazdan uzaklaştırıldığında aktivitenin tamamen geri kazanılabileceği öne sürülmüştür. Ters su gazı yönlendirme reaksiyonu aktivitesi katalizör yapısına bağlı olduğundan güçlü NiO-destek etkileşimleri olan katalizörler H₂S ve HCl tarafından zehirlenmeye daha az yatkın bulunmuştur [24].

Yasyerli ve ark. (2008), çalışmalarında farklı molar oranlarda kompleksleştirme tekniği ile Ce/Mn ve saf CeO₂ içeren seryum-manganez karışık oksit sorbentleri hazırlamış H₂S absorpsiyon aktiviteleri sabit yataklı bir reaktörde yüksek sıcaklıkta incelemişlerdir. CeO₂'nin kükürt tutma kapasitesi ve H₂S sorpsiyon hızının, sorbent içine Mn eklenmesiyle önemli ölçüde arttığını söylemişlerdir. Ce/Mn oranı 1/3 olan seryum-manganez karışık oksit çok yüksek bir sorpsiyon oranı göstermiş. Bu sorbent ayrıca iyi rejenerasyon sonuçları da

vermiştir. 10 ardışık sülfidasyon rejenerasyonu döngüsünden sonra bu sorbentin deaktivasyonu incelenmiştir. Ek olarak, rejenerasyon fazı sırasında tutulan kükürtün yaklaşık %90'ı SO_2 yerine elementel kükürte dönüştürülmüştür. $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $\text{Ce}_1\text{--Mn}_3$ karışık oksit sorbent ile gözlemlenen H_2S sorpsiyon hızı sabitinin de bu çalışmada hazırlanan Zn--Mn , V--Mn ve Fe--Mn karışık oksit sorbentleri için karşılık gelen değerlerden çok daha yüksek olduğu bulunmuştur [25].

Bir çalışmada H_2S varlığında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda Ni ve Pt içerikli katalizörler incelenmiştir. Aktivite testleri 100 ppm H_2S varlığında ve H_2S bulunmayan ortamda gerçekleştirilmiştir. H_2S bulunmayan ortamda bimetalik Ni-Pt katalizörünün monometalik Ni katalizörüne kıyasla daha yüksek dönüşüme sahip olduğu belirtilmiştir. H_2S ilavesinin yapıldığı reaksiyon şartlarında ise kükürt zehirlenmesine bağlı olarak aktivitelerin düştüğü gözlenmiştir [8].

Benzer bir çalışmada, biyogazdan sentez gazı üretimi için $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ destekli Ni esaslı katalizörler $700\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta H_2S varlığında test edilmiştir. Ortamda H_2S bulunmadan gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinde sıcaklık arttıkça metan dönüşümünün arttığı ve katalizörlerdeki aktivite kaybının kok birikiminden kaynaklandığı tespit edilmiştir. H_2S varlığında gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinde ise, kükürdün Ni aktif sitelere kemisorpsiyonuyla katalizör deaktivasyonunun hem sıcaklığa hem de zamana bağlı olduğu görülmüştür. Düşük reaksiyon sıcaklıklarında katalizör rejenere edilemezken, yüksek reaksiyon sıcaklıklarında katalizörün rejenere edilebileceği görülmüştür. Ortama O_2 ve H_2O ilavesiyle kükürtün daha güçlü kemisorpsiyon kabiliyetine sahip olması sebebiyle katalizör deaktivasyonu önlenememiştir. Katalizör rejenerasyonu yüksek sıcaklıkta oksidasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir [26].

Koyuncu ve ark. (2009), çalışmalarında seryum katkılı demir oksit katalizörleri ve saf demir oksit katalizörleri hazırlamış, bunların katalitik performanslarını, sabit yataklı reaktörde H_2S 'nin elementel sülfüre seçici oksidasyonu için araştırmışlardır. 1/1 oranında hazırlanan Ce-Fe katalizörünün $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında tam dönüşüm ve yüksek kükürt seçiciliği gösterdiğini incelemişler, sülfür seçiciliğinin ve demir oksit katalizörünün stabilitesinin, seryumun yapıya dahil edilmesiyle önemli ölçüde arttığını söylemişlerdir [27].

Tasdemir ve ark. (2015), farklı O_2/H_2S oranları kullanılarak oksidasyonda test edilen Ti-Cr, Ti-Zr ve Ti-Fe katalizörlerini incelenmiştir. Nispeten yüksek yüzey alanına ve küçük gözenek çapına sahip Ti-Zr katalizörü yüzeyde kükürt birikmesini ve katalitik aktivitedeki kaybı engelleyememiştir. Ti-Fe katalizörü, daha düşük oksidasyon sıcaklığında (200 C) bile %100 dönüşüm ve kükürt seçiciliği ile yüksek aktivite göstermiştir. Demirin Ti-Fe katalizör yapısına katılmasının katalizörün redoks kabiliyetini ve yüzey asitliğini iyileştirdiği sonucuna varılmıştır. Ti-Fe katalizöründeki Fe_2TiO_5 karışık metal oksitin, H_2S 'in tam dönüşümü ve H_2S 'in elementel sülfüre seçici oksidasyonunda yüksek kükürt seçiciliği olduğu söylenmiştir [28].

Çizelge 2.2. H₂S ortamında gerçekleştirilen bazı çalışmalar

Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizör	Hazırlama Metodu	Reaksiyon Şartları	Sonuçlar
Theofanidis ve ark. (2020)	Ni-Rh	Islak emdirme metodu	1173 K 101,3 kPa	18 ila 82 arasında değişen Ni: Rh molar oranına sahip dört Ni-Rh katalizörü incelenmiştir. İndirgeme işlemi sırasında, 800 K'nin üzerinde bir Ni-Rh alaşımı oluşturulmuş, bu da 1173 K'e kadar CO ₂ akışı altında stabil kalmıştır. İncelenen tüm numuneler H ₂ S olduğunda %90 aktivitesini kaybetmiştir. 1 saatlik rejenerasyondan sonra, 0.8-Rh başlangıç aktivitesinin %35'ini geri kazanırken, 0.4-Rh ve 0.2-Rh sırasıyla %32 ve %21'ini geri kazandı. Bu nedenle, Ni: Rh molar oranı, katalizörlerin rejenerasyon hızını önemli ölçüde etkiler.
Dou ve ark. (2019)	Ni, Ni-Fe ve Fe	Islak emdirme metodu	Sabit yataklı reactor 790, 850 ve 900 °C	Naftalinin buharlı reformlanması sırasında H ₂ S ve HCl'in ticari katalizörler üzerindeki zehirlenme etkisi araştırılmış, alümina desteği üzerinde farklı Ni ve Fe yüklemelerine sahip katalizörler H ₂ S ve HCl'den farklı şekilde etkilenmiştir. Aktivite düşmesine H ₂ S'in neden olduğu söylenmiştir. Ters su gazı reaksiyonunda NiO-destek etkileşimleri olan katalizörlerin H ₂ S ve HCl tarafından zehirlenmeye daha az yatkın olduğu söylenmiştir.
Yasyerli ve ark. (2008)	Ce/Mn Zn-Mn, V-Mn ve Fe-Mn	Islak emdirme metodu	Sabit yataklı reaktör	CeO ₂ 'nin kükürt tutma kapasitesi ve H ₂ S sorpsiyon oranı, Mn'nin sorbent içine dahil edilmesiyle önemli ölçüde artırılmış. Ce/Mn oranı 1/3 olan seryum-manganez karışık oksit çok yüksek sorpsiyon oranı göstermiştir. Ayrıca rejenerasyon aşaması sırasında tutulan kükürtün yaklaşık %90'ı SO ₂ yerine elementel kükürte dönüştürülmüştür.
Chein ve ark. (2019)	Ni/Al ₂ O ₃ ve Pt-Ni/Al ₂ O ₃	Ni/Al ₂ O ₃ Pt-Ni/Al ₂ O ₃ Kuru emdirme	Sabit yataklı reaktör 600-800°C 1 atm H ₂ S + N ₂ = 100 ppm	Monometalik Ni ve bimetalik Pt-Ni katalizörlerinin H ₂ S dirençleri incelenmiştir. Sonucunda Ni bazlı katalizörün H ₂ S varlığında hemen deaktive olmasına karşın bimetalik (Pt-Ni) katalizörün monometalik katalizöre göre dirençli olduğu görülmüştür. Reaksiyon sıcaklığı düştükçe katalizörün daha çabuk deaktive olduğu görülmüştür.
Chein ve ark. (2021)	Ni	Islak emdirme metodu	700-900°C	H ₂ S varlığında gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinde, kükürdün Ni aktif sitelere kemisorpsiyonuyla katalizör deaktivasyonunun hem sıcaklığa hem de zamana bağlı olduğu görülmüş, düşük reaksiyon sıcaklıklarında katalizör rejenere edilemezken, yüksek reaksiyon sıcaklıklarında katalizörün rejenere edilebileceği görülmüştür.
Koyuncu ve ark. (2009)	Ce-Fe	Kompleksleştirme yöntemi	Sabit yataklı reactor 200-300°C	Seryumun demir okside katılması, demir oksit katalizörünün kararlılığını ve kükürt seçiciliğini önemli ölçüde iyileştirdi. Ce ve Fe'nin eşmolar oranına sahip 2Fe-2Ce katalizörü, oksijen ve H ₂ S'nin stokiyometrik oranını içeren bir besleme akımı ile 250 °C'de çok yüksek katalitik aktivite ve yüksek kükürt seçiciliği göstermiş, redoks kabiliyetini geliştirmiştir.
Tasdemir ve ark. (2015)	Ti-Fe, Ti-Cr, Ti-Zr	Kompleksleştirme yöntemi	Sabit yataklı reactor 200-300°C	Ti-Zr katalizörü nispeten yüksek yüzey alanı ve küçük gözenek çapına sahip olmasına rağmen kükürt zehirlenmesini önleyememişken, Demirin Ti-Fe katalizör yapısına katılmasının katalizörün redoks kabiliyetini ve yüzey asitliğini geliştirdiği sonucuna varılmıştır.

3. DENEYSEL YÖNTEM

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu için uygun destek malzemesi seçilerek monometalik ve bimetalik katalizörler sentezlenmiştir. Destek malzemesi olarak mezogözenekli alümina tercih edilmiştir ve sol-jel metoduyla sentezlenmiştir, ardından monometalik nikel katalizörü (Ni@SGA) ve bimetalik nikel-demir katalizörü (xNi-yFe@SGA) ıslak emdirme metodu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin sabit yataklı reaktörde aktivite testleri yürütülmüştür. Katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası yapılarını incelemek amacıyla karakterizasyon çalışmaları (XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM, ATR-IR, DRIFTS, TGA ve XPS) yürütülmüştür. Kütlece farklı yüzdelerde sentezlenen katalizörlerin reaksiyon testi çalışmaları gaz kromatografi cihazında farklı oranlarda gaz karışımı ile yürütülmüştür. Ardından seçilen katalizörün Online-FTIR sisteminde aktivite testi gerçekleştirilmiştir. Tez çalışması kapsamında kullanılan deneysel yöntemler detaylı olarak bu bölümde incelenmiştir.

3.1. Destek Malzemesi ve Katalizör Sentezi

Çalışma kapsamında ilk olarak destek malzemesi sentezi gerçekleştirilmiş ardından monometalik ve bimetalik katalizörlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

3.1.1. Destek malzemesinin sentezlenmesi (Alümina)

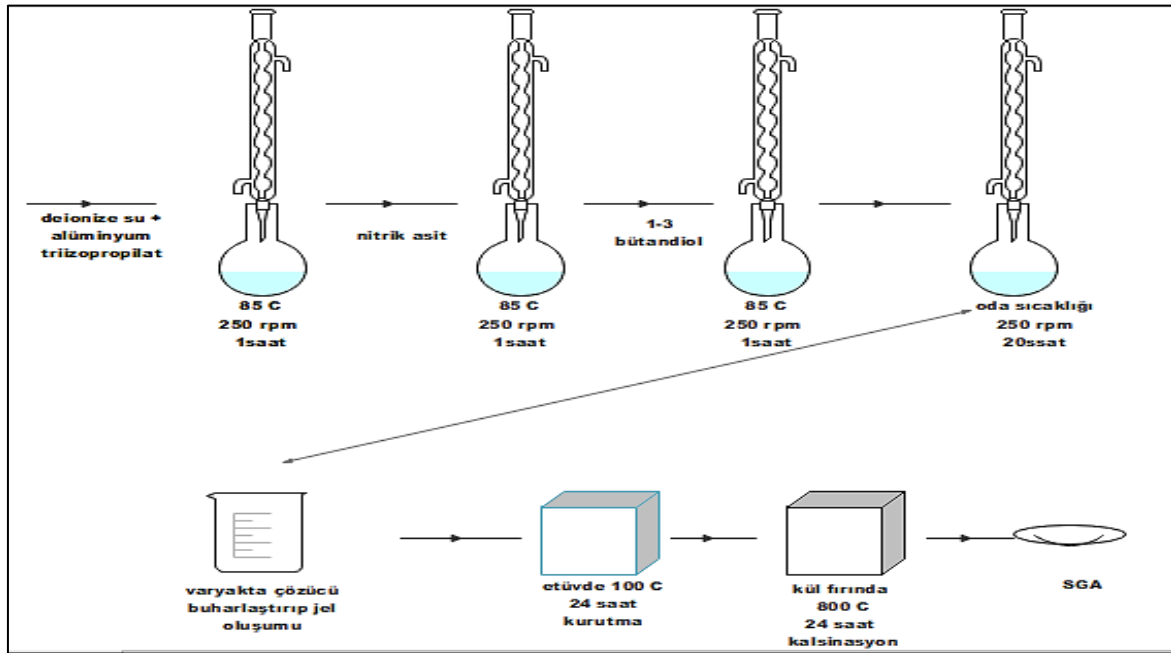
Mezogözenekli alümina destek malzemesi sol-jel metodu ile sentezlenmiştir. Sentez için kullanılan kimyasallar sırasıyla;

1. Alüminyum triizopropilat (C₉H₂₁AlO₃, CAS No: 555-31-7), ($\geq$ %98), Merck
2. 1,3-Bütandiol (C₄H₁₀O₂, CAS No: 107-88-0), (%99,5), Sigma-Aldrich
3. Nitrik Asit (HNO₃, CAS No: 7697-37-2), (%65), Merck
4. Deiyonize su

Alümina destek malzemesi sol-jel metodu ile sentezlenmiştir, bu metod iki basamaktan oluşmaktadır. İlk olarak alümina kaynağı, çözücü ve asit kaynağı ile çözelti hazırlanmıştır, ardından jel oluşum basamağı gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan malzemeye kurutma ve kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Sentez basamakları sırasıyla aşağıda verilmektedir.

1. Cam balonda geri soğutucu sistemi kullanılarak deionize su 85°C 'ye kadar ısıtılır.
2. Cam balona alüminyum kaynağı olarak alüminyum izopropoksit eklenir ve 275 rpm karıştırma hızında 85°C 'de 1 saat boyunca karıştırmaya bırakılır.
3. Asit kaynağı olarak nitrik asit çözeltiye ilave edilir ve çözelti 85°C 'de 1 saat boyunca karıştırmaya bırakılır.
4. Son basamakta 1,3-bütandiol çözeltiye ilave edilir ve 85°C sıcaklıkta 275 rpm' de çözelti 1 saat daha karıştırılır, 1 saatin sonunda ısıtıcı kapatılır.
5. Isıtıcısı kapatılan çözelti 20 saat boyunca 275 rpm' de oda sıcaklığında karıştırmaya devam eder.
6. 20 saatin sonunda çözelti bir behere alınır varyak yardımı ile 60°C - 70°C sıcaklıkta çözücü buharlaştırılır.
7. Çözelti viskoz bir yapıya ulaştığında jel oluşumu tamamlanır ve ısıtıcı kapatılır.
8. Elde edilen jel etüve konularak 100°C 'de 24 saat kurutulur.
9. Kuruyan jel porselen kroze kullanılarak kül fırında 800°C 'de 24 saat kalsine edilir.

Sol-jel metodu ile sentezlenmiş alumina destek malzemesi SGA olarak adlandırılır, sol-jel alumina malzemesinin hazırlanma aşaması şematik olarak şekil 3.1'de aşağıda verilmektedir.



Şekil 3.1. Sol-jel metoduyla hazırlanan alumina desteği sentezi

3.1.2. Alümina destekli monometalik ve bimetalik katalizörlerin sentezi

Mezogözenekli alumina destek malzemesi kullanılarak monometalik nikel esaslı katalizörler ve bimetalik nikel-demir esaslı katalizörler ıslak emdirme metodu ile sentezlenmiştir [1]. Islak emdirme metodu temelde metal tuzu içeren bir çözeltinin, destek malzemesini içeren diğer bir çözelti içerisine damlatarak eklenmesi olarak verilmektedir. Katalizör hazırlama aşamasındaki kimyasallar ve sentez yöntemi aşağıda verilmektedir.

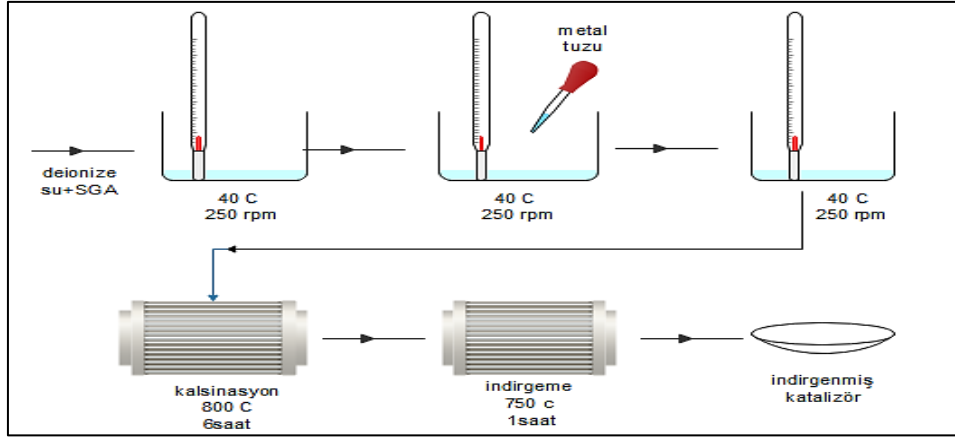
Kimyasallar:

1. Sol-gel metodu ile sentezlenen alümina (SGA) destek malzemesi
2. Deiyonize su
3. Nikel kaynağı olarak Nikel (II) nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS No: 13478-00-7), ($\geq 99\%$ saflıkta), Merck
4. Demir kaynağı; Demir (III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, CAS No: 7782-61-8), ($\geq 99\%$), Merck

Islak emdirme metodu ile katalizör sentezi yöntemi;

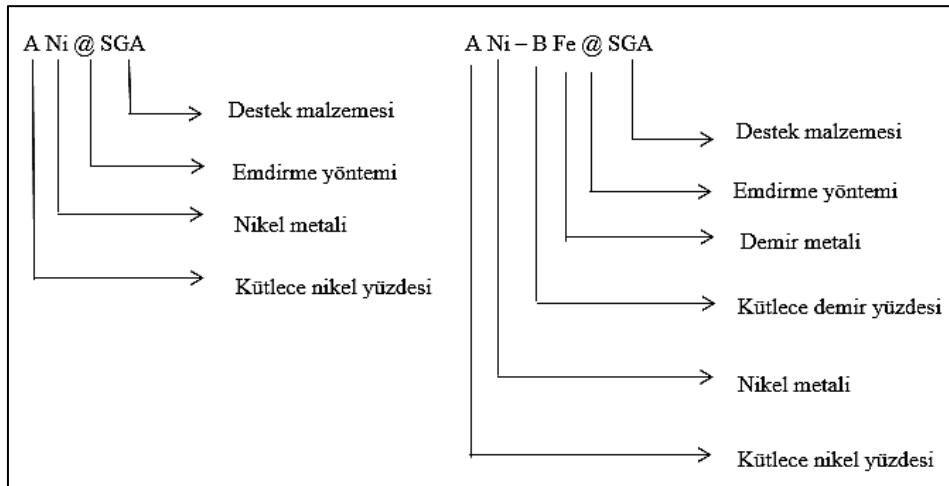
1. Bir beher kullanılarak alümina destek malzemesi ve deiyonize su (destek/su= 0,1 g/5 mL) 40°C sıcaklığa ulaşınca kadar manyetik karıştırıcıda 250 rpm'de karıştırılır.
2. Metal tuzu olarak kullanılan nikel ve demir hazırlanmak istenen kütlece yüzde oranına göre tartılır ve ayrı ayrı çözünecek miktarda deiyonize su ilavesi yapılır.
3. Metal tuzu içeren çözelti destek malzemesi çözeltisine damla damla ilave edilir ve 40°C sıcaklıkta ve 250 rpm karıştırma hızında 24 saat boyunca kurumaya bırakılır.
4. Kurutuyan katalizörler tüp fırın kullanılarak kuru hava ile dakikada 1°C sıcaklık artışı olacak şekilde 6 saat boyunca 800°C'da kalsine edilir.
5. Kalsinasyon işleminin ardından tüp fırın kullanılarak hidrojen ile dakikada 10°C sıcaklık artışı olacak şekilde 1 saat boyunca 750°C'da indirgeme işlemi yapılır.

Islak emdirme metodu ile hazırlanan katalizörlerin şematik olarak gösterimi aşağıda verilmektedir.



Şekil 3.2. Islak emdirme metodu ile sentezlenen metal içerikli katalizörün şematik gösterimi

Hazırlanan katalizörlerin isimlendirmesi aşağıda gösterildiği gibi yapılmaktadır.



Şekil 3.3. Katalizör isimlendirmesi

Tez çalışması kapsamında hazırlanan monometalik ve bimetalik katalizörler kütlece yüzdeleri ile Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Alümina destekli monometalik ve bimetalik katalizörler ve kütlece yüzdeleri

Katalizör	Sentez Yöntemi	Metal İçeriği, %
SGA	Sol-jel alümina	-
3Ni@SGA	Emdirme	3 Ni
8Ni@SGA	Emdirme	8 Ni
3Ni-1Fe@SGA	Emdirme	3 Ni , 1 Fe
3Ni-3Fe@SGA	Emdirme	3 Ni , 3 Fe
3Ni-5Fe@SGA	Emdirme	3 Ni , 5 Fe
8Ni-8Fe@SGA	Emdirme	8 Ni , 8 Fe

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Yüksek lisans tezi kapsamında, sol-jel metoduyla sentezlenen mezogözenekli alümina destek malzemesi kullanılarak ıslak emdirme metoduyla monometalik Ni ve bimetalik Ni-Fe katalizörleri sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve kimyasal yapılarını tayin edebilmek amacıyla reaksiyon öncesi-sonrası karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Karakterizasyon çalışması olarak, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), termogravimetrik analiz (TGA), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (ATR-IR ve DRIFTS) ve X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) analizleri yürütülmüştür.

3.2.1. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri

Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizinde malzemelerin yüzey alanını, gözenek hacmini, gözenek boyutunu ve dağılımını belirlemek amaçlanmaktadır. Bu analiz gaz moleküllerinin katı molekül üzerine adsorplanması ile gerçekleşmektedir. Çok nokta BET (Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı analizi) ve BJH (Barrett-Joyner-Halenda) gözenek boyut dağılımı analizleri, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizini oluşturmaktadır. Bu analiz Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan QuantoChrome-Autosorb-1C cihazı yardımıyla reaksiyon öncesi indirgenmiş olan numuneler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Analiz sırasında numunenin gözeneklerinin boş olması gerekmektedir bu sebeple degaz işlemi uygulanır. Cihazda bulunan iki devar sıvı azotla doldurulur bilgisayarla numunenin ağırlığı, adı gibi bilgiler girilir ve 77 K sıcaklıkta analiz gerçekleştirilir.

3.2.2. X-ışını kırınım deseni analizleri

X-ışını kırınım deseni analizinde malzemenin kristal yapı ve boyutunu belirlemek amaçlanmaktadır. Bu analizde malzemelere gönderilen X ışınları malzemenin kristal yapısına bağlı olarak kırınım gösterir ve belirli şiddetlerde kırınım desenleri oluşturur.

X-ışını kırınım deseni analizi kalsine edilmiş, indirgenmiş ve reaksiyon testi gerçekleştirilmiş numunelerin hepsinde kullanılabilmektedir.

Gözeneklerin merkezi arasındaki mesafeyi belirlemek için Bragg yasası kullanılmaktadır (Eş 3.1).

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

λ : Dalga boyu

n : Düzlem numarası (1,0 alınmıştır.)

θ : Kırınım açısı

d : Kristalin kafes aralığı

Malzemenin kristal boyutunu belirlemek amacıyla Scherrer yasası kullanılmaktadır (Eş 3.2).

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

L : Kristal boyutu

λ : Dalga boyu (0,15406 nm, Cu K α)

θ : Kırınım açısı

n : Birimsiz şekil faktörü (0,89 olarak alınmıştır.)

$B_{\text{gerçek}}$: XRD desenindeki metale ait en yüksek pik uzunluğunun yarısının genişliği ("Full width at half maximum", FWHM)

Katalizörlerin X-ışını kırınımı analizleri Rigaku marka D/MAX 2200 cihazı ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda yürütülmüştür. Analizler 0,5-10° tarama aralığında dakikada 1° tarama hızı ile, 10-90° tarama aralığında dakikada 2° tarama hızında yürütülmüştür.

3.2.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi

Sentezlenen malzemenin morfolojik yapısı hakkında bilgi edinmek için SEM Analizi uygulanmaktadır. Bu analiz malzemenin küçük bir yüzeyinin yüksek enerjili elektronlarla taranması şeklinde gerçekleştirilmektedir. Analizler Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez laboratuvarındaki QUANTA 400F Field Emission SEM yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz reaksiyon sonunda malzemedeki ağırlık kaybının ölçülmesini sağlamayan bir termal analiz yöntemidir. Bu sayede reaksiyon sonucu katalizör yüzeyinde oluşan karbon miktarının analiz edilebilmektedir. Katalizörlerin TGA analizleri hava ortamında 25-900°C sıcaklık aralığında incelenmekte olup dakikada 10°C ısıtma hızında yürütülmektedir. TGA analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz cihazı yardımıyla gerçekleştirilmektedir.

3.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri

FTIR analizleri zayıflatılmış toplam yansıtma (attenuated total reflectance-ATR) ve dağınık yansıma Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (diffuse reflectance for Fourier transformed infrared spectroscopy-DRIFTS) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. ATR analizinde kullanılan ekipman sayesinde organik bileşiklerin bağlanma yerleri, bağlarının durumu, yapısındaki fonksiyonel gruplar belirlenebilmektedir. DRIFTS analizinde ise pridin adsorplanmış numuneler yardımıyla asit siteleri ve kuvvetleri belirlenebilmektedir. FTIR analizleri, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarları'ndaki JASCO marka FT/IR-4700 model cihaz ile yürütülmektedir.

3.2.6. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri

Xps analizi katı numuneler üzerine uygulanabilen bir yüzey analiz tekniğidir, temelde malzemeye X-ışını demeti göndererek fotoelektronların saçılmasını sağlar. Bu sayede katı malzemenin yüzey kimyası ile ilgili bilgi edinilebilmektedir. Analizleri Atatürk Üniversitesi

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

Çizelge 3.2. Monometalik ve bimetalik katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları

Katalizör	Reaksiyon Öncesi							Reaksiyon Sonrası (0 ppm H ₂ S)			Reaksiyon Sonrası (50 ppm H ₂ S)				
	X R D	X P S	B E T	A T R - I R	D R I F T S	S E M	E D X	X R D	T G A	S E M	X R D	X P S	T G A	D T A	S E M
SGA	✓		✓	✓	✓										
3Ni@SGA	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓					
8Ni@SGA	✓		✓	✓	✓	✓	✓				✓	✓	✓		✓
3Ni- 1Fe@SGA	✓	✓	✓	✓	✓		✓		✓		✓	✓	✓	✓	✓
3Ni- 3Fe@SGA	✓			✓	✓				✓		✓				
8Ni- 8Fe@SGA	✓		✓	✓	✓						✓	✓	✓		✓

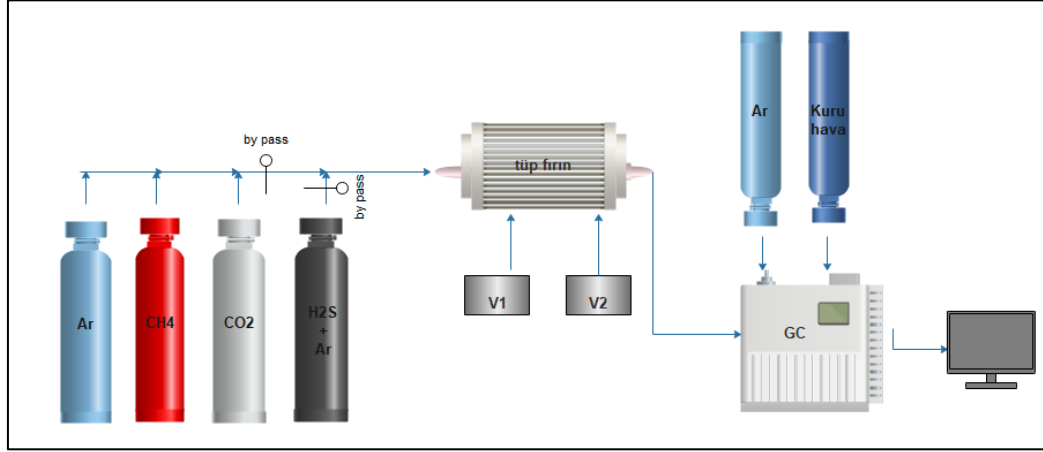
3.3. Katalitik Aktivite Test Çalışmaları

Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu için kullanılacak monometalik ve bimetalik katalizörlerin gaz kromatografi cihazında farklı ppm düzeylerinde (0 ppm, 2 ppm, 50 ppm) hidrojen sülfür varlığında katalitik aktivite testleri yürütülmüştür. Ayrıca farklı besleme içerikleri kullanılarak Online-FTIR sisteminde aktivite testleri yürütülmüştür.

3.3.1. Sabit yataklı GC sisteminde gerçekleştirilen katalitik aktivite testleri

Tez çalışması kapsamında hazırlanan nikel esaslı monometalik ve demir ilaveli bimetalik katalizörlerin aktivite testleri dolgu kolon reaktör kullanılarak 750 °C sıcaklıkta ve 1 atm basınçta gerçekleştirilmiştir. Hidrojen sülfür bulunmayan ortamda yürütülen aktivite testlerinde besleme gazı olarak argon, metan ve karbondioksit kullanılırken, hidrojen sülfür ortamında yürütülen aktivite testlerinde ise besleme gazına H₂S+Ar tüpü ilave edilmiştir. Toplam hacimsel akış hızı 60ml/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Gaz gaz kromatografi cihazı kullanılarak çıkan ürünlerin analizleri gerçekleştirilmiştir.

Aktivite testlerinin yürütüldüğü GC sistemi şematik olarak aşağıda gösterilmektedir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Katalitik aktivite test sisteminin şematik gösterimi

GC sisteminde yürütülen katalitik aktivite testinin detayları sırasıyla şöyledir;

1. Sentez sonrası kalsine edilmiş ve indirgenmiş katalizörlerden 0,4 g kadar tartılır, malzeme pellet cihazı yardımıyla 100 bar basınçta 3 dakika bekletilerek tablet haline getirilir.
2. Tablet haline gelmiş katalizörler 1 mm ile 2 mm'lik elekler yardımıyla uygun ölçülerde kırılır.
3. İstenilen boyutlara getirilen katalizörlerden 0,1 g tartılır, cam yünü yardımıyla reaktöre yerleştirilir.
4. Kuvars cam reaktör tüp fırına yerleştirilir.
5. Gaz kromatografi cihazında taşıyıcı ve referans gazlar açılarak uygun akış hızlarına getirilir ve akış kontrolü yapılır, bu esnada fırının sıcaklığı 130°C'a, termal iletkenlik dedektörünün sıcaklığı ise 200°C'a ayarlanır.
6. Besleme gazı olarak kullanılacak gazların tüpleri ve varyaklar açılır.
7. Reaktörün bulunduğu tüp fırın 150°C sıcaklığa getirilir, toplam akış hızı 60 ml/dk $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/1$ olacak şekilde ayarlandıktan sonra boş pik alınır.
8. Boş pik alındıktan sonra sistem bypass hattına alınır ve tüp fırın sıcaklığı 750°C'a ayarlanır. Bu esnada $\text{H}_2\text{S}+\text{Ar}$ karışımı akış ölçer kullanılarak uygun akış hızına ayarlanır.
9. Tüp fırın sıcaklığı 750°C 'ye ulaştığında gazlar bypass hattından sisteme verilerek deney başlatılır. İlk olarak 1.dakikada bir pik alınır sonrasındaki pikler 15 dakikada bir alınır.

29. dakikada toplam akış hızı (60 mL/dk) bozulmayacak şekilde H₂S+Ar karışımı reaksiyon sistemine gönderilerek reaksiyon testi devam ettirilir.

Katalitik aktivite testlerinde sonucun değerlendirilebilmesi için metan ve karbon dioksit dönüşümleri (Eş 3.3 ve Eş 3.4) ile hidrojen ve karbon monoksit verimleri (Eş 3.5 ve Eş 3.6) gibi hesaplamalar yapılmaktadır:

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

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

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

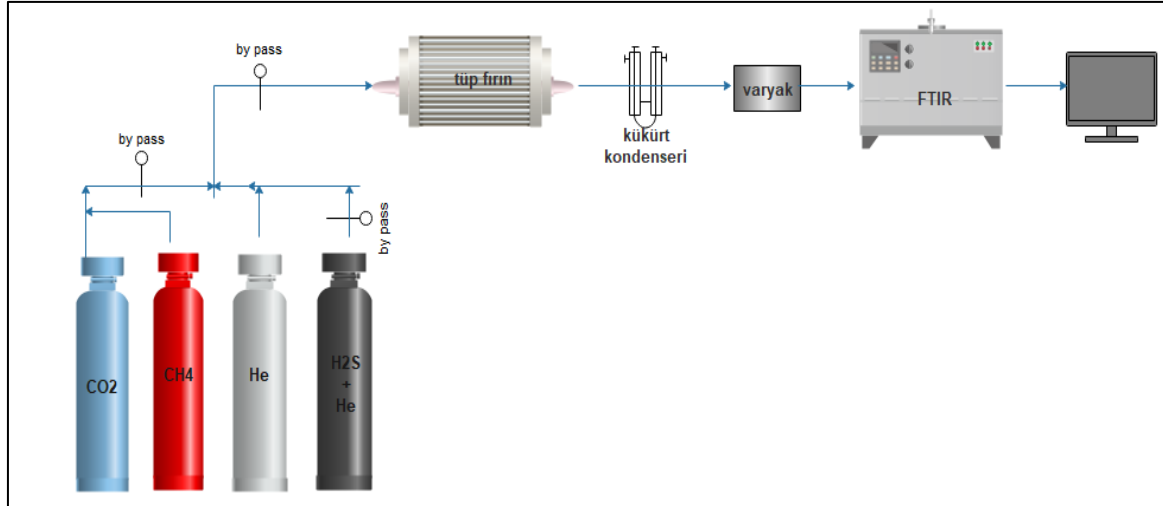
$$CO \text{ Verimi } (S_{CO(CH_4)}) = CO / CH_4 \text{ giren} \quad (3.6)$$

3.3.2. Online-FTIR sisteminde gerçekleştirilen Katalitik aktivite test çalışmaları

Gaz kromatografi cihazında yürütülen aktivite testlerinde reaksiyon sonrası oluşması beklenen kükürtlü bileşenlerin tespit edilememesinden dolayı FTIR ekipmanlı reaksiyon sistemi kurulmuştur. FTIR ekipmanlı reaksiyon sisteminde de GC sisteminde olduğu gibi besleme akımının bulunduğu bölüm, sabit yataklı reaktörün bulunduğu bölüm ve analizin gerçekleştiği gaz hücreli FTIR cihazının bulunduğu bölüm vardır. 10.000 ppm H₂S varlığında yürütülen aktivite testlerinde toplam akış hızı 60 mL/dk olacak şekilde 3 farklı besleme akımı kullanılmıştır;

- 10.000 ppm H₂S varlığında He gazı,
- 10.000 ppm H₂S varlığında CO₂/He oranı 1/2,
- 10.000 ppm H₂S varlığında CH₄/CO₂/He oranı 1/1/1.

Reaksiyon testleri sabit yataklı reaktör kullanılarak, 750°C sıcaklıkta, 1 atm basınçta gerçekleştirilmiştir. Sabit yataklı FTIR deney sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.5'teki gibidir.



Şekil 3.5. FTIR reaksiyon test sisteminin şematik gösterimi

FTIR sisteminde yürütülen aktivite testinin detayları sırasıyla şöyledir:

1. Bilgisayarda spectrum one programı açılır.
2. Gaz hücresinde sıcaklık 40°C'ye ayarlanır, hücrenin temizlenmesi için inert gaz (He) geçirilir ve bir süre sonra referans spektrum alınır.
3. Gaz kromatografi cihazı testlerindeki gibi katalizörler pellet (1-2 mm çapında) haline getirilir ve 0,1 gram alınır. Reaktöre cam pamuğu ile desteklenecek şekilde yerleştirilir. Dolgulu kolon reaktör tüp fırına yerleştirilir ve yatay tüp fırın 750°C sıcaklığa getirilir.
4. Kükürt kondenserinin ısıtıcısı ve kükürt kondenseri ile FTIR gaz hücresi arasındaki bölgede bulunan varyak 100°C'de çalıştırılır.
5. Reaksiyon sıcaklığı (750 °C) sağlandığında dolgulu kolondan inert gaz (He) bir süreliğine geçirilmeye devam eder.
6. Sistem bypass'a alınır, besleme gazlarının akış hızları sırayla ayarlandıktan sonra karışım sisteme gönderildikten sonra zamana karşı spektrumlar alınır. Bu esnada ölü hacim etkisi ihmal edilmemelidir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmanın amacı, H_2S varlığında biyogazdan hidrojen üretimi için alümina destekli Ni-Fe katalizörlerinin aktivitelerinin incelenmesidir. SGA destek malzemesi ile tek metalli nikel ve iki metalli nikel-demir katalizörleri ıslak emdirme metoduyla sentezlenmiştir. Kuru hava ile $800^\circ C$ sıcaklıkta kalsine edilen katalizörlerin reaksiyon öncesinde H_2 akışı ile $750^\circ C$ sıcaklıkta indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi için azot adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM-EDX, ATR-FTIR, DRIFTS, XPS ve TGA-DTA karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin katalitik aktivite testleri 0, 2, 50 ppm H_2S varlığında yürütülmüştür ve çıkan gaz ürünlerinin analizinde Gaz Kromatografi cihazı kullanılmıştır. Reaksiyon sonrası gaz fazı içerisinde oluşması muhtemel sülfür içerikli gazların analizi için gaz hücresi ekipmanlı FTIR sistemi kullanılarak 10.000 ppm H_2S varlığında katalitik aktivite testleri yürütülmüştür.

Bu bölüm tek metalli ve iki metalli katalizörlerin gaz kromatografi ve gaz hücresi ekipmanlı FTIR sistemindeki katalitik aktivite testlerini, reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmalarını içermektedir.

4.1. Alümina Destekli Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi Karakterizasyon Çalışmaları

Tez kapsamında sol-jel alümina destek malzemesi kullanılarak tek metalli (Ni) ve iki metalli (Ni-Fe) katalizörleri ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. TÜBİTAK tarafından da desteklenen bu tez çalışmasının sonuçlarının daha iyi bir şekilde değerlendirilmesi için katalizör destek malzemesi olarak kullanılan SGA, kütlece %3Ni içerikli 3Ni@SGA ve kütlece %8 nikel içerikli 8Ni@SGA katalizörlerin çalışma kapsamında yeniden sentezlenmiş ve katalitik testleri gerçekleştirilmiştir [30]. Çalışma kapsamında hazırlanan Ni-Fe içerikli katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Saf SGA malzemesinin gözenek hacmi $0,82 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve yüzey alanı $215 \text{ m}^2/\text{g}$ iken kütlece %3 lük Ni yüklemesi sonrasında katalizörün gözenek hacmi $0,63 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve yüzey alanı $187 \text{ m}^2/\text{g}$ ’a düşmüştür. Katalizör yüzey alanındaki ve gözenek hacmindeki bu düşük gözeneklerin metal emdirme işlemi sonrası tıkanmasıyla açıklanabilir. 8Ni@SGA katalizöründe bu düşüş destek malzemesine yüklenen metal miktarının artması (kütlece %8) nedeniyle düşmektedir. Bimetallik Ni-Fe katalizörlerinin yüzey alanı değerleri de saf SGA malzemesine göre daha

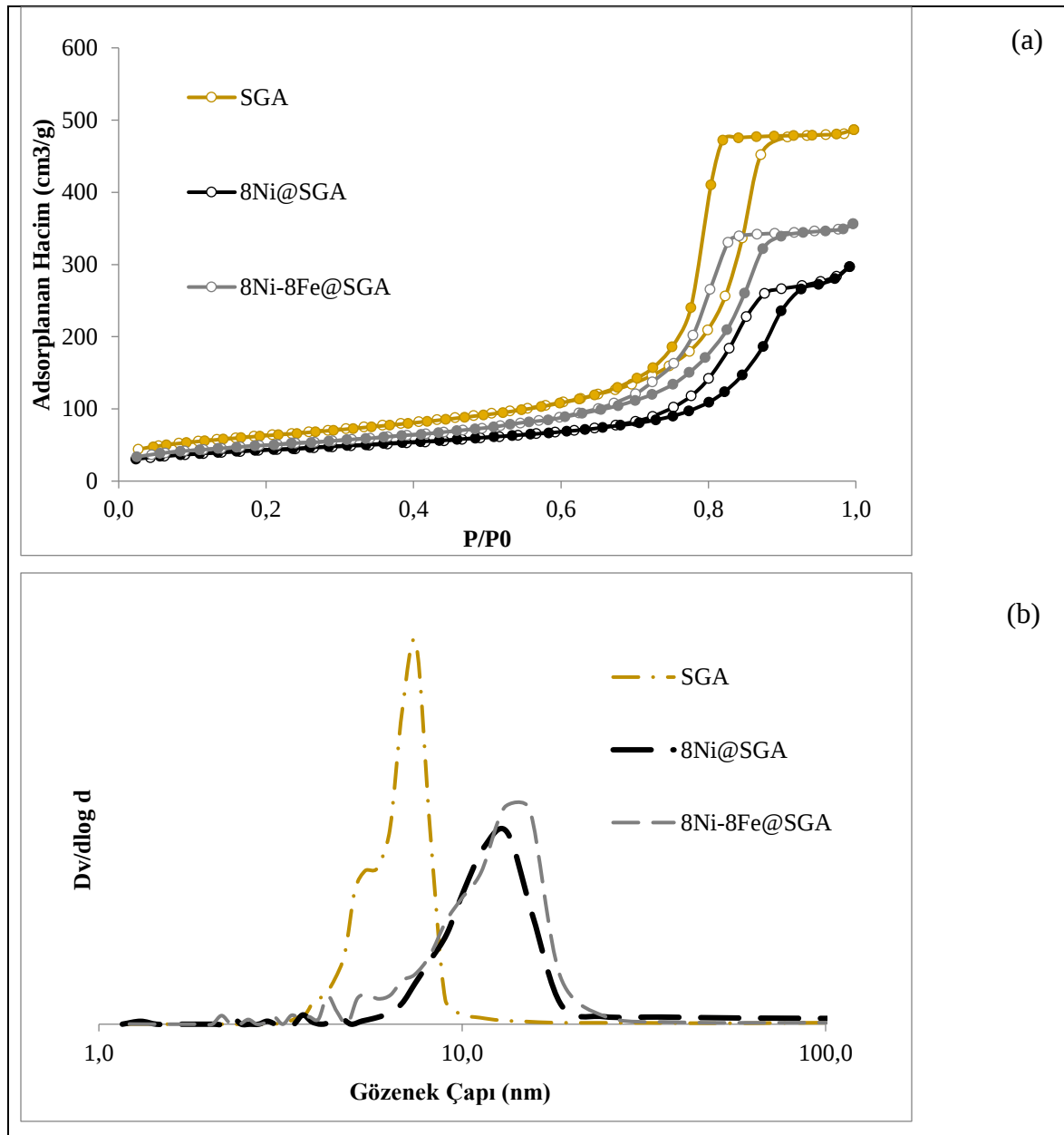
düşüktür ve katalizör içerisinde metal miktarı arttıkça yüzey alanındaki ve gözenek hacmindeki düşüş artmaktadır. Ancak demir ilavesi ile katalizör yüzeyindeki metal dağılımında iyileşme olduğu görülmüştür. Katalizörlerin yüzeyindeki metal içeriğinin belirlenebilmesi için katalizör yüzeyinin farklı birkaç noktasında EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin SEM-EDX analizinden edilen metal içerikleri ile sentez çözeltisindeki metal içeriğindeki farklılıkların, metallerin katalizörün gözenekli yapısına girmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.1. Ni ve Ni-Fe içerikli katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri

Katalizör	Ni metali kütlece yüzdesi (sentez çözeltisi)	Fe metali kütlece yüzdesi (sentez çözeltisi)	Ni metali kütlece yüzdesi (EDX analizi)	Fe metali kütlece yüzdesi (EDX analizi)	Çok nokta BET yüzey alanı, m ² /g	BJH ads. Ortalama gözenek çapı, nm	Gözenek hacmi, cm ³ /g	Ni kristal boyutu, nm
SGA [30]	-	-	-	-	215	13	0,82	-
3Ni@SGA [30]	3	0	2,17	0	187	13	0,63	6,2
3Ni-1Fe@SGA	3	1	3,19	1,34	-	-	-	4,89
3Ni-3Fe@SGA	3	3	2,36	2,56	195,3	12,9	0,59	8,46
3Ni-5Fe@SGA	3	5	-	-	168,7	12,9	0,53	7,21
8Ni@SGA [30]	8	0	5,18	0	149	15,2	0,46	11,5
8Ni-8Fe@SGA	8	8	5,41	7,56	175,2	13,1	0,56	8,52

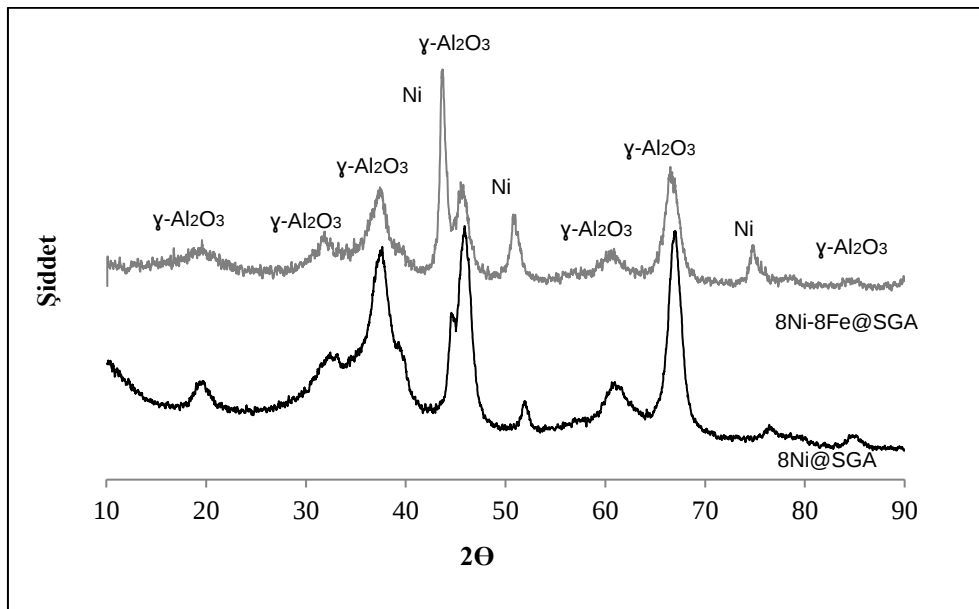
Çalışmanın en önemli amaçlarından ve literatüre kattığı yenilerden biri H₂S varlığında biyogazdan hidrojen üretimini için Ni-Fe katalizörünün etkisinin araştırılmasıdır. H₂S varlığındaki katalitik testlere geçilmeden önce H₂S olmadan katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanmış olan kütlece %3 Ni ve kütlece %1, %3 ve %5 Fe içerikli Ni-Fe katalizörlerinin H₂S bulunmayan ortamda katalitik aktivite testleri yürütülmüştür. Bu katalizörlerin karakterizasyon ve katalitik aktivite test sonuçları EK-1-4'te detaylı olarak sunulmuştur. H₂S bulunmayan (0 ppm H₂S) biyogazdan hidrojen üretim reaksiyonunda katalizör yapısındaki demir oranı arttıkça nikel esaslı katalizörün aktivitesinin düştüğü gözlenmiştir (EK-2). Katalitik aktivite test sonuçlarına ilerleyen bölümlerde daha detaylı değinilecektir. Çalışma kapsamında demir içerikli katalizörler ile ilgili elde edilen sonuçları daha iyi değerlendirebilmek ve kükürt tayinini yapabilmek adına katalizörün nikel-demir yüzdeleri arttırılarak kütlece %8Ni ve %8Fe içerikli 8Ni-8Fe katalizörü sentezlenmiş ve bu katalizörün aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle bölümde özellikle 8Ni ve 8Ni-8Fe katalizörünün sonuçları detaylı olarak açıklanmıştır.

Tek metalli (8Ni) ve iki metalli (8Ni-8Fe) katalizörlerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri Tip-IV izotermi ile uyumlu olup nikel ve demir yüklemeleri sonrasında katalizörün mezogözenekli yapısını koruduğunu göstermektedir (Şekil 4.1.a). SGA malzemesinin ortalama gözenek çapı 13 nm iken, monometalik 8Ni@SGA ve bimetalik 8Ni-8Fe@SGA katalizörünün ortalama gözenek çapı 15 nm olarak belirlenmiştir. Katalizörlerin ortalama gözenek çaplarının, IUPAC'ın mezogözenekli malzemeler için belirlediği 2 ile 50 nm aralığında olduğu görülmektedir.



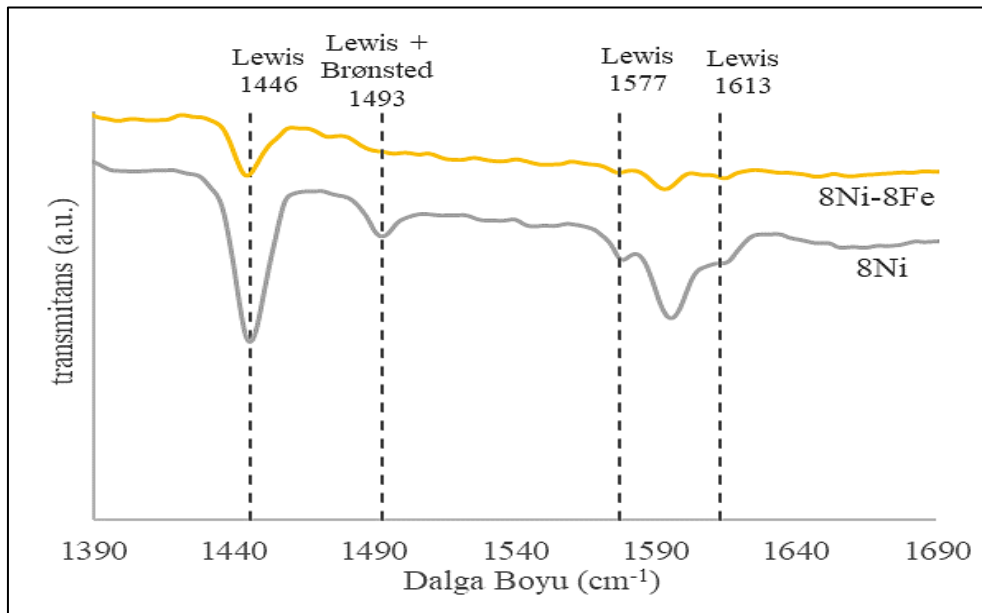
Şekil 4.1. İki metalli Ni-Fe katalizörlerinin a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve b) gözenek çap dağılımları

Tek metalli Ni katalizörü ve iki metalli %8Ni, %8Fe oranında hazırlanan Ni-Fe katalizörlerinin karakteristik yapısının incelenmesi amacıyla indirgenmiş Ni ve Ni-Fe katalizörlerin X-ışını kırınım deseni analizi yapılmıştır (Şekil 4.2). İndirgenmiş katalizörlerin XRD desenlerinde, nikel parçacıkları metalik Ni, nikel oksit (NiO) ve nikelalüminat (NiAl_2O_4) formlarında olabilmektedirler. Literatürde, $37,26^\circ$, $43,32^\circ$, $62,84^\circ$ 'deki pikler NiO'ya [29-30] atanırken, alüminanın karakteristik pikleri 2θ 'de: $19,8^\circ$, $32,8^\circ$, $37,2^\circ$, $39,7^\circ$, $45,7^\circ$, 61° ve 67° kırınım açılarında gözlenmektedir (Dosya No: 29-0063). Metalik nikel a ait kırınım pikleri ise 2θ : $44,5^\circ$, $51,8^\circ$ ve $76,2^\circ$ değerleridir (Dosya No.: 04-0850). Çalışma kapsamında hazırlanmış olan katalizörlerin XRD desenlerinde γ -alümina ve metalik nikel a ait pikler gözlemlenirken, NiO a ait bir pik tespit edilememiştir. Bu sonuç, indirgeme işleminin iyi bir şekilde uygulandığının ve tüm NiO'nun metalik nikel a indirgendiğini veya NiO'nun kristal boyutunun XRD cihazının algılama sınırından daha küçük olduğunu gösterebilir. Literatürde Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 kristal piklerinin sırasıyla $30,2^\circ$, $35,6^\circ$, $43,3^\circ$, $57,3^\circ$, $62,9^\circ$ ve $30,1^\circ$, 36° , $43,5^\circ$, 57° , 63° olduğu belirtilmiştir [31-32], ve bu bileşiklerle ilgili bir pik tespit edilememiştir. Metalik Ni, Fe-Ni alaşımı ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a ait piklerin örtüşmesi nedeniyle metal nanoparçacıkların ortalama parçacık boyutunu belirlemek oldukça zordur. Li ve arkadaşları tarafından yapılan benzer bir çalışmada da bu durumdan bahsedilmektedir [19].



Şekil 4.2. 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörünün reaksiyon öncesi XRD desenleri

Sentezlenen destek malzemesinin tek metalli 8Ni@SGA ve iki metalli 8Ni-8Fe@SGA katalizörlerinin Lewis ve Brønsted asit sitelerinin belirlenebilmesi amacıyla DRIFTS analizi gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.3'te metal ilavesinin asit sitelerindeki etkisi incelenmiştir. 1446 cm^{-1} ve 1613 cm^{-1} dalga sayılarında görülen pikler kuvvetli Lewis asit sitelerini, 1577 cm^{-1} dalga sayısındaki pik zayıf Lewis asit sitelerini göstermektedir. Ayrıca 1493 cm^{-1} dalga sayısındaki pik hem Lewis hem de Brønsted asit sitelerini göstermektedir [2]. Tüm monometalik Ni ve bimetalik Ni-Fe katalizörler için 1446 cm^{-1} 'de güçlü Lewis asit bölgesi gözlenmiştir ve bu pikin şiddetinin, demir ilavesi ile azaldığı görülmüştür. Literatürde, Lewis asit sitelerinin Ni esaslı katalizörleri kararlı hale getirdiği ve yüksek sıcaklıkta sinterlenmeye karşı dirençlerini artırdığı belirtilmiştir [34]. Bununla birlikte, yüksek Lewis asit bölgeleri metan kuru reformasyonu sırasında kok oluşumunu da hızlandırabilmektedir [3].



Şekil 4.3. 8Ni@SGA ve 8Ni8Fe@SGA katalizörlerin piridinin adsorplanmış DRIFTS spektrumları

4.2. Alümina Destekli Tek Metalli ve İki Metalli Katalizörlerin Gaz Kromatografi Sisteminde Yürütülen Katalitik Aktivite Test Çalışmaları

Çalışma kapsamında hazırlanan Ni-Fe içerikli katalizörün gaz kromatografi ekipmanlı reaksiyon sisteminde 0 ppm, 2 ppm ve 50 ppm H_2S varlığında katalitik aktivite testleri 750°C 'de gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 0 ppm H_2S varlığında yürütülen katalitik aktivite testlerinde kütlece %3 nikel içerikli katalizörler ile başlanılmıştır. Çalışmada ayrıca sadece

Fe içerikli küttelece %3 Fe içeren 3Fe@SGA katalizörü hazırlanmış ve bu katalizörün katalitik aktivite testi gerçekleştirilmiştir. 3Fe@SGA katalizörü saf alümina malzemesine benzer olarak katalitik aktivite göstermemiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan küttelece %3 Ni içerikli tüm katalizörler 4 saatlik (240 dakika) reaksiyon süresince kararlı aktivite göstermişlerdir (EK-2). 3Ni-1Fe@SGA ve 3Ni-3Fe@SGA katalizörleri ile reaksiyonun 240. dakikadaki elde edilen metan ve karbon dioksit dönüşümleri ile H₂ ve CO verimleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelgede de görüldüğü gibi katalizör yapısına yüklenen Fe miktarı arttıkça nikel katalizörünün aktivitesi düşmüştür. Hem Ni hem de Ni-Fe esaslı katalizörler ile elde edilen CO₂ dönüşümü CH₄ dönüşümünden yüksektir. Daha yüksek CO₂ dönüşümü metanın kuru reformlanma reaksiyonu ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) paralelinde ters su gazı reaksiyonun ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) da gerçekleştiğini göstermektedir. Tüm katalizörler için CO veriminin H₂ veriminden yüksek olması bu sonucu destekler niteliktedir. Katalizör yapısındaki Fe miktarı arttıkça (küttelece %0’dan %3’e), CO₂/CH₄ dönüşüm oranı da 1,13’ten 1,45’e doğru artmaktadır. Bu sonuç katalizör yapısındaki Fe varlığının ters su gazı reaksiyonunu artırdığını göstermektedir.

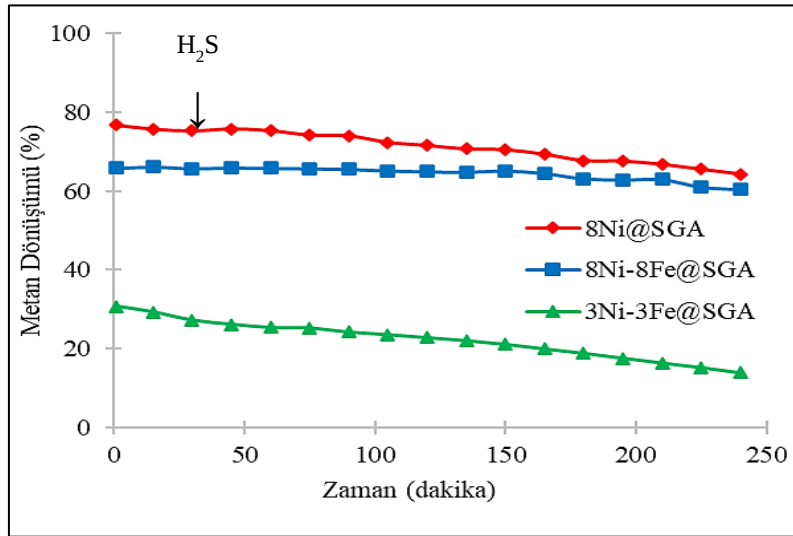
Çizelge 4.2. Ni-Fe Katalizörlerinin 240 Dakika Sonundaki Aktivite Testlerindeki Metan, Karbon Dioksit Dönüşümleri ile Hidrojen ve Karbon Monoksit Verimleri

Katalizör	Deney sonundaki CH ₄ dönüşümü, %	Deney sonundaki CO ₂ dönüşümü, %	Deney sonundaki H ₂ verimleri	Deney sonundaki CO verimleri
3Ni@SGA	72	81	1.174	1.524
3Ni-1Fe@SGA	41	58	0.609	0.914
3Ni-3Fe@SGA	33	48	0.617	0.992

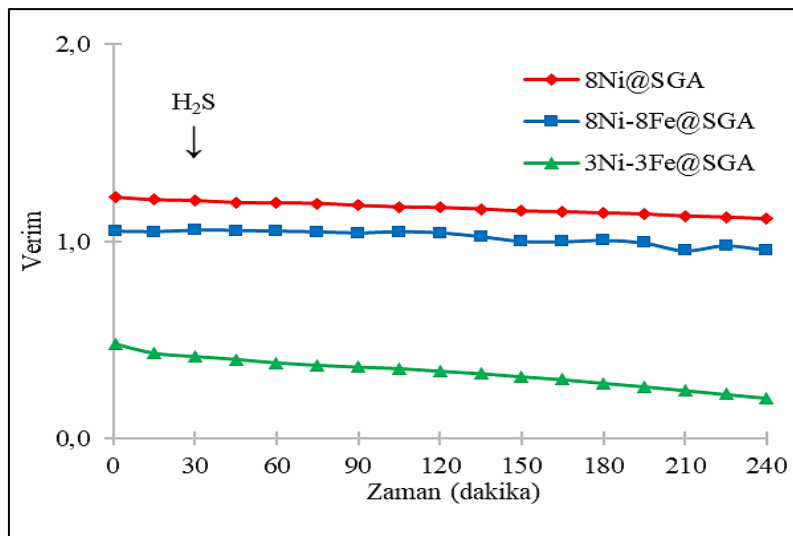
Çalışma kapsamında demir içerikli katalizörler ile ilgili elde edilen sonuçları daha iyi değerlendirebilmek ve kükürt tayinini yapabilmek adına katalizörün nikel-demir yüzdeleri artırılarak küttelece %8Ni ve %8Fe içerikli 8Ni-8Fe katalizörü sentezlenmiş ve bu katalizörün aktivite testleri de 2 ppm ve 50 ppm H₂S varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde 8Ni-8Fe katalizörünün sonuçları detaylı olarak açıklanmıştır. Katalitik aktivitelerin yorumlanmasında CH₄ dönüşümü ve H₂ verimi değerleri detaylandırılmıştır.

Çalışmada, H₂S varlığındaki katalitik aktivite testleri, besleme akış hızı sabit kalacak şekilde istenilen miktarda H₂S gazının reaksiyonun 29. Dakikası itibariyle reaksiyon sistemine sürekli beslenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Şekil 4.4’te 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörlerinin 2 ppm H₂S varlığında katalitik aktivite test sonuçları verilmiştir. 8Ni-

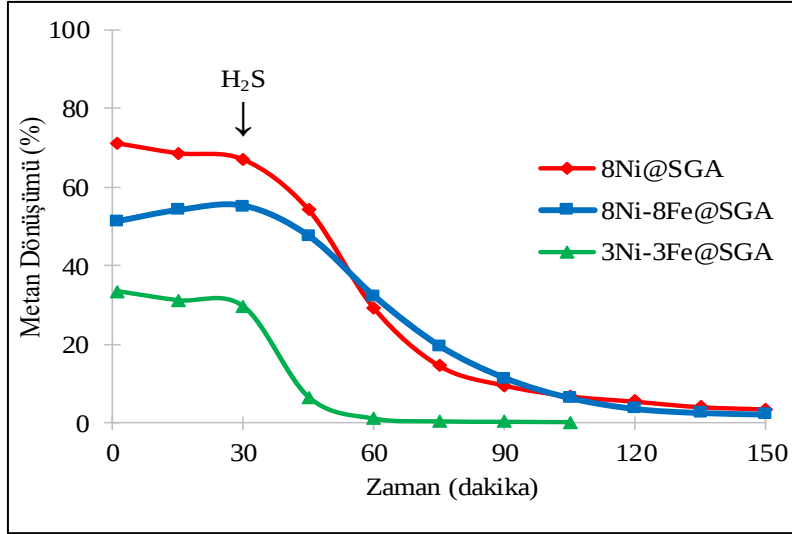
8Fe@SGA katalizörünün başlangıç aktivitesi tek metalli 8Ni@SGA katalizöründen daha düşüktür. Bu sonuç, kütlece %3 nikel içerikli Ni-Fe katalizörler ile elde edilen katalitik aktivite sonuçları ile de uyumlu olup, demir ilavesinin nikelin aktivitesini düşürdüğünü göstermektedir. H₂S gazının sisteme gönderilmesinden itibaren 8Ni@SGA katalizörü aktivitesini yavaşça kaybederken, 8Ni-8Fe@SGA katalizörü reaksiyonun 150. Dakikasına kadar aktivitesini koruyabilmektedir. Her iki katalizör de 2 ppm H₂S varlığında 4 saatlik reaksiyon süresince aktivitesini tam olarak kaybetmemiştir.



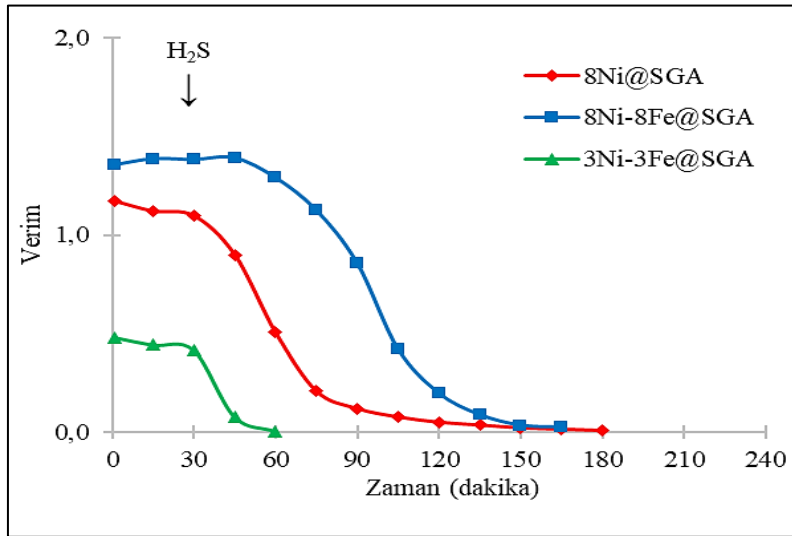
Şekil 4.4. Tek metalli Ni katalizörü, 3Ni-3Fe ve 8Ni-8Fe katalizörlerinin 2 ppm H₂S varlığında aktivite test sonuçlarının karşılaştırılması yüzde CH₄ dönüşümü (Reaksiyon koşulları; 750°C, 1 atm, 0,1 gr toz katalizör)



Şekil 4.5. Tek metalli Ni katalizörü, 3Ni-3Fe ve 8Ni-8Fe katalizörlerinin 2 ppm H₂S varlığında H₂ verimlerinin karşılaştırılması (Reaksiyon koşulları; 750°C, 1 atm, 0,1 gr toz katalizör)



Şekil 4.6. Tek metalli 8Ni katalizörü ve demir ilaveli 8Ni-8Fe katalizörlerinin 50 ppm H₂S varlığında aktivite test sonuçlarının karşılaştırılması yüzde CH₄ dönüşümü (Reaksiyon koşulları; 750°C, 1 atm, 0,1 gr toz katalizör)

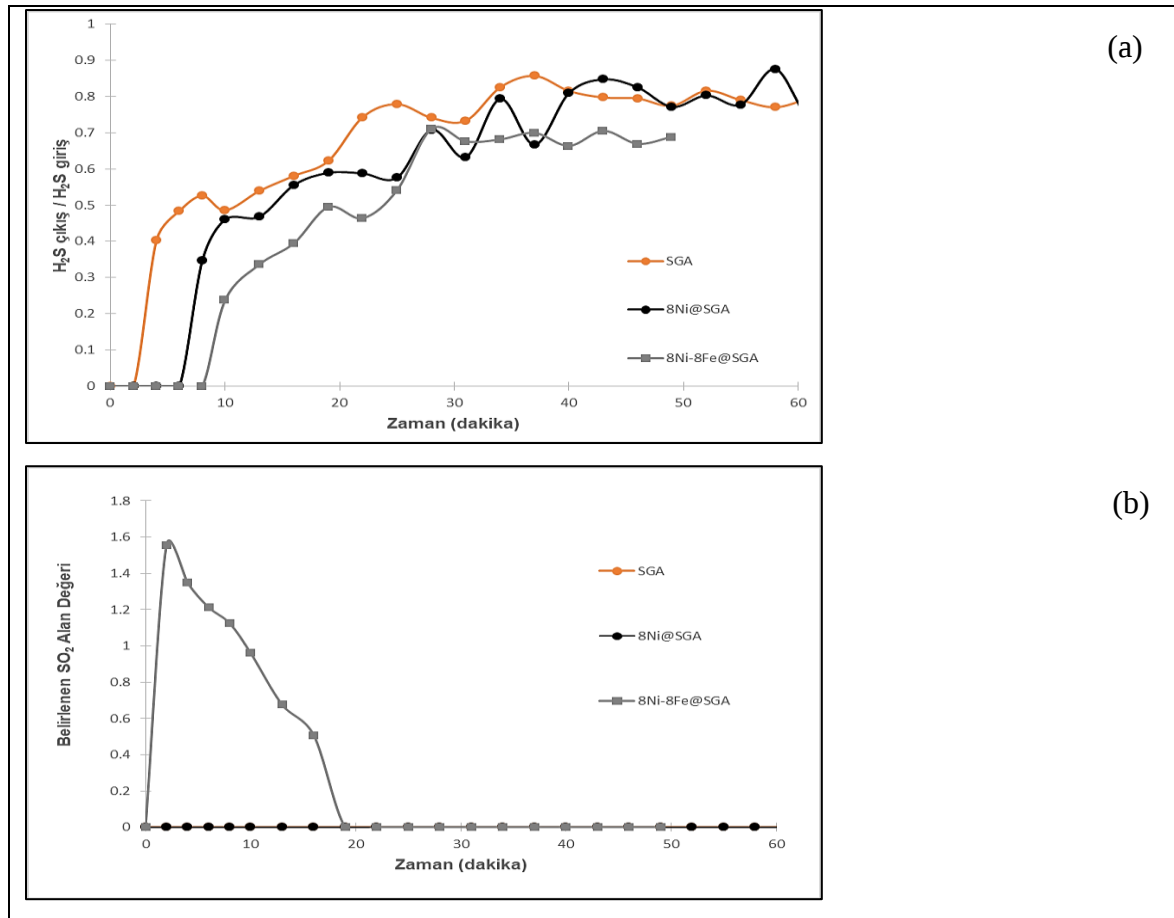


Şekil 4.7. Tek metalli Ni katalizörü, 3Ni-3Fe ve 8Ni-8Fe katalizörlerinin 50 ppm H₂S varlığında H₂ verimlerinin karşılaştırılması (Reaksiyon koşulları; 750°C, 1 atm, 0,1 gr toz katalizör)

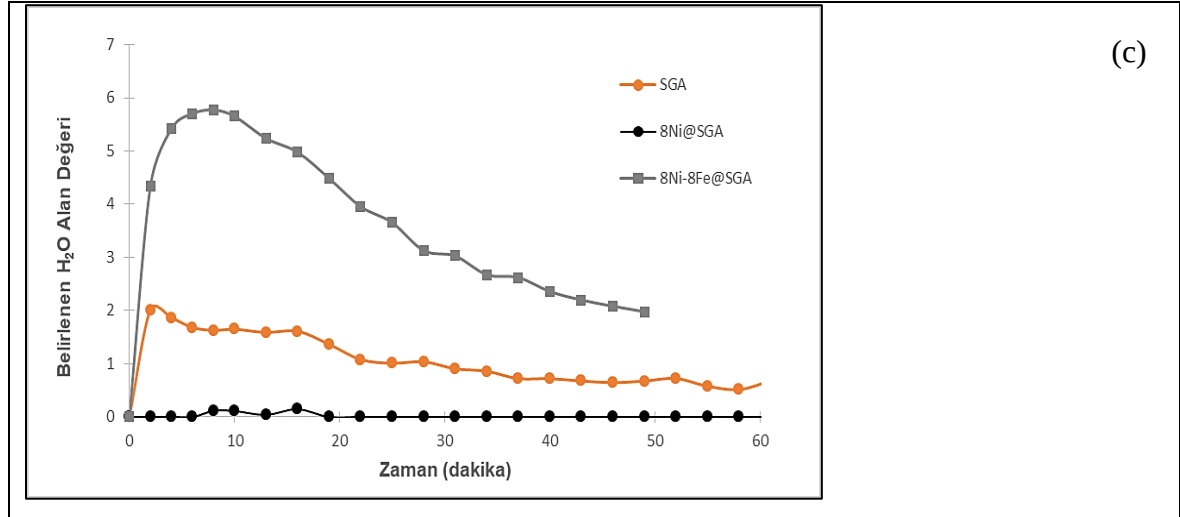
4.3. Alümina Destekli Tek Metalli ve İki Metalli Katalizörlerin FTIR Sisteminde Yürütülen Katalitik Aktivite Test Çalışmaları

Sentezlenen katalizörlerin (8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA) ve alümina destek malzemesinin biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu esnasında oluşturduğu ürün gazlarının daha detaylı incelenebilmesi için gaz kromatografisi sisteminde gerçekleştirilen deneylerden sonra FTIR ekipmanlı reaksiyon sisteminde deneyleri yürütülmüştür. Reaksiyon testleri 10.000 ppm H₂S

içeren; $\text{H}_2\text{S} + \text{He}$ karışımı, $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{He}$ karışımı ve $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{He}$ karışımı olan üç farklı besleme akımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 10.000 ppm $\text{H}_2\text{S} + \text{He}$ gaz karışımı kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon test çalışmalarının sonuçları Şekil 4.8’de yer almaktadır. Şekil 4.8.a incelendiğinde reaktör çıkışında en geç H_2S çıkışı (10.dakika) 8Ni-8Fe@SGA katalizörü ile yapılan deneyde tespit edilmiştir. Şekil 4.8.b’de ise yalnızca iki metalli 8Ni-8Fe@SGA katalizöründe SO_2 çıkışı olduğu gözlenmiştir ancak besleme gazında oksijen kaynağı olmayışından dolayı çıkan SO_2 ‘nin katalizörün indirgenmesi sırasında yapısında kalan oksit gruplardan meydana geldiği düşünülmektedir. Zamanla SO_2 miktarının azalarak bitmesi de bu teoriyi destekler niteliktedir. Oksijenin tükenmesiyle birlikte Şekil 4.8.c’de gözlenen su buharı değeri de azalmıştır. Bu sonuçlara bakılarak 8Ni-8Fe@SGA katalizörünün yapısında Fe_xO_y gibi oksit yapılarının olabileceği düşünülse de XRD analizleri incelendiğinde bu yapıların elementel nikel ve γ -alümina gibi yapıların pikleriyle çakışmasından dolayı tespit edilememiştir [31,32].

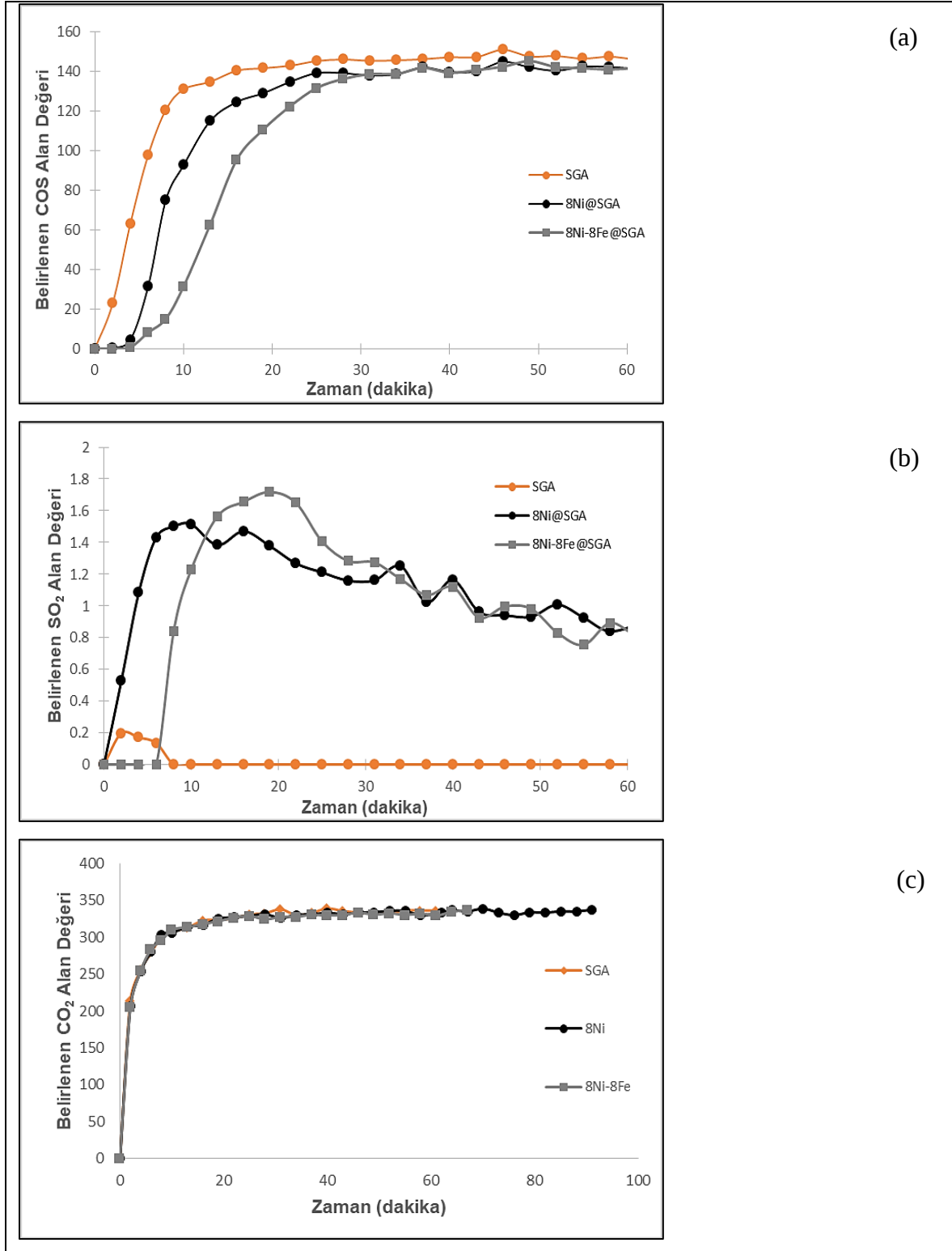


Şekil 4.8. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları a) “ H_2S -breakthrough” eğrisi, b) belirlenen SO_2 alan değerleri ve c) belirlenen H_2O alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; $\text{CH}_4/\text{CO}_2/(10.000 \text{ ppm } \text{H}_2\text{S}+\text{He})=0/0/1$)

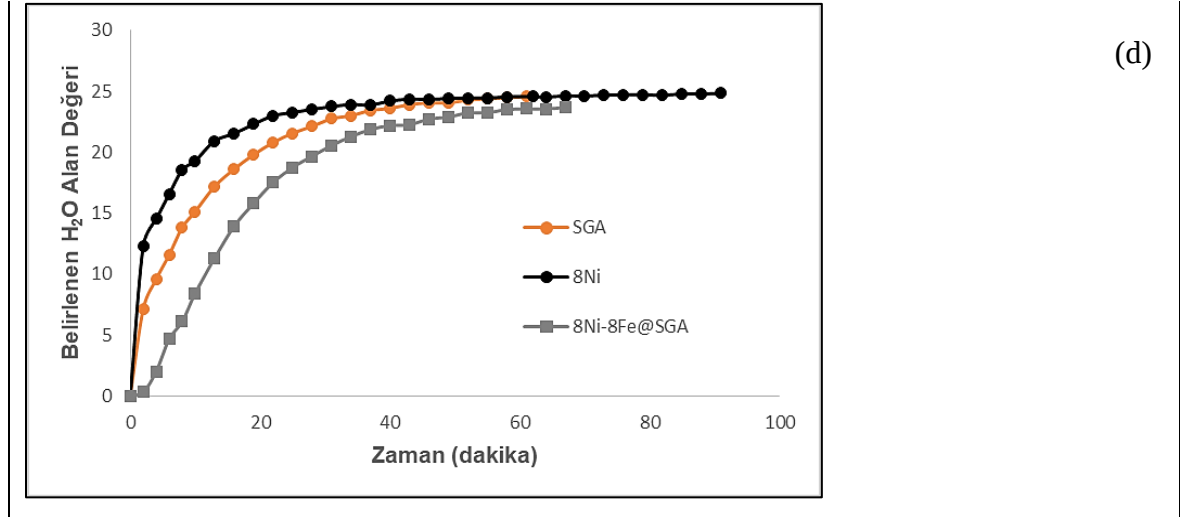


Şekil 4.8. (devam) SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları a) “H₂S-breakthrough” eğrisi, b) belirlenen SO₂ alan değerleri ve c) belirlenen H₂O alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/(10.000 ppm H₂S+He)=0/0/1)

Besleme gazı olarak 10.000 ppm H₂S + CO₂ + He karışımı gönderilerek gerçekleştirilen FTIR deney sonuçları ise Şekil 4.9’de gösterilmiştir. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörlerinde gerçekleştirilen reaksiyon testinin ürünleri incelendiğinde karbonil sülfid (COS), H₂O ve SO₂ ve CO₂ çıkışı gözlenmiştir. Karbonil sülfidin (COS) H₂S’ün bozunmasıyla elde edilen kükürdün CO₂ ile reaksiyon vermesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Ürünlerde H₂S görülmeme sebebi olarak da bu reaksiyon gösterilebilmektedir. Besleme akımında verilen CO₂’in oksitleyici etkisi nedeniyle de ürün olarak SO₂’e rastlanmaktadır. (Şekil 4.9.b). Reaktör çıkışındaki SO₂, SGA destek malzemesinde çabuk biterken, reaksiyon süresince 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörlerinde tespitine devam edilmiştir (Şekil 4.9.b). 10.000 ppm H₂S + CO₂ + He gaz karışımı ile yürütülen deneyler sonrasında kükürt birikimi olduğu gözlenmiştir, bu da H₂S bozunma reaksiyonunun gerçekleştiğini düşündürmüştür.

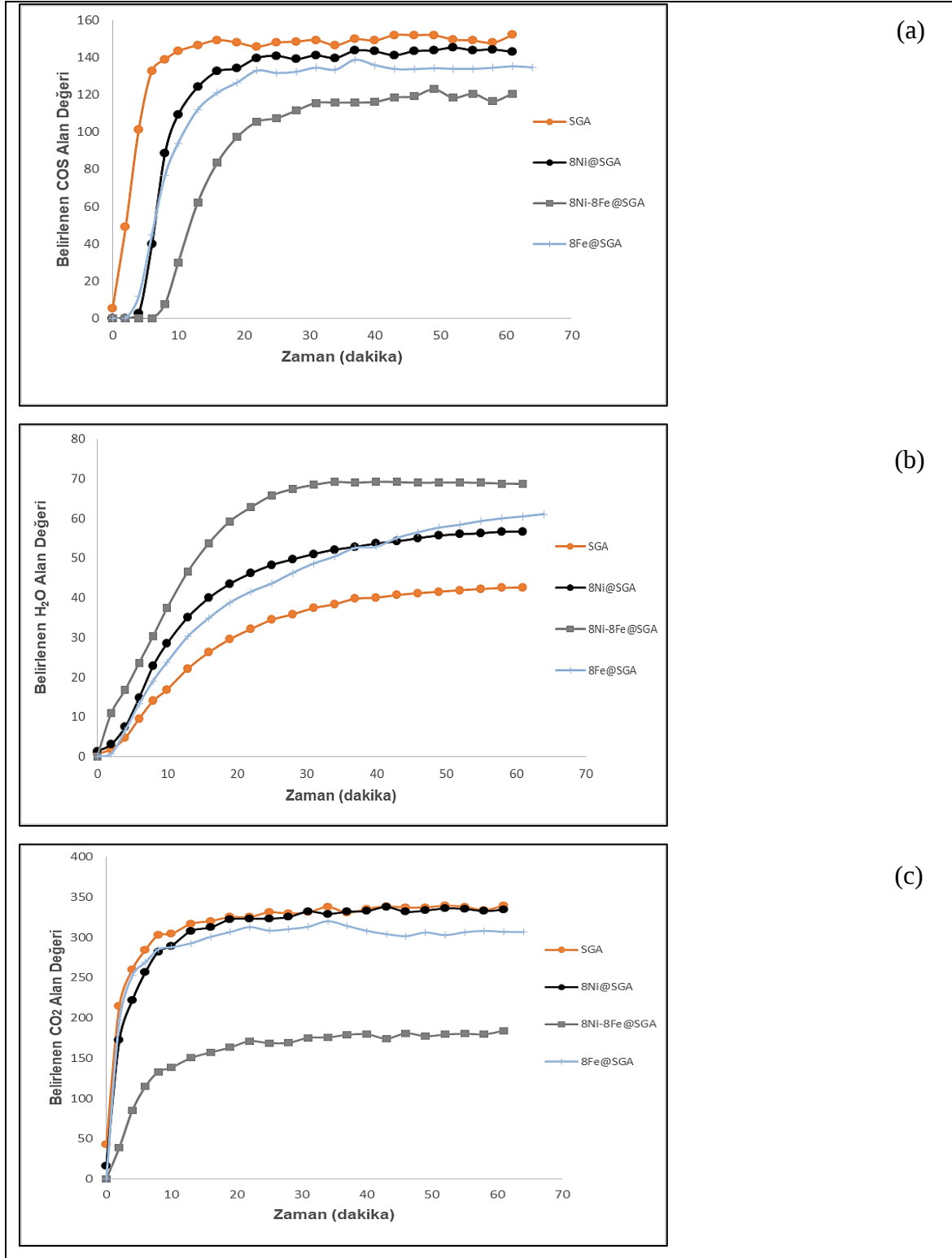


Şekil 4.9. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları (a) belirlenen COS alan değerleri, (b) belirlenen SO₂ alan değerleri, (c) belirlenen H₂O alan değerleri ve d) Belirlenen CO₂ alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/ (10.000 ppm H₂S+He)=0/1/2)

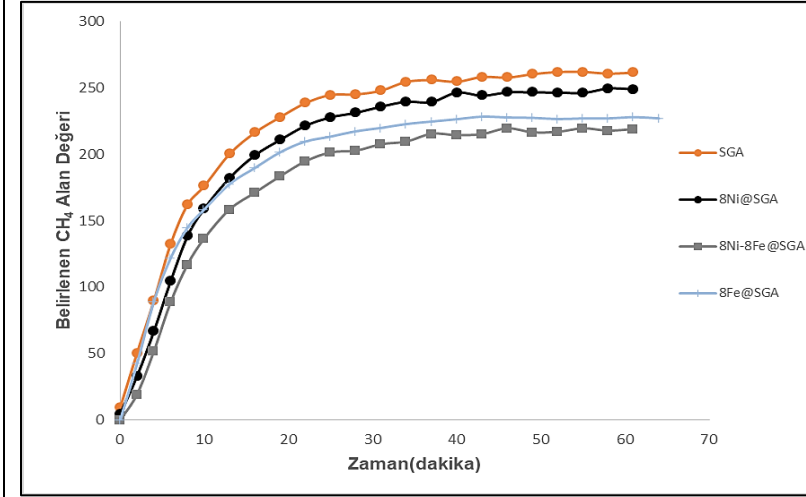


Şekil 4.9. (devam) SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları (a) belirlenen COS alan değerleri, (b) belirlenen SO₂ alan değerleri, (c) belirlenen H₂O alan değerleri ve d) Belirlenen CO₂ alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/ (10.000 ppm H₂S+He)=0/1/2)

FTIR sisteminde son olarak gaz kromatografi sisteminde gaz bileşenleri ortamı sağlanarak 10.000 ppm H₂S + CO₂ +CH₄ + He karışımı ile aktivite testleri yürütülmüş ve yüksek konsantrasyondaki H₂S etkisinin daha iyi gözlemlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca demir metalinin desülfürizasyon çalışmalarında kullanılmasından dolayı 8Fe@SGA katalizörü hazırlanarak katalizör üzerindeki yüksek konsantrasyondaki H₂S etkisi incelenmiştir. Aktivite testleri sonucunda reaktör çıkış akımında H₂S ve SO₂ görülmezken, COS, H₂O, CH₄ ve CO₂ görülmüştür (Şekil 4.10). SGA malzemesi ile yapılan deneyde başlangıçta COS tespit edilirken, 8Ni@SGA, 8Ni-8Fe@SGA ve 8Fe@SGA katalizörlerinde bu bileşik bir süre sonra belirlenmiştir. FTIR deney sisteminde 10.000 ppm H₂S + CO₂ +CH₄ + He karışımı ile çalışıldığında SGA ve 8Ni@SGA malzemelerinin kullanıldığı reaktörlerde kükürt birikimi gözlenirken, 8Fe@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizöründe herhangi bir kalıntıya rastlanmamıştır. Yüksek konsantrasyonda H₂S içerikli besleme akımlarıyla elde edilen sonuçlar incelendiğinde katalizörlerin deaktive olmasına sebep olan kükürdün reaksiyon esnasında çoğunlukla COS gruplarına dönüştüğü görülmüştür.



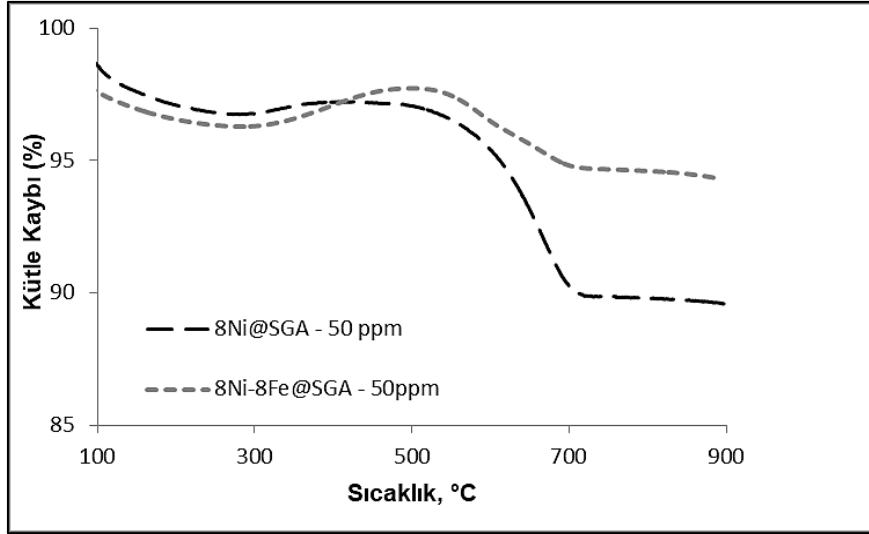
Şekil 4.10. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA, 8Fe@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları (a) belirlenen COS alan değerleri, (b) belirlenen H₂O alan değerleri, (c) belirlenen CO₂ alan değerleri ve (d) belirlenen CH₄ alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/ (10.000 ppm H₂S+He)=1/1/1



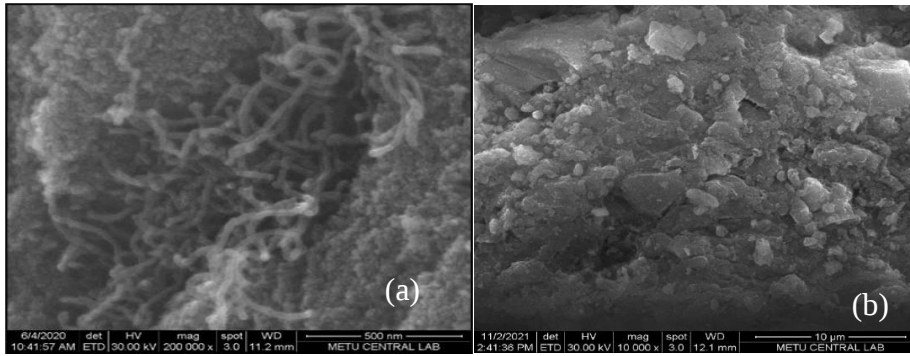
Şekil 4.10. (devamı) SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA, 8Fe@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen FTIR test sonuçları (a) belirlenen COS alan değerleri, (b) belirlenen H₂O alan değerleri, (c) belirlenen CO₂ alan değerleri ve (d) belirlenen CH₄ alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH₄/CO₂/ (10.000 ppm H₂S+He)=1/1/1

4.4. Alümina Destekli Katalizörlerin Gaz Kromatografi Sisteminde Yürütülen Reaksiyon Testleri Sonrası Karakterizasyon Çalışması

Tek metalli Ni ve iki metalli Ni-Fe katalizörlerindeki reaksiyon sonrası karbon oluşumuna bağlı kütle kaybını belirleyebilmek için numunelere termogravimetrik analiz uygulanmıştır. 50 ppm H₂S varlığında reaksiyon testine tabi tutulan 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörlerinin TG analiz sonucuna bakıldığında karbondan kaynaklı kütle kaybının gerçekleştiği 400-900°C sıcaklık aralığında sırasıyla %7,6 ve %2,8'lik bir kayıp olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.11). Bu sonuç nikel katalizörüne demir ilavesinin karbon birikimini azalttığını göstermektedir. Literatürde Lewis asiditesinin katalizör üzerinde kok oluşumuna neden olduğu belirtilmektedir [3]. DRIFTS analiz sonuçlarında tek metalli nikel katalizörüne demir ilavesiyle Lewis asit sitelerinin şiddetinde azalma olduğu gözlenmişti. Demir ilavesiyle birlikte Lewis asiditesinin azalması TGA sonuçlarındaki karbondan kaynaklı kütle kaybının demir ilavesiyle azaldığı sonucuyla birbirini destekler niteliktedir. 8Ni-8Fe katalizörün TGA profilinde gözüken 300°C-550°C arasındaki kütle artışı katalizör yapısında bulunan metallerin oksitlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.11. 50 ppm H_2S varlığında reaksiyon sonrası 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörlerinin TGA eğrileri

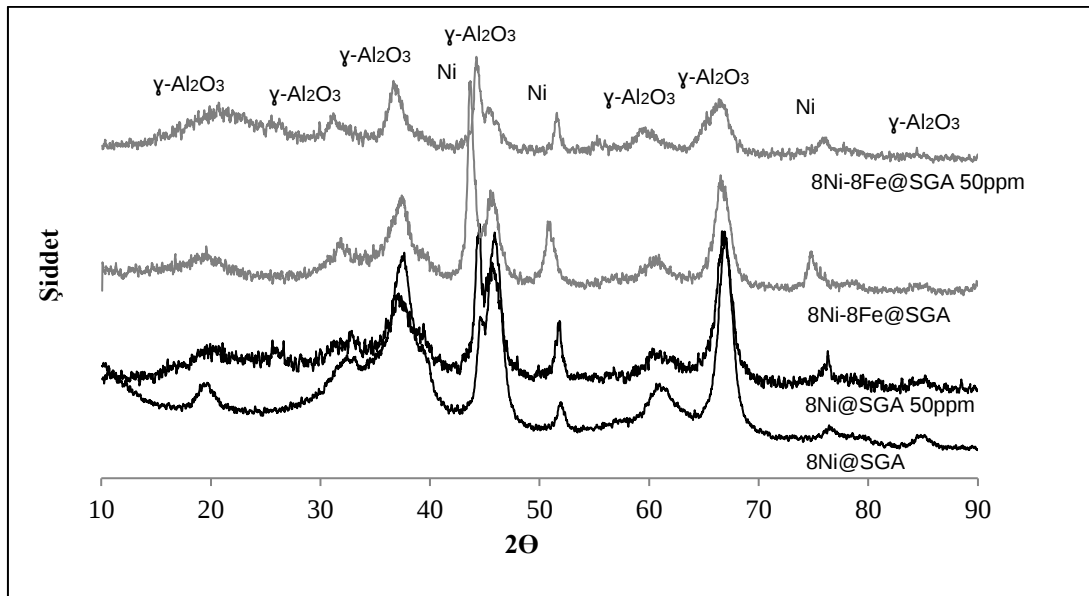


Şekil 4.12. 50 ppm H_2S varlığında test edilen a) 8Ni@SGA b) 8Ni-8Fe@SGA katalizörlerinin SEM fotoğrafları.

50 ppm H_2S varlığında reaksiyondan sonra karbon tipini tespit etmek için SEM analizi yapıldı. 8Ni@SGA'nın SEM görüntüsü, katalizörün yüzeyinde filamentli karbon oluşumunu gösterdi. bununla birlikte, bimetalik 8Ni-8Fe@SGA katalizörleri için karbon oluşumu gözlemlenmemiştir. Bu sonuçlar, TGA ve DRIFT analizleri sonucunu desteklemektedir.

Sentezlenen Ni ve Ni-Fe katalizörlerinin reaksiyon öncesi ve sonrasındaki kristal yapısının belirlenebilmesi için X-ışını kırınım deseni analizleri (XRD) gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları Şekil 4.13'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tek metalli 8Ni@SGA katalizörünün reaksiyon öncesi ve 50 ppm reaksiyon sonrası XRD desenleri incelendiğinde Ni pikinin şiddetinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Piklerdeki bu artışın, her ne kadar XRD analizi ile belirlenemese de elementel nikel ve γ -alüminanın kırınım pikleriyle benzer açılarda pikler sergileyen, yapıda NiS_2 oluşumuyla gerçekleşmiş olabileceğini

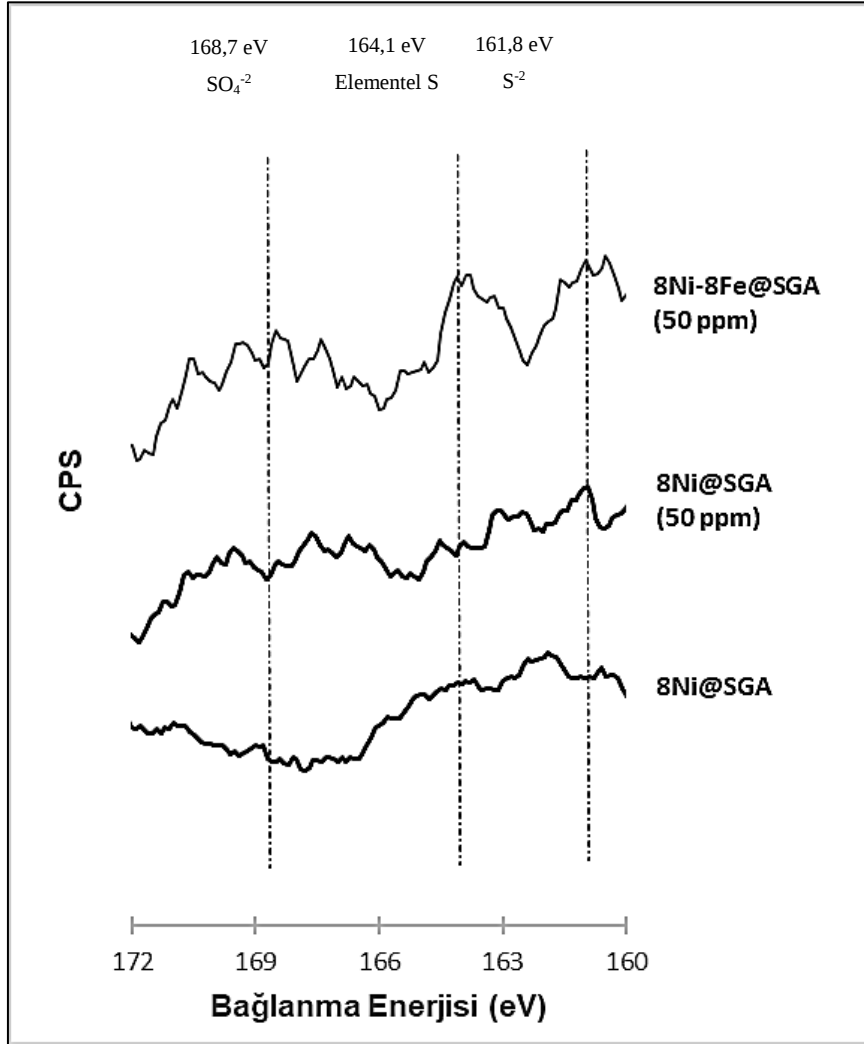
düşündürmüştür. NiS_2 kırınım pikleri 2θ : $22,7^\circ$, $31,5^\circ$, $35,4^\circ$, $38,8^\circ$, $45,2^\circ$, $53,5^\circ$, $56,2^\circ$, $58,6^\circ$, $61,1^\circ$ açılarında bulunmaktadır [33]. Reaksiyon öncesi katalizörlerin XRD desenleri ile 50 ppm H_2S varlığında yürütülen aktivite testleri sonrası kullanılmış katalizörlerin XRD desenleri karşılaştırıldığında özellikle 8Ni-8Fe katalizör yapısında önemli bir değişim meydana gelmediği görülmektedir. Demir ilaveli katalizörün XRD desenleri incelendiğinde reaksiyon öncesi ve sonrası Fe_xO_y yapısına rastlanmamıştır. Ayrıca iki metalli 8Ni-8Fe katalizörünün 50 ppm reaksiyon sonrası NiS_x ve FeS_x yapılarına ait detaylı bir bilgi XRD analizinden elde edilememiştir. Bu nedenle kükürt analizinin gerçekleştirilebilmesi amacıyla bu katalizörlerin XPS analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.13. 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörünün reaksiyon öncesi ve 50 ppm H_2S varlığında reaksiyon sonrası XRD desenleri

Katalizörlerin yüzeyindeki kükürt türlerinin belirlenebilmesi amacıyla 50 ppm H_2S varlığında aktivite testi yürütülen katalizörlere XPS analizi uygulanmıştır, 8Ni@SGA ve 8Ni-8Fe@SGA katalizörlerinin X-ışını fotoelektron spektroskopisi S 2p bölgesine ait spektrumları Şekil 4.14'te yer almaktadır. Ayrıca yüzey türündeki değişimin karşılaştırılabilmesi için tek metalli 8Ni@SGA katalizörünün X-ışını fotoelektron spektroskopisi S 2p bölgesine ait spektrumları da şekilde gösterilmiştir. XPS datalarında enerji kayması düzeltme işlemi C 1s bölgesi için 284,5 eV bağlanma enerjisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 8Ni@SGA 50 ppm reaksiyon sonrası katalizöründe 161,8 eV bağlanma enerjisinde S^{2-} görülmektedir. Ayrıca 8Ni-8Fe@SGA katalizörünün 50 ppm H_2S varlığında XPS spektrumunda yaklaşık olarak 161,8 eV ve 164,1 eV bağlanma enerjilerinde sırasıyla

S^{-2} ve elementel kükürt görülmektedir. Bu sonuç, nikel metalinin yanında ikinci metal olarak kullanılan Fe metalinde sülfat yapısını oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 4.14. İndirgenmiş 8Ni@SGA ve 50 ppm H_2S varlığında aktivite testi yürütülmüş 8Ni@SGA, 8Ni-8Fe@SGA katalizörlerinin XPS spektrumları (S 2p bölgesi) (Reaksiyon testi şartları: 750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; $CH_4/CO_2/(50 \text{ ppm } H_2S+Ar)=1/1/1$)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

“Biyogazdan Hidrojen Üretimi için Alümina Destekli Katalizörler Geliştirilmesi” isimli tez çalışmasında kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmak üzere mezogözenekli alümina destek malzemesi kullanılarak tek metalli ve iki metalli katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen destek malzemesi ve katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tayini için reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan alümina destekli tek metalli ve iki metalli katalizörlerin gaz kromatografi (GC) sisteminde 2 ve 50 ppm H₂S varlığında katalitik aktivite testleri incelenmiş, sonrasında FTIR sisteminde 10 000 ppm H₂S varlığındaki reaksiyon testleri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar şu şekilde verilmektedir:

- Alümina destek malzemesi sol-jel metoduyla sentezlenmiş olup tek metalli (xNi@SGA) ve iki metalli (xNi_yFe@SGA) katalizörleri ıslak emdirme metoduyla sentezlenmiştir. Katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçlarına göre BET izotermi düzenli silindirik mezogözenekli yapıya sahip Tip IV izotermi ile uyumlu çıkmıştır.
- Destek malzemesi ve katalizörlerin kristal yapısını tayin etmek için gerçekleştirilen XRD analizleri sonucunda alümina desteğinin γ -Al₂O₃ yapısına sahip olduğu ve nikel ve demir ilavesinin kristal yapıyı koruduğu görülmüştür.
- Yapıdaki asit sitelerinin incelenmesi için DRIFT analizleri gerçekleştirilmiştir, alümina destek malzemesinin kuvvetli asit sitelerine sahip olduğu ve yapıya metal ilavesi ile asit sitelerinde artış olduğu gözlenmiştir.
- Alümina destek malzemesi ile hazırlanan monometalik nikel ve bimetalik nikel-demir katalizörlerinin gaz kromatografi cihazında aktivite testleri incelendiğinde, sisteme ilk 30 dakika H₂S verilmezken bimetalik (Ni-Fe) katalizörlerin monometalik (Ni) katalizörüne kıyasla başlangıç aktivitesinin düştüğü gözlenmiştir.
- 2ppm ve 50ppm H₂S varlığında yürütülen aktivite testleri incelendiğinde düşük ppm akış hızında H₂S’e maruz bırakılan katalizörlerin bir süre aktivitelerini koruduğu görülürken, 50 ppm konsantrasyonunda monometalik Ni ve bimetalik Ni-Fe katalizörlerinin aktivitelerini hemen kaybettikleri görülmüştür.
- Kükürt bileşenlerini daha doğru tespit edebilmek için FTIR ekipmanlı sistemde aktivite testleri yürütülmüştür, reaktör çıkış akımında elementel kükürt, H₂S, COS ve SO₂ ve su buharı görülmüştür. Demir ilavesi ile reaktör çıkışındaki kükürt birikimi giderilmiştir.

- TGA sonuçları incelendiğinde yapıya demir ilavesi ile kok birikiminde düşüş gözlenmiş, SEM fotoğraflarında da bunu destekler sonuçlar görülmüştür.

Sonuç olarak yapıya demir ilavesi ile karbon oluşumuna karşı daha direnç artmış ve sorpsiyon özelliklerinden dolayı nikel bazlı katalizörde kükürt zehirlenmesini zayıf bir şekilde arttırmıştır.

- Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda besleme gazlarına su buharı ilave edilerek katalitik aktivite test çalışmaları yürütülebilir.

KAYNAKLAR

1. Arbag, H., H. Tasdemir, M., Yagizatli, Y., Kucuker, M., and Yasyerli, S. (2020). Effect of preparation technique on the performance of Ni and Ce incorporated modified alumina catalysts in CO₂ reforming of methane. *Catalysis Letters*, 150, 3256–3268.
2. 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.
3. Ay, H., Üner D. (2015). Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni–Co Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 128-138.
4. Xu, J., Zhou, W., Li, Z., Wang, J., and Ma, J. (2009). Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts. *International of Journal Hydrogen Energy*, 34, 6646–6654.
5. Nataj, S. M. M., Alavi, S.M., and Masloom, G. (2018). Modeling and optimization of methane dry reforming over Ni–Cu/Al₂O₃ catalyst using Box–Behnken design. *Journal of Energy Chemistry*, 27, 1475–1488.
6. Arbağ, H., Yaşyerli, S., Yaşyerli, N., Doğu, G., ve Doğu, T. (2018). Metanın kuru reformlanması reaksiyonunda indirgeme ve reaksiyon sıcaklıklarının mezogözenekli alümina destekli nikel katalizörlerin aktivitelerine ve karbon oluşumuna etkileri. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33(1), 63-73.
7. Jafarbegloo, M., Tarlani, A., Mesbah, A.W., and Sahebdehfar, S. (2015). Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane and its practical relevance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 2445-2451.
8. Chein, RY, and Fung, WY. (2019). Syngas production via dry reforming of methane over CeO₂ modified Ni/Al₂O₃ catalysts. *Int Journal of Hydrogen Energy*, 44(28), 14303-14315
9. Ma, Q., Hana Y., Weib, Q., Makpala, S. Gaoa, X., Zhang A J., and Zhaoa, T., (2019). Stabilizing Ni on bimodal mesoporous-macroporous alumina with enhanced coke tolerance in dry reforming of methane to syngas. *Journal of CO₂ Utilization*. 35(1), 288-297.
10. Shamskar, F.R., Rezaei, M., and Meshkani, F. (2019). The influence of Ni loading on the activity and coke formation of ultrasoundassisted co-precipitated Ni/Al₂O₃ nanocatalyst in dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(7), 4155e64.
11. Wehinger, G.D., Eppinger, T., and Kraume, M. (2015). Detailed numerical simulations of catalytic fixed-bed reactors: heterogeneous dry reforming of methane. *Chem Eng Science*; 122(27), 197-209.

12. Charisiou, N.D., Tzounis, L., Sebastian, V., Hinder, S.J., Baker, M.A., Polychronopoulou, K., and Goula, M.A. (2019). Investigating the correlation between deactivation and the carbon deposited on the surface of Ni/Al₂O₃ and Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalysts during the biogas reforming reaction. *Applied Surface Science*; 474, 42-56.
13. Ma, Q., Guo, L., Fang, Y., Li, H., Zhang, J., Zhao, T., Yang, G., Yoneyama, Y., and Tsubaki, N. (2019). Combined methane dry reforming and methane partial oxidization for syngas production over high dispersion Ni based mesoporous catalyst. *Fuel Processing Technology*, 188, 98-104.
14. Pizzolitto, C., Pupulin, E., Menegazzo, F., Ghedini, E., Michele, A.D., Mattarelli, M., Cruciani, G., and Signoreto, M. (2019). Nickel based catalysts for methane dry reforming: Effect of supports on catalytic activity and stability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 28065-28076.
15. Aghamohammadi, S., Haghighi, M., Maleki, and Rahemi, N. (2017). Sequential impregnation vs. sol-gel synthesized Ni/Al₂O₃-CeO₂ nanocatalyst for dry reforming of methane: Effect of synthesis method and support promotion. *Molecular Catalysis*, 431, 39-48.
16. Barelli, L., Bidini, G., Di Michele, A., Gammaitoni, L., Mattarelli, M., Mondì, F., and Sisani, E. (2019). Development and validation of a Ni-based catalyst for carbon dioxide dry reforming of methane process coupled to solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 16582-16593.
17. Jawad, A., Rezaei, F., and Rownaghi, A.A. (2019). Highly efficient Pt/Mo-Fe/Ni-based Al₂O₃-CeO₂ catalysts for dry reforming of methane. *Catalysis Today*, 350, 80-90.
18. Jabbour, K., Saad, A., Inaty, L., Davidson, A., Massiani, P., and El Hassan, N. (2019). Ordered mesoporous Fe-Al₂O₃ based-catalysts synthesized via a direct “one-pot” method for the dry reforming of a model biogas mixture. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 14889-14907.
19. Li, B., Luo, Y., Li, B., Yuan, X., and Wang, X. (2019). Catalytic performance of iron-promoted nickel-based ordered mesoporous alumina FeNiAl catalysts in dry reforming of methane. *Fuel Processing Technology*, 193, 348-360.
20. Okutan, C., Arbag, H., Yasyerli, N., and Yasyerli, S. (2020). Catalytic activity of SBA-15 supported Ni catalyst in CH₄ dry reforming: Effect of Al, Zr, and Ti co-impregnation and Al incorporation to SBA-15. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(27), 13911–13928.
21. González, J. J., Da Costa-Serra, J. F., and Chica, A. (2020). Biogas dry reforming over Ni–Ce catalyst supported on nanofibered alumina. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(40), 20568-20581.
22. Theofanidis, S. A., Pieterse, J. A. Z., Poelman, H., Longo, A., Sabbe, M. K., Virginie, M., and Galvita, V. V. (2020). Effect of Rh in Ni-based catalysts on sulfur impurities during methane reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 267(15), 118691.

23. Dou, X., Veksha, A., Chan, W. P., Oh, W. Da, Liang, Y. N., Teoh, F., and Lim, T. T. (2019). Poisoning effects of H₂S and HCl on the naphthalene steam reforming and water-gas shift activities of Ni and Fe catalysts. *Fuel Processing Technology*, 241, 1008–1018.
24. Yasyerli, S. (2008). Cerium–manganese mixed oxides for high temperature H₂S removal and activity comparisons with V–Mn, Zn–Mn, Fe–Mn sorbents. *Chemical Engineering and Processing*, 47(4), 577–584.
25. Chein, R., Chen, Y.C., and Chen, W. H. (2021). Experimental Study on Sulfur Deactivation and Regeneration of Ni-Based Catalyst in Dry Reforming of Biogas. *Catalysts*, 11,777.
26. Eslek Koyuncu, D. D., and Yasyerli, S. (2009). Selectivity and stability enhancement of Iron Oxide catalyst by ceria incorporation for selective Oxidation of H₂S to Sulfur. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(11), 5223–5229.
27. Tasdemir, H. M., Yasyerli, S., and Yasyerli, N. (2015). Selective catalytic oxidation of H₂S to elemental sulfur over titanium-based Ti–Fe, Ti–Cr and Ti–Zr catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(32), 9989–10001.
28. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., and Dogu, G. (2010). Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2296–2304.
29. Akansu, H., Arbag, H., Tasdemir, H.M., Yasyerli, S., Yasyerli, N., and Dogu, G. (2021). Nickel-based alumina supported catalysts for dry reforming of biogas in the absence and the presence of H₂S: Effect of manganese incorporation. *Catalysis Today*. 397(1), 37–49.
30. Theofanidis, S. A., Galvita, V. V., Poelman, H., and Marin, G. B. (2015). Enhanced Carbon-Resistant Dry Reforming Fe-Ni Catalyst: Role of Fe. *ACS Catalysis*, 5, 3028–3039.
31. Wingen, A., Anastasievič, N., Hollnagel, A., Werner, D., and Schüth, F. (2000). Fe-mcm-41 as a catalyst for Sulfur Dioxide Oxidation in highly concentrated gases. *Journal of Catalysis*, 193(2), 248–254.
32. Ji, Y., Liu, W., Zhang, Z., Wang, Y., Zhao, X., Li, B., and Feng, S. (2017). Heterostructural MnO₂@NiS₂/Ni(OH)₂ materials for high-performance pseudocapacitor electrodes. *RSC Advances*, 7, 44289–44295.
33. Ni, J., Zhao, J., Chen, L., Lin, J., Kawi, S. (2016). Lewis acid sites stabilized nickel catalysts for dry (CO₂) reforming of methane. *ChemCatChem*, 8(24), 3732–3739.

EKLER

EK-1. Kütlece %3 Ni içerikli Ni-Fe katalizörlerin karakterizasyon sonuçları

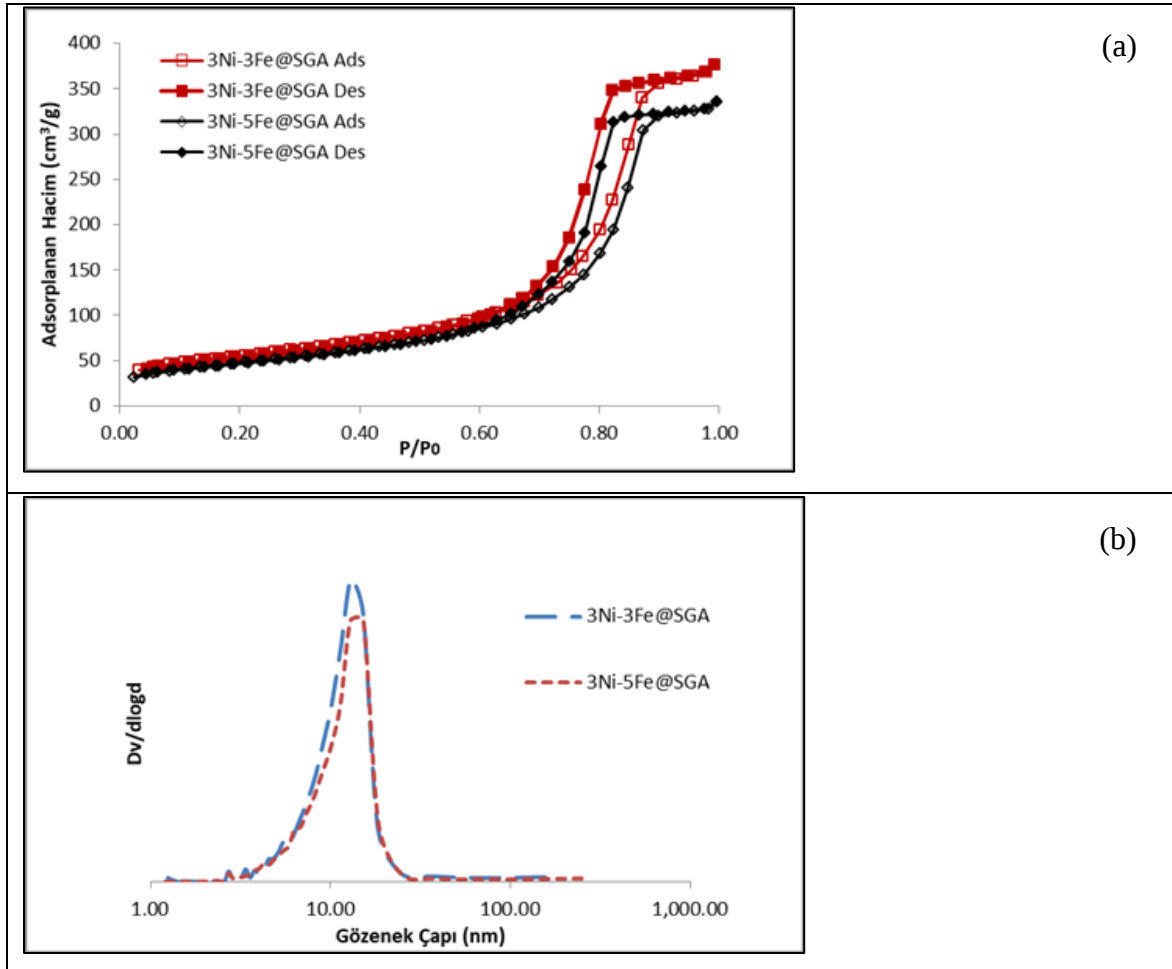
Çalışma kapsamına hazırlanan kütlece %3 Ni içerikli iki metalli Ni-Fe katalizörlerinin sentez çözeltisindeki ve EDX analizi ile belirlenmiş olan kütlece nikel yüzdeleri Çizelge 1.1’de verilmiştir. Saf SGA malzemesine metal yüklemeleri sonucu yüzey alanının 215 m²/g’dan 168,7 m²/g kadar düştüğü görülmüştür. Katalizörlerin ortalama gözenek çap dağılımlarının metal yükleme işlemi sonrasında önemli bir değişim göstermediği belirlenmiştir.

Çizelge 1.1. Ni-Fe içerikli katalizörlerin sentez çözeltisindeki ve EDX analizinde belirlenen kütlece nikel metali yüzdeleri

Katalizör	Ni metali kütlece yüzdesi (sentez çözeltisi)	Fe metali kütlece yüzdesi (sentez çözeltisi)	Ni metali kütlece yüzdesi (EDX analizi)	Fe metali kütlece yüzdesi (EDX analizi)	Çok nokta BET yüzey alanı, m ² /g	BJH ads. Ortalama gözenek çapı, nm	Gözenek hacmi, cm ³ /g	Ni kristal boyutu, nm
SGA	-	-	-	-	215	13	0,82	-
3Ni@SGA	3	0	2,17	0	187	13	0,63	6,2
3Ni-1Fe@SGA	3	1	3,19	1,34	-	-	-	4,89
3Ni-3Fe@SGA	3	3	2,36	2,56	195,3	12,9	0,59	8,46
3Ni-5Fe@SGA	3	5			168,7	12,9	0,53	7,21

Alümina destekli bimetalik Ni-Fe katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri incelendiğinde Tip-IV izotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu sonuç nikel ve demir yüklemeleri sonrasında katalizörün mezogözenekli yapısını koruduğunu göstermektedir. Katalizörlerin gözenek çap dağılımı bu sonucu destekler niteliktedir ve Ni-Fe katalizörlerinin ortalama gözenek çapları 12,9 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 1.1).

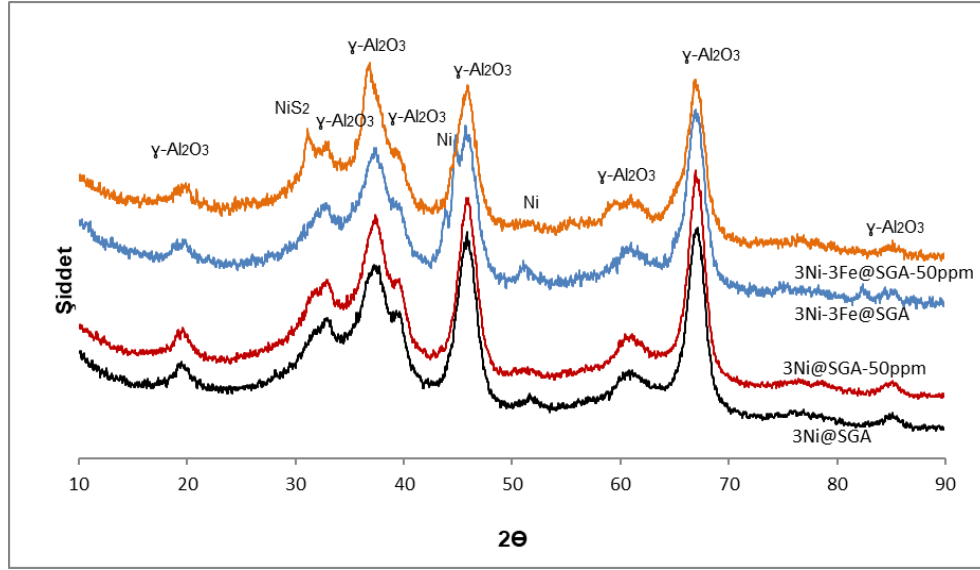
EK-1. (devam) Kütlece %3 Ni içerikli Ni-Fe katalizörlerin karakterizasyon sonuçları



Şekil 1.1. İki metalli Ni-Fe katalizörlerinin a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve b) gözenek çap dağılımları

İki metalli nikel-demir içerikli katalizörlerin kristal yapısını belirlemek amacıyla indirgenen numunelerin X-ışını kırınım deseni analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin XRD desenlerinde tek metal içerikli katalizörlerde olduğu gibi elementel nikelde ait karakteristik ($2\theta:45,76^\circ$ ve $51,95^\circ$) piklerden $45,76^\circ$ 'deki pik, γ -alüminaya ait karakteristik pik ile ($2\theta:45,85^\circ$) çakışmaktadır (Şekil 1.2). Ayrıca FeO_x türlerinin kristal piklerinin γ -alümina fazı ile çakıştığı görülmüştür. 3Ni@SGA malzemesi için elde edilen XRD verilerinin Bragg Yasası ile yorumlanmasında sonra elde edilen d-değeri sonuçları Çizelge 1.2'de verilmiştir.

EK-1. (devam) Kütlece %3 Ni içerikli Ni-Fe katalizörlerin karakterizasyon sonuçları



Şekil 1.2. 3Ni@SGA, 3Ni-1Fe@SGA, 3Ni-3Fe@SGA ve 3Ni-5Fe@SGA katalizörlerinin XRD desenleri

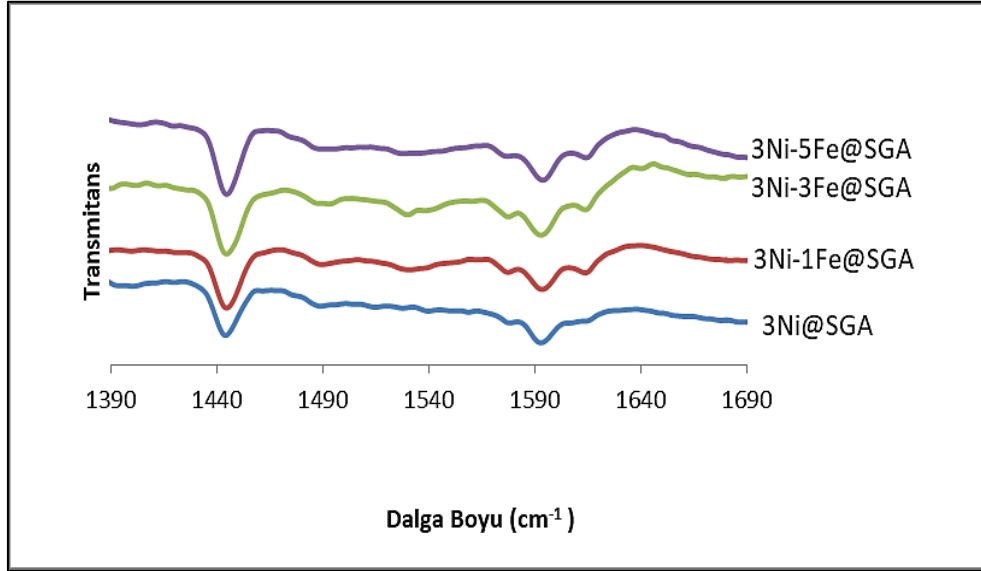
Çizelge 1.2. 3Ni@SGA katalizörünün X-ışını kırınım deseni verileri

Numune			Literatür								
3Ni@SGA (indirgenmiş)			γ -Al ₂ O ₃ Dosya No.: 29-0063			NiAl ₂ O ₄ Dosya No.: 01-078-0552			Ni Dosya No.: 04-0850		
2θ	d(Å)	I/I ₀	2θ	d(Å)	I/I ₀	2θ	d(Å)	I/I ₀	2θ	d(Å)	I/I ₀
						19,08	4,648	26,1			
19,44	4,56	17,4	19,58	4,53	35						
32,80	2,73	30,2	31,94	2,80	45	31,41	2,846	23,2			
37,21	2,41	65,8	37,60	2,39	65	37,01	2,427	100			
39,55	2,28	25,6	39,49	2,28	40						
						44,99	2,013	40,6	44,51	2,034	100
45,80	1,98	93,4	45,79	1,98	80						
51,53	1,77	7,6							51,85	1,762	42
60,59	1,53	23,7	60,46	1,53	10	59,64	1,549	26,8			
66,97	1,40	100	66,76	1,40	100	65,55	1,423	43,2			
76,80	1,24	7,6							76,37	1,246	21
84,64	1,14	7,4									

İki metalli Ni-Fe katalizörlerinin yüzey yapısı hakkında bilgi edinebilmek amacıyla ATR-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Ni-Fe katalizörlerinin ATIR-IR spektrumlarında SGA malzemesine benzer bağların bulunduğu görülmüştür. Hazırlanan Ni-Fe katalizörlerin asit sitelerinin tiplerinin ve kuvvetlerinin tayini için piridin adsorplanmış numunelere DRIFTS analizi gerçekleştirilmiştir.

EK-1. (devam) Kütlece %3 Ni içerikli Ni-Fe katalizörlerin karakterizasyon sonuçları

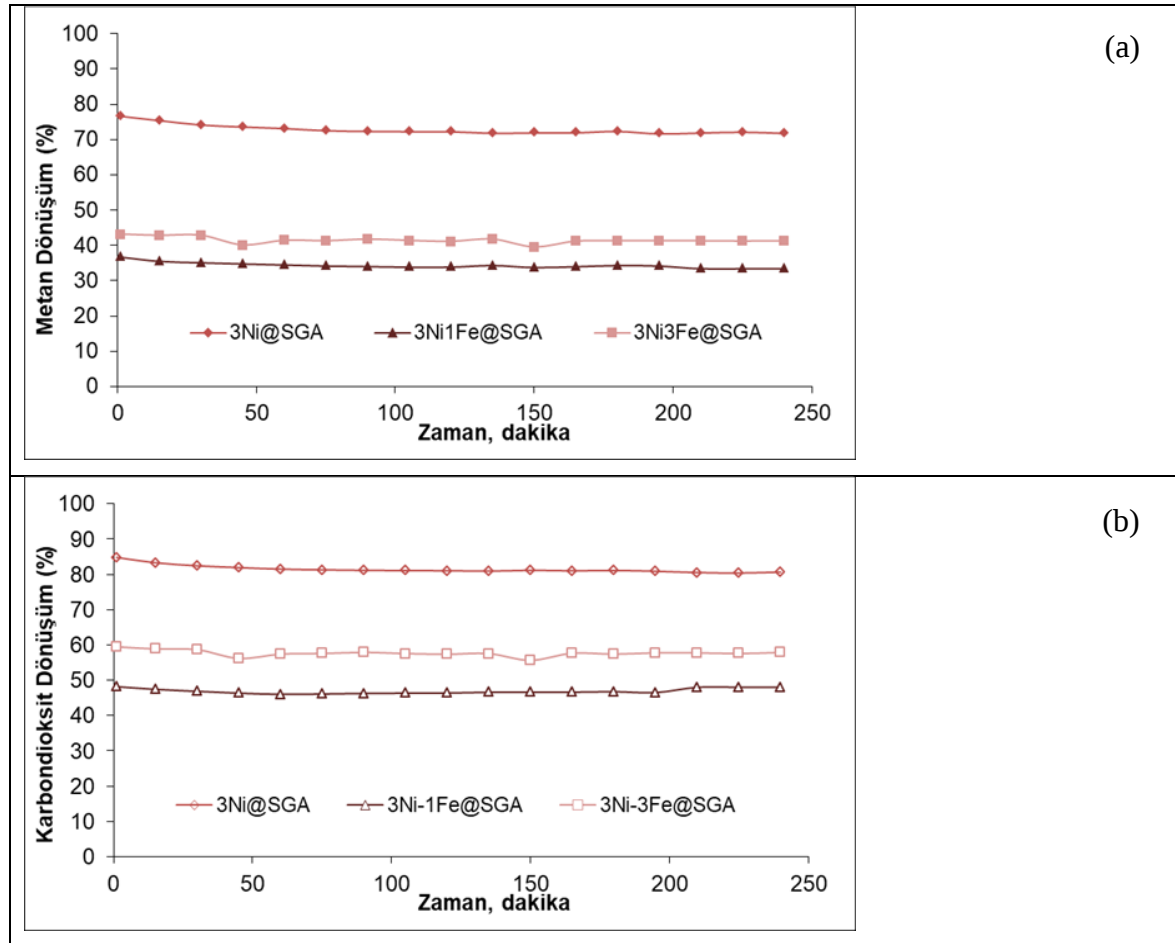
Piridin adsorplanmış tek metalli 3Ni@SGA katalizörü ve iki metalli Ni-Fe katalizörlerinin DRIFTS spektrumlarında daha çok Lewis asit bölgelerinin olduğu belirlenmiştir. Katalizör yapısına Fe ilavesiyle asiditenin arttığı görülmektedir ( ekil 1.3).



Şekil 1.3. Ni ve Ni-Fe katalizörlerinin piridin adsorplanmış DRIFTS spektrumları

EK-2. Kütlece %3 Ni içerikli Ni-Fe katalizörlerin 0 ppm H₂S katalitik aktivite test sonuçları

Çalışma kapsamın katalizör yapısında kütlece %3 Ni ve %1, %3 veya %5 Fe olacak şekilde Ni-Fe katalizörleri birlikte emdirme yöntemiyle hazırlanmışlardır. Hazırlanan bu katalizörlerin katalitik aktivite testleri 750°C'de gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ayrıca sadece Fe içerikli kütlece %3Fe içeren 3Fe@SGA katalizörü hazırlanmış ve bu katalizörün katalitik aktivite testi gerçekleştirilmiştir. 3Fe@SGA katalizörü saf alümina malzemesine benzer olarak katalitik aktivite göstermemiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan 3Ni@SGA, 3Ni-1Fe@SGA ve 3Ni3Fe@SGA katalizörleri ile elde edilen metan ve karbon dioksit dönüşümleri Şekil 2.1’de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi katalizör yapısına yüklenen Fe miktarı arttıkça katalizörlerin aktiviteleri düşmüştür.

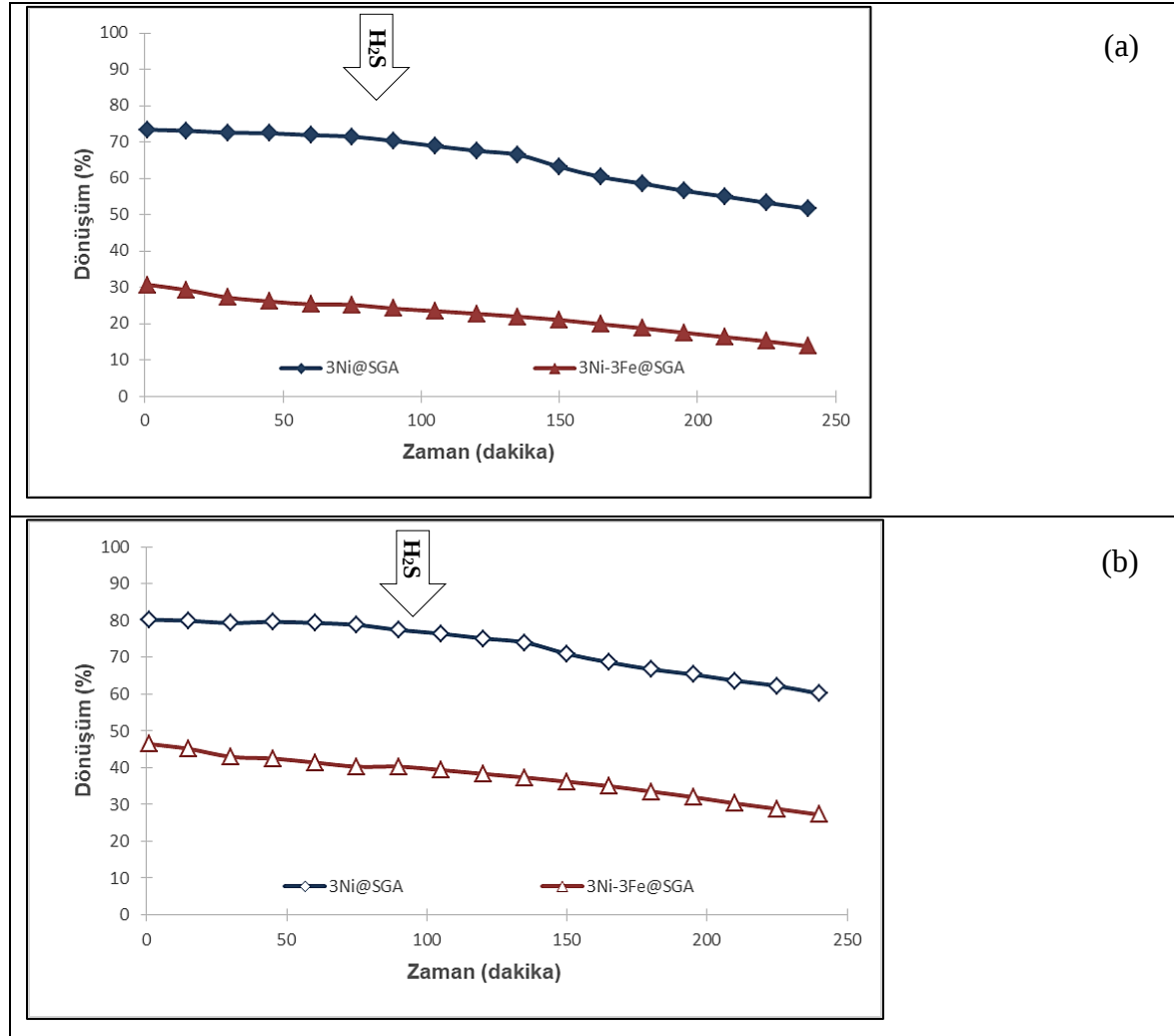


Şekil 2.1. Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda 0 ppm H₂S varlığında farklı oranlarda demir içeren iki metalli Ni-Fe katalizörleri ile elde edilen a) CH₄ ve b) CO₂ dönüşümleri (Reaksiyon koşulları; 750°C, 1 atm, 0,1 gr toz katalizör)

EK-3. Kütlece %3 Ni içerikli Ni-Fe katalizörlerin 2 ve 50 ppm H₂S varlığında katalitik aktivite test sonuçları

Hazırlanan monometalik 3Ni ve ikili metalli 3Ni-3Fe katalizörlerin 2 ppm H₂S varlığında gerçekleştirilen aktivite testlerinde elde edilen metan ve karbon dioksit dönüşüm değerleri  ekil 3.1’de verilmiştir.  ekilde de g r ld  u gibi katalizör yapısına demir ilavesi nikel katalizörünün aktivitesini d   urmektedir. Ni katalizörü yapısında kütlece %3 Fe ilavesiyle katalizörün deaktive olma hızında azalma gerçekleşmiştir. Metan d n   m ndeki yüzde d      incelendiğinde, 3Ni@SGA ve 3Ni-3Fe@SGA kataliz rlerindeki d      eğilimlerinin birbirine benzer olduğu görülmektedir ( ekil 3.1). Hidrojen sülfür varlığında gerçekleştirilen aktivite testleri sonucu dönüşüm ve seçicilik değerleri  izelge 3.1’de verilmiştir. Ni-Fe katalizörleri ile elde edilen H₂ se ici i monometalik Ni katalizörüne göre daha d     ken, CO se icili inin daha yüksektir. Bu durum Fe metalinin metanın kuru reformlanma reaksiyonu paralelinde ger ekle  en ters su gazı reaksiyonunu ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) arttırdı ının bir göstergesidir.

EK-3. (devam) Kütlece %3 Ni içerikli Ni-Fe katalizörlerin 2 ve 50 ppm H₂S varlığında katalitik aktivite test sonuçları



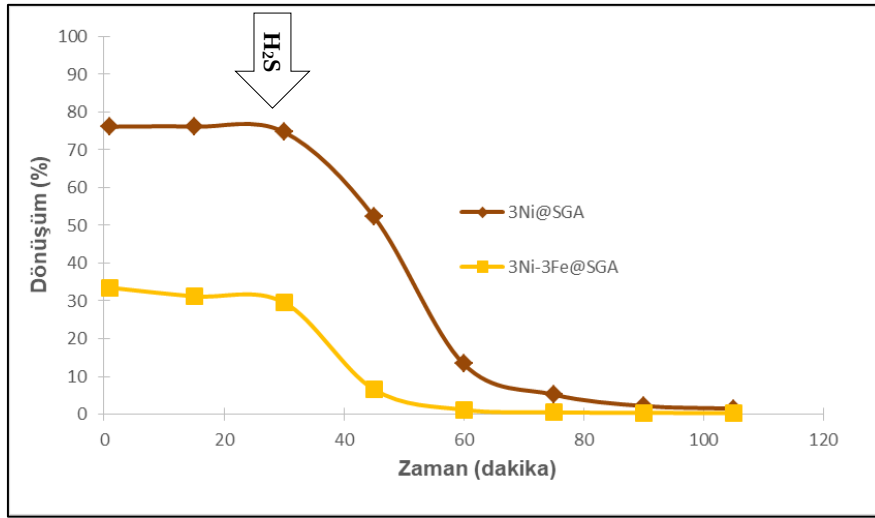
Şekil 3.1. Tek metalli Ni katalizörü ve farklı oranlarda demir ilaveli Ni-Fe katalizörlerinin 2 ppm H₂S varlığında aktivite testi sonucu yüzde CH₄ dönüştürme

Çizelge 3.1. 2 ppm H₂S varlığında tek metalli 3Ni@SGA ve iki metalli 3Ni-3Fe@SGA katalizörlerinin başlangıç metan dönüştürmeleri ve 240 dakika aktivite testi sonundaki metan dönüştürmeleri ile hidrojen/karbon monoksit oranı

Katalizör	Deney başlangıcındaki CH ₄ dönüştürme, %	Deney sonundaki CH ₄ dönüştürme, %	Deney sonunda CH ₄ dönüştürmeindeki düşüş, %	Deney sonundaki H ₂ /CO oranı
3Ni@SGA	73,4	51,7	29,6	0,72
3Ni-3Fe@SGA	30,7	13,9	54,9	0,50

EK-3. (devam) Kütlece %3 Ni içerikli Ni-Fe katalizörlerin 2 ve 50 ppm H₂S varlığında katalitik aktivite test sonuçları

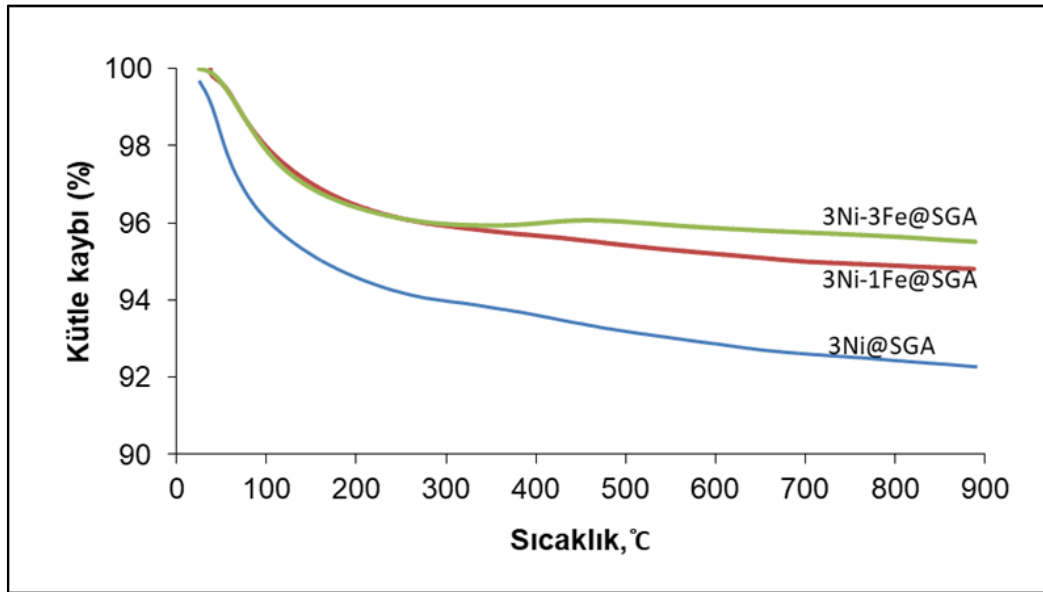
Çalışma kapsamında 2 ppm'lik hidrojen sülfür konsantrasyonu 50 ppm'e yükseltilerek aktivite testler yürütülmüştür. Alümina destekli %3'lük nikel katalizörü ve %3 nikel %3 demir katalizörlerinin 50 ppm hidrojen sülfür varlığında aktivite testleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). Gerçekleştirilen aktivite testlerinde tek metalli nikel katalizörü iki metalli Ni-Fe katalizöründen daha yüksek aktivite sergilerken, her iki katalizör de 100 dakika sonunda tamamen deaktive olmuşlardır.



Şekil 3.2. 3Ni@SGA ve 3Ni-3Fe katalizörlerinin 50 ppm H₂S varlığında yürütülen aktivite testi sonucu yüzde CH₄ dönüşümü

EK-4. Küttelece %3 Ni içerikli Ni-Fe katalizörlerin reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları

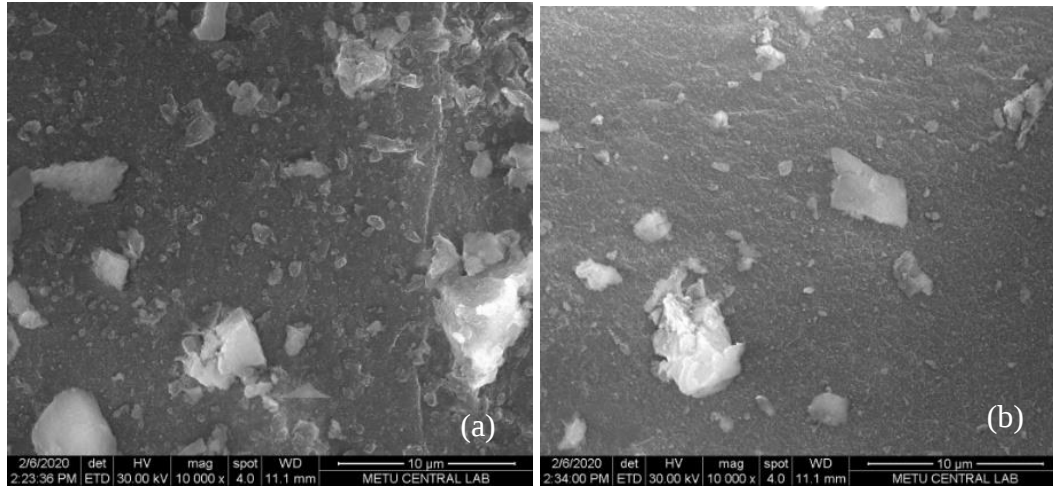
Ni-Fe içerikli katalizörlerde kok oluşumunun belirlenebilmesi amacıyla termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. 750°C’de gerçekleştirilen reaksiyon testlerinden sonra kullanılmış olan katalizörlere (3Ni@SGA, 3Ni-1Fe@SGA ve 3Ni-3Fe@SGA) ait termogravimetrik analiz eğrileri Şekil 4.1’de verilmiştir. Katalizörlerdeki ikinci metal olan demir metalinin küttelece yüzdesi arttıkça kok oluşumunun azaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1. Tek metalli Ni katalizörü ve farklı oranlarda demir ilaveli Ni-Fe katalizörlerinin 0 ppm reaksiyon sonrası TGA eğrileri

Reaksiyon sonrası oluşması muhtemel karbonun analizinin yapılabilmesi amacıyla TGA analizleri ile birlikte reaksiyon öncesi ve sonrası katalizörlerin SEM fotoğrafları çekilmiştir. İki metalli 3Ni-1Fe@SGA katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası SEM fotoğraflarında filament karbon oluşumu gözlenmemiştir (Şekil 4.2). Bu sonuçlar SEM fotoğraflarının TGA analiz sonuçlarını desteklemektedir.

EK-4. (devam) Kütlece %3 Ni içerikli Ni-Fe katalizörlerin reaksiyon sonrası karakterizasyon sonuçları



Şekil 4.2. 3Ni-1Fe@SGA katalizörüne ait SEM fotoğrafları, a) reaksiyon öncesi b) reaksiyon sonrası (0 ppm H₂S)



GAZİ GELECEKTİR..