



**BİYOGAZDAN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN ALÜMİNA DESTEKLİ Nİ-CU  
BİMETALİK KATALİZÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**Nazlı KEŞAN**

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2023**

## ETİK BEYAN

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

- 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 çalışmasında 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.

Nazlı KEŞAN

23/01/2023

**BİYOĞAZDAN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN ALÜMİNA DESTEKLİ Nİ-CU  
BİMETALİK KATALİZÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**  
(Yüksek Lisans Tezi)

Nazlı KEŞAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Ocak 2023

**ÖZET**

Tez kapsamında, H<sub>2</sub>S varlığında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu için kok birikimine ve kükürt zehirlenmesine karşı dirençli katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç ile, alümina destekli tek metalli Ni, iki metalli Ni-Cu ve Ni-Cu-Ce katalizörleri emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyebilmek için XRD, N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon, ATR-IR, DRIFT, TGA-DTA, SEM ve XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin XRD analizlerinde, katalizörlerde elementel nikel ve  $\gamma$ -alümina yapılarına rastlanmıştır. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ile katalizörlerin mezogözenekli yapıda olduğu tespit edilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında, iki metalli Ni-Cu katalizörlerinin farklı H<sub>2</sub>S konsantrasyonlarında (2 ve 50 ppm), sabit yataklı reaktörde, 750°C reaksiyon sıcaklığında aktivite testleri yürütülmüştür. Nikel katalizörüne düşük miktarda bakır ilavesi (kütlece %3) aktiviteyi arttırırken, yüksek miktarda bakır ilavesi (kütlece %8) aktiviteyi düşürmüştür. Reaksiyon sonrası gerçekleştirilen XRD ve TGA analizlerinde, %8 bakır içeren Ni-Cu katalizör yapısında yüksek miktarda karbon (%34,28) olduğu belirlenmiştir. Ni-Cu katalizörünü geliştirmek amacıyla hazırlanan Ni-Cu-Ce katalizörüyle gerçekleştirilen aktivite testleri, nikel katalizörüne yapılan düşük miktarda bakır (kütlece %3) ve seryum (kütlece %8) ilavesinin kükürt ve kok birikimine karşı direnci arttırdığını göstermiştir. En iyi aktiviteye sahip Ni-Cu-Ce katalizörü ile farklı besleme konsantrasyonu (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>:0,43; 0,66; 1,0; 1,50; 2,33), yüksek H<sub>2</sub>S konsantrasyonu (500 ppm) ve farklı katalizör sentez yöntemi (tek-kap sol-jel) gibi parametrelerin aktivite üzerindeki etkisi incelenmiştir. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü ile en yüksek (%99 CH<sub>4</sub>, %51 CO<sub>2</sub>) ve kararlı aktivite, en yüksek CO<sub>2</sub> içeriğine sahip olan CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>:0,43 besleme konsantrasyonunda elde edilmiştir. 500 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştiren aktivite testlerinde Ni-Cu-Ce@SGA katalizörü, kükürt zehirlenmesine karşı Ni katalizöründen daha fazla direnç sergilemiştir. Emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Cu-Ce katalizörü 4 saatlik reaksiyon sonunda %32'lik CH<sub>4</sub> dönüşümüne sahipken, tek kap sol-jel yöntemiyle sentezlenen Ni-Cu-Ce katalizörü aktivitesini kaybetmiştir. Çalışmanın son adımında, sentezlenen katalizör için rejenerasyon çalışmaları yürütülmüştür. Ni-Cu-Ce katalizörü düşük oksijen (%3) kısmi basınçlı ortamda rejene edilerek %66 CH<sub>4</sub> ve %78 CO<sub>2</sub> dönüşümleri elde edilmiştir.

Bilim Kodu : 91209  
Anahtar Kelimeler : Kuru reformlama; H<sub>2</sub>S; Ni-Cu; Ce  
Sayfa Adedi : 100  
Danışman : Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

# DEVELOPMENT OF ALUMINA SUPPORTED NI-CU BIMETALLIC CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM BIOGAS

(M. Sc. Thesis)

Nazlı KEŞAN

GAZİ UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
January 2023

## ABSTRACT

In the thesis, it is aimed to develop catalysts that are resistant to coke deposition and sulfur poisoning for the dry reforming reaction of biogas in the presence of H<sub>2</sub>S. For this purpose, alumina supported monometallic Ni, bimetallic Ni-Cu and Ni-Cu-Ce catalysts were synthesized by the impregnation method. XRD, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, ATR-IR, DRIFT, TGA-DTA, SEM and XPS analyses were used to determine the physical and chemical properties of the synthesized catalysts. In the XRD analysis performed before the reaction, elemental nickel and  $\gamma$ -alumina structures were found in the catalysts. With the nitrogen adsorption-desorption analysis carried out, it was determined that the catalysts had a mesoporous structure. In the first stage of the study, activity tests of bimetallic Ni-Cu catalysts at different H<sub>2</sub>S concentrations (2 and 50 ppm) were carried out in a fixed bed reactor at a reaction temperature of 750°C. The addition of low amount of copper (3% by mass) to the nickel catalyst increased the activity, while the addition of high amount of copper (8% by mass) decreased the activity. In the XRD and TGA analyses performed after the reaction, it was determined that there was a high amount of carbon (34.28 %) in the Ni-Cu catalyst structure containing 8% copper. The activity tests performed with the Ni-Cu-Ce catalyst prepared to develop the Ni-Cu catalyst showed that the addition of low amounts of copper (3% by mass) and cerium (8% by mass) to the nickel catalyst increased the resistance to sulfur and coke deposition. With the Ni-Cu-Ce catalyst with the best activity, the effects of parameters such as different feed concentration (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>: 0.43; 0.66; 1.0; 1.50; 2.33), high H<sub>2</sub>S concentration (500 ppm) and different catalyst synthesis method (one pot sol-gel) on the activity were investigated. With the 8Ni-3Cu-8Ce@SGA catalyst, the highest (99% CH<sub>4</sub>, 51% CO<sub>2</sub>) and stable activity was obtained at the CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>:0.43 feed concentration with the highest CO<sub>2</sub> content. In activity tests performed in the presence of 500 ppm H<sub>2</sub>S, the Ni-Cu-Ce@SGA catalyst showed greater resistance to sulfur poisoning than the Ni catalyst. Ni-Cu-Ce catalyst synthesized by the impregnation method had a 32% CH<sub>4</sub> conversion after 4 hours of reaction, while the Ni-Cu-Ce catalyst synthesized by the one-pot sol-gel method lost its activity. In the last step of the study, regeneration studies were carried out for the synthesized catalyst. In the last step of the study, regeneration studies were carried out for the synthesized catalyst. 66% CH<sub>4</sub> and 78% CO<sub>2</sub> conversion was obtained by regenerating the Ni-Cu-Ce catalyst in low oxygen (3%) partial pressure environment.

Science Code : 91209  
Key Words : Dry reforming; H<sub>2</sub>S; Ni-Cu; Ce  
Page Number : 100  
Supervisor : Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, destek olan, zaman ayıran çok kıymetli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, desteğini esirgemeyen, bilgisine ve tecrübesine güvendiğim Sayın Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a çok teşekkür ederim.

Beraber çalışma fırsatı bulduğum çok değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Gülşen DOĞU, Sayın Prof. Dr. Timur DOĞU, Sayın Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ'ye ve Sayın Doç. Dr. H. Mehmet TAŞDEMİR'a teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili annem Mukadder KEŞAN'a, sevgili babam Mustafa KEŞAN'a ve sevgili ağabeyim Yılmaz KEŞAN'a teşekkür ederim. İkinci ailem, yol arkadaşım, moral kaynağım sevgili Hamdi ÇELİK'e bana olan sonsuz güveni ve desteği için çok teşekkür ederim.

Yüksek lisansın bana kazandırdığı sevgili dostlarım Araş. Gör. Doğa ŞAHİN ve Sırmanur GÜZELER'e bana olan sonsuz güvenleri ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Proje arkadaşlarım Ayşe GENÇ, Araş. Gör. Hale AKANSU ve Araş. Gör. Mert Yekta DOĞAN'a bütün yardımları ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimimde emeği geçen Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve çalışanlarına teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca Kinetik Laboratuvarında beraber çalıştığım arkadaşlarıma destekleri için teşekkür ederim.

218M380 kodlu TÜBİTAK 1001 projesine tez çalışmama sağladığı finansal destek için teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                 | Sayfa |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET .....                                                                                      | iv    |
| ABSTRACT.....                                                                                   | v     |
| TEŞEKKÜR.....                                                                                   | vi    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                               | vii   |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....                                                                       | x     |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....                                                                         | xi    |
| RESİMLERİN LİSTESİ .....                                                                        | xiv   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                                                    | xv    |
| 1. GİRİŞ.....                                                                                   | 1     |
| 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....                                                                     | 5     |
| 2.1. Destek Malzemesi Seçimi ile ilgili Gerçekleştirilen Çalışmalar .....                       | 5     |
| 2.2. Bakır ile Gerçekleştirilen Çalışmalar .....                                                | 8     |
| 2.3. Seryum ile Gerçekleştirilen Çalışmalar .....                                               | 10    |
| 2.4. H <sub>2</sub> S Varlığında Gerçekleştirilen Çalışmalar .....                              | 13    |
| 3. DENEYSEL METOT .....                                                                         | 21    |
| 3.1. Alümina Destek Malzemesi ve Katalizörlerin Sentezi.....                                    | 21    |
| 3.1.1. Alümina destek malzemesinin sentezi.....                                                 | 21    |
| 3.1.2. Emdirme yöntemi ile katalizör sentezi .....                                              | 23    |
| 3.1.3. Tek-kap sol-jel yöntemi ile katalizör sentezi.....                                       | 24    |
| 3.2. Karakterizasyon Çalışmaları.....                                                           | 26    |
| 3.2.1. X-ışını difraktometresi (XRD) analizi .....                                              | 27    |
| 3.2.2. N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon analizi .....                                     | 28    |
| 3.2.3. Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA-DTA) .....                           | 28    |
| 3.2.4. Taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX)..... | 29    |

|                                                                                                              | <b>Sayfa</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 3.2.5. X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) .....                                                       | 29           |
| 3.2.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (ATR-IR ve DRIFTS)<br>analizleri .....                    | 29           |
| 3.3. Katalitik Aktivite Testleri: GC ile Analiz.....                                                         | 30           |
| 3.4. Katalitik Aktivite Testleri: FT-IR ile Analiz .....                                                     | 33           |
| 3.5. Rejenerasyon Şartları.....                                                                              | 34           |
| <b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>                                                                         | <b>37</b>    |
| 4.1. Ni-Cu Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Çalışmalar .....                                               | 37           |
| 4.1.1. Ni-Cu katalizörlerinin reaksiyon öncesi karakterizasyon çalışmaları .....                             | 38           |
| 4.1.2. Ni-Cu katalizörlerinin GC bulunan sistemde aktivite test sonuçları .....                              | 42           |
| 4.1.3. Ni-Cu katalizörlerinin FTIR bulunan sistemde aktivite test sonuçları .....                            | 45           |
| 4.1.4. Ni-Cu katalizörlerinin reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları .....                            | 52           |
| 4.2. Ni-Cu-Ce Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Çalışmalar .....                                            | 56           |
| 4.2.1. Ni-Cu-Ce katalizörlerinin reaksiyon öncesi karakterizasyon çalışmaları .....                          | 56           |
| 4.2.2. Ni-Cu-Ce katalizörlerinin aktivite test sonuçları .....                                               | 59           |
| 4.2.3. Ni-Cu-Ce katalizörlerinin reaksiyon sonrası karakterizasyon<br>çalışmaları.....                       | 64           |
| 4.2.4. Ni-Cu-Ce katalizörü ile gerçekleştirilen uzun ömürlülük testi.....                                    | 65           |
| 4.3. Rejenerasyon .....                                                                                      | 68           |
| <b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>                                                                         | <b>73</b>    |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                                       | <b>77</b>    |
| <b>EKLER.....</b>                                                                                            | <b>83</b>    |
| EK-1. Nikel-Vanadyum İçerikli Katalizörlerin Karakterizasyon ve Katalitik<br>Aktivite Test Çalışmaları ..... | 84           |
| EK-2. Reaksiyon Öncesi İki Metalli Ni-Cu Katalizörlerinin XRD Analiz<br>Sonuçları .....                      | 88           |
| EK-3. Sentezlenen İki Metalli Ni-Cu Katalizörlerin EDX Analiz Sonuçları .....                                | 89           |



**Sayfa**

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| EK-4. Reaksiyon Sonrası İki Metalli Ni-Cu Katalizörlerinin XRD Analiz Sonuçları .....           | 91  |
| EK-5. Reaksiyon Öncesi Ni-Cu-Ce Katalizörlerinin XRD Analiz Sonuçları.....                      | 93  |
| EK-6. Termodinamik Denge Dönüşüm Hesaplamaları .....                                            | 94  |
| EK-7. Reaksiyon Sonrası Ni-Cu-Ce Katalizörlerinin XRD Analiz Sonuçları.....                     | 97  |
| EK-8. Uzun Ömürlülük Testine Tabi Tutulan Ni-Cu-Ce Katalizörüne Ait Reaksiyon Sonrası XRD ..... | 99  |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                                                  | 100 |



## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                                                                                                                                                                                                                         | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1. Destek malzemesi seçimine yönelik çalışmalar .....                                                                                                                                                                                                                 | 7     |
| Çizelge 2.2. Bakır ile gerçekleştirilen çalışmalar .....                                                                                                                                                                                                                        | 10    |
| Çizelge 2.3. Seryum ile gerçekleştirilen çalışmalar .....                                                                                                                                                                                                                       | 12    |
| Çizelge 2.4. H <sub>2</sub> S varlığında gerçekleştirilen çalışmalar .....                                                                                                                                                                                                      | 18    |
| Çizelge 3.1. Alümina destekli katalizörler, sentez yöntemleri ve kütlece metal oranları .....                                                                                                                                                                                   | 26    |
| Çizelge 3.2. Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları .....                                                                                                                                                                           | 30    |
| Çizelge 4.1. İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....                                                                                                                                                                                           | 38    |
| Çizelge 4.2. Tek metalli Ni ve iki metalli Ni-Cu katalizörleri ile H <sub>2</sub> S ortamında gerçekleştirilen aktivite testleri sonunda elde edilen metan dönüşümleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /(H <sub>2</sub> S+Ar)=1/1/1) .....     | 45    |
| Çizelge 4.3. Ni-Cu-Ce katalizörlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri .....                                                                                                                                                                                                   | 56    |
| Çizelge 4.4. Tek metalli Ni, iki metalli Ni-Cu ve Ni-Cu-Ce katalizörleriyle H <sub>2</sub> S ortamında gerçekleştirilen aktivite testlerinde elde edilen metan dönüşümleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /(H <sub>2</sub> S+Ar)=1/1/1) ..... | 60    |
| Çizelge 4.5. 50 ppm H <sub>2</sub> S varlığında farklı besleme konsantrasyonlarında elde edilen yüzde metan dönüşümleri.....                                                                                                                                                    | 62    |
| Çizelge 5.1. Farklı gaz bileşimlerinde yürütülen aktivite testlerinde gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar, elde edilen gaz ve katı ürünler.....                                                                                                                                 | 74    |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 3.1. Sol-jel alümina sentezinin şematik gösterimi .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 22    |
| Şekil 3.2. Nikel esaslı katalizörlerin emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 24    |
| Şekil 3.3. Tek-kap sol-jel metoduyla katalizör sentezinin şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 25    |
| Şekil 3.4. Katalizörlerin adlandırılması.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 26    |
| Şekil 3.5. GC sisteminin bulunduğu sabit yataklı reaktör sisteminin şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 31    |
| Şekil 3.6. FTIR sisteminin bulunduğu sabit yataklı reaktör sisteminin şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 33    |
| Şekil 4.1. 8Ni-3Cu@SGA ve 8Ni-8Cu@SGA katalizörlerinin (a) azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi ve (b) gözenek çap dağılımı .....                                                                                                                                                                                                                                                                            | 39    |
| Şekil 4.2. İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin reaksiyon öncesi XRD deseni .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 40    |
| Şekil 4.3. Ni-Cu İçerikli iki metalli katalizörlerin ATR-IR spektrumları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 41    |
| Şekil 4.4. Sentezlenen destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerin piridin adsorplanmış DRIFTS spektrumları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                | 42    |
| Şekil 4.5. Ni-Cu katalizörleri ile 2 ppm H <sub>2</sub> S varlığında elde edilen metan dönüşümü (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /(H <sub>2</sub> S+Ar)=1/1/1) .....                                                                                                                                                                                                          | 43    |
| Şekil 4.6. 2 ppm H <sub>2</sub> S varlığında 8Ni-3Cu@SGA ve 8Ni-8Cu@SGA katalizörleri ile biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen metan dönüşümündeki yüzde düşüş (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /(H <sub>2</sub> S+Ar)=1/1/1) .....                                                                                                                           | 44    |
| Şekil 4.7. 50 ppm H <sub>2</sub> S varlığında 8Ni@SGA ve 8Ni-3Cu@SGA katalizörleri ile biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen metan dönüşümü (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /(H <sub>2</sub> S+Ar)=1/1/1) .....                                                                                                                                               | 44    |
| Şekil 4.8. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-3Cu@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen aktivite testleri (a) “H <sub>2</sub> S-breakthrough” eğrisi, (b) belirlenen SO <sub>2</sub> alan değerleri ve (c) belirlenen H <sub>2</sub> O alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /(10 000 ppm H <sub>2</sub> S+He)=0/0/1) .....                                      | 46    |
| Şekil 4.9. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-3Cu@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen aktivite testleri (a) belirlenen COS alan değerleri, (b) belirlenen SO <sub>2</sub> alan değerleri, (c) belirlenen H <sub>2</sub> O alan değerleri ve d) belirlenen CO <sub>2</sub> alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /(10 000 ppm H <sub>2</sub> S+He)=0/1/2) ..... | 48    |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 4.10. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-3Cu@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen aktivite testleri (a) belirlenen COS alan değerleri, (b) belirlenen H <sub>2</sub> O alan değerleri, (c) belirlenen CO <sub>2</sub> alan değerleri ve (d) belirlenen CH <sub>4</sub> alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /(10 000 ppm H <sub>2</sub> S+He)=1/1/1) ..... | 51    |
| Şekil 4.11. İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD desenleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 53    |
| Şekil 4.12. İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA eğrileri .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 54    |
| Şekil 4.13. Reaksiyon sonrası 8Ni@SGA ve 8Ni-3Cu@SGA katalizörlerinin XPS spektrumları (S 2p bölgesi) (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /(50 ppm H <sub>2</sub> S+Ar)=1/1/1) .....                                                                                                                                                                                               | 55    |
| Şekil 4.14. 8Ni-3Cu-8Ce @SGA ve 8Ni-3Cu-8Ce-SGA katalizörlerinin (a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (b) gözenek çap dağılımı.....                                                                                                                                                                                                                                                                     | 57    |
| Şekil 4.15. 8Ni-3Cu-8Ce katalizörlerinin reaksiyon öncesi XRD deseni .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 58    |
| Şekil 4.16. Sentezlenen Ni-Cu-Ce katalizörlerin piridin adsorplanmış DRIFTS spektrumları .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 58    |
| Şekil 4.17. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü ile 2 ppm H <sub>2</sub> S varlığında elde edilen metan dönüşümü (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /(H <sub>2</sub> S+Ar)=1/1/1) .....                                                                                                                                                                                                    | 59    |
| Şekil 4.18. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü ile 50 ppm H <sub>2</sub> S varlığında elde edilen metan dönüşümü (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /(H <sub>2</sub> S+Ar)=1/1/1) .....                                                                                                                                                                                                   | 60    |
| Şekil 4.19. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü ile 50 ppm H <sub>2</sub> S varlığında farklı besleme bileşimlerinde elde edilen metan dönüşümleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> = 0,43; 0,66; 1,0; 1,50; 2,33; toplam akış hızı 60 mL/dakika).....                                                                                                                                   | 61    |
| Şekil 4.20. Farklı sentez yöntemleriyle sentezlenen Ni-Cu-Ce katalizörleri ile 50 ppm H <sub>2</sub> S varlığında elde edilen metan dönüşümü (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> : 0,43) .....                                                                                                                                                                                     | 63    |
| Şekil 4.21. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü ile 500 ppm H <sub>2</sub> S varlığında elde edilen metan dönüşümü (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> :0,43).....                                                                                                                                                                                                                          | 63    |
| Şekil 4.22. Ni-Cu-Ce katalizörleri ile 50 ppm H <sub>2</sub> S varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonrası XRD desenleri.....                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 64    |
| Şekil 4.23. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA ve 8Ni-3Cu-8Ce-SGA katalizörleri için 50 ppm H <sub>2</sub> S varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrasında TGA analizi (Farklı besleme bileşimlerinde) .....                                                                                                                                                                                                                 | 65    |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                                                 | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 4.24. 8Ni-3Cu-8Ce @SGA katalizörü ile 2 ppm H <sub>2</sub> S varlığında elde edilen a) metan dönüşümü b) metana göre hidrojen seçiciliği (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /(H <sub>2</sub> S+Ar)=1/1/1) .....                   | 66    |
| Şekil 4.25. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün 2 ppm H <sub>2</sub> S varlığında 1200 dakikalık katalitik aktivite sonrası XRD deseni.....                                                                                                                                 | 67    |
| Şekil 4.26. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün 2 ppm H <sub>2</sub> S varlığında 1200 dakikalık katalitik aktivite sonrası TGA analizi .....                                                                                                                               | 67    |
| Şekil 4.27. Rejenerasyon işlemi sırasında reaktör çıkışında belirlenen SO <sub>2</sub> alan değeri (800°C; 1 atm; %3 O <sub>2</sub> -%97 He gaz karışımı; 100 mL/dk) .....                                                                                            | 70    |
| Şekil 4.28. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün rejenerasyon çalışması (Rejenerasyon-4 (800°C; 1 atm; %3 O <sub>2</sub> -%97 He gaz karışımı; 100 mL/dk; 24 saat) ve İndirgeme (800°C; 1 atm; %10 H <sub>2</sub> -%90 N <sub>2</sub> gaz karışımı; 1 saat; 20 mL/dk)) ..... | 71    |

## RESİMLERİN LİSTESİ

| Resim                                                                                                                                          | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Resim 4.1. 8Ni-3Cu@SGA katalizörünün reaksiyon öncesi SEM görüntüleri .....                                                                    | 41    |
| Resim 4.2. 50 ppm H <sub>2</sub> S varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonrası katalizörlerin SEM görüntüsü (a) 8Ni@SGA (b) 8Ni-3Cu@SGA..... | 54    |



## SİMGELER VE KISALTMALAR

Çalışmada kullanılan simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile aşağıda verilmiştir.

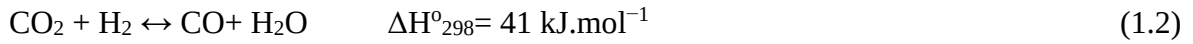
| <b>Simgeler</b>                         | <b>Açıklamalar</b>                                           |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| <b>d</b>                                | Kristalin kafes aralığı, “d-space”, Å                        |
| <b>FWHM</b>                             | En yüksek pik uzunluğunun yarısının genişliği, radyan        |
| <b>L</b>                                | Kristal partikül boyutu, nm                                  |
| <b><math>\Delta H^{\circ}298</math></b> | Reaksiyon entalpisi, kJ.mol <sup>-1</sup>                    |
| <b><math>\theta</math></b>              | Kırınım açısı                                                |
| <b><math>\lambda</math></b>             | X-ışını dalga boyu, Å                                        |
| <b>Kısaltmalar</b>                      | <b>Açıklamalar</b>                                           |
| <b>ATR-IR</b>                           | Zayıflatılmış toplam yansıma kızıl ötesi spektroskopisi      |
| <b>BET</b>                              | Branauer-Emmett-Teller                                       |
| <b>BJH</b>                              | Barret-Joyner-Halenda                                        |
| <b>DRIFTS</b>                           | Dağınık yansıma Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi |
| <b>DTA</b>                              | Diferansiyel termal analiz                                   |
| <b>EDX</b>                              | Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi                      |
| <b>FTIR</b>                             | Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi                 |
| <b>GC</b>                               | Gaz kromatografi                                             |
| <b>SEM</b>                              | Taramalı elektron mikroskopisi                               |
| <b>SGA</b>                              | Sol-jel metodu ile sentezlenen alümina destek malzemesi      |
| <b>TGA</b>                              | Termogravimetrik analiz                                      |
| <b>XPS</b>                              | X-ışını fotoelektron spektroskopisi                          |
| <b>XRD</b>                              | X-ışını kırınım                                              |

## 1. GİRİŞ

Hızla gelişen teknolojiyle birlikte, enerji talebinde artış olmaktadır. Enerji ihtiyacını karşılamaya çalışırken bir yandan da dünyadaki karbon dioksit konsantrasyonunun artması, alternatif yakıt ve çevre dostu enerji sistemi arayışına hız kazandırmıştır. Alternatif enerji kaynakları arasında yer alan hidrojen, yüksek enerji potansiyeli ve çevre dostu oluşuyla tüm dikkatleri üzerine çekmektedir. Özellikle biyogazın kuru reform reaksiyonu ile hidrojen üretimi, sera gazlarını sentez gazına dönüştürmesi nedeniyle araştırmacıların ilgi odağı olmuştur [1–5]. Biyokütlenin anaerobik ortamda parçalanmasıyla elde edilen biyogaz, yenilenebilir enerji kaynağı olarak bilinmektedir. Biyogazın içeriğinde metan (hacimce %55-65) ve karbondioksitin (hacimce %30-45) yanı sıra hidrojen sülfür gibi bileşenler de bulunmaktadır [6]. Sentez gazı olan hidrojen ve karbon monoksit, biyogazın (Eş. 1.1) kuru reform reaksiyonu ile üretilmektedir. Bu reaksiyonun endotermik doğası gereği, yüksek hidrojen verimleri elde etmek için reaksiyon yüksek sıcaklıklarında gerçekleştirilmelidir [7].



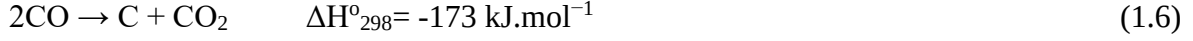
H<sub>2</sub>/CO molar oranı yaklaşık 1 olan sentez gazları, biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu ile üretilmektedir. Bu sentez gazı bileşimi, Fisher-Tropsch sentezi ile hidrokarbon sentezini mümkün hale getirmektedir. Ayrıca metanol ve dimetil eter gibi kimyasalların üretiminde de sentez gazları kullanılmaktadır [8–10]. Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu gerçekleşirken bazı yan reaksiyonlar da gerçekleşebilmektedir. Bu reaksiyonlar, ters su gazı reaksiyonu (Eş. 1.2), metanlaşma (Eş. 1.3) ve metanın su buharı ile reformlanmasıdır. (Eş. 1.4) [11].



Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda gerçekleşen yan reaksiyonlardan metanın ayrışması (Eş. 1.5) ve boudouard reaksiyonları (Eş. 1.6) ise kok oluşumuna neden olmaktadır



[12,13]. Bu nedenle metanın kuru reformlanma reaksiyonu için karbona dirençli katalizör seçimi büyük önem taşımaktadır.



Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda grup VIII metallerinin çoğu (Rh, Pd, Ru), katalitik olarak aktiftir. Bu nedenle metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile gerçekleştirilen birçok çalışmada grup VIII metallerine yer verilmiştir [2,8,14–19]. Ancak soy metallerin yüksek maliyete sahip olması alternatif arayışını tetiklemiştir. Geçiş metallerinden biri olan nikel, maliyet, kolay ulaşılabilirlik, metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki yüksek aktivitesi gibi birçok avantajından dolayı soy metallere alternatif olmaktadır [9,12,15,20]. Ancak nikel ile yapılan çalışmalarda karşılaşılan en büyük sorun katalizörün aktivitesini kaybetmesine neden olan kok oluşumudur. Nikel katalizörlerinde meydana gelen kok oluşumunu azaltmayı amaçlayan araştırmacılar, çalışmalarında çeşitli aktif metal, destek ve yükseltgeyicilere yer vermiştir. Chatla ve diğerleri (2020), nikel katalizörlerinde aktiviteyi artırmanın en umut verici yolunun Co, Cu, Fe gibi metallerle alaşımlar oluşturmak olacağını söylemiştir. Ni/Cu alaışımının karbon birikimine karşı daha iyi direnç göstereceğini öne sürmüşlerdir. Çalışma sonucunda, bimetalik Ni-Cu katalizörünün, monometalik Ni katalizörüne göre daha yüksek aktivite gösterdiğini ve karbon oluşumunun daha az olduğunu bulmuşlardır [21]. Nataj ve diğerleri (2018), çalışmalarında bakır metalinin nikel ile alaşım oluşturmasıyla katalizör aktivitesinin ve kararlılığının arttığını tespit etmişlerdir. Ancak bakır miktarının önemli olduğunu ve yüksek miktarda bakır ilavesi ile sağlanan teşviğin azaldığını söylemişlerdir [1]. Gao ve diğerleri (2020), katalizör performansının sadece destek ve aktif metal tarafından değil, aynı zamanda yükseltgeyiciler tarafından da belirlendiğini belirtmiştir. Nadir toprak oksitlerin, yüksek oksijen depolama ve aktif metallerin dağılımını artırma özelliklerinden dolayı nikel bazlı katalizörlerde kok direncini ve kararlılığını geliştirmeye yardımcı olduğunu söylemişlerdir. Yükseltgeyici olarak seryumu seçerek, metanın kuru reformlanma reaksiyonu için Ni-Ce/ZSM-5 katalizörünü araştırmışlardır. Çalışma sonucunda Ni-Ce katalizörünün yüksek aktivite verdiği ve kok oluşumuna karşı dirençli olduğu görülmüştür [22]. Miri ve diğerleri (2022), Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> katalizörü kullanarak Fe, La, Zr, Ce ve Ca'nın kok birikimine ve katalitik aktivite üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda kullanılan

yükseltgeyiciler arasında en iyi katalitik aktiviteyi Ce ilave edilen katalizörün verdiği görülmüştür. Ce ilavesiyle kok birikiminin azalmasının ve daha yüksek kararlılık elde edilmesinin iki ana reaksiyonun (Eş. 1.7 ve Eş. 1.8) gerçekleşmesiyle alakalı olduğu söylenmiştir [23]. Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda baş edilmesi gereken bir diğer sorun ise biyogazın içeriğinden bulunan hidrojen sülfürün düşük konsantrasyonlarda bile katalizörün aktivitesinin kaybolmasına neden olmasıdır. Ancak literatürde kok birikimine karşı direnç sağlamaya yönelik çalışmaların ağır bastığı ve kükürt zehirlenmesine karşı direnç sağlamaya yönelik çalışmaların çok az sayıda olduğu dikkat çekmektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda CeO<sub>2</sub> varlığının hem kükürt direncini hem de kok direncini arttırdığı belirtilmiştir [24,25].



Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılacak katalizörlerin yüzey alanı ve yüzey asitlik özellikleri açısından katalizör desteğinin seçimi oldukça önemlidir. Literatürde katalizör desteği olarak CeO<sub>2</sub>, MCM-41, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> ile sıklıkla karşılaşılmaktadır. [9,26]. Ancak alümina bazlı katalizörlerin en iyi katalitik performansa sahip olduğu ve daha kararlı olduğu ifade edilmiştir [9].

Bu tez çalışması kapsamında, yüksek aktiviteye sahip, karbon oluşumuna ve kükürt zehirlenmesine dayanıklı kararlı bir katalizör sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sol-jel alümina destekli monometalik Ni, bimetalik Ni-Cu ve Ni-Cu-Ce katalizörleri ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin düşük H<sub>2</sub>S konsantrasyonlarında katalitik aktivite testleri yürütülmüştür. Ayrıca katalizörlerin %1 H<sub>2</sub>S içeren CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> gazı ortamlarında katalitik aktiviteleri testleri gerçekleştirilmiş ve çıkış ürünleri incelenmiştir. Katalitik aktivite test sonuçları incelenerek kükürt zehirlenmesine ve kok birikimine dirençli olduğu belirlenen katalizör ile rejenerasyon çalışmaları yürütülmüştür. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin yapısında bulunan karbon ve kükürdün tespit edilebilmesi için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



## 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Çalışma kapsamında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu için kapsamlı bir literatür taraması yapılmıştır. Literatür incelendiğinde, biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunu ele alan çalışmalarda kok oluşumu üzerinde yoğunlaşıldığı görülmüştür. Tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin, kok oluşumuna dirençli olmasının yanısıra kükürt zehirlenmesine dirençli olması da amaçlanmıştır. Bu amaç ile  $H_2S$  varlığında kuru reformlanma çalışmalarına da yer verilmiştir.

### 2.1. Destek Malzemesi Seçimi ile ilgili Gerçekleştirilen Çalışmalar

Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılacak katalizör desteğinin seçimi oldukça önemlidir. Destek malzemesi, katalizörlerin yüzey alanını ve yüzey asitlik özelliklerini etkilemektedir. Literatürde metanın kuru reformlanma reaksiyonu için farklı destek malzemelerinin katalizör üzerindeki etkisini inceleyen birçok çalışma bulunmaktadır. Bu bölümde destek malzemesinin etkisi özetlenmektedir.

Pizzolitta ve diğerleri (2019),  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  ve  $TiO_2$  destekli nikel katalizörlerini emdirme metoduyla sentezlemiştir. Sentezlenen katalizörlerin  $N_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), sıcaklık programlı indirgeme (TPR), X-ışını kırınım deseni (XRD), sıcaklık programlı  $CO_2$  desorpsiyonu ( $CO_2$ -TPD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır. Katalizörlerin katalitik aktivite testleri düşük reaksiyon sıcaklığında ( $500^\circ C$ ) yürütülmüştür.  $TiO_2$  destekli nikel katalizörünün, Ni nanopartiküllerin düşük yüzey alanı ve düzensiz dağılımından dolayı metanın kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite göstermediği tespit edilmiştir.  $ZiO_2$  bazlı katalizörün sınırlı stabilitesi aktivitesini kaybetmesine neden olmuştur.  $Al_2O_3$  ve  $CeO_2$  bazlı katalizörlerin umut vadettiği söylenmiştir. Ayrıca 70 saatlik reaksiyon testi sonucunda, %25'lik sabit  $H_2$  verimiyle en kararlı katalizörün  $Al_2O_3$  destekli olduğu görülmüştür. Gerçekleştirilen aktive testlerinde, katalizör deaktivasyonlarının sinterleşme ve karbon zehirlenmesinden kaynaklı olduğu belirtilmiştir [9]. Zhang ve diğerleri (2015), farklı destek malzemelerinin ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  ve  $MgO$ -modifiye  $Al_2O_3$  (MMA)) kullanıldığı nikel katalizörlerini ıslak emdirme yöntemiyle hazırlamışlardır. Sonuçlar incelendiğinde  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  desteklerinin  $NiO$  ile düşük etkileşime sahip olduğu, bu sebeple hazırlanan katalizörlerin kolay bir şekilde indirgenebildiği ama düşük etkileşimden dolayı da hızlı bir

şekilde aktivitesini kaybettiği belirtilmiştir. Diğer yandan,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{MgO}$  destek malzemelerinin  $\text{NiO}$  ile güçlü bir etkileşim içinde olduğu tespit edilmiş ve  $\text{MgO}$  ile modifiye edilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  destekli  $\text{Ni}$  katalizörünün yüksek katalitik performans sergilediği ve uzun süre dayanıklılık gösterdiği bildirilmiştir [27]. Wang ve diğerleri (2000),  $\text{Rh}$  (ağırlıkça % 0.5) katalizörleri üzerinde metanın kuru reformlanma reaksiyonunu araştırmışlardır. Çalışmada indirgenebilir oksit ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{ZrO}_2$ ) ve indirgenemez oksit ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) destek malzemeleri kullanılmıştır. Çalışma kapsamında,  $\text{N}_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon, TPR, XRD karakterizasyon analizleri yapılmıştır. İndirgenemez  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  ve  $\text{MgO}$  destekleri, çalışma boyunca kararlı katalitik aktiviteler sağlamış olup aktiviteleri  $\text{La}_2\text{O}_3 < \text{MgO} \approx \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  şeklinde bulunmuştur.  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Y}_2\text{O}_3$  destekli katalizörlerde deaktivasyon meydana gelmiştir. İndirgenebilir oksitler arasında yer alan  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  desteği ile sentezlenen katalizör düşük aktivite gösterirken,  $\text{ZrO}_2$  ve  $\text{CeO}_2$  destekli katalizörler uzun süre aktivitelerini korumuştur.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ve  $\text{TiO}_2$  destekleri kullanıldığında ise, katalizörlerin deaktive olduğu görülmüştür. İndirgenebilir oksitlerin çoğu, indirgenemez oksitten çok daha düşük  $\text{CO}$  ve  $\text{H}_2$  verimi sağlamıştır. Bu nedenle indirgenebilir oksitlerin metanın karbondioksit ile reformlanmasında  $\text{Rh}$  için uygun destek olmadıklarına karar verilmiştir. Özetle,  $\text{MgO}$  ve  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  desteklerinin kullanıldığı katalizörler ile % 83-85  $\text{CO}$  ve % 76-79  $\text{H}_2$  verimleri elde edilmiş olup kararlı ve yüksek aktivite sağlamaya yardımcı oldukları belirlenmiştir [14].

Farklı destek malzemelerinin katalizör üzerindeki etkilerinin incelenmesinin yanısıra, seçilen herhangi bir destek malzemesini geliştirmek adına yapılan modifikasyonlar da literatürde yer almaktadır. Huo ve diğerleri (2017), azot katkılı SBA-16 (SBA-16-N) elde etmek için yüksek sıcaklık altında SBA-16'yı, amonyak ile modifiye etmişlerdir. SBA-16 ve SBA-16-N destekli nikel katalizörleri ( $\text{Ni/SBA-16}$  ve  $\text{Ni/SBA-16-N}$ ) emdirme metoduyla hazırlanmıştır. Destek malzemeleri ve sentezlenen katalizörler TEM, XRD,  $\text{CO}_2$ -TPD, XPS, TGA ile karakterize edilmiştir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda  $\text{Ni/SBA-16}$  ve  $\text{Ni/SBA-16-N}$  katalizörlerinin katalitik performansı, 500-800°C reaksiyon sıcaklıklarında araştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde,  $\text{Ni/SBA-16-N}$  katalizörünün  $\text{Ni/SBA-16}$ 'dan çok daha yüksek aktivite ve seçiciliğe sahip olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen modifikasyon sırasında, SBA-16 iskeletindeki O atomlarının yerini kısmen N atomlarının aldığı, bunun da destek bazikliği ve destek-nikel nanoparçacıkları arasındaki etkileşimi güçlendirebileceği söylenmiştir. Tüm bunların nikel nanopartiküllerinin, SBA-16-N üzerinde dağılımını destekleyeceği ve metanın kuru reformlanma reaksiyonunda  $\text{Ni/SBA-}$

16-N katalizörlerinin aktivitesinin artmasına neden olabileceği düşünülmüştür [3]. Rosdin ve diğerleri (2021), metanın kuru reformlanma reaksiyonu için Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ve Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO katalizörlerini ıslak emdirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Katalizörlerin sentezinde ağırlıkça %9 nikel kullanılmış olup Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desteğine kütlece %20 oranında ZrO<sub>2</sub> ve MgO ilavesinin etkisi incelenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin fazını, morfolojisini ve elementel bileşimini belirlemek için BET, XRD, FESEM-EDX ve TEM analizlerine başvurulmuştur. Katalitik aktivite testleri düşük reaksiyon sıcaklığında (650°C) yürütülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde, dönüşümün MgO ilavesiyle arttığı, ZrO<sub>2</sub> ilavesiyle düştüğü görülmüştür. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO katalizörü, en yüksek CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> dönüşümünü sergilemiştir. Katalizörlerin performans sırası şu şekilde temsil edilmiştir: Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> < Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO katalizörünün en düşük BET yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür [28]. Yadav ve diğerleri (2021), SiO<sub>2</sub> desteklerini MgO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile modifiye ederek perovskit tipi Ni (kütlece %75) and Zr-Ce (kütlece %25) katalizörlerini metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. Katalizörlerin karakterizasyonunda BET, XRD, TEM, H<sub>2</sub>-TPR ve CO<sub>2</sub>-TPD gibi analizler kullanılmıştır. BET sonuçlarında, katalizörün yüzey alanının katalizör yapısına CeO<sub>2</sub> ilavesiyle arttığı görülürken, SiO<sub>2</sub> destek malzemesine modifiye edilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veya MgO ile yüzey alanında önemli bir değişiklik saptanamamıştır. Zirkonya ile az miktarda seryum ilavesi malzemenin kararlılığını arttırmış olup belirli oranda alümina (ağırlıkça %6) veya magnezya (ağırlıkça %8) ilavesiyle kararlılık daha da artmıştır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> ve MgO-SiO<sub>2</sub> destekleri dönüşüm ve verimi arttırmaya yardımcı olmuştur. Reaksiyon boyunca her katalizörde karbon birikimi olmuştur ancak katalizör aktivitesini etkilememiştir [29].

Çizelge 2.1’de biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu için destek malzemesi seçimine yönelik yapılan literatür çalışmalarının özetleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Destek malzemesi seçimine yönelik çalışmalar

| Çalışma Grubu                | Kullanılan Katalizör                                                                                                                  | Hazırlama Metodu | Reaksiyon Şartları                                       | Sonuçlar                                                                                                                                                                                                                                                         |
|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pizzolitta ve diğ., 2019 [9] | CeO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> ve TiO <sub>2</sub> destekli Ni katalizörleri | Emdirme yöntemi  | 500°C<br>CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /He = (5/5/90) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve CeO <sub>2</sub> destekli katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonu için umut vadeden nitelikte olduğu görülmüştür. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> destekli katalizörün en kararlı aktiviteyi verdiği belirtilmiştir. |

Çizelge 2.1. (devam) Destek malzemesi seçimine yönelik çalışmalar

| Çalışma Grubu             | Kullanılan Katalizör                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Hazırlama Metodu | Reaksiyon Şartları                                                                        | Sonuçlar                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Zhang ve diğ., 2015 [27]  | SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> ve MgO-modifiye Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (MMA) destekli Ni katalizörleri                                                                                                                                                                                              | Emdirme yöntemi  | Sabit yataklı reaktör<br>750°C<br>1 atm                                                   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve MgO destek malzemelerinin NiO ile güçlü etkileşim içinde olduğu görülmüştür. MgO-modifiye Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> desteğiyle hazırlanan nikel katalizörünün yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu ve uzun süre kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir.                    |
| Wang ve diğ., 2000 [14]   | İndirgenabilir (CeO <sub>2</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub> ve ZrO <sub>2</sub> ) ve indirgenemez ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, SiO <sub>2</sub> ve Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) destekli Rh katalizörleri       | Emdirme yöntemi  | Sabit yataklı reaktör<br>CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> = (1/1)<br>800°C                | İndirgenabilir oksitlerin metanın karbondioksit ile reformlanmasında Rh için uygun destek olmadığı sonucuna varılmıştır. MgO ve $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> destekli katalizörler kararlı ve yüksek aktivite göstermiştir.                                                                                |
| Huo ve diğ., 2017 [3]     | SBA-16 ve SBA-16-N destekli nikel katalizörleri                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Emdirme yöntemi  | Sabit yataklı sürekli akışlı reaktör<br>CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> = 1<br>500-800°C | Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda SBA-16-N destekli nikel katalizörünün, SBA-16 destekli katalizörden daha yüksek aktivite ve seçiciliğe sahip olduğu görülmüştür. Azot gruplarının destek bazikliğini arttırdığı belirtilmiştir.                                                                                 |
| Rosdin ve diğ., 2021 [28] | Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> ve Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO                                                                                                                                                                                               | Emdirme yöntemi  | Sabit yataklı reaktör<br>CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> = (1/1)                         | Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO katalizörü, en yüksek CO <sub>2</sub> ve CH <sub>4</sub> dönüşümü sergilemiştir. Katalizörlerin performans sırası: Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> < Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO şeklinde temsil edilmiştir. |
| Yadav ve diğ., 2021 [29]  | 40LaNi <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> CeO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> ,<br>40LaNi <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.20</sub> Ce <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub> /MgO-SiO <sub>2</sub><br>40LaNi <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.20</sub> Ce <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> katalizörleri | Sol-jel yöntemi  | Kuvars reaktör<br>CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = (1/1/2)              | Az miktarda zirkonya ile seryum ilavesi katalizör kararlılığını arttırmış ve belirli bir oranda alümina (ağırlıkça %6) veya magnezya (ağırlıkça %8) ilavesiyle kararlılık daha da artmıştır.                                                                                                                           |

## 2.2. Bakır ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda meydana gelen yan reaksiyonlardan metanın parçalanması ve Boudouard reaksiyonları sonucunda elementel karbonun oluşması nedeniyle bu reaksiyonda kullanılacak katalizörde kok birikimine direnç büyük önem taşımaktadır. Geçiş metallerinden biri olan bakır, karbona karşı dirençli katalizör geliştirme çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Katalizör yapısına az miktarda bakır ilavesinin, karbon oluşumu minimize ettiği, aktivite ve seçiciliği arttırdığı literatürde yer almaktadır. Bu başlık altında bakır metalinin yer aldığı literatür çalışmalarına yer verilmiştir.

Homsı ve diğerleri (2014), farklı bakır içeriğindeki Cu/Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub> katalizörleriyle metanın buharla reformlanma reaksiyonunu incelemişlerdir. Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub> destek malzemesini hidrotalsit yoluyla hazırlanmışlardır. Kütlece %5, %15 ve %25 bakır içeren Cu/Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub> katalizörleri emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler ile XRD ve TPR gibi karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. En reaktif katalizörün 650°C’de %96 metan dönüşümü ile 5Cu/Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub> olduğu belirlenmiştir. Ayrıca hidrojen ve karbon monoksit seçicilikleri açısından da 5Cu/Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub> katalizörünün daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Bakır miktarının artmasıyla katalitik aktivite azalmıştır. Bunun nedeni ise, XRD ve TPR analizlerinde görülen daha az reaktif olan CuO türlerinin oluşumuna ve topaklaşma oluşumuna bağlanmıştır [30]. Nazari ve diğerleri (2019), farklı nikel oranlarındaki (kütlece %5, %10, %15) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerine eş zamanlı olarak bakır ve çinko ilavesinin metanın buhar reformlanma reaksiyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla “Taguchi” deney tasarımını kullanmışlardır. Katalizörlere karakterizasyon çalışması olarak XRD, BET, SEM ve TGA işlemleri uygulanmıştır. Taguchi tasarımına göre Cu içeriğindeki artışın, katalizör kararlılığını ve CO seçiciliğini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Artan Zn içeriğinin, CH<sub>4</sub> dönüşümünü, H<sub>2</sub> verimini ve CO üretimine karşı seçiciliği daha az desteklediği görülmüştür. XRD, BET ve SEM analiz sonuçları, Cu ilavesiyle aktif destek fazının daha iyi dağıldığını göstermiştir. TGA sonuçları, Cu ve Zn ilavesinin katalizör aktivitesindeki kararlılığı sağladığını ve bu kararlılığın sağlanmasında bakırın çinkodan daha etkili bir rol oynadığını görülmüştür. Genel sonuçlar değerlendirildiğinde, kütlece %15 Ni içeren katalizöre eş zamanlı olarak %1 Cu ve %5 Zn yüklendiğinde, katalizör kararlılığının ve aktivitesinin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca 15Ni-1Cu-5Zn katalizöründe kok oluşumu gözlenmemiştir [31]. Touahra ve diğerleri (2019), metanın kuru reformlanma reaksiyonu (DRM) için katalizörlerin karbon direncinin geliştirilmesinin metal-perovskit etkileşimi ile elde edilebileceğini söylemiştir. Perovskite bazlı LaCoO<sub>3</sub> ve LaCu<sub>0.55</sub>Co<sub>0.45</sub>O<sub>3</sub> katalizörleri, sol-jel sitrat yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler ICP-AES, XRD, XPS, BET, SEM-EDX, TEM ve TPR gibi çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. İndirgenen katalizör, 400-700°C reaksiyon sıcaklığı aralığında metanın reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. LaCu<sub>0.55</sub>Co<sub>0.45</sub>O<sub>3</sub> katalizörü, LaCoO<sub>3</sub> katalizörüne kıyasla daha yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Bu sonucun CoO oluşumunu engelleyen indirgeme sırasında daha düşük Co partikül boyutu ve Cu-Co alaşımı oluşumuna bağlı olduğu söylenmiştir [32]. Nataj ve diğerleri (2018), farklı oranlarda nikel (5, 7.5, 10 wt%) ve bakır (0, 1, 2 wt%) içeren Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerini farklı reaksiyon sıcaklıklarında (650, 700, 750°C ) metanın kuru reformlanma reaksiyonunda incelemişlerdir. Katalizörler ticari Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılarak emdirme



yöntemiyle hazırlanmıştır. XRD, TPR, FE-SEM ve TG-DTA gibi karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, bakır ilavesinin katalizör indirgenabilirliğini arttırdığı tespit edilmiştir. Düşük miktarda bakır içeren katalizör daha yüksek aktivite göstermiş ve özellikle reaksiyon sırasında kok birikimine karşı yüksek aktivite, direnç ve kararlılık göstermiştir. Yüksek miktarda bakır aktivitenin düşmesine neden olmuştur. Çalışma sonucunda, kütlece %10 Ni, %0.83 Cu içeren Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün ve 750°C reaksiyon sıcaklığının optimum koşul olduğu belirlenmiştir [1].

Çizelge 2.2’de biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda bakır içeren literatür çalışmalarının özetleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bakır ile gerçekleştirilen çalışmalar

| Çalışma Grubu              | Kullanılan Katalizör                                                                 | Hazırlama Metodu       | Reaksiyon Şartları                                                                             | Sonuçlar                                                                                                                                                                                                                                                             |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Homsı ve diğ., 2014 [30]   | Kütlece %5, %15 ve %25 bakır içeren Cu/Co <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> katalizörleri | Hidrotalsit yöntemi    | Katalitik Reaktör 600–800°C H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> = 3/1                             | 5Cu/Co <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> katalizörü en aktif katalizör seçilmiştir. Bakır miktarının artmasıyla katalitik aktivite de azalış görülmüştür. Bunun nedeni ise daha az reaktif olan CuO türlerinin oluşumuna bağlanmıştır.                                    |
| Nazari ve diğ., 2019 [31]  | Farklı oranlarda Ni-Cu-Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörleri               | Emdirme yöntemi        | Sabit yataklı reaktör 700°C H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> = 4                               | Cu ve Zn ilavesinin katalizör aktivitesindeki kararlılığı sağladığını ve bakırın çinkodan daha etkili bir rol oynadığını göstermiştir. Ayrıca 15Ni-1Cu-5Zn katalizöründe kok oluşumu gözlenmediği ifade edilmiştir.                                                  |
| Touahra ve diğ., 2019 [32] | LaCoO <sub>3</sub><br>LaCu <sub>0.55</sub> Co <sub>0.45</sub> O <sub>3</sub>         | Sol-jel Sitrat yöntemi | Sabit yataklı reaktör 400-700°C CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /Ar = 20/20/60                | LaCu <sub>0.55</sub> Co <sub>0.45</sub> O <sub>3</sub> katalizörü, daha yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Bu sonucun CoO oluşumunu engelleyen indirgeme sırasında daha düşük Co partikül boyutu ve Cu-Co alaşımı oluşumuna bağlı olduğu söylenmiştir.          |
| Nataj ve diğ., 2018 [1]    | Farklı oranlarda Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizörleri                  | Emdirme yöntemi        | Sabit yataklı reaktör 650, 700, 750°C CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 1/1/1 | Sonuçlar, bakır ilavesinin katalizör indirgenebilirliğinin arttığını ortaya koymuştur. Düşük miktarda bakır içeren katalizör daha yüksek aktivite göstermiş ve özellikle reaksiyon sırasında kok birikimine karşı yüksek aktivite, direnç ve stabilite göstermiştir. |

### 2.3. Seryum ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda nikel bazlı katalizörlerde karşılaşılan kok oluşumunu engellemek amacıyla rezervi bol olan seryum, araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Literatürde Ce türlerinin, Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> redoks çiftinin bir etki mekanizması

yoluyla CO<sub>2</sub> adsorpsiyonunu ve katalizör yüzeyinde oluşan kok türlerinin ortadan kaldırılmasını desteklediği ifade edilmiştir. Nikel katalizörlerine eklenen seryumun, nikel parçacıklarının boyutunu düşürdüğü ve daha homojen bir dağılım sağladığı da ifade edilen bir başka unsurdur. Bu başlık altında, metanın kuru reformlanma reaksiyonunda seryumun kok oluşumuna katkısını inceleyen literatür özetlerine yer verilmiştir.

Mesrar ve diğerleri (2018), katalizörlerini ağırlıkça % 2,5-20 arasında değişen nikel oranlarını kullanarak perlit üzerine ıslak emdirme yöntemi ile sentezlemiştir. Katalizörlerin katalitik performansları, 500°C'den 800°C'ye yükselen reaksiyon sıcaklıklarında incelenmiştir. En aktif tek metalli katalizör, ağırlıkça %15 nikel içeren Ni/Perlit olmuştur. XRD, BET ve H<sub>2</sub>-TPR analizleri, Ni içeriği, zirkonya ve seryum oksitlerin varlığı gibi etkenlerden fiziko-kimyasal ve indirgeme özelliklerinin etkilendiğini kanıtlamıştır. Zirkonya ve seryum ilavesi ile NiO türlerinin artan indirgenebilirliğine dikkat etmenin önemli olduğu söylenmiştir. Ağırlıkça % 15 Ni/perlit yüzeyinde aktif merkezleri bloke eden büyük miktarda amorf karbon oluşurken, katalizöre Zr ve Ce eklenmesi karbon zehirlenmesine karşı direnci arttırmıştır [20]. Daza ve diğerleri (2009), seryum etkisini incelemek amacıyla ağırlıkça %10 Ni içeren farklı Ce oranlarında (ağırlıkça 0, 3, 5 ve 10%) Ni-Ce katalizörlerini Al ve PVA (polivinilik alkol) ile modifiye edilmiş mineral kil desteğiyle sentezlemişlerdir. Katalizörler 800°C'de kalsine edilmiş ve elementel kimyasal analiz, XRD, TPR-H<sub>2</sub>, TPO ve TEM ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, aktif fazda sinterleşme gözlemlenmediğinden reaksiyon koşulları altında katalizörün kararlılığını koruyabildiği görülmüştür. Ce ilavesinin Ni<sup>0</sup> partikül boyutunda değişiklik yaratmasa da, malzemenin aktivite ve veriminde faydalı bir etkiye sahip olduğu belirtilmiş. Katalizörde Ce miktarı arttıkça katalitik dönüşüm ve seçicilikte artış görülmüştür. Katalizör yüzeyinde oluşan karbon nanotüpleri Ce varlığında azalmıştır, özellikle %3 Ce içeren katalizörde minimum kok oluşumu görülmüştür [33].

Kaydouh ve diğerleri (2015), ağırlıkça %5 Ni ve ağırlıkça %6 Ce içeren SBA-15 katalizörlerini kullanarak emdirme sırasının metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki etkisini araştırmışlardır. Her iki metalde de gözenekler içinde dağılımı destekleyen iki solventli emdirme yöntemi kullanılmıştır. Metal ilavesi ve kalsinasyondan sonra malzemelerin XRD, N<sub>2</sub> sorpsiyon, SEM ve TEM ile karakterizasyonlarında, gözenekli kanalların içinde NiO ve CeO<sub>2</sub> dağılımının iyi korunduğu görülmüştür. En aktif katalizör, önce seryum, ardından nikel emdirilerek hazırlanan Ni-Ce/SBA-15 olmuştur. Ni-Ce/SBA-

15 katalizörünün en aktif olmasının sebebi, daha küçük partikül boyutu ve daha yüksek indirgenebilirliğe bağlanmıştır. Tam tersi şekilde önce nikel ardından seryum emdirildiğinde, katalizör gözeneklerinin tıklandığı, daha büyük NiO partiküllerinin oluştuğu ve bunun sonucunda aktivitenin düştüğü belirtilmiştir [34].

Gao ve diğerleri (2020), çalışmalarında Ni-Ce/ZSM-5 katalizörü geliştirmeyi ve en iyi performansı elde etmek için optimum reaksiyon koşullarını bulmayı amaçlamışlardır. Çalışmalarının ilk aşamasında en iyi aktiviteyi ve kararlılığı gösteren nikel miktarını belirleyip, belirledikleri nikel oranını kullanarak Ni-Ce katalizörünü sentezlemeyi hedeflemişlerdir. Bu hedef doğrultusunda farklı nikel oranlarında (ağırlıkça 1 %, 5 %, 10 %, 20 %) Ni/ZSM-5 ve farklı seryum oranlarında (ağırlıkça 1%, 2 %, 3 %, 5 %) Ni-Ce/ZSM-5 katalizörlerini emdirme yöntemiyle sentezlemişlerdir. 20Ni-02Ce/ZSM-5 (%20 Ni, %2 Ce içeren) katalizörü, yüksek katalitik performans ve kararlılık sergilemiştir. 40 saat boyunca %95 CH<sub>4</sub> ve %85 CO<sub>2</sub> dönüşümü ile yüksek aktivitesini korumuş ve katalizörde belirgin bir deaktivasyon gözlenmemiştir. XRD analizinde, karbona karşı direnci artırmak için indirgenebilirliğin iyileştirilmesine fayda sağlayan NiO'nun varlığı görülmüştür. TGA analizinde, %5'ten daha az ağırlık gözlenmiş, bu da kararlılığı ve karbona karşı direnci doğrulamıştır. TPR analizine dayanarak, Ce ilavesinin aktif-destek etkileşimi üzerinde etkisi olduğu, aktif metallerin daha fazla dağılmasını sağladığı ve aynı zamanda kararlılığı arttırdığı ifade edilmiştir [22].

Çizelge 2.3'de biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda Ce içeren katalizörlerin kullanıldığı literatür özetleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Seryum ile gerçekleştirilen çalışmalar

| Çalışma Grubu             | Kullanılan Katalizör                                          | Hazırlama Metodu | Reaksiyon Şartları                                                                                                | Sonuçlar                                                                                                                                                                                                                                           |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Mesrar ve diğ., 2018 [20] | Farklı oranlarda Ni/perlite<br>Zr-Ni/perlite<br>Ce-Ni/perlite | Emdirme yöntemi  | Sabit yataklı reaktör<br>700°C<br>hacimce % 15 CH <sub>4</sub><br>+ hacimce % 15 CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> | Zirkonya ve ceria ilavesi ile NiO türlerinin artan indirgenebilirliğine dikkat çekilmiştir. Ağırlıkça % 15 Ni/perlit üzerinde büyük miktarda amorf karbon oluşurken, zirkonya ve ceria eklenmesi, karbon zehirlenmesine karşı direnci artırmıştır. |

Çizelge 2.3. (devam) Seryum ile gerçekleştirilen çalışmalar

| Çalışma Grubu              | Kullanılan Katalizör                                                    | Hazırlama Metodu                | Reaksiyon Şartları                                      | Sonuçlar                                                                                                                                                                                                         |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Daza ve diğ., 2009 [33]    | Al ve PVA ile modifiye edilmiş mineral kil destekli Ni-Ce katalizörleri | Birlikte emdirmeye yöntemi      | Kuvars reaktör 500-800°C                                | Ce ilavesi katalizörün aktivitesini ve kararlılığını arttırmıştır. Katalizör yüzeyinde oluşan karbon nanotüplerinde azalma olmuştur. Özellikle %3 Ce içeren Ni-Ce katalizöründe minimum kok oluşumu görülmüştür. |
| Kaydouh ve diğ., 2015 [34] | %5 Ni ve ağırlıkça %6 Ce içeren Ni-Ce/SBA-15                            | İki solventli emdirmeye yöntemi | Sabit yataklı akış reaktörü $CH_4/CO_2 = 1/1$ 500-650°C | Daha küçük partikül boyutu ve daha yüksek indirgenbilirliği nedeniyle, önce seryum, ardından nikel emdirilerek hazırlanan Ni-Ce/SBA-15 en aktif katalizör olmuştur.                                              |
| Gao ve diğ., 2020 [22]     | Farklı oranlarda Ni/ZSM-5 Ni-Ce/ZSM-5 katalizörleri                     | Emdirmeye yöntemi               | Sabit yataklı kuvars reaktörü 650, 700, 750, 800°C      | Ce ilavesinin aktif-destek etkileşimi üzerinde etkisi olduğu, aktif metallerin daha fazla dağılmasını sağladığı ve aynı zamanda kararlılığı arttırdığı ifade edilmiştir.                                         |

#### 2.4. H<sub>2</sub>S Varlığında Gerçekleştirilen Çalışmalar

Literatürde biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu ile ilgili birçok çalışma yer almaktadır. Yapılan çalışmaların büyük bir bölümü, kok birikiminin önlenmesine yöneliktir. Biyogazın içeriğinde bulunan ve düşük ppm seviyelerinde bile katalizörün deaktive olmasına neden olan hidrojen sülfür varlığında gerçekleştirilen sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu başlık altında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda H<sub>2</sub>S varlığının incelendiği çalışmalara yer verilmiştir.

Hidrojen sülfür varlığında metanın kuru reformlanma reaksiyonunda, seryum içeren katalizörlerin kükürt direncini arttırdığı literatürde yer almaktadır. Seryumun kükürt direncine etkisinin incelendiği çalışma özetleri şu şekildedir: Chein ve diğerleri (2021), hidrojen sülfür varlığında (100 ppm) metanın kuru reformlanma reaksiyonunu, 700-900°C sıcaklık aralığında Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünü kullanarak incelemişlerdir. Sonuçların karşılaştırılabilir olması amacıyla hidrojen sülfürsüz ortamda da DRM reaksiyonu yürütülmüştür. Katalitik aktivite sonuçları incelendiğinde, kükürt zehirlenmesinin zamana ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Artan reaksiyon sıcaklığıyla katalizör yüzeyine tutunan H<sub>2</sub>S miktarı azalmıştır. Ayrıca kükürttten zehirlenen katalizörler için çeşitli rejenerasyon yöntemleri test edilmiştir. Düşük sıcaklıkta zehirlenen katalizörlerin rejenere olamayacağı belirtilirken, yüksek sıcaklıkta oksidasyon prosesi ile katalizörlerin

rejenere edilebileceği belirtilmiştir [35]. Taira ve diğerleri (2020), çalışmalarında saf  $\text{CeO}_2$ 'nin, hidrojen sülfür varlığında (2000 ppm) metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki yüksek aktivitesini ve kararlılığını göstermeyi amaçlamışlardır. Saf  $\text{CeO}_2$ , reaksiyon testlerinden önce tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için katalitik aktivite testleri 2000 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  varlığında 24 saat boyunca  $800^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Ayrıca farklı  $\text{H}_2\text{S}$  konsantrasyonlarında (0, 500, 1000 ve 2000 ppm) katalizörlerden elde edilen metan dönüşümü de incelenmiştir.  $\text{N}_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, XPS, TGA, TPR gibi karakterizasyon işlemleriyle sonuçlar değerlendirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde  $\text{CeO}_2$ 'nin katalitik aktivitesinin, artan  $\text{H}_2\text{S}$  konsantrasyonu ile geliştiği görülmüştür. XRD sonuçları incelendiğinde, 8 saatlik reaksiyon sonrasında bile katalizörde herhangi bir sülfat,  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  ve karbon oluşumu görülmemiştir. TGA sonuçlarında,  $200^\circ\text{C}$  ve  $900^\circ\text{C}$ 'de önemli kütle kayıpları gözlenmiştir. Bu kütle kayıpları, sırasıyla  $\text{SO}_4^{2-}$  türlerinden hidratlı suyun desorpsiyonuna ve  $\text{SO}_4^{2-}$  türlerinin ayrışmasına karşılık geldiği ifade edilmiştir. Çalışma sonucunda  $\text{SO}_4^{2-}$  türlerinin  $\text{CeO}_2$  yüzeyinde adsorbe edildiğini ancak tek bir sülfat ve  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  tabakası oluşmadığı belirtilmiştir [25].

Chiodo ve diğerleri (2017), biyogazın içeriğinde bulunan kirleticilerin buhar reformlanma koşulları altında (atmosfer basıncı,  $T = 1073 \text{ K}$  ve  $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_4 = 2 \text{ mol} / \text{mol}$ ) çalışan nikel bazlı bir katalizör ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) üzerindeki etkisini incelemiştir. Kirletici madde olarak farklı kimyasal türler ( $\text{H}_2\text{S}$ , hidrokarbon karışımı ve dekametil siklo penta siloksan (D5)) ilave edilen hacimce % 55/45 oranında  $\text{CH}_4$  ve  $\text{CO}_2$ 'den oluşturulan bir biyogaz akımı kullanılmıştır. İlk olarak, zehirlenmenin Ni katalizör üzerindeki etkisi ayrı ayrı değerlendirilmiş ve her bir kirletici madde için sınır konsantrasyonları ( $\text{H}_2\text{S}$ , hidrokarbonlar ve D5 için sırasıyla 0,4 ppm, 200 ppm ve 0,5 ppm), nikelin kararlı performans göstermesini sağlamak için ortaya çıkarılmıştır. Daha sonra, biyogazda iki kombine zehirlenmenin varlığında ( $\text{H}_2\text{S} + \text{Hidrokarbonlar}$  ve  $\text{Hidrokarbonlar} + \text{D5}$ ) katalizörün davranışları araştırılmıştır. Her iki zehirlenme karışımının olduğu durumda katalitik bölgelerdeki kirletici maddelerin adsorpsiyonu ya da birikmesinden kaynaklı kimyasal zehirlenmenin olabileceği ifade edilmiştir. Nikel katalizör yüzeyinde kok birikiminin artmasının sebebi bu ifadeye bağlamıştır. İncelenen deneysel koşullar altında, biyogaz akışına  $\text{H}_2\text{S} > 0,4 \text{ ppm}$  eklenmesi durumunda nikel katalizörün aktivitesinin önemli ölçüde azaldığı belirtilmiştir. Ayrıca biyogazın reformlanma reaksiyonunu araştırırken kükürt zehirlenmesinin ihmal edilmesinin, katalitik açıdan doğru bir varsayım olmadığı söylenmiştir [6].

Jablonski ve diğerkleri (2015), ticari katalizör olan Ni/YSZ ve Ni/K<sub>2</sub>O-CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> üzerinde kükürt zehirlenmesinin sistematik bir karşılaştırmasını yapmıştır. Her iki katalizör üzerindeki kükürtten kaynaklanan deaktivasyon, 1, 3 ve 5 ppm konsantrasyonlarında H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> ve COS açısından incelemiştir. Ni/YSZ katalizörü sıfıra yakın bir aktiviteyle hızla deaktive olmuştur. Ni/YSZ katalizörünün tamamen deaktive olması, yüzeyin kükürt ile doymuş olduğunu göstermiştir. Ni/K<sub>2</sub>O-CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> katalizörü ilk 20 dakikada hızlı bir şekilde deaktive olmuş, ancak daha sonra sıfır olmayan bir sabit durum aktivitesine ulaşmıştır. İncelenen kükürt türlerinin, katalizör aktivitesinin kaybolmasında gösterdikleri etki sırası COS > SO<sub>2</sub> ≥ H<sub>2</sub>S şeklinde belirlenmiştir. Bu sonuçlar eser miktarda COS ve SO<sub>2</sub>'nin bile Ni/YSZ reformlanma aktivitesini önemli ölçüde bozabileceğini göstermiştir. 650°C, 750°C ve 800°C reaksiyon sıcaklıkları değerlendirilmiştir, ancak sıcaklığın her iki katalizör için de deaktivasyona etkisinin güçlü bir şekilde olmadığı görülmüştür. Bu çalışmanın genel sonucuna bakıldığında, Ni/YSZ katalizörünün aktivitesinin, ticari bir reformlanma katalizöründen daha fazla kükürt deaktivasyonuna duyarlı olduğu söylenmiştir. Literatürde elektrokimyasal reaksiyonların kükürde karşı daha toleranslı olduğu kanıtlanmış olsa da, bu çalışma Ni/YSZ katalizörünün çok düşük kükürt konsantrasyonlarında kolayca zehirlendiğini göstermiştir [36].

Chattanathan ve diğerkleri (2014), biyogazın reformlanma reaksiyonu ile hidrojen üretiminde sıcaklığın ve hidrojen sülfür konsantrasyonunun metan ve karbondioksit dönüşümüne etkisini Aspen simülasyonunda ticari Reformax® 250 katalizörünü kullanarak incelemişlerdir. Çalışma üç farklı reaksiyon sıcaklığında (650°C, 750°C ve 850°C) ve üç farklı hidrojen sülfür konsantrasyonunda (0,5, 1,0 ve 1,5 mol%) yürütülmüştür. Termodinamik analiz yapıldığında, düşük reaksiyon sıcaklığında (650°C) çıkıştaki hidrojen ve karbonmonoksit konsantrasyonlarının eşit olmadığı görülürken, yüksek sıcaklıklarda (750°C ve 850°C) neredeyse eşit konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda katalitik aktivite testleri 750°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bir başka önemli sonuç ise, molce % 0,5 H<sub>2</sub>S konsantrasyonunda bile metan dönüşümünün % 67'den % 19'a düştüğü görülmüştür. Reaksiyonda hidrojen sülfür varlığının katalizörün karakterizasyon çalışmalarında görülen koklaşmanın önüne geçtiği tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda biyogazın reformlanma reaksiyonunda hidrojen sülfür varlığının göz ardı edilmesinin yanlış bir varsayım olduğu vurgulamıştır [37].

Chen ve diğerkleri (2017), biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda kükürt zehirlenmesini ve katalizörün rejenerasyon performansını incelemeyi amaçlamıştır. Çalışmada biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu  $\text{Ni/SiO}_2$  katalizörü kullanılarak yürütölmüş olup  $\text{H}_2\text{S}$  konsantrasyonu (50, 100 ppm) ve reaksiyon sıcaklığı (700, 750, 800°C) gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca besleme akımındaki  $\text{H}_2\text{S}$ 'i kesme, sıcaklık programlı kalsinasyon ve oksijen aktivasyonu şeklinde üç farklı rejenerasyon tekniğı de test edilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen XRD, XPS ve TGA analizleri sonucunda, katalizör yapısında  $\text{Ni}_7\text{S}_6$  oluşumu ve kok birikimi görölmüştür. Yapıda  $\text{Ni}_7\text{S}_6$  bulunması, kok birikiminin yanısıra kükürt zehirlenmesinin de katalizörün deaktivesine neden olduğunu açıkça göstermiştir.  $\text{H}_2\text{S}$  konsantrasyonu arttırıldığında deaktivasyon hızının arttığı da belirlenmiştir. Deaktive olan katalizörler için uygulanan rejenerasyon tekniklerinden besleme akımından  $\text{H}_2\text{S}$  kesme ve sıcaklık programlı kalsinasyon işlemleriyle bir geri kazanım elde edilmezken, oksijen aktivasyonu ile katalizörün yeniden kazanılabileceğı tespit edilmiştir [38].

Blanchard ve diğerkleri (2016),  $\text{H}_2\text{S}$  varlığında metanın kuru reformlanma reaksiyonunu  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$  (itriyumla stabilize edilmiş zirkonya) katalizörünü kullanarak incelemişlerdir. Katalitik aktivite testleri, farklı reaksiyon sıcaklıklarında (780–850°C) ve farklı  $\text{H}_2\text{S}$  konsantrasyonlarında (1,28–237 mL/L (ppmv)) gerçekleştirilmiştir. Farklı koşullarda gerçekleştirilen aktivite testlerinde 1-50 saatte katalizörler sıfıra yakın aktivite göstermiştir. Ancak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve düşük  $\text{H}_2\text{S}$  konsantrasyonunda (1,55 mL/L) yürütölen metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizör daha uzun süre aktivite göstermiştir. Deaktive olan katalizörler için rejenerasyon yöntemlerinden  $\text{H}_2\text{S}$  akımını kesme ve yeniden kalsinasyon işlemlerine başvurulmuştur. Sonuçlar karşılaştırıldığında,  $\text{H}_2\text{S}$  akımını kesme ile katalizörün kısmen yenilenebildiğı ancak taze katalizöre oranla daha hızlı deaktivasyon gerçekleştiğı belirtilirken, yeniden kalsinasyon işlemi ile 900°C'de kalsine edilen katalizörün ilk özelliklerini geri kazandığı ve taze katalizör ile benzer deaktivasyon eğrisi verdiğı belirtilmiştir. Katalizör yapısında YSZ etkisi incelendiğinde, başlangıç ve bitiş dönüşümlerinin eşit olduğı ancak zaman içindeki deaktivasyon profilinde bir iyileşme olduğı görölmüştür [39].

Theofanidis ve diğerkleri (2020),  $\text{H}_2\text{S}$  varlığında (7 ppm) yürütölen metanın kuru reformlanma reaksiyonunda  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  destekli nikel bazlı katalizöre Rh ilavesinin kükürt kirliliğine etkisini incelemiştir. Çalışma kapsamında, kütlece %8 Ni içeren ve kütlece farklı

oranlarda Rh içeren (0; 0,2; 0,4 ve 0,8 %) Ni-Rh katalizörleri ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler, ICP-AES, XRD, N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon, H<sub>2</sub>-TPR ve CO<sub>2</sub>-TPO analizlerine tabi tutulmuştur. Kütlece % 0,4 ve %0,8 Rh içeren katalizörler, %0,2 Rh içeren katalizörden daha yüksek aktivite göstermiştir. Ancak artan Rh miktarının, katalizör maliyetini de arttırdığı belirtilmiştir. Katalitik aktivite testlerinde besleme akımına H<sub>2</sub>S eklendiğinde, tüm katalizörlerin aktivitelerinin %90'ını kaybetmesi, kükürdün reformlanma performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Deaktive olan katalizörler, H<sub>2</sub>S bulunmayan ortamda katalitik aktivite testine tabi tutularak rejenere edilebilirlikleri araştırılmıştır. 1 saatlik rejenerasyon işleminden sonra, 0,8-Rh başlangıç aktivitesinin %35'ini geri kazanırken, 0,4-Rh ve 0,2-Rh sırasıyla %32 ve %21'ini geri kazanmıştır. Bu sonuçlar, Ni:Rh molar oranının rejenerasyonda önemli bir role sahip olduğunu göstermiştir [40].

Akansu ve diğerleri (2022), biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda alümina destekli nikel katalizörüne mangan ilavesinin etkisini incelemiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu için XRD, N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon, XPS, DRIFTS, TGA/DTA ve SEM/EDX teknikleri kullanılmıştır. Katalitik aktivite testleri, 750°C reaksiyon sıcaklığında H<sub>2</sub>S bulunan (2 ppm ve 50 ppm) ve H<sub>2</sub>S bulunmayan ortamda yürütülmüştür. H<sub>2</sub>S bulunmayan ortamda yürütülen aktivite testlerinde tek metalli Ni ve iki metalli Ni-Mn katalizörleri kararlı aktivite göstermiştir. Mangan ilavesi ile metan dönüşümü azalırken, ters su gazı reaksiyonunun gerçekleşmesi nedeniyle karbondioksit dönüşümü artmıştır. Mangan ilavesinin kükürt varlığında etkisini incelemek için H<sub>2</sub>S varlığında yürütülen aktivite testlerinde, tek metalli 8Ni@SGA ve iki metalli 8Ni-8Mn@SGA katalizörleri ile benzer metan dönüşümü elde edilmiştir. Besleme akımında bulunan H<sub>2</sub>S etkisini incelemek amacıyla, farklı besleme karışımlarında (H<sub>2</sub>S + He, H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> + He, ve H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + He) reaksiyon testleri gerçekleştirilmiş ve online FTIR spektrometresi ile reaktörden çıkan ürünlerin analizi yapılmıştır. Sentezlenen katalizörler ile yürütülen online FTIR testlerinde, COS, SO<sub>2</sub> ve elementel S oluşumu görülmüştür. XPS analizinde belirlenen sülfat türleri nedeniyle, mangan ilavesi nikel katalizörünün kükürt direncini geliştirememiştir [41].

Çizelge 2.4'de biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda H<sub>2</sub>S varlığının incelendiği çalışmaların literatür özetleri verilmiştir.



Çizelge 2.4. H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen çalışmalar

| Çalışma Grubu                   | Kullanılan Katalizör                                                           | Hazırlama Metodu | Reaksiyon Şartları                                                                | Sonuçlar                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Chein ve diğ., 2021 [35]        | Kütlece %20 Ni-%5CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>              | Emdirme yöntemi  | 700-900°C<br>CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> =1                                  | Artan reaksiyon sıcaklığıyla katalizör yüzeyine tutunan H <sub>2</sub> S miktarı azalmıştır. Yüksek sıcaklıkta oksidasyon prosesi ile katalizörlerin rejenere edilebileceği söylenmiştir.                                                                                                               |
| Taira ve diğ., 2020 [25]        | Saf CeO <sub>2</sub>                                                           | -                | 800°C                                                                             | H <sub>2</sub> S konsantrasyonu arttıkça metan dönüşümü artmıştır. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> türlerinin CeO <sub>2</sub> yüzeyinde adsorbe edildiğini ancak tek bir sülfat ve Ce <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S tabakası oluşmadığını söylenmiştir.                                                  |
| Chiodo ve diğ., 2017 [6]        | Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                              | Ticari katalizör | 800°C, 1 atm<br>CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> = 55/45<br>Sabit yataklı reaktör | 0.4 ppm H <sub>2</sub> S içeren biyogazda, metan dönüşümünün önemli ölçüde azaldığı ve biyogaz reformunu araştırırken zehirlenme varlığını ihmal etmenin, katalitik açıdan doğru bir varsayım olmadığı belirtilmiştir.                                                                                  |
| Jablonski ve diğ., 2015 [36]    | Ni / YSZ<br>Ni / K <sub>2</sub> O-<br>CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>         | Ticari katalizör | 650, 750, 800°C<br>Dolgu yataklı reaktör                                          | Ni/YSZ katalizörünün neredeyse tamamen devre dışı bırakılmasının, yüzeyin kükürt ile doymasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Ni/YSZ katalizörünün aktivitesinin, ticari bir reforme edici katalizörden daha fazla sülfür deaktivasyonuna duyarlı olduğu bulunmuştur.                                  |
| Chattanathan ve diğ., 2014 [37] | Reformax® 250                                                                  | Ticari katalizör | 650, 750, 800°C<br>Sabit yataklı reaktör                                          | Biyogazın reformlanma reaksiyonunda molce % 0.5 H <sub>2</sub> S varlığını bile metan dönüşümünde düşüşe neden olmuştur. Hidrojen sülfür varlığının, kok oluşumunun bile önüne geçecek derecede önemli olduğu sonucuna varılmıştır.                                                                     |
| Chen ve diğ., 2017 [38]         | Kütlece %10 Ni/SiO <sub>2</sub>                                                | Emdirme yöntemi  | 700- 800°C<br>Sabit yataklı reaktör                                               | Kok birikiminin yanı sıra kükürt zehirlenmesinin de katalizörün deaktivesine neden olduğunu açıkça görülmüştür. Oksijen aktivasyonu yönteminin katalizörün rejenere edilmesinde en etkili yol olduğu belirtilmiştir.                                                                                    |
| Blanchard ve diğ., 2016 [39]    | NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>YSZ      | -                | 780–850°C<br>Diferansiyel reaktör                                                 | Düşük reaksiyon sıcaklığında ve yüksek H <sub>2</sub> S konsantrasyonunda katalizör hızla deaktive olmaktadır. 900°C sıcaklığında hava ile yeniden kalsine edilen katalizörler, aktivitelerini geri kazanmıştır.                                                                                        |
| Theofanidis ve diğ., 2020 [40]  | Farklı oranlarda MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> destekli Ni-Rh katalizörleri | Emdirme Yöntemi  | 900°C<br>Kuvars reaktör                                                           | Kükürdün reformlanma performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu görülmüştür. Kütlece % 0,4 ve %0,8 Rh içeren katalizörler, %0,2 Rh içeren katalizörden daha yüksek aktivite göstermiştir. Ni:Rh molar oranına bağlı olarak katalizörlerin rejenerasyon oranının değiştiği tespit edilmiştir. |

Çizelge 2.4. (devam) H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen çalışmalar

| Çalışma Grubu             | Kullanılan Katalizör                                        | Hazırlama Metodu | Reaksiyon Şartları          | Sonuçlar                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Akansu ve diğ., 2022 [41] | Farklı oranlarda alümina destekli Ni ve Ni-Mn katalizörleri | Emdirme Yöntemi  | 800°C Sabit yataklı reaktör | Sentezlenen katalizörler H <sub>2</sub> S bulunmayan ortamda kararlı aktivite gösterirken, H <sub>2</sub> S bulunan ortamda aktivitelerini koruyamamışlardır. Katalizör yüzeyinde oluşan sülfat türleri nedeniyle, mangan ilavesi nikel katalizörünün kükürt direncini geliştirememiştir. |

Tez kapsamında yapılan literatür incelemesinde, biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda yüksek aktivite, kararlılık, maliyet gibi avantajlarından dolayı nikel katalizörlerinin ön plana çıktığı görülmüştür. Ancak katalizörlerin aktivite kaybetmesine neden olan kok oluşumu, nikel katalizörleriyle yürütülen çalışmalarda sıklıkla karşılaşılan bir sorundur. Bu sebeple nikel bazlı katalizörlerde meydana gelen kok oluşumunu önlemek için destek, aktif metal ve yükseltgeyici seçimi önemlidir. Literatürde, metanın kuru reformlanma reaksiyonunda CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> gibi destek malzemelerinin kullanıldığı birçok çalışmaya yer verilmiştir. Destek malzemeleri kıyaslandığında, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekli nikel bazlı katalizörlerin daha yüksek katalitik aktivite sağladığı ve güçlü metal-destek etkileşimine sahip olduğu belirlenmiştir. Literatürde, nikel bazlı katalizörlerin katalitik performansını iyileştirmek için Ni metalinin diğer metallerle (Fe, Co veya Cu gibi) alaşım haline getirilmesinin faydalı olacağı belirtilmiştir [21]. Kolay ulaşılabilir ve maliyetinin düşük olması sebebiyle bakır, birçok araştırmacı tarafından tercih edilmektedir. Yapılan araştırmalarda, nikel katalizörüne az miktarda bakır ilavesinin karbon birikimini azalttığı görülmüştür. Katalizörlerin deaktive olmasına neden olan bir başka etmen ise, biyogazın içeriğinde bulunan ve düşük ppm seviyelerinde bile kükürt zehirlenmesine neden olan hidrojen sülfür gazıdır. Ancak biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda kükürt varlığının incelendiği sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. İncelenen çalışmalarda, seryumun Ce<sup>3+</sup> ve Ce<sup>4+</sup> arasındaki hızlı redoks ve oksit reaksiyonları sayesinde oksijen depolama kapasitesini, oksijen hareketliliğini ve kok oksidasyonunu artırdığı belirtilmiştir. Bu özellikleri sayesinde, katalizör yapısına eklenen seryumun, hem kok oluşumunu azaltmada hem de kükürt zehirlenmesine karşı direnç sağlamada önemli bir rol oynadığı ifade edilmiştir [24]. Tez kapsamında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu için hem kok birikimine hem de kükürt zehirlenmesine karşı dirençli bimetalik katalizörlerin geliştirilmesi

amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, mezogözenekli  $\text{Al}_2\text{O}_3$  destekli Ni-Cu ve Ni-Cu-Ce katalizörleri sentezlenmiş ve katalitik aktivite testlerinin  $\text{H}_2\text{S}$  varlığında yürütülmüştür.



### 3. DENEYSEL METOT

Tez kapsamında yüksek hidrojen seçiciliğine sahip, yüksek aktivite veren, karbon ve H<sub>2</sub>S zehirlenmesine karşı dirençli katalizör geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda sol-jel yöntemiyle hazırlanan alümina destek malzemesi ile tek metalli Ni, iki metalli Ni-Cu, iki metalli Ni-V ve Ce ilave edilmiş Ni-Cu katalizörleri ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Ni-V katalizörü ile yürütülen çalışmalarda kayda değer bir sonuç elde edilemediğinden EK-1 bölümünde kısaca bahsedilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları (X-ışını kırınım desenleri analizi (XRD), N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR-ATR ve DRIFTS), termogravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX)) gerçekleştirilmiştir. Bu başlık altında tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel metot detaylarına yer verilmiştir.

#### 3.1. Alümina Destek Malzemesi ve Katalizörlerin Sentezi

Tez kapsamında gerçekleştirilen alümina sentez malzemesinin sentezlenmesi ve tek metalli Ni, iki metalli Ni-Cu, Ce ilave edilmiş Ni-Cu katalizörlerinin hazırlanmasının detayları üç alt başlık altında verilmiştir.

##### 3.1.1. Alümina destek malzemesinin sentezi

Bu tez kapsamında alümina destek malzemesi sol-jel metoduyla sentezlenmiştir. Kullanılan kimyasal malzemeler ve izlenen sentez basamakları aşağıda verilmiştir.

##### Kullanılan kimyasallar

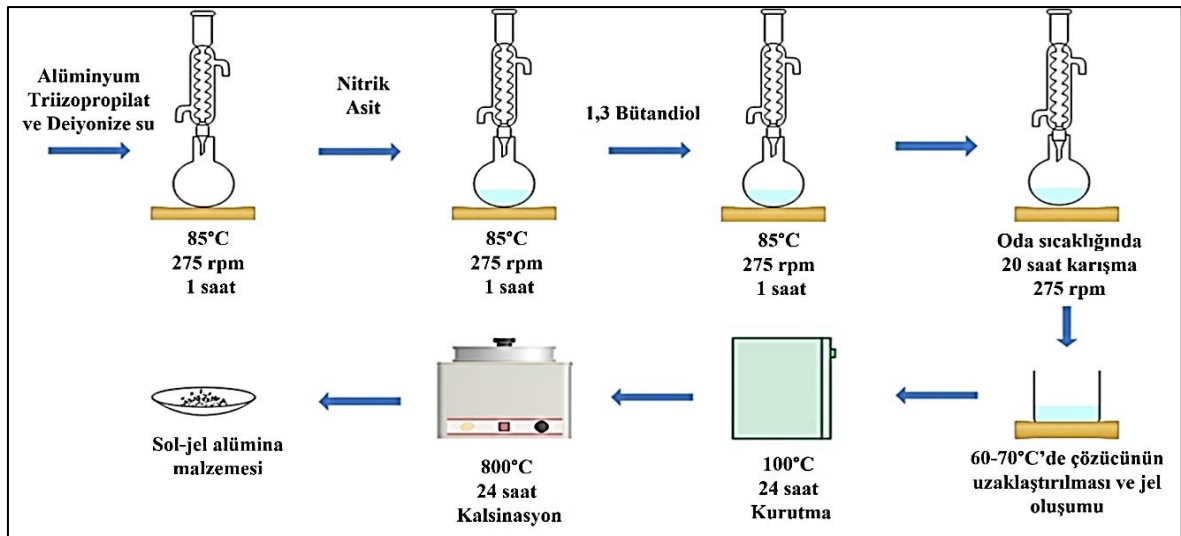
1. Alüminyum triizopropilat (C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>AlO<sub>3</sub>, CAS No: 555-31-7), (≥% 98), Merck
2. 1,3-Bütandiol (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, CAS No: 107-88-0), (% 99.5), Sigma-Aldrich
3. Nitrik Asit (HNO<sub>3</sub>, CAS No: 7697-37-2), (% 65), Merck
4. Deiyonize su

Sol-jel metodu iki temel aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama çözelti hazırlama, ikinci aşama ise jel oluşumudur. Bu aşamalardan sonra kurutma ve kalsinasyon işlemleri gerçekleştirilmektedir.

Sol-jel metoduyla alümina destek malzemesinin hazırlanmasında izlenen sentez basamakları ayrıntılı olarak verilmiştir.

1. Cam balon içine deiyonize su koyulur ve geri soğutucu sistemi kullanılarak 85°C'ye ısıtılır.
2. 85°C'ye ulaşan deiyonize suya alüminyum triizopropilat eklenir ve 275 rpm'de 1 saat karıştırılır.
3. Hidroliz hızını ayarlamak amacıyla çözeltiye nitrik asit ilave edilir ve 85°C'de 1 saat boyunca karışmaya bırakılır.
4. Son olarak çözeltiye 1,3 Bütandiol eklenir ve 275 rpm'de 1 saat boyunca karıştırılır. 1 saat karıştıktan sonra ısıtıcı kapatılır, çözelti 20 saat boyunca oda sıcaklığında karışmaya bırakılır.
5. Jel oluşumu aşamasına geçilir. Bu aşamada, cam balondaki çözelti geniş bir behere alınır ve 60-70°C'de çözücüsü buharlaştırılır.
6. Çözeltide jel görünümü elde edildikten sonra jelleştirme işlemi sonlandırılır. Oluşan jel, 24 saat boyunca etüvde 100°C'de kurutulur.
7. Etüvde kurutulan jel bir krozeyle alınır ve kül fırında 24 saat 800°C'de kalsine edilir.

Yukarıdaki prosedüre göre hazırlanan sol-jel alümina destek malzemesi 'SGA' şeklinde adlandırılmaktadır. Şekil 3.1'de sol-jel metoduyla hazırlanan alümina destek malzemesinin sentez basamakları şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.1. Sol-jel alümina sentezinin şematik gösterimi

### 3.1.2. Emdirme yöntemi ile katalizör sentezi

Tez kapsamında tek metalli Ni, iki metalli Ni-Cu ve Ce ilave edilmiş Ni-Cu katalizörleri ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Aynı yöntemle Ni-V katalizörleri de sentezlenmiştir. Kullanılan kimyasal malzemeler ve sentez basamakları detaylı olarak verilmiştir.

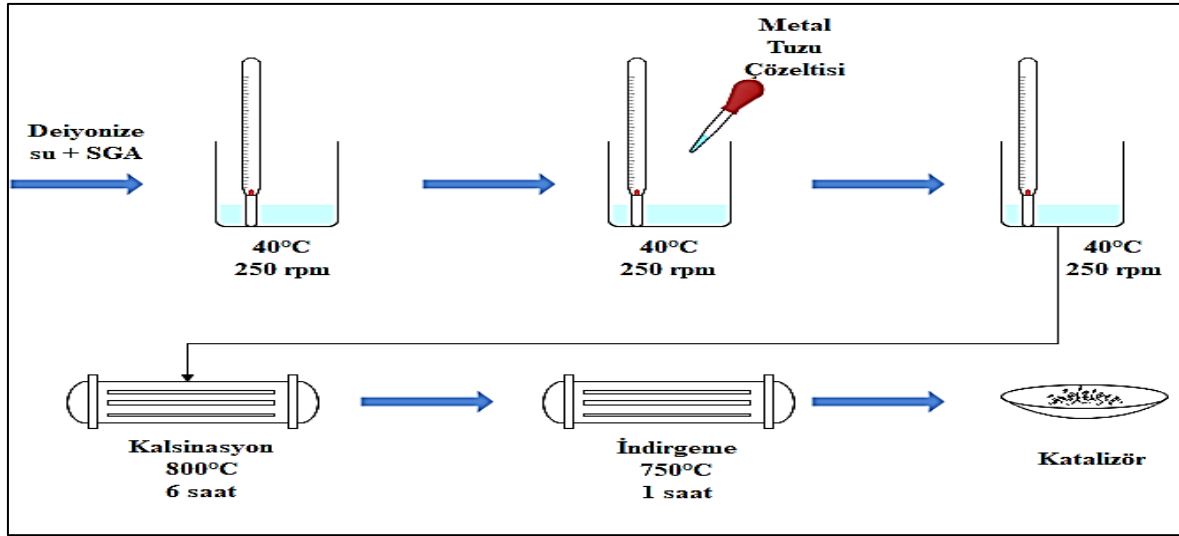
#### Kullanılan kimyasallar

1. Destek malzemesi; Sol-gel alümina (SGA)
2. Nikel kaynağı; Nikel (II) nitrat heksahidrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , CAS No: 13478-00-7), ( $\geq 99\%$ ), Merck
3. Bakır Kaynağı; Bakır (II) nitrat trihidrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , CAS No: 7440-50-8), ( $\geq 99\%$ ), Merck
4. Seryum Kaynağı; Seryum (III) nitrat heksahidrat ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , CAS No: 10294-41-4), ( $\geq 99\%$ ), Sigma-Aldrich
5. Deiyonize su

Ni esaslı katalizörlerin ıslak emdirme metoduyla sentezi aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

1. Alümina destek malzemesi (0,7 g) ve deiyonize su (35 mL) bir behere konulur.  $40^\circ\text{C}$ 'a gelene kadar manyetik karıştırıcıda 250 rpm'de karıştırılır.
2. Katalizör (yalnızca Ni, Ni-Cu ve Ni-Cu-Ce) içerisinde bulunması gereken kütlece yüzdesine göre metal tuzu tartılır ve bir miktar deiyonize su içerisinde çözülür.
3.  $40^\circ\text{C}$ 'da ve 250 rpm'de karışan destek malzemeli çözeltiye, deiyonize su içinde çözülen metal tuzlu çözelti damla damla eklenir. Daha sonra hazırlanan çözelti 24 saat boyunca  $40^\circ\text{C}$ 'de karıştırılarak kurumaya bırakılır.
4. Kurutulan katalizör, öncelikle  $1^\circ\text{C}/\text{dk}$  sıcaklık artışıyla  $800^\circ\text{C}$ 'de 6 saat kuru hava ile kalsine edilir. Kalsine işlemine tabi tutulan katalizör,  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  sıcaklık artışıyla  $750^\circ\text{C}$ 'de 1 saat  $\text{H}_2$  ile indirgenir.

Şekil 3.2'de nikel esaslı katalizörlerin emdirme yöntemiyle sentezi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Nikel esaslı katalizörlerin emdirme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi

### 3.1.3. Tek-kap sol-jel yöntemi ile katalizör sentezi

Tez kapsamında hazırlanan katalizörler arasında en iyi aktiviteyi gösteren Ni-Cu-Ce katalizörü tek-kap sol-jel metodu ile de hazırlanmıştır. Kullanılan kimyasallar ve sentez yöntemi aşağıda özetlenmiştir.

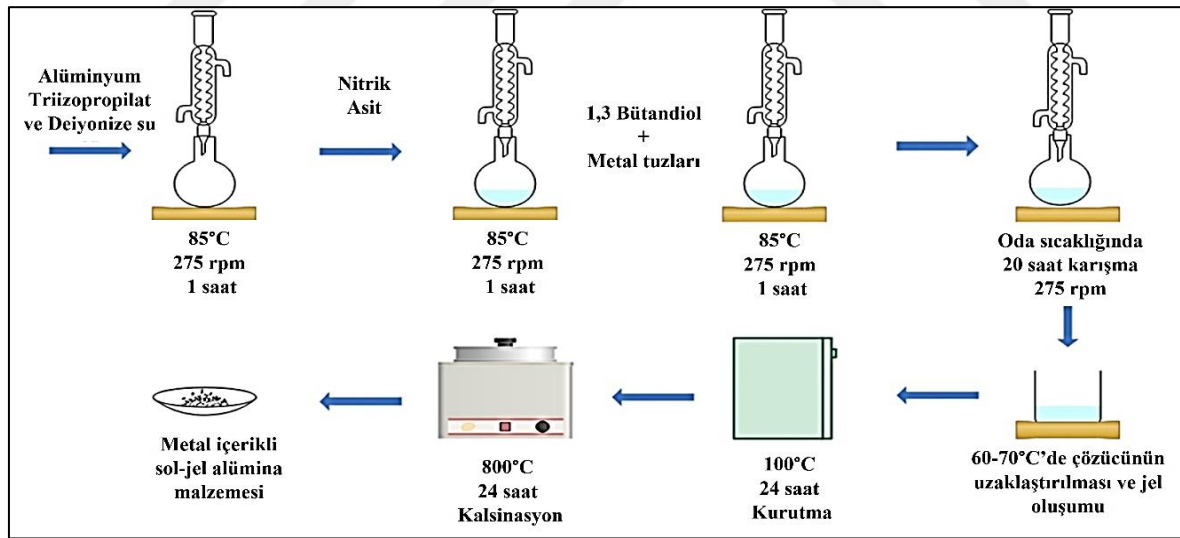
#### Kullanılan kimyasallar

1. Alüminyum triizopropilat ( $C_9H_{21}AlO_3$ , CAS No: 555-31-7), ( $\geq 98$ ), Merck
2. 1,3-Bütandiol ( $C_4H_{10}O_2$ , CAS No: 107-88-0), ( $99,5$ ), Sigma-Aldrich
3. Nitrik Asit ( $HNO_3$ , CAS No: 7697-37-2), ( $65$ ), Merck
4. Nikel kaynağı; Nikel (II) nitrat hekzahidrat ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , CAS No: 13478-00-7), ( $\geq 99$ ), Merck
5. Bakır Kaynağı; Bakır (II) nitrat trihidrat ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , CAS No: 7440-50-8), ( $\geq 99$ ), Merck
6. Seryum Kaynağı; Seryum (III) nitrat hekzahidrat ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , CAS No: 10294-41-4), ( $\geq 99$ ), Sigma-Aldrich
7. Deiyonize su

Tek-kap sol-jel metodu ile hazırlanan Ni-Cu-Ce katalizörünün sentez basamakları aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

1. Cam balon içine deiyonize su konulur ve geri soğutucu sistemi kullanılarak 85°C'ye ısıtılır.
2. 85°C'ye ulaşan deiyonize suya bir miktar alüminyum triizopropilat eklenir ve 275 rpm'de 1 saat karıştırılır.
3. Hidroliz hızını ayarlamak amacıyla çözeltiye nitrik asit ilave edilir ve 85°C'de 1 saat boyunca karışmaya bırakılır.
4. Ni, Cu ve Ce metal kaynakları 1,3-bütandiol içerisinde çözülür ve çözeltiye ilave edilir. Çözelti 1 saat daha 85°C'de karıştırılır. 1 saat sonunda ısıtıcı kapatılır. Çözelti 20 saat boyunca 275 rpm'de oda sıcaklığında karıştırmaya tabi tutulur.
5. Jel oluşumu aşamasına geçilir. Bu aşamada cam balondaki çözelti geniş bir behere alınır ve 60-70°C'de çözücüsü buharlaştırılır.
6. Çözeltide jel görünümü elde edildikten sonra jelleştirme işlemi sonlandırılır.
7. Oluşan jel, 24 saat boyunca etüvde 100°C'de kurutulur.
8. Etüvde kurutulan jel bir kroze alınır ve kül fırında 24 saat 800°C'de kalsine edilir.

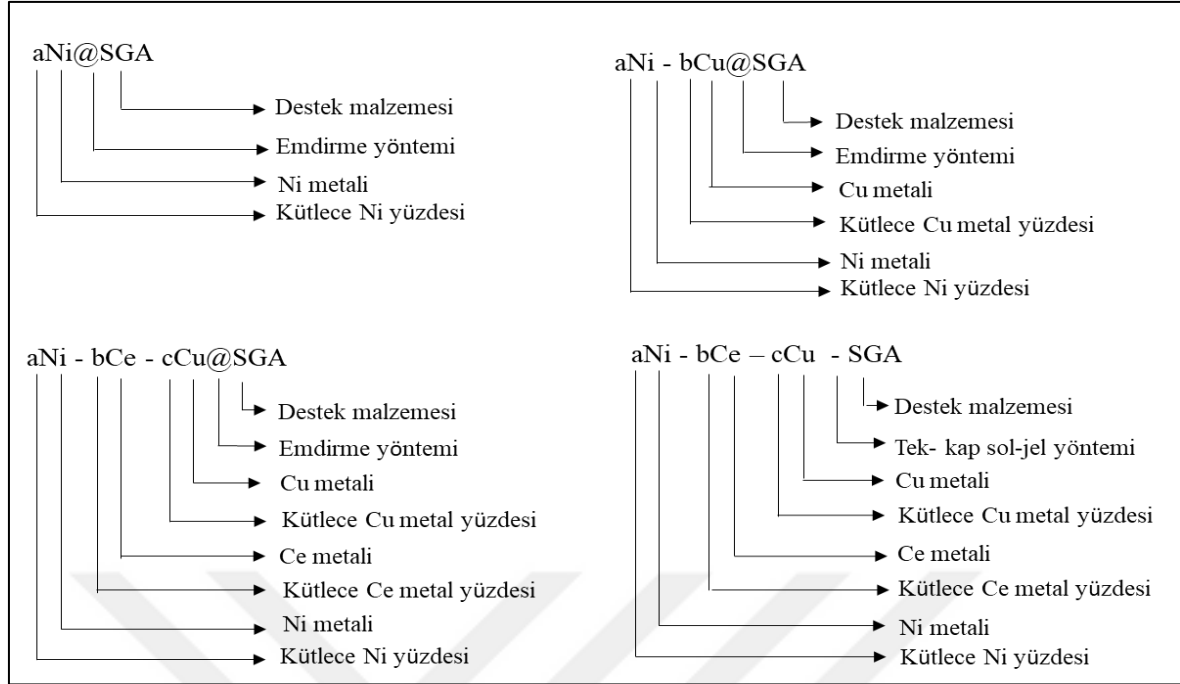
Şekil 3.3'de tek-kap sol-jel metoduyla katalizör sentezi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Tek-kap sol-jel metoduyla katalizör sentezinin şematik gösterimi

Tez kapsamında hazırlanan katalizörlerin adlandırılması aşağıda örnek olarak verilmiştir.





Şekil 3.4. Katalizörlerin adlandırılması

Tez kapsamında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmek üzere hazırlanan katalizörlerin isimleri ve metal içerikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Alümina destekli katalizörler, sentez yöntemleri ve kütlece metal oranları

| Katalizör         | Sentez Yöntemi  | Kütlece Ni, % | Kütlece Cu, % | Kütlece Ce, % |
|-------------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|
| SGA               | Sol-jel alümina | -             | -             | -             |
| 8Ni@SGA           | Emdirme         | 8             | -             | -             |
| 8Ni-3Cu@SGA       | Emdirme         | 8             | 3             | -             |
| 8Ni-8Cu@SGA       | Emdirme         | 8             | 8             | -             |
| 8Ni-3Cu-8Ce@SGA   | Emdirme         | 8             | 8             | 3             |
| 8Ni-3Cu-8Ce - SGA | Tek-kap         | 8             | 8             | 3             |

### 3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Tez kapsamında sol-jel alümina destek malzemesiyle sentezlenen tek ve iki metalli katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla X-ışını

difraktometresi (XRD), N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon, termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA-DTA), taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX), X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (ATR-IR ve DRIFTS) analizleri gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.1. X-ışını difraktometresi (XRD) analizi

X-ışını kırınım desenleri, malzemelerin kristal yapısı ve kristal boyutunun belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu metotta, X ışınlarının maddenin kristal örgülerindeki kırınımından yararlanılır. Gelen X ışınları örgü düzlemi ile  $\theta$  açısı yapar ve yine aynı açıyı yaparak yansır. Yansıma açısı ile maddenin örgü düzlemleri arasındaki uzaklık (d) Bragg Yasası (Eş. 3.1) ile ifade edilir.

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

Burada;

n: Düzlem numarası (XRD desenleri yorumlanırken n= 1,0 olarak alınmıştır.)

$\lambda$  : Dalga boyu

d: Kristalin kafes aralığı

$\theta$ : Kırınım açısı (Gelen ışının düzlemin normali arasındaki açı)

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

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

Burada;

L: Kristal boyutu (nm)

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

$\lambda$ : Dalga boyu (0,15406 nm, Cu K $\alpha$ )

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

$\theta$ : Kırınım açısı

Tez kapsamında hazırlanan katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası XRD analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'ndaki Rigaku marka D/MAX 2200 cihazı ile yapılmıştır. Analizlerde 2°/dakika tarama hızında 10-90° tarama aralığında XRD analizi gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.2. N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

Toz ve gözenekli malzemelerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımlarını belirlemek için en çok kullanılan yöntemlerden biri azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizidir. Gözenekli malzemelerin izoterm tipinin belirlenmesinde oldukça önemli bir rol oynar. Tez kapsamında bütün azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan QuantoChrome-Autosorb-1C cihazıyla yürütülmüştür. Analizin ilk adımında gaz uzaklaştırma işlemi yapılır. Gaz uzaklaştırma işleminin ardından adsorpsiyonun gerçekleştirileceği devarlar sıvı azot (77 K) ile doldurulur. Bilgisayara gerekli bilgiler girilir ve analiz başlatılır.

### 3.2.3. Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA-DTA)

TGA-DTA analizinde malzemenin ağırlığında değişim kontrollü bir sıcaklık programı kullanılarak ölçülmektedir. Malzemenin sıcaklık artışıyla yapısındaki termal ve gravimetrik değişimleri belirleme amacıyla kullanılır. Malzemenin yapısındaki ağırlık değişimleri termogravimetri (TG), reaksiyon kaynaklı sıcaklık değişimleri diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı ile belirlenir.

Sentezlenen katalizörlerin TGA/DTA analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Setaram Labsys Termogravimetri Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi ve Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz cihazı kullanılarak 10°C/dakika ısıtma hızı ve hava ortamında 25-900°C sıcaklık aralığında yapılmıştır.

### **3.2.4. Taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX)**

SEM analizi numunelerin morfolojik özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu teknikte yüksek voltajda hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklanır ve bu elektron demeti ile yüzey taratılır. Elektron demetinin numune ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar ve karakteristik x-ışınları sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra sinyale sonra da görüntüye dönüştürülür. Eğer numunenin iletkenliğinden kaynaklı olarak yeterli görüntü alınamıyor ise numune, altın ya da altın-palladyum karışımı ile kaplanarak iletken hale getirilir. SEM cihazlarına entegre edilen enerji dağılımlı X-ışınları spektrometresi (EDX) ile bir numunenin kimyasal karakterizasyonu ve elementel analizi gerçekleştirilmektedir. EDX analizi sonucu elde edilen spektrumlardaki piklerin altındaki alanlar, örnek içindeki elementlerin kütlece yüzdeleri ile orantılıdır. Tez kapsamında hazırlanan katalizörlerin SEM-EDX analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan QUANTA 400F Field Emission SEM yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu cihazı ile metal kaplaması yapılarak yürütülmüştür.

### **3.2.5. X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS)**

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi katı materyallerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir. Metot, katı örnekleri uyaran bir X-ışın demeti kullanarak fotoelektronların saçılmasını sağlar. XPS analizleri Atatürk Üniversitesi (Erzurum) Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki Specs-Flex XPS cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (ATR-IR ve DRIFTS) analizleri**

Zayıflatılmış toplam yansıtma (ATR) ekipmanı ile katı, sıvı ve çözelti formundaki organik bileşiklerin yapısında fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik veya alifatik olup olmadığı belirlenebilir. DRIFTS analizi ile destek malzemesi ve katalizörlerin asit siteleri/kuvvetleri belirlenebilmektedir. FTIR analizleri, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ndeki JASCO marka FT/IR-4700 model cihaz ile yapılmıştır.

Tez kapsamında sentezlenen katalizörlerin H<sub>2</sub>S varlığında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu öncesi ve sonrası yürütülen karakterizasyon çalışmaları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

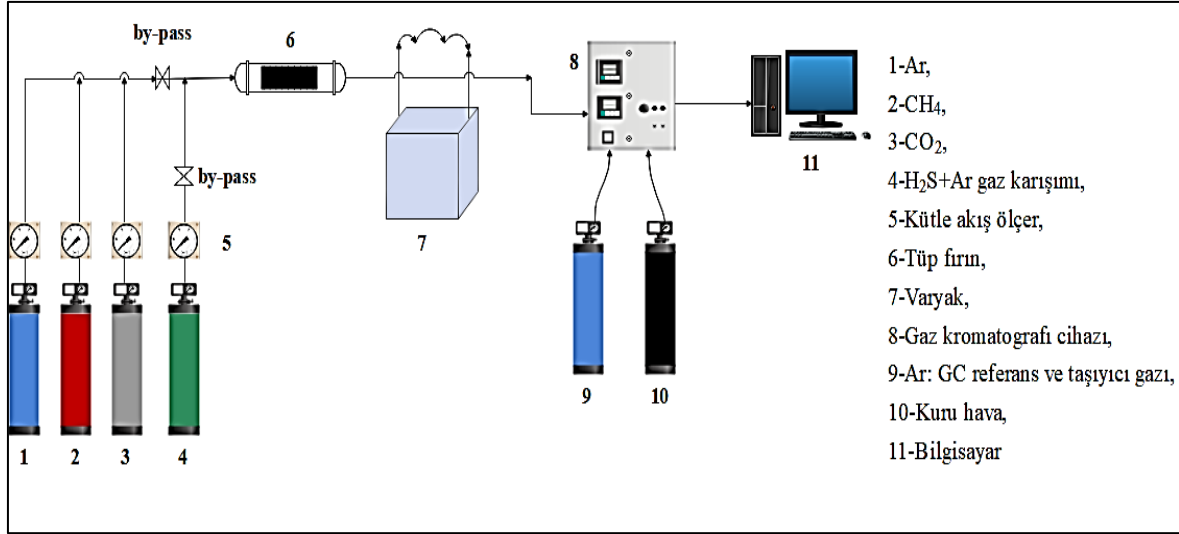
Çizelge 3.2. Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları

| Katalizör            | Reaksiyon Öncesi |             |                            |                            |             |             | Reaksiyon Sonrası |             |             |             |
|----------------------|------------------|-------------|----------------------------|----------------------------|-------------|-------------|-------------------|-------------|-------------|-------------|
|                      | X<br>R<br>D      | B<br>E<br>T | A<br>T<br>R<br>-<br>I<br>R | D<br>R<br>I<br>F<br>T<br>S | S<br>E<br>M | E<br>D<br>X | X<br>R<br>D       | T<br>G<br>A | S<br>E<br>M | X<br>P<br>S |
| 8Ni@SGA              | √                | √           | √                          | √                          | √           | √           | √                 | √           |             | √           |
| 8Ni-3Cu@SGA          | √                | √           | √                          | √                          | √           | √           | √                 | √           | √           | √           |
| 8Ni-8Cu@SGA*         | √                | √           | √                          |                            | √           | √           | √                 | √           |             |             |
| 8Ni-3Cu-<br>8Ce@SGA  | √                | √           | √                          | √                          | √           | √           | √                 | √           |             |             |
| 8Ni-3Cu-8Ce -<br>SGA | √                | √           |                            | √                          | √           | √           | √                 | √           |             |             |

\*Sadece 8Ni-8Cu@SGA katalizörünün reaksiyon sonrası karakterizasyon testleri 2 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen reaksiyon testi için yapılmıştır.

### 3.3. Katalitik Aktivite Testleri: GC ile Analiz

Tez kapsamında sentezlenen tek ve iki metalli katalizörlerin metanın kuru reformlanma reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı’nda bulunan sabit yataklı reaktör sistemlerinde test edilmiştir. Gaz kromatografi cihazında Carbosphere kolonu ve termal iletkenlik dedektörü bulunmaktadır. Reaksiyon testleri 750°C, atmosferik basınçta gerçekleştirilmiş olup toplam besleme hacimsel akış hızı 60 mL/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Farklı besleme akış oranlarında (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar=0,8/1,2/1; 1,2/0,8/1; 1,4/0,6/1 ve 0,6/1,4/1) ve farklı H<sub>2</sub>S derişimlerinde (2 ppm, 50 ppm ve 500 ppm) aktivite test çalışmalarında gaz ürün analizleri GC ile yapılmıştır. Şekil 3.4’de GC sisteminin bulunduğu sabit yataklı reaktör sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.5. GC sisteminin bulunduğu sabit yataklı reaktör sisteminin şematik gösterimi

H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen metanın kuru reformlanma reaksiyonu deney aşamaları aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

1. İndirgenmiş katalizörden yaklaşık 0,4 g alınır ve 3 dakika boyunca 100 bar basınca tabi tutulur. Tablet haline gelen katalizör kırılarak parçalanır, ardından 1-2 mm'lik elekten geçirilerek aynı boyutta katalizör parçacıkları elde edilir.
2. Elde edilen katalizör parçacıklarından 0,1 g tartılır ve quartz cam reaktöre iki ucundan cam yünüyle desteklenecek şekilde yerleştirilir. Katalizörün yerleştirildiği reaktör, tüp fırının içine konulur.
3. GC sisteminin taşıyıcı ve referans gazları açılır, akışları kontrol edilir.
4. Besleme akımındaki gazlar açılır. Reaksiyon sırasında oluşabilecek suyun sistemde kalmaması için varyaklar açılır.
5. Reaktör sıcaklığı metanın kuru reformlanma reaksiyonunun gerçekleşmeyeceği sıcaklığa (150°C) ayarlanır.
6. Sistemde önce argon gazının akışı ayarlanır ve sistemde kaçak kontrolü yapılır. Kaçak kontrolünün ardında GC sistemi açılır. Fırın sıcaklığı 130°C'ye, termal iletkenlik dedektörünün sıcaklığı 200°C'ye ayarlanır.
7. Besleme akımının CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar oranı, toplam hacimsel akış hızı 60 mL/dakika olacak şekilde ayarlanır. Tez kapsamında CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar oranı 1/1/1 olacak şekilde deneyler yürütülmüştür ve en iyi katalizör için CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar =0,8/1,2/1; 1,2/0,8/1; 1,4/0,6/1 ve 0,6/1,4/1 oranları da incelenmiştir.

8. Besleme akış hızı ayarlandıktan sonra 150°C’de pik alınır ve sistem by-pass hattına alınır. Bu esnada reaktör sıcaklığı 750°C’ye ayarlanır.
9. H<sub>2</sub>S+Ar gaz karışımı besleme akımından farklı bir by-pass hattında açılır ve istenilen derişime göre ayarlanır.
10. Sistem sıcaklığı 750°C’ye geldiğinde besleme gazları sisteme verilir ve 15 dakikada bir pik alınır. Deneyin 29. dakikasında toplam akış hızı (60 mL/dk) değişmeyecek şekilde H<sub>2</sub>S+Ar gaz karışımı sisteme verilerek 240 dakika boyunca deneye devam edilir.

Metanın kuru reformla reaksiyonunda katalitik aktivitenin değerlendirilmesi için metan dönüşümü (Eş. 3.3), karbondioksit dönüşümü (Eş. 3.4), hidrojen seçiciliği (Eş. 3.5), karbon monoksit seçiciliği (Eş. 3.6 ), hidrojen verimi (Eş. 3.7 ), karbon monoksit (Eş. 3.8 ) ve % metan dönüşümündeki düşüş (Eş. 3.9) değerleri gerekmektedir ve bu değerlerin formülleri aşağıda verilmiştir.

$$\% \text{ Metan Dönüşümü} = \frac{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})}{\text{CH}_4 \text{ giren}} * 100 \quad (3.3)$$

$$\% \text{ Karbondioksit Dönüşümü} = \frac{(\text{CO}_2 \text{ giren} - \text{CO}_2 \text{ çıkan})}{\text{CO}_2 \text{ giren}} * 100 \quad (3.4)$$

$$\text{Hidrojen Seçiciliği} = \frac{\text{H}_2}{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})} \quad (3.5)$$

$$\text{Karbon Monoksit Seçiciliği} = \frac{\text{CO}}{(\text{CH}_4 \text{ giren} - \text{CH}_4 \text{ çıkan})} \quad (3.6)$$

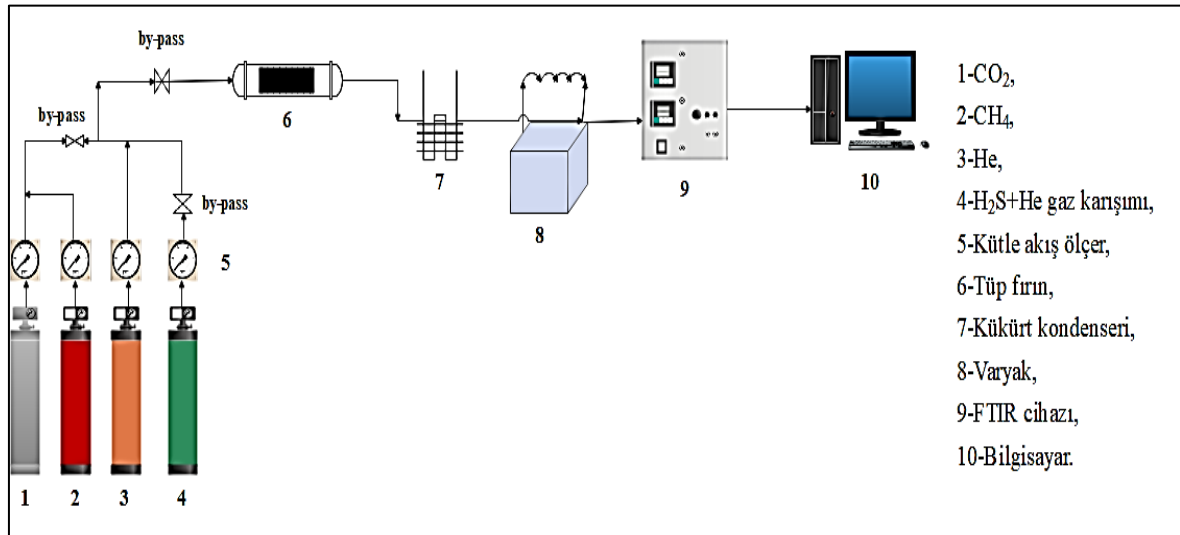
$$\text{Hidrojen verimi} = \frac{\text{H}_2}{\text{CH}_4 \text{ giren}} \quad (3.7)$$

$$\text{Karbon Monoksit verimi} = \frac{\text{CO}}{\text{CH}_4 \text{ giren}} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \text{Metan Dönüşümündeki} \\ \text{Yüzde Düşüş} \end{aligned} = \frac{t_0 \text{ anındaki CH}_4 \text{ dönüşümü} - t \text{ anındaki CH}_4 \text{ dönüşümü}}{t_0 \text{ anındaki CH}_4 \text{ dönüşümü}} * 100 \quad (3.9)$$

### 3.4. Katalitik Aktivite Testleri: FT-IR ile Analiz

H<sub>2</sub>S varlığında yürütülen metanın kuru reformlanma reaksiyonunda katalizörlerin katalitik aktivitelerinin düşmesine neden olan kükürt gruplarını gözlemleyebilmek amacıyla gaz hücreli FTIR cihazının bulunduğu sabit yataklı reaktör sisteminde aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde üç farklı besleme bileşimiyle (10 000 ppm H<sub>2</sub>S+He, 10 000 ppm H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+He, 10 000 ppm H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+He) katalitik aktivite testleri tekrarlanmıştır. Reaksiyon testleri GC sistem deneyleriyle paralel olarak 750°C reaksiyon sıcaklığı ve atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde toplam hacimsel akış hızı 60 mL/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. Tüp fırına boş kolon yerleştirilip hacimce 10 000 ppm H<sub>2</sub>S+He karışımı sisteme verilmiştir ve çıkış akımındaki H<sub>2</sub>S değerleri incelenmiştir. İncelemeler sonucunda kalibrasyon eğrisinin değeri 0,315 olarak belirlenmiştir. Diğer çıkış gazlarının (COS, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) kalibrasyon çalışmaları yapılamadığından belirlenen bölgenin altında kalan alan değerleri ile sonuçlar değerlendirilmiştir. Reaktör çıkışındaki gazların dalga boyu, H<sub>2</sub>S için 2614-2772 cm<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O için 1414-1972 cm<sup>-1</sup>, SO<sub>2</sub> için 1050-1230 cm<sup>-1</sup>, COS için 2000-2125 cm<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub> için 2220-2400 cm<sup>-1</sup> ve CH<sub>4</sub> için 1175-1400 cm<sup>-1</sup> aralığındadır. Şekil 3.5'te FTIR sisteminin bulunduğu sabit yataklı reaktör sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.6. FTIR sisteminin bulunduğu sabit yataklı reaktör sisteminin şematik gösterimi

FTIR deney sisteminde gerçekleştirilen katalitik aktivite testinin prosedürü aşağıda maddeler halinde verilmiştir.



1. FTIR cihazının bağı olduğu bilgisayarda Spectrum One programı çalıştırılır. Programda bulunan Monitor sekmesinden sistem enerjisinin 140'dan yüksek olduğu teyit edilir.
2. Gaz hücresi 40°C sıcaklığına ayarlanır ve gaz hücresinin temizlenmesi için helyum gazı boş bir reaktör yardımıyla sisteme verilir. Gaz hücresinin temizliği monitörden kontrol edilir ve temizlendiğinde helyum gazı by-pass hattındayken 'background' spektrumu alınır.
3. Sentezlenen katalizörler tablet haline getirilir ve 1-2 mm boyutunda katalizör parçacıkları elde edilir. Katalizör reaktör içerisine cam yünüyle desteklenecek şekilde yerleştirilir.
4. Hazırlanan reaktör tüp fırına yerleştirilir. Bu sırada tüp fırın sıcaklığı 750°C'ye kükürt yoğunlaştırıcunun sıcaklığı 100°C'ye ayarlanır.
5. Reaksiyon sıcaklığına (750°C) ulaşıldığında katalizör yüzeyindeki nem ve kirliliklerin giderilmesi amacıyla reaktörden bir süre helyum geçirilir.
6. Daha sonra sistem "by-pass" hattına alınarak toplam hacimsel akış hızı 60 mL/dakika olacak şekilde 10 000 ppm H<sub>2</sub>S+He, 10 000 ppm H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+He, 10 000 ppm H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> +He besleme akımlarından birisi ayarlanır.
7. Ayarlanan besleme gazları sisteme verilir. Zamana karşı belirli aralıklarla spektrum alınır.

### 3.5. Rejenerasyon Şartları

Tez kapsamında, H<sub>2</sub>S varlığında en iyi aktiviteyi veren 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün tekrar kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla 4 farklı rejenerasyon yöntemi denenmiştir. Rejenerasyon yöntemlerine ait prosedürler aşağıda verilmiştir.

#### Rejenerasyon-1 :

1. Katalizörün 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>S+Ar)=1/1/1 gaz bileşiminde, 750°C'de katalitik aktivite testi yürütülür.
2. Aktivite testi esnasında metan dönüşümü takip edilir ve metan dönüşümü başlangıç dönüşümünün yaklaşık olarak yarısı kadar olduğunda H<sub>2</sub>S gazı sistemden kesilir.
3. H<sub>2</sub>S gazı kesildikten sonra, sisteme H<sub>2</sub>S bulunmayan CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar=1/1/1 gaz bileşiminde, 60 mL/dk akış hızında gaz gönderilerek katalitik aktivite testine devam edilir.

#### Rejenerasyon-2 :

1. Katalizörün 50 ppm  $H_2S$  varlığında,  $CH_4/CO_2/(H_2S+Ar)=1/1/1$  gaz bileşiminde,  $750^\circ C$ 'de katalitik aktivite testi yürütülür.
2. Aktivite testine, katalizör tamamen aktivitesini kaybedene kadar devam edilir.
3. Aktivitesinin kaybeden katalizör,  $800^\circ C$ 'de 20 mL/dk akış hızındaki  $H_2$  ortamında 1 saat boyunca indirgenir.
4. İndirgenen katalizör,  $CH_4/CO_2/Ar=1/1/1$  gaz bileşiminde, 60 mL/dk akış hızında,  $750^\circ C$ 'de katalitik aktivite testine tabi tutulur.

#### Rejenerasyon-3 :

1. Katalizörün 50 ppm  $H_2S$  varlığında,  $CH_4/CO_2/(H_2S+Ar)=1/1/1$  gaz bileşiminde,  $750^\circ C$ 'de katalitik aktivite testi yürütülür.
2. Aktivite testine, katalizör tamamen aktivitesini kaybedene kadar devam edilir.
3. Aktivitesini kaybeden katalizör, 60 mL/dk akış hızındaki kuru hava (%21  $O_2$ - %79  $N_2$ ) ile 6 saat boyunca kalsine edilir.
4. Kalsinasyon işleminin ardından katalizör,  $800^\circ C$ 'de, 20 mL/dk akış hızındaki  $H_2$  ile 1 saat indirgenir.
5. İndirgenen katalizör, 60 mL/dk akış hızında,  $H_2S$  bulunmayan  $CH_4/CO_2/Ar=1/1/1$  gaz bileşiminde,  $750^\circ C$ 'de katalitik aktivite testine tabi tutulur.

#### Rejenerasyon-4 :

1. Katalizörün 50 ppm  $H_2S$  varlığında,  $CH_4/CO_2/(H_2S+Ar)=1/1/1$  gaz bileşiminde,  $750^\circ C$ 'de katalitik aktivite testi yürütülür.
2. Aktivite testine, katalizör tamamen aktivitesini kaybedene kadar devam edilir.
3. Aktivitesi kaybeden katalizör, reaktör çıkışındaki ürünlerin anlık analizinin yapıldığı FTIR sisteminde düşük oksijen kısmi basınçlarında oksidasyona tabi tutulur. Oksidasyon işleminde besleme gaz karışımı %3  $O_2$ -%97 He olacak şekilde ayarlanır ve katalizör  $800^\circ C$ 'de 24 saat boyunca 100 mL/dk akış hızındaki bu akıma maruz bırakılır.
4. Oksidasyon işlemi sonrası katalizör,  $800^\circ C$ 'de, 20 mL/dk akış hızındaki  $H_2$  ile 1 saat indirgenir.

5. İndirgenen katalizör, 60 mL/dk akış hızında, H<sub>2</sub>S bulunmayan CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar=1/1/1 gaz bileşiminde, 750°C’de katalitik aktivite testine tabi tutulur.



## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Biyogazdan hidrojen üretimi için alümina destekli bimetalik katalizörlerin geliştirilmesi konulu tez kapsamında  $H_2S$  varlığında metanın kuru reformlanma reaksiyonu incelenmiştir. Alümina destek malzemesi sol-jel metoduyla sentezlenmiş olup tek metalli Ni, iki metalli Ni-Cu, iki metalli Ni-V ve Ni-Cu-Ce katalizörleri ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Ni-V katalizörleri ile yürütülen çalışmalarda kayda değer bir sonuç elde edilemediğinden bu katalizörlere ait bulgular EK-1’de verilmiştir. Katalizörler öncelikle  $800^{\circ}C$ ’de kuru hava ile kalsine edilmiştir, ardından  $750^{\circ}C$ ’de hidrojen ile indirgenmiştir. Reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası katalizörlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin yorumlanabilmesi amacıyla X-ışını difraktometresi (XRD),  $N_2$  adsorpsiyon-desorpsiyon, termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA-DTA), taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX), X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (ATR-IR ve DRIFTS) gibi karakterizasyon yöntemlerine başvurulmuştur. Öncelikle hazırlanan katalizörlerin GC bulunan sistemde 2 ve 50 ppm  $H_2S$  varlığında aktiviteleri test edilmiştir. Ardından en iyi aktiviteyi gösteren katalizör ile yüksek  $H_2S$  konsantrasyonunda (500 ppm), farklı besleme konsantrasyonlarında ( $CH_4/CO_2/Ar = 0,8/1,2/1$ ;  $1/1/1$ ;  $1,2/0,8/1$ ;  $1,4/0,6/1$  ve  $0,6/1,4/1$ ) ve farklı katalizör sentez yönteminde (tek kap sol-jel) aktivite testleri yürütülmüştür. Ayrıca iki metalli Ni-Cu katalizörü ile FTIR bulunan sistemde 10 000 ppm  $H_2S$  varlığıyla hazırlanan farklı besleme akış bileşimlerinde aktivite testleri tekrarlanmıştır.

Bu bölüm kapsamında hazırlanan katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmalarına, GC ve FTIR bulunan sistemlerde yürütülen aktivite test sonuçlarına detaylı olarak yer verilmiştir.

### 4.1. Ni-Cu Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Tez kapsamında iki metalli Ni-Cu katalizörleri emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu bölüm içeriğinde iki metalli Ni-Cu katalizörünün karakterizasyon çalışmalarına ve aktivite test sonuçlarına yer verilmiştir.

#### 4.1.1. Ni-Cu katalizörlerinin reaksiyon öncesi karakterizasyon çalışmaları

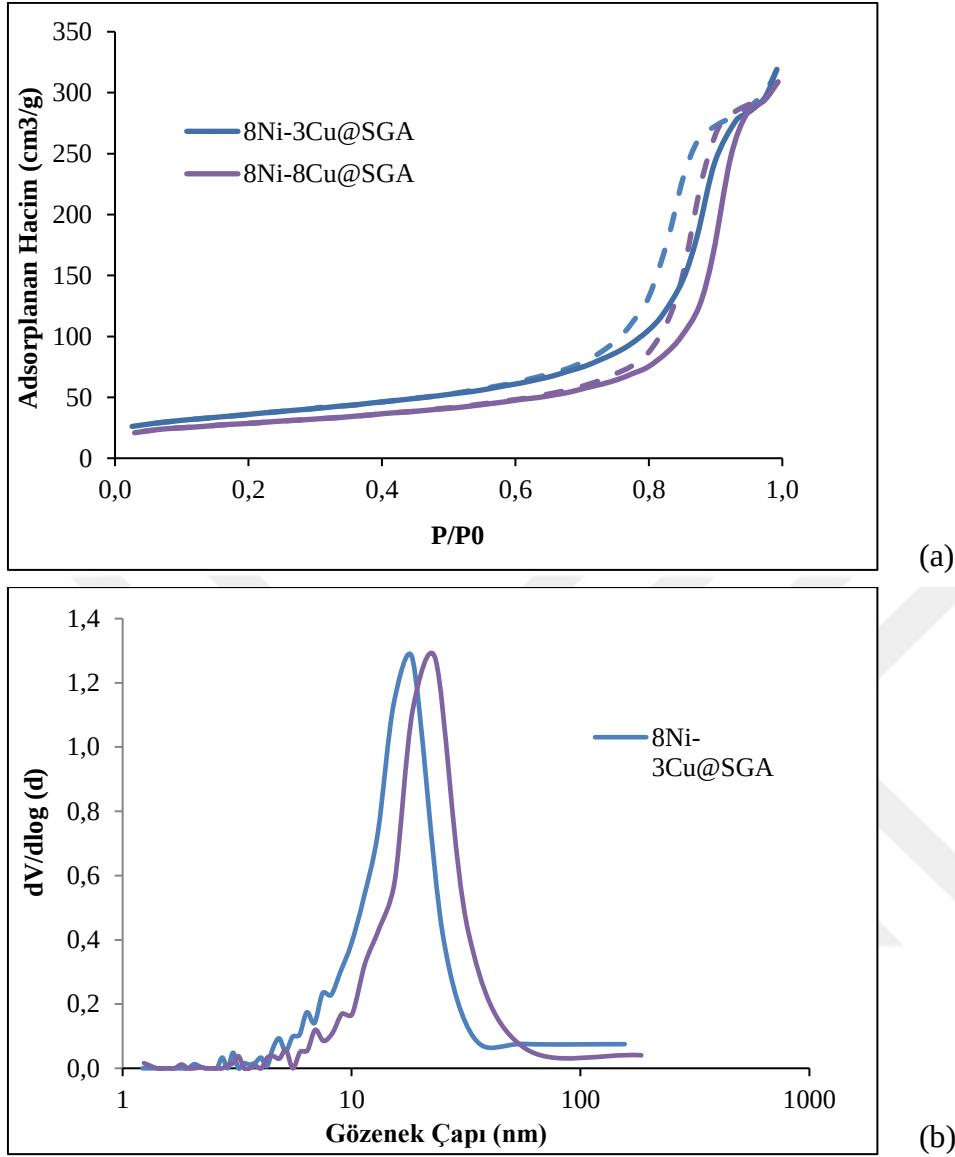
Alümina destekli Ni-Cu katalizörleri ile reaksiyon öncesinde XRD, azot adsorpsiyon/desorpsiyon, ATR-IR, DRIFTS ve SEM-EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Ni-Cu katalizörlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek hacminin belirlenebilmesi için azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. 8Ni-3Cu@SGA katalizörünün yüzey alanı 126,5 m<sup>2</sup>/g iken, 8Ni-8Cu@SGA katalizörünün yüzey alanı 96,4 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Akansu ve diğerleri (2022), yapmış oldukları çalışmada aynı yöntem ile hazırlanan saf alümina destek malzemesinin yüzey alanının 215 m<sup>2</sup>/g olduğunu tespit etmiştir [41]. Alümina desteğine nikel ve bakır ilavesi, yüzey alanında azalmaya neden olmuştur. Kütlece bakır miktarındaki artışla yüzey alanı daha da azalmıştır.

Çizelge 4.1. İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

| Katalizör   | Sentez Çözeltilisi    |                       | SEM/EDX Analizi       |                       | BET yüzey alanı, m <sup>2</sup> /g | BJH ads. Ortalama gözenek çapı, nm | Gözenek hacmi, cm <sup>3</sup> /g | Ni Kristal Boyutu <sup>a</sup> , nm |
|-------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
|             | Ni miktarı, kütlece % | Cu miktarı, kütlece % | Ni miktarı, kütlece % | Cu miktarı, kütlece % |                                    |                                    |                                   |                                     |
| 8Ni-3Cu@SGA | 8                     | 3                     | 7,12                  | 3,32                  | 126,5                              | 15,31                              | 0,49                              | 4,58                                |
| 8Ni-8Cu@SGA | 8                     | 8                     | 5,72                  | 7,93                  | 96,4                               | 18,50                              | 0,48                              | 5,65                                |

<sup>a</sup> Nikel kristal boyutu nikelin 52°’deki piki kullanılarak Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

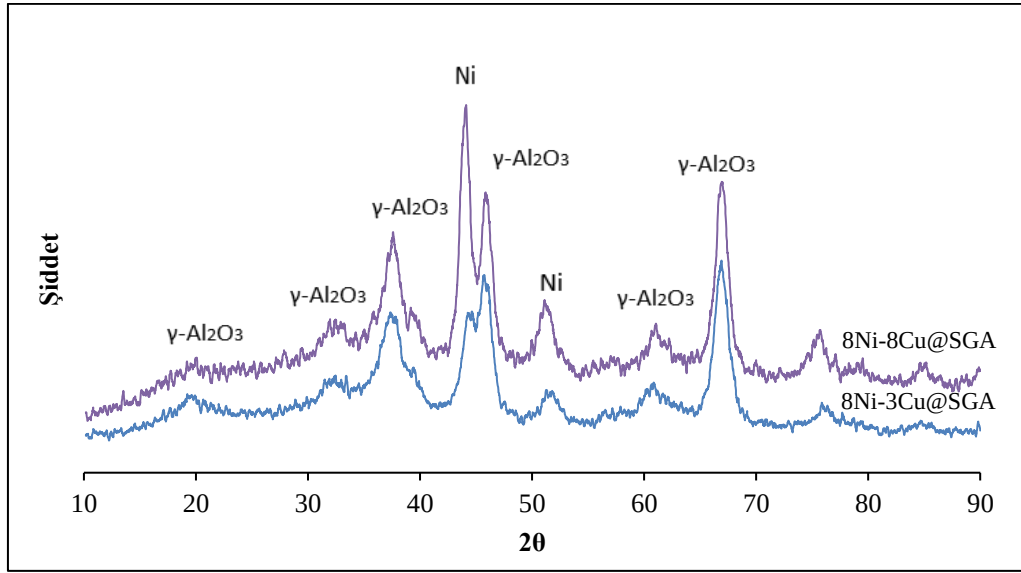
Alümina destek malzemeli Ni-Cu katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.1.a’da verilmiştir. İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip 4 ile uyumludur bu da katalizörlerin mezogözenekli olduğunu ve silindirik şekilli kanallara sahip olduğunu göstermektedir [1,42]. Histeris eğrilerindeki paralel davranış silindirik mezogözenek oluşumlarını desteklemektedir. İki metalli Ni-Cu katalizörlerinde histeris oluşumu yaklaşık olarak aynı P/P<sub>0</sub> değerinde gözlenmiştir ve izotermelerde dikkat çekici bir değişiklik olmayıp mezogözenek yapıları korunmuştur. Sentezlenen Ni-Cu katalizörlerinin BJH gözenek dağılım grafikleri Şekil 4.1.b’de verilmiştir. Şekil 4.1.b’de görüldüğü gibi sentezlenen malzemeler ortalama 15-19 nm mezogözenek çapına sahiptir.



Şekil 4.1. 8Ni-3Cu@SGA ve 8Ni-8Cu@SGA katalizörlerinin (a) azot adsorpsiyon desorpsiyon izotermi ve (b) gözenek çap dağılımı

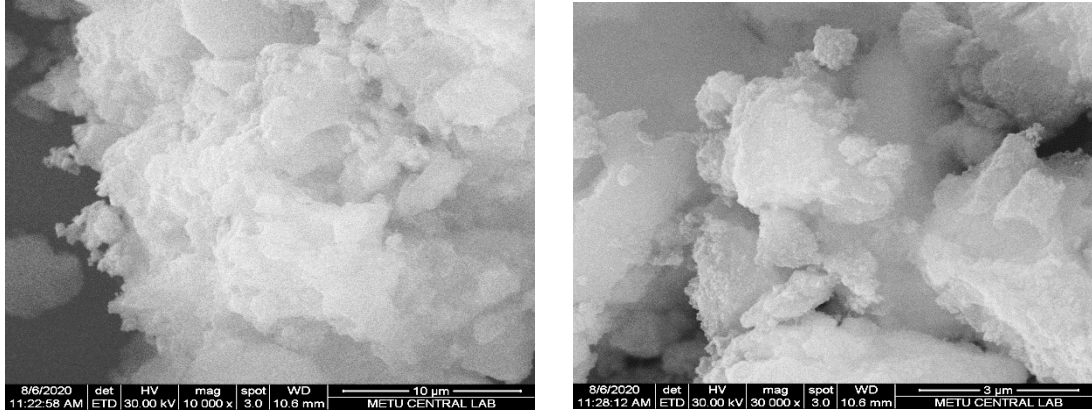
İki metalli Ni-Cu katalizörünün kristal yapısının belirlenebilmesi amacıyla X-ışını kırınım deseni analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2). İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin reaksiyon öncesi XRD analiz sonuçları literatür ile karşılaştırmalı olarak EK-2’de verilmiştir. İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin XRD deseninde  $\gamma$ -alüminaya ait karakteristik pikler ( $2\theta$ :  $32,5^{\circ}_{45}$ ,  $37,4^{\circ}_{65}$ ,  $39,8^{\circ}_{40}$ ,  $45,9^{\circ}_{80}$ ,  $66,9^{\circ}_{100}$ ) belirlenmiştir [11]. Katalizör yapısındaki CuO türlerine ait pikler ( $2\theta$ :  $35,5^{\circ}_{100}$ ,  $38^{\circ}_{100}$ ) net bir şekilde görülememiştir. Bunun sebebi CuO piklerinin  $\gamma$ -alüminaya ait karakteristik piklerle çakışması olabileceği gibi bakır miktarının düşüklüğü veya bakır metalinin katalizör yapısına iyi dağılması gibi sebeplerden de kaynaklanabilmektedir [1,30]. Elementel Ni ( $2\theta$ :  $44,5^{\circ}_{100}$ ,  $51,9^{\circ}_{42}$  ve  $76,4^{\circ}_{21}$ ), bakır ( $2\theta$ :  $43,3^{\circ}_{100}$ ,  $50,4^{\circ}_{46}$ ,  $74,1^{\circ}_{20}$  ve  $89,9^{\circ}_{17}$ ) ve oluşması muhtemel Ni-Cu alaşımlarının ( $2\theta$ :

43,6°<sub>100</sub>, 50,8°<sub>50</sub>, 74,7°<sub>47</sub> ve 90,6°<sub>30</sub>) karakteristik pikleri yakın açılarda bulunmaktadır. İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin XRD analizinde, elementel Ni (2θ: 44,5°<sub>100</sub> ve 51,9°<sub>42</sub>) piklerinin sola kaydığı ve pik şiddetlerinde artış olduğu görülmektedir. Bu piklerde meydana gelen değişimin, bakır içeriğinin artmasından dolayı bakır pik şiddetinin artması ve olası Ni-Cu alaşımlarının oluşmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Chatla ve diğerleri (2020), nikel ve bakırın benzer kristal yapıları sahip olduğunu ve bu nedenle kararlı bir Ni-Cu alaşımı oluşturacaklarını söylemiştir. Ancak katalizördeki bakır içeriğinin, nikel ile alaşım oluşturmaya izin verecek kadar olması gerektiği, fazla olması durumunda katalizörün yüzeyinden ayrıştığı ve bağımsız kümeler oluşturduğu ayrıca vurgulanmıştır [21].



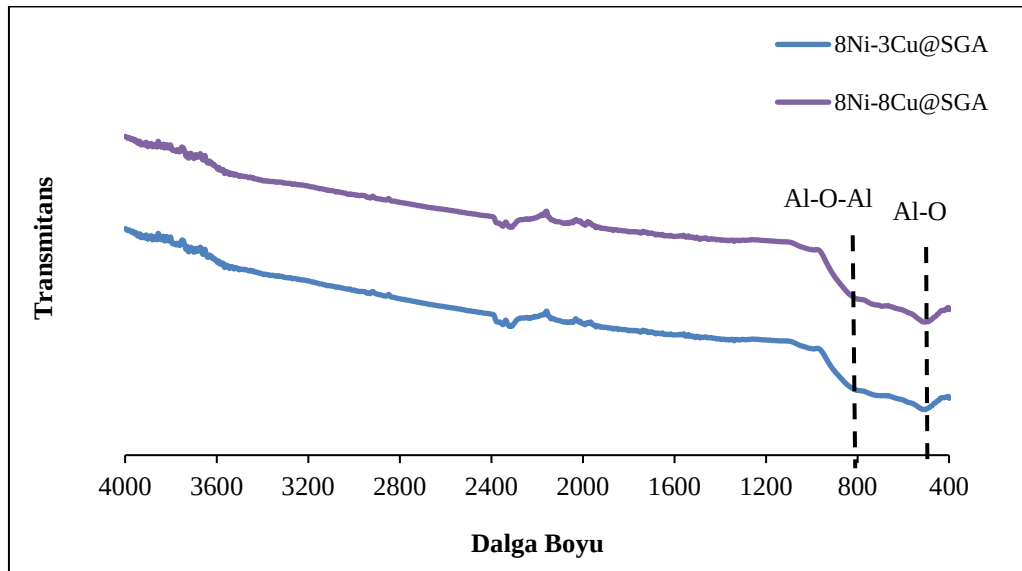
Şekil 4.2. İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin reaksiyon öncesi XRD deseni

Hazırlanan Ni-Cu katalizörlerinin morfolojik yapısının belirlenebilmesi ve kütlece metal yüzdelерinin doğruluğunun kontrol edilebilmesi amacıyla SEM-EDX analizi gerçekleştirilmiştir. İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin EDX analiz sonuçları EK-3’de verilmiştir. EDX analizi, hazırlanan katalizörlerin istenen kütlece yüzdelерle uyumlu olduğunu göstermiştir. (Çizelge 4.1). Sentezlenen iki metalli Ni-Cu katalizörlerinin 8Ni-3Cu katalizörünün indirgeme sonrası 10 000 büyütme SEM görüntüsü Resim 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.1 incelendiğinde, 8Ni-3Cu@SGA katalizörünün bulut görünümlü yapıya sahip olduğu görülmüştür.



Resim 4.1. 8Ni-3Cu@SGA katalizörünün reaksiyon öncesi SEM görüntüleri

Sentezlenen iki metalli Ni-Cu katalizörlerinin bağ yapılarının incelenebilmesi amacıyla ATR-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralıklı spektrumları Şekil 4.3’de verilmiştir. ATR-IR analizinde Al-O germe bağları 500-750  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında görülmektedir. İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin ATR-IR spektrumunda 810  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında Al-O-Al bükme (tetrahedral yapı) ve 500  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında Al-O germe (oktahedral yapı) bağlarına ait pikler tespit edilmiştir [43,44]. Bu sonuçlar, her iki katalizörde de alümina kristal yapısının korunduğunu göstermiştir.

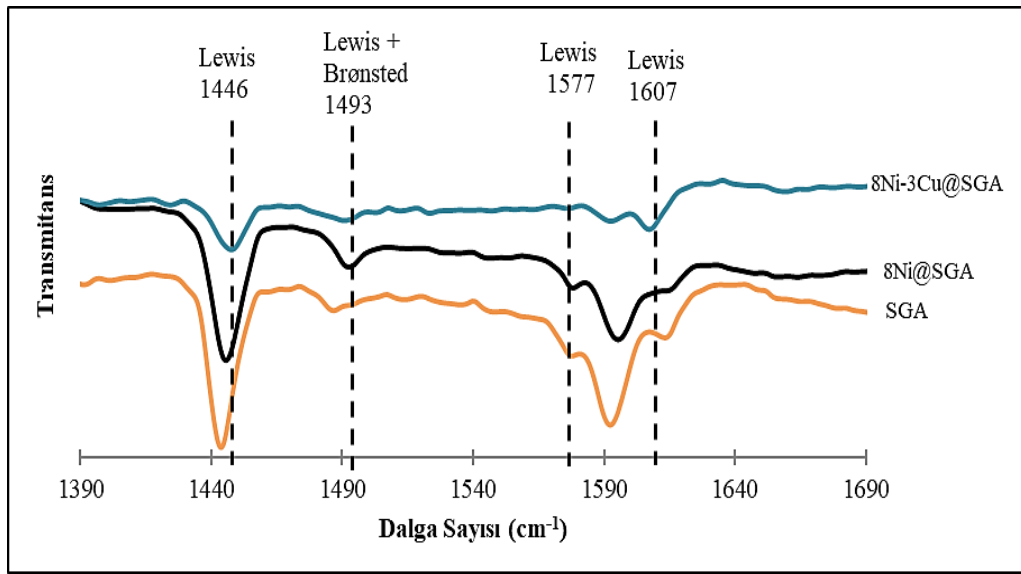


Şekil 4.3. Ni-Cu İçerikli iki metalli katalizörlerin ATR-IR spektrumları

Sentezlenen iki metalli Ni-Cu katalizörünün Lewis ve Brønsted asit sitelerinin belirlenebilmesi amacıyla DRIFTS analizi gerçekleştirilmiş olup sentezlenen malzemelerin piridin halkası titreşim spektral bölgesinin genişletilmiş DRIFTS spektrumları Şekil 4.4’de



verilmiştir. Lewis asit bölgelerinin güçlü bir metal destek bağlama etkisi olmasına rağmen, bu bölgelerin fazlalığı kok oluşumunu tetiklemektedir. Bu nedenle hazırlanan destek malzemesinin ve katalizörlerin asitliğinin belirlenmesi önem teşkil etmektedir [41]. 1446  $\text{cm}^{-1}$  ve 1607  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında görülen pikler kuvvetli Lewis asit sitelerini gösterirken, 1577  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik zayıf Lewis asit sitelerini göstermektedir. Ayrıca 1493  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik hem Lewis hem de Brønsted asit sitelerini göstermektedir. Şekil 4.4 incelendiğinde katalizörlerde 1540  $\text{cm}^{-1}$  and 1640  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında bulunan Brønsted asit siteleri gözlenememiştir [11,45–48]. Ayrıca sol-jel alümina malzemesine nikel ve özellikle bakır ilavesiyle Lewis asit sitelerinin şiddetinde azalma olmuştur.

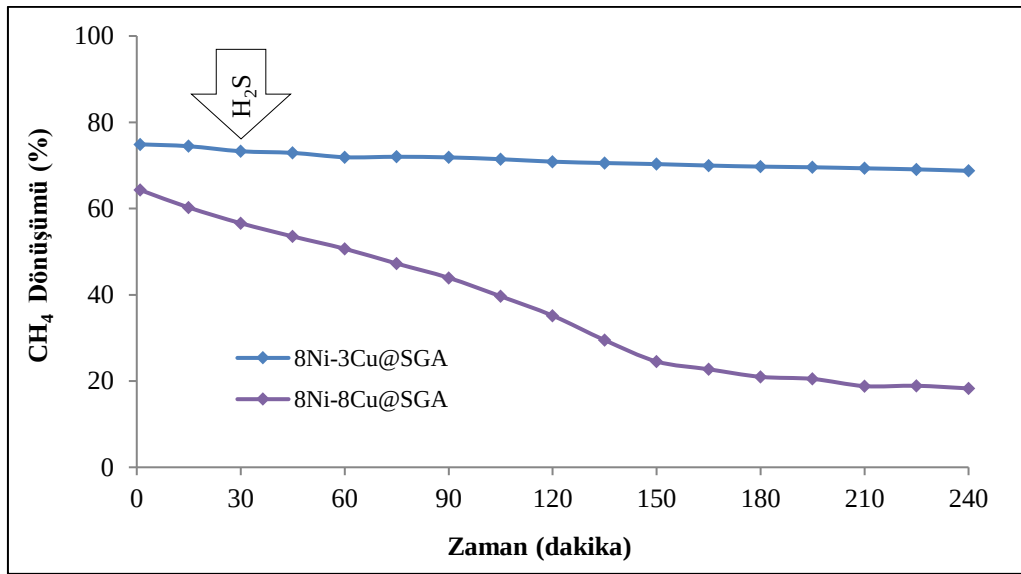


Şekil 4.4. Sentezlenen destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerin piridin adsorplanmış DRIFTS spektrumları

#### 4.1.2. Ni-Cu katalizörlerinin GC bulunan sistemde aktivite test sonuçları

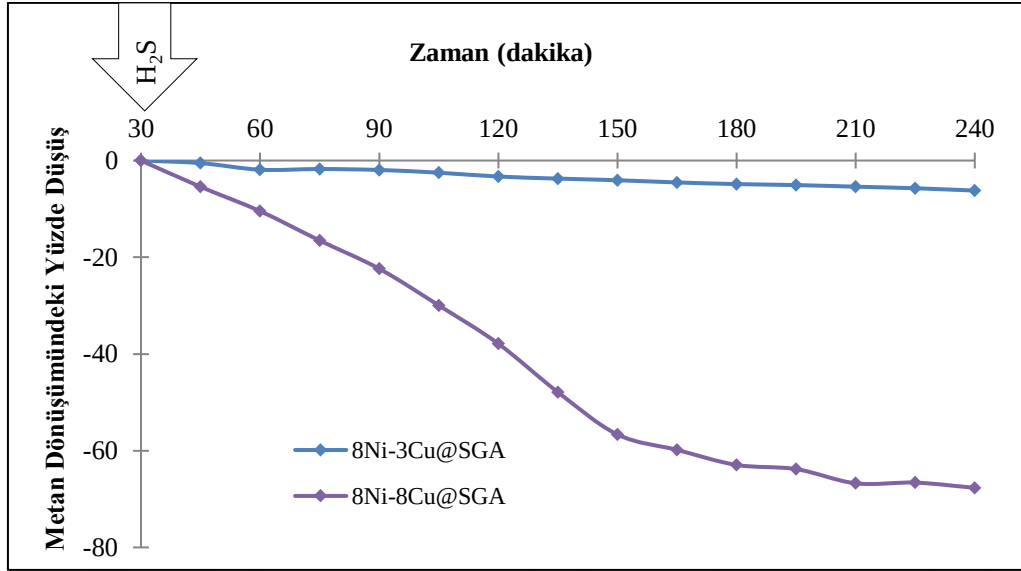
Tez çalışması kapsamında hazırlanan iki metalli Ni-Cu katalizörlerinin katalitik aktivite testleri gaz kromatografi ekipmanlı reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Katalitik aktivite testleri katalizörlerin kükürt dirençlerinin belirlenebilmesi için besleme akımında 2 ve 50 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  bulunduğu koşullarda, 750°C reaksiyon sıcaklığında, dolgu kolon reaktörde yürütülmüştür.  $\text{H}_2\text{S}$  besleme gazı akımına 29. Dakikada ilave edilmiştir. Çalışmalara öncelikle 2 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  varlığında yürütülen katalitik aktivite testleriyle başlanmıştır. İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin 2 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  varlığındaki aktivite testlerinden elde edilen metan dönüşümleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.5’de verilmiştir. Şekil 4.5 incelendiğinde, kütlece bakır miktarındaki artış ile katalizörün başlangıç aktivitesinde düşüş

meydana geldiği görülmektedir. Düşük bakır içeriğine sahip 8Ni-3Cu@SGA katalizörü 2 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen 4 saatlik reaksiyon testi boyunca kararlı aktivite gösterirken, 8Ni-8Cu@SGA katalizörü kararlı bir aktivite gösterememiştir. 8Ni-8Cu@SGA katalizörü H<sub>2</sub>S sisteme verilmeden (29. dakikadan önce) aktivitesini kaybetmeye başlamıştır. Ni-Cu katalizörlerinde bakır içeriği arttıkça, nikelin indirgenabilirliği artmaktadır. Bu nedenle reaksiyon sırasında Ni-Cu alaşımı oluşturmak için daha fazla metalik Ni ve Cu bulunacağından, aktif fazın topaklanacağı, nikelin bakır ile kaplanacağı ve katalizör yüzeyinde kok birikimi olacağı literatürde yer almaktadır [1]. 8Ni-8Cu@SGA katalizöründeki aktivite kaybının bu sebeplerden kaynaklandığı düşünülmektedir.



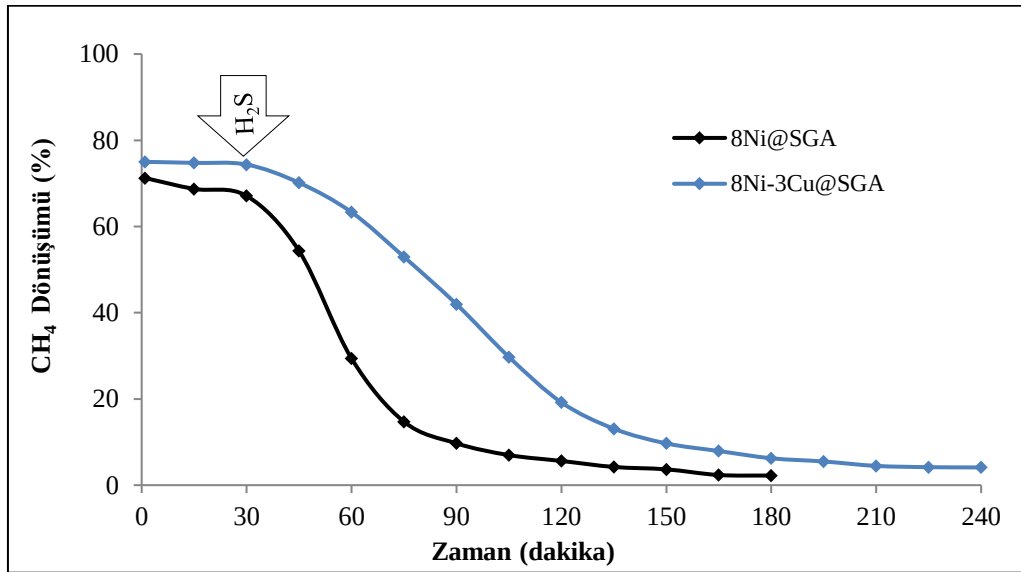
Şekil 4.5. Ni-Cu katalizörleri ile 2 ppm H<sub>2</sub>S varlığında elde edilen metan dönüşümü (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>S+Ar)=1/1/1)

İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin 2 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen aktivite testlerinde yüzde metan dönüşümündeki düşüşü Şekil 4.6'da verilmiştir. H<sub>2</sub>S'ün besleme akımına verildikten 4 saat sonra 8Ni-3Cu@SGA ve 8Ni-8Cu@SGA katalizörlerinin reaksiyon sonundaki metan dönüşümündeki yüzde düşüş değerleri sırasıyla % 6 ve % 68 olarak hesaplanmıştır. 8Ni-8Cu@SGA katalizörünün göstermiş olduğu düşük aktiviteden dolayı, daha yüksek H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilecek reaksiyon testlerinde 8Ni-3Cu@SGA katalizörü kullanılmıştır.



Şekil 4.6. 2 ppm  $H_2S$  varlığında 8Ni-3Cu@SGA ve 8Ni-8Cu@SGA katalizörleri ile biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen metan dönüşümündeki yüzde düşüş ( $750^{\circ}C$ ; 1 atm; 0,1 g katalizör;  $CH_4/CO_2/(H_2S+Ar)=1/1/1$ )

Kütlece %3 bakır içeren 8Ni-3Cu@SGA katalizörü ile daha yüksek  $H_2S$  konsantrasyonunda (50 ppm) aktivite testi yürütülmüştür ve aktivite testi sonucunda elde edilen metan dönüşümleri 8Ni@SGA katalizörü ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.7’de verilmiştir. İkinci metal olarak bakır metalinin yüklenmesiyle hazırlanan 8Ni-3Cu@SGA katalizörünün 50 ppm  $H_2S$  varlığında aktivite kaybı daha uzun reaksiyon süresinde gözlenmiştir.



Şekil 4.7. 50 ppm  $H_2S$  varlığında 8Ni@SGA ve 8Ni-3Cu@SGA katalizörleri ile biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda elde edilen metan dönüşümü ( $750^{\circ}C$ ; 1 atm; 0,1 g katalizör;  $CH_4/CO_2/(H_2S+Ar)=1/1/1$ )

Çizelge 4.2’de tek metalli Ni ve iki metalli Ni-Cu katalizörleri ile 2 ppm ve 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen katalitik aktivite testleri sonunda elde edilen yüzde metan dönüşüm değerlerine yer verilmiştir. 2 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen aktivite testlerinde 8Ni-3Cu@SGA katalizörü başlangıçta 8Ni@SGA katalizörden düşük aktiviteyle başlasa da 165. dakikadan sonra 8Ni@SGA katalizöründen daha yüksek aktivite göstermiştir. 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen aktivite testlerinde 8Ni-3Cu@SGA katalizörü, 8Ni@SGA katalizöründen daha kararlı aktivite göstermiştir. Bu sonuçlar nikel katalizörüne düşük miktarda Cu ilavesinin (%3) nikelin kükürt zehirlenmesine olan direncini geliştirdiğini göstermektedir.

Çizelge 4.2. Tek metalli Ni ve iki metalli Ni-Cu katalizörleri ile H<sub>2</sub>S ortamında gerçekleştirilen aktivite testleri sonunda elde edilen metan dönüşümleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>S+Ar)=1/1/1)

| % CH <sub>4</sub> Dönüşümleri |            |            |            |             |
|-------------------------------|------------|------------|------------|-------------|
| 2 ppm H <sub>2</sub> S        |            |            |            |             |
| Katalizör                     | 30. dakika | 60. dakika | 120.dakika | 240. dakika |
| 8Ni@SGA                       | 75         | 75         | 71         | 64          |
| 8Ni-3Cu@SGA                   | 73         | 71         | 70         | 68          |
| 8Ni-8Cu@SGA                   | 56         | 50         | 35         | 18          |
| 50 ppm H <sub>2</sub> S       |            |            |            |             |
| Katalizör                     | 30. dakika | 60. dakika | 120.dakika | 180.dakika* |
| 8Ni@SGA                       | 67         | 29         | 5          | 2           |
| 8Ni-3Cu@SGA                   | 74         | 63         | 19         | 6           |

\* 8Ni@SGA katalizörü 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında 180. dakikada deaktive olduğu için 8Ni-3Cu@SGA katalizöründe 180. dakikadaki test sonuçları verilmiştir.

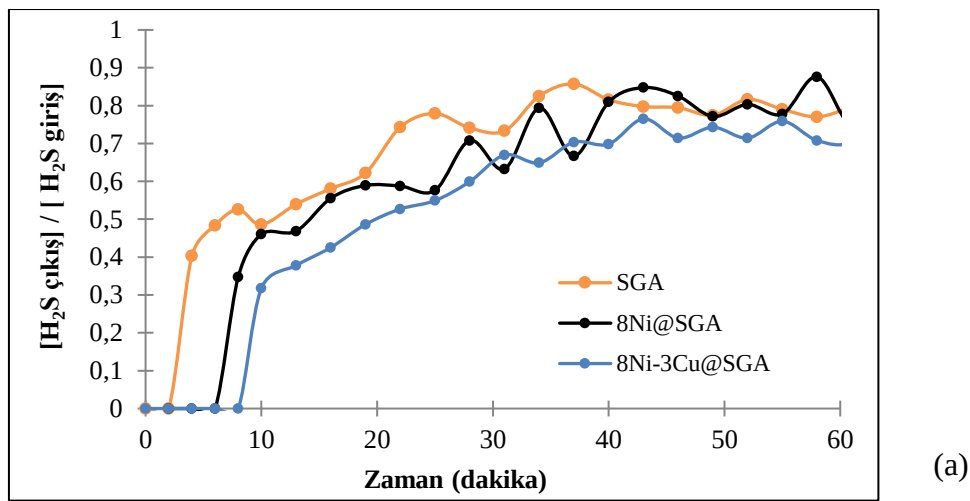
#### 4.1.3. Ni-Cu katalizörlerinin FTIR bulunan sistemde aktivite test sonuçları

Sentezlenen katalizörlerle 2 ve 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında yürütülen biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu aktivite testlerinin ardından, H<sub>2</sub>S varlığının katalizör üzerindeki etkisini incelemek amacıyla indirgeme sonrası iki metalli Ni-Cu katalizörleri FTIR ekipmanlı reaksiyon sisteminde test edilmiştir. FTIR ekipmanlı reaksiyon sistemdeki deneyler için üç farklı besleme akımı ile 750°C reaksiyon sıcaklığında aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon testleri sol-jel alümina destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-3Cu@SGA katalizörleriyle 10 000 ppm H<sub>2</sub>S içeren H<sub>2</sub>S+He karışımı, H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+He karışımı ve H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+He karışımı şeklinde üç farklı ortamda yürütülmüştür. SGA ve 8Ni@SGA malzemeleri referans olarak alındığı için Araştırma Grubunun diğer

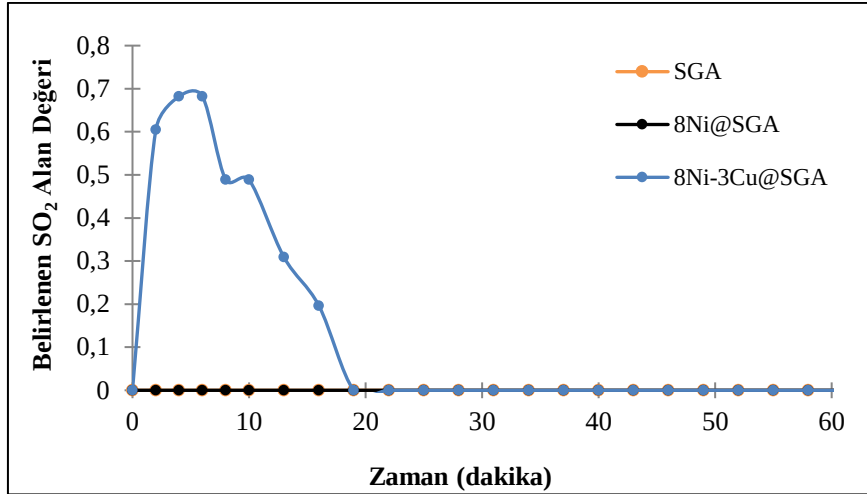
çalışmalarında da verilmiştir [41]. Şekil 4.8’de besleme akımında sadece H<sub>2</sub>S+He karışımı bulunan ortamda elde edilen reaksiyon test sonuçları verilmiştir. SGA, 8Ni@SGA ve 8Ni-3Cu@SGA katalizörlerinin reaksiyon ürünü olarak H<sub>2</sub>S’ü sırasıyla 4. dakika, 8.dakika ve 10. dakikada gözlenmeye başlanmıştır (Şekil 4.8.a). Ni-Cu katalizörünün “H<sub>2</sub>S-breakthrough” eğrisi, metal oksit sorbent ve H<sub>2</sub>S arasında katalitik olmayan kükürt giderme reaksiyonunun (Eş. 4.1) meydana geldiğini göstermektedir (Şekil 4.8.a).



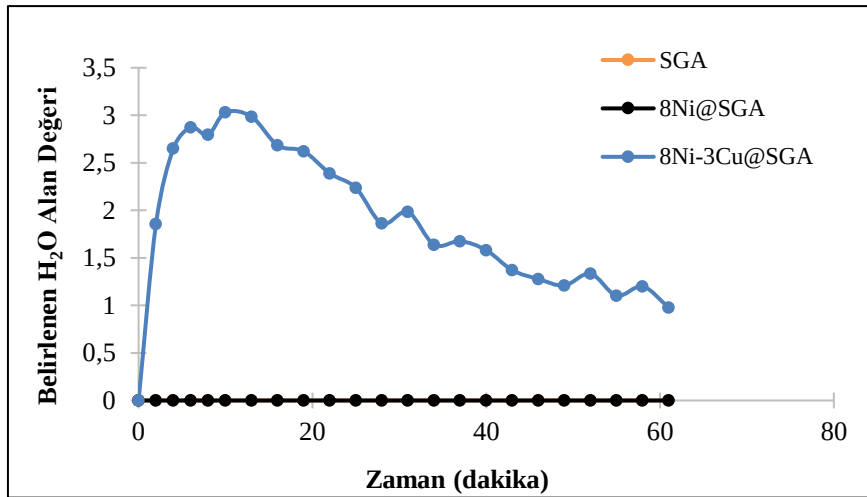
Şekil 4.8.b incelendiğinde sadece 8Ni-3Cu@SGA katalizöründe SO<sub>2</sub> oluşumu gözlenmiştir. Besleme akımında oksijen kaynağı olmadan SO<sub>2</sub> oluşumu, katalizörün yapısında hidrojen ile indirgenmesinden sonra bile oksit yapıların bulunduğunu göstermektedir. Beklenildiği gibi reaksiyonun devamında SO<sub>2</sub> oluşumu sonlanmıştır. Tek metalli nikel katalizöründe SO<sub>2</sub> çıkışının gözlenmesi, iki metalli Ni-Cu katalizöründe SO<sub>2</sub> oluşumu Cu-O yapılarından kaynaklanmaktadır. Aynı şekilde Şekil 4.8.c’de gözlemlenen su buharı oluşumu bu durumu desteklemektedir. Tüm bu sonuçlar 8Ni-3Cu@SGA’da Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> gibi oksit yapılarının olabileceğini gösterse de bu yapıların elementel nikel ve γ-alümina gibi yapılarla yakın açılarda XRD pikleri vermesinden dolayı XRD analizi ile Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> yapılarının varlığı desteklenememektedir. Ayrıca tüm katalizörler ile test çalışmalarında reaktör çıkışında elementel kükürt oluşumu gözlenmiştir. Elementel kükürt oluşumunun H<sub>2</sub>S gazının ayrışma reaksiyonundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.8. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-3Cu@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen aktivite testleri (a) “H<sub>2</sub>S-breakthrough” eğrisi, (b) belirlenen SO<sub>2</sub> alan değerleri ve (c) belirlenen H<sub>2</sub>O alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/(10 000 ppm H<sub>2</sub>S+He)=0/0/1)



(b)



(c)

Şekil 4.8. (devam) SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-3Cu@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen aktivite testleri (a) “H<sub>2</sub>S-breakthrough” eğrisi, (b) belirlenen SO<sub>2</sub> alan değerleri ve (c) belirlenen H<sub>2</sub>O alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/(10 000 ppm H<sub>2</sub>S+He)=0/0/1)

FTIR sistemi deneylerinin ikinci aşamasında SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-3Cu@SGA katalizörlerinin aktivite testleri 10 000 ppm H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+He gaz karışımı ile yürütülmüştür. 10 000 ppm H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+He gaz karışımı için Şekil 4.9’da verilen reaksiyon ürünlerine bakıldığında bu aşamada karbonil sülfür (COS), H<sub>2</sub>O ve SO<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> oluşumu gözlenmiştir. Katalitik aktivite test çalışmalarında bütün malzemelerde H<sub>2</sub>S çıkışı görülmemiştir (Şekil 4.9.a). Besleme akımında bulunan CO<sub>2</sub>’in literatürde kuvvetli olmasa da oksitleyici özelliğinin (“mild oxidizer”) olduğu rapor edilmektedir. CO<sub>2</sub> sahip olduğu oksitleyici özellik nedeniyle kükürt ile reaksiyona girerek (Eş.4.2) SO<sub>2</sub> oluşturmaktadır [41]. SGA destek malzemesinde SO<sub>2</sub> çıkışının çabuk bittiği görülürken, 8Ni@SGA katalizörünün ‘Belirlenen SO<sub>2</sub> Alan Değeri’ başlangıçtan itibaren en yüksek seviyede olduğu görülmüştür.

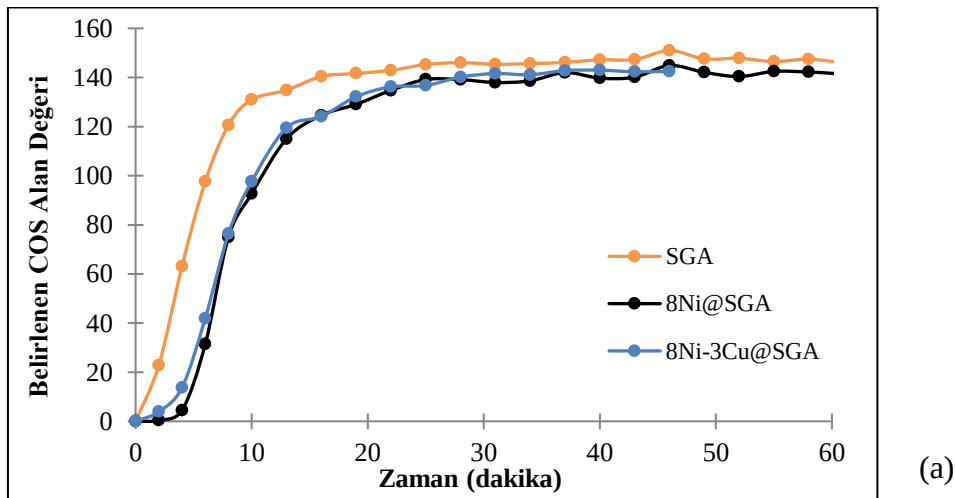
8Ni-3Cu@SGA katalizörü ise 5. dakikadan itibaren SO<sub>2</sub> ürününü vermeye başlamıştır (Şekil 4.9.b).



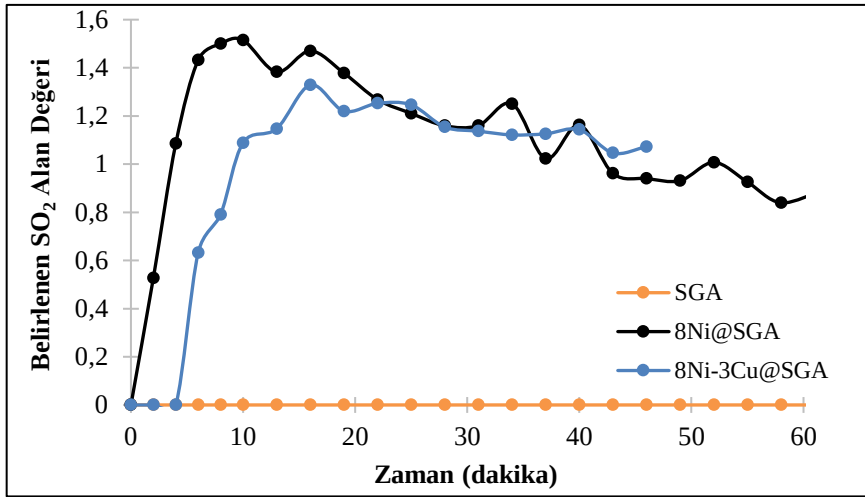
Oksitleyici özelliğinden dolayı CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ile reaksiyona girerek (Eş. 4.3) H<sub>2</sub>O oluşturmaktadır. Aktivite testi sırasında belirlenen H<sub>2</sub>O varlığı bu reaksiyonun gerçekleştiğini kanıtlar niteliktedir. Yapılan çalışmada tüm malzemelerin ‘Belirlenen H<sub>2</sub>O Alan Değeri’ birbirine yakın çıkmıştır (Şekil 4.9.c).



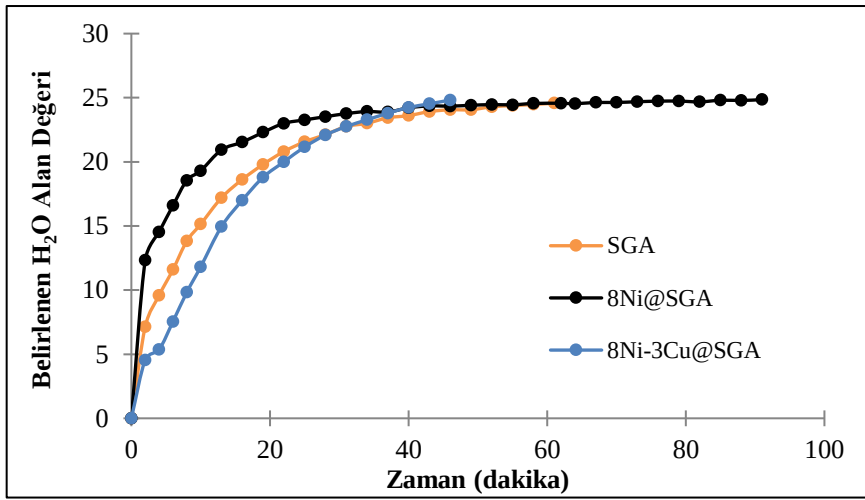
FTIR analizinde, karbondioksit düşük konsantrasyonlarda bile yüksek şiddette pik vermektedir. Bu nedenle hazırlanan malzemelerin ‘Belirlenen CO<sub>2</sub> Alan Değeri’ yüksek çıkmıştır (Şekil 4.9.d). Bu çalışmalarda 10 000 ppm H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+He gaz karışımı ile çalışıldığında bile reaktör çıkışında kükürt birikimi olduğu gözlenmiştir. Elementel kükürt birikiminin gözlenmesi H<sub>2</sub>S parçalanma reaksiyonunun (Eş.4.4) göstergesi olabilir [41]. Şekil 4.9’da verilen sonuçlar ile besleme akımındaki H<sub>2</sub>S’in tamamının harcandığı gözlenmektedir.



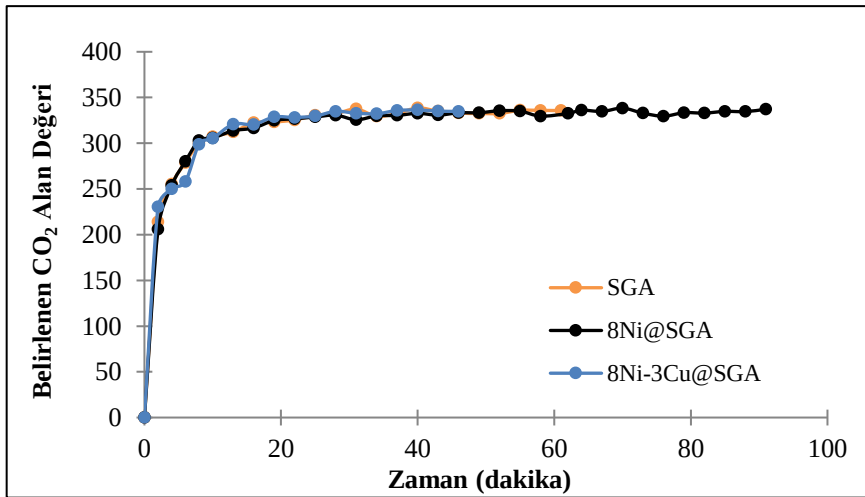
Şekil 4.9. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-3Cu@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen aktivite testleri (a) belirlenen COS alan değerleri, (b) belirlenen SO<sub>2</sub> alan değerleri, (c) belirlenen H<sub>2</sub>O alan değerleri ve d) belirlenen CO<sub>2</sub> alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/(10 000 ppm H<sub>2</sub>S+He)=0/1/2)



(b)



(c)

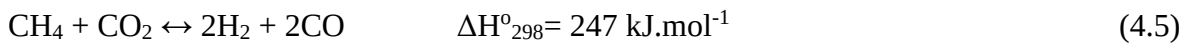


(d)

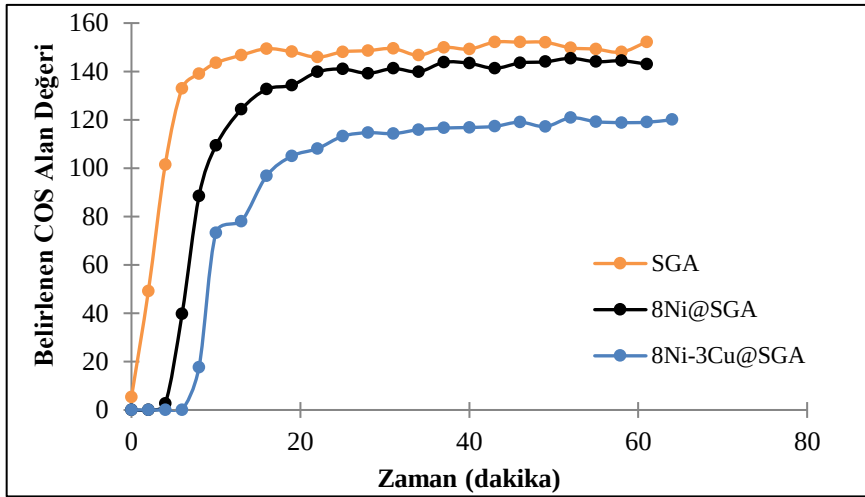
Şekil 4.9. (devam) SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-3Cu@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen aktivite testleri (a) belirlenen COS alan değerleri, (b) belirlenen SO<sub>2</sub> alan değerleri, (c) belirlenen H<sub>2</sub>O alan değerleri ve d) belirlenen CO<sub>2</sub> alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/(10 000 ppm H<sub>2</sub>S+He)=0/1/2)



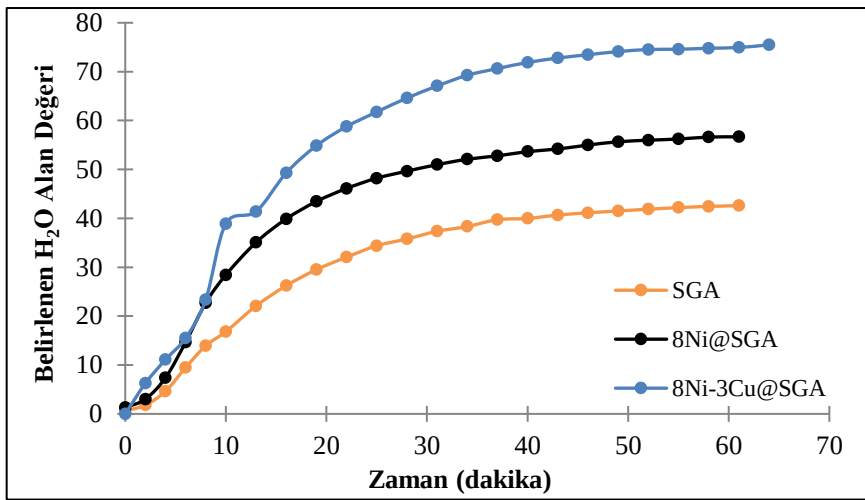
Bu çalışmanın son aşamasında besleme gazı akımına CH<sub>4</sub> eklenmiştir ve 10 000 ppm H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+He karışımı ile aktivite testleri yürütülmüştür. Bu çalışmada GC sistem deneyleriyle benzer bir ortamın sağlanması ve katalizörlerin üzerindeki yüksek konsantrasyondaki H<sub>2</sub>S etkisinin daha iyi gözlemlenmesi amaçlanmıştır. Bu sistem deneyleri boyunca ikinci aşamayla benzer şekilde herhangi bir H<sub>2</sub>S çıkışı görülmezken, Şekil 4.10'da görüldüğü gibi COS, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> çıkışı görülmüştür. İkinci aşamadan farklı olarak ise üçüncü aşamada destek malzeme ve katalizörler ile gerçekleştirilen katalitik aktivite testlerinde SO<sub>2</sub> gazı çıkışı olmamıştır. Şekil 4.10.a incelendiğinde SGA malzemesi reaksiyon başlar başlamaz COS ürününü verirken, 8Ni@SGA katalizörü 5. dakikada, 8Ni-3Cu@SGA katalizörü 7. dakikada COS ürününü vermeye başlamıştır. Besleme akımına CH<sub>4</sub> ilave edilen reaksiyon testinde, destek malzemesi ve katalizörlerin reaktör çıkışında COS oluşumunun, H<sub>2</sub>S ve CO<sub>2</sub> arasında gerçekleşen reaksiyondan kaynaklandığı düşünülmüştür. Şekil 4.10.b incelendiğinde ise en az belirlenen COS alan değerine sahip olan 8Ni-3Cu@SGA katalizörünün, en yüksek belirlenen H<sub>2</sub>O alan değerine sahip olduğu görülmüştür. 8Ni-3Cu@SGA katalizörünün “Belirlenen CO<sub>2</sub> Alan Değeri”, besleme akımına CH<sub>4</sub> ilave edilen aktivite testinde azalmıştır (Şekil 4.10.c). Bu azalma, CO<sub>2</sub>'nin harcandığını göstermiştir. Belirlenen CH<sub>4</sub> alan değerinin 8Ni-3Cu@SGA katalizöründe daha az olması, CH<sub>4</sub>'ün en çok bu katalizörde harcandığını göstermektedir (Şekil 4.10.d). CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> alan değerlerinde meydana gelen azalmanın sebebi, bu gaz bileşiminde metanın kuru reformlanma reaksiyonunun gerçekleşmesidir (Eş.4.5).



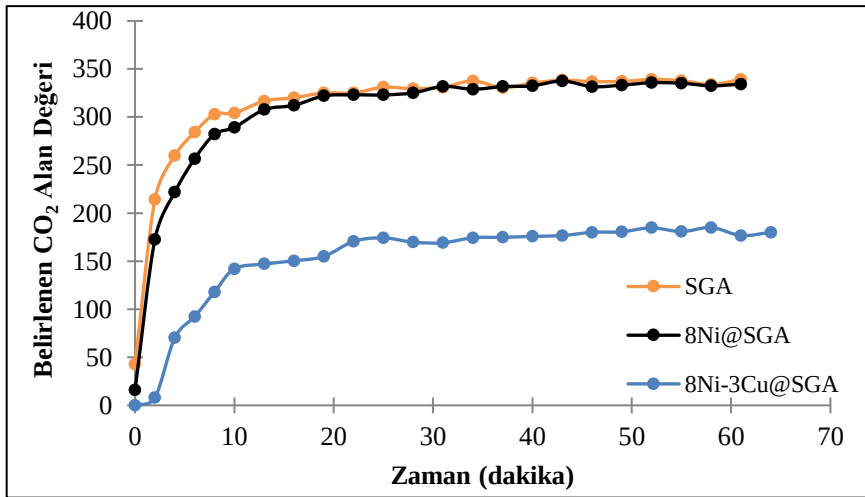
FTIR deney sisteminde 10 000 ppm H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> +CH<sub>4</sub> + He karışımı ile çalışıldığında SGA ve 8Ni@SGA katalizörleri ile reaktörlerin fırın çıkışında kükürt birikimi gözlenirken, 8Ni-3Cu@SGA katalizöründe herhangi kükürt birikimine rastlanmamıştır. Reaktör çıkışındaki ürünlerin FTIR ile analiz edildiği katalitik aktivite testlerinde yüksek konsantrasyonda H<sub>2</sub>S içerikli besleme akımıyla elde edilen sonuçlar, kükürdün reaksiyon esnasında çoğunlukla COS gruplarına dönüştüğünü göstermiştir.



(a)

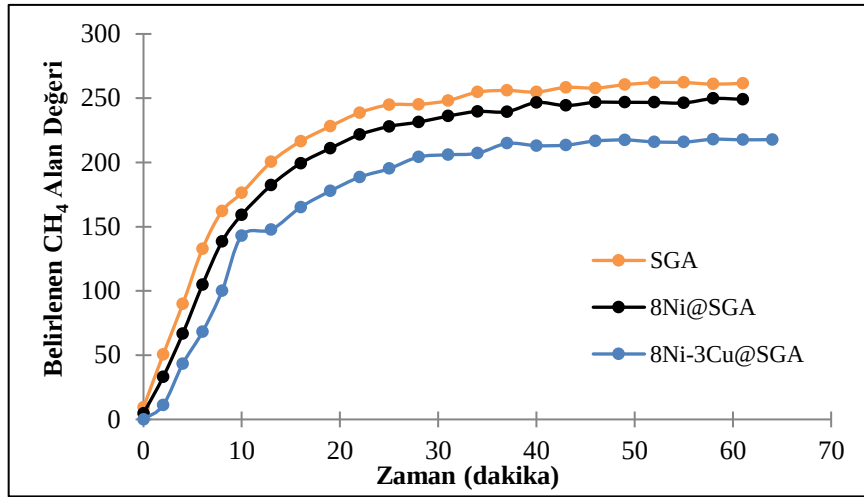


(b)



(c)

Şekil 4.10. SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-3Cu@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen aktivite testleri (a) belirlenen COS alan değerleri, (b) belirlenen H<sub>2</sub>O alan değerleri, (c) belirlenen CO<sub>2</sub> alan değerleri ve (d) belirlenen CH<sub>4</sub> alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/(10 000 ppm H<sub>2</sub>S+He)=1/1/1)



(d)

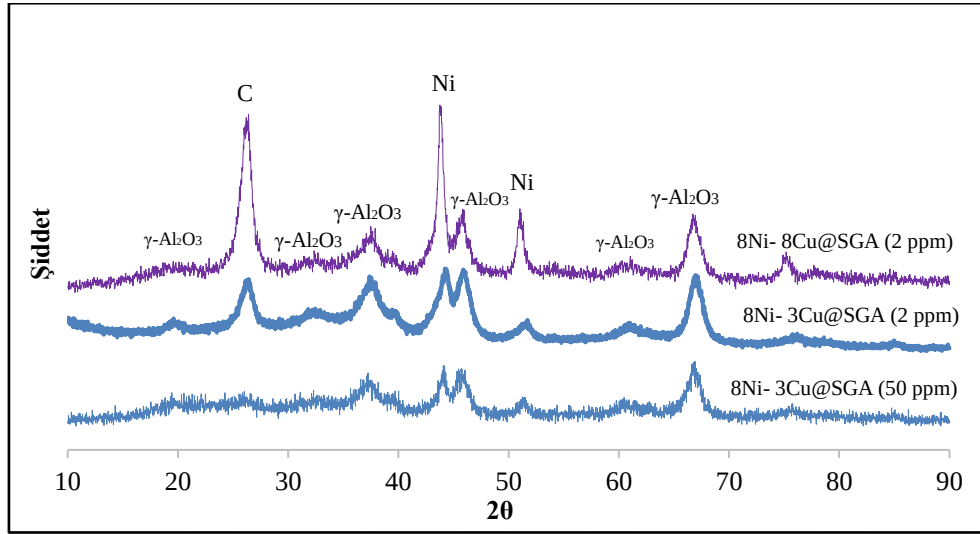
Şekil 4.10. (devam) SGA destek malzemesi, 8Ni@SGA ve 8Ni-3Cu@SGA katalizörleri ile gerçekleştirilen aktivite testleri (a) belirlenen COS alan değerleri, (b) belirlenen H<sub>2</sub>O alan değerleri, (c) belirlenen CO<sub>2</sub> alan değerleri ve (d) belirlenen CH<sub>4</sub> alan değerleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/(10 000 ppm H<sub>2</sub>S+He)=1/1/1)

#### 4.1.4. Ni-Cu katalizörlerinin reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları

Katalitik aktivite testi sonrası katalizörlerin yapısında olması muhtemel kok birikimi ve kükürt zehirlenmesine yönelik incelemeler için XRD, TGA-DTA, SEM ve XPS analizlerine yer verilmiştir.

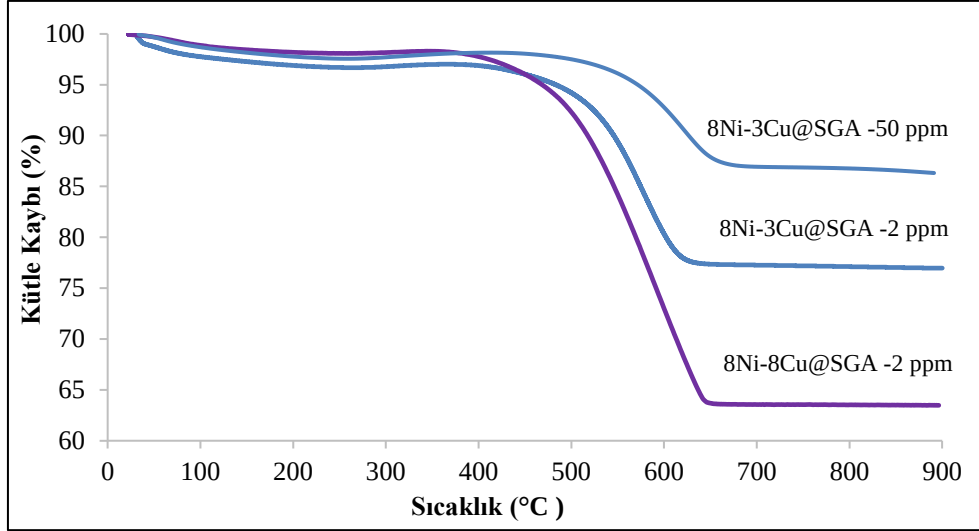
İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin kristal yapısının belirlenebilmesi amacıyla GC ekipmanlı sistemde 2 ve 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen 240 dakikalık reaksiyon sonrası numuneler için X-ışını kırınım deseni analizi (XRD) gerçekleştirilmiş olup karşılaştırmalı olarak Şekil 4.11’de verilmiştir. İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analiz sonuçları literatür ile karşılaştırmalı olarak EK-4’de verilmiştir. Elementel nikelin karakteristik kırınım pikleri 2θ: 44,5°<sub>100</sub>, 51,9°<sub>42</sub>, 76,3°<sub>21</sub> açılarında, NiS<sub>2</sub> yapısının kırınım pikleri 2θ: 31,5°<sub>100</sub>, 35,4°<sub>40</sub>, 38,8°<sub>40</sub>, 45,2°<sub>50</sub>, 53,5°<sub>80</sub> ve γ-alüminanın kırınım pikleri 2θ: 32,5°<sub>45</sub>, 37,4°<sub>65</sub>, 39,8°<sub>40</sub>, 45,9°<sub>80</sub>, 66,9°<sub>100</sub> açılarında bulunmaktadır [11,49]. NiS yapısının kırınım pikleri 2θ: 18,4°<sub>60</sub>, 32,2°<sub>100</sub>, 35,7°<sub>65</sub>, 48,8°<sub>95</sub>, 50,1°<sub>45</sub> (Dosya No.: 12-0041) ve CuS yapısının kırınım pikleri 2θ: 29,3°<sub>65</sub>, 31,8°<sub>100</sub>, 32,8°<sub>55</sub>, 47,9°<sub>75</sub>, 52,7°<sub>35</sub> (Dosya No.: 6-0464) açılarında görülmektedir. XRD analizlerinde elementel nikel ve γ-alüminanın karakteristik pikleri görülmüştür. NiS<sub>2</sub>, NiS ve CuS yapılarına ait herhangi bir pik belirlenememiştir. Ni-Cu katalizörlerinin 2 ppm H<sub>2</sub>S varlığındaki reaksiyon sonrası XRD analizlerinde, karbona ait karakteristik pik (26°<sub>100</sub>) bulunmaktadır [50]. Ayrıca XRD analizleri karşılaştırıldığında

kütlece bakır yüzdesi yüksek olan 8Ni-8Cu@SGA katalizörünün karbon pik şiddeti daha yüksektir. Bu sonuçta 8Ni-8Cu@SGA katalizörünün gösterdiği düşük aktiviteyi destekler niteliktedir. 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında 8Ni-3Cu@SGA katalizörüyle gerçekleştirilen aktivite testi sonrasında katalizörün XRD deseninde karbona ait pikin olmaması dikkat çekmiştir. Bunun sebebi, katalizörün aktivitesini kükürt zehirlenmesinden dolayı hızlı bir şekilde kaybetmesi olabilir.



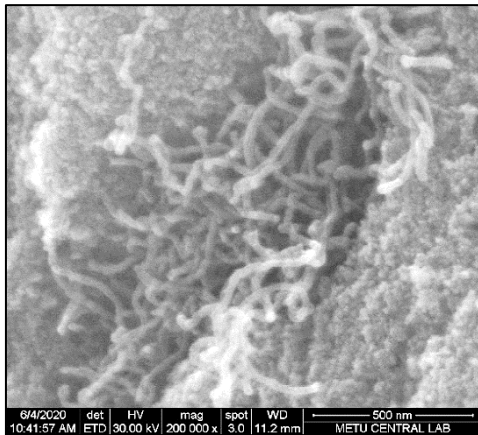
Şekil 4.11. İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD desenleri

İki metalli Ni-Cu katalizörünün yüzeyinde oluşan karbon birikimini belirlemek için 2 ve 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında yürütülen katalitik aktivite testi sonrası katalizörün termogravimetrik analizi gerçekleştirilmiştir. 750°C’de gerçekleştirilen reaksiyon testlerinden sonra katalizörlere ait termogravimetrik analiz eğrileri Şekil 4.12’de verilmiştir. TGA analizlerinde 200°C’ye kadar olan kütle kayıpları katalizör yüzeyindeki adsorplanmış su ve CO<sub>2</sub>’nin uzaklaştırılmasından, 200-400°C aralığında meydana gelen kütle kayıpları kolay oksitlenen karbon türlerinin uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. 400-900°C sıcaklık aralığında ise, grafit ve filament karbonun uzaklaştırılmasından kaynaklı kütle kaybı gerçekleşmektedir. Şekil 4.12’de görüldüğü üzere 8Ni-8Cu@SGA katalizörünün 2 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleşen reaksiyon sonrası TGA analizinde karbondan kaynaklı (400-900°C) toplam kütle kaybı %34,28’dir. 8Ni-3Cu@SGA katalizörünün 2 ve 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonrası TGA analizlerinde karbondan kaynaklı kütle kayıplarının sırasıyla %19,9 ve %11,8 olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar XRD desenindeki karbon pik şiddetlerini destekler niteliktedir.

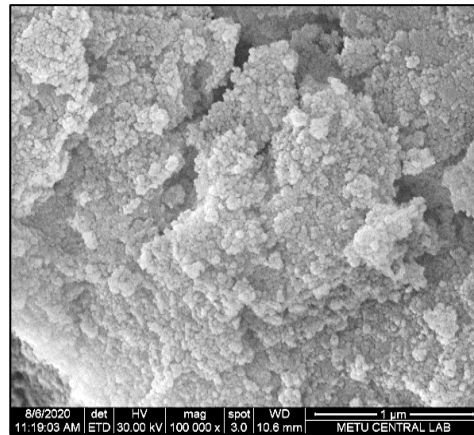


Şekil 4.12. İki metalli Ni-Cu katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA eğrileri

Resim 4.2’de 8Ni@SGA katalizörünün 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen kuru reformlanma reaksiyonu sonrası SEM görüntüsünde filament karbon yapıları görülürken, 8Ni-3Cu@SGA katalizörlerinin yapısında filament karbon yapıları görülmemiştir. Bu sonuç, 8Ni-3Cu@SGA katalizörünün TGA analizinde belirlenen filament karbondan kaynaklı kütle kaybı (%11,8) ile uyumludur. Song ve arkadaşları, bakır içeriğinin artmasıyla Cu atomlarının, karbon oluşumundan sorumlu Ni bölgelerini işgal ederek kok birikimini baskıladığını söylemiştir. Ancak nikel ve bakır içeriği için optimal koşulların önemli olduğu, çok düşük ya da çok yüksek bakır içeriğinde kok birikiminin desteklendiğini vurgulamışlardır. Çalışmalarında Cu/Ni:0,25-0,5 molar oranına sahip katalizörlerin karbon filamentlerini baskıladığını belirlemişlerdir [51].



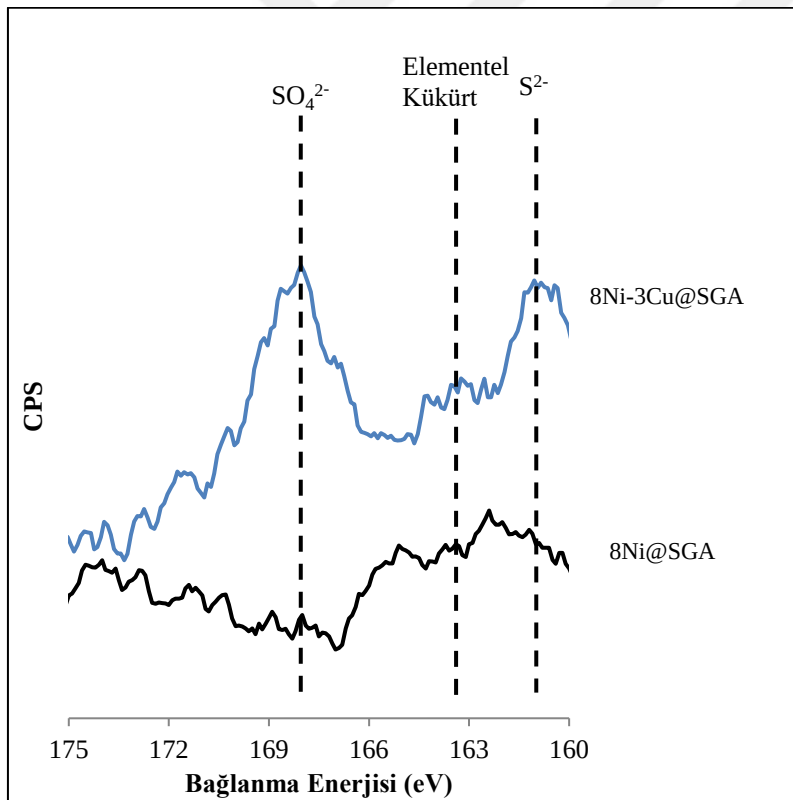
(a)



(b)

Resim 4.2. 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonrası katalizörlerin SEM görüntüsü (a) 8Ni@SGA (b) 8Ni-3Cu@SGA

50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında test edilmiş 8Ni-3Cu@SGA katalizörünün yüzeyindeki kükürt türlerinin ayrıntılı analizinin gerçekleştirilebilmesi amacıyla XPS S 2p bölgesine ait analizi gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.13’de 8Ni@SGA katalizörüyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. XPS verilerinde enerji kayması düzeltme işlemi C 1s bölgesi için 284,5 eV bağlanma enerjisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XPS analizlerinde SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> türlerinin (NiSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>) 168-170 eV, elementel kükürdün 163-164 eV ve S<sup>2-</sup> türlerinin (NiS, CuS, NiS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S) 160-163 eV bağlanma enerjisine sahip olduğu literatürde yer almaktadır [52]. 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilen 8Ni-3Cu@SGA katalizörünün XPS spektrumunda yaklaşık olarak 161 eV, 163,7 eV ve 168,4 eV bağlanma enerjilerinde sırasıyla S<sup>2-</sup>, elementel kükürt ve sülfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) türleri gözlenmiştir. Bu sonuçlar, 8Ni-3Cu@SGA katalizörünün deaktivasyonunda çoğunlukla sülfat türlerinin etkisi olduğunu, 8Ni@SGA katalizörünün deaktivasyonunda ise çoğunlukla S<sup>2-</sup> (161,8 eV) türlerinin etkisi olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.13. Reaksiyon sonrası 8Ni@SGA ve 8Ni-3Cu@SGA katalizörlerinin XPS spektrumları (S 2p bölgesi) (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/(50 ppm H<sub>2</sub>S+Ar)=1/1/1)

## 4.2. Ni-Cu-Ce Katalizörleri ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu için kararlı, kok birikimine ve kükürt zehirlenmesine dirençli katalizör geliştirme çalışmalarında Ni-Cu katalizörleriyle olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu doğrultuda katalizörü daha da iyileştirebilmek adına katalizör yapısına seryum eklenmiş, Ni-Cu-Ce katalizörleri emdirme ve tek kap sol-jel yöntemleriyle sentezlenmiştir. Bu başlık altında Ni-Cu-Ce katalizörleriyle gerçekleştirilen reaksiyon öncesi karakterizasyon çalışmalarına, katalitik aktivite testlerine ve reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmalarının detaylarına yer verilmiştir.

### 4.2.1. Ni-Cu-Ce katalizörlerinin reaksiyon öncesi karakterizasyon çalışmaları

Ni-Cu-Ce katalizörlerinin reaksiyon öncesi XRD, azot adsorpsiyon-desorpsiyon, TGA, DRIFTS analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.3’de verilmiştir. 8Ni-3Cu-8Ce katalizörlerinin yüzey alanı, ortalama gözenek çapı, gözenek hacmi ve kristal boyutunun belirlenebilmesi için azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilmiştir. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün yüzey alanı 117,2 m<sup>2</sup>/g ve 8Ni-3Cu-8Ce-SGA katalizörünün yüzey alanı 187,6 m<sup>2</sup>/g’dir. Akansu ve diğerleri (2022), yapmış oldukları çalışmada saf alümina destek malzemesinin yüzey alanının 215 m<sup>2</sup>/g olduğunu tespit etmiştir [41]. Katalizör yapısına nikel, bakır ve seryumun yüklenmesiyle yüzey alanında azalma görülmüştür.

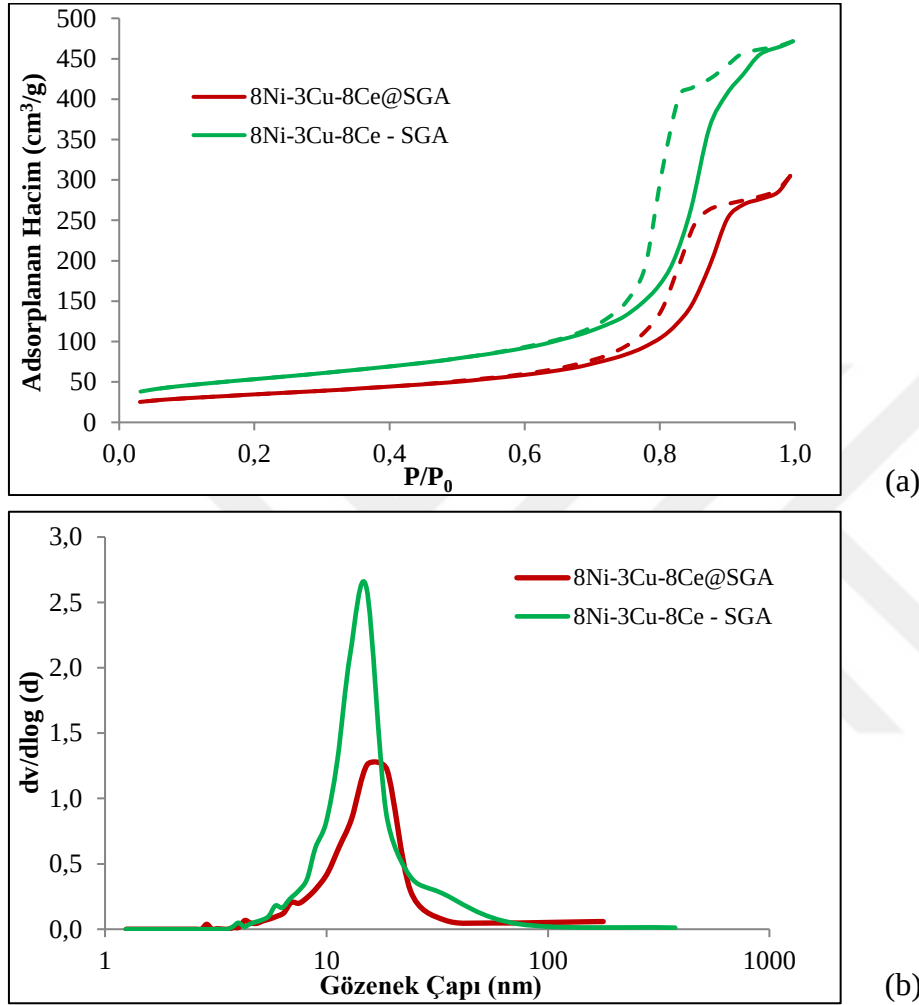
Çizelge 4.3. Ni-Cu-Ce katalizörlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

| Katalizör       | Sentez Yöntemi  | Sentez Çözeltilisi                 | SEM-EDX                        | BET yüzey alanı, m <sup>2</sup> /g | BJH ads. Ortalama gözenek çapı, nm | Ni Kristal Boyutu <sup>a</sup> , nm |
|-----------------|-----------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
|                 |                 | Nominal kimyasal bileşen kütlece % | Kimyasal bileşen kütlece %     |                                    |                                    |                                     |
| 8Ni-3Cu-8Ce@SGA | Emdirme         | 8% Ni, 3% Cu, 8% Ce                | 10,41% Ni, 2,80 %Cu, 12,85% Ce | 117,2                              | 15,3                               | 3,79                                |
| 8Ni-3Cu-8Ce-SGA | Tek-kap sol-jel | 8% Ni, 3% Cu, 8% Ce                | 5,78% Ni, 1,83% Cu, 7,55% Ce   | 187,6                              | 15,1                               | 3,49                                |

<sup>a</sup> Nikel kristal boyutu nikelin 52°’deki piki kullanılarak Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Alümina destek malzemeli Ni-Cu-Ce katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.14.a’da verilmiştir. Ni-Cu-Ce katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Tip 4 ile uyumludur [42]. Ayrıca katalizörler benzer P/P<sub>0</sub> değerinde

histerisis oluşumu göstermiş olup mezogözenek yapısını korumuştur. Sentezlenen Ni-Cu-Ce katalizörlerinin BJH gözenek dağılım grafikleri Şekil 4.14.b’de verilmiştir. Şekil 4.14.b’de görüldüğü gibi sentezlenen katalizörler ortalama 15,2-15,3 nm mezogözenek çapına sahiptir.

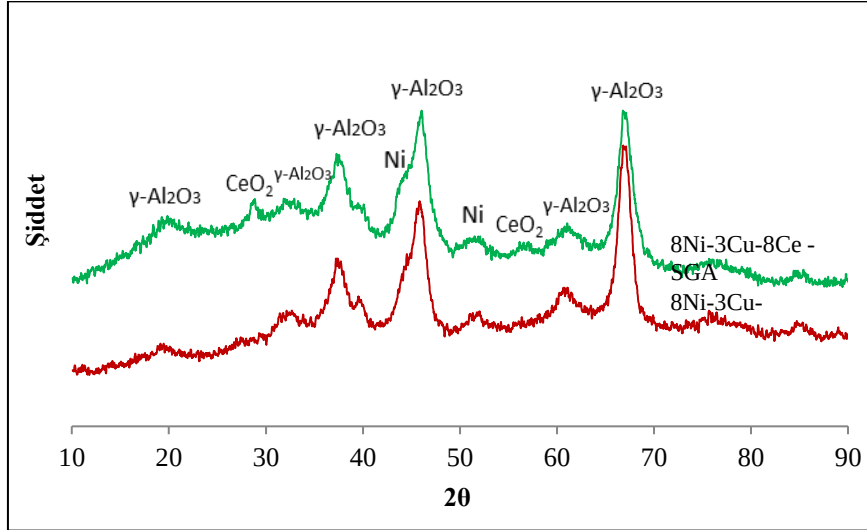


Şekil 4.14. 8Ni-3Cu-8Ce @SGA ve 8Ni-3Cu-8Ce-SGA katalizörlerinin (a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (b) gözenek çap dağılımı

Sentezlenen 8Ni-3Cu-8Ce katalizörlerinin kristal yapısını inceleyebilmek amacıyla X-ışını kırınım deseni (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir. 8Ni-3Cu-8Ce katalizörleri ile elde edilen kırınım desenleri Şekil 4.15’de verilmiştir. Ni-Cu-Ce katalizörlerinin reaksiyon öncesi XRD analiz sonuçları literatür ile karşılaştırmalı olarak EK-5’de yer almaktadır. Şekil 4.15 incelendiğinde elementel nikelin karakteristik kırınım pikleri  $2\theta$ :  $44,5^{\circ}_{100}$ ,  $51,9^{\circ}_{42}$ ,  $76,3^{\circ}_{21}$  ve  $\gamma$ -alüminanın kırınım pikleri  $2\theta$ :  $32,5^{\circ}_{45}$ ,  $37,4^{\circ}_{65}$ ,  $39,8^{\circ}_{40}$ ,  $45,9^{\circ}_{80}$ ,  $66,9^{\circ}_{100}$  açılarında görülmektedir [11,53–55]. Ayrıca  $\text{CeO}_2$ ’e ait karakteristik piklerin  $2\theta$ :  $28^{\circ}_{100}$ ,  $33^{\circ}_{29}$ ,  $48^{\circ}_{51}$ ,  $57^{\circ}_{40}$ ,  $77^{\circ}_{15}$  açılarında, elementel Cu yapılarına ait piklerin  $2\theta$ :  $43,3^{\circ}_{100}$ ,  $50,4^{\circ}_{46}$ ,  $74,1^{\circ}_{20}$  ve  $89,9^{\circ}_{17}$  açılarında olduğu literatürde görülmüştür [56]. Katalizörlerin XRD desenleri

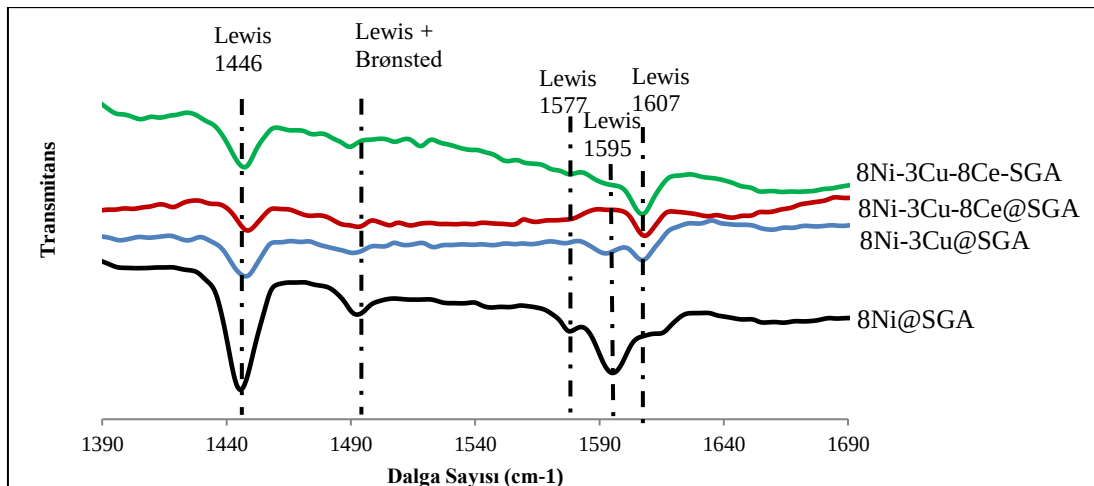


karşılaştırıldığında tek kap sol-jel metoduyla sentezlenen 8Ni-3Cu-8Ce katalizörünün yapısında düşük şiddette  $\text{CeO}_2$  piklerine rastlanmıştır.



Şekil 4.15. 8Ni-3Cu-8Ce katalizörlerinin reaksiyon öncesi XRD deseni

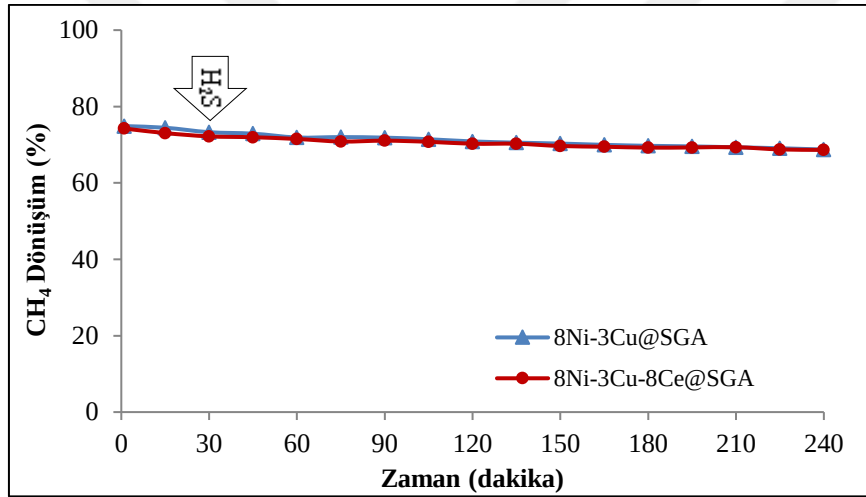
İki farklı sentez yöntemiyle hazırlanan Ni-Cu-Ce katalizörlerinin Lewis ve Brønsted asit sitelerinin belirlenebilmesi amacıyla piridinli DRIFTS analizi gerçekleştirilmiştir ve tek metalli Ni ve iki metalli Ni-Cu katalizörleriyle karşılaştırmalı olarak Şekil 4.16’da verilmiştir.  $1446\text{ cm}^{-1}$  ve  $1607\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında görülen pikler kuvvetli Lewis asit sitelerini gösterirken,  $1493\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen pik hem Lewis hem de Brønsted asit sitelerini göstermektedir. Şekil 4.16 incelendiğinde, Ni-Cu-Ce katalizörlerinde Brønsted asit sitelerine ait pikler rastlanmamıştır [11,45–48]. Ayrıca yapıya seryum ve bakır ilavesiyle, kuvvetli Lewis asit sitelerinin pik şiddetlerinde azalma olmuştur.



Şekil 4.16. Sentezlenen Ni-Cu-Ce katalizörlerin piridin adsorplanmış DRIFTS spektrumları

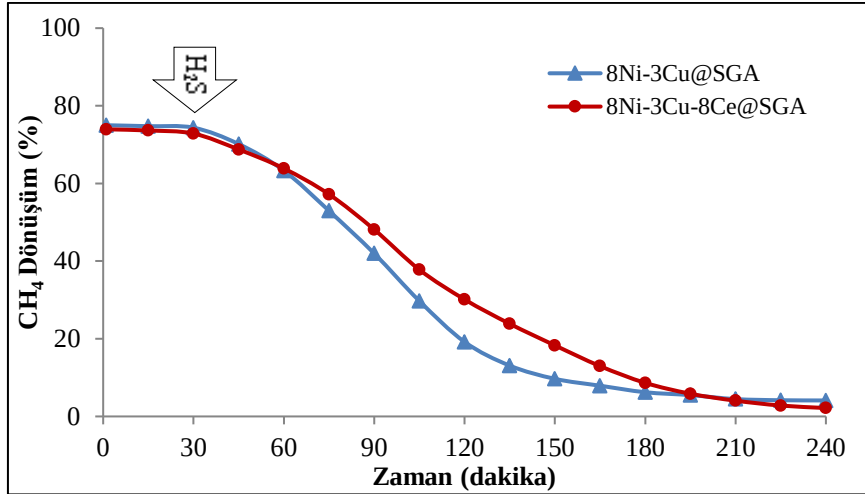
#### 4.2.2. Ni-Cu-Ce katalizörlerinin aktivite test sonuçları

Sentezlenen Ni-Cu-Ce katalizörünün katalitik aktivite testleri 750°C sıcaklığında gaz kromatografi ekipmanlı reaksiyon sisteminde ilk olarak 2 ppm H<sub>2</sub>S varlığında yürütülmüştür. H<sub>2</sub>S gazı sisteme 29. dakikadan itibaren verilmiştir. Gerçekleştirilen aktivite test sonucu Ce etkisinin görülebilmesi amacıyla 8Ni-3Cu@SGA katalizörüyle karşılaştırmalı olarak Şekil 4.17’de verilmiştir. 2 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen aktivite sonuçları incelendiğinde yapıya seryum ilavesiyle başlangıç aktivitesinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Katalizörler 240 dakikalık reaksiyon testi boyunca benzer ve kararlı aktivite göstermişlerdir.



Şekil 4.17. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü ile 2 ppm H<sub>2</sub>S varlığında elde edilen metan dönüşümü (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>S+Ar)=1/1/1)

2 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen aktivite testinin ardından emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Cu-Ce katalizörünün daha yüksek H<sub>2</sub>S derişimindeki aktivitesi incelemek amacıyla 50 ppm varlığında katalitik aktivite testi tekrarlanmıştır. 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen aktivite test sonuçları 8Ni-3Cu@SGA katalizörüyle karşılaştırmalı olarak Şekil 4.18’de verilmiştir. H<sub>2</sub>S’ün sisteme verildiği andan (29. dakika) itibaren 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü, 8Ni-3Cu@SGA katalizörüne göre daha kararlı aktivite sergilemiştir. Bu sonuçlar Ce ilavesinin kükürt direncini arttırıcı bir rol oynadığını göstermiştir.



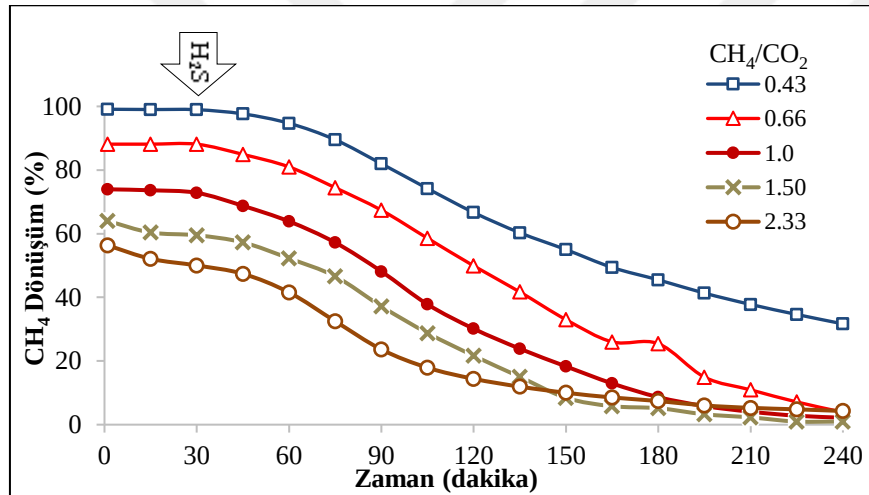
Şekil 4.18. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü ile 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında elde edilen metan dönüşümü (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>S+Ar)=1/1/1)

Çizelge 4.4’de 2 ppm ve 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında Ni-Cu-Ce katalizörüyle gerçekleştirilen aktivite testleri tek metalli Ni ve iki metalli Ni-Cu katalizörleriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelge 4.4 incelendiğinde, 2 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen aktivite testlerinde katalizörlerin aktivitelerinde önemli bir fark olmasa da 8Ni@SGA katalizörüne bakır ve seryum ilavesiyle katalizörlerin kararlılığının arttığı söylenebilir. 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleşen aktivite testlerinde 8Ni@SGA katalizörü 180. dakikada deaktive olurken, 8Ni-3Cu@SGA (%6,2) ve 8Ni-3Cu-8Ce@SGA (%8,6) katalizörleri hala aktivite vermektedir. Bu sonuçlar hem bakırın hem de seryumun kükürt direncini arttırmaya yardımcı olduğunu göstermektedir. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen aktivite testlerinde en iyi katalizörün Ni-Cu-Ce katalizörü olduğuna karar verilmiştir. Bu doğrultuda çalışmalara Ni-Cu-Ce katalizörü ile devam edilmiştir.

Çizelge 4.4. Tek metalli Ni, iki metalli Ni-Cu ve Ni-Cu-Ce katalizörleriyle H<sub>2</sub>S ortamında gerçekleştirilen aktivite testlerinde elde edilen metan dönüşümleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>S+Ar)=1/1/1)

| % CH <sub>4</sub> Dönüşümleri |            |            |             |             |
|-------------------------------|------------|------------|-------------|-------------|
| 2 ppm H <sub>2</sub> S        |            |            |             |             |
| Katalizör                     | 30. dakika | 60. dakika | 120. dakika | 180. dakika |
| 8Ni@SGA                       | 75         | 75         | 71          | 67          |
| 8Ni-3Cu@SGA                   | 73         | 71         | 70          | 69          |
| 8Ni-3Cu-8Ce@SGA               | 72         | 71         | 70          | 69          |
| 50 ppm H <sub>2</sub> S       |            |            |             |             |
| Katalizör                     | 30. dakika | 60. dakika | 120. dakika | 180. dakika |
| 8Ni@SGA                       | 67         | 29         | 5           | 2           |
| 8Ni-3Cu@SGA                   | 74         | 63         | 19          | 6           |
| 8Ni-3Cu-8Ce@SGA               | 72         | 63         | 30          | 8           |

Hazırlanan katalizörler arasında kükürt zehirlenmesine karşı en dirençli katalizör olarak belirlenen Ni-Cu-Ce katalizörü ile farklı besleme konsantrasyonlarında ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ : 0,43; 0,66; 1,0; 1,50; 2,33) aktivite testleri yürütülmüştür. Farklı besleme konsantrasyonları için aktivite testleri 50 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  varlığında gerçekleştirilmiştir ve elde edilen metan dönüşümleri Şekil 4.19’da verilmiştir. Şekil 4.19 incelendiğinde, beslemede bulunun  $\text{CH}_4$  bileşeni azaldıkça, katalizörün  $\text{CH}_4$  dönüşümünün arttığı görülmüştür. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü en yüksek ve kararlı aktiviteyi en yüksek  $\text{CO}_2$  içeriğine sahip olan  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ : 0,43 besleme konsantrasyonunda göstermiştir. Besleme konsantrasyonunun  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ : 0,43 olduğu koşulda, reaksiyonun başlangıç dönüşümü %99 olmuştur. Dikkat çeken bir başka nokta ise, 50 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  varlığında gerçekleşen aktivite testlerinde benzer ve yavaş şekilde aktivite kaybı gözlenmiştir.



Şekil 4.19. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü ile 50 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  varlığında farklı besleme bileşimlerinde elde edilen metan dönüşümleri (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör;  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ = 0,43; 0,66; 1,0; 1,50; 2,33; toplam akış hızı 60 mL/dakika)

8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü ile farklı besleme konsantrasyonlarında elde edilen  $\text{CH}_4$  ve  $\text{CO}_2$  dönüşümleri, termodinamik denge dönüşümleri Çizelge 4.5’de verilmiştir. Elde edilen termodinamik denge eğrileri ise EK-6’da sunulmuştur. Deney sonuçlarında, katalizörlerin deaktivasyonunun hızlanmaya başladığı 60. dakikaya ait dönüşümler verilmiştir. Termodinamik denge dönüşümleri,  $\text{H}_2\text{S}$  konsantrasyonları ppm seviyesinde olduğu için gaz bileşimine dahil edilmeden “Gaseq Kimyasal Denge Programı” ile hesaplanmıştır. Hesaplamalarda ürün olarak  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ar}$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  bileşenleri seçilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, limit reaktantın  $\text{CH}_4$  olduğu besleme gazı bileşiminde ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ :0,43),  $\text{CH}_4$  denge dönüşümünün %95’ine ulaşıldığı belirlenmiştir. Beslemedeki metan konsantrasyonu

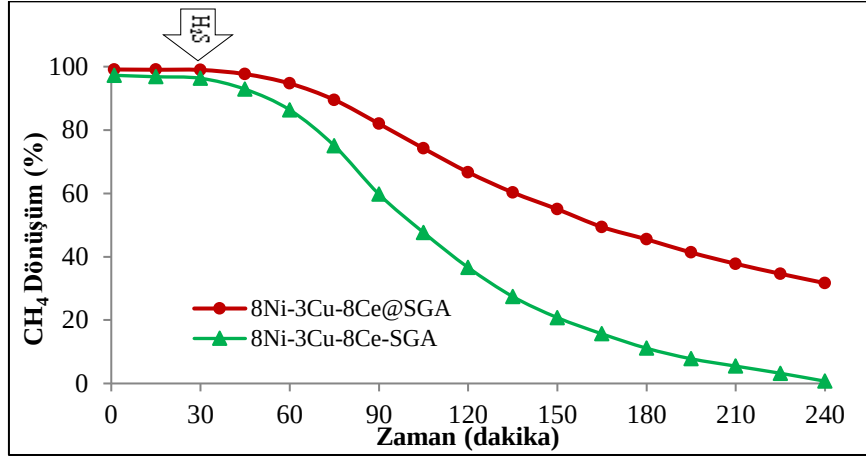
arttıkça, metan dönüşümünde düşüş meydana gelmiştir. Bu düşüğe, metanın kuru reformlanma reaksiyonu ile eşzamanlı olarak metanın parçalanma reaksiyonunun da gerçekleşmesinin sebep olabileceği düşünülmüştür. Bu düşüncüyü teyit etmek amacıyla “Gaseq Kimyasal Denge Programı” kullanılarak yapılan denge dönüşüm hesaplamalarında ürünler kısmına  $C_{(s)}$  eklenerek, bu bileşenin reaksiyon sonrası varlığı incelenmiştir. Bu inceleme, beslemedeki  $CH_4/CO_2$  molar oranının 1’den yüksek olduğu durumda metanın parçalanmasından kaynaklı  $C_{(s)}$  bileşeninin açığa çıktığını doğrulamıştır. “Gaseq Kimyasal Denge Programı” kullanılarak yapılan termodinamik denge dönüşüm hesaplamalarında karbon bileşeninin değerlendirilmemesi,  $CH_4$  içeriğinin fazla olduğu besleme akımı ( $CH_4/CO_2:2,33$ ) ile yürütülen katalitik aktivite testinde reaksiyonun ilk 60 dakikasında elde edilen dönüşüm değerlerinin, denge dönüşümünün üzerinde çıkmasına neden olmuştur.  $CH_4/CO_2:2,33$  besleme akımı ile gerçekleştirilen aktivite testinde en yüksek hidrojen seçiciliği değerine ulaşılmıştır.

Çizelge 4.5. 50 ppm  $H_2S$  varlığında farklı besleme konsantrasyonlarında elde edilen yüzde metan dönüşümleri

| Beslemedeki $CH_4/CO_2$ oranı | Deneysel Dönüşümler (@60 dakika) |          | Denge Dönüşümleri |          |
|-------------------------------|----------------------------------|----------|-------------------|----------|
|                               | $CH_4$ %                         | $CO_2$ % | $CH_4$ %          | $CO_2$ % |
| 0,43                          | 94,7                             | 47,8     | 99                | 61       |
| 0,66                          | 80,9                             | 73,9     | 96                | 78       |
| 1,0                           | 63,9                             | 75,1     | 86                | 92       |
| 1,50                          | 52,2                             | 90,0     | 64                | 98       |
| 2,33                          | 41,5                             | 89,0     | 42                | 99       |

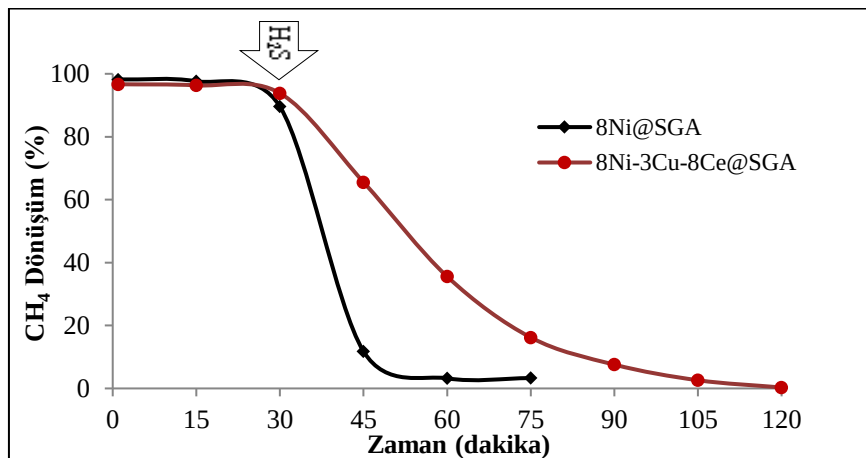
Tez kapsamında emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörler arasında kükürt zehirlenmesine karşı en dirençli 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü belirlenmiştir. Bu nedenle hazırlama yönteminin aktiviteye etkisinin belirlenebilmesi amacıyla 8Ni-3Cu-8Ce katalizörü tek-kap sol-jel yöntemiyle de hazırlanmıştır. Emdirme (8Ni-3Cu-8Ce@SGA) ve tek-kap sol-jel (8Ni-3Cu-8Ce-SGA) yöntemleriyle hazırlanmış olan katalizörlerin katalitik aktiviteleri  $CH_4/CO_2$ : 0,43 besleme bileşiminde ve 50 ppm  $H_2S$  varlığında test edilmiştir (Şekil 4.20). İki farklı sentez yöntemiyle hazırlanan katalizörler başlangıçta benzer aktiviteye sahip olsalar da  $H_2S$ ’ün sisteme verildiği 29. dakikadan itibaren emdirme yöntemiyle hazırlanan 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü daha iyi aktivite göstermiştir. Ayrıca reaksiyonun 240. dakikasında tek-kap sol-jel yöntemiyle hazırlanan katalizör aktivitesini kaybederken, emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörün %32’lik metan dönüşümüne sahip

olması dikkat çekicidir. Bu sonuçlar ışığında en dirençli katalizörün emdirme yöntemiyle hazırlanan 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.20. Farklı sentez yöntemleriyle sentezlenen Ni-Cu-Ce katalizörleri ile 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında elde edilen metan dönüşümü (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>: 0,43)

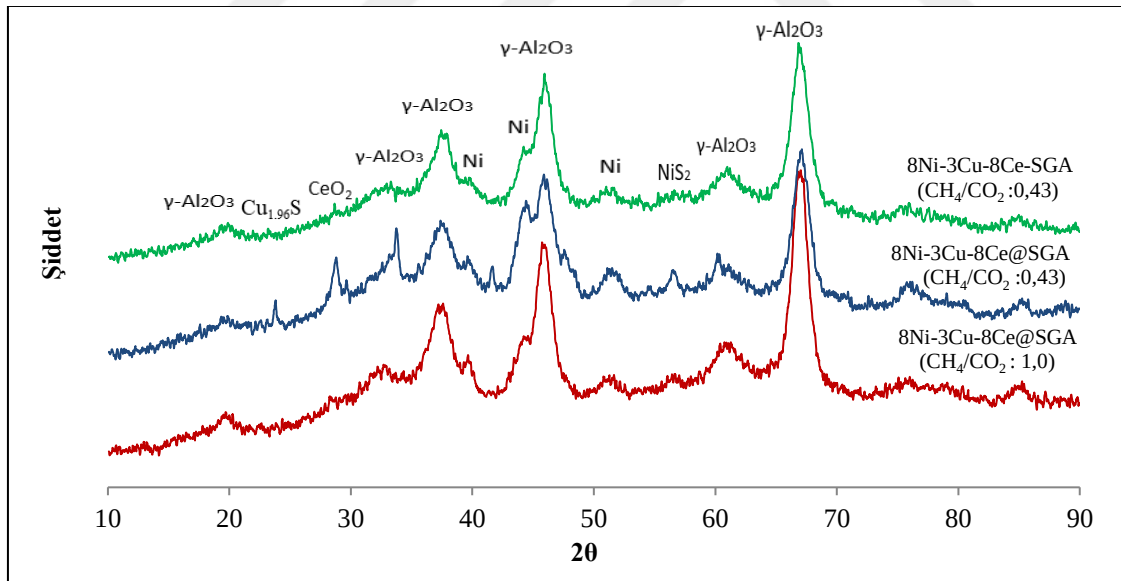
Tez kapsamında, kükürt zehirlenmesine en dirençli katalizör olan 8Ni-3Cu-8Ce@SGA'nın 500 ppm H<sub>2</sub>S varlığındaki katalitik aktivite testi 8Ni@SGA katalizörüyle karşılaştırmalı olarak Şekil 4.21'de verilmiştir. 500 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen aktivite testi sonucunda 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü 120. dakikada aktivitesini kaybetmiştir. Şekil 4.21'de de görüldüğü gibi yüksek derişimdeki H<sub>2</sub>S varlığında da Ni-Cu-Ce katalizörü tek metalli Ni katalizöründen daha yüksek aktivite göstermiş olup seryum ve bakır ilavesi katalizör üzerinde iyileştirici bir etki yaratmıştır.



Şekil 4.21. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü ile 500 ppm H<sub>2</sub>S varlığında elde edilen metan dönüşümü (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>:0,43)

#### 4.2.3. Ni-Cu-Ce katalizörlerinin reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları

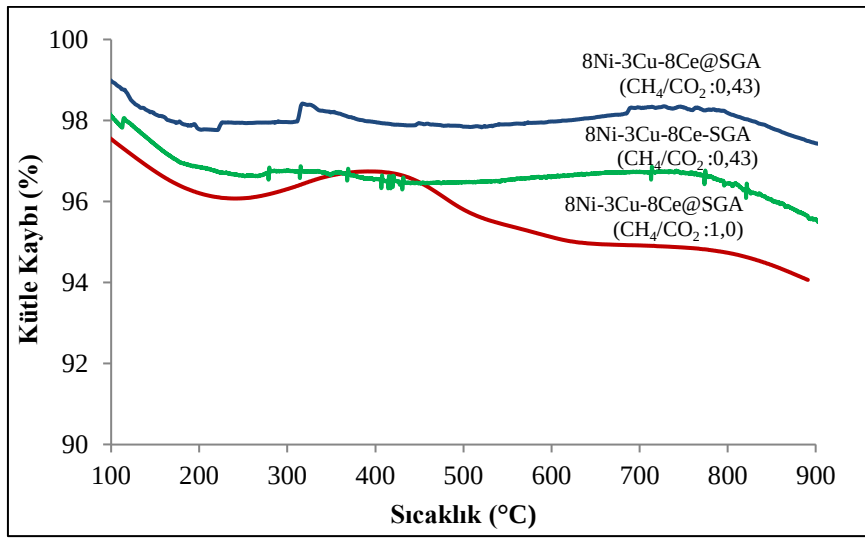
Ni-Cu-Ce katalizörlerinin kristal yapısının belirlenebilmesi amacıyla 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında yürütülen reaksiyon testi sonrası numuneler için X-ışını kırınım desenleri (XRD) karşılaştırmalı olarak Şekil 4.22’de verilmiştir. Ayrıca Ni-Cu-Ce katalizörlerinin reaksiyon sonrası XRD analiz sonuçları EK-7’de literatür ile karşılaştırmalı olarak yer almaktadır. İki metalli Ni-Cu katalizörlerinde görülen karbona ait karakteristik ( $2\theta$ : 26,3°<sub>100</sub>) pike Ni-Cu-Ce katalizöründe rastlanmamıştır [50]. Ni-Cu-Ce katalizörünün yapısında elementel nikel ( $2\theta$ : 44,5°<sub>100</sub>; 51,9°<sub>42</sub>; 76,3°<sub>21</sub>) ve  $\gamma$ -alüminaya ( $2\theta$ : 32,5°<sub>45</sub>; 37,4°<sub>65</sub>; 39,8°<sub>40</sub>; 45,9°<sub>80</sub>; 66,9°<sub>100</sub>) ait karakteristik piklere rastlanmıştır [11]. NiS<sub>2</sub> yapısının kırınım pikleri  $2\theta$ : 31,5°<sub>100</sub>, 38,8°<sub>40</sub>, 45,2°<sub>50</sub>, 53,5°<sub>80</sub>, 56,4°<sub>20</sub> açılarındadır ve bu piklerin birçoğu alümina pikleriyle çakışmaktadır. Cu<sub>1.96</sub>S yapısına ait piklerin  $2\theta$ : 23,6°<sub>40</sub>, 31,6°<sub>20</sub>, 32,6°<sub>100</sub>, 39,1°<sub>80</sub> ve 45,4°<sub>40</sub> açılarındadır bulunduğu literatürde yer almaktadır (Dosya No.: 29-0578). CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>:0,43 besleme konsantrasyonunda 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen aktivite testinde kullanılan 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizöründe NiS<sub>2</sub> ve Cu<sub>1.96</sub>S yapıları belirlenmiştir.



Şekil 4.22. Ni-Cu-Ce katalizörleri ile 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonrası XRD desenleri

Katalizörün yüzeyinde oluşan karbon birikimini belirlemek için 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında yürütülen katalitik aktivite testi sonrası katalizörün termogravimetrik analizi gerçekleştirilmiştir. 750°C’de gerçekleştirilen reaksiyon testlerinden sonra katalizörlere ait termogravimetrik analiz eğrileri Şekil 4.23’de verilmiştir. Şekil 4.23’de görüldüğü üzere

8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında besleme akım oranının CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>:1 olduğu koşulda gerçekleştirilen aktivite testi sonrası karbondan kaynaklı kütle kaybı %2,7 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar Ni-Cu-Ce katalizörünün XRD deseninde karbon pikinin olmamasını açıklar niteliktedir. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA ve 8Ni-3Cu-8Ce-SGA katalizörlerinin 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında besleme akım oranının CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>:0,43 olduğu koşulda gerçekleştirilen reaksiyon sonrası TGA analizlerinde karbondan kaynaklı kütle kayıplarının sırasıyla %0,5 ve %1'dir. İki besleme akımı karşılaştırıldığında yüksek miktarda CO<sub>2</sub> bulunan besleme akımıyla (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>: 0,43) yürütülen aktivite testlerinde neredeyse karbon oluşmadığı saptanmıştır.

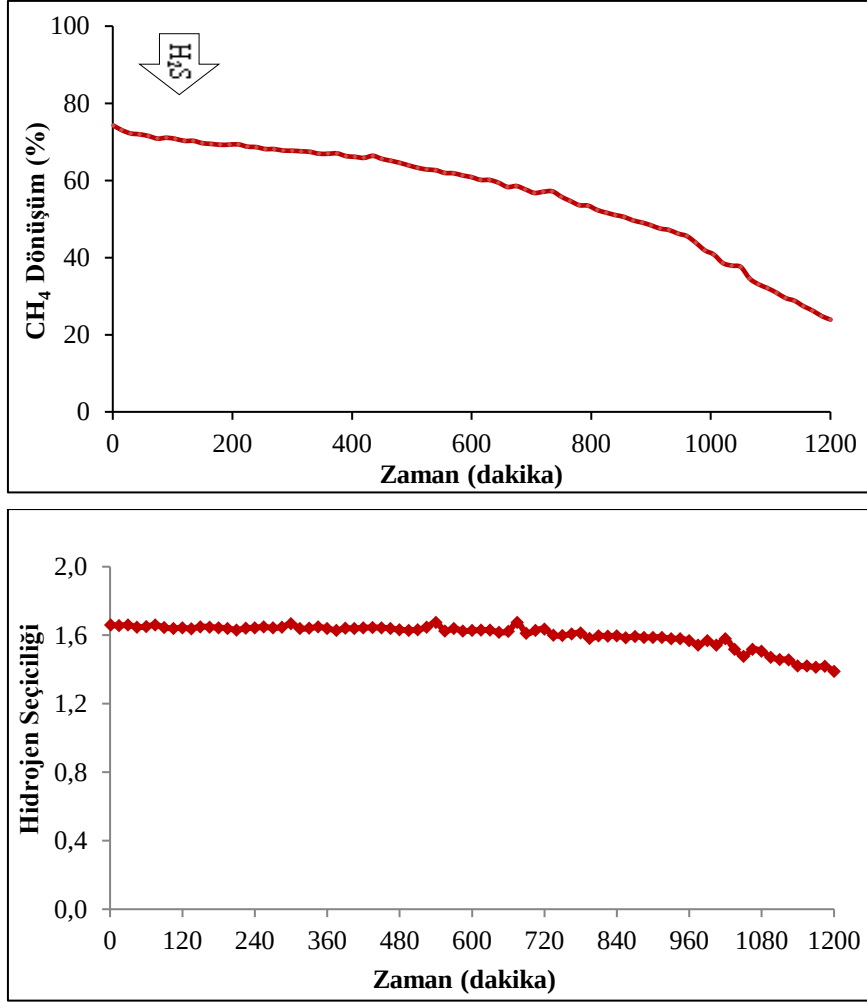


Şekil 4.23. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA ve 8Ni-3Cu-8Ce-SGA katalizörleri için 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrasında TGA analizi (Farklı besleme bileşimlerinde)

#### 4.2.4. Ni-Cu-Ce katalizörü ile gerçekleştirilen uzun ömürlülük testi

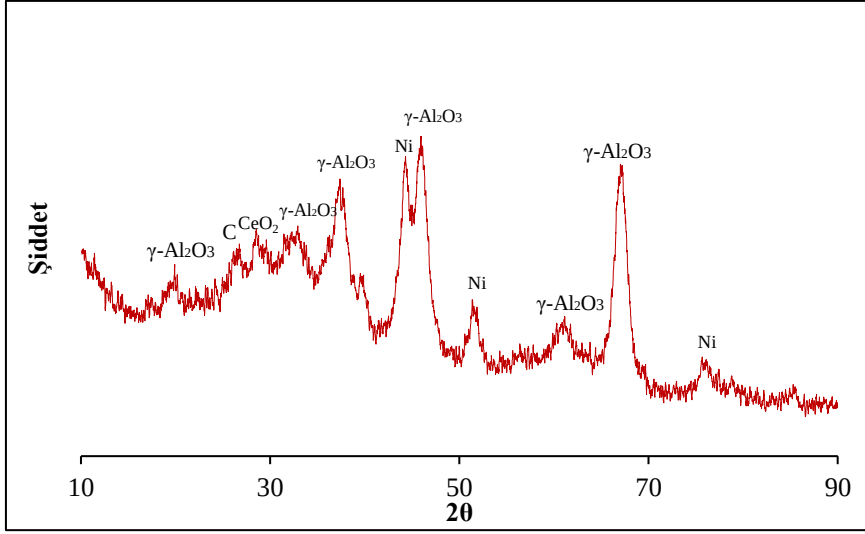
Tez kapsamında uzun ömürlülük testi Şekil 4.17'de verilen 2 ppm H<sub>2</sub>S varlığında 240 dakika boyunca test edilen 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün katalitik aktivite testinin 1200 dakikaya tamamlanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.24'de 2 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen uzun ömürlülük testinden elde edilen metan dönüşümü ve metana göre hidrejen seçiciliği verilmiştir. Şekil 4.24.a incelendiğinde, 1200 dakika süreyle gerçekleşen aktivite testinin ilk 600 dakikasında katalizör aktivitesini yavaş bir şekilde kaybederken, ilerleyen reaksiyon süresinde hızlı aktivite kaybı gözlenmiştir.





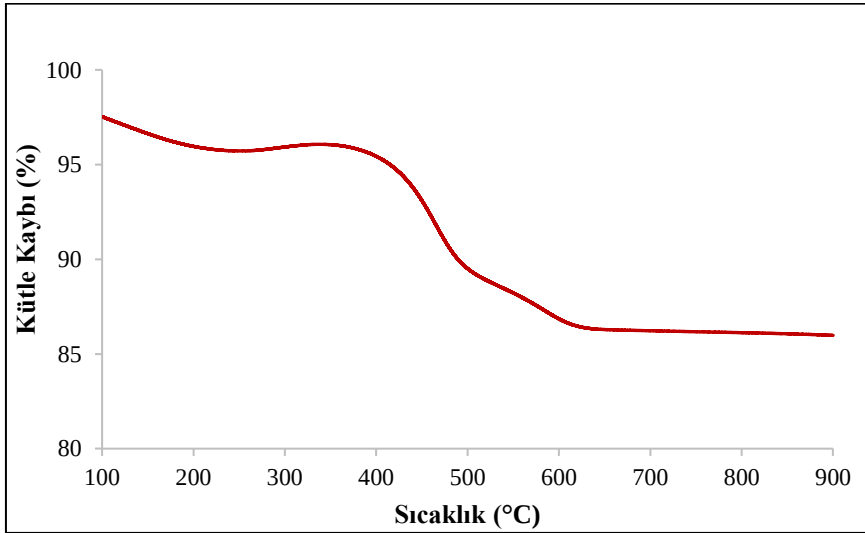
Şekil 4.24. 8Ni-3Cu-8Ce @SGA katalizörü ile 2 ppm H<sub>2</sub>S varlığında elde edilen a) metan dönüşümü b) metana göre hidrojen seçiciliği (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>S+Ar)=1/1/1)

8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün 2 ppm H<sub>2</sub>S varlığında 1200 dakikalık uzun ömürlülük testi sonrası katalizörün kristal yapısının belirlenebilmesi amacıyla X-ışını kırınım deseni alınmıştır. Elde edilen XRD deseni Şekil 4.25’de ve XRD verileri ise literatür ile karşılaştırmalı olarak EK-8’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 $\theta$ : 32,5°<sub>45</sub>, 37,4°<sub>65</sub>, 39,8°<sub>40</sub>, 45,9°<sub>80</sub>, 66,9°<sub>100</sub>) ve elementel nikelin (2 $\theta$ : 44,5°<sub>100</sub>, 51,9°<sub>42</sub>, 76,3°<sub>21</sub>) karakteristik piklerine rastlanmıştır [11]. Katalizör yapısında karbona ait (2 $\theta$ : 26°<sub>100</sub>) pik belirlenmiştir [50].



Şekil 4.25. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün 2 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  varlığında 1200 dakikalık katalitik aktivite sonrası XRD deseni

2 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  varlığında 1200 dakikalık uzun ömürlülük testi sonrası 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün yüzeyindeki kok birikimini belirlemek amacıyla Termogravimetrik analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. TGA sonuçları Şekil 4.26’da verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde, karbondan kaynaklı (400-900°C) kütle kaybının %9,4 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.26. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün 2 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  varlığında 1200 dakikalık katalitik aktivite sonrası TGA analizi

### 4.3. Rejenerasyon

Tez kapsamında hazırlanmış olan katalizörler arasında H<sub>2</sub>S ortamında en iyi aktiviteyi 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün gösterdiği belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında, farklı sentez yöntemi (birlikte emdirmeye ve tek kap), farklı besleme gaz bileşimleri (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>: 0,43; 0,66; 1,0; 1,50; 2,33) ve farklı H<sub>2</sub>S konsantrasyonları (0-500 ppm) ile gerçekleştirilen testlerin yanı sıra H<sub>2</sub>S ortamında en iyi aktiviteyi gösteren 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün rejenerasyon şartları da araştırılmıştır. 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>S+Ar)=1/1/1 gaz bileşiminde test edilen ve deaktive olan 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün rejenerasyon işlemi dört farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. Rejenerasyon şartları ve literatür ile karşılaştırılması aşağıda özetlenmiştir:

Rejenerasyon-1: 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün 750°C reaksiyon sıcaklığında katalitik aktivite testi yürütülmüştür. Aktivite testi esnasında CH<sub>4</sub> dönüşümün %39'a indiği 105. dakikada, H<sub>2</sub>S gazı kesilerek 1 saat boyunca sisteme CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar=1/1/1 bileşiminde, 60 mL/dk akış hızında gaz gönderilmiştir. Ancak katalizör ilk aktivitesine yeniden ulaşamamıştır. Benzer şekilde Chen ve diğerleri (2017), biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda kullandıkları katalizörü besleme akımından H<sub>2</sub>S keserek rejenere etmeyi denemiş ve geri kazanım elde edilememiştir [38].

Rejenerasyon-2: 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu testine 315 dakika boyunca devam edilmiştir ve katalizör aktivitesini tamamen kaybetmiştir. Aktivitesini kaybeden katalizör 800°C'de, 20 mL/dk akış hızında H<sub>2</sub> ortamında 1 saat indirgenmiştir. Yalnızca H<sub>2</sub> ortamında indirgenerek rejenerasyon çalışmaları gerçekleştirilen katalizör daha sonra 750°C reaksiyon sıcaklığında, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 1/1/1 ortamında gerçekleştirilen testlerde aktivite göstermemiştir. Literatürde benzer bir çalışmaya rastlanmamıştır.

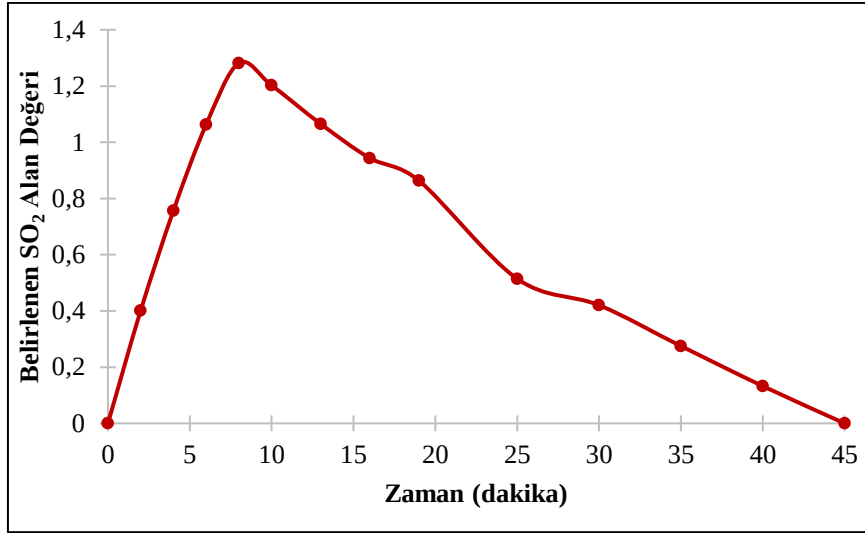
Rejenerasyon-3: 50 ppm H<sub>2</sub>S ortamında 315 dakika sonunda aktivitesini kaybeden katalizör önce 800°C'de 60 mL/dk akış hızındaki kuru havaya (%21 O<sub>2</sub>-%79 N<sub>2</sub>) 6 saat maruz bırakılmış, daha sonra 800°C'de üzerinden H<sub>2</sub> gazı geçirilmiştir. Bu şartlarda rejenerasyondan sonra 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 1/1/1 gaz bileşimi ile test edilmiş ve katalitik aktivite göstermemiştir. Chein vd. (2021), yüksek kısmi basınca sahip O<sub>2</sub> ile oksidasyon işleminde deaktive olan katalizör yapısındaki kükürdün SO<sub>2</sub> olarak

uzaklaşmayacağını, bu yapının NiSO<sub>4</sub> yapısına yükseltgeneceğini (Eş 4.6) ve bu durumda katalizörün kuru reformlanma reaksiyonunda aktivite göstermeyeceğini belirtmişlerdir [35]. Bu sebeple kuru hava ile gerçekleştirilen oksidasyon işlemi sonucu yapıdaki kükürdün sülfat yapısına dönüşerek, katalizörün aktivite göstermediği düşünülmektedir. H<sub>2</sub> ile indirgeme işlemi rejenerasyona katkı sağlayamamaktadır.



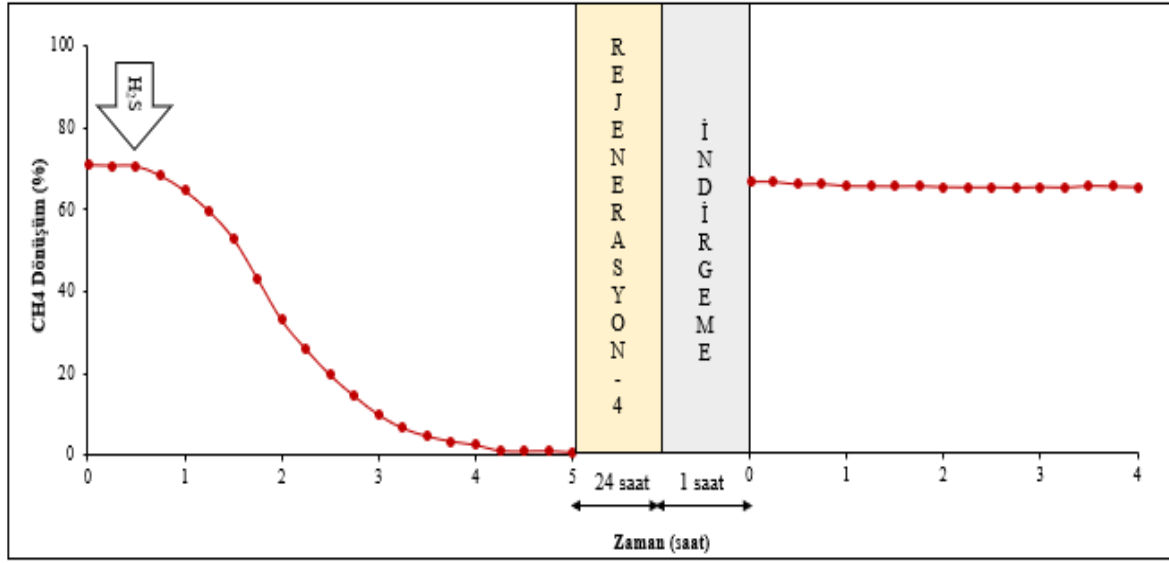
Rejenerasyon-4: 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün 750°C reaksiyon sıcaklığında katalitik aktivite testi yürütülmüştür. Katalizörünün tamamen aktivitesini kaybettiği 315. dakikada reaksiyon testi sonlandırılmıştır. Daha sonra reaktör çıkışındaki ürünlerin anlık analizinin gerçekleştirildiği FTIR sisteminde 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün daha düşük oksijen kısmi basınçlarında oksidasyonu ile rejenerasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla oksidasyon işlemi için besleme gaz karışımı %3 O<sub>2</sub>-%97 He gazlarını içerecek şekilde hazırlanmış ve katalizör 800°C’de 24 saat boyunca 100 mL/dk akış hızındaki bu gaz karışımına maruz bırakılmıştır. Oksidasyon işlemi boyunca yapıdan uzaklaştırılan bileşenler (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>) FTIR spektrometresi ile analiz edilmiştir. FTIR sisteminde gerçekleştirilen rejenerasyon işlemi sırasında reaktör çıkışında kükürt dioksit bileşiklerine rastlanmıştır (Şekil 4.27.) Rejenerasyon işlemi sırasında yüzeye adsorplanan kükürdün oksitlenerek yapıdan SO<sub>2</sub> bileşiği olarak uzaklaştığı ve Ni aktif sitelerinin de oksitlenerek NiO yapısına dönüştüğü düşünülmektedir (Eş 4.7). Oksidasyon işlemi sonrasında katalizörün rengi siyahtan yeşile dönmüştür. Bu durum reaksiyon öncesi indirgenmiş katalizördeki metalik Ni fazının NiO yapısına yükseltgendiğini göstermektedir. Oksidasyon işleminden sonra katalizör 800°C’de, 1 saat boyunca 20 mL/dk akış hızındaki H<sub>2</sub> gazı ile indirgenmiştir. Bu sayede NiO fazı metalik Ni faza indirgenmiştir ve katalizörün rengi tekrar siyaha dönmüştür. Daha sonra bu katalizörün 60 mL/dk akış hızındaki CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 1/1/1 gaz bileşimi ile, 750°C reaksiyon sıcaklığında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonundaki katalitik aktivitesi test edilmiştir.





Şekil 4.27. Rejenerasyon işlemi sırasında reaktör çıkışında belirlenen SO<sub>2</sub> alan değeri (800°C; 1 atm; %3 O<sub>2</sub>-%97 He gaz karışımı; 100 mL/dk)

Şekil 4.28’de 8Ni-3Cu-8Ce @SGA katalizörü ile 50 ppm H<sub>2</sub>S ortamında gerçekleştirilen aktivite test sonuçları ve rejenerasyon işlemi sonrası H<sub>2</sub>S gazı olmadan gerçekleştirilen aktivite test sonuçları birlikte verilmiştir. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün 1. dakikadaki başlangıç metan dönüşümü %71 olarak elde edilmiştir. 50 ppm H<sub>2</sub>S reaksiyon ortamına 29. dakikada besleme gazına ilave edilmiştir. H<sub>2</sub>S gazı besleme gaz karışımına ilave edildikten sonra katalizörün aktif metal sitelerinin kükürt zehirlenmesine bağlı olarak katalitik aktivitesi düşmeye başlamıştır ve bu katalizör 5 saat sonra deaktive olmuştur. Devamında 24 saat boyunca gerçekleştirilen O<sub>2</sub> oksidasyon ve ardından 1 saat boyunca gerçekleştirilen H<sub>2</sub> indirgeme işlemlerinden sonra katalizör 0 ppm H<sub>2</sub>S içerikli CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 1/1/1 gaz bileşiminde biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda test edilmiştir. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün ilk katalitik aktivite testinde elde edilen metan dönüşümü %71 iken, rejenerasyon sonrası 0 ppm H<sub>2</sub>S ortamında gerçekleştirilen aktivite testinde elde edilen metan dönüşümü %66’dır. Rejenerasyon işleminden sonra, katalizörün başlangıçtaki katalitik aktivitesinin %93’ü geri kazanılmıştır. Ayrıca katalizörün 4 saatlik aktivite testi boyunca kararlılığını koruduğu görülmüştür.



Şekil 4.28. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün rejenerasyon çalışması (Rejenerasyon-4 (800°C; 1 atm; %3 O<sub>2</sub>-%97 He gaz karışımı; 100 mL/dk; 24 saat) ve İndirgeme (800°C; 1 atm; %10 H<sub>2</sub>-%90 N<sub>2</sub> gaz karışımı; 1 saat; 20 mL/dk))



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında, biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu için alümina destekli nikel bazlı katalizörlerin geliştirilmesi planlanmıştır. Bu kapsamda tek metalli Ni, iki metalli Ni-Cu ve Ni-Cu-Ce katalizörleri ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD, N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon, ATR-IR, DRIFT, TGA-DTA, SEM ve XPS karakterizasyon yöntemlerine başvurulmuştur. Çalışma kapsamında belirlenen en iyi katalizör ile farklı hidrojen sülfür konsantrasyonlarının, farklı besleme gazı bileşimlerinin ve farklı katalizör sentez yöntemlerinin aktiviteye, kok birikimine ve kükürt zehirlenmesine karşı dirence etkisi incelenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonrasında elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

### Bakır ilavesinin etkisi

- Azot adsorpsiyon desorpsiyon analiziyle, sentezlenen bütün katalizörlerin mezogözenekli yapıda olduğu tespit edilmiştir.
- Reaksiyon öncesi XRD analizlerinde, sentezlenen bütün katalizörlerin yapısında  $\gamma$ -alümina ve elementel nikel piklerine rastlanmıştır.
- İki metalli Ni-Cu katalizörlerinde, %8 oranında Cu ilavesi nikel katalizörünün aktivitesini yüksek karbon birikimi nedeniyle olumsuz etkilerken, %3 oranındaki Cu ilavesinin hem karbon birikimini hem de nikel katalizörünün kükürt direncini geliştirdiği belirlenmiştir.

### Seryum ilavesinin etkisi

- Emdirme yöntemiyle sentezlenen 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>: 0,43 besleme akımıyla yürütülen 4 saatlik reaksiyon testi sonunda %32'lik metan dönüşümüne sahipken, tek kap sol-jel yöntemiyle sentezlenen Ni-Cu-Ce katalizörü 4 saat sonunda aktivitesini tamamen kaybetmiştir.
- Emdirme yöntemiyle sentezlenen 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörüyle 2 ppm H<sub>2</sub>S varlığında uzun ömürlülük testi yapılmış, katalizör 20 saat sonunda aktivite göstermiştir.
- Reaksiyon sonrası gerçekleştirilen SEM analizlerinde, yapıya bakır ve seryum ilavesiyle tek metalli nikel katalizöründe görülen filament karbon görüntüsünün kaybolduğu belirlenmiştir.



### Farklı gaz bileşimiyle yapılan çalışmalar

- 10 000 ppm H<sub>2</sub>S içeren farklı gaz bileşimlerinde yürütülen katalitik aktivite testlerinde çeşitli reaksiyonların gerçekleştiği düşünülmektedir. Gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar ile elde edilen gaz ve katı ürünler Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Farklı gaz bileşimlerinde yürütülen aktivite testlerinde gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar, elde edilen gaz ve katı ürünler

| Gaz Bileşimi                                                 | Muhtemel Reaksiyonlar                                                                                                                                                                                                    | Gaz ve Katı Ürünler*                                            |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| H <sub>2</sub> S+He                                          | $\text{MeO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{MeS} + \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}$                                                                                  | H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, S         |
| H <sub>2</sub> S+He +CO <sub>2</sub>                         | $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{COS} + \text{H}_2\text{O}$<br>$2\text{CO}_2 + \text{S}_2 \rightarrow \text{COS} + \text{CO} + \text{SO}_2$<br>$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}$ | COS, SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> ,<br>S |
| H <sub>2</sub> S + He + CO <sub>2</sub> +<br>CH <sub>4</sub> | $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{COS} + \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$                                                                   | COS, H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>        |

\*Reaktör çıkışındaki gaz ürünler, gaz hücresi ekipmanlı FTIR spektrometresi ile belirlenmiştir. Elementel kükürt varlığı, reaktör çıkışındaki kalıntılar ile tespit edilmiştir.

- Yüksek H<sub>2</sub>S konsantrasyonunda (500 ppm) gerçekleştirilen biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda tek metalli Ni katalizörünün aktivitesini kaybettiği 60. dakikada Ni-Cu-Ce katalizörü ile %35’lik metan dönüşümü elde edilmiştir.
- En iyi aktivite ve dirence sahip Ni-Cu-Ce katalizörü için farklı CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> konsantrasyonlarında 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda, elde edilen yüksek CH<sub>4</sub> dönüşümünden dolayı en iyi oranın yüksek CO<sub>2</sub> içeriğine sahip (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>:0,43) besleme konsantrasyonunda olduğu belirlenmiştir.
- Reaksiyon sonrası gerçekleştirilen TGA sonuçları incelendiğinde, emdirme yöntemiyle sentezlenen 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün yapısında yüksek CO<sub>2</sub> içeriğine sahip olan CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>:0,43 akış oranında neredeyse hiç karbon birikmemiştir.

### Rejenerasyon çalışmaları

- Emdirme yöntemiyle hazırlanan 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü düşük oksijen (%3) kısmi basınçlı ortamda rejene edildiğinde, başlangıç aktivitesinin %93’ünü geri kazanmıştır.

Tez kapsamında biyogazın kuru reformlanma reaksiyonunda gösterdiği yüksek aktiviteden dolayı Ni, kükürt tutma özelliğinden dolayı Cu seçilerek sentezlenen Ni-Cu katalizörünün kararlılığını arttırmak amacıyla yapıya Ce ilave edilmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, yapıya eklenen seryumun hem karbon birikiminin önlemesine hem de kükürt direncine katkı sağladığı belirlenmiştir.





## KAYNAKLAR

1. Nataj, S. M. M., Alavi, S. M. and Mazloom, G. (2018). Modeling and optimization of methane dry reforming over Ni–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using Box–Behnken design. *Journal of Energy Chemistry*, 27(5), 1475-1488.
2. Ocsachoque, M., Quincoces, C. E. and González, M. G. (2007). Effect of rh addition on activity and stability over Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during methane reforming with CO<sub>2</sub>. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 167, 397–402.
3. Huo, M.-M., Lin, L. I., Xin, Z., Zhang, Y.-H. and Li, J.-L. (2017). Synthesis of Ni-based catalysts supported on nitrogen-incorporated SBA-16 and their catalytic performance in the reforming of methane with carbon dioxide. *Journal Of Fuel Chemistry And Technology*, 45(2), 172-181.
4. Dehimi, L., Benguerba, Y., Virginie, M. and Hijazi, H. (2017). Microkinetic modelling of methane dry reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 18930-18940.
5. Saha, B., Khan, A., Ibrahim, H. and Idem, R. (2014). Evaluating the performance of non-precious metal based catalysts for sulfur-tolerance during the dry reforming of biogas. *Fuel*, 120, 202-217.
6. Chiodo, V., Maisano, S., Zafarana, G. and Urbani, F. (2017). Effect of pollutants on biogas steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(3), 1622-1628.
7. Ma, Q., Guo, L., Fang, Y., Li, H., Zhang, J., Zhao, T. S., 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.
8. Yaşyerli, S., Filizgok, S., Arbağ, H., Yaşyerli, N. and Doğu, G. (2011). Ru incorporated Ni-MCM-41 mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Effects of Mg addition, feed composition and temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(8), 4863-4874.
9. Pizzolitto, C., Pupulin, E., Menegazzo, F., Ghedini, E., di Michele, A., Mattarelli, M., Cruciani, G. and Signoretto, M. (2019). Nickel based catalysts for methane dry reforming: Effect of supports on catalytic activity and stability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(52), 28065-28076.
10. Gunduz Meric, G., Arbag, H. and Degirmenci, L. (2017). Coke minimization via SiC formation in dry reforming of methane conducted in the presence of Ni-based core–shell microsphere catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(26), 16579-16588.
11. Arbağ, H., Yaşyerli, S., Yaşyerli, N., Doğu, G. and Doğu, T. (2018). Effect of reduction and reaction temperature on activities of mesoporous alumina supported nickel catalysts and coke formation in dry reforming of methane. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33(1), 63-73.

12. Rahbar Shamskar, F., Rezaei, M. and Meshkani, F. (2017). The influence of Ni loading on the activity and coke formation of ultrasound-assisted co-precipitated Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst in dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(7), 4155-4164.
13. Chein, R. Y. and Fung, W. Y. (2019). Syngas production via dry reforming of methane over CeO<sub>2</sub> modified Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(28), 14303-14315.
14. Wang, H., Ruckenstein, E. A and -Al, irreducible. (2000). Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: the effect of support. *Applied Catalysis A: General*, 204, 143-152.
15. Arbağ, H., Yaşyerli, S., Yaşyerli, N. and Doğu, 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(6), 2296-2304.
16. Aramouni, N. A. K., Zeaiter, J., Kwapinski, W., Leahy, J. J. and Ahmad, M. N. (2021). Trimetallic Ni-Co-Ru catalyst for the dry reforming of methane: Effect of the Ni/Co ratio and the calcination temperature. *Fuel*, 300, 120950.
17. Das, S., Shah, M., Gupta, R. K. and Bordoloi, A. (2019). Enhanced dry methane reforming over Ru decorated mesoporous silica and its kinetic study. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 29, 240-253.
18. Whang, H. S., Choi, M. S., Lim, J., Kim, C., Heo, I., Chang, T. S. and Lee, H. (2017). Enhanced activity and durability of Ru catalyst dispersed on zirconia for dry reforming of methane. *Catalysis Today*, 293-294, 122-128.
19. Wehinger, G. D., Eppinger, T. and Kraume, M. (2015). Detailed numerical simulations of catalytic fixed-bed reactors: Heterogeneous dry reforming of methane. *Chemical Engineering Science*, 122, 197-209.
20. Mesrar, F., Kacimi, M., Liotta, L. F., Puleo, F. and Ziyad, M. (2018). Syngas production from dry reforming of methane over ni/perlite catalysts: Effect of zirconia and ceria impregnation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(36), 17142-17155.
21. Chatla, A., Ghouri, M. M., el Hassan, O. W., Mohamed, N., Prakash, A. V. and Elbashir, N. O. (2020). An experimental and first principles DFT investigation on the effect of Cu addition to Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 602, 117699.
22. Gao, N., Cheng, M., Quan, C. and Zheng, Y. (2020). Syngas production via combined dry and steam reforming of methane over Ni-Ce/ZSM-5 catalyst. *Fuel*, 273, 117702.
23. Miri, S. S., Meshkani, F., Rastegarpanah, A. and Rezaei, M. (2022). Influence of Fe, La, Zr, Ce, and Ca on the catalytic performance and coke formation in dry reforming of methane over Ni/MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chemical Engineering Science*, 250, 116956.
24. Alarcón, A., Guilera, J., Soto, R. and Andreu, T. (2020). Higher tolerance to sulfur poisoning in CO<sub>2</sub> methanation by the presence of CeO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 263, 118346.

25. Taira, K., Sugiyama, T., Einaga, H., Nakao, K. and Suzuki, K. (2020). Promoting effect of 2000 ppm H<sub>2</sub>S on the dry reforming reaction of CH<sub>4</sub> over pure CeO<sub>2</sub>, and in situ observation of the behavior of sulfur during the reaction. *Journal of Catalysis*, 389, 611-622.
26. 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during the biogas reforming reaction. *Applied Surface Science*, 474, 42-56.
27. Zhang, R.-J., Xia, G.-F., Li, M.-F., Yu, W. U., Nie, H. and Li, D.-D. (2015). Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming. *Journal Of Fuel Chemistry And Technology*, 43(11), 1359-1365.
28. Rosdin, R. D. binti, Yusuf, M. and Abdullah, B. (2021). Dry reforming of methane over Ni-based catalysts: Effect of ZrO<sub>2</sub> and MgO addition as support. *Materials Letters: X*, 12, 100095.
29. Kumar Yadav, P., Das, T. and Mondal, P. (2021). Effect of the magnesia and alumina in the modified-supported perovskite-type catalysts for the dry reforming of methane. *Fuel*, 302, 121233.
30. Homsí, D., Aouad, S., Gennequin, C., Nakat, J. el, Aboukaïs, A. and Abi-Aad, E. (2014). The effect of copper content on the reactivity of Cu/Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub> solids in the catalytic steam reforming of methane reaction. *Comptes Rendus Chimie*, 17(5), 454-458.
31. Nazari, M. and Alavi, S. M. (2020). An investigation of the simultaneous presence of Cu and Zn in different Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst loads using Taguchi design of experiment in steam reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(1), 691-702.
32. Touahra, F., Chebout, R., Lerari, D., Halliche, D. and Bachari, K. (2019). Role of the nanoparticles of Cu-Co alloy derived from perovskite in dry reforming of methane. *Energy*, 171, 465-474.
33. Daza, C. E., Kiennemann, A., Moreno, S. and Molina, R. (2009). Dry reforming of methane using Ni-Ce catalysts supported on a modified mineral clay. *Applied Catalysis A: General*, 364(1-2), 65-74.
34. Kaydouh, M. N., el Hassan, N., Davidson, A., Casale, S., el Zakhem, H. and Massiani, P. (2015). Effect of the order of Ni and Ce addition in SBA-15 on the activity in dry reforming of methane. *Comptes Rendus Chimie*, 18(3), 293-301.
35. Chein, R. Y., 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(7), 14303-14315.
36. Jablonski, W. S., Villano, S. M. and Dean, A. M. (2015). A comparison of H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, and COS poisoning on Ni/YSZ and Ni/K<sub>2</sub>O-CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> during methane steam and dry reforming. *Applied Catalysis A: General*, 502, 399-409.

37. Chattanathan, S. A., Adhikari, S., McVey, M. and Fasina, O. (2014). Hydrogen production from biogas reforming and the effect of H<sub>2</sub>S on CH<sub>4</sub> conversion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(35), 19905-19911.
38. Chen, X., Jiang, J., Yan, F., Li, K., Tian, S., Gao, Y. and Zhou, H. (2017). Dry Reforming of Model Biogas on a Ni/SiO<sub>2</sub> Catalyst: Overall Performance and Mechanisms of Sulfur Poisoning and Regeneration. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(11), 10248-10257.
39. Blanchard, J., Achouri, I. and Abatzoglou, N. (2016). H<sub>2</sub>S poisoning of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ catalyst during methane dry reforming. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 94(4), 650-654.
40. 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, 118691.
41. Akansu, H., Arbağ, H., Taşdemir, H. M., Yaşyerli, S., Yaşyerli, N. and Doğu, G. (2022). Nickel-based alumina supported catalysts for dry reforming of biogas in the absence and the presence of H<sub>2</sub>S: Effect of manganese incorporation. *Catalysis Today*, 397-399, 37-49.
42. Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.
43. Gangwar, J., Gupta, B. K., Tripathi, S. K. and Srivastava, A. K. (2015). Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures with different morphogenesis. *Nanoscale*, 7(32), 13313-13344.
44. Zhang, L., Li, Y., Guo, H., Zhang, H., Zhang, N., Hayat, T., and Sun, Y. (2019). Decontamination of U(VI) on graphene oxide/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites investigated by XRD, FT-IR and XPS techniques. *Environmental Pollution*, 248, 332-338.
45. Yaşyerli, S. ve Aktaş, Ö. (2012). Propanın oksidatif dehidrojenasyonu için doğrudan sentez ve emdirme yöntemleriyle hazırlanmış MCF destekli V-Mo-Nb katalizörleri. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 27(1), 49-59.
46. Nam, K. B., Kwon, D. W. and Hong, S. C. (2017). DRIFT study on promotion effects of tungsten-modified Mn/Ce/Ti catalysts for the SCR reaction at low-temperature. *Applied Catalysis A: General*, 542, 55-62.
47. Reddy, C. R., Bhat, Y. S., Nagendrappa, G. and Jai Prakash, B. S. (2009). Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. *Catalysis Today*, 141(1-2), 157-160.
48. Shan, W., Liu, F., He, H., Shi, X. and Zhang, C. (2012). A superior Ce-W-Ti mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115-116, 100-106.

49. Ji, Y., Liu, W., Zhang, Z., Wang, Y., Zhao, X., Li, B. and Feng, S. (2017). Heterostructural  $\text{MnO}_2@\text{NiS}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  materials for high-performance pseudocapacitor electrodes. *RSC Advances*, 7(70), 44289-44295.
50. Soleimani, H., Ali, H., Sabet, M. and Ali, J. A. (2015). Synthesis of Carbon Nanotubes for Oil-water Interfacial Tension. *Oil And Gas Research* 1, 104.
51. Song, K., Lu, M., Xu, S., Chen, C., Zhan, Y., Li, D., Au, C., Jiang, L. and Tomishige, K. (2018). Effect of alloy composition on catalytic performance and coke-resistance property of Ni-Cu/Mg(Al)O catalysts for dry reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 239, 324-333.
52. Struis, R. P. W. J., Schildhauer, T. J., Czekaj, I., Janousch, M., Biollaz, S. M. A. and Ludwig, C. (2009). Sulphur poisoning of Ni catalysts in the SNG production from biomass: A TPO/XPS/XAS study. *Applied Catalysis A: General*, 362(1-2), 121-128.
53. Yavuz, A., Ozdemir, N., Erdogan, P. Y., Zengin, H., Zengin, G. and Bedir, M. (2019). Nickel-based materials electrodeposited from a deep eutectic solvent on steel for energy storage devices. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 125(8).
54. Hernández, W. Y., de Vlieger, K., Clerick, S., van der Voort, P. and Verberckmoes, A. (2017). One-pot preparation of Ni-Cu nanoparticles supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  as selective and stable catalyst for the Guerbet reaction of 1-octanol. *Catalysis Communications*, 98, 94-97.
55. Middelkoop, V., Vamvakeros, A., de Wit, D., Jacques, S. D. M., Danaci, S., Jacquot, C. and Beale, A. M. (2019). 3D printed Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  based catalysts for  $\text{CO}_2$  methanation-a comparative and operando XRD-CT study. *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization*, 33, 478-487.
56. Jawad, A., Rezaei, F. and Rownaghi, A. A. (2020). Highly efficient Pt/Mo-Fe/Ni-based  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  catalysts for dry reforming of methane. *Catalysis Today*, 350, 80-90.
57. Westmoreland, P. R. and Harrison, D. P. (1976). Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases. *Environmental Science & Technology*, 10(7), 659-661.
58. Oton, L. F., Coelho, D. C., Oliveira, A. C., de Araujo, J. C. S., Lang, R., Rodríguez-Castellón, E., Rodríguez-Aguadod, E., Lucredioe, A. F., Assafe, E. M., Reyna-Alvaradof, J., López-Galán, O. A. and Ramos, M. (2020). Structural transformation of vanadate nanotubes into vanadate oxides nanostructures during the dry reforming of methane. *Molecular Catalysis*, 480, 110641.



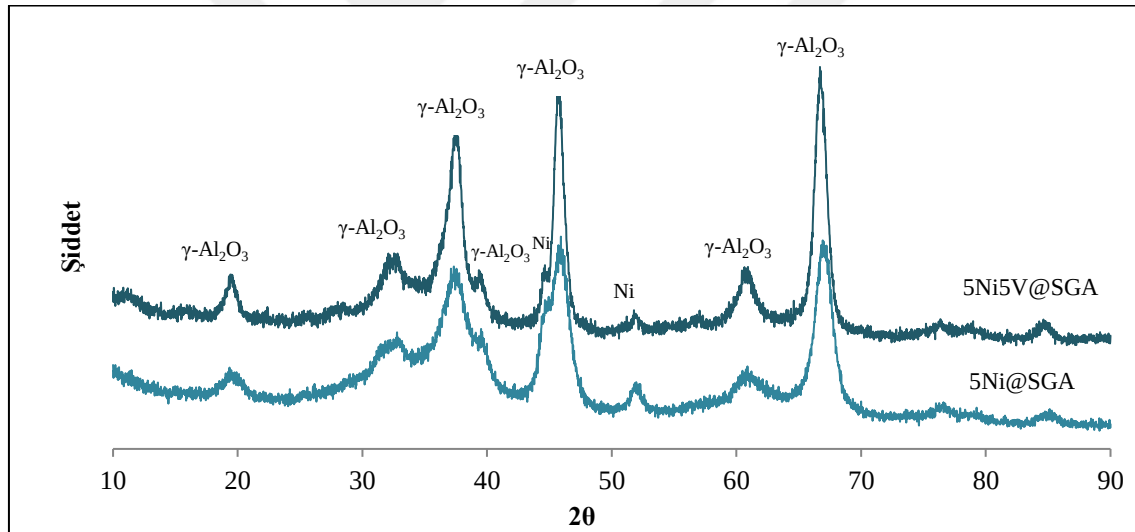




## EK-1. Nikel-Vanadyum İçerikli Katalizörlerin Karakterizasyon ve Katalitik Aktivite Test Çalışmaları

### Ni-V içerikli katalizörlerin reaksiyon öncesi karakterizasyon çalışmaları

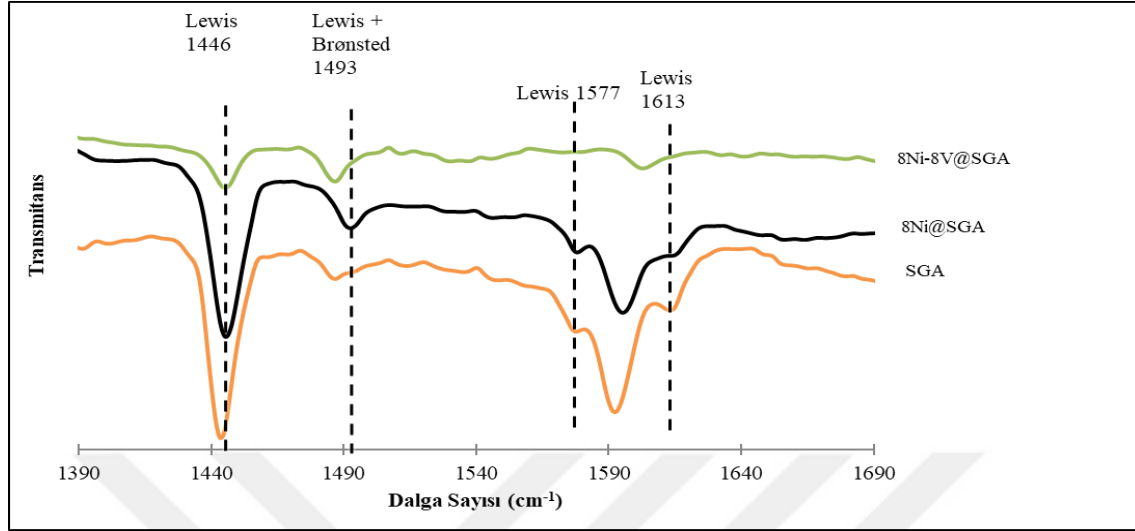
Biyogazın kuru reformlanma reaksiyonu için hem kok oluşumuna hem de kükürt zehirlenmesine karşı dayanıklı katalizörlerin geliştirilmesi kapsamında iki metalli Ni-V katalizörleri (Kütlece %5Ni-%5V ve %8Ni-%8V) emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Sentezlere kütlece %5 nikel ve %5 vanadyum içeren 5Ni-5V@SGA katalizörüyle başlanmış ve kristal yapısının tayini için X-ışını kırınım deseni analizi (XRD) gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.1). Şekil 1.1’de de görüldüğü gibi 5Ni@SGA ve 5Ni-5V@SGA katalizöründe karakteristik alümina ( $2\theta$ : 32,5°; 37,4°; 39,8°; 45,9°; 66,9°) ve elementel nikel ( $2\theta$ : 44,5°; 51,9°; 76,3°) piklerine rastlanmıştır [11].



Şekil 1.1. 5Ni-5V@SGA katalizörünün reaksiyon öncesi XRD deseni

Sentezlenen 8Ni-8V@SGA katalizörünün Lewis ve Brønsted asit sitelerinin belirlenebilmesi amacıyla DRIFTS analizi gerçekleştirilmiştir. 1446  $\text{cm}^{-1}$  ve 1613  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında görülen pikler kuvvetli Lewis asit sitelerini gösterirken, 1577  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik zayıf Lewis asit sitelerini göstermektedir. Ayrıca 1493  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik hem Lewis hem de Brønsted asit sitelerini göstermektedir [11]. Şekil 1.2 incelendiğinde 8Ni-8V@SGA katalizöründe Brønsted asit siteleri gözlenmemiştir. Ayrıca sol-jel alümina malzemesine nikel ve özellikle vanadyum ilavesiyle Lewis asit sitelerinin şiddetinde azalma olmuştur.

# EK-1. (devam) Nikel-Vanadyum İçerikli Katalizörlerin Karakterizasyon ve Katalitik Aktivite Test Çalışmaları

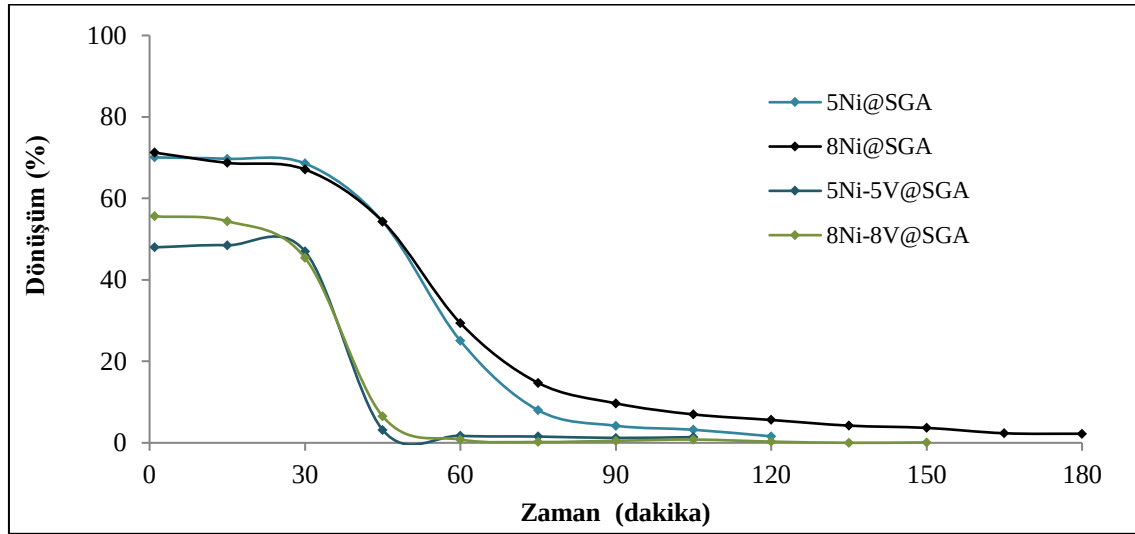


Şekil 1.2. Sentezlenen destek malzemesi, monometalik ve bimetalik katalizörlerin piridin adsorplanmış DRIFTS spektrumları

## Ni-V içerikli katalizörlerin gaz kromatografı ekipmanlı reaksiyon sisteminde gerçekleştirilen katalitik test çalışmaları

Hazırlanan iki metalli Ni-V katalizörlerinin 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında katalitik aktivite testleri yürütülmüştür. H<sub>2</sub>S sisteme 29. dakikadan itibaren vermeye başlanmış ve dönüşüm sıfırlandığında deneyler sonlandırılmıştır. Hazırlanan iki metalli 5Ni-5V@SGA ve 8Ni-8V@SGA katalizörlerinin 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığındaki metan dönüşümü aynı koşullardaki 5Ni@SGA ve 8Ni@SGA katalizörleri ile karşılaştırmalı olarak Şekil 1.3’de verilmiştir. Şekil 1.3’de görüldüğü gibi H<sub>2</sub>S sisteme verildiği andan itibaren katalizörlerin aktivitesinin düştüğü ve metan dönüşümünün sıfırlandığı görülmektedir. İkinci metal olarak eklenen vanadyum metalinin aktivitede herhangi bir iyileştirme sağlayamadığı açıkça görülmüştür. Westmoreland ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada VS<sub>2</sub>’ün 750°C’deki reaksiyon şartlarında eridiği belirtilmiştir [57]. Katalizörlerin hızlı deaktivasyonunun nedeni vanadyumun kükürt ile reaksiyona girerek VS<sub>2</sub> bileşiğini oluşturmasıyla açıklanabilir. Bu kükürt eriğinin nikelin yüzeyini kaplaması nedeniyle katalizörün aktivitesini hemen kaybettiği düşünülmektedir.

### EK-1. (devam) Nikel-Vanadyum İçerikli Katalizörlerin Karakterizasyon ve Katalitik Aktivite Test Çalışmaları

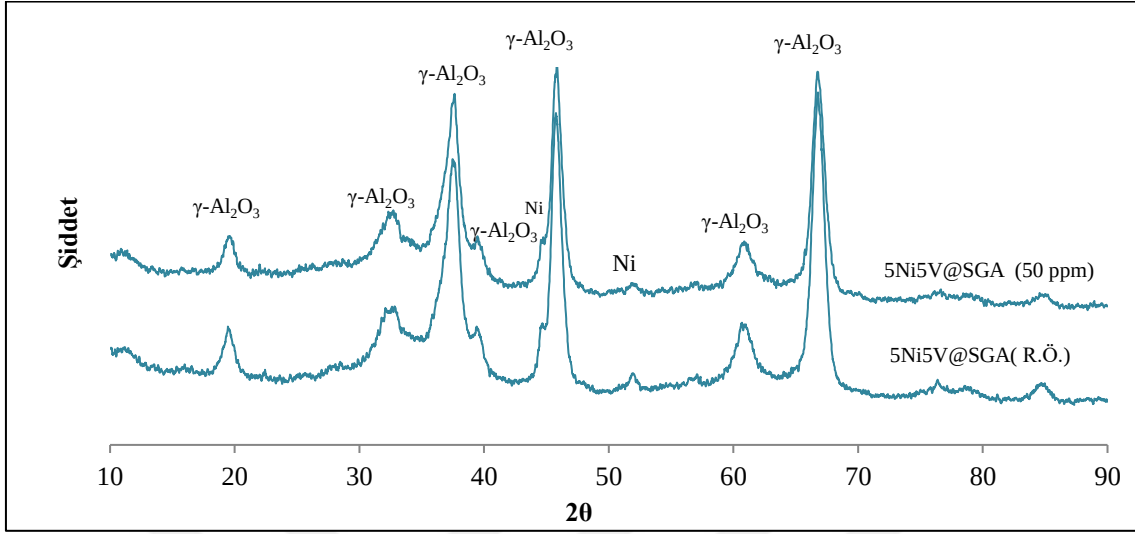


Şekil 1.3. Tek metalli ve iki metalli katalizörlerin 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında metan dönüşümü (750°C; 1 atm; 0,1 g katalizör; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>S+Ar)=1/1/1)

#### Ni-V içerikli katalizörlerin reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları

Sentezlenen Ni-V katalizörü reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrasındaki kristal yapısının belirlenebilmesi için X-ışını kırınım deseni analizine tabi tutulmuştur ve Şekil 1.4'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Literatür araştırmaları sonucunda VO<sub>x</sub> türlerinin,  $\gamma$ -alümina fazına ait piklerle (2 $\theta$ : 37,4°, 66,9°) çakıştığı belirlenmiştir [58]. Katalitik aktivite testi 50 ppm H<sub>2</sub>S varlığında gerçekleştirilmesine rağmen reaksiyon sonrasında kükürt gruplarına ait bir pik gözlenmemiştir.

EK-1. (devam) Nikel-Vanadyum İçerikli Katalizörlerin Karakterizasyon ve Katalitik Aktivite Test Çalışmaları



Şekil 1.4. 5Ni-5V@SGA katalizörünün reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası XRD desenleri

## EK-2. Reaksiyon Öncesi İki Metalli Ni-Cu Katalizörlerinin XRD Analiz Sonuçları

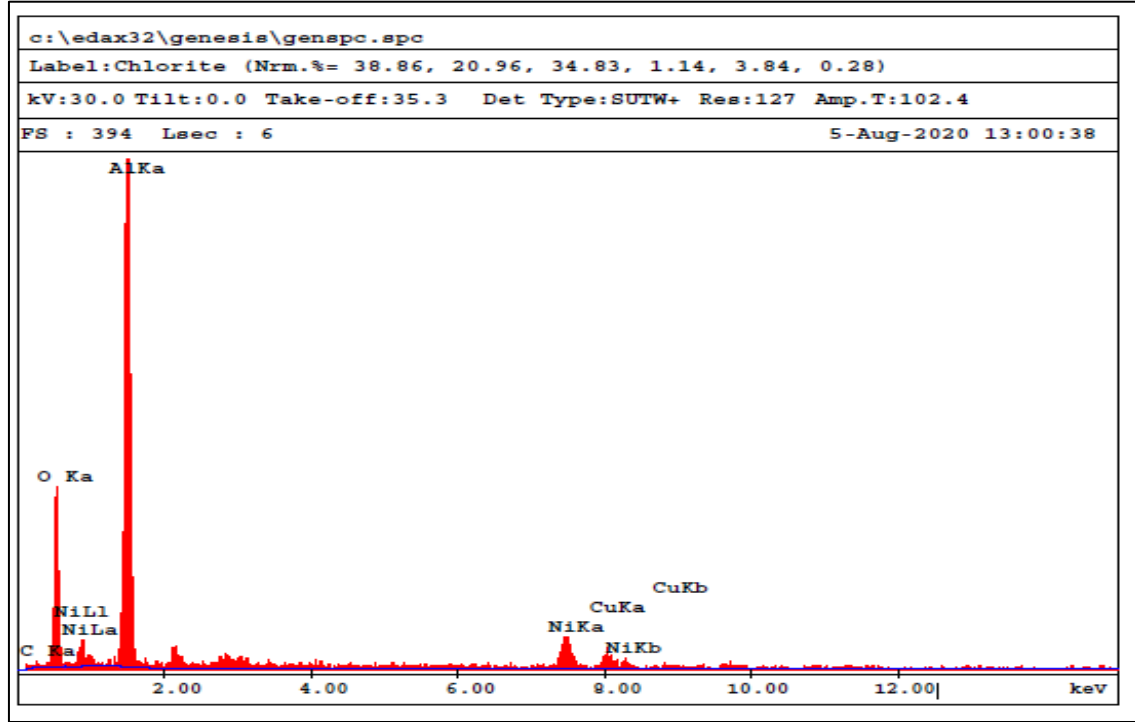
Çizelge 2.1. 8Ni-3Cu@SGA katalizörünün XRD analiz verileri

| Numune                       |       |                  | Literatür                                                       |                  |                          |                  |                                                               |                  |
|------------------------------|-------|------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------|------------------|
| 8Ni-3Cu@SGA<br>(indirgenmiş) |       |                  | $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Dosya No:<br>29-63 |                  | Ni<br>Dosya No:<br>4-850 |                  | NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>Dosya No:<br>01-078- 0552 |                  |
| 2 $\theta$                   | d(A°) | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                                           | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                    | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                                         | I/I <sub>0</sub> |
| 19,27                        | 4,60  | 17,9             | 4,53                                                            | 35               |                          |                  |                                                               |                  |
| 31,69                        | 2,82  | 27,6             | 2,80                                                            | 45               |                          |                  | 2,85                                                          | 23,2             |
|                              |       |                  |                                                                 |                  |                          |                  |                                                               |                  |
| 37,38                        | 2,40  | 73,2             | 2,39                                                            | 65               |                          |                  | 2,43                                                          | 100              |
| 39,30                        | 2,29  | 10,6             | 2,28                                                            | 40               |                          |                  |                                                               |                  |
| 45,84                        | 1,98  | 92,7             | 1,98                                                            | 80               | 2,03                     | 100              | 2,01                                                          | 40,6             |
| 47,90                        | 1,89  | 8,9              |                                                                 |                  |                          |                  |                                                               |                  |
| 51,19                        | 1,78  | 23,6             |                                                                 |                  | 1,76                     | 42               |                                                               |                  |
| 60,56                        | 1,53  | 25,2             | 1,53                                                            | 10               |                          |                  | 1,55                                                          | 26,8             |
| 66,73                        | 1,40  | 100              | 1,40                                                            | 100              |                          |                  | 1,42                                                          | 43,2             |
| 75,96                        | 1,25  | 15,4             |                                                                 |                  | 1,25                     | 21               |                                                               |                  |

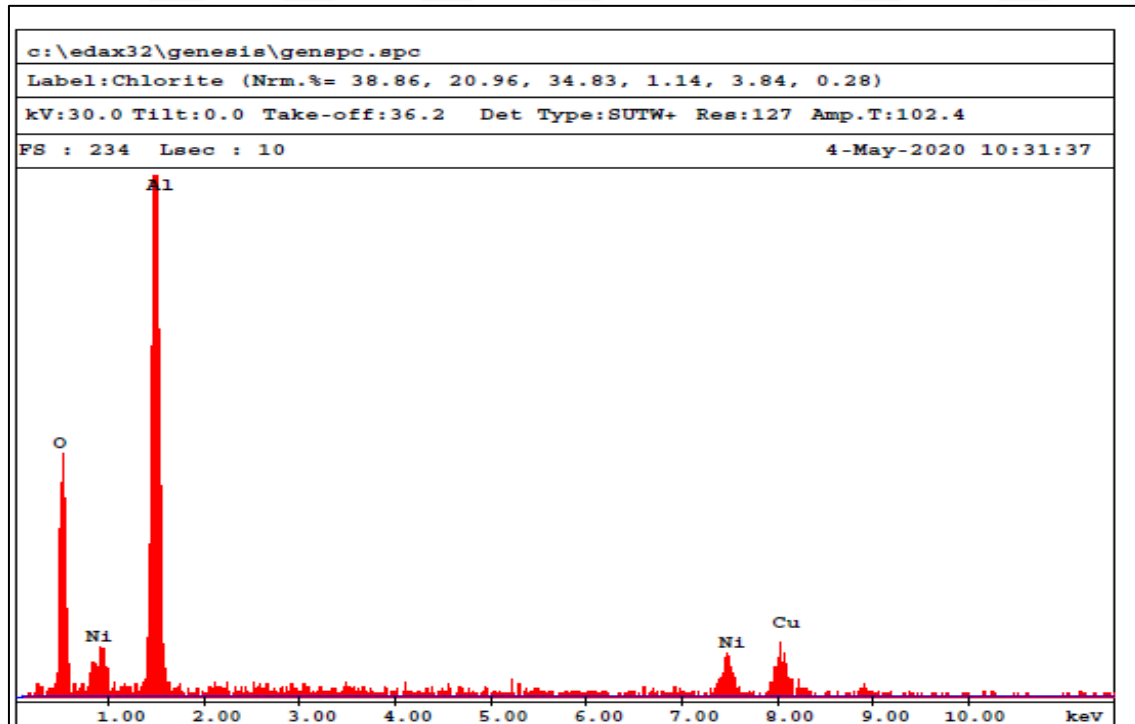
Çizelge 2.2. 8Ni-8Cu@SGA katalizörünün XRD analiz verileri

| Numune                       |       |                  | Literatür                                                       |                  |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |
|------------------------------|-------|------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------|------------------|----------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------|
| 8Ni-8Cu@SGA<br>(indirgenmiş) |       |                  | $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Dosya No:<br>29-63 |                  | Ni<br>Dosya No:<br>4-850 |                  | Cu<br>Dosya No:<br>04-0836 |                  | Cu <sub>0.81</sub> Ni <sub>0.19</sub><br>Dosya No:<br>00-047-1406 |                  |
| 2 $\theta$                   | d(A°) | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                                           | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                    | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                      | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                                             | I/I <sub>0</sub> |
|                              |       |                  | 4,53                                                            | 35               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |
| 32,30                        | 2,77  | 14,4             | 2,80                                                            | 45               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |
| 37,43                        | 2,40  | 53,4             | 2,39                                                            | 65               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |
| 39,10                        | 2,30  | 21,2             | 2,28                                                            | 40               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |
| 43,89                        | 2,06  | 100              |                                                                 |                  | 2,03                     | 100              | 2,08                       | 100              | 2,07                                                              | 100              |
| 45,73                        | 1,98  | 78,1             | 1,98                                                            | 80               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |
| 50,92                        | 1,79  | 26,0             |                                                                 |                  | 1,76                     | 42               | 1,81                       | 46               | 1,79                                                              | 50               |
| 60,67                        | 1,53  | 17,8             | 1,53                                                            | 10               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |
| 66,75                        | 1,40  | 88,4             | 1,40                                                            | 100              |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |
| 75,58                        | 1,26  | 17,1             |                                                                 |                  | 1,25                     | 21               | 1,28                       | 20               | 1,27                                                              | 47               |

### EK-3. Sentezlenen İki Metalli Ni-Cu Katalizörlerin EDX Analiz Sonuçları



Şekil 3.1. 8Ni-3Cu@SGA katalizörünün EDX analizi



Şekil 3.2. 8Ni-8Cu@SGA katalizörünün EDX analizi



## EK-3. (devam) Sentezlenen İki Metalli Ni-Cu Katalizörlerin EDX Analiz Sonuçları

Çizelge 3.1. Sentezlenen İki Metalli Ni-Cu Katalizörlerinin EDX Sonuçları

| Katalizör   | Element | Kütlece (%) |
|-------------|---------|-------------|
| 8Ni-3Cu@SGA | Ni      | 7,12        |
|             | Cu      | 3,32        |
|             | Al      | 46,67       |
|             | O       | 37,63       |
|             | C       | 5,26        |
| 8Ni-8Cu@SGA | Ni      | 5,72        |
|             | Cu      | 7,93        |
|             | Al      | 49,54       |
|             | O       | 36,81       |

#### EK-4. Reaksiyon Sonrası İki Metalli Ni-Cu Katalizörlerinin XRD Analiz Sonuçları

Bu başlık altında iki metalli Ni-Cu katalizörleri ile 750°C reaksiyon sıcaklığında, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>S+Ar):1/1/1 gaz bileşiminde, farklı H<sub>2</sub>S konsantrasyonlarında (2, 50 ppm) yürütülen aktivite testi sonrası XRD analizlerine yer verilmiştir.

Çizelge 4.1. 8Ni-3Cu@SGA katalizörünün XRD analiz verileri (2 ppm H<sub>2</sub>S)

| Numune                                   |       |                  | Literatür                                                       |                  |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
|------------------------------------------|-------|------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------|------------------|----------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------------|------------------|
| 8Ni-3Cu @SGA<br>(2 ppm H <sub>2</sub> S) |       |                  | $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Dosya No:<br>29-63 |                  | Ni<br>Dosya No:<br>4-850 |                  | Cu<br>Dosya No:<br>04-0836 |                  | Cu <sub>0.81</sub> Ni <sub>0.19</sub><br>Dosya No:<br>00-047-1406 |                  | C<br>Dosya No:<br>23-0064 |                  |
| 2 $\theta$                               | d(A°) | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                                           | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                    | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                      | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                                             | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                     | I/I <sub>0</sub> |
| 19,49                                    | 4,55  | 12,6             | 4,53                                                            | 35               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 26,33                                    | 3,38  | 66,1             |                                                                 |                  |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  | 3,36                      | 100              |
| 32,28                                    | 2,77  | 29,9             | 2,80                                                            | 45               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 37,48                                    | 2,39  | 69,5             | 2,39                                                            | 65               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 39,59                                    | 2,27  | 25,1             | 2,28                                                            | 40               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 44,33                                    | 2,04  | 60,4             |                                                                 |                  | 2,03                     | 100              | 2,08                       | 100              | 2,07                                                              | 100              | 2,03                      | 50               |
| 45,90                                    | 1,98  | 100              | 1,98                                                            | 80               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 51,66                                    | 1,77  | 23,9             |                                                                 |                  | 1,76                     | 42               | 1,81                       | 46               | 1,79                                                              | 50               |                           |                  |
|                                          |       |                  |                                                                 |                  |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  | 1,68                      | 80               |
| 60,91                                    | 1,52  | 17,6             | 1,53                                                            | 10               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 66,89                                    | 1,39  | 88,3             | 1,40                                                            | 100              |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 75,69                                    | 1,25  | 12,6             |                                                                 |                  | 1,25                     | 21               | 1,28                       | 20               | 1,27                                                              | 47               |                           |                  |

Çizelge 4.2. 8Ni-3Cu@SGA katalizörünün XRD analiz verileri (50 ppm H<sub>2</sub>S)

| Numune                                    |       |                  | Literatür                                                       |                  |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
|-------------------------------------------|-------|------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------|------------------|----------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------------|------------------|
| 8Ni-3Cu @SGA<br>(50 ppm H <sub>2</sub> S) |       |                  | $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Dosya No:<br>29-63 |                  | Ni<br>Dosya No:<br>4-850 |                  | Cu<br>Dosya No:<br>04-0836 |                  | Cu <sub>0.81</sub> Ni <sub>0.19</sub><br>Dosya No:<br>00-047-1406 |                  | C<br>Dosya No:<br>23-0064 |                  |
| 2 $\theta$                                | d(A°) | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                                           | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                    | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                      | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                                             | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                     | I/I <sub>0</sub> |
| 19,60                                     | 4,52  | 18,6             | 4,53                                                            | 35               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 26,44                                     | 3,37  | 20,9             |                                                                 |                  |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  | 3,36                      | 100              |
| 32,50                                     | 2,75  | 18,6             | 2,80                                                            | 45               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 37,40                                     | 2,40  | 61,6             | 2,39                                                            | 65               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
|                                           |       |                  | 2,28                                                            | 40               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 43,99                                     | 2,06  | 88,4             |                                                                 |                  | 2,03                     | 100              | 2,08                       | 100              | 2,07                                                              | 100              | 2,03                      | 50               |
| 45,71                                     | 1,99  | 82,6             | 1,98                                                            | 80               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 51,29                                     | 1,78  | 30,2             |                                                                 |                  | 1,76                     | 42               | 1,81                       | 46               | 1,79                                                              | 50               |                           |                  |
|                                           |       |                  |                                                                 |                  |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  | 1,68                      | 80               |
| 60,27                                     | 1,53  | 19,8             | 1,53                                                            | 10               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 66,78                                     | 1,39  | 100              | 1,40                                                            | 100              |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 75,40                                     | 1,26  | 17,4             |                                                                 |                  | 1,25                     | 21               | 1,28                       | 20               | 1,27                                                              | 47               | 1,23                      | 30               |

## EK-4. (devam) Reaksiyon Sonrası İki Metalli Ni-Cu Katalizörlerinin XRD Analiz Sonuçları

Çizelge 4.3. 8Ni-8Cu@SGA katalizörünün XRD analiz verileri (2 ppm H<sub>2</sub>S)

| Numune                                   |       |                  | Literatür                                                       |                  |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
|------------------------------------------|-------|------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------|------------------|----------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------------|------------------|
| 8Ni-8Cu @SGA<br>(2 ppm H <sub>2</sub> S) |       |                  | $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Dosya No:<br>29-63 |                  | Ni<br>Dosya No:<br>4-850 |                  | Cu<br>Dosya No:<br>04-0836 |                  | Cu <sub>0,81</sub> Ni <sub>0,19</sub><br>Dosya No:<br>00-047-1406 |                  | C<br>Dosya No:<br>23-0064 |                  |
| 2 $\theta$                               | d(A°) | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                                           | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                    | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                      | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                                             | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                     | I/I <sub>0</sub> |
|                                          |       |                  | 4,53                                                            | 35               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 26,27                                    | 3,39  | 100              |                                                                 |                  |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  | 3,36                      | 100              |
|                                          |       |                  | 2,80                                                            | 45               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 37,60                                    | 2,39  | 18,3             | 2,39                                                            | 65               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 39,20                                    | 2,30  | 8,3              | 2,28                                                            | 40               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 43,75                                    | 2,07  | 98,3             |                                                                 |                  | 2,03                     | 100              | 2,08                       | 100              | 2,07                                                              | 100              | 2,03                      | 50               |
| 45,82                                    | 1,98  | 36,9             | 1,98                                                            | 80               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 51,06                                    | 1,79  | 36,2             |                                                                 |                  | 1,76                     | 42               | 1,81                       | 46               | 1,79                                                              | 50               |                           |                  |
|                                          |       |                  |                                                                 |                  |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  | 1,68                      | 80               |
| 60,40                                    | 1,53  | 6,5              | 1,53                                                            | 10               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 66,71                                    | 1,40  | 38,9             | 1,40                                                            | 100              |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                           |                  |
| 74,94                                    | 1,27  | 14,5             |                                                                 |                  | 1,25                     | 21               | 1,28                       | 20               | 1,27                                                              | 47               | 1,23                      | 30               |

## EK-5. Reaksiyon Öncesi Ni-Cu-Ce Katalizörlerinin XRD Analiz Sonuçları

Çizelge 5.1. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün XRD analiz verileri

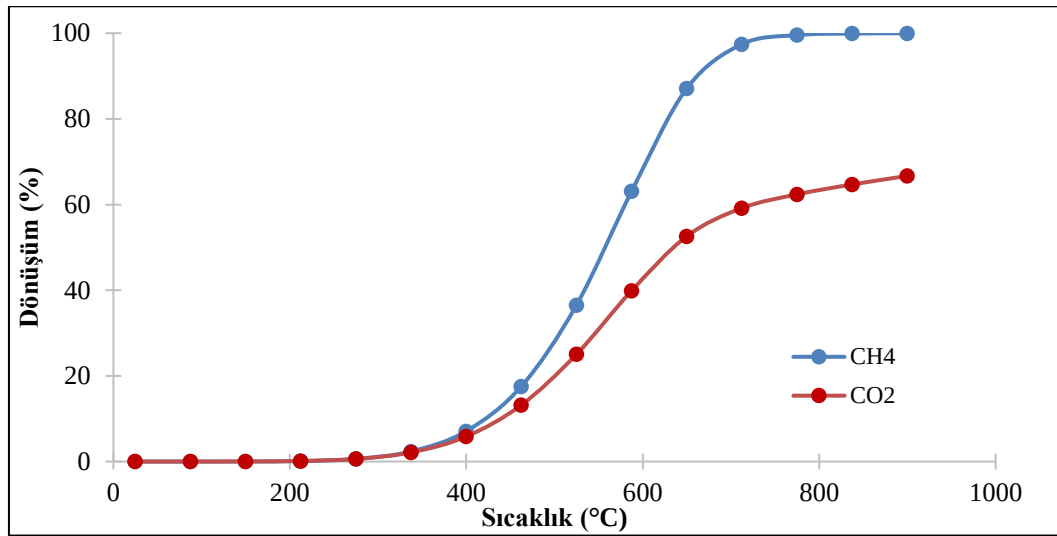
| Numune                             |       |                  | Literatür                                                       |                  |                          |                  |                                                               |                  |
|------------------------------------|-------|------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------|------------------|
| 8Ni-3Cu -8Ce @SGA<br>(indirgenmiş) |       |                  | $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Dosya No:<br>29-63 |                  | Ni<br>Dosya No:<br>4-850 |                  | NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>Dosya No:<br>01-078- 0552 |                  |
| 2 $\theta$                         | d(A°) | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                                           | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                    | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                                         | I/I <sub>0</sub> |
| 19,10                              | 4,63  | 14,7             | 4,53                                                            | 35               |                          |                  |                                                               |                  |
| 32,17                              | 2,78  | 19,8             | 2,80                                                            | 45               |                          |                  | 2,85                                                          | 23,2             |
|                                    |       |                  |                                                                 |                  |                          |                  |                                                               |                  |
| 37,44                              | 2,40  | 44,0             | 2,39                                                            | 65               |                          |                  | 2,43                                                          | 100              |
| 39,59                              | 2,28  | 19,7             | 2,28                                                            | 40               |                          |                  |                                                               |                  |
| 45,97                              | 1,97  | 74,9             | 1,98                                                            | 80               | 2,03                     | 100              | 2,01                                                          | 40,6             |
|                                    |       |                  |                                                                 |                  |                          |                  |                                                               |                  |
| 51,22                              | 1,78  | 9,2              |                                                                 |                  | 1,76                     | 42               |                                                               |                  |
| 60,55                              | 1,53  | 16,8             | 1,53                                                            | 10               |                          |                  | 1,55                                                          | 26,8             |
| 66,83                              | 1,39  | 100              | 1,40                                                            | 100              |                          |                  | 1,42                                                          | 43,2             |
| 75,90                              | 1,25  | 13,1             |                                                                 |                  | 1,25                     | 21               |                                                               |                  |

Çizelge 5.2. 8Ni-3Cu-8Ce - SGA katalizörünün XRD analiz verileri

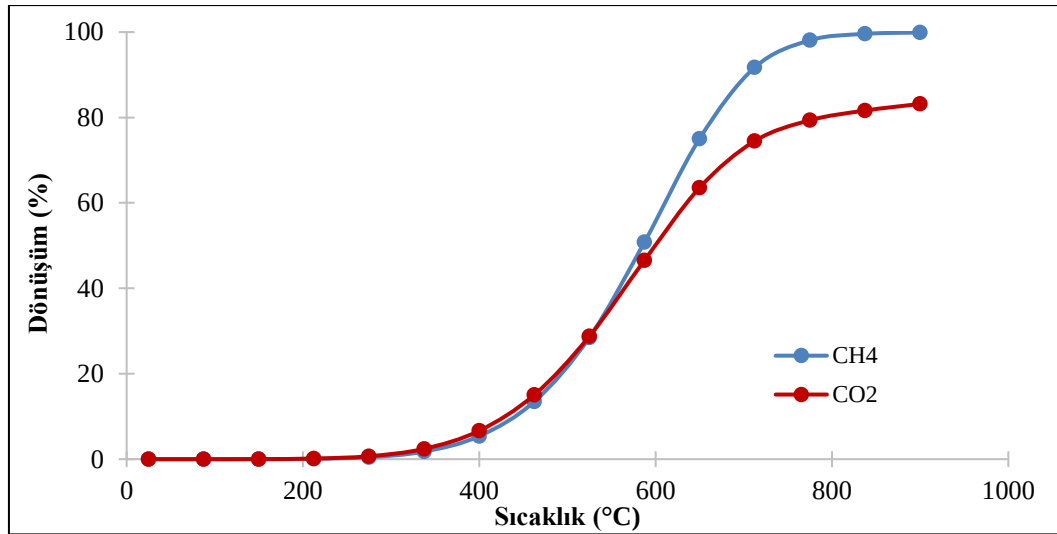
| Numune                              |       |                  | Literatür                                                       |                  |                          |                  |                             |                  |                                                                    |                  |                                        |                  |
|-------------------------------------|-------|------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------|------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------|------------------|
| 8Ni-3Cu -8Ce - SGA<br>(indirgenmiş) |       |                  | $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Dosya No:<br>29-63 |                  | Ni<br>Dosya No:<br>4-850 |                  | CuO<br>Dosya No:<br>41-0254 |                  | Cu <sub>0,81</sub> Ni <sub>0,19</sub><br>Dosya No: 00-<br>047-1406 |                  | CeO <sub>2</sub><br>Dosya No:<br>4-593 |                  |
| 2 $\theta$                          | d(A°) | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                                           | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                    | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                       | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                                              | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                  | I/I <sub>0</sub> |
| 19,47                               | 4,55  | 15,0             | 4,53                                                            | 35               |                          |                  |                             |                  |                                                                    |                  |                                        |                  |
| 28,55                               | 3,12  | 19,4             |                                                                 |                  |                          |                  |                             |                  |                                                                    |                  | 3,12                                   | 100              |
| 32,13                               | 2,78  | 19,7             | 2,80                                                            | 45               |                          |                  |                             |                  |                                                                    |                  | 2,70                                   | 29               |
|                                     |       |                  |                                                                 |                  |                          |                  | 2,52                        | 100              |                                                                    |                  |                                        |                  |
| 37,56                               | 2,39  | 48,4             | 2,39                                                            | 65               |                          |                  |                             |                  |                                                                    |                  |                                        |                  |
| 38,50                               | 2,34  | 6,8              |                                                                 |                  |                          |                  | 2,32                        | 100              |                                                                    |                  |                                        |                  |
| 39,90                               | 2,26  | 24,6             | 2,28                                                            | 40               |                          |                  |                             |                  |                                                                    |                  |                                        |                  |
| 43,78                               | 2,07  | 36,3             |                                                                 |                  | 2,03                     | 100              |                             |                  | 2,07                                                               | 100              |                                        |                  |
| 45,97                               | 1,97  | 75,9             | 1,98                                                            | 80               |                          |                  | 1,96                        | 3                |                                                                    |                  | 1,93                                   | 51               |
| 51,50                               | 1,77  | 11,5             |                                                                 |                  | 1,76                     | 42               |                             |                  | 1,79                                                               | 50               |                                        |                  |
|                                     |       |                  |                                                                 |                  |                          |                  |                             |                  |                                                                    |                  | 1,63                                   | 40               |
| 60,95                               | 1,52  | 10,8             | 1,53                                                            | 10               |                          |                  | 1,51                        | 16               |                                                                    |                  |                                        |                  |
| 66,85                               | 1,39  | 100              | 1,40                                                            | 100              |                          |                  | 1,40                        | 14               |                                                                    |                  |                                        |                  |
| 75,40                               | 1,26  | 12,5             |                                                                 |                  | 1,25                     | 21               | 1,26                        | 7                | 1,27                                                               | 47               | 1,24                                   | 15               |

### EK-6. Termodinamik Denge Dönüşüm Hesaplamaları

Termodinamik denge dönüşümleri “Gaseq Kimyasal Denge Programı” kullanılarak hesaplanmıştır.  $H_2S$  konsantrasyonları ppm seviyesinde olduğu için gaz bileşimine dahil edilmemiştir. Termodinamik denge dönüşümleri, 1 atm basınç ve farklı besleme bileşimleri için hesaplanmıştır. Metanın kuru reformlanma reaksiyonunda meydana gelen yan reaksiyonlar sebebiyle, metan ve karbondioksit dönüşümleri farklılık göstermektedir. Besleme akımında metan miktarı arttıkça, metanın parçalanma reaksiyonundan kaynaklı metan dönüşümünde düşüş meydana gelmiştir.

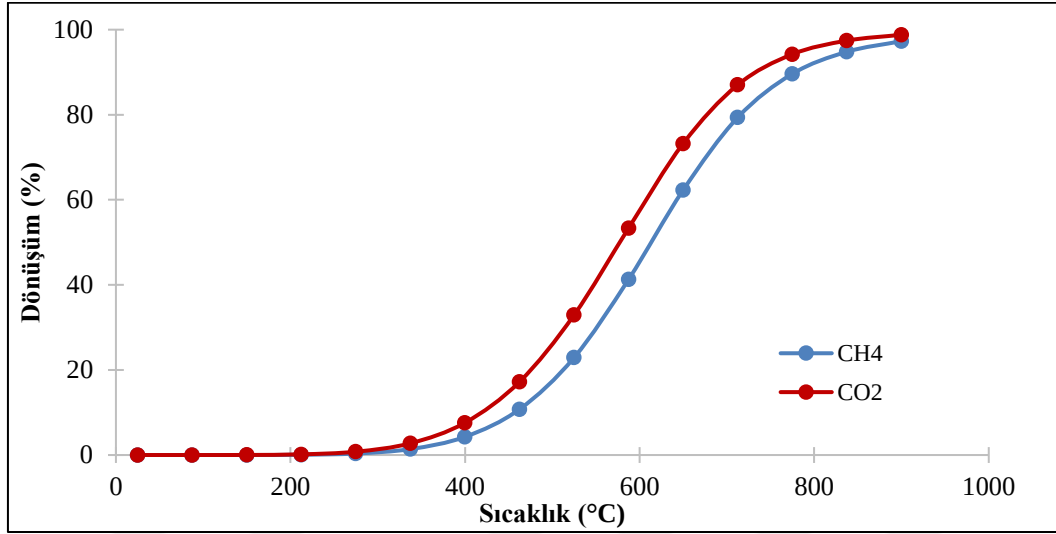


Şekil 6.1. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için termodinamik denge dönüşümleri ( $CH_4/CO_2/Ar : 0,6/1,4/1$ ;  $CH_4/CO_2 : 0,43$ )

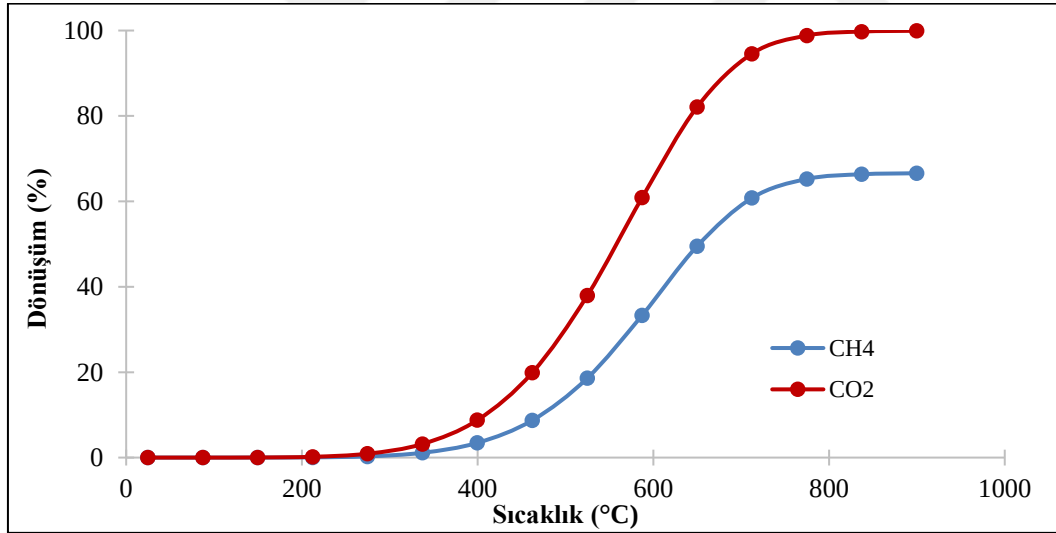


Şekil 6.2. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için termodinamik denge dönüşümleri ( $CH_4/CO_2/Ar : 0,8/1,2/1$ ;  $CH_4/CO_2 : 0,66$ )

EK-6. (devam) Termodinamik Denge Dönüşüm Hesaplamaları

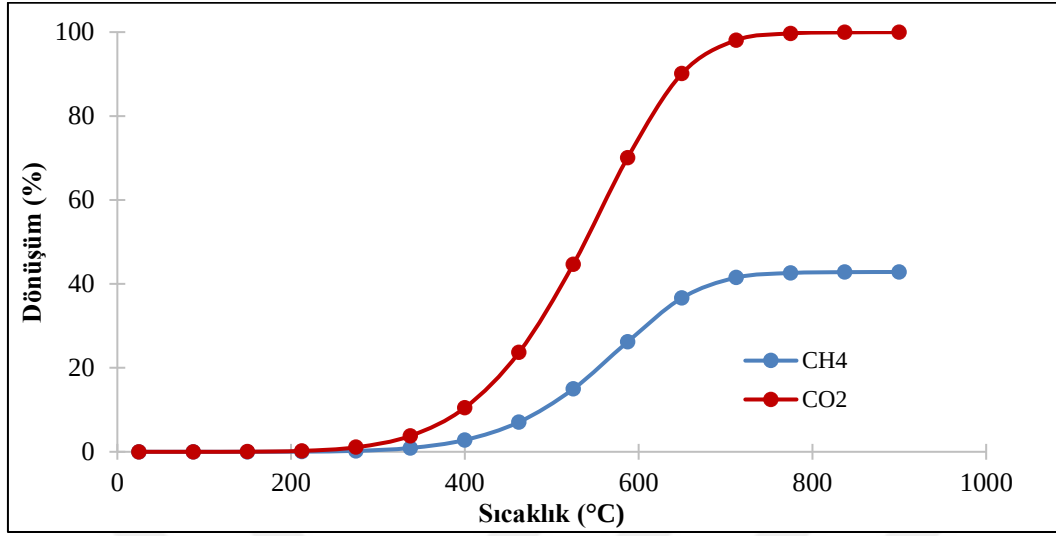


Şekil 6.3. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için termodinamik denge dönüşümleri (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar : 1/1/1; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> :1)



Şekil 6.4. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için termodinamik denge dönüşümleri (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar : 1,2/0,8/1; CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> : 1,50)

## EK-6. (devam) Termodinamik Denge Dönüşüm Hesaplamaları



Şekil 6.5. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu için termodinamik denge dönüşümleri ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar} : 1,4/0,6/1$ ;  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 : 2,33$ )

### EK-7. Reaksiyon Sonrası Ni-Cu-Ce Katalizörlerinin XRD Analiz Sonuçları

Bu başlık altında Ni-Cu-Ce katalizörleri ile farklı sentez yöntemi (emdirme, tek kap sol-jel) ve farklı gaz bileşimlerinin ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ : 0,43; 1,0) kullanıldığı,  $750^\circ\text{C}$ 'de 50 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  varlığında yürütülen reaksiyon sonrası XRD analiz sonuçlarına yer verilmiştir.

Çizelge 7.1. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün XRD analiz verileri (50 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ : 1,0)

| Numune                                                                                  |                 |         | Literatür                                                |         |                          |         |                            |         |                                                                |         |                                      |         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------|----------------------------------------------------------|---------|--------------------------|---------|----------------------------|---------|----------------------------------------------------------------|---------|--------------------------------------|---------|
| 8Ni-3Cu-8Ce@SGA<br>(50 ppm $\text{H}_2\text{S}$ )<br>( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ : 1,0) |                 |         | $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>Dosya No:<br>29-63 |         | Ni<br>Dosya No:<br>4-850 |         | Cu<br>Dosya No:<br>04-0836 |         | $\text{Cu}_{0.81}\text{Ni}_{0.19}$<br>Dosya No:<br>00-047-1406 |         | $\text{CeO}_2$<br>Dosya No:<br>4-593 |         |
| $2\theta$                                                                               | $d(\text{\AA})$ | $I/I_0$ | $d(\text{\AA})$                                          | $I/I_0$ | $d(\text{\AA})$          | $I/I_0$ | $d(\text{\AA})$            | $I/I_0$ | $d(\text{\AA})$                                                | $I/I_0$ | $d(\text{\AA})$                      | $I/I_0$ |
| 19,67                                                                                   | 4,51            | 8,9     | 4,53                                                     | 35      |                          |         |                            |         |                                                                |         |                                      |         |
| 28,23                                                                                   | 3,16            | 4,9     |                                                          |         |                          |         |                            |         |                                                                |         | 3,12                                 | 100     |
| 32,48                                                                                   | 2,75            | 14,2    | 2,80                                                     | 45      |                          |         |                            |         |                                                                |         | 2,70                                 | 29      |
| 37,42                                                                                   | 2,40            | 37,3    | 2,39                                                     | 65      |                          |         |                            |         |                                                                |         |                                      |         |
| 39,72                                                                                   | 2,27            | 11,9    | 2,28                                                     | 40      |                          |         |                            |         |                                                                |         |                                      |         |
| 44,10                                                                                   | 2,05            | 28,6    |                                                          |         | 2,03                     | 100     | 2,08                       | 100     | 2,07                                                           | 100     |                                      |         |
| 45,85                                                                                   | 1,98            | 75,2    | 1,98                                                     | 80      |                          |         |                            |         |                                                                |         | 1,93                                 | 51      |
| 51,47                                                                                   | 1,77            | 10,9    |                                                          |         | 1,76                     | 42      | 1,81                       | 46      | 1,79                                                           | 50      |                                      |         |
|                                                                                         |                 |         |                                                          |         |                          |         |                            |         |                                                                |         | 1,63                                 | 40      |
| 60,83                                                                                   | 1,52            | 17,5    | 1,53                                                     | 10      |                          |         |                            |         |                                                                |         |                                      |         |
| 66,88                                                                                   | 1,39            | 100     | 1,40                                                     | 100     |                          |         |                            |         |                                                                |         |                                      |         |
| 75,90                                                                                   | 1,25            | 5,8     |                                                          |         | 1,25                     | 21      | 1,28                       | 20      | 1,27                                                           | 47      | 1,24                                 | 15      |

Çizelge 7.2. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün XRD analiz verileri (50 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ : 0,43)

| Numune                                                                                   |                 |         | Literatür                                                |         |                          |         |                                                                 |         |                                      |         |                                                    |         |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------|----------------------------------------------------------|---------|--------------------------|---------|-----------------------------------------------------------------|---------|--------------------------------------|---------|----------------------------------------------------|---------|
| 8Ni-3Cu-8Ce@SGA<br>(50 ppm $\text{H}_2\text{S}$ )<br>( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ : 0,43) |                 |         | $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>Dosya No:<br>29-63 |         | Ni<br>Dosya No:<br>4-850 |         | $\text{Cu}_{0.81}\text{Ni}_{0.19}$<br>Dosya No: 00-<br>047-1406 |         | $\text{NiS}_2$<br>Dosya No:<br>11-99 |         | $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$<br>Dosya No:<br>29-0578 |         |
| $2\theta$                                                                                | $d(\text{\AA})$ | $I/I_0$ | $d(\text{\AA})$                                          | $I/I_0$ | $d(\text{\AA})$          | $I/I_0$ | $d(\text{\AA})$                                                 | $I/I_0$ | $d(\text{\AA})$                      | $I/I_0$ | $d(\text{\AA})$                                    | $I/I_0$ |
| 19,77                                                                                    | 4,49            | 11,2    | 4,53                                                     | 35      |                          |         |                                                                 |         |                                      |         |                                                    |         |
| 23,75                                                                                    | 3,74            | 21,0    |                                                          |         |                          |         |                                                                 |         |                                      |         | 3,77                                               | 10      |
|                                                                                          |                 |         |                                                          |         |                          |         |                                                                 |         | 3,27                                 | 20      |                                                    |         |
| 28,71                                                                                    | 3,10            | 30,9    |                                                          |         |                          |         |                                                                 |         |                                      |         |                                                    |         |
| 31,51                                                                                    | 2,84            | 12,4    | 2,80                                                     | 45      |                          |         |                                                                 |         | 2,83                                 | 100     | 2,83                                               | 20      |
| 32,60                                                                                    | 2,74            | 14,7    |                                                          |         |                          |         |                                                                 |         |                                      |         | 2,74                                               | 100     |
| 33,73                                                                                    | 2,66            | 32,1    |                                                          |         |                          |         |                                                                 |         |                                      |         |                                                    |         |
| 37,42                                                                                    | 2,40            | 44,0    | 2,39                                                     | 65      |                          |         |                                                                 |         |                                      |         |                                                    |         |
| 39,65                                                                                    | 2,27            | 18,6    | 2,28                                                     | 40      |                          |         |                                                                 |         | 2,32                                 | 40      | 2,30                                               | 80      |
| 41,54                                                                                    | 2,17            | 18,3    |                                                          |         |                          |         |                                                                 |         |                                      |         |                                                    |         |
| 44,29                                                                                    | 2,04            | 58,4    |                                                          |         | 2,03                     | 100     | 2,07                                                            | 100     |                                      |         |                                                    |         |
| 45,87                                                                                    | 1,98            | 64,9    | 1,98                                                     | 80      |                          |         |                                                                 |         | 2,0                                  | 50      | 1,99                                               | 40      |
| 47,51                                                                                    | 1,91            | 22,7    |                                                          |         |                          |         |                                                                 |         | 1,89                                 | 5       |                                                    |         |
| 51,43                                                                                    | 1,78            | 15,7    |                                                          |         | 1,76                     | 42      | 1,79                                                            | 50      | 1,71                                 | 80      | 1,76                                               | 12      |
| 56,40                                                                                    | 1,63            | 16,1    |                                                          |         |                          |         |                                                                 |         | 1,63                                 | 20      | 1,61                                               | 12      |
| 59,98                                                                                    | 1,54            | 17,9    | 1,53                                                     | 10      |                          |         |                                                                 |         |                                      |         |                                                    |         |
| 66,97                                                                                    | 1,39            | 100     | 1,40                                                     | 100     |                          |         |                                                                 |         |                                      |         | 1,40                                               | 30      |
|                                                                                          |                 |         |                                                          |         | 1,25                     | 21      | 1,27                                                            | 47      |                                      |         |                                                    |         |
| 84,70                                                                                    | 1,14            | 17,1    |                                                          |         |                          |         |                                                                 |         | 1,16                                 | 30      |                                                    |         |





# EK-8. Uzun Ömürlülük Testine Tabi Tutulan Ni-Cu-Ce Katalizörüne Ait Reaksiyon Sonrası XRD

Emdirme yöntemi ile sentezlenen 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörü ile CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>:1 gaz bileşiminde ve 2 ppm H<sub>2</sub>S varlığında yürütülen 1200 dakikalık reaksiyon sonrası XRD sonuçları Çizelge 8.1’de verilmiştir.

Çizelge 8.1. 8Ni-3Cu-8Ce@SGA katalizörünün XRD analiz verileri (2 ppm H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>:1, 1200 dakika)

| Numune                                       |       |                  | Literatür                                                       |                  |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                                        |                  |                           |                  |
|----------------------------------------------|-------|------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------|------------------|----------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------------------|------------------|---------------------------|------------------|
| 8Ni-3Cu-8Ce @SGA<br>(2 ppm H <sub>2</sub> S) |       |                  | $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Dosya No:<br>29-63 |                  | Ni<br>Dosya No:<br>4-850 |                  | Cu<br>Dosya No:<br>04-0836 |                  | Cu <sub>0,81</sub> Ni <sub>0,19</sub><br>Dosya No:<br>00-047-1406 |                  | CeO <sub>2</sub><br>Dosya No:<br>4-593 |                  | C<br>Dosya No:<br>23-0064 |                  |
| 2 $\theta$                                   | d(A°) | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                                           | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                    | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                      | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                                             | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                                  | I/I <sub>0</sub> | d(A°)                     | I/I <sub>0</sub> |
| 19,63                                        | 4,52  | 23,9             | 4,53                                                            | 35               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                                        |                  |                           |                  |
| 26,60                                        | 3,34  | 24,9             |                                                                 |                  |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                                        |                  | 3,36                      | 100              |
| 28,32                                        | 3,15  | 28,7             |                                                                 |                  |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  | 3,12                                   | 100              |                           |                  |
| 32,68                                        | 2,74  | 30,9             | 2,80                                                            | 45               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  | 2,70                                   | 29               |                           |                  |
| 37,38                                        | 2,40  | 58,7             | 2,39                                                            | 65               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                                        |                  |                           |                  |
| 39,51                                        | 2,27  | 22,1             | 2,28                                                            | 40               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                                        |                  |                           |                  |
| 44,21                                        | 2,05  | 75,7             |                                                                 |                  | 2,03                     | 100              | 2,08                       | 100              | 2,07                                                              | 100              |                                        |                  | 2,03                      | 50               |
| 45,88                                        | 1,98  | 88,6             | 1,98                                                            | 80               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  | 1,93                                   | 51               |                           |                  |
| 51,48                                        | 1,77  | 23,9             |                                                                 |                  | 1,76                     | 42               | 1,81                       | 46               | 1,79                                                              | 50               |                                        |                  |                           |                  |
|                                              |       |                  |                                                                 |                  |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  | 1,63                                   | 40               | 1,68                      | 80               |
| 61,06                                        | 1,52  | 27,8             | 1,53                                                            | 10               |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                                        |                  |                           |                  |
| 66,99                                        | 1,39  | 100              | 1,40                                                            | 100              |                          |                  |                            |                  |                                                                   |                  |                                        |                  |                           |                  |
| 75,63                                        | 1,25  | 14,1             |                                                                 |                  | 1,25                     | 21               | 1,28                       | 20               | 1,27                                                              | 47               | 1,24                                   | 15               | 1,23                      | 30               |



*Gazili olmak ayrıcalıktır*