



Preparation of Ni-CeO₂/MgAl hydrotalcite-like catalyst for biogas oxidative steam reforming

Merve Doğan Özcan*^{ID}, Orhan Özcan^{ID}, Murat Efgan Kibar^{ID}, Ayşe Nilgün Akın^{ID}

Department of Chemical Engineering, Kocaeli University, Kocaeli, 41380, Turkey

Highlights:

- Production of synthesis gas from biogas as a renewable energy source
- Synthesis gas with desired H₂/CO molar ratio can be obtained
- Preparation of nickel-based CeO₂ promoted hydrotalcite-like catalysts

Keywords:

- Oxidative steam reforming of biogas
- Syngas
- Ni-CeO₂/MgAl hydrotalcite-like catalyst

Graphical/Tabular Abstract

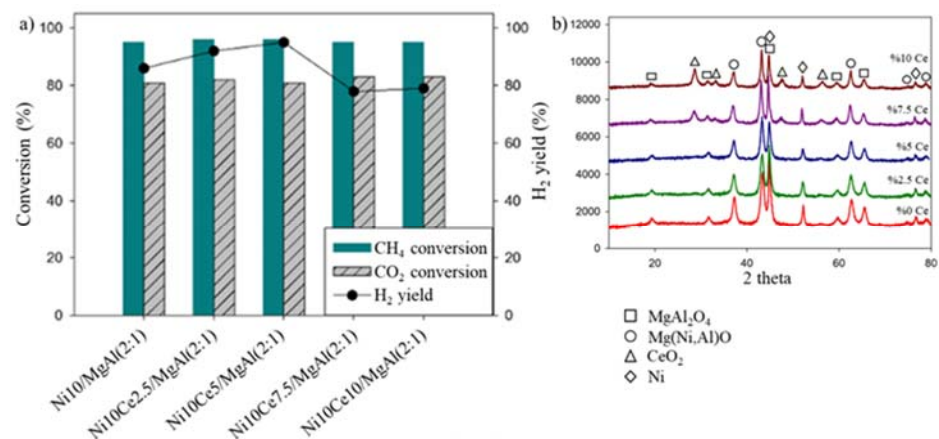


Figure A. Effect of increasing Ce content on a) catalytic activity b) catalyst structure after reduction

Article Info:

Research Article
Received: 13.11.2017
Accepted: 16.04.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.460508

Acknowledgement:

This work was funded by Kocaeli University Research Fund with project number 2014/29.

Correspondence:

Author: Merve Doğan Özcan
e-mail: mervedoganozcan@gmail.com
phone: +90 262 303 3553

Purpose: In this work, it is aimed to develop new and active catalyst for oxidative steam reforming of biogas to produce syngas.

Theory and Methods:

Hydrotalcite-like support materials were prepared by co-precipitation method, nickel and cerium loadings were carried out by using wet impregnation method. Structural and textural properties of the catalysts were determined by X-ray diffraction (XRD), Brunauer Emmett Teller (BET), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and Scanning Electron Microscope (SEM) analyzes. Biogas oxidative steam reforming reactions were performed in a fixed-bed quartz reactor at 800 °C under atmospheric pressure.

Results:

All catalysts were studied under the reaction conditions of the feed gas molar ratios of CH₄/CO₂/O₂/H₂O = 1.0/0.67/0.1/0.3 and space velocity of 45000 ml/gcat.h. The highest catalytic activity was obtained with Ni₁₀Ce_{2.5}/MgAl(2:1) hydrotalcite-like catalyst with CH₄ conversion of 96%, CO₂ conversion of 82%, H₂ yield of 92% and H₂/CO molar ratio of 1.57.

Conclusion:

In this study, when the molar ratio of MgAl in the hydrotalcite-like structure was 2:1, the maximum H₂ yield was reached whereas no significant change was observed in CH₄ and CO₂ conversions. Furthermore, when the effect of Ce loadings with Mg:Al (2:1) was investigated, the decrease in H₂ yield was observed with the increasing Ce content after 5 wt. %.



Biyogazın oksidatif buhar reformlaması için Ni-CeO₂/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörün hazırlanması

Merve Doğan Özcan*^{ID}, Orhan Özcan^{ID}, Murat Efgan Kibar^{ID}, Ayşe Nilgün Akın^{ID}

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, 41380, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyogazdan sentez gazı üretimi
- İstenilen H₂/CO mol oranında sentez gazı elde edilebilmesi
- Nikel temelli hidrotalsit benzeri katalizörlerin hazırlanması

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 13.11.2017
Kabul: 16.04.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.460508

Anahtar Kelimeler:

Biyogazın oksidatif buhar reformlaması,
sentez gazı,
Ni-CeO₂/MgAl hidrotalsit benzeri katalizör

ÖZET

Bu çalışmada, biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimeleri ile sentez gazı elde etmek için yeni ve aktif katalizör geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, literatürde biyogazın oksidatif buhar reformlamasında kullanılmayan, farklı seryum (Ce) miktarlarında (ağ.%2,5/5,0/7,5/10,0) ve Mg:Al mol oranlarında (1:1, 2:1, 3:1) ve sabit nikel (Ni) yüklemesiyle (ağ.%10) Ni-CeO₂/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörler hazırlanmıştır. Hidrotalsit benzeri destek malzemeleri birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanırken, nikel ve seryum yüklemeleri ıslak emdirme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin yapısal ve fiziksel özellikleri, X-ışını kırınımı (XRD), Brunauer Emmett Teller (BET), İndüktif Eşleşmiş Plazma/Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri ile belirlenmiştir. Biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimeleri sabit yataklı kuvars reaktörde 800°C'de ve atmosferik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Katalizörler gaz besleme mol oranları CH₄/CO₂/O₂/H₂O = 1,0/0,67/0,1/0,3 ve boşluk hızı 45000 mL/gkat.h olacak şekilde biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde denenmiştir. En iyi katalitik aktivite, Ni₁₀Ce_{2,5}/MgAl(2:1) katalizörü ile CH₄ dönüşümü %96, CO₂ dönüşümü %82, H₂ verimi %92 ve H₂/CO mol oranı 1,57 olacak şekilde elde edilmiştir.

Preparation of Ni-CeO₂/MgAl hydrotalcite-like catalyst for biogas oxidative steam reforming

H I G H L I G H T S

- Production of synthesis gas from biogas as a renewable energy source
- Synthesis gas with desired H₂/CO molar ratio can be obtained
- Preparation of nickel-based hydrotalcite-like catalysts

Article Info

Research Article
Received: 13.11.2017
Accepted: 16.04.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.460508

Keywords:

Oxidative steam reforming of biogas, syngas, Ni-CeO₂/MgAl hydrotalcite-like catalyst

ABSTRACT

In this work, it is aimed to develop new and active catalyst for oxidative steam reforming of biogas to produce syngas. For this purpose, Ni-CeO₂/MgAl hydrotalcite-like catalysts which are not used in the oxidative steam reforming of biogas before were prepared with different cerium (Ce) contents (wt %2.5/5.0/7.5/10.0) and Mg:Al molar ratios (1:1, 2:1, 3:1) and fixed nickel (Ni) content (wt %10). While hydrotalcite-like support materials were prepared by co-precipitation method, nickel and cerium loadings were carried out by using wet impregnation method. Structural and textural properties of the catalysts were determined by X-ray diffraction (XRD), Brunauer Emmett Teller (BET), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and Scanning Elektron Microscope (SEM) analyzes. Biogas oxidative steam reforming reactions were performed in a fixed-bed quartz reactor at 800°C under atmospheric pressure. All catalysts were studied under the reaction conditions of the feed gas molar ratios of CH₄/CO₂/O₂/H₂O = 1.0/0.67/0.1/0.3 and space velocity of 45000 ml/gcat.h. The highest catalytic activity was obtained with Ni₁₀Ce_{2,5}/MgAl(2:1) hydrotalcite-like catalyst with CH₄ conversion of 96%, CO₂ conversion of 82%, H₂ yield of 92% and H₂/CO molar ratio of 1.57.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: mervedoganozcan@gmail.com, orhan.ozcan@kocaeli.edu.tr, efgankibar@kocaeli.edu.tr, akinn@kocaeli.edu.tr / Tel: +90 262 303 3526

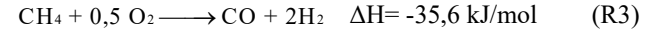
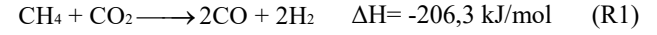
1.GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sentez gazı temel olarak hidrojen, karbon monoksit, karbon dioksit ve metan içermektedir. Bu gaz kullanılarak farklı kimyasalların ve yakıtların üretimi yapılabilmektedir. Sentez gazının H₂/CO mol oranı, endüstriyel uygulamalarda kullanılabilmesi için oldukça önemlidir. Sentez gazı doğrudan metanın kuru reformlamasıyla H₂/CO mol oranı 1 olacak şekilde üretilmektedir. Fischer-Tropsch sentezi, metanol sentezi ve diğer endüstriyel uygulamalar için H₂/CO mol oranının 1'den büyük olması gerekmektedir. Benzer olarak, metanın buhar reformlama tepkimesi sonucunda üretilen sentez gazının da H₂/CO mol oranı 3 olduğundan, Fischer-Tropsch ve metanol sentezi gibi uygulamalarda doğrudan kullanılamamaktadır. Metanın kısmi oksidasyonu gibi diğer alternatif yöntemle de Fischer-Tropsch sentezi ve metanol sentez tepkimeleri için uygun olan H₂/CO oranı (2) elde edilebilir. Ancak bu yöntemle de ekzotermikliğinin kontrolünün 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 H₂/CO mol oranı endüstriyel uygulamalar için istenilen 1,5 ~ 3 aralığında elde edilebilir [1, 2].

Biyogazın oksidatif buhar reformlamasında hidrokarbon kaynağı olarak biyogaz kullanılmaktadır. 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 (CH₄) miktarı belirler. Metan, biyogazın en büyük kısmını oluşturur ve biyogaz içindeki miktarı, bozulan biyokütlenin çeşidine bağlıdır. Genellikle biyogazdaki metan miktarı hacimce %50-75 arasında değişmektedir. Biyogazın ikinci önemli bileşeni karbondioksittir (CO₂). Karbondioksit, biyogaz içeriğinde genellikle hacimce %25-50 arasında değişen oranlarda bulunur. Diğer biyogaz bileşenleri ise, su (H₂O), oksijen (O₂) ve eser miktarda da olsa kükürt (S) ve kükürt dioksittir (SO₂). Biyogaz içeriğinin büyük bir kısmını oluşturan metan ve karbondioksit önemli sera gazlarıdır. Dolayısıyla sentez gazı elde etmek için biyogaz kullanımı, sadece atık maddeleri kullanarak çevre kirliliğini önlemez aynı zamanda sera gazlarının tüketilmesi nedeniyle küresel ısınmayı da azaltır. Bu nedenle çevre kirliliğini önlemede organik madde kökenli olan biyogaz kullanımı son yıllarda ön plana çıkmaktadır [3].

Biyogazın oksidatif buhar reformlaması, metanın kuru reformlaması (Eş. 1), metanın buhar reformlaması (Eş. 2) ve metanın kısmi oksidasyonunun (Eş. 3) sinerjik olarak birleşmesinden meydana gelir. CH₄'ün, O₂, CO₂ ve H₂O ile meydana getirdiği tepkimeler, ana tepkimeleri oluşturur. Bu tepkimelerin dışında paralel olarak gerçekleşebilen yan tepkimeler de vardır. Eş. 4'de gösterilen ters su-gaz değişim tepkimesi, tepkime koşullarına bağlı olarak yan tepkime olarak gerçekleşebilir. Metanın parçalanması (Eş. 5) ve karbonmonoksitin parçalanması (Eş. 6) tepkimeleri kok

oluşumuna neden olurken, Reaksiyon 7-9'da verilen tepkimeler kok oluşumunu azaltıcı yönde gerçekleşmektedir.



Biyogazın oksidatif buhar reformlaması yönteminin diğer sentez gazı üretim yöntemlerine göre birçok avantajı bulunmaktadır. 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 önlenmektedir. Ayrıca besleme akımına eklenen oksijen ile tepkimeler için gerekli enerji ihtiyacının azaltılması sağlanabilmektedir [4].

Biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde kullanılacak katalizörler, genel olarak; termal kararlılık, yüksek yüzey alanı, yüksek oksijen depolama ve taşıma kapasitesi, gelişmiş redoks özellikleri, kok oluşum direnci ve ekonomik olması gibi avantajlara sahip olmalıdır [5]. Biyogazın oksidatif buhar reformlamasında yaygın olarak Rh, Ru, Pt, Pd, Ir gibi değerli metaller ve Ni, Co gibi geçiş metalleri, aktif metal olarak kullanılmaktadır. Değerli metallere göre daha ekonomik olduğundan, Ni temelli katalizörlerin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalara literatürde sıklıkla rastlanmaktadır [6]. Tek metalli katalizörlerin yanı sıra Ni-Co, Ni-Ce, Ni-La gibi iki metalli katalizörler de katalitik aktiviteyi arttırmak için tepkimelerde kullanılmaktadır. Katalizör destek malzemesi olarak ise metal oksitler, karışık oksitler, redoks özelliğe sahip olan CeO₂ çokça kullanılmaktadır [7-10].

Hidrotalsit, kristal katmanlı yapıya sahip olan ve doğal olarak oluşan bir mineraldir. Hidrotalsitlerin kimyasal bileşimleri genel olarak $[\text{M}^{+2}_{1-x} + \text{M}^{+3}_x(\text{OH})_2\text{A}^{-n}_{x/n,y} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ şeklinde gösterilmektedirler. M⁺² ve M⁺³, sırasıyla iki ve üç değerlikli metal katyonlarıdır. A⁻ⁿ, n değerlikli anyon ve x ise 0,25 ile 0,33 arasında bir değere sahiptir. Kalsinasyon

sıcaklığı hidrotalsit yapısının şekillenmesinde oldukça önemlidir. Hidrotalsitler, 400°C sıcaklığa kadar kararlıdır. Sıcaklık 200°C olduğunda su molekülleri hidrotalsit tabakaları arasından uzaklaşır ve su içermeyen hidrotalsit elde edilmiş olur. Daha yüksek sıcaklıklarda (500°C), hidrotalsit yapısından CO₃²⁻ uzaklaşır ve katıda Mg₆Al₂O₈(OH)₂ yapısı oluşur. Eğer katı 500 - 900°C arasındaki sıcaklıklarda kalsine edilirse, MgO ve MgAl₂O₄ oksit yapıları oluşmaktadır [11]. Elde edilen bu yapı hidrotalsit benzeri yapı olarak adlandırılmaktadır. Sentezlenen hidrotalsit benzeri bileşikler, değişebilen bileşimleri ve yapısal özellikleri ile katalizör ve adsorpsiyon uygulamalarında oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Hidrotalsitler iyi adsorban, iyon değiştirici ve bazik olması nedeniyle katalizör destek malzemesi olarak reformlama alanında son yıllarda dikkat çekmektedirler [12-14].

Bu çalışma kapsamında, literatürde çok az rastlanan ve biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde kullanılmayan hidrotalsit benzeri destek malzemesi ile Ni ve Ce içerikli Ni-CeO₂/MgAl katalizörleri hazırlanmıştır. Hidrotalsit benzeri destek malzemesinin Mg:Al mol oranının ve katalizörlere yüklenen Ce'un ağırlıkça yüzde miktarının değişiminin katalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. Katalizörlerin, katalitik aktivite test çalışmaları, besleme akımı mol miktarları CH₄/CO₂/O₂/H₂O= 1,0/0,67/0,1/0,3 olduğu koşullarda, tepkime sıcaklığı 800°C'de ve boşluk hızı 45000 mL/gkat.h olarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin kalsinasyon sonrası ve indirgeme sonrası yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD, BET, ICP-OES ve SEM-EDS analizleri yapılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL METHODS)

2.1. Katalizör Destek Malzemesinin Hazırlanması (Preparation of Catalyst Support Material)

Katalizör destek malzemesi olarak kullanılan Mg-Al hidrotalsit benzeri malzemenin hazırlanmasında birlikte çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Destek malzemesi, Mg:Al, 1:1, 2:1 ve 3:1 olmak üzere 3 farklı mol oranında hazırlanmıştır. Magnezyum nitrat heksahidrat, Mg(NO₃)₂.6H₂O, ve alüminyum nitrat nonahidrat, Al(NO₃)₃.9H₂O, belirlenen oranlarda 200 mL saf suda çözülmüştür. 1 M sodyum karbonat, Na₂CO₃, üç boyunlu balonda ve laboratuvarında bulunan Heidolph marka MR Hei Tec ısıtıcı manyetik karıştırıcıda 60°C'ye 450 rpm hızda karıştırılarak ısıtılmıştır. 2 M sodyum hidroksit, NaOH, çözeltisi, çöktürme pH'ının kontrolünü sağlamak amacı ile kullanılmıştır. Üç boyunlu balondaki Na₂CO₃ çözeltisine metal nitrat çözeltisi ve sodyum hidroksit çözeltisi 1 mL/min hızla damlatılarak çöktürme işlemi pH 10'da gerçekleştirilmiştir. Metal nitrat çözeltisi tükendiğinde, 60°C'de 1 saat karıştırılan süspansiyon, aynı sıcaklıkta karıştırılmadan 18 saat olgunlaşmaya bırakılmıştır. Olgunlaşmadan sonra filtre edilen çökelek saf su ile yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama ve süzme işlemlerinden

sonra elde edilen katı, 110°C'de 18 saat Nüve marka FN500 model etüvde kurutulmuş ve 900°C'de 5 saat Protherm marka PLF 120/5 kül fırınında kalsine edilmiştir. Elde edilen son ürün, Mg-Al hidrotalsit benzeri destek malzemesidir.

2.2. Ni-CeO₂/MgAl Katalizörlerinin Hazırlanması (Preparation of Ni-CeO₂/MgAl Catalysts)

Hazırlanan hidrotalsit benzeri katalizör desteklerine nikel ve seryum nitrat tuzları ıslak emdirme yöntemi kullanılarak katalizörler sentezlenmiştir. Hidrotalsit benzeri destek üzerine emdirilecek olan Ni, ağırlıkça miktarı %10 olacak şekilde sabit tutulup Ce'un ağırlıkça miktarı %2,5/5,0/7,5/10,0 olacak şekilde sıralı emdirme yapılmıştır. Belirli miktarlardaki nikel nitrat heksahidrat tuzu 75 mL saf suda çözüldükten sonra çözelti içerisine Mg-Al hidrotalsit benzeri destek malzemesi konulmuştur. Oda sıcaklığında 1 saat karıştırılan 75 mL'lik süspansiyonun sıcaklığı, 1 saatin sonunda 70°C'ye çıkartılmıştır. Süspansiyon sistemdeki çözücü buharlaştırılarak bulamaç hale gelene kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Elde edilen bulamaç 110°C'de 18 saat boyunca etüvde kurutulmuş ve 900°C'de 5 saat boyunca kül fırınında kalsine edilmiştir. Benzer işlemler Ce bileşeni için de tekrarlanmıştır. Ni/MgAl hidrotalsit benzeri katalizör, belirli miktardaki seryum nitrat heksahidrat tuzu ile hazırlanan 50 mL'lik çözelti içine eklenmiştir. Oda sıcaklığında 1 saat karıştırılan 50 mL'lik süspansiyonun sıcaklığı, 1 saatin sonunda 70°C'ye çıkartılmıştır. Kurutma ve kalsinasyon işlemleri yukarıda belirtilmiş olan sıcaklıklarda ve sürelerde gerçekleştirilmiştir. Böylece, son ürün olarak Ni-CeO₂/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörler elde edilmiştir. Katalizörler, içerdiği metallerin yüzdelere ve destekteki Mg:Al mol oranına göre Ni₁₀Ce_{2,5}/MgAl_(1:1) şeklinde adlandırılmışlardır.

2.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu (Characterization of Catalysts)

Hazırlanan katalizörlerin BET yüzey alanlarını ve gözenek büyüklüklerini belirlemek için Micromeritics ASAP 2020 model yüzey alanı ve gözeneklilik analiz cihazı kullanılmıştır. İndirgenmiş örnekler analiz yapılmadan önce azot ortamında numune kaplarına doldurularak muhafaza edilmişlerdir. Yüzey alanı ölçümleri yapılmadan önce numuneler kademeli olarak vakum altında ısıtılarak degaz işlemi uygulanmıştır. X-ışını kırınım desenleri Rigaku Miniflex II cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Desenler, 2θ, 10° - 80° açıları arasında ve tarama hızı 2 °/s olacak şekilde taranmıştır. Işıma için, dalgaboyu λ=0,15418 nm Cu Kα ışın kaynağı, 45 kV/40mA gücünde kullanılmıştır. Katalizörlerin ICP-OES ve SEM-EDS analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda, Perkin Elmer Optima 4300DV marka ve QUANTA 400F Field Emission SEM marka cihaz ile yapılmıştır.

2.4. Katalizörlerin Aktivitelerinin Belirlenmesi (Catalyst Activity Tests)

Katalizörlerin katalitik performansları, biyogazın oksidatif buhar reformlama sisteminde belirlenmiştir. Reformlama sistemi, besleme bloğundaki gaz akış ve konsantrasyonları otomatik gaz akış kontrol cihazları ile sağlanan, kontrollü sıvı beslemesinin izokratik pompa ile yapıldığı, programlanabilen sıcaklık kontrol cihazları ile sıcaklıkları kontrol edilen Thermolyn marka 21100 model fırına sahip, analiz bloğunda ise gaz kromatografi cihazı içeren bir sistemdir. Şematik gösterimi Şekil 1’de verilmiş olan deney sisteminde reaktöre beslenen CO₂, CH₄, O₂ ve H₂ gazlarının akış hızları (mL/min) Teledyne Hastings HFC202 kütleli akış kontrol üniteleri ile N₂ gazı akış hızı ise Aalborg marka Model P rotametre ile ayarlanmıştır. Reaktöre beslenen suyun debisi Agilent marka 1100 model izokratik pompa ile ayarlanmıştır. Deney sisteminde, tepkimeler 10 mm dış çapa sahip kuvars reaktör içinde gerçekleştirilmiştir. Tepkimeler öncesinde tüm katalizörler 1 saat boyunca 900°C’de 40 mL/min akış hızındaki H₂ gazı ile in-situ olarak indirgenmiştir. Besleme akımı mol miktarları CH₄/CO₂/O₂/H₂O = 1,0/0,67/0,1/0,3, toplam gaz akış hızı 150 mL/min ve tepkime sıcaklığı 800°C olacak şekilde tüm deneyler gerçekleştirilmiştir. Aktivite deneylerinde, 0,2 g katalizör kullanılmış ve boşluk zaman hızı 45000 mL/gkat.h olarak belirlenmiştir. Katalizörlerin aktivite ölçümleri Agilent 7890B gaz kromatografi sistemi (GC) ile gerçekleştirilmiştir. GC sisteminde Hayesep Q, 2 Molesieve 5A, 2 Unibeads SI, HP-Al/S, 2 DB-1 kolon kullanılmıştır. Bu kolonlarda ayrılan H₂, CO, CH₄, CO₂ ve N₂ gazlarının tespitinde, ısı iletkenlik (TC-) ve alev iyonlaştırıcı (FI-) dedektörler kullanılmıştır.

Katalizörlerin katalitik aktivitelerinin değerlendirilebilmesi için biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerindeki metan ve karbondioksit dönüşümleri, hidrojen verimi ve H₂/CO mol oranı literatürde önerilen formüllere göre hesaplanmıştır [15]. Metan dönüşümü ise metanın, besleme ve çıkış konsantrasyonları temel alınarak Eş. 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

Metan dönüşümü (%);

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4(g)} - F_{CH_4(g)}}{F_{CH_4(g)}} \cdot 100 \quad (1)$$

Benzer şekilde, karbondioksit dönüşümü Eş. 2’de verildiği üzere, besleme ve çıkış konsantrasyonları farkına göre hesaplanmıştır.

Karbondioksit dönüşümü (%);

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2(g)} - F_{CO_2(g)}}{F_{CO_2(g)}} \cdot 100 \quad (2)$$

Hidrojen verimi, stokiometrik oranlar göz önünde bulundurularak Eş. 3 yardımı ile belirlenmiştir. Hidrojen verimi (%);

$$V_{H_2} = \frac{F_{H_2(g)}}{2F_{CH_4(g)} + F_{H_2O(g)}} \cdot 100 \quad (3)$$

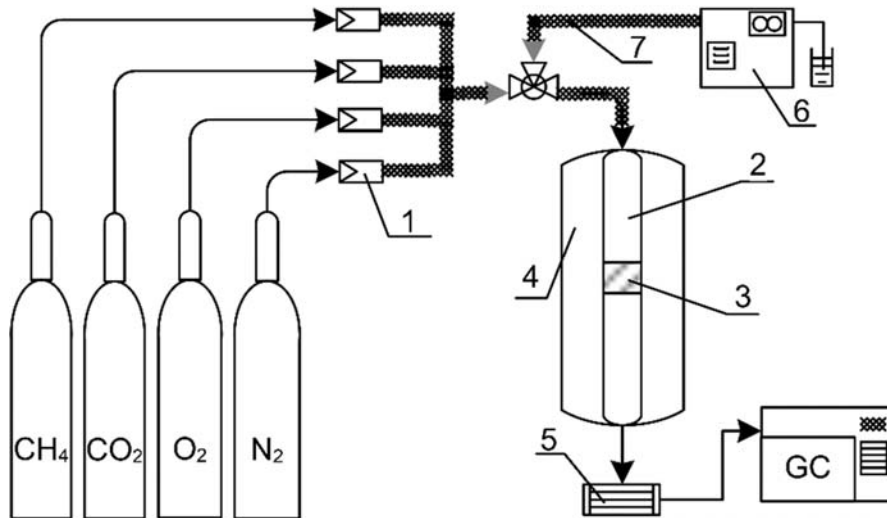
H₂/CO mol oranı ise, Eş. 4’de verildiği üzere, üretilen hidrojen mol miktarının üretilen karbonmonoksit mol miktarına oranı şeklinde tanımlanmıştır.

H₂/CO mol oranı;

$$H_2/CO = \frac{F_{H_2(g)}}{F_{CO(g)}} \quad (4)$$

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Bu çalışma kapsamında, farklı Ce miktarları ve Mg:Al mol oranlarında ve sabit Ni yüklemesiyle Ni-CeO₂/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörler hazırlanmış ve biyogazın



Şekil 1. Deney sisteminin şematik gösterimi (1- Kütleli akış kontrol ünitesi 2- Kuvars reaktör (10 mm dış çap) 3- Katalizör yatağı 4- Fırın 5- Su tutucu 6- İzokratik pompa 7- Isıtıcı bant) (Schematic diagram of experimental setup (1- Mass flow controller 2- Quartz reactor 3- Catalyst bed 4- Furnace 5- Cold trap 6- Isocratic Pump))

oksidatif buhar reformlmasında katalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarla, yüksek CH₄ ve CO₂ dönüşümünü veren, H₂ verimi yüksek olan, aynı zamanda yüksek H₂/CO mol oranını verebilen katalizörün belirlenmesi hedeflenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal özellikleri XRD, ICP-OES, SEM-EDS ve BET yöntemleri ile belirlenmiştir.

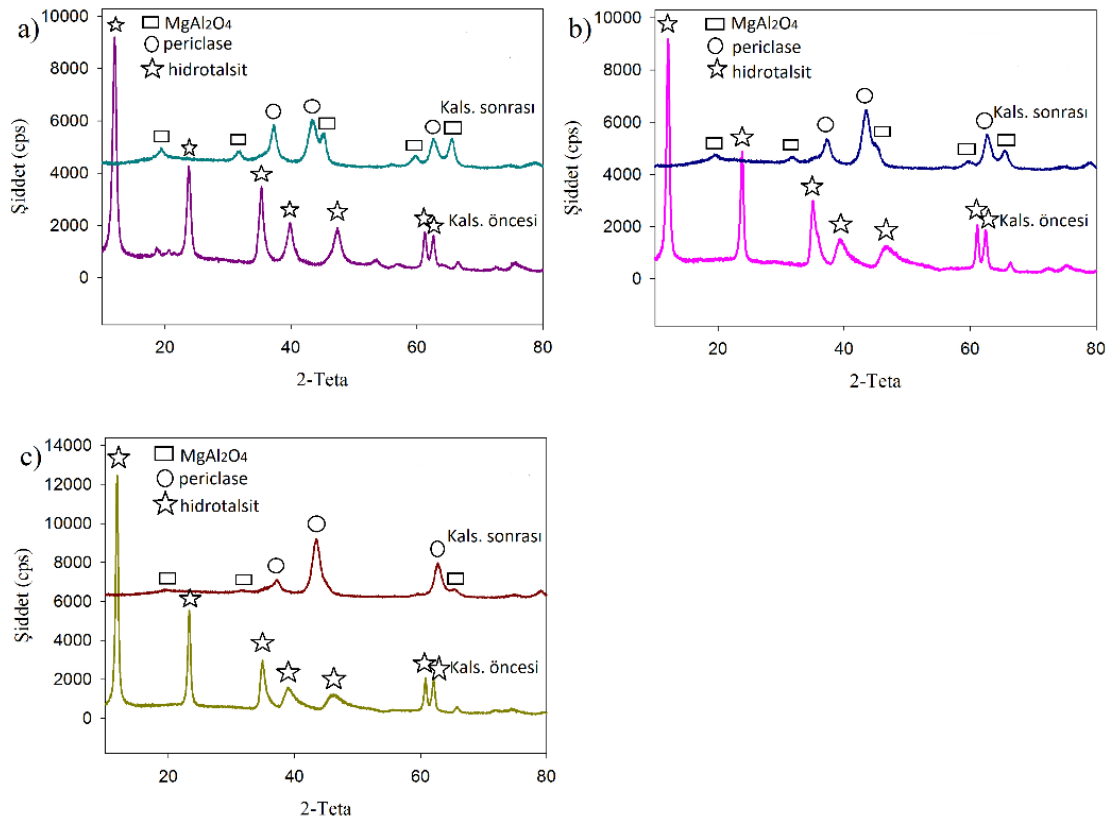
3.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları (Results of Catalyst Characterization)

Farklı Mg:Al oranlarındaki hidrotalsit benzeri destek malzemelerine ait XRD desenleri Şekil 2’de gösterilmiştir. Destek malzemelerinin kalsinasyon öncesi XRD desenleri incelendiğinde, 3 farklı Mg:Al mol oranında da 2θ = 12°, 23°, 35°, 39°, 46°, 61°, 62° açılarında karakteristik hidrotalsit faz yapısı tespit edilmiştir. Desteklerin kalsinasyonu sonrasında ise elde edilen bu hidrotalsit yapısının bozulduğu belirlenmiştir. Hidrotalsit benzeri destek malzemesinin Mg:Al mol oranı 1:1 olduğu durumda kalsinasyon sonrası yapıda 2θ = 19°, 32°, 45°, 60°, 65° açı değerlerinde MgAl₂O₄ yapısı, 2θ = 37°, 43°, 63°, 75° değerlerinde ise MgO periclaste fazı tespit edilmiştir [13]. Mg:Al mol oranının 2:1 olduğu durumda da aynı 2θ açılarında faz oluşumları gözlemlenmiştir. Ancak 2θ = 45° değerinde tespit edilen MgAl₂O₄ faz yapısının pik şiddetinde azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni, destek yapısındaki azalan Al³⁺

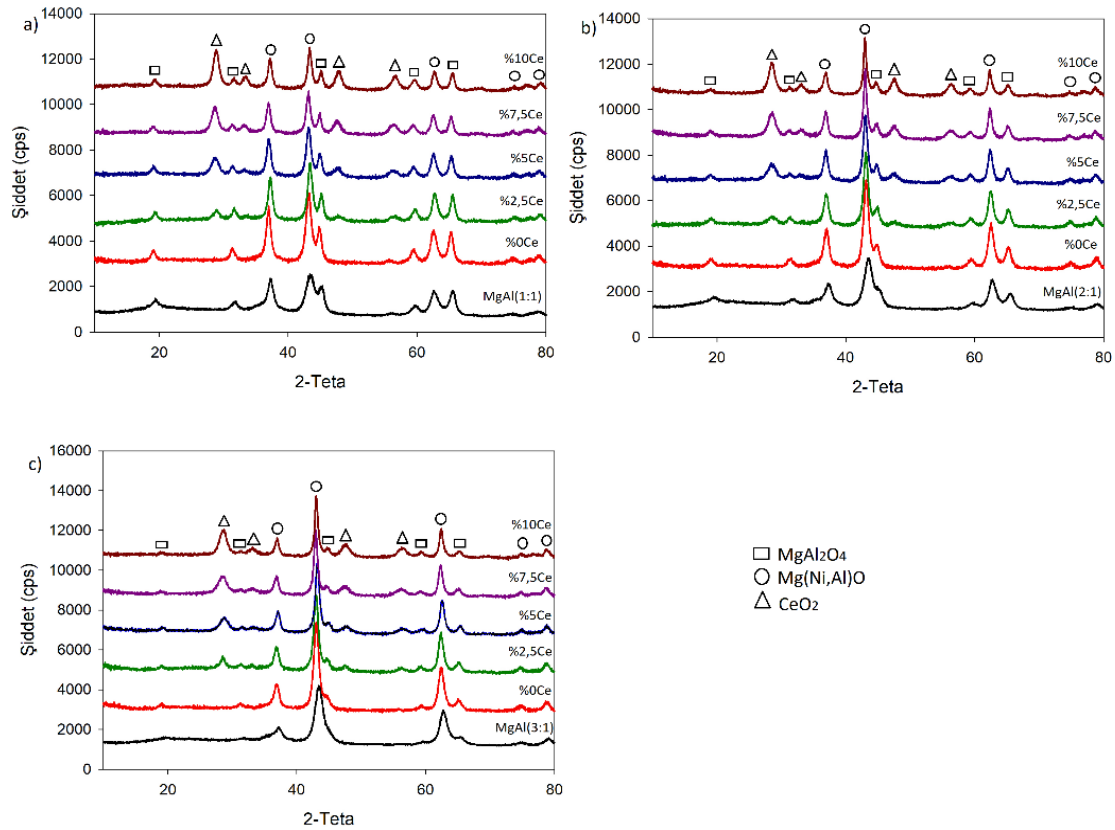
miktarı nedeniyle yapıda oluşan MgAl₂O₄ yapısının azalmasıdır. Hidrotalsit benzeri destek malzemesinin Mg:Al mol oranının 3:1 olduğu durumdaki XRD desenleri incelendiğinde ise, diğer Mg:Al mol oranlarında 2θ=32°, 45° değerlerinde tespit edilen MgAl₂O₄ yapısı bu destekte saptanamamıştır [16].

Şekil 3’de, sabit Ni yüklemesinde (ağ. %10) sentezlenmiş olan katalizörde Ce etkisinin belirlenmesi amacıyla, farklı Ce miktarları içeren hidrotalsit benzeri katalizörlere ait kalsinasyon sonrası x-ışını kırınım desenleri verilmiştir. Hidrotalsit benzeri destek malzemesinin Mg:Al mol oranının 1:1, 2:1 ve 3:1 olduğu katalizörlerin XRD desenleri incelendiğinde, 2θ = 37°, 43°, 63°, 75° ve 79° değerlerinde Mg(Ni, Al)O, 2θ = 29°, 33°, 48°, 56° değerlerinde CeO₂ yapısı ve 2θ = 19°, 32°, 45°, 60°, 65° değerlerinde ise MgAl₂O₄ tespit edilmiştir. Katalizöre Ni yüklenmesiyle katalizör desteğine göre, 2θ = 43° değerinde elde edilen pikin şiddetinde artış gözlemlenmiştir. Bu artışın sebebi olarak, MgO periclaste fazına Ni’nin eklenerek Mg(Ni, Al)O yapısı oluşmasıdır [13]. Ce yüklemesine bağlı olarak da kalsinasyon işlemi sonrasında katalizörde CeO₂ tek faz olarak oluşmaktadır. Şekil 3’de verildiği üzere, Ce yüklemesi arttıkça CeO₂ fazının pik şiddeti de artmaktadır.

İndirgenmiş katalizörlerin XRD desenleri Şekil 4’de gösterilmiştir. Katalizör yapısında, indirgeme sürecine bağlı



Şekil 2. Farklı Mg:Al oranlarındaki hidrotalsit benzeri destek malzemelerine ait XRD desenleri a) Mg:Al=1:1 b) Mg:Al=2:1 c) Mg:Al=3:1 (XRD patterns of hydrotalcite-like supports with different Mg:Al ratio a) Mg:Al=1:1 b) Mg:Al=2:1 c) Mg:Al=3:1)



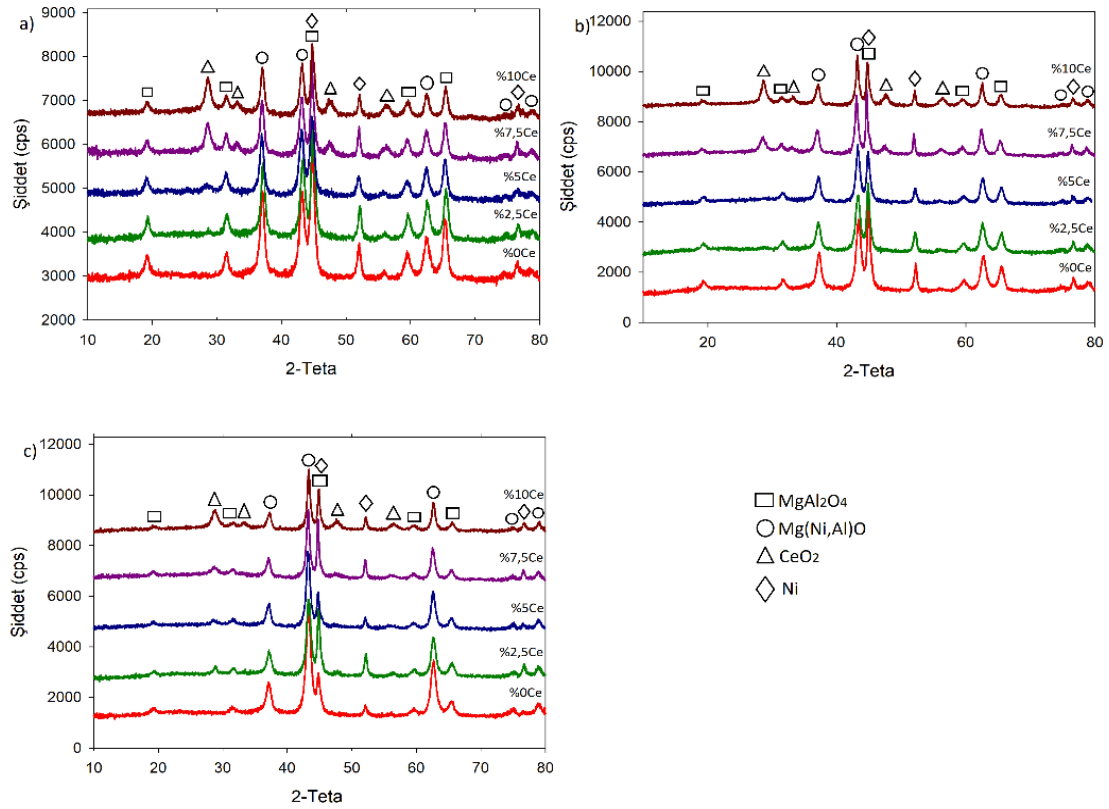
Şekil 3. Farklı Ce miktarlarına sahip Ni-CeO₂/MgAl katalizörlerine ait kalsinasyon sonrası XRD desenleri a) Mg:Al=1:1 b) Mg:Al=2:1 c) Mg:Al=3:1 (XRD patterns of Ni-CeO₂/MgAl catalysts with different Ce content a) Mg:Al=1:1 b) Mg:Al=2:1 c) Mg:Al=3:1)

olarak (900°C ve 1 saat) MgAl₂O₄, CeO₂, Mg(Ni, Al)O ve Ni'in metalik fazları tespit edilmiştir. 2θ = 45°, 52°, 57° değerlerinde Ni metalik piki tespit edilmiştir. İndirgeme işlemi sonrasında 2θ = 45°'de tespit edilen MgAl₂O₄ piki ile beraber Ni metalik piki de saptanmıştır. Bu durumun sebebi olarak NiO'nin MgAl₂O₄ yapısının içine dağılması ve indirgeme sonrasında NiO'nin Ni metalik hale geçerek pik şiddetini arttırması gösterilebilir. İndirgeme sonrasında 2θ = 43°'de gözlenen Mg(Ni, Al)O pikinde azalma meydana gelmiştir. Buna dayanarak NiO'nin Mg(Ni, Al)O yapısının içine dağıldığı ve indirgeme işlemi sonrasında periclase fazının kristal yapısını etkilediği söylenebilir. Elde edilen sonuçlar literatür ile benzerlik göstermiştir [17]. Hazırlanan tüm katalizörlerin ve destek malzemelerin yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek çapları Tablo 1'de gösterilmiştir.

BET yüzey alanı sonuçları incelendiğinde, desteklere Ni yüklenmesiyle yüzey alanının oldukça azaldığı gözlenmiştir. Bu durum katalizör destek malzemesine emdirme yöntemiyle Ni yüklenmesiyle gözeneklerin tıkanmasından kaynaklanmaktadır. Katalizöre yüklenen Ce miktarlarının artmasıyla da yüzey alanı azalmaktadır. Yüzey alanındaki bu azalmanın sebebi olarak, kalsinasyondan sonra katalizör yapısında CeO₂'nin oluşması ve CeO₂'nin da gözeneksiz bir yapıya sahip olması gösterilebilir [13]. Katalizörlere uygulanan 900°C'deki indirgeme işleminden sonra yüzey alanlarında azalma gözlemlenmiştir. Bu azalmaya sebep olarak Şekil 4'de görüldüğü üzere, indirgeme öncesinde

katalizör yapısında var olan NiO yapısının indirgeme işleminden sonra bozularak Ni'in metalik hale geçmesiyle yapının farklılaşması gösterilebilir. Katalizörlerin desorpsiyon ortalama gözenek çapları incelendiğinde, yaklaşık 9-16 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu aralık mezogözeneklik bölgesidir ve hazırlanan tüm katalizörler mezogözenekli yapıya sahiptir [18]. Katalizörlerin adsorpsiyon desorpsiyon izotermi ve gözenek hacmi dağılım grafikleri Şekil 5'de verilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 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. Hazırlanan katalizörlerin kalsinasyon sonrası ICP-OES sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere ıslak emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerin metal yüzdeleri hedeflenen teorik miktarlara yakındır. Şekil 6'da farklı Mg:Al oranlarında hazırlanmış ağ. %2,5 Ce ve %10 Ni içeriğine sahip katalizörlere ait 2 µm büyütme oranında çekilmiş SEM fotoğrafları gösterilmiştir. Fotoğraflardan görüldüğü üzere katalizörlerin yüzey yapısı Mg:Al mol oranına bağlıdır. XRD desenleri incelendiğinde Mg:Al oranının artmasıyla periclase fazının arttığı belirtilmişti,

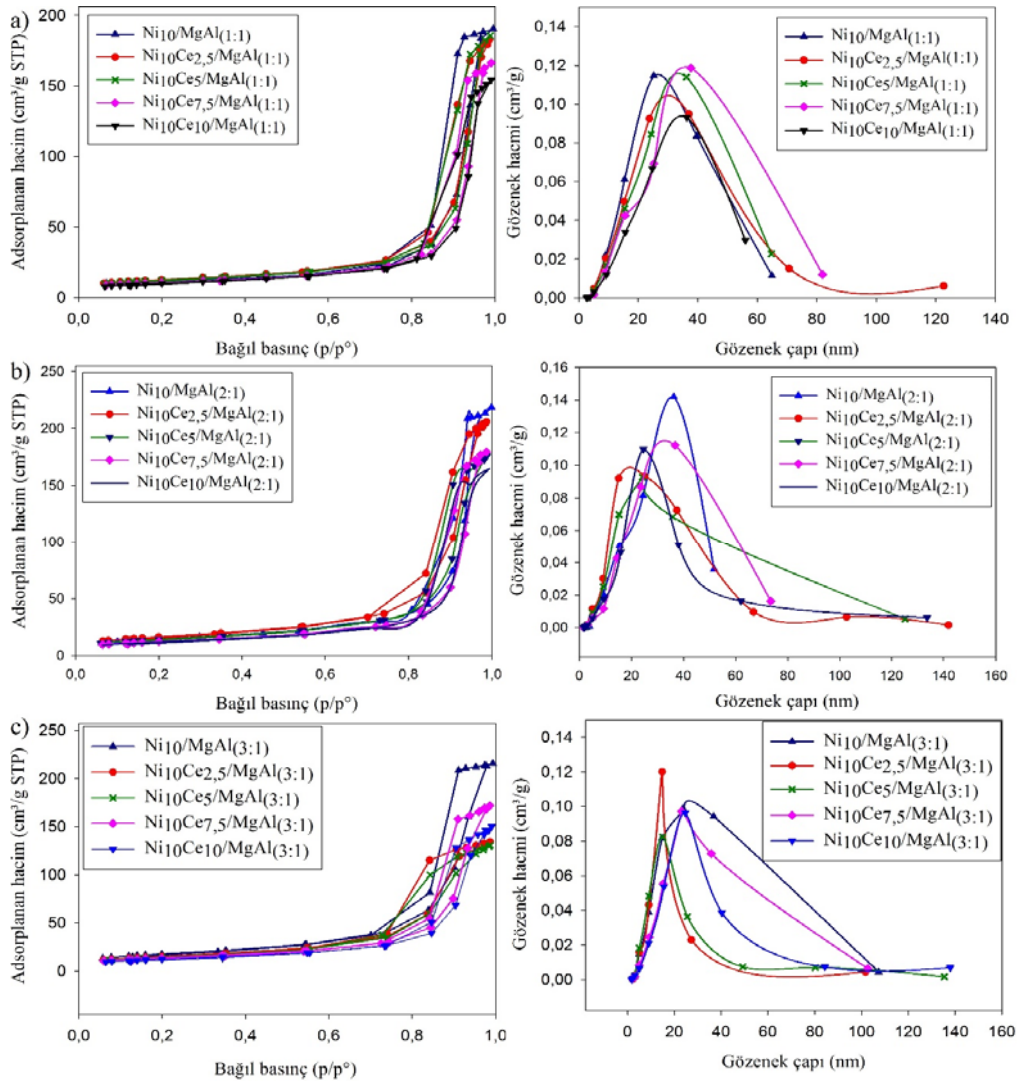
artan periclaste fazının ise hidrotalsit benzeri tabakalı yapının topaklaşması ile oluştuğu bilinmektedir [14].



Şekil 4. İndirgenmiş katalizörlere ait XRD desenleri a) Mg:Al=1:1 b) Mg:Al=2:1 c) Mg:Al=3:1
(XRD patterns of reduced catalysts a) Mg:Al=1:1 b) Mg:Al=2:1 c) Mg:Al=3:1)

Tablo 1. Katalizörlerin BET analizi sonuçları (BET analysis result of the catalysts)

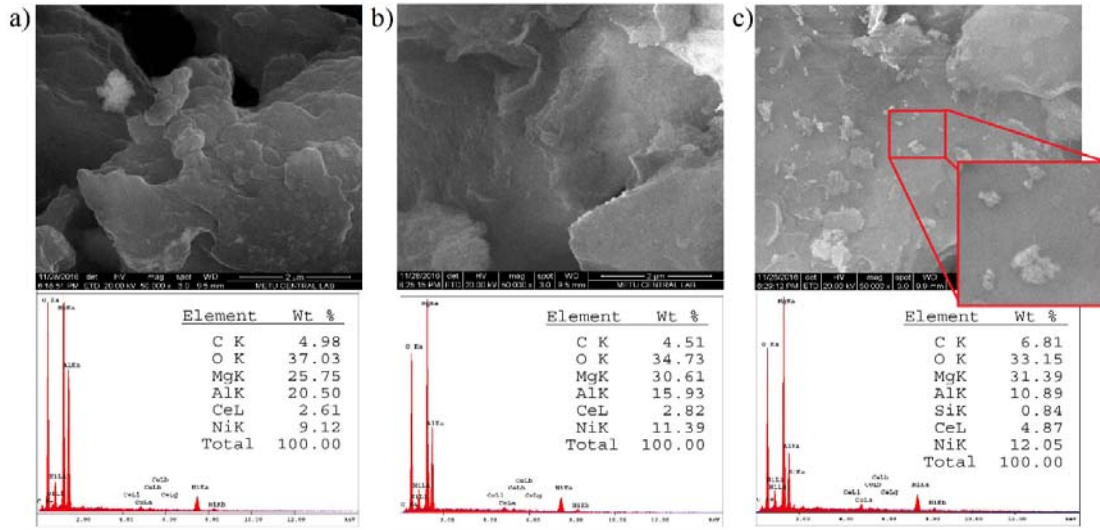
Katalizör ismi	İndirgeme öncesi BET yüzey alanı (m ² /g)	İndirgeme sonrası BET yüzey alanı (m ² /g)	İndirgeme sonrası BJH desorpsiyon ortalama gözenek çapı (nm)
MgAl (1:1)	118		
Ni ₁₀ /MgAl (1:1)	65	41	14,20
Ni ₁₀ Ce _{2,5} /MgAl (1:1)	58	46	15,80
Ni ₁₀ Ce ₅ /MgAl (1:1)	57	44	16,90
Ni ₁₀ Ce _{7,5} /MgAl (1:1)	54	38	16,70
Ni ₁₀ Ce ₁₀ /MgAl (1:1)	46	36	16,03
MgAl (2:1)	115		
Ni ₁₀ /MgAl (2:1)	73	53	16,81
Ni ₁₀ Ce _{2,5} /MgAl (2:1)	72	60	13,65
Ni ₁₀ Ce ₅ /MgAl (2:1)	70	51	14,12
Ni ₁₀ Ce _{7,5} /MgAl (2:1)	63	45	15,21
Ni ₁₀ Ce ₁₀ /MgAl (2:1)	60	43	15,21
MgAl (3:1)	96		
Ni ₁₀ /MgAl (3:1)	89	60	12,92
Ni ₁₀ Ce _{2,5} /MgAl (3:1)	88	56	9,06
Ni ₁₀ Ce ₅ /MgAl (3:1)	84	52	9,24
Ni ₁₀ Ce _{7,5} /MgAl (3:1)	74	50	13,81
Ni ₁₀ Ce ₁₀ /MgAl (3:1)	71	45	14,39



Şekil 5. Katalizörlerin adsorpsiyon desorpsiyon izotermi ve gözenek hacmi dağılım grafikleri a) Mg:Al=1:1 b) Mg:Al=2:1 c) Mg:Al=3:1 (Adsorption-desorption isotherms and pore volume distribution of the catalysts a) Mg:Al=1:1 b) Mg:Al=2:1 c) Mg:Al=3:1)

Tablo 2. Katalizörlerin ICP-OES sonuçları (ICP-OES results of the catalysts)

Katalizör	Al(ağ.%)	Mg(ağ.%)	Ni(ağ.%)	Ce(ağ.%)
Ni ₁₀ /MgAl (1:1)	19,3	25,7	9,2	-
Ni ₁₀ Ce _{2,5} /MgAl (1:1)	18,0	24,8	8,8	2,3
Ni ₁₀ Ce ₅ /MgAl (1:1)	18,1	24,2	8,6	4,8
Ni ₁₀ Ce _{7,5} /MgAl (1:1)	18,2	23,2	8,4	7,2
Ni ₁₀ Ce ₁₀ /MgAl (1:1)	17,4	22,9	8,2	9,3
Ni ₁₀ /MgAl (2:1)	16,0	30,3	8,8	-
Ni ₁₀ Ce _{2,5} /MgAl (2:1)	16,4	31,0	9,1	2,3
Ni ₁₀ Ce ₅ /MgAl (2:1)	14,9	28,2	8,4	4,6
Ni ₁₀ Ce _{7,5} /MgAl (2:1)	14,3	28,3	8,2	6,9
Ni ₁₀ Ce ₁₀ /MgAl (2:1)	13,9	26,5	8,1	9,0
Ni ₁₀ /MgAl (3:1)	12,2	34,2	9,2	-
Ni ₁₀ Ce _{2,5} /MgAl (3:1)	11,3	31,4	8,2	1,7
Ni ₁₀ Ce ₅ /MgAl (3:1)	10,9	31,3	8,2	4,7
Ni ₁₀ Ce _{7,5} /MgAl (3:1)	10,9	30,7	8,4	7,0
Ni ₁₀ Ce ₁₀ /MgAl (3:1)	10,7	29,5	8,1	9,3



Şekil 6. %2,5 Ce ve %10 Ni içeren katalizörlerin SEM fotoğrafları ve EDS analizleri a) Mg:Al=1:1 b) Mg:Al=2:1 c) Mg:Al=3:1 (SEM images and EDS analysis of the catalyst with 2.5% Ce and 10% Ni content a) Mg:Al=1:1 b) Mg:Al=2:1 c) Mg:Al=3:1)

Mg:Al oranının 1 olduğu SEM fotoğrafında (Şekil 6a) henüz topaklaşmaya uğramamış hidrotalsit benzeri yapıya ait tabakalar ise açıkça görülmektedir. Şekil 6c de gösterilen Mg:Al oranının 3 olduğu katalizördeki CeO₂ topaklaşmaları da gözlemlenmiştir. SEM-EDS analizleri, Mg:Al oranının 1 ve 2 olduğu durumda CeO₂ homojen dağılım göstermiştir, ancak bu oranın 3 olduğu durumda katalizör yüzeyinde meydana gelen topaklaşmalardan ötürü daha az homojendir. Şekil 6'da verilen EDS analizine göre metal yüzdelерinin ICP-OES sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca henüz tepkimede kullanılmamış katalizörlere ait EDS analizinde görülen karbonun (C), numune analize hazırlanırken yapılan işlemlerden kaynaklandığı belirlenmiştir.

3.2. Katalizörlerin Katalitik Aktivite Sonuçları (Results of Catalytic Activity)

Farklı miktarlarda Ce ve Mg:Al mol oranı içeren Ni-CeO₂/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörler oksidatif buhar reformlomasında kullanılarak, destek malzemesinin Mg:Al mol oranının ve katalizör içeriğindeki Ce miktarının katalitik aktivite üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

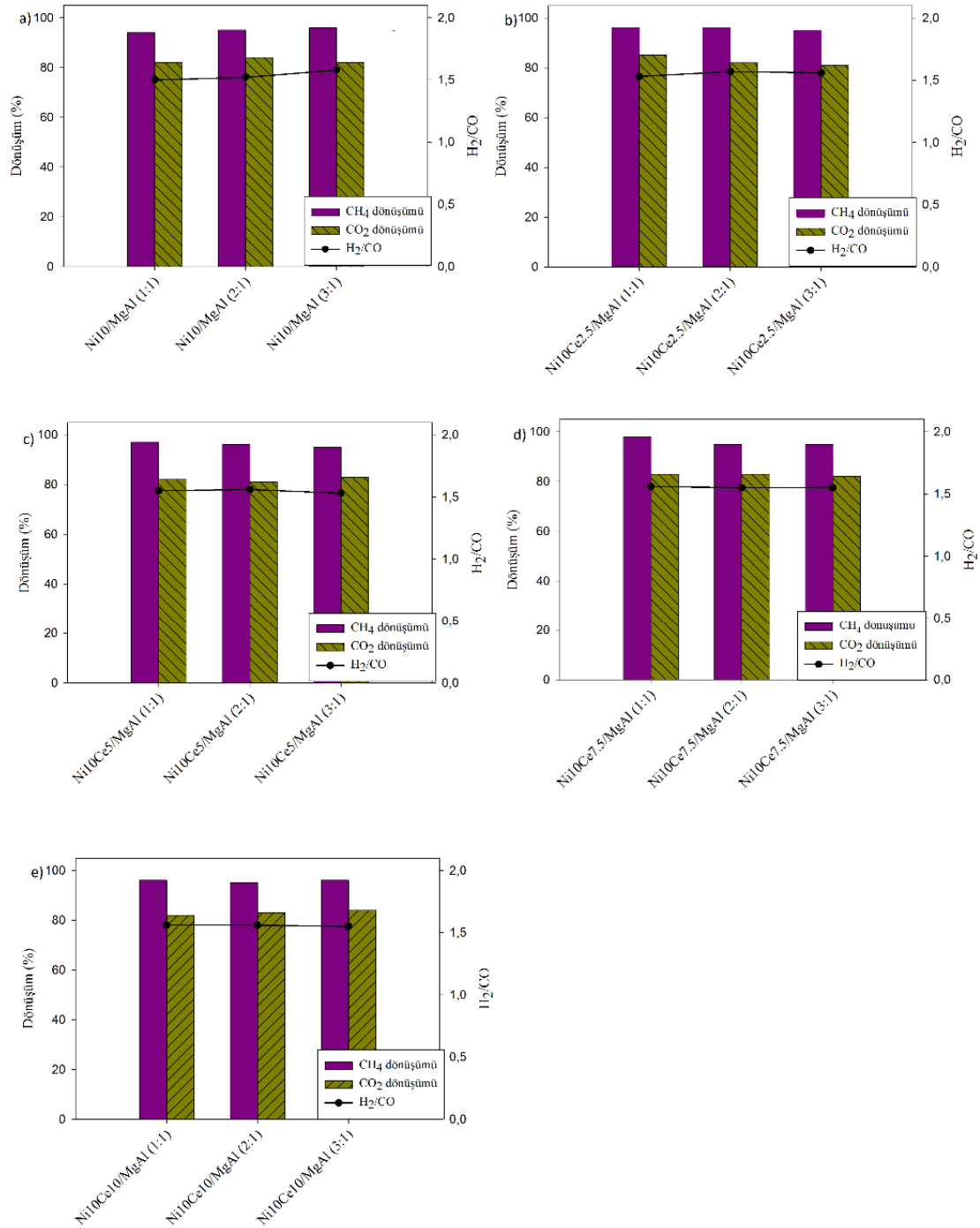
3.2.1 Destek malzemesinde Mg:Al mol oranının katalitik aktiviteye etkisi (Effect of Mg:Al ratio of hydrotalcite-like support on catalytic activity)

Hazırlanan tüm katalizörlerde destek malzemesinin katalitik aktiviteye etkisi Şekil 7'de gösterilmiştir. Hidrotalsit benzeri destek malzemesinin Mg:Al mol oranı artırıldığında CH₄ ve CO₂ dönüşümlerinde belirgin bir değişiklik gözlenmezken, H₂/CO mol oranında artış meydana gelmiştir. En yüksek H₂/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 H₂ verimi üzerine etkisi, katalizör içeriğindeki Ce miktarıyla değişiklik göstermektedir. Ce %5'in altında olan katalizörlerde en yüksek H₂ verimi Mg:Al

mol oranının 2 olduğu katalizörlerde gözlenirken, Ce %5'in üzerine çıktığında bu eğilim değişmektedir. Mg:Al mol oranının 2:1 olduğu durumda en yüksek H₂ verimi (%95) elde edilmiştir. Ayrıca Ce içermeyen katalizörlerde Mg:Al mol oranının artışıyla CH₄ dönüşümünde artış meydana gelirken, Ce içeren katalizörlerde CH₄ dönüşümü Mg:Al mol oranının artışıyla azalmaktadır. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında en iyi sonuçlar %96 CH₄ dönüşümü, %82 CO₂ dönüşümü, %92 H₂ verimi, H₂/CO mol oranı 1,57 olmak üzere Mg:Al mol oranı 2:1 olan %2,5 Ce içeriğine sahip katalizör ile elde edilmiştir. Literatürde, biyogazın oksidatif buhar reformlomasında, katalizör desteğinin katalitik aktiviteye etkisinin incelenmesi üzerine yapılan başka çalışmalar da yer almaktadır. Izquierdo vd. [15], Ni temelli katalizörler ve MgO, CeO₂ veya ZrO₂ katkı Al₂O₃ destekli bimetalik Rh-Ni katalizörleri ile biyogazın oksidatif buhar reformlomasını farklı tepkime koşullarında incelemiştir. Farklı formülasyonlara sahip çeşitli katalizör desteklerinde elde edilen aktivite sonuçlarında CO₂ dönüşüm miktarlarının oldukça düşük olduğu, en fazla CO₂ dönüşümünün ise %39,1 olarak elde edildiği görülmüştür. Ayrıca elde edilen en yüksek H₂ verimi de %75 olarak belirlenmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda, bu çalışmada hazırlanan Ni-CeO₂/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörün biyogazın oksidatif buhar reformlomasında etkin bir katalizör olduğu görülmektedir. Hidrotalsit benzeri destek malzemesinin H₂ verimine etkisi ise Şekil 8'de gösterilmektedir. Grafikten görüldüğü üzere, destek malzemesinin H₂ verimi üzerinde etkisi bulunmaktadır. En yüksek H₂ verimi (%95) Mg:Al mol oranı 2:1 olduğunda ağ.%5 Ce yüklemesiyle elde edilmiştir.

3.2.2. Ce miktarının katalitik aktiviteye etkisi (Effect of Ce content of catalyst on activity)

Ni-CeO₂/MgAl_(1:1) katalizörlerindeki farklı Ce yüklemelerinin katalitik aktivite sonuçlarına etkisi Şekil 9a'da gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, içeriğinde Ce



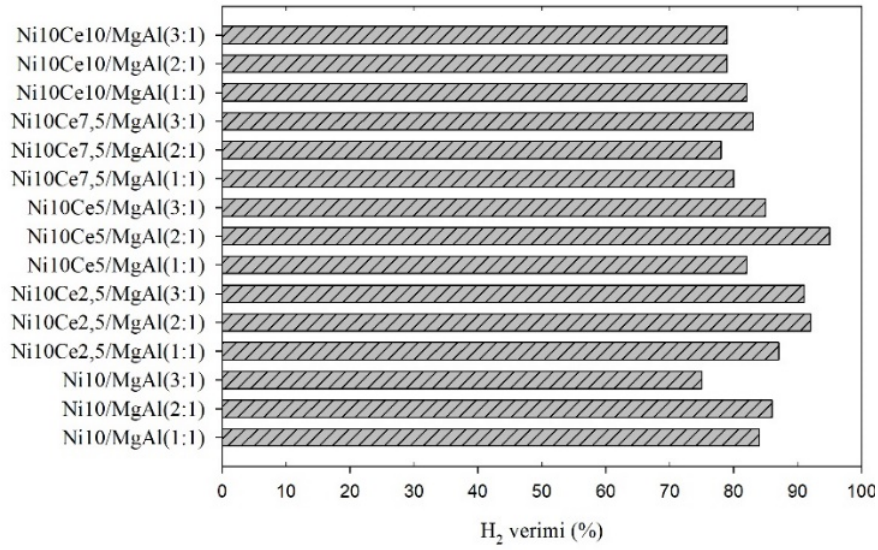
Şekil 7. Ni-CeO₂/MgAl katalizöründe hidrotalsit benzeri destek malzemesindeki Mg:Al oranının katalitik aktiviteye etkisi

a) %0 Ce b) %2,5 Ce c) %5 Ce d) %7,5 Ce e) %10 Ce

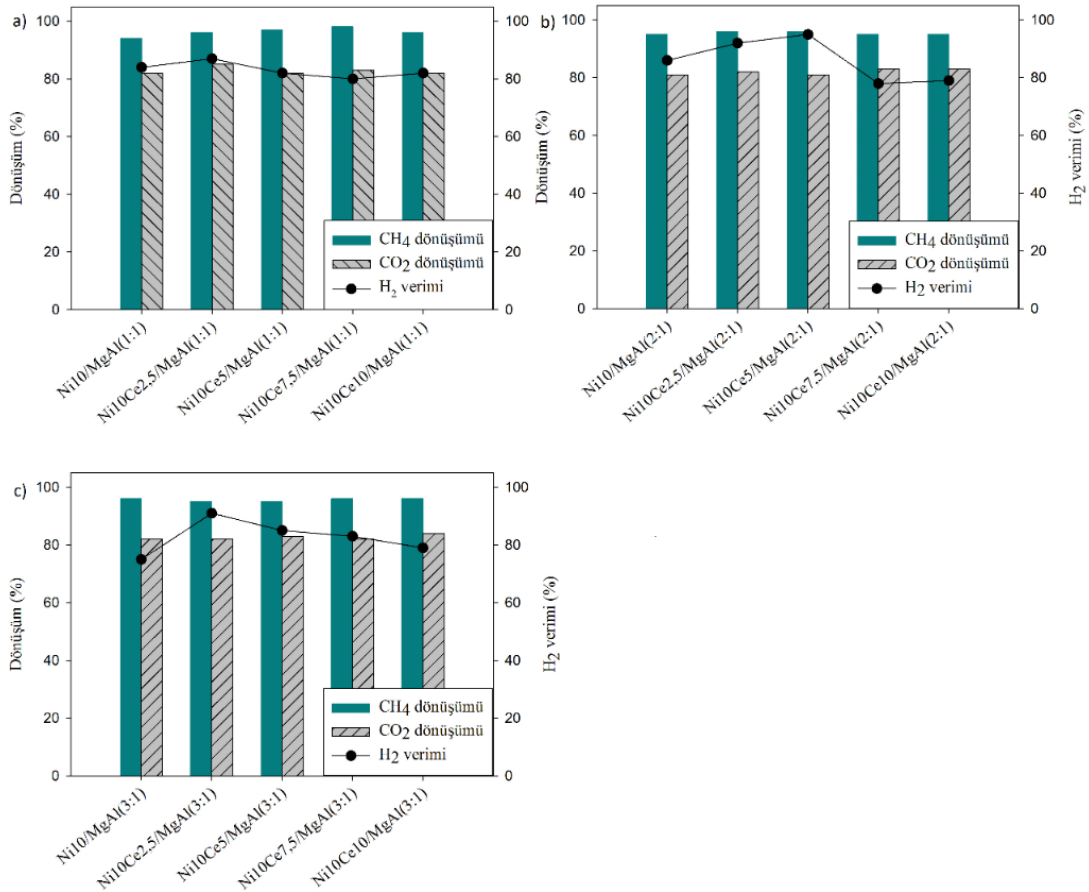
(Effect of Mg:Al ratio of hydrotalcite-like support on catalytic activity a) 0% Ce b) 2.5% Ce c) 5% Ce d) 7.5% Ce e) 10% Ce)

olmayan katalizör ile en düşük CH₄ dönüşümü elde edildiği görülmüştür. Katalizöre ağırlık %2,5 Ce yüklendiğinde ise CH₄ dönüşümünde %2'lik artış gözlenmiş ve bu artış eğilimi Ce yüklemesi arttıkça devam etmiştir. En yüksek CH₄ dönüşümüne (%98) ağırlık %7,5 Ce içeren katalizör ile ulaşılmıştır. Katalizör içeriğindeki Ce miktarının CO₂ dönüşümüne etkisi incelendiğinde ise, ağırlık %2,5 Ce miktarı

içeren katalizör ile en yüksek dönüşüm (%85) elde edildiği gözlemlenmiştir. Katalizör içeriğindeki Ce miktarının artışıyla H₂ veriminde de değişim meydana gelmektedir. Katalizöre ağırlık %2,5 Ce yüklenmesiyle H₂ verimi %84'den %87'ye yükselmiştir. En yüksek H₂ verimine (%87) ağırlık %2,5 Ce içeren katalizör ile ulaşılmıştır. Ce yüklemesi ağırlık %2,5'in üzerinde olduğu durumlarda ise H₂ veriminde azalma



Şekil 8. Ni-CeO₂/MgAl katalizöründe hidrotalsit benzeri destek malzemesindeki Mg:Al mol oranının H₂ verimine etkisi (Effect of Mg:Al ratio of hydrotalcite-like support on H₂ yield)



Şekil 9. Katalizör içeriğindeki Ce miktarının katalitik aktiviteye etkisi a) Mg:Al=1:1 b) Mg:Al=2:1 c) Mg:Al=3:1 (Effect of Ce content on catalytic activity a) Mg:Al=1:1 b) Mg:Al=2:1 c) Mg:Al=3:1)

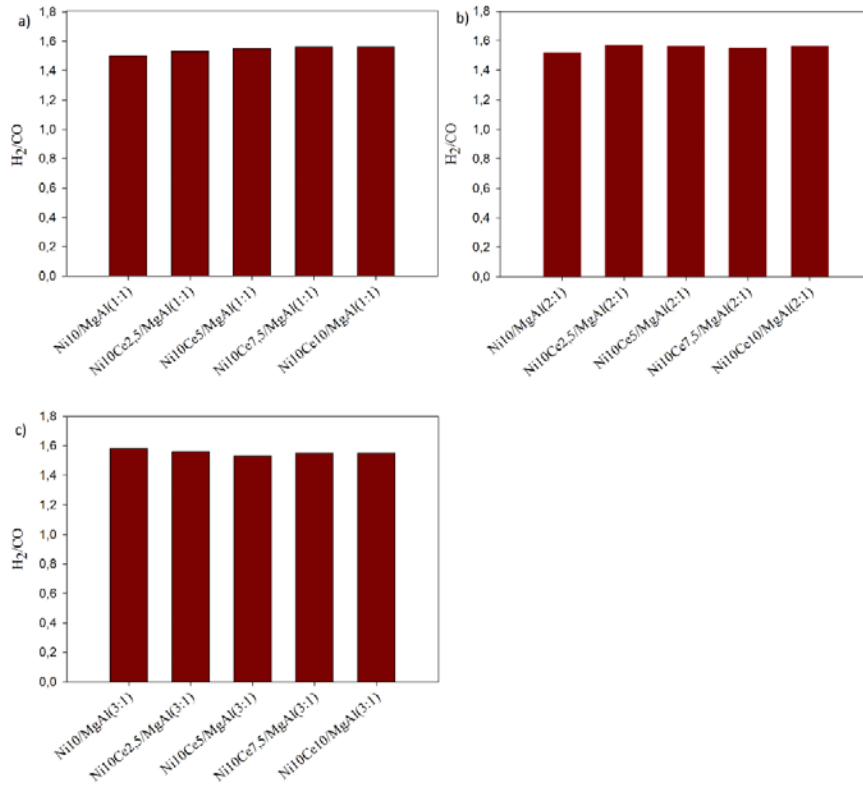
meydana gelmektedir. Bu durum Eş. 4’de gösterilen ters su-gaz değişim tepkimesinin gerçekleşmesiyle CO₂’in H₂ ile tepkimeye girmesi ile ürün H₂’in bir kısmı harcanmıştır. Bu

durumdan dolayı H₂ veriminde azalma meydana gelmiş olabilir [19]. Ni-CeO₂/MgAl_(2:1) katalizörlerindeki farklı Ce yüklemelerinin katalitik aktivite sonuçlarına etkisi Şekil

9b’de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, katalizöre Ce yüklenmesinin CH_4 dönüşümünde fazla bir etkisi olmadığı görülmüştür. En yüksek CH_4 dönüşümü, %96 olarak ağırlıkça %2,5 Ce ve ağırlıkça %5 Ce katalizörleri ile elde edilmiştir. CO_2 dönüşümü ise artan Ce miktarı ile artma eğilimi göstermiştir. En yüksek CO_2 dönüşümüne (%83) ağırlıkça %10 Ce yüklemesiyle ulaşılmıştır. Katalizöre yüklenen Ce miktarının artışı H_2 veriminde değişikliklere sebep olmuştur. Grafik incelendiğinde, ağırlıkça %5 Ce miktarına kadar yapılan yüklemelerde H_2 veriminin artış gösterdiği gözlemlenmiştir. En yüksek H_2 verimi ise ağırlıkça %5 Ce içeren katalizör ile %95 olarak elde edilmiştir. Ce yüklemesi ağırlıkça %5’den fazla olan katalizörlerde ise H_2 veriminde azalma eğilimi gözlemlenmiştir. Ni-CeO₂/MgAl_(3:1) katalizörlerindeki farklı Ce yüklemelerinin katalitik aktivite sonuçlarına etkisi Şekil 9c’de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, katalizöre Ce yüklenmesinin CH_4 dönüşümünde fazla bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum, Şekil 10a’da ve Şekil 10b’de verilen grafiklerdeki sonuçlarla benzerlik göstermiştir.

Katalizöre yüklenen Ce miktarının artışı ile CO_2 dönüşümde artış eğilimi gözlemlenmiştir. Bu durum Şekil 9b’de verilen sonuçlarla benzerlik gösterirken, Şekil 9a’da verilen sonuçlarla farklılık göstermiştir. Mg:Al mol oranı 1:1 olduğu durumda en yüksek CO_2 dönüşümü ağırlıkça %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 2’de gösterilen XRD

desenlerinde tespit edildiği gibi Mg:Al mol oranının artışıyla katalizör yapısında meydana gelen değişiklikler olabilir. Şekil 9c’de katalizöre yüklenen Ce miktarının artışıyla H_2 verimindeki değişim de gösterilmektedir. Katalizöre ağırlıkça %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 [19]. Elde edilen bu sonuç Daza vd. [13], Ni-Mg-Al hidrotalsit katalizörüne ağırlıkça %0, 1, 3 ve 10 Ce yüklemesinin katalitik aktiviteye etkisini inceledikleri çalışma ile de uyumludur. Katalizöre yüklenen Ce’un katalitik aktiviteyi arttırdığı belirlenmiş ve en uygun Ce yükleme miktarının ağırlıkça %3 olduğu saptanmıştır. Şekil 10’da destek malzemesinin Mg:Al mol oranının ve Ce miktarının H_2/CO mol oranına etkisi gösterilmiştir. Katalizöre ağırlıkça % Ce yüklemesinin artışıyla Mg:Al mol oranı 1:1 ve 2:1 olan katalizörlerde H_2/CO mol oranında az miktarda artış eğilimi gözlemlenmiştir. Destek malzemesinin mol oranının 3 olduğu durumda ise diğer mol oranlarından farklı olarak ağırlıkça % 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. Literatürde yer alan Antonio Vita vd. [7] Ni/CeO₂ katalizörü ile yaptığı benzer bir çalışmada ise H_2/CO mol oranı 1,34 olarak bulunmuştur. Böylelikle, bu çalışma kapsamında hazırlanan Ni-CeO₂/MgAl hidrotalsit benzeri katalizör ile daha yüksek H_2/CO mol oranı elde edilmiştir. Tablo 3’de tüm katalizörlere ait katalitik aktivite sonuçları verilmiştir.



Şekil 10. Katalizörler içeriğindeki Ce miktarının H_2/CO mol oranına etkisi a) Mg:Al = 1:1 b) Mg:Al = 2:1 c) Mg:Al = 3:1 (Effect of Ce content on H_2/CO ratio a) Mg:Al = 1:1 b) Mg:Al = 2:1 c) Mg:Al = 3:1)

Tablo 3. Katalizörlerin aktivite sonuçları (Results of catalytic activity)

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} /MgAl _(1:1)	96	85	87	1,53
Ni ₁₀ Ce ₅ /MgAl _(1:1)	97	82	82	1,55
Ni ₁₀ Ce _{7,5} /MgAl _(1:1)	98	83	80	1,56
Ni ₁₀ Ce ₁₀ /MgAl _(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

5. SİMGELER (SYMBOLS)

gkat	: Katalizör ağırlığı, (gram)
p/p ₀	: Bağıl basınç, (atm)
ağ.%	: Ağırlıkça yüzde
F	: Hacimsel akış hızı, (ml/min)
STP	: Standart sıcaklık ve basınç
cps	: Saniye başına sayım
XRD	: X-ışını kırınımı
BET	: Brunauer Emmett Teller
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma/Optik Emisyon Spektrometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, literatürde az rastlanan ve biyogazın oksidatif buhar reformlama tepkimelerinde kullanılmayan Ni-CeO₂/MgAl hidrotalsit benzeri katalizörler hazırlanmış, karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve biyogazın oksidatif buhar reformlama sisteminde katalitik aktiviteleri ölçülmüştür. Katalizörlerin katalitik aktivite çalışmaları sabit yataklı akış reaktör sisteminde CH₄/CO₂/O₂/H₂O=1,0/0,67/0,1/0,3 mol oranları içeren besleme akımıyla 800°C tepkime sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Hidrotalsit benzeri destek malzemesinin Mg:Al mol oranı arttırıldığında CH₄ ve CO₂ dönüşümlerinde belirgin bir değişiklik gözlenmezken, H₂/CO mol oranında artış meydana gelmiştir. En yüksek H₂/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 H₂ verimi Mg:Al mol oranının 2 olduğu katalizörlerde gözlenirken, Ce yüzdesi 5'in üzerine çıktığında bu eğilimin değiştiği saptanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda katalizöre yüklenen Ce'un katalitik aktiviteye katkı sağladığı belirlenmiştir. Katalizör

içeriğindeki artan Ce miktarı ile CH₄, CO₂ dönüşümü ve H₂/CO mol oranında belirgin bir değişiklik gözlenmezken, H₂ veriminde katalizöre ağ.%2,5 Ce yüklemesiyle ortalama %8'lik bir artış, Ce yüklemesi ağ.%2,5'in üzerinde olduğu durumda ise H₂ veriminde azalma meydana gelmiştir. Tüm katalizörler içinde ağ.%2,5 Ce içeren katalizörlerin en iyi katalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma, Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP) tarafından (Proje No: 2014/29) desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- 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*, 38 (13), 5215–5225, 2013.
- 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*, 115, 238–245, 2013.
- Balat M., Balat H., Biogas as a Renewable Energy Source A Review, *Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects*, 31 (14), 1280–1293, 2009.
- Pino L., Vita, A., Cipiti F., Laganà, M., Recupero V., Hydrogen production by methane tri-reforming process over Ni-ceria catalysts: Effect of La-doping, *Applied Catalysis B: Environmental*, 104 (1-2), 64–73, 2011.
- Pino L., Vita, A., Laganà M., Recupero V., Hydrogen from biogas: Catalytic tri-reforming process with Ni/LaCeO mixed oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 148-149, 91–105, 2014.
- Sun D., Li X., Ji S., Cao L., Effect of O₂ and H₂O on the tri-reforming of the simulated biogas to syngas over Ni-

- based SBA-15 catalysts, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19 (4), 369–374, 2010.
7. Vita A., Pino L., Cipiti F., Laganà M., Recupero V., Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO₂ catalysts: Optimal operative condition and effect of nickel content, *Fuel Processing Technology*, 127, 47–58, 2014.
 8. Song C., Pan W., Tri-reforming of methane: A novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios, *Catalysis Today*, 98 (4), 463–484, 2004.
 9. 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*, 238, 178–188, 2014.
 10. 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*, 36 (17), 10635–10647, 2011.
 11. 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*, 35 (23), 13013–13020, 2010.
 12. Xu Z. P., Zhang J., Adebajo M. O., Zhang H., Zhou C., Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives, *Applied Clay Science*, 53 (2), 139–150, 2011.
 13. Daza C. E., Cabrera C.R., Moreno, S., Molina R., Syngas production from CO₂ reforming of methane using Ce-doped Ni-catalysts obtained from hydrotalcites by reconstruction method, *Journal of Applied Catalysis A: General*, 378, 125-133, 2010.
 14. Daza C. E., Moreno S., Co-precipitated Ni-Mg-Al catalysts containing Ce for CO₂ reforming of methane, *Journal of Fuel*, 89, 592-603, 2010.
 15. 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*, 38, 7623–7631, 2013.
 16. Takehira K., Shishido T., Wang P., Kosaka T., Takaki K., Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg-Al hydrotalcite-like anionic clay, *Journal of Catalysis*, 221 (1), 43–54, 2004.
 17. 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 H₂/CO ratio and carbon deposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (22), 12147–12160, 2010.
 18. Sobhani M., Sedaghat A., Ebadzadeh T., Ebrahimi M., Preparation of nano-sized Mg_{0.6}Al_{0.8}Ti_{1.6}O₅ powders using the inorganic salts route, *Ceramics International*, 39, 6899-6905, 2013.
 19. Zhang Y., Zhang S., Gossage L. J., Lou H. H., Benson J. T., Thermodynamic Analysis of Tri-reforming Reactions to Produce Syngas, *Energy Fuels*, 28, 2717-2726, 2014.

