**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# BİYOGAZIN OKSİDATİF BUHAR REFORMLAMASI İÇİN Ni-$CeO_2$/MgAl HİDROTALSİT BENZERİ KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

**MERVE DOĞAN**

**KOCAELİ 2016**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# BİYOGAZIN OKSİDATİF BUHAR REFORMLAMASI İÇİN Ni-$CeO_2$/MgAl HİDROTALSİT BENZERİ KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

**MERVE DOĞAN**

**Prof.Dr. Ayşe Nilgün AKIN**
**Danışman, Kocaeli Üniv.** .....

**Yrd.Doç.Dr. Meltem YILDIZ**
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.** .....

**Doç.Dr. Şeyma ÖZKARA AYDINOĞLU**
**Jüri Üyesi, Beykent Üniv.** .....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 27.06.2016**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Gelecekte enerji sistemlerinin daha temiz, daha verimli ve sürdürülebilir olmasına ihtiyaç duyulacaktır. Hidrojen bu açıdan gelecek vaat eden bir enerji taşıyıcısıdır ve enerji ihtiyacını karşılamada fosil yakıtların yerine kullanılabilecek en iyi alternatif olarak düşünülmektedir. Günümüzde doğal gaz, metan içeriğinin yüksek olması nedeniyle hidrojen üretimi için ana kaynaktır. Son zamanlarda ise, biyogaz hidrojen üretimi için doğal gaza alternatif olarak ortaya çıkmaktadır. Hidrojen üretimi prosesleri içinde, biyogazın oksidatif reformlama yöntemi yüksek dönüşüm, yüksek seçicilik ve ayarlanabilir $H_2$/CO mol oranı sağladığından dolayı biyogazın hidrojene verimli ve ekonomik dönüşümü için en önemli potansiyeli sunmaktadır. Bu nedenle biyogazın oksidatif buhar reformlaması yöntemiyle hidrojen eldesi son zamanlarda oldukça çalışılmaktadır. Bu çalışmaya beni yönlendiren ve çalışmalarım süresince destek ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi birikimi ve tecrübeleriyle bana her konuda ve her zaman yardımcı olan, değerli Tez Danışmanı Hocam Sayın Prof. Dr. A. Nilgün AKIN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her zaman desteğini ve yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. M. Efgan KİBAR'a ve Arş. Gör. Emel ENGİNTEPE'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmamda kullandığım katalizörlerin hazırlanması sırasında benden yardımlarını esirgemeyen lisans öğrencileri Seher GENÇ ve Gizem ÖZEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı destekleyen Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje No: 2014/29) teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında en içten desteğini benden esirgemeyen, en umutsuz anlarımda bana yol gösteren ve her daim yanımda olan Orhan ÖZCAN'a gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim, bugünlere gelmemi sağlayan, her türlü destekleriyle beni yalnız bırakmayan ve emek ve tecrübelerini esirgemeyen aileme annem Hilal DOĞAN, babam Tamer DOĞAN'a ve sevgili kardeşlerim Eray DOĞAN ve Erman DOĞAN'a sonsuz teşekkürler.

Haziran - 2016 Merve DOĞAN

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ..... i
İÇİNDEKİLER ..... ii
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... iv
TABLOLAR DİZİNİ ..... vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... vii
ÖZET ..... viii
ABSTRACT ..... ix
GİRİŞ ..... 1
1. GENEL BİLGİLER ..... 4
1.1. Hidrojen Enerjisi ve Hidrojen Üretimi ..... 4
1.2. Yenilenebilir Bir Enerji Kaynağı:Biyogaz ..... 5
1.3. Metan ve Biyogazdan Hidrojen Üretim Yöntemleri ..... 9
1.3.1. Metanın buhar reformlaması ..... 10
1.3.2. Metanın kısmi oksidasyonu ..... 11
1.3.3. Metanın ototermal reformlaması ..... 12
1.3.4. Metanın kuru reformlaması ..... 13
1.3.5. Metanın oksidatif kuru reformlaması ..... 14
1.4. Biyogazın Oksidatif Buhar Reformlaması ile Hidrojen Üretimi ..... 15
1.4.1. Biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinin termodinamiği ..... 17
1.5. Katalizör Kavramı ..... 18
1.5.1. Katalizörlerin sınıflandırılması ..... 19
1.5.2. Katalizör hazırlama yöntemleri ..... 20
1.5.2.1. Emdirme yöntemi ..... 20
1.5.2.2. Birlikte çöktürme yöntemi ..... 21
1.5.3. Mg-Al hidrotalsit katalizörleri ..... 22
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI ..... 24
2.1. Metanın Kuru Reformlaması ve Biyogazın Reformlamasına Ait Çalışmalar ..... 24
2.2. Metanın Üçlü Reformlaması ve Biyogazın Oksidatif Buhar Reformlamasına Ait Çalışmalar ..... 32
3. MALZEME VE YÖNTEM ..... 39
3.1. Malzeme ve Ekipman ..... 39
3.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve gazlar ..... 39
3.1.2. Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazlar ..... 40
3.2. Yöntem ..... 45
3.2.1. Katalizörlerin destek malzemesinin hazırlanmsı ..... 46
3.2.2. Ni-$CeO_2$/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörlerin hazırlanması ..... 46
3.2.3. Katalizör özelliklerinin belirlenmesi ..... 48
3.2.3.1. Toplam yüzey alanı ölçümü ..... 48
3.2.3.2. X-ışını kırınım analizi ..... 48
3.2.4. Katalizörlerin katalitik aktivitelerinin belirlenmesi ..... 49

3.2.4.1. Dönüşüm ve verim hesabı ..... 53
4. BULGULAR VE TARTIŞMA ..... 54
4.1. Katalizörlerin X-ışının Kırınımı (XRD) Sonuçları ..... 54
4.2. Katalizörlerin BET Analizi Sonuçları ..... 60
4.3. Katalizörlerin Katalitik Aktivite Sonuçları ..... 64
4.3.1. Destek malzemesinde Mg:Al mol oranının katalitik aktiviteye etkisi ..... 64
4.3.2. Ce miktarının katalitik aktiviteye etkisi ..... 68
4.3.3. Besleme içeriğindeki $O_2$ miktarının katalitik aktiviteye etkisi ..... 73
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER ..... 80
KAYNAKLAR ..... 83
EKLER ..... 88
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER ..... 103
ÖZGEÇMİŞ ..... 104

## ŞEKİLLER DİZİNİ


Şekil 1.1. Biyogaz üretim süreci ..... 6
Şekil 1.2. Katalizör ile aktivasyon enerjilerindeki düşme..... 19
Şekil 1.3. Hidrotalsit yapısı..... 22
Şekil 3.1. Birlikte çöktürme yöntemi ile katalizör destek malzemesi hazırlama düzeneği..... 41
Şekil 3.2. Islak emdirme yöntemi ile katalizör hazırlama düzeneği ..... 41
Şekil 3.3. Hassas terazi..... 41
Şekil 3.4. Etüv..... 42
Şekil 3.5. Kül fırını ..... 42
Şekil 3.6. BET yüzey alanı ve gözeneklilik cihazı..... 42
Şekil 3.7. XRD cihazı..... 43
Şekil 3.8. Biyogazın oksidatif reformlama deney sistemi..... 44
Şekil 3.9. Gaz Kromotografisi (GC) ..... 44
Şekil 3.10. Biyogazın oksidatif buhar reformlama deney düzeneğinin şematik gösterimi ..... 49
Şekil 3.11. Biyogazın kısmi oksidasyonu deney düzeneğinin şematik gösterimi..... 51
Şekil 4.1. Farklı oranlardaki hidrotalsit benzeri destek malzemelerine ait XRD desenleri..... 55
Şekil 4.2. Farklı Ce yüklemelerindeki katalizörlere ait kalsinasyon sonrası XRD desenleri..... 56
Şekil 4.3. %0 Ce içeren katalizörlere ait XRD desenleri ..... 57
Şekil 4.4. %2,5 Ce içeren katalizörlere ait XRD desenleri ..... 57
Şekil.4.5. %5 Ce içeren katalizörlere ait XRD desenleri ..... 58
Şekil 4.6. %7,5 Ce içeren katalizörlere ait XRD desenleri ..... 58
Şekil 4.7. %10 Ce içeren katalizörlere ait XRD desenleri ..... 59
Şekil 4.8. $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(2:1)}$ hidrotalsit benzeri katalizörüne ait XRD desenleri ..... 60
Şekil 4.9. Ni-$CeO_2$/MgAl katalizörlerinde Ce miktarının BET yüzey alanına etkisi..... 62
Şekil 4.10. Ni-$CeO_2/MgAl_{(1:1)}$ katalizörlerinin a) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, b) gözenek hacmi dağılım grafiği..... 63
Şekil 4.11. Ni-$CeO_2/MgAl_{(2:1)}$ katalizörlerinin a) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri b) gözenek hacmi dağılım grafiği..... 63
Şekil 4.12. Ni-$CeO_2/MgAl_{(3:1)}$ katalizörlerinin a) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, b) gözenek hacmi dağılım grafiği..... 63
Şekil 4.13. Ce içermeyen katalizörlerde destek malzemesinin katalitik aktiviteye etkisi ..... 65
Şekil 4.14. Ağ.%2,5 Ce içeren katalizörlerde destek malzemesinin katalitik aktiviteye etkisi ..... 65
Şekil 4.15. Ağ.%5 Ce içeren katalizörlerde destek malzemesinin katalitik aktiviteye etkisi ..... 66

Şekil 4.16. Ağ.%7,5 Ce içeren katalizörlerde destek malzemesinin katalitik aktiviteye etkisi ..... 66
Şekil 4.17. Ağ.%10 Ce içeren katalizörlerde destek malzemesinin katalitik aktiviteye etkisi ..... 67
Şekil 4.18. Destek malzemesindeki Mg:Al mol oranının $H_2$ verimine etkisi ..... 68
Şekil 4.19. Mg:Al mol oranı 1 olan katalizörlerde ağ.% Ce miktarının katalitik aktiviteye etkisi ..... 69
Şekil 4.20. Mg:Al mol oranı 2 olan katalizörlerde ağ.% Ce miktarının katalitik aktiviteye etkisi ..... 70
Şekil 4.21. Mg:Al mol oranı 3 olan katalizörlerde ağ.% Ce miktarının katalitik aktiviteye etkisi ..... 71
Şekil 4.22. Katalizörlerdeki ağ.%Ce miktarının $H_2$/CO mol oranına etkisi ..... 72
Şekil 4.23. Besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranının $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümüne etkisi..... 74
Şekil 4.24. Besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranının $H_2$ verimine ve $H_2$/CO mol oranına etkisi..... 76
Şekil 4.25. $O_2/CH_4$ mol oranının $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümüne etkisi ..... 77
Şekil 4.26. $O_2/CH_4$ mol oranının $H_2$ verimine ve $H_2$/CO mol oranına etkisi ..... 78

## TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Çeşitli kaynaklardan elde edilen biyogaz verimleri ve biyogaz içeriğindeki metan miktarları ..... 7
Tablo 1.2. Metanın reformlama tepkimeleri için ürün bileşimi ve uygulamaları ..... 16
Tablo 2.1. Biyogazın oksidatif buhar reformlaması ve metanın üçlü reformlaması ile ilgili literatürde yer alan çalışmalar ..... 37
Tablo 3.1. Kullanılan kimyasallar ..... 39
Tablo 3.2. Deneylerde kullanılan gazlar ..... 40
Tablo 3.3. Analiz koşulları ..... 45
Tablo 3.4. Ni-$CeO_2$/MgAl katalizörlerinin hazırlama yöntemleri ve metal içerikleri ..... 47
Tablo 3.5. Deneylerde kullanılan parametreler ..... 52
Tablo 4.1. Destek malzemelerinin BET yüzey alanı sonuçları ..... 60
Tablo 4.2. Katalizörlerin BET yüzey alanı ve gözeneklilik sonuçları ..... 61
Tablo 4.3. Katalizörlerin aktivite sonuçları ..... 73
Tablo 4.4. Biyogazın kısmi oksidasyonu için katalitik aktivite sonuçları ..... 76
Tablo 4.5. Besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranının katalitik aktiviteye etkisi ..... 79

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|---|---|
| ağ.% | : Ağırlıkça yüzde |
| $F_{CH4(g)}$ | : Tepkimeye giren $CH_4$'ın hacimsel akış hızı, (ml/dk) |
| $F_{CH4(ç)}$ | : Tepkimeden çıkan $CH_4$'ın hacimsel akış hızı, (ml/dk) |
| $F_{CO2(g)}$ | : Tepkimeye giren $CO_2$'in hacimsel akış hızı, (ml/dk) |
| $F_{CO2(ç)}$ | : Tepkimeden çıkan $CO_2$'in hacimsel akış hızı, (ml/dk) |
| $F_{CO(ç)}$ | : Tepkime sonucu oluşan CO'in hacimsel akış hızı, (ml/dk) |
| $F_{H2}$ | : Tepkime sonucu oluşan $H_2$'in hacimsel akış hızı, (ml/dk) |
| $g_{kat}$ | : Katalizör ağırlığı, (gram) |
| $p/p^o$ | : Relatif basınç, (atm) |
| T | : Sıcaklık, ($^oC$) |
| $T_{dedektör}$ | : Dedektör sıcaklığı, ($^oC$) |

### Kısaltmalar

| | |
|---|---|
| BET | : Brauner Emmett Teller (Yüzey Alanı Metodu) |
| BJH | : Barrett Joyner Halenda (Gözenek Boyutu ve Hacmi) |
| GC | : Gas Chromotography (Gaz Kromotografisi) |
| GHSV | : Gas Hourly Space Velocity (Gaz Saatlik Boşluk Hızı) |
| HPLC | : High Performance Liquid Chromotography (Yüksek Performanslı Sıvı Kromotografisi) |
| XRD | : X-ray Diffraction (X-ışını Kırınımı) |

## BİYOGAZIN OKSİDATİF BUHAR REFORMLAMASI İÇİN Ni-$CeO_2$/MgAl HİDROTALSİT BENZERİ KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ


## ÖZET

Bu çalışmada, biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimeleriyle ile hidrojen elde etmek için, yeni, kok oluşumuna dirençli ve aktif bir katalizör geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla literatürde biyogazın oksidatif buhar reformlamasında kullanılmayan, farklı Ce miktarlarında (ağ.%2,5/5/7,5/10,0) ve Mg:Al mol oranlarında (1:1, 2:1, 3:1) Ni-$CeO_2$/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörler hazırlanmıştır. Hidrotalsit benzeri destek malzemeleri birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanırken katalizörler ıslak emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri X-ışını kırınımı (XRD), Brunauer Emmett Teller (BET) analizleri ile belirlenmiştir. Bu çalışmada, biyogazdan hidrojen elde etmek amacıyla, biyogazın oksidatif buhar reformlama sisteminin tasarımı ve kurulumu gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan tüm katalizörlerin katalitik aktivite testleri bu sistemde yapılmıştır. Biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimeleri sabit yataklı kuvars reaktörde 800 $^oC$'de ve atmosferik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Katalizörler gaz besleme mol oranları $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$ = 1,0/0,67/0,1/0,3 ve boşluk hızı 45000 $ml/g_{kat}$.sa olacak şekilde biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde denenmiştir. En iyi katalitik aktivite $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(2:1)}$ hidrotalsit benzeri katalizör ile $CH_4$ dönüşümü %96, $CO_2$ dönüşümü %82, $H_2$ verimi %92 ve $H_2$/CO mol oranı 1,57 olacak şekilde elde edilmiştir.



**Anahtar Kelimeler:** Biyogazın Oksidatif Buhar Reformlaması, Hidrotalsit Benzeri Katalizör, Ni-$CeO_2$/MgAl.

**DEVELOPMENT OF Ni-$CeO_2$/MgAl HYDROTALCITE-LIKE CATALYST FOR OXIDATIVE STEAM REFORMING OF BIOGAS**


## ABSTRACT

The aim of this study is to develop new, resistant to coke formation and active catalyst for oxidative steam reforming of biogas to produce hydrogen. For this purpose hydrotalcite-like materials Mg:Al molar ratio (1:1, 2:1, 3:1) supported catalysts with different Ce content (wt% 2.5/5/7.5/10.0) were prepared in this study for the first time in literature. Hydrotalcite-like support metarials and catalysts were prepared by using co-precipitation and wet impregnation method respectively. X-ray diffraction (XRD) and Brunauer Emmett Teller (BET) technologies were conducted to characterize the structural and textural properties of the catalysts. In this study, biogas oxidative steam reforming reaction system design and setup were carried out in order to obtain hydrogen from biogas. Catalytic activity tests of the catalysts were performed in this reaction system. Biogas oxidative steam reforming reactions were performed in a fixed-bed quartz reactor at 800 ºC under atmospheric pressure. The catalysts were studied under the reaction conditions of the feed gas molar ratios of $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$ = 1.0/0.67/0.1/0.3 and space velocity of 45000 ml/$g_{cat}$.h. The highest catalytic activity was obtained with $Ni_{10}Ce_{2.5}/MgAl_{(2:1)}$ hydrotalcite-like catalyst with $CH_4$ conversion of 96%, $CO_2$ conversion of 82%, $H_2$ yield of 92% and $H_2$/CO molar ratio of 1.57.



**Keywords:** Oxidative Steam Reforming of Biogas, Hydrotalcite-like Catalyst, Ni-$CeO_2$/MgAl.

# GİRİŞ

Fosil yakıtlar, enerji ihtiyacını karşılamak için geçmişte ve günümüzde kullanılan en önemli enerji kaynaklarından biridir. Ancak fosil kökenli enerji kaynaklarının kullanımı ile ortaya çıkan zararlı emisyonlar küresel ısınmaya, iklim değişikliklerine ve çevre kirliliğine yol açmaktadır. Ayrıca fosil yakıt kaynakları gittikçe azalırken, enerjiye olan talep ise her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle günümüzde rezervleri azalan, çevreyi kirleten fosil enerji kaynaklarının yerine doğa ile dost, yenilebilir enerji kaynaklarının kullanımı gündeme gelmiştir. Birçok alanda çevre kirliliğine yol açmadan kullanılabilen bir yakıt olan hidrojen, 21. yüzyılın en temiz enerji kaynağı olarak düşünülmektedir. Bu amaçla hidrojenin ucuz üretimi, kolay depolanabilirliği ve taşınması gibi konular üzerindeki araştırmalar son yıllarda büyük ölçüde artmaktadır. Hidrojen, kömürün gazlaştırılması, buhar reformlanma, ototermal reformlanma ve termal distilasyon yöntemleriyle fosil yakıtlardan üretilebildiği gibi, fotoelektroliz, suyun termal parçalanması, suyun elektrolizi ve biyokütle gazlaştırılması gibi yöntemler kullanılarak yenilenebilir enerji kaynaklarından da üretilebilmektedir. Günümüzde hidrojen üretimi için kullanılan başlıca yöntem metanın buhar reformlamasıdır. Ancak bu yöntemin yüksek enerji gereksinimi ve ekipman tasarımının zor olması gibi bir çok dezavantajları vardır (Alves ve diğ., 2013). Bu nedenle son yıllarda hidrojen üretimi için alternatif süreçler geliştirmek üzerine bir çok araştırma yapılmış ve biyogazın oksidatif buhar reformlaması iyi bir alternatif olarak ön plana çıkmıştır (La Fora ve diğ., 2013).

Biyogazın oksidatif buhar reformlamasında hidrokarbon kaynağı olarak biyogaz kullanılmaktadır. Biyogaz içeriğinin büyük bir kısmını oluşturan metan ve karbondioksit önemli sera gazlarındandır. Dolayısıyla hidrojen elde etmek için biyogaz kullanımı sadece atık maddeleri kullanarak çevre kirliliğini önlemez aynı zamanda sera gazlarının tüketilmesi nedeniyle küresel ısınmayı da hafifletir. Bu nedenle çevre kirliliğini önlemede organik madde kökenli olan biyogaz kullanımı son yıllarda ön plana çıkmaktadır (Balat ve Balat, 2009).

Biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimeleri ile biyogaz içeriğini oluşturan sera gazları ($CH_4$, $CO_2$), oksijen ve su buharı kullanılarak hidrojen ve karbonmonoksit (sentez gazı) üretilmektedir. Tepkimeler sonucunda endüstriyel uygulamalar için istenilen 1,5 ~ 3 aralığında $H_2$/CO mol oranı elde edilebilmektedir. Biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde kullanılacak katalizör genel olarak; termal kararlılık, yüksek yüzey alanı, yüksek oksijen depolama ve taşıma kapasitesi, iyi derecede redoks özellikleri, yüksek kok oluşum direnci ve ekonomik olması gibi avantajlara sahip olmalıdır. Biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde yaygın olarak Rh, Ru, Pt, Pd, Ir gibi değerli metallerin yanı sıra Ni ve Co gibi geçiş metalleri aktif metal olarak kullanılmaktadır. Katalizör destek malzemesi olarak ise metal oksitler, karışık oksitler, redoks özelliğe sahip olan $CeO_2$ temelli katı çözeltiler çokça kullanılmaktadır (Pino ve diğ., 2014).

Bu çalışma kapsamında, biyogazın oksidatif buhar reformlama sistemi Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Katalizör Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı'nda (KARGEL) tasarlanıp, kurulumu gerçekleştirilmiştir. Literatürde biyogazın oksidatif buhar reformlaması tepkimeleri ile hidrojen üretimi için kullanılmayan, hidrotalsit benzeri destek malzemesi ile nikel (Ni) ve seryum (Ce) içerikli Ni-$CeO_2$/MgAl katalizörleri hazırlanmıştır. Hidrotalsit destek malzemesinin hazırlanmasında birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Hidrotalsit benzeri destek malzemesinin Mg:Al mol oranı değiştirilerek (1:1, 2:1, 3:1) destek malzemesinin katalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. Katalizörlerin hazırlanmasında sıralı emdirme yöntemi kullanılmıştır. Katalizörlere yüklenen Ni'in ağırlıkça yüzde miktarı 10 olacak şekilde sabit tutulup, Ce'un ağırlıkça yüzde miktarı 2,5/5/7,5/10,0 olacak şekilde değiştirilip, Ce'un katalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri, tasarımı yapılıp kurulan biyogazın oksidatif buhar reformlama sisteminde belirlenmiştir. Katalitik aktivite test çalışmaları besleme akımı mol miktarları $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$ = 1,0/0,67/0,1/0,3 olduğu koşullarda, tepkime sıcaklığı 800 $^oC$'de ve boşluk hızı 45000 ml/$g_{kat}$.sa olarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin kalsinasyon sonrası ve indirgeme sonrası yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) ve Brunauer Emmett Teller (BET) analizleri yapılmıştır.

Bölüm 1'de hidrojen enerjisi ve hidrojen üretim yöntemleri, biyogaz ve biyogazdan hidrojen üretim yöntemleri ve katalizör kavramı hakkında bilgi verilmiştir.

Bölüm 2'de metanın kuru reformlaması (biyogazın reformlaması) ve üçlü reformlaması (biyogazın oksidatif buhar reformlaması) ile ilgili yapılan literatür araştırması derlenmiştir.

Bölüm 3'de yapılan deneysel çalışmada kullanılan cihazlara ve kimyasallara, katalizör hazırlama reçetesine, katalizör özelliklerinin belirlenmesine ve katalitik aktivite ölçümlerine değinilmiştir.

Bölüm 4'de deneysel çalışma sonucunda elde edilen bulgular ve bulguların yorumlanması verilmiştir.

Bölüm 5'de ise son olarak tez çalışmasına ait genel sonuçlardan ve önerilerden bahsedilmiştir.

# 1. GENEL BİLGİLER

Bu bölümde, hidrojen enerjisi ve hidrojen üretim yöntemleri, biyogaz ve biyogazdan hidrojen üretim yöntemleri ve katalizör kavramı hakkında genel bilgi verilmiştir.

## 1.1. Hidrojen Enerjisi ve Hidrojen Üretimi

Hidrojen yalnızca bir proton ve bir elektrondan oluşan ve periyodik tablonun başında yer alan en hafif elementtir. Hidrojen evrendeki en bol bulunan elementlerden biridir. Renksiz kokusuz, tatsız ve zehirsiz özelliklere sahip olan hidrojen, içten yanmalı motorda yakıldığında neredeyse hiç zararlı salınım açığa çıkarmaz ve tek ürün sudur (Momirlan ve Veziroğlu., 2005). Hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi değişik hammaddelerden üretilebilen sentetik bir yakıttır. Yakıt olarak hidrojen kullanımı, hem enerji üretim etkinliğinin artırılması, hem de $NO_x$ ve $CO_x$ salınımının azaltılması bakımından en etkili yoldur. Günümüz koşullarında hidrojenin diğer yakıtlara göre yaklaşık üç kat daha pahalı olması nedeniyle yaygın olarak kullanımı, hidrojen üretiminde maliyet düşüren teknolojik gelişmelere büyük ölçüde bağlıdır. Hidrojenin yakıt hücresi sistemlerinde elektrik enerjisi üretiminin dışında diğer uygulama alanlarını günümüze kadar olduğu gibi bundan sonra da kimya sanayinin önemli hammaddelerinin üretimi oluşturacaktır. Bu nedenle hidrojenin hem yakıt olarak kullanımı hem de mevcut dünya tüketimini oluşturan sanayiler göz önüne alındığında yeni ve sürdürülebilir hidrojen üretim teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Hidrojen enerjisinin kullanılmasını gerektiren en önemli nedenlerden biri, fosil yakıtların yanma salınımı olan karbondioksitin artmasından kaynaklanan çevre sorunudur. Başka bir önemli neden ise, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtların rezerv ömürlerinin önemli bir boyutta azalmış olmasıdır. Hava kirliliğinin insan sağlığı üzerindeki etkileri düşünüldüğünde, fosil yakıtların yerine hidrojen enerjisinin kullanılması ile fiziksel sağlık şartlarında da iyileşmeler meydana gelecektir (Barreto ve diğ., 2003).

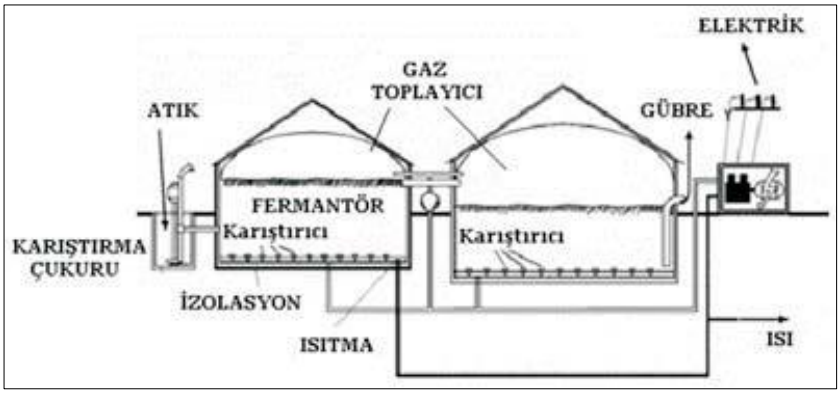
Hidrojen doğada saf halde bulunmayıp bileşikler halinde bulunmaktadır. Hidrojen çoğunlukla suda, çeşitli hidrokarbon formlarında ve diğer kimyasal bileşikler içinde mevcuttur. Bundan dolayı, hidrojenin enerji amacıyla kullanılabilmesi için bir takım dönüşüm süreçlerinden geçmesi gereklidir. Hidrojenin üretim kaynakları bol ve çeşitlidir. Fosil yakıtlardan elde edilebildiği gibi güneş, rüzgar, hidrolik enerji gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile suyun elektrolizi yolu ile üretimi, biyokütleden üretimi ve biyolojik süreçlerle üretimi mümkündür. Günümüzde hidrojen üretimi için en ekonomik yöntem doğalgazdan elde edilmesidir. Suyun elektrolizi bilinen bir yöntem olmakla beraber ekonomik hale getirilmesi konusunda çalışmalar ve yine benzer şekilde güneş enerjisinden biyoteknolojik yöntemlerle hidrojen üretimi konusunda araştırma-geliştirme çalışmaları devam etmektedir (Dunn, 2002).

### 1.2. Yenilenebilir Bir Enerji Kaynağı: Biyogaz

Biyogaz, anaerobik şartlar altında biyokütlenin bakteriler tarafından bozunmasıyla elde edilen renksiz, kokusuz ve yanıcı bir gazdır. Doğalgazda olduğu gibi biyogazın da enerji değerini yapısındaki metan ($CH_4$) miktarı belirler. Metan biyogazın en büyük kısmını oluşturur ve gaz içindeki miktarı bozunan biyokütlenin çeşidine bağlıdır. Genellikle biyogazdaki metan miktarı %50-75 arasında değişmektedir. Biyogazın ikinci önemli bileşeni karbondioksittir. ($CO_2$). Karbondioksit biyogaz içeriğinde genellikle %25-50 arasında değişen oranlarda bulunur. Diğer biyogaz bileşenleri ise su ($H_2O$), oksijen ($O_2$) ve eser miktarda da olsa kükürt (S) ve kükürt dioksittir ($SO_2$) (Deublein ve Steinhauser, 2011).

Biyogaz, yanıcı diğer gazlardan farklı olarak sadece hayvansal veya bitkisel, yani organik hammaddelerden elde edilmektedir. Biyogaz oluşumu hidroliz, asit oluşturma ve metan oluşumu olmak üzere başlıca 3 evreden oluşmaktadır; Hidroliz aşaması atığın mikroorganizmaların salgıladıkları enzimlerle çözünür hale gelme aşamasıdır. Bu aşamada polisakkaritler monosakkaritlere, proteinler peptidlere ve aminoasitlere dönüşmektedir. Asit oluşturma aşamasında ise asit oluşturucu bakteriler devreye girerek bu maddeleri asetik asit gibi küçük yapılı maddelere dönüştürürler. Asit oluşumu, üretim esnasında pH'ın düşmesine neden olup metan oluşumu sağlayacak bakterilerin olumsuz etkilenmesine sebep olabilir. Metanlaşma aşamasında ise metan

bakterileri asit ve benzeri ürünleri karbondioksit ve metana kadar parçalarlar. Şekil 1.1'de biyogaz üretim süreci gösterilmektedir.




Şekil 1.1. Biyogaz üretim süreci (Çanka Kılıç, 2011)

Biyogaz oluşumu mikrobiyolojik olduğundan mikrobiyolojik organizmaların etkileneceği her koşul biyogaz üretimini de etkilemektedir. Biyogaz üretimini etkileyen faktörler şunlardır;

Biyogaz üretimine sıcaklığın etkisi: Metabolik hızda, besin maddelerinin çözünürlüğünde, iyonizasyon denkliklerinde sıcaklık önemli bir parametredir. Ayrıca bakterilerin çoğalarak biyogaz üretebilmeleri için de sıcaklık oldukça önemlidir. Genellikle biyogaz tesisleri 30-40 $^{o}$C sıcaklık aralığında çalıştırılırlar.

Biyogaz üretimine pH'ın etkisi: Oksijensiz ortamda en iyi biyogaz üretimi için optimum pH aralığı 6,7-7,4'dür. pH değerinin bu değerlerin altına inmesi, metan bakterileri üzerinde toksik etki yapmaktadır. Bu gibi durumlarda reaktöre organik madde yüklemesi kesilip asit oranının düşmesi sağlanır. Ayrıca pH'ı kararlı hale getirelebilmek için kimyasallar da kullanılabilmektedir.

Biyogaz üretiminde toksisitenin etkisi: Deterjan, ağır metaller ve mineral iyonları gibi maddeler biyogaz üretimi sırasında etkili olan bakteriler üzerinde olumsuz etki oluşturmaktadırlar. Biyoreaktöre sızan bu maddeler biyogaz üretiminin yavaşlayıp durmasına sebep olabilirler.

Biyogaz üretiminde karbon/azot (C/N) oranının etkisi: Biyogaz üretimini sağlayan mikroorganizmalar hem hücre yapılarında hem de enerji üretiminde kullanmak üzere karbon ve azota ihtiyaç duyarlar. Bundan dolayı C/N oranı biyogaz oluşumunu önemli

derecede etkilemektedir. Biyogaz üretimi için optimum değer C/N = 20-30/1 olarak belirlenmiştir. C/N oranının fazla olduğu durumda biyogaz oluşumu karbon tarafından sınırlanırken, C/N oranının az olduğu durumda ise amonyak oluşumu sebebiyle biyogaz üretimi olumsuz etkilenir.

Biyogaz üretiminde organik madde yükleme hızının etkisi: Organik maddelerin biyoreaktöre yükleme hızı günlük olarak beslenen organik madde miktarıdır. Organik yükleme hızı optimumda tutulmalıdır. Eğer gereğinden fazla organik madde biyoreaktöre beslenirse metan bakterilerinin sindirebileceğinden fazla besleme yapılmış olur ve bu da ortamın pH'ının düşmesine sebep olup biyogaz üretimini durdurur (Balat ve Balat, 2009).

Biyogaz elde etmede kullanılan üç çeşit biyokütle tipi vardır. Birincisi tarımsal kaynaklı olanlar; gübreler, tohum atıkları ve hasat kaynaklı atıklardır. İkincisi yerel yönetimlerce toplanılan insan kaynaklı olanlar, organik atıklar ve yemek artıklarıdır. Üçüncüsü ise başlıca gliserin olmak üzere endüstriden özellikle yemek sektöründen toplanılan istenmeyen ürünlerdir. Tablo 1.1'de biyogaz elde edilebilecek kaynaklar ve oluşan biyogazın içindeki metan oranı verilmiştir.

Tablo 1.1. Çeşitli kaynaklardan elde edilen biyogaz verimleri ve biyogaz içeriğindeki metan miktarları (Çanka Kılıç, 2011)

| **Kaynaklar** | **Biyogaz Verilimi (L/kg)** | **Metan Oranı (Hacim %'si)** |
|---|---|---|
| Sığır Gübresi | 90-310 | 65 |
| Kanatlı Gübresi | 310-620 | 60 |
| Domuz Gübresi | 340-550 | 65-70 |
| Buğday Samanı | 200-300 | 50-60 |
| Çavdar Samanı | 200-300 | 59 |
| Arpa Samanı | 290-310 | 59 |
| Mısır Sapları ve Artıkları | 380-460 | 59 |
| Keten | 360 | 59 |
| Kenevir | 360 | 59 |

Tablo 1.1. (Devam) Çeşitli kaynaklardan elde edilen biyogaz verimleri ve biyogaz içeriğindeki metan miktarları (Çanka Kılıç, 2011)

| **Kaynaklar** | **Biyogaz Verilimi (L/kg)** | **Metan Oranı (Hacim %'si)** |
|---|---|---|
| Çimen | 280-550 | 70 |
| Sebze Atıkları | 330-360 | Değişken |
| Ziraat Atıkları | 310-430 | 60-70 |
| Yerfıstığı Kabuğu | 365 | - |
| Dökülmüş Ağaç Yaprakları | 210-290 | 58 |
| Alg | 420-500 | 63 |
| Atık Su Çamuru | 310-800 | 65-80 |

Biyogaz çevreye karşı oldukça duyarlı bir enerji kaynağıdır. Biyogazın aktif yada asıl yanabilir kısmı olan metan yakıldığında az düzeyde karbondioksit ve su oluşur. Biyogaz içeriğinin büyük bir kısmını oluşturan metan ve karbondioksit önemli sera gazlarındandır. Dolayısıyla biyogaz kullanımı sadece atık maddeleri kullanarak çevre kirliliğini önlemez aynı zamanda sera gazlarının tüketilmesi nedeniyle küresel ısınmayı da hafifletir. Bu nedenle çevre kirliliğinin önlenmesinde fosil yakıtlara alternatif olarak organik madde kökenli biyogaz kullanımı son yıllarda ön plana çıkmaktadır. Ayrıca biyogazın oluşumu hayvan atıkları ve diğer organik maddelerin anaerobik sindirimi ile meydana geldiği için diğer yakıtlara göre daha kolay üretilebilir ve yenilenebilir olması nedeniyle enerji kaynağı olarak kullanımı oldukça avantajlıdır. Biyogazın kullanım alanları genel olarak şu şekilde sıralanabilir (Çanka Kılıç, 2011);

- Doğrudan yakarak ısınma ve ısıtma
- Motor yakıtı olarak kullanımı
- Türbin yakıtı olarak kullanımı ile elektrik üretimi
- Yakıt pillerinde kullanımı
- Mevcut doğalgaza katılarak maliyetlerin düşürülmesi
- Kimyasal maddelerin üretilmeleri sırasında biyogaz kullanımı

### 1.3. Metan ve Biyogazdan Hidrojen Üretim Yöntemleri

Geleneksel olarak kimya endüstrisinde kullanmak üzere, geniş çaplı hidrojen üretimi için hammadde olarak metan kullanılmaktadır. Son yıllarda biyogaz, hidrojen üretimi için yenilenebilir bir kaynak olması ve sera gazlarının azaltılmasına katkı sağladığı için, metana alternatif olarak ön plana çıkmıştır.

Endüstriyel boyuttaki hidrojen üretiminde genellikle metan buhar reformlama, metanın kısmi oksidasyonu ve metanın ototermal reformlama yöntemleri kullanılmaktadır. Hidrojen üretmek için kullanılan yöntemler yaygın olan ve yaygın olmayan yöntemler olarak iki temel gruba ayrılabilir. Yaygın olarak kullanılan yöntemler şunlardır;

- Metanın buhar reformlaması
- Metanın kısmi oksidasyonu
- Metanın ototermal reformlaması
- Metanın kuru reformlaması
- Metanın oksidatif kuru reformlaması

Yaygın olmayanlar yöntemler ise şu şekilde sıralanabilir;

- Güneş reformu
- Metanın üçlü reformlaması
- Katalitik bozunma

Literatürdeki biyogazdan hidrojen üretimi üzerine yapılan çalışmaların çoğunda metan ($CH_4$) ve karbondioksit ($CO_2$) karışımı ile hazırlanan sentetik biyogaz kullanılmıştır. Az sayıda deneysel çalışmalarda ise gerçek biyogaz kullanılmıştır. Biyogazın reformlamasında biyogaz bileşimi oldukça önemlidir. Biyogaz bileşimi 3 farklı şekilde kullanılabilir: i) Doğal bileşim (%55-70 $CH_4$, %30-45 $CO_2$ ve 500 ppm $H_2S$); ii) $H_2S$ giderimi yapılmış biyogaz; iii) Metanca zenginleştirilmiş biyogaz (%93-96 $CH_4$, %4-7 $CO_2$ ve <20 ppm $H_2S$).

Reformlamadan önce biyogazın içindeki aşındırıcı maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Arındırma işlemi iki şekilde gerçekleştirilebilir: i) $H_2S$'ün aktif karbon ve modifiye zeolitlerin üzerinde adsorbsiyonu sağlanarak biyogazdan uzaklaştırılması

ve ii) *Chemothrophic thiobacteria* gibi canlı organizmalar kullanılarak zararlı maddelerin biyogazın içerisinde dönüşümünün sağlanmasıdır.

Genellikle hidrojen endotermik ve tersinmez olarak 600 - 1000 °C gibi geniş sıcaklık aralıklarında metan veya biyogazın katalitik olarak reformlanmasıyla atmosferik koşullarda üretilir. Bazı durumlarda daha iyi verim elde edebilmek için birkaç reformlama yöntemi birleştirilebilir. Genellikle reformlama tepkimeleri sabit yataklı veya akışkan yataklı reaktörlerde gerçekleştirilir.

Reformlama süreçlerinde çoğunlukla hammadde olarak metan kullanılmaktadır. Metan'a alternatif olarak biyogaz da yüksek metan içeriği sebebiyle, birçok reformlama sürecinde kullanılabilmektedir. Bundan dolayı reformlama süreçleri ve bu süreçlerde kullanılan katalizörler üzerine yapılan çalışmalar, yenilenebilir metan kaynağı olan biyogazın metan reformlama süreçlerine uyumunu arttırmak üzere devam etmektedir (Alves ve diğ., 2013). Genel olarak metan ve biyogazdan hidrojen elde etmek için kullanılan yöntemler aşağıdaki alt başlıklarda derlenmiştir.

### 1.3.1. Metanın buhar reformlaması

Metanın buhar reformlaması, metan ve su buharının katalizör varlığında tepkimeye girmesiyle $H_2$ ve CO oluşumudur. Metanın buhar reformlama ana tepkimesi Eşitlik (1.1)'de verilmiştir.

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H = 206 \text{ kj/mol} \qquad (1.1)$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -41 \text{ kj/mol} \qquad (1.2)$$

Metanın buhar reformlama tepkimesi oldukça endotermiktir. Tepkimeler sonucunda %60-70 $H_2$ verimi elde etmek için 650 - 850 $^oC$ aralığında tepkime sıcaklıkları gerekmektedir. Buhar reformlama yöntemi, oldukça endotermik olmasına rağmen endüsriyel olarak hidrojen üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Metanın buhar reformlama tepkimesiyle elde edilen $H_2$/CO mol oranı 3'dür. CO'nun giderimi için Eşitlik (1.2)'de gösterilen su-gaz değişim tepkimesi çoğunlukla kullanılmaktadır. Su-gaz değişim tepkimeleri 300 - 450 $^oC$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir.

Metanın buhar reformlama tepkimesi için genellikle Ni, Pt, Rh, Pd temelli katalizörler kullanılmaktadır. Bu katalizörlerin arasından Ni temelli katalizörler, ucuz olmaları sebebiyle ön plana çıkmaktadır.

Diğer yandan Ni, yüksek sıcaklıklarda kullanıldığında kok oluşumundan dolayı aktivasyonunu kaybetmektedir. Bu olumsuzluğun giderimi için Pt ve Pd katalizörleri yüksek kararlılığa sahip olduklarından dolayı kullanılmaktadırlar. Ca, Mg, K gibi bazik katalizör destekleri de karbon birikimini önlemek amacıyla kullanılmaktadırlar. Katalizör desteği olarak $SiO_2$, $Al_2O_3$ ve $ZrO_2$ metanın buhar reformlamasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Alves ve diğ., 2013).

### 1.3.2. Metanın kısmi oksidasyonu

Metanın kısmi oksidasyonu, ekzotermik bir tepkime olduğu için $H_2$ üretimi için düşük enerji maliyeti sağladığından dolayı metanın buhar reformlama yöntemine göre daha avantajlı bir yöntemdir. Kısmi oksidasyon tepkimesinde metan ($CH_4$) ile oksijen ($O_2$) Eşitlik (1.3)'de verildiği gibi, 700 - 900 $^oC$ sıcaklıkları arasında, atmosferik basınçta tepkimeye girerek CO ve $H_2$ oluşur.

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO + 2H_2 \qquad \Delta H = -35{,}6 \text{ kj/mol} \qquad (1.3)$$

Metanın kısmi oksidasyonunun bazı dezavantajları da vardır. Metan ile oksijen tepkimesi sırasında Eşitlik (1.4)'de verildiği gibi tam yanma gerçekleşirse ürün olarak $CO_2$ oluşur ve CO seçiciliği düşer. Ayrıca tam yanma tepkimesi, tepkime sıcaklığının artmasına sebep olarak katalizör yüzeyinde kok oluşumuna neden olur.

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -880 \text{ kj/mol} \qquad (1.4)$$

Metanın kısmi oksidasyonu üzerine yapılan bazı çalışmalar yüksek aktiviteye ve kararlılığa sahip katalizör geliştirme üzerine yoğunlaştırılmıştır. Karışık metal oksitler, NiO-MgO, Ni-Mg-Cr-La-O ve Ca-Sr-Ti-Ni katı çözeltiler, 800 $^oC$ üzeri sıcaklıklarda kok oluşumuna direnç göstererek yüksek aktivite ve seçicilik göstermektedirler (York ve diğ., 2003).

### 1.3.3. Metanın ototermal reformlaması

Metanın buhar reformlama tepkimesi oldukça endotermik olduğundan dolayı tepkimelerin devam edebilmesi için dışarıdan enerji desteği gerekir. Reaktöre dışarıdan sağlanan enerjinin yerine, tepkimelerden açığa çıkan enerjinin kullanımı $H_2$ üretimini daha ekonomik yapmaktadır. Metanın kısmi oksidasyonu ekzotermik bir tepkime olması sebebiyle bu konuda avantaj sağlar. Ancak tepkime sonunda buhar reformlama ile karşılaştırıldığında daha düşük $H_2$/CO mol oranı elde edilir. Ototermal reformlama, metan reformlama yöntemlerinin bu olumsuzluklarını gidermek için kullanılabilmektedir. Metanın ototermal reformlamasında, metanın Eşitlik (1.1)'de verilen buhar reformlama ve Eşitlik (1.3)'de gösterilen kısmi oksidasyon tepkimeleri birlikte gerçekleşir. Ayrıca metanın ototermal reformlaması Eşitlik (1.6)'daki $CO_2$ varlığında da gerçekleştirilebilir.

$$CH_4 + \frac{1}{2}xO_2 + yCO_2 + (1\text{-}x\text{-}y)H_2O \longrightarrow (y+1)CO + (3\text{-}x\text{-}y)H_2 \qquad \Delta H \approx 0 \qquad (1.6)$$

Metanın ototermal reformlamasında, reaktörün içinde kısmi oksidasyon tepkimesi ile buhar reformlama tepkimesi için gerekli ısı üretilir. Böylelikle dışarıdan enerji alınmaya ihtiyaç duyulmadan tepkimeler gerçekleştirilir ve enerji verimli bir şekilde kullanılmış olur. Metanın ototermal reformlamasının bazı avantajları vardır. Metanın ototermal reformlaması ile düşük $O_2$ tüketimiyle yüksek miktarlarda $H_2$ üretilebilir. Tepkimeler sonunda elde edilen $H_2$/CO mol oranı besleme akımındaki $CH_4/O_2/H_2O$ mol oranları değiştirilerek istenilen oranda ayarlanabilir. Ayrıca metanın buhar reformlama ve kısmi oksidasyon tepkimelerin birleştirilmesi, reaktörde sıcaklık kontrolu sağlar ve reaktör içindeki sıcak noktaların oluşumunu engelleyerek katalizörün aktivasyonunu kaybetmemesini sağlar.

Metanın ototermal reformlamasında, metanın kısmi oksidasyonu tepkimesi ile buhar reformlama tepkimesi kendiliğinden gerçekleşmektedir. Böylelikle ototermal reformlama süreci kendiliğinden devam eder ve bu durum önemli derecede enerji maliyetini düşürür. Metanın ototermal reformlamasında, ototermal koşullarda ve adyabatik olarak $H_2$/CO mol oranını 2 ve 3,5 aralığında elde etmek için reaktör besleme akımındaki $H_2O/CH_4$ mol oranı 1 ve 2,5 aralığında ve $O_2/CH_4$ mol aralığı 0,25 ve 0,55 aralığında olmalıdır (Alves ve diğ., 2013).

### 1.3.4. Metanın kuru reformlaması

Metanın kuru reformlaması, Eşitlik (1.7)'de görüldüğü üzere metanın $CO_2$ ile tepkimeye girip ürün olarak CO ve $H_2$ oluşturmasıdır. Bu tepkime sera gazı gazlarından olan metan ve karbondioksitin tüketimini sağladığından çevresel açıdan oldukça ilgi çekicidir. Endüstriyel olarak ele alındığında ise, metanın kuru reformlamasında $H_2$/CO mol oranı 1'e yakın elde edildiğinden sıvı hidrokarbonların üretiminde ve oksijenli bileşiklerin üretiminde önemli bir yere sahiptir.

Metanın kuru reformlamasında ana tepkime olan $CH_4$'ın $CO_2$ ile tepkimesini yarışmalı paralel tepkimeler izlemektedir. Bu tepkimeler Eşitlik (1.8)'de gösterilen ters su-gaz değişim tepkimesi, Eşitlik (1.9)'da gösterilen metanın parçalanması ve Eşitlik (1.10)'da gösterilen karbonmonoksitin parçalanma tepkimesidir. Genellikle kuru reformlama tepkimeleri 700-800 $^oC$ sıcaklık aralığında, besleme akımındaki $CH_4/CO_2$ mol oranı 1 ve 1,5 aralığında gerçekleştirilir. Tepkimeler sonucu elde edilen $H_2$ verimi %50 dolaylarındadır.

$$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H = -206{,}3 \text{ kj/mol} \qquad (1.7)$$

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \qquad \Delta H = -41 \text{ kj/mol} \qquad (1.8)$$

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2 \qquad \Delta H = 75 \text{ kj/mol} \qquad (1.9)$$

$$2CO \longrightarrow C + CO_2 \qquad \Delta H = -172 \text{ kj/mol} \qquad (1.10)$$

Metanın parçalanma tepkimesinin hızının karbon giderimi hızından büyük olduğu durumlarda, kok oluşumu gibi olumsuzluklarla karşılaşılabilir. Bununla birlikte karbonmonoksit parçalanması tepkimesi, metanın parçalanma tepkimesiyle birlikte düşük sıcaklıklarda gerçekleşerek karbon oluşumuna neden olabilir. Metanın kuru reformlamasının ana problemi, katalizör desteği veya aktif yapılar üzerinde kok birikiminin gerçekleşmesi ile katalizörün aktivite kaybının yaşanmasıdır. Bu nedenle metanın kuru reformlaması üzerinde yapılan çalışmalar, karbon birikimini engelleyecek ve ısıl kararlılığa sahip olan katalizör geliştirme üzerine yoğunlaştırılmıştır.

Metanın kuru reformlamasında en aktif katalizörler periyodik tablonun 8, 9, ve 10. metal gruplarıdır. Bu grupların içinde yer alan Rh, Ru ve Pt kok oluşumunu engellemeleri ve termal kararlılık sağlamaları sebebiyle ön plana çıkmaktadır. Ancak bu metallerin pahalı olması nedeniyle endüstriyel olarak kullanımları uygun değildir. Rh, Ru ve Pt katalizörlerine göre daha düşük fiyatlı ve kok birikimine karşı duyarlı hale getirilen Ni ve Co katalizörlerinin kullanımı daha yaygın olmaktadır (San-Jose-Alonso ve diğ., 2009).

### 1.3.5. Metanın oksidatif kuru reformlaması

Metanın oksidatif kuru reformlaması, katalizör yüzeyindeki karbon birikimini engellemek için Eşitlik (1.7)'de gösterilen metanın kuru reformlama ve Eşitlik (1.3)'de verilen metanın kısmi oksidasyonunun birleştirilmesidir. Metanın hem $O_2$ hem de $CO_2$ ile tepkimeye girmesi bazı avantajlar ortaya çıkarmıştır: Endotermik ve ekzotermik tepkimelerin birlikte gerçekleşmesiyle toplam enerji ihtiyacı azalır. Besleme akımına oksijen eklemek metan dönüşümünü önemli ölçüde arttırır. Katalizörün kararlılığı ve deaktivasyon direnci artar. Metanın oksidatif kuru reformlamasında $H_2$/CO mol oranı besleme akımındaki oksijen miktarı değiştirilerek Fischer-Tropsch ve metanol sentezi için uygun olacak şekilde ayarlanabilir. Metanın reformlama tepkimeleri yüksek sıcaklıklarda meydana geldiğinden, kok oluşumundan dolayı Ni katalizörleri tepkime süresince hızlı bir şekilde deaktive olur. Besleme akımına oksijen eklenmesi ile katalizör yüzeyinde karbon birikimi azaltılarak katalizörün aktivite kaybı azaltılabilir.

Metanın oksidatif kuru reformlaması için en etkin katalizörler, uygun bir destek üzerinde indirgenmiş halde bulunan 8. grup geçiş elementleridir. Bunların içinde Ni temelli katalizörler en yüksek $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümünü verirken, karbon birikimi nedeni ile kolayca deaktive olmaktadırlar. Metanın oksidatif kuru reformlaması için katalizör araştırmaları genellikle katalizör desteği geliştirme ya da Ni'in yanına ikinci bir metal ekleyerek bimetalik katalizör geliştirme üzerine yoğunlaştırılmıştır (Choudhary ve diğ., 2006).

### 1.4. Biyogazın Oksidatif Buhar Reformlaması ile Hidrojen Üretimi

Biyogazın oksidatif buhar reformlaması, metanın kuru reformlaması, metanın buhar reformlaması ve metanın kısmi oksidasyonunun sinerjik olarak birleşmesinden meydana gelir. Metanın $O_2$, $CO_2$ ve $H_2O$ ile meydana getirdiği tepkimeler ana tepkimeleri oluşturur. Düşük tepkime sıcaklıklarında (300-450$^oC$), Eşitlik (1.2)'de gösterilen su-gaz değişim tepkimesi de yan tepkime olarak gerçekleşebilir. Bu tepkimelerin dışında paralel olarak gerçekleşen yan tepkimeler de vardır. Bunlardan Eşitlik (1.9) ve Eşitlik (1.10)'da gösterilen tepkimeler kok oluşumuna neden olurken, Eşitlik (1.11), Eşitlik (1.12) ve Eşitlik (1.13)'te gösterilen tepkimeler kok oluşumunu azaltıcı yöndedir.

$$C + CO_2 \longrightarrow 2CO \qquad \Delta H = 172 \text{ kj/mol} \qquad (1.11)$$

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H = 131 \text{ kj/mol} \qquad (1.12)$$

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -394 \text{ kj/mol} \qquad (1.13)$$

Biyogaz oksidatif buhar reformlama yönteminin diğer yöntemlere göre birçok avantajı vardır. Metanın kuru reformlama tepkimesi sırasında meydana gelen karbon oluşumu, besleme akımına eklenen oksijen ve su ile azaltılabilmektedir. Metanın doğrudan oksidasyona uğratılması sırasında aşırı sıcaklık yükselmesi sebebiyle katalizör yatağında sıcak noktalar oluşur. Bu problem biyogazın oksidatif buhar reformlamasında ekzotermik ve endotermik tepkimelerin aynı anda gerçekleştirilmesiyle önlenebilmektedir. Ayrıca besleme akımına eklenen oksijen ile, tepkimeler için gerekli enerji ihtiyacının azaltılması sağlanabilmektedir (Pino ve diğ., 2014). Sentez gazının $H_2/CO$ mol oranı, endüstriyel uygulamalarda kullanılabilmesi için oldukça önemlidir. Tablo 1.2'de endüstriyel uygulamalar için gerekli olan sentez gazı ürün bileşimi ve metanın reformlama tepkimeleri verilmiştir. Sentez gazı doğrudan metanın kuru reformlamasıyla $H_2/CO$ mol oranı 1 olacak şekilde üretilmektedir. Fischer-Tropsch sentezi, metanol sentezi ve diğer endüstriyel uygulamalar için $H_2/CO$ mol oranının 1 den büyük olması gerekmektedir. Benzer olarak, metanın buhar reformlama tepkimesi sonucunda üretilen sentez gazının da $H_2/CO$ mol oranı 3 olduğundan, Fischer-Tropsch ve metanol sentezi gibi uygulamalarda doğrudan kullanılamamaktadır.

Metanın kısmı oksidasyonu gibi diğer alternatif yöntemle de Fischer-Tropsch sentezi ve metanol sentez tepkimeleri için uygun olan $H_2$/CO oranı (2) elde edilebilir. Ancak bu yöntemle de ekzotermikliğin kontrolunun zor olması sebebiyle endüstriyel açıdan uygun değildir. Biyogazın oksidatif buhar reformlama yöntemi kullanılarak sentez gazı üretiminde karşılaşılan bu olumsuzluklar giderilebilir ve besleme akımının değiştirilmesi ile $H_2$/CO mol oranı endüstriyel uygulamalar için istenilen 1,5 ~ 3 aralığında elde edilebilir (Alves ve diğ., 2013).

Tablo 1.2. Metanın reformlama tepkimeleri için ürün bileşimi ve uygulamaları (Shah ve Gardner, 2014)

| **Metanın Reformlama Tepkimesi** | **Ürün bileşimi ($H_2$ / CO)** | **Uygulama** |
|---|---|---|
| Kuru Reformlama $CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2H_2 + 2CO$ | $\leq 1$ | polikarbonatlar, formaldehit demir cevheri indirgemesi |
| Kısmi Oksidasyon $CH_4 + 1/2O_2 \longrightarrow 2H_2 + CO$ | 2 | Fischer-Tropsch sentezi metanol |
| Buhar Reformlama $CH_4 + H_2O \longrightarrow 3H_2 + CO$ | 3 | $H_2$, $NH_3$, kimyasallar |

Biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde kullanılacak katalizör genel olarak; termal kararlılık, yüksek yüzey alanı, yüksek oksijen depolama ve taşıma kapasitesi, iyi derecede redoks özellikleri, yüksek kok oluşum direnci ve ekonomik olması gibi avantajlara sahip olmalıdır. Biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde yaygın olarak Rh, Ru, Pt, Pd, Ir gibi değerli metaller ile Ni ve Co gibi geçiş metalleri aktif metal olarak kullanılmaktadır. Bunların içinden Ni temelli katalizörler kok oluşumu nedeniyle çok hızlı deaktive olmalarına rağmen katalitik sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Katalizör destek malzemesi olarak ise metal oksitler, karışık oksitler ve perovskitler kullanılmaktadır. Redoks özelliğe sahip olan $CeO_2$ temelli katı çözeltiler veya karışık oksitler aktif metal olan Ni dağılımını iyi sağladığından katalizör destek malzemesi olarak çokça kullanılmaktadır (Pino ve diğ., 2014). Biyogazın oksidatif buhar reformlaması ile ilgili detaylı literatür çalışması ‘Literatür Araştırmaları’ bölümünde verilmiştir.

### 1.4.1. Biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinin termodinamiği

Biyogazın oksidatif tepkimeleri sıcaklık, basınç ve besleme akımı bileşenlerinin mol oranı gibi parametrelerden oldukça etkilenmektedir. Yüksek $H_2$ üretimi, $CO_2$ ve $CH_4$ dönüşümü için yüksek tepkime sıcaklığı (600 - 1000 $^oC$) ve düşük basınç (1atm) gerekmektedir. Besleme akımında yer alan fazla miktardaki $H_2O$, $O_2$ ve $CO_2$, düşük $H_2$ verimi ve dönüşümlere neden olmaktadır. Bunun yanında, düşük miktarlarda $H_2O$, $O_2$ ve $CO_2$ içeren besleme miktarı ile de katalizör yüzeyindeki karbon birikimi artmaktadır. Tepkimeler sonucunda yüksek $H_2$ verimi ve dönüşüm elde etmek için besleme akımının içeriğinin iyi belirlenmesi gerekmektedir. Tepkime parametrelerinin $H_2$ verimine ve dönüşümlere olan etkisi aşağıdaki şekildedir;

Sıcaklığın etkisi: Tepkime sıcaklığı arttıkça, $H_2$'nin verimi artmaktadır. Tepkime sıcaklığı 850 $^oC$'ye ulaştığında ise $H_2$ verimi en yüksek değere ulaşmaktadır. Metan yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen paralel tepkimeler sonucu tüketildiği için sıcaklık 850$^oC$ iken dönüşüm %100'e ulaşmaktadır. Karbondioksit dönüşümü ise, 600 $^oC$ tepkime sıcaklığının altındaki değerlerde az miktarda olmaktadır. Bunun nedeni, bu sıcaklıklarda Eşitlik (1.7)'de gösterilen metanın kuru reformlama tepkimesinin yerine Eşitlik (1.2)'de gösterilen su-gaz değişim tepkimesinin gerçekleşmesidir. Metanın kuru reformlama tepkimesi endotermik olduğundan yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bundan dolayı, $CO_2$'in dönüşümü 600 $^oC$ tepkime sıcaklıklarından sonra artış göstermektedir.

Basıncın etkisi: Basıncın artması $H_2$ verimini $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümünü azaltmaktadır. Ürün bileşiminde yüksek $H_2$ elde etmek ve yüksek $CO_2$ dönüşümü sağlamak için basıncın atmosferik değerde olması gerekmektedir.

Optimum besleme koşulları: Termodinamik denge incelemelerine göre, besleme akımındaki $CO_2/CH_4$ mol oranı arttıkça $CH_4$ dönüşümü artmakta ve $CO_2$ dönüşümü azalmaktadır. 700 $^oC$'den yukarı tepkime sıcaklıklarında besleme akımına $CO_2$ eklenmesiyle birlikte $H_2$ ve CO verimlerinde ciddi bir düşüş gerçekleşmektedir. Besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranının etkisi incelendiğinde ise, yüksek $O_2/CH_4$ mol oranının yüksek $CH_4$ dönüşümü ve düşük $H_2$ verimi sağladığı belirlenmiştir. $CO_2$ dönüşümü ise yüksek $O_2/CH_4$ mol oranlarında negatif değerlere düşmektedir. Bunun nedeni ise besleme akımındaki $O_2$ miktarının artışının Eşitlik (1.4)'de gösterilen

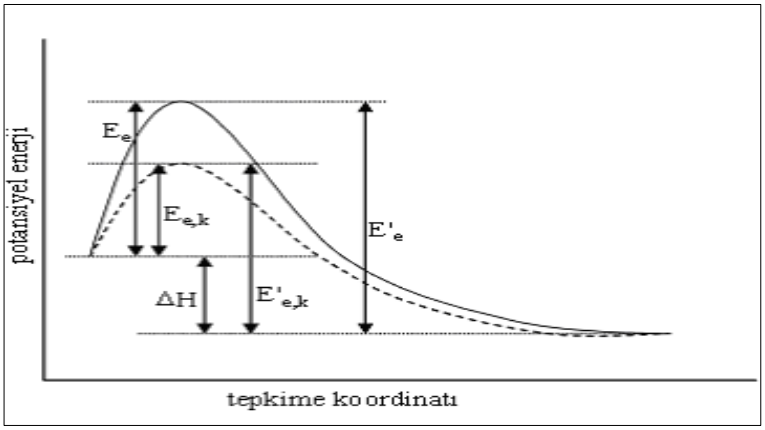
metanın tam yanma tepkimesine katkı sağlaması ve tepkime sonucunda $H_2$ ve CO yerine $CO_2$ ve $H_2O$ üretilmesidir. Besleme akımındaki $H_2O/CH_4$ mol oranı arttırıldığında ise, $CO_2$ dönüşümünün azaldığı belirlenmiştir. $H_2O$, $CO_2$'den kimyasal olarak daha reaktif olduğundan, $CH_4$ $CO_2$'in yerine öncelikli olarak $H_2O$ ile tepkimeye girmektedir. Bu nedenle $CO_2$ dönüşümünde azalma meydana gelmektedir. Artan oksijen miktarı ile $H_2$/CO mol oranınında önemli bir değişiklik meydana gelmezken, besleme akımındaki $H_2O/CH_4$ mol oranının artışı ile $H_2$/CO mol oranında da artış meydana gelmektedir. Bu durumun nedeni, $H_2O/CH_4$ mol miktarının artışının Eşitlik (1.1)'de gösterilen metanın buhar reformlama tepkimesine katkı sağlaması ve bu tepkime sonucunda $H_2$ üretiminin artmasıdır. Bir diğer neden ise besleme akımındaki $H_2O$ mol miktarının artşının, Eşitlik (1.8)'de gösterilen ters su-gaz değişim tepkimesini azaltarak $H_2$'in tüketilmesini engellemesidir (Zhang ve diğ., 2014).

### 1.5. Katalizör Kavramı

Katalizör, kimyasal tepkimelerin hızını arttıran ve tepkime sonucunda değişmeden kalan kimyasal madde olarak tanımlanır. Katalizörler kimyasal tepkimenin hızına ve yönüne etki eder. Katalizör bir tepkimenin termodinamiğini değiştirmez. Termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleşmeyen bir tepkimeyi kendiliğinden gerçekleşebilir hale getiremez. Katalizör, gerçekleşen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı gerçekleşmesini sağlar. Katalizörlerin kimya endüstrisindeki önemi çok büyüktür. Kimyasallar üretim aşamasında birden fazla katalizör ile etkileşmektedir. Çevre kirliliğini kontrol etmede katalizörler çok gereklidir. Katalizörler araba motorlarından kaynaklanan kirliliği etkin biçimde azaltmaktadır. Katalizörler günümüzde ekonomi için çok önemlidir ve gelecekte daha da önemli olacaktır.

Katalizörler genel olarak her tepkime için özeldirler. Bir tepkime için çok iyi olan bir katalizör, benzer tepkimeye giren maddeleri içeren bir başka tepkimede iyi bir katalizör olmayabilir.

Kimyasal tepkimenin gerçekleşebilmesi için tepkimeye giren maddelerin moleküllerinin aktivasyon enerjisini geçmeleri gerekir. Bu enerji Şekil 1.2'de gösterilmektedir. Katalizörün görevi, tepkimenin gerçekleşebilmesi için aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını yükseltmektir (Thomas ve Thomas, 1997).




Şekil 1.2. Katalizör ile aktivasyon enerjilerindeki düşme (Thomas ve Thomas, 1997)

Katalizör bir tepkimeyi bir başka yoldan yürüterek hızlandırır. Katalizörle tepkimenin izlediği yol değiştiğine göre katalizör kullanılmış bir tepkimenin mekanizması ile katalizörsüz tepkimenin mekanizmasından farklı olmaktadır. Katalizör kullanılan tepkimelerde izlenen yolun aktivasyon enerjisi, katalizör kullanılmayan tepkimelerde izlenen yolun aktivasyon enerjisinden küçük olduğundan tepkime daha hızlı gerçekleşmektedir .

Katalizörlerin en önemli özellikleri: aktiviteleri, seçicilikleri ve kararlılıklarıdır. Aktivite; katalizör kullanılan tepkimelerde tepkimeye giren maddelerin ürünlere dönüşümündeki hızını, seçicilik; katalizörün diğer tepkimelerin yanında, tercih edilen bir tepkimenin gerçekleşmesini sağlamasıdır. Kararlılık ise; katalizörün aktivitesini yerine getireceği zamanı göstermektedir (Hagen, 2006).

### 1.5.1. Katalizörlerin sınıflandırılması

Katalizörler gaz, sıvı veya katı halde olabilirler. Genellikle endüstriyel çapta kullanılan katalizörler sıvı veya katı haldedir. Aşağıda katalizörlerin genel sınıflandırılması verilmektedir (Hagen, 2006);

- Homojen katalizörler
- Heterojen katalizörler
- Biyokatalizörler (enzimler)

Homojen katalizörler tepkimeye giren maddeler ve ürünler ile aynı fazdadır. Heterojen katalizörler ise tepkimeye giren maddeler ve ürünlerden farklı fazda bulunurlar ve

genellikle katıdırlar. Bu nedenle, tepkime heterojen katalizörün yüzeyinde gerçekleşir ve tepkime sonunda katalizörlerin ortamdan ayrılmaları kolaydır. Heterojen katalitik tepkimelerde katalizörün aktif madde yüzeyinin spesifik kimyasal özellikleri oldukça önemlidir.

Destekli katalizörler, metaller gibi katalitik olarak aktif maddelerin az miktarlarda inert gözenekli katıların yüzeyine uygulandığı heterojen katalizörlerdir. Destekler halka, tane ve tanecik şeklindeki yapılara sahip olabilirler. Yaygın olarak kullanılan katalizör destekleri: $Al_2O_3$, $SiO_2$, MgO, $TiO_2$, $ZrO_2$ alüminasilikatlar, zeolitler, aktifleştirilmiş karbon ve seramik ürünleri gibi gözeneklere sahip olan katılardır. Destekli katalizörlerin yaygın olarak kullanılmasının en önemli sebepleri; maliyet, aktivite, seçicilik ve yenilenebilirliktir (Ross, 2011).

### 1.5.2. Katalizör hazırlama yöntemleri

Katalizör hazırlamada kullanılacak yöntemler, istenilen fiziksel ve kimyasal karakteristik özelliklere ve hangi fonksiyonun amaçlandığına bağlıdır. Katı katalizörler, aktif alümina gibi tek bileşenden ya da hidrojenlenme çalışmalarında kullanılan metal filmleri gibi birçok bileşenden oluşabilirler. Literatür araştırmalarına göre kimyasal kompozisyon tek başına katalitik aktivite için bir kriter değildir. Destek çeşidi, yüzey alanı, gözenek boyutu gibi özellikler de katalizörün katalitik aktivitesine etki etmektedir. Aynı zamanda aktif katalizör hazırlamak için birçok hazırlama işlemi ve yöntemi geliştirilmiştir (Schwerz, 1995). Bu çalışma kapsamında kullanılan yöntemlere ait bilgiler alt başlıklarda derlenmiştir.

#### 1.5.2.1. Emdirme yöntemi

Günümüzde katalizör hazırlamada yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Aktif bileşeni veya destek üzerindeki bileşeni kapsamaktadır. Bu işlemin temel amacı katalizör gözeneklerini olabildiğince çok tuz çözeltisi ile doldurmaktır. Emdirme yöntemi iki çeşittir. Emdirilecek tuz çözeltisinin hacminin, desteğin gözenek hacmine eşit yada daha az olduğu durumda yapılan emdirmeye kuruluğa kadar emdirme adı verilir. Tuz çözeltisinin hacminin desteğin gözenek hacminden fazla olduğu durumda yapılan emdirme işlemine ise ıslak emdirme adı verilir. Islak emdirme işlemi üç basamakta gerçekleşir; ilk adım desteğin gözeneklerinin metal tuz çözeltisi ile

doldurulmasıdır. İkinci adım fazla miktardaki çözücünün tamamen buharlaşmasını sağlamak ve son adım ise metal tuzunun indirgenmesinin veya parçalanmasının sağlanmasıdır. Islak emdirme yönteminde katalizör özelliklerini etkileyen parametreler şunlardır; pH, çözücünün yapısı, çözünen maddenin yapısı ve konsantrasyonu. Çözeltinin kurutulması tuzun gözenek yüzeyinde kristallenmesinin sağlanması açısından önemlidir. Kurutma hızı, kristal oluşumunu etkileyen bir parametredir. Kurutma hızı düzenli olmazsa düzensiz bir konsantrasyon dağılımı elde edilir. Kurutma çok hızlı yapılırsa sıcaklık gradyeni oluşmaktadır. Kurutma yavaş yapıldığında ise küçük tanecikli ve uniform bir kristallendirme gerçekleştirilebilir. Emdirme işlemi çok basit bir prosedür olarak görünmesine rağmen, katalizör aktivitesini etkileyen parametrelerin çokluğu dikkat çekmektedir (Schwerz, 1995).

#### 1.5.2.2. Birlikte çöktürme yöntemi

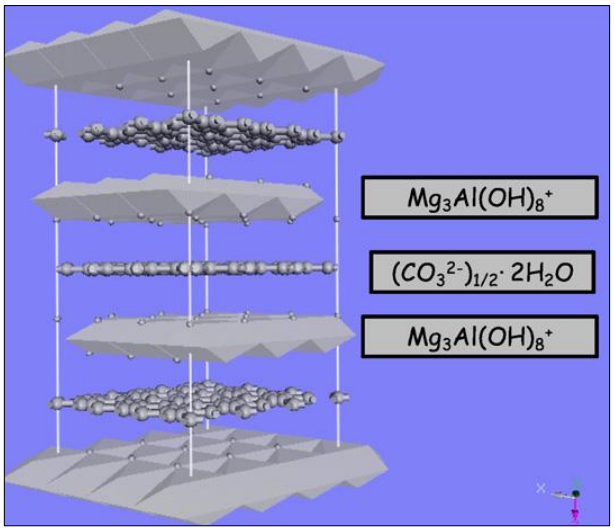
Birlikte çöktürme yöntemi, birden fazla bileşik içeren katalizörlerin ve desteklerin sentezinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Bunun başlıca sebepleri, elde edilen ürününün saflaştırılmasının kolaylığı, yöntemin kolay uygulanabilirliği, basit ve ucuz cihazların kullanılması, sentez sırasında çok fazla madde tüketilmemesi, elde edilen ürünün katalizör performansının yüksek oluşu ve sentez süresinin kısalığıdır. Yöntemin en büyük avantajı ürün elde edebilmek için işlem basamaklarının basit olmasıdır. Birlikte çöktürme yönteminin bazı dezavantajları da vardır. Çöktürme süresi boyunca yığın kompozisyonu sürekli değişmektedir. Bu durum çöktürmenin en başında ve en sonunda çökelek oluşumunda birkaç farklı ürünün oluşmasına neden olarak ürünün homojenliği bozabilir.

Birlikte çöktürme işlemi, başlangıçta iki veya daha fazla çözelti karışımının karıştırılması ile gerçekleştirilmektedir. Genel olarak metal iyonu içeren bir çözelti, bir alkali hidroksit çözeltisi veya alkali karbonat çözeltisi ile temas ettirilmekte ve karıştırılmaktadır. Çöken bileşikler süzülüp ayrıldıktan sonra ısıtma işlemi ile kolayca oksitlere dönüştürülebilmektedir. Birlikte çöktürme işleminde, başlangıçtaki çözeltilerin derişimi üretilecek olan katalizörün bileşimini belirlemektedir. Çözelti konsantrasyonu, pH, iyonik kuvvet, çöktürme süresi gibi özellikler çekirdekleşme ve kristal büyüme hızını ve dolayısıyla çökeltinin özelliklerini etkilemektedir. Karıştırma hızının çok iyi kontrol edilmesi ve uygun sıcaklıkta çökelme işleminin

gerçekleştirilmesi ile etkin kristal büyüklüğüne sahip katalizörler üretilebilmektedir. Birlikte çöktürme, birden fazla bileşen içeren katalizör hazırlamak için yaygın biçimde kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme yönteminde çökelmenin olması için yeterli miktarda alkali çözeltisi eklenmelidir. Alkali iyonları, ayrılan iyonları ve parçaların dışındaki fazla tortuları uzaklaştırmak için elde edilen çökelek süzüldükten sonra saf su ile yıkanmaktadır. Yıkamadan sonra üretilen destek gözeneklerindeki nemi uzaklaştırmak için kurutulmaktadır. Elde edilen katalizörler tortulaşmış hidroksitleri ve karbonatları, kararlı oksitlere ya da metallere dönüştürmek için atmosferik koşullara bağlı olarak kalsine edilmektedir (Lyord, 2011).

### 1.5.3. Mg-Al hidrotalsit katalizörleri

Hidrotalsit ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$), kristal katmanlı yapıya sahip olan ve doğal olarak oluşan bir mineraldir. Hidrotalsitler, değişebilen bileşimleri ve yapısal özellikleri ile katalizör ve adsorpsiyon uygulamalarında oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Hidrotalsitlerin kimyasal bileşimleri genel olarak $M^{+2}_{1-x} + M^{+3}_{x} (OH)_2A^{n-}x/n.yH_2O$ şeklinde gösterilmektedirler. $M^{+2}$ ve $M^{+3}$ iki değerlikli ve üç değerlikli metal katyonlarıdır. $A^{-n}$, n değerlikli anyon ve x ise 0,25 ile 0,33 arasında bir değere sahiptir. Sentezlenen hidrotalsit benzeri bileşiklerin, heterojen katalizör olarak çeşitli tepkimelerde kullanımları mevcuttur. Hidrotalsitler iyi adsorban ve iyon değiştirici özellikleri nedeniyle oldukça dikkat çekmektedirler (Xu ve diğ., 2010).




Şekil 1.3. Hidrotalsit yapısı (Xu ve diğ., 2011)

Hidrotalsitlerin yapısı, Şekil 1.3'de görüldüğü gibi briket şeklinde $M^{+2}$ ve $M^{+3}$ katyonlarının oktahedral olarak düzenlendiği, çift tabakalı hidrotalsit temeline dayanmaktadır. $A^{-n}$, $M^{+2}$ ile $M^{+3}$'ün izomorfoz olarak konumlanması ile oluşan hidrotalsit tabakalarının artan pozitif yükünü dengelemek amacıyla, ara tabakadaki boşlukta anyonlar bulunmaktadır. Hidrotalsit yapısında, $Mg^{+2}$ iyonlarının bir kısmının $Al^{+3}$ iyonları ile yer değiştirmesi pozitif yüklü tabakaları oluşturur. Yük dengeleyici anyonlar olan $CO_3^{2-}$ ve su molekülleri, biriket gibi konumlanan katyon tabakaları arasına yerleşirler (Cantrell ve diğ., 2005).

Hidrotalsitlerin bileşimleri değiştirilerek, bazik özellikleri kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Al içeriğinin (x) değiştirilmesi ile maddenin bazik özellikleri de değişmektedir. Kararlı saf hidrotalsit yapısı $0,25<x<0,44$ aralığındaki bileşim ile elde edilmektedir. Oktahedral $Mg^{+2}$ veya $Al^{+3}$'ün bu aralık dışındaki değerleri, $Mg(OH)_2$ veya $Al_2(OH)_3$ oluşumuna neden olmaktadır (Xu ve diğ., 2010).

Kalsinasyon sıcaklığı hidrotalsit yapısının şekillenmesinde oldukça önemlidir. Hidrotalsitler 400 $^oC$ sıcaklığa kadar kararlıdırlar. Sıcaklık 200 $^oC$ olduğunda su molekülleri hidrotalsit tabakaları arasından uzaklaşır ve su içermeyen hidrotalsit elde edilmiş olur. Daha yüksek sıcaklıklarda (500 $^oC$), hidrotalsit yapısından $CO_3^{-2}$ uzaklaşır ve katıda $Mg_6Al_2O_8(OH)_2$ yapısı oluşur. Eğer katı 500 - 900 $^oC$ arasındaki sıcaklıklarda kalsine edilirse, MgO ve $MgAl_2O_4$ yapıları oluşmaktadır. Elde edilen bu yapı hidrotalsit benzeri yapı olarak adlandırılmaktadır (Xu ve diğ., 2011).

# 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

Bu bölümde, 'Genel Bilgiler' bölümünde bahsedilen metanın kuru reformlaması (biyogazın reformlaması) ve üçlü reformlaması (biyogazın oksidatif buhar reformlaması) hakkında literatür çalışmalarına yer verilmiştir. Sentez gazı üretimi için yapılan çalışmaların çoğu metanın kuru reformlaması üzerinedir. Buna rağmen metanın kuru reformlaması tepkimesinin bazı dezavantajları vardır. Metanın üçlü reformlama tepkimeleri sonucunda sentez gazı elde edilmesi ile bu olumsuzluklar giderilmektedir. Bu nedende literatür araştırması hem metanın kuru reformlaması hem de metanın üçlü reformlaması üzerine yoğunlaştırılmıştır. Böylelikle metanın kuru reformlaması ve metanın üçlü reformlamasının birbiri ile kıyaslanması daha iyi yapılmıştır. Literatürde metanın kuru reformlama, metanın üçlü reformlama tepkimeleri ile sentez gazı eldesi konusu ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmaların çoğunda tepkimelerde metan kullanılmıştır. Daha az sayıdaki çalışmalarda ise içeriğinde metan ve karbondioksit içeren biyogaz ile tepkimeler gerçekleştirilmiştir. Konu ile ilgili literatür araştırması alt başlıklarda derlenmiştir.

## 2.1. Metanın Kuru Reformlaması ve Biyogazın Reformlamasına Ait Çalışmalar

Metan ile karbondioksit'in tepkimeye girerek CO ve $H_2$ oluşturması metanın kuru reformlaması olarak adlandırılır. Biyogaz reformlaması tepkimesinin metanın kuru reformlamasından farkı, biyogaz içerisinde bulunan metanın yine biyogaz içerisinde bulunan karbondioksit ile tepkimeye girmesidir. Bu şekilde biyogaz reformlaması dışarıdan karbondioksit beslenmesine ihtiyaç duymadan gerçekleştirilir. Metanın kuru reformlama ve biyogazın reformlamasıyla sentez gazı eldesi için çoğunlukla nikel, kobalt ve soy metaller (Rh, Ru, Ir, Pd, Pt) içerikli katalizörler kullanılmaktadır. Soy metal içeren katalizörler karbon birikimine karşı oldukça dirençlidirler ve yüksek seçicilik ve dönüşüm sağlamaktadırlar. Buna rağmen doğada az bulunmaları ve yüksek maliyetlerinden dolayı endüstriyel olarak kullanımları uygun değildir.

Bu nedenle yapılan araştırmalarda soy metallere göre daha düşük maaliyetli Ni veya Co içerikli katalizörlerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşılmıştır (Bereketidou ve Goula, 2012). Konu ile ilgili literatür çalışmaları aşağıdaki şekildedir.

Biyogazın reformlaması ve metanın kuru reformlama tepkimesinde, Ni metalinin katalitik aktiviteye ve kok oluşumuna karşı gösterdikleri etkilerin araştırılması üzerine yapılan çalışmalar yoğunluktadır. O. A. Bereketidou ve M. A. Goula'nın yaptığı çalışmada, $Ni/Al_2O_3$ katalizörü ve farklı oranlarda $CeO_2$ içeren $Ni/Al_2O_3$ katalizörleri biyogazın reformlama tepkimesinde denenmiştir. Biyogazın reformlama tepkimesi atmosferik basınçta, sabit yataklı kuvars reaktörde gerçekleştirilmiştir. Tepkime sıcaklığının etkisini incelemek için tepkimeler 700-900°C arasında gerçekleştirilmiştir. Beslenen gaz ideal biyogaz karışımına uygun olarak $CH_4/CO_2$= 1,5 olacak şekilde ayarlanmış ve boşluk hızı (GHSV) 1200 $sa^{-1}$ olacak şekilde reaktöre beslenmiştir. Çalışma sonucunda uygun sıcaklık olarak 860 °C belirlenmiş ve bu sıcaklıkta katalizörün kararlılığı 300 dk boyunca test edilmiştir. Deneysel çalışma sonunda katalizör aktivitesinde önemli ölçüde azalma gerçekleşmemiştir. Elde edilen deney sonuçlarına göre Ce katkılı $Al_2O_3$'nın, destek olarak tek başına kullanılan $Al_2O_3$ 'den daha iyi katalitik performans gösterdiği belirtilmiştir. Özellikle katalizör destek malzemesinde Ce miktarının artması katalitik etkiyi arttırmış ve kok birikimini azaltmıştır. En iyi katalitik performası (%83 $CH_4$ dönüşümü, %95 $CO_2$ dönüşümü) 8Ni/20Ce–Al katalizörü göstermiştir. Ayrıca katalizöre Ce yüklemesi sebebiyle Ni'nin kok oluşumuna karşı direncini de arttırmıştır (Bereketidou ve Coula, 2012). Ni metali ile yapılan bir başka çalışma Yvan J.O. Asencios ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadır. Araştırmacılar bu çalışmada MgO-$ZrO_2$ destekli ve tek adımda polimerizasyon yöntemiyle üretilen Ni temelli katalizörün, biyogazın reformlamasındaki performansını incelemişlerdir. Reaktöre beslenen gaz bileşeni ideal biyogaz ($CH_4/CO_2$ = 1,5) içeriğine sahiptir. Katalizörlerde Ni miktarı sabit olup ağ.%20'dir. MgO miktarı ise $ZrO_2$'ye bağlı olarak ağ.%0, %4, %20 ve %100 oranlarındadır. Elde edilen katalizörlerin katalitik aktivite testleri sabit yataklı reaktörde, 100 mg katalizör kullanılarak 750°C'de gerçekleştirilmiştir. Besleme gazının içeriği molce $CH_4$:$CO_2$:$O_2$=1,5:1:0,25 olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmanın sonuçlarına göre en iyi $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümü Ni/MgO ve Ni/20MgO katalizörlerinde elde edilmiştir. Katalizörlerin katalitik aktivite sıralaması ise

Ni/MgO>Ni/20MgO$ZrO_2$>Ni4MgO$ZrO_2$>Ni$ZrO_2$ şeklinde olmuştur. Katalizörlerin kok birikme miktarları incelendiğinde en düşük kok birikimini Ni/$ZrO_2$ katalizörünün gösterdiği belirtilmiştir. $H_2$/CO mol oranları incelendiğinde ise Ni/20MgO katalizörü ile denge dönüşümüne ulaşıldığı belirtilmektedir. Daha az MgO içeriğine sahip diğer katalizörlerde ise daha düşük $H_2$/CO mol oranına ulaşılmıştır. Bu durumun sebebi olarak ters su-gaz değişim tepkimesi gösterilmiştir. Sonuç olarak, kimyasal polimerizasyon yöntemiyle hazırlanan Ni/$ZrO_2$ katalizörüne MgO'nun eklenmesi ile biyogazın reformlama performansını arttırdığı belirtilmiştir. En iyi $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümlerine Ni/MgO ve Ni/20MgO katalizörleriyle ulaşılmıştır ancak bu katalizörlerde kok birikiminin diğer katalizörlere göre biraz daha fazla olduğu belirtilmiştir (Asencios ve diğ., 2011). Ni metalinin katalitik aktiviteye olan etkisini Fereshteh Meshkani ve arkadaşları da incelemişlerdir. Araştırmacılar bu çalışmada farklı miktarda Ni içeren nano yapıdaki Ni/MgO katalizörlerinin katalitik performansını metanın kuru reformlama tepkimesinde incelemişlerdir. Çalışmada Farklı miktarlarda Ni içeren ağ.%5Ni/MgO, %7Ni/MgO, %10Ni/MgO ve %15Ni/MgO katalizörleri hazırlanmıştır. Tepkimeler sabit yataklı kuvars reaktörde, atmosferik basınçta ve tepkime sıcaklığı 500, 550, 600, 650, 700 $^oC$ olmak üzere 5 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Beslenen gaz bileşimi $CH_4/CO_2$ = 1 ve gazın boşluk hızı $1{,}8x10^4$ ml/sa.g.kat olarak belirlenmiştir. Metanın kuru reformlama tepkimesinde kullanılan tüm katalizörlerde $CO_2$ dönüşümü $CH_4$ dönüşümünden daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Tepkime sıcaklığın artması ile $H_2$/CO mol oranının da arttığı belirlenmiştir. En düşük $H_2$/CO mol oranı ise ağ.%5Ni/MgO katalizörü ile elde edilmiştir. Katalizörlerin kararlılık testleri 700°C'de 50 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Kararlılık testlerinde tüm katalizörler için herhangi bir aktivasyon kaybı görülmemiştir. Ayrıca bu çalışmada, %10Ni/MgO katalizörü üzerinde besleme akımındaki $CH_4/CO_2$ mol oranının katalitik aktiviteye etkisi araştırılmıştır. Besleme akımındaki artan $CO_2/CH_4$ mol oranı ile $CH_4$ dönüşümünün arttığı, $CO_2$ dönüşümünün ve $H_2$/CO mol oranının azaldığı görülmüştür. Metanın kuru reformlama tepkimelerinde $H_2$/CO mol oranı 0,9 olarak elde edilmiştir. Çalışmada reaktöre beslenen gazın boşluk hızı da arttırılarak bu etkinin metan ve karbondioksit dönüşümünü azalttığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, metanın kuru reformlama tepkimeleri için $CH_4$ dönüşümünün sıcaklıkla arttığı belirlenmiştir. Ayrıca katalizörün Ni içeriğinin artması ile katalitik performansın arttığı belirtilmiştir.

Narges Hadian ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise katalizörün Ni içeriğinin katalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. Ni/$MgAl_2O_4$ katalizörleri metanın kuru reformlama tepkimesinde denenmiştir. Destek malzemesi birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanırken, katalizörler ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Tepkime sıcaklığının katalitik aktiviteye etkisini incelemek amacıyla deneysel çalışmalar 550 °C ile 700 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Besleme gazının bileşimi $CH_4/CO_2$ = 1 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık değişimine göre en iyi katalitik performansı (%65 $CH_4$ dönüşümü, %75 $CO_2$ dönüşümü) ağ. %7 Ni içeren Ni/$MgAl_2O_4$ katalizörü 700 °C'de göstermiştir. Kararlılık testleri 700 °C'de (ağ.%7) Ni/$MgAl_2O_4$ katalizörü ile gerçekleştirilmiştir. (ağ.%7) Ni/$MgAl_2O_4$ katalizörü ile 50 saat boyunca gerçekleştirilen kararlılık testinde aktivite kaybı yaşanmamıştır (Meshkani ve diğ., 2014).

Literatürdeki araştırmalarda düşük maaliyetli Ni, Co veya Cu içerikli katalizörlerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşılmıştır. Nader Rahemi ve arkadaşları, arındırılmış Ni/$Al_2O_3$ nano boyutlu katalizöre, kobalt ve bakır yüklemesi yaparak hazırladıkları katalizörlerin metanın kuru reformlama performansını incelemişlerdir. Deneylerde Ni(ağ.%10)/$Al_2O_3$, Ni(ağ.%10)-Co(ağ.%3)/$Al_2O_3$, ve Ni(ağ.%10)-Cu(ağ.%3)/$Al_2O_3$ nano katalizörleri kullanılmıştır. Tepkimeler 500-850°C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler boyunca besleme akımındaki $CH_4/CO_2$ mol oranı 0,5-2 arasında değiştirilmiştir. Kararlılık testi 1440 dakika boyunca 850 $^oC$'de $CH_4/CO_2$ = 1 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. 850 °C'de gerçekleştirilen tepkimeler sonucunda Ni/$Al_2O_3$, Ni-Co/$Al_2O_3$, ve Ni-Cu/$Al_2O_3$ katalizörlerinin sırasıyla $CH_4$ dönüşümü %92, %96, %92, $CO_2$ dönüşümü ise %91, %95, %91 bulunmuştur. Yine aynı sıra ile $H_2$/CO mol oranı ise 0,85/0,88/0,81 olarak belirtilmiştir. En iyi katalitik performansın Ni-Co/$Al_2O_3$ katalizörüyle 1440 dk boyunca aktivite kaybı yaşanmadan elde edildiği belirtilmiştir. Bunun nedeni olarak ise katalizöre kobalt eklenmesinin nikel parçacıklarının bir araya gelmesini engellediği ve bununda kok birikimini engellediğinden bahsedilmiştir (Rahemi ve diğ., 2013). Şeyma Özkara Aydınoğlu ve A. Erhan Aksoylu yaptıkları çalışmada ise, farklı oranlarda Pt ve Ni içeren alümina destekli katalizörlerinin katalitik performansını metanın kuru reformlama tepkimesinde incelemişlerdir. Bimetalik katalizörler sıralı emdirme yöntemiyle hazırlanmış ve Pt miktarı ağ.%0,2 ve %0,3; Ni miktarı ise ağ.%10 ve %15 olarak

olacak şekilde katalizöre yüklenmiştir. Tepkimeler sabit yataklı kuvars reaktörde atmosfer basıncı altında gerçekleştirilmiştir. Tek metalli ve farklı oranlarda bimetalik Pt-Ni katalizörleri, tepkime sıcaklığı 650 °C ve besleme gazı bileşimi $CH_4/CO_2 = 1$ olacak şekilde tepkimelerde denenmiştir. Tepkimelerde gazın boşluk hızı 15600 ml/sa $g_{kat}$ olarak belirlenmiştir. Katalizör performansı Ni/Pt oranına oldukça bağlı olduğu ve $CH_4$ ile $CO_2$ dönüşümlerinin Ni/Pt oranı azaldıkça arttığı belirtilmiştir. En yüksek Ni/Pt oranına sahip katalizör 2. saatin sonunda hızlı bir aktivasyon kaybı göstermiştir. Bunun iki durumdan kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Birincisi aktif merkezlerinin kok birikmesiyle işlevini yitirmesi, ikincisi ise Ni parçacıklarının birleşerek metallerin yüzey alanının azaltılması ve boşlukları tıkayarak kütle transferine engel olması olarak belirtilmiştir. Bu çalışmada ayrıca aynı katalizörler metanın kuru reformlama tepkimesine oksijen ilavesi yapılarak da denenmiştir. Besleme gazına farklı $O_2$ miktarları eklenerek $O_2$'in dönüşüm ve verim üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak besleme akımına oksijen eklenmesi ile hidrojen veriminin arttığı belirtilmiştir. Bu tepkimede de en iyi katalitik performansı yine en düşük Ni/Pt içeriğine sahip (%0,3)Pt-(%10)Ni/$Al_2O_3$ katalizörü göstermiştir (Özkara-Aydınoğlu ve Aksoylu, 2011). Carlos Enrique Daza ve arkadaşları ise Ce'un katalitik aktiviteye etkisini belirlemek için çalışma yapmışlardır. Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan Ni-Ce-Mg-Al hidrotalsit benzeri katalizörlerin metanın kuru reformlama tepkimelerindeki aktivitelerini incelemişlerdir. Katalizörlerdeki ağ.%Ce miktarı değiştirilerek, Ce'un katalizör aktivitesine etkisi incelenmiştir. Katalizörlerin aktivite testleri 6 mm iç çapındaki kuvars reaktörde 0,1 g katalizör yüklemesi ile 500-800$^oC$ tepkime sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Besleme gazı içeriği $CH_4/CO_2/Ar$ = 5/5/40 olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışma sonucunda Al/Ce oranının 24 olduğu katalizör ile 700 $^oC$ tepkime sıcaklığında en yüksek $CH_4$ (%98) ve $CO_2$ (%95) dönüşümü elde edildiği belirlenmiştir. Katalizör içeriğindeki yüksek miktarlardaki Ce'un, Ni'in metalik fazının partikül boyutunu arttırarak katalizör aktivitesinde olumsuz etki yaptığı saptanmıştır (Daza ve diğ., 2010). Carlos Enrique Daza ve arkadaşları bir önceki çalışmaya ek olarak katalizör hazırlama yöntemini değiştirerek Ce yüklemeli Ni-Mg-Al hidrotalsit benzeri katalizörlerinin kuru reformlamadaki performansını incelemişlerdir. Ni-Mg-Al hidrotalsit katalizörleri birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlere daha sonra %1, %3 ve %10 olmak üzere farklı kütlece oranlarda Ce yüklemesi yapılarak Ce'un katalitik aktiviteye etkisi

belirlenmiştir. Tepkimeler 6 mm iç çapındaki kuvars reaktörde, 800 ºC tepkime sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Besleme gazlarının miktarları $CH_4/CO_2/Ar$ = 5/5/40 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Ce katkılı Ni-Mg-Al hidrotalsit benzeri katalizörleri metanın kuru reformlamasında oldukça iyi bir performans (%98 $CH_4$ dönüşümü, %94 $CO_2$ dönüşümü) göstermiştir. Katalizöre düşük miktarda Ce yüklemesi, katalizörün katalitik aktivitesine katkı sağlamaktadır. $H_2/CO$ mol oranı ise bu katalizörle 0,8 ve 1,2 aralığında elde edilmiştir ( Daza ve diğ., 2010).

Biyogazın reformlama ve metanın kuru reformlama tepkimesiyle ilgili literatürde aktif metallere ek olarak katalizör yapında katkı maddesi olarak adlandırılan metaller (La, Mn, Mg, Na, P, K, Ca vb.) katılarak kok oluşumunun azaltıldığı ve seçiciliğin arttığı yer almaktadır. Destekleyici metallerin katalizörün performansına etkisini incelemek amacıyla S. Damyanova ve arkadaşları, bimetalik Pd-Ni /$Al_2O_3$ katalizörüne farklı miktarlarda fosfor ilavesi yapmışlardır. Katalizörlerin içeriğinde ki teorik fosfor miktarı ağ.%0,5, %1, %3 ve %5; nikel ve paladyum miktarı ise sırasıyla ağ.%10 ve ağ.%0,4'dür. Biyogaz reformlama tepkimeleri 973 K'de, besleme içeriği $CH_4/CO_2$ = 1 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Tüm katalizörler için $CO_2$ dönüşümü $CH_4$ dönüşümünden fazla olmuştur. Bunun nedeni olarak ters su-gaz değişim tepkimesi olarak belirtilmiştir. Tepkimeler sonucunda elde edilen $H_2/CO$ mol oranı 0,65-0,73 arasında değişmiştir. Katalizörün fosfor içeriğinin düşük olduğu durumda NiO partiküllerinin daha iyi dağıldığı belirtilmiştir. Metal parçacıklarının dağılımına bağlı olarak en iyi katalitik performans $CH_4$ dönüşümü %70, $CO_2$ dönüşümü %85 olarak PdNiP(ağ.%0,5)/$Al_2O_3$ katalizörü ile elde edilmiştir. Daha yüksek fosfor içeriğine sahip katalizörün kötü performans göstermesinin nedeni ise katalizör yüzeyinde meydana gelen metal topaklanması olarak belirtilmiştir (Damyanova ve diğ., 2011). M. Benito ve arkadaşları ise, Ni-La-Al katalizörünün metanın kuru reformlama tepkimesindeki performansını incelemişlerdir. Katalizörde üç değişik miktarda Ni (ağ.%5, %10, %15) ve ağ.%3 ve ağ.%5 miktarlarında La kullanılmıştır. Metanın kuru reformlaması tepkimesi 700 °C ile 900 °C arasında, besleme gazı içeriği $CH_4/CO_2$ = 1 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Katalizördeki La içeriğinin artmasıyla $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümünün de arttırdığı belirlenmiştir. Ayrıca katalizördeki La içeriği katalizör kararlılığını da arttırmıştır. Deneysel çalışma sonucunda en iyi katalizörün 5NiAl5La

olduğu belirtilmiştir. 40 saat boyunca gerçekleştirilen kararlılık testinde 5NiAl5La katalizörü iyi kararlılık performansı göstermiştir (Benito ve diğ., 2007).

Literatürde yapılan çalışmalarda, metanın kuru reformlama tepkimesi sırasında oluşan karbonun katalizörün aktivitesini düşürdüğü belirtilmektedir. Katalizör yüzeyindeki kok oluşumu destek malzemeleri ve katkı maddeleri kullanılarak azaltılabilmektedir. Bu nedenle metanın kuru reformlama tepkimesinde katalizör destek malzemesinin seçimi oldukça önemlidir. Katalitik aktivite ve kok oluşumu üzerine destek malzemesinin etkisini belirlemek üzere, Anis H. Fakeeha ve arkadaşları, Ni temelli $Al_2O_3$, Y-zeolit, ve H-ZSM-5 katalizörlerinin metanın kuru reformlama tepkimesindeki performansını incelemişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığının katalitik aktiviteye etkisini incelemek amacıyla hazırlanan destekler üç ayrı sıcaklıkta (500, 700, 900°C) kalsine edilmiştir. Tepkimeler sürekli akış reaktöründe atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. Besleme gazı toplam akış hızı 36 ml/dk olup, $CH_4/CO_2$ oranı 1'dir. Deneyler sonucunda her destek tipi için en iyi kalsinasyon sıcaklığının 700°C olduğu belirtilmiştir. Kalsinasyon sıcaklıklarının artmasıyla katalitik etki de artmıştır ancak bu etkinin tepkime sıcaklığının etkisinden daha az olduğu belirtilmiştir. Yapılan kararlılık testlerinde Ni/Y-zeolit katalizörünün diğer katalizörlerden daha çok kok birikimine neden olduğu görülmüştür. Hazırlanan katalizörlerin kararlılık sırası Ni/H-ZSM-5>Ni/γ-$Al_2O_3$>Ni/Y şeklinde ifade edilmiştir. Ayrıca katalitik etkinin destek maddesinin yapısal özelliklerinden son derece etkilendiği ve en iyi katalizör olarak Ni/H-ZSM-5 belirtilmiştir (%77,5 $CH_4$ dönüşümü, %83,2 $CO_2$ dönüşümü ve 0,98 $H_2$/CO mol oranı) (Fakeeha ve diğ., 2013). Katalizör destek malzemesi üzerine yapılan bir diğer çalışma ise Ki-Moon Kang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmadır. Araştırmacılar bu çalışmada Ni temelli çekirdek/kabuk yapıda olan $Al_2O_3$ ve MgO-$Al_2O_3$ katalizörlerinin metanın kuru reformlama tepkimesindeki performanslarını incelemişlerdir. Tepkimeler atmosferik basınçta 700-800°C arasında sabit yataklı kuvars reaktörde gerçekleştirilmiştir. Beslenen gaz akımının akış hızı 50 ml/dk olup, bileşimi $CH_4$:$CO_2$:He = 1:1:1'dir. 700 °C, 750 °C, 800 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen tepkimelerde $CH_4$ dönüşümü sırasıyla %71, %91 ve %92 olarak tespit edilmiştir. Yine aynı tepkimelerde elde edilen $CO_2$ dönüşümü %76, %88 ve %95 olarak belirlenmiştir. 800 °C'de gerçekleşen tepkimelerde $H_2$/CO mol oranı yaklaşık olarak 0,94 elde edilmiştir. Tüm tepkimelerde elde edilen sonuçlar denge

dönüşümlerinin altında kalmıştır. Çalışmanın sonucunda, hazırlanan katalizörlerin 800°C'de metanın kuru reformlaması için oldukça iyi $H_2$ verimi ve $CH_4$ dönüşümü (%92) gösterdiği belirtilmektedir. Ayrıca, gerçekleştirilen kararlılık testlerinde katalizörler 150 saat boyunca oldukça iyi ısıl kararlılık göstermiştir. Katalizör yüzeyinde meydana gelen kok birikmesi katalizörlerin aktivitelerine etki etmemiştir (Kang ve diğ., 2011). Destek malzemesinin katalitik aktiviteye etkisini Yun Hin Taufiq-Yap ve arkadaşları da incelemişlerdir. Araştırmacılar nikel temelli farklı oranlardaki $CeO_2$ ve $SiO_2$ katalizörlerini metanın kuru reformalama tepkimesindeki performanslarını incelemişlerdir. $Ni/SiO_2$, $Ni/CeO_2$ $Ni/SiO_2$-$CeO_2$ (ağ.%5Ni), katalizörleri ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanılmıştır. Metanın kuru reformlaması tepkimeleri sabit yataklı paslanmaz çelik reaktörde gerçekleştirilmiştir. Besleme akımındaki gazın oranı $CH_4/CO_2 = 1$ ve gazın boşluk hızı (GHSV) = 15000 $ml/g_{kat}.sa$' dır. Tepkime sıcaklığının katalitik aktiviteye etkisini incelemek amacıyla tepkime sıcaklıklığı kademeli olarak arttırılmıştır. En yüksek $CH_4$ dönüşümü (%98) tepkime sıcaklığı 800°C'de elde edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca $CeO_2$'nın $CH_4$ dönüşüm üzerindeki etkisi incelenmiştir. Katalizör içeriğindeki $CeO_2$ miktarının artması ile $CH_4$ dönüşümünün arttığı belirlenmiştir. Ancak, $CeO_2$ miktarı ağ.%30 ve üzerine ulaştığında $CH_4$ dönüşümü oldukça düşmüştür. $CO_2$ dönüşümü için aktivasyon kaybı ise yalnızca $Ni/CeO_2$ katalizöründe görülmüştür. Sonuç olarak $Ni/CeO_2$-$SiO_2$ ve $Ni/SiO_2$ katalizörleri, $Ni/CeO_2$ katalizörlerinden daha iyi indirgeme yeteneği, metal dağılımı ve katalizör parçacık boyutu gösterdiği belirtilmiştir. Katalizörlerin sahip olduğu bu özelliklerin katalitik aktiviteyi, kararlılığı ve karbon birikimini etkilediği raporlanmıştır. İkili destek için en iyi oranın ağ.%9 $CeO_2$ olduğu ve en iyi katalitik performansı (%97 $CH_4$ dönüşümü, %96 $CO_2$ dönüşümü) $Ni/(9)CeO_2–SiO_2$ gösterdiği belirlenmiştir. Tüm katalizörler için $H_2/CO$ mol oranı 1'in biraz üstünde elde edilmiştir. Bu durumun, ana tepkimelerle beraber gerçekleşen ters su-gaz değişim tepkimesinin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmemesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Yine aynı katalizörler ile $H_2/CO$ mol oranı zamana karşı incelenmiş ve herhangi bir aktivasyon kaybı yaşanmamıştır. En iyi $H_2/CO$ mol oranı (1,25) $Ni/SiO_2$ ile elde edilirken, en kötü katalitik performansı ise ($H_2/CO$ mol oranı= 1,0) $Ni/CeO_2$ katalizörü göstermiştir (Taufiq-Yap ve diğ., 2013). I. Tankov ve arkadaşları da Pt temelli $PrO_2$-$Al_2O_3$ oksitlerinin metanın kuru reformlamasındaki katalitik performanslarını incelemişlerdir. Katalizörlerdeki $PrO_2$'in bileşimi ağ. %1-20 arasında değiştirilmiştir.

Katalizörler emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Reaktöre beslenen gazın içeriği $CH_4/CO_2$=1'dir. Çalışmada katalizörün performansının $PrO_2$'in miktarına oldukça bağlı olduğu belirtilmektedir. Pt/Al katalizörüne $PrO_2$'nin eklenmesi $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümlerini arttırmıştır. En iyi $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşüm miktarları ağ.%6 $PrO_2$ içeren katalizör ile elde edilmiştir. Ayrıca, kararlılık testine göre bu katalizör oldukça iyi katalitik performans göstermiştir. Katalizör içeriğindeki $PrO_2$ miktarının artması (%6'nın üstüne çıkması) aktif metal merkezlerinin Pr tarafından kısmen engellenmesiyle dönüşümleri daha fazla etkilememiştir. Elde edilen sonuçlara göre, $PrO_2$ desteğinin Pt'in daha iyi ve daha küçük parçacık boyutuyla dağılmasına yardım ettiği için katalitik performansı arttırdığı belirtilmiştir (Tankov ve diğ., 2013).

## 2.2. Metanın Üçlü Reformlaması ve Biyogazın Oksidatif Buhar Reformlamasına Ait Çalışmalar

Metanın üçlü reformlama tepkimelerinde metan, oksijen karbondioksit ve su ile tepkimeye girmesiyle $H_2$ ve CO meydana gelmektedir. Metanın üçlü reformlama tepkimeleri, metanın kuru reformlama tepkimesi, metanın kısmi oksidasyonu ve metanın buhar reformlaması tepkimesinin birleşimidir. Biyogazın oksidatif buhar reformlaması da aynı tepkimeleri içermektedir. Ancak biyogaz yüksek miktarda $CH_4$ ve $CO_2$ içerdiğinden biyogazın oksidatif buhar reformlamasında sadece dışarıdan sadece oksijene ve su buharına ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürdeki çalışmalarda genellikle metan üçlü reformlama tepkimelerinde kullanılmaktadır. Daha az çalışmada ise biyogazın oksidatif buhar reformlamasından bahsedilmiştir. Biyogaz oksidatif buhar reformlama yönteminin metanın kuru reformlamasına göre birçok avantajı vardır. Kuru reformlama tepkimeleri sırasında meydana gelen kok oluşumu, besleme akımına eklenen $O_2$ ve $H_2O$ ile azaltılabilmektedir. Metanın üçlü reformlama ve biyogazın oksidatif buhar reformlama yönteminde yaygın olarak Rh, Ru, Pt, Pd, Ir gibi değerli metaller ve Ni ve Co gibi geçiş metalleri aktif metal olarak kullanılmaktadır. Bunların içinden Ni temelli katalizörler kok oluşumu nedeniyle çok hızlı deaktive olmalarına rağmen katalitik sistemlerde düşük maaliyetli olmaları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Katalizör destek malzemesi olarak ise metal oksitler (MgO, $ZrO_2$,$CeO_2$), karışık oksitler ve perovskitler yaygın olarak kullanılmaktadır (Pino ve diğ., 2011).

Metanın üçlü reformlaması tepkimelerinde de metanın kuru reformlama tepkimelerinde olduğu gibi, Ni metalinin katalitik aktiviteye ve kok oluşumuna karşı gösterdikleri etkilerin araştırılması üzerine yapılan çalışmalar yoğunluktadır. Hongtao Jiang ve arkadaşları, farklı miktarlarda MgO ve $TiO_2$ içeren Ni temelli katalizörün metanın üçlü reformlama tepkimelerindeki performansını incelemişlerdir. Kompozit metal oksitler sol-jel yöntemiyle hazırlanırken, Ni aktif metali emdirme yöntemiyle katalizöre yüklenmiştir. Tepkimeler sabit yataklı çelik reaktörde 850°C'de gerçekleştirilmiştir. Besleme gazının bileşimi $CH_4$:$CO_2$:$H_2O$:$O_2$ (molce) 1:0,48:0,54:0,1 olarak belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmada, sıcaklığın katalitik performansı üzerine etkisi incelenmiş, $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümlerinin 850 °C'ye kadar arttığı ve aynı zamanda $H_2$/CO oranının azaldığı görülmüştür. Bu durum sıcaklıkla beraber artan ters su-gaz değişim tepkimesinin sonucu olarak belirtilmiştir. Karbon birikimine bağlı gerçekleşen aktivite sıralaması Ni/Mg0,25Ti0,75O≈ Ni/$TiO_2$>Ni/MgO>Ni/Mg0,75Ti0,25O≈Ni/Mg0,5Ti0,5O şeklinde sıralanmıştır. Yapılan kararlılık testinin sonuçlarına göre Ni/MgO, Ni/Mg0,25Ti0,75O, ve Ni/$TiO_2$ katalizörlerinin aktivitelerinin 6 saat sonunda azaldığı belirtilmiştir. Ni/Mg0,25Ti0,75O ve Ni/Mg0,5Ti0,5O katalizörleri ise diğerlerine göre daha iyi performans göstermiştir. Bu durumun besleme akımında bulunun oksijenin katalizör yüzeyinde nikel parçacıklarının ters indirgenmesine yol açmasının sonucu olduğu belirtilmiştir. Daoan Sun ve arkadaşları ise katalizördeki Ni içeriğinin katalitik aktiviteye etkisini incelemişlerdir. Ni miktarları ağ.%7,5'den %15'e kadar olan Ni/SBA-15 katalizörleri hazırlanmış ve metanın üçlü reformlama tepkimelerinde denenmiştir. Çalışmada ayrıca besleme akımındaki $O_2$ ve $H_2O$'un sentez gazı üretimindeki etkisi, dolgulu yataklı mikro reaktörde incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen sonuçlara göre, ağ.%10 Ni içeren Ni/SBA-15 katalizörü yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Gaz besleme mol oranları $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$= 2/1/0,6/0,6, GHSV = 24000 $ml \cdot g^{-1}_{kat}\ sa^{-1}$ ve tepkime sıcaklığı 800 $^oC$ olan tepkime koşulları altında $CH_4$'ın ve $CO_2$'in dönüşümü sırasıyla %92,8 ve %76,3, ve CO'in ve $H_2$'in verimi %99 ve %82 olarak belirlenmiştir (Jiang ve diğ., 2007).

Literatürde metanın kuru reformlama tepkimesinde olduğu gibi metanın üçlü reformlaması tepkimelerinde de katalizör yapısına destekleyici olan La, Mn, Mg, Na, P gibi metaller katılarak kok oluşumunun azaltıldığı ve seçiciliğin arttığı çalışmalar

yer almaktadır. Destekleyici metal olan lantanın katalizörün performansına etkisini incelemek amacıyla Lidia Pino ve arkadaşları, farklı miktarlardaki La yüklemeli Ni–$CeO_2$ katalizörleri yanma sentezi ile hazırlamışlardır. Hazırlanan katalizörler metanın üçlü reformlama tepkimelerinde denenmiştir. Tepkimeler 800$^oC$'de atmosferik basınçta ve GHSV = 30000 $sa^{-1}$ olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Metanın üçlü reformlama tepkimeleri boyunca Ni-$CeO_2$ katalizörlerinin aktivitesi uygun, miktarda La yüklemesiyle (%10) arttırılabileceği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre La yüklemesi ile $CH_4$ ve $CO_2$'in dönüşümü sırasıyla %93 ve %83 den %96 ve %86,5'e artmaktadır (Pino ve diğ., 2011).

Literatürde katalizör desteğinin katalitik aktiviteye etkisinin incelenmesi üzerine yapılan çalışmalar da yer almaktadır. Bu çalışmalardan biri Demin P. Walker ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadır. Araştırmacılar bu çalışmada Ni-MgO-$(Ce,Zr)O_2$ katalizörünün metanın üçlü reformlamadaki performansını incelemişlerdir. Katalizördeki Ce/Zr miktarı molce 0,16/0,84 ve 0,6/0,4, ve 0,8/0,2 oranlarındadır. Metanın üçlü reformlama tepkimeleri sabit yataklı reaktörde atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Besleme gazı mol oranı $CH_4$:$CO_2$:$O_2$:$H_2$=1:1:0.1:0,1 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, hem dönüşüm oranları hem de $H_2$ verimi açısından Ce/Zr mol oranının oldukça etkili olduğu belirtilmiştir. Ce/Zr mol oranı arttıkça dönüşüm ve $H_2$ veriminde artış görülmüştür. En iyi sonuç Ce/Zr = 0,4/0,2 olduğu durumda alınmıştır. Bu çalışmada ayrıca MgO'nun katalizör kararlılığı açısından etkili olduğu belirlenmiştir. MgO içermeyen katalizör, aktivitesini kaybederken katalizöre MgO eklenmesi ile hem kararlılığı hem de $H_2$ verimi artmıştır. En iyi Ni/Mg mol oranı 1 olarak tespit edilmiştir. Deneyler sonucunda kütlece %8 Ni ve %8 Mg içeriğine sahip katalizörün 800 °C'de en iyi dönüşüm performansını gösterdiği belirtilmiştir. Bu çalışma sonucunda metan üçlü reformlamasının, yüksek $H_2$/CO mol oranı, yüksek dönüşüm ve düşük aktivasyon kaybıyla uygulanabilir bir süreç olduğu belirtilmiştir (Walker ve diğ., 2012). U. Izquierdo ve akadaşları ise katalizör desteği olarak MgO, $ZrO_2$, $CeO_2$ katkılı $Al_2O_3$ kullanmışlardır. Yapılan bu çalışmada biyogaz reformlama ve biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimeleriyle sentez gazı üretilmiştir. Deneysel çalışmada Ni temelli katalizörler ve MgO yada $CeO_2$ ve $ZrO_2$ katkılı $Al_2O_3$ destekli bimetalik Rh-Ni katalizörleri kullanılmıştır. Katalizörlerin katalitik aktivitesi, sabit yataklı reaktör ve mikroreaktör

sistemi olmak üzere iki farklı reaktör sistemde ölçülmüştür. Biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimeleri için besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranları 0,25 ve 0,50 olarak belirlenmiştir. Yüksek $CO_2$ ve $CH_4$ dönüşümü dolgulu yataklı reaktörde elde edilmiştir (Izquierdo ve diğ., 2013). U. Izquierdo ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada ise, biyogazın oksidatif buhar reformlamasında üç farklı zeolit L katalizör desteği olarak kullanılmıştır. Monometalik Ni ve bimetalik Rh-Ni katalizörleri ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler metanın kuru reformlama, metanın oksidatif reformlama ($O_2/CH_4$ = 0,25), metanın buhar reformlama (S/C oranı 1 ve 2) ve metanın üçlü reformlama (S/C mol oranı 1 ve $O_2/CH_4$ = 0,25) tepkimelerinde denenmiştir. Yapılan tüm deneylerde sentetik biyogaz (60% $CH_4$ ve 40% $CO_2$ (hacimsel)) kullanılmıştır. Metanın buhar reformlama tepkimelerinde S/C = 1 ve metanın üçlü reformlama tepkimelerinde $H_2/CO$ oranı yaklaşık 2 olarak belirlenmiştir. Monometalik ve bimetalik katalizörler karşılaştırıldığında Zeolit L (30-60 nm) destekli Rh-Ni katalizörünün hidrojen üretiminde en etkili katalizör olduğu belirlenmiştir (Izquierdo ve diğ., 2014).

Literatürde metanın üçlü reformlaması ile ilgili, katalizörlerin hazırlama koşullarının katalitik aktiviteye etkisini incelemek amacıyla da yapılmış çalışmalar bulunmaktadır. Lan-jie ve arkadaşlarının bu konu ile ilgili yaptığı çalışmada, Ni-CaO-$ZrO_2$ katalizörleri farklı koşullar altında birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış ve metanın üçlü reformlaması tepkimelerinde denenmiştir. Bu çalışmada $CH_4$ dönüşümü üzerinde katalizörlerin hazırlama koşullarının etkisi ve katalizörlerin kararlılıkları incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda Ni-CaO-$ZrO_2$ katalizörlerinin hazırlanmasında kullanılan uygun parametrelerin kalsinasyon sıcaklığı 973 K, birlikte çöktürme için pH değeri 10-12, geri akış süresi ise 24 saat olarak belirlenmiştir. 973 K tepkime sıcaklığında ve atmosferik basınçta yapılan deneyler sonucunda $CH_4$ dönüşümü %70 olarak belirlenmiştir (Si ve diğ., 2012).

Metanın üçlü reformlama ve biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde tepkime koşulları $H_2$ verimi ve dönüşüm üzerinde oldukça etkilir. Literatürde de en iyi tepkime koşullarının belirlenmesi üzerine birçok çalışma mevcuttur. Artur J. Majewski ve Joseph Wood'un yaptığı çalışmada sentez gazı üretimi için en iyi metan üçlü reformlama tepkime koşulları saptanmıştır. Deneylerde Ni-$SiO_2$ katalizöü kullanılmıştır. Tepkime sıcaklığı 550 - 750 $^oC$ arasında denenmiştir. Besleme gaz

akımındaki $CH_4/H_2O$ mol oranı 1/0-3 ve $CH_4:O_2$ mol oranı 1/0-0,5 olacak şekilde ayarlanmıştır. $CH_4$ dönüşüm hızının ve $H_2/CO$ mol oranının besleme bileşiminden oldukça etkilendiği belirtilmiştir. Besleme akımındaki $H_2O$ miktarının $CH_4:H_2O$=1:0,5 mol oranının üzerindeki değerlerde $H_2/CO$ mol oranında azalma gözlenmiştir. Besleme akımındaki $O_2$ miktarının artışıyla $CH_4$ dönüşümü %90'a ulaşmıştır ve katalizör üzerindeki kok oluşumu azalmıştır. Ancak bu durum $H_2/CO$ oranında herhangi bir değişikliğe sebep olmamıştır. Tepkime sıcaklığının artmasıyla $H_2$ verimi de artmış ve tepkime sıcaklığı 750 $^oC$ olduğunda %85'lere ulaşmıştır. Tepkime sıcaklığının 550 $^oC$'den daha az sıcaklıklarda olduğu durumda ise metanın üçlü reformlama tepkimelerinin fazla etkili olmadığı görülmüştür. $H_2/CO$ mol oranı farklı besleme oranlarında ve 750 $^oC$'de 2,5 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar $Ni\backslash SiO_2$ katalizörünün metanın üçlü reformlama tepkimelerindeki aktivitesinin iyi olduğunu göstermektedir (Majewski ve Wood, 2014). Tepkime koşullarını belirlemek için yapılan bir diğer çalışmada Jesús Manuel García-Vargas ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadır. Bu çalışmada metanın üçlü reformlamasında besleme kompozisyonunun $CH_4$ dönüşümüne ve $H_2/CO$ mol oranına etkisi incelenmiştir. Tepkimelerde katalizör olarak Ni/β-SiC kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda, $H_2O$ ve $O_2$'in hacimsel akış hızının artışı $H_2/CO$ mol oranı üzerinde pozitif etki yaptığı, $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümü üzerinde ise negatif etki yaptığı belirtilmiştir (García-Vargas ve diğ., 2013). Lidia Pino ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise, La-Ce-O karışık oksit destekli Ni katalizörleri farklı Ni miktarlarında ($Ce_{1-3x}La_{2x}Ni_xO_{2-\gamma}$, x=0,10; 0,20 ve 0,25) yanma sentezi ile hazırlanmış ve biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde denenmiştir. Bu çalışmada besleme akımındaki $O_2/CH_4$ ve $CH_4/CO_2$ mol oranının etkisi, tepkime sıcaklığı 800 $^oC$ ve GHSV=31000 $sa^{-1}$ olan tepkime koşulları altında incelenmiştir. Yüksek katalitik aktivite $Ce_{0.70}La_{0.20}Ni_{0.10}O_{2-\gamma}$ katalizörü ile ($CH_4$, $CO_2$ dönüşüm hızları ve $H_2/CO$ mol oranları sırasıyla; 1,56 mmol/s.gNi, 0,56 mmol/s.gNi ve 1,57) sağlanmıştır (Pino ve diğ., 2014). Besleme akımının mol oranlarının belirlenmesi amacıyla yapılan bir diğer çalışma ise Antonio Vita ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadır. Yanma sentezi ile hazırlanan $Ni\backslash CeO_2$ (nikel miktarı:ağ.%1,8-31,0) katalizörleri biyogazın oksidatif buhar reformlamasında incelenmiştir. Besleme akımındaki $H_2O/CH_4$, $O_2/CH_4$ mol oranlarının, tepkime sıcaklığının ve Ni yükleme miktarının katalitik aktiviteye etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda ağ.%7,7 Ni katalizörünün yüksek katalitik aktivite gösterdiği

belirlenmiştir. Besleme gazı mol oranları $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$ = 1,0/0,67/0,1/0,3, GHSV=30000 $sa^{-1}$ ve tepkime sıcaklığı 800 °C olan tepkime koşulları altında $CH_4$'ın ve $CO_2$'in dönüşümü sırasıyla %98,94 ve %89,22 $H_2$/CO mol oranı ise 1,34 olarak belirlenmiştir (Vita ve diğ., 2014). Biyogazın oksidatif buhar reformlaması ve metanın üçlü reformlaması ile ilgili literatürde yer alan çalışmalar Tablo 2.1'de özetlenmiştir.

Tablo 2.1. Biyogazın oksidatif buhar reformlaması ve metanın üçlü reformlaması ile ilgili literatürde yer alan çalışmalar

| **Katalizör** | **Sıc. (°C)** | **Besleme içeriği $CH_4$:$CO_2$:$H_2O$:$O_2$** | **$CH_4$ dönüşümü (%)** | **$CO_2$ dönüşümü (%)** | **$H_2$/CO** | **Kaynaklar** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ni_{(1,75)}CeO_2$ | 800 | - | 76 | 96 | 1,37 | Lo Faro ve diğ., 2013 |
| $Ni_{(10)}$/SBA-15 | 800 | 2:1:0,6:0,6 | 93 | 76 | 1,35 | Sun ve diğ., 2010 |
| $Ni_{(5)}$\$CeO_2$-$La_{(10)}$ | 800 | 1:0,7:0,8:0,2 | 96 | 87 | 1,65 | Pino ve diğ., 2014 |
| Ni\$Mg_{(0,75)}$ $Ti_{(0,25)}O$ | 850 | 1:0,48:0,54:0,1 | 98 | 80 | 1,55 | Jiang ve diğ., 2007 |
| Ni\Mg-Ce-ZrO | 850 | 1:0,475:0,475:0,1 | 98 | 70 | 1,50 | Song ve Pan, 2004 |
| NiO-YSZ-$CeO_2$ | 800 | 1:1:1:0,1 | 100 | 100 | 1,01 | Kang ve diğ., 2007 |
| $Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$-$Ni_{(8)}Mg_{(8)}$ | 800 | 1:0,7:0,5:0,2 | 100 | 66 | 2,20 | Walker ve diğ., 2015 |
| $Ce_{0,7}La_{0,2}$ - $Ni_{0,1}O_2$ | 800 | 1:0,66:0,66:0,1 | 1,56 mmol\sgNi | 1,56 mmol\sgNi | 1,57 | Pino ve diğ., 2011 |
| Ni/$CeO_2$ | 800 | 1:0,67:0,3:0,1 | 99 | 89 | 1,34 | Vita ve diğ., 2014 |
| Ni/ $SiO_2$ | 750 | 1:0,5:0,5:0,1 | 73 | 56 | 2,60 | Majewski ve diğ., 2014 |
| Ni–La–$CeO_2$ La (x=0.10) | 800 | 1:0,46:0,46:0,1 | 96 | 87 | 1,62 1,65 | Pino ve diğ., 2014 |
| $Ni_{(8)}$/MgO/Ce-Zr-O | 850 | 1:1:1:0,1 | 89 | 39 | 1,49 | Pan ve diğ., 2002 |
| Rh-Ni/Ce-$Al_2O_3$ | 800 | $O_2$:$CH_4$ =0,50 S:C= 1,0 | 99 | 39 | 1,70 | Izquierdo ve diğ., 2014 |
| Ni–Mg/SiC 1/1 | 800 | 1:0,5:0,5:0,1 | - | - | 2,0 | García-Vargas ve diğ., 2015 |

Yapılan literatür çalışmasının sonucunda, katalizörün aktif metalinin ve destek malzemesinin seçiminin hem metanın kuru reformlama tepkimesinde hem de metanın üçlü reformlama tepkimelerinde önemli rol oynadığı görülmüştür. Literatürdeki çalışmalardan da görüldüğü üzere metanın üçlü reformlamasının, metanın kuru refomlamasına göre birçok avantajı mevcuttur. Metanın üçlü reformlaması ile metanın kuru reformlaması tepkimesinin gerçekleşmesi sırasında karşılaşılan önemli bir problem olan kok oluşumu giderilebilir. Sentez gazı üretimi için metanın üçlü reformlamasının kullanımının daha uygun olduğu yapılan literatür çalışması ile belirlenmiştir. Literatür çalışmalarında ayrıca üçlü reformlama tepkimelerinde metan ve karbondioksit kaynağı olarak biyogaz kullanımı da son yıllarda ön plana çıkmaktadır. Yapılan çalışmalarda yüksek metan ve karbondioksit dönüşümlerine sahip kok oluşuma dirençli yeni katalizörler geliştirilmeye çalışıldığı görülmüştür. Bu konuda literatürde belirli bir aşamaya ulaşılmıştır. Ancak yüksek $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümlerine sahip, karbon oluşumuna dirençli, yüksek sıcaklıklarda kararlılık gösterebilen ve daha ekonomik katalizörlerin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar devam etmektedir. Bu nedenle bu çalışma kapsamında, literatür araştırmalarında çok az rastlanan ve biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde kullanılmayan, farklı Ce miktarına (ağ.%2,5/5/7,5/10,0) ve Mg:Al mol oranına (1:1, 2:1, 3:1) sahip Ni-$CeO_2$/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm katalizörler biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde denenmiştir. Katalizörlerin katalitik aktivite çalışmaları sabit yataklı akış reaktör sisteminde $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$ = 1,0/0,67/0,1/0,3 mol oranları içeren besleme akımıyla 800 $^oC$ tepkime sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

# 3. MALZEME VE YÖNTEM

## 3.1. Malzeme ve Ekipman

Bu bölümde, katalizör hazırlamada kullanılan kimyasallar ve biyogazın oksidatif buhar reformlama sisteminde kullanılan gazlar hakkında bilgi verilmiş ve katalizör hazırlamada ve analizlerde kullanılan cihazlara yer verilmiştir.

### 3.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve gazlar

Katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar Tablo 3.1'de listelenmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan kimyasallar

| **Kimyasallar** | **Formülü** | **Kalitesi** | **Kaynak** | **Molekül Ağırlığı (g/mol)** |
|---|---|---|---|---|
| Magnezyum Nitrat Hekzahidrat | $Mg(NO_3)_2.6(H_2O)$ | Analiz | Aldrich | 256,41 |
| Alüminyum Nitrat Nonahidrat | $Al(NO_3)_3.9H_2O$ | Analiz | Aldrich | 375,13 |
| Sodyum Karbonat | $Na_2CO_3$ | Analiz | Aldrich | 105,99 |
| Seryum Nitrat Hekzahidrat | $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ | Analiz | Merck | 584,23 |
| Sodyum Hidroksit | NaOH | Analiz | Aldrich | 40,00 |
| Nikel Nitrat Hekzahidrat | $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ | Analiz | Merck | 290,70 |

Tepkime deneylerinde kullanılan gazlar ise Tablo 3.2'de listelenmiştir.

Tablo 3.2. Deneylerde kullanılan gazlar

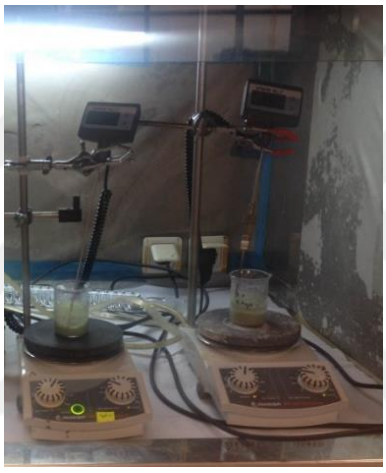
| Gazlar | Kimyasal Formül | Saflık | Marka |
|---|---|---|---|
| Metan | $CH_4$ | %99,99 | Linde |
| Karbondioksit | $CO_2$ | %99,90 | Linde |
| Oksijen | $O_2$ | %99,99 | Linde |
| Hidrojen | $H_2$ | %99,90 | Linde |
| Azot | $N_2$ | %99,99 | Linde |
| Kuru Hava | $N_2$-$O_2$ | %99,90 | Linde |
| Helyum | He | %99,99 | Linde |

### 3.1.2. Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazlar

Katalizör hazırlamada kullanılan düzenekler Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Şekil 3.1 de katalizör destek malzemesinin sentezlenmesi sırasında kullanılan düzenek görülmektedir. Bu düzenekte hazırlanan çözeltilerin, belirli debide birbiri içine aktarılmasında Cole-Parmer marka Masterflexs 07522-20 peristaltik pompa kullanılmıştır. Şekil 3.2'de ise katalizör destek malzemesinin üzerine metal tuzlarının emdirilmesi için kullanılan düzenek bulunmaktadır. Her iki sistemde de sabit karıştırma hızında çözeltiyi karıştırabilmek ve sıcaklık kontrolü yapabilmek için Heidolph marka MR Hei Tec ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Birlikte çöktürme yöntemi ile katalizör destek malzemesi hazırlama düzeneği



Şekil 3.2. Islak emdirme yöntemi ile katalizör hazırlama düzeneği

Yapılan deneysel çalışmalarda Şekil 3.3'de gösterilen A&D marka GR-202 hassas terazi kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Hassas terazi

Katalizörlerin kurutma işlemi Şekil 3.4'de gösterilen Nüve marka FN500 model etüvde, kurutma sonrası kalsinasyon işlemi ise Şekil 3.5'deki Protherm marka PLF 120/5 kül fırını kullanılarak yapılmıştır.

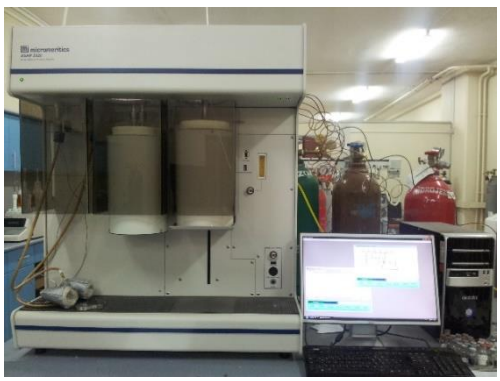



Şekil 3.4. Etüv




Şekil 3.5. Kül fırını

Hazırlanan katalizörlerin BET yüzey alanları Micromeritics ASAP 2020 yüzey alanı ve gözeneklilik cihazı (Şekil 3.6) ile yapılan ölçümler sonucu hesaplanmıştır. X-ışını kırınım deseni Rigaku Miniflex II (Şekil 3.7) cihazı kullanılarak elde edilmiştir.



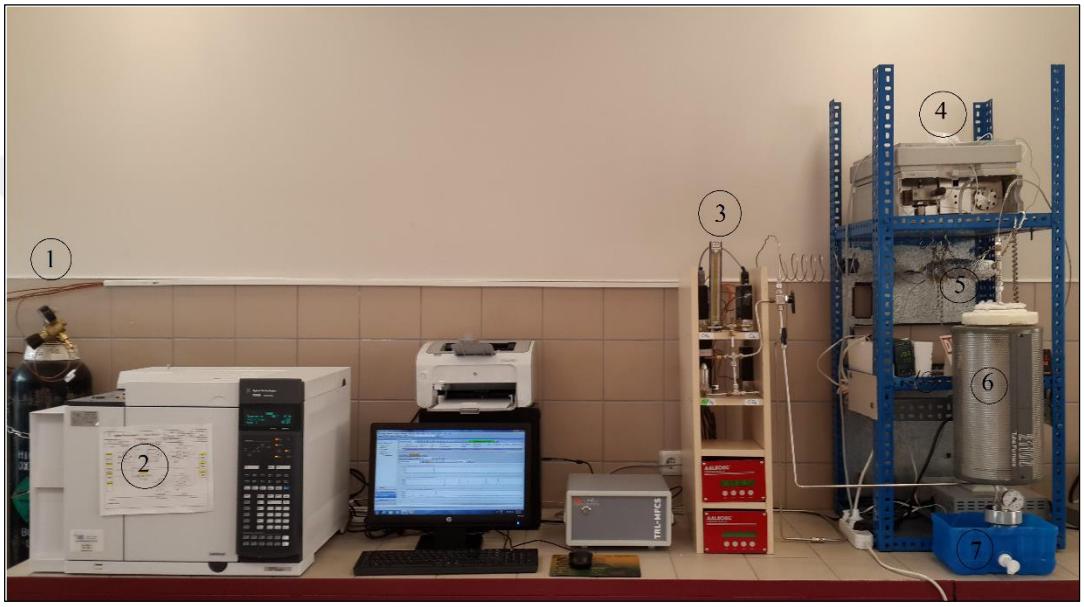
Şekil 3.6. BET yüzey alanı ve gözeneklilik cihazı



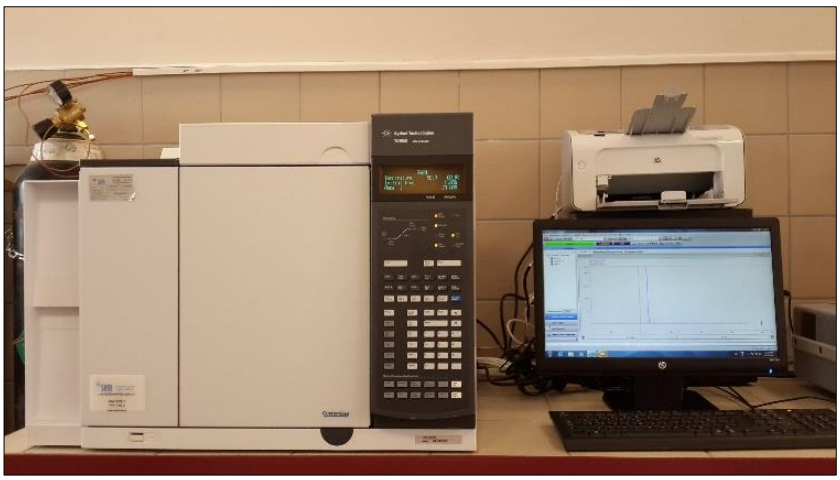

Şekil 3.7. XRD cihazı

Katalizörlerin katalitik performanslarının belirlenmesi amacıyla biyogazın oksidatif buhar reformlama sisteminin tasarlanması ve kurulması gerçekleştirilmiştir. Reformlama sistemi, besleme bloğundaki gaz akış ve konsantrasyonları otomatik gaz akış kontrol cihazları ile sağlanan, kontrollü sıvı beslemesinin HPLC pompası ile beslendiği; programlı sıcaklık kontrol cihazları ile sıcaklıkları kontrol edilen Thermolyn marka 21100 model reaktör fırınına sahip, analiz bloğunda gaz kromatografisi içeren bir sistemdir. Fotoğrafı Şekil 3.8'de görülen, şematik gösterimi ise Şekil 3.10'da gösterilen deney sisteminde reaktöre beslenen $CO_2$, $CH_4$, $O_2$ ve $H_2$ gazlarının akış hızları Teledyne Hastings HFC202 kütle akış ölçerler ile $N_2$ gazı akış hızı ise Aalborg marka Model P rotametre ile ölçülürken, reaktöre beslenen suyun debisi Agilent marka 1100 model HPLC pompa ile ölçülmüştür. Rotametre için $N_2$ gaz kalibrasyonu yapılmış ve elde edilen sonuçlar Ek-A'da verilmiştir. Tüm deneyler süresince gaz ve sıvı akış hızları sürekli olarak kontrol edilmiştir. HPLC pompası ile reaktöre beslenen suyu buharlaştırmak ve besleme gazlarının ön ısıtmasını sağlamak amacıyla, pompa çıkışından reaktöre gelen kısıma kadar olan paslanmaz çelik boru ısıtıcı bantla sarılmıştır. Deney sisteminde tepkimeler 10 mm dış çapa sahip 56 cm uzunluğundaki kuvars reaktör içinde gerçekleştirilmiştir. Reaktör, ısıtmayı sağlamak amacıyla bir reaktör fırını içine yerleştirilmiştir. Reaktör fırınının alt ve üst kısımları kuvars yün ile kapatılarak fırının ısı yalıtımı sağlanmıştır. Biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimeleri gerçekleştirilmeden önce reaktör fırınının içindeki sıcaklık dağılımı belirlenmiştir. Reaktör fırınına ait sıcaklık dağılım profili Ek-B'de verilmiştir. Elde edilen sıcaklık profili ile reaktör içindeki katalizör yatağının yeri belirlenmiştir. Tepkimeler sonucunda açığa çıkan veya tepkimeler esnasında dönüşmeyen su, su-buz banyosu içerisine daldırılmış tutucudan geçirilerek, suyun gaz kromotografına

ulaşarak kolonlara zarar vermesini engellemek için ürün gaz karışımından ayrılması sağlanmıştır. Su tutucuya ayrıca basınç göstergesi eklenerek reformlama sistemindeki basınç değişimi gözlemlenmiştir. Gaz kromotografisi girişinden önce konulan bir vana ile sistem basıncı sürekli kontrol edilmiş ve ürün gaz akımının bir kısmı basıncın ayarlanması amacıyla bu vana yardımıyla dışarı verilmiştir. Tepkimeler sonucu oluşan gaz ürün karışımı gaz kromotografisine gönderilerek analiz edilmiş ve ürün bileşenlerinin miktarları belirlenmiştir.




Şekil 3.8. Biyogazın oksidatif reformlama deney sistemi (1- Gazlar, 2- GC, 3- Kütle akış ölçerler ve rotametre, 4- HPLC pompa, 5- Isıtıcı bant, 6- Reaktör fırını ve reaktör, 7- Su tutucu)



Şekil 3.9. Gaz Kromotografisi (GC)

Katalizörlerin aktivite ölçümleri Şekil 3.9'da görülen Agilent 7890B gaz kromatografi sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Analiz edilecek gazların ayrımı GC sisteminde yer alan Hayesep Q, 2 Molesieve 5A, 2 Unibeads SI, HP-Al/S, 2 DB-1 kolonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu kolonlarda ayrılan $H_2$, CO, $CH_4$, $CO_2$, $N_2$ gazları 2 TCD ve FID'ye gönderilerek kompozisyonlarının belirlenmesi sağlanmıştır. TCD'lerde referans gaz olarak helyum ve azot gazı kullanılır iken, FID'de hidrojen ve kuru hava yakma işleminde kullanılmıştır. Gaz kromotografisi analiz koşulları Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3. Analiz koşulları

| | |
|---|---|
| Dedektörler | 2 TCD, FID |
| $T_{dedektör}$(°C) | 250 |
| Ayrışma (split) oranı | 200/1 |
| Ayırma kolonları | HayesepQ, 2 Molesieve 5A, 2 Unibeads SI, HP-Al/S, 2 DB-1 |
| Taşıyıcı gazlar | He, $H_2$, Kuru Hava, $N_2$ |
| Taşıyıcı gazların hızı | 45 ml/dk |
| Numune miktarı | 1 ml |
| Numune vanası sıcaklığı (°C) | 250 |
| Fırın sıcaklığı (°C) | 60, 80, 190 |
| Analiz süresi (dk) | 6 |

## 3.2. Yöntem

Bu bölümde, biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde kullanılan katalizörlerin hazırlanması, özelliklerinin belirlenmesi ve katalitik aktivitelerine ilişkin kullanılan yöntemler hakkında bilgi verilmiştir.

### 3.2.1. Katalizörlerin destek malzemesinin hazırlanması

Katalizör destek malzemesi olarak kullanılan Mg-Al hidrotalsit benzeri malzemenin hazırlanmasında birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Destek malzemesinin Mg:Al mol oranı 1:1, 2:1 ve 3:1 olmak üzere 3 farklı oranda hazırlanmıştır. Hidrotalsit benzeri malzemelerin hazırlanmaları için yapılan hesaplamalar Ek-C'de verilmiştir. Hazırlama işlemi aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir;

- Magnezyum nitrat hekzahidrat ve alüminyum nitrat nonahidrat önceden belirlenmiş olan oranlarda bir behere alınarak 200 ml saf suda çözüldü.
- 0,2 mol sodyum karbonat, üç boyunlu balonda 200 ml saf suda çözüldü ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 60$^{o}$C'ye 450 rpm hızda karıştırılarak ısıtıldı.
- pH kontrolünü sağlamak amacı ile 2 M sodyum hidroksit çözeltisi kullanıldı. Üç boyunlu balondaki çözeltiye metal nitrat çözeltisi ve sodyum hidroksit 1 ml/dk hızla damlatılarak çözelti pH'ı 10 olacak şekilde sabitlenmeye çalışıldı.
- Metal nitrat çözeltisi tükendiğinde 60 $^{o}$C'de 1 saat karıştıktan sonra akabinde aynı sıcaklıkta karıştırılmadan 18 saat olgunlaşmaya bırakıldı.
- Olgunlaşmadan sonra çözelti filtrelendi ve 250 ml saf suyla yıkandı.
- Yıkama ve süzme işlemlerinden sonra çözelti 110 $^{o}$C'de 18 saat etüvde kurutuldu ve ardından 900 $^{o}$C'de 5 saat kül fırınında kalsinasyon yapılarak Mg-Al hidrotalsit benzeri destek malzemesi elde edildi.

### 3.2.2. Ni-$CeO_2$/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörlerin hazırlanması

Hazırlanan hidrotalsit benzeri katalizör destekleri üzerine nikel ve seryum nitrat tuzları ıslak emdirme yöntemi kullanılarak emdirilmiştir. Hidrotalsit benzeri destek üzerine emdirilecek olan ağırlıkça Ni miktarı %10 olacak şekilde sabit tutulup Ce'un ağırlıkça miktarı % 2,5/5/7,5/10,0 olacak şekilde sıralı emdirme yapılmıştır. Emdirme işlemleri aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir;

- Farklı oranlardaki (Mg:Al=1:1, 2:1, 3:1) Mg-Al hidrotalsit benzeri destek malzemesine ağırlıkça %10 Ni yüklemesi için yapılan hesaplamalar Ek-C'de verilmiştir. Hesaplamalar sonucu bulunan farklı miktarlardaki nikel nitrat hekzahidrat tuzu 75 ml saf suda çözüldükten sonra içerisine Mg-Al hidrotalsit benzeri destek malzemeleri konulmuştur.

- Oda sıcaklığında 1 saat karışan 75 ml'lik süspansiyonun sıcaklığı, 1 saatin sonunda 70$^{o}$C'ye çıkartıldı ve süspansiyon içerisindeki su buharlaştırılarak bulamaç hali gözlenene kadar karıştırıldı.
- Elde edilen bulamaç 110 $^{o}$C'de 18 saat boyunca etüvde kurutuldu ve ardından 900$^{o}$C'de 5 saat süresince kül fırınında kalsinasyon yapıldı.
- Hazırlanan Ni/MgAl Hidrotalsit benzeri katalizörlere ağırlıkça %2,5/5/7,5/10 Ce yüklemesi için Ek-C'de verilen hesaplamalar sonucu bulunan farklı miktarlardaki seryum nitrat hekzahidrat tuzu, 50 saf suda çözüldükten sonra Ni/MgAl hidrotalsit benzeri katalizör içeren çözeltinin içine eklendi.
- Oda sıcaklığında 1 saat karışan 50 ml'lik süspansiyonun sıcaklığı, 1 saatin sonunda 70 $^{o}$C'ye çıkartıldı ve süspansiyondaki suyu buharlaştırmak amacıyla bulamaç hali gözlenene kadar karıştırıldı.
- Elde edilen bulamaç 110 $^{o}$C'de 18 saat etüvde kurutuldu ve ardından 900 $^{o}$C'de 5 saat boyunca kül fırınında kalsinasyon yapılarak Ni-$CeO_2$/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörler elde edildi.

Elde edilen tüm katalizörlerin hazırlama yöntemleri ve metal içerikleri Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.4. Ni-$CeO_2$/MgAl katalizörlerinin hazırlama yöntemleri ve metal içerikleri

| **Katalizör ismi** | **Destek malzemesi hazırlama yöntemi** | **Katalizör hazırlama yöntemi** | **Ağırlıkça metal yüzdesi** | **Destek malzemesi Mg:Al oranı** |
|---|---|---|---|---|
| $Ni_{10}/MgAl_{(1:1)}$ | Birlikte çöktürme | Emdirme | %10 Ni | 1:1 |
| $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(1:1)}$ | Birlikte çöktürme | Emdirme | %10 Ni %2,5 Ce | 1:1 |
| $Ni_{10}Ce_{5}/MgAl_{(1:1)}$ | Birlikte çöktürme | Emdirme | %10 Ni %5 Ce | 1:1 |
| $Ni_{10}Ce_{7,5}/MgAl_{(1:1)}$ | Birlikte çöktürme | Emdirme | %10 Ni %7,5 Ce | 1:1 |
| $Ni_{10}Ce_{10}/MgAl_{(1:1)}$ | Birlikte çöktürme | Emdirme | %10 Ni %10 Ce | 1:1 |
| $Ni_{10}/MgAl_{(2:1)}$ | Birlikte çöktürme | Emdirme | %10 Ni | 2:1 |
| $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(2:1)}$ | Birlikte çöktürme | Emdirme | %10Ni %2,5 Ce | 2:1 |

Tablo 3.4. (Devam) Ni-$CeO_2$/MgAl katalizörlerinin hazırlama yöntemleri ve metal içerikleri

| Katalizör ismi | Destek malzemesi hazırlama yöntemi | Katalizör hazırlama yöntemi | Ağırlıkça metal yüzdesi | Destek malzemesi Mg:Al oranı |
|---|---|---|---|---|
| $Ni_{10}Ce_5/MgAl_{(2:1)}$ | Birlikte çöktürme | Emdirme | %10 Ni %5 Ce | 2:1 |
| $Ni_{10}Ce_{7,5}/MgAl_{(2:1)}$ | Birlikte çöktürme | Emdirme | %Ni %7,5 | 2:1 |
| $Ni_{10}Ce_{10}/MgAl_{(2:1)}$ | Birlikte çöktürme | Emdirme | %10 Ni %10 Ce | 2:1 |
| $Ni_{10}/MgAl_{(3:1)}$ | Birlikte çöktürme | Emdirme | %10 Ni | 3:1 |
| $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(3:1)}$ | Birlikte çöktürme | Emdirme | %10 Ni %2,5 Ce | 3:1 |
| $Ni_{10}Ce_5/MgAl_{(3:1)}$ | Birlikte çöktürme | Emdirme | %10 Ni %5 Ce | 3:1 |
| $Ni_{10}Ce_{7,5}/MgAl_{(3:1)}$ | Birlikte çöktürme | Emdirme | %10 Ni %7,5 Ce | 3:1 |
| $Ni_{10}Ce_{10}/MgAl_{(3:1)}$ | Birlikte çöktürme | Emdirme | %10 Ni %10 Ce | 3:1 |

### 3.2.3. Katalizörlerin özelliklerinin belirlenmesi

#### 3.2.3.1. Toplam yüzey alanı ölçümü

Hazırlanan katalizörlerin BET yüzey alanlarını ve gözenek büyüklüklerini belirlemek için Micromeritics ASAP 2020 model yüzey alanı ve gözeneklilik analiz cihazı kullanılmıştır. BET yüzey alanı için 5 noktada, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri için ise toplam 20 noktada veri alınarak analizler gerçekleştirildi. Yüzey alanı ölçümleri yapılmadan önce numuneler kademeli olarak vakum altında ısıtılarak degaz işlemi uygulandı. İlk önce 120 $^oC$'ye ısıtılan numuneler belli bir süre sonra 200 $^oC$'ye ısıtıldı. Daha sonra analiz kısmına alınan numuneler -196 $^oC$ sıvı azot içerisinde analiz edildi.

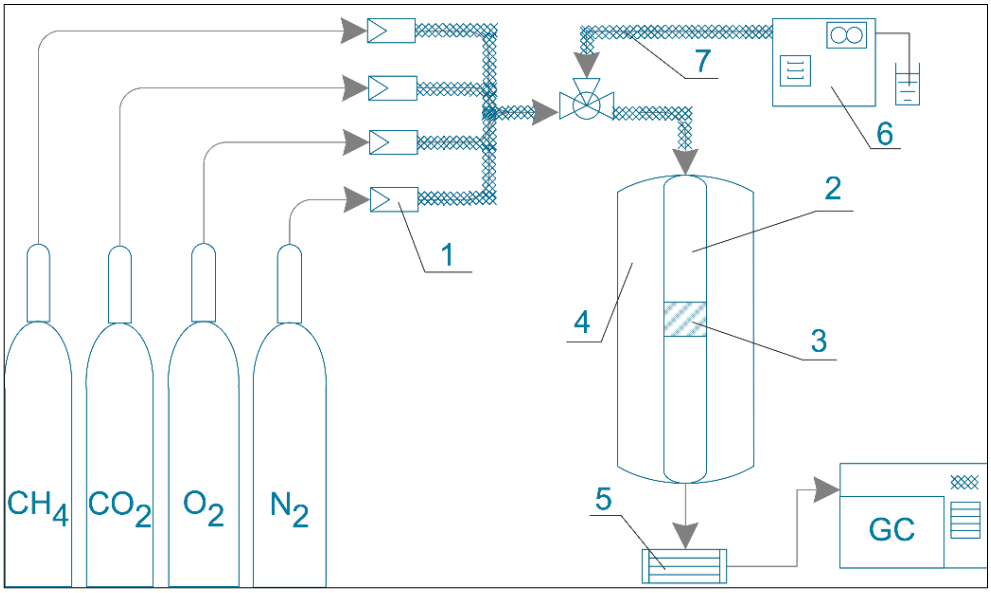
#### 3.2.3.2. X-ışını kırınım analizi (XRD)

X-ışını kırınım desenleri Rigaku miniflexII XRD cihazı kullanılarak elde edildi. Toz halindeki katalizörler numune tutucusuna üzeri pürüzsüz ve taşmayacak şekilde iyice

yerleştirildi. Cihaz numune yerleştirme kısmına yerleştirilen numune tutucusu 10º - 80º açıları arasında tarama hızı 2 º/sn olacak şekilde tarandı.

### 3.2.4. Katalizörin katalitik aktivitelerinin belirlenmesi

Bu çalışmada, biyogazın oksidatif buhar reformlamasıyla $H_2$ eldesi için farklı Ce miktarları (ağ.%2,5/5/7,5/10,0) ve Mg:Al oranları içeren (1:1, 2:1, 3:1) Ni-$CeO_2$/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörler hazırlanmış, karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde katalitik aktivite testleri yapılmıştır. Ayrıca biyogazın oksidatif buhar reformlaması için besleme akımındaki $O_2$'in katalitik aktiviteye etkisinin belirlenmesi için biyogazın kısmi oksidasyonu tepkimeleri de gerçekleştirilmiştir. Katalitik aktivite testleri Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Katalizör Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı'nda (KARGEL) tasarlanıp kurulan biyogazın oksidatif buhar reformlama sisteminde yürütülmüştür. Reformlama sistemi, besleme gaz karışımının oluşturulduğu bölüm, reaktörün yerleştirildiği ve tepkimelerin sabit sıcaklıkta gerçekleşmesinin sağlandığı sıcaklık kontrollu tüp fırın bölümü ve tepkimeler sonucu açığa çıkan gaz ürünlerin analizinin gerçekleştirildiği gaz kromotografı cihazının bulunduğu bölüm olmak üzere 3 bölümden oluşmaktadır. Şekil 3.10'da biyogazın oksidatif buhar reformlaması deney düzeneğinin şematik olarak gösterimi verilmiştir.



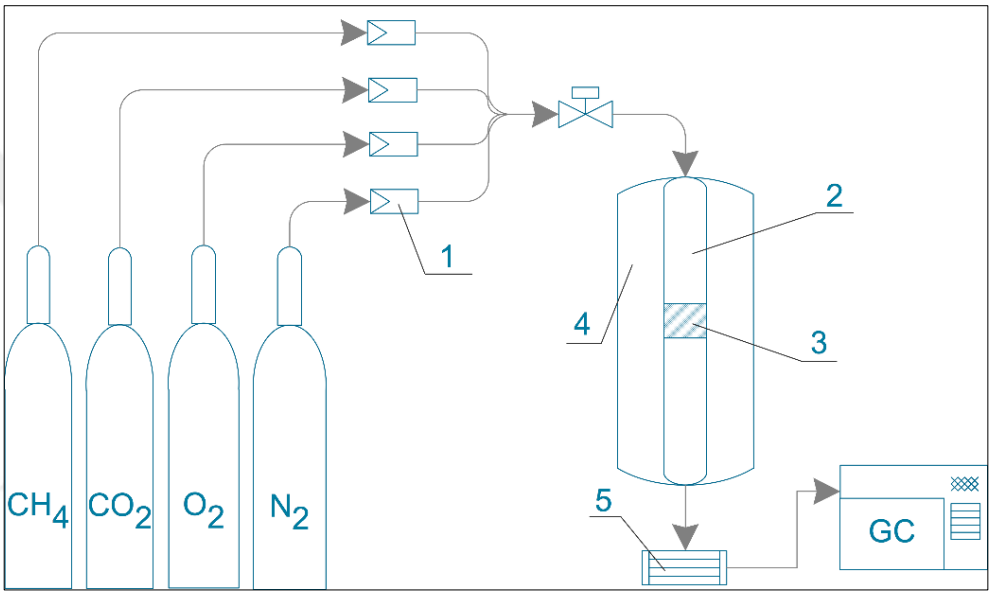

Şekil 3.10. Biyogazın oksidatif buhar reformlama deney düzeneğinin şematik gösterimi (1- Kütle akış ölçer, 2- Kuvars reaktör (10 mm dış çap), 3- Katalizör yatağı, 4- Fırın, 5- Su tutucu, 6- HPLC pompası, 7- ısıtıcı bant)

Biyogazın oksidatif buhar reformlaması deneyinin yapılışı aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir:

- Gaz kromotografi cihazı için gerekli olan $H_2$, $N_2$, kuru hava ve He gazları açılır. Gaz kromografisinde analizi gerçekleştirilecek olan metot çalıştırılır.
- 45-60 mesh boyutlarında elenen katalizörlerden 0,2 gram tartılır.
- Katalizörler alt kısmı kuvars yün ile desteklenmiş kuvars cam reaktöre yerleştirilir.
- Katalizör yatağının sıcaklığı 300 $^oC$'ye ayarlanır ve bu sıcaklıkta 30 dk boyunca reaktörden rotametre yardımıyla $N_2$ gazı geçirilir.
- HPLC pompa çıkışı ve reaktör girişine kadar kısıma sarılmış olan ısıtıcı bant çalıştırılarak ısıtıcı bantın 200 $^oC$'ye gelmesi sağlanır.
- 30 dk sonunda katalizör yatağının sıcaklığı 900 $^oC$'ye ayarlanır. Sıcaklık 900 $^oC$'ye ulaşana kadar reaktörden $N_2$ gazı geçirilir.
- Katalizör yatağının sıcaklığı 900 $^oC$'ye ulaştığında $N_2$ gazının akışı kesilip reaktöre kütle akış ölçer yardımıyda 40 ml/dk akış hızında $H_2$ gönderilir ve 1 saat boyunca indirgeme işlemi gerçekleştirilir.
- İndirgeme işlemi tamamlandıktan sonra reaktöre gönderilen $H_2$ gazının akışı kesilip tepkime ortamındaki ve GC sistemindeki $H_2$ gazının temizlenmesi amacıyla reaktöre $N_2$ gazı gönderilir.
- Katalizör yatağının sıcaklığı 800 $^oC$ olan tepkime sıcaklığına getirilir.
- Temizleme işlemi tamamlandıktan sonra besleme gazları olan $CH_4$, $CO_2$, $O_2$ gazlarının 25 $^oC$'deki akış hızları kütle akış ölçerler ile sırasıyla 17 ml/dk, 12 ml/dk ve 2 ml/dk olacak şekilde ve $N_2$ gazının akış hızı rotametre ile 6 ml/dk olacak şekilde ayarlanır. 800 $^oC$ tepkime sıcaklığında, besleme akımı mol miktarları $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$ = 1,0/0,67/0,1/0,3 ve toplam gaz akış hızı 150 ml/dk'dır. Deneylerde boşluk zaman hızı 45000 ml/$g_{kat}$.sa olarak belirlenmiştir. Besleme akış hızlarının belirlenmesi için yapılan hesaplamalar Ek-D'de verilmiştir.
- Suyun akış hızı HPLC pompa ile 0,004 ml/dk olacak şekilde ayarlanır.
- Isıtıcı bant yardımıyla buharlaşan su, besleme gaz akımıyla karıştırılarak reaktöre gönderilir.
- Tepkimeler sonucunda oluşan ürün gazları su-buz banyosunun içinde yer alan su tutucudan geçirilerek ürün gaz akımında var olan su yoğunlaştırılır.

- Su tutucudan çıkan ürün gaz karışımı GC'ye gönderilerek 10 dk da bir zamana karşı kromotogramlar alınır.
- 60 dakika boyunca tepkimeler gerçekleştirilir.

Biyogazın oksidatif buhar reformlamasında besleme akımındaki $O_2$ miktarının katalitik aktivite olan etkisini belirlemek amacıyla biyogazın kısmi oksidasyonu deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.11'de biyogazın kısmi oksidasyonu deney düzeneğinin şematik olarak gösterimi verilmiştir.




Şekil 3.11.Biyogazın kısmi oksidasyonu deney düzeneğinin şematik gösterimi. (1- Kütle akış ölçer, 2- Kuvars reaktör (10 mm dış çap), 3-Katalizör yatağı 4- Fırın, 5- Su tutucu)

Biyogazın kısmi oksidasyonu deneylerinin yapılışı için aşağıdaki işlemler gerçekleştirilmiştir;

- Gaz kromotografi cihazı için gerekli olan $H_2$, $N_2$, kuru hava ve He gazları açılır. Gaz kromografisinde analizi gerçekleştirilecek olan metot çalıştırılır.
- 45-60 mesh boyutlarında elenen katalizörlerden 0,2 gram tartılır.
- Katalizörler alt kısmı kuvars yün ile desteklenmiş kuvars cam reaktöre yerleştirilir.
- Katalizör yatağının sıcaklığı 300 $^oC$'ye ayarlanır ve bu sıcaklıkta 30 dk boyunca reaktörden rotametre yardımıyla $N_2$ gazı geçirilir.
- HPLC pompa çıkışı ve reaktör girişine kadar kısıma sarılmış olan ısıtıcı bant çalıştırılarak ısıtıcı bantın 200 $^oC$'ye gelmesi sağlanır.

- 30 dk sonunda katalizör yatağının sıcaklığı 900 ºC'ye ayarlanır. Sıcaklık 900 ºC'ye ulaşana kadar reaktörden $N_2$ gazı geçirilir.
- Katalizör yatağının sıcaklığı 900 ºC'ye ulaştığında $N_2$ gazının akışı kesilip reaktöre kütle akış ölçer yardımıyda 40 ml/dk akış hızında $H_2$ gönderilir ve 1 saat boyunca indirgeme işlemi gerçekleştirilir.
- İndirgeme işlemi tamamlandıktan sonra reaktöre gönderilen $H_2$ gazının akışı kesilip tepkime ortamındaki ve GC sistemindeki $H_2$ gazının temizlenmesi amacıyla reaktöre $N_2$ gazı gönderilir.
- Katalizör yatağının sıcaklığı 800 ºC olan tepkime sıcaklığına getirilir.
- Temizleme işlemi tamamlandıktan sonra besleme gazları olan $CH_4$, $CO_2$, $O_2$ gazlarının akış hızları kütle akış ölçerler ile ve $N_2$ gazının akış hızı rotametre ile ayarlanır. Besleme akımı $CH_4/CO$ = 1,0/0,67 mol oranı sabit tutulup $O_2/CH_4$ mol oranı 0,05/0,10/0,15/0,20/0,25/0,30 olacak sekilde ayarlanır. Her bir deneyde farklı bir $O_2/CH_4$ mol oranı denenmiş ve toplam 5 tepkime deneyi gerçekleştirilmiştir.
- Besleme akımı 200 ºC olan ön ısıtmadan geçirilip reaktöre gönderilir.
- Ürün gazları GC'ye gönderilmeden önce su-buz banyosu içinde yer alan su tutucudan geçirilerek ürün gaz karışımı içinde var olan su yoğunlaştırılır.
- Su tutucudan çıkan ürün gazları GC'ye gönderilerek 10 dk da bir kromotogramlar alınır.
- 60 dakika boyunca tepkimeler gerçekleştirilir.

Biyogazın kısmi oksidasyonu ve oksidatif buhar reformlaması deneylerinde kullanılan parametreler Tablo 3.5'de verilmiştir.

Tablo 3.5. Deneylerde kullanılan parametreler

| | **Biyogazın kısmi oksidasyonu** | **Biyogazın oksidatif buhar reformlaması** |
|---|---|---|
| Katalizör | $Ni\text{-}CeO_2/MgAl$<br>(Ni miktarı=ağ.%10)<br>(Ce miktarı=ağ.%5)<br>(Mg:Al=3:1) | $Ni\text{-}CeO_2/MgAl$<br>(Ni miktarı= ağ.%10)<br>(Ce miktarı=ağ.%2,5/5/7,5/10,0)<br>(Mg:Al=3:1/2:1/1:1) |
| Katalizör ağırlığı | 0,2 g | 0,2 g |
| Tepkime sıcaklığı | 800 ºC | 800 ºC |
| İndirgeme sıcaklığı | 900 ºC | 900 ºC |
| Besleme bileşimi (molce) | $CH_4/CO_2/O_2$=1,0/0,67/0,05-0,30 | $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$=1,0/0,67/0,1/0,3 |
| Boşluk hızı | 45000 ml/$g_{kat}$.sa | 45000 ml/$g_{kat}$.sa |

### 3.2.4.1. Dönüşüm ve verim hesabı

Katalizörlerin katalitik aktivitelerinin değerlendirilebilmesi için biyogaz oksidatif buhar reformlama tepkimesindeki metan ve karbondioksit dönüşümleri, hidrojen verimi ve $H_2$/CO mol oranı hesaplamalarında kullanılan formüller bu kısımda verilmiştir.

Yapılan gaz kromotografı analizlerinin sonucunda ürün bileşenleri molce yüzde olarak verilmektedir. Gazlar için ideal gaz kabulu yapılıp, mol sayısı hacime eşitlenmiştir. Böylelikle yapılan hesaplamalarda bileşenlerin hacmi kullanılmıştır. Ürün bileşenlerinin miktarlarını belirlemek için yapılan hesaplamalar Ek-E'de verilmiştir. Tepkimeler sonucunda çıkan gaz karışımının hacmi ölçülemediğinden dönüşüm ve verim hesapları azot hacmi referans alınarak yapılmıştır. Azot tepkimeye girmediğinden azotun hacmi değişmemektedir. Bu özellik kullanılarak diğer bileşenlerin hacimleri hesaplanmış ve aşağıdaki formüller kullanılarak verim ve dönüşümleri bulunmuştur;

Metan dönüşümü (%);

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4(g)} - F_{CH_4(ç)}}{F_{CH_4(g)}} .100$$

Karbondioksit dönüşümü (%);

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2(g)} - F_{CO_2(ç)}}{F_{CO_2(g)}} .100$$

Hidrojen verimi (%);

$$V_{H_2} = \frac{F_{H_2(ç)}}{2F_{CH_4(g)} + F_{H_2O(g)}} .100$$

$H_2$/CO mol oranı;

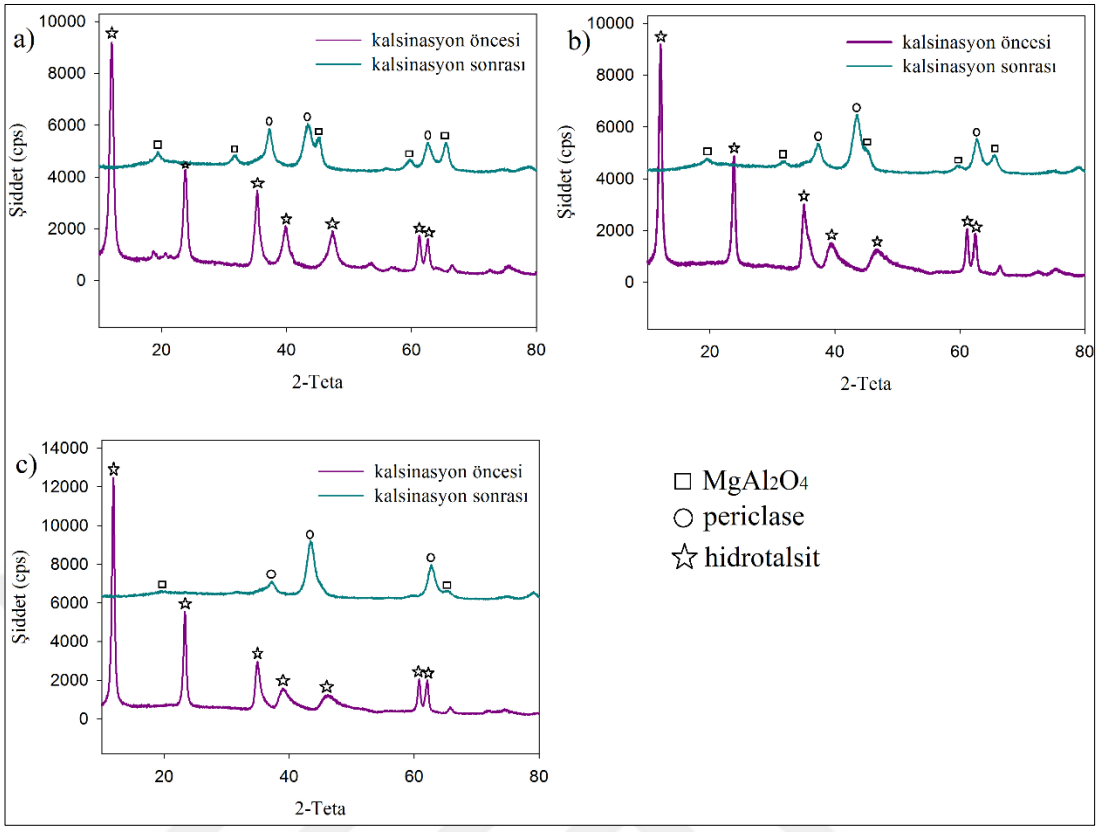
$$H_2/CO = \frac{F_{H_2(ç)}}{F_{CO(ç)}}$$

# 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, farklı Ce miktarları (ağ.%2,5/5/7,5/10,0) ve Mg:Al mol oranları (1:1,2:1,3:1) içeren Ni-$CeO_2$/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörler hazırlanmış ve katalitik aktiviteleri biyogazın oksidatif buhar reformlaması ile belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda, en yüksek $CH_4$, $CO_2$ dönüşümü ve $H_2$ verimi ile en yüksek $H_2$/CO mol oranı elde edilen katalizörün belirlenmesi amaçlanmıştır. Hazırlanan tüm katalizörlerin yapısal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD) ve Brunauer Emmet Teller (BET) yöntemleri kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar tartışılmıştır. Bu bölümde, Ni-$CeO_2$/MgAl hidrotalsit benzeri katazörlerin karakterizasyonu ve katalitik aktivite test sonuçları alt başlıklar halinde sunulmuştur.

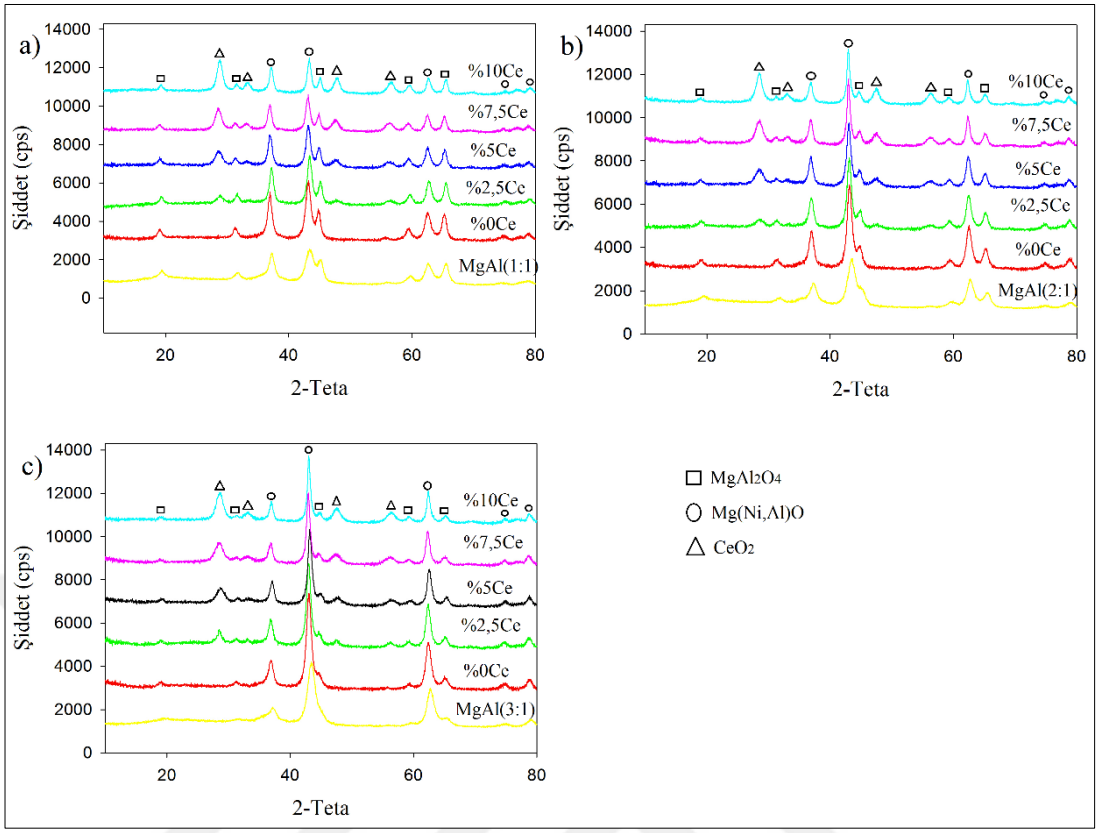
## 4.1. Katalizörlerin X-ışını Kırınımı (XRD) Sonuçları

Farklı oranlardaki hidrotalsit benzeri destek malzemelerine ait XRD desenleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Destek malzemesinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri incelendiğinde, 3 farklı Mg:Al mol oranında da $2\theta = 12^o, 23^o, 35^o, 39^o, 46^o, 61^o, 62^o$ değerlerinde hidrotalsit faz yapısı tespit edilmiştir. Katalizörlere uygulanan kalsinasyon işlemi sonrasında ise elde edilen bu hidrotalsit yapısının bozulduğu belirlenmiştir. Hidrotalsit benzeri destek malzemesinin Mg:Al mol oranı 1:1 olduğu durumda kalsinasyon sonrası yapıda $2\theta = 19^o, 32^o, 45^o, 60^o, 65^o$ değerlerinde $MgAl_2O_4$ faz yapısı, $2\theta = 37^o, 43^o, 63^o$ değerlerinde ise MgO periclase faz yapısı tespit edilmiştir (Daza ve diğ., 2010). Mg:Al mol oranının 2:1 olduğu durumda da aynı $2\theta$ açılarında faz oluşumları gözlemlenmiştir. Ancak $2\theta = 45^o$ değerinde tespit edilen $MgAl_2O_4$ faz yapısının pik şiddetinde azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni, katalizör yapısındaki azalan $Al^{+3}$ miktarı nedeniyle $MgAl_2O_4$ faz yapısının oluşumunun azalmasıdır. Hidrotalsit benzeri destek malzemesinin Mg:Al mol oranının 3:1 olduğu durumdaki XRD desenleri incelendiğinde ise, diğer Mg:Al mol oranlarında $2\theta=32^o$, $45^o$ değerlerinde tespit edilen $MgAl_2O_4$ faz yapısı bu katalizör yapısında saptanamamıştır. Bu durum yine yapıdaki $Al^{+3}$ miktarının azalmasıyla açıklanabilir (Takehira ve diğ., 2004).



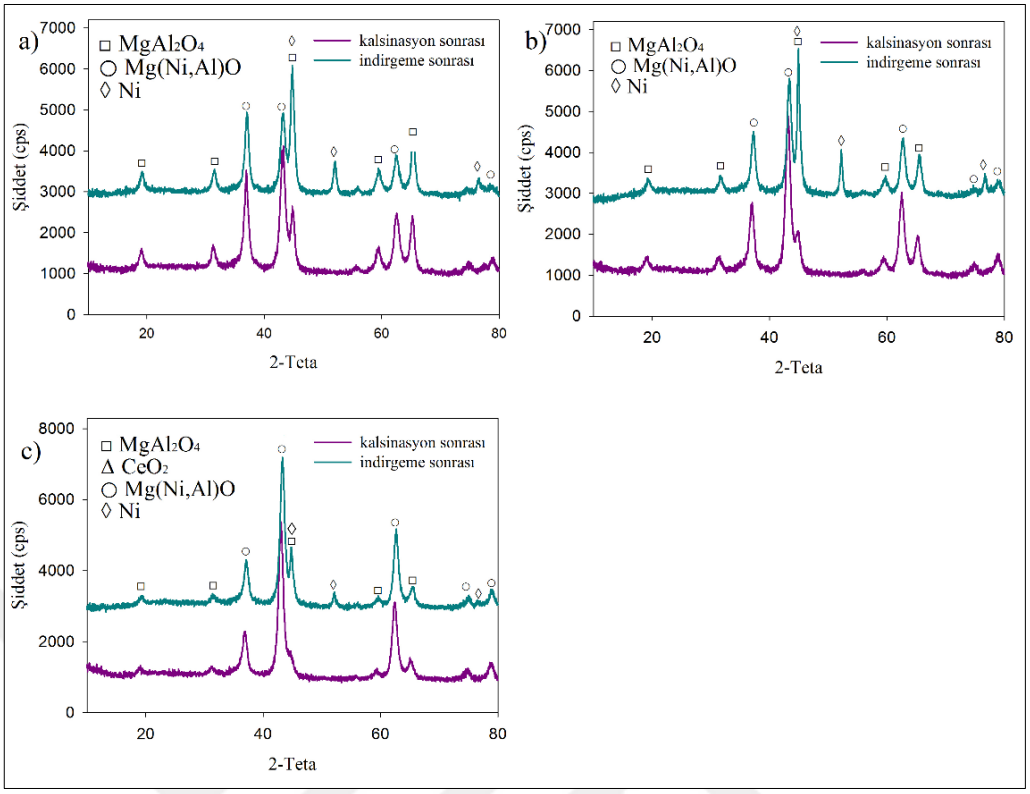

Şekil 4.1. Farklı oranlardaki hidrotalsit benzeri destek malzemelerine ait XRD desenleri a) Mg:Al=1:1, b) Mg:Al=2:1, c) Mg:Al=3:1

Şekil 4.2'de farklı Ce miktarları içeren hidrotalsit benzeri katalizörlere ait kalsinasyon sonrası x-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Hidrotalsit benzeri destek malzemesinin Mg:Al mol oranın 1:1, 2:1 ve 3:1 olduğu katalizörlerin XRD desenleri incelendiğinde, 2θ = 37º, 43º, 63º,75º ve 79º değerlerinde Mg(Ni,Al)O fazı, 2θ = 29º, 33º, 48º, 56º değerlerinde $CeO_2$ fazı ve 2θ = 19º, 32º, 45º, 60º, 65º değerlerinde ise $MgAl_2O_4$ fazı tespit edilmiştir. Katalizöre Ni yüklenmesiyle katalizör desteğine göre, 2θ = 43º değerinde elde edilen pikin şiddetinde artış gözlemlenmiştir. Bu artışın sebebi olarak, MgO periclase faz yapısına Ni'in eklenerek Mg(Ni,Al)O faz yapısının oluşumu gösterilebilir. Elde edilen bu sonuç literatürle de uyumludur (Daza ve diğ., 2010). Katalizörlere Ce yüklenmesinden dolayı kalsinasyon işlemi sonrasında yapıda $CeO_2$ fazı oluşmaktadır. X-ışını kırınımı desenlerinden de görüldüğü üzere, Ce yüklemesi arttıkça $CeO_2$ fazının pik şiddeti de artmaktadır.

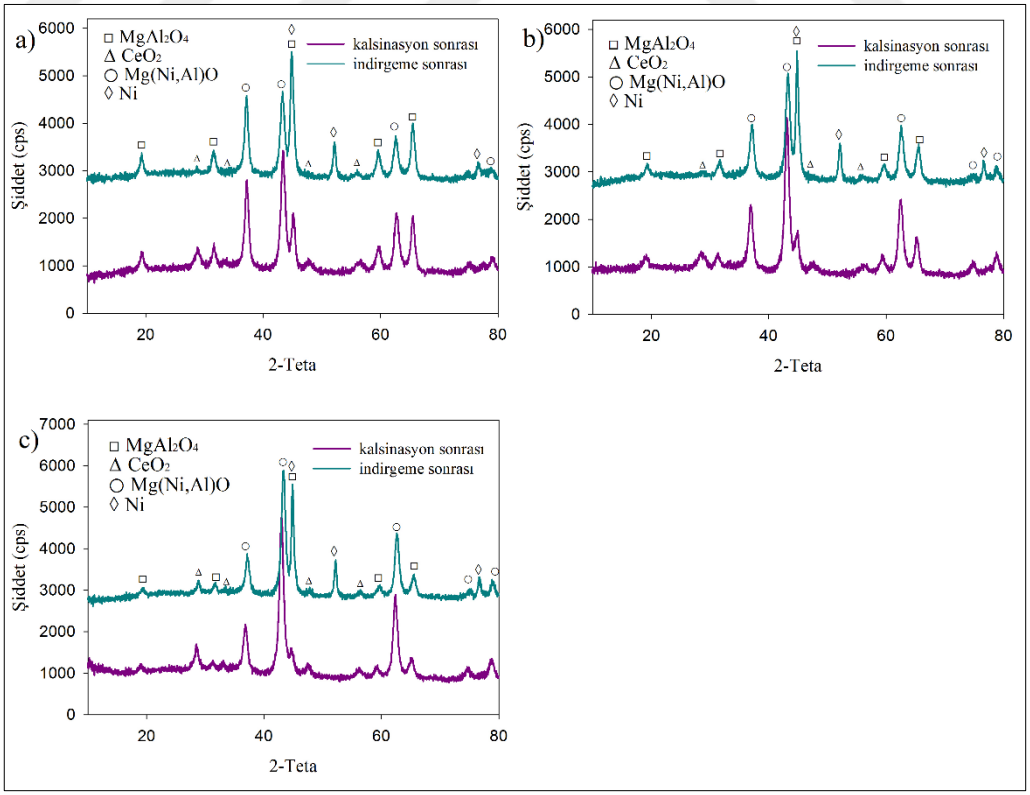



Şekil 4.2. Farklı Ce yüklemelerindeki katalizörlere ait kalsinasyon sonrası XRD desenleri a) Mg:Al=1:1, b) Mg:Al=2:1, c) Mg:Al=3:1

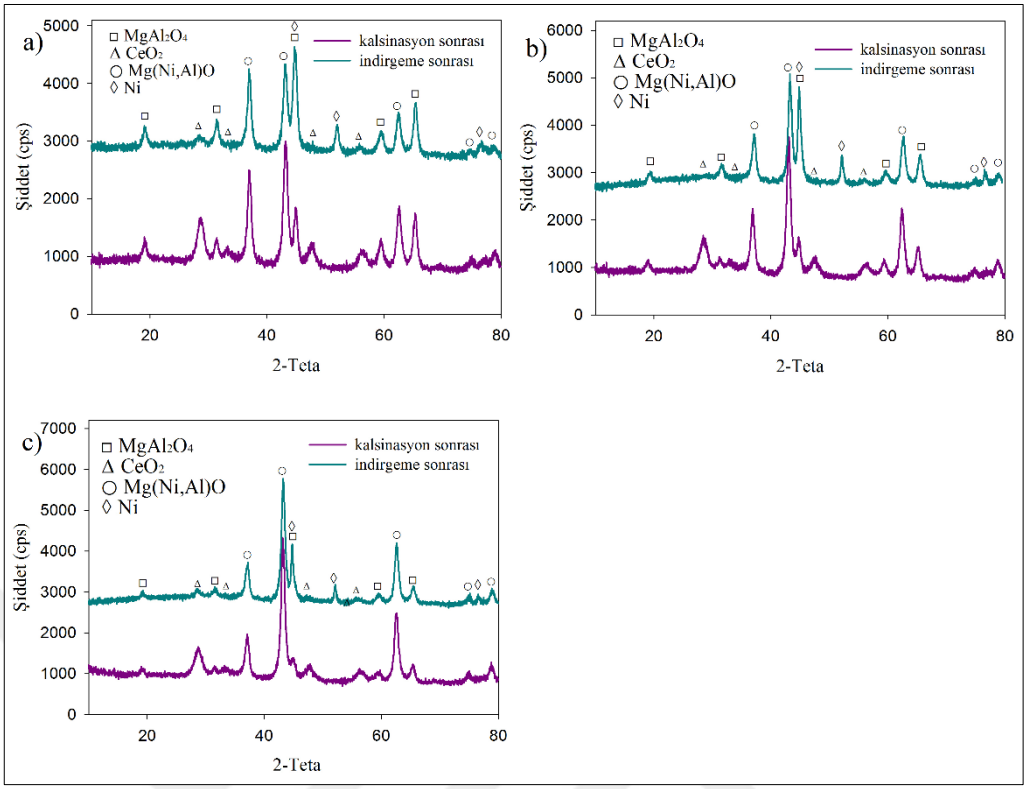
%0 Ce içeren katalizörlerin indirgeme sonrası XRD desenleri Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Katalizör yapısında indirgeme sonrasında $MgAl_2O_4$, $CeO_2$ ,Mg(Ni,Al)O ve Ni metalik fazları tespit edilmiştir. 900 $^oC$ indirgeme sıcaklığında 1 saat boyunca gerçekleştirilen indirgeme işleminin sonucunda, $2\theta$ = 45$^o$, 52$^o$, 57$^o$ değerlerinde Ni metalik piki tespit edilmiştir. İndirgeme işlemi sonrasında $2\theta$ = 45$^o$'de tespit edilen $MgAl_2O_4$ piki ile beraber Ni metalik piki de saptanmıştır. Bu durumun sebebi olarak NiO'in $MgAl_2O_4$ yapısının içine dağılması ve indirgeme sonrasında NiO'in Ni metalik hale geçerek pik şiddetini arttırması gösterilebilir. İndirgeme sonrasında $2\theta$ = 43$^o$'de gözlenen Mg(Ni,Al)O pikinde azalma meydana gelmiştir. Buna dayanarak NiO'in Mg(Ni,Al)O yapısının içine dağıldığı ve indirgeme işlemi sonrasında yapıdan ayrılarak yapının kristal boyutunda azalma meydana getirdiği söylenebilir. Elde edilen sonuçlar literatürle de benzerlik göstermiştir (Özdemir ve diğ., 2010). Elde edilen bu sonuçlar sırasıyla ağ.%2,5 Ce, ağ.%5 Ce, %7,5 Ce, %10 Ce içeren Şekil 4.6, Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7'de gösterilen katalizörlere ait XRD desenleri için de söylenebilir. Aynı $2\theta$ açılarındaki faz oluşumları ve faz değişimleri bu katalizörlerde de gözlemlenmiştir.



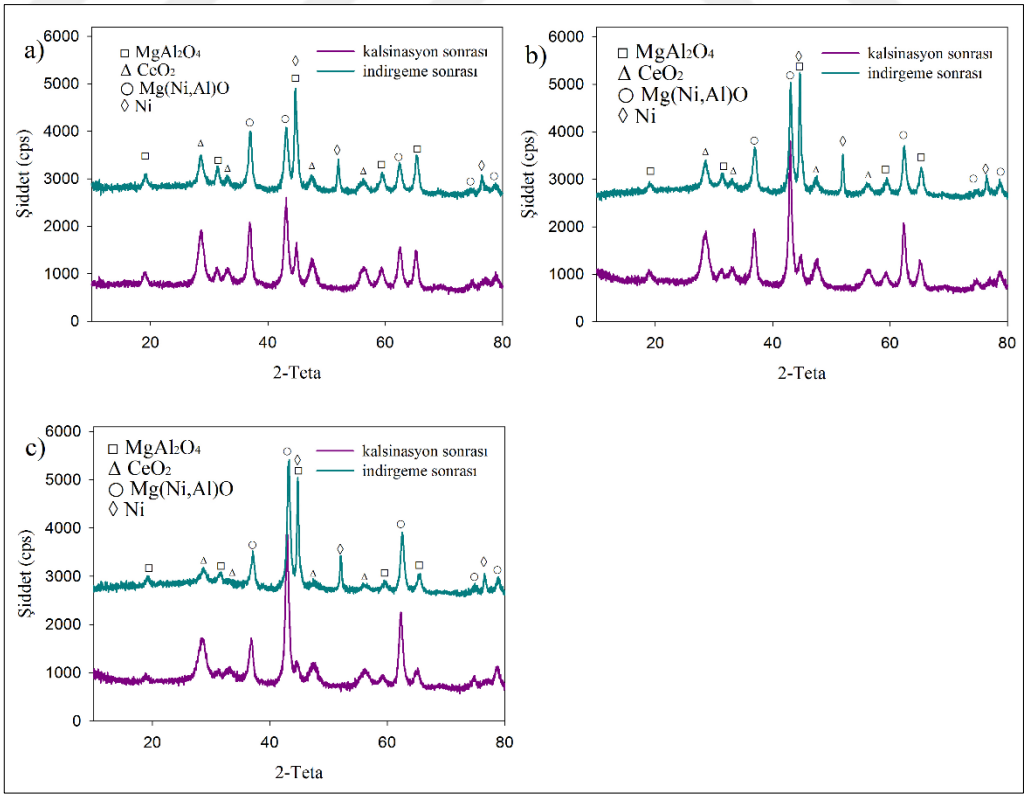

Şekil 4.3. %0 Ce içeren katalizörlere ait XRD desenleri a) Mg:Al=1:1 b) Mg:Al=2:1 c) Mg:Al=3:1



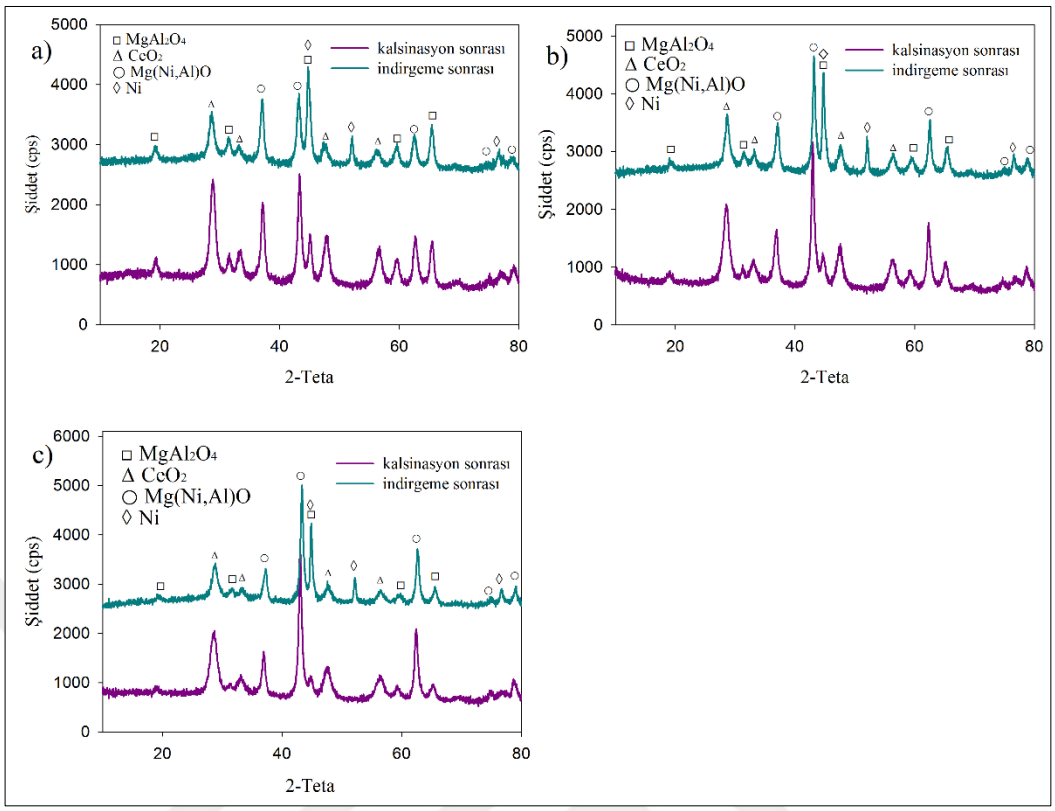

Şekil 4.4. %2,5 Ce içeren katalizörlere ait XRD desenleri a) Mg:Al=1:1 b) Mg:Al=2:1, c) Mg:Al=3:1




Şekil 4.5. %5 Ce içeren katalizörlere ait XRD desenleri a) Mg:Al=1:1 b) Mg:Al=2:1 c) Mg:Al=3:1

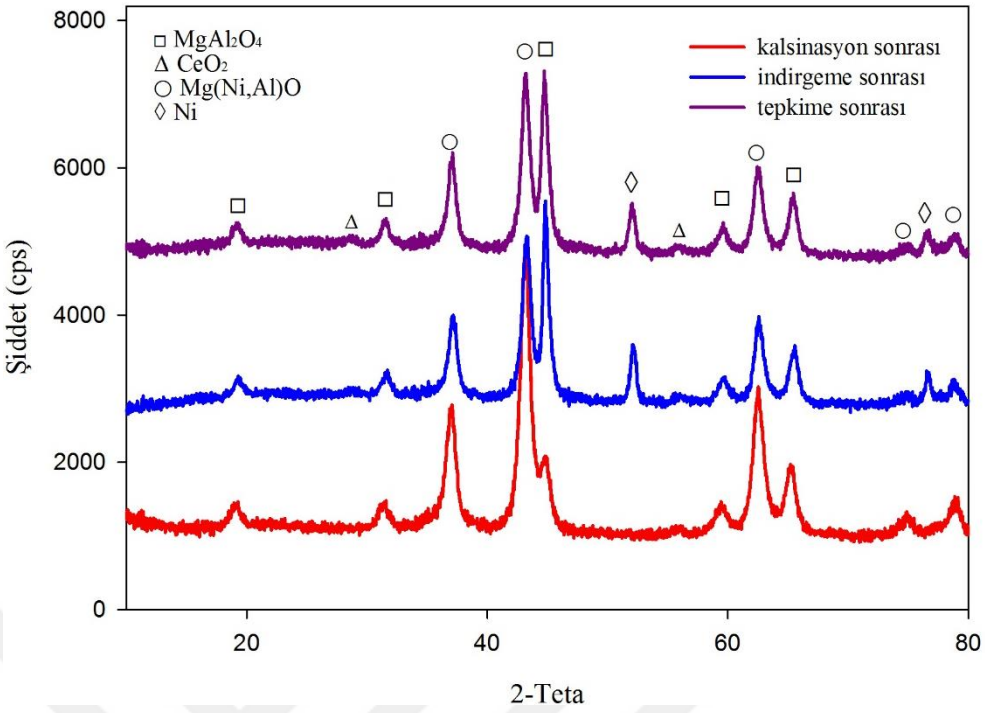



Şekil 4.6. %7,5 Ce içeren katalizörlere ait XRD desenleri a) Mg/Al=1:1 b)Mg:Al=2:1, c) Mg:Al=3:1




Şekil 4.7. %10 Ce içeren katalizörlere ait XRD desenleri a) Mg:Al=1:1 b) Mg:Al=2:1, c) Mg:Al=3:1

Biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde katalitik aktivitesi en iyi olan $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(2:1)}$ katalizörüne ait kalsinasyon sonrası, indirgeme sonrası ve tepkime sonrası XRD desenleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Katalizör indirgeme işlemiyle sahip olduğu yapıyı tepkimeler sonrasında da korumuştur. Tepkimeler gerçekleştikten sonra, $2\theta = 45^o$ değerinde saptanan fazların yapıları haricinde katalizör yapısında herhangi bir değişiklik meydana gelmemiştir. $2\theta = 45^o$ değerinde tespit edilen $MgAl_2O_4$ ve Ni metalik pikinin şiddetinde tepkimeler sonrasında azalma meydana gelmiştir. Ayrıca katalizör yapısında karbona ait pik saptanmadığından, 1 saat boyunca gerçekleştirilen tepkimeler sonunda katalizör yüzeyinde karbon oluşumunun gerçekleşmediği söylenebilir.




Şekil 4.8. $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(2:1)}$ hidrotalsit benzeri katalizörüne ait XRD desenleri

### 4.2. Katalizörlerin BET Analizi Sonuçları

Bu yöntemle, hazırlanan tüm katalizörlerin yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek çapları belirlenmiştir. Farklı mol oranlarındaki hidrotalsit benzeri destek malzemelerine ait kalsinasyon sonrası BET yüzey alanı sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1'den görüldüğü üzere, Hidrotalsit benzeri destek malzemesinin yüzey alanı Mg:Al mol oranı arttığında azalmaktadır. En yüksek yüzey alanı (118 $m^2/g$) hidrotalsit destek malzemesinin Mg:Al mol oranı 1:1 olduğunda elde edilmiştir.

Tablo 4.1. Destek malzemelerinin BET yüzey alanı sonuçları

| **Destek malzemesi** | **BET yüzey alanı ($m^2/g$)** |
|---|---|
| $MgAl_{(1:1)}$ | 118 |
| $MgAl_{(2:1)}$ | 115 |
| $MgAl_{(3:1)}$ | 96 |

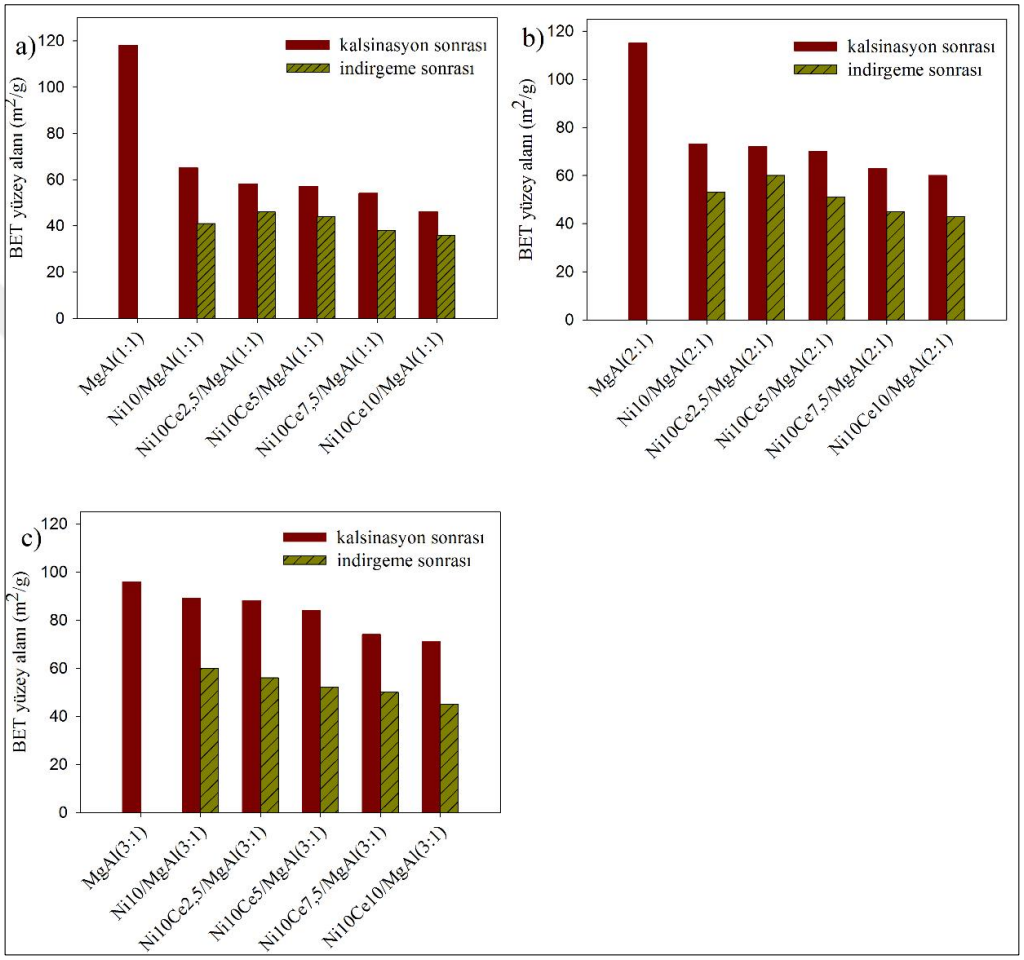
Hazırlanan hidrotalsit benzeri katalizörlerin BET yüzey alanı ve gözeneklilik sonuçları Tablo 4.2'de gösterilmiştir. Farklı Ce miktarı içeren katalizörlerin BET yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek çapları karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.2. Katalizörlerin BET yüzey alanı ve gözeneklilik sonuçları

| **Katalizör ismi** | **İndirgeme öncesi BET yüzey alanı ($m^2/g$)** | **İndirgeme sonrası BET yüzey alanı ($m^2/g$)** | **BJH desorpsiyon gözenek hacmi ($cm^3/g$)** | **BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapı (nm)** |
|---|---|---|---|---|
| $MgAl_{(1:1)}$ | 118 | | | |
| $Ni_{10}/MgAl_{(1:1)}$ | 65 | 41 | 0,29 | 14,20 |
| $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(1:1)}$ | 58 | 46 | 0,28 | 15,80 |
| $Ni_{10}Ce_{5}/MgAl_{(1:1)}$ | 57 | 44 | 0,29 | 16,90 |
| $Ni_{10}Ce_{7,5}/MgAl_{(1:1)}$ | 54 | 38 | 0,26 | 16,70 |
| $Ni_{10}Ce_{10}/MgAl_{(1:1)}$ | 46 | 36 | 0,24 | 16,03 |
| $MgAl_{(2:1)}$ | 115 | | | |
| $Ni_{10}/MgAl_{(2:1)}$ | 73 | 53 | 0,34 | 16,81 |
| $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(2:1)}$ | 72 | 60 | 0,32 | 13,65 |
| $Ni_{10}Ce_{5}/MgAl_{(2:1)}$ | 70 | 51 | 0,27 | 14,12 |
| $Ni_{10}Ce_{7,5}/MgAl_{(2:1)}$ | 63 | 45 | 0,26 | 15,21 |
| $Ni_{10}Ce_{10}/MgAl_{(2:1)}$ | 60 | 43 | 0,26 | 15,21 |
| $MgAl_{(3:1)}$ | 96 | | | |
| $Ni_{10}/MgAl_{(3:1)}$ | 89 | 60 | 0,30 | 12,92 |
| $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(3:1)}$ | 88 | 56 | 0,21 | 9,06 |
| $Ni_{10}Ce_{5}/MgAl_{(3:1)}$ | 84 | 52 | 0,20 | 9,24 |
| $Ni_{10}Ce_{7,5}/MgAl_{(3:1)}$ | 74 | 50 | 0,27 | 13,81 |
| $Ni_{10}Ce_{10}/MgAl_{(3:1)}$ | 71 | 45 | 0,23 | 14,39 |

Katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları incelendiğinde, Katalizöre Ni yüklenmesiyle yüzey alanının oldukça azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum katalizör destek malzemesine emdirme yöntemiyle Ni yüklenmesiyle gözeneklerinin tıkanmasından kaynaklanmaktadır. Katalizöre yüklenen Ce miktarlarının artmasıyla da yüzey alanı azalmaktadır. Yüzey alanındaki bu azalmanın sebebi olarak, kalsinasyondan sonra katalizör yapısında $CeO_2$'nın oluşması ve $CeO_2$'nın da gözeneksiz bir yapıya sahip olması gösterilebilir (Daza ve diğ., 2010). Katalizörlere uygulanan 900 $^oC$'deki indirgeme işleminden sonra yüzey alanlarında azalma gözlemlenmiştir. Bu azalmaya sebep olarak Şekil 4.3'de görüldüğü üzere, indirgeme öncesinde katalizör yapısında var olan NiO yapısının indirgeme işleminden sonra bozunarak Ni'in metalik hale geçmesiyle yapının farklılaşması gösterilebilir. Farklı miktarlarda Ce ve Mg:Al mol

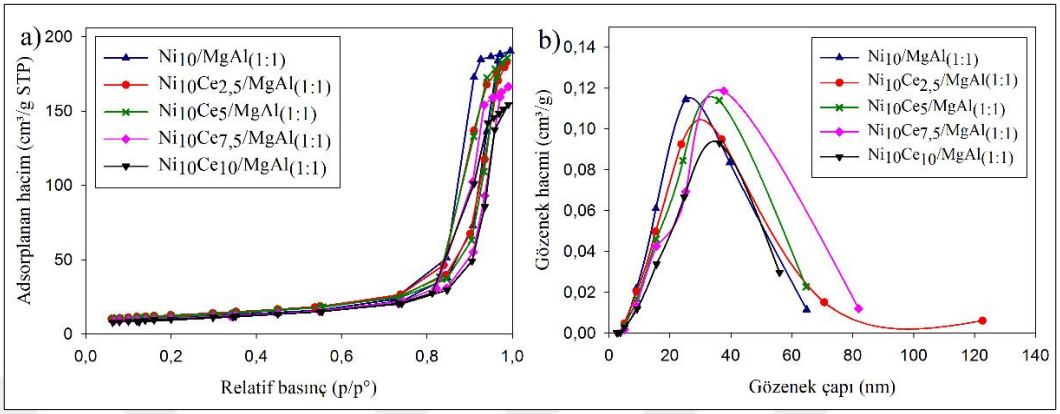
oranı içeren Ni-$CeO_2$/MgAl katalizörlerine ait kalsinasyon ve indirgeme sonrası BET yüzey alanın sonuçları Şekil 4.9'da verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü üzere, indirgeme sonrasında tüm katalizörlerin yüzey alanlarında azalma meydana gelmiştir. Ayrıca katalizör içeriğindeki Ce miktarı arttıkça katalizörlerin yüzey alanlarında azalma meydana gelmektedir.



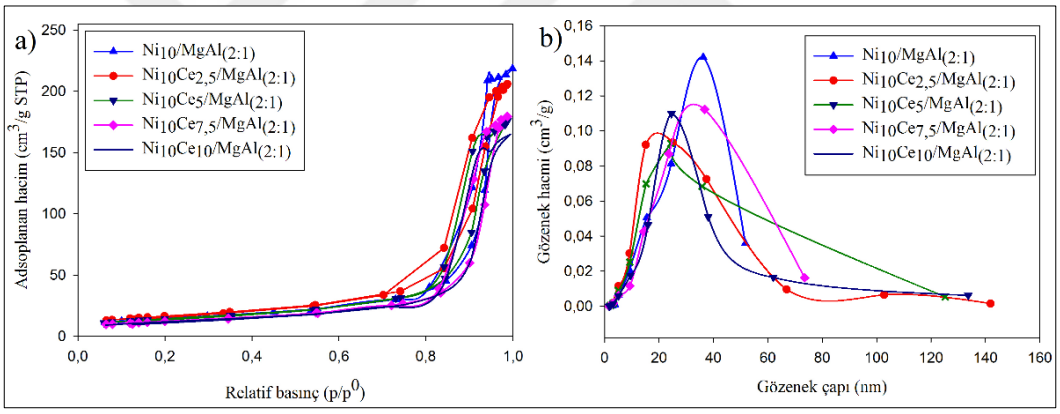

Şekil 4.9. Ni-$CeO_2$/MgAl katalizörlerinde Ce miktarının BET yüzey alanına etkisi a) Mg:Al=1:1, b) Mg:Al=2:1, c) Mg:Al=3:1

Katalizörlerin desorpsiyon ortalama gözenek çapları incelendiğinde, yaklaşık 9-16 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu aralık mezogözeneklilik bölgesidir ve hazırlanan tüm katalizörler mezogözenekli yapıya sahiptir (Thomas ve Thomas, 1997). Ni-$CeO_2$/$MgAl_{(1:1)}$, Ni-$CeO_2$/$MgAl_{(2:1)}$ ve Ni-$CeO_2$/$MgAl_{(3:1)}$ katalizörlerinin adsorpsiyon desorpsiyon izotermleri ve gözenek hacmi dağılım grafikleri sırasıyla Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de görülmektedir. Elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri IV. tür izoterm çeşidine uyarak tüm katalizörlerin mezogözenekli yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Katalizörlerin gözenek hacmi dağılım grafikleri

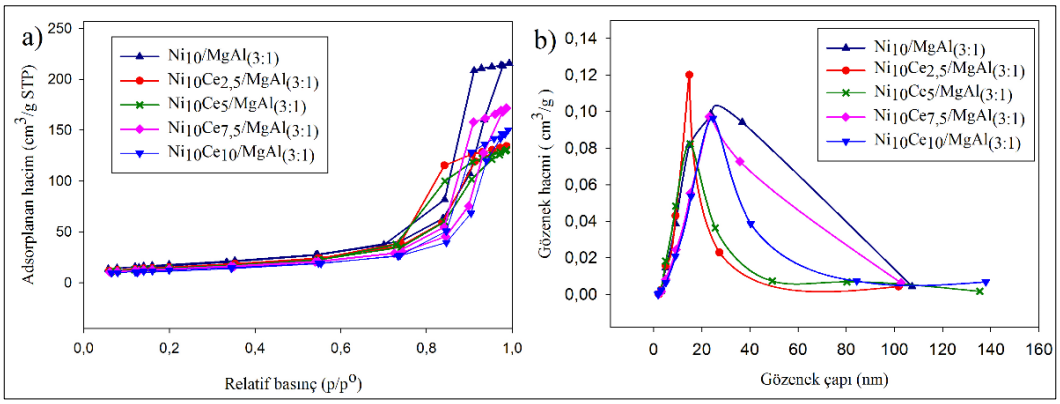
incelendiğinde ise, gözenek çaplarının dağılımının hidrotalsit benzeri destek malzemesinin Mg:Al mol oranına göre farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Mg:Al mol oranı arttıkça gözenek çapı dağılımının daha küçük çaplara kaydığı belirlenmiştir.




Şekil 4.10. Ni-$CeO_2$/$MgAl_{(1:1)}$ katalizörlerinin a) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, b) gözenek hacmi dağılım grafiği




Şekil 4.11. Ni-$CeO_2$/$MgAl_{(2:1)}$ katalizörlerinin a) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri b) gözenek hacmi dağılım grafiği




Şekil 4.12. Ni-$CeO_2$/$MgAl_{(3:1)}$ katalizörlerinin a) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri b) gözenek hacmi dağılım grafiği

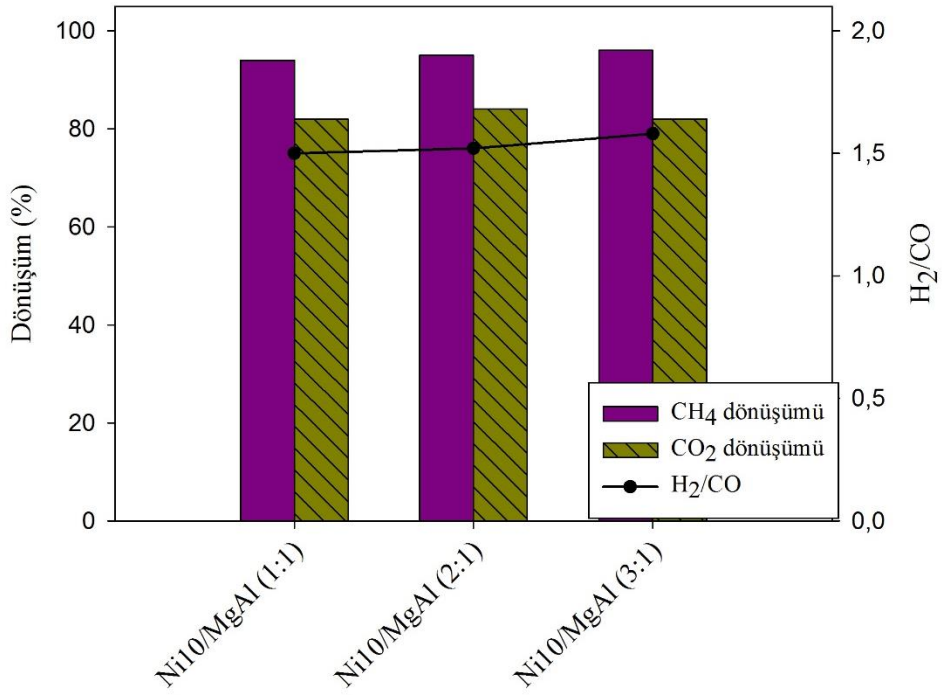
### 4.3. Katalizörlerin Katalitik Aktivite Sonuçları

Çalışma kapsamında, biyogazın oksidatif buhar reformlama sistemi tasarlanıp kurulmuştur. Biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde katalitik aktivitelerini belirlemek üzere, farklı miktarlarda Ce (ağ.%2,5/5/7,5/10,0) ve Mg:Al mol oranı (1:1,2:1,3:1) içeren Ni-$CeO_2$/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörler hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda, en yüksek $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümü ve $H_2$ verimi ile en yüksek $H_2$/CO oranı elde edilen katalizörün belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar alt başlıklar halinde derlenmiştir.

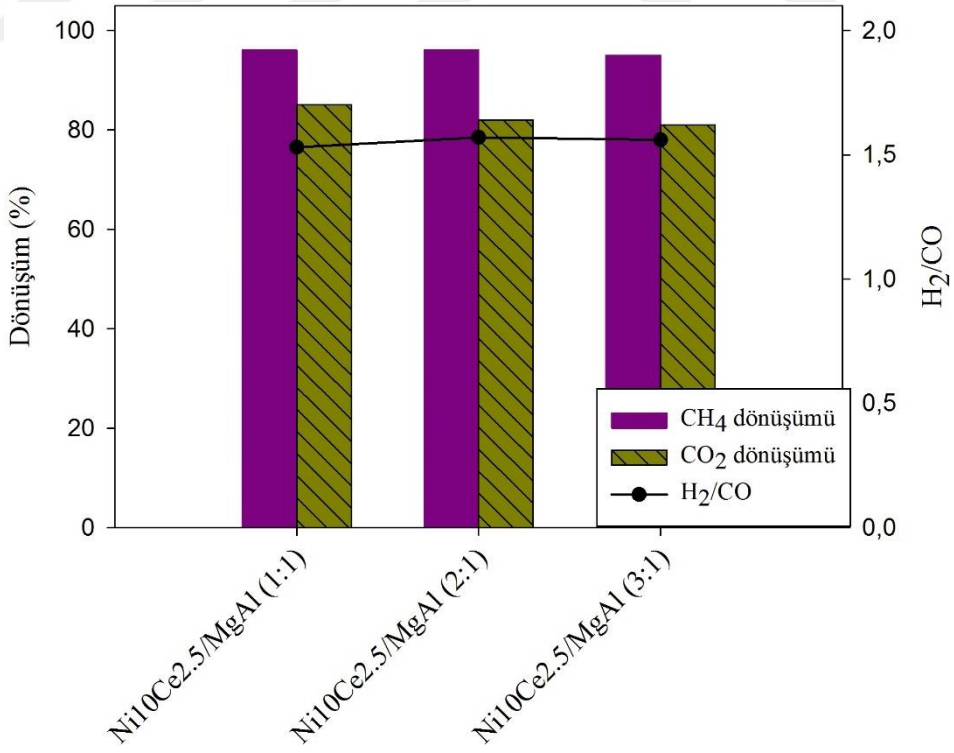
#### 4.3.1. Destek malzemesinde Mg:Al mol oranının katalitik aktiviteye etkisi

Destek malzemesindeki Mg ve Al miktarlarının katalitik aktiviteye etkisini belirlemek amacıyla, hidrotalsit benzeri destek malzemesi farklı Mg:Al oranlarında (1:1,2:1,3:1) hazırlanmıştır. Hazırlanan hidrotalsit benzeri destek malzemelerine ağ.%10 Ni ve farklı miktarlarda Ce (ağ.%2,5/5/7,5/10,0) yüklemesi yapılarak biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde katalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Besleme gazlarının içeriği molce $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$ = 1,0/0,67/0,1/0,3 olacak şekilde, 800 $^oC$ tepkime sıcaklığında ve toplam gaz besleme akış hızı 150 ml/dk (Boşluk hızı =45.000 $ml/g_{kat}.sa$) olacak şekilde biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar grafikler halinde sunulmuştur.

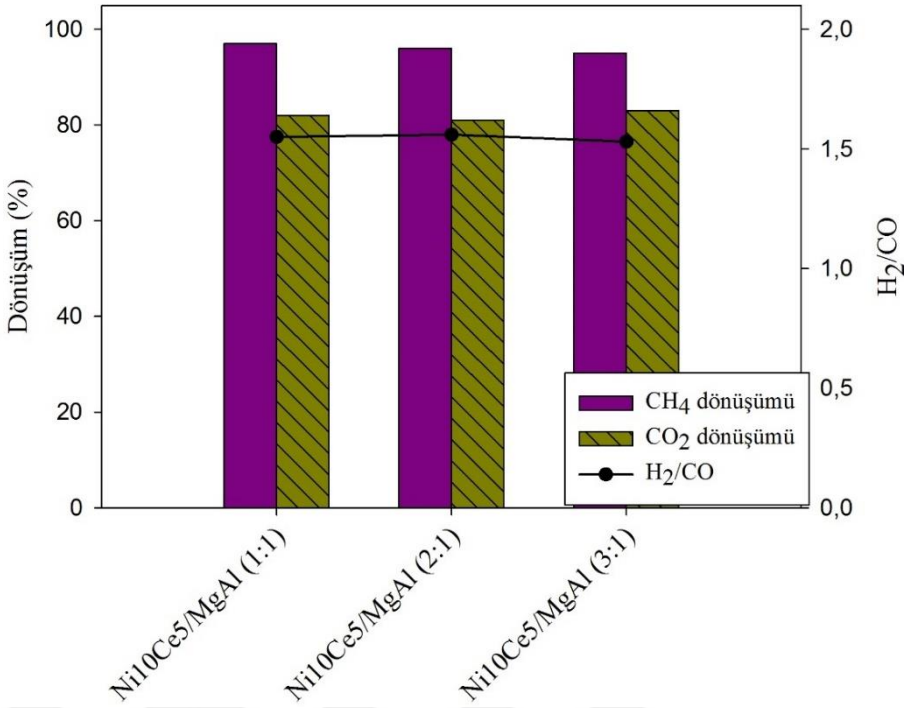
Hazırlanan tüm katalizörlerde destek malzemesinin katalitik aktiviteye etkisi Şekiller 4.13-4.17'de gösterilmiştir. Hidrotalsit benzeri destek malzemesinin Mg:Al mol oranı arttırıldığında $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümlerinde belirgin bir değişiklik gözlenmezken, $H_2$/CO mol oranında artış meydana gelmiştir. En yüksek $H_2$/CO mol oranı 1,58 olarak Mg:Al mol oranı 3:1 olan %10 Ni/MgAl katalizörü ile saptanmıştır.



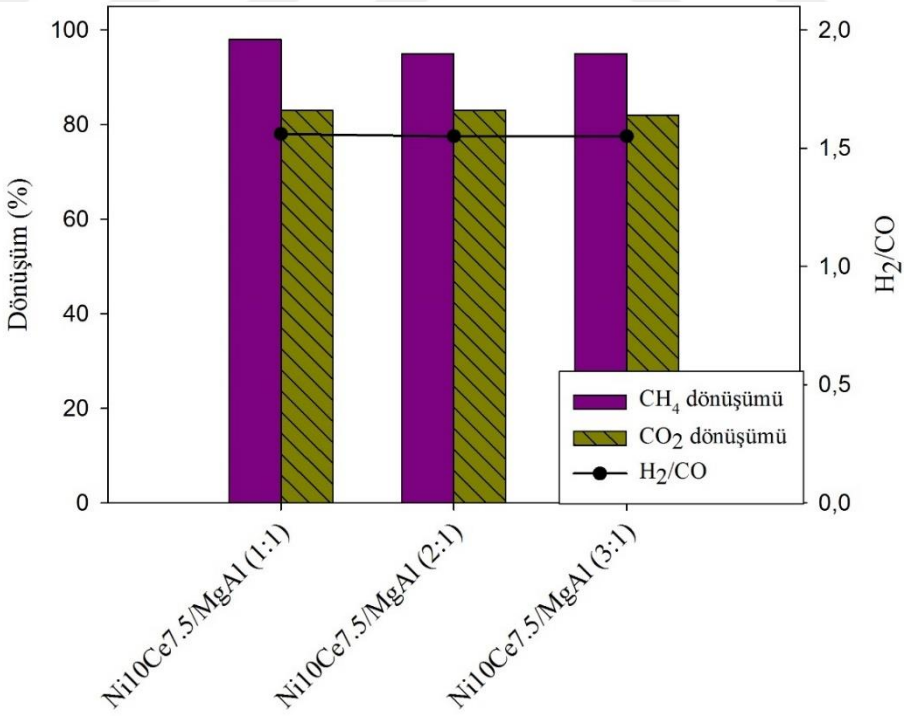

Şekil 4.13. Ce içermeyen katalizörlerde destek malzemesinin katalitik aktiviteye etkisi (Tepkime koşulları:Tepkime sıcaklığı 800 $^0$C, atmosferik basınç, 0,2 g katalizör, besleme akımı gaz bileşimi: $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$=1,0/0,67/0,1/0,3, 60. dk verileri)



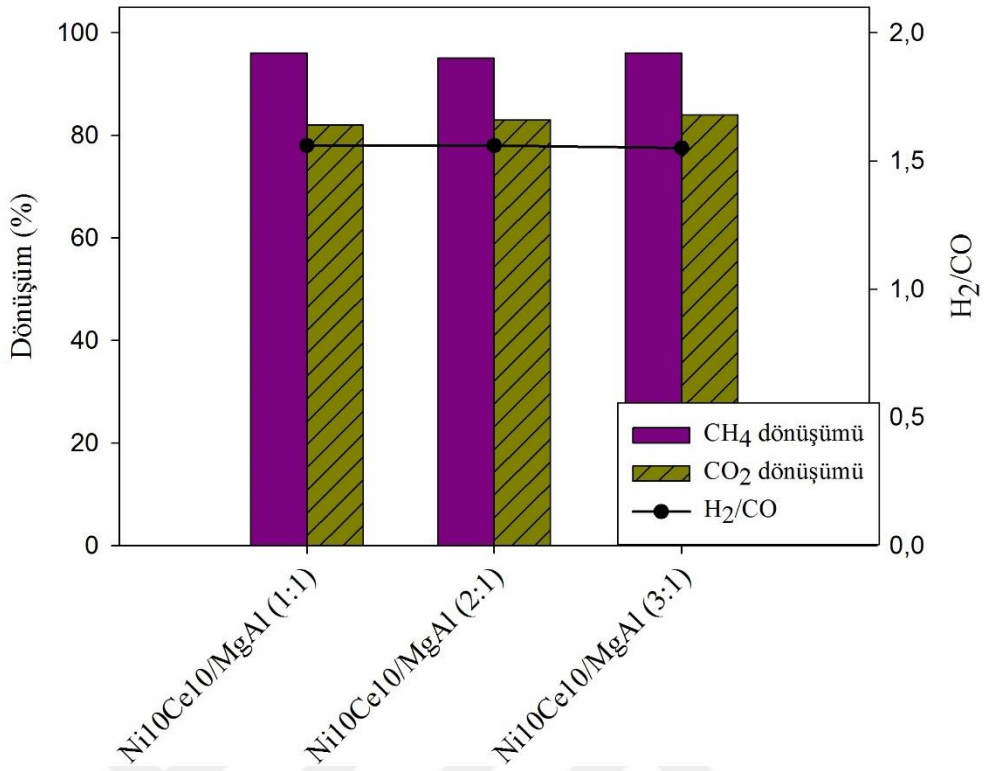

Şekil 4.14. Ağ.%2,5 Ce içeren katalizörlerde destek malzemesinin katalitik aktiviteye etkisi (Tepkime koşulları : Tepkime sıcaklığı 800 $^0$C, atmosferik basınç, 0,2 g katalizör, besleme akımı gaz bileşimi: $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$=1,0/0,67/0,1/0,3. 60.dk verileri)




Şekil 4.15. Ağ.%5 Ce içeren katalizörlerde destek malzemesinin katalitik aktiviteye etkisi (Tepkime koşulları : Tepkime sıcaklığı 800 $^0$C, atmosferik basınç, 0,2 g katalizör, besleme akımı gaz bileşimi: $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$=1,0/0,67/0,1/0,3, 60.dk verileri)

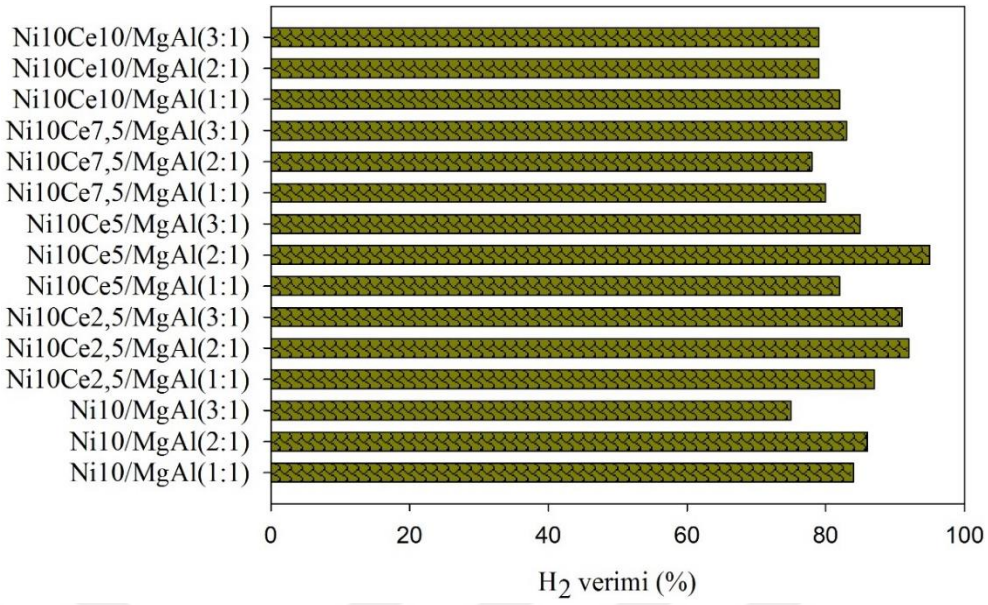



Şekil 4.16. Ağ.%7,5 Ce içeren katalizörlerde destek malzemesinin katalitik aktiviteye etkisi (Tepkime koşulları : Tepkime sıcaklığı 800 $^0$C, atmosferik basınç, 0,2 g katalizör, besleme akımı gaz bileşimi: $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$=1,0/0,67/0,1/0,3, 60.dk verileri)




Şekil 4.17. Ağ.%10 Ce içeren katalizörlerde destek malzemesinin katalitik aktiviteye etkisi (Tepkime koşulları : Tepkime sıcaklığı 800 $^0$C, atmosferik basınç, 0,2 g katalizör, besleme akımı gaz bileşimi: $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$=1,0/0,67/0,1/0,3, 60.dk verileri)

Hidrotalsit benzeri destek malzemesinin $H_2$ verimine etkisi ise Şekil 4.18'de gösterilmektedir. Grafikten görüldüğü üzere, destek malzemesinin $H_2$ verimi üzerindeki etkisi oldukça fazladır. En yüksek $H_2$ verimi (%95) hidrotalsit benzeri destek malzemesinin Mg:Al mol oranı 2:1 olduğunda ağ.%5 Ce yüklemesiyle elde edilmiştir.




Şekil 4.18. Destek malzemesindeki Mg:Al mol oranının $H_2$ verimine etkisi (Tepkime koşulları : Tepkime sıcaklığı 800 $^0$C, atmosferik basınç, 0,2 g katalizör, besleme akımı gaz bileşimi: $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$=1,0/0,67/0,1/0,3 60.dk verileri)

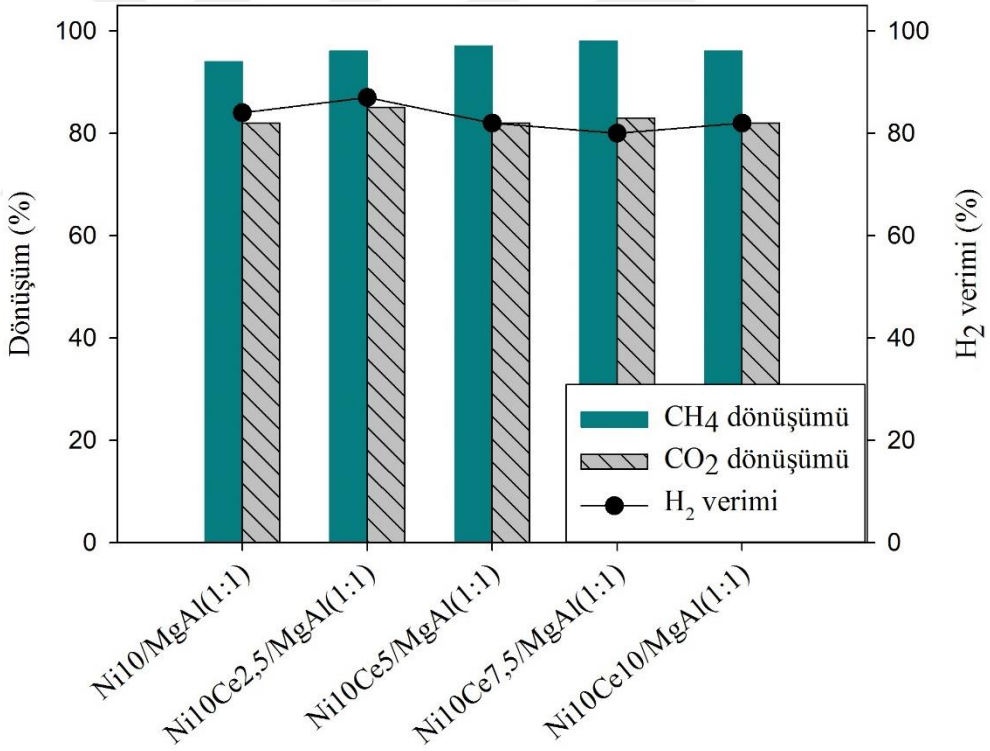
Destek malzemesinin Mg:Al mol oranının katalitik aktivite üzerindeki etkisi, katalizör içeriğindeki Ce miktarıyla değişiklik göstermektedir. Ce yüzdesi 5'in altında olan katalizörlerde en yüksek $H_2$ verimi Mg:Al mol oranının 2 olduğu katalizörlerde gözlenirken, Ce yüzdesi 5'in üzerine çıktığında bu eğilim değişmektedir. Mg:Al mol miktarının 2:1 olduğu durumda en yüksek verim (%95) elde edilmiştir. Ayrıca Ce içermeyen katalizörlerde Mg:Al mol oranının artışıyla $CH_4$ dönüşünde artış meydana gelirken, Ce içeren katalizörlerde $CH_4$ dönüşümü Mg:Al mol oranının artışıyla azalmaktadır. $O_2$ dönüşümü ise tüm katalizörlerde %100'e ulaşmıştır. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında en iyi sonuçlar Mg:Al mol oranı 2:1 olan %2,5 Ce içeriğine sahip katalizör ile elde edilmiştir (% 96 $CH_4$ dönüşümü, %82 $CO_2$ dönüşümü, % 92 $H_2$ verimi, $H_2$/CO mol oranı 1,57).

### 4.3.2. Ce miktarının katalitik aktiviteye etkisi

Bu bölümde, hazırlanan katalizörlerde Ce miktarının $CH_4$ dönüşümüne, $CO_2$ dönüşümüne, $H_2$ verimine ve $H_2$/CO mol oranına etkisine ilişkin sonuçlar tartışılmıştır.

Ni-$CeO_2$/$MgAl_{(1:1)}$ katalizörlerindeki farklı Ce yüklemelerinin katalitik aktivite sonuçlarına etkisi Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, içeriğinde Ce içermeyen katalizör ile en düşük $CH_4$ dönüşümü elde edildiği görülmüştür. Katalizöre

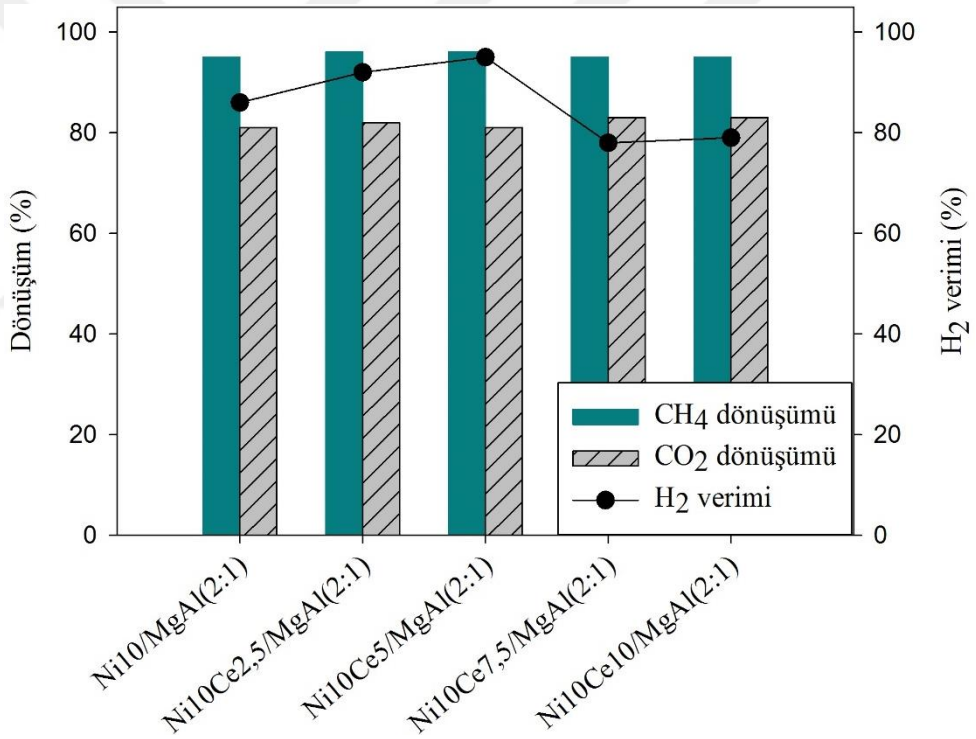
ağ. %2,5 Ce yüklendiğinde ise $CH_4$ dönüşümünde %2'lik artış gözlenmiş ve bu artış eğilimi Ce yüklemesi arttıkça devam etmiştir. En yüksek $CH_4$ dönüşümüne (%98) ağ.%7,5 Ce içeren katalizör ile ulaşılmıştır. Katalizör içeriğindeki Ce miktarının $CO_2$ dönüşümüne etkisi incelendiğinde ise, ağ.%2,5 Ce miktarı içeren katalizör ile en yüksek dönüşüm (%85) elde edildiği gözlemlenmiştir. Katalizör içeriğindeki Ce miktarının artışıyla $H_2$ veriminde de değişim meydana gelmektedir. Katalizöre ağ.%2,5 Ce yüklenmesiyle $H_2$ verimi %84'den %87'ye yükselmiştir. En yüksek $H_2$ verimine (%87) ağ.%2,5 Ce içeren katalizör ile ulaşılmıştır. Ce yüklemesi ağ %2,5'in üzerinde olduğu durumlarda ise $H_2$ veriminde azalma meydana gelmektedir. Bu durum Eşitlik (1.8)'de gösterilen ters su-gaz değişim tepkimesinin gerçekleşmesiyle açıklanabilir (Zhang ve diğ., 2014). $CO_2$'in $H_2$ ile tepkimeye girmesi ile ürün $H_2$'in bir kısmı harcanmıştır. Bu durumdan dolayı $H_2$ veriminde azalma meydana gelmiş olabilir.




Şekil 4.19. Mg:Al mol oranı 1 olan katalizörlerde ağ.% Ce miktarının katalitik aktiviteye etkisi etkisi (Tepkime koşulları : Tepkime sıcaklığı 800 $^oC$, atmosferik basınç, 0,2 g katalizör, besleme akımı gaz bileşimi:$CH_4/CO_2/O_2/H_2O$=1,0/0,67/0,1/0,3, 60.dk verileri)

Ni-$CeO_2$/$MgAl_{(2:1)}$ katalizörlerindeki farklı Ce yüklemelerinin katalitik aktivite sonuçlarına etkisi Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, katalizöre Ce

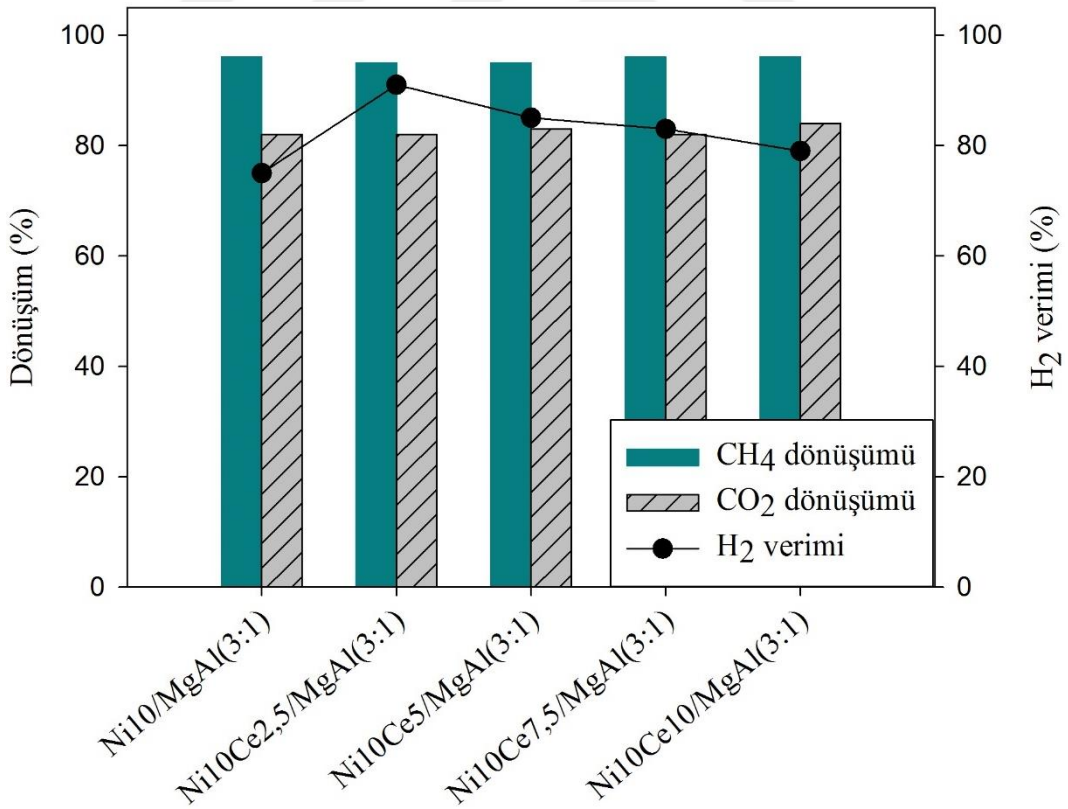
yüklenmesinin $CH_4$ dönüşümünde fazla bir etkisi olmadığı görülmüştür. En yüksek $CH_4$ dönüşümü, %96 olarak ağ.% 2,5 Ce ve ağ.%5 Ce katalizörleri ile elde edilmiştir. $CO_2$ dönüşümü ise artan Ce miktarı ile artma eğilimi göstermiştir. En yüksek $CO_2$ dönüşümüne (%83) ağ.%10 Ce yüklemesiyle ulaşılmıştır. Katalizöre yüklenen Ce miktarının artışı $H_2$ veriminde değişikliklere sebep olmuştur. Grafik incelendiğinde, ağ.%5 Ce miktarına kadar yapılan yüklemelerde $H_2$ veriminin artış gösterdiği gözlemlenmiştir. En yüksek $H_2$ verimi ise ağ.%5 Ce içeren katalizör ile %95 olarak elde edilmiştir. Ce yüklemesi ağ.%5'den fazla olan katalizörlerde ise $H_2$ veriminde azalma eğilimi gözlemlenmiştir. Bu durumun nedeni olarak, artan Ce miktarıyla tepkime mekanizmasının değişerek, ana tepkimeler ile birlikte yan tepkime olan Eşitlik (1.8)'de gösterilen ters su gazı tepkimesinin gerçekleşmesi gösterilebilir.




Şekil 4.20. Mg:Al mol oranı 2 olan katalizörlerde ağ.% Ce miktarının katalitik aktiviteye etkisi etkisi (Tepkime koşulları : Tepkime sıcaklığı 800 $^oC$, atmosferik basınç, 0,2 g katalizör, besleme akımı gaz bileşimi:$CH_4/CO_2/ O_2/H_2O$=1,0/0,67/0,1/0,3, 60.dk verileri).

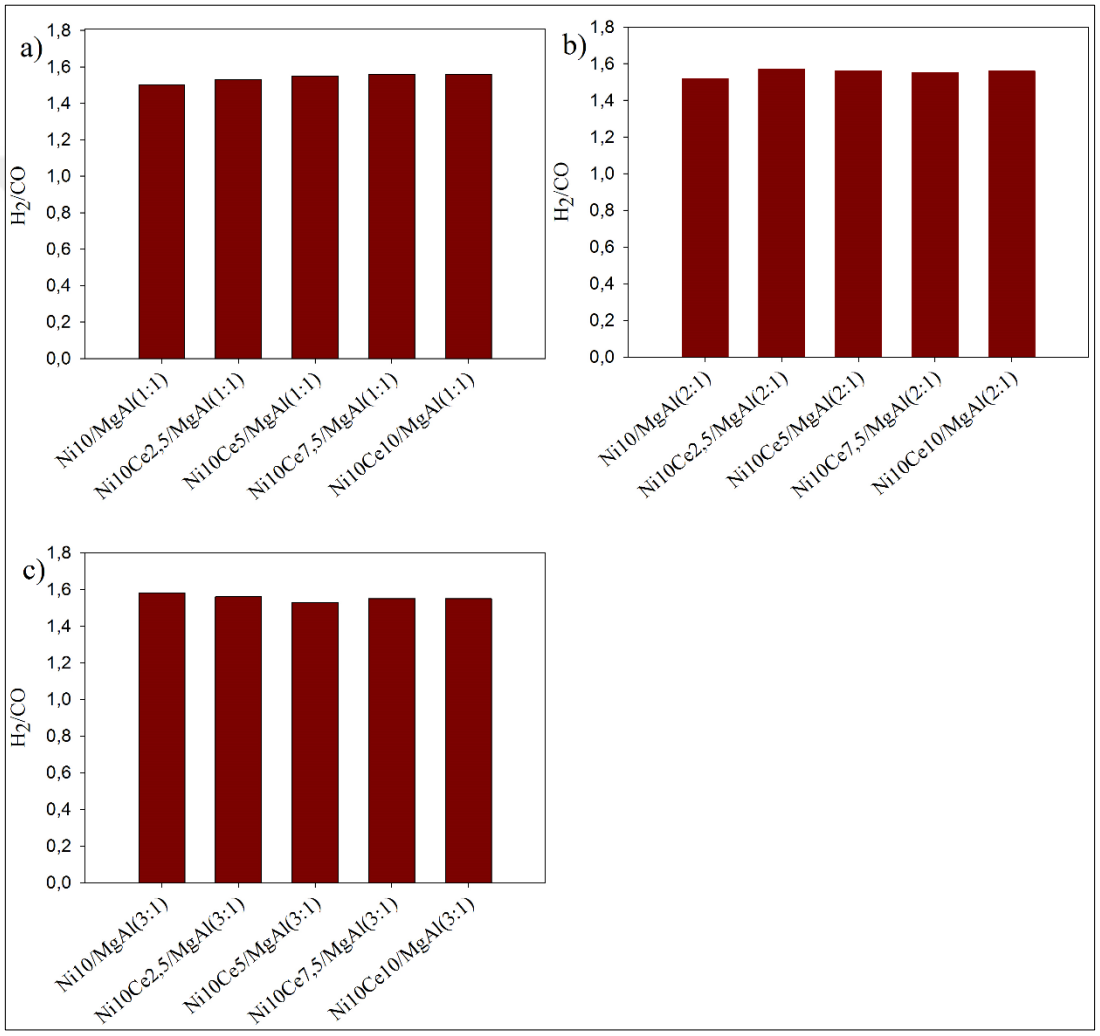
Ni-$CeO_2$/$MgAl_{(3:1)}$ katalizörlerindeki farklı Ce yüklemelerinin katalitik aktivite sonuçlarına etkisi Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, katalizöre Ce yüklenmesinin $CH_4$ dönüşümünde fazla bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum, Şekil 4.19'da ve Şekil 4.20'de verilen grafiklerdeki sonuçlarla benzerlik

göstermiştir.. Katalizöre yüklenen Ce miktarının artışı ile $CO_2$ dönüşümde artış eğilimi gözlemlenmiştir. Bu durum Şekil 4.20'de verilen sonuçlarla benzerlik gösterirken, Şekil 19'da verilen sonuçlarla farklılık göstermiştir. Mg:Al mol oranı 1:1 olduğu durumda en yüksek $CO_2$ dönüşümü ağ.%2,5 Ce miktarıyla elde edilirken, Mg:Al mol oranının 3:1 olduğu durumda en iyi dönüşüm daha yüksek Ce miktarında elde edilmiştir. Bu durumun nedeni katalizörlerin Şekil 4.1'de gösterilen XRD desenlerinde tespit edildiği gibi Mg:Al mol oranının artışıyla katalizör yapısında meydana gelen değişiklikler olabilir. Şekil 4.21'de katalizöre yüklenen Ce miktarının artışıyla $H_2$ verimindeki değişim de gösterilmektedir. Katalizöre ağ.%2,5 Ce yüklenmesiyle $H_2$ verimi %74'den %91'e önemli bir şekilde artmıştır. Diğer Ce yükleme miktarlarında ise $H_2$ veriminde azalma meydana gelmiştir. $H_2$ verimindeki bu azalma da Eşitlik (1.8)'de gösterilen ters su-gaz değişim tepkimesiyle ilişkilendirilebilir. $CO_2$ dönüşümünün de ağ.%2,5 Ce içeren katalizörden itibaren artma eğilimi göstermesi ters su-gaz tepkimesinin gerçekleştiğinin bir göstergesi olabilir.




Şekil 4.21. Mg:Al mol oranı 3 olan katalizörlerde ağ.% Ce miktarının katalitik aktiviteye etkisi etkisi (Tepkime koşulları : Tepkime sıcaklığı 800 $^oC$, atmosferik basınç, 0,2 g katalizör, besleme akımı gaz bileşimi:$CH_4/CO_2/O_2/H_2O$=1,0/0,67/0,1/0,3, 60.dk verileri)

Şekil 4.22'de destek malzemesinin Mg:Al mol oranının ve Ce miktarının $H_2$/CO mol oranına etkisi gösterilmiştir. Katalizöre ağ.% Ce yüklemesinin artışıyla Mg:Al mol oranı 1:1 ve 2:1 olan katalizörlerde $H_2$/CO mol oranında az miktarda artış eğilimi gözlenmişir. Destek malzemesinin mol oranının 3 olduğu durumda ise diğer mol oranlarından farklı olarak ağ.% Ce yüklemesinin artışıyla $H_2$/CO mol oranında azalma eğilimi gözlemlenmiştir. Tüm katalizörlerle $H_2$/CO mol oranı 1,55 - 1,58 aralığında elde edilmiştir.




Şekil 4.22. Katalizörlerdeki ağ.% Ce miktarının $H_2$/CO mol oranına etkisi a) Mg:Al = 1:1, b) Mg:Al = 2:1, c) Mg:Al = 3:1 (Tepkime koşulları : Tepkime sıcaklığı 800 $^0$C, atmosferik basınç, 0,2 g katalizör, besleme akımı gaz bileşimi :$CH_4/CO_2/O_2/H_2O$=1,0/0,67/0,1/0,3, 60.dk verileri)

Katalizörlerin biyogazın oksidatif buhar reformlaması tepkimelerindeki aktivite sonuçları Tablo 4.3'de özetlenmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri karşılaştırıldığında $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(3:1)}$ katalizörünün %95 $CH_4$ dönüşümü, %81 $CO_2$ dönüşümü %91 $H_2$

verimi ve 1,56 $H_2$/CO mol miktarı ile en yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.3. Katalizörlerin aktivite sonuçları

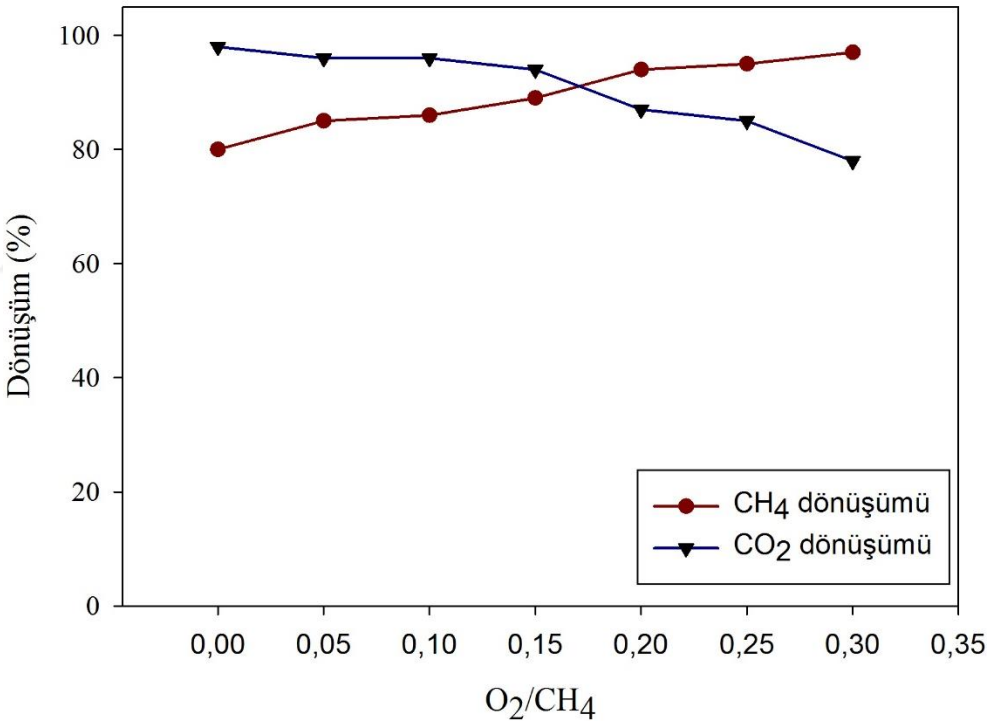
| Katalizör ismi | $CH_4$ dönüşümü (%) | $CO_2$ dönüşümü (%) | $H_2$ verimi (%) | $H_2$/CO |
|---|---|---|---|---|
| $Ni_{10}/MgAl_{(1:1)}$ | 94 | 82 | 84 | 1,50 |
| $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgA_{(1:1)}$ | 96 | 85 | 87 | 1,53 |
| $Ni_{10}Ce_5/MgA_{(1:1)}$ | 97 | 82 | 82 | 1,55 |
| $Ni_{10}Ce_{7,5}/MgA_{(1:1)}$ | 98 | 83 | 80 | 1,56 |
| $Ni_{10}Ce_{10}/MgA_{(1:1)}$ | 96 | 82 | 82 | 1,56 |
| $Ni/MgAl_{(2:1)}$ | 95 | 81 | 86 | 1,52 |
| $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(2:1)}$ | 96 | 82 | 92 | 1,57 |
| $Ni_{10}Ce_5/MgAl_{(2:1)}$ | 96 | 81 | 95 | 1,56 |
| $Ni_{10}Ce_{7,5}/MgAl_{(2:1)}$ | 95 | 83 | 78 | 1,55 |
| $Ni_{10}Ce_{10}/MgAl_{(2:1)}$ | 95 | 83 | 79 | 1,56 |
| $Ni_{10}/MgAl_{(3:1)}$ | 96 | 82 | 75 | 1,58 |
| $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(3:1)}$ | 95 | 82 | 91 | 1,56 |
| $Ni_{10}Ce_5/MgAl_{(3:1)}$ | 95 | 83 | 85 | 1,53 |
| $Ni_{10}Ce_{7,5}/MgAl_{(3:1)}$ | 96 | 82 | 83 | 1,55 |
| $Ni_{10}Ce_{10}/MgAl_{(3:1)}$ | 96 | 84 | 79 | 1,55 |

### 4.3.3. Besleme içeriğindeki $O_2$ miktarının katalitik aktiviteye etkisi

Tüm katalizörlerin biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde aktiviteleri belirlendikten sonra elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, tüm katalizörlerde ağ.%5 Ce yüklemelerinden sonra $H_2$ veriminde azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu nedenle $H_2$ verimine besleme akımındaki $O_2$ miktarının etkisini incelemek amacıyla $Ni_{10}Ce_5/MgAl_{(3:1)}$ biyogazın kısmi oksidasyonu tepkimelerinde denenmiştir. Besleme akımındaki $O_2$ mol miktarı $CH_4$ mol miktarı temel alınarak $O_2/CH_4$ oranı 0-0,3 arasında değiştirilerek besleme akımındaki en iyi $O_2/CH_4$ mol oranının belirlenmesi amaçlanmıştır. Deneylerde biyogaz kompozisyonu %60 $CH_4$ ve %40 $CO_2$ olacak şekilde sabit tutulmuştur. Besleme gazlarının içeriği molce $CH_4/CO_2/O_2$ = 1,0/0,67/(0-0,30) olacak şekilde farklı $O_2/CH_4$ mol oranlarında, toplam gaz besleme akış hızı 150 ml/dk (Boşluk hızı = 45000 ml/$g_{kat}$.sa) olacak şekilde

biyogazın kısmi oksidasyonu tepkimeleri 800 ºC'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar grafikler halinde sunulmuştur.

Besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranının $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümüne etkisi Şekil 4.23'da gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi $O_2/CH_4$ mol oranı arttıkça $CH_4$ dönüşümü de artmıştır. Reaktör besleme akımında $O_2$ bulunmadığı zaman ($O_2/CH_4$=0) $CH_4$ dönüşümü %80 olarak bulunmuştur. Besleme akımındaki $O_2$ miktarı arttırılarak $O_2/CH_4$ mol oranı 0,05'e getirildiğinde $CH_4$ dönüşümünün %85'e çıktığı gözlemlenmiştir. En yüksek $CH_4$ dönüşümüne %97 ile $O_2/CH_4$ oranı 0,3 olduğunda ulaşılmıştır. Biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimeleri için $CH_4$ sınırlayıcı reaktant olmasından dolayı $O_2/CH_4$ mol oranının artışı ile $CH_4$ dönüşümünün artması beklenen bir durumdur (Zhang ve diğ., 2014).



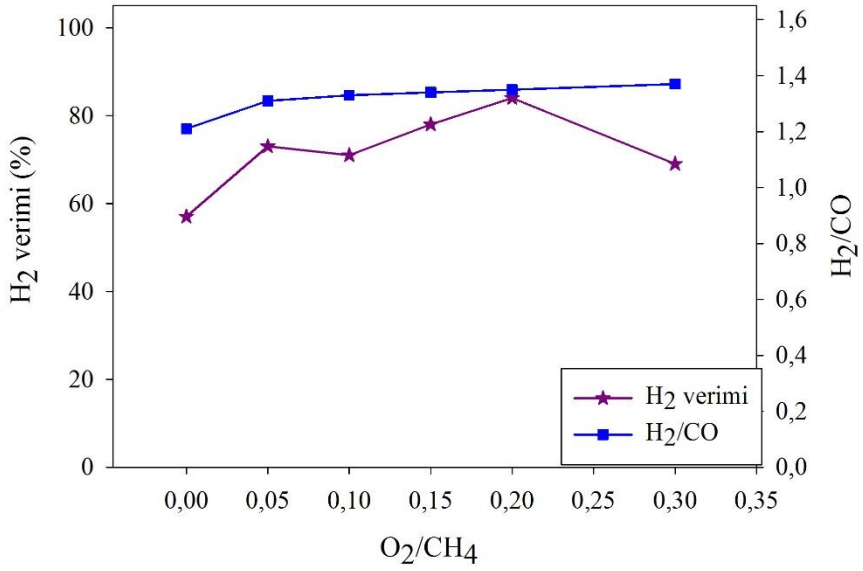

Şekil 4.23. Besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranının $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümüne etkisi (Tepkime koşulları:$Ni_{10}Ce_5/MgAl_{(3:1)}$ katalizörü, Tepkime sıcaklığı 800 $^0$C, atmosferik basınç, 0,2 g katalizör, besleme akımı gaz bileşimi: $CH_4/CO_2/O_2$=1,0/0,67/0,05-0,3, 40.dk verileri)

Besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranı arttıkça $CH_4$ dönüşümünün artmasına rağmen $CO_2$ dönüşümünde azalma gözlemlenmiştir. Besleme akımında oksijen bulunmadığında $CO_2$ dönüşümü % 98 ile en yüksek değerde iken, $O_2/CH_4$ mol oranı 0,3 olduğu durumda $CO_2$ dönüşümü en düşük değere, %78, düşmüştür.

Besleme akımına eklenen oksijen miktarının $CH_4$ dönüşümünü arttırması ve $CO_2$ dönüşümünü azaltmasının sebebi, besleme akımına oksijenin eklenmesiyle Eşitlik (1.7)'de gösterilen metanın kuru reformlama tepkimesinin yanında Eşitlik (1.3)'de verilen metanın kısmi oksidasyon tepkimesinin de gerçekleşmesi ile $CH_4$ ün daha az miktarda $CO_2$ ile tepkimeye girmesi gösterilebilir. Bu sonuç literatürdeki sonuçlarla da benzerlik göstermektedir. Guo ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, metanın $CO_2$ ve $O_2$ reformlaması $Ni/SiO_2$ katalizörü üzerinde çalışılmış ve beslemedeki oksijen miktarının artmasıyla $CH_4$ dönüşümünün arttığı ve $CO_2$ dönüşümünün ise azaldığı gözlenmiştir. Bu duruma sebep olarak, molekül yapıdaki $O_2$'in güçlü oksidasyon özelliğine sahip olması ile $CH_4$'ı ayrıştırarak $CH_4$ dönüşümünü arttırması gösterilebilir. Ayrıca besleme akımındaki oksijen miktarının arttırılmasıyla $CH_4$ ve CO'in kolayca $CO_2$'e okside olup $CO_2$ dönüşümünü düşürdüğü de gösterilmiştir (Sun ve diğ., 2010).

Besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranının $H_2$ verimine ve $H_2/CO$ mol oranına etkisi de incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.24'de gösterilmiştir. Besleme akımında oksijen bulunmadığında $H_2$ verimi %57 iken $O_2/CH_4$ mol oranı 0,2 olduğunda $H_2$ verimi %84 olan en yüksek değere ulaşmıştır. $H_2$ veriminin artmasının nedeni olarak, besleme akımına oksijen eklenmesiyle Eşitlik (1.7)'de gösterilen metanın kuru reformlama tepkimesinin yanı sıra Eşitlik (1.3)'de görülen metanın kısmi oksidasyon tepkimesinin de gerçekleşerek $CH_4$ dönüşümünün artması ve tepkimeler sonucunda daha fazla $H_2$ oluşumu gösterilebilir. $H_2$ verimi $O_2/CH_4$ mol oranı 0,3 olduğunda azalma göstermiştir. Bunun nedeni olarak, besleme akımında artan oksijen miktarı ile $CH_4$'ın tam yanma tepkimesinin gerçekleşmesi, ve tepkime sonucunda $H_2$ ve CO yerine $CO_2$ ve $H_2O$ oluşumu gösterilebilir (Zhang ve diğ., 2014). Şekil 4.23'de verilen grafikte görülen $CO_2$ dönüşümündeki azalma da bu durumu doğrular niteliktedir. Grafikten görüldüğü üzere, besleme akımındaki oksijen miktarının artışıyla $H_2$ verimi ile birlikte $H_2/CO$ mol oranında da bir artış meydana gelmiştir. $O_2/CH_4$ mol oranının artması ile $H_2/CO$ mol oranında da artış gözlemlenmiştir. Başlangıçta $O_2$ içermeyen besleme akımı ile elde edilen $H_2/CO$ oranı 1,21 iken, $O_2/CH_4$ mol oranı 0,05'e getirildiğinde bu oran 1,31'e önemli bir şekilde artmıştır. $O_2/CH_4$ mol oranı 0,3 olduğunda en yüksek $H_2/CO$ oranına (1,39) ulaşılmıştır. $H_2/CO$ mol oranındaki artışın sebebi, besleme akımındaki oksijenin artışı ile Eşitlik (1.3)'de gösterilen metanın kısmi oksidasyonu

tepkimesi, paralel gerçekleşen diğer tepkimelere göre daha baskın hale gelmesi olabilir. Böylelikle metanın kısmi oksidasyonu tepkimesinin sonucunda CO'e göre daha fazla $H_2$ üretilerek $H_2$/CO oranında artış meydana gelmiştir.



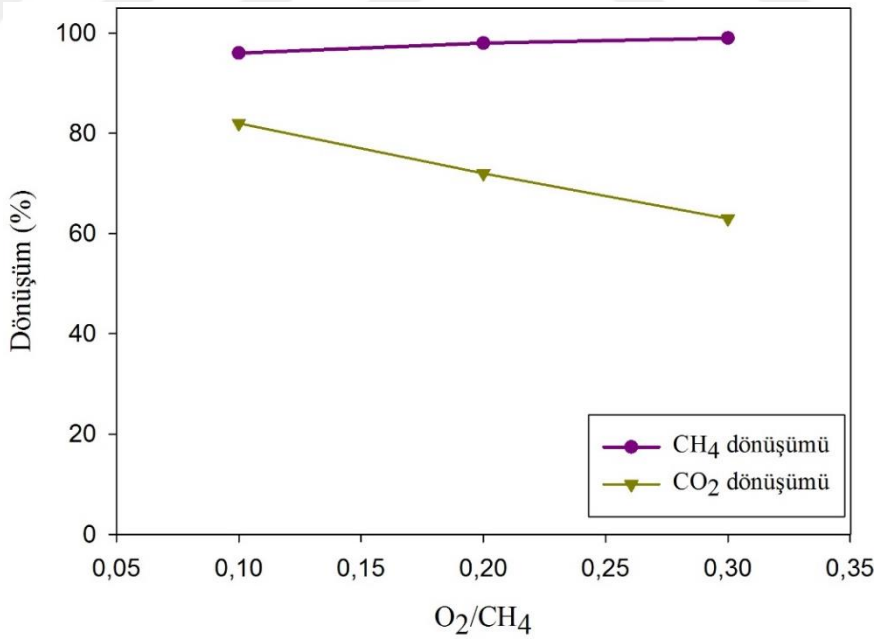

Şekil 4.24. Besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranının $H_2$ verimine ve $H_2$/CO mol oranına etkisi (Tepkime koşulları: $Ni_{10}Ce_5/MgAl_{(3:1)}$ katalizörü, Tepkime sıcaklığı 800 $^0$C, atmosferik basınç, 0,2 g katalizör, besleme akımı gaz bileşimi: $CH_4/CO_2/O_2$=1,0/0,67/0,05-0,3, 40.dk verileri)

Tablo 4.4'de $Ni_{10}Ce_5/MgAl_{(3:1)}$ katalizörünün biyogazın kısmi oksidasyonu tepkimesindeki katalitik aktivite sonuçları özetlenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde besleme akımındaki $O_2$ miktarının $H_2$ verimini etkilediği belirlenmiştir. En yüksek $H_2$ verimine (84), $O_2/CH_4$ mol oranının 0,2 iken ulaşılmıştır.

Tablo 4.4. Biyogazın kısmi oksidasyonu için katalitik aktivite sonuçları

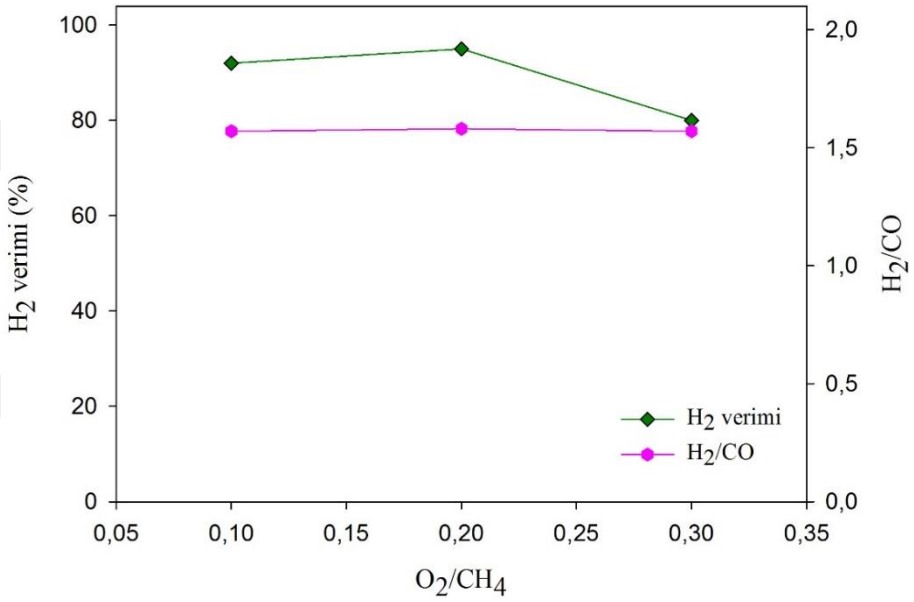
| **Katalizör ismi** | **$CH_4$ dönüşümü (%)** | **$CO_2$ dönüşümü (%)** | **$H_2$ verimi** | **$H_2$/CO** | **$O_2/CH_4$** |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ni_{10}Ce_5/MgAl_{(3:1)}$ | 80 | 98 | 57 | 1,21 | 0 |
| | 85 | 96 | 73 | 1,31 | 0,05 |
| | 86 | 96 | 71 | 1,33 | 0,10 |
| | 89 | 94 | 78 | 1,34 | 0,15 |
| | 94 | 87 | 84 | 1,35 | 0,20 |
| | 95 | 85 | 65 | 1,37 | 0,25 |
| | 97 | 78 | 69 | 1,38 | 0,30 |

Tüm katalizörler için biyogazın oksidatif buhar reformlaması deneyleri tamamlandıktan sonra en iyi $CH_4$, $CO_2$ dönüşümü, $H_2$ verimi ve $H_2/CO$ mol oranını sağlayan katalizör $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(2:1)}$ hidrotalsit benzeri katalizör olarak belirlenmiştir. Bu katalizör biyogazın oksidatif buhar reformlaması için besleme akımındaki $O_2$ miktarının katalitik aktiviteye etkisinin belirlenmesi amacıyla, biyogazın kısmi oksidasyon tepkimelerinde iyi sonuçlar sağlayan $O_2/CH_4$ mol oranlarında (0,2 ve 0,3) denenmiştir. Elde edilen sonuçlar grafikler halinde sunulmuştur. Şekil 4.25'de besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranının $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümüne etkisi gösterilmektedir. Besleme akımındaki $O_2$ mol miktarının artışı ile $CH_4$ dönüşümünde artış meydana gelmiştir. $CH_4$ dönüşümü en yüksek $O_2/CH_4$ mol oranı 0,3 olduğunda %99 olarak elde edilmiştir. $CH_4$ dönüşümünde gözlenen sonucun tersi olarak, besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranının artışı $CO_2$ dönüşümünün azalmasına sebep olmuştur. Bu azalmanın nedeni olarak, besleme akımında artan oksijen miktarıyla, Eşitlik (1.4)'de gösterilen metanın tam yanma tepkimesinin gerçekleşmesi sonucu $CO_2$ ve $H_2O$ oluşumu gösterilebilir (Zhang ve diğ., 2014). $O_2$ dönüşümü ise 3 farklı mol oranında da %100'e ulaşmıştır.




Şekil 4.25. $O_2/CH_4$ mol oranının $CO_2$ dönüşümüne etkisi (Tepkime koşulları:$Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(2:1)}$ katalizörü, Tepkime sıcaklığı 800 $^oC$, atmosferik basınç, 0,2 g katalizör, besleme akımı gaz bileşimi: $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$=1,0/0,67/0,1-0,2-0,3/0,3, 60.dk verileri)

Besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranının $H_2$ verimi ve $H_2/CO$ mol oranı üzerine etkisi Şekil 4.26'da gösterilmektedir. Besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranı 0,2 iken %95'e ulaşan $H_2$ verimi, $O_2/CH_4$ mol oranı 0,3 olduğunda ise %85'e düşmüştür. Bu duruma sebep olarak, Eşitlik (1.3)'de gösterilen metanın kısmi oksidasyon tepkimesinin yerine Eşitlik (1.4)'de gösterilen tam yanma tepkimesinin gerçekleşmesi gösterilebilir. Metanın tam yanma tepkimesi ile $H_2$ ve CO yerine $CO_2$ ve $H_2O$ oluşmaktadır (Zhang ve diğ., 2014). Daha az miktarda üretilen $H_2$'den dolayı $H_2$ veriminde azalma meydana gelmektedir. Besleme akımındaki $O_2$ miktarının değişimi, $H_2/CO$ mol oranında ise bir değişikliğe sebep olmamaktadır.




Şekil 4.26. $O_2/CH_4$ mol oranının $H_2$ verimine ve $H_2/CO$ mol oranına etkisi (Tepkime koşulları: $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(2:1)}$ katalizörü, Tepkime sıcaklığı 800 °C, atmosferik basınç, 0,2 g katalizör, besleme akımı gaz bileşimi:$CH_4/CO_2/O_2$=1,0/0,67/0,1-0,2-0,3/0,3, 60.dk verileri)

$Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(2:1)}$ hidrotalsit benzeri katalizörün besleme akımındaki farklı $O_2/CH_4$ mol oranlarındaki aktivite sonuçları Tablo 4.5'de özetlenmiştir. Besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranının 0,1'den 0,2'ye artışı $CH_4$ dönüşümü, $H_2$ verimi ve $H_2/CO$ miktarının artışına neden olurken, $CO_2$ dönüşümünün azalmasına sebep olmuştur. $O_2/CH_4$ mol oranı 0,3 olduğunda ise $H_2$ veriminde de azalma meydana gelmiştir.

Tablo 4.5. Besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranının katalitik aktiviteye etkisi

| **Katalizör ismi** | **$CH_4$ dönüşümü (%)** | **$CO_2$ dönüşümü (%)** | **$H_2$ verimi** | **$H_2/CO$** | **$O_2/CH_4$** |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(2:1)}$ | 96 | 82 | 92 | 1,57 | 0,10 |
| | 98 | 75 | 95 | 1,58 | 0,20 |
| | 99 | 63 | 80 | 1,57 | 0,30 |

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, biyogazın oksidatif buhar reformlaması için besleme akımındaki en uygun $O_2/CH_4$ mol oranının 0,2 ve 0,2'den küçük değerler olduğu belirlenmiştir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında, biyogazın oksidatif buhar reformlama deney sistemi tasarlanıp kurulmuştur. Farklı Ce miktarında (ağ.%2,5/5/7,5/10,0) ve Mg:Al mol oranlarında (1:1, 2:1, 3:1) Ni-$CeO_2$/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörler hazırlanarak biyogazın oksidatif buhar reformlama sisteminde aktiviteleri ölçülmüştür. Katalizörlerin XRD ve BET analizleri yapılarak karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Hazırlanan katalizörler biyogazın oksidatif buhar reformlaması tepkimelerinde besleme içeriği mol oranlarının $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$ = 1,0/0,67/0,1/0,3 olduğu koşullarda ve 800 $^oC$ tepkime sıcaklığında denenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir.

- Farklı Mg:Al mol oranlarında hazırlanan destek malzemelerinin kalsinasyon öncesi XRD desenlerinde hidrotalsit faz yapısı tespit edilmiştir. Kalsinasyon sonrasında elde edilen XRD desenlerinde ise hidrotalsit yapısına rastlanmamıştır. Destek malzemesinde kalsinasyon sonrasında hidrotalsit yapısı bozulmuş ve yerine MgO periclase ve $MgAl_2O_4$ faz yapısı oluşmuştur.
- Hidrotalsit benzeri desteğin Mg:Al mol oranı arttıkça Mg(Ni,Al)O periclase faz pik şiddetinde artma, $MgAl_2O_4$ faz yapısının pik şiddetinde azalma saptanmıştır. Mg:Al mol oranı 3:1 olan destek malzemesinde ise $MgAl_2O_4$ faz yapısı saptanamamıştır.
- Hazırlanan tüm katalizörlerde kalsinasyon sonrasında Mg(Ni,Al)O, $CeO_2$ ve $MgAl_2O_4$ faz yapılarına rastlanmıştır.
- Katalizörlere uygulanan indirgeme işlemi sonucunda XRD desenlerinde, tüm katalizörlerde Ni metalik faz yapısına rastlanmıştır.
- Biyogazın oksidatif buhar reformlaması tepkimelerinde aktivitesinin en iyi olduğu belirlenen $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(2:1)}$ katalizörünün tepkime sonrası XRD desenleri incelendiğinde, katalizör yapısında bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca yapıda karbon pikine rastlanmadığından tepkimeler sırasında karbon oluşumunun meydana gelmediği belirlenmiştir.

- Islak emdirme yöntemi kullanılarak farklı Ce miktarında (ağ.%2,5/5/7,5/10,0) ve Mg:Al mol oranlarında (1:1,2:1,3:1) Ni-$CeO_2$/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörlerin mezogözenekli yapıda oldukları BET analiz sonucu ile belirlenmiştir.
- Katalizöre Ni, Ce yüklenmesiyle ve katalizörlere uygulanan indirgeme işleminden sonra tüm katalizörlerin yüzey alanlarında azalma meydana geldiği belirlenmiştir.
- Hidrotalsit benzeri destek malzemesinin Mg:Al mol oranı arttırıldığında $CH_4$ ve $CO_2$ dönüşümlerinde belirgin bir değişiklik gözlenmezken, $H_2$/CO mol oranında artış meydana gelmiştir. En yüksek $H_2$/CO mol oranı 1,58 olarak Mg:Al mol oranı 3:1 olan %10 Ni/MgAl katalizörü ile saptanmıştır.
- Destek malzemesinin Mg:Al mol oranının katalitik aktivite üzerindeki etkisi, katalizör içeriğindeki Ce miktarıyla değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. Ce yüzdesi 5'in altında olan katalizörlerde en yüksek $H_2$ verimi Mg:Al mol oranının 2 olduğu katalizörlerde gözlenirken, Ce yüzdesi 5'in üzerine çıktığında bu eğilimin değiştiği belirlenmiştir.
- Yapılan deneysel çalışma sonucunda katalizöre yüklenen Ce'un katalitik aktiviteye katkı sağladığı belirlenmiştir. Katalizör içeriğindeki artan Ce miktarı ile $CH_4$, $CO_2$ dönüşümü ve $H_2$/CO mol oranında belirgin bir değişiklik gözlenmezken, $H_2$ veriminde katalizöre ağ.%2,5 Ce yüklemesiyle ortalama %8'lik bir artış, Ce yüklemesi ağ.%2,5'in üzerinde olduğu durumda ise $H_2$ veriminde azalma meydana gelmiştir.
- Tüm katalizörler içinde ağ.%2,5 Ce içeren katalizörler en iyi katalitik aktivite göstermiştir.
- Biyogazın kısmi oksidasyonu deneylerinde, besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranının artışı $CH_4$ dönüşümünü arttırmıştır. Besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranı 0,3 olduğunda % 97 $CH_4$ dönüşümü elde edilmiştir.
- Besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranınıın artışı $CH_4$ dönüşümünün aksine, $CO_2$ dönüşümünü olumsuz yönde etkilemiştir. Besleme akımındaki artan $O_2/CH_4$ mol oranı ile $CO_2$ dönüşümü %98'den %70'e gerilemiştir.
- Besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranının artışı ile $H_2$ verimininde etkilendiği belirlenmiştir. $O_2/CH_4$ mol oranı 0,2 olduğunda en yüksek (%84) $H_2$ verimi elde edilmiştir.

- Besleme akımındaki artan oksijen miktarı ile $H_2/CO$ mol oranınında değiştiği belirlenmiştir. Artan $O_2/CH_4$ mol oranıyla $H_2/CO$ mol oranı da artmış ve $O_2/CH_4$ mol oranı 0,3 olduğu değerde en yüksek değer (1,39) elde edilmiştir.
- Besleme akımındaki $O_2$ miktarının oksidatif buhar reformlama tepkimesindeki katalitik aktiviteye etkisinin belirlenmesi amacıyla $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(2:1)}$ katalizörü ile besleme akımındaki $O_2/CH_4$ mol oranı 0,1, 0,2 ve 0,3 olacak şekilde gerçekleştirilen deneyler sonucunda, en iyi sonuç $O_2/CH_4$ mol oranı 0,2 ve 0,2'den küçük olduğu durumda elde edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, biyogazın oksidatif buhar reformlama deney sistemi tasarlanıp kurulmuştur. Ayrıca literatürde biyogazın oksidatif buhar reformlamasında kullanılmayan farklı Ce miktarlarında (ağ.%2,5/5/7,5/10,0) ve Mg:Al mol oranlarında (1:1,2:1,3:1) Ni-$CeO_2$/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin arasından $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(2:1)}$ katalizörü ile yüksek $CH_4$ (%96) ve $CO_2$ (%82) dönüşümü ve $H_2/CO$ mol oranı (1,57) elde edilerek literatüre katkı sağlanmıştır. Yapılan bu çalışmada hazırlanan $Ni_{10}Ce_{2,5}/MgAl_{(2:1)}$ hidrotalsit benzeri katalizör ile yüksek $CH_4$ dönüşümü ve $H_2$ verimine ulaşılmıştır. Ni-$CeO_2$/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörlerle biyogazın oksidatif buhar reformlaması ile ilgili ileride yapılacak çalışmalarda, $CO_2$ dönüşümünün ve $H_2/CO$ mol oranının daha yüksek değerlerde elde etmek amacıyla, besleme içeriğindeki $H_2O/CH_4$, $O_2/CH_4$ ve $CO_2/CH_4$ mol oranı değiştirilerek, besleme akımının katalitik aktiviteye etkisinin incelenmesi önerilmektedir.

## KAYNAKLAR


Alves H. J., Bley Junior C., Niklevicz R. R., Frigo E. P., Frigo M. S., Coimbra-Araújo C. H., Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**(13), 5215–5225.

Asencios Y. J. O., Bellido J. D. A., Assaf E. M., Synthesis of NiO-MgO-$ZrO_2$ catalysts and their performance in reforming of model biogas, *Applied Catalysis A: General*, 2011, **397**(1-2), 138–144.

Balat M., Balat H., Biogas as a Renewable Energy Source A Review, *Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2009, **31**(14), 1280–1293.

Barreto L., Makihira, A., Riahi K., The hydrogen economy in the 21st century: A sustainable development scenario, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, **28**(3), 267–284.

Benito M., Garcia, S., Ferreira-Aparicio P., Daza L., Development of Biogas Reforming Ni-La-Al Catalysts For Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 2007, **169**, 177–183.

Bereketidou O. A., Goula M. A., Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria-alumina catalysts, *Catalysis Today*, 2012, **195**(1), 93–100.

Cantrell D. G., Gillie L. J., Lee A. F., Wilson K., Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 2005, **287**(2), 183–190.

Choudhary V. R., Mondal K. C., Choudhary T. V., Partial oxidation of methane to syngas with or without simultaneous steam or $CO_2$ reforming over a high-temperature stable-NiCoMgCeOx supported on zirconia-hafnia catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 2006, **306**, 45–50.

Çanka Kılıç F., Biyogaz, Önemi, Genel Durumu ve Türkiye'deki Yeri, *Mühendis ve Makina*, 2011, **52**(617), 94–106.

Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K., Fierro J. L. G., Biogas reforming over bimetallic PdNi catalysts supported on phosphorus-modified alumina, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(17), 10635–10647.

Daza C. E., Gallego, J., Mondragon F., Moreno S., Molina R., High stability of Ce-promoted Ni/Mg–Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane, *Journal of Fuel*, 2010, **89**, 592-603.

Daza C. E., Cabrera C.R., Moreno, S., Molina R., Syngas production from $CO_2$ reforming of methane using Ce-doped Ni-catalysts obtained from hydrotalcites by reconstruction method, *Journal of Applied Catalysis A: General*, 2010, **378**, 125-133.

Deublein D., Steinhauser A., *Biogas From Waste And Renewable Resources*, 2nd ed., Wiley, Germany, 2011.

Dunn S., Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, **27**(3), 235–264.

Fakeeha A. H., Khan W. U., Al-fatesh A. S., Abasaeed A. E., Stabilities of zeolite-supported Ni catalysts for dry reforming of methane, *Chinese Journal of Catalysis*, 2013 **34**(4), 764–768.

García-Vargas J. M., Valverde J. L., De Lucas-Consuegra A., Gomez-Monedero B., Dorado F., Sánchez P., Methane tri-reforming over a Ni/β-SiC-based catalyst: Optimizing the feedstock composition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**(11), 4524–4532.

García-Vargas J. M., Valverde J. L., Díez J., Sánchez, P., Dorado F., Preparation of Ni-Mg/β-SiC catalysts for the methane tri-reforming: Effect of the order of metal impregnation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **164**, 316–323.

Hagen J., *Industrial Catalysis*, 2nd ed., Wiley, Germany, 2006.

Izquierdo U., Barrio V. L., Bizkarra K., Gutierrez A. M., Arraibi J. R., Gartzia L., Cambra J. F., Ni and RhNi catalysts supported on Zeolites L for hydrogen and syngas production by biogas reforming processes, *Chemical Engineering Journal*, 2014, **238**, 178–188.

Izquierdo U., Barrio V. L., Requies J., Cambra J. F., Güemez M. B., Arias P. L., Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**(18), 7623–7631.

Jiang H., Li H., Xu H., Zhang Y., Preparation of $Ni/Mg_xTi_{1-x}O$ catalysts and investigation on their stability in tri-reforming of methane, *Fuel Processing Technology*, 2007, **88**(10), 988–995.

Kang J. S., Kim D. H., Lee S. D., Hong S. I., Moon D. J., Nickel-based tri-reforming catalyst for the production of synthesis gas, *Applied Catalysis A: General*, 2007, **332**(1), 153–158.

Kang K. M., Kim H. W., Shim I. W., Kwak H. Y., Catalytic test of supported Ni catalysts with core/shell structure for dry reforming of methane, *Fuel Processing Technology*, 2011, **92**(6), 1236–1243.

Lo Faro M., Vita A., Pino L., Aricá A. S., Performance evaluation of a solid oxide fuel cell coupled to an external biogas tri-reforming process, *Fuel Processing Technology*, 2013, **115**, 238–245.

Lyord L., *Handbook of Industrial Catalysis*, 1st ed., Springer, London, 2011.

Majewski A. J., Wood J., Tri-reforming of methane over Ni@$SiO_2$ catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(24), 12578–12585.

Meshkani F., Rezaei M., Andache M., Investigation of the catalytic performance of Ni/MgO catalysts in partial oxidation, dry reforming and combined reforming of methane, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, **20**(4), 1251–1260.

Momirlan M., Veziroglu T. N., The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, **30**(7), 795–802.

Özdemir H., Öksüzömer F., Gürkaynak M. A., Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on $H_2$/CO ratio and carbon deposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(22), 12147–12160.

Özkara-Aydınoğlu Ş., Aksoylu A. E., $CO_2$ reforming of methane over Pt-Ni/$Al_2O_3$ catalysts: Effects of catalyst composition, and water and oxygen addition to the feed, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(4), 2950–2959.

Pan W., Zheng, J., Song C., Catalytic Tri-reforming of Methane Using Flue Gas from Fossil Fuel-based Power Plants, *ACS Division of Fuel Chemistry*, 2002, **47**(1), 262–263.

Pino L., Vita, A., Cipitì F., Laganà, M., Recupero V., Hydrogen production by methane tri-reforming process over Ni-ceria catalysts: Effect of La-doping, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **104**(1-2), 64–73.

Pino L., Vita, A., Laganà M., Recupero V., Hydrogen from biogas: Catalytic tri-reforming process with Ni/LaCeO mixed oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **148-149**, 91–105.

Rahemi N., Haghighi M., Babaluo A. A., Jafari M. F., Khorram S., Non-thermal plasma assisted synthesis and physicochemical characterizations of Co and Cu doped Ni/$Al_2O_3$ nanocatalysts used for dry reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**(36), 16048–16061.

Ross J. R. H., *Heterogeneous Catalysis Fundamentals and Applications*, 1st ed., Elsevier, Spain, 2012.

San-José-Alonso D., Juan-Juan J., Illán-Gómez M. J., Román-Martínez M., Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, 2009, **371**(1-2), 54–59.

Schwarz J. A., Contescu C., Contescu A., Methods for Preparation of Catalytic Materials, *Chemical Reviews*, 1995, **95**(3), 477–510.

Shah T. Y., Gardner H. T., Dry Reforming of Hydrocarbon Feedstocks, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2014, **56**(4), 476-536.

Si L., Wang C., Sun N., Wen X., Zhao N., Xiao F., Sun Y., Influence of preparation conditions on the performance of Ni-CaO-$ZrO_2$ catalysts in the tri-reforming of methane, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, **40**(2), 210–215.

Song C., Pan W., Tri-reforming of methane: A novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired $H_2$/CO ratios, *Catalysis Today*, 2004, **98**(4), 463–484.

Sun D., Li X., Ji S., Cao L., Effect of $O_2$ and $H_2O$ on the tri-reforming of the simulated biogas to syngas over Ni-based SBA-15 catalysts, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2010, **19**(4), 369–374.

Takehira K., Shishido T., Wang P., Kosaka T., Takaki K., Autothermal reforming of $CH_4$ over supported Ni catalysts prepared from Mg-Al hydrotalcite-like anionic clay, *Journal of Catalysis*, 2004, **221**(1), 43–54.

Tankov I., Arishtirova K., Bueno J. M. C., Damyanova S., Surface and Structural Features of Pt/$PrO_2$–$Al_2O_3$ Catalysts for Dry Methane Reforming, *Applied Catalysis A: General*, 2014, **380**, 110-122.

Taufiq-Yap Y. H., Sudarno Rashid U., Zainal Z., $CeO_2$-$SiO_2$ supported nickel catalysts for dry reforming of methane toward syngas production, *Applied Catalysis A: General*, 2013, **468**, 359–369.

Thomas J. M., Thomas W. J., *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, 1st ed., Weinheim, Germany, 1997.

Vita A., Pino L., Cipitì F., Laganà M., Recupero V., Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over $NiCeO_2$ catalysts: Optimal operative condition and effect of nickel content, *Fuel Processing Technology*, 2014, **127**, 47–58.

Walker D. M., Catalytic Tri-reforming of Biomass-Derived Syngas to Produce Desired $H_2$:CO Ratios for Fuel Applications, *Catalysis Today*, 2012, **445-446**, 463–484.

Walker D. M., Pettit S. L., Wolan J. T., Kuhn J. N., Synthesis gas production to desired hydrogen to carbon monoxide ratios by tri-reforming of methane using Ni-MgO-(Ce,Zr)$O_2$ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **445-446**, 61–68.

Xu J., Zhou W., Li Z., Wang J., Ma J., Biogas reforming for hydrogen production over a Ni-Co bimetallic catalyst: Effect of operating conditions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(23), 13013–13020.

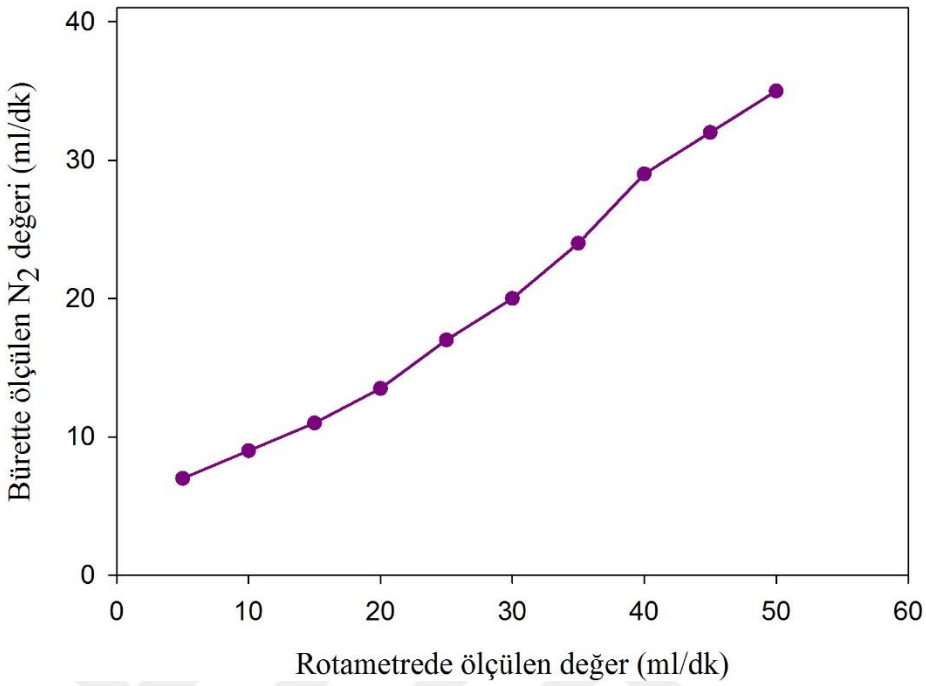
Xu Z. P., Zhang J., Adebajo M. O., Zhang H., Zhou C., Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives, *Applied Clay Science*, 2011, **53**(2), 139–150.

York A., Xiao T., Green M., Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas, *Topics in Catalysis*, 2003, **22**(4), 345–358.

Zhang Y., Zhang S., Gossage L. J., Lou H. H., Benson J. T., Thermodynamic Analysis of Trireforming Reactions to Produce Syngas, *Energy Fuels*, 2014, **28**, 2717-2726.

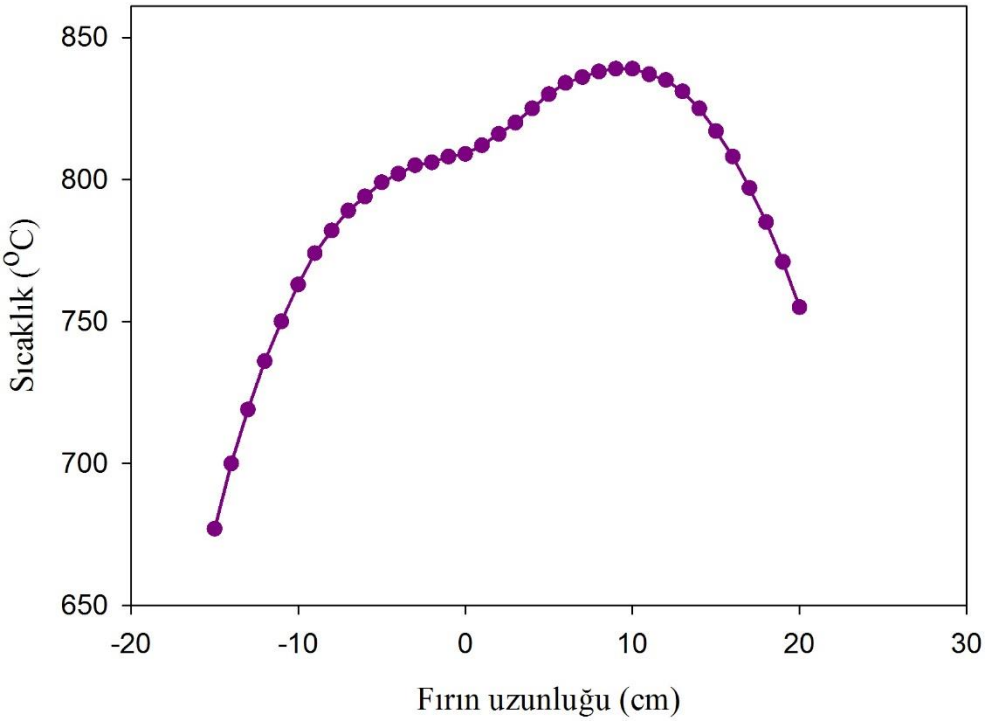
# EKLER

**Ek-A**

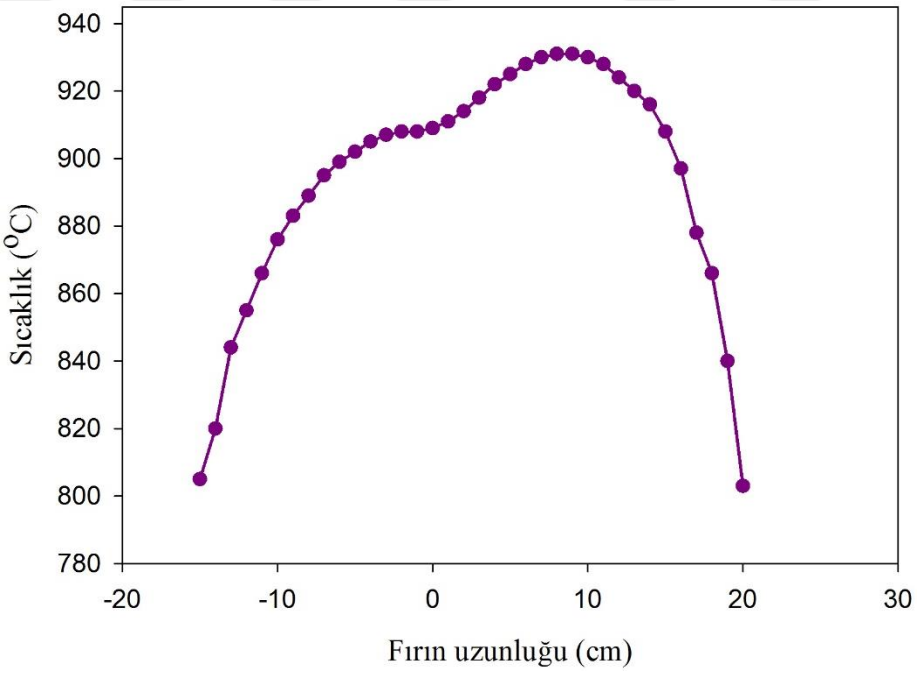



Şekil A.1. $N_2$ gazı için rotametre kalibrasyonu

**Ek-B**



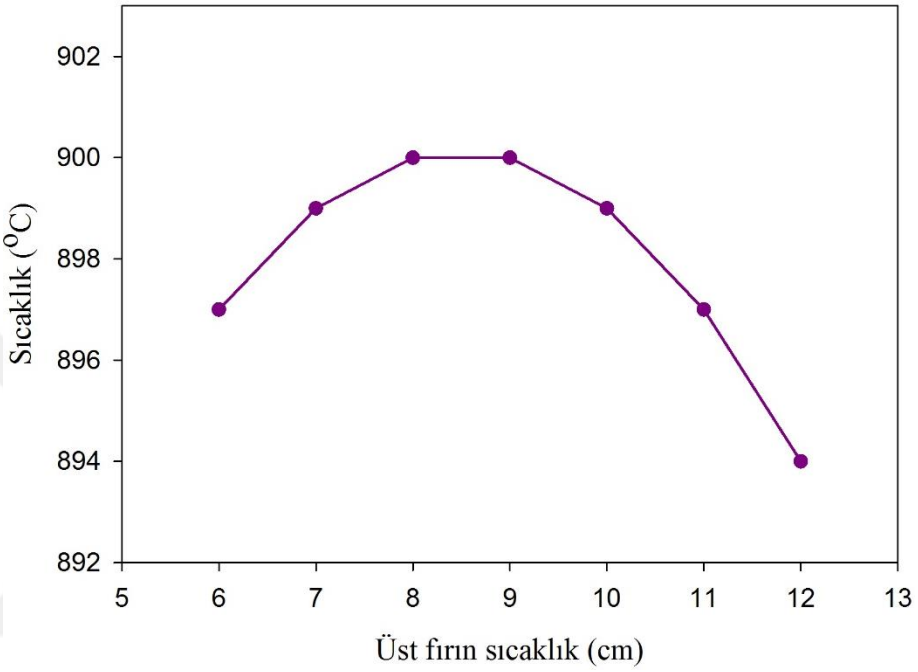

Şekil B.1. 800 °C fırın sıcaklık dağılımı



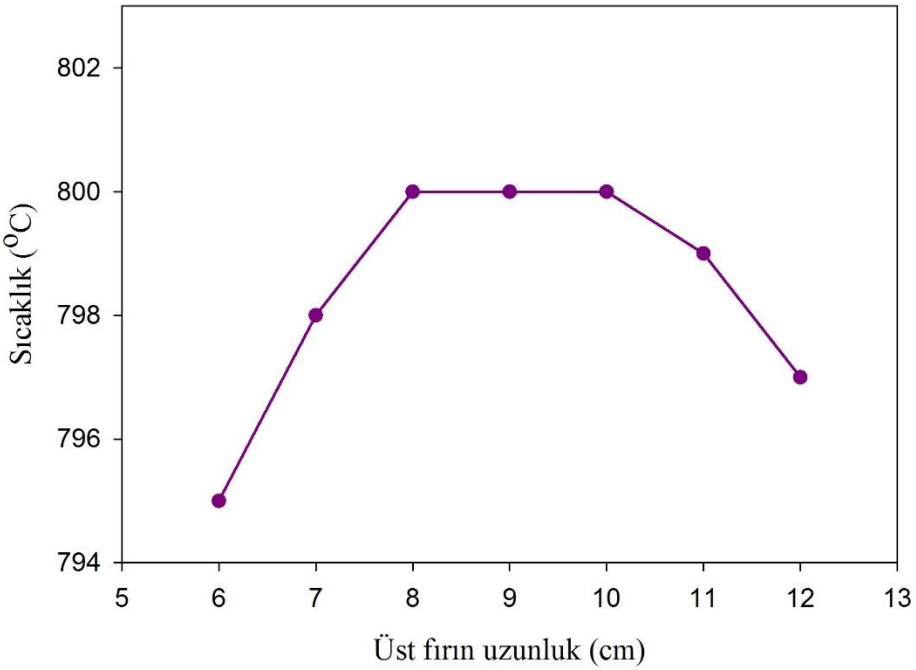

Şekil B.2. 900 °C'de fırın sıcaklık dağılımı dağılımı

Fırın sıcaklık dağılımları incelenerek reaktör içindeki katalizör yatağının yeri belirlenmiştir. Sıcaklık değişiminin diğer kısımlara göre daha az gözlemlendiği üst fırının 7,5 ve 10 cm arasında kalan kısıma katalizör yatağı yerleştirilmiştir.

Sıcaklık profillerinden, fırına girilen sıcaklık ile sıcaklık ölçerin ölçtüğü sıcaklık arasında yaklaşık 10 $^{o}$C fark olduğu saptanmıştır. Katalizör yatağı yerleştirilecek olan kısmın gerçek sıcaklığını belirlemek için tekrar bir sıcaklık profili çıkartılmıştır. Katalizör yatağının 800 ve 900 $^{o}$C'deki sıcaklık dağılımı Şekil B.3 ve Şekil B.4'de verilmiştir.




Şekil B.3. 865 $^{o}$C fırına girilen sıcaklık değeri ile katalizör yatağının gerçek sıcaklığı




Şekil B.4. 761 ºC fırına girilen sıcaklık değeri ile katalizör yatağının gerçek sıcaklığı

**Ek-C**

Katalizör destek malzemesi olan hidrotalsitin hazırlanması için yapılan hesaplamalar;

Mg:Al = 1:1 için yapılan hesaplamalar;

1M 200 ml'lik çözelti için;

$$1 = \frac{n}{0,2}$$

n = 0,2 mol = 200 mmol  100 mmol $Mg^{+2}$ ve 100 mmol $Al^{+3}$

0,1 mol $Mg^{+2}$ (25,64 g ) magnezyum nitrat hekzahidrat tuzundan tartılır. 0,1 mol $Al^{+3}$ (37,51 g) aluminyum nitrat hekzahidrat tuzundan tartılır. Tartılan tuzlar alınır ve 200 ml saf suda çözülür.

0,2 mol $Na_2CO_3$ (21,19 g) tartılır ve 200 ml saf suda çözülür.

pH ayarını sağlamak için 1M NaOH hazırlanır.

$$1 = \frac{n}{0,1}$$ n = 0,1 mol  0,1 x 40 = 4 NaOH alınır 100 ml suda çözülür.

Mg/Al = 2:1 için yapılan hesaplamalar;

1M 200 ml'lik çözelti için;

200 ml'lik çözelti 133,33 mmol $Mg^{+2}$ ve 66,67 mmol $Al^{+3}$ içermektedir. 0,13 mol $Mg^{+2}$ (34,10 g) magnezyum nitrat hekzahidrat tuzundan ve 0,06 mol $Al^{+3}$ (22,51 g) aluminyum nitrat hekzahidrat tuzundan tartılır. Tartılan tuzları alınır ve 200 ml saf suda çözülür.

0,2 mol $Na_2CO_3$ = 21,19 g tartılır ve 200 ml saf suda çözülür.

pH ayarını sağlamak için 1M NaOH hazırlanır.

n = 0,1 mol  0,1 x 40 = 4 NaOH alınır, 100 ml suda çözülür.

Mg/Al = 3:1 için yapılan hesaplamalar;

1M 200 ml'lik çözelti için;

200 ml'lik çözelti 150 mmol $Mg^{+2}$ ve 50 mmol $Al^{+3}$ içermektedir. 0,15 mol $Mg^{+2}$ (38,46 g) magnezyum nitrat hekzahidrat ve 0,05 mol $Al^{+3}$ (18,76 g) aluminyum nitrat hekzahidrat tuzundan tartılır. Tartılan tuzları alınır ve 200 ml saf suda çözülür.

0,2 mol $Na_2CO_3$ = 21,19 g tartılır ve 200 ml saf suda çözülür.

pH ayarını sağlamak için 1M NaOH hazırlanır.

n = 0,1 mol  0,1 x 40 = 4 NaOH alınır ve 100 ml suda çözülür.

Katalizör desteği üzerine nikel yüklemesi hesaplamaları;

Mg-Al hidrotalsit benzeri katalizör desteği üzerine ağ.%10 nikel emdirilmesi yapılmıştır.

Destek malzemesinin ağırlığı = 11,89 g

$$\frac{\text{nikel ağırlığı}}{\text{nikel ağırlığı + destek ağırlığı}} = \frac{1}{100}$$

$$\frac{Ni}{Ni + 11,89} = \frac{1}{10}$$

10 Ni = Ni + 11,89

Ni = 1,31g

$Ni(NO_3)_2.6H_2O$ tuzunun molekül ağırlığı = 290,81 g

290,81 — 58,69 (nikelin molekül ağırlığı)

x — 1,31g (nikel miktarı)

x = 6,54 g $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ tuzu tartılır ve 75 ml saf suyun içinde çözülür.

Ni-$CeO_2$/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörlerin hazırlanması;

$Ni_{10}/MgAl_{(1:1)}$ hidrotalsit benzeri katalizör üzerine ağ.%2,5 Ce yüklemesi hesaplamaları;

$Ni_{10}/MgAl_{(1:1)}$ katalizörünün ağırlığı = 2,60 g

$$\frac{\text{seryum ağırlığı}}{\text{seryum ağırlığı + niht ağırlığı}} = \frac{2,5}{100}$$

$$\frac{Ce}{Ce + 2,60} = \frac{2,5}{100}$$

$0,02Ce + 0,06 = Ce$

$Ce = 0,06$ g

Ce(III)nitrat hekzahidrat molekül ağırlığı = 434,23 g/mol

Ce molekül ağırlığı = 140,12 g/mol

434,23 g/mol — 140,12 g/mol

x — 0,06 g/mol

x = 0,20 g Ce(III) nitrat hekzahidrat tuzundan alınır ve 50 ml suda çözülür.

Ağ.%5, 7,5, 10 Ce içeren katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan hesaplamalar da benzer şekilde yapılmıştır.

**Ek-D**

Besleme akımındaki gazlarının hacimlerinin hesaplanması;

Boşluk hızı hesabı (ml/gkat.sa);

$$\text{Boşluk hızı} = \frac{\text{Toplam gaz hacmi (ml/dk)}}{\text{katalizör ağırlığı (mg)}}$$

$$\text{Boşluk hızı} = \frac{150 \text{ ml/dk}}{200 \text{ mg}} \text{x} \frac{1000 \text{ g}}{\text{mg}} \text{x} \frac{60 \text{ dk}}{1\text{sa}}$$

Besleme gazının molce içeriği; $CH_4/CO_2/O_2/H_2O$ = 1/0,67/0,1/0,3 olarak belirlenmiştir.

Toplam gaz akış hızı = 150 ml/dk

$N_2$ gazının akış hızı = 20 ml/dk

Tepkimeye giren gazların akış hızı = 130 ml/dk olacaktır.

$$\frac{130}{(1+0,67+0,1+0,3)} = 62,8 \text{ ml/dk } (CH_4\text{'ın hacimsel akış hızı})$$

$CO_2$, $O_2$ ve $H_2O$'nun hacimsel akış hızını hesaplamak için $CH_4$'ın hacimsel akış hızı her bir gazın mol sayısı ile çarpılır.

$CH_4$ = 62,8 ml/dk

$CO_2$ = 62,8 x 0,67 = 42,08 ml/dk

$O_2$ = 62,8 x 0,1 = 6,28 ml/dk

$H_2O$ = 62,8 x 0,3 =18,84 ml/dk

Boşluk hızı hesaplanırken sıcaklık olarak tepkime sıcaklığı referans alınmıştır. Bu nedenle hesaplanan besleme akımı gazlarının hacimleri 800 $^oC$'de sahip oldukları hacimlerdir. Besleme akımındaki gazların oda sıcaklığındaki (25 $^oC$) hacimleri ideal gaz kabulu ile hesaplanır.

$$\frac{F_{CH_4(800\ ^oC)}}{F_{CH_4(25\ ^oC)}} = \frac{1073K}{298K}$$

$$\frac{62,8\ ml/dk}{F_{CH_4(25\ ^oC)}} = 3,60$$

$$F_{CH_4(25\ ^oC)} = 17,44\ ml/dk$$

$$\frac{F_{CO_2(800\ ^oC)}}{F_{CO_2(25\ ^oC)}} = \frac{1073K}{298K}$$

$$\frac{42,08\ ml/dk}{F_{CO_2(25\ ^oC)}} = 3,60$$

$$F_{CO_2(25\ ^oC)} = 11,7\ ml/dk$$

$$\frac{F_{O_2(800\ ^oC)}}{F_{O_2(25\ ^oC)}} = \frac{1073K}{298K}$$

$$\frac{6,28\ ml/dk}{F_{O_2(25\ ^oC)}} = 3,60$$

$$F_{O_2(25\ ^oC)} = 1,7\ ml/dk$$

$$\frac{F_{H_2O\ (800\ ^oC)}}{F_{H_2O\ (100\ ^oC)}} = \frac{1073K}{373K}$$

$$\frac{18,84\ ml/dk}{F_{H_2O\ (100\ ^oC)}} = 2,88$$

$$F_{H_2O\ (100\ ^oC)} = 6,54\ ml/dk$$

1 atm basınçta suyun özgül hacmi = 1,69 $m^3/kg$

Suyun kütlesi = $m_{H_2O} = \frac{6,54\ ml/dk \times 10^{-6} m^3/ml}{1,69\ m^3/kg} \times \frac{1000\ g}{1\ kg}$

$m_{H_2O}$ = 0,004 g

$H_2O$ yoğunluğu = 1 g/ml

$$\frac{1g}{ml} = \frac{0{,}004\ g}{F_{H_2O}}$$

$F_{H_2O}$ = 0,004 ml/dk

**Ek-E**

Dönüşüm ve verim hesaplamaları;

| RetTime [min] | Type | Area [pA*s] | Amt/Area | Norm % | Grp | Name |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.877 | | - | - | - | | n-hexane |
| 1.428 | BB | 13.93799 | 2.79064e-2 | 0.413002 | | methane |
| 1.589 | | - | - | - | | ethane |
| 1.768 | | - | - | - | | ethylene |
| 2.170 | | - | - | - | | propane |
| 2.878 | | - | - | - | | propylene |
| 3.259 | | - | - | - | | i-butane |
| 3.399 | | - | - | - | | n-butane |
| 3.442 | | - | - | - | | propadiene |
| 3.512 | | - | - | - | | acetylene |
| 4.065 | | - | - | - | | t-2-butene |
| 4.141 | | - | - | - | | 1-butene |
| 4.241 | | - | - | - | | i-butylene |
| 4.347 | | - | - | - | | c-2-butene |
| 4.601 | | - | - | - | | i-pentane |
| 4.723 | | - | - | - | | n-pentane |
| 4.865 | | - | - | - | | 1,3-butadiene |
| 4.899 | | - | - | - | | metyl acetylene |
| 5.172 | | - | - | - | | t-2-pentene |
| 5.265 | | - | - | - | | 2-methyl-2-butene |
| 5.320 | | - | - | - | | 1-pentene |
| 5.414 | | - | - | - | | c-2-pentene |
| Totals : | | | | 0.413002 | | |

Signal 2: TCD2 B, Back Signal

| RetTime [min] | Type | Area [25 µV*s] | Amt/Area | Norm % | Grp | Name |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.975 | | - | - | - | | oxygen |
| 2.742 | BB | 3654.73950 | 2.27655e-3 | 8.834490 | | nitrogen |
| 4.133 | BB | 2552.99097 | 1.82989e-3 | 4.960456 | | CO2 |
| 5.140 | BB S | 1.44988e4 | 2.16371e-3 | 33.310219 | | CO |
| Totals : | | | | 47.105164 | | |

Signal 3: TCD3 C, Aux Signal

| RetTime [min] | Type | Area [25 µV*s] | Amt/Area | Norm % | Grp | Name |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.110 | BB | 8566.07227 | 5.77006e-3 | 52.481834 | | hydrogen |
| Totals : | | | | 52.481834 | | |

Şekil E.1. Gaz ürünlerin GC analiz sonuçları

| RetTime [min] | Type | Area [pA*s] | Amt/Area | Norm % | Grp | Name |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.877 | | - | - | - | | n-hexane |
| 1.426 | BB S | 1309.28699 | 2.79064e-2 | 41.184830 | | methane |
| 1.589 | | - | - | - | | ethane |
| 1.768 | | - | - | - | | ethylene |
| 2.170 | | - | - | - | | propane |
| 2.878 | | - | - | - | | propylene |
| 3.259 | | - | - | - | | i-butane |
| 3.399 | | - | - | - | | n-butane |
| 3.442 | | - | - | - | | propadiene |
| 3.512 | | - | - | - | | acetylene |
| 4.065 | | - | - | - | | t-2-butene |
| 4.141 | | - | - | - | | 1-butene |
| 4.241 | | - | - | - | | i-butylene |
| 4.347 | | - | - | - | | c-2-butene |
| 4.601 | | - | - | - | | i-pentane |
| 4.723 | | - | - | - | | n-pentane |
| 4.865 | | - | - | - | | 1,3-butadiene |
| 4.899 | | - | - | - | | metyl acetylene |
| 5.172 | | - | - | - | | t-2-pentene |
| 5.265 | | - | - | - | | 2-methyl-2-butene |
| 5.320 | | - | - | - | | 1-pentene |
| 5.414 | | - | - | - | | c-2-pentene |
| Totals : | | | | 41.184830 | | |

Signal 2: TCD2 B, Back Signal

| RetTime [min] | Type | Area [25 µV*s] | Amt/Area | Norm % | Grp | Name |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.980 | BB | 5294.04492 | 2.32193e-3 | 13.855874 | | oxygen |
| 2.734 | BB | 5712.78613 | 2.27655e-3 | 14.659657 | | nitrogen |
| 4.101 | BB | 1.46897e4 | 1.82989e-3 | 30.299640 | | CO2 |
| 5.297 | | - | - | - | | CO |
| Totals : | | | | 58.815170 | | |

Şekil E.2. Besleme gazı GC analiz sonuçları

Gazlar için ideal gaz kabulu yapılıp mol sayısı hacime eşitlenir. $N_2$ hacmi tepkime sonunda değişmediğinden, $N_2$ gazının hacmi referans alınıp diğer ürün gazlarının miktarı belirlenir.

Tablo E.1. Gönderilen besleme gaz miktarı ve GC'de okunan değerler

| **Kütle akış ölçerler de gönderilen gaz hacimsel akış hızları (ml/dk)** | **GC'de okunan yüzde hacim** |
|---|---|
| $CH_4 = 17$ | 41,18 |
| $CO_2 = 11$ | 30,30 |
| $O_2 = 3$ | 13,86 |
| $N_2 = 6$ | 14,66 |

Tablo E.2. GC'de okunan ürün gaz değerleri

| **GC'de okunan ürün gaz hacimleri (%)** | **$N_2$ hacmi referans alınıp bulunan hacimsel akış hızı (ml/dk)** |
|---|---|
| $CH_4 = 0,41$ | 0,28 |
| $CO_2 = 4,96$ | 3,37 |
| $O_2 = 0$ | 0 |
| $CO = 33,31$ | 22,63 |
| $N_2 = 8,83$ | 6,05 |
| $H_2 = 52,48$ | 35,70 |

$N_2 = 6$ ml/dk — 8,83

$CH_4$ — 0,41

$CH_4 = 0,28$ ml/dk

$N_2 = 6$ ml/dk — 8,83

$CO_2$ — 4,96

$CO_2 = 3,37$ ml/dk

$N_2 = 6$ ml/dk — 8,83

CO — 33,31

CO = 22,63 ml/dk

$N_2 = 6$ ml/dk — 8,83

$H_2$ — 52,48

$H_2 = 35,70$ ml/dk

Metan dönüşümü;

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4(g)} - F_{CH_4(ç)}}{F_{CH_4(g)}} \text{ x } 100$$

$$X_{CH_4} = \frac{17 - 0,28}{17} \text{ x } 100$$

$X_{CH_4}$ = % 98,4

Karbondioksit dönüşümü;

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2(g)} - F_{CO_2(ç)}}{F_{CO_2(g)}} \text{ x } 100$$

$$X_{CO_2} = \frac{11 - 3,37}{11} \text{ x } 100$$

$X_{CO_2}$ = % 69,4

Hidrojen verimi;

$$V_{H_2} = \frac{F_{H_2(ç)}}{2F_{CH_4(g)} + F_{H_2O(g)}} \text{ x } 100$$

$$V_{H_2} = \frac{128,54}{2 \; x \; 61,21 + 17,97} \text{x} 100$$

$V_{H_2}$ = % 91,6

$H_2$/CO mol oranı;

$$H_2/CO = \frac{F_{H_2(ç)}}{F_{CO(ç)}}$$

$$H_2/CO = \frac{35,7}{22,63} = 1,58$$

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

**Doğan M.**, Akın A. N., Gliserinden Katalitik Buhar Reformlama ile Hidrojen Eldesi, *2. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi (UKMÖK 2),* Ankara, Türkiye, 4-6 Mayıs 2013.

**Doğan M.**, Tekin G. N., Kibar M. E., Akın A. N., Dünyada Fosil Kökenli Kaynakların Rezervleri ve Geleceği, *Uluslararası Güvenlik Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 8-9 Ekim 2013.

Tekin G. N., **Doğan M.**, Kibar M. E., Akın A. N., Günümüzde Kimyasal Silahların Sınıflandırılması ve Korunma Yöntemleri, *Uluslararası Güvenlik Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 8-9 Ekim 2013.

Tekin G. N., **Doğan M.**, Kibar M. E., Akın A. N., Günümüzde Kitle İmha Silahlarının Yayılması, Güvenliği ve Korunma Yöntemleri, *Uluslararası Güvenlik Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 8-9 Ekim 2013.

**Doğan M.**, Kibar M. E., Akın A. N., Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Hidrojen Eldesi, *Uluslararası Güvenlik Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 8-9 Ekim 2013.

Tekin G. N., **Doğan M.**, Kibar M. E., Akın A. N., Kimyasal Silahların Kimyası ve Üretim Teknolojileri, *Uluslararası Güvenlik Kongresi,* Kocaeli, Türkiye, 8-9 Ekim 2013.

**Doğan M.**, Yüksel D. İ., Kibar M. E., Akın A. N., Preparation of Hydrotalcite Catalysts for Steam Reforming of Glycerol, *NCC5-The 5th National Catalysis Conference*, Adana, Türkiye, 23-27 Nisan 2014.

**Doğan M.**, Özcan O., Kibar M. E., Akın N. A., Oxidative Steam Reforming of Biogas over NiCe/MgAl Hydrotalcite-like catalysts, *NCC6-The 6th Catalysis Conference*, Bursa, Türkiye 27-30 Nisan 2016.

Engintepe E., **Doğan M.**, Özcan O., Kibar M. E., Akın N. A., Partial oxidation of biogas for hydrogen production over Ce-promoted Ni/MgAl Hydrotalcite-like catalyst, *8th International Exergy, Energy and Environment Symposium*, Antalya, Türkiye, 1-4 Mayıs 2016.

**Doğan M.**, Engintepe E., Özcan O., Kibar M. E., Akın N. A., Synthesis Gas Production from Tri-Reforming and Partial Oxidation of Simulated Biogas over $Ni/ZrO_2$-$MgO$-$Al_2O_3$, *8th International Exergy, Energy and Environment Symposium*, Antalya, Türkiye, 1-4 Mayıs 2016.

Kantarcı O., Engintepe E., **Doğan M.**, Akın N. A., Biyogazın üçlü reformlaması için $Ni/CeO_2$-$MgO$-$Al_2O_3$ katalizörlerinin geliştirilmesi, *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK 2016)*, İzmir, Türkiye, 23-26 Ağustos 2016.

## ÖZGEÇMİŞ

Merve Doğan 1991 yılında Kırklareli'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kırklareli'de tamamladı. 2009 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2013 yılında mezun oldu. 2013-2014 öğretim yılı başında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.