

T.C.
BİLECİK ŐEHY EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ ORTAK PROGRAMI

**CO₂ HİDROJENASYONU İLE METAN ÜRETİMİ ÜZERİNE KATALİTİK
ÇALIŞMALAR**

DOKTORA TEZİ

TUĞBA YARBAŞ

TEZ DANIŐMANI
PROF. DR. NEZİHE AYAS

BİLECİK, 2023

10570201

T.C.
BİLECİK ŐEHY EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ ORTAK PROGRAMI

**CO₂ HİDROJENASYONU İLE METAN ÜRETİMİ ÜZERİNE KATALİTİK
ÇALIŞMALAR**

DOKTORA TEZİ

TUĞBA YARBAŞ

TEZ DANIŐMANI
PROF. DR. NEZİHE AYAS

BİLECİK, 2023

10570201

BEYAN

“CO₂ Hidrojenasyonu ile Metan Üretimi Üzerine Katalitik Çalışmalar” adlı doktora tezinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR		DESTEK ALINMAMIŞTIR	X
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum;			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)			
2- TÜBİTAK			
Diğer;.....			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:	/.....	

Tuğba YARBAŞ

Tarih

.....

İmza

.....

ÖN SÖZ

Doktora tezim kapsamındaki deneysel çalışmalar Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Prof. Dr. Nezihe AYAS'ın sorumlusu olduğu "Hidrojen, Katalizör ve Sürdürülebilir Enerji Araştırmaları Laboratuvarı"nda gerçekleştirilmiştir.

Doktora sürecim boyunca bana yol gösteren, çalışma ortamı sağlayan, karşılaştığım her sorunda yanımda olan, bilgi ve tecrübeleriyle yolumu aydınlatan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Nezihe AYAS'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme sınavlarımda ilettikleri görüşleri ve yönlendirmeleriye benim sürekli daha ileriye taşınmama destek olan kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ ve Sayın Prof. Dr. Nuray OKTAR'a,

Tümü Kimya Mühendisi olan çalışma ekibimize ve laboratuvar arkadaşlarıma,

Deneysel çalışmalarımdaya kullandığım kil malzemelerini bize sağlayan Sayın Emrah KARTUM'a ve malzemelerin tedarik edildiği değerli firmalara,

Karakterizasyon çalışmalarında sundukları destek ve yardımlar için Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne ve Seramik Araştırma Merkezi (SAM) çalışanlarına,

Başta Daire Başkanım Sayın Murat FİDAN olmak üzere, doktora eğitim sürecim boyunca daima yanımda olan ikinci ailem BŞEÜ Bilgi İşlem Daire Başkanlığındaki tüm mesai arkadaşlarıma,

Bu süreçte bana destek olan tüm aile üyelerine,

Eğitimin önemini, okula adım attığım ilk günden beri aşıl原因an sevgili babam ve abime,

Sonsuz sabır ve desteğini her zaman hissettiğim çok değerli eşim ve kızıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak; bu zorlu ve uzun yolda yürürken yitirdiğim, beni bu günlere getiren, her zaman yürekten destekleyen ve gurur duyan çok kıymetli anneme teşekkür eder ve rahmetle anarım.

ÖZET

CO₂ HİDROJENASYONU İLE METAN ÜRETİMİ ÜZERİNE KATALİTİK ÇALIŞMALAR

Karbondioksit (CO₂) çevresel zararları olan bir sera gazı olup atmosferdeki emisyonunun azaltılması için günümüzde birçok araştırma yapılmaktadır. CO₂'in bir yakıt olan CH₄'a dönüştürülerek değerlendirilmesi, son yıllarda pek çok araştırmacının dikkatini çeken bir konudur. Bu çalışmanın ilk aşamasında CO₂'in CH₄'a dönüşümü termodinamik olarak modellenmiştir. Teorik çalışmada, H₂/CO₂ molar besleme oranı (2, 3, 4 ve 5), sıcaklık (100-1100°C) ve basıncın (1, 3, 5 ve 10 atm), termodinamik denge halindeki bileşenlerin molce derişimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak CO₂ dönüşüm ve CH₄ seçicilikleri hesaplanmıştır. Teorik çalışmaya göre H₂/CO₂ = 4 molar oranı, 100°C ve 1 atm'de %99,87 oranında CO₂ dönüşümü ve %99,99 oranında CH₄ seçiciliği elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında CO₂'in katalitik hidrojenasyonla CH₄'a dönüşümünü sağlamak için sepiyolit, olivin, bentonit ve zeolit olmak üzere dört farklı katalizör destek malzemesi kullanılarak farklı oranlarda Nikel içeren katalizörler sentezlenmiş ve XRF, XRD, FT-IR, TGA, XPS, BET ve SEM teknikleriyle karakterize edilerek yapısal özellikleri belirlenmiştir. Çalışmanın üçüncü ve son aşamasında ise sentezlenen katalizörler, CO₂'in CH₄'a dönüşüm reaksiyonunda kullanılarak etkinlikleri CO₂ dönüşümü, CH₄ seçiciliği ve CH₄ verimi cinsinden belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar H₂/CO₂ = 4 molar besleme oranında, 4800 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹ gaz akış hızıyla (GHSV), 300-600°C sıcaklık aralığında ve atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan gaz ürünün bileşimi mikro gaz kromatografisiyle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar termodinamik modelleme çalışmasıyla kıyaslanmıştır. Sepiyolit, olivin ve zeolit destekli katalizörler 400°C'de; bentonit destekli katalizörler ise 300°C'de en yüksek katalitik etkinliklerini sergilemiştir. 300°C'de %71,32 oranında CO₂ dönüşümü, %99,35 oranında CH₄ seçiciliği ve %70,86 oranında CH₄ verimi sağlayan emdirme yöntemiyle hazırlanmış %20 Nikel içerikli bentonit katalizör (%20Ni/Bent), bu çalışmanın en etkin katalizörü olarak belirlenmiş ve etkinliğini 104 saatlik test süresince yitirmemiştir. CO₂'in CH₄'a dönüşümünün ekzotermik bir reaksiyon olması nedeniyle, en düşük deneysel sıcaklıkta (300°C) yüksek etkinlik gösteren %20Ni/Bent, termodinamik model çalışmasının verilerine en yakın eğilimi göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbondioksit, Hidrojenasyon, Metan, Termodinamik Modelleme, Ni/Kil Katalizörler.

ABSTRACT

CATALYTIC STUDIES ON METHANE PRODUCTION BY CO₂ HYDROGENATION

Carbon dioxide (CO₂) is a greenhouse gas with environmental damage and much research is carried out today to reduce its emissions in the atmosphere. The evaluation of CO₂ by converting it to CH₄, a fuel, has attracted the attention of many researchers in recent years. In the first stage of this study, the conversion of CO₂ to CH₄ was modeled thermodynamically. The effects of H₂/CO₂ molar feed ratio (2, 3, 4 and 5), temperature (100-1100°C) and pressure (1, 3, 5 and 10 atm) on the mole concentrations of the components in thermodynamic equilibrium were investigated. CO₂ conversion and CH₄ selectivities were calculated. According to the theoretical study, 99.87% CO₂ conversion and 99.99% CH₄ selectivity were obtained at a molar feed ratio of H₂/CO₂ = 4 at 100°C and 1 atm. In the second stage of the study, Nickel containing catalysts were synthesized by using four different catalyst support materials, sepiolite, olivine, bentonite and zeolite catalysts were characterized with XRF, XRD, FT-IR, TGA, XPS, BET and SEM techniques. In the last stage of the study, the synthesized catalysts were used in the conversion reaction of CO₂ to CH₄ and their efficiency was determined in terms of CO₂ conversion, CH₄ selectivity and CH₄ yield. CO₂ methanation reactions were carried out at a molar feed ratio of H₂/CO₂ = 4, with a gas flow rate of 4800 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ (GHSV) in the temperature range of 300-600°C and at atmospheric pressure. The composition of the gas product formed as a result of the reaction was determined by micro gas chromatography. The obtained results were compared with the thermodynamic modeling study. Sepiolite, olivine and zeolite supported catalysts exhibited the highest catalytic activities at 400°C while the bentonite supported catalysts exhibited at 300°C. Bentonite catalyst with 20% Nickel content (20%Ni/Bent), prepared by the impregnation method providing 71.32% CO₂ conversion, 99.35% CH₄ selectivity and, 70.86% CH₄ efficiency at 300°C, is the most effective catalyst of this study. 20%Ni/Bent did not lose its catalytic activity during the 104 hour test. Since the conversion of CO₂ to CH₄ is an exothermic reaction, 20%Ni/Bent, which showed the highest efficiency at the lowest experimental temperature (300°C), showed the closest trend to the data of the thermodynamic modeling study.

Keywords: Carbon Dioxide, Hydrogenation, Methane, Thermodynamic Modeling, Ni/Clay Catalysts.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI.....	4
2.1. Karbondioksit.....	4
2.2. Metan.....	5
2.3. Karbon Oksitlerin Metana Dönüşümü.....	6
2.3.1. Karbondioksitin Metana Dönüşümü.....	7
2.4. Karbondioksitin Metanasyonunda Kullanılan Katalizörler.....	12
2.5. Karbondioksitin Metanasyonunda Kullanılan Katalizör Destek Malzemeleri.....	14
2.6. Katalizör Destek Malzemesi Olarak Killer.....	15
2.6.1. Sepiyolit.....	15
2.6.2. Olivin.....	18
2.6.3. Bentonit.....	19
2.6.4. Zeolit.....	19
2.7. Termodinamik Modelleme Teorisi.....	21
2.8. Gibbs Serbest Enerjisi Minimizasyonu Yaklaşımı.....	22
2.9. Literatür Taraması.....	23

2.9.1.	Termodinamik Modelleme Çalışmaları Konusunda Yapılan Araştırmalar	23
2.9.2.	DeneySEL Çalışmalar Konusunda Yapılan Araştırmalar	25
3.	MATERYAL VE YÖNTEMLER	32
3.1.	Kullanılan Bilgisayar Programları, Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	32
3.1.1.	Bilgisayar Programları	32
3.1.2.	Kimyasal Maddeler	32
3.1.3.	Cihazlar	34
3.2.	Gerçekleştirilen Çalışmalar	37
3.2.1.	Bilgisayar Destekli Termodinamik Modelleme Çalışması	37
3.2.2.	Katalizör Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları	40
3.2.3.	Katalitik Aktivite Belirleme Çalışmaları	55
4.	SONUÇLAR	62
4.1.	Bilgisayar Destekli Termodinamik Modelleme Çalışması	62
4.1.1.	Reaksiyonun Termodinamik Parametrelerinin Belirlenmesi	62
4.1.2.	Reaksiyon Denge Sabitlerinin Belirlenmesi	63
4.1.3.	Teorik Parametrik Çalışmalar	65
4.2.	Katalizör Karakterizasyon Çalışmalarının Sonuçları	74
4.2.1.	XRF Sonuçları	74
4.2.2.	XRD Sonuçları	79
4.2.3.	FT-IR Sonuçları	92
4.2.4.	TGA Sonuçları	101
4.2.5.	XPS Sonuçları	118
4.2.6.	BET Sonuçları	124
4.2.7.	SEM Sonuçları	140
4.3.	DeneySEL Parametrik Çalışmalar	151

4.4.	Katalizörlerin CO₂ Metanasyonundaki Katalitik Aktivite Çalışmaları.....	154
4.4.1.	Sepiyolit Destekli Katalizörler	155
4.4.2.	Olivin Destekli Katalizörler.....	160
4.4.3.	Bentonit Destekli Katalizörler.....	164
4.4.4.	Zeolit Destekli Katalizörler	168
4.5.	Katalitik Aktivite Süresi Belirleme Çalışması	172
5.	DEĞERLENDİRMELER VE TARTIŞMA	174
KAYNAKÇA		179

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. CO _x Hidrojenasyonu Prosesinde Gerçekleşebilecek Reaksiyonlar	11
Tablo 3.1. Kimyasal Maddeler	33
Tablo 3.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	34
Tablo 3.3. CO ₂ 'in Katalitik Hidrojenasyonunda Gerçekleşen Olası Reaksiyonlar	38
Tablo 3.4. Türlerin Isı Kapasitesi Sabitleri, Standart Oluşum Entalpileri ve Gibbs Enerjileri	40
Tablo 3.5. Destek Malzemeleri ve Sentezlenen Katalizörlerin Karakterize Edildiği Yöntemler	54
Tablo 4.1. Reaksiyonların Gibbs Serbest Enerjisi, Entalpi Değişimleri ve Denge Sabitleri (K)	62
Tablo 4.2. Doğal Sepiyolit, Ön İşlemlenmiş Sepiyolit ve Sepiyolit Destekli Katalizörlerin XRF Analizi Sonuçları.....	75
Tablo 4.3. Doğal Olivin, Kalsine Olivin ve Olivin Destekli Katalizörlerin XRF Analizi Sonuçları.....	76
Tablo 4.4. Doğal Bentonit ve Bentonit Destekli Katalizörlerin XRF Analizi Sonuçları	77
Tablo 4.5. Doğal Zeolit, Kalsine Zeolit ve Zeolit Destekli Katalizörlerin XRF Analizi Sonuçları.....	78
Tablo 4.6. Doğal Sepiyolit, Ön İşlemlenmiş Sepiyolit ve Sepiyolit Destekli Katalizörlerin Yüzey Özellikleri ve NiO Kristal Boyutları	127
Tablo 4.7. Doğal Olivin, Kalsine Olivin ve Olivin Destekli Katalizörlerin Yüzey Özellikleri ve NiO Kristal Boyutları	130
Tablo 4.8. Doğal Bentonit ve Bentonit Destekli Katalizörlerin Yüzey Özellikleri ve NiO Kristal Boyutları.....	134
Tablo 4.9. Doğal Zeolit, Kalsine Zeolit ve Zeolit Destekli Katalizörlerin Yüzey Özellikleri ve NiO Kristal Boyutları	137
Tablo 4.10. Parametrik Deneysel Çalışmalarda Elde Edilen Aktivite Sonuçları	152

Tablo 4.11. Sepiyolit Destekli Katalizörlerle CO ₂ 'in Metanasyonunda Elde Edilen Aktivite Değerlerinin Literatür ile Kıyaslanması (T = 400°C, P = 1 bar, H ₂ /CO ₂ = 4).....	159
Tablo 4.12. Olivin Destekli Katalizörlerle CO ₂ 'in Metanasyonunda Elde Edilen Aktivite Değerlerinin Literatür ile Kıyaslanması (T = 400°C, P = 1 bar).....	163
Tablo 4.13. Ni İçerikli Bentonit Katalizörlerle CO ₂ Metanasyonunda Elde Edilen Aktivite Değerlerinin Literatür ile Kıyaslanması (P = 1 bar, H ₂ /CO ₂ = 4)	167
Tablo 4.14. Ni İçerikli Zeolit Katalizörlerle CO ₂ Metanasyonunda Elde Edilen Aktivite Değerlerinin Literatür ile Kıyaslanması (P = 1 bar, H ₂ /CO ₂ = 4)	171

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. 1984-2019 Yılları Arasındaki Küresel Ortalama CO ₂ Miktarı	5
Şekil 2.2. CO ₂ 'in CH ₄ 'a Dönüşüm Reaksiyonu Mekanizması	9
Şekil 2.3. Doğal Sepiyolit (a) ve Sepiyolit'in Yapısı (b)	17
Şekil 2.4. Olivin Minerali	18
Şekil 2.5. Doğal Bentonit	19
Şekil 2.6. Doğal Zeolit Taşı	20
Şekil 3.1. Kalsinasyon Amacıyla Kullanılan Tüp Fırınlar	35
Şekil 3.2. Kurutma Amacıyla Kullanılan Etüvler (a) Vakumlu Etüv, (b) Etüv	35
Şekil 3.3. Sütünlama Yönteminde Kullanılan Santrifüj Cihazı	36
Şekil 3.4. Öğütme ve Süzme Düzenegini Gösteren Katalizör Hazırlama Aşamaları	36
Şekil 3.5. Termodinamik Modelleme Çalışmasının Şematik Gösterimi	37
Şekil 3.6. Katalizör Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmalarının Şematik Gösterimi	40
Şekil 3.7. Doğal Sepiyolite Uygulanan Ön İşlem Basamakları	42
Şekil 3.8. Emdirme Yöntemi İşlem Basamakları	43
Şekil 3.9. Doğal Sepiyolit, Ön İşlemlenmiş Sepiyolit ve Sepiyolit Destekli Katalizörler (a: Doğal Sepiyolit, b: Ön İşlemlenmiş Sepiyolit, c: %6Ni/Sep, d: %8Ni/Sep, e: %6Ni-2Co/Sep, f: %8Ni-2Co/Sep, g: %15Ni/Sep, h: %15Ni/Sep-s)	47
Şekil 3.10. Doğal Olivin ve Olivin Destekli Katalizörler (a: Doğal Olivin, b: %6Ni/Olv, c: %6Ni/kal.Olv)	47
Şekil 3.11. Doğal Bentonit ve Bentonit Destekli Katalizörler (a: Doğal Bentonit, b: %20Ni/Bent, c: %20Ni/Bent-s)	48
Şekil 3.12. Doğal Zeolit ve Zeolit Destekli Katalizörler (a: Doğal Zeolit, b: %15Ni/Zeo, c: %15Ni/kal.Zeo, d: %20Ni/kal.Zeo)	48
Şekil 3.13. XRF Cihazı	49
Şekil 3.14. XRD Cihazı	50

Şekil 3.15. FT-IR Cihazı	51
Şekil 3.16. TGA Cihazı.....	52
Şekil 3.17. Katalitik Aktivite Belirleme Çalışmalarının Şematik Gösterimi	55
Şekil 3.18. Microactivity Effi Reaktör Sistemi ve Sisteme Doğrudan Bağlı μ GC Cihazı	56
Şekil 3.19. Microactivity Effi Reaktörü ve İç Görünümü.....	57
Şekil 3.20. Microactivity Effi Reaktör Sistemi Prosesinin Şematik Gösterimi	58
Şekil 3.21. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan SRA Instrument μ GC Cihazı	59
Şekil 4.1. Reaksiyonların Denge Sabitleri	64
Şekil 4.2. Farklı H_2/CO_2 Molar Besleme Oranları için 1 atm'de Bileşenlerin Molce Derişimleri (a) $H_2/CO_2 = 2$, (b) $H_2/CO_2 = 3$, (c) $H_2/CO_2 = 4$, (d) $H_2/CO_2 = 5$	66
Şekil 4.3. Farklı Besleme Oranları ve Sıcaklıklara Göre 1 atm'de CO_2 Dönüşümleri	68
Şekil 4.4. Farklı Besleme Oranları ve Sıcaklıklara Göre 1 atm'de CH_4 Seçicilikleri.....	69
Şekil 4.5. Farklı Basınç Koşullarında Bileşenlerin Molce Derişimleri ($H_2/CO_2 = 4$). (a) $P = 1$, (b) $P = 3$, (c) $P = 5$ and (d) $P = 10$ atm	71
Şekil 4.6. Farklı Basınçlarda Elde Edilen CO_2 Dönüşümleri ($H_2/CO_2 = 4$)	72
Şekil 4.7. Farklı Basınçlarda Elde Edilen CH_4 Seçicilikleri ($H_2/CO_2 = 4$)	73
Şekil 4.8. Doğal ve Ön İşlemlenmiş Sepiyolit'in XRD Kırınım Desenleri.....	79
Şekil 4.9. Düşük Oranda Nikel İçerikli Sepiyolit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri.....	80
Şekil 4.10. %15 Nikel İçerikli Sepiyolit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri	81
Şekil 4.11. CO_2 'in Metanasyon Reaksiyonunda Kullanılmış Sepiyolit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri	82
Şekil 4.12. CO_2 'in Metanasyon Reaksiyonunda Kullanılmış %15Ni İçerikli Sepiyolit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri	83
Şekil 4.13. Doğal ve Kalsine Olivinin XRD Kırınım Desenleri	84
Şekil 4.14. Olivin Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri	85
Şekil 4.15. CO_2 'in Metanasyonunda Kullanılmış Olivin Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri.....	86

Şekil 4.16. Doğal Bentonit ve Bentonit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri	87
Şekil 4.17. CO ₂ 'in Metanasyonunda Kullanılmış Bentonit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri.....	88
Şekil 4.18. Doğal ve Kalsine Zeolitin XRD Kırınım Desenleri.....	89
Şekil 4.19. Zeolit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri.....	90
Şekil 4.20. CO ₂ 'in Metanasyonunda Kullanılmış Zeolit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri.....	91
Şekil 4.21. Doğal Sepiyolit, Ön İşlemlenmiş Sepiyolit ve Sepiyolit Destekli Katalizörlerin FT-IR Spektrumları	92
Şekil 4.22. Emdirme ve Sütunlama Yöntemleriyle Hazırlanmış Katalizörlerin FT-IR Spektrumlarının Karşılaştırılması	94
Şekil 4.23. Olivin Destekli Katalizörlerin FT-IR Spektrumları.....	95
Şekil 4.24. Bentonit Destekli Katalizörlerin FT-IR Spektrumları	96
Şekil 4.25. Emdirme ve Sütunlama Yöntemleriyle Hazırlanmış Katalizörlerin FT-IR Spektrumlarının Karşılaştırılması	97
Şekil 4.26. Doğal Zeolit, Kalsine Zeolit ve Zeolit Destekli Katalizörlerin FT-IR Spektrumları	98
Şekil 4.27. Reaksiyon Sonucu Oluşan Bazı Sıvı Ürünlerin FT-IR Analizi Sonuçları.....	100
Şekil 4.28. Doğal Sepiyolit, Ön İşlemlenmiş Sepiyolit ve Sepiyolit Destekli Katalizörlerin TGA Grafikleri	101
Şekil 4.29. CO ₂ Metanasyonunda Kullanılmış Sepiyolit Destekli Katalizörlerin TGA Grafikleri	102
Şekil 4.30. CO ₂ Metanasyonunda Kullanılmış Sepiyolit Destekli Katalizörlerin TG-DTG Eğrileri (a: %6Ni/kul.Sep, b: %6Ni-2Co/kul.Sep, c: %8Ni/kul.Sep, d: %8Ni-2Co/kul.Sep)	104
Şekil 4.31. CO ₂ Metanasyonunda Kullanılmış %15Ni/kul.Sep'in TG-DTG Eğrileri	104
Şekil 4.32. CO ₂ Metanasyonunda Kullanılmış Sütunlama Yöntemiyle Sentezlenen %15Ni/kul.Sep-s'in TG-DTG Eğrileri.....	105
Şekil 4.33. Doğal Olivin ve Olivin Destekli Katalizörlerin TGA Grafikleri.....	106

Şekil 4.34. CO ₂ Metanasyonunda Kullanılmış Olivin Destekli Katalizörlerin TGA Grafikleri	107
Şekil 4.35. CO ₂ Metanasyonunda Kullanılmış %6Ni/kul.Olv'in TG-DTG Eğrileri	108
Şekil 4.36. CO ₂ Metanasyonunda Kullanılmış %6Ni/kul.kal.Olv'in TG-DTG Eğrileri	109
Şekil 4.37. Doğal Bentonit ve Bentonit Destekli Katalizörlerin TGA Grafikleri.....	110
Şekil 4.38. CO ₂ Metanasyonunda Kullanılmış Bentonit Destekli Katalizörlerin TGA Grafikleri	111
Şekil 4.39. CO ₂ Metanasyonunda Kullanılmış %20Ni/kul.Bent'in TG-DTG Eğrileri.....	112
Şekil 4.40. CO ₂ Metanasyonunda Kullanılmış %20Ni/kul.Bent-s'in TG-DTG Eğrileri.....	113
Şekil 4.41. Doğal Zeolit, Kalsine Zeolit ve Zeolit Destekli Katalizörlerin TGA Grafikleri .	114
Şekil 4.42. CO ₂ Metanasyonunda Kullanılmış Zeolit Destekli Katalizörlerin TGA Grafikleri	115
Şekil 4.43. CO ₂ Metanasyonunda Kullanılmış %15Ni/kul.Zeo'in TG-DTG Eğrileri	116
Şekil 4.44. CO ₂ Metanasyonunda Kullanılmış %15Ni/kul.kal.Zeo'in TG-DTG Eğrileri	117
Şekil 4.45. CO ₂ Metanasyonunda Kullanılmış %20Ni/kul.kal.Zeo'in TG-DTG Eğrileri	118
Şekil 4.46. %15 Nikel İçerikli Sepiyolit Destekli Katalizörlerin Genel XPS Taraması Grafikleri	119
Şekil 4.47. %15 Nikel İçerikli Sepiyolit Destekli Katalizörlerin Ni 2p XPS Taraması Sonuçları.....	119
Şekil 4.48. %15 Nikel İçerikli Sepiyolit Destekli Katalizörlerin O 1s XPS Taraması Sonuçları	120
Şekil 4.49. %15 Nikel İçerikli Sepiyolit Destekli Katalizörlerin C 1s XPS Taraması Sonuçları	120
Şekil 4.50. %20 Nikel İçerikli Bentonit Destekli Katalizörlerin Genel XPS Taraması Sonuçları.....	122
Şekil 4.51. %20 Nikel İçerikli Bentonit Destekli Katalizörlerin Ni 2p XPS Taraması Sonuçları	122

Şekil 4.52. %20 Nikel İçerikli Bentonit Destekli Katalizörlerin O 1s XPS Taraması Sonuçları	123
Şekil 4.53. %20 Nikel İçerikli Bentonit Destekli Katalizörlerin C 1s XPS Taraması Sonuçları	123
Şekil 4.54. IUPAC Sınıflandırmasına Göre Farklı Tiplerdeki Adsorpsiyon İzotermi.....	125
Şekil 4.55. Histerezis Halkalarının Sınıflandırılması.....	126
Şekil 4.56. Doğal Sepiyolit, Ön İşlemli Sepiyolit ve Sepiyolit Destekli Katalizörlerin N ₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi	128
Şekil 4.57. Doğal Sepiyolit, Ön İşlemli Sepiyolit ve Sepiyolit Destekli Katalizörlerin Gözenek Boyut Dağılımları.....	129
Şekil 4.58. Doğal Olivin, Kalsine Olivin ve Olivin Destekli Katalizörlerin N ₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi	132
Şekil 4.59. Doğal Olivin, Kalsine Olivin ve Olivin Destekli Katalizörlerin Gözenek Boyut Dağılımları	133
Şekil 4.60. Doğal Bentonit ve Bentonit Destekli Katalizörlerin N ₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi	135
Şekil 4.61. Doğal Bentonit ve Bentonit Destekli Katalizörlerin Gözenek Boyut Dağılımları	136
Şekil 4.62. Doğal Zeolit, Kalsine Zeolit ve Zeolit Destekli Katalizörlerin N ₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi	138
Şekil 4.63. Doğal Zeolit, Kalsine Zeolit ve Zeolit Destekli Katalizörlerin Gözenek Boyut Dağılımları	139
Şekil 4.64. Doğal Sepiyolit'in SEM Görüntüleri (a: 20 KX, 1 µm ; b: 50 KX, 200 nm)	140
Şekil 4.65. Ön İşlemli Sepiyolit'in SEM görüntüleri (a: 20 KX, 1 µm ; b: 50 KX, 200 nm) .	141
Şekil 4.66. Sepiyolit Destekli Katalizörlerin SEM Görüntüleri (20 KX, 1 µm; a: %15Ni/Sep, b: %15Ni/Sep-s)	142
Şekil 4.67. Sepiyolit Destekli Katalizörlerin SEM Görüntüleri (20 KX, 1 µm; a: %6Ni/Sep, b: %6Ni-2Co/Sep)	143

Şekil 4.68. Sepiyolit Destekli Katalizörlerin SEM Görüntüleri (20 KX, 1 µm; a: %8Ni/Sep, b: %8Ni-2Co/Sep)	144
Şekil 4.69. Doğal Olivinin SEM Görüntüsü (10 KX, 1 µm)	145
Şekil 4.70. Olivin Destekli Katalizörlerin SEM Görüntüleri (5 KX, 1 µm; a: %6Ni/Olv, b: %6Ni/kal.Olv)	146
Şekil 4.71. Doğal Bentonitin SEM Görüntüsü (10 KX, 1 µm).....	147
Şekil 4.72. Bentonit Destekli Katalizörlerin SEM Görüntüleri (10 KX, 1 µm; a: %20Ni/Bent, b: %20Ni/Bent-s).....	148
Şekil 4.73. Doğal Zeolit ve Kalsine Zeolit'in SEM Görüntüleri (a: Doğal Zeolit (10 KX, 2µm), b: Kalsine Zeolit (10 KX 1µm)).....	149
Şekil 4.74. Zeolit Destekli Katalizörlerin SEM Görüntüleri (a: %15Ni/Zeo (20 KX, 1µm), b: %15Ni/kal.Zeo (5 KX, 1µm), c: %20Ni/kal.Zeo (5 KX, 1µm)).....	150
Şekil 4.75. Sepiyolit Destekli Katalizörlerde CO ₂ Dönüşümünün Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H ₂ /CO ₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g _{kat} ⁻¹ .saat ⁻¹)	155
Şekil 4.76. Sepiyolit Destekli Katalizörlerde CH ₄ Seçiciliğinin Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H ₂ /CO ₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g _{kat} ⁻¹ .saat ⁻¹)	157
Şekil 4.77. Sepiyolit Destekli Katalizörlerde CH ₄ Veriminin Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H ₂ /CO ₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g _{kat} ⁻¹ .saat ⁻¹)	158
Şekil 4.78. Olivin Destekli Katalizörlerde CO ₂ Dönüşümünün Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H ₂ /CO ₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g _{kat} ⁻¹ .saat ⁻¹)	160
Şekil 4.79. Olivin Destekli Katalizörlerde CH ₄ Seçiciliğinin Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H ₂ /CO ₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g _{kat} ⁻¹ .saat ⁻¹)	161
Şekil 4.80. Olivin Destekli Katalizörlerde CH ₄ Veriminin Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H ₂ /CO ₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g _{kat} ⁻¹ .saat ⁻¹)	162
Şekil 4.81. Bentonit Destekli Katalizörlerde CO ₂ Dönüşümünün Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H ₂ /CO ₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g _{kat} ⁻¹ .saat ⁻¹)	164
Şekil 4.82. Bentonit Destekli Katalizörlerde CH ₄ Seçiciliğinin Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H ₂ /CO ₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g _{kat} ⁻¹ .saat ⁻¹)	165

Şekil 4.83. Bentonit Destekli Katalizörlerde CH ₄ Veriminin Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H ₂ /CO ₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g _{kat} ⁻¹ .saat ⁻¹)	166
Şekil 4.84. Zeolit Destekli Katalizörlerde CO ₂ Dönüşümünün Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H ₂ /CO ₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g _{kat} ⁻¹ .saat ⁻¹)	168
Şekil 4.85. Zeolit Destekli Katalizörlerde CH ₄ Seçiciliğinin Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H ₂ /CO ₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g _{kat} ⁻¹ .saat ⁻¹)	169
Şekil 4.86. Zeolit Destekli Katalizörlerde CH ₄ Veriminin Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H ₂ /CO ₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g _{kat} ⁻¹ .saat ⁻¹)	170
Şekil 4.87. %20Ni/Bent'in CO ₂ Metanasyonundaki CO ₂ Dönüşümü ve CH ₄ Seçiciliğinin Zamana Bağlı Değişimi.....	172
Şekil 4.88. %20Ni/Bent'in CO ₂ Metanasyonundaki CH ₄ Veriminin Zamana Bağlı Değişimi	173

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

ΔC_p : Reaksiyonun Isı kapasitesi Değişimi

ΔG : Gibbs Serbest Enerji Değişimi

ΔG_f^0 : Oluşumun Standart Gibbs Serbest Enerjisi

ΔH : Entalpi Değişimi

μGC : Mikro Gaz Kromatografisi

μ : Kimyasal Potansiyel

λ : Lagrange Çarpanı

a_{ji} : i Bileşenindeki j Elementinin Atom Sayısı

Bent: Bentonit

b_j : j Elementinin Karışımdaki Toplam Miktarı

BET: Brauner-Emmet-Teller Analizi

C: Karbon

CaO: Kalsiyum Oksit

CH₄: Metan

Co: Kobalt

CO: Karbonmonoksit

CO_{ads}: Adsorbe Karbonmonoksit

CO₂: Karbondioksit

CO_x: Karbon Oksit

d: Devir

dk: Dakika

ϕ : Fugasite Katsayısı

f: Fugasite

f^0 : Standart Fugasite

Fe: Demir

FT: Fischer Tropsch Sentezi

FT-IR: Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

FWHM: Maksimum Yarısı Tam Genişlik (Full Width at Half Maximum)

GHSV: Birim Katalizör Başına Sistemden Geçen Gaz Akış Hızı (Gas Hourly Space Velocity)

g_{kat}: Gram Katalizör

G_T: Toplam Gibbs Serbest Enerjisi

H₂: Hidrojen

IDCPH: DCP İntegraline Bağlı Olarak Entalpi

IDCPS: DCP İntegraline Bağlı Olarak Entropi

IUPAC: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)

K: Reaksiyon Denge Sabiti

kal: Kalsine Edilmiş

KOH: Potasyum Hidroksit

kul: Kullanılmış

mL: Mililitre

MS: MicroSoft

n: Mol Sayısı

O_{ads}: Adsorbe Oksijen

O_{latt}: Yüzey Kafes Oksijeni

O_{OH}: Adsorbe Moleküler H₂O

Olv: Olivin

P: Basınç

P⁰: Standart Basınç

PILC: Sütunlu Ara Katmanlı Kil

PtG: “Güçten gaza” (Power to gas)

R: İdeal Gaz Sabiti

RWGS: Ters Su Gaz Yer Değişimi (Reverse Water Gas Shift)

s: Sütunlama Yöntemiyle Sentezlenmiş Katalizör

S: Seçicilik

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

Sep: Sepiyolit

S.Ü.: Sıvı Ürün

T: Sıcaklık

T₀: Başlangıç Sıcaklığı (298,15 K)

TGA: Termal Gravimetrik Analiz

USY: Ultra Dayanıklı Y Zeolit (Ultra Stable Y)

VO_x: Vanadyum Oksit

WHSW: Birim Katalizör Başına Saatte Akan Beslemenin Ağırlıkça Miktarı (Weight Hourly Space Velocity)

WMO: Dünya Meteoroloji Örgütü (World Meteorological Organization)

X: Dönüşüm

XRD: X-Işınları Difraktometresi

XRF: X-Ray Florasan

XPS: X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi

y: Mol Kesri

Y: Verim

Zeo: Zeolit

1. GİRİŞ

Karbondioksit (CO_2) gibi sera gazlarının atmosferdeki konsantrasyonunun artmasından kaynaklanan küresel ısınma, zamanımızın en büyük çevresel tehditlerinden biri olarak kabul edilmektedir (Wang ve Gong, 2011: 2). Karbondioksit emisyonları, karbon içeren yakıtların yakılmasından ve bazı kimyasal işlemlerden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle CO_2 'in tutulması ve kullanılmasının çevresel ve ekonomik açıdan birçok faydası bulunmaktadır (Sahebdehfar ve Takht Ravanchi, 2015: 14).

Sera gazlarının atmosferik konsantrasyonu kabaca karbondioksit (CO_2), azot oksit, metan (CH_4), florokarbonlar ve kloroflorokarbonlar olarak ayrılabilir. Karbondioksit, sera etkisinden sorumlu önemli bir faktör olarak kabul edilmektedir. Atmosferde artan CO_2 miktarları küresel ölçekte iklim değişikliklerine neden olmaktadır. Bu nedenle, atmosferdeki CO_2 emisyonunun azaltılması acil bir gerekliliktir. Bununla birlikte, dünya nüfusunun artması ve yaşam standartlarındaki iyileşme ile birlikte CO_2 seviyeleri de artmaktadır. CO_2 'in tutulması için karbonatlarda sabitleme, jeolojik veya okyanus depolaması, ağaçlandırma gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal teknikler önerilmiş olsa da, bunların acil pratik uygulamalarının ekonomik faktörler, güvenlik, verimlilik ve güvenilirlik açısından bazı sakıncaları bulunmaktadır (Wang ve Gong, 2011: 8). Bu nedenle CO_2 'in CH_4 'a dönüştürülmesi, son yıllarda dikkat çeken ve araştırmaların yoğunlaştığı bir konudur. "Sabatier" reaksiyonu olarak ta bilinen CO_2 'in metanasyonunda reaktan olarak CO_2 ve H_2 kullanılmaktadır. Güçten gaza (Power to Gas) konseptiyle birleştiğinde, temiz bir yakıt olarak CH_4 , insanların günlük yaşamlarına hizmet etmek için mevcut doğal gaz şebekesi aracılığıyla H_2 'ye kıyasla daha uygun bir şekilde depolanabilmekte, taşınabilmekte ve aynı zamanda fabrikalar için geri dönüştürülebilir bir kimyasal hammadde olarak kullanılabilir. Ayrıca günümüzde CO_2 metanasyonu, denizaltılar, uzay araçları ve uzay istasyonları gibi kapalı sistemlerden CO_2 'in uzaklaştırılması gibi önemli uygulamalara sahiptir (Dreyer vd., 2017: 715; Lin vd., 2021: 334; Lin vd., 2023: 126369; Siakavelas vd., 2021: 119562).

CO_2 'in CH_4 'a dönüşümü, Fischer-Tropsch (FT) sentezi olarak adlandırılan karmaşık bir reaksiyon sürecinin bir kısmını oluşturmaktadır. FT sentezinde asıl amaç, yüksek karbon sayılı ürünler elde etmektir. Termodinamik modelleme çalışmaları, karmaşık reaksiyonlar içeren proseslerin anlaşılması açısından oldukça önemlidir (Gao vd., 2012: 2359). Model çalışması sayesinde reaktan ve ürünlerin termodinamik denge halindeki derişimleri ve dolayısıyla dönüşüm ve seçicilik verilerinin hesaplanması sağlanmış olur. Böylelikle uygun

reaksiyon koşullarının belirlenmesi kolaylaşmakta ve deneysel çalışma öncesinde reaksiyon koşullarının etkileri öngörülebilmektedir. Literatürde CO₂'in CH₄'a dönüşümünün termodinamik modellemesi kapsamında Aspen Plus (Bassano vd., 2019: 1071; Catarina Faria vd., 2018: 271; Miguel vd., 2015: 1; Reddy vd., 2022: 123095), MATLAB (Kakoe ve Ghareghani, 2020: 29993; Massa vd., 2020: 176; Sahebelfar ve Takht Ravanchi, 2015: 14) ve CHEMCAD (Gao vd., 2012: 2358; Jia vd., 2016: 1027) gibi farklı programların kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır. Aynı dönüşüm için Gaseq programının kullanıldığı yalnızca iki çalışma mevcut olup bu çalışmalarda da modelleme verileri ayrıntılı olarak sunulmamıştır (Cimino vd., 2020: 195; Cimino vd., 2022: 131275).

FT prosesinde yaygın olarak Ru, Ni, Fe, Co gibi metaller içeren katalizörler kullanılmaktadır (Okoye-Chine vd., 2019: 105; Visconti vd., 2016: 161). Ni içeren katalizörler, yüksek katalitik performansları ve düşük maliyetleri nedeniyle CO_x (x = 1, 2) gazlarının metana dönüşümü için en umut verici katalizörlerdir (Stangeland vd., 2017: 2025). Aynı zamanda Ni bazlı katalizörler aromatik hidrokarbonların katalitik hidrojenasyonunda, metanın kuru reformasyonunda, CO₂ metanasyonunda, etilasyonunda, dealkilasyonunda ve kömür sentezinin metanasyonunda da etkindir (Chang, Kuo, Tsay, & Hsieh, 2003).

Destek malzemesi, metal-destek etkilerinden dolayı Nikel ve destek arasındaki etkileşimde önemli bir role sahiptir ve bu nedenle CO₂'in metana dönüşümündeki katalitik performansı etkilemektedir (Chang vd., 2003: 309; Wang ve Gong, 2011: 3). Araştırmalarda katalizör desteği olarak çoğunlukla SiO₂, Al₂O₃, CeO₂ ve diğer metal oksitler gibi çeşitli malzemeler tercih edilmektedir. Bu destekler, yüksek yüzey alanı, uygun gözenek boyutları, sağlamlık gibi olumlu özellikler sunmaktadır. Ayrıca topraktan elde edilen ve yukarıda belirtilen bileşenleri de içeren killer ve zeolitler gibi doğal malzemelerin de katalizör desteği olarak kullanılması hem yaygın hem de ekonomiktir.

Sepiyolit, olivin, bentonit ve zeolit kil ve mineralleri ülkemizin doğal kaynakları arasında bulunduğundan temini kolay ve ekonomiktir. Aynı zamanda farklı yüzey özellikleri ve doğal olarak içerdikleri bileşenler nedeniyle katalitik çalışmalarda kullanılması avantajlıdır. Söz konusu malzemelerin literatürde farklı proseslerde katalizör desteği olarak ya da doğrudan kullanıldığı çalışmalar mevcuttur ancak CO₂'in CH₄'a dönüşümünde katalizör desteği olarak kullanıldığı çalışmalar sınırlı sayıdadır (Bacariza vd., 2018: 16; Cerdá-Moreno vd., 2020: 118546; Graça vd., 2014: 106; Jiang vd., 2018: 2366; Lu vd., 2015: 42; Quindimil vd., 2018: 397; Wang vd., 2016: 12917).

Bu alışmada CO₂'in CH₄'a dnştlmesi için Gaseq programı kullanılarak termodinamik modelleme çalışması yapılmıştır. Sepiyolit, olivin, bentonit ve zeolit doğal malzemeler destek olarak kullanılarak farklı oranlarda Nikel içeren katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler XRF, XRD, FT-IR, TGA, XPS, BET ve SEM teknikleriyle karakterize edilmiştir. Katalizörlerin CO₂'in CH₄'a dnştmndeki aktiviteleri Microactivity Effi reaktör sisteminde test edilmiştir. En yüksek katalitik performansı sergileyen katalizörün katalitik aktivite süresi belirlenmiştir.

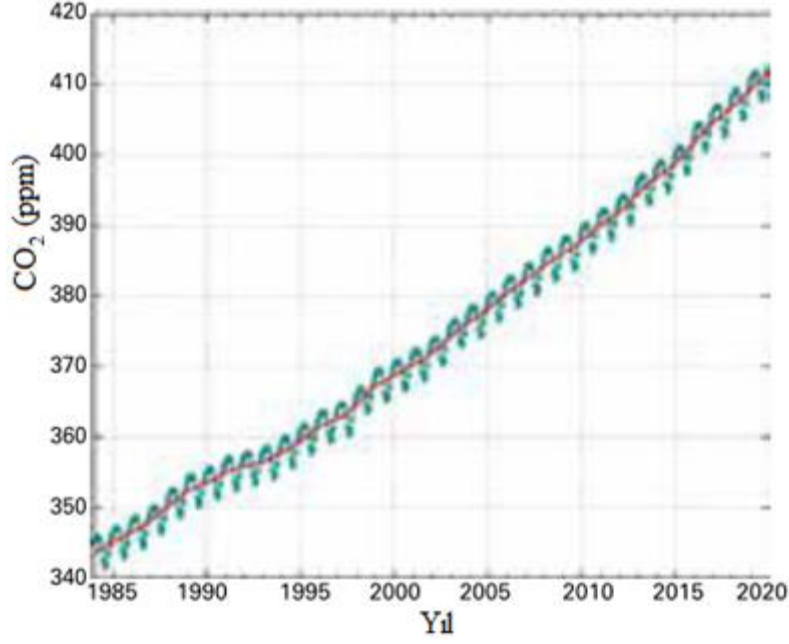
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

2.1. Karbondioksit

Karbondioksit (CO₂), tatsız, renksiz, kokusuz, yanmayan ve zayıf asit özelliği olan bir gazdır. Standart sıcaklık ve basınçta CO₂'in yoğunlu, havanın yoğunluğunun 1,53 katıdır. CO₂ zehirli bir gaz değildir ancak havada %30 oranında bulunduğu boğucu gaz olarak davranır. Atmosferdeki CO₂ miktarı sürekli artmakla birlikte yaklaşık olarak %0,03-0,04 oranındadır. CO₂, çeşitli kimyasal proseslerden ve doğal olarak yeraltı gaz çıkışlarından elde edilmekte olup uygun sıcaklık ve basınç koşullarında sıvı ve katı hale dönüşürülebilmektedir (Tezcan vd., 2011: 45).

Sera gazlarının atmosferik konsantrasyonları, insan faaliyetleri ve doğal kaynakların emisyonları ile biyosfer ve okyanus derinlikleri arasındaki dengeyi yansıtır. İnsan faaliyetleri nedeniyle atmosferde artan sera gazı seviyeleri, yirminci yüzyılın ortalarından beri iklim değişikliğinin ana itici gücü olmuştur. Sera gazlarının küresel ortalama değerleri, Dünya Meteoroloji Örgütü (WMO) tarafından dünyanın birçok farklı yerinde yapılan gözlemlere göre hesaplanmaktadır (WMO, 2020: 8).

WMO'nun raporuna göre 2019 yılında sera gazı konsantrasyonları yeni zirvelere ulaşmıştır. Küresel olarak ortalama 410,5 ± 0,2 ppm CO₂, 1877 ± 2 ppb CH₄ ve 332,0 ± 0.1 ppb N₂O, seviyelerine yükselmiştir. 2018'den 2019'a CO₂ artışı (2,6 ppm), hem 2017'den 2018'e artıştan (2,3 ppm) hem de son on yıldaki ortalama yıllık artıştan (yılda 2,37 ppm) daha büyüktür. 1984-2019 yılları arasındaki küresel ortalama CO₂ miktarı Şekil 2.1'de verilmiştir (WMO, 2020: 8). Atmosferdeki CO₂ emisyon miktarının zaman içerisinde hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir.



Şekil 2.1. 1984-2019 Yılları Arasındaki Küresel Ortalama CO₂ Miktarı

Kaynak: (WMO, 2020: 8)

Atmosferdeki CO₂ miktarının 2020-2021 yılları arasındaki artışı, 2019-2020 arasındaki artışa eşit olsa da son on yıldaki ortalama yıllık artış oranından daha yüksektir. CO₂'in uzun vadeli artışı insan faaliyetlerinden kaynaklanırken, yıldan yıla gözlemlenen değişimler büyük ölçüde kara ve okyanuslardaki doğal değişimle ilişkilidir (WMO, 2022: 2).

Karbon doğada bir döngü halindedir. Bu döngü, atmosfer, okyanuslar, kara ve deniz canlıları ile mineral rezervleri arasında meydana gelmektedir. Atmosferdeki karbon çoğunlukla oksijenle bileşmiş şekilde CO₂ olarak görülmektedir. Ancak günümüzde enerji için kullanılan fosil yakıtlar, çeşitli sanayi kollarında yapılan üretimler, ulaşım, tarım ve hayvancılık faaliyetleri sebebiyle karbon dengesi de dönüşüme uğramıştır (Çimen, 2020: 15).

2.2. Metan

Atmosferdeki en önemli ikinci gaz olarak yer alan CH₄, atmosferin %0,00018'ini oluşturmaktadır. Doğada sera gazı emisyon artışına sebep olan CH₄ birçok şekilde oluşmaktadır. CH₄'ın atmosferdeki yoğunluğu, CO₂ ile karşılaştırıldığında oldukça düşük ve atmosferde kalma süresi CO₂'in yaklaşık olarak onda biri oranında olmasına rağmen, küresel ısınmaya sebep olan etkili gazlar arasında yer almaktadır. Bu durum, CH₄'ın kızıl ötesi ışınlarının soğurma gücünün CO₂'ten daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır (Çimen, 2020: 16).

CH₄, önemli bir yakıt kaynağı olmakla birlikte diğer taraftan bir sera gazıdır. Dünya Meteoroloji Örgütü tarafından yayımlanmış raporda 2021 yılı verileri baz alınarak atmosferdeki sera gazı seviyeleri açıklanmıştır. Söz konusu rapora göre CO₂'in küresel ortalama değeri 415,7 ± 0,2 ppm; CH₄'ın değeri ise 1908 ± 2 ppb olarak açıklanmıştır (WMO, 2022: 2). Her ne kadar atmosferdeki CH₄ oranı, CO₂'e göre oldukça düşük olsa da, CH₄'ın sera gazı etkisinin CO₂'den çok daha fazla olduğu bilinmektedir (Aydın ve Karakurt, 2009: 130).

Farklı proseslerde oluşan CH₄'ın atmosfere salınması hem sera gazı etkisinden dolayı çevreye zararlıdır hem de potansiyel bir enerji kaynağından mahrum kalınmasına neden olmaktadır. 20. yüzyılın sonlarından beri kömür yatağı metanı, potansiyel bir enerji kaynağı olarak artan bir ilgi görmüştür ve 1970'li yıllardan beri araştırmalar devam etmektedir (Flores, 1998: 4). Kömür madeni işletmelerinde oluşan CH₄'ın bazı ülkelerde çeşitli yollarla demir çelik endüstrisi, kok fırınları, tuğla fırınları, cam fabrikaları, plastik üreten kimya endüstrisi gibi alanlarda yakıt olarak kullanıldığı ifade edilmektedir (Aydın ve Karakurt, 2009: 133).

Dünya nüfusunun ihtiyaçları doğrultusunda fosil yakıtlar ve diğer enerji kaynakları hızla tükenmeye devam etmektedir. İlerleyen yıllarda da enerji ihtiyacının giderek artacağı, kaynakların ise azalacağı öngörülmektedir. Bu nedenle CH₄ gibi potansiyel enerji kaynaklarının önemi giderek artmaktadır.

2.3. Karbon Oksitlerin Metana Dönüşümü

CH₄, endüstri, enerji ve ulaşım sektörleri için dünya çapında büyük bir öneme sahiptir. Endüstride kullanılan CH₄'ın büyük bir kısmı doğalgaz kaynaklarından gelmektedir. Ancak son yıllarda fosil yakıtların azalması ve iklim değişikliği, karbon oksit bakımından zengin gazlardan katalitik ve biyolojik olarak metan üretim çalışmalarını hızlandırmıştır. Metanlaştırma işlemleri hidrojen ve karbon oksitlerden metan üretmeyi amaçlamaktadır. Katalitik metanlaşma prosesleri karbonmonoksit (CO) ve CO₂ metanlaşmaları olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Erkal, 2019: 3).

Metanlaşma reaksiyonu ilk olarak 1902 yılında Sabatier ve Senderens tarafından çalışılmıştır. Sabatier reaksiyonu olarak da bilinen metanlaşma reaksiyonu 100 yıldan uzun süredir araştırılıp geliştirilmektedir ve çeşitli geçiş metallerinin aktiviteleri incelenmektedir. Bu reaksiyonun endüstriyel uygulamasında ilk olarak amaç CO'ü amonyak sentezi için besleme gazından uzaklaştırmak olmuştur. Son yıllarda ise bu reaksiyon yeni

uygulamalarından dolayı araştırmacıların dikkatini çekmektedir. İlk olarak pozitif kutupların zehirlenmesini önlemek amacıyla proton değişim zarı yakıt hücresi için hidrojen açısından zengin gazda CO'in izini saf dışı bırakmak için çalışılmıştır. İkinci olarak, CO_x (x= 1, 2) metanlaşma işlemi, doğal gazı yetersiz olan ülkelerde sentetik veya alternatif doğal gazın üretilmesi için uygulanmıştır. Ayrıca, CO_x (x= 1, 2) metanlaşması, hava kalitesini iyileştirmek ve çevresel etkiyi azaltmak için yanan fırın gazı ve kok fırını gazı tüketmek için araştırılmıştır (Erkal, 2019: 3).

CO metanlaşma reaksiyonu 1970'lerin sonunda petrol krizi sırasında önem kazanmıştır. Amaç kömürün gazlaştırılmasından elde edilen sentez gazını kullanarak bir doğal gaz alternatifi üretmek olmuştur. Artan çevre bilinci ve sera gazı emisyonlarını azaltma isteklerinin sonucunda CO metanlaşması prosesleri ile ilgili araştırmalar 21. yüzyılın başlarında hızlanmıştır. CO'in metanlaşmasında, CO ve H₂'nin katalitik ekzotermik reaksiyonuyla CH₄ ve su (H₂O) oluşmaktadır. CO metanlaşma reaksiyonu hidrojen ve amonyak üretim tesislerinde saflaştırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Hidrojen bakımından zengin yakıttaki indirgenmemiş CO, söz konusu reaksiyon ile uzaklaştırılmaktadır. CO metanlaşmasının en önemli uygulama alanları; amonyak üretim prosesleri ve düşük sıcaklıktaki yakıt hücrelerinde yeniden biçimlendirilmiş hidrojen yakıtlarının temizlenmesidir. Yakıt hücresi sistemleri, sınırlı yakıt kaynaklarını enerji bakımından verimli bir şekilde kullanan bir teknoloji olarak kabul edilmektedir (Erkal, 2019: 4).

CO₂ metanlaşmasındaki gelişmeler ise ilk olarak CO metanlaşması araştırmalarına dayanmaktadır. CO₂ metanlaşma işlemlerini kapsayan ana çalışmalar 1980'lerde yapılmış olup rüzgar ve güneş enerjisi kullanımlarının artmasından dolayı elektrik depolarına olan talebin artması nedeniyle endüstride dikkat çekmiştir. 1980 – 1990 yıllarında CO₂'i geri dönüştürme ve küresel ısınmayı önlemek için CO₂ metanlaşması önerilmiştir. 2009 yılında ise küresel ısınmayı önlemek ve elektrik enerjisinin depolanması için tekrar gündeme gelmiştir (Erkal, 2019: 4).

2.3.1. Karbondioksitin Metana Dönüşümü

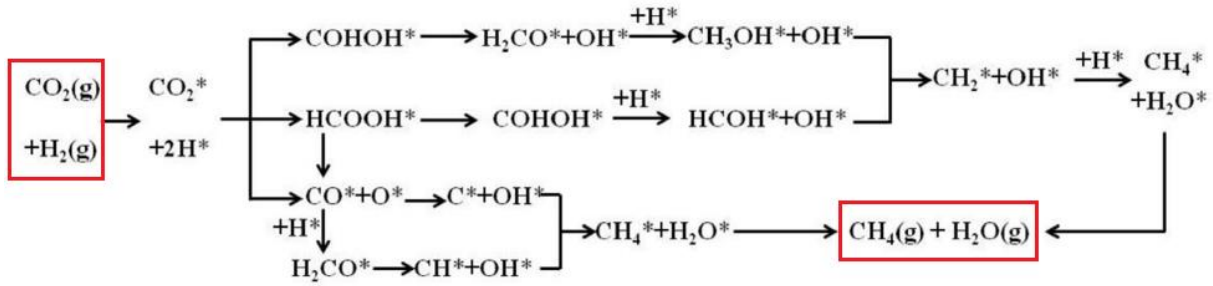
CO₂'i CH₄'a dönüştürmek için fotosentez, fotokataliz, elektrokimyasal CO₂ azaltımı, biyolojik CO₂ dönüşümü ve termal katalitik CO₂ metanasyonu dahil olmak üzere farklı yöntemler mevcuttur. Günümüzde CO₂'in yenilenebilir elektrik enerjisi kullanılarak elektroliz ve ardından katalitik metanasyon yoluyla depolanabilir CH₄'a dönüştürülebileceği enerji sistemlerini (PtG) inceleyen pek çok araştırma yapılmaktadır. Bu şekilde üretilen CH₄,

mevcut doğal gaz altyapısı aracılığıyla depolanabilecek ve taşınabilecektir. Bu yaklaşım, yüksek oranda uygulanabilirlik ve yenilenebilir kaynak payı yüksek elektrik şebekelerini stabilize etme potansiyeli sunmakta ve böylece uzun vadeli karbonsuzlaştırmayı mümkün kılmaktadır (Lee vd., 2021: 2).

PtG kavramı, yenilenebilir enerji ve CO₂'in doğal gaz olarak depolanması, ilk olarak 1994 yılında Koji Hashimoto tarafından önerilmiştir (Hashimoto, 1994: 27). Güneş enerjisinden elde edilen elektrik kullanılarak elektroliz ve Sabatier reaksiyonunun kombinasyonu, yeni altyapı veya alternatif yanma sistemlerine ihtiyaç duymadan CH₄ sentezini ve ardından yenilenebilir elektriğin dağıtımını sağlamak için önerilmiştir. Ayrıca, CO₂ atmosfere salınmak yerine biyogaz, doğal gaz, yoğun CO₂ besleme stoğu veya saf CO₂'ten sağlanarak geri dönüştürüleceğinden küresel ısınma bir dereceye kadar azaltılabilecektir. Bununla birlikte, bu yaklaşımın en büyük zorluğu, geleneksel yöntemlerle üretilen CH₄ ile karşılaştırıldığında üretim maliyetinin yüksek olmasıdır. Sonuç olarak, bu sürecin etkinliğini artırmak ve maliyetini azaltmak için yoğun bir talep mevcuttur ve CO₂'in metanasyonu üzerine araştırmalar son yıllarda artmaktadır (Lee vd., 2021: 3).

Belirtildiği gibi, PtG teknolojilerinin özü CO₂'in CH₄'a katalitik hidrojenasyonudur. Bu reaksiyon termodinamik olarak düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi uygun olan katalitik bir prostestir. Bununla birlikte, tamamen oksitlenmiş karbonun CH₄'a indirgenmesi, kabul edilebilir hızlara ve seçiciliğe ulaşmak için katalizör gerektiren, önemli kinetik sınırlamaları olan bir “sekiz elektron prosesi”dir. Ek olarak, Ters su gaz yer değişimi (Reverse Water Gas Shift – RWGS) reaksiyonu yüksek sıcaklıklarda (450°C'nin üzerinde) gerçekleştiğinden CO üretimi sıcaklıkla artarken CH₄ seçiciliği azalmaktadır. Bu nedenle, arzu edilen bir metanasyon reaksiyonu ve yüksek CH₄ seçiciliği için reaksiyon düşük sıcaklıklarda (300°C'nin altında) gerçekleşmelidir. Bununla birlikte, karbon oksitlerin kabul edilebilir bir reaksiyon hızı ve seçiciliği ile metana dönüştürülmesi, aktif bir katalizörün düşük sıcaklıklardaki kinetik sınırlamaları nedeniyle zordur (Lee vd., 2021: 3).

CO₂'in metanasyonu, basit bir reaksiyon olarak görülse de gerçekleşme mekanizması zordur (Su vd., 2016: 562). Mekanizmada, gerçekleşmesi muhtemel pek çok ara ürün olmasından dolayı CH₄ seçiciliğini yükseltmek, ancak uygun bir katalizörün kullanılmasıyla mümkün olmaktadır. CO₂'in CH₄'a dönüşüm reaksiyonu mekanizması Şekil 2.2'de verilmektedir.



Şekil 2.2. CO₂'in CH₄'a Dönüşüm Reaksiyonu Mekanizması

Kaynak: (Su vd., 2016: 563)

2016 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, CO₂'in CH₄'a dönüşümü için 2 ana mekanizma önerilmiştir. İlk mekanizmada öncelikle CO₂, CO'e dönüşmekte ve daha sonra aynı şekilde CO'in CH₄'a dönüşümü gerçekleşmektedir. İkinci mekanizma ise, temel ara ürün olarak karbonat, format (formik asitten türetilen anyon, methanoat, HCOO⁻/CHOO⁻/HCO₂⁻) veya metanol türlerinin oluşumunu kapsamaktadır. Reaksiyon yolları arasındaki çeşitlilik, temel olarak farklı deney koşullarından ve katalizörlerden kaynaklanmaktadır. Ancak yine de CO₂'in CH₄'a dönüşümünde CO'in, önemli bir ara ürün olduğu konusunda genel bir kabul mevcuttur (Su vd., 2016: 563).

Yukarıda belirtilen birinci mekanizmaya göre CO₂'in adsorbe CO türlerine (CO_{ads}) dönüşümü için literatürde 2 yol önerilmektedir. 1. yol, temel ara ürünlerin oluşumu için Ters su gaz yer değişimi (RWGS) prosesidir. Bu proses genellikle metal ve destek arayüzeyinde gerçekleşmektedir. 2. yol ise CO₂'in doğrudan CO_{ads} + O_{ads}'e dağılımını içerir. Bu olay, soymetal katalizör türleri üzerinde gerçekleşmektedir (Su vd., 2016: 563).

CO_{ads}'in dağılımı, CO₂ metanasyon prosesinde hız sınırlayıcı basamak olarak düşünülmektedir. 2016 yılında yapılan aynı çalışmada, CO_{ads}'in dağılımının iki şekilde ilerleyebileceği önerilmiştir (Su vd., 2016: 563):

1. CO_{ads}'in direkt dağılımı,
2. H-destekli CO_{ads} dağılımı.

Farklı literatürler incelenerek hazırlanan derleme çalışmasında; CO'in direkt olarak dağılımının VIII. Grup metallerini içeren katalizörler üzerinde gerçekleşmesi önerilmektedir. Ancak bazı grupların, C-O bantlarının kırılımının, H tarafından desteklendiğini düşündükleri ifade edilmiştir. CO hidrojenasyonunun, Co ve Fe katalizörler üzerinde gerçekleşmesi durumunda H destekli CO dağılımının etkin yol olduğu ve fonksiyonel yoğunluk teorisi

uyarınca yapılan hesaplamalara göre, CO hidrojenasyonunun COH ve CHO ara ürünleriyle gerçekleştiğine dair açıklamalar yapılmıştır (Su vd., 2016: 563).

Yukarıda ifade edildiği gibi CO₂'in hidrojenasyon mekanizmasında CO'in ara ürün olduğu araştırmacılar tarafından kabul edilmektedir. CO ve CO₂'in hidrojenasyon proseslerindeki seçicilik farkının en büyük etkeninin, H₂/CO molar oranı olduğu belirtilmektedir. CO ve CO₂'in hidrojenasyonu sonucu oluşan ürünler birbirinden farklı olup CO₂'in hidrojenasyonu sonucu temel olarak daha hafif ve doymuş hidrokarbonlar oluşmaktadır. Aynı zamanda, CO₂ hidrojenasyon prosesinde, CO varlığının, proses üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu konudaki genel kanı, yalnızca düşük CO kısmi basınçlarında, CO₂'in etkin bir şekilde hidrojenlendiği şeklindedir (Visconti vd., 2016: 162).

FT prosesi, sentez gazının sıvı hidrokarbonlara dönüşümünü sağlayan bir seri kimyasal reaksiyondan oluşmaktadır. CH₄, genellikle FT prosesinin bir yan ürünüdür çünkü proseste esas olarak hedeflenen yüksek karbon sayılı hidrokarbonların elde edilmesidir. FT reaksiyonları için sıcaklık aralığı 150-300°C aralığıdır. 300°C'nin üzerine çıkıldığında, reaksiyon ve dönüşüm hızı yükselmekte ve CH₄ oluşumunun arttığı gözlemlenmektedir. Aynı zamanda yükselen basınç, yüksek hidrokarbonların elde edilmesinde etkilidir. Genellikle 10-30 atm basınç, bu proses için çalışma aralığını oluşturmaktadır. Ancak yüksek basınç değerleri, kok oluşumunu arttırdığı için katalizör aktivitesinin azalmasına neden olmaktadır (Jayan vd., 2017: 498).

Teorik olarak CO₂'in metanasyonu, CO₂ dönüşümü ve CH₄ seçiciliğinin neredeyse %100'e ulaşabileceği düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Tam aksine, gerçekte ise kinetik dolayısıyla reaksiyon hızı sıcaklıkla artmaktadır. Basıncın etkisi sıcaklığa bağlıdır. 200–600°C'lik sıcaklık aralığında, basınçtaki artış belirli bir noktaya kadar etkilidir ve basınç artışının etkisi daha azdır. Sonuç olarak yukarıda belirtildiği gibi, 10-30 atm aralığındaki bir basınç, katalizör yüzeyindeki stres açısından uygun olarak kabul edilmektedir. Yüksek çalışma basıncı ekonomik değildir ve düşük çalışma sıcaklığı kinetiği desteklemediğinden oldukça yüksek aktiflikte bir katalizör gerektirmektedir. Bu nedenle, hem teknik hem de ekonomik olarak uygun koşulların belirlenmesi gerekmektedir (Bassano vd., 2019: 1073). CO₂'in hidrojenasyonu esnasında gerçekleşebilecek olası reaksiyonlar Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. CO_x Hidrojenasyonu Prosesinde Gerçekleşebilecek Reaksiyonlar

No	Reaksiyon	ΔG_{298K} (kJ/mol)	ΔH_{298K} (kJ/mol)	K_{298K}
1	$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	28,6	41,1	$9,67 \times 10^{-6}$
2	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	-141,9	-206,0	-----
3	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	-113,5	-165,0	$7,79 \times 10^{19}$
4	$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$	-----	-90,4	-----
5	$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$	3,5	-49,3	$2,45 \times 10^{-1}$
6	$2CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OCH_3 + H_2O$	-----	-24,52	-----
7	$CH_3OCH_3 + CO \rightleftharpoons CH_3COOCH_3$	-----	-----	-----
8	$CH_3COOCH_3 + 2H_2 \rightleftharpoons C_2H_5OH + CH_3OH$	-----	-----	-----
9	$CH_3OH + CO + 2H_2 \rightleftharpoons C_2H_5OH + H_2O$	-97,0	-165,1	-----
10	$2CH_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH + 2H_2$	-----	-----	-----
11	$C_2H_5OH \longrightarrow C_3CHO + H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO + H_2$	-----	-----	-----
12	$2CO + 4H_2 \rightleftharpoons C_2H_5OH + H_2O$	-221,1	-253,6	-----
13	$2CO_2 + 6H_2 \rightleftharpoons C_2H_5OH + 3H_2O$	-32,4	-86,7	$4,70 \times 10^{-5}$
14	$C_2H_5OH + 3H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + 2H_2$	-----	-----	-----
15	$2CO_2 + 7H_2 \rightleftharpoons C_2H_6 + 4H_2O$	-78,7	-132,1	$6,26 \times 10^{13}$
16	$3CO_2 + 10H_2 \rightleftharpoons C_3H_8 + 6H_2O$	-70,9	-125,0	$2,64 \times 10^{12}$
17	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	-----	74,9	-----
18	$2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$	-----	-172,5	-----

Kaynak: (He, 2017: 146)

Tablo 2.1'e göre, deney prosesinde gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar sırasıyla 1 ve 2'dir. Bu reaksiyonlar sonucu oluşan net reaksiyon ise 3 numaralı eşitlikle verilmiştir:



Yukarıdaki reaksiyon sisteminde 1. tepkime endotermik, 2. tepkime ise ekzotermiktir. Söz konusu 2 tepkime, sürekli deney sisteminde paralel olarak gerçekleştiğinden, deney sıcaklığı bu sistemin en önemli etkenlerinden biridir. Yüksek ekzotermik karakterli net tepkimenin gerçekleşmesi, 8 elektron indirgeme sürecinin yüksek kinetik bariyerleri dolayısıyla zordur (Su vd., 2016: 553).

Net tepkimenin stokiyometrisine bakıldığında –hacimce azalan– bir tepkime olduğu görülmektedir. Reaktanlar 5 mol iken ürünler 3 moldür. Bu nedenle deney basıncının sistem üzerinde büyük bir etkisi bulunmaktadır. Ayrıca katalizör miktarı, tepkime stokiyometrisine göre reaktanların besleme oranı ve GHSV de dönüşüm ve seçicilik üzerinde etkisi olan değişkenlerdir.

Literatürde ticari olarak sentez gazından CH_4 eldesinde uygulama sıcaklığının 250-325°C aralığında olduğu belirtilmektedir (Rase, 2000). Basınç artışı, minimum H_2/CO oranını azaltıcı etki göstermekte çünkü basınç artışı CO ve CO_2 'in CH_4 'a dönüşüm reaksiyonlarını sağa doğru ilerletmektedir. Önerilen mekanizma şöyledir:

1. CO , CO_2 'ten daha hızlı bir şekilde CH_4 oluşturmak üzere reaksiyona girer, ancak CO tüketildiğinden, gazlar katalizör yatağından geçerken CO_2 reaksiyona girmeye başlamaktadır.
2. Hem CO hem de CO_2 kimyasal olarak emilmekte, Hidrojen atomları ise dağılarak adsorbe edilmektedir (Rase, 2000).

2.4. Karbondioksitin Metanasyonunda Kullanılan Katalizörler

CO_2 metanasyonu, Bölüm 2.3.1'de açıklandığı üzere R3 olarak gerçekleşebileceği gibi, R1 (RWGS) ve R2'nin (FT sentezi) ardışık olarak gerçekleşmesiyle de meydana gelebilmektedir. Bu nedenle, CO_2 metanasyonuna en uygun katalizör belirlenirken RWGS ve FT süreçlerinde etkinlikleri bilinen katalizörler de göz önünde bulundurulmaktadır.

FT sentezi, çeşitli sıvı hidrokarbonlar üretmek için CO 'in katalitik olarak hidrojenlendiği bir kimyasal reaksiyon prosesidir. Kullanılan katalizör, nihai dengeyi değiştirmeden kimyasal reaksiyon hızını artıran kimyasal bir bileşiktir. Katalizörler, reaksiyonu hızlandırmak için serbest aktivasyon enerjisini azaltmaktadır. FT sentezi için kullanılan katalizörler genellikle demir (Fe), kobalt (Co), nikel (Ni) ve rutenyum (Ru) gibi geçiş metallere aittir. Bu katalizörler arasında Ni, genellikle metan oluşumunu teşvik eder. Fe nispeten düşük maliyetlidir ve yüksek bir RWGS aktivitesine sahiptir. Bu nedenle kömür gazlaştırmasından elde edildiği gibi düşük hidrojen/karbonmonoksit oranlı (H_2/CO) sentez gazlarının hidrokarbonlara dönüştürülmesi süreçlerinde kullanımı daha uygundur. Co daha aktiftir ve genellikle Ru'un aşırı derecede yüksek maliyeti nedeniyle tercih edilir. Fe ile karşılaştırıldığında Co çok daha az RWGS aktivitesine sahiptir ve daha maliyetlidir. Bu

kısıtlamalar göz önüne alındığında, ticari olarak temin edilebilen FT katalizörleri Co ya da Fe bazlıdır (Jayan vd., 2017: 499).

Literatüre bakıldığında katalizör veya promotör olarak Fe, Co, Ni, Zn, K, Ru, Ce ve Cu ilave edilmiş katalizörlerin CO ve CO₂ hidrojenasyonunda sıklıkla kullanıldığı görülmektedir (Cerdá-Moreno vd., 2020: 118546; Kiatphuengporn vd., 2014: 527; Kiatphuengporn vd., 2016: 866; Le vd., 2020: 80; Pandey ve Deo, 2016: 99; Riedel vd., 1999: 201; Shadravan vd., 2018: 277; Visconti vd., 2016: 161; Xie vd., 2017: 202; Zhou vd., 2017: 16108).

2017 yılında yapılan bir çalışmada her bir geçiş metalinin söz konusu hidrojenasyon tepkimesinde farklı bir etkisi olduğu ifade edilmektedir. Aynı çalışmada Ni/Al₂O₃ üzerine farklı geçiş metalleri eklenerek (Fe, Co, Cr, Mn, Zn, Ru, Rh, Ag ve Cd) CO ve CO₂'in hidrojenasyonu incelenmiştir (Shadravan vd., 2018: 277). RWGS'de yüksek aktifliğe sahip Fe içerikli katalizörler, CO₂'in hidrojenasyon tepkimelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Visconti vd., 2016: 161; Xie vd., 2017: 202; J. Zhang vd., 2015: 95). Bu süreçte öncelikle CO₂ RWGS uyarınca CO'ya indirgenir ve daha sonra FT sentezi ile hidrokarbon ürünleri oluşur (Xie vd., 2017: 202).

Yüksek metan seçiciliği için ise katalizör olarak genellikle Ni, Co, Fe, Ru gibi geçiş metalleri kullanılmaktadır. RWGS reaksiyonunda etkin demir katalizörler, yüksek CH₄ seçiciliği ve CO₂ dönüşümünü sağlamak için K, Ca gibi promotörlere ihtiyaç duyarken; FT prosesinde CH₄ seçiciliği ile tanınan Ni katalizörde promotör katkısına gerek yoktur. Literatürde özellikle Ni ve Co metan üretiminde yüksek seçicilikleriyle tanınan katalizölerdir (Jayan vd., 2017: 499). Ancak Ni bazlı katalizörler yüksek sıcaklıkta kolayca sinterlenmektedirler (Jiang vd., 2018: 2361).

Yukarıda belirtildiği gibi metanasyon katalizörleri tipik olarak bir metal oksit destek (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, SiC, ZrO₂, CeO₂, Ce_xZr_{1-x}O₂ vb.) üzerinde dağılmış aktif metal parçacıklarından (Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Pt, Pd, W veya Mo vb.) oluşmaktadır. 2021 yılında gerçekleştirilen bir araştırma sonucunda elde edilen bulgulara göre söz konusu metal katalizörlerin metanasyon prosesindeki aktivite ve seçicilik sıralaması aşağıdaki gibi belirtilmektedir (Lee vd., 2021: 5):

- Aktivite: Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir
- Seçicilik: Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru

Yukarıda belirtilen metal katalizörlerin aktivite ve seçicilikleri, genelleştirilmiş bir sıralamaya dayanmaktadır ve bu eğilimler bazen farklı metal-destek etkileşimlerine bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir (Lee vd., 2021: 5).

Rutenyum'un yüksek maliyeti nedeniyle, CO₂ metanasyonunda yine oldukça etkin bir katalizör olan Nikel katalizörler sıklıkla tercih edilmektedir. Bu çalışmada da hem hidrojenasyon reaksiyonlarında aktivite bakımından sergilediği yüksek performans hem de uygun maliyetleri nedeniyle Nikel katalizörler hazırlanmış ve kullanılmıştır.

2.5. Karbondioksitin Metanasyonunda Kullanılan Katalizör Destek Malzemeleri

CO₂'in CH₄'a hidrojenasyonu, çeşitli oksit destekler (TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂) üzerine yüklenen VIII. grup metallerine (örneğin Ru, Rh) dayalı alternatif uygun katalitik sistemler kullanılarak incelenmiştir. Bununla birlikte, destekli Nikel katalizörler en çok çalışılan malzemeler olmaya devam etmektedir. Yüksek yüzey alanlı destekler (genellikle oksitler), metal katalizörlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca MCM-41 ve SBA-15 gibi mezo gözenekli malzemelerin katalizör desteği olarak kullanıldığı ve CO₂ metanasyonunda etkinliklerinin incelendiği çalışmalar literatürde mevcuttur (Aziz vd., 2014: 359; Lu vd., 2015: 56444). Desteğin doğası, Nikel ve destek arasındaki etkileşimde çok önemli bir rol oynamaktadır ve bu nedenle CO₂'in metanlaşması için aktivite ve seçiciliğe yönelik katalitik performansları belirlemektedir (Chang vd., 2003: 310; Wang ve Gong, 2011: 3).

Özellikle Ni içeren katalizörlerin CO₂ hidrojenasyonu çalışmalarına bakıldığında, desteğin doğasının önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Çünkü destek sadece metal parçacıkların dağılımını etkilemekle kalmayıp aynı zamanda CO₂ aktivasyonu için bir katalizör görevi görmektedir (Cerdá-Moreno vd., 2020: 118546).

Literatüre göre farklı Ni içerikli katalizörlerin CO₂ metanasyon aktiviteleri karşılaştırıldığında, CeO₂/ZrO₂ gibi temel destek malzemelerinin veya modifiye hidrotalsitlerin CO₂'in adsorpsiyonunu ve aktivasyonunu kolaylaştırdığı görülmektedir. Ancak CO₂ metanasyon mekanizmasının kullanılan desteğe bağlı olarak değişebileceği de anlaşılmaktadır (Cerdá-Moreno vd., 2020: 118546).

Farklı destek yüzeylerindeki Ni bileşikleri, genellikle "metal - destek etkileri" olarak adlandırılan boyutlara neden olur. Bu durum, farklı özelliklere sahip katalizörlerin, belirlenmiş bir proseste aktivite ve seçicilik bakımından farklı performanslar sergilemelerine

yol açmaktadır (Chang vd., 2003: 310). Tüm bunların yanı sıra literatürde CO₂ metanasyonunda kullanılacak uygun bir katalizörün, yüksek bir spesifik yüzey alanına ve metal aktif bölgelerin ultra ince veya nanoyapılı parçacıklarına sahip olması gerektiği belirtilmektedir (Wang ve Gong, 2011: 8).

2.6. Katalizör Destek Malzemesi Olarak Killer

Fillosilikat grubuna ait killer, kataliz ve adsorpsiyon için oldukça ilgi çekici malzemelerdir. Asitle aktive olan montmorillonitler, parçalama katalizörleri olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar. Öte yandan, katyonik kil mineralleri, çeşitli organik bileşiklerin sudan uzaklaştırılması için kullanılabilen mükemmel adsorbanlar olarak bilinmektedir. Kil mineralleri, organik moleküllerin tutulmasında, kimyasalların toprakta taşınmasında ve dönüştürülmesinde önemli bir rol oynar, bu da onları kirli atık suların arıtılmasında potansiyel ilgi alanı haline getirmektedir (Jeenpadiphat ve Tungasmita, 2013: 634; Wu vd., 2001: 401).

Kil ıslandığı zaman çeşitli şekiller alabilen, geçirimsiz, yumuşak, yağlı bir topraktır. Kilin esas maddesi sulu alüminyum silikat olmakla beraber türüne göre Mg ve Fe gibi diğer elementleri de içerebilmektedir. Kil mineralleri yapısal özelliklerine göre; amorf yapıda olanlar (allofan grubu), kristal yapıda olanlar (iki tabakalı ve üç tabakalı gruplar), karışık tabakalı olanlar (klorit grubu) ve zincir yapılı olanlar (atapuljit ve sepiyolit) şeklinde sınıflandırılmaktadır (Meşecikli Cansev, 2014: 22).

Killer, metal oksit sütunlarla kolayca birleştirilebilmektedir. Sütunların ara katman boşluğuna yığılması, kil malzemelerin özgül yüzey alanında ve mezogözenekliliğinde önemli bir artışla sonuçlanmaktadır. Bununla birlikte, sütunlu killerin yapısı, bu tür malzemelerin kullanımını düşük sıcaklıktaki işlemlerle sınırlar ve yüksek sıcaklıklarda kararlı değildir (Jeenpadiphat ve Tungasmita, 2013: 634). Bu çalışmada katalizör destek malzemesi olarak kullanılan sepiyolit, olivin, bentonit ve olivin malzemeleriyle ilgili genel bilgiler sırasıyla alt başlıklar halinde sunulmuştur.

2.6.1. Sepiyolit

Sepiyolit diğer endüstri minerallerine kıyasla dünyadaki kaynakları son derece kısıtlı olan ve ekonomik yatakları sadece İspanya ve Türkiye ile sınırlı bulunan bir hammaddedir. Levha yapısına sahip diğer kil minerallerine göre daha nadir bulunmaları, özel şartlarda yataklanmalar göstermeleri, dokusal özellikleri, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı

kanallar tarafından sağlanan yüksek özgül yüzey alanları ile absorpsiyon özelliği, porozitesi, kristal morfolojisi ile kompozisyonun bağlı uygun nitelikli fizikokimyasal özellikleri, anılan mineralleri tüm dünyada kıymeti gittikçe artan bir hammadde konumuna getirmiştir (MTA, 2023).

Sepiyolit yapısı, ısı muamelelere karşı hassastır. Zeolitik ve adsorbe su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe kaybedilir. Sıcaklık 390°C'ye ulaştığında, oktahedral katmandaki su moleküllerinin yapıdan ayrılması sonucunda tersinir bir değişim yaşanır. 570°C'nin üzerine çıkıldığında ise, yapı eski haline dönemeyecek şekilde değişir. Yeni oluşan yapıda Si-O-Mg bağları şekillenir (Watanabe vd., 2000: 60). Mineral ayrıca asitle muameleye karşı da duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı kısmen tahrip olabilir. Hem ısı hem de asit muameleleri, sepiyolit yüzey özellikleri ve porozitesini değiştirebilir. Böylece mineralin en faydalı özelliklerinden (örneğin absorptif, kolloidal ve katalitik özellikler) bazılarını bu işlemlerle değiştirmek mümkün olabilmektedir (MTA, 2023).

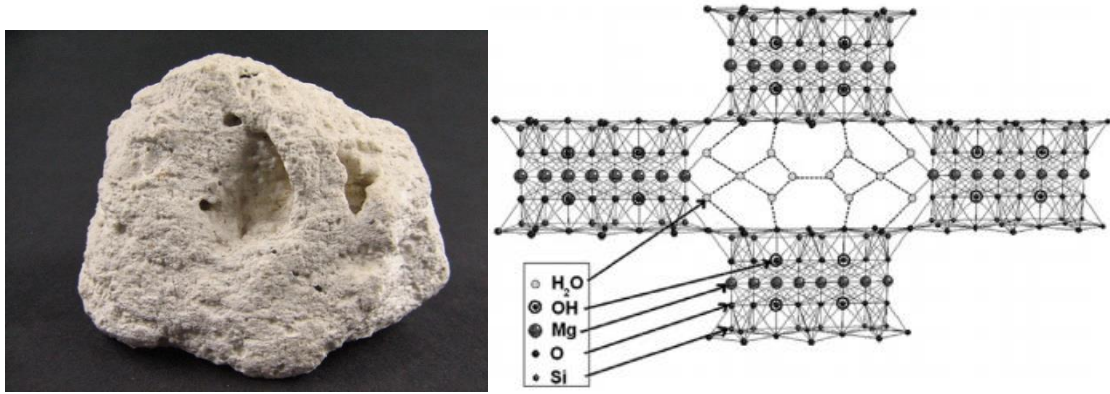
Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif absorpsiyon merkezi mevcuttur. Bunlar; (1) tetrahedral tabakalardaki oksijen iyonları, (2) yapısal zincirlerin kenarlarındaki magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri, (3) lif eksenleri boyunca uzanan SiOH gruplarıdır. Sepiyolitte ortalama mikropor çapı 15 Å, mezoporların yarıçapı ise 15 ile 45 Å arasındadır. Teorik olarak sepiyolit için 400 m²/g dış yüzey ve 500 m²/g iç yüzey alanı saptanmıştır. Isıtma işlemi mineralin absorpsiyon özelliğini azaltır, çünkü yapısal değişime bağlı olarak mikroporlar yıkılır.

Başlıca kullanım alanları şunlardır:

- Koku giderici olarak çiftlik ve ahırlarda; evcil hayvanlar ve ahır hayvanlarının atıklarının emilmesi ve koku giderilmesi için zeminlerde,
- Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak,
- Madeni esaslı yağlar, nebati yağlar ve parafinlerin rafinasyonunda,
- Atık su arıtma sistemlerinde,
- Karbonsuz kopya kağıtları ve sigara filtrelerinde,
- Gastrointestinal sistemle ilgili ilaçlarda toksin ve bakteri emici formülasyonlarda,
- Deterjan ve temizlik maddelerinde.

Büyük yüzey alanı, mekanik dayanım ve termal duyarlılığından dolayı son zamanlarda sepiyolit granülleri, katalizör taşıyıcı olarak smektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir. Hidrojenasyon, desülfürizasyon, denitrojenasyon, demetilizasyon, etanolden butadien ve metanolden hidrokarbon eldesi gibi birçok katalitik proste Co, Ni, Fe, Cu, Mo, W, Al, Mg'un katalitik destekleyicisi olarak sepiyolit kullanılmaktadır. Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Sepiyolit partiküllerinin yüzeyindeki Silanol (Si-OH) grupları, belli derecede asit özelliğe sahiptir ve katalizör ya da reaksiyon merkezi olarak davranabilir. Bu gruplar, mineralin lif eksenine boyunca 5Å aralıyla sıralanmışlardır. Sepiyolit asitle muamelesi, adsorbe katyonların uzaklaştırılması ve yüzey alanında artışa yol açar; gözenek dağılımı ve kristallik derecesini etkiler. Doğal sepiyolit görünümü ve yapısı Şekil 2.3'te sunulmaktadır. Sepiyolit katalitik uygulamaları şunlardır:

- 1) Olefinlerde doymun olmayan C=C bağlarının hidrojenasyonu,
- 2) Otomobil egzozları ve fabrika bacaları için katalitik seramik filtre imali,
- 3) Etanolden butadien üretimi,
- 4) Metanolden hidrokarbon üretimi,
- 5) Sıvı yakıtların hidrojenasyonu (MTA, 2023).



Şekil 2.3. Doğal Sepiyolit (a) ve Sepiyolit Yapısı (b)

Kaynak: (a: (Wikipedia, 2023); b: (Alkan ve Kızılcın, 2015: 2068))

2.6.2. Olivin

Olivin madenciliği, diğer minerallerle kıyaslandığında yeni sayılmaktadır. Olivin grubu mineraller esas olarak Mg^{+2} ve Fe^{+2} silikatlardan ibaret olup orto-silikat grubunda yer alırlar. Avrupa ve Japonya'da genellikle elik, döküm, aşındırıcı, refrakter sanayisinde kullanılmaktadır (MTA, 2023). Olivin mineralinin doğal hali, Şekil 2.4'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Olivin Minerali

Kaynak: (MTA, 2023)

Olivinler, yeraltında ve özellikle dünyanın üst katmanında bol miktarda bulunan ortosilikat mineralleridir. Olivin yapısında, silika tetrahedralar polimerize olmazlar ve bunun yerine oktahedral koordinasyonda iki değerlikli metal katyonları ile bağlanırlar. Olivin yapısı, zayıf metal-oksijen bağlarının kırılmasıyla basitçe parçalanabildiğinden, bu özelliğın hava koşullarına karşı düşük dirence neden olduğu düşünölmektedir. Bu nedenle, olivinler önemli iki değerlikli katyon kaynağıdır ve bu nedenle karbonatlaşma reaksiyonlarına girmeye yatkındır. Yüksek reaktiviteleri ve iki değerlikli katyon içerikleri, karbonatlaşma reaksiyonları uyarınca mineral yakalama yoluyla uzun vadeli karbon tutulmasına olanak sağlar. Bu durum olivin minerallerini karbon tutma ve ayırma bağlamında özel bir ilgi alanı haline getirmektedir (Kerisit vd., 2013: 81). Düşük gözenekliliğe ve geçirgenliğe rağmen, ağırlıklı olarak ultramafik kaya peridotitinden oluşan oluşumlar, yüksek olivin içerikleri ve dolayısıyla önemli karbondioksit mineralizasyonu potansiyeli nedeniyle kalıcı karbon dioksit tutulması için potansiyel olarak çekici bölgelerdir (Kerisit vd., 2013: 81; Matter ve Kelemen, 2009: 837).

2.6.3. Bentonit

Alüminyum ve magnezyum bakımından zengin volkanik kül, tuf ve lavların kimyasal ayrışması sonucu oluşmuş, ağırlıklı olarak montmorillonit içeren killer 'bentonit' olarak tanımlanır. Bentonit, sanayi, tarım, madencilik ve mühendislik jeolojisinde kullanılan çok yönlü bir kildir. Ca, Na ve Na-Ca montmorillonitlerden oluşmasına göre bentonitin jeolojik özellikleri ve kullanım yerleri değişmektedir. Yüksek şişme kapasitesine sahip Na bentonit su ile temasta kendi hacminin 8-10 katı şişerken, Ca-bentonitlerde şişme oranı 2-3 katı kadar olmaktadır. Türkiye'de bentonit; sondaj, peletleme, döküm sanayii ve yağların ağartılması gibi bir çok alanda kullanılmaktadır. Temizlik malzemesi yapımı ve kağıt sanayiinde kullanımı üzerine araştırmalar devam etmektedir (MTA, 2023). Bentonit kilinin görseli Şekil 2.5'te verilmektedir.



Şekil 2.5. Doğal Bentonit

Kaynak: (MTA, 2023)

2.6.4. Zeolit

Zeolitler kimyasal olarak "sulu alümino silikatlar" olarak bilinmektedirler ve doğal zeolitler 40'ı aşkın mineralden oluşmuş bir grubu ifade etmektedir. Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri; yüksek iyon değişim kapasitesi, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, düzgün kristal ve gözenek yapısıdır. Bu özellikleri zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Başlıca kullanım alanları, kirlilik kontrolü, radyoaktif atıkların temizlenmesi, baca gazlarının temizlenmesi, petrol sızıntılarının temizlenmesi, oksijen üretimi, çöp depolama alanları, maden yataklarının aranması, metalurji, kağıt endüstrisi, inşaat sektörü, sağlık sektörü ve

deterjan sektörü olarak sayılabilir (MTA, 2023). Doğal zeolit taşı, Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Doğal Zeolit Taşı

Kaynak: (MTA, 2023)

Zeolitler, oksijen atomlarıyla bağlı silikon ve alüminyum atomları içeren, bilinen en büyük kristal moleküler elek sınıfını oluşturan mikro veya mezo gözenekli alüminosilikat yapılarıdır. Zeolit yapısında alüminyumun varlığı, oksijen tarafından sağlanan fazla negatif yükü dengelemek için yük dengeleyici iyonların eklenmesi gerektiği anlamına gelir. Bir zeolitinin silika/alümina oranı, içerdiği yük dengeleyici iyonların sayısının bir yansımasıdır. Yük dengeleyici iyonlar genellikle metal iyonlarıdır, ancak hidrojen ve amonyum iyonları gibi türler de olabilir (Lee vd., 2021: 10).

CO₂ metanasyonu katalizörleri için ilk formülasyonlar, 100 yılı aşkın bir süre öncesine dayanan sentez gazından metan üretimi için geliştirilen malzemelere dayanmaktadır. Özellikleri gereksinimleri karşılayacak şekilde ayarlandığı sürece zeolitlerin CO₂ metanasyonu için umut verici destekler olabileceği görülmektedir (Lee vd., 2021: 10).

Zeolitler, güçlü metal-destek etkileşimi ve CO₂ molekülleri ile yüksek etkileşimleri nedeniyle CO₂ metanlaşma reaksiyonunda katalizör olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Zeolitler arasında faujasitler (X ve Y), adsorpsiyon, iyon değişimi ve katalizde en yaygın olarak kullanılan zeolitler haline gelmiştir. X faujasitlerinden farklı olarak, Y zeolitlerinin Si/Al molar oranı, kristalliklerini ve nispeten yüksek spesifik yüzey alanlarını korurken, asit veya buhar işlemi kullanılarak modifiye edilebilmekte ve artırılabilir. Bu kontrollü işlem, Y zeolitlerinin katalitik ve hidrotermal stabilitesini geliştirir. Y zeolitleri, Ultra Kararlı Y zeolitleri (USY) olarak bilinmektedir (Azzolina-Jury vd., 2017: 98).

CO₂ metanasyonu için zeolitlerin sahip olması gereken en önemli özelliklerden biri hidrofobiklik, çünkü reaksiyon sırasında sudan kaynaklanan inhibisyon şiddetli olabilmektedir. Bu, zeolit yapısının Si/Al oranının artırılmasıyla başarılabilir. Ancak bu durum, zeolitin içsel bazikliğini ve dolayısıyla CO₂ molekülleri ile etkileşimi azaltmak anlamına gelir ve Cs⁺ gibi daha temel dengeleyici katyonların kullanımı veya promotörlerin eklenmesiyle üstesinden gelinebilir. Mg, Ce ve La, yalnızca zeolitin bazikliğini arttırmakla kalmayıp aynı zamanda CO₂ molekülü adsorpsiyonu ve aktivasyonu için ek alanlar sağlayabilen en yaygın olarak bilinen promotörlerdir (Lee vd., 2021: 10).

Metalik hidrojenleme fazının iyi dağılımı, katalitik sistemlerin sahip olması gereken bir diğer önemli faktördür. Bu durum öncelikle hazırlama koşullarının doğru seçilmesi ve promotörlerin eklenmesiyle kontrol edilebilmekte ve bazı dengeleyici katyonlar da faydalı olabilmektedir. Bununla birlikte, zeolitlerin dış yüzeyinde metal parçacıkların kontrolsüz büyümesi/toplanması, yüksek metal yüklemeleri gereken metanlaşma uygulamalarındaki ana sorunlarından biri gibi görüldüğü için, bu tür malzemelerde metalik dağılımı iyileştirmeye yönelik daha etkili teknikleri belirlemek için daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir. CO₂ metanasyonu için katalitik performansları üzerindeki zeolit özelliklerinin etkisini daha iyi anlamak için çok sayıda araştırma yapılmış olsa da, zeolit bazlı katalizörler üzerinde bu reaksiyonun mekanik ve kinetik yönleriyle ilgili az sayıda çalışma yapılmıştır. Ayrıca, CO₂ metanasyonu için zeolit bazlı katalizörlerin kullanımı, zeolitler CO₂ molekülünü plazma koşulları altında da aktive edebildiğinden, yalnızca geleneksel termal kataliz ile sınırlı görünmemektedir (Lee vd., 2021: 10).

2.7. Termodinamik Modelleme Teorisi

Termodinamik modelleme, karmaşık reaksiyon sistemlerinde meydana gelen proseslerin anlaşılması açısından oldukça önemlidir (Gao vd., 2012: 2359). Teorik çalışma, metanasyon sistemindeki bileşenlerin molce derişimleri ve uygun reaksiyon koşullarının belirlenmesine yardımcı olur (Su vd., 2016: 554). Bu nedenle deneysel çalışmaya başlamadan önce sistemin termodinamik olarak modellenmesi büyük bir katkı sağlamaktadır.

Gibbs serbest enerjisini minimize etme metodu, termodinamik analizlerde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu metot baz alınarak incelenen kompleks kimyasal sistemlerin termodinamik denge hesaplamaları; termodinamik denge halindeki reaksiyonun ürünleri ve bu ürünlere ilişkin seçicilik ve verim değerleri; kimyasal reaksiyonun endotermik/ekzotermik olduğu; sıcaklık, basınç, reaktan besleme oranı gibi reaksiyon parametrelerinin etkilerinin

sistemi nasıl etkilediği gibi pek çok soruya yanıt verebilmektedir. Bu nedenle karmaşık tür ve reaksiyonları içeren metanasyon prosesi için uygun olduğu düşünülmektedir (Gao vd., 2012: 2359).

2.8. Gibbs Serbest Enerjisi Minimizasyonu Yaklaşımı

Stokiyometrik yöntemin zorluğu nedeniyle, genellikle karmaşık reaksiyon süreçlerini analiz etmek için Gibbs serbest enerji minimizasyonu yöntemi kullanılmaktadır. Tablo 2.1’de görüldüğü gibi, CO₂’in metanasyonu, birçok farklı kimyasal bileşeni içermektedir. Bu çalışmada kullanılan modelleme programı, Gibbs Serbest Enerji Minimizasyonu yaklaşımını esas almaktadır ve ilgili eşitlikler aşağıda sırasıyla verilmektedir.

Sistemin toplam Gibbs serbest enerjisi, G_T , Eşitlik (2.1) ile tanımlanır (Catarina Faria vd., 2018: 272; Gao vd., 2012: 2359; Li vd., 2008: 2508; Miguel vd., 2015: 2):

$$G_T = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (2.1)$$

$$\mu_i = \Delta G_{fi}^0 + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) \quad (2.2)$$

Eşitlik (2.1) ve (2.2)’de n_i , i ’nin mol sayısı, μ_i kimyasal potansiyeli, ΔG_{fi}^0 i ’nin oluşumun standart Gibbs serbest enerjisini, R ideal gaz sabitini, T sıcaklığı, f_i fugasiteyi ve f_i^0 standart fugasiteyi ifade eder. Gaz fazındaki reaksiyonun denge durumu için Eşitlik (2.3) ve (2.4) kullanılabilir:

$$f_i = y_i \phi_i P \quad (2.3)$$

$$f_i^0 = P^0 \quad (2.4)$$

Burada y_i mol kesrini, ϕ_i fugasite katsayısını, P sistem basıncını ve P^0 standart basıncı ifade eder. Eşitlik (2.1)-(2.4)’ün birleştirilmesiyle ve Lagrange çarpanlarının kullanılmasıyla, tüm sistemin minimum Gibbs serbest enerjisi Eşitlik (2.5) ile ifade edilebilir:

$$\sum_{i=1}^N \left[n_i \left(\Delta G_{fi}^0 + RT \ln \left(\frac{y_i \phi_i P}{P^0} \right) + \sum_k \lambda_i a_{ik} \right) \right] + \sum_{j=1}^m \lambda_j (b_j - \sum_{i=1}^N n_i a_{ji}) = 0 \quad (2.5)$$

Burada λ_i ve λ_j Lagrange çarpanları, b_j j elementinin karışımdaki toplam miktarı ve a_{ji} i bileşenindeki j elementinin atom sayısıdır. Eşitliğe katı fazdaki C dahil edildiğinde, Eşitlik (2.6) yazılabilmektedir (Li vd., 2008: 2508; Miguel vd., 2015: 2):

$$\sum_{i=1}^N \left[n_i \left(\Delta G_{fi}^0 + RT \ln \left(\frac{y_i \phi_i P}{P^0} \right) + \sum_k \lambda_i a_{ik} \right) \right] + \sum_{j=1}^m \lambda_j (b_j - \sum_{i=1}^N n_i a_{ji}) + n_C \Delta G_{fC(s)}^0 = 0 \quad (2.6)$$

2.9. Literatür Taraması

2.9.1. Termodinamik Modelleme Çalışmaları Konusunda Yapılan Araştırmalar

Literatürde CO₂'ten CH₄ elde edilmesi konusunda farklı bilgisayar programlarının kullanıldığı pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu bölümde, söz konusu çalışmalar özet halinde aşağıda verilmektedir:

2012 yılında Gao ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada, sentetik doğal gaz üretimi için, farklı parametre değişikliklerinin CO ve CO₂ metanasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Modelleme çalışmasında Chemcad programı, Gibbs serbest enerjisi minimizasyonu yaklaşımı ve fugasite hesaplamalarında Soave-Redlich-Kwong (SRK) metodu kullanılmıştır. CO_x gazlarının hidrojenasyonunda gerçekleştirilecek reaksiyonların farklı sıcaklıklardaki denge sabitleri grafiklenmiştir. Ayrıca NiO içerikli iki katalizör geliştirilerek, modelleme çalışmasının sonuçları ile deneysel çalışmanın sonuçları kıyaslanmıştır. Modelleme çalışmasının sonuçlarına bakıldığında, 600°C'nin altında, basınç artışının CO₂ dönüşüm ve CH₄ seçiciliğini arttırdığı görülmektedir. Sıcaklık ise 600°C'nin üzerine çıktığında, CH₄ seçiciliğini azaltıcı bir etki oluşturmaktadır. Basınç ve sıcaklığın etkileri sırasıyla, CO₂'in metanasyonu tepkimesinin hacimce azalan ve ekzotermik karakterli olmasıyla açıklanmaktadır. Ayrıca basınç artışının C oluşumunu baskıladığı anlaşılmaktadır. C oluşumunu önleyen bir diğer parametre ise H₂/CO₂ besleme oranı olarak belirlenmiştir. H₂/CO₂ oranı, reaksiyon stokiyometrisine uygun olarak 4 veya daha yüksek olduğunda C oluşumuna rastlanmamış; 4'ten küçük besleme oranlarında ise C oluşumu gözlemlenmiştir (Gao vd., 2012: 2358).

2015 yılındaki bir çalışmada CO₂'ce zengin doğalgazın iyileştirilmesi amacıyla CO₂'in metana dönüşümünün termodinamik denge analizi yapılmıştır. Gibbs serbest enerjisi minimizasyonu metodu kullanılarak 200-550°C, 1-30 bar ve H₂/CO₂ = 1-8 parametre aralıklarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. H₂/CO₂ = 4, 1 bar basınç ve 300°C'nin altındaki sıcaklıklarda; termodinamik açıdan %90'ın üzerinde CO₂ dönüşümü ve %100 CH₄ seçiciliğine ulaşmanın mümkün olduğu belirlenmiştir. Basınç 25 bara artırıldığında ise aynı sıcaklıkta %100 CO₂ dönüşümü sağlandığı görülmüştür (Sahebdehfar ve Takht Ravanchi, 2015: 14).

Kömür yakıtı kullanılan bir elektrik santralinin baca gazındaki CO₂'in metana ve metanole dönüşüm sürecinin Aspen Plus programı (Gibbs reaktörü ve SRK fugasite yaklaşımı) kullanılarak termodinamik olarak incelendiği bir çalışmada, sıcaklık, basınç ve

H_2/CO_2 oranının CO_2 'in ürünlere dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca farklı bileşimlerdeki baca gazlarının içerdiği diğer gazların (N_2 , H_2O , O_2 vd.) varlığının, CO_2 'in dönüşümü ve CH_4 seçiciliği üzerine etkileri de değerlendirilmiştir. Endüstriyel bir bakış açısıyla yorumlandığında, CO_2 'in metanole dönüşümü yüksek basınçlar gerektirdiği için metana dönüşüm süreci daha uygulanabilir bulunmuştur. Basınç artışının, CO_2 dönüşümü ve CH_4 verimini arttırdığı da görülmüştür. $H_2/CO_2 = 2$ ve 3 olduğunda ise C verimi artmış, CH_4 verimi düşmüştür. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre endüstriyel katalizörler için $250-400^\circ C$ sıcaklık aralığında ve $H_2/CO_2 = 4$ oranında yaklaşık %100 CH_4 seçiciliği ve yüksek CH_4 verimi sağlanabileceği belirlenmiştir (Miguel vd., 2015: 1).

Ham biyogazdaki CO_2 'ten yararlanarak CH_4 üretilmesi hedeflenen modelleme çalışmasında modelleme Aspen Plus programı kullanılmış; $200-450^\circ C$ sıcaklık ve 1-30 atm basınç aralığında çalışılmıştır. Programda Gibbs serbest enerjisi minimizasyonu yaklaşımı ve SRK metodu seçilmiştir. Besleme akımında CH_4/CO_2 molar oranları çeşitlendirilerek biyogaz bileşiminin CH_4 verim ve seçiciliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Su uzaklaştırma oranına (R) göre 3 farklı reaktör tipi seçilmiştir: i) su uzaklaştırılmayan geleneksel reaktör ($R = 0$), ii) membran reaktör ($0 < R < 0,99$), iii) geliştirilmiş sorpsiyon reaktörü ($R \geq 0,99$). Fonksiyonel reaktörlerin performansı, su uzaklaştırılmayan geleneksel reaktör ile karşılaştırılmıştır. $R < 0,99$ iken suyun belirli oranlarda uzaklaştırılması, sıcaklık, basınç ve CH_4/CO_2 besleme oranına bağlı olarak metan verimini arttırmıştır. $R > 0,99$ değerlerinde ise kok oluşumuna neden olmuştur. Metan veriminin en fazla arttığı koşul minimum CH_4/CO_2 oranında gerçekleşmiştir ($CH_4/CO_2 = 1,11$). Suyun uzaklaştırılması, CO_x gazlarının oluşumunu minimize etmek için faydalı bulunmuştur (Catarina Faria vd., 2018: 271).

2019 yılında Bassano ve çalışma ekibi, CO_2 ve H_2 'den sentetik metan üretimi üzerine hem termodinamik model çalışması hem de deneysel çalışma yapmışlardır. Elde ettikleri verilerle, taşınabilir ve modüler bir "güçten gaza" projesi için pilot bir tesis önermişlerdir. Basınç artışının CO_2 dönüşümü ve CH_4 üretimini arttırdığını, WHSW artışının ise CO_2 dönüşümünü azaltıcı etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Aynı çalışmada, Ru bazlı katalizör kullanılarak CO_2 ve H_2 konsantre beslemelerinde $300 - 330^\circ C$ aralığındaki sıcaklıklarda ve 5 bar basınç koşullarında yüksek metan konsantrasyonuna (%67'ye kadar) ulaşılmıştır (Bassano vd., 2019: 1071).

2020 yılında yayımlanan bir termodinamik model çalışmasında, sıcaklık (200-1500K), basınç (1, 5, 10, 25, 50 atm), H_2/CO_2 besleme oranı gibi parametrelerin CO ve CO_2 'in hidrojenasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Olası reaksiyonların 200-1500K sıcaklık

aralığındaki denge sabitleri grafiklenmiştir. Denge verileri, Gibbs serbest enerji minimizasyonu yaklaşımına göre MATLAB programıyla hesaplanmıştır. Fugasite etkisinin hesaplanmasında ise SRK yaklaşımının yanı sıra ideal gaz yaklaşımı da kullanılarak kıyaslama yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar basınç artışının CO₂ dönüşümü ve CH₄ seçiciliğini arttırdığını; H₂/CO₂ oranının da çıkış türleri üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Stokiyometriden düşük besleme oranlarında CH₄ seçiciliğinin azaldığı, yüksek oranlarda ise arttığı rapor edilmiştir. Stokiyometrik ve üzerinde beslemede %100 CO₂ dönüşümü sağlanmıştır. SRK eşitliğiyle hesaplanan fugasite katsayılarının çıkış ürünlerinin derişimlerini etkilediği ve ideal gaz varsayımına göre farklılıklar gözlemlendiği belirtilmiştir (Kakoe ve Ghareghani, 2020: 29993).

CO₂'in metana dönüşümünün termodinamik ve deneysel olarak incelendiği bir başka çalışmada, modelleme hesaplamaları Gibbs serbest enerjisinin minimizasyonu yöntemine göre yapılmış ve yüksek aktifliğe sahip lifli silika beta zeolit (FS@SiO₂-BEA) katalizör hazırlanarak deneysel çalışmada kullanılmıştır. Aynı koşullarda gerçekleşebilecek reaksiyonların denge sabitleri hesaplanmıştır. Bileşenlerin denge derişimlerine göre, H₂/CO₂ molar besleme oranının 4 ve üzerinde olması, CH₄ oluşumunu artırıcı ve C oluşumunu önleyici etki göstermiştir. Bu dönüşüm için uygun koşulların 300-500°C ve 0,1-3 MPa sıcaklık ve basınç aralıkları olduğu ifade edilmiştir. FS@SiO₂-BEA katalizör kullanılarak H₂/CO₂ = 5, 500°C ve atmosferik basınçta gerçekleştirilen deneysel çalışmada, %65 CO₂ dönüşümü ve %61 CH₄ seçiciliği ile en yüksek etkinlik değerleri elde edilmiştir (Hussain vd., 2021: 116015).

2.9.2. Deneysel Çalışmalar Konusunda Yapılan Araştırmalar

2.9.2.1. Sepiyolit Çalışmaları

Sepiyolit hidratlanmış lifli bir magnezyum silikattır ve ideal formülü şöyle ifade edilir: [Si₁₂Mg₈O₃₀(OH)₄(H₂O₄)].8H₂O (Akçay, 2004: 21; Watanabe vd., 2000: 60). Sepiyolit minerali iki farklı yapı taşından oluşmaktadır. Merkezinde silisyum, köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan birinci yapıtaşı düzgün dörtyüzlü şeklindedir (Kurtaran Ersal, 2013: 4). Sepiyolit sadece adsorban ve bir katalizör olarak endüstriyel uygulamaları üzerine birçok araştırma yapılmıştır (Watanabe vd., 2000: 60). Modifiye edilmiş sepiyolit Cu, Pb, Cd, Fe bileşikleri eklenmesi, adsorban olarak uygulamaları (Akçay, 2004: 21; Meşecikli Cansev, 2014: 1) ve Pd, Pt ve Ag bileşikleri eklenerek farklı uygulamalarda katalizör olarak

kullanımı, CO₂ hidrojenasyonu ve Heck-Suzuki reaksiyonlarında uygulamaları literatürde araştırılmaya devam edilmektedir (Corma vd., 2004: 77; Güngör vd., 2006: 291; Shimizu vd., 2004: 202; Watanabe vd., 2000: 59).

2004 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, katalizör hazırlanması esnasında alkali değişimi işleminin etkisini incelenmiştir. Söz konusu çalışmada başlangıç ıslak emdirme tekniğiyle alkali değişimli ve Pd içerikli bifonksiyonel (bazik bölge ve metal) sepiyolit katalizör geliştirilmiştir. Doğal sepiyolit çok düşük bazik özellik gösterdiği ve yeniden kullanımda deaktive olduğu; bu nedenlerle adı geçen reaksiyonlar için uygun olmadığı, sodyum sepiyolitlerin bu kullanım için daha uygun olduğu belirtilmiştir (Corma vd., 2004: 77). Benzer şekilde Fe ve Co içerikli katalizörler ile H₂/CO ve H₂/CO₂ FT reaksiyonunu konu alan bir çalışmada katalizör üzerine alkali yükseltgeme etkisi de incelenmiştir (Riedel vd., 1999: 201). Destek malzeme olarak SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ ve alkali yükseltgeyici olarak Li, Na, K ve Rb kullanılmıştır. Elde edilen verilere göre CO₂ hidrojenasyonu için, Al₂O₃ en iyi destek malzemesi ve K en iyi yükseltgeyici olarak belirlenmiştir. Özellikle sentezlenen demir katalizörde en faydalı yükseltgeme etkisi yüksek derişimde K yüklemesinde gözlemlenmiştir. Literatüre göre Na ve K'un aktif yüzey alanını artırıcı yönde etkileri olduğu bilinmektedir (Riedel vd., 1999: 201).

Emdirme ve çöktürme yöntemleriyle hazırlanmış %5Ni/sepiyolit katalizörlerle yapılan bir çalışmada 400°C sıcaklık ve atmosfer basıncı (GHSV = 9000 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹) koşullarında sırasıyla; %73 (IWI) ve %86 (P) CO₂ dönüşümü elde edilmiştir. Aynı sıcaklıkta, emdirme ile sentezlenen katalizörde %97, çöktürme ile sentezlenen katalizörde ise %99 CH₄ seçiciliği sağlandığı rapor edilmiştir (Cerdá-Moreno vd., 2020: 118546).

2.9.2.2. Olivin Çalışmaları

Olivinle ilgili literatürde CO₂ depolama, adsorpsiyon, H₂ üretimi gibi konularda çalışmalar bulunmasına rağmen CO₂'in CH₄'a dönüşümünde katalizör desteği olarak kullanılmasıyla ilgili yalnızca bir çalışma bulunmuştur.

%6Ni/olivin katalizör hazırlanarak aktivitesi CO₂ metanasyonunda belirlenen bir çalışmada olivin öncelikle 1000°C'de kalsine edilmiştir. Katalizör kalsinasyonu 350°C'de gerçekleştirilmiş ve reaksiyon öncesinde 500°C'de indirgenmiştir. Katalizörün, H₂/CO₂ = 6 oranında, 400°C deney sıcaklığı ve atmosfer basıncında (GHSV = 11000 h⁻¹) %98,4 oranında CO₂ dönüşümü sağladığı rapor edilmiştir. Aynı katalizör H₂/CO₂ = 3,2 oranında ise %67,2 oranında CO₂ dönüşümü sağlamıştır (Wang vd., 2016: 12910).

2.9.2.3. Bentonit Çalışmaları

2001 yılında Wu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sütunlu montmorillonit (PMt), benzersiz polaritesi ve gözenek dağılımı, yüksek yüzey alanı, ısı stabilitesi ve yüksek Lewis asitliği dolayısıyla potansiyel bir adsorban olduğu ifade edilmiştir (Wu vd., 2001: 401).

Literatürde sütunlama işlemi, bentonitlerin fizikokimyasal özelliklerini değiştirmek için kullanılan modifikasyon yöntemlerinden biri olarak ifade edilmiştir (Daroughegi Mofrad vd., 2019: 27430). Sütunlu ara katmanlı killerin (PILC'ler) 1970'lerde geliştirildiği ve hidrokarbon parçalanması ve sentez gazı üretimi gibi birçok reaksiyon için katalizör olarak kullanıldığı yer almaktadır. Sütunlu bentonitin hazırlanmasında ilk adım, bentonitin suda şişmesidir ve ikinci adım kil katmanlarında bulunan doğal katyonların (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+}) eklenmek istenen diğer yapılarla yer değiştirmesidir. Son aşamada, sütunlu kili hazırlamak için yıkama ve kurutma adımları gerçekleştirilir (Daroughegi Mofrad vd., 2019: 27430).

1995 yılında Galarneau ve çalışma ekibi, katyonik katmanlı killerden termal olarak kararlı gözenekli malzemeler elde etmek için üç adımda farklı bir yol önermiştir. İlk olarak, katyonik yüzey aktif madde ve nötr amin yardımcı yüzey aktif maddeler, misel yapıları oluşturan konakçı kilin ara katman boşluğunda birleştirilmiştir. İkinci olarak, misel yapıları çevresinde bir silika kaynağının yerinde polimerizasyonu ile silika sütunları oluşturulmuş ve son olarak kalsinasyon yoluyla organik yüzey aktif maddeler malzemedan uzaklaştırılmıştır. Bu süreç sonucunda, yüksek özgül yüzey alanına ve birleşik mikro ve gözenekli yapılarla sahip yeni bir malzeme sınıfı (gözenekli sütun killeri) elde edilmiştir. Öte yandan, sütun kilinin yüzey asitliğinin modifikasyonu ile ilgili araştırmalar sınırlıdır (Galarneau vd., 2013; Jeenpadiphat ve Tungasmita, 2013: 634). Literatürde bentonitin CO_2 'in CH_4 'a dönüşümünde kullanıldığı çalışma sayısı oldukça az olup konuyla ilgili mevcut iki çalışma aşağıda verilmektedir.

Lu ve arkadaşlarının çalışmasında, doğal bentonit ve KOH çözeltisiyle işlem uygulanan bentonit kullanılarak farklı oranlarda Ni ve VO_x içeren katalizörler hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörler CO_2 ve CO'in metanasyonunda kullanılarak aktiviteleri belirlenmiştir. Ön işlem uygulanmış bentonitte mezo gözenekler oluşmuş olup doğal bentonite göre daha yüksek spesifik yüzey alanı sergilemiştir. Promotör olarak VO_x eklenmiş 20N3V/B katalizör en iyi katalitik aktiviteyi göstermiştir. $H_2/CO_2 = 4$ molar besleme oranı, $380^\circ C$ ve 1 bar basınçta 20N3V/B katalizör %88,9 CO_2 dönüşümü ve %87,3 CH_4 verimi sağlamıştır (Lu vd., 2015: 39).

2018 yılında yürütülen bir çalışmada emdirme (Ni/Bn-IPM) ve çözelti yanma sentezi (Solution Combustion Synthesis) yöntemiyle hazırlanmış Nikel içerikli bentonit katalizörler (Ni/Bn-SCS), CO₂'in metanasyon reaksiyonunda kullanılarak CO₂ dönüşümü ve CH₄ seçiciliği cinsinden aktiviteleri belirlenmiştir. Katalitik aktivite çalışmaları H₂:CO₂ = 4:1, GHSV = 3600 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹ koşullarında 250-450°C sıcaklık aralığında ve atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. En yüksek CO₂ dönüşüm değerlerine 350°C'de ulaşılmış ve bu sıcaklıkta Ni/Bn-IPM ve Ni/Bn-SCS'nin sırasıyla %83 ve %86 oranında CO₂ dönüşümü sağladığı rapor edilmiştir. Ayrıca GHSV etkisinin incelenmesi amacıyla; GHSV değerleri 2400-7200 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹ aralığında değiştirilerek CO₂ dönüşümü ve CH₄ seçiciliği değişimleri izlenmiştir. GHSV'nin artmasıyla katalizör ile CO₂/H₂ gaz karışımının temas süresi azaldığı için CO₂ dönüşümünde düşüş gözlemlenmiştir. CH₄ seçiciliği ise tüm GHSV değerlerinde %99'un üzerinde bulunmuştur. Bu nedenle uygun GHSV değeri 3600 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹ olarak belirlenmiştir (Jiang vd., 2018: 2361).

2.9.2.4. Zeolit Çalışmaları

2014 yılında Graça ve çalışma ekibi, CO₂'in CH₄'a dönüşümü için NiHNaUSY katalizörler kullanmışlardır. Bazı katalizörlere Ce ilavesi yaparak, reaksiyona etkisi değerlendirilmiştir. Nikelin USY zeolitlere ilavesi iyon değişim ve emdirme yöntemleriyle sağlanmıştır. Atmosferik basınçta 400°C'de H₂/CO₂ = 4 koşullarında gerçekleştirilen CO₂ metanasyonu sürecinde, %14Ni/USY zeolit katalizörün %65,5 CO₂ dönüşümü ve %94,2 CH₄ seçiciliği sergilediği; %14Ni%7Ce/USY zeolit katalizörün ise %68,3 CO₂ dönüşümü ve %95,1 CH₄ seçiciliği sergilediği rapor edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yapıya Ce ilave edilmesinin katalitik performansı geliştirdiği ifade edilmiştir (Graça vd., 2014: 101).

Bacariza ve arkadaşları 2018 yılında, farklı Si/Al oranlarına sahip ticari zeolitler kullanarak katalizörler hazırlamışlardır. Si/Al: 38 olan ticari zeolit ile sentezlenen %15Ni/USY zeolit (38) katalizörün, sabit yataklı reaktörde 1 atm basınç ve 400°C'de, H₂/CO₂ = 4 besleme oranı koşullarında gerçekleştirilen CO₂ metanasyonunda %71 CO₂ dönüşümü ve %71 CH₄ verimi sağladığı rapor edilmiştir (Bacariza vd., 2018: 9).

Quindimil ve çalışma ekibi 2018 yılında emdirme yöntemiyle hazırladıkları Ni/zeolit katalizörlerin etkinliklerini CO₂'in metanasyonunda test etmişlerdir. Reaksiyon çalışmalarını atmosferik basınçta, 200-500°C sıcaklık aralığında ve H₂/CO₂ = 4 oranında gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen katalizörler arasında 450°C'de %73 oranıyla en yüksek CO₂ dönüşümünü ağırlıkça %9,5 Nikel içeren Ni/Na-BETA zeolitin sağladığını

belirtmişlerdir. Aynı reaksiyonda %71 CH₄ verimi sağlandığı ifade edilmiştir (Quindimil vd., 2018: 393).

2.9.2.5. Farklı Desteklerin Kullanıldığı Çalışmalar

Katalizör desteğinin, aktif fazın durumu (morfoloji, dağılım, birincil açığa çıkan yönler ve diğerleri), adsorpsiyon ve kataliz özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Su vd., 2016: 556).

Al₂O₃ üzerine Co ve Fe eklenerek sentezlenen katalizörlerin FT reaksiyonunda incelenmesi sonucunda, CO ve CO₂ gazlarının farklı adsorpsiyon kuvvetlerine sahip olmalarından dolayı elde edilen hidrokarbon ürünlerinin C sayılarında farklılık olduğu tespit edilmiştir (Visconti vd., 2016: 167). CO₂'in, CO miktarının az olduğu ortamlarda daha yüksek oranda hidrojenlendiği ayrıca katalizöre K eklenmesinin reaktanların adsorpsiyon kuvvetleri ile ürün seçiciliği üzerine etkisi olabileceği ifade edilmektedir. 2016 yılında Visconti ve çalışma ekibi tarafından gerçekleştirilen bu çalışma sonucunda hidrojenasyon için K ile yükseltgenmiş Fe içerikli katalizörün uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Visconti vd., 2016: 161).

2016 yılında yapılan bir çalışmada ferromagnetik özelliği nedeniyle Fe kullanılarak sol-gel tekniğiyle Fe/MCM-41 malzemesi sentezlenmiş ve katalitik CO₂ hidrojenasyonundaki magnetik alan yükselmesi ile hafif hidrokarbonların seçici dönüşümü incelenmiştir. Çalışma neticesinde manyetik alanda artış, C+2 hidrokarbon seçiciliğinde artış ve aktivasyon enerjisinde düşüş gözlemlenmiştir (Kiatphuengporn vd., 2016: 866).

Demir metalinin yanı sıra özellikle reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürmek amacıyla farklı metallerin kullanımıyla da CO₂'in metanasyonu sağlanmaktadır. CO₂'in katalitik hidrojenasyon ile CH₄'a dönüşümü "8 elektron prosesi" olarak isimlendirilmektedir 2017 yılında yayımlanan bir çalışmada, CO₂'in aktivasyon enerjisini düşürmek için "rare earth metals" olarak adlandırılan nadir toprak metallere La, Ce, Sm ve Pr; Ni/Al₂O₃ desteği üzerine eklenmiştir. Tepkime gerçekleştirilirken sürekli akışlı sabit yataklı kuartz tüp reaktör kullanılmıştır. CO₂'in en yüksek dönüşümü 400°C'de Pr içerikli Ni/Al₂O₃ katalizör ile %78 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca en yüksek CH₄ seçiciliği, 350°C'de aynı katalizörle %99 civarına ulaşmıştır. Çalışma sonucunda kullanılan nadir toprak metallere CO₂'in aktivasyon enerjisini düşürdüğü açıklanmaktadır (Xu vd., 2017: 15523).

2017 yılında gerçekleştirilen farklı bir çalışmada CeO₂ destek malzemesi üzerine Nikel metali eklenerek CO₂'in metanasyon reaksiyonunda kullanılmıştır. Sözkonusu çalışmada destek malzeme sentez yönteminin (dolayısıyla oluşan destek yapısının) katalizör etkinliği üzerine etkisi incelenmiştir. Katalitik aktivite testi, sürekli akışlı sabit yataklı kuartz tüp reaktörde atmosferik basınçta ve 50 mg katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Ni/CeO₂ katalizörlerde en yüksek CO₂ dönüşümü %91,1 ve CH₄ seçiciliği %100 değerlerine ulaşılmıştır (hard-template tekniğiyle sentezlenen katalizörle, atmosferik basınç ve 340°C'de). Katalizörün, 12 saati aşan reaksiyon süresinde bile iyi bir dayanım sergilediği belirtilmektedir. Ayrıca farklı yöntemlerle sentezlenen CeO₂ destek malzemeleriyle geliştirilen katalizörlerin performanslarında farklılıklar tespit edilmiş olup destek malzeme yapısının katalizör etkinliğinde önemli bir parametre olduğu vurgulanmaktadır (Zhou vd., 2017: 16108).

Farklı destek malzemeleri ve Ni aktif bileşeni kullanılarak gerçekleştirilen 2017 yılına ait bir çalışmada CO ve CO₂'in metanasyonu incelenmiştir. γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, CeO₂, ve ZrO₂ destek malzemeleri üzerine Ni metali yüklenerek katalitik aktiflikleri incelenmiştir. Birlikte çöktürme (co-precipitation) yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin ICP-AES, N₂ adsorpsiyon, TPR, TPD ve XRD teknikleriyle karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre Ni/CeO₂ katalizörün CO ve CO₂ metanasyonunda diğerlerinden daha yüksek aktiflik gösterdiği belirtilmektedir. Çalışma ekibi bu durumu, katalitik aktiflik ile katalizörlerin yüzey alanı arasında bir ilişkilendirme yaparak açıklamıştır. Katalizörün yüzey alanının artmasının katalik aktiflik üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca Ni partiküllerinin destek üzerinde yüksek oranda dağılımının da katalitik aktifliği artırıcı bir etken olduğu belirtilmektedir (Le vd., 2017: 89). Bu tip çalışmaların, destek malzemesinin seçimi bakımından önemli olduğu düşünülmektedir.

CO₂'in metanasyonu, literatürde Sabatier prosesi olarak ta adlandırılmaktadır. Bu konuda gerçekleştirilmiş bir çalışmada, reaksiyon nispeten düşük bir sıcaklık aralığında yürütülmüş olup olumlu sonuçlar alınmıştır. Bahsedilen çalışmada birlikte emdirme tekniğiyle (co-impregnation) Pt, Pd ve Rh içerikli Ni/ γ -Al₂O₃ katalizörler sentezlenmiştir. Metanasyon tepkimesi atmosferik basınçta ve 300°C'den düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Kayda değer ilk CO₂ dönüşüm verileri 180°C'de elde edilmiştir. Ni-Pt ve Ni-Pd katalizörlerin en aktif olduğu sıcaklık aralığı ise 180-270°C olarak belirlenmiştir ve en yüksek CO₂ dönüşüm değerleri 300°C'de sırasıyla %83,4 ve %90,6 olarak tespit edilmiştir. Ni-Rh katalizörün aktifliği diğerlerine göre düşük çıkmıştır. Çalışma ekibi, az miktarda soy metal yüklenmesinin

bile NiO'nun indirgenabilirliği geliştirdiğini, destek üzerindeki metal dağılımını artırdığını, hidrojen kemisorpsiyonu ve aktivasyonu için aktif bölge dağılımını değiştirdiğini ancak CO₂ adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişikliğe neden olmadığını ifade etmektedir (Mihet ve Lazar, 2018: 294).

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Kullanılan Bilgisayar Programları, Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Tez çalışması sürecinde kullanılan “Bilgisayar Programları”, “Kimyasal Maddeler” ve “Cihazlar” alt başlıklar halinde sunulmaktadır:

3.1.1. Bilgisayar Programları

Doktora tez çalışması kapsamında kullanılan bilgisayar programları, sürümleri ve kullanım amaçları sırasıyla aşağıda belirtilmektedir.

- Process@3: Microactivity Effi cihazının yazılımıdır. Tüm katalitik etkinlik testleri ve katalitik ömür belirleme çalışmalarında kullanılmıştır.
- Matlab R2015: Termodinamik modelleme çalışmasında reaksiyonların denge sabitlerinin (K) hesaplanmasında kullanılmıştır.
- Gaseq (Versiyon 0.79): Termodinamik denge halinde sistemdeki bileşenlerin derişimleri, olası reaksiyonların ΔG ve ΔH değerleri hesaplanmış, parametrik çalışmalar yürütülmüştür.
- MS Office (2010): MS Excel, MS Word, MS Power Point programları tüm çalışma boyunca hesaplamalar, dokümantasyon ve sunum amaçlarıyla kullanılmıştır.
- Diğer cihaz yazılımları: Karakterizasyon çalışmalarında ilgili cihaz yazılımları kullanılmıştır.

3.1.2. Kimyasal Maddeler

Çalışma kapsamında laboratuvar ortamında kullanılan kimyasal maddelere ilişkin bilgiler Tablo 3.1’de sunulmuştur.

Tablo 3.1. Kimyasal Maddeler

Ad	Formül	Marka	Saflık (%)	Kullanım Amacı
Nikel nitrat heksahidrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Chempur	99,0	Katalizör sentezi
Kobalt(II) nitrat heksahidrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Emsure	99,0	Katalizör sentezi
Nitrik asit	HNO_3	Carlo Erba	65,0	Katalizör sentezi
Sodyum hidroksit	NaOH	VWR Chemicals (BDH Prolabo)	98,8	Katalizör sentezi
Karbon dioksit	CO_2	-----	99,9	Reaktan gaz
Hidrojen	H_2	-----	Yüksek Saflıkta	Reaktan gaz
Azot	N_2	-----	99,9	Microactivity Effi taşıyıcı gazı
Argon	Ar	-----	Yüksek Saflıkta	Mikro GC taşıyıcı gazı
Kalibrasyon gazı	$\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_3\text{H}_6, \text{H}_2$	-----	Gaz karışımı	Mikro GC kalibrasyonu
Kuru hava	N_2, O_2	-----	Yüksek Saflıkta	Kalsinasyon
Etil alkol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Teksoll Extra Pure	95,0	Temizlik
Saf su	H_2O	-----	-----	Katalizör sentezi, yıkama, temizlik

3.1.3. Cihazlar

Çalışma süresince kullanılan cihazlar Tablo 3.2’de sunulmuştur.

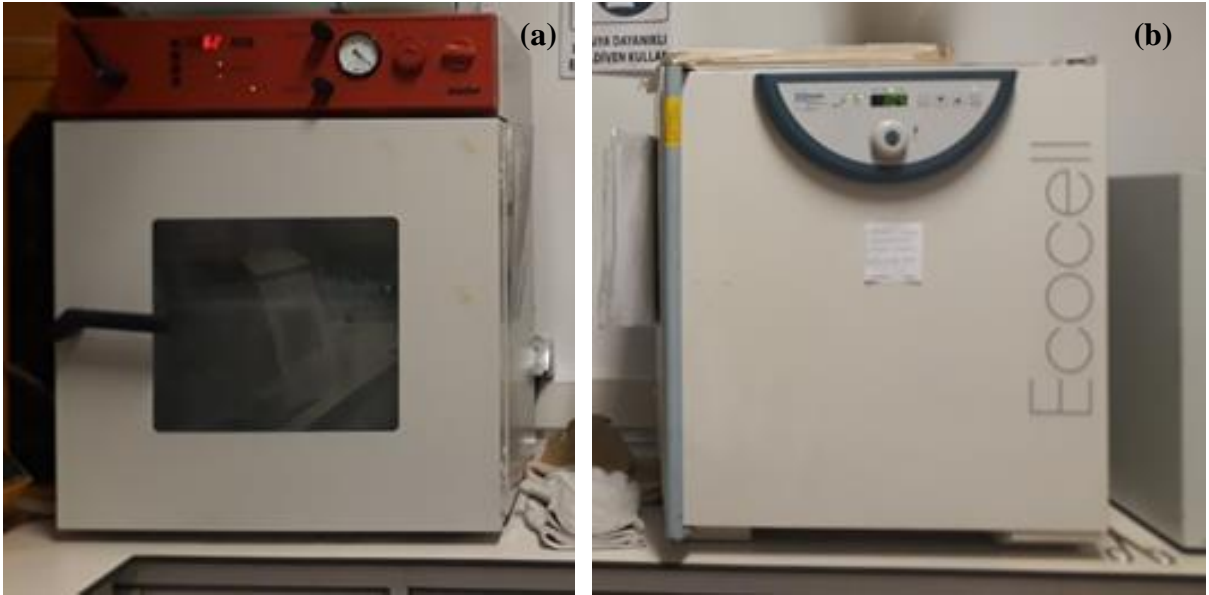
Tablo 3.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Ad	Marka	Kullanım Amacı
Etüv	MMM Medcenter Ecocell	Kurutma
Etüv	WTB Binder	Kurutma
Tüp fırın	MTI Corporation OTF-1200X (Tia Teknis)	Kalsinasyon
Tüp fırın	Protherm Furnaces	Kalsinasyon
Mikro GC	Agilent Technologies 490 mGC	Gaz analizi
Mikro GC	SRA Instrument T-3000 Mgc Gas Analyzer	Gaz analizi
Santrifüj	Hettich Zentrifuge EBA20	Santrifüj
Reaktör Sistemi	PID Eng&Tech Micromeritics Microactivity Effi	Katalitik Etkinlik Test Cihazı
Dijital tartım cihazı	Mettler Toledo ME204	Tartım alma
Kül fırını	Nabertherm	TGA panlarının temizlenmesi
TGA cihazı	Perkin Elmer STA6000	TGA analizi
FT-IR cihazı	Thermo Science Nicolet IS10	FT-IR analizi
XRD cihazı	Rigaku Mini Flex 6000	XRD analizi
XRF cihazı	Rigaku ZSX Primus	XRF analizi
SEM cihazı	ZEISS-SUPRA 50 VP	SEM analizi
BET cihazı	Micromeritic ASAP 2020	BET analizi

Deneyisel çalışmalarda kullanılan bazı cihaz ve ekipmanlar sırasıyla Şekil 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4’te sunulmaktadır.



Şekil 3.1. Kalsinasyon Amacıyla Kullanılan Tüp Fırınlar



Şekil 3.2. Kurutma Amacıyla Kullanılan Etüvler (a) Vakumlu Etüv, (b) Etüv



Şekil 3.3. Sütunlama Yönteminde Kullanılan Santrifüj Cihazı



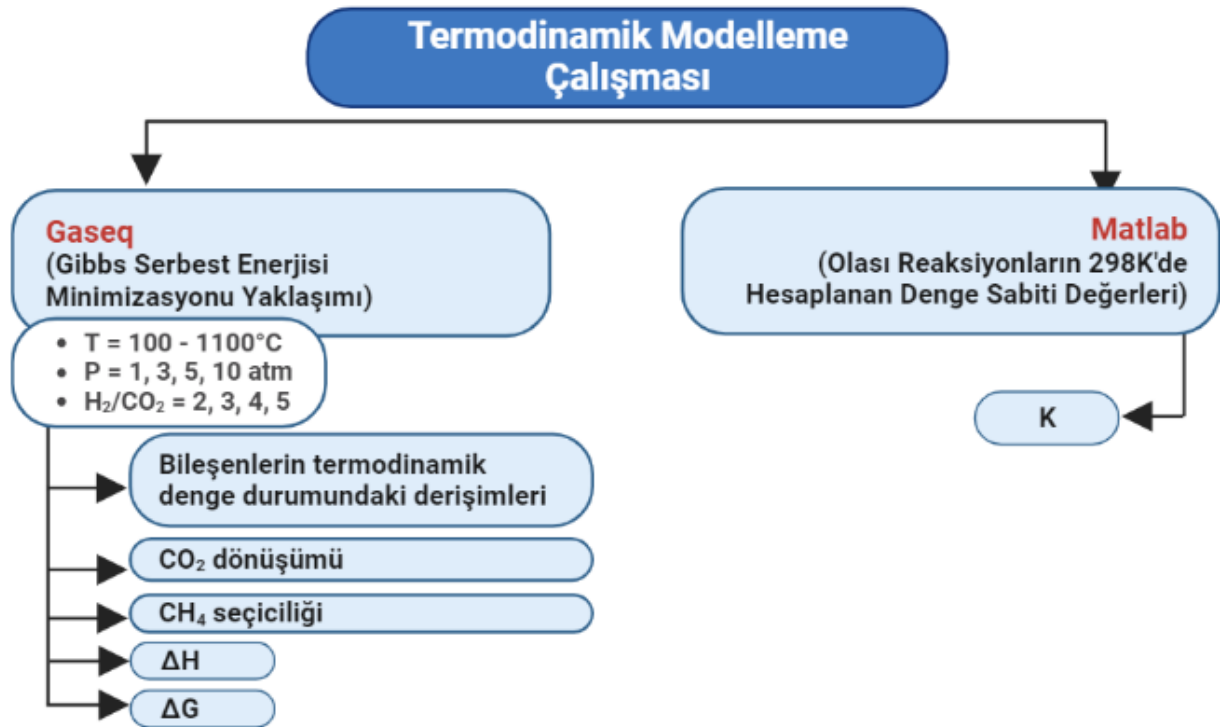
Şekil 3.4. Öğütme ve Süzme Düzenliğini Gösteren Katalizör Hazırlama Aşamaları

3.2. Gerçekleştirilen Çalışmalar

Doktora sürecinde gerçekleştirilen kapsamlı çalışmalar 3 ana bölüme ayrılmıştır. Bu bölümler “Bilgisayar Destekli Termodinamik Modelleme Çalışması”, “Katalizör Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları” ve “Katalitik Aktivite Belirleme Çalışmaları”dır. Söz konusu bölümler, altbaşlıklar halinde sırasıyla sunulmaktadır.

3.2.1. Bilgisayar Destekli Termodinamik Modelleme Çalışması

Doktora tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen termodinamik modelleme çalışmasının şematik gösterimi Şekil 3.5’te sunulmuştur.



Şekil 3.5. Termodinamik Modelleme Çalışmasının Şematik Gösterimi

Tablo 2.1 incelenerek CO₂'in katalitik hidrojenasyonu prosesinde gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar belirlenmiş ve Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3. CO₂'in Katalitik Hidrojenasyonunda Gerçekleşen Olası Reaksiyonlar

No	Reaksiyon	Tanımı
R1	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Ters Su Gaz Yer Değişimi (RWGS)
R2	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	CO Metanasyonu
R3	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	CO ₂ Metanasyonu
R4	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	CH ₄ Kırakıngı
R5	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$	Boudouard Reaksiyonu
R6	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	CH ₄ 'ın Ters Kuru Reformıngı
R7	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	CO'in İndirgenmesi
R8	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	CO ₂ 'in İndirgenmesi

Tablo 3.3'te bulunan 8 reaksiyonun, farklı sıcaklıklardaki denge sabitleri hesaplanırken sırasıyla aşağıdaki adımlar takip edilmiştir:

- Tepkimelerdeki türlerin ısı kapasitesi sabitleri (A, B, C, D) ile $\Delta H^0_{(298)}$ ve $\Delta G^0_{(298)}$ değerleri literatürden elde edilmiş ve Tablo 3.4'te sunulmuştur (Smith vd., 1950: 656).
- R1-R8 aralığındaki tüm tepkimeler için $\Delta A, \Delta B, \Delta C, \Delta D, \Delta H, \Delta G$ değerleri hesaplanmıştır.
- Eşitlikler (3.1) - (3.5) oluşturulmuştur (Smith vd., 1950: 151):
- Oluşturulan eşitlikler MATLAB programına eklenmiş ve T sıcaklık değeri değiştirilerek her bir sıcaklık için K denge sabiti hesaplanmıştır.
- Tablo 3.3'teki olası 8 reaksiyonun (R1 - R8) denge sabitleri (K), Eşitlik (3.1)-(3.5)'e göre hesaplanmış ve sıcaklığa karşı $\ln K$ değerleri grafiğe geçirilmiştir.
- Gaseq programında "Belirli sıcaklıkta ve sabit hacimde denge" problem tipi seçilmiş ve CO₂ metanasyon reaksiyonu (R3) için aşağıdaki hesaplamalar yapılmıştır:
 - a. Modelleme çalışmasının ilk bölümünde sabit atmosfer basıncında 11 farklı sıcaklıkta H₂/CO₂ = 2, 3, 4, 5 molar oranlarının ürün bileşimi, CO₂ dönüşümü ve CH₄ seçiciliği üzerindeki etkileri incelenmiştir (T = 100-1100°C). Her durum için bileşenlerin molce derişimleri belirlenmiş ve sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmiştir. Başlangıçta 1 mol CO₂ bulunduğu varsayımıyla, CO₂ dönüşümü (X_{CO_2}) ve CH₄ seçiciliği (S_{CH_4}) sırasıyla Eşitlik (3.6) ve (3.7) kullanılarak hesaplanmıştır (Gao vd., 2012: 2360). Sıcaklığa karşı X_{CO_2} ve S_{CH_4} grafiğe geçirilmiştir.
 - b. Modelleme çalışmasının ikinci bölümünde basıncın bileşenlerin molce derişimleri, CO₂ dönüşümü ve CH₄ seçiciliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sabit H₂/CO₂ = 4 molar oranı kullanılarak 11 farklı sıcaklıkta (T = 100-1100°C) ve farklı

basınçlarda ($P = 1, 3, 5, 10$ atm) veriler elde edilmiştir. CO_2 dönüşümü ve CH_4 seçicilik değerleri Eşitlik (3.6) ve (3.7) kullanılarak hesaplanmıştır. Sıcaklığa karşı X_{CO_2} ve S_{CH_4} grafiğe geçirilmiştir.

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P}{R} dT = \text{IDCPH} = \left[\Delta A + \frac{\Delta B}{2}(T + T_0) + \frac{\Delta C}{3}(T^2 + T_0^2 + TT_0) + \frac{\Delta D}{TT_0} \right] (T - T_0) \quad (3.1)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P}{R} \frac{dT}{T} = \text{IDCPS} = \Delta A \ln \frac{T}{T_0} + \left[\Delta B + \left(\Delta C + \frac{\Delta D}{T_0^2 T^2} \right) \left(\frac{T+T_0}{2} \right) \right] (T - T_0) \quad (3.2)$$

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P}{R} \frac{dT}{T} \quad (3.3)$$

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\text{IDCPH}}{T} - \text{IDCPS} \quad (3.4)$$

$$\ln K = - \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (3.5)$$

Yukarıda bulunan eşitliklerde C_p reaksiyonun ısı kapasitesi değişimini; IDCPH ve IDCPS sırasıyla entalpiye ve entropiye bağlı ΔC_p 'nin integral ifadelerini; A, B, C, D ısı kapasitesi sabitlerini; T_0 başlangıç sıcaklığını ($298,15$ K), T sıcaklığı, ΔG Gibbs serbest enerji değişimini, ΔH entalpi değişimini ve R ideal gaz sabitini ifade etmektedir.

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2,\text{in}} - n_{\text{CO}_2,\text{out}}}{n_{\text{CO}_2,\text{in}}} * 100 \quad (3.6)$$

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4,\text{out}}}{n_{\text{CH}_4,\text{out}} + n_{\text{CO},\text{out}} + n_{\text{C(s)},\text{out}}} * 100 \quad (3.7)$$

Eşitlik (3.6) ve (3.7)'de geçen $n_{i,\text{in}}$ ve $n_{i,\text{out}}$ sırasıyla besleme ve ürün akışındaki i bileşenin mol sayısını ifade etmektedir.

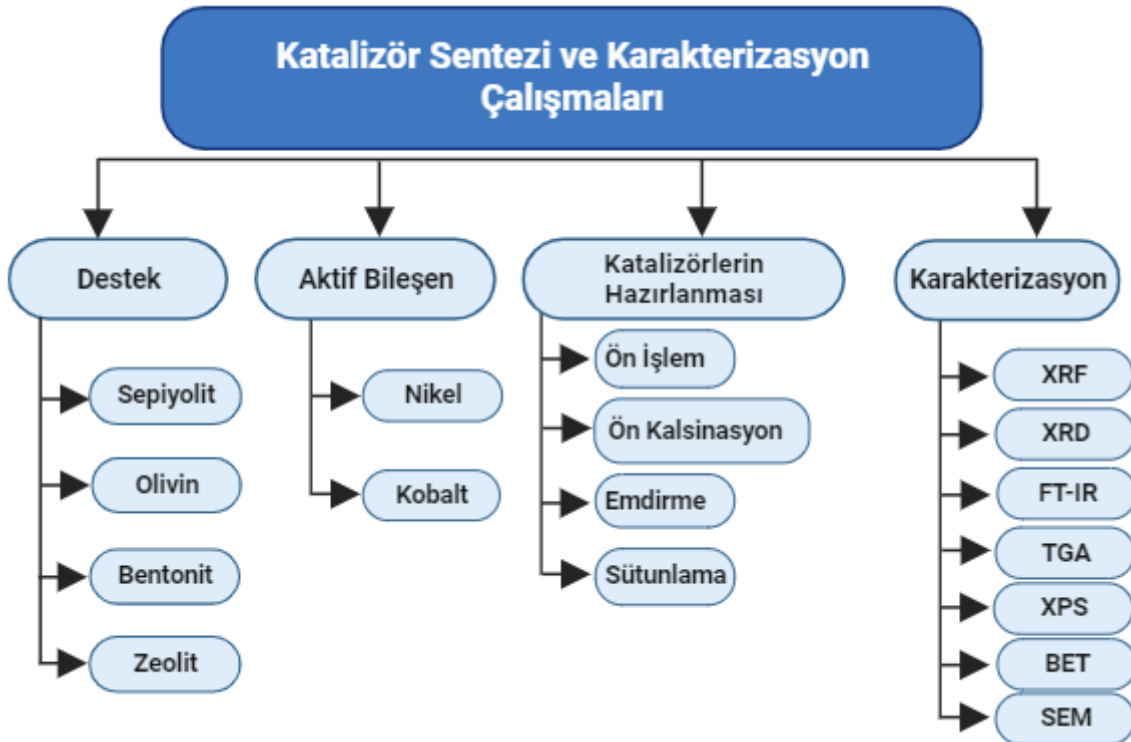
Tablo 3.4. Bileşenlerin Isı Kapasitesi Sabitleri, Standart Oluşum Entalpileri ve Gibbs Enerjileri

	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O	CH ₄	C
A	5,457	3,249	3,376	3,47	1,702	1,771
10 ³ B	1,045	0,422	0,557	1,45	9,081	0,771
10 ⁶ C	-----	-----	-----	-----	-2,164	-----
10 ⁻⁵ D	-1,157	0,083	-0,031	0,121	-----	-0,867
ΔH_{f298}^0 (J/mol)	-393.509	0	-110.525	-241.818	-74.520	0
ΔG_{f298}^0 (J/mol)	-394.359	0	-137.169	-228.572	-50.460	0

Kaynak: (Smith vd., 1950: 656)

3.2.2. Katalizör Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları

Katalizörlerle ilgili yürütülen sentez ve karakterizasyon çalışmalarının şematik gösterimi Şekil 3.6'da sunulmuştur.



Şekil 3.6. Katalizör Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmalarının Şematik Gösterimi

3.2.2.1. Kullanılan Katalizör Destek Malzemeleri

Doktora tez çalışması kapsamında kullanılan destek malzemeleri farklı bölgelerden elde edilmiş kil ve minerallerdir. Malzemelerin elde edildiği bölgeler alt başlıklarda sırasıyla belirtilmiştir.

Sepiyolit

Çalışmalarda kullanılan β -Sepiyolit, Sakarya Madencilik A.Ş. tarafından Eskişehir/Beylikova bölgesinden elde edilmiştir.

Olivin

Olivin malzemesi İskenderun ocaklarından çıkarılmış olup Eryas Madencilik firması aracılığıyla temin edilmiştir.

Bentonit

Bentonit, BB Madencilik firması tarafından Ordu/Ünye bölgesinden elde edilmiştir.

Zeolit

Çalışmalarda kullanılan klinoptilolit özellikli zeolit, Ege Zeolit firmasından sağlanmış olup Balıkesir bölgesinden elde edilmiştir.

3.2.2.2. Kullanılan Katalizör Aktif Bileşenleri

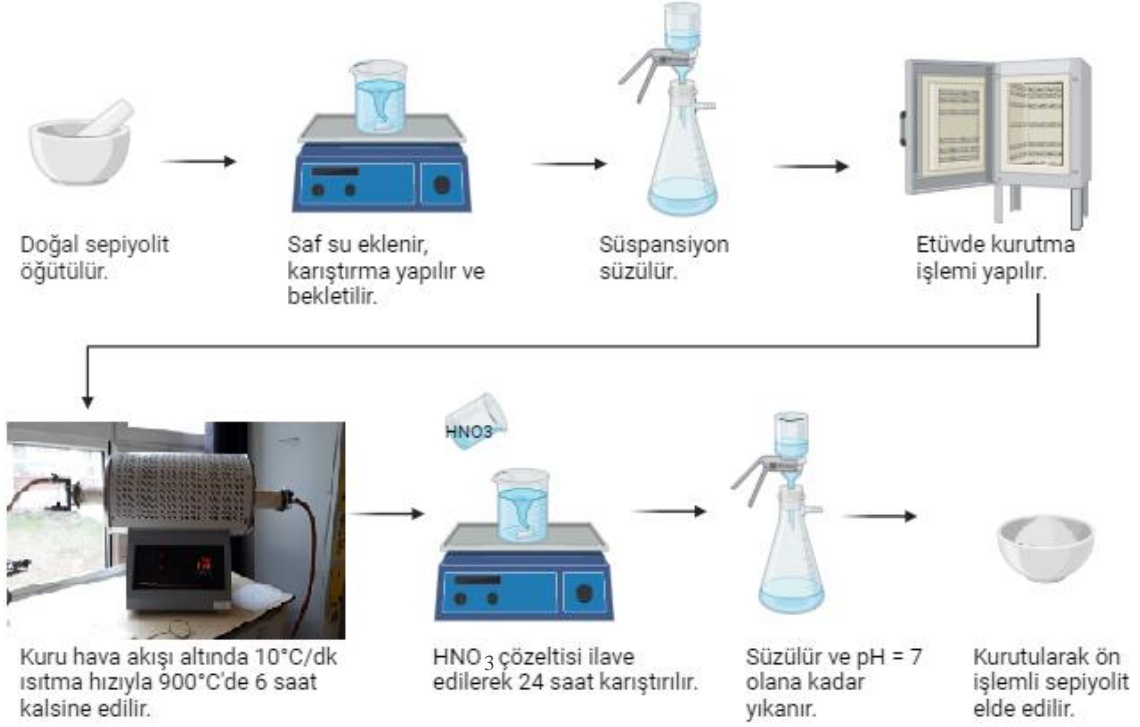
Nikelin CO_2 'in CH_4 'a dönüşümündeki etkinliği ve uygun maliyeti nedeniyle bu çalışmada tüm katalizörler Nikel içerikli olarak hazırlanmıştır. Sepiyolit destekli iki katalizörde ise Nikelin yanı sıra Kobalt ilavesi yapılarak bimetalik katalizörler hazırlanmıştır. Kullanılan Nikel ve Kobaltın özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

3.2.2.3. Katalizör Hazırlama İşlemleri

Doğal Sepiyolitın Ön İşlem Uygulaması

Sepiyolit, elde edildiği bölgeye göre farklı bileşimlerde olup safsızlıklar içeren bir kil mineralidir. Taş halinde çıkarılan doğal sepiyolitın safsızlıklarını gidermek ve gözenek yüzeylerinin temizlenerek aktive olmasını sağlamak amacıyla asitlendirme ve kalsinasyon basamaklarını içeren ön işlem uygulanmaktadır. Bu çalışma kapsamında sentezlenen sepiyolit destekli tüm katalizörler ön işlemleri sepiyolit kullanılarak hazırlanmıştır. Ön işlem basamakları Şekil 3.7'de verilmektedir.

İşlem basamakları:



Şekil 3.7. Doğal Sepiyolite Uygulanan Ön İşlem Basamakları

Taş halindeki doğal sepiyolit öğütülür. Üzerine saf su eklenerek 20 dk karıştırılarak, 30 dk ise karıştırma olmadan yıkanır. Süspansiyon süzülerek elde edilen çökeltiler etüvde kurutulur. Tüp fırında 10°C/dk ısıtma hızıyla 900°C'de 6 saat boyunca 300 mL/dk kuru hava akışı altında kalsine edilir. 1 M nitrik asit (HNO₃) çözeltisi ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılır. Süspansiyon sentrifüjlenerek katının ayrılması sağlanır ve süzüntü pH değeri 7 olana kadar saf su ile yıkama ve süzme işlemine devam edilir. Elde edilen katı, etüvde kurutularak ön işlemlenmiş sepiyolit elde edilir.

Bu çalışmadaki sepiyolit ön işlem basamakları literatürde açıklanan prosedürler uyarlanarak hazırlanmıştır (Liu vd., 2013: 3949; Yurdakul, 2015: 56).

Doğal Olivin ve Doğal Zeolite Uygulanan Ön Kalsinasyon İşlemi

Doğal malzemeye uygulanan kalsinasyon işleminin etkilerinin incelenmesi amacıyla bazı katalizörler ön kalsinasyona tabi tutulmuş olivin ve zeolit destekleri kullanılarak hazırlanmıştır. Doğal olivin ve zeolite uygulanan ön kalsinasyon işlemi, doğal sepiyolit ön işlem prosedüründeki kalsinasyon ile aynıdır.

Öğütülmüş numune tüp fırında 10°C/dk ısıtma hızıyla 900°C'de 6 saat boyunca 300 mL/dk kuru hava akışı altında kalsine edilir.

Katalizörler adlandırılırken ön kalsinasyon uygulanmış olivin ve zeolit sırasıyla “kal.Olv” ve “kal.Zeo” olarak ifade edilmiştir.

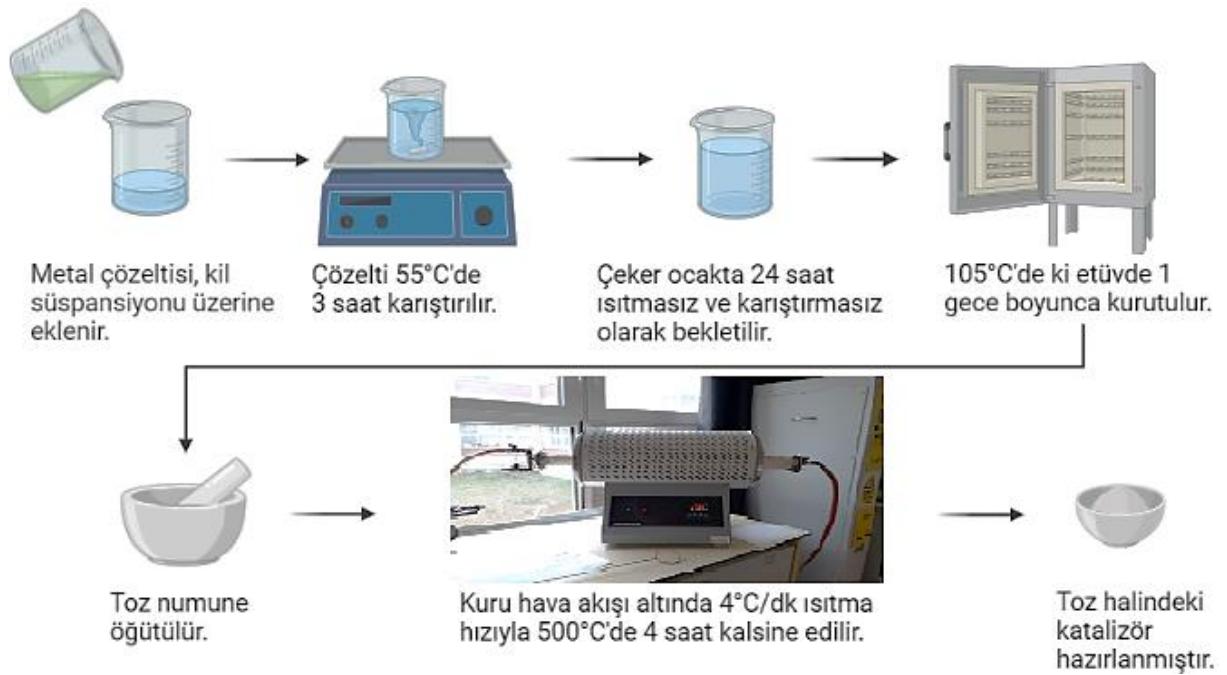
Emdirme Yöntemi

Emdirme işlemi, yaygın kullanılan katalizör hazırlama yöntemlerinden biridir. Kendi içerisinde birçok çeşidi olmakla beraber, metal tuzlarının uygun bir çözücü içerisinde çözündürülüp destek üzerine belirli bir sıcaklıkta karıştırma uygulanarak yüklenmesiyle gerçekleştirilmektedir. Yükleme yavaş olduğu için uzun süreler gerektirir. Fazla miktardaki çözücü buharlaştırma ile uzaklaştırılır. Homojen dağılım elde edebilmek mümkündür. Katalizör özelliklerini etkileyen parametreler şunlardır (Özdemir, 2009: 20).:

- pH (İyonizasyonu etkiler),
- Çözücünün yapısı (Çözünürlüğü etkiler),
- Çözünen maddelerin yapısı ve konsantrasyonu (Çözünürlüğü etkiler).

Bu çalışmada uygulanan emdirme prosedürüne ilişkin işlem basamakları Şekil 3.8’de verilmektedir.

İşlem basamakları:



Şekil 3.8. Emdirme Yöntemi İşlem Basamakları

Hesaplanan oranda aktif bileşen içeren metal çözeltisi ve kullanılacak destek malzemeye göre kil süspansiyonu, 1:5 katalizör:su oranı ile saf su kullanılarak iki ayrı çözelti halinde hazırlanır. Metal çözeltisi, kil süspansiyonu üzerine eklenir ve karışımın sıcaklığı 55°C olacak şekilde 3 saat karıştırmalı ısıtıcıda karıştırılır. Bu sürenin sonunda karışım, 24 saat boyunca çeker ocakta karıştırmaz ve ısıtmaz olarak bekletilir. 105°C’de ki etüvde 1 gece boyunca kurutulur. Elde edilen toz numune öğütülür ve kuru hava akışı altında 4°C/dk ısıtma hızıyla 500°C’de 4 saat boyunca kalsine edilir.

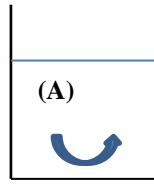
Yukarıda açıklanan emdirme yöntemi iki farklı literatür kaynağından faydalanılarak geliştirilmiştir (Esen, 2016: 39; Xie vd., 2017: 203).

Sütunlama Yöntemi

Bu çalışmada literatüre göre uygulanan sütunlama prosedürü aşağıda verilmektedir (Akçay, 2004: 22; Galeano vd., 2011: 147; Kalpazan, 2014: 35):

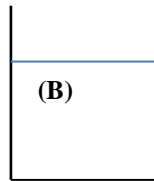
İşlem basamakları:

- Öğütülmüş, doğal sepiyolit kurutulur.
- Hesaplanan miktarda kurutulmuş sepiyolit beher içerisine koyulur ve üzerine 100 mL distile su eklenir. Karışım (A), sepiyolit + su süspansiyonudur.



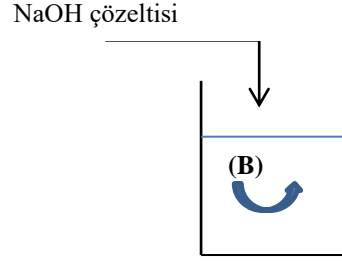
Kil-su süspansiyonu

- (A) oda sıcaklığında, 400 d/dk karıştırma hızında, 24 saat karıştırılır.
- Hesaplanan miktarda metal içeren çözelti (B) hazırlanır.

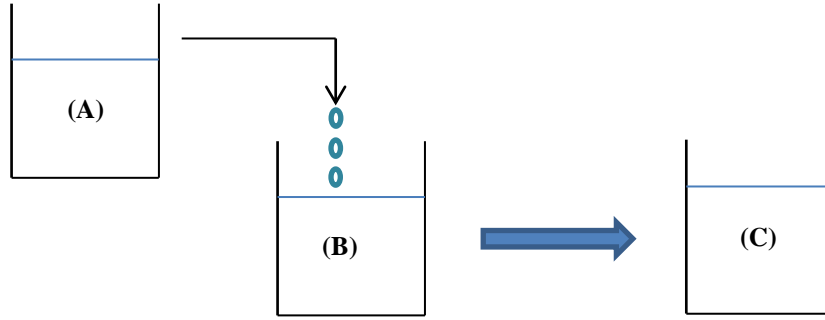


Metal çözeltisi

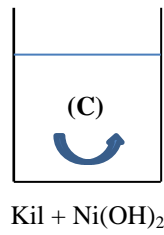
- Metal-(OH) oluşturmak üzere 0,2 M NaOH çözeltisi hazırlanır ve yavaşça (B)'nin üzerine eklenir.



- (A), (B) üzerine damla damla ilave edilir. Yeni karışım (C) olarak isimlendirilir.



- Kil tarafından emilimin sağlanması için (C), 400 d/dk hızla, 24 saat karıştırılır.



- (C) sırasıyla; süzme, kurutma, yıkama, santrifüjleme ve tekrar kurutma işlemlerine tabi tutulur.
- Elde edilen katı, 400°C'de, 2 saat kalsine edilir (metal-OH'in, metal oksitlere dönüşümü sağlanır).

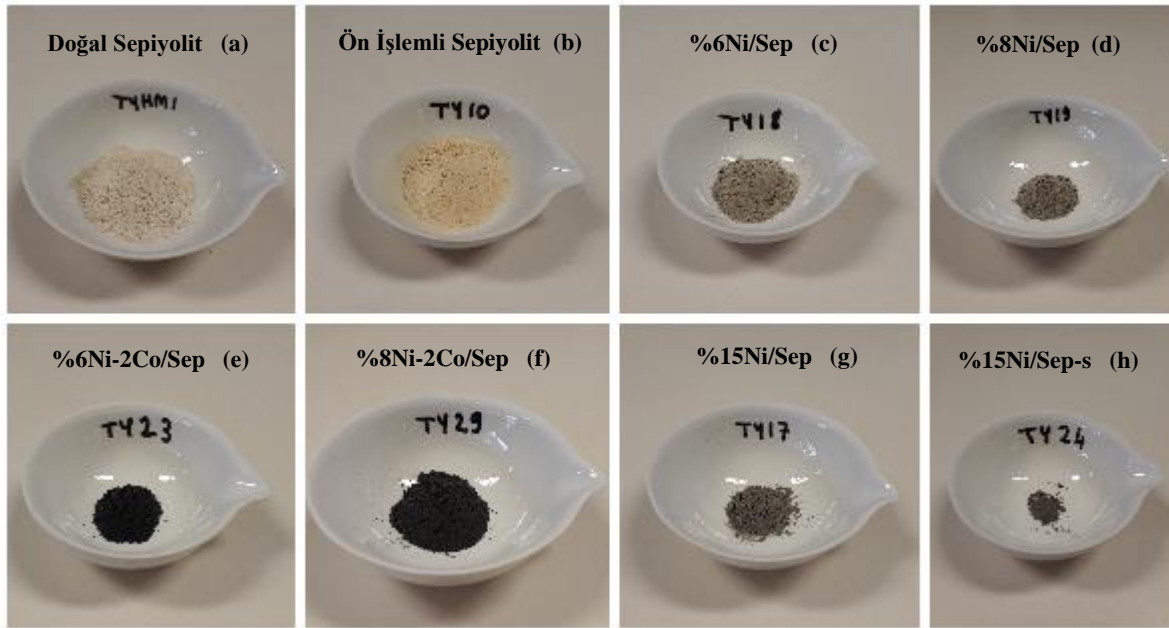
Sentezlenen Katalizörler

Bu çalışma boyunca sentezlenen ve katalitik etkinliği test edilen 13 adet katalizör aşağıda sunulmuştur. Katalizör isminin sonunda herhangi bir harf bulunmayan katalizörler emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Katalizör isminden sonra gelen “-s” harfi “sütunlama” yöntemiyle hazırlandığını ifade etmektedir. Katalizör isminde “/” işaretinden sonra bulunan “kal.” kısaltması, katalizörün “kalsine destek malzemesi” kullanılarak hazırlandığını belirtmektedir. Bölüm 4.2’de karakterizasyon çalışmalarının sonuçlarında, katalizör isminde “/” işaretinden sonra bulunan “kul.” kısaltması ise, katalizörün CO₂’in metanasyonu reaksiyonunda kullanılmış bir katalizör olduğunu ifade etmektedir.

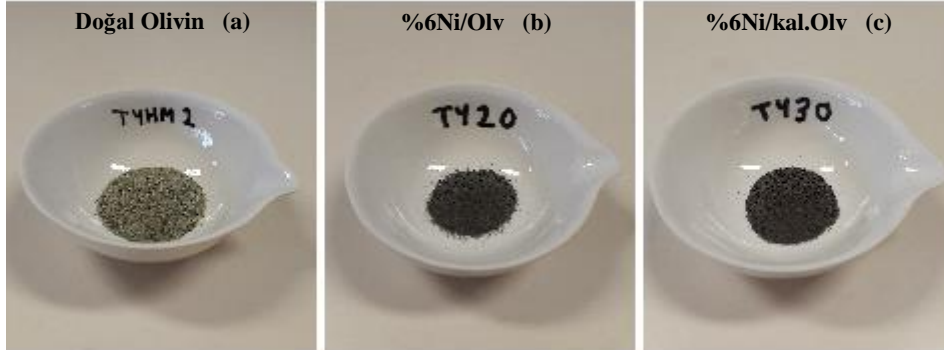
Deneysel çalışmaların ilk aşamasında farklı oranlarda Fe, CaO ve K içerikli sepiyolit destekli katalizör emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu katalizörler yalnızca deneysel çalışma aralıklarının belirlenmesi amacıyla parametrik çalışmalarda kullanılmıştır. Bu nedenle aşağıda sıralı halde verilen katalizör listesine eklenmemiştir.

- 1) %6Ni/Sep
- 2) %8Ni/Sep
- 3) %6Ni-2Co/Sep
- 4) %8Ni-2Co/Sep
- 5) %15Ni/Sep
- 6) %15Ni/Sep-s
- 7) %6Ni/Olv
- 8) %6Ni/kal.Olv
- 9) %20Ni/Bent
- 10) %20Ni/Bent-s
- 11) %15Ni/Zeo
- 12) %15Ni/kal.Zeo
- 13) %20Ni/kal.Zeo

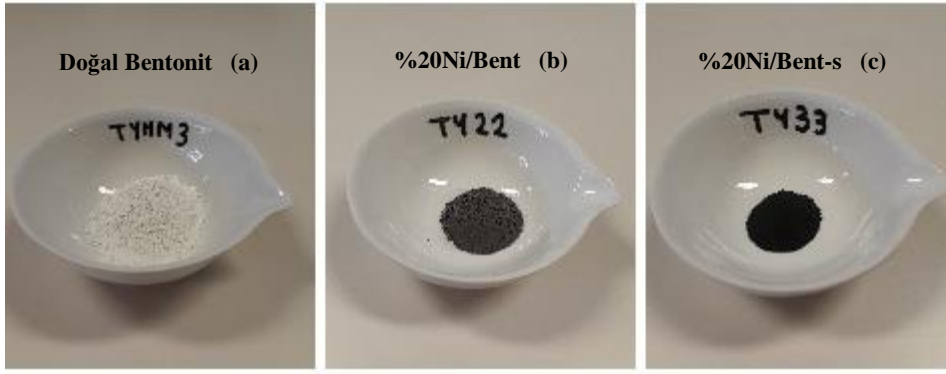
Destek malzemeleri ve farklı oranlarda Ni ve Co içerikli toz haldeki katalizörlerin görselleri sırasıyla Şekil 3.9, 3.10, 3.11 ve 3.12’de sunulmaktadır.



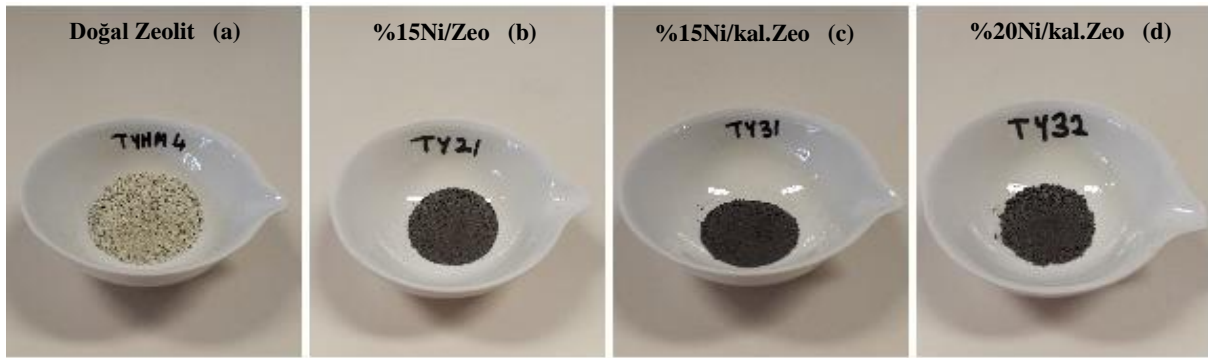
Şekil 3.9. Doğal Sepiyolit, Ön İşlemlı Sepiyolit ve Sepiyolit Destekli Katalizörler (a: Doğal Sepiyolit, b: Ön İşlemlı Sepiyolit, c: %6Ni/Sep, d: %8Ni/Sep, e: %6Ni-2Co/Sep, f: %8Ni-2Co/Sep, g: %15Ni/Sep, h: %15Ni/Sep-s)



Şekil 3.10. Doğal Olivin ve Olivin Destekli Katalizörler (a: Doğal Olivin, b: %6Ni/Olv, c: %6Ni/kal.Olv)



Şekil 3.11. Doğal Bentonit ve Bentonit Destekli Katalizörler (a: Doğal Bentonit, b: %20Ni/Bent, c: %20Ni/Bent-s)



Şekil 3.12. Doğal Zeolit ve Zeolit Destekli Katalizörler (a: Doğal Zeolit, b: %15Ni/Zeo, c: %15Ni/kal.Zeo, d: %20Ni/kal.Zeo)

3.2.2.4. Karakterizasyon Çalışmaları

Doktora tez çalışması kapsamında kullanılan destek malzemeleri ve sentezlenen tüm katalizörler birçok farklı teknik kullanılarak karakterize edilmiştir. Kullanılan karakterizasyon yöntemleri ve cihaz bilgileri sırasıyla verilmiştir.

X-Ray Florasan Spektrometresi (XRF)

Malzemelerin elementel ve kimyasal bileşimini belirlemek için Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde bulunan Rigaku ZSX100 Primus X-Ray Florasan (XRF) cihazı kullanılmıştır.

XRF cihazının fotoğrafı Şekil 3.13'te görülmektedir.



Şekil 3.13. XRF Cihazı

X-Işınları Difraktometresi (XRD)

Destek malzemeler, katalizörler ve CO₂'in metanasyonunda kullanılmış katalizörlerin kristalografik özelliklerini ve içerdikleri fazları belirlemek için Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde bulunan Rigaku MiniFlex600 X-Ray cihazı kullanılmıştır. 40Kv'de Cu K α radyasyonu koşullarında 2 θ : 5-80° aralığında ve 4°/dk tarama hızıyla analizler gerçekleştirilmiştir.

XRD cihazının fotoğrafı Şekil 3.14'te görülmektedir.



Şekil 3.14. XRD Cihazı

Sentezlenen katalizörlerin XRD difraktogramlarındaki maksimum yarı tam genişlik (FWHM) değerleri incelenmiş ve NiO kristal boyutu, $d(\text{NiO})$, Eşitlik (3.8)'de verilen Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır (Patterson, 1939):

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.8)$$

Burada D_{hkl} kafes düzlemlerine dik yöndeki kristalit boyutudur, hkl analiz edilen düzlemin Miller indisleridir, K kristalit şekil faktörüdür (K faktörü 0,9 olarak varsayılmıştır), β yarı maksimumda tam genişliktir, λ X-ışınının dalga boyudur (bu çalışmada λ : 0,15406'tir) ve θ Bragg açısıdır (Holzwarth ve Gibson, 2011: 534).

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Destek malzeme ve katalizör moleküllerinin yapısındaki bağların tanımlanması için Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Thermo Science Nicolet IS10 cihazı kullanılmıştır. FT-IR analizlerinde ATR tekniği kullanılmıştır ve spektrumlar $650-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

FT-IR cihazının fotoğrafı Şekil 3.15'te görülmektedir.



Şekil 3.15. FT-IR Cihazı

Termo Gravimetrik Analiz (TGA)

Destek malzemeler, katalizörler ve kullanılmış katalizörlerde sıcaklık artışına bağlı olarak meydana gelen kütle kaybı ve kazanımlarının belirlenmesi için Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Perkin Elmer STA6000 cihazı kullanılmıştır. Analizler $30-850^{\circ}\text{C}$ ve $30-900^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Numuneler $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla ısıtılmıştır.

TGA cihazının fotoğrafı Şekil 3.16'da görülmektedir.



Şekil 3.16. TGA Cihazı

X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Aynı oranda Nikel içeriğine sahip emdirme ve sütunlama yöntemleriyle hazırlanmış katalizörlerin yüzeyleriyle ilgili olarak atomik ve moleküler bilgi edinmek amacıyla Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (DAYTAM) bulunan Specs-Flex PHOIBOS 100/150 Hemispherical Energy Analyzer cihazıyla XPS analizleri yürütülmüştür. Her bir numune için genel taramanın yanı sıra Ni 2p (Bağlanma enerjisi: 820-900), O 1s (Bağlanma enerjisi: 520-550) ve C 1s (Bağlanma enerjisi: 278-294) kısmi taramaları da gerçekleştirilmiştir.

Yüzey Alanı Ölçümü Analizi (BET)

Malzemelerin gözenek hacmi ve yüzey alanı ölçümleri, Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Micromeritic ASAP 2020 cihazı ve Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (DAYTAM) bulunan Micromeritics 3Flex cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir. BET analizi yapılan her numune, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri öncesinde 12 saat süresince 350°C’de ön ısıtma işlemine tabi tutulmuştur.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Yüksek enerjili elektronların malzeme ile etkileşerek malzeme yüzeyinden görüntü alınması amacıyla Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan ZEISS-SUPRA 50 VP cihazı ve Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (BARUM) bulunan Gemini Zeiss Supra 40VP cihazları kullanılmıştır.

Destek malzemeleri ve sentezlenen katalizörlere uygulanan karakterizasyon yöntemleri Tablo 3.5'te sunulmuştur.

Tablo 3.5. Destek Malzemeleri ve Sentezlenen Katalizörlerin Karakterize Edildiği Yöntemler

Destek Malzeme ve Katalizörler	XRF	XRD		FT-IR	TGA		XPS	BET	SEM
		I	II		I	II			
Doğal Sepiyolit	X	X	----	X	X	----	----	X	X
Ön İşlemlenmiş Sepiyolit	X	X	----	X	X	----	----	X	X
%6Ni/Sep	X	X	X	X	X	X	----	----	X
%8 Ni/Sep	X	X	X	X	X	X	----	----	X
%6Ni-2Co/Sep	X	X	X	X	X	X	----	----	X
%8Ni-2Co/Sep	X	X	X	X	X	X	----	----	X
%15Ni/Sep	X	X	X	X	X	X	X	X	X
%15Ni/Sep-s	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Doğal Olivin	X	X	----	X	X	----	----	X	X
Kalsine Olivin	X	X	----	X	X	----	----	X	----
%6Ni/Olv	X	X	X	X	X	X	----	X	X
%6Ni/kal.Olv	X	X	X	X	X	X	----	X	X
Doğal Bentonit	X	X	----	X	X	----	----	X	X
%20Ni/Bent	X	X	X	X	X	X	X	X	X
%20Ni/Bent-s	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Doğal Zeolit	X	X	----	X	X	----	----	X	X
Kalsine Zeolit	X	X	----	X	X	----	----	X	X
%15Ni/Zeo	X	X	X	X	X	X	----	X	X
%15Ni/kal.Zeo	X	X	X	X	X	X	----	X	X
%20Ni/kal.Zeo	X	X	X	X	X	X	----	----	X

I: Sentezlenmiş katalizör

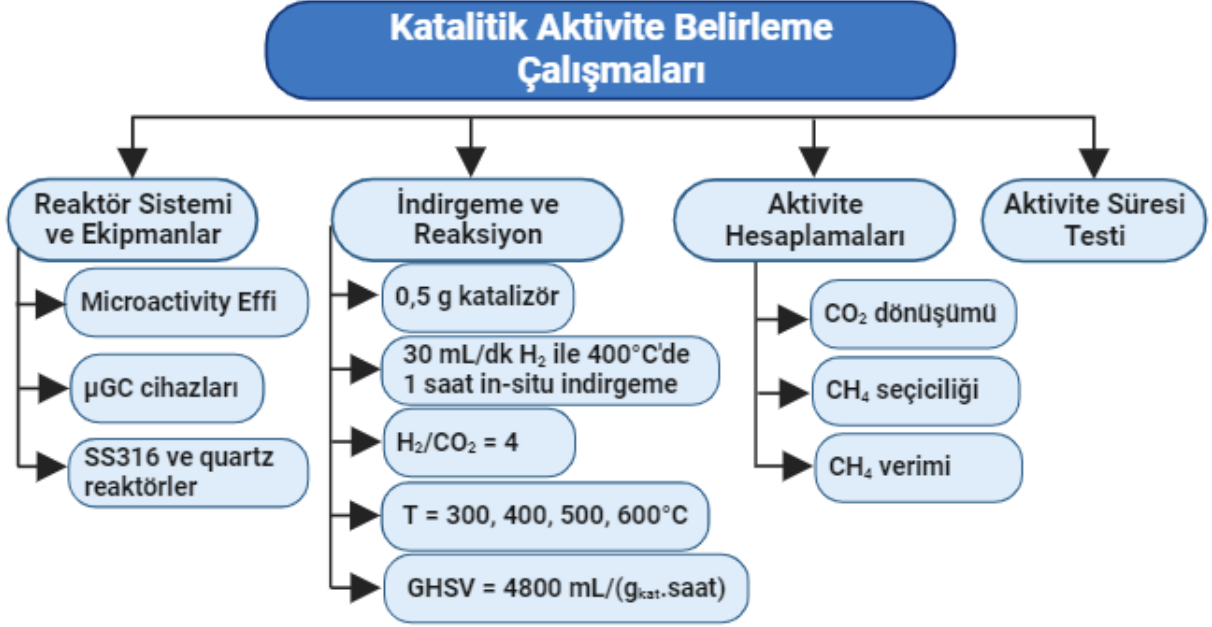
II: Kullanılmış katalizör

s: Sütunlama yöntemiyle sentezlenmiş katalizör

kal.: Kalsine edilmiş destek malzemesiyle sentezlenmiş katalizör

3.2.3. Katalitik Aktivite Belirleme Çalışmaları

Katalitik aktivite belirleme çalışmalarına ilişkin şema Şekil 3.17’de sunulmuştur.



Şekil 3.17. Katalitik Aktivite Belirleme Çalışmalarının Şematik Gösterimi

3.2.3.1. Reaktör Sistemi ve Ekipmanlar

DeneySEL çalışmalarda kullanılan Microactivity Effi reaktör sistemi Şekil 3.18’de sunulmaktadır.



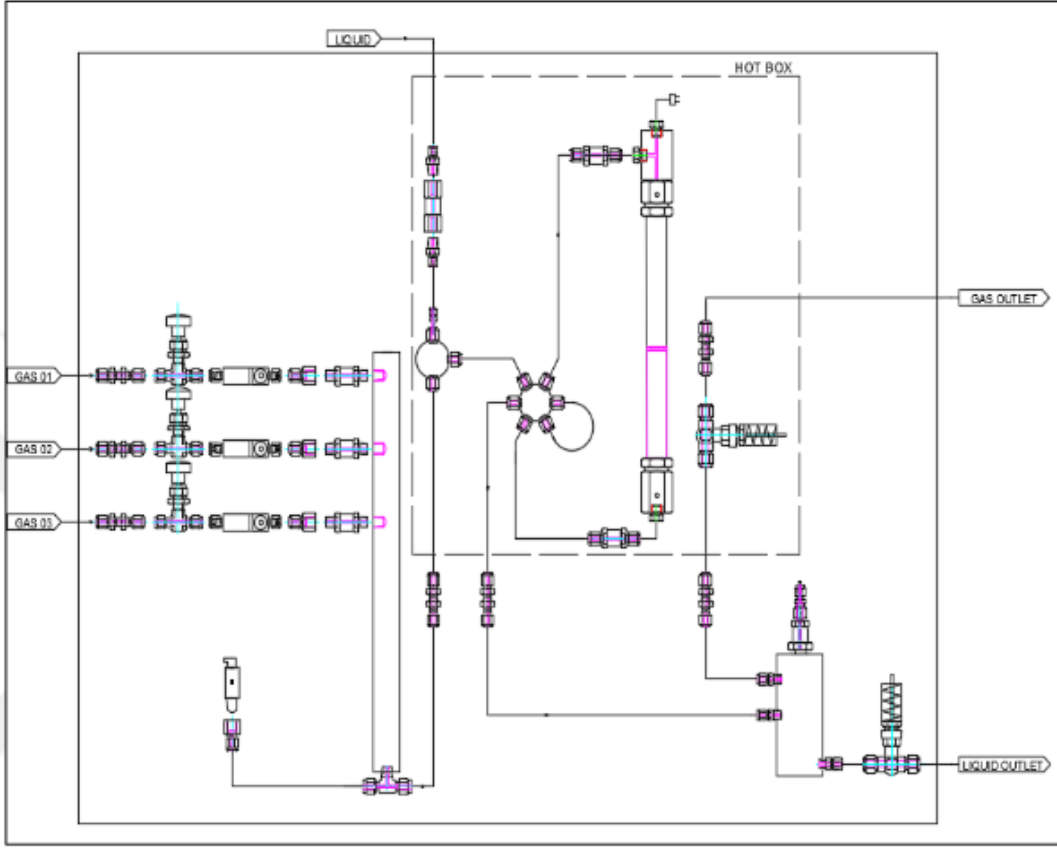
Şekil 3.18. Microactivity Effi Reaktör Sistemi ve Sisteme Doğrudan Bağlı μ GC Cihazı

Microactivity Effi Reaktör Sisteminin çalışmasıyla ilgili tüm koşullar Şekil 3.18’de görüldüğü gibi sisteme bağlı bilgisayarda kurulu olan cihaz yazılımı Process@ aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Reaktör sistemi, kullanıcının programda oluşturduğu çalışma koşullarına (sıcaklık, basınç, gaz akış hızları vd.) göre otomatik olarak cihaz ayarlamalarını yapmaktadır. Reaktör sisteminin dış ve iç görünümüne ait görseller Şekil 3.19’da verilmiştir.



Şekil 3.19. Microactivity Effi Reaktörü ve İç Görünümü

Reaktör sistemi Şekil 3.19’da görüldüğü üzere kapalı bir metal kutu içerisinde “hot box” adı verilen ve borsal reaktörün ısınma ve basınçlanma işlemlerinin gerçekleştiği, akışkan geçişini sağlayan borular, fan ve ısıl çiftlerin (termo couple) bulunduğu bölmeden oluşur. Prosesin şematik gösterimi ise Şekil 3.20’de verilmektedir.



Şekil 3.20. Microactivity Effi Reaktör Sistemi Prosesinin Şematik Gösterimi

Kaynak: (Aker, 2019: 66)

Katalitik aktivite çalışmalarında SS316 (İç çap: 5,1 mm, Dış çap: 9,5 mm, Uzunluk: 287,3 mm) ve quartz (İç çap: 10 mm, Dış çap: 12 mm, Uzunluk 370 mm) olmak üzere iki tip borusal reaktör kullanılmıştır.

Reaktöre, reaktan gaz olarak CO₂ ve H₂, taşıyıcı gaz olarak ise N₂ beslenmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşan ve sistemden ayrılan gaz ürün bileşimi, biri reaktör sistemine doğrudan bağlı diğeri ise reaktöre bağlı olmayan iki farklı µGC kullanılarak belirlenmiştir. Gaz üründen 10 dakika aralıklarla 5 kez örnek alınarak µGC ile analiz edilmiştir. 5 analiz sonucunun ortalamasına dayanarak gaz ürün bileşimi belirlenmiştir. Bazı durumlarda tutarsız olan analiz sonuçları ortalamaya dahil edilmemiştir. Sisteme doğrudan bağlı µGC Şekil 3.18’de verilmiştir. Katalitik aktivite belirleme çalışmalarında kullanılan SRA Instrument µGC ise Şekil 3.21’de görülmektedir.



Şekil 3.21. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan SRA Instrument μ GC Cihazı

3.2.3.2. İndirgeme ve Reaksiyon Koşulları

Termodinamik modelleme çalışmasının sonuçlarına ve deneysel parametrik çalışmalara göre stokiyometrik besleme oranında ($H_2/CO_2 = 4$) çalışılmıştır. Model çalışması, deneysel parametrik çalışmalar ve literatürdeki deneysel sonuçlar göz önünde bulundurularak 300, 400, 500 ve 600°C sıcaklıklarda reaksiyon çalışmaları yürütülmüştür. Sentezlenen katalizörlerin her birinin katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda uygulanan koşullar şöyledir:

- İndirgeme koşulu = 400°C, 30 mL/dk H_2 akışı altında, 1 saat
- Katalizör miktarı = 0,5 gram
- Sıcaklık = 300-400-500-600°C
- Basınç = 1 bar
- H_2/CO_2 molar oranı = 4
- GHSV = 4800 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹
- N_2 akış hızı = 10 mL/dk
- Toplam akış hızı = 40 mL/dk

3.2.3.3. Katalitik Aktivite Hesaplamaları

Sentezlenen katalizörlerin CO₂'in metanasyonundaki katalitik aktiviteleri CO₂ dönüşümü (X_{CO_2}), CH₄ seçiciliği (S_{CH_4}) ve CH₄ verimi (Y_{CH_4}) cinsinden hesaplanmıştır ve kullanılan (3.9), (3.10) ve (3.11) numaralı eşitlikler aşağıda sırasıyla sunulmaktadır:

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,in} - F_{CO_2,out}}{F_{CO_2,in}} * 100 \quad (3.9)$$

$$S_{CH_4} = \frac{F_{CH_4,out}}{F_{CH_4,out} + F_{CO,out} + F_{C_2H_4,out} + F_{C_2H_6,out} + F_{C_3H_6,out} + F_{C_3H_8,out}} * 100 \quad (3.10)$$

$$Y_{CH_4} = (X_{CO_2} \cdot S_{CH_4}) / 100 \quad (3.11)$$

X_{CO_2} , CO₂'in dönüşümünü ifade etmektedir. $F_{CO_2,in}$ ve $F_{CO_2,out}$, mL/dk birimiyle ifade edilir ve sırasıyla besleme ve ürünlerdeki CO₂'in miktarını gösterir (Gao vd., 2012: 2360).

S_{CH_4} , CH₄'ın gaz ürünler arasındaki seçiciliğini ifade etmektedir. $F_{X,out}$, mL/dk birimiyle ifade edilir ve X türünün ürünlerdeki miktarını gösterir. Bazı reaksiyonlarda oluşan ihmal edilebilir seviyedeki sıvı ürün hesaplamaya dahil edilmemiştir.

Y_{CH_4} , CH₄'ın verimini ifade etmektedir. X_{CO_2} ve S_{CH_4} değerleri kullanılarak hesaplanmaktadır (Lu vd., 2015: 36).

3.2.3.4. Katalitik Etkinlik Süresi Belirleme Çalışması

Sentezlenen tüm katalizörler arasından en yüksek CO₂ dönüşümü ve CH₄ seçiciliğini sağlayan %20Ni/Bent'in katalitik aktivite süresi, en iyi sonuçları verdiği koşullarda (300°C, H₂/CO₂ = 4) Microactivity Effi reaktör sisteminde reaksiyon sürdürülerek denenmiştir. Çalışma boyunca her gün reaktör çalıştırılmış, reaksiyonda geçen belirli bir süre sonunda soğumaya alınarak kapatılmıştır. Çelik (SS316) reaktör hiç açılmadan çalışma sürdürüldüğü için indirgeme işlemi test sürecinin başında sadece bir kez gerçekleştirilmiş, sonrasında tekrarlanmamıştır. Katalitik etkinlik süresi çalışmasının başında, reaktöre 0,5 gram katalizör koyulmuş, yukarıda belirtilen standart koşullarda H₂ ile indirgeme işlemi yapılmıştır. İndirgeme sonrasında reaktan gazların reaktöre ilk gönderildiği an, başlangıç zamanı olarak kaydedilmiştir. Test 9 gün boyunca sürdürülmüştür. 9. günün sonunda, reaktörün soğuma süresinin bitimi, bitiş zamanı olarak kaydedilmiştir.

9 günlük test süresi boyunca 3 saatte bir düzenli aralıklarla ürün gazından numune toplanarak μ GC ile analiz edilmiştir. Toplanan gaz numunelerin bileşimlerinde salınımlar gözlemlenmiştir. Ancak test edilen süre boyunca elde edilen CH_4 seçiciliğinde düzenli bir düşüş gözlemlenmediği için katalizörün tüm deney süresi boyunca etkinliğini yitirmediği yorumlanmıştır. Katalizörün bulunduğu çelik reaktör 9 gün boyunca, içinde bulunduğu haznedan hiç sökülmeden ve bağlantıları açılmadan kesikli olarak (sabah Microactivity Effi sistemi açılmış ve akşam kapatılmıştır) çalıştırılmıştır. Günlük deney süresinin sonunda cihaz kendiliğinden soğuma sürecine alınmış ve ertesi gün oda sıcaklığından tekrar deney sıcaklığına ısıtılmıştır. Katalitik aktivite süresine, günlük ısınma ve soğuma süreleri de toplu olarak eklenmiştir.

4. SONUÇLAR

4.1. Bilgisayar Destekli Termodinamik Modelleme Çalışması

Termodinamik modelleme çalışmasında elde edilen sonuçlar sırasıyla alt başlıklar altında sunulmuştur.

4.1.1. Reaksiyonun Termodinamik Parametrelerinin Belirlenmesi

Reaksiyonların 298K'de hesaplanan ΔG , ΔH ve K değerleri Tablo 4.1'de sunulmaktadır.

Tablo 4.1. Reaksiyonların Gibbs Serbest Enerjisi, Entalpi Değişimleri ve Denge Sabitleri (K)

No	Reaksiyon	ΔG_{298K}^* (kJ/mol)	ΔH_{298K}^* (kJ/mol)	K_{298K}^{**}	Tanım
R1	$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	28,6	41,2	$9,67 \times 10^{-6}$	Ters Su Gaz Yer Değişimi (RWGS)
R2	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	-142,3	-206,3	$7,15 \times 10^{24}$	CO Metanasyonu
R3	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	-113,6	-165,1	$6,93 \times 10^{19}$	CO ₂ Metanasyonu
R4	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	50,8	74,9	$1,44 \times 10^{-9}$	CH ₄ Kırkingi
R5	$2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$	-120,2	-172,5	$1,06 \times 10^{21}$	Boudouard Reaksiyonu
R6	$2CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO_2$	-171	-247,3	$7,39 \times 10^{29}$	CH ₄ 'in Ters Kuru Reformingi
R7	$CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$	-91,5	-131,3	$1,03 \times 10^{16}$	CO'in İndirgenmesi
R8	$CO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons C + 2H_2O$	-62,8	-90,1	$1,00 \times 10^{11}$	CO ₂ 'in İndirgenmesi

* Gaseq ile hesaplanmıştır.

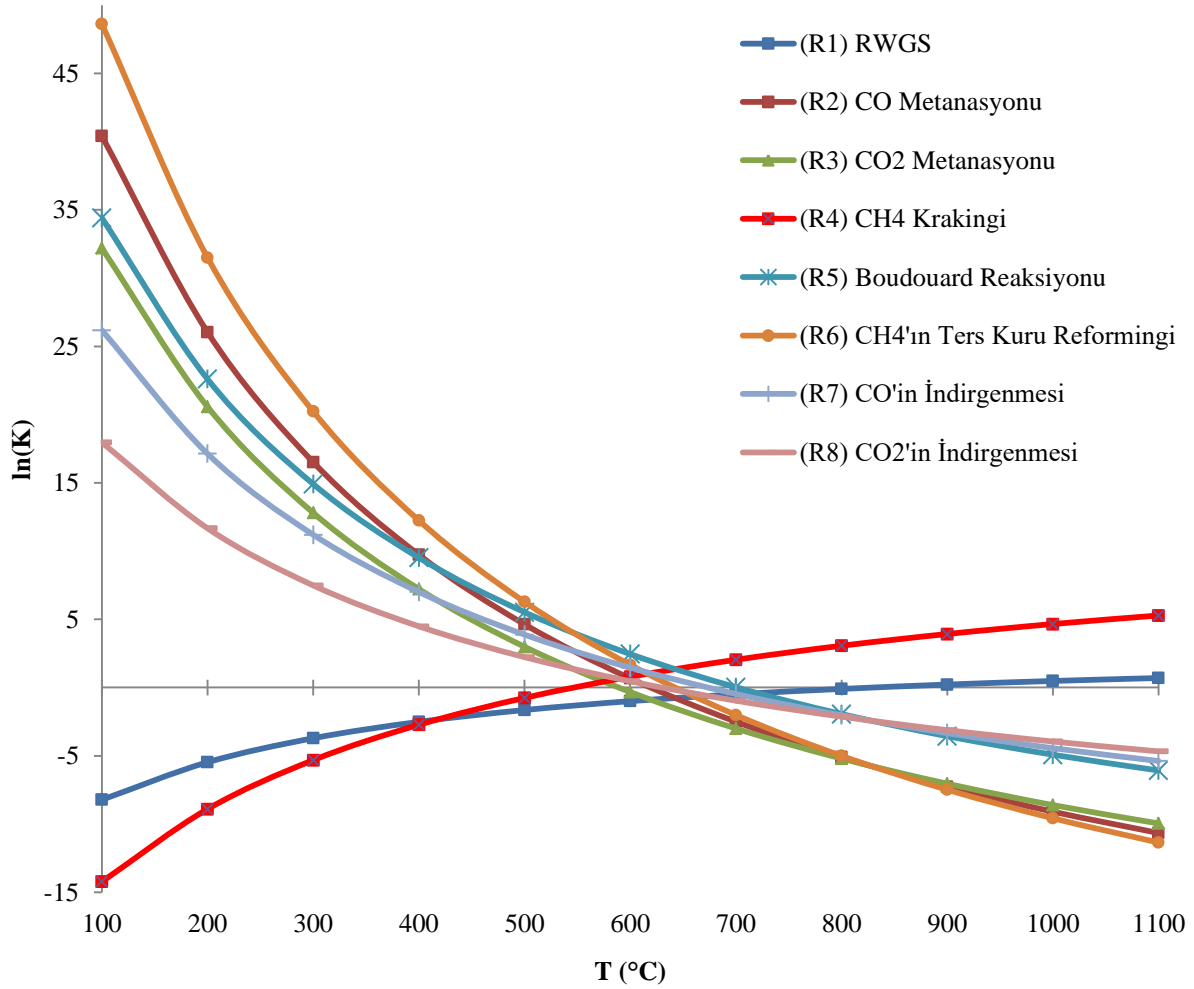
** Bölüm 3.2.1'de açıklandığı şekilde Matlab ile hesaplanmıştır.

Tablo 4.1, reaksiyonların hesaplanan ΔG , ΔH ve K değerlerini göstermektedir. Negatif ΔH değeri, ekzotermik bir reaksiyonu, pozitif değer ise endotermik reaksiyonu tanımlamaktadır. ΔG 'nin negatif bir değeri, reaksiyonun elverişli olduğunu ve kendiliğinden geręekleştiięini ifade etmektedir. ΔG 'nin pozitif bir değeri ise reaksiyonun kendiliğinden geręekleşmedięini, elverişsiz olduğunu ve termodinamik olarak sınırlı olduğunu göstermektedir (Hussain vd., 2021: 116015; Saeed Baamran ve Tahir, 2019: 800). Bu bilgiler ışığında Tablo 4.1'deki R1 ve R4 endotermiktir, elverişsizdir, termodinamik olarak sınırlıdır ve kendiliğinden geręekleşmemektedir. Aksine, R2, R3, R5, R6, R7 ve R8 ekzotermiktir, elverişlidir ve kendiliğinden geręekleşir.

Tablo 4.1'de hesaplanan ΔG , ΔH ve K değerleri literatürdeki benzer çalışmalarda açıklanan değerlerle oldukça yakın bulunmuştur (Gao vd., 2012: 2360; He, 2017: 146; Hussain vd., 2021: 116015; Jia vd., 2016: 1029; Massa vd., 2020: 176).

4.1.2. Reaksiyon Denge Sabitlerinin Belirlenmesi

Bölüm 3.2.1'de açıklandığı şekilde hesaplanan reaksiyonların denge sabiti (K) değerleri Tablo 4.1'de sunulmuştur. $\ln K$ değerlerinin sıcaklıkla değişim grafiği şekil 4.1'de sunulmaktadır.



Şekil 4.1. Reaksiyonların Denge Sabitleri

Şekil 4.1'de, 8 farklı reaksiyonun 100-1100°C sıcaklık aralığındaki K değerleri grafiklenmiştir. Değerler literatür ile oldukça yakındır (Gao vd., 2012: 2361; Hussain vd., 2021: 116015; Kakoe ve Gharehghani, 2020: 29998).

100-500°C sıcaklık aralığında K değerleri yüksek olan R2, R3, R5, R6, R7 ve R8; süreçte önemli rol oynamaktadır. Söz konusu reaksiyonlar, ekzotermik olduğu için, sıcaklık artışıyla birlikte denge sabitleri giderek azalmaktadır. 100-600°C sıcaklık aralığında yüksek K değerlerine sahip R6, R2, R5, R7, CO'in tüketildiği tepkimelerdir ve bu sıcaklık aralığında neredeyse CO'in tamamının dönüşümünü sağlamaktadır.

CO₂, R1, R3 ve R8 reaksiyonlarında tüketilmektedir. Bu reaksiyonlardan, R1 endotermik karakterli olup düşük sıcaklık aralığında gerçekleşmemektedir. Şekil 4.1'e bakıldığında R1'in 600°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda baskınlığının arttığı söylenebilmektedir. Dolayısıyla 100-600°C aralığında CO₂, R3 ve R8 tarafından harcanmaktadır. Bu aralıkta K değerleri daha yüksek olan R3'ün, CO₂'in dönüşümüne daha

fazla katkı sağladığı yorumlanmaktadır. Çünkü, CO₂ tüketen diğer reaksiyon olan R8'in K değerleri, prostedeki ekzotermik reaksiyonlar arasındaki en düşük değerlerdir. Ayrıca 100-600°C sıcaklık aralığında yüksek K değerlerine sahip olan R5 ve R6, CO₂ üretmektedir. Bu nedenle yüksek CO₂ dönüşümü sağlanması bu proste oldukça zordur (Gao vd., 2012: 2358).

C üreten reaksiyonlar R4, R5, R7 ve R8'dir. K değerleri incelendiğinde 100-500°C sıcaklık aralığında söz konusu reaksiyonların gerçekleşme olasılığı şu şekilde belirlenmektedir: R5 > R7 > R8 > R4. Bu sıralamaya göre düşük sıcaklıklarda C oluşumunun esas nedeninin, R5 (Boudouard) reaksiyonu olduğu söylenebilmektedir (Gao vd., 2012: 2361). R5, R7 ve R8 ekzotermik reaksiyonlardır. R4 ise endotermik karakterli olup sıcaklık 500°C'nin üzerine çıktığında gerçekleşme ihtimali artmaktadır. Yani C oluşumunun, 500°C'nin altında iken esas olarak R5, R7 ve R8 reaksiyonları nedeniyle gerçekleştiği; 500°C'nin üzerine çıktığında ise R4'ten kaynaklandığı yorumlanabilmektedir.

4.1.3. Teorik Parametrik Çalışmalar

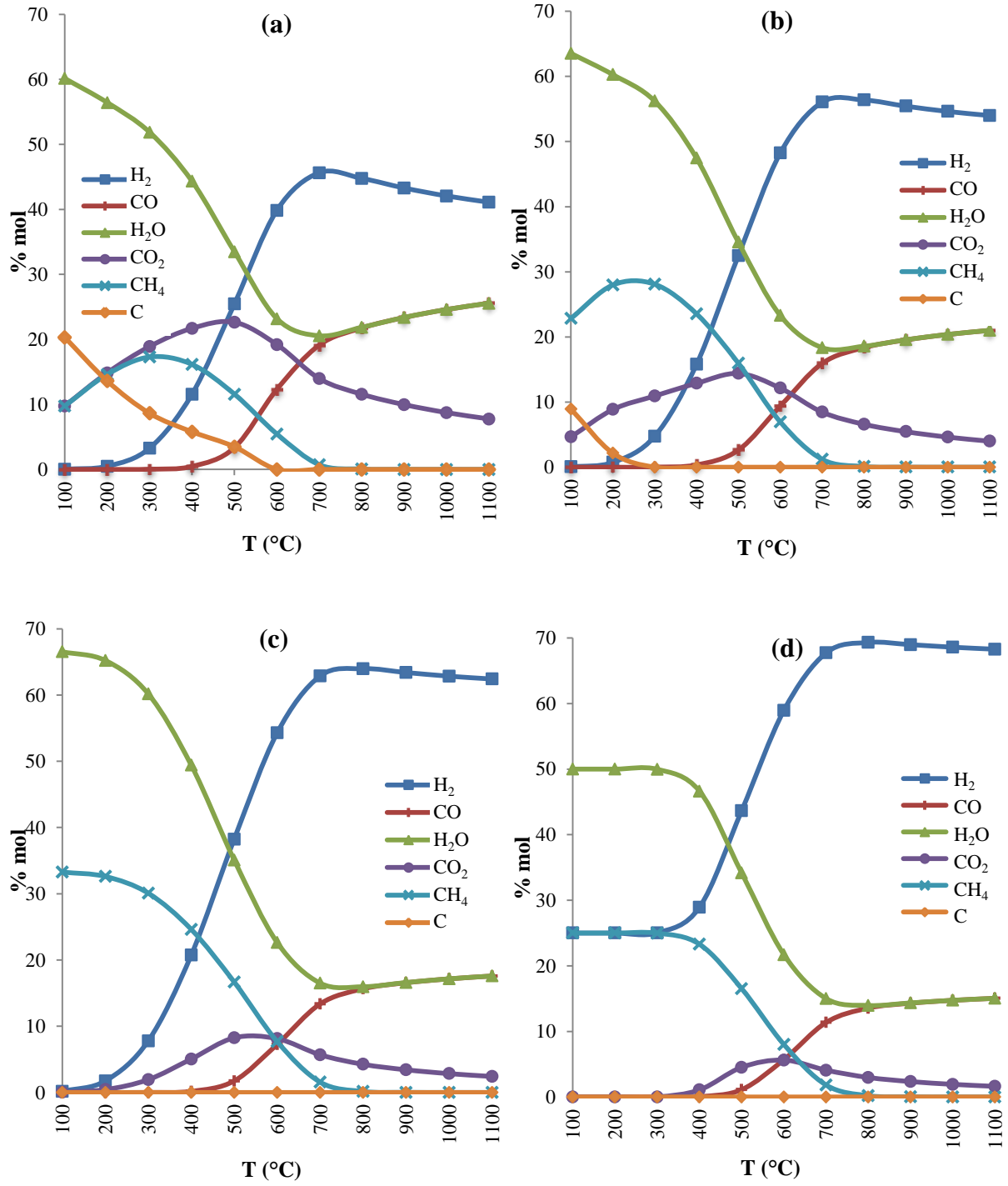
Termodinamik modelleme çalışmasında H₂/CO₂ molar oranı, basınç ve sıcaklık etkileri incelenmek üzere parametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla alt başlıklar halinde verilmiştir.

a) H₂/CO₂ molar oranının etkisi

Beslemedeki H₂/CO₂ molar oranının 2, 3, 4 ve 5 olduğu varsayımları yapılarak veriler elde edilmiştir. H₂/CO₂ molar oranının etkisi incelenirken basıncın sabit 1 atm olduğu kabul edilmiştir. 100-1100°C sıcaklık aralığında çalışılmıştır.

H₂/CO₂ molar oranının bileşenlerin molce derişimleri üzerine etkisi

Beslemedeki H₂/CO₂ molar oranının termodinamik denge halindeki bileşenlerin molce derişimleri üzerindeki etkisi Şekil 4.2'de ki grafiklerde gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Farklı H₂/CO₂ Molar Besleme Oranları için 1 atm'de Bileşenlerin Molce Derişimleri (a) H₂/CO₂ = 2, (b) H₂/CO₂ = 3, (c) H₂/CO₂ = 4, (d) H₂/CO₂ = 5

Gaseq programında reaktan olarak CO₂ ve H₂, ürün olarak ise CH₄, H₂O, CO₂, H₂, CO ve C tanımlanmıştır. H₂/CO₂ mol oranının 4'ten küçük olduğu durumlarda reaksiyon ortamında dönüşmemiş CO₂ bulunmaktadır. Bu nedenle, CO₂'in mol yüzdesinin Şekil 4.2(a) ve 4.2(b)'de 100°C'de belirli değerlerde olduğu görülmektedir. R3 reaksiyonunun stokiyometrisine göre CO₂'in tamamen tükenmesi için H₂/CO₂ molar oranının en az 4 olması gerekmektedir. Şekil 4.2(a) ve 4.2(b)'de bu koşul sağlanmadığı için; (H₂/CO₂ = 2 ve 3), CO₂'in yalnızca bir kısmı R3 tarafından tüketilir ve bu nedenle ortamda hala dönüşmemiş CO₂ mevcuttur. Ayrıca, Şekil 4.1'e göre, CO₂ üreten R5, R6 ve WGS (ters R1) reaksiyonlarının, 500°C'nin altında CO₂ tüketen R3 ile birlikte aktif olduğu görülebilir. 500°C'nin üzerinde ise CO₂ tüketen R1 aktif hale gelmeye başlar. Bu açıklama doğrultusunda Şekil 4.2'deki tüm grafiklerde CO₂ 500°C'ye kadar artmakta ve daha sonra azalmaya başlamaktadır.

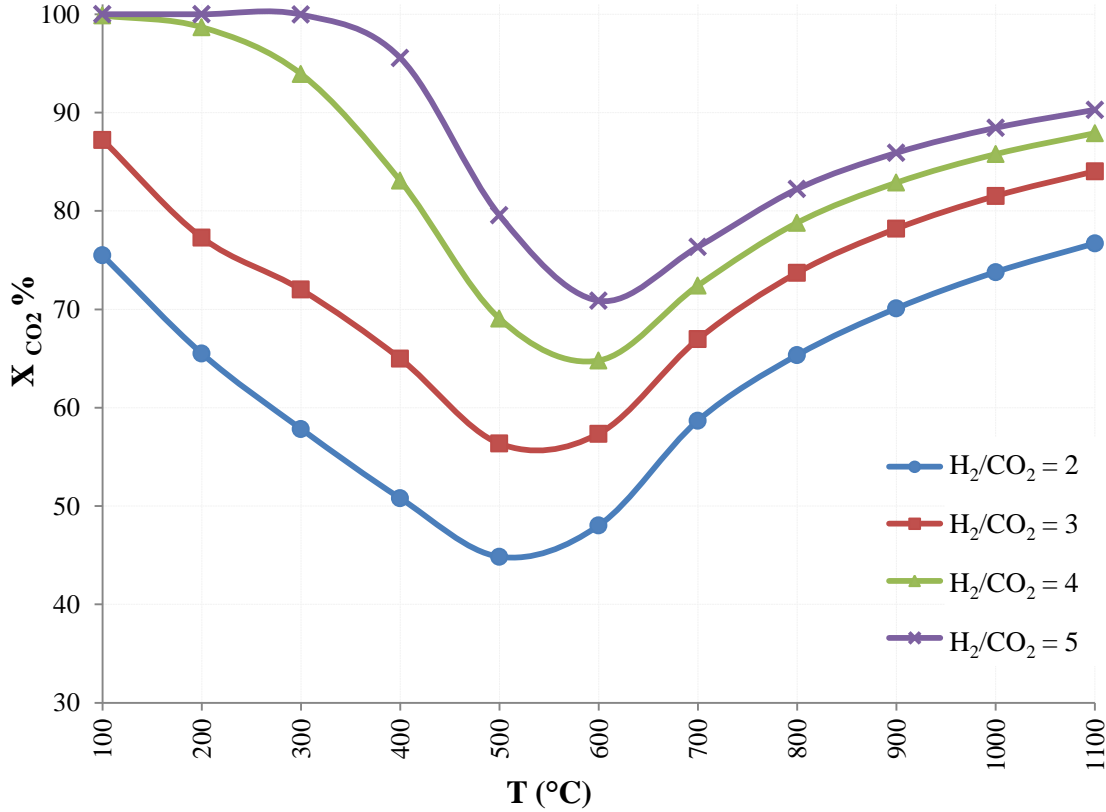
Tablo 4.1'e göre H₂, R1, R2, R3, R6, R7 ve R8 reaksiyonları tarafından tüketilir. R1 endotermik bir karaktere sahip olduğu için düşük sıcaklıklarda gerçekleşmez. R2, R6 ve R7 reaksiyonlarında ise H₂, CO ile birlikte tüketilir ve Şekil 4.2'ye göre yaklaşık 500°C'ye kadar ortamda CO bulunmamaktadır. Bu nedenle, düşük sıcaklıklarda CO olmadığı için R2, R6 ve R7 reaksiyonlarının gerçekleşmesi beklenmez. R8, CO₂'in ekzotermik indirgeme reaksiyonudur ve C üretir. Ancak H₂/CO₂ = 4 ve 5 için ortamda hiçbir sıcaklıkta C yoktur (Şekil 4.2(c), 4.2(d)). Dolayısıyla H₂'in R8 reaksiyonuyla tüketilmediği yorumlanabilmektedir. Bu nedenle, H₂'in yalnızca R3 tarafından, 500°C'den düşük sıcaklıklarda ve stokiyometrik oran veya üzerindeki oranlarda (H₂/CO₂ ≥ 4) tüketildiği söylenebilmektedir. Şekil 4.2(d)'de görüldüğü gibi H₂ eğrisi, R3 stokiyometrisine göre fazla beslendiği (H₂/CO₂ = 5) ve tamamen tüketilmediği için 100°C'de molce %25 noktasından başlamaktadır.

Şekil 4.2'de dikkat çeken noktalardan biri de H₂/CO₂ = 4 ve 5 besleme oranlarında ortamda kok oluşumunun gözlemlenmemesidir. Bu bilgi doğrultusunda kok oluşumunu önlemek için beslemenin en az stokiyometrik oranda olması gerektiği söylenebilmektedir. Diğer bir deyişle CO₂ metanasyonunda kok oluşumunu önlemek için H₂/CO₂ besleme oranı 4 veya daha fazla olmalıdır (Hussain vd., 2021: 116015). Literatürde H₂/CO₂ = 4 oranında su oluşumunun C oluşumunu baskıladığı ve dolayısıyla C oluşmadığı belirtilmiştir (Gao vd., 2012: 2365). Bu bilgiyi destekler nitelikteki bu çalışmada C'un H₂/CO₂ = 4 ve 5 oranlarında oluşmadığı görülmektedir (Şekil 4.2(c) ve 4.2(d)).

1 atm'de $H_2/CO_2 = 2, 3$ ve 4 için elde edilen molce derişim grafikleri (4.2(a), 4.2(b) ve 4.2(c)) literatürle tam bir uyum içindedir (Hussain vd., 2021: 116015; Su vd., 2016: 555).

H_2/CO_2 oranının CO_2 dönüşümü üzerine etkisi

H_2/CO_2 molar oranının CO_2 dönüşümü üzerine etkisi Şekil 4.3 ile sunulmaktadır.



Şekil 4.3. Farklı Besleme Oranları ve Sıcaklıklara Göre 1 atm'de CO_2 Dönüşümleri

CO_2 metanasyon reaksiyonunun (R3) stokiyometrisine göre H_2/CO_2 mol oranı 4 olmalıdır. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi besleme oranı stokiyometriden düşük olduğunda CO_2 dönüşümü önemli ölçüde azalmaktadır. Besleme oranı 5'e çıkarıldığında ise CO_2 dönüşümü artmaktadır. Literatüre göre CO_2 'den CH_4 üretimi genellikle $400^\circ C$ 'de gerçekleştirilmektedir (Cerdá-Moreno vd., 2020: 118546; Danaci vd., 2016: 234). Termodinamik modelleme çalışmasında $400^\circ C$ 'de $H_2/CO_2 = 5$ için %95,56; $H_2/CO_2 = 4$ için ise %83,07 CO_2 dönüşümü elde edilmiştir.

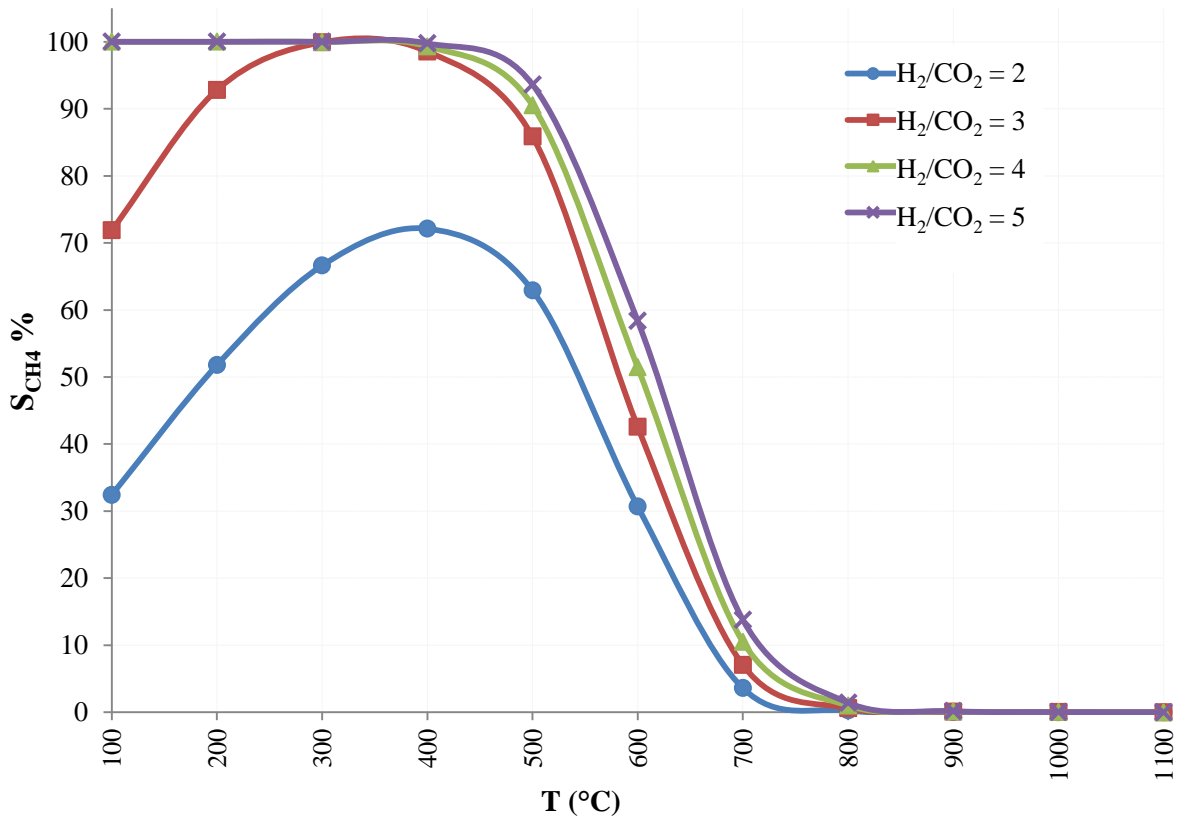
Şekil 4.3'te, $100^\circ C$ 'de $H_2/CO_2 = 4$ ve 5 için sırasıyla %99,87 ve %100 CO_2 dönüşümü sağlandığı görülmektedir. R3, ekzotermik bir reaksiyon olduğundan dolayı, $100^\circ C$ 'lik en

düşük sıcaklıkta en yüksek dönüşümün (%100) elde edilmesi teorik olarak anlamlıdır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte $H_2/CO_2 = 4$ ve 5 için CO_2 dönüşümü $600^\circ C$ 'ye kadar azalmaktadır. Endotermik RWGS'ye (R1) göre CO_2 'in CO 'e dönüşümü nedeniyle $600^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda CO_2 dönüşümü tekrar yükselmektedir. Molar besleme oranı 4'ten az olan $H_2/CO_2 = 2$ ve 3 durumunda ise CO_2 dönüşümü $100^\circ C$ 'de bile %100'den düşüktür.

Şekil 4.3'te $H_2/CO_2 = 4$ 'te elde edilen CO_2 dönüşümü literatürdeki çalışmalarla uyum içerisinde (Gao vd., 2012: 2365; Hussain vd., 2021: 116015; Sahebdehfar ve Takht Ravanchi, 2015: 16). Termodinamik model çalışmasında $P = 1$ atm'de $H_2/CO_2 = 2, 3, 4$ molar oranları için elde edilen değerler ($T = 100-400^\circ C$), Miguel ve arkadaşları tarafından yapılan H_2/CO_2 oranının farklı basınçlar üzerindeki etkisinin araştırıldığı çalışmada elde edilen değerler ile birbiriyle oldukça benzerdir (Miguel vd., 2015: 4).

H_2/CO_2 molar oranının CH_4 seçiciliği üzerine etkisi

H_2/CO_2 molar oranının CH_4 seçiciliği üzerine etkisi Şekil 4.4 ile sunulmaktadır.



Şekil 4.4. Farklı Besleme Oranları ve Sıcaklıklara Göre 1 atm'de CH_4 Seçicilikleri

CH_4 seçiciliğinin H_2/CO_2 molar besleme oranından ve $400-800^\circ C$ aralığındaki sıcaklık değişimlerinden etkilendiği Şekil 4.4'ten anlaşılmaktadır. Aynı sıcaklıkta daha yüksek

H₂/CO₂ molar oranında, daha yüksek CH₄ seçiciliği elde edilmektedir. H₂/CO₂ = 2 ve 3'ün CH₄ seçiciliği 400°C'ye kadar artan sıcaklıkla birlikte artmıştır. 400°C'de H₂/CO₂ = 3, 4 ve 5 için yaklaşık %100 CH₄ seçiciliği sağlanmıştır. H₂/CO₂ = 2 için 400°C'de ancak %72,11 oranında CH₄ seçiciliği sağlanabilmiştir ve bu sıcaklık aşıldığında seçicilik kademeli olarak azalmaya başlamıştır.

Şekil 4.4'e göre, CH₄ seçiciliği tüm H₂/CO₂ molar besleme oranlarında 400°C'den sonra hızla düşmektedir. Tablo 4.1 ve Şekil 4.1 birlikte incelendiğinde bu düşüş endotermik reaksiyonlar (R1 ve R4) ile açıklanabilmektedir. R4 reaksiyonu C üretmektedir ve Şekil 4.1'e göre 500-600°C aralığında R4'ün gerçekleşme olasılığı artmaktadır. Şekil 4.2(a) ve 4.2(b)'de H₂/CO₂ = 2 ve 3 için düşük sıcaklıklarda reaksiyon ortamında C bulunduğu gözlemlenmesine rağmen sıcaklık arttıkça C miktarı azalmaktadır. Yukarıda belirtilen C, stokiyoimetriden daha düşük bir H₂/CO₂ oranında besleme yapılmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla Şekil 4.2'deki hiçbir durumda 500-600°C aralığında C bir reaksiyon ürünü olarak oluşmamaktadır. Bu durum, ekzotermik R5, R7 ve R8'in artan sıcaklıkla birlikte, C'ü tüketen veya C oluşumunu bastıran şekilde ters yönde meydana gelmesiyle açıklanabilir. Dolayısıyla Şekil 4.4'te, 400°C'den itibaren başlayan CH₄ seçiciliğinin düşüş eğiliminin R4'ten kaynaklanmadığı söylenebilmektedir. Diğer endotermik reaksiyon olan R1, Tablo 4.1'e göre CO üreten tek reaksiyondur. R1, yaklaşık 700°C'den sonra gerçekleşme eğilimindedir. Ancak Şekil 4.1'de CO oluşumunun 400-500°C aralığında başladığı görülmektedir. Dolayısıyla R1 reaksiyonu uyarınca, 400-500°C aralığında ortamda az da olsa CO oluşmaya başladığı söylenebilmektedir. Bu nedenle Şekil 4.4'te 400°C'den sonra başlayan CH₄ seçicilik düşüşünün endotermik R1'den kaynaklandığı yorumlanmaktadır.

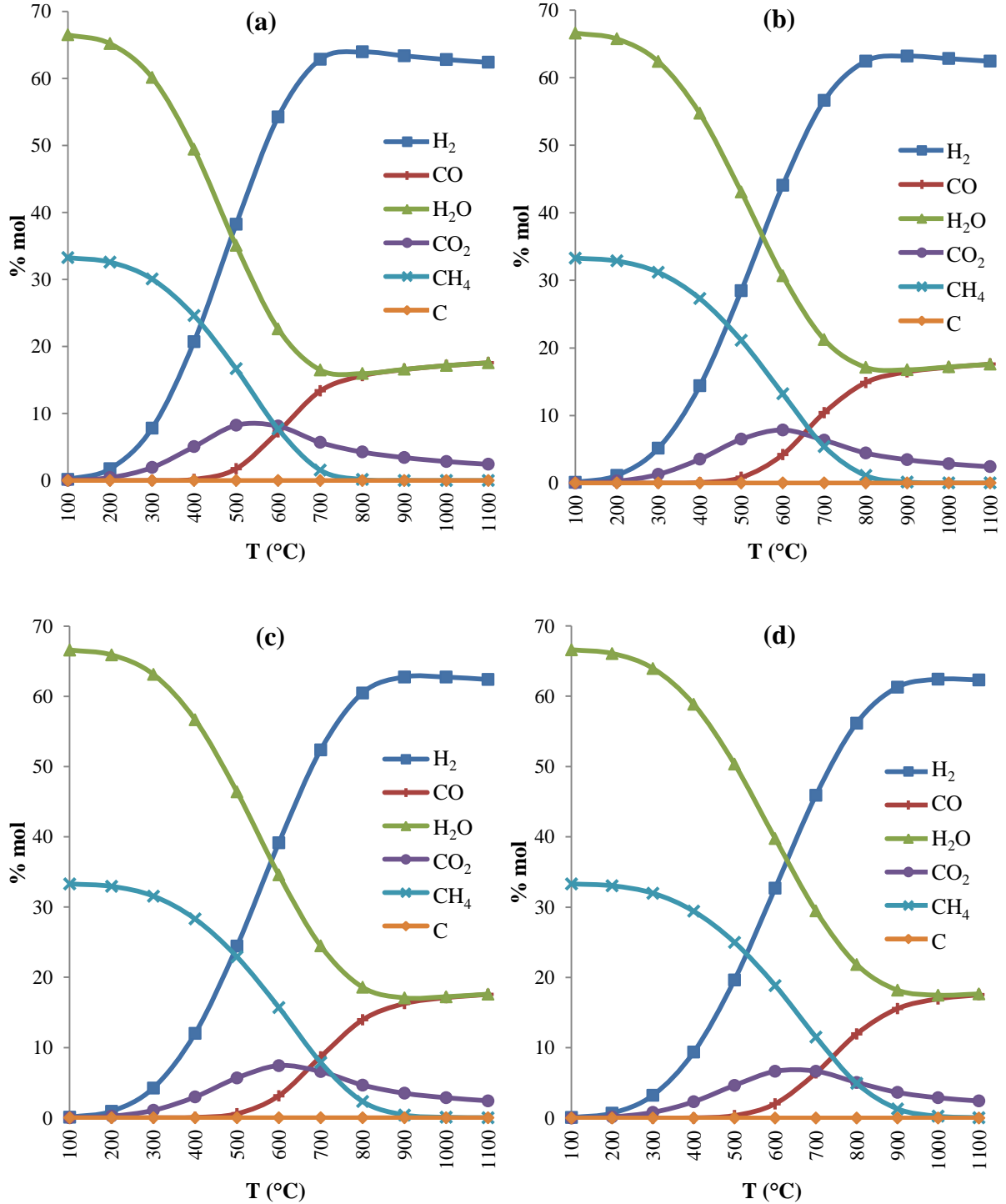
H₂/CO₂ = 2 ve 3 olduğunda C oluşumu gözlemlenmektedir (Şekil 4.2(a) ve 4.2(b)). Eşitlik 3.7 C'ü içerir ve dolayısıyla H₂/CO₂ = 2 ve 3 durumlarında C oluştuğu için CH₄ seçicilik değerleri, H₂/CO₂ = 4 ve 5'e göre düşüktür (Şekil 4.4). Bu durumun ekzotermik CO₂ indirgeme reaksiyonu olan R8'den kaynaklandığı yorumlanmaktadır (CO₂ + 2H₂ == C + 2H₂O) (Miguel vd., 2015: 1). 1 atm ve H₂/CO₂ = 2, 3, 4 koşulları için elde edilen CH₄ seçicilikleri literatürle uyumludur (Gao vd., 2012: 2365; Hussain vd., 2021: 116015; Sahebdehfar ve Takht Ravanchi, 2015: 16).

b) Basınç etkisi

CO₂'in metanasyonunun 100-1100°C sıcaklık aralığında ve 1, 3, 5 ve 10 atm basınç altında gerçekleştiği varsayımları yapılarak veriler elde edilmiştir. Basınç etkisi incelenirken H₂/CO₂ molar oranının sabit ve 4 sabit olduğu kabul edilmiştir.

Basınç değişiminin bileşenlerin molce derişimleri üzerine etkisi

Gaseq programıyla $H_2/CO_2 = 4$ için $P = 1, 3, 5, 10$ atm koşullarında hesaplanan bileşenlerin molce derişimleri sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.5'te gösterilmiştir.

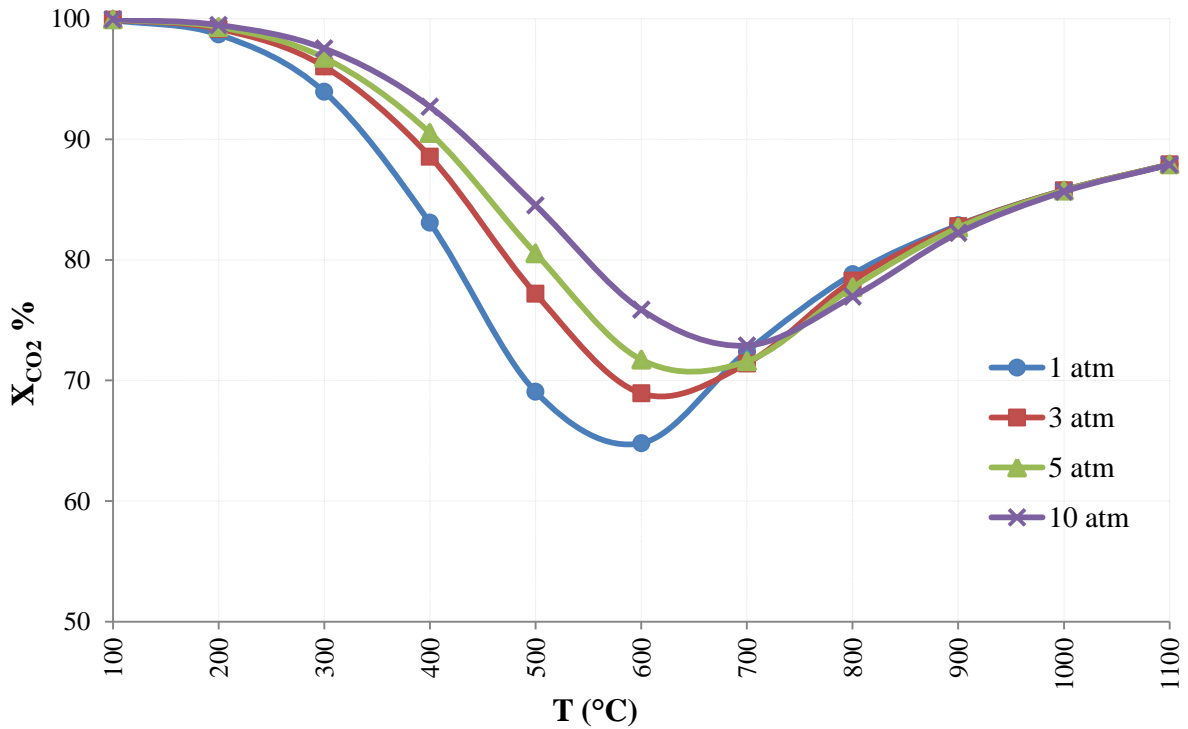


Şekil 4.5. Farklı Basınç Koşullarında Bileşenlerin Molce Derişimleri ($H_2/CO_2 = 4$). (a) $P = 1$, (b) $P = 3$, (c) $P = 5$ and (d) $P = 10$ atm

Şekil 4.5'te CH₄'ın en yüksek molce derişimleri tüm basınç koşullarında 100°C'de elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça CH₄ ve H₂O (R3'ün ürünleri) oranları giderek azalmakta ve H₂ oranı artmaktadır. CO₂ oranı ise ~600°C'ye kadar yükselmekte ve bu sıcaklıktan sonra azalmaktadır. Reaksiyon sisteminin en önemli ara ürünü olan CO ~500°C'ye kadar sistemde bulunmazken bu sıcaklıktan sonra oluşmakta ve ürünlerdeki CO'in molar oranı giderek artmaktadır. Tüm basınç değerlerinde reaksiyon ortamındaki her bir bileşenin artış-azalış eğilimlerinin aynı olduğu görülmektedir. Aynı sıcaklıkta basınç arttıkça reaktanların (CO₂ ve H₂) molce derişiminin daha düşük, ürünlerin (CH₄ ve H₂O) derişiminin ise daha yüksek olduğu görülmektedir. Örneğin 400°C'de CO₂ konsantrasyonu 1, 3, 5 ve 10 atm'de sırasıyla %5,05, %3,53, %2,96 ve %2,32 olarak hesaplanmış, artan basınçla kademeli olarak azalmıştır. Bu değişiklik basınçtaki artışın reaktanların ürünlere dönüşümünü artırıcı bir etkiye sahip olduğu şeklinde yorumlanmaktadır. Şekil 4.5'te bulunan türlerin farklı basınçlardaki molce derişim değerleri literatürdeki benzer çalışmalarla oldukça benzerdir (Bassano vd., 2019 : 1073; Gao vd., 2012: 2364; Massa vd., 2020: 176; Sahebdehfar ve Takht Ravanchi, 2015: 16; Su vd., 2016: 555).

Basınç değişiminin CO₂ dönüşümü üzerine etkisi

H₂/CO₂ = 4 sabit molar besleme oranı için farklı basınçlarda sıcaklığa karşı CO₂ dönüşümleri Şekil 4.6'da gösterilmektedir.

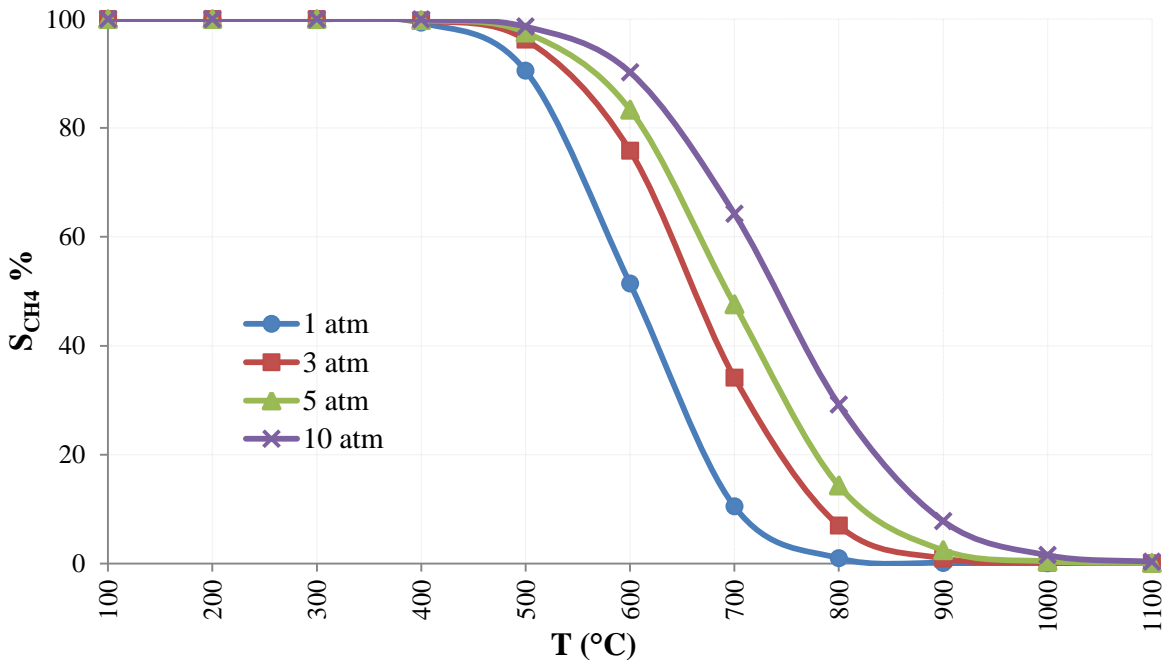


Şekil 4.6. Farklı Basınçlarda Elde Edilen CO₂ Dönüşümleri (H₂/CO₂ = 4)

Şekil 4.6’da, aynı sıcaklıktaki CO₂ dönüşümleri incelendiğinde 600°C’ye kadar olan sıcaklıklarda daha yüksek basınçlarda daha yüksek CO₂ dönüşümü sağlandığı gözlemlenmektedir. Yüksek basınçlarda CO₂ dönüşümünün artması, CO₂ metanasyonunun (R3) hacimce azalan bir reaksiyon olması ve artan basıncın reaksiyonun ileri yönde ilerlemesine katkıda bulunmasıyla açıklanabilmektedir. Tüm basınç koşullarında 600°C’den sonra artan CO₂ dönüşümü literatürde RWGS (R1)’nin baskın hale gelmesi ve CO₂’in tüketilmesiyle açıklanmaktadır (Gao vd., 2012: 2365). En düşük CO₂ dönüşümü ~600°C ve 1 atm’de %64,79 olarak hesaplanmıştır. Literatürdeki benzer çalışmalarda H₂/CO₂ = 4 stokiometrik besleme oranı, 1 bar basınç ve 550-600°C sıcaklık aralığında elde edilen CO₂ dönüşüm değerleri %64 civarındadır (Gao vd., 2012: 2365; Hussain vd., 2021: 116015; Massa vd., 2020: 176; Sahebdehfar ve Takht Ravanchi, 2015: 16). Değerler birbirine çok yakındır ve sonuçlar literatür ile uyumludur. R1’in hakimiyeti, CO₂ dönüşümünün kademeli olarak azaldığı ve 700°C’de (%72,89) minimum değerine ulaştığı 10 atm’lik eğri üzerinde 700°C’den sonra ortaya çıkmaktadır. 700°C’den sonra CO₂ dönüşümü R1 uyarınca tekrar artmaya başlar. 10 atm için elde edilen dönüşüm değerleri literatür ile benzerdir (Şekil 4.6) (Gao vd., 2012: 2365; Hussain vd., 2021: 116015; Massa vd., 2020: 176; Miguel vd., 2015: 4). 5 atm için elde edilen değerler de literatürdeki değerlere yakındır (Miguel vd., 2015: 4).

Basınç değişiminin CH₄ seçiciliği üzerine etkisi

Basınç ve sıcaklık değişiminin CH₄ seçiciliği üzerine etkisi Şekil 4.7’de gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Farklı Basınçlarda Elde Edilen CH₄ Seçicilikleri (H₂/CO₂ = 4)

Şekil 4.7, artan basıncın CH₄ seçiciliğini arttırdığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur (Gao vd., 2012: 2365; Hussain vd., 2021: 116015; Jia vd., 2016: 1027; Massa vd., 2020: 176; Miguel vd., 2015: 4; Sahebdehfar ve Takht Ravanchi, 2015: 16). CH₄ seçiciliği 400°C'den sonra 1 atm'de azalma eğilimi gösterirken; 10 atm'de düşüş eğilimi ~500°C'den sonra başlamaktadır.

Bu çalışmada ve literatürdeki diğer çalışmalarda basınç artışının CO₂ dönüşümünü ve CH₄ seçiciliğini arttırdığı açıkça görülmektedir (Gao vd., 2012: 2365; Hussain vd., 2021: 116015; Sahebdehfar ve Takht Ravanchi, 2015: 16). Diğer taraftan güvenlik riskleri ve ekipman maliyetleri nedeniyle gerçek deneysel çalışmalarda yüksek basınç uygulamak her zaman mümkün olmamaktadır. Bu nedenle, endüstriyel açıdan bakıldığında, Hussain ve arkadaşlarının çalışmasında yüksek sıcaklık ve düşük basıncın tercih edilebileceği öne sürülmüştür. Ancak CO₂ metanasyonunun ekzotermik karakterinden dolayı yüksek sıcaklık bu proseste etkin olmayacaktır. Literatürde CO₂ metanasyonu için uygun sıcaklık aralığının 300-500°C olduğu belirtilmektedir. Aynı çalışmada CO₂ metanasyonu için 1-30 atm basınç aralığının uygun olduğu da ifade edilmiştir (Hussain vd., 2021: 116015).

Termodinamik modelleme çalışmasında elde edilen sonuçlara göre 400°C'nin altındaki deneysel çalışmalar için 1-10 atm basıncın uygun olduğu değerlendirilmektedir. Ayrıca basınca dayanıklı ekipmanların yüksek maliyetlerinden dolayı 10 atm yerine 3 ya da 5 atm basınç koşullarında çalışılmasının CO₂ dönüşümü ve CH₄ seçiciliği açısından sonuçları büyük ölçüde etkilemeyeceği yorumlanmaktadır.

Termodinamik modelleme çalışmasının sonuçlarından yola çıkılarak stokiyometrik besleme oranında (H₂/CO₂ = 4) ve atmosferik basınçta çalışmanın uygun olduğu değerlendirilmiştir. Hem model çalışması hem de literatürdeki deneysel sonuçlar göz önünde bulundurularak 300, 400, 500 ve 600°C sıcaklıklarda reaksiyon çalışmaları yürütülmüştür.

4.2. Katalizör Karakterizasyon Çalışmalarının Sonuçları

4.2.1. XRF Sonuçları

Doktora tez çalışmasında kullanılan destek malzemelerin ve sentezlenen katalizörlerin kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla XRF analizleri gerçekleştirilmiştir. XRF analizi sonuçları kütlece yüzde cinsinden belirlenmiştir.

a) Sepiyolit Destekli Katalizörler

Bu çalışmada kullanılan doğal sepiyolit, ön işlem uygulanmış sepiyolit ve Nikel ve Kobalt içerikli sepiyolit destekli katalizörlerin XRF analizi sonuçları Tablo 4.2’de sunulmuştur.

Tablo 4.2. Doğal Sepiyolit, Ön İşlemlenmiş Sepiyolit ve Sepiyolit Destekli Katalizörlerin XRF Analizi Sonuçları

Numune	SiO ₂	NiO	Co ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Diğer *	A. Z. **
Doğal Sepiyolit	64,00	0,00	0,00	4,86	0,75	0,56	2,99	23,10	0,65	3,05
Ön İşlemlenmiş Sepiyolit	74,68	0,00	0,00	4,78	0,53	0,45	3,13	15,84	0,60	0,00
%6Ni/Sep	61,20	8,76	0,00	3,47	0,53	0,37	2,53	18,30	0,56	4,28
%8Ni/Sep	59,40	11,50	0,00	4,01	0,43	0,37	2,45	18,40	0,69	2,76
%6Ni-2Co/Sep	58,40	8,49	3,05	4,08	0,47	0,34	2,42	18,20	0,53	4,02
%8Ni-2Co/Sep	57,00	10,00	2,81	3,85	0,42	0,33	2,20	18,00	0,58	4,78
%15Ni/Sep	53,71	19,90	0,00	3,17	0,30	0,32	2,11	15,69	0,38	4,42
%15Ni/Sep-s	37,81	13,00	0,00	2,28	0,20	0,23	1,46	11,08	0,68	33,27

* P₂O₅, V₂O₅, TiO₂, Cr₂O₃, Na₂O, SO₃

** Ateş zayıfatı

s: Sütunlama yöntemiyle sentezlenmiş katalizör

Tablo 4.2’de yer alan XRF sonuçlarına göre doğal sepiyolitin ana bileşenleri SiO₂ ve MgO’dur. Metal yüklenen katalizörlerde NiO ve Co₂O₃ oranları, yüklenmek istenen metal oranlarından daha yüksek olduğu görülmektedir. Katalizör sentezindeki hesaplamalar metalik Ni ve Co üzerinden yapılmıştır ve arada oluşan farkın nedeni XRF analizinde metal oksitlerin yüzdesinin belirlenmesidir. Bu kapsamda değerlendirildiğinde, katalizörlere yüklenmek istenen metal oranları ile gerçekte yüklenen oranların tutarlı olduğu değerlendirilmektedir.

b) Olivin Destekli Katalizörler

Doğal olivin, kalsine olivin ve Nikel içerikli olivin destekli katalizörlerin XRF analizi sonuçları Tablo 4.3'te verilmektedir.

Tablo 4.3. Doğal Olivin, Kalsine Olivin ve Olivin Destekli Katalizörlerin XRF Analizi Sonuçları

Numune	SiO ₂	NiO	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Diğer *	A. Z. **
Doğal Olivin	40,46	0,00	1,05	0,76	8,96	45,10	0,71	2,96
Kalsine Olivin	42,11	0,00	1,13	0,77	9,27	46,07	0,56	0,10
%6Ni/Olv	38,71	6,94	0,89	0,66	8,72	41,32	0,72	2,03
%6Ni/kal.Olv	39,06	6,74	0,80	0,64	8,94	42,88	0,60	0,34

* P₂O₅, MnO, Cr₂O₃, Na₂O, SO₃

** A. Z.: Ateş zayıyatı

kal.: Kalsine edilmiş destek malzemesiyle hazırlanmış katalizör

Doğal olivinin ana bileşenleri MgO, SiO₂ ve Fe₂O₃'tür ve literatürde de benzer bileşimlere sahip olduğu belirlenmiştir (Yang vd., 2010: 384). Tablo 4.3'te görüldüğü üzere, bu çalışmada kullanılan doğal olivin, klasik bir forsteritik olivin (Mg₂SiO₄) bileşimine sahiptir. Doğal olivinin kalsine edilmesi, ateş zayıyatını azaltmıştır. %6 Ni içerikli katalizörlerde ise NiO oranı oksit formundan dolayı beklendiği şekilde %6'dan yüksek bulunmuştur.

c) Bentonit Destekli Katalizörler

Doğal bentonit ve emdirme ile sütlülama yöntemleriyle hazırlanmış Nikel içerikli bentonit destekli katalizörlerin XRF analizi sonuçları Tablo 4.4'te paylaşılmıştır.

Tablo 4.4. Doğal Bentonit ve Bentonit Destekli Katalizörlerin XRF Analizi Sonuçları

Numune	SiO ₂	NiO	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	Diğer *	A.Z. **
Doğal Bentonit	75,30	0,00	14,40	3,03	1,33	1,50	0,89	2,17	0,27	1,14
%20Ni/Bent	59,10	22,30	11,00	2,10	1,15	1,11	0,89	1,47	0,83	0,00
%20Ni/Bent-s	52,77	27,04	9,28	0,92	0,88	1,12	0,93	1,01	0,16	5,89

* P₂O₅, BaO, TiO₂, MnO, Cr₂O₃, SO₃

** Ateş zayıyatı

s: Sütunlama yöntemiyle sentezlenmiş katalizör

Doğal bentonit ağırlıkça %75,3 oranında SiO₂ içermektedir. Literatürde de benzer şekilde doğal bentonitin yaklaşık %70-72 aralığındaki oranlarda SiO₂ içerdiği görülmektedir (Chihi vd., 2019: 189; Kıpçak ve Kalpazan, 2020: 26437). Tablo 4.4'e göre, doğal bentonitin ateş zayıyatının oldukça düşük olduğu (%1,14), %20Ni/Bent'te ise ateş zayıyatı gerçekleşmediği görülmektedir. %20Ni/Bent-s'de ise %5,89 oranında kayıp yaşanmıştır. Sütunlama yöntemiyle sentezlenen %15Ni/Sep-s'de de, sepiyolit destekli diğer katalizörlere göre daha fazla ateş zayıyatı gerçekleşmesi dikkat çekicidir. Nikel içerikli bentonit destekli katalizörlerde NiO oranları öngörüldüğü şekilde %20'den daha yüksek bulunmuştur.

d) Zeolit Destekli Katalizörler

Çalışmada kullanılan klinoptilolit özellikli doğal zeolit, kalsine zeolit ve Nikel içerikli zeolit destekli katalizörlerin XRF analizi sonuçları Tablo 4.5'te verilmektedir.

Tablo 4.5. Doğal Zeolit, Kalsine Zeolit ve Zeolit Destekli Katalizörlerin XRF Analizi
Sonuçları

Numune	SiO ₂	NiO	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Diğer *	A. Z. **
Doğal Zeolit	67,17	0,00	11,38	3,91	3,23	1,28	0,46	0,44	12,12
Kalsine Zeolit	74,71	0,00	12,71	4,28	3,79	1,40	0,40	0,54	2,16
%15Ni/Zeo	54,89	18,72	9,14	3,01	2,76	1,15	0,31	0,49	9,52
%15Ni/kal.Zeo	57,36	19,92	11,56	3,32	3,02	1,10	0,75	0,64	2,33
%20Ni/kal.Zeo	58,51	20,44	10,23	3,22	3,08	1,13	0,33	0,41	2,65

* Diğer: P₂O₅, TiO₂, MnO, Na₂O, SO₃

** A. Z.: Ateş zayıtı

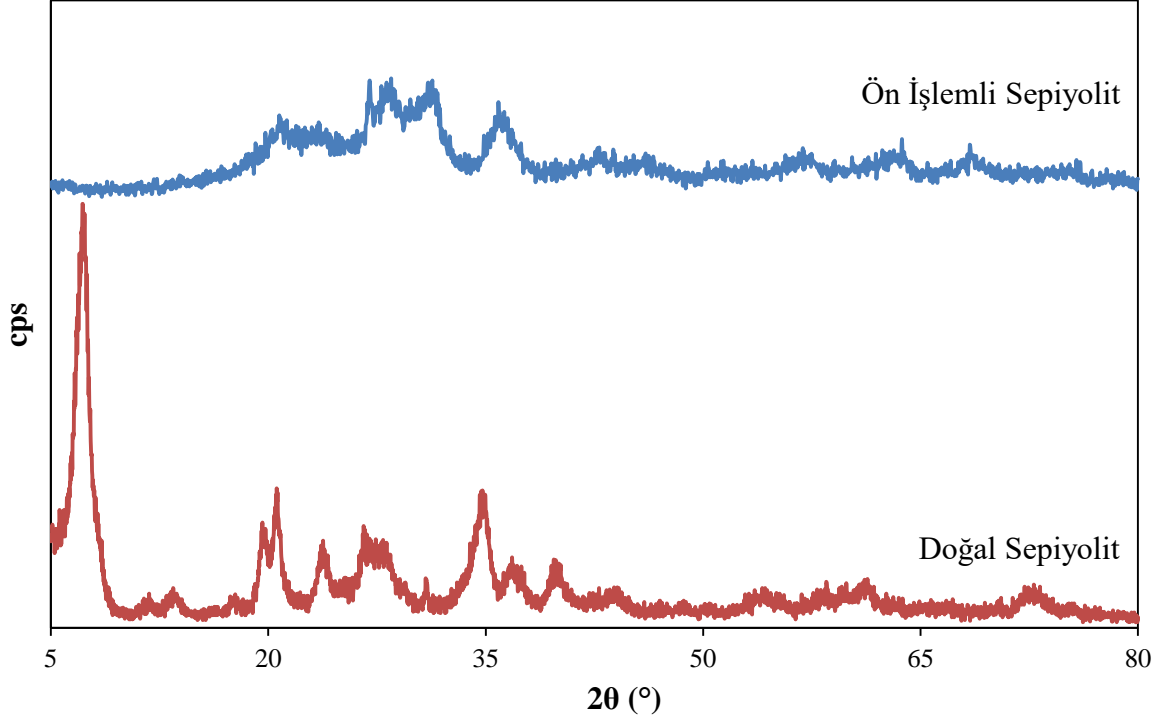
kal.: Kalsine edilmiş destek malzemesiyle hazırlanmış katalizör

Zeolitin ana bileşenleri SiO₂ ve Al₂O₃'tir. Tablo 4.5'e göre doğal zeolitte %12,12 oranında oldukça yüksek bir ateş zayıtı gerçekleştiği görülmektedir. Benzer şekilde, doğal zeolit kullanılarak sentezlenen %15Ni/Zeo katalizörün de ateş zayıtı yüksektir (%9,52). Kalsine zeolit ve kalsine zeolit kullanılarak sentezlenen katalizörlerde ise söz konusu kayıp daha azdır (%2-3). %15 Nikel içerikli her iki katalizörde de NiO oranı makul oranda %15'ten yüksek bulunmuştur. %20Ni/kal.Zeo'in NiO oranı %20,44 olarak belirlenmiştir. Katalizöre yüklenmek istenen metalik Nikel oranı %20 iken, nihai NiO oranının %20,44 olarak belirlenmesi, istenen miktarda metalik Nikelin yapıya eklenemediğini göstermektedir. Kalsine zeolitin yüzey özelliklerinin %15'in üzerinde Nikel yüklemeye uygun olmadığı değerlendirilmektedir.

4.2.2. XRD Sonuçları

a) Sepiyolit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

Doğal ve ön işlemlenmiş sepiyolit XRD kırınım desenleri Şekil 4.8’de verilmiştir.

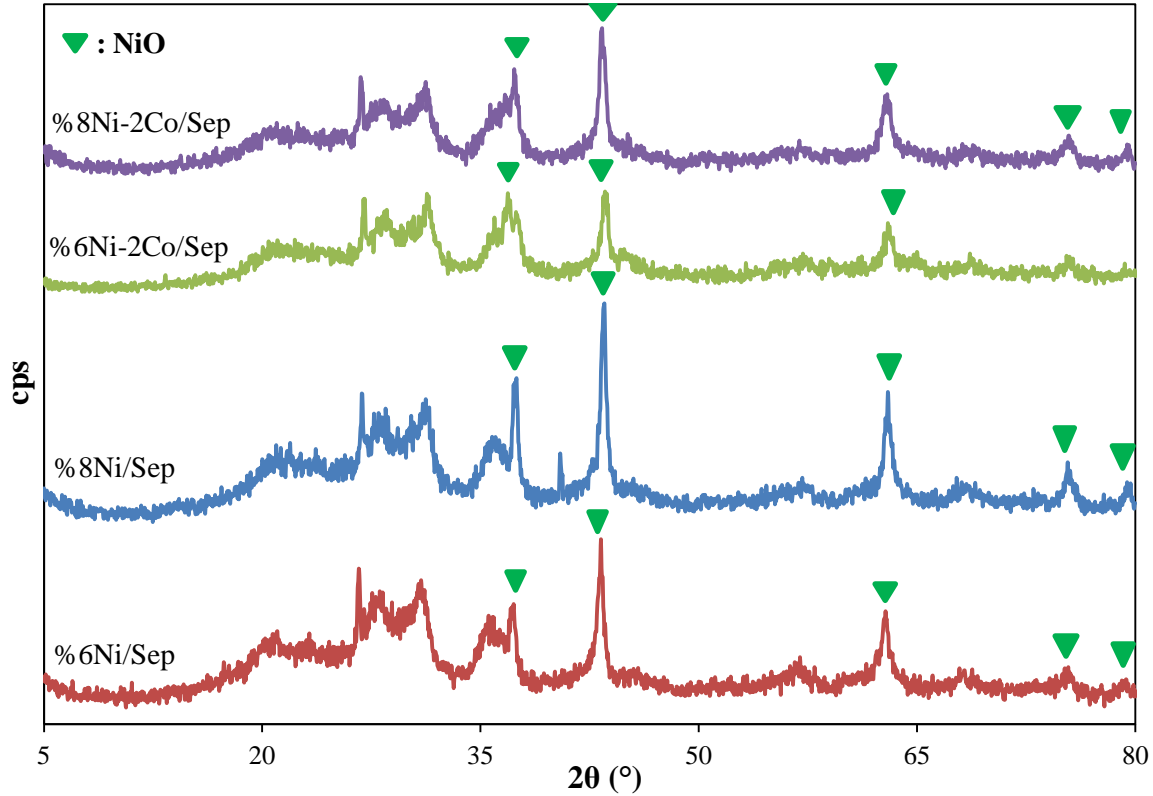


Şekil 4.8. Doğal ve Ön İşlemlenmiş Sepiyolit XRD Kırınım Desenleri

Şekil 4.8’e göre doğal sepiyolitte $2\theta = 7,3^\circ$ ’de ($12,04\text{\AA}$), saf sepiyolit tanımıyla ilgili pik görülmektedir (Akçay, 2004: 22; Güngör vd., 2006: 292; Meşe vd., 2018: 96). $2\theta = 18, 21, 23, 26, 34, 40$ ve 60° değerlerinde görülen piklerin de, saf sepiyolitte görülebilen pikler olduğu bilinmektedir (Kurtaran Ersal, 2013: 50; Kurtoğlu vd., 2018: 9957; Meşecikli Cansev, 2014: 91). Bunlardan 26, 27 ve 34 değerlerindeki pikler, her iki numunede de görülmektedir. $2\theta = 60^\circ$ değerindeki pik ise sadece doğal sepiyolitte görülmektedir. Her iki numunede de belirgin şekilde görülen $2\theta = 26-27^\circ$ piklerinin quartz SiO_2 ’nin varlığını gösterdiği söylenebilir. Literatürdeki bir çalışmaya göre, 850°C ’de kalsine edilmiş sepiyolit örneğinde 21, 26 ve 39° ’lerde görülen piklerin quartz SiO_2 fazının görüldüğü rapor edilmiştir (Kurtoğlu vd., 2018: 9957). Ayrıca doğal sepiyolitteki 34, 60 ve 71° ’de görülen piklerin, dolomit yapısını ifade ettiği yorumlanabilir (Meşe vd., 2018: 96). Genel olarak ön işlemlenmiş sepiyolit

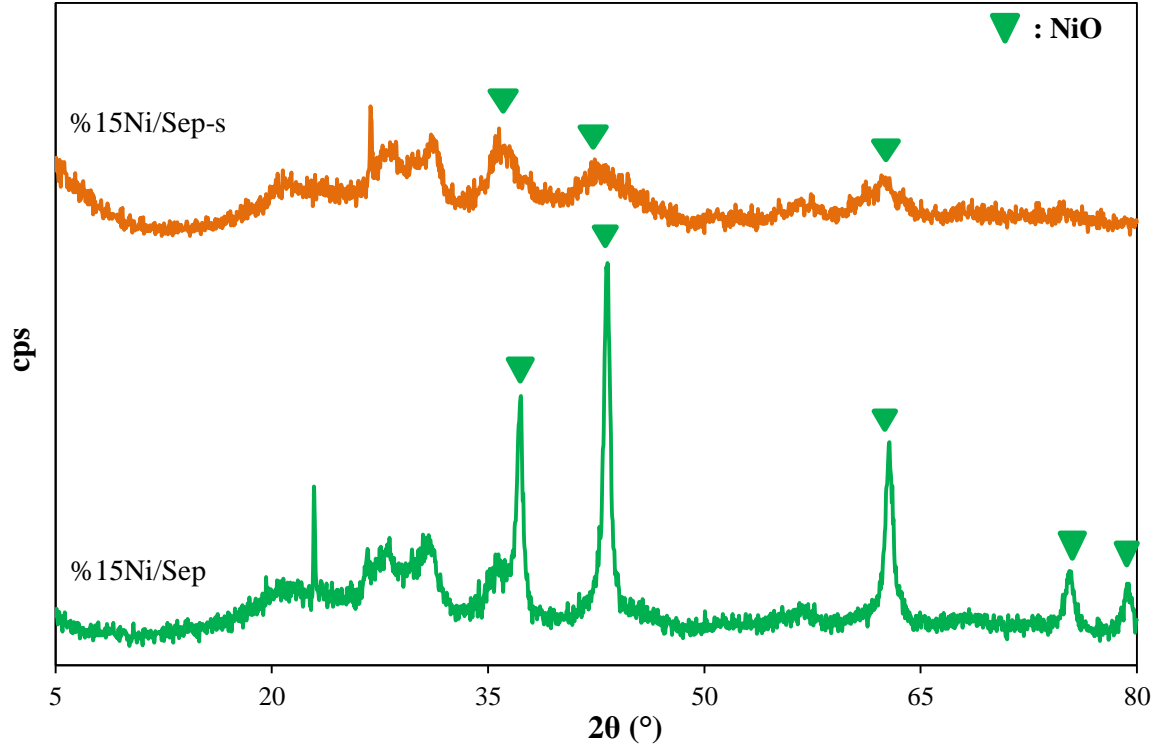
örneğindeki piklerin, doğal sepiyolit piklerine göre daha geniş ve düşük şiddetli olduğu ifade edilebilir.

Sepiyolit destekli katalizörlerin XRD kırınım desenleri sırasıyla Şekil 4.9 ve 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.9. Düşük Oranda Nikel İçerikli Sepiyolit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

Şekil 4.9’a göre tüm numunelerde görülen ve $2\theta = 20-21^\circ$ aralığında görülen pik SiO₂ olarak yorumlanmaktadır (Shi vd., 2017: 415; Xie vd., 2017: 205). Literatürde SiO₂’nin karakteristik pikleri $2\theta = 20,9, 26,7, 36,6, 50,2, 60,1$ ve $68,3$ olarak rapor edilmektedir (Lu vd., 2015: 37). Bu bilgilere göre Şekil 4.9’da, Ni ve Co içeren katalizörlerin tümünde $2\theta = 20, 26, 35$ ve 67° ’de görülen piklerin SiO₂ olduğu yorumlanmaktadır. Ni içerikli katalizörlerde görülen $2\theta = 37, 43, 63, 75$ ve 80° pikleri ise NiO fazıdır. Literatüre göre Co₃O₄ fazının pikleri yaklaşık olarak $2\theta = 18-19, 31, 37-39, 44-45, 60$ ve 65° değerlerinde görülmektedir (Jiang vd., 2021: 106020; Kıpçak ve Kalpazan, 2020: 26436). Şekil 4.9’da, %6Ni-2Co/Sep katalizörde bu pikler belirgin olarak görülmemektedir. Bu durum kobaltın kütlece çok düşük oranda yüklenmesi ve SiO₂ ile NiO pikleri arasında rahatça görülebilmesiyle açıklanabilir.

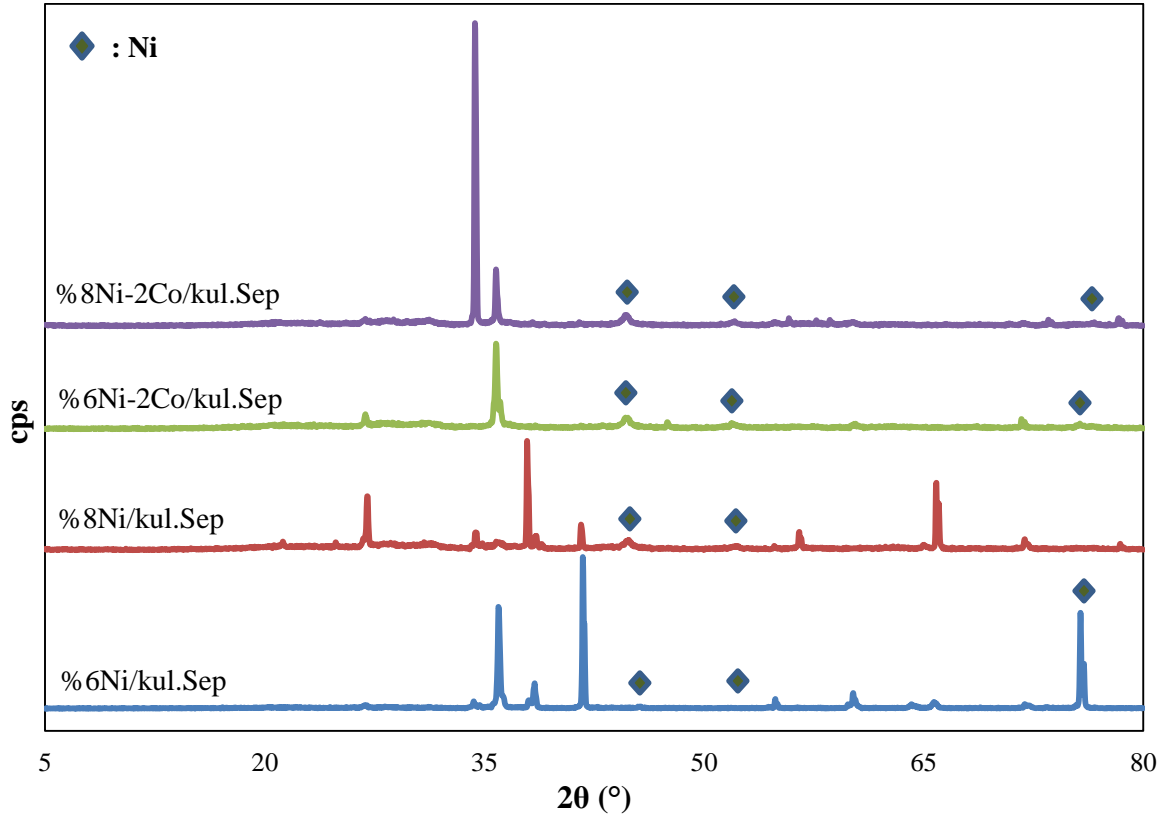


Şekil 4.10. %15 Nikel İçerikli Sepiyolit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

Şekil 4.10'da %15Ni içerikli katalizörlerin her ikisinde de görülen $2\theta = 35-37, 42-45, 61-63^\circ$ değerlerindeki pikler, NiO fazının varlığını göstermektedir (Darouhegi Mofrad vd., 2019: 27438; Dong vd., 2020: 1736; Graça vd., 2014: 104; Jiang vd., 2018: 2362; Quindimil vd., 2018: 395). Ni içerikli katalizörler, analizden önce indirgenmediği için XRD grafiğinde metalik Ni görülmesi beklenmemektedir. Ayrıca %15Ni/Sep'te, 75 ve 80° değerlerinde görülen piklerin de NiO fazının göstergesi olduğu belirtilmektedir (Jiang vd., 2018: 2362). Söz konusu pikler %15Ni/Sep-s katalizöründe tespit edilememiştir.

b) Sepiyolit Destekli Kullanılmış Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

CO₂'in metanasyon reaksiyonunda kullanılmış sepiyolit destekli katalizörlerin XRD grafikleri Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de sunulmaktadır.

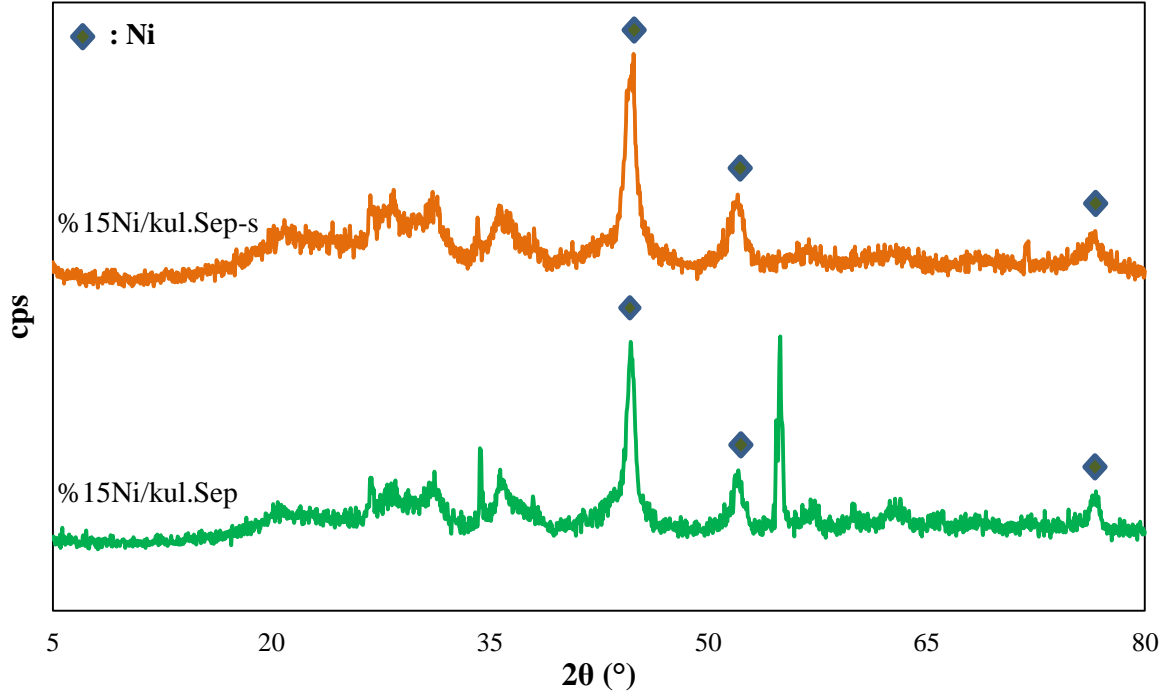


Şekil 4.11. CO₂'in Metanasyon Reaksiyonunda Kullanılmış Sepiyolit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

Literatürde SiO₂'nin karakteristik pikleri $2\theta = 20,9, 26,7, 36,6, 50,2, 60,1$ ve $68,3$ olarak rapor edilmektedir (Lu vd., 2015: 37; Shi vd., 2017: 415; Xie vd., 2017: 205). Bu nedenle tüm numunelerde görülen $2\theta = 20$ ve 36° 'de görülen pikler SiO₂ olarak yorumlanmaktadır.

Şekil 4.11, kullanılmış katalizörlerin XRD desenlerini gösterdiğinden metalik Ni fazının görülmesi beklenmiştir. Literatüre göre metalik Ni karakteristik pikleri $2\theta = \sim 44,5, 52$ ve $76,6^\circ$ 'lerde görülmektedir (Jiang vd., 2018: 2362; Li vd., 2015: 535). $44,5$ ve 52° pikleri numunelerin tümünde net şekilde görülmektedir.

Tüm örneklerde $25,8-26,8^\circ$ aralığında bulunan pik grafitin varlığını göstermektedir (Li vd., 2015: 538). Literatüre göre Co₃O₄ fazının pikleri yaklaşık olarak $2\theta = 18-19, 31, 37-39, 44-45, 60$ ve 65° değerlerinde görülmektedir (Jiang vd., 2021: 106020; Kıpçak ve Kalpazan, 2020: 26436). Şekil 4.11'de, %8Ni-2Co/kul.Sep katalizörde 36° 'de görülenin dışında bu pikler belirgin olarak görülmemektedir. Bu durum kobaltın kütlece çok düşük oranda yüklenmesi ve SiO₂ ile NiO pikleri arasında rahatça görülememesiyle açıklanabilir.



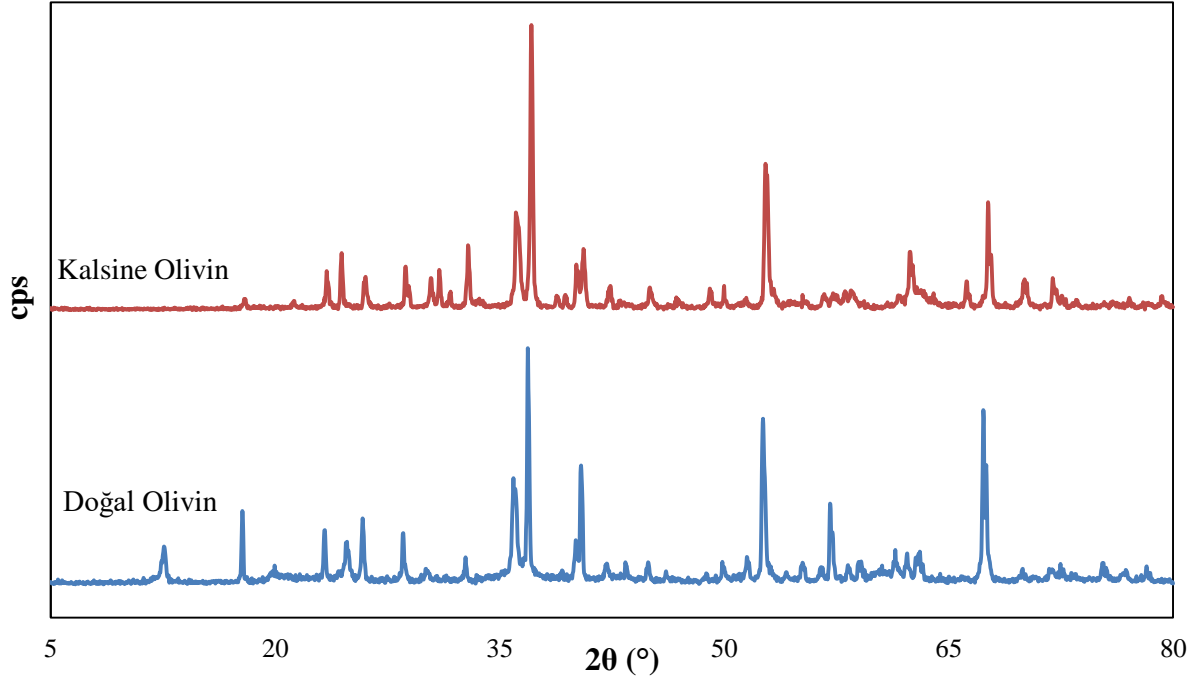
Şekil 4.12. CO₂'in Metanasyon Reaksiyonunda Kullanılmış %15Ni İçerikli Sepiyolit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

Şekil 4.12'de %15Ni/kul.Sep ve %15Ni/kul.Sep-s'in her ikisinde de metalik Nikelin varlığını gösteren $2\theta = 44, 52$ ve 76° piklerinin tümü gözlemlenmektedir. Grafitin gözlemlendiği $25-26^\circ$ 'de her iki katalizörde de titreşimler görülmektedir. Ancak bu titreşimler aynı tarama bölgesinde pik gösteren SiO₂ fazına da ait olabilir. Bölüm 4.2.4'te ki TG analizi sonuçlarına bakıldığında %15Ni/kul.Sep ve %15Ni/kul.Sep-s katalizörlerin ikisinde de kayda değer bir kütle kaybı yaşanmamıştır. Bu nedenle katalizörler üzerinde fazla C birikimi olmadığı düşünülmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda, Şekil 4.12'de her iki katalizörde de $25-26^\circ$ 'de görülen piklerin SiO₂ fazından kaynaklandığı yorumlanmaktadır.

Şekil 4.12'ye göre emdirme ve sütunlama yöntemleriyle sentezlenen %15Ni içerikli katalizörlerin CO₂ metanasyonunda kullanımı sonrası XRD kırınım desenleri oldukça benzerdir. Sentez yönteminin farkı, kullanılmış katalizörün XRD kırınım deseninde büyük bir farka neden olmamıştır.

c) Olivin Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

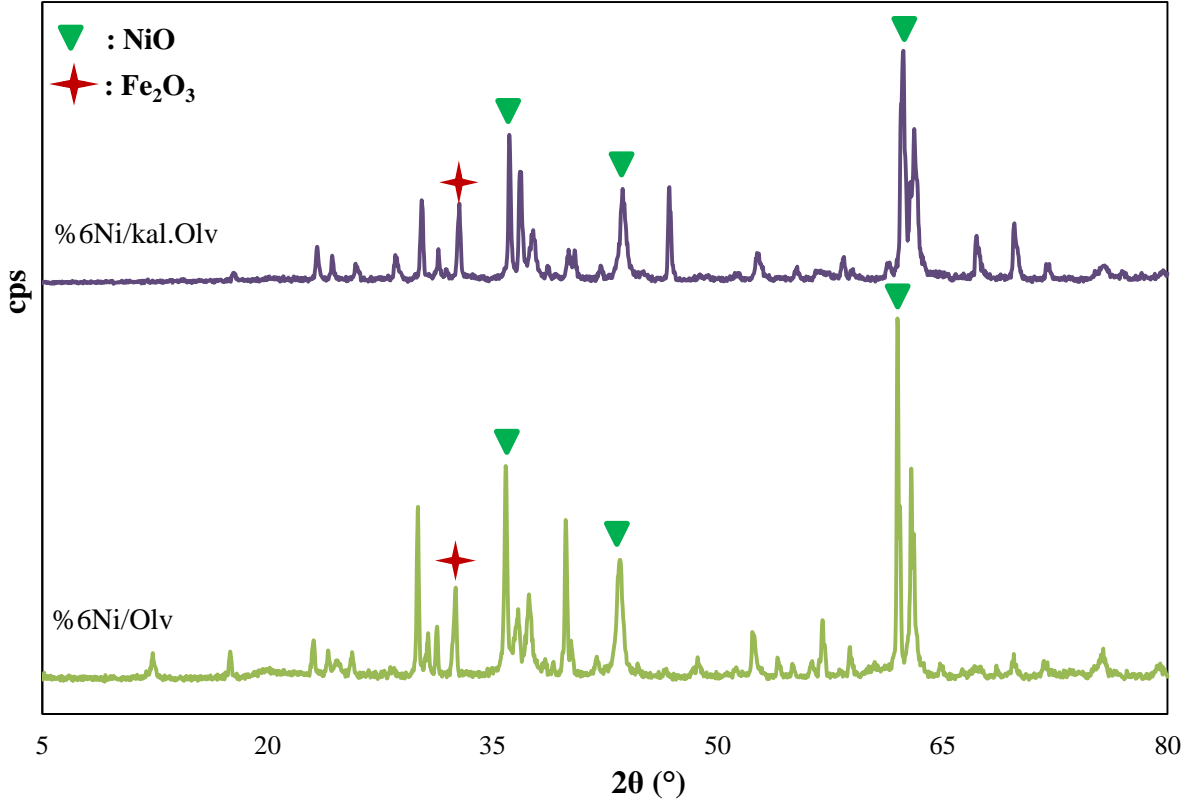
Doğal ve kalsine olivinin XRD kırınım desenleri Şekil 4.13'te sunulmuştur.



Şekil 4.13. Doğal ve Kalsine Olivinin XRD Kırınım Desenleri

Doğal olivin ve kalsine olivinin XRD grafikleri birbirleri ile benzerdir ve literatür ile uyumludur (Cortazar vd., 2021: 368; Kuhn vd., 2008: 19; Meng vd., 2019: 1769; Wang vd., 2016: 12913). Olivinin karakteristik yapısını kanıtlayan $((Mg_{1,81}.Fe_{0,19}).(SiO_4))$ ya da Mg_2SiO_4) fazın kırınımları (17, 23, 24, 26, 36, 37, 40, 40,5, 42, 52,5, 55, 57, 57,5, 62, 63 ve $71,5^\circ$) net şekilde hem doğal hem de kalsine olivinde görülmektedir. Ayrıca kalsine olivinde $2\theta = 28, 31,5, 35,5, 44, 45, 55, 56, 62, 63$ ve 70° değerlerinde görülen piklerin $MgSiO_3$ fazına ait olduğu değerlendirilmektedir.

Ni içerikli olivin destekli katalizörlerin XRD grafikleri Şekil 4.14'te gösterilmektedir.



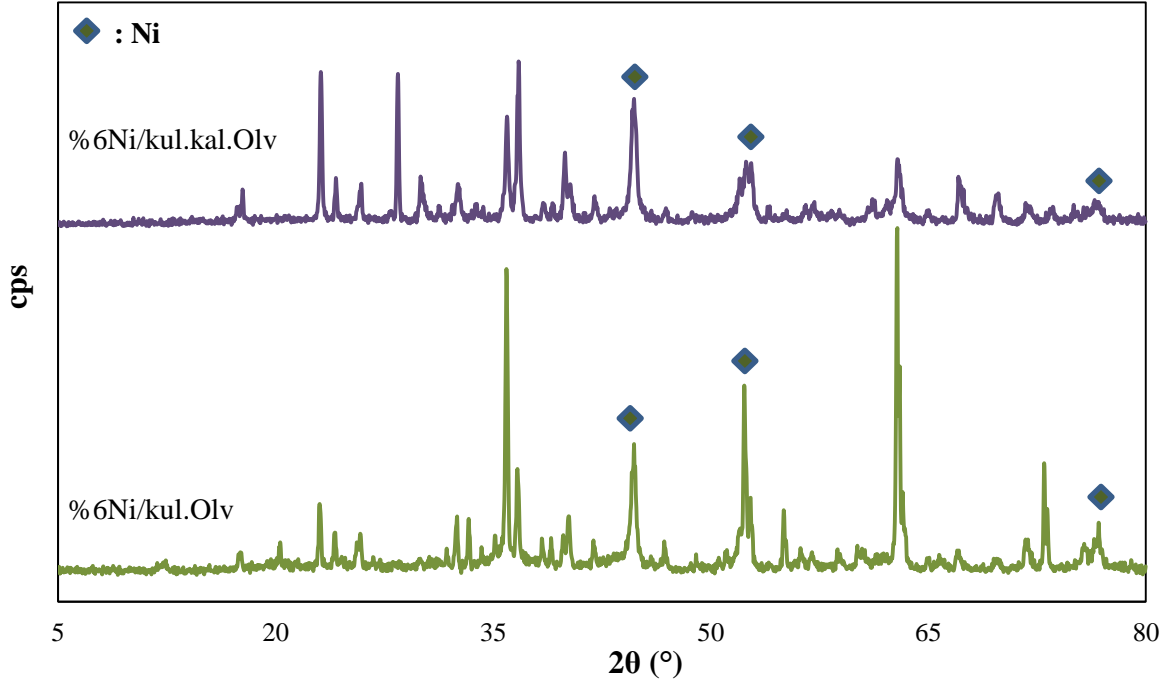
Şekil 4.14. Olivin Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

Olivin destekli her iki katalizörde de 29, 40 ve 42°'de görülen pikler kristal SiO₂ fazını ifade etmektedir (Cortazar vd., 2021: 368). Olivin fazı tüm örneklerde 2θ = 32,4, 36, 38, 39, 40 ve 43° değerlerinde bulunmaktadır. Doğal olivinin içeriğinde yaklaşık %7-10 arasında Fe₂O₃ bulunmaktadır ve örneklerde 33°'de görülen pik α-Fe₂O₃ fazıdır (Wang vd., 2016: 12913). Ayrıca 2θ = 32,5, 67,5, 70° değerlerinde Ni₂SiO₄ fazının bulunduğu değerlendirilmektedir. Ni içerikli olivin katalizörlerde 37,5 ve 44° değerlerinde bulunan piklerin NiO-MgO fazının göstergesi olduğu yorumlanmaktadır (Meng et al., 2019). %6Ni içerikli katalizörlerin her ikisinde de görülen 2θ = 36, 43, 62,5° değerlerindeki pikler, NiO fazının varlığını göstermektedir (Daroughegi Mofrad vd., 2019: 27438; Dong vd., 2020: 1736; Graça vd., 2014: 104; Jiang vd., 2018: 2362; Quindimil vd., 2018: 395).

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 birlikte değerlendirildiğinde doğal olivin ve %6Ni/Olv katalizörde 2θ = 12°'de görülen pik ise lizardit fazını (Mg₃(Si₂O₅)(OH)₄) göstermektedir. Lizardit fazı ~835°C'de yok olduğu için, 900°C'de kalsine edilmiş olivin numunesinde ve %6Ni/kal.Olv'de söz konusu pik bulunmamaktadır (Acar, 2020: 28027).

d) Olivin Destekli Kullanılmış Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

CO₂'in metanasyon reaksiyonunda kullanılmış olivin destekli katalizörlerin XRD kırınım desenleri Şekil 4.15'te sunulmaktadır.

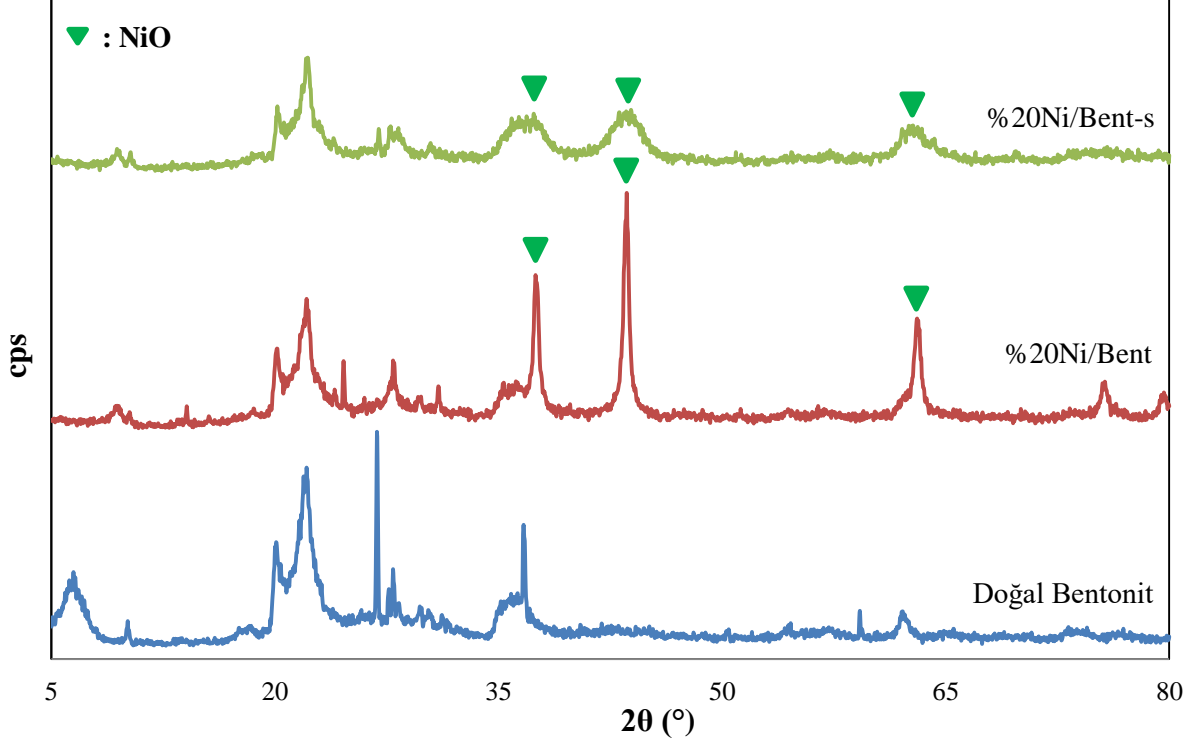


Şekil 4.15. CO₂'in Metanasyonunda Kullanılmış Olivin Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

Şekil 4.15'te sunulan CO₂'in metanasyonunda kullanılmış olivin destekli katalizörlerin XRD grafikleri birbirleri ile benzerdir ve literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Cortazar vd., 2021: 368; Kuhn vd., 2008: 19; Meng vd., 2019: 1769; Wang vd., 2016: 12913). Metalik Ni karakteristik pikleri $2\theta = \sim 44,5, 52$ ve $76,6^\circ$ 'lerde görülmektedir (Jiang vd., 2018: 2362; Li vd., 2015: 535; Lu vd., 2015: 37). Söz konusu pikler, her iki numunede de net şekilde görülmektedir. Metalik Fe $2\theta = 43-44^\circ$ değerlerinde görülmektedir (Pandey ve Deo, 2016: 104). Metalik Ni de aynı bölgede pik sergilediği için 44° 'de görülen pikin hem metalik Fe hem de metalik Ni'i gösterdiği değerlendirilmektedir. Ayrıca numunelerde $25,76^\circ$ 'de görülen pikin grafit varlığını gösterdiği yorumlanmaktadır. Diğer taraftan Şekil 4.34'te bulunan TG grafiğine göre kullanılmış olivin destekli katalizörlerde neredeyse hiç kütle kaybı yaşanmamış olup aksine Nikelin oksidasyonuna bağlı kütle kazanımı gerçekleşmiştir. XRD ve TG analizleri birlikte değerlendirildiğinde, kullanılmış olivin katalizörler üzerinde ihmal edilebilir seviyede C birikimi olduğu belirlenmiştir.

e) Bentonit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

Doğal bentonit ve bentonit destekli katalizörlerin XRD grafikleri Şekil 4.16'da verilmiştir.

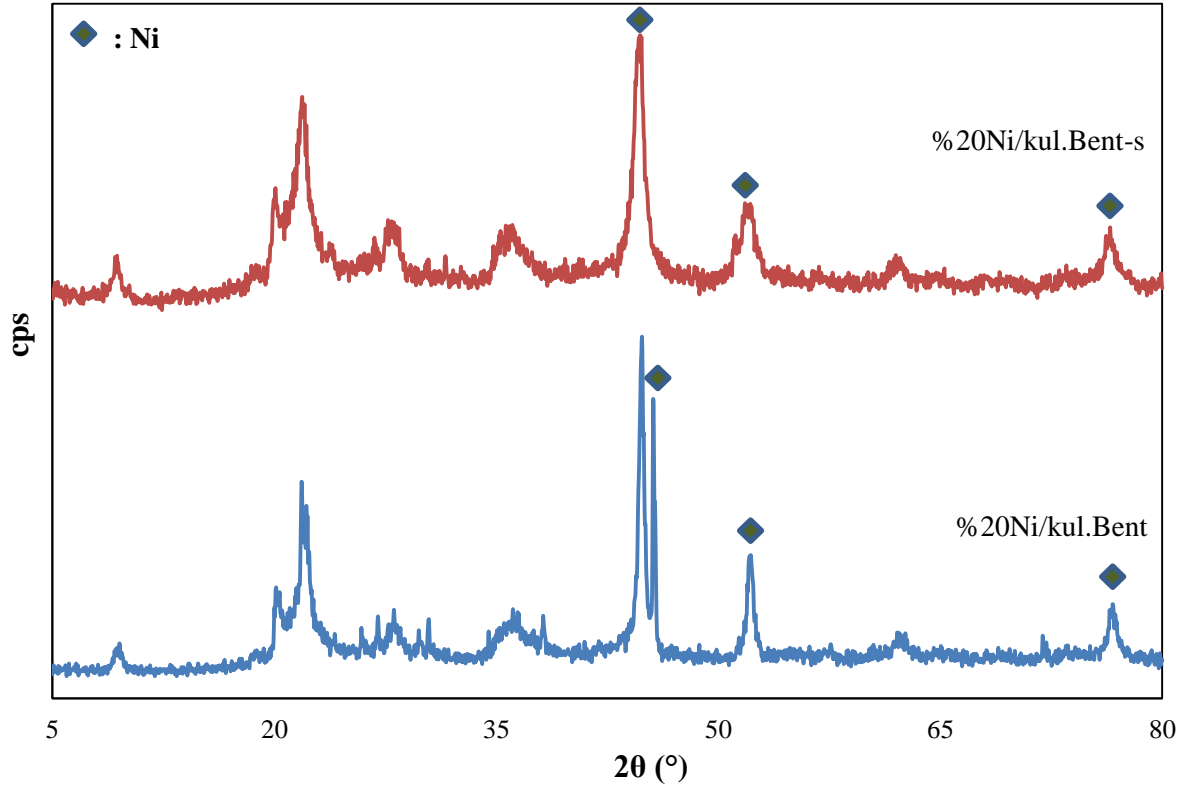


Şekil 4.16. Doğal Bentonit ve Bentonit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

Doğal bentonitin XRD deseni montmorillonit kilinin piklerini göstermiştir. (d_{001}) düzlemine ait temel yansıma $2\theta = 6,04^\circ$ 'de görülmektedir. Montmorillonitin yanı sıra minor opal ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ve quartz (SiO_2) fazlarına ait pikler de görülmektedir. Şekil 4.16'da $2\theta = 6, 18, 20, 35$ ve 62° değerlerinde görülen pikler montmorillonit; 22° opal ve 28° 'de görülen pik ise quartz fazı ifade etmektedir (Kıpçak ve Kalpazan, 2020: 26436). $20-22^\circ$ montmorillonit-opal faz pikleri tüm bentonit numunelerinde görülmektedir. Ayrıca %20Ni içerikli katalizörlerin XRD desenindeki keskin $37, 43$ ve 63° pikleri NiO fazını göstermektedir (Bacariza vd., 2018: 14; Daroughegi Mofrad vd., 2019: 27438; Dong vd., 2020: 1736; Graça vd., 2014: 104; Jiang vd., 2018: 2362; Quindimil vd., 2018: 395). Literatürde NiO fazının keskin pikleri, NiO'nun destek yüzeyi üzerinde kristal yapıda oluştuğu ve yüzeyde iyi dağılmadığı şeklinde yorumlanmıştır. Geniş ve zayıf piklerin, NiO'nun daha küçük partiküller halinde oluşup yüzeyde daha iyi dağıldığının göstergesi olduğu belirtilmektedir (Zhang vd., 2013: 147).

f) Bentonit Destekli Kullanılmış Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

CO₂'in metanasyonunda kullanılmış bentonit destekli katalizörlerin XRD kırınım desenleri Şekil 4.17'de sunulmaktadır.

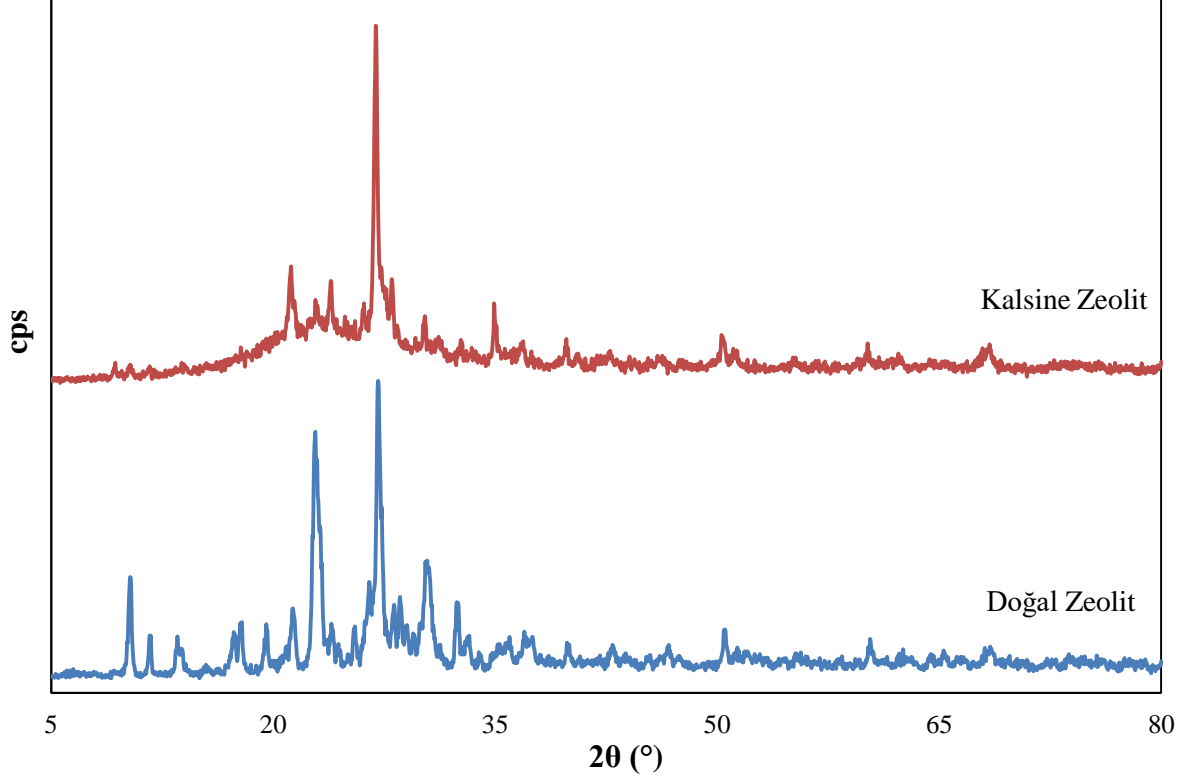


Şekil 4.17. CO₂'in Metanasyonunda Kullanılmış Bentonit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

Şekil 4.17'de CO₂'in metanasyonunda kullanılmış %20Ni içerikli bentonit destekli her iki katalizörde de 44,5, 52 ve 76°'de görülen pikler metalik Nikelin varlığını göstermektedir (Jiang vd., 2018: 2362; Li vd., 2015: 535; Lu vd., 2015: 37). Örneklerin XRD kırınım deseni literatür ile benzerdir (Lu vd., 2015: 37). Her iki kullanılmış katalizörde de 26,4°'de görülmesi beklenen grafit piki net olarak görülemedi. Bu nedenle katalizör yüzeyinde C birikiminin fazla olmadığı yorumlanabilir.

g) Zeolit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

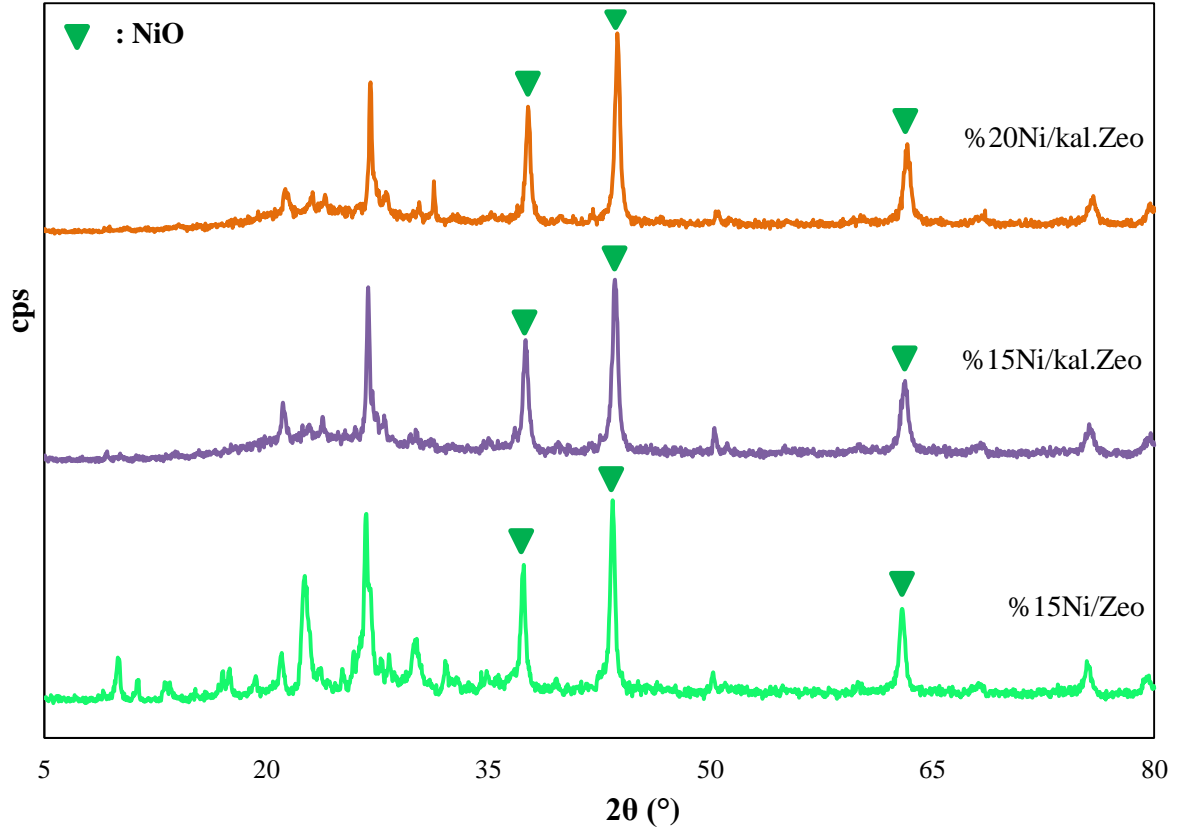
Doğal zeolit ve kalsine zeolitin XRD grafikleri Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.18. Doğal ve Kalsine Zeolitin XRD Kırınım Desenleri

Literatüre göre klinoptilolit fazı 11, 14, 16, 20, 26, 30, 33, 35, 37,5° değerlerinde görülmektedir (Mansouri vd., 2013: 141). Doğal zeolit örneğinde, söz konusu piklerin neredeyse tümü net şekilde görülmektedir. Kalsine zeolitte ise klinoptilolit fazının bazı pikleri görülmemiştir. Örneğin 11 ve 14° değerlerinde görülen fazlar, kalsine zeolitte neredeyse görülemeyecek kadar sönümlenmiştir. Bu durumun, doğal zeolite uygulanan 900°C’lik kalsinasyon işleminin sonucu olduğu değerlendirilmektedir.

Zeolit destekli katalizörlerin XRD grafikleri Şekil 4.19’da sunulmaktadır.



Şekil 4.19. Zeolit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

Şekil 4.19’da, Şekil 4.18 ile benzer şekilde, doğal zeolit kullanılarak sentezlenen %15Ni/Zeo’da klinoptilolit fazının pek çok piki net şekilde görülmekteyken kalsine zeolit kullanılarak sentezlenen %15Ni/kal.Zeo ve %20Ni/kal.Zeo katalizörlerde klinoptilolit fazının çoğu piki, desteğe uygulanan 900°C’lik ön kalsinasyon işlemi nedeniyle görülmemektedir.

Şekil 4.18 ve 4.19’da bulunan tüm örneklerde $2\theta = 28,5^\circ$ ’de görülen piklerin mordenit; özellikle 24 ve 29° ’de görülen pikin ise albit fazı olduğu yorumlanmaktadır (Mansouri et al., 2013).

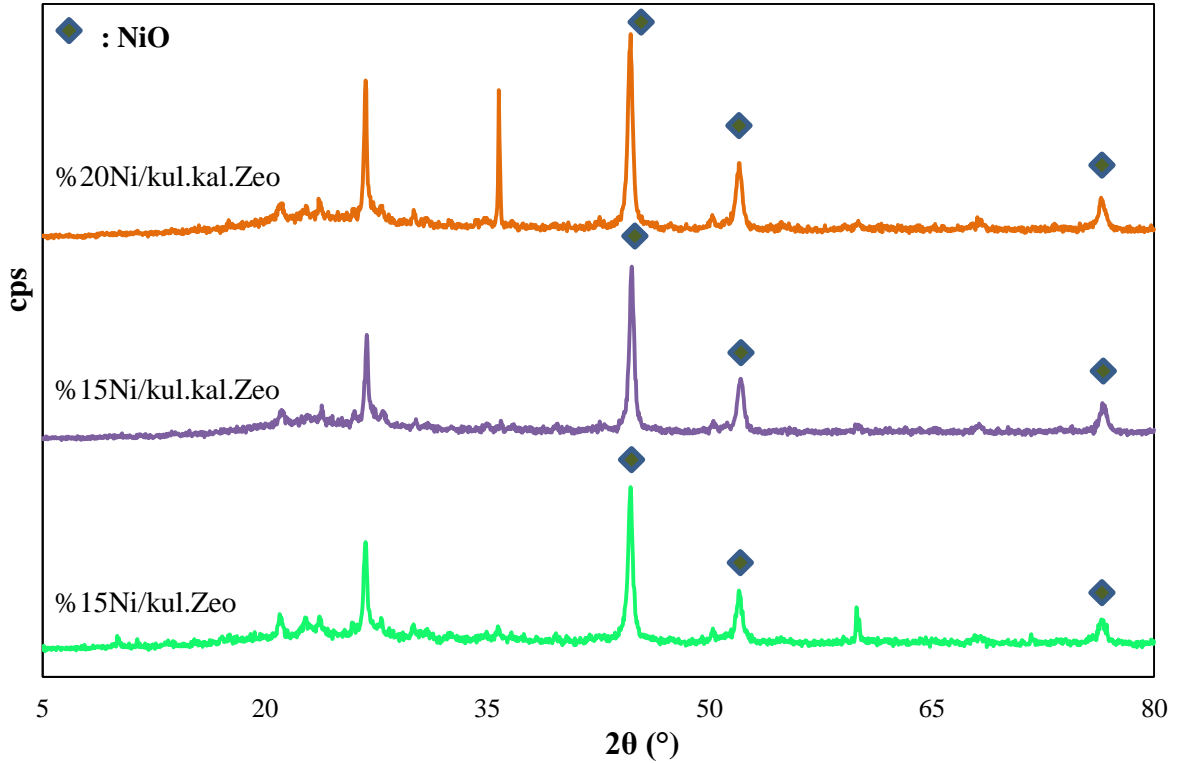
Ni içerikli zeolit katalizörlerde 37, 43 ve 63° değerlerinde görülen pikler NiO fazının göstergesidir (Bacariza vd., 2018: 14; Daroughegi Mofrad vd., 2019: 27438; Dong vd., 2020: 1736; Graça vd., 2014: 104; Jiang vd., 2018: 2362; Quindimil vd., 2018: 395). Literatüre göre pikin şiddeti ve genişliği Ni yükleme oranı ile orantılıdır (Nimwattanakul vd., 2006: 95). Zayıf ve geniş olan pikin, düşük Ni yüklemeli katalizörlerdeki kristal boyutunun yüksek Ni içeriğine sahip katalizörlerdekinden daha küçük olduğunu gösterdiği yorumlanmaktadır. Ancak yüksek Ni kristalit boyutu, destek yüzeyinde düşük Ni dispersiyonu ile sonuçlanmıştır. Dolayısıyla düşük Ni kristalit boyutunun, metalin destek üzerinde yüksek oranda dağılımı için

daha uygun olduğu anlaşılmaktadır (Nimwattanakul vd., 2006: 95). Şekil 4.19’da NiO fazına ait piklerin şiddetlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu durum Ni yükleme oranlarının birbirine yakın olmasıyla açıklanabilmektedir (ağırlıkça %15-%20).

Diğer taraftan artan Ni oranının, yüzeyde oluşan türler nedeniyle zeolit kırınım piklerinin yoğunluğunu da azalttığı bilinmektedir (Zhang vd., 2020: 16185). Bu açıdan değerlendirildiğinde %20Ni/kal.Zeo katalizörün klinoptilolit fazını gösteren piklerin, %15Ni/Zeo ve %15Ni/kal.Zeo katalizörlere göre az farkla daha zayıf olduğu görülmektedir.

h) Zeolit Destekli Kullanılmış Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

CO₂’in metanasyonunda kullanılmış zeolit destekli katalizörlerin XRD kırınım desenleri Şekil 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.20. CO₂’in Metanasyonunda Kullanılmış Zeolit Destekli Katalizörlerin XRD Kırınım Desenleri

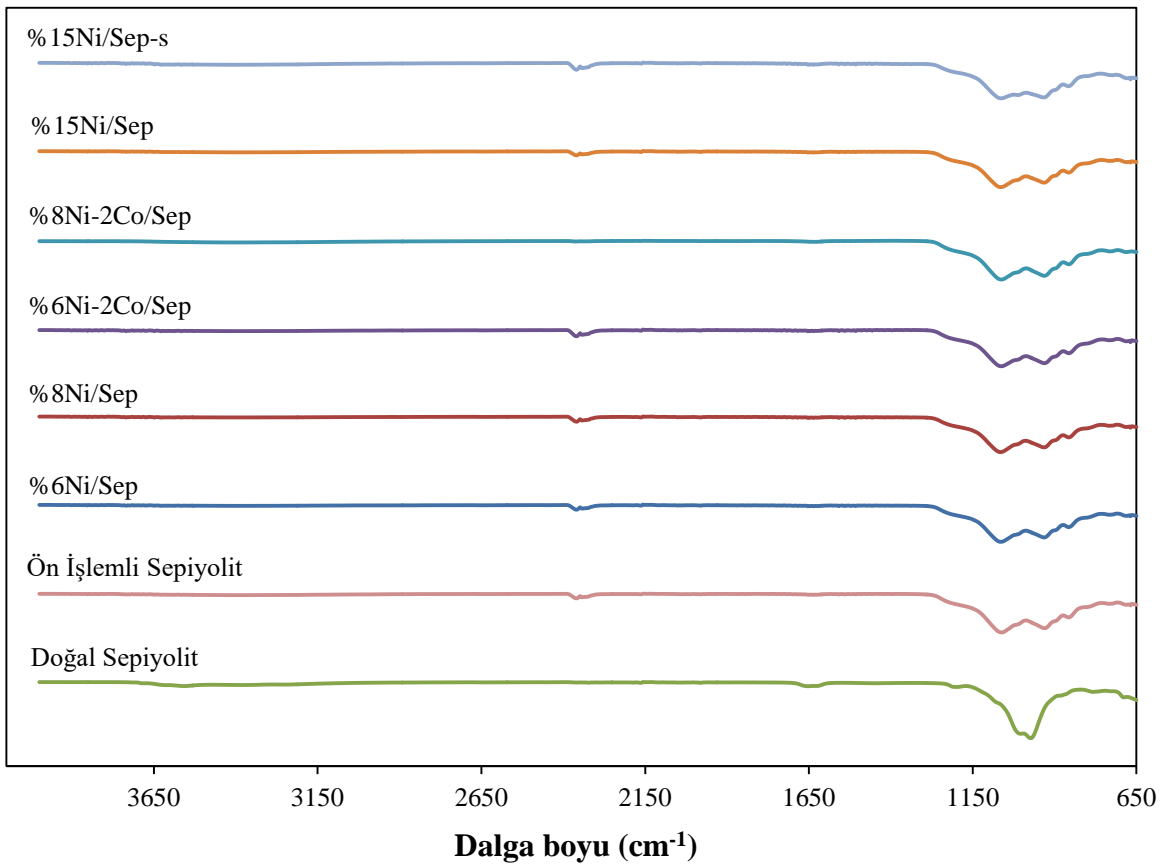
CO₂’in metanasyonunda kullanılmış Nikel içerikli zeolit katalizörlerin her üçünde de 44,5, 52 ve 76°’de metalik Ni fazı net biçimde gözlemlenmiştir. Ayrıca yine her üç katalizörde de 26,4°’de grafit piki mevcuttur. Kullanılmış katalizörde C oluşumu beklenen bir durum olduğu için sonuçların tutarlı olduğu yorumlanmaktadır.

4.2.3. FT-IR Sonuçları

Kullanılan destek malzemeler ve sentezlenen katalizörlerin FT-IR spektrumları destek malzeme türüne göre gruplandırılarak aşağıda sırasıyla verilmiştir.

a) Sepiyolit Destekli Katalizörler

Doğal sepiyolit, ön işlemlenmiş sepiyolit ve sepiyolit destekli katalizörlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.21’de sunulmaktadır.



Şekil 4.21. Doğal Sepiyolit, Ön İşlemlenmiş Sepiyolit ve Sepiyolit Destekli Katalizörlerin FT-IR Spektrumları

Doğal sepiyolit ve sepiyolit destekli katalizörlerin FT-IR eğrileri birbirine çok yakındır. Şekil 4.21’e göre, tüm numuneler de 3603 cm^{-1} bandı yapısal $-\text{OH}$ gruplarının gerilme titreşimleri; 3401 ve 1614 cm^{-1} bantları ise sırasıyla su molekülündeki H-O-H gerilmeleri olarak yorumlanabilir (Kıpçak ve Kalpazan, 2020: 26438; Meşe vd., 2018: 98).

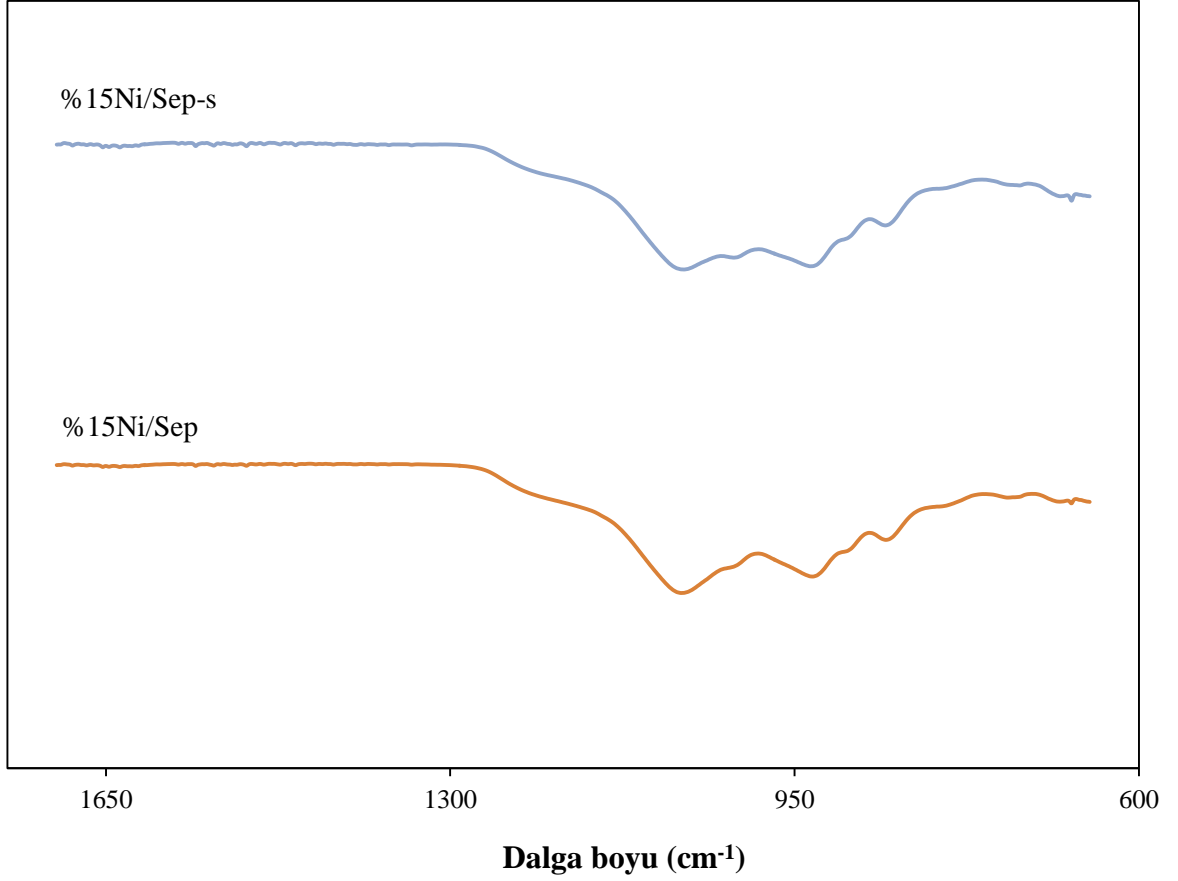
%8Ni-2Co/Sep dışında diğer sepiyolit destekli katalizörlerde yaklaşık 2359 cm^{-1} bandında belirgin bir pik görülmektedir. Literatürde bu pik NH_3^+ titreşimleri olarak yorumlanmaktadır (Acharyulu vd., 2013: 355). Bu adsorpsiyon kuvveti, doğal sepiyolite bulunmamaktadır. Doğal sepiyolite uygulanan ön işlem sırasında HNO_3 çözeltisi kullanılarak yıkama yapıldığı için NH_3^+ gruplarının oluşumunun sepiyolit ön işleminden kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

Şekil 4.21'de tüm örneklerde görülen 1653 ve 1635 cm^{-1} bantlarının, -OH bükülme titreşimleri olduğu yorumlanmaktadır (Meşe vd., 2018: 98; Vinogradoff vd., 2012: 338). Bu bant en belirgin olarak doğal sepiyolite gözlemlenmektedir. Bu durum, doğal sepiyolit hiçbir ısıtma işlemi görmemiş olmasıyla açıklanabilir.

Doğal sepiyolite 973 cm^{-1} bandında tek olarak görülen ve asimetric Si-O bağlarını gösteren pik, diğer katalizörlerde 931 ve 1064 cm^{-1} bantlarında olmak üzere ikiye ayrılmış olarak bulunmaktadır ve söz konusu adsorpsiyon kuvvetlerinin, tetrahedral tabakanın SiO_2 bükülme titreşimlerinden kaynaklandığı yorumlanmaktadır (Kıpçak ve Kalpazan, 2020: 26438; Meşe vd., 2018: 98).

Literatürde $879,73\text{ cm}^{-1}$ ve $729,21\text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki piklerin sepiyolitten gelen Si-O titreşimlerini temsil ettiği belirtilmektedir (Meşecikli Cansev, 2014: 87). Bu bilgiye göre 720 , 730 , 803 ve 856 cm^{-1} dalga boylarında görülen adsorpsiyon kuvvetlerinin Si-O titreşimleri olduğu düşünülmektedir. Si-O koordinasyon bantları tüm numunelerde 668 ve 680 cm^{-1} (simetric Si-O bantları) bölgesinde görülmektedir. Bu bantların konumlarında, numunelerin yapısındaki farklılıklar (farklı atomlar ve mesafeler) dolayısıyla kaymalar gözlemlenebilmektedir (Meşe vd., 2018: 97).

Emdirme ve sütunlama yöntemleriyle hazırlanmış katalizörlerin bağ gruplarını karşılaştırmak için $650-1700\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığı ayrıca incelenmiştir ve Şekil 4.22'de sunulmaktadır.

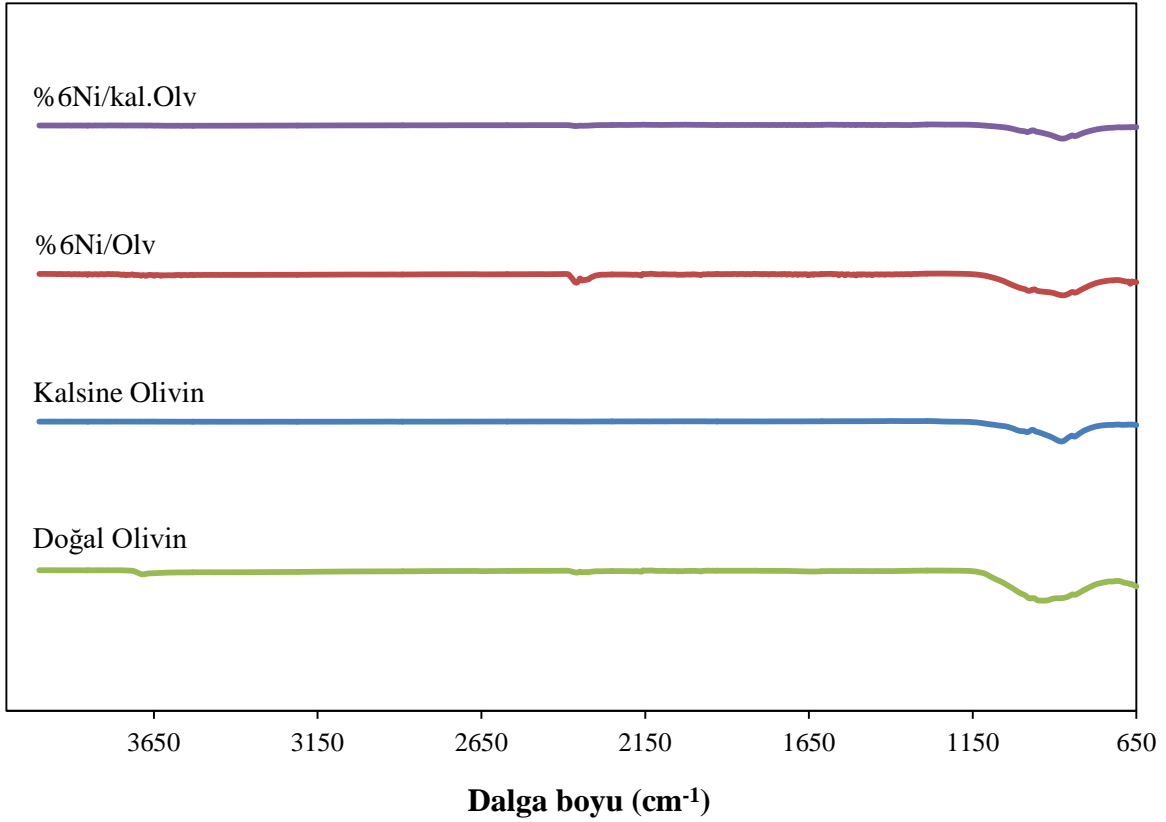


Şekil 4.22. Emdirme ve Sütunlama Yöntemleriyle Hazırlanmış Katalizörlerin FT-IR Spektrumlarının Karşılaştırılması

Emdirme ve sütunlama yöntemleriyle hazırlanmış olan %15Ni/Sep ve %15Ni/Sep-s'nin FT-IR grafikleri neredeyse birbirinin aynısıdır. Bu nedenle sahip oldukları bağ gruplarının aynı olduğu yorumlanabilmektedir.

b) Olivin Destekli Katalizörler

Doğal ve kalsine olivin ile olivin destekli katalizörlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.23'te verilmiştir.

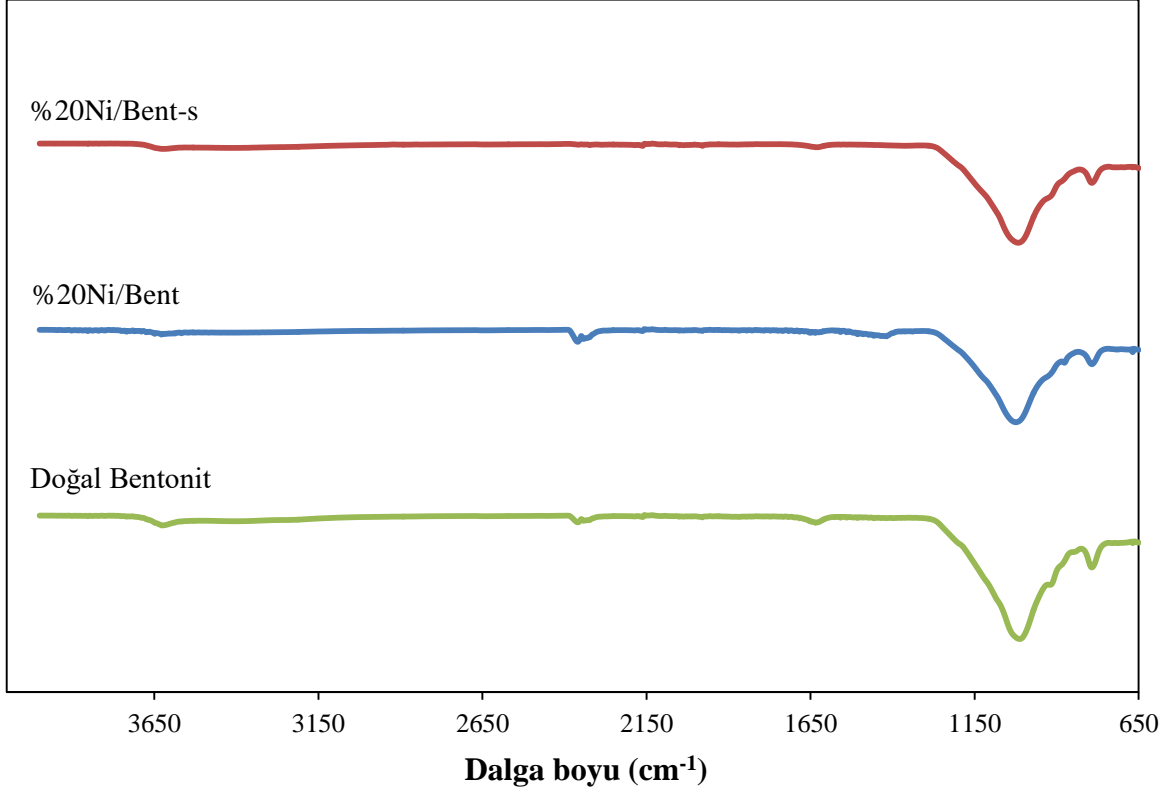


Şekil 4.23. Olivin Destekli Katalizörlerin FT-IR Spektrumları

Şekil 4.23'e göre, doğal olivin, kalsine olivin ve olivin destekli katalizörlerin FT-IR analizi sonuçları benzer bulunmuştur. Tüm örneklerde 982, 877 ve 837 cm^{-1} dalga boyunda görülen bantlar, forsterit ve liebenbergit gibi olivin grubu malzemelerde görülen karakteristik 3 ana Si-O bandını göstermektedir (El Hadri vd., 2019: 5445; Russell vd., 2010: 2486). Doğal olivinin yapısındaki yüksek MgO oranından, malzemenin forsteritik olivin olduğu anlaşılmaktadır. %6Ni/Olv ve %6Ni/kal.Olv'de 1507 cm^{-1} 'de görülen bant NiO fazının varlığına işaret etmektedir (El Hadri vd., 2019: 5445; Mironova-Ulmane vd., 2011: 1098). 3680 ve 1646 cm^{-1} dalga boyunda görülen titreşimlerin ise sırasıyla -OH gerilmelerini ve -OH bükülmelerini temsil ettiği değerlendirilmektedir (El Hadri vd., 2019: 5445; Kıpçak ve Kalpazan, 2020: 26438; Meşe vd., 2018: 98).

c) Bentonit Destekli Katalizörler

Doğal bentonit ve bentonit destekli katalizörlerin FT-IR grafikleri Şekil 4.24'te sunulmaktadır.



Şekil 4.24. Bentonit Destekli Katalizörlerin FT-IR Spektrumları

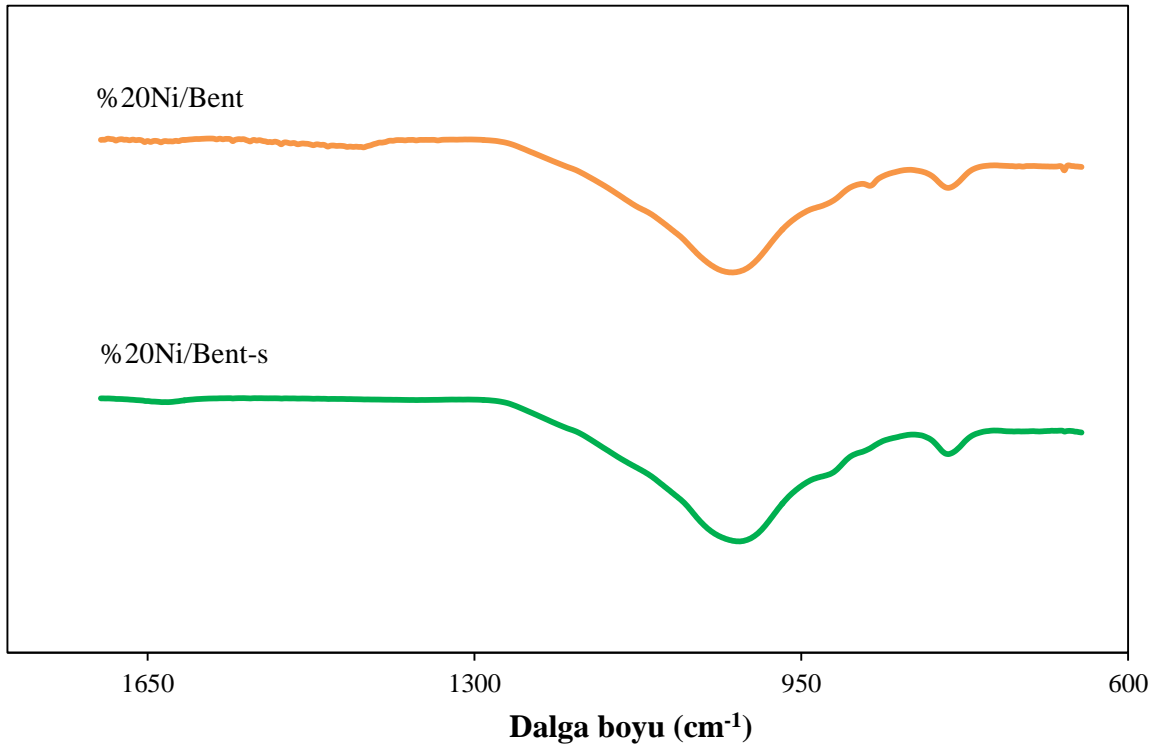
Bentonitin doğal halinde ve %20Ni içerikli katalizörlerde görülen 3628 ve 1645 cm^{-1} pikleri sırasıyla yapısal OH gruplarının titreşimleri ve hidrasyon suyunun açılma deformasyon titreşimleridir (Cótica vd., 2011: 189).

Doğal bentonitte bulunan 920 cm^{-1} bandının Al-OH-Al bükülme titreşimleri (oktahedral bölgede hidroksillere bağlı oktahedral katyonların ve/veya ikame atomlarının bükülme titreşimi) olduğu değerlendirilmektedir (Chihi vd., 2019: 190; Cótica vd., 2011: 189). Bu bant Nikel içerikli katalizörlerde görülmemiştir. Literatür baz alınarak, doğal bentonitte 850 cm^{-1} ; %20Ni/Bent ve %20Ni/Bent-s'de ise 876 cm^{-1} bandında görülen piklerin Al-OH-Fe titreşimleri olduğu yorumlanmaktadır (Cótica vd., 2011: 189). Literatürde oktahedral tabakadaki Mg-OH-Al, Al-OH-Al ve Fe-OH-Al içerisinde bulunan farklı -OH gruplarının temel gerilme titreşimlerinin 3412 cm^{-1} 'de geniş bir bantla gözlemlendiği ve bu bandın OH frekanslarına karşılık geldiği (silanol grupları, Si-O-H) açıklanmaktadır (Chihi

vd., 2019: 190). Söz konusu bant, doğal bentonitte 3458 cm^{-1} ; %20Ni/Bent ve %20Ni/Bent-s'te ise 3436 cm^{-1} dalga boyunda tespit edilmiştir.

780, 796 ve 1050 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler, quartz Si-O-Si bandını ifade etmektedir (Chihi vd., 2019: 190; Cótica vd., 2011: 189). Doğal bentonitte bu pikler 792 ve 1015 cm^{-1} ; %20Ni/Bent ve %20Ni/Bent-s'te ise 792 ve 1026 cm^{-1} bantlarında görülmektedir. Bentonit yapısında quartz fazının bulunduğu Şekil 4.16'da verilen XRD grafiğinde de açıklanmış olup FT-IR analizi ile doğrulanmaktadır.

Emdirme ve sütunlama yöntemleriyle hazırlanmış katalizörlerin bağ gruplarını karşılaştırmak için $650\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığı ayrıca incelenmiştir ve Şekil 4.25'te sunulmaktadır.



Şekil 4.25. Emdirme ve Sütunlama Yöntemleriyle Hazırlanmış Katalizörlerin FT-IR Spektrumlarının Karşılaştırılması

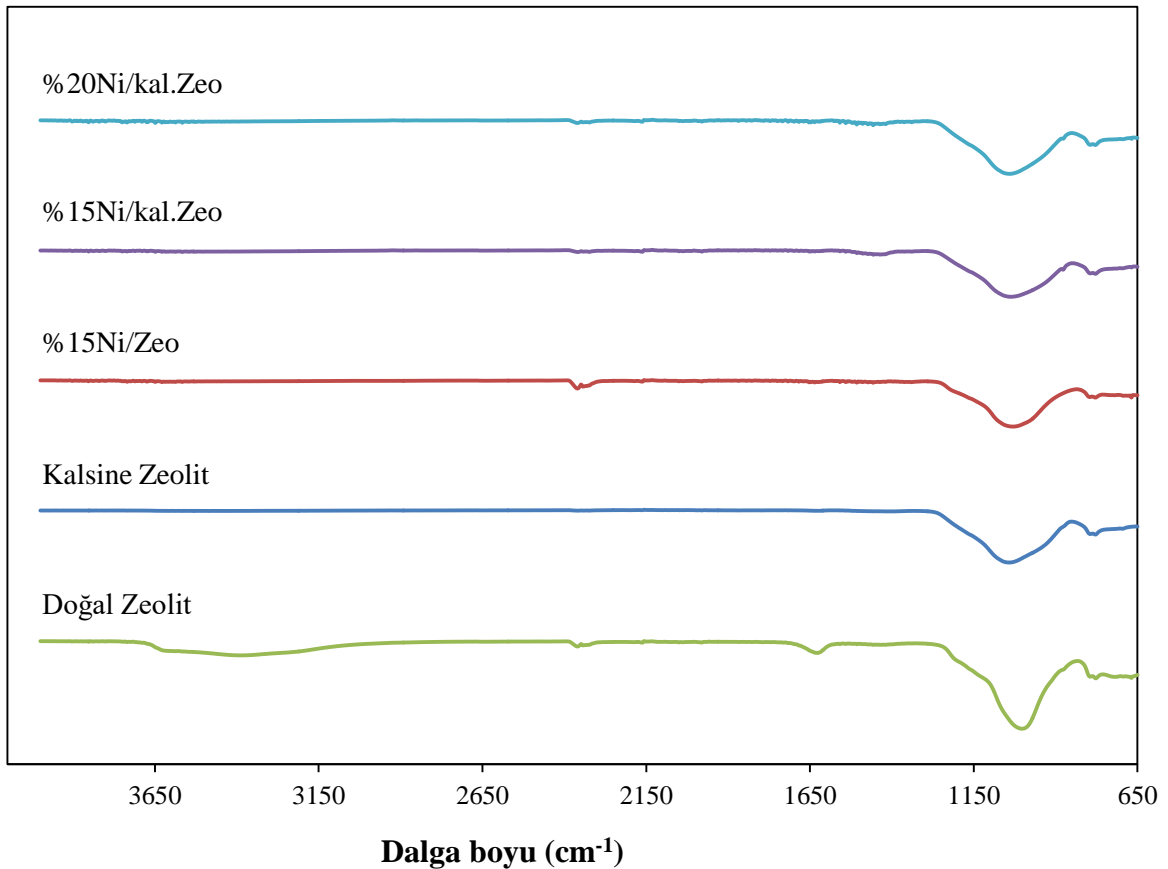
Şekil 4.25'e göre emdirme ve sütunlama yöntemleriyle hazırlanmış katalizörlerde görülen 3628 ve 1645 cm^{-1} pikleri sırasıyla yapısal OH gruplarının titreşimleri ve hidrasyon suyunun açılmal deformasyon titreşimleridir (Cótica vd., 2011: 189).

Her iki numunede de 876 cm^{-1} bandında görülen pikin Al-OH-Fe titreşimleri olduğu yorumlanmaktadır (Cótica vd., 2011: 189). Literatürde oktahedral tabakadaki Mg-OH-Al, Al-OH-Al ve Fe-OH-Al'da bulunan farklı -OH gruplarının temel gerilme titreşimlerinin 3412 cm^{-1} 'de gözlemlendiği ve bu bandın OH frekanslarını temsil ettiği açıklanmaktadır (Chihi vd., 2019: 191). Söz konusu bant, katalizörlerin her ikisinde de $3436\text{-}3449\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda tespit edilmiştir.

Litaretür verilerine göre $780, 796$ ve 1050 cm^{-1} dalga boylarında görülen quartz Si-O-Si pikleri, %20Ni/Bent ve %20Ni/Bent-s örneklerinde 792 ve 1026 cm^{-1} bölgelerinde görülmektedir (Chihi vd., 2019: 191; Cótica vd., 2011: 189).

d) Zeolit Destekli Katalizörler

Doğal ve kalsine zeolit ile zeolit destekli katalizörlerin FT-IR grafikleri Şekil 4.26'da sunulmuştur.



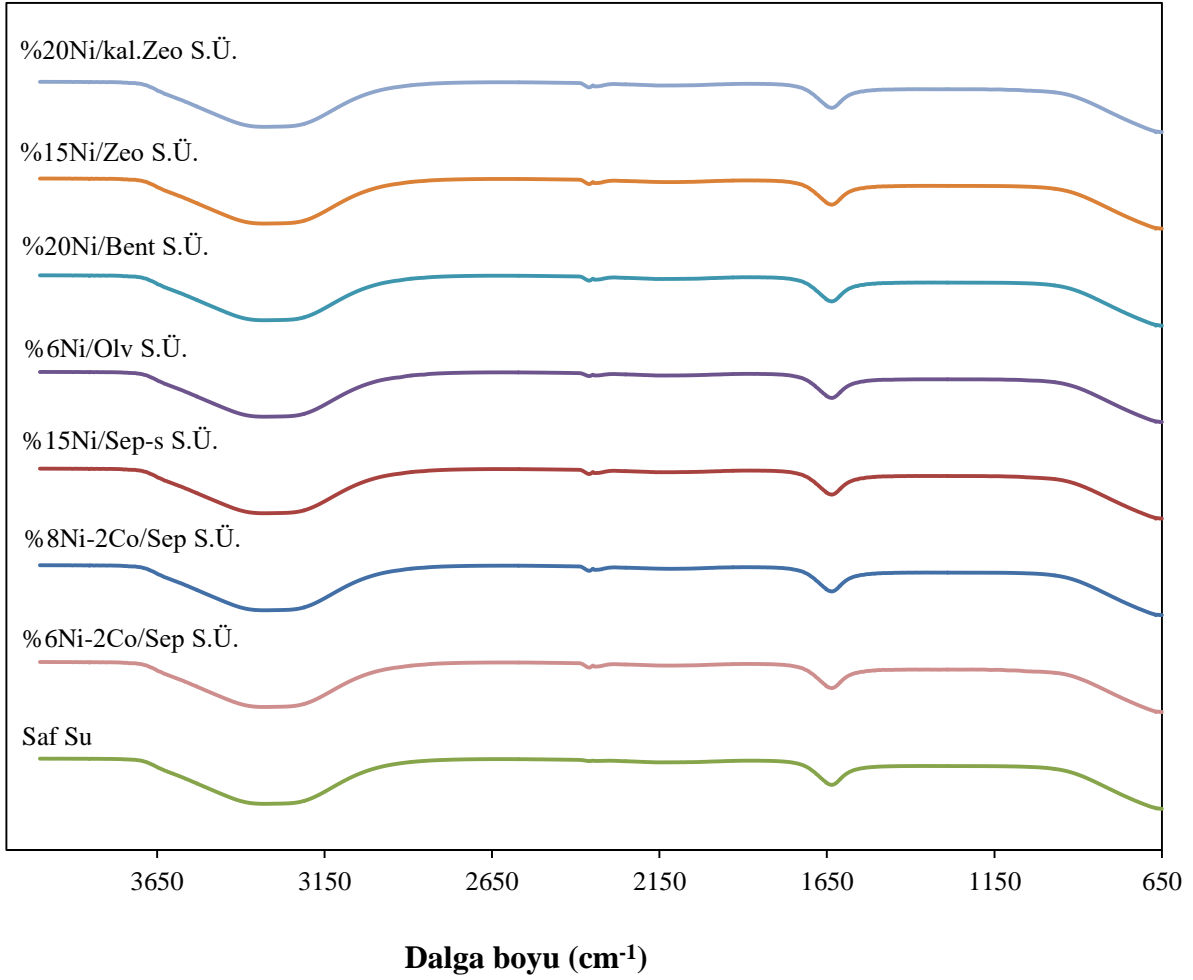
Şekil 4.26. Doğal Zeolit, Kalsine Zeolit ve Zeolit Destekli Katalizörlerin FT-IR Spektrumları

Şekil 4.26'da bulunan örneklerdeki en güçlü T–O gerilme titreşimi, doğal zeolitte 1003 cm^{-1} ; diğer numunelerde ise $\sim 1038\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (T = Si, Al). Bu bant, kristal yapıdaki alüminyum içeriğini tahmin etmek için önemlidir (Perraki ve Orfanoudaki, 2004: 12). Tüm örneklerde 778 cm^{-1} 'de görülen bandın; literatürde 770 cm^{-1} 'de görülen Al-Si-O titreşimlerini temsil ettiği değerlendirilmektedir (Cótica vd., 2011: 189). $794\text{--}795\text{ cm}^{-1}$ bandında bulunan adsorpsiyon kuvveti ise tüm numunelerde quartz fazın varlığını gösteren Si-O titreşimleridir (Chihi vd., 2019: 191).

3620 cm^{-1} bandı civarında yapısal OH gruplarının varlığı gözlemlenmektedir. $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ bandında ve $1635\text{--}1653\text{ cm}^{-1}$ ile dalga boyu aralığında görülen pikler sırasıyla silanol gruplarının (Si-O-H) titreşimleri ve suyun bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Chihi vd., 2019: 191; Perraki ve Orfanoudaki, 2004: 12). 3620 ve 3400 cm^{-1} dalga boyundaki pikler en belirgin olarak doğal zeolitte bulunmaktadır. Kalsine zeolit ve diğer katalizörlerde bu piklerin daha dar ve zayıf olduğu görülmektedir. Ayrıca en yüksek Ni oranına sahip %20Ni/kal.Zeo'da 1507 cm^{-1} 'de bulunan geniş pik NiO fazını temsil etmektedir (El Hadri vd., 2019: 5446; Mironova-Ulmane vd., 2011: 1098).

e) Sıvı ürünlerin FT-IR analizi sonuçları

Reaksiyon sonucu oluşan sıvı ürünlerin içeriğini yorumlayabilmek için bazı sıvı ürünlere FT-IR analizi uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.27'de sunulmuştur.



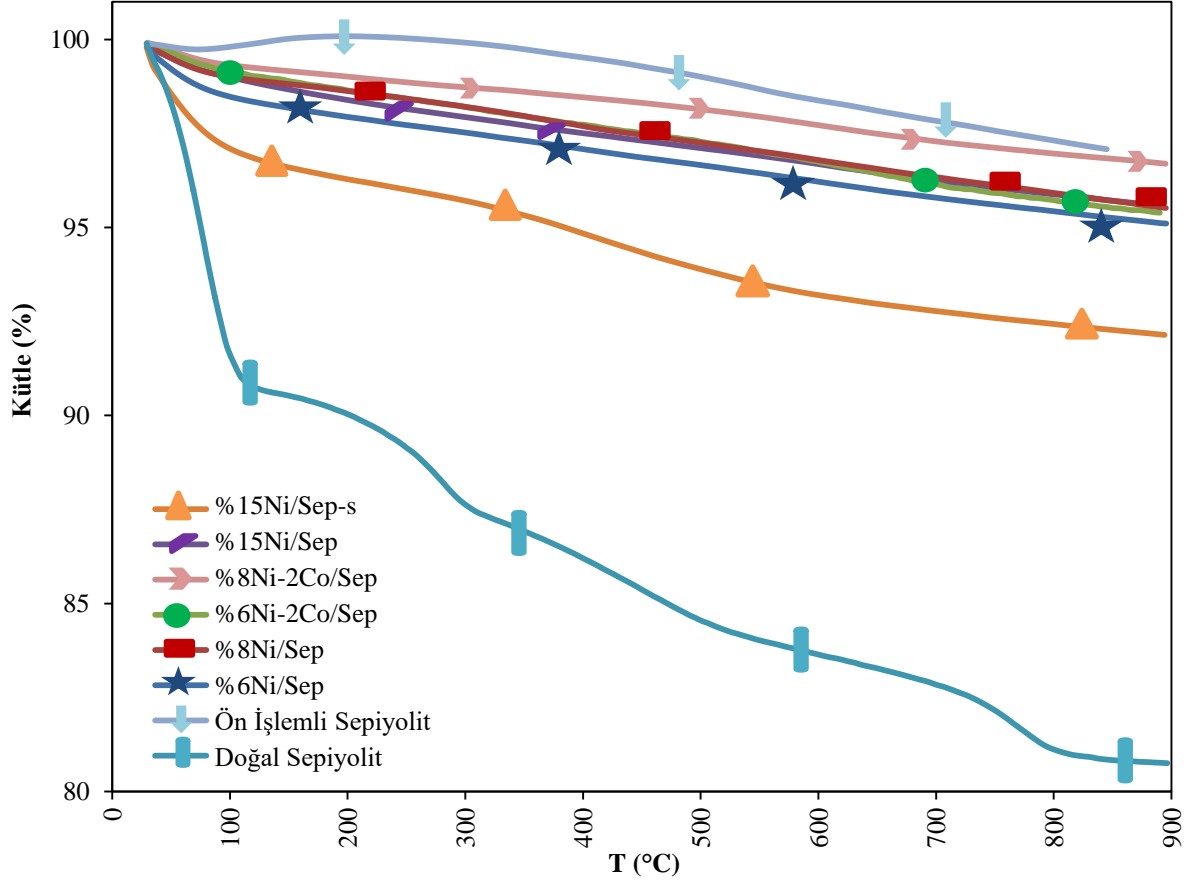
Şekil 4.27. Reaksiyon Sonucu Oluşan Bazı Sıvı Ürünlerin FT-IR Analizi Sonuçları

Şekil 4.27'ye göre saf su ve tüm sıvı ürünlerde görülen 3628 ve 1645 cm^{-1} pikleri sırasıyla yapısal OH gruplarının titreşimleri ve hidratasyon suyunun açılmal deformasyon titreşimleridir (Cótica vd., 2011: 189). Tüm örneklerin bağ grupları birbiriyle ve saf su ile aynıdır ve buna bağlı olarak reaksiyon sonucu oluşan tüm sıvı ürünlerin su olduğu yorumlanmaktadır.

4.2.4. TGA Sonuçları

a) Sepiyolit destekli katalizörlerin TGA grafikleri

Doğal sepiyolit, ön işlemlenmiş sepiyolit ve sepiyolit destekli katalizörlerin TGA grafikleri Şekil 4.28’de verilmiştir.



Şekil 4.28. Doğal Sepiyolit, Ön İşlemlenmiş Sepiyolit ve Sepiyolit Destekli Katalizörlerin TGA Grafikleri

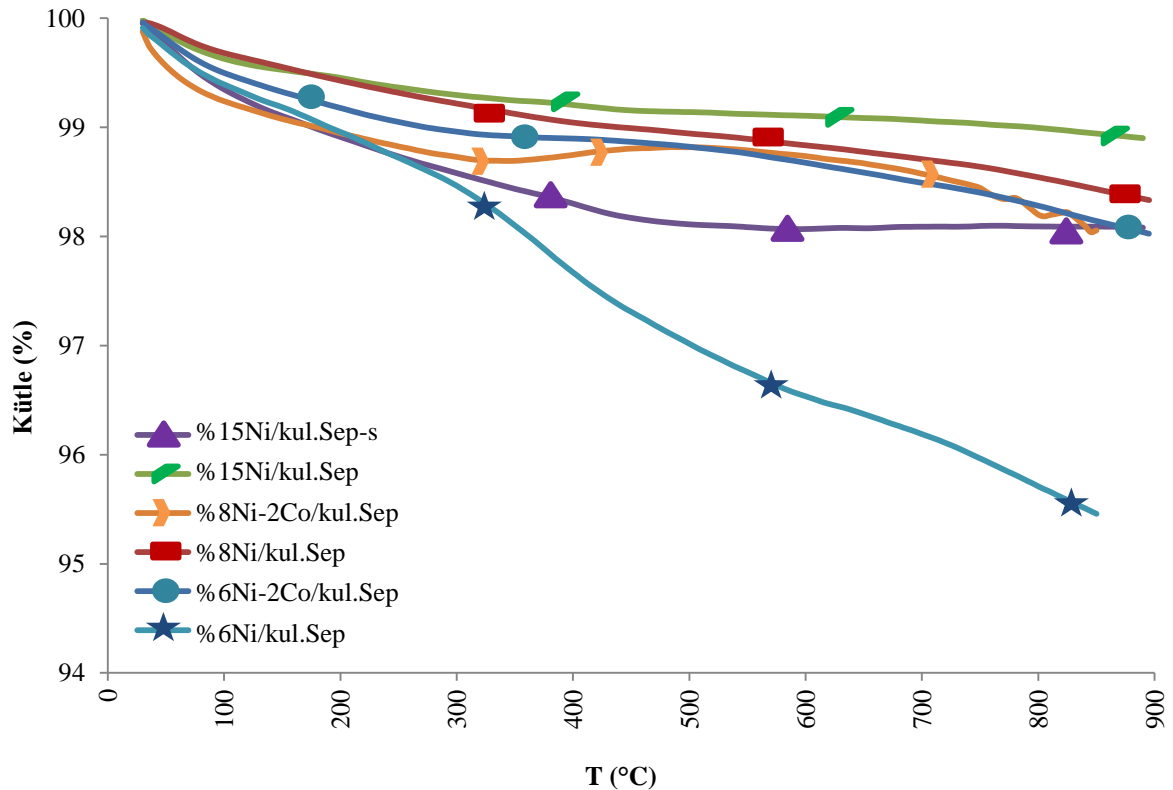
Şekil 4.28’de görüldüğü gibi, 30-900°C aralığında gerçekleştirilen TGA analizinde en fazla kütle kaybı doğal sepiyolitte yaşanmıştır. Doğal sepiyolit sıcaklığın 900°C’ye çıkmasıyla birlikte kütle kaybının %19,25’ini kaybetmiştir. Sepiyolit’in ilk ve hızlı kütle kaybı, sıcaklığın 100°C’ye ulaşmasından sonra yapıda bulunan hidroksilik suyun uzaklaşmasıyla 100-292°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. İkinci kütle kaybı, 292-460°C sıcaklık aralığında yapıdaki zeolitik suyun kaybedilmesiyle gerçekleşmiştir. 460-710°C arasında görülen üçüncü kütle kaybının ise, sepiyolit’in kil yapısındaki hidroksil gruplarının dehidroksilasyonundan kaynaklandığı yorumlanmaktadır (Meşe vd., 2018: 99). TGA

grafğine göre, emdirme öncesi sepiyolit ön işleminde uygulanan 900°C kalsinasyon sıcaklığının uygun olduğu değerlendirilmektedir.

Katalizörler, 900°C'lik kalsinasyonu da içeren ön işlem uygulanmış sepiyolit kullanılarak hazırlanmaktadır. Katalizör sentezi esnasındaki kalsinasyon sıcaklığı ise 500°C'dir. Bu nedenle, özellikle emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörler, 900°C'ye çıkıldığında en fazla %4,89 kütle kaybı yaşamıştır (%6Ni/Sep). Sütunlama yöntemiyle sentezlenen %15Ni/Sep-s katalizörü ise 100-300°C ve 450-600°C sıcaklık aralıklarında hızlı kütle kayıpları yaşamıştır. Kütle kaybı 600°C'den sonra da azalan bir hızla devam etmiştir. 900°C'ye ulaşıldığında ise kütlelerinin ~%7,85'ini kaybetmiştir. Bu durumun, sütunlama prosedüründe uygulanan 400°C'lik kalsinasyon işleminden kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

b) Sepiyolit destekli kullanılmış katalizörlerin TGA grafikleri

CO₂ metanasyonunda kullanılmış sepiyolit destekli katalizörlerin TGA grafikleri Şekil 4.29'da verilmiştir.

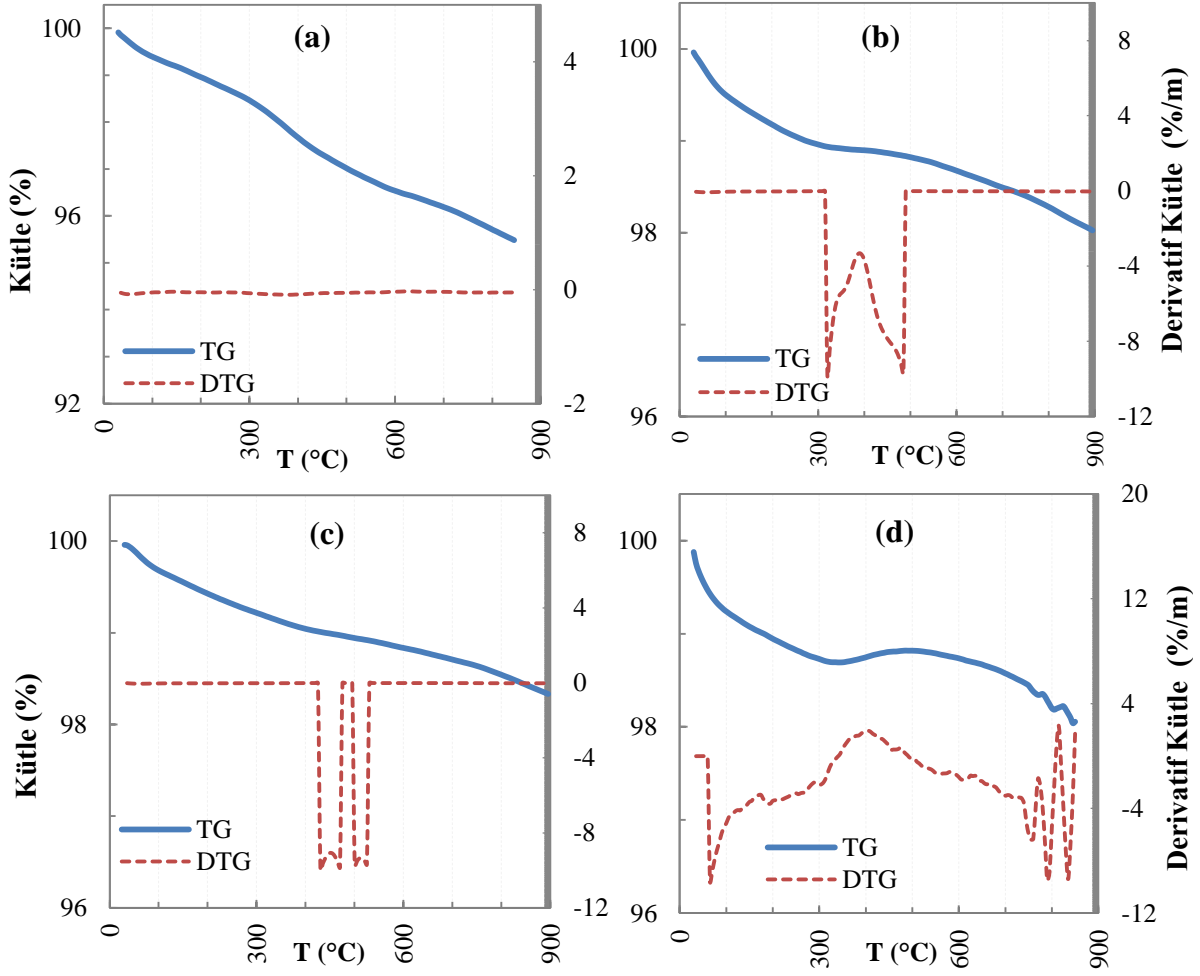


Şekil 4.29. CO₂ Metanasyonunda Kullanılmış Sepiyolit Destekli Katalizörlerin TGA Grafikleri

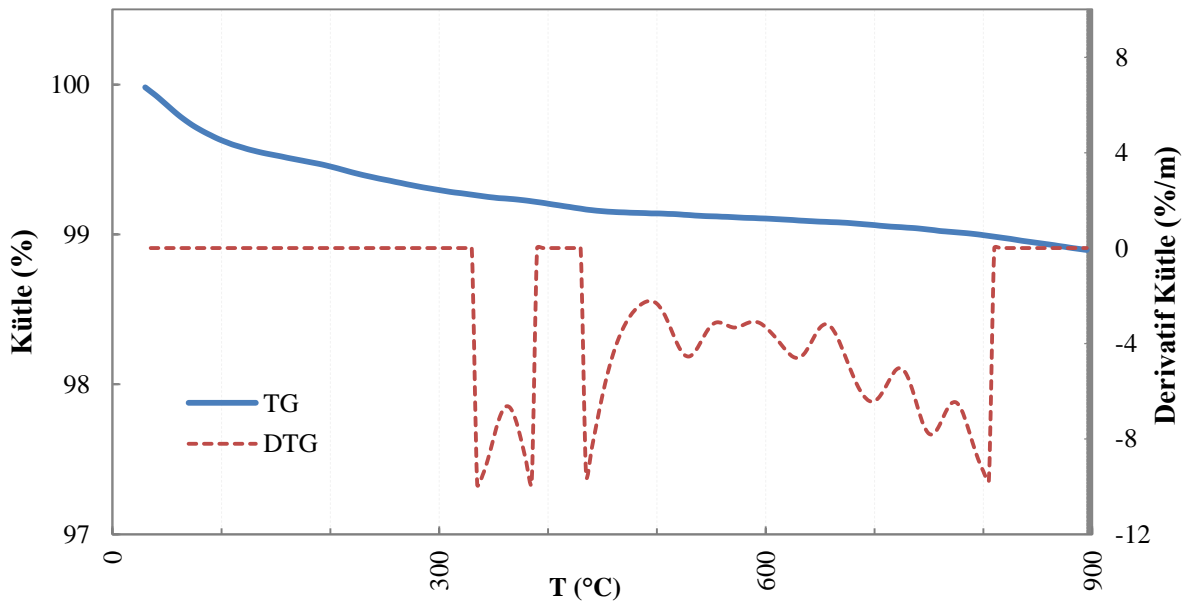
Şekil 4.29'a göre, kullanılmış katalizörler sıcaklık 900°C'ye yükseltildiğinde en fazla %4,5 oranında kütle kaybı yaşamıştır. Sepiyolite uygulanan ön işlem sırasında 900°C'de kalsinasyon yapıldığı için, katalizörlerde çok az kütle kaybı yaşanması beklenen bir sonuçtur. Tüm katalizörlerde 100-300°C sıcaklık aralığında hidroskopik su kaybı meydana gelmiştir. %8Ni-2Co/kul.Sep katalizörde, 300-460°C aralığında metalik Nikelin oksidasyonuna bağlı bir kütle artışı gözlemlenmiştir. %6Ni/kul.Sep katalizör, diğerlerine oranla en yüksek kütle kaybına uğramıştır.

Emdirme prosedüründe katalizör sentezi esnasındaki kalsinasyon sıcaklığı 500°C; sütunlama prosedüründe ise 400°C'dir. Bu nedenle, özellikle emdirme yöntemiyle sentezlenen kullanılmış katalizörlerde 600°C'ye kadar ciddi oranda bir kütle kaybı gerçekleşmemiştir. Sütunlama yöntemiyle sentezlenen ve CO₂'in metanasyonunda kullanılmış %15Ni/kul.Sep-s katalizör ise 450°C'ye kadar sürekli olarak kütle kaybetmiş, bu sıcaklıktan sonra ciddi bir kayıp yaşamamıştır.

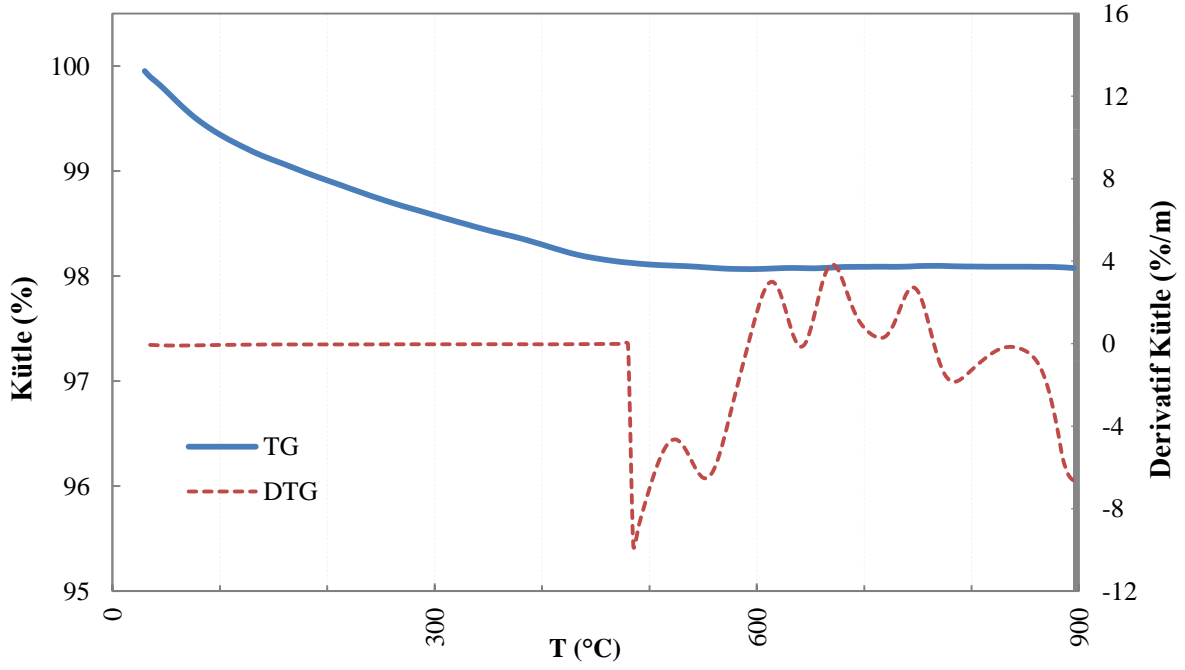
Sepiyolit destekli kullanılmış katalizörlere ait detaylı TG-DTG grafikleri sırasıyla Şekil 4.30, 4.31 ve 4.32'de sunulmaktadır.



Şekil 4.30. CO₂ Metanasyonunda Kullanılmış Sepiyolit Destekli Katalizörlerin TG-DTG Eğrileri (a: %6Ni/kul.Sep, b: %6Ni-2Co/kul.Sep, c: %8Ni/kul.Sep, d: %8Ni-2Co/kul.Sep)



Şekil 4.31. CO₂ Metanasyonunda Kullanılmış %15Ni/kul.Sep'in TG-DTG Eğrileri

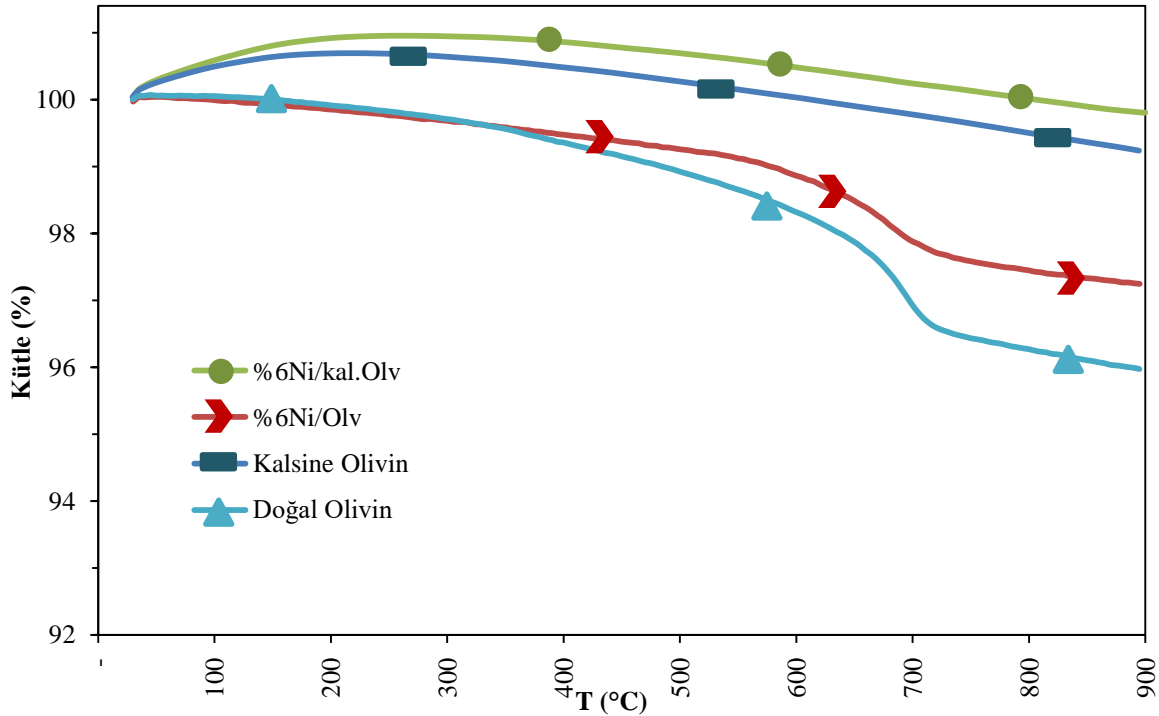


Şekil 4.32. CO₂ Metanasyonunda Kullanılmış Sütunlama Yöntemiyle Sentezlenen %15Ni/kul.Sep-s'in TG-DTG Eğrileri

Reaksiyonda kullanılmış sepiyolit destekli katalizörlerden en çok kütle kaybı %6Ni/kul.Sep'te gerçekleşmiştir. DTG eğrilerinde görülen, 250-350°C aralığındaki düşük sıcaklıklardaki kütle kayıpları aktif karbon ya da amorf karbonun oksidasyonuna; 550°C'den yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kayıplar ise inert karbonun (grafit) oksidasyonuna bağlıdır (Wang vd., 2012: 26). Toplam kütle kayıplarına bakılarak en fazla C birikiminin %6Ni/kul.Sep, %15Ni/kul.Sep-s ve %6Ni-2Co/kul.Sep katalizörlerde gerçekleştiği yorumlanabilmektedir. Kullanılmış katalizörlerde Ni oksidasyonu dolayısıyla görülmesi beklenen kütle artışı, yalnızca %8Ni-2Co/kul.Sep katalizörlerde gözlemlenmiştir.

c) Olivin destekli katalizörlerin TGA grafikleri

Doğal olivin ve olivin destekli katalizörlerin TGA grafikleri Şekil 4.33'te sunulmuştur.



Şekil 4.33. Doğal Olivin ve Olivin Destekli Katalizörlerin TGA Grafikleri

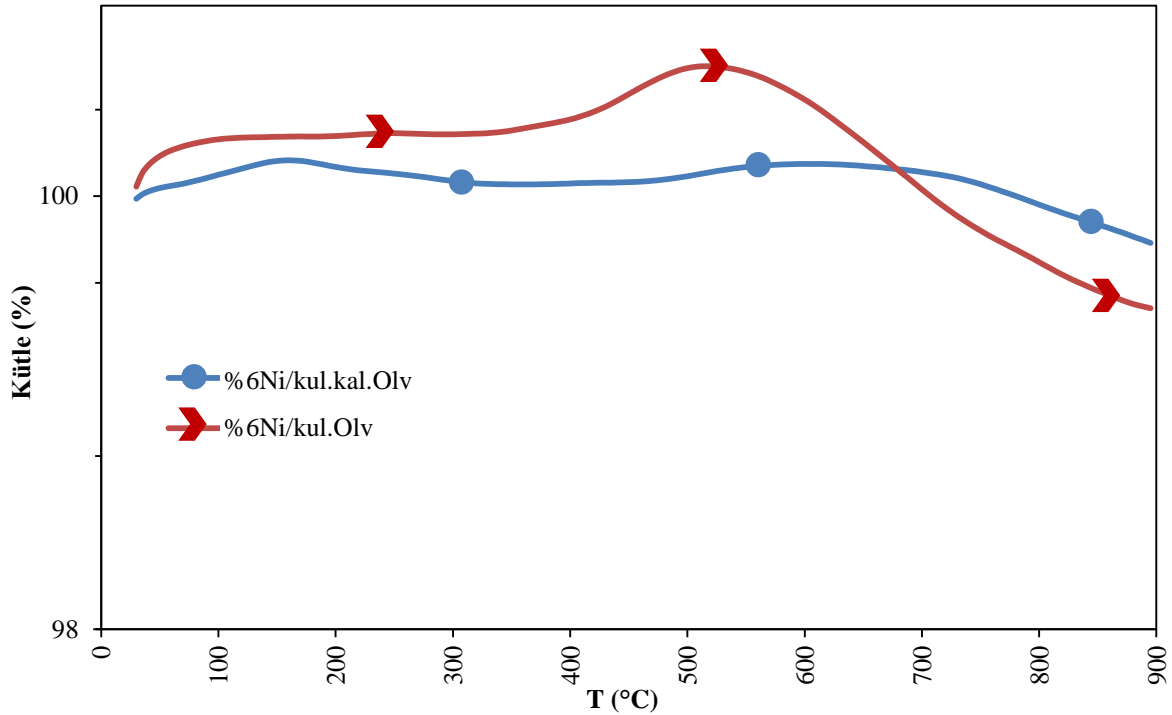
Doğal olivin düşük gözenekliliğe sahip taşa benzer yapıda bir silikat mineralidir. Şekil 4.33'e göre 900°C'ye kadar ısıtıldığında ~%4 oranında kütle kaybı gerçekleşmiştir. Literatürdeki benzer bir çalışmada doğal olivinin 1000°C'de kütle kaybı %2,38 olarak bulunmuştur ve bu düşük kütle kaybı olivinin hidratlanmamış moleküler yapısıyla açıklanmıştır (Acar, 2020: 28027).

Doğal olivinde 100-300°C aralığında gerçekleşen düşük kütle kaybı, yapıda az oranda bulunan fiziksel suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Doğal olivindeki önemli kütle kaybı 400-720°C aralığında yaşanmıştır. Bu sıcaklık aralığındaki kütle kaybı, Şekil 4.13'te bulunan XRD grafiğinde de tespit edilen serpentit grubundan lizardit fazının ($Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$) dehidroksilasyonundan kaynaklanmaktadır (Acar, 2020: 28027). Literatürde, bu aralıktaki 409-488°C bölgesinde, safsızlıkların ısı etkisinden kaynaklanan endotermik pikler oluşturduğu açıklanmıştır. Ayrıca 513-817°C aralığında gerçekleşen büyük kütle kaybının ise yine lizardit fazındaki yapısal suyun uzaklaşması nedeniyle gerçekleştiği ifade edilmiştir (Acar, 2020: 28027).

Herhangi bir ön işlem/kalsinasyon uygulanmamış olivin kullanılarak sentezlenen %6Ni/Olv katalizör, emdirme prosedüründe 500°C’de uygulanan kalsinasyon dışında ısı işlem görmemiştir. Bu nedenle TGA eğrisi ve kütle kaybı yaşanan sıcaklık aralığı doğal olivin ile aynıdır. %6Ni/Olv, 900°C’de kütlelerinin ~%2,7’sini kaybetmiştir ve 500°C’lik kalsinasyon nedeniyle, kütle kaybı doğal olivinden daha azdır. 900°C’de kalsine edilmiş olivin ise beklentilere uygun olarak çok az kütle kaybı yaşamıştır ve bu oran 900°C’de ~%0,75’tir.

d) Olivin destekli kullanılmış katalizörlerin TGA grafikleri

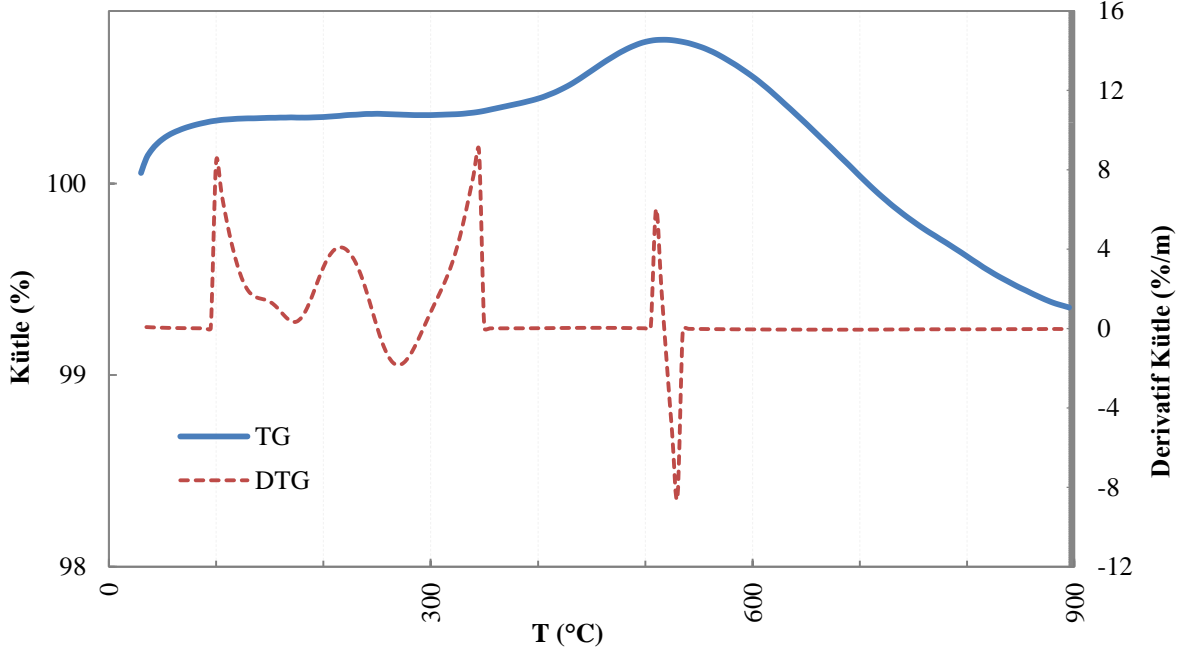
CO₂ metanasyonunda kullanılmış olivin destekli katalizörlerin TGA grafikleri Şekil 4.34’te verilmiştir.



Şekil 4.34. CO₂ Metanasyonunda Kullanılmış Olivin Destekli Katalizörlerin TGA Grafikleri

Olivin oldukça düşük gözenekliliğe sahip bir silikat minerali olması dolayısıyla olivin destekli katalizörlerde ciddi kütle kayıpları yaşanmaması beklenen bir sonuçtur. Literatürde olivinin düşük kütle kaybı, hidratlanmamış moleküler yapısıyla açıklanmaktadır (Acar, 2020: 28027). Literatüre göre olivinin TG grafiklerinde 2 aşama mevcuttur: 300°C’ye kadar nem ve yüzeyde absorplanan uçucu malzemelerin uzaklaşması; 300°C’nin üzerinde ise karbon türlerinin yanması ve katalizörün metal içeriğinin oksitlenmesi aşamaları gerçekleşmektedir

(Wang vd., 2016: 12917). CO₂ metanasyonunda kullanılmış %6Ni/kul.Olv ve %6Ni/kul.kal.Olv katalizörlerin detaylı TG-DTG grafikleri sırasıyla Şekil 4.35 ve 4.36'da sunulmaktadır.

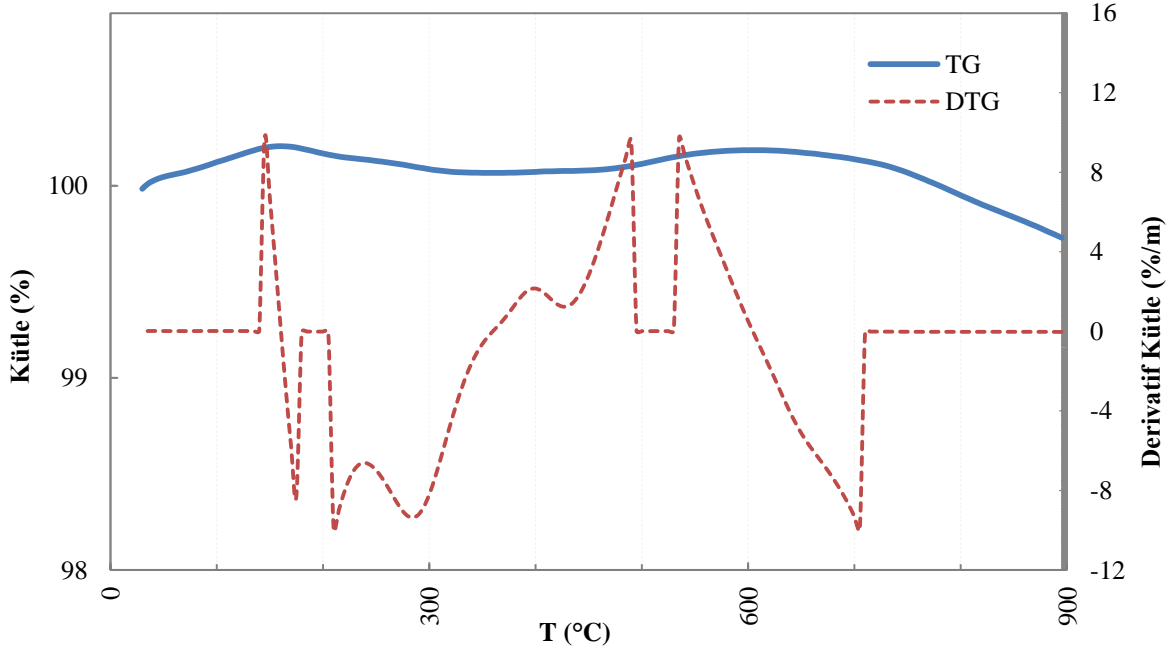


Şekil 4.35. CO₂ Metanasyonunda Kullanılmış %6Ni/kul.Olv'in TG-DTG Eğrileri

Şekil 4.35'te görüldüğü gibi %6Ni/kul.Olv katalizörde, 400°C'ye kadar kütle kaybı yaşanmamış, 400-550°C aralığında ise Ni oksidasyonuna bağlı kütle artışı yaşanmıştır. 550°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kütle giderek azalmaktadır. Bu aralık inert karbonun (grafitin) uzaklaştığı bölgedir. Dolayısıyla %6Ni/kul.Olv katalizörde, aktif (amorf) karbon değil, çok düşük miktarda grafit birikimi gerçekleştiği yorumlanabilmektedir.

%6Ni/kul.Olv hazırlanırken emdirme prosedürüne göre 500°C'de kalsine edilmiştir. Bu nedenle %6Ni/kul.Olv'de gözlemlenen 500-817°C aralığındaki kütle kaybı, doğal olivinin yapısında bulunan serpentit grubundan lizardit fazının (Mg₃(Si₂O₅)(OH)₄) dehidroksilasyonundan kaynaklanmaktadır (Acar, 2020: 28027).

Kalsine olivin kullanılarak sentezlenmiş ve CO₂'in metanasyonunda kullanılmış %6Ni/kul.kal.Olv'in TG ve DTG grafiği Şekil 4.36'da verilmektedir.

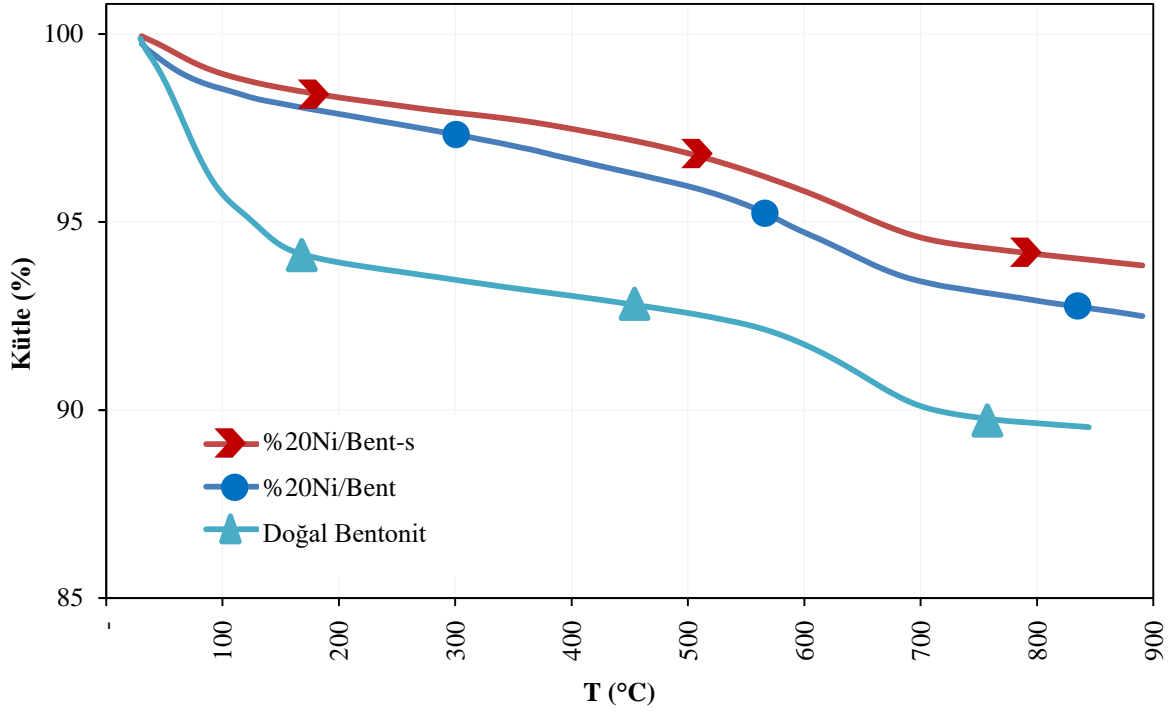


Şekil 4.36. CO₂ Metanasyonunda Kullanılmış %6Ni/kul.kal.Olv'in TG-DTG Eğrileri

900°C'de kalsine edilmiş olivin kullanılarak sentezlenen katalizörün CO₂ metanasyonunda kullanılmış halinde kütle kaybı yok sayılabilecek kadar azdır (Şekil 4.36). Reaksiyonda kullanılmış %6Ni/kul.kal.Olv'de, öncelikle düşük sıcaklık bölgesinde (250-350°C) aktif (amorf) karbonun uzaklaşmasına bağlı kütle düşüşü, 400-550°C aralığında Ni oksidasyonuna bağlı kütle artışı daha sonra ise 550°C'den yüksek sıcaklıklarda grafitin uzaklaşmasına bağlı yeniden kütle düşüşü gözlemlenmektedir. Bu durumda %6Ni/kul.kal.Olv üzerinde her iki tür karbonun da çok az miktarda oluştuğu söylenebilir. Ayrıca kalsine olivinle sentezlenmiş katalizörün, doğal olivinle sentezlenen katalizöre göre daha az kütle kaybettiği görülmektedir. Bu durum, %6Ni/kul.kal.Olv'in kok oluşumuna karşı daha dirençli olduğu şeklinde yorumlanmaktadır (Wang vd., 2016: 12917). Şekil 4.34, 4.35 ve 4.36'da elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur.

e) Bentonit destekli katalizörlerin TGA grafikleri

Doğal bentonit ve bentonit destekli katalizörlerin TGA grafikleri Şekil 4.37’de sunulmuştur.



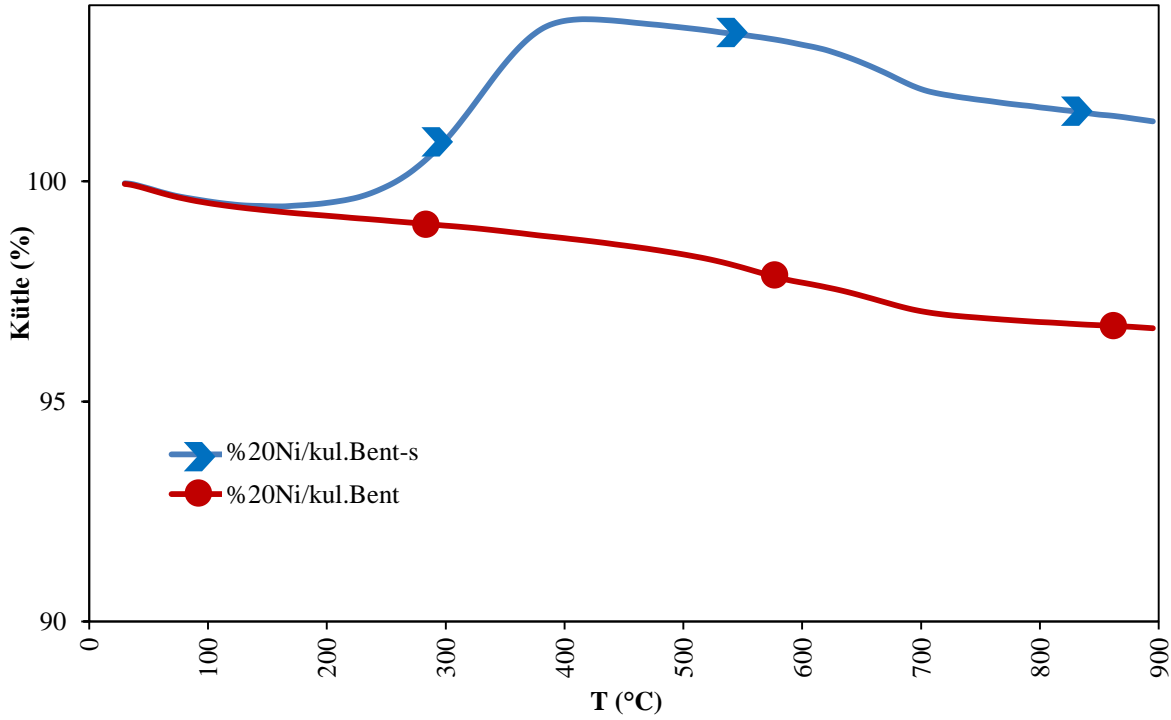
Şekil 4.37. Doğal Bentonit ve Bentonit Destekli Katalizörlerin TGA Grafikleri

Şekil 4.37’ye göre, doğal bentonit, 850°C’ye kadar kütesinin ~%10,5’ini kaybetmiştir. 200°C’ye kadar ve 600-700°C sıcaklık aralıklarında önemli kütle kayıpları mevcuttur. Doğal bentonitin TGA eğrisi literatür ile uyumludur (Cótica vd., 2011: 189). %20Ni/Bent, doğal bentonit ile benzer sıcaklık aralıklarında kütle kayıpları yaşamıştır. 880°C’de kütesinin ~%7,5’ini kaybetmiştir. %20Ni/Bent’in doğal bentonite göre daha az kütle kaybı yaşamasının nedeni, emdirme prosedüründe uygulanan 500°C’lik kalsinasyondur. Bu duruma bağlı olarak %20Ni/Bent’te, 500°C’nin üzerine çıkıldığında kütle kaybının arttığı gözlemlenmektedir.

%20Ni/Bent-s, 100-300°C ve 500-700°C aralığında olmak üzere 2 bölgede hızlı kütle kaybı yaşamıştır. 900°C’ye geldiğinde toplamda yaklaşık %6,1’lik bir kayıp mevcuttur. %20Ni/Bent-s katalizöre, sütunlama işlemi esnasında 400°C’de kalsinasyon yapıldığı için, bu sıcaklıktan sonra kütle kaybının artması beklenen bir durumdur.

f) Bentonit destekli kullanılmış katalizörlerin TGA grafikleri

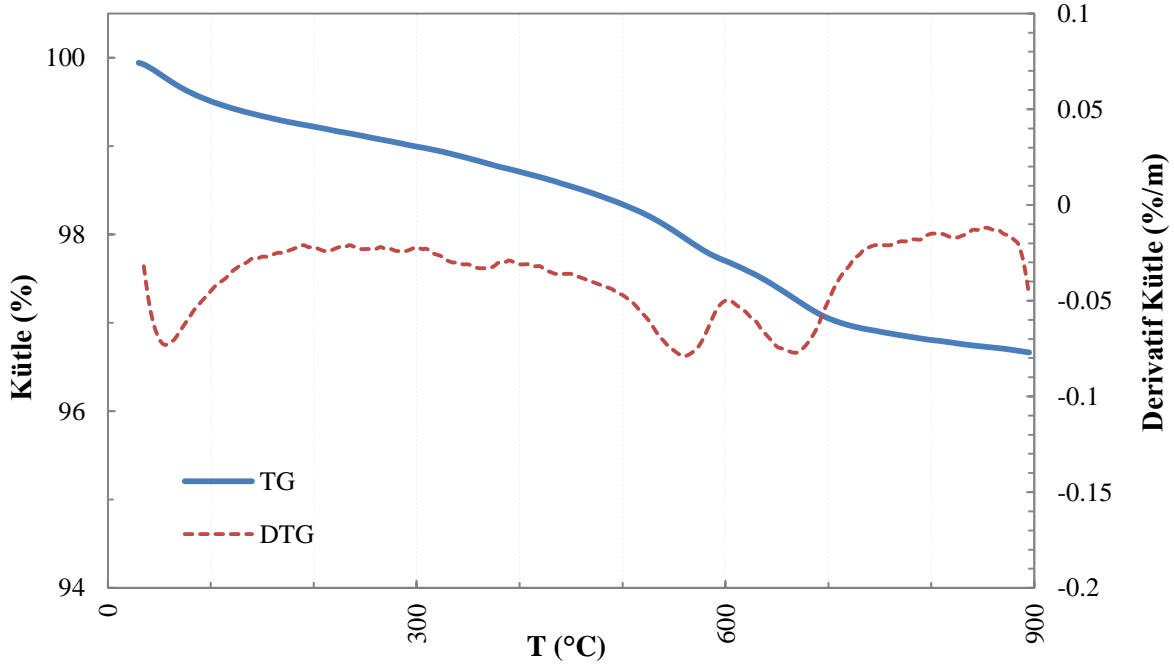
CO₂ metanasyonunda kullanılmış bentonit destekli katalizörlerin TGA grafikleri Şekil 4.38'de sunulmaktadır.



Şekil 4.38. CO₂ Metanasyonunda Kullanılmış Bentonit Destekli Katalizörlerin TGA Grafikleri

300, 400, 500 ve 600°C'de yürütülen CO₂'in metanasyonunda kullanılmış %20Ni/kul.Bent'in 900°C'de kütlesinin sadece ~%3,3'ünü kaybettiği görülmektedir. %20Ni/kul.Bent-s katalizörde ise 200°C'ye kadar hafif kütle kaybı, 200-400°C aralığında metalik Nikelin oksidasyonuna bağlı bir kütle artışı (Yao vd., 2013: 7273) ve 400°C'nin üzerinde yeniden kütle kaybı yaşandığı görülmektedir. Ancak 900°C'ye gelindiğinde, başlangıç durumuna göre kütle kaybı yaşanmamıştır.

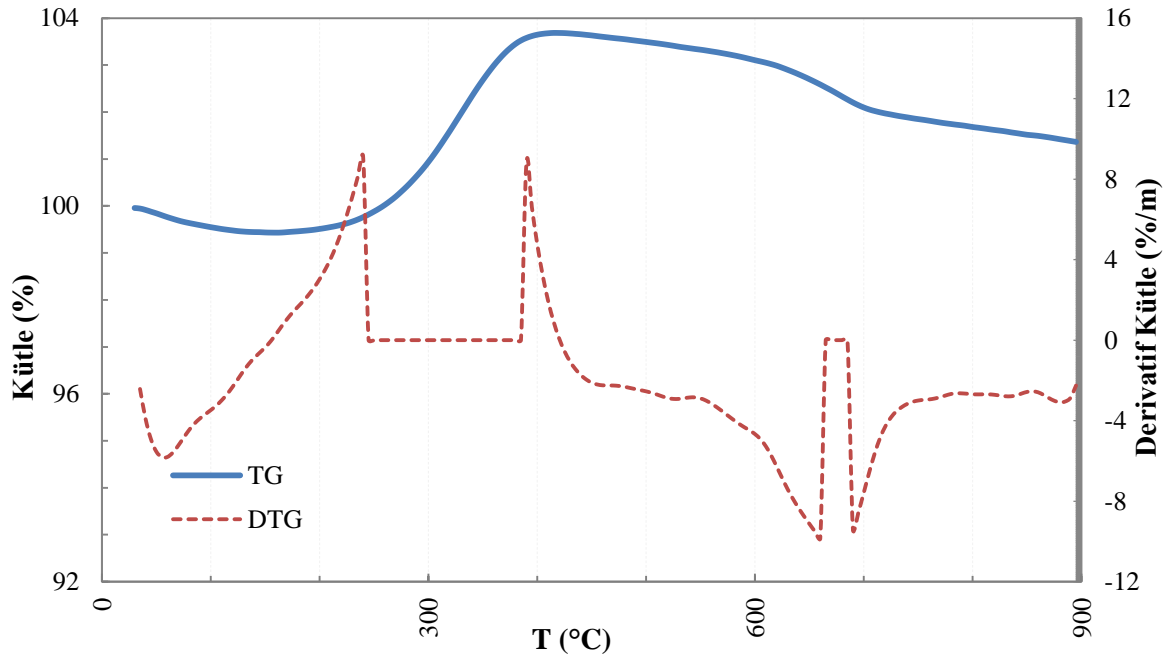
CO₂'in metanasyonunda kullanılmış %20Ni/kul.Bent ve %20Ni/kul.Bent-s katalizörlerin TG ve DTG eğrileri detaylı olarak sırasıyla Şekil 4.39 ve 4.40'ta verilmiştir.



Şekil 4.39. CO₂ Metanasyonunda Kullanılmış %20Ni/kul.Bent'in TG-DTG Eğrileri

Literatürde 280°C'nin altındaki az miktarda kütle kayıpları, nemin ve bazı kolayca oksitlenen karbonlu türlerin (atomik C ve Ni karbit gibi bileşenlerin) uzaklaşmasıyla açıklanmaktadır (Yao vd., 2013: 7273). Şekil 4.39'a bakıldığında %20Ni/kul.Bent'in, 255°C'ye kadar kütle kaybının yaklaşık %1'ini kaybettiği görülmektedir. 520-715°C aralığında görülen büyük kütle kaybı (~%1,3), kullanılan katalizörde biriken grafitin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

CO₂'in metanasyonunda kullanılmış %20Ni/kul.Bent-s'nin TG ve DTG grafiği Şekil 4.40'ta verilmektedir.

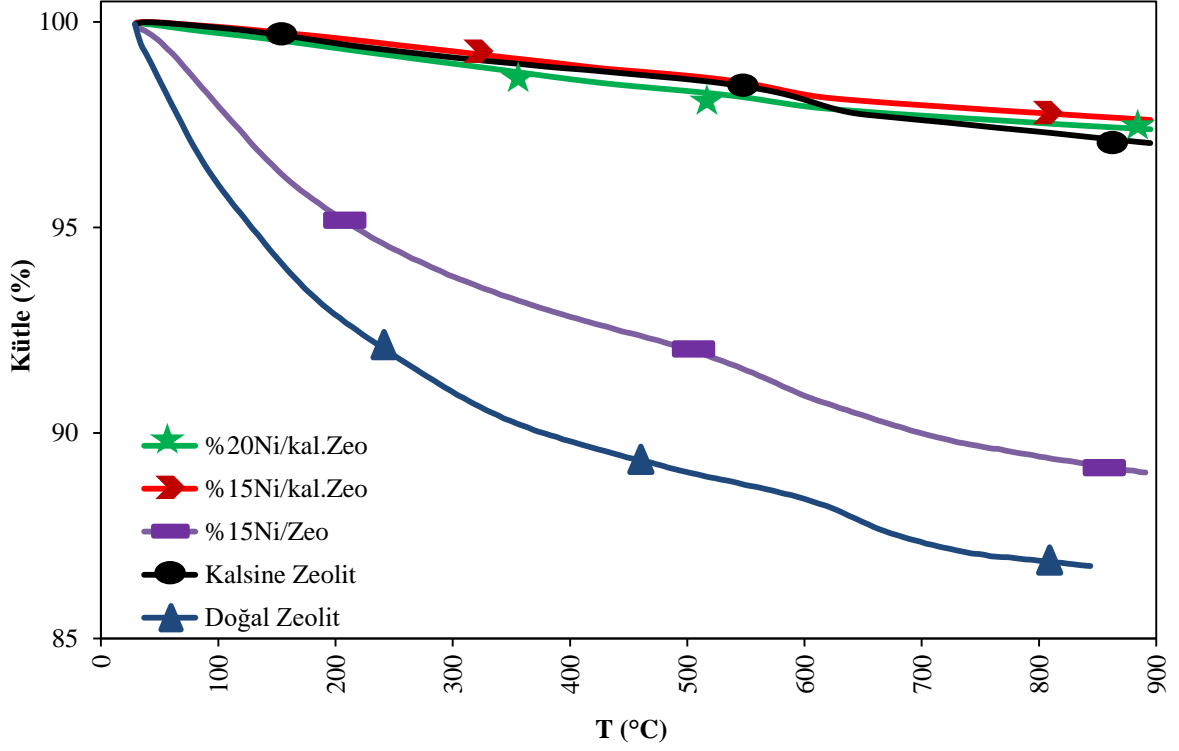


Şekil 4.40. CO₂ Metanasyonunda Kullanılmış %20Ni/kul.Bent-s'in TG-DTG Eğrileri

Şekil 4.40'a bakıldığında %20Ni/kul.Bent-s'in, 200°C'ye kadar kütesinin yaklaşık %0,5'ini kaybettiği görülmektedir. 250-350°C aralığındaki düşük sıcaklıklardaki kütle kayıpları aktif karbon ya da amorf karbonun oksidasyonuna bağlıdır ancak bu bölgede büyük bir kayıp görülmemektedir. Bu nedenle katalizör üzerinde amorf karbon bulunmadığı yorumlanabilmektedir. 200°C'den sonra başlayan kütle artışı ise Nikel oksidasyonuna bağlıdır (Wang vd., 2016: 12917; Yao vd., 2013: 7273). 550°C'den yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kayıplar ise inert karbonun (grafit) oksidasyonuna bağlıdır (Wang vd., 2012: 26). 400-700°C aralığında görülen kütle kaybı (~%1), kullanılan katalizörde biriken grafitin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ancak TG eğrisine bakıldığında başlangıç ve bitiş arasında kütle kaybı olmadığı, aksine kütle artışı yaşandığı görülmektedir. Dolayısıyla katalizör üzerindeki C birikiminin ihmal edilebilecek düzeyde olduğu yorumlanmaktadır.

g) Zeolit destekli katalizörlerin TGA grafikleri

Doğal zeolit, kalsine zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin TGA grafikleri Şekil 4.41’de sunulmuştur.



Şekil 4.41. Doğal Zeolit, Kalsine Zeolit ve Zeolit Destekli Katalizörlerin TGA Grafikleri

Şekil 4.41’e göre, en yüksek kütle kaybı beklentilere uygun olarak doğal zeolitte gerçekleşmiştir. Doğal zeolitin TG eğrisi literatür ile oldukça benzerdir (Mansouri vd., 2013: 147; Perraki ve Orfanoudaki, 2004: 14). 830°C’de kütle kaybının %13,2’sini kaybetmiştir. Doğal zeolit kullanılarak sentezlenen %15Ni/Zeo ise kütle kaybı yaşanan sıcaklık aralıkları bakımından doğal zeolit ile benzer bir eğri göstermektedir ve 880°C’de kütle kaybının %11’ini kaybetmiştir.

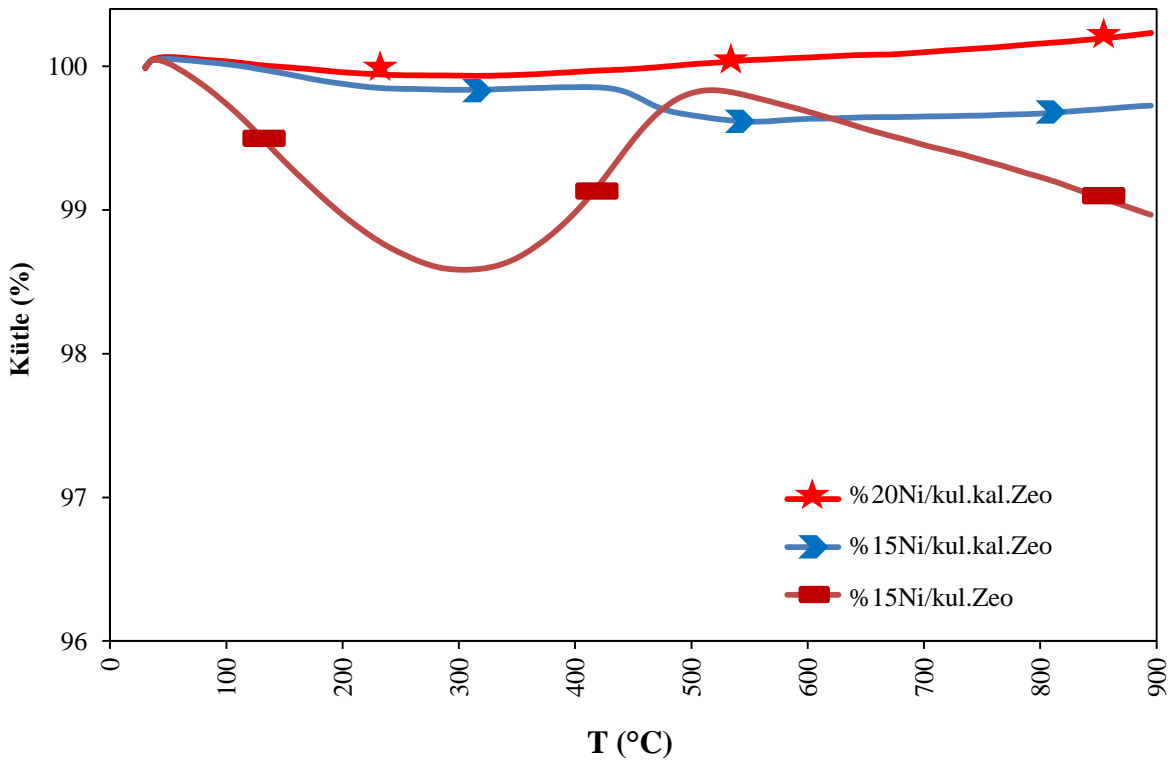
Doğal zeolit değerlendirildiğinde, 450°C’ye kadar olan sıcaklıklarda yapı bozulmadan zeolitin adsorbe suyu uzaklaşmaktadır (Perraki ve Orfanoudaki, 2004: 12). Bir zeolitten ısıtma ile kaybedilen su yüzdesi, adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsüdür çünkü ayrılan suyun bıraktığı boşluk hacminin diğer moleküllerin adsorpsiyonu için kullanılabileği anlamına gelmektedir (Perraki ve Orfanoudaki, 2004: 12). 400°C’nin üzerine çıkıldığında yapısal su (OH grupları) ayrılmaya başlar (Mansouri vd., 2013: 147). 700°C’ye kadar devam eden

kayıplar higroskopik su ve zeolit çerçevesinin kanallarında ve boşluklarında bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Doğal zeolitin 150-400°C aralığındaki dehidrasyon hızı ve literatürdeki bilgiler incelendiğinde, kullanılan zeolit malzemenin; heulandit-klinoptilolit izomorf serisinin (“heulandit tip-II”) bir üyesi olduğu değerlendirilmektedir (Perraki ve Orfanoudaki, 2004: 14).

900°C’de kalsine edilmiş zeolit, 880°C’de yaklaşık %3 kütle kaybı yaşamıştır. Bu durum, kalsinasyon işlemi sonrasında bir süre beklediği için numunenin nemlenmiş olmasıyla açıklanabilir. Kalsine edilmiş zeolitle sentezlenen %15Ni/kal.Zeo ve %20Ni/kal.Zeo katalizörlerinde de beklediği şekilde kütle kaybı ihmal edilebilecek kadar azdır.

h) Zeolit destekli kullanılmış katalizörlerin TGA grafikleri

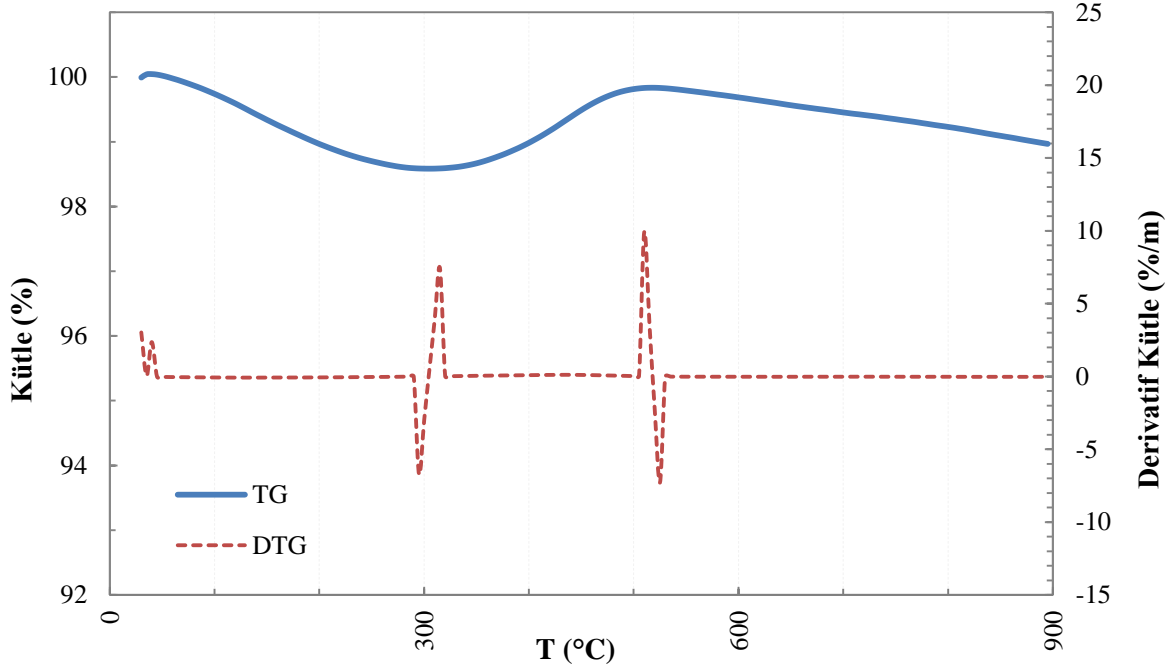
CO₂ metanasyonunda kullanılmış zeolit destekli katalizörlerin TGA grafikleri Şekil 4.42’de sunulmaktadır.



Şekil 4.42. CO₂ Metanasyonunda Kullanılmış Zeolit Destekli Katalizörlerin TGA Grafikleri

%15Ni/kul.kal.Zeo'in kütle kaybı yok denecek kadar azdır. %20Ni/kul.kal.Zeo (k) ise kütle kazanımı yaşamıştır. Kullanılmış katalizörlerde yaşanan bu durum, katalizör üzerinde

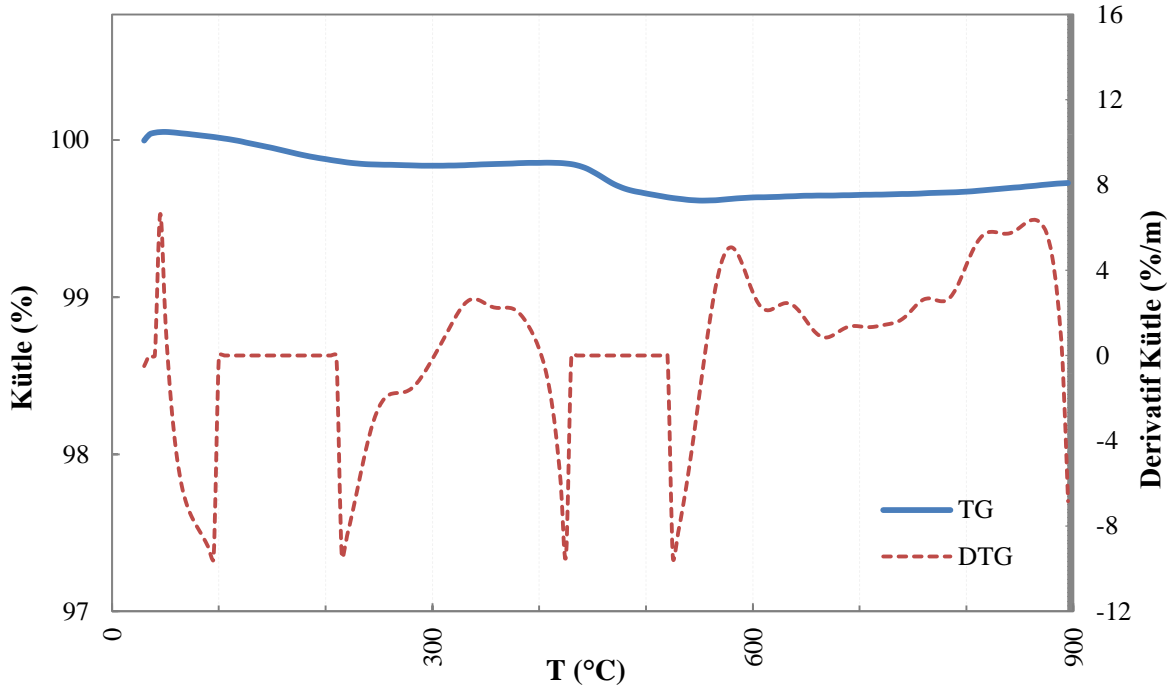
neredeyse hiç C birikimi olmadığını göstermektedir. CO₂ metanasyonunda kullanılmış %15Ni/kul.Zeo, %15Ni/kul.kal.Zeo ve %20Ni/kul.kal.Zeo'in TG ve DTG grafikleri sırasıyla Şekil 4.43, 4.44 ve 4.45'te detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 4.43. CO₂ Metanasyonunda Kullanılmış %15Ni/kul.Zeo'in TG-DTG Eğrileri

Şekil 4.43'e göre CO₂ metanasyonunda kullanılmış %15Ni/kul.Zeo katalizörün TG eğrisinde 300°C'ye kadar kütle azaldığı görülmektedir. Bu sıcaklığa kadar olan kütle kayıpları, nemin ve katalizör üzerinde absorplanan uçucu bileşenlerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 300°C'nin üzerinde ise C türleri yanarak uzaklaşmaya başlamaktadır. 300-500°C aralığında gözlemlenen belirgin ağırlık artışı, karbon türlerinin yanmasını bastıran metalik Ni oksidasyonundan kaynaklanırken, daha yüksek sıcaklıklarda zıt bir eğilim ortaya çıkmaktadır (Wang vd., 2016: 12917; Yao vd., 2013: 7273). DTG eğrisinde de, 300 ve 500°C'de oluşan değişimleri doğrular 2 endotermik pik bulunmaktadır. İnert C (grafit) 540°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda uzaklaşmaktadır. 540°C'den daha düşük sıcaklıklarda uzaklaşabilen reaktif C türleri, yaklaşık %1,4 kütle kaybına neden olmuştur (30-285°C). 540°C'nin üzerinde, inert C uzaklaşmasının neden olduğu kütle kaybı ise yaklaşık %0,8 kadardır (490-900°C). Kütle kaybı değerlerine göre, katalizörde reaktif C türlerinin inert C'a göre daha çok birikmiş olduğu yorumlanabilmektedir (Yao vd., 2013: 7273).

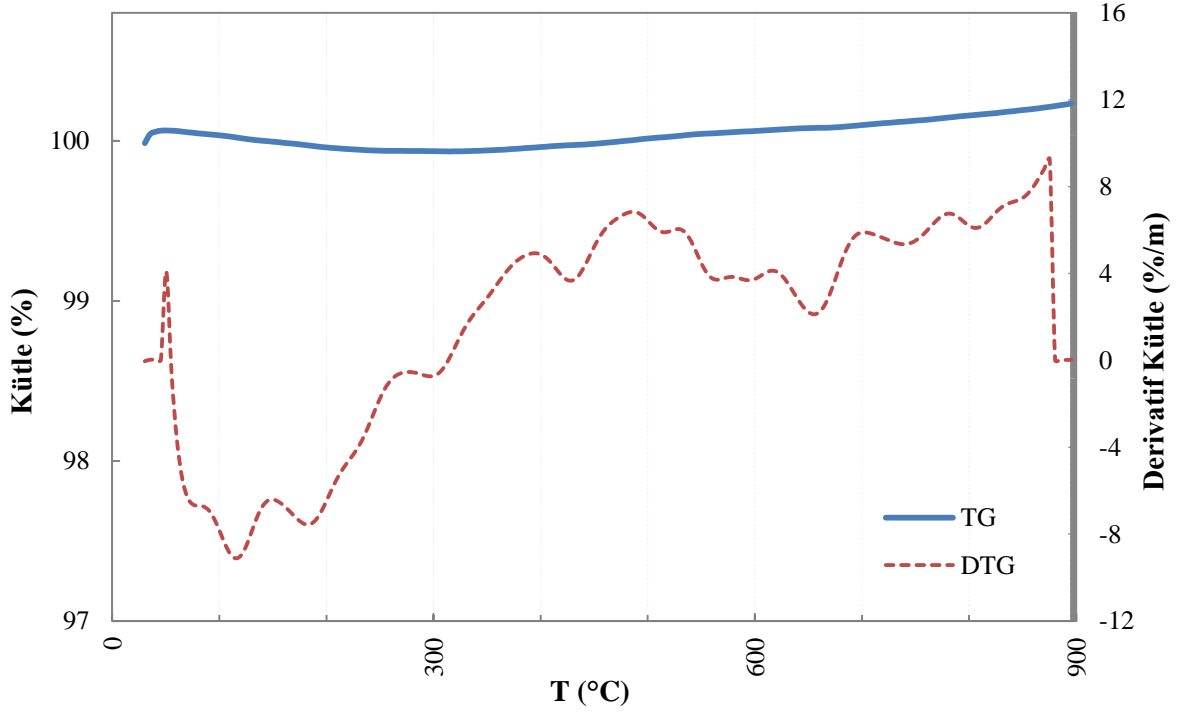
CO₂ metanasyonunda kullanılmış %15Ni/kul.kal.Zeo'in TG ve DTG grafiği Şekil 4.44'te verilmektedir.



Şekil 4.44. CO₂ Metanasyonunda Kullanılmış %15Ni/kul.kal.Zeo'in TG-DTG Eğrileri

% 15Ni/kul.kal.Zeo'te 300-500°C aralığında gözlemlenen belirgin ağırlık artışı, karbon türlerinin yanmasını bastıran metalik Ni oksidasyonundan kaynaklanırken, sıcaklık artışıyla kütle azalma eğilimi yeniden belirginleşmiştir (Wang vd., 2016: 12917; Yao vd., 2013: 7273). Şekil 4.44'e göre, %15Ni/kul.kal.Zeo'te 410°C'nin üzerinde yaşanan kayıpların higroskopik su ve zeolit çerçevesinin kanallarında ve boşluklarında bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklandığı yorumlanmaktadır. İnert C'un uzaklaşmasına bağlı kayıplar 540°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. 540°C üzerinde büyük bir kayıp yaşanmamıştır 895°C'ye ulaşıldığında %15Ni/kul.kal.Zeo'in kütlelerinin %99,7'sini hala muhafaza etmektedir. Bu nedenle katalizör üzerindeki C birikiminin ihmal edilebilecek seviyede olduğu yorumlanmaktadır.

CO₂'in metanasyonunda kullanılmış %20Ni/kul.kal.Zeo'in TG ve DTG grafiği Şekil 4.45'te verilmektedir.



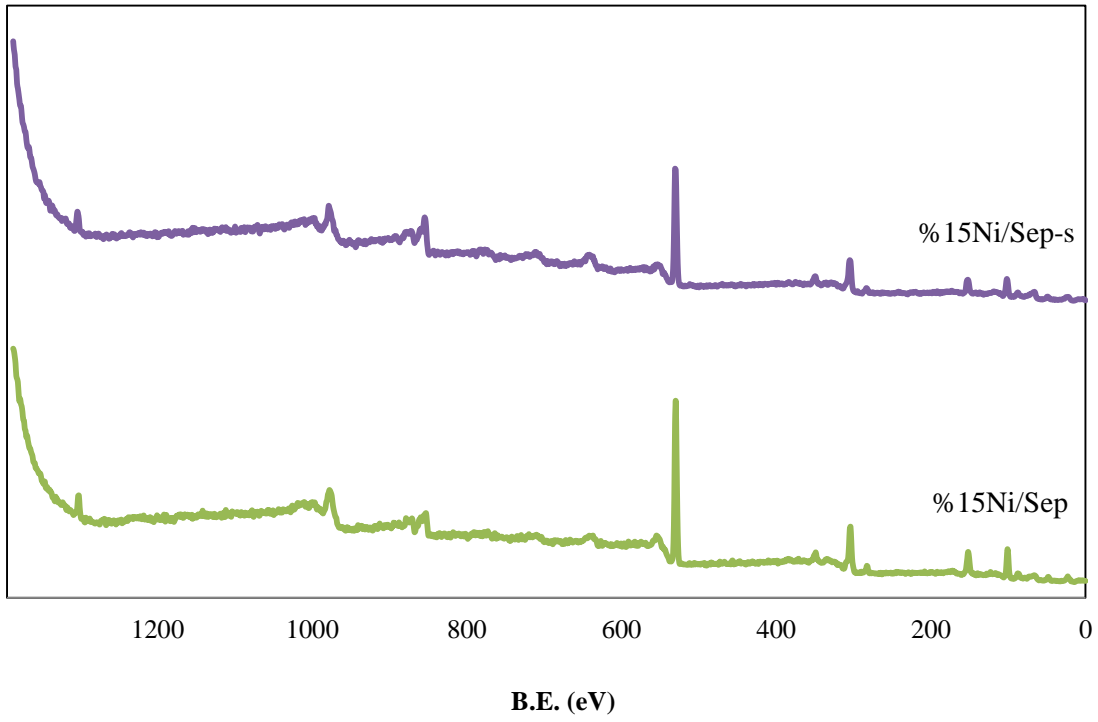
Şekil 4.45. CO₂ Metanasyonunda Kullanılmış %20Ni/kul.kal.Zeo'in TG-DTG Eğrileri

Şekil 4.45'te görüldüğü üzere %20Ni/kul.kal.Zeo katalizörde Ni oksidasyonu sonrasında kütlede azalma yaşanmamıştır. Dolayısıyla %20Ni/kul.kal.Zeo üzerinde grafit birikimi olmadığı söylenebilmektedir.

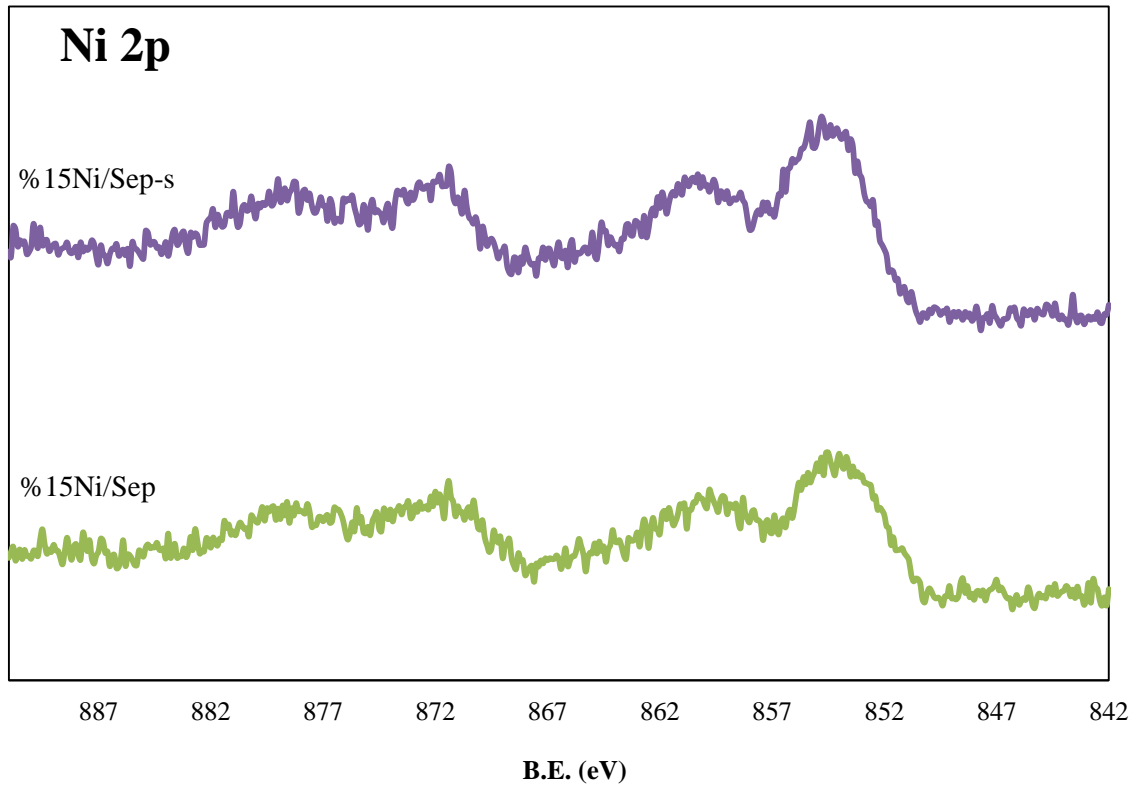
4.2.5. XPS Sonuçları

a) Sepiyolit Destekli Katalizörler

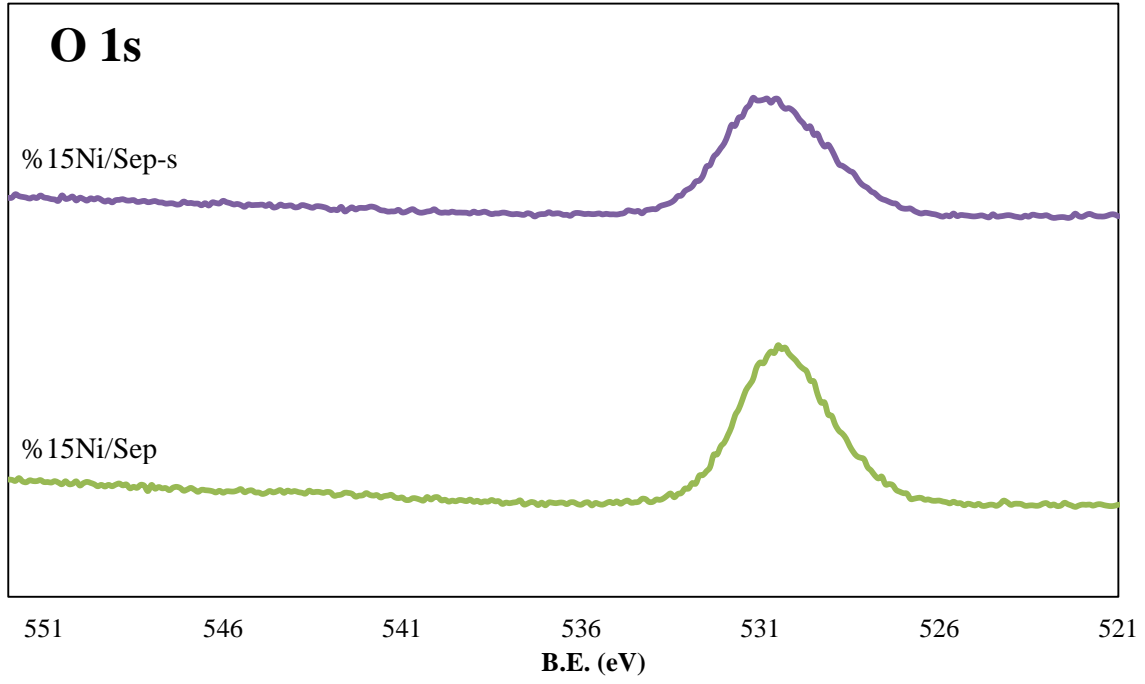
%15Ni/Sep ve %15Ni/Sep-s katalizörlerin XPS analizi sonuçlarına ilişkin grafikler sırasıyla Şekil 4.46, 4.47, 4.48 ve 4.49'da sunulmuştur.



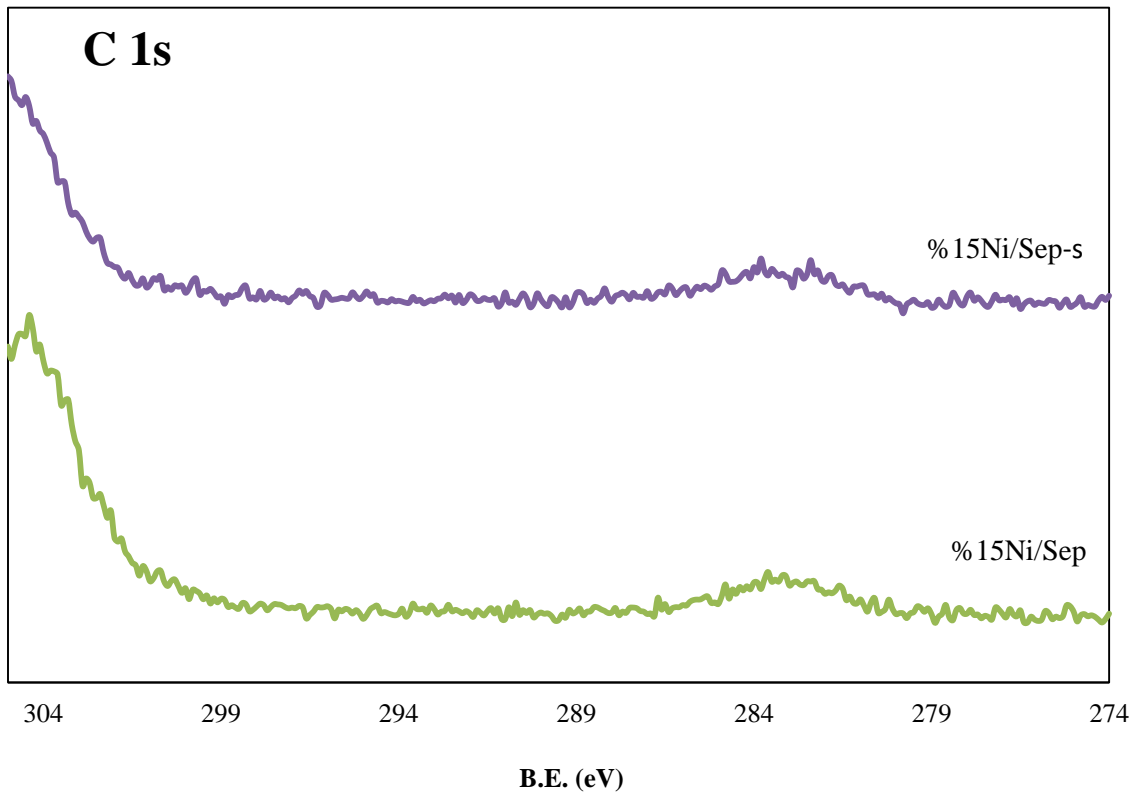
Şekil 4.46. %15 Nikel İçerikli Sepiyolit Destekli Katalizörlerin Genel XPS Taraması Grafikleri



Şekil 4.47. %15 Nikel İçerikli Sepiyolit Destekli Katalizörlerin Ni 2p XPS Taraması Sonuçları



Şekil 4.48. %15 Nikel İçerikli Sepiyolit Destekli Katalizörlerin O 1s XPS Taraması Sonuçları



Şekil 4.49. %15 Nikel İçerikli Sepiyolit Destekli Katalizörlerin C 1s XPS Taraması Sonuçları

%15Ni/Sep ve %15Ni/Sep-s katalizörlerin 0-1400 eV aralığındaki genel XPS taramaları Şekil 4.46’da görülmektedir.

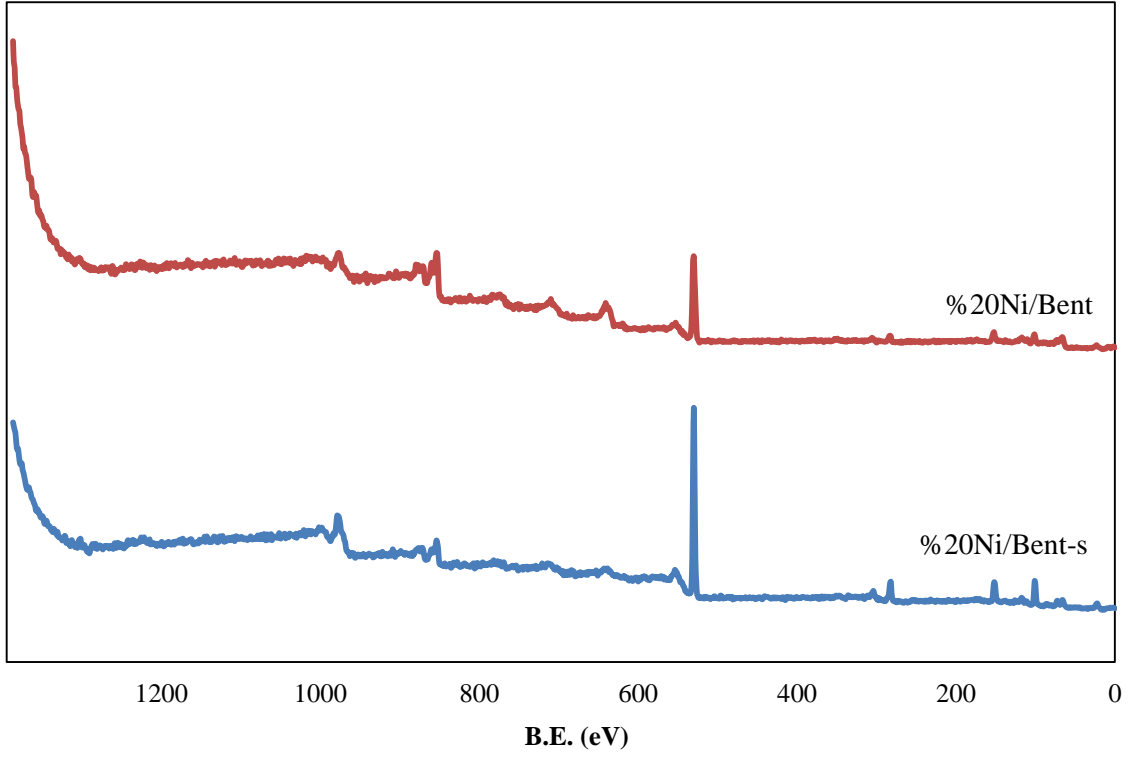
Katalizörlerin içerdiği Ni 2p spektrumları incelenmiştir ve Şekil 4.47’de sunulmuştur. 874 ve 856,3 eV’de görülen pikler, katalizörlerin indirgeme öncesinde Ni⁺² değerliğinde Nikel oksit içerdiğini ifade etmektedir (Jiang vd., 2018: 2365; Lu vd., 2015: 39). Her iki katalizörün de Ni 2p spektrumları birbirinin aynısı olduğu için tüm katalizörlerde Nikelin NiO şeklinde bulunduğu söylenebilir.

Katalizörlerin O 1s spektrumları Şekil 4.48’de sunulmuştur. Literatüre göre 530,8, 531,6 ve 532,7 eV’de bulunan pikler, sırasıyla yüzey kafes oksijeni (O_{latt}), adsorbe edilmiş oksijen (O_{ads}) ve adsorbe edilmiş moleküler H₂O’yu (O_{OH}) temsil etmektedir (Dong vd., 2020: 1737; Song vd., 2017: 6). 534.0, 532.0 ve 529.1 eV’de görülen üç pikin sırasıyla SiO₂, Al₂O₃ ve NiO’te bulunan oksijeni temsil ettiği bilinmektedir (Jiang vd., 2018: 2365). Her iki katalizörde de 526 – 534 eV aralığında tek ve geniş bir pik gözlemlenmiştir. Yukarıdaki bilgiler doğrultusunda, Şekil 4.48’de bulunan piklerin sepiyolitten gelen yüzey kafes oksijeni ve adsorplanan oksijeni ifade ettiği değerlendirilmektedir.

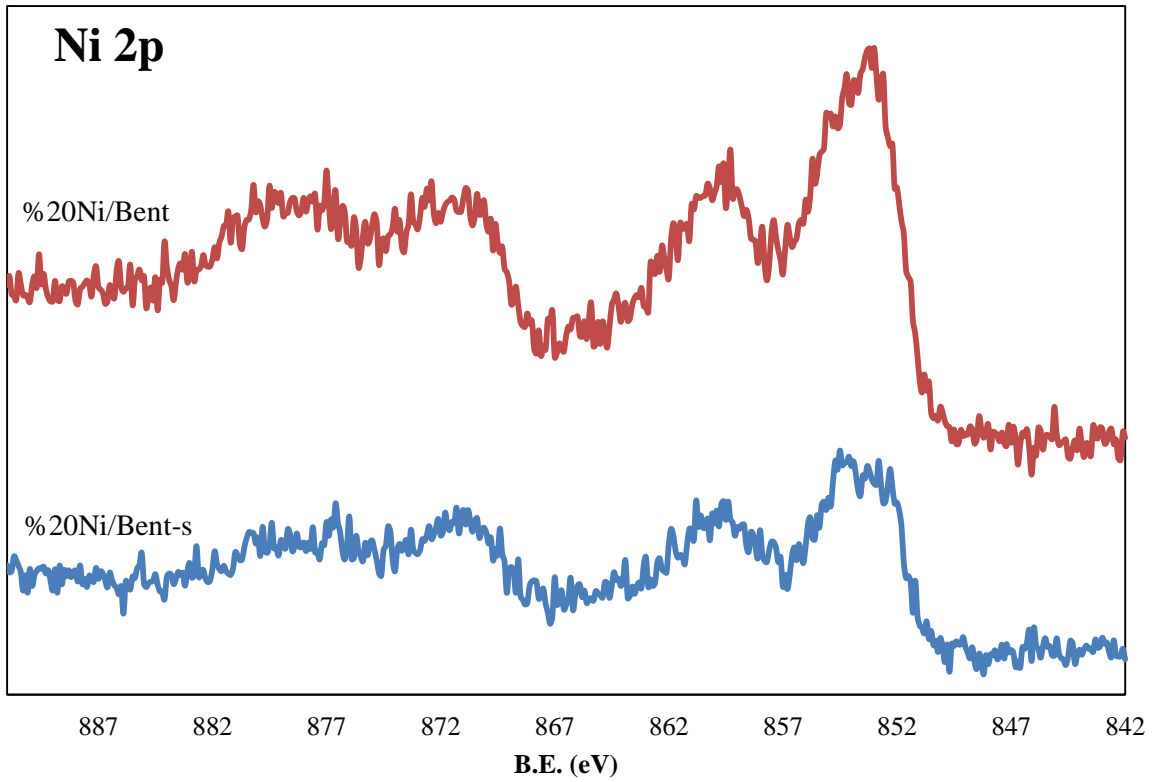
Şekil 4.49’da yer alan C 1s spektrumunda görülen 284.8 eV, 286.3 eV ve 287.9 eV pik noktaları, sırasıyla katman benzeri karbondaki C-C, C-N ve C-O türlerini ifade etmektedir (Jiang vd., 2021: 106020).

b) Bentonit Destekli Katalizörler

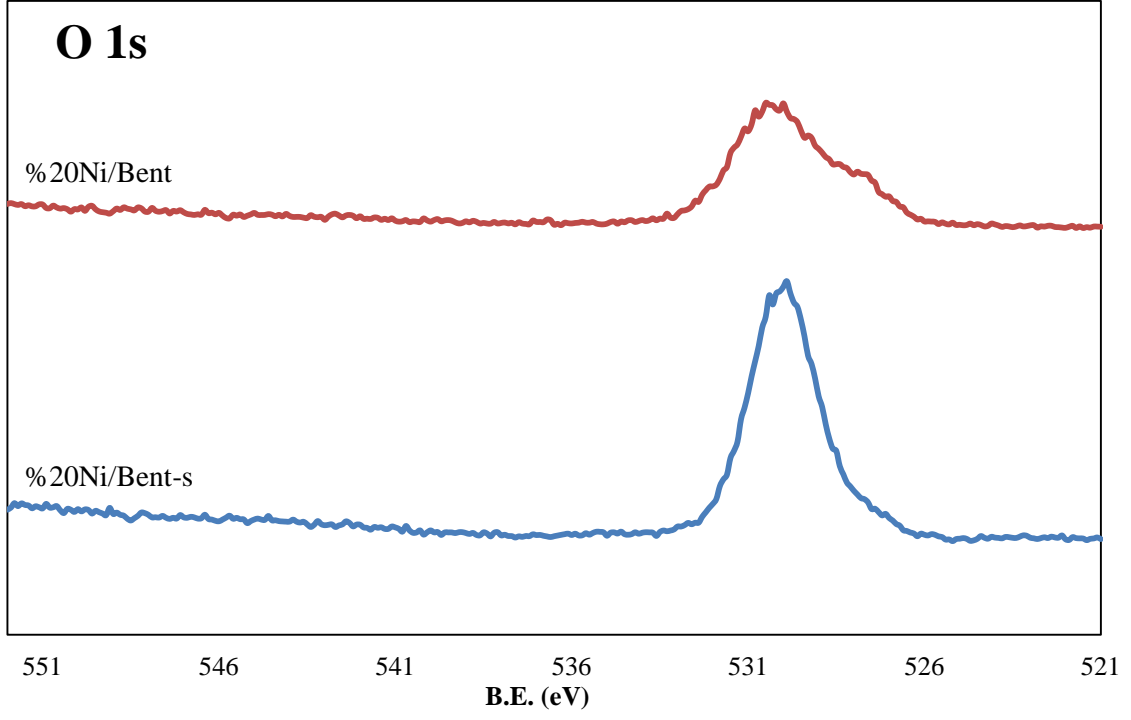
%20Ni/Bent ve %20Ni/Bent-s katalizörlerin XPS analizi sonuçlarına ilişkin grafikler sırasıyla Şekil 4.50, 4.51, 4.52 ve 4.53’te sunulmuştur.



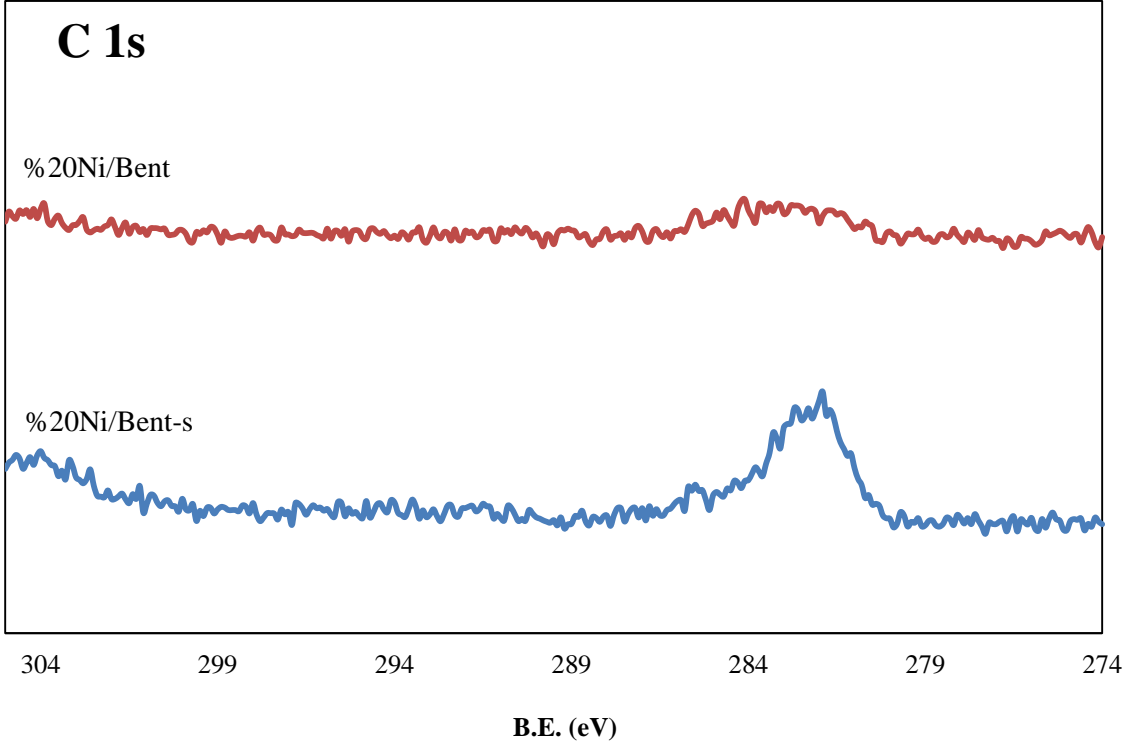
Şekil 4.50. %20 Nikel İçerikli Bentonit Destekli Katalizörlerin Genel XPS Taraması Sonuçları



Şekil 4.51. %20 Nikel İçerikli Bentonit Destekli Katalizörlerin Ni 2p XPS Taraması Sonuçları



Şekil 4.52. %20 Nikel İçerikli Bentonit Destekli Katalizörlerin O 1s XPS Taraması Sonuçları



Şekil 4.53. %20 Nikel İçerikli Bentonit Destekli Katalizörlerin C 1s XPS Taraması Sonuçları

%20Ni/Bent ve %20Ni/Bent-s katalizörlerin 0-1400 eV aralığındaki genel XPS taramaları Şekil 4.50’de görülmektedir.

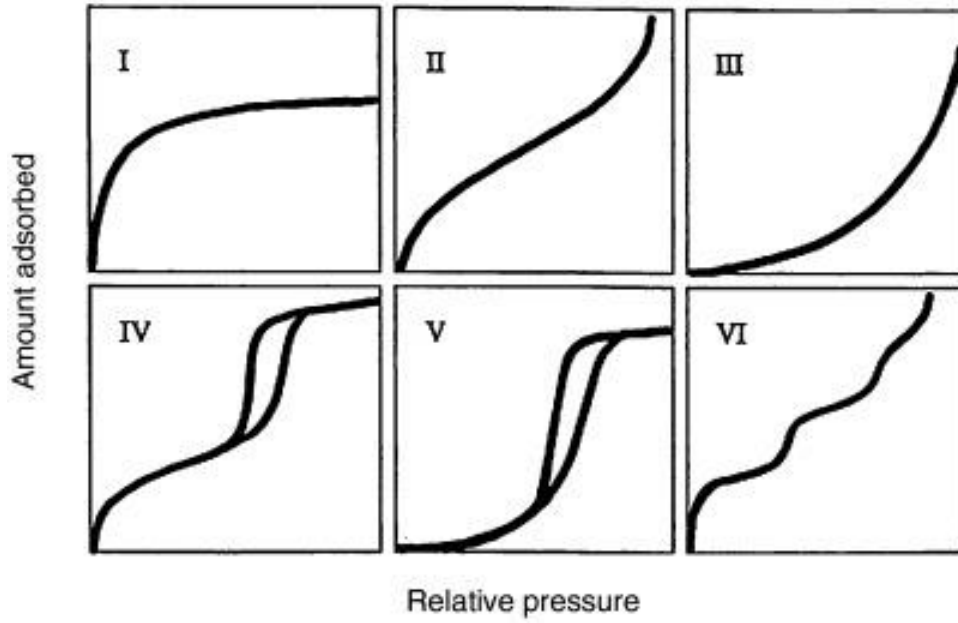
Katalizörlerin Ni 2p spektrumları Şekil 4.51’de sunulmuştur. %20 Nikel içerikli bentonit destekli katalizörlerin XPS spektrumlarına göre 874 ve 856,3 eV’de görülen pikler, katalizörlerin indirgeme öncesinde Ni⁺² değerliğinde Nikel oksit içerdiğini ifade etmektedir (Jiang vd., 2018: 2365; Lu vd., 2015: 39). Her iki katalizörde de Nikel, NiO şeklinde bulunmaktadır. İndirgenmiş katalizörler incelenmediği için metalik Nikeli işaret eden 853 eV’de pik görülmemektedir.

Şekil 4.52, katalizörlerin O 1s spektrumlarını göstermektedir. SiO₂, Al₂O₃ ve NiO’te bulunan oksijen atomları sırasıyla 534,0, 532,0 ve 529,1 eV’de görülen pikler ile belirlenmiştir (Jiang vd., 2018: 2365).

Katalizörlerin C 1s spektrumları Şekil 4.53’te sunulmuştur. Literatüre göre 284,8 eV, 286,3 eV ve 287,9 eV bağlanma enerjilerindeki pikler, C-C, C-N ve C-O türlerini ifade etmektedir (Jiang vd., 2021: 106020). Şekil 4.53’te 280-288 eV aralığında gözlemlenen zayıf piklerin, C-C, C-N ve C-O türlerinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

4.2.6. BET Sonuçları

Bu çalışmada kullanılan destek malzemeleri ve CO₂ metanasyonunda aynı gruptaki diğer katalizörlere göre daha yüksek etkinlik gösteren katalizörlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla BET analizleri gerçekleştirilmiştir. IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) sınıflandırmasına göre farklı tiplerdeki adsorpsiyon izotermi Şekil 4.54’te verilmiştir.

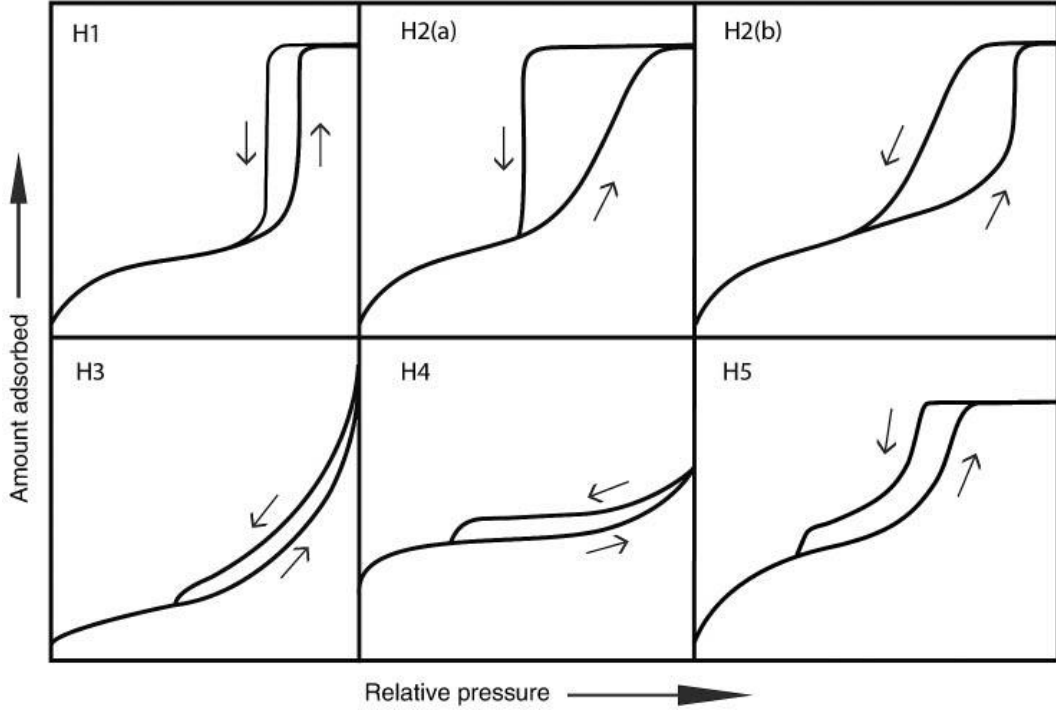


Şekil 4.54. IUPAC Sınıflandırmasına Göre Farklı Tiplerdeki Adsorpsiyon İzotermi

Kaynak: (Kecili & Hussain, 2018)

Şekil 4.54'te görülen Tip I adsorpsiyon izotermi, gaz moleküllerinin aktif karbon gibi mikro gözeneklere sahip adsorbanlara adsorpsiyonunu tanımlamakta ve adsorbanın yüzeyi adsorbe edilmiş moleküllerden oluşan tek bir tabaka ile kaplanmaktadır. Tip II izoterm, gaz moleküllerinin makro gözenekli adsorbanlara adsorpsiyonunu tanımlamaktadır. Tip II adsorpsiyon izotermi, Tip I'de görüldüğü gibi herhangi bir doyma noktası göstermemekte ve adsorban yüzeyinin tek katmanlı adsorplanmış moleküller ile kaplanmasının ardından çok katmanlı bir adsorplanmış molekül tabakası oluşmaktadır. Tip III adsorpsiyon izotermi, adsorbe edilmiş moleküller ile makro gözeneklere sahip adsorban arasındaki düşük enerjili zayıf etkileşimler yoluyla çok katmanlı adsorpsiyonu ifade etmektedir. Tip IV ve Tip V izotermi, mezogözenekli adsorbanlara kılcal yoğuşma ile birlikte çok katmanlı adsorpsiyonu temsil etmektedir. Tip VI adsorpsiyon izotermi ise gözeneksiz adsorbanın yüzeyinde kademeli bir çok tabaka oluşumunu tanımlamaktadır (Kecili & Hussain, 2018).

Tip IV ve Tip V adsorpsiyon izotermilerinde histerezis halkası oluşmaktadır. Histerezis halkalarının sınıflandırılması Şekil 4.55'te sunulmaktadır.



Şekil 4.55. Histerezis Halkalarının Sınıflandırılması

Kaynak: (Thommes vd., 2015: 1060)

Şekil 4.55'te görülen altı karakteristik histerezis halkası türünün her biri, gözenek yapısının belirli özellikleri ve altta yatan adsorpsiyon mekanizması ile yakından ilişkilidir.

Tip H1 döngüsü, dar bir aralıkta düzgün mezo gözeneklere sahip yapılarda (örneğin MCM-41, MCM-48, SBA-15), bazı kontrollü gözenekli camlarda ve düzenli, mezo gözenekli karbon malzemelerde bulunmaktadır. H2 tipi histerezis döngüleri, ağ etkilerinin önemli olduğu daha karmaşık gözenek yapılarında gözlemlenmektedir. H2(a) döngülerinin karakteristik bir özelliği olan dik desorpsiyon kolu, dar bir gözenek boyun aralığında gözenek blokajına/süzülmesine veya kavitasyon kaynaklı buharlaşmaya bağlanabilmektedir. H2(a) halkaları, birçok silis jeli, bazı gözenekli camlar ve bazı düzenli mezo gözenekli malzemeler (SBA-16 ve KIT-5 silikalari vb.) tarafından sergilenmektedir. H2(b) tipi döngüde boyun genişliklerinin boyut dağılımı çok daha fazladır ve bu tip halkalar aynı zamanda gözenek blokajı ile de ilişkilidir. H2(b) tipi halkalar, hidrotermal işleminden sonra mezo hücreli silika köpükler ve belirli mezo gözenekli düzenli silikalarda gözlemlenmiştir. Tip H3 döngüsünün adsorpsiyon kolu tip II izotermine benzerdir ve desorpsiyon kolunun alt sınırı normalde kavitasyon kaynaklı p/p^0 'da bulunur. Bu tür döngüler, belirli killerde olduğu gibi plaka benzeri parçacıkların rijit olmayan agregalarında ve gözenek ağı, gözenek yoğunlaşmasıyla

tamamen doldurulmamış makro gözeneklerden oluşan yapılarda görülmektedir. H4 döngüsünün adsorpsiyon kolu tip I ve II'nin bir bileşimidir. H4 halkaları genellikle kümelenmiş zeolit kristalleri, bazı gözenekli zeolitler ve mikro gözenekli karbonlarla bulunur. H5 tipi döngü alışılmadık olmasına rağmen, hem açık hem de kısmen bloke edilmiş mezo gözenekler (örneğin tıkalı altıgen yapıli silisler) içeren belirli gözenek yapılarıyla ilişkili ayırt edici bir forma sahiptir (Thommes vd., 2015: 1061).

Örneklerin BET analizlerinden elde edilen sonuçlar, yukarıda açıklanan adsorpsiyon izotermi ve histerezis halkası sınıflandırmalarına göre değerlendirilmiştir.

a) Sepiyolit Destekli Katalizörler

Doğal sepiyolit, ön işlemlenmiş sepiyolit ve CO₂ metanasyonunda yüksek etkinlik gösteren sepiyolit destekli katalizörlerin yüzey özellikleri ve NiO kristal boyutları Tablo 4.6'da sunulmaktadır.

Tablo 4.6. Doğal Sepiyolit, Ön İşlemlenmiş Sepiyolit ve Sepiyolit Destekli Katalizörlerin Yüzey Özellikleri ve NiO Kristal Boyutları

Örnek	BET yüzey alanı (m ² /g)	Ortalama gözenek çapı * (nm)	Toplam gözenek hacmi ** (cm ³ /g)	NiO kristal boyutu *** (nm)
Doğal Sepiyolit	316,71	6,73	0,57	-----
Ön İşlemlenmiş Sepiyolit	115,32	13,02	0,51	-----
% 15Ni/Sep	93,40	13,69	0,44	18,18
% 15Ni/Sep-s	111,97	13,44	0,51	2,12

* BET adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (4V/A)

** BJH adsorpsiyon 1,7-300 nm arasında gözeneklerin kümülatif hacmi

*** XRD verilerinde 2θ= 42,8-43,7° aralığında elde edilen en şiddetli NiO pikine göre Scherrer Eşitliği (3.8) kullanılarak hesaplanmıştır

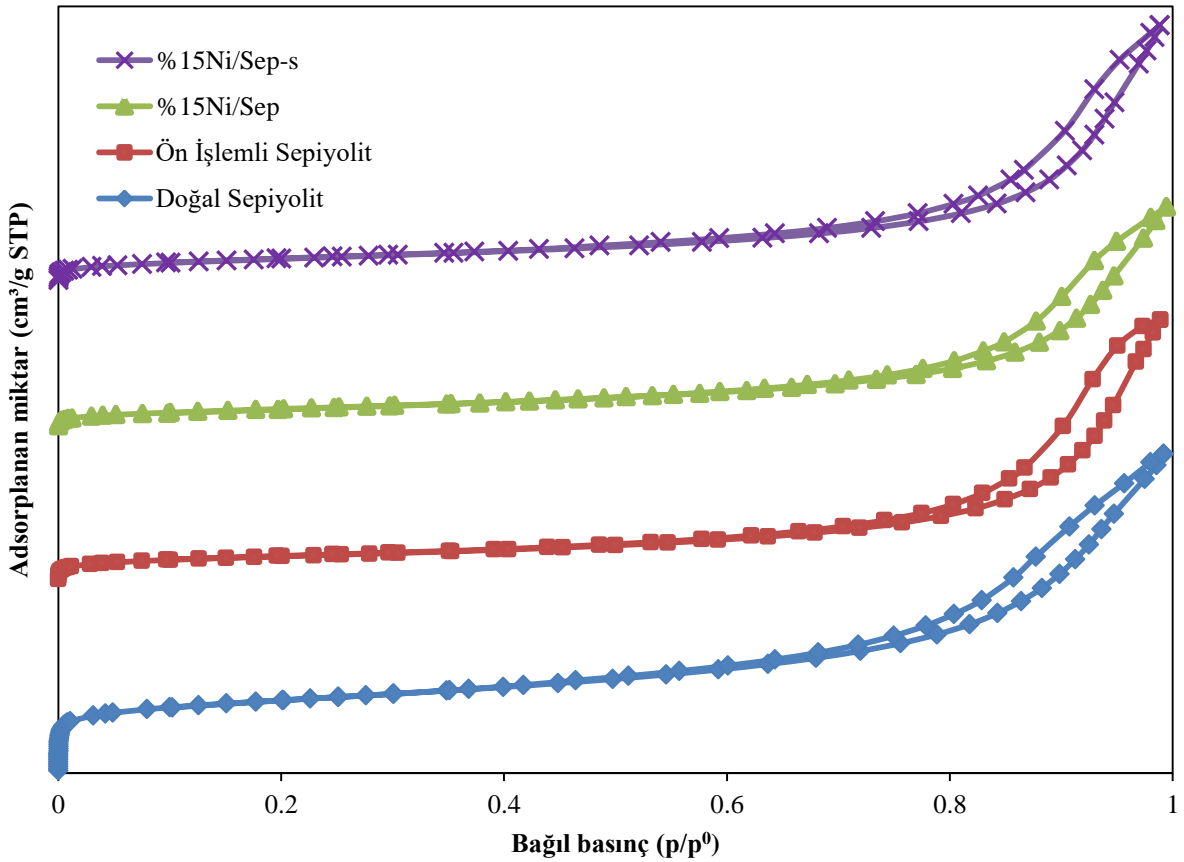
s: Sütunlama yöntemiyle sentezlenmiş katalizör

Doğal sepiyolit 316,71 m²/g ile en yüksek yüzey alanını sergilemiştir. Meşecikli Cansev'in çalışmasında doğal sepiyolit'in yüzey alanı 114,9 m²/g; Sayas ve çalışma arkadaşlarının çalışmasında ise 157 m²/g olarak açıklanmıştır (Meşecikli Cansev, 2014: 88;

Sayas vd., 2021: 17476). Literatür ile kıyaslandığında, bu çalışmada kullanılan doğal sepiyolitın yüzey alanı oldukça yüksektir (316,71 m²/g). Ön işlem uygulandığında ise, ortalama gözenek çapı artarken yüzey alanı önemli ölçüde azalmıştır. Bunun nedeninin, ön işlem esnasında uygulanan 900°C’de gerçekleştirilen kalsinasyon sırasında taneciklerin birbiri üzerine yığılması ve gerçekleşen faz modifikasyonları olabileceği düşünülmektedir. Literatürde bu durum, yüksek sıcaklıkta uygulanan işlemlerin sepiyolitın yapısında çökmelere neden olmasıyla açıklanmaktadır (Kurtoğlu vd., 2018: 9959).

Katalizörlerin NiO kristal boyutları Eşitlik 3.8 kullanılarak hesaplanmıştır. %15Ni/Sep’in ortalama NiO kristal boyutu 18,18 nm iken %15Ni/Sep-s’in NiO kristal boyutu 2,12 nm olarak hesaplanmıştır. Bu durumda, sütunlama yöntemiyle sentezlenen katalizörün ortalama kristal boyutunun emdirme ile sentezlenen katalizöre göre çok daha düşük olduğu görülmektedir. Sütunlama ile sentezlenen katalizörde NiO kristallerinin destek üzerinde daha iyi dağıldığı değerlendirilmektedir.

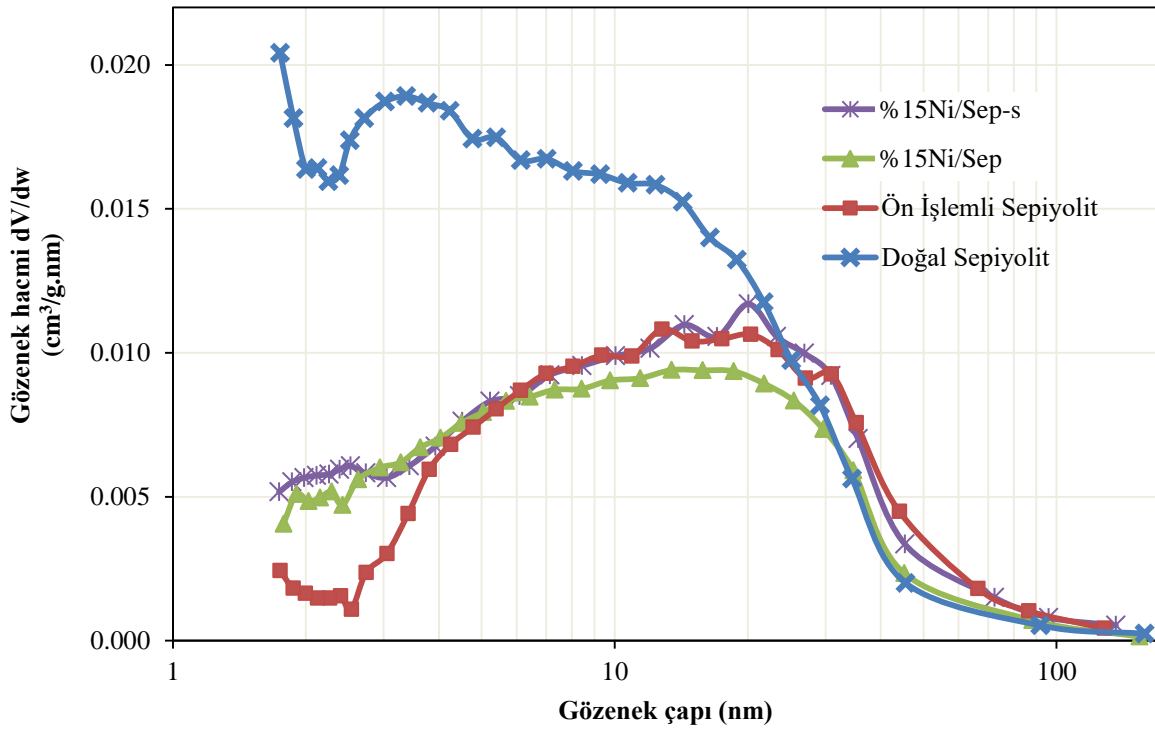
Örneklerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon grafikleri Şekil 4.56’da sunulmaktadır.



Şekil 4.56. Doğal Sepiyolit, Ön İşlemlenmiş Sepiyolit ve Sepiyolit Destekli Katalizörlerin N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermleri

IUPAC sınıflandırmasına göre (Şekil 4.54 ve 4.55) tüm örneklerde IV. tip adsorpsiyon izotermi ve H3 tip histerezis halkası bulunmaktadır (Şekil 4.56). Literatürde H3 tip histerezis halkasının genellikle nano (2-100 nm) ve makro (>100 nm) gözenekli malzemelerde görüldüğü belirtilmektedir (Barsotti vd., 2020: 116441). Ayrıca H3 tipi halka, yarık şeklindeki gözeneklere yol açan plaka benzeri parçacıkların agregatlarında gözlenir (Yurdakal vd., 2019: 92). Tablo 4.6’da yer alan ortalama gözenek çapı değerlerine bakıldığında sepiyolitın mezo (2-50 nm) gözeneklere sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Doğal sepiyolit, ön işlemlenmiş sepiyolit ve sepiyolit destekli katalizörlerin gözenek boyut dağılımları Şekil 4.57’de sunulmuştur.



Şekil 4.57. Doğal Sepiyolit, Ön İşlemlenmiş Sepiyolit ve Sepiyolit Destekli Katalizörlerin Gözenek Boyut Dağılımları

Şekil 4.57’ye göre tüm örnekler 2-50 nm gözenek çapı aralığını ifade eden mezo gözenekli malzeme yapısındadır. Doğal sepiyolitın gözenek hacminin en yüksek değere sahip olduğu Şekil 4.57’de görülmektedir ve Tablo 4.6 bu sonucu doğrulamaktadır. Ön işlemlenmiş sepiyolit ve sepiyolit destekli katalizörlerin gözenek boyut dağılımları birbirine benzerdir. Uygulanan ön işlem sonrasında sepiyolitın mezo gözenek yapısı değişmemiş ancak yüzey alanı ve gözenek hacmi azalmıştır.

b) Olivin Destekli Katalizörler

Doğal olivin, kalsine olivin ve olivin destekli katalizörlere ait yüzey özellikleri ve NiO kristal boyutları Tablo 4.7’de sunulmuştur.

Tablo 4.7. Doğal Olivin, Kalsine Olivin ve Olivin Destekli Katalizörlerin Yüzey Özellikleri ve NiO Kristal Boyutları

Örnek	BET yüzey alanı (m ² /g)	Ortalama gözenek çapı * (nm)	Toplam gözenek hacmi ** (cm ³ /g)	NiO kristal boyutu *** (nm)
Doğal Olivin	3,04	-----	0,000144	-----
Kalsine Olivin	2,17	9,80	0,0057	-----
%6Ni/Olv	5,15	4,06	0,0038	20,41
%6Ni/kal.Olv	5,22	7,71	0,0097	21,94

* BET adsorpsiyon ortalama gözenek genişliğidir (4V/A)

** BJH adsorpsiyon 1,7-300 nm arasında gözeneklerin kümülatif hacmidir

*** XRD verilerinde $2\theta = 42,8-43,7^\circ$ aralığında elde edilen en şiddetli NiO pikine göre Scherrer Eşitliği (3.8) kullanılarak hesaplanmıştır

kal.: Kalsine edilmiş destek malzemesiyle hazırlanmış katalizör

Doğal olivinin BET yüzey alanı literatürde 0,83-1,5 m²/g aralığında değişmektedir (Vieira vd., 2022: 101150; G. Wang vd., 2016: 12912; Yang vd., 2010: 384). Tablo 4.7’de görüldüğü üzere, bu çalışmada kullanılan doğal olivinin yüzey alanı 3,04 m²/g olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatüre kıyasla yüksek olsa da yine de oldukça düşüktür. Doğal olivinin toplam gözenek hacmi 0,000144 cm³/g bulunmuştur. BET yüzey alanı ve gözenek hacmi, olivinin gözeneksiz bir yapıya sahip olduğunun göstergesidir (Cortazar vd., 2021: 367). Kalsine olivinin yüzey alanı ise 2,17 m²/g’dir. 900°C’de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi, doğal olivinin yüzey alanında bir miktar azalmaya neden olmuştur. Literatürde 850°C’de kalsine edilen olivinin yüzey alanının 1,92 m²/g; 700°C’de kalsine edilen olivinin yüzey alanının 3 m²/g olarak belirtildiği çalışmalar mevcuttur (Cortazar vd., 2021: 367; Garcia-Garcia vd., 2015: 14448).

Nikel yüklenmiş katalizörlerde yüzey alanının ve toplam gözenek hacminin arttığı; gözenek çapının ise azaldığı görülmektedir. Bu nedenle Nikel emdirme işleminin olivinin fiziksel özelliklerini geliştirdiği ve Nikelin yüzeyde iyi bir şekilde dağıldığı söylenebilir

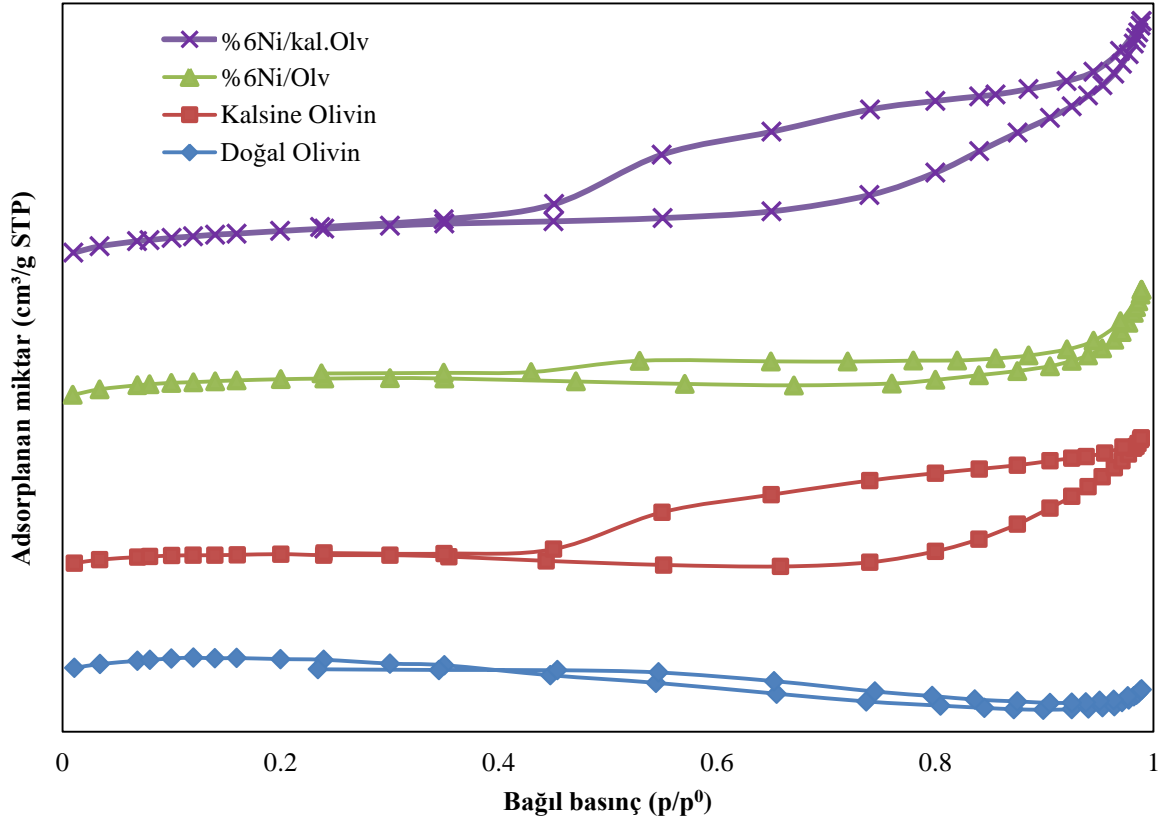
(Cortazar vd., 2021: 367; Jiang vd., 2018: 2363). Gözenek çapındaki düşüş ise, yapıya eklenen Nikelin, destek gözeneklerini kısmi olarak bloke etmesinden kaynaklanabilir (Garcia-Garcia vd., 2015: 14448).

Kalsine olivinin gözenek hacmi literatürdeki iki farklı çalışmada $0,0023 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve $0,008 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak verilmiştir (Cortazar vd., 2021: 367; Garcia-Garcia vd., 2015: 14448). Tablo 4.7'ye göre bu çalışmadaki kalsine olivinin gözenek hacmi $0,0057 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır.

%6Ni/kal.Olv'in BET yüzey alanı, gözenek çapı ve toplam gözenek hacmi %6Ni/Olv'e göre daha yüksek bulunmuştur. Bu durum, destek üzerine Ni eklenmesiyle %6Ni/kal.Olv'de %6Ni/Olv'e göre daha fazla gözenekler arası yapı çökmesi gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca benzer şekilde %6Ni/kal.Olv'in dış yüzeyinde daha fazla Nikel biriktiğini de gösterir (Cortazar vd., 2021: 367). Literatürde 1100°C 'de kalsine edilmiş olivin kullanılarak sentezlenen %5Ni içerikli olivin katalizörün yüzey alanı $2,95 \text{ m}^2/\text{g}$ ve ortalama gözenek çapı $21,5 \text{ nm}$ olarak bulunmuştur (Meng vd., 2019: 1765). Tablo 4.7'ye göre, bu çalışmada sentezlenen %6Ni/kal.Olv'in yüzey alanı $5,22 \text{ m}^2/\text{g}$ ve ortalama gözenek çapı $7,71 \text{ nm}$ olarak bulunmuştur.

%6Ni/Olv katalizör için NiO kristal boyutu $20,41 \text{ nm}$, %6Ni/kal.Olv katalizör için ise $21,94 \text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır. Kalsine olivin ile hazırlanmış katalizörde NiO kristallerinin az da olsa daha büyük şekilde bulunduğu gözlemlenmiştir.

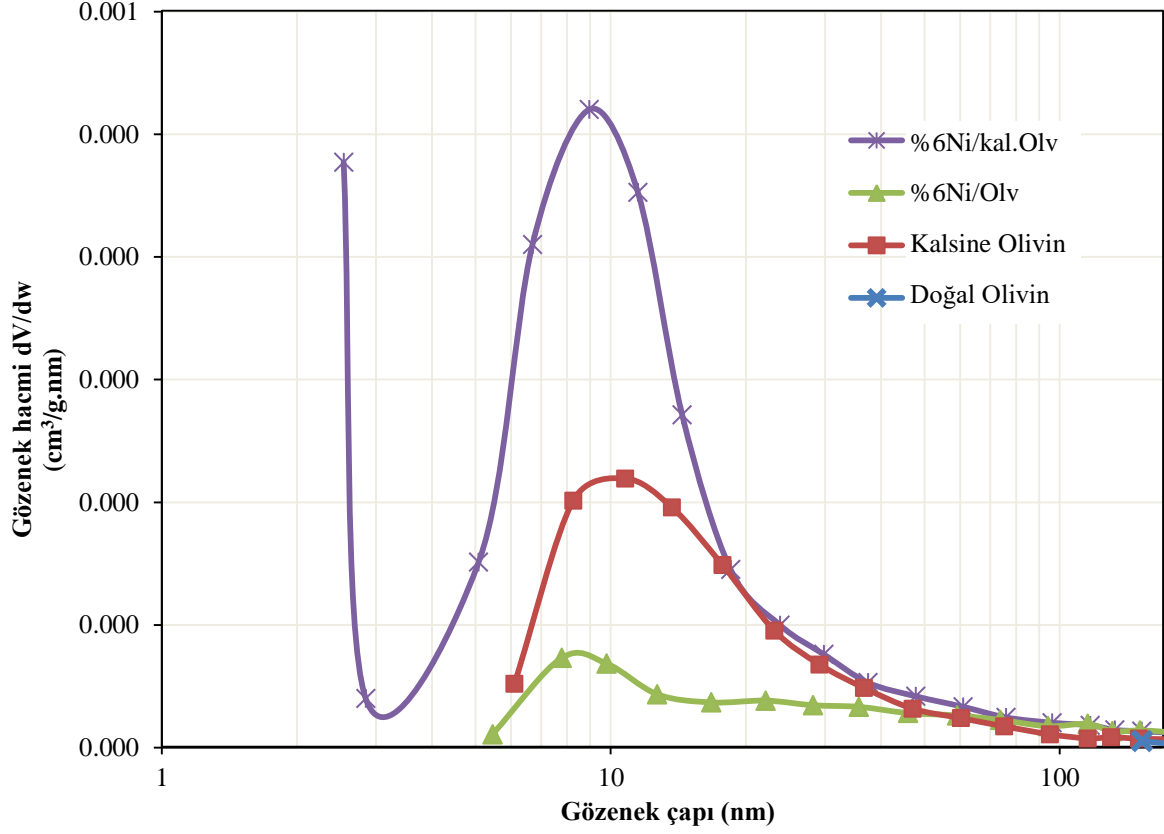
Doğal olivin, kalsine olivin ve olivin destekli katalizörlere ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.58'de sunulmuştur.



Şekil 4.58. Doğal Olivin, Kalsine Olivin ve Olivin Destekli Katalizörlerin N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermleri

Doğal olivin, kalsine olivin ve Nikel içerikli katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinin IUPAC sınıflandırmasına göre IV. Tip izotermler olduğu görülmektedir. Tip II ila IV izotermleri çoğunlukla mikro, mezo ve makro gözenekleri kapsayan geniş bir gözenek boyutu dağılımına sahip hiyerarşik gözenekli katılarda ve her bölgedeki ilgili gözenekliliğin önemli ölçüde değiştiği yerlerde gözlenir (Kumar vd., 2019: 10104). Ayrıca IUPAC sınıflandırmasına göre tüm örneklerde H3 tip histerezis halkası bulunduğu yorumlanmaktadır. Literatürde H3 tip histerezis halkasının genellikle nano (2-100 nm) ve makro (>100 nm) gözenekli malzemelerde görüldüğü belirtilmektedir (Barsotti vd., 2020: 116441). Tablo 4.7’de sunulan ortalama gözenek çapı değerlerine bakıldığında olivinin mezo (2-50 nm) gözeneklere sahip olduğu anlaşılmaktadır ve sonuçların tutarlı olduğu değerlendirilmektedir.

Doğal olivin, kalsine olivin ve olivin destekli katalizörlerin gözenek boyut dağılımları Şekil 4.59’da sunulmuştur.



Şekil 4.59. Doğal Olivin, Kalsine Olivin ve Olivin Destekli Katalizörlerin Gözenek Boyut Dağılımları

Doğal olivinin oldukça düşük gözenek hacmine sahip olmasından dolayı Şekil 4.59'da gözenek boyut dağılımı verileriyle bir eğri oluşmamış ve grafikte bir nokta olarak görülmektedir. Doğal olivine uygulanan kalsinasyon işleminin malzemenin gözenek hacmini önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir. Benzer şekilde kalsine olivin ile sentezlenen %6Ni/kal.Olv en yüksek gözenek hacmine sahiptir. Olivin örneklerinin tümü mezo gözenek yapıdadır. Tablo 4.7'de sunulmuş olan ortalama gözenek çapı değerleri de bu sonucu doğrulamaktadır.

c) Bentonit Destekli Katalizörler

Doğal bentonit ve bentonit destekli katalizörlere ait yüzey özellikleri ve NiO kristal boyutları Tablo 4.8’de sunulmuştur.

Tablo 4.8. Doğal Bentonit ve Bentonit Destekli Katalizörlerin Yüzey Özellikleri ve NiO Kristal Boyutları

Örnek	BET yüzey alanı (m ² /g)	Ortalama gözenek çapı * (nm)	Toplam gözenek hacmi ** (cm ³ /g)	NiO kristal boyutu *** (nm)
Doğal Bentonit	87,84	8,20	0,19	-----
%20Ni/Bent	54,16	8,33	0,15	22,69
%20Ni/Bent-s	93,89	7,48	0,22	3,53

* BET adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (4V/A)

** BJH adsorpsiyon 1,7-300 nm arasında gözeneklerin kümülatif hacmi

*** XRD verilerinde $2\theta = 42,8-43,7^\circ$ aralığında elde edilen en şiddetli NiO pikine göre Scherrer Eşitliği (3.8) kullanılarak hesaplanmıştır

s: Sütunlama yöntemiyle sentezlenmiş katalizör

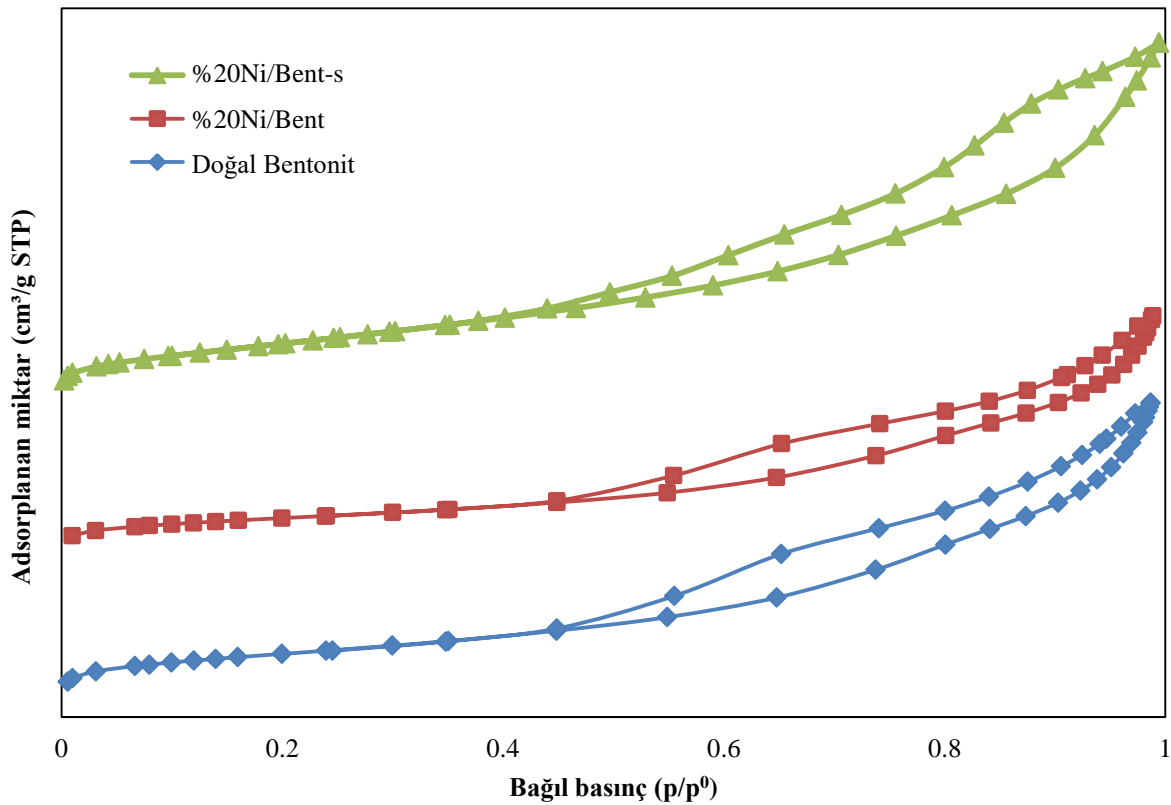
Doğal bentonitin BET yüzey alanı 87,84 m²/g, ortalama gözenek çapı 8,2 nm ve toplam gözenek hacmi 0,19 cm³/g olarak hesaplanmıştır. Bu değerler literatürdeki değerlerle oldukça yakındır (Jiang vd., 2018: 2364).

Doğal bentonite uygulanan emdirme işlemi sonrasında BET yüzey alanında ve gözenek hacminde düşüş, gözenek çapında ise artış yaşanmıştır. Literatürde emdirme yöntemiyle hazırlanmış Nikel içerikli bentonit katalizörün yüzey özelliklerinde de emdirme işlemi sonrasında aynı eğilimler tespit edilmiştir (Jiang vd., 2018: 2364). Yüzey alanındaki düşüşün sebebi aktif bileşen Nikelin bentonitin gözeneklerini bloke etmesidir. En yüksek yüzey alanı ise %20Ni/Bent-s katalizörde görülmektedir. Nikel partiküllerinin yüzeyde daha iyi dağıldığı ve gözenekleri tıkamak yerine bentonit taneciklerinin üzerine yerleştiği söylenebilmektedir. Bunun yanı sıra %20Ni/Bent ile kıyaslandığında, %20Ni/Bent-s katalizörün ortalama gözenek çapı azalmış, toplam gözenek hacmi ise artmıştır. Toplam gözenek hacminin artmasının nedeni, Ni partikülleri içinde de bazı gözeneklerin oluşmuş olabilesidir (Jiang vd., 2018: 2363). Sütunlama yöntemi, katalizörün yüzey özelliklerini geliştirici etkiler oluşturmuştur.

Tablo 4.8'e göre tüm bentonit örneklerinin ortalama gözenek çapları 2-50 nm aralığındadır. Bu sonuç, malzemelerin mezogözenek yapısında olduğunu ifade etmektedir.

Emdirme ve sütunlama yöntemleriyle sentezlenen katalizörlerdeki NiO kristal boyutları arasında ciddi ölçüde fark bulunmaktadır. Benzer sonuç her iki yöntemle de sentezlenen sepiyolit katalizörler arasında da gözlemlenmiştir. Sütunlama yönteminin NiO kristal boyutunu düşürücü bir etkiye sahip olduğu değerlendirilmektedir. Literatürde emdirme yöntemiyle sentezlenen Nikel içerikli bentonit katalizörün ortalama NiO kristal boyutu 18,9 nm olarak belirtilmiştir (Jiang vd., 2018: 2364). Benzer şekilde, bu çalışmada da emdirme yöntemiyle sentezlenen %20Ni/Bent'in ortalama NiO partikülkristal boyutu 22,69 nm olarak hesaplanmıştır. Sonuçların literatürle yakın ve uyumlu olduğu yorumlanmaktadır.

Doğal bentonit ve bentonit destekli katalizörlere ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.60'ta sunulmuştur.



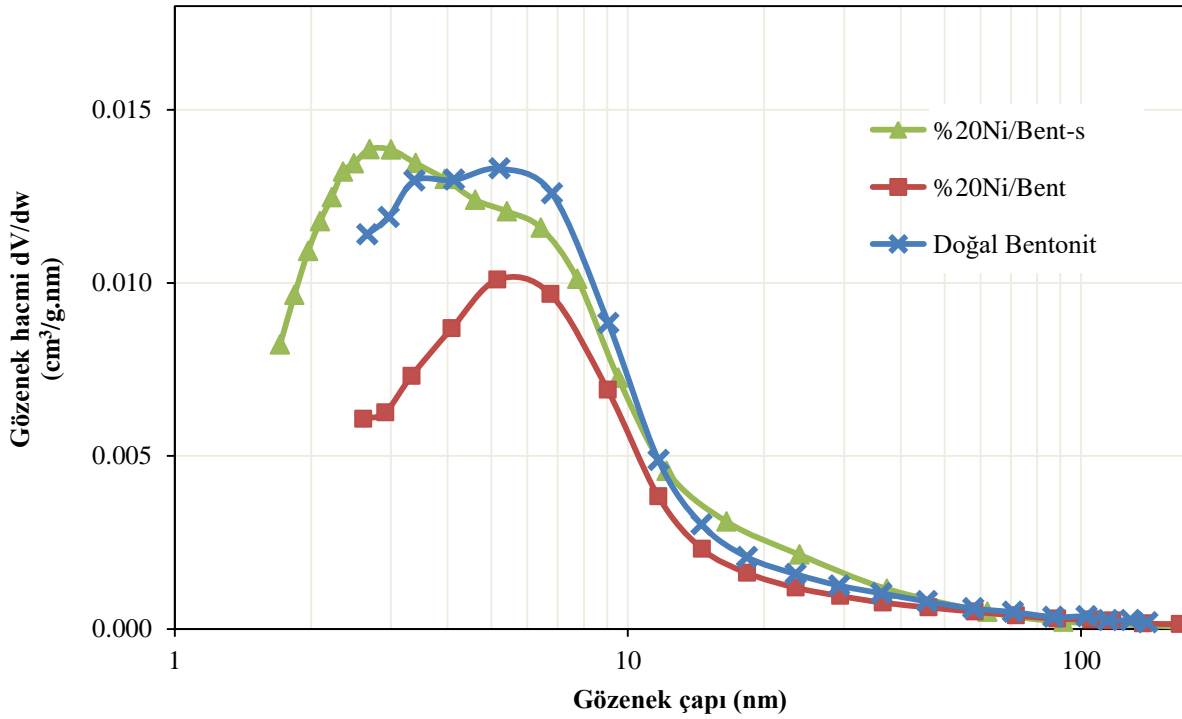
Şekil 4.60. Doğal Bentonit ve Bentonit Destekli Katalizörlerin N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi

Şekil 4.60'a göre her üç örnek te IV. tip adsorpsiyon izotermi ve H3 tipinde histerezis halkası sergilemiştir. Mezo gözenekli malzemelerde IV. tip adsorpsiyon izotermine

rastlanmaktadır. Tablo 4.8’de görüldüğü üzere, her üç örnek te mezo gözenek yapısındadır. Doğal bentonit ve bentonit destekli katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri literatür ile uyumludur (Daroughegi Mofrad vd., 2019: 27432; Jiang vd., 2018: 2364; Lu vd., 2015: 36).

Doğal bentonit, %20Ni/Bent ve %20Ni/Bent-s katalizörlerin tümünde düşük basınç bölgesinde ($p/p^0 = 0 - 0,4$), N_2 adsorpsiyon kapasitesi, bağıl basıncın artmasıyla yavaş yavaş artmaktadır ve bu artış katalizörün yüzeyindeki N_2 adsorpsiyonunun tek katmanlıdan çok katmanlı hale dönüştüğünü göstermektedir. Orta ve yüksek basınç bölgesinde ($p/p^0 > 0,4$) adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri kararsızdır ve kapiler yoğunlaşma tarafından H3 tipi bir histerezis döngüsü oluşturulmuştur. Bu oluşum, doğal bentonit ve bentonit destekli katalizörlerin katmanlı yapıda olduğunu göstermektedir (Jiang vd., 2018: 2363).

Doğal bentonit ve bentonit destekli katalizörlerin gözenek boyut dağılımları Şekil 4.61’de sunulmuştur.



Şekil 4.61. Doğal Bentonit ve Bentonit Destekli Katalizörlerin Gözenek Boyut Dağılımları

Doğal bentonit ve bentonit destekli katalizörlerin göre mezo gözenek yapısında olduğu Tablo 4.8’in yanısıra Şekil 4.61 ile de doğrulanmaktadır. Doğal bentonite herhangi bir ön

işlem uygulanmadan katalizör hazırlandığı için, doğal bentonit ile bentonit destekli katalizörlerin gözenek boyut dağılımı eğrileri birbirine oldukça yakın bulunmuştur.

d) Zeolit Destekli Katalizörler

Doğal zeolit, kalsine zeolit ve CO₂ metanasyonunda yüksek etkinlik gösteren zeolit destekli katalizörlerin yüzey özellikleri ve NiO kristal boyutları Tablo 4.9'da sunulmaktadır.

Tablo 4.9. Doğal Zeolit, Kalsine Zeolit ve Zeolit Destekli Katalizörlerin Yüzey Özellikleri ve NiO Kristal Boyutları

Örnek	BET yüzey alanı (m ² /g)	Ortalama gözenek çapı * (nm)	Toplam gözenek hacmi ** (cm ³ /g)	NiO kristal boyutu *** (nm)
Doğal Zeolit	11,59	8,45	0,059	-----
Kalsine Zeolit	6,71	13,82	0,063	-----
% 15Ni/Zeo	9,34	11,56	0,077	26,71
% 15Ni/kal.Zeo	7,21	11,08	0,050	21,38

* BET adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (4V/A)

** BJH adsorpsiyon 1,7-300 nm arasında gözeneklerin kümülatif hacmi

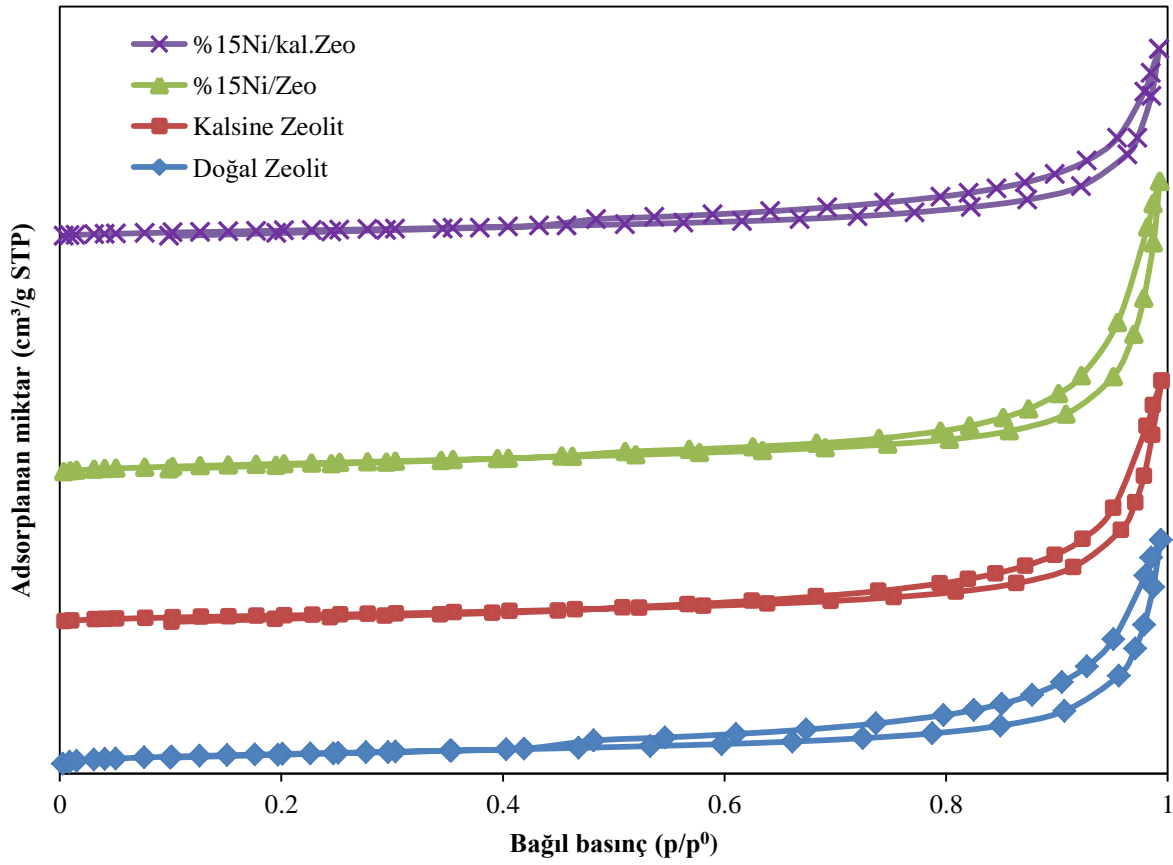
*** XRD verilerinde 2θ= 42,8-43,7° aralığında elde edilen en şiddetli NiO pikine göre Scherrer Eşitliği (3.8) kullanılarak hesaplanmıştır

kal.: Kalsine edilmiş destek malzemesiyle hazırlanmış katalizör

Tablo 4.9'a göre, doğal zeolitin yüzey alanı 11,59 m²/g olarak belirlenmiştir. 900°C'de kalsine edilen zeolitin yüzey alanı ise azalarak 6,71 m²/g olarak hesaplanmıştır. Yüzey alanındaki düşüşün nedeninin yüksek sıcaklıkta taneciklerin birbiri üzerine yığılması olduğu değerlendirilmektedir. Yüzey alanı azalmasının yanı sıra kalsinasyon, ortalama gözenek çapını arttırıcı bir etki oluşturmuştur. Katalizörlerin yüzey alanı ise, Nikelin destek gözeneklerini kısmen bloke etmesi nedeniyle doğal zeolite göre daha düşüktür. Ancak kalsine zeolit ile sentezlenen %15Ni/kal.Zeo'nun yüzey alanının, kalsine zeolitten daha yüksek olması dikkat çekicidir. Tüm zeolit malzemeler, IUPAC sınıflandırmasına göre mezo gözenek yapısındadır.

Katalizörlerin NiO kristal boyutları hesaplanarak Tablo 4.9’da sunulmuştur. %15Ni/Zeo’nun NiO kristal boyutu 26,71 nm iken %15Ni/kal.Zeo için aynı değer 21,38 nm olarak hesaplanmıştır. Aynı oranda metal içeren katalizörler arasındaki bu farkın, doğal zeolite uygulanan ön kalsinasyon işleminden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Kalsinasyon işleminin, NiO kristal boyutunu düşürücü yönde etki ettiği yorumlanmaktadır.

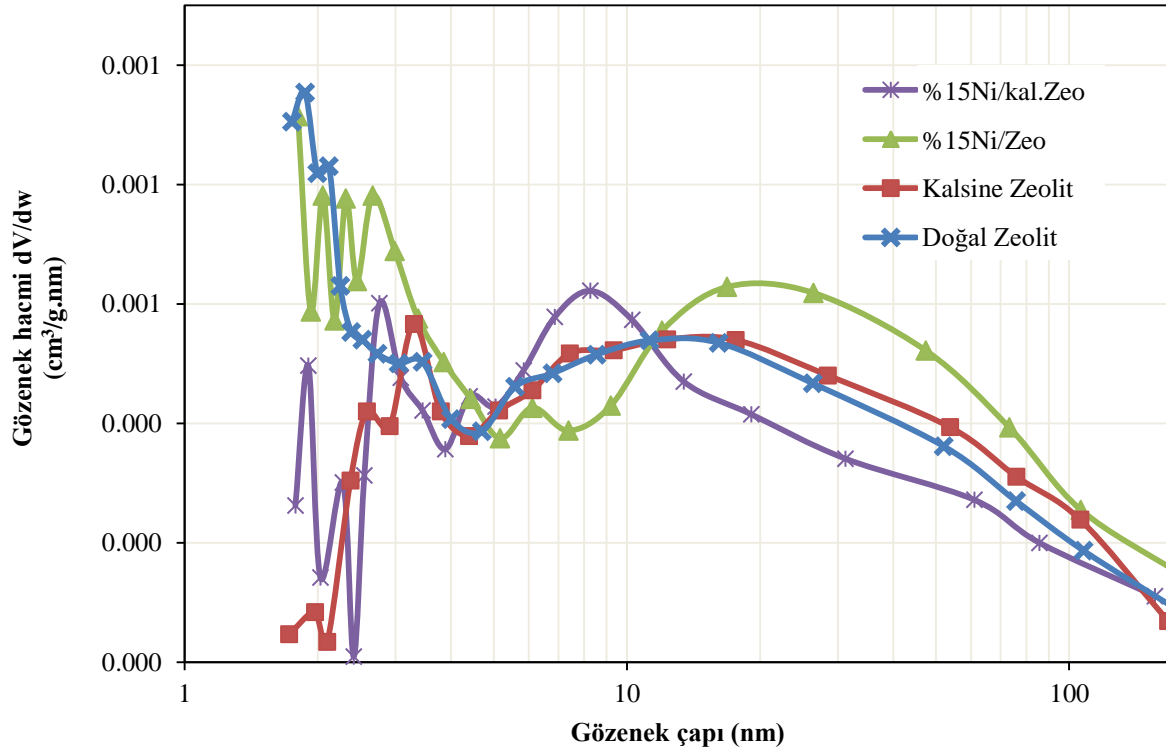
Doğal zeolit, kalsine zeolit ve zeolit destekli katalizörlere ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.62’de sunulmuştur.



Şekil 4.62. Doğal Zeolit, Kalsine Zeolit ve Zeolit Destekli Katalizörlerin N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi

Şekil 4.62’ye göre doğal zeolit, kalsine zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin adsorpsiyon izotermi birbiriyle oldukça benzerdir. Tüm zeolit malzemelerin IV. Tip adsorpsiyon izotermi sergilediği gözlemlenmektedir. Literatürde H3 tipi histerezis halkasının yarık şekilli gözeneklere yol açan plaka benzeri parçacıkların agregatlarında gözlemlendiği belirtilmektedir (Yurdakal vd., 2019: 92). Şekil 4.62’de görülen tüm zeolit malzemelerin H3 tipi histerezis halkası sergilediği değerlendirilmektedir.

Doğal zeolit, kalsine zeolit ve zeolit destekli katalizörlerin gözenek boyut dağılımları Şekil 4.63'te verilmiştir.



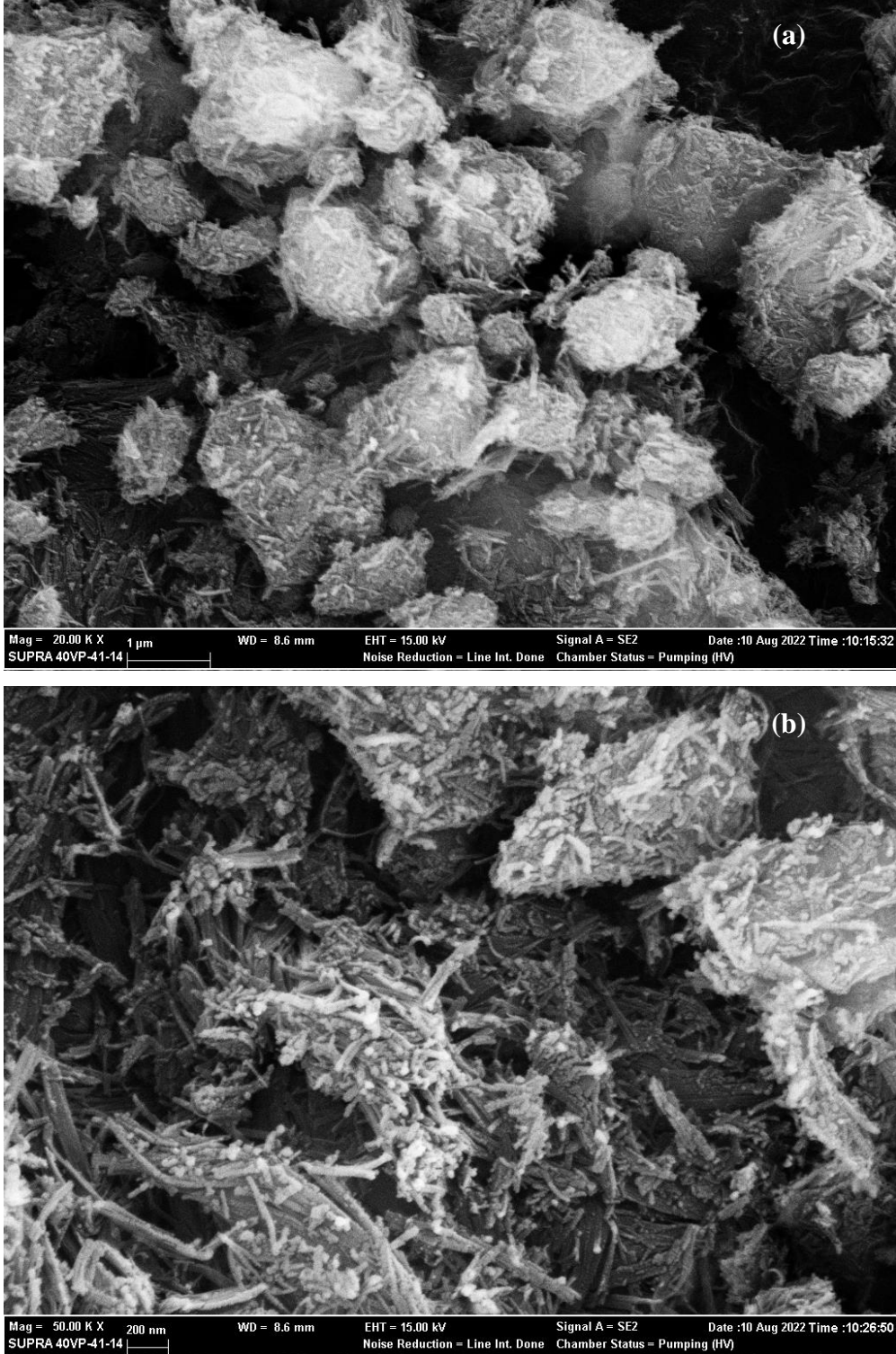
Şekil 4.63. Doğal Zeolit, Kalsine Zeolit ve Zeolit Destekli Katalizörlerin Gözenek Boyut Dağılımları

Şekil 4.63'te, zeolit örneklerinin gözenek boyut dağılımları sunulmaktadır. Tablo 4.9'u doğrular şekilde, tüm örneklerin mezo gözenek yapısında (2-50 nm) olduğu gözlemlenmektedir. Kalsinasyon işlemi, doğal zeolitin BET yüzey alanını azaltıcı yönde etki etmiştir (Tablo 4.9). Buna bağlı olarak, Şekil 4.63'te görüldüğü gibi, doğal zeolit ve kalsine zeolit 2-5 nm aralığında birbirinden farklı eğilimler göstermiştir. Tüm zeolit örnekleri yaklaşık 5 nm'den sonra benzer eğriler sergilemiştir.

4.2.7. SEM Sonuçları

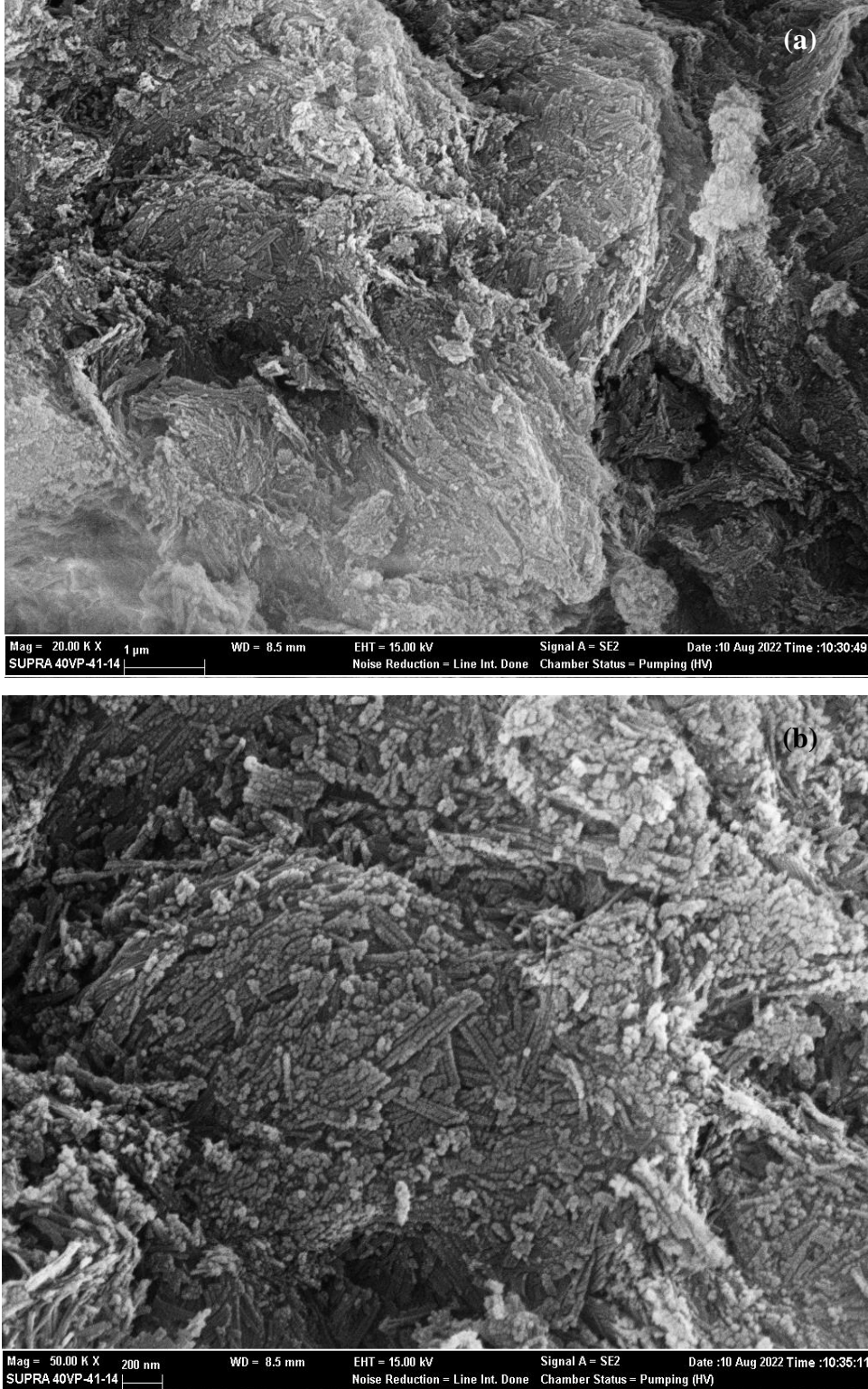
a) Sepiyolit Destekli Katalizörler

Doğal sepiyolitın SEM görüntüleri Şekil 4.64'te sunulmaktadır.



Şekil 4.64. Doğal Sepiyolitın SEM Görüntüleri (a: 20 KX, 1 µm ; b: 50 KX, 200 nm)

Ön işlemlenmiş sepiyolite ilişkin SEM görüntüleri Şekil 4.65'te sunulmaktadır.

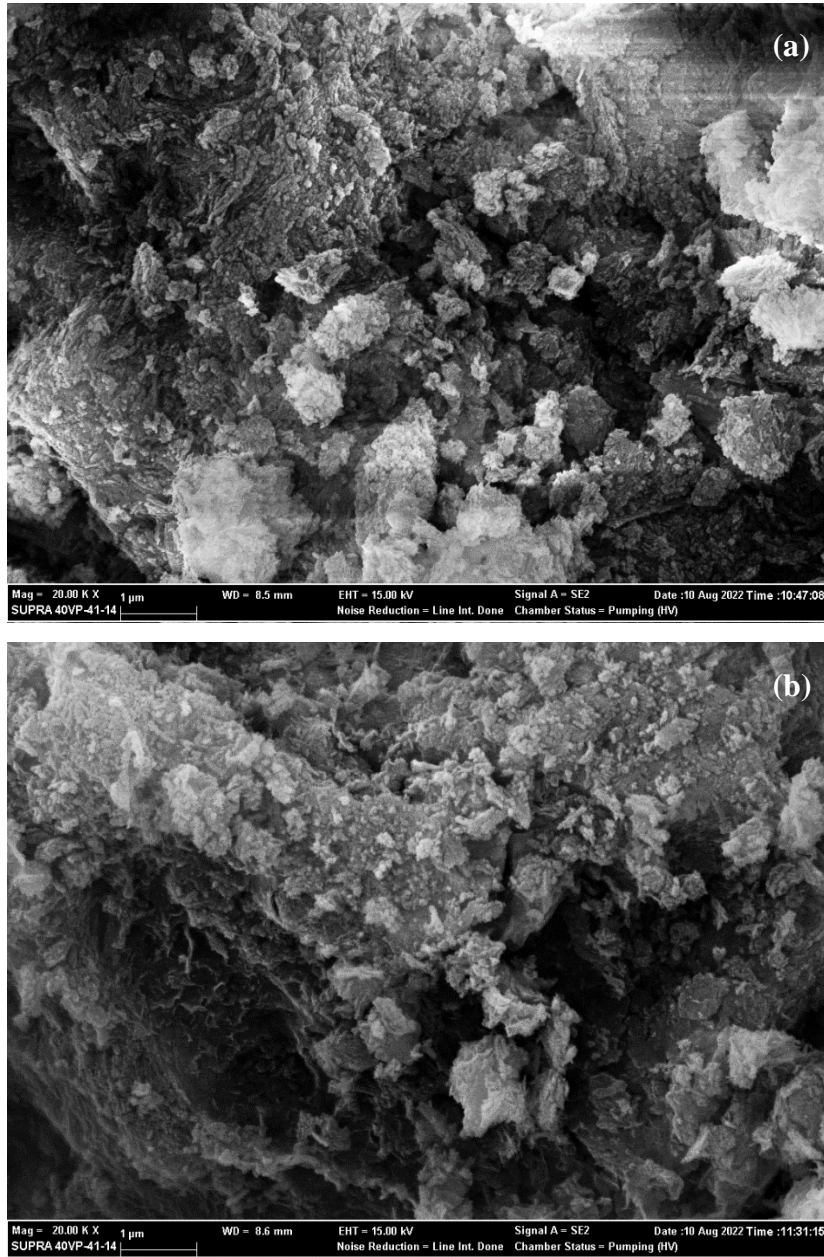


Şekil 4.65. Ön İşlemlenmiş Sepiyolitin SEM görüntüleri (a: 20 KX, 1 µm ; b: 50 KX, 200 nm)

Doğal sepiyolitin lifli yapısı Şekil 4.64'te net bir şekilde görülmektedir. Sepiyolitin yapısı alındığı bölgeye göre farklılık göstermektedir. Farklı coğrafi yerlerden temin edilen

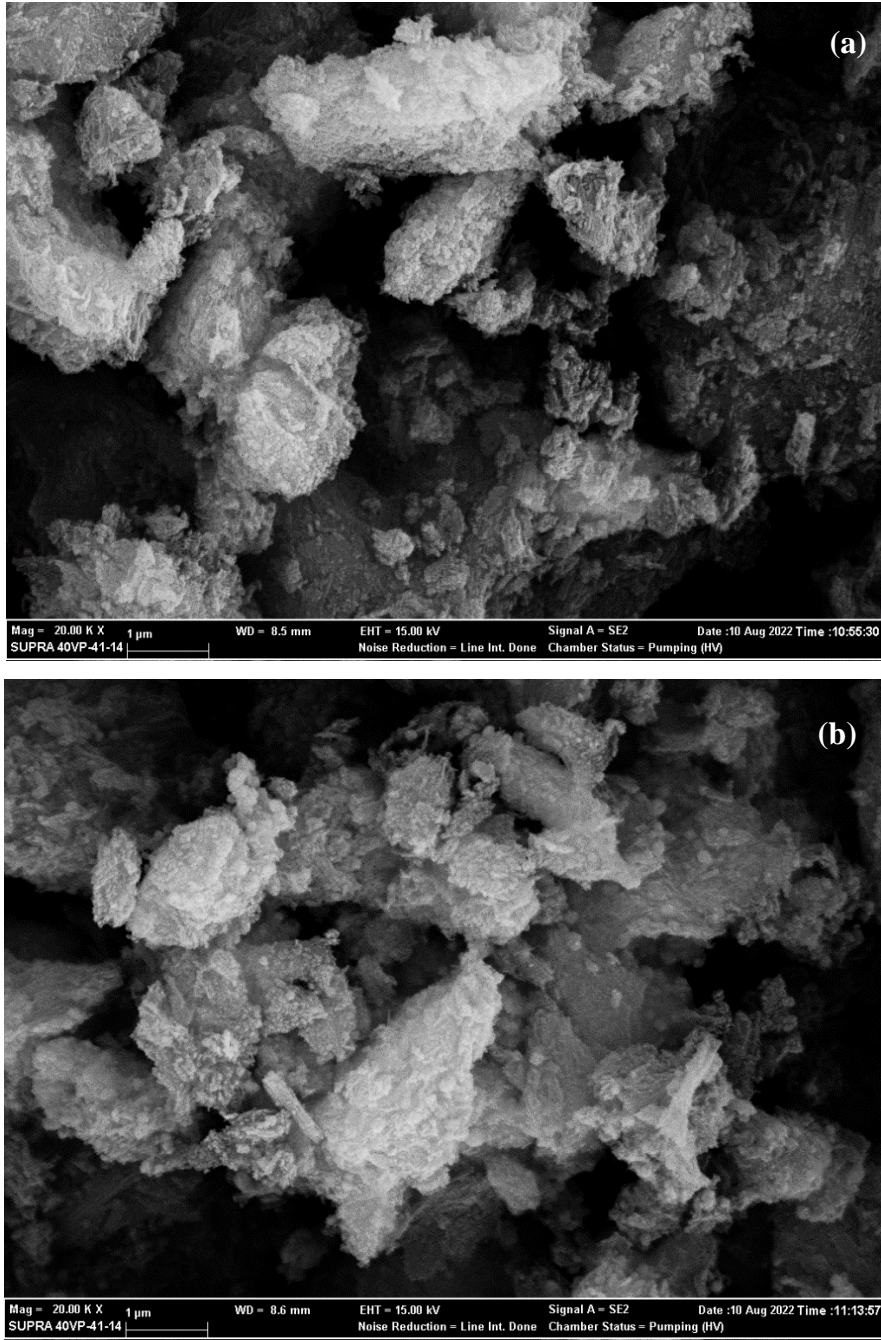
sepiyolitlerin SEM görüntüleri literatürde bulunmaktadır (Suárez ve García-Romero, 2012: 76). Bu çalışmada elde edilen SEM görüntüleri, literatürdeki çalışmalarla benzerlik göstermektedir. Tablo 4.6’da elde edilen yüzey alanı sonuçlarını destekleyecek şekilde, doğal sepiyolite ait Şekil 4.64(a) ve 4.64(b)’de daha gözenekli bir yapı dikkat çekmektedir. Ön işlem uygulanmış sepiyolite ait Şekil 4.65(a) ve 4.65(b)’de ise gözenekli yapı görünümü değişerek taş görünümüne benzer bir yapı oluştuğu gözlemlenmektedir.

Emdirme ve sütunlama yöntemleriyle sentezlenmiş %15Ni içerikli sepiyolit destekli katalizörlerin SEM görüntüleri Şekil 4.66’da verilmiştir.



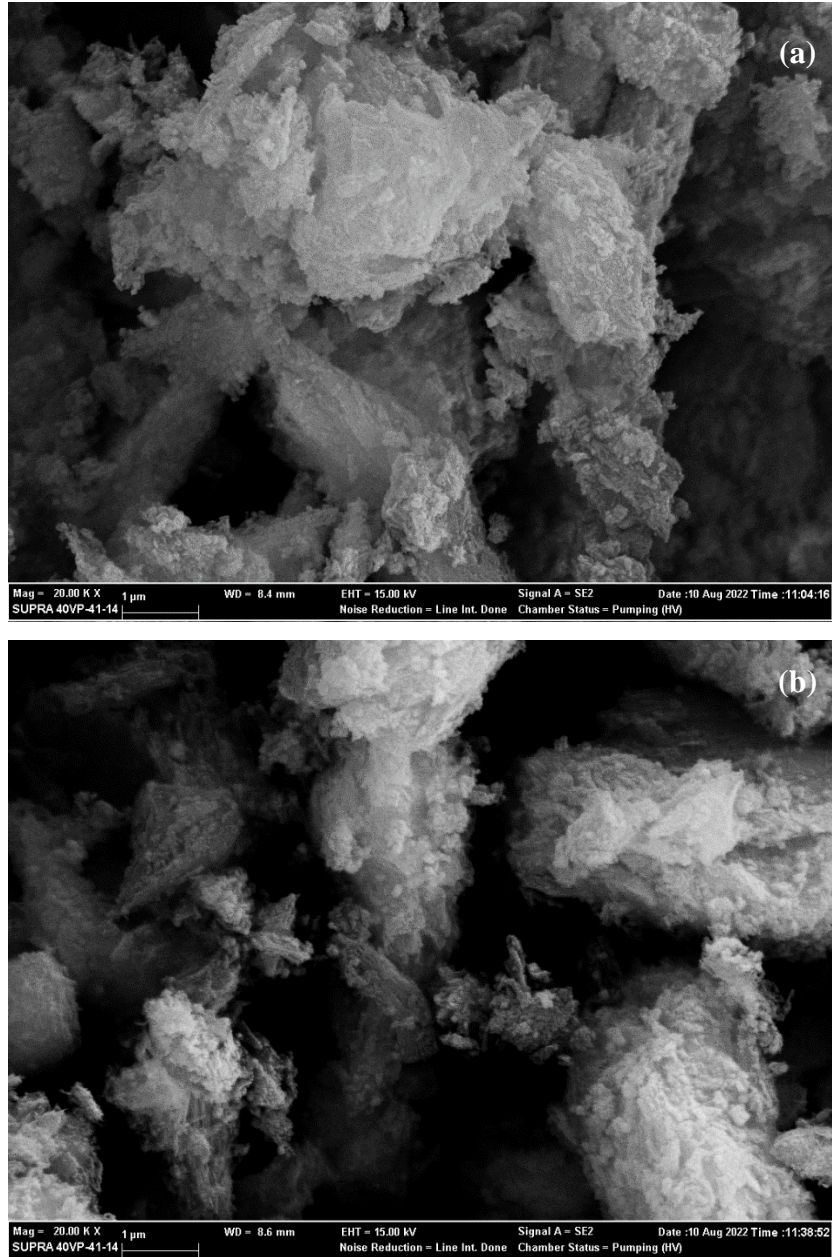
Şekil 4.66. Sepiyolit Destekli Katalizörlerin SEM Görüntüleri (20 KX, 1 µm; a: % 15Ni/Sep, b: % 15Ni/Sep-s)

%6Ni/Sep ve %6Ni-2Co/Sep katalizörlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.67’de verilmiştir.



Şekil 4.67. Sepiyolit Destekli Katalizörlerin SEM Görüntüleri (20 KX, 1 µm; a: %6Ni/Sep, b: %6Ni-2Co/Sep)

%8Ni/Sep ve %8Ni-2Co/Sep katalizörlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.68’de verilmiştir.

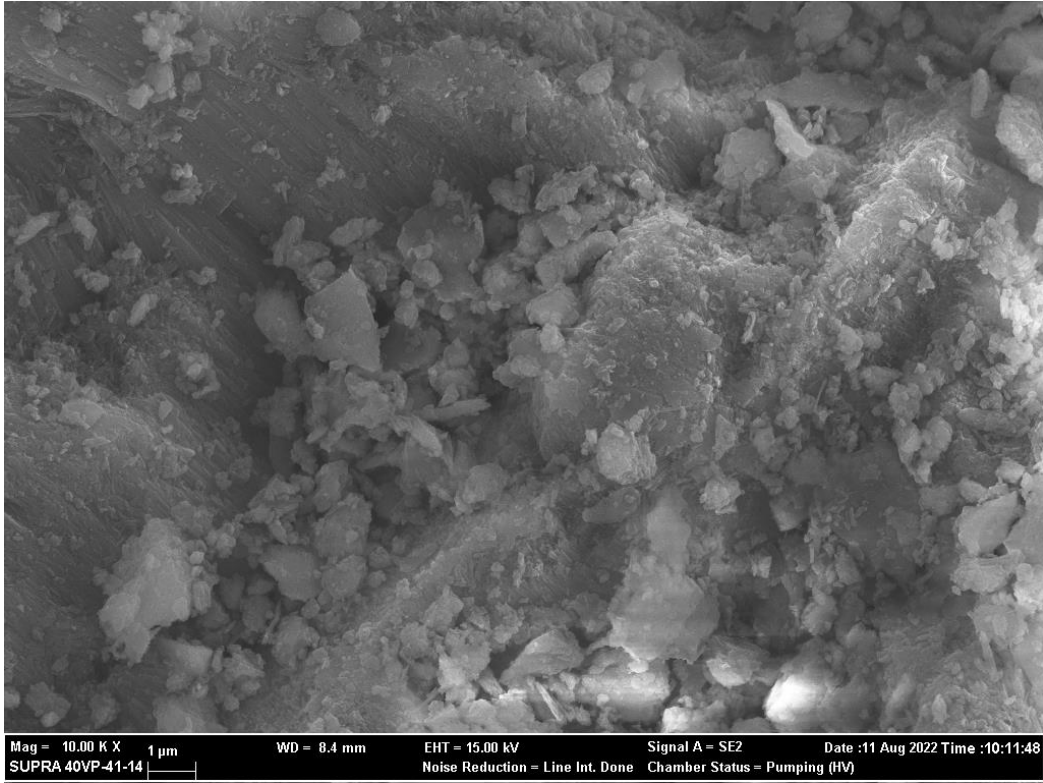


Şekil 4.68. Sepiyolit Destekli Katalizörlerin SEM Görüntüleri (20 KX, 1 µm; a: %8Ni/Sep, b: %8Ni-2Co/Sep)

Şekil 4.66, 4.67 ve 4.68, sepiyolit destekli Ni ve Co içerikli katalizörlerin SEM görüntülerini içermektedir. Tüm örneklerde, metallerin yüzeyde homojen dağıldığı görülmektedir. Şekil 4.66(a) ve 4.66(b) karşılaştırıldığında ise sütunlama yöntemiyle sentezlenmiş %15Ni/Sep-s’in yüzeyinde daha gözenekli bir yapının oluştuğu gözlemlenebilmektedir. %15Ni/Sep-s’in yüzey alanının %15Ni/Sep’in yüzey alanından daha yüksek olduğu BET sonuçlarıyla da doğrulanmıştır (Tablo 4.6).

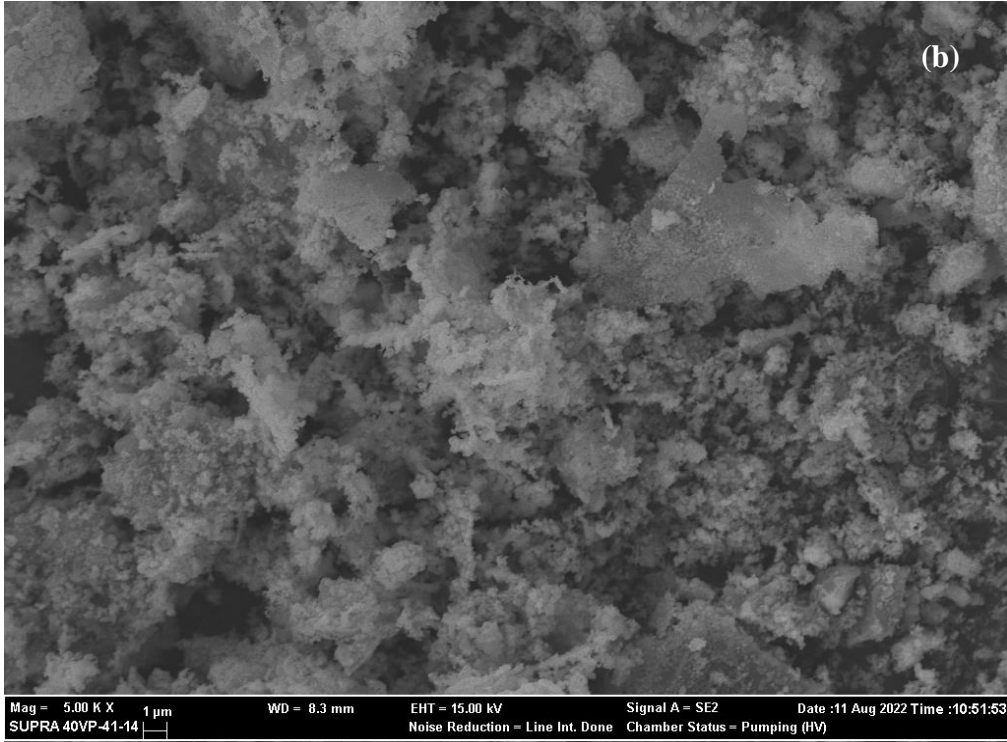
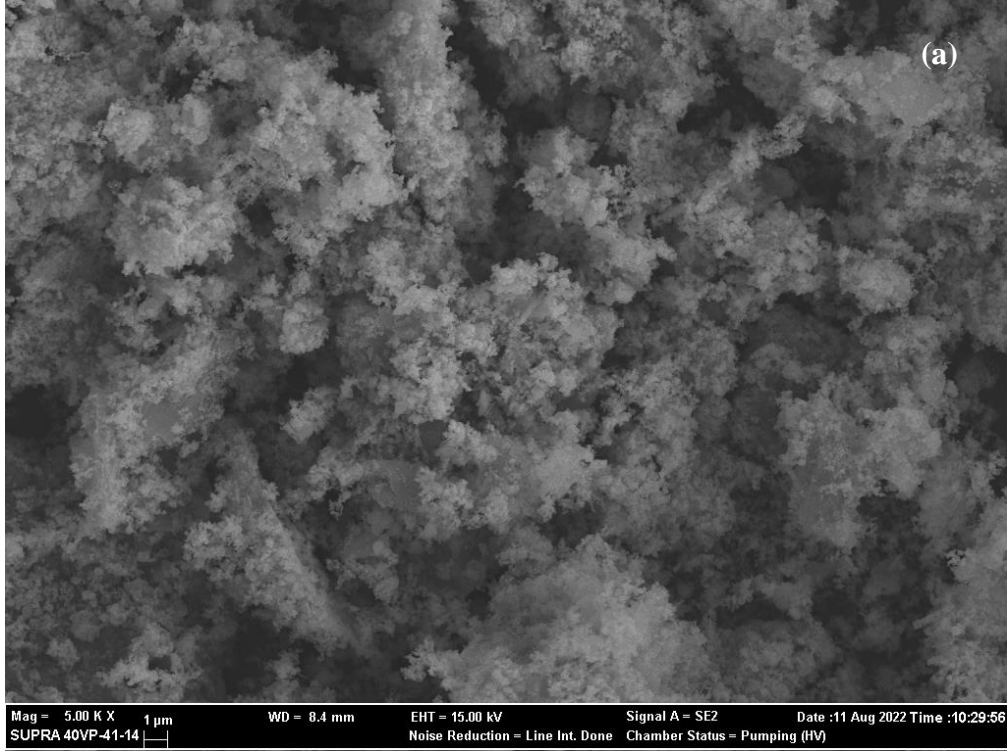
b) Olivin Destekli Katalizörler

Doğal olivinin SEM görüntüsü Şekil 4.69'da sunulmaktadır.



Şekil 4.69. Doğal Olivinin SEM Görüntüsü (10 KX, 1 µm)

Olivin çok düşük bir gözenekliliğe sahiptir ve bu nedenle SEM görüntülerinde gözenekten ziyade taş benzeri bir yapı dikkat çekmektedir. Doğal olivinin SEM görüntüsü literatür ile benzer bulunmuştur (Acar, 2020: 28029). Olivin destekli katalizörlerin SEM görüntüleri Şekil 4.70'te verilmektedir.

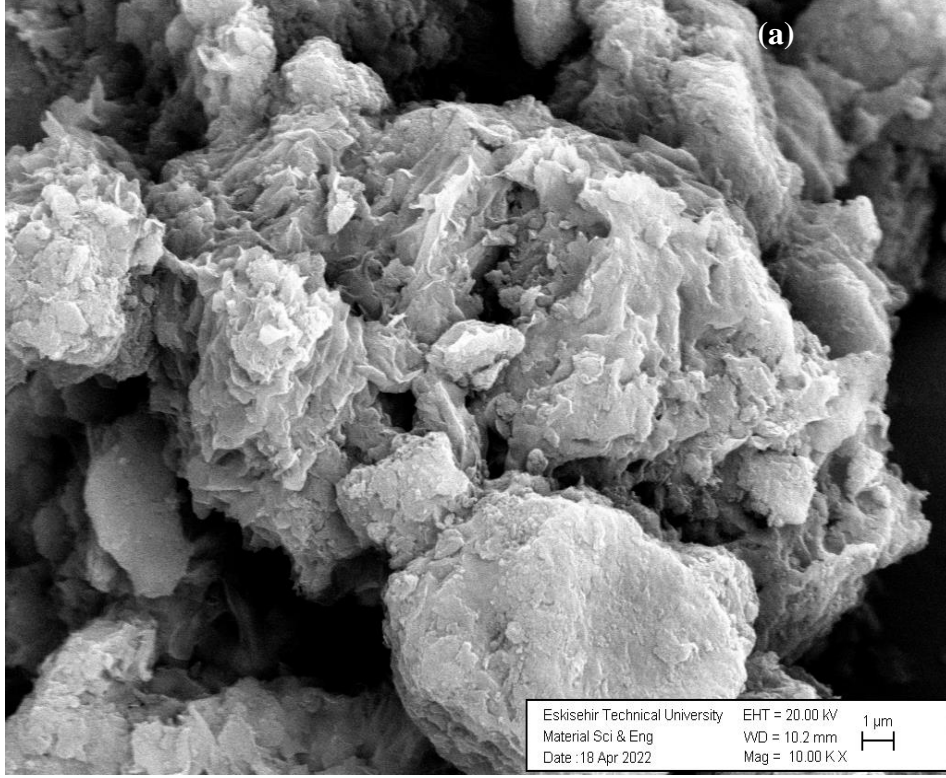


Şekil 4.70. Olivin Destekli Katalizörlerin SEM Görüntüleri (5 KX, 1 µm; a: %6Ni/Olv, b: %6Ni/kal.Olv)

Tablo 4.7'ye göre doğal olivinin SEM yüzey alanı oldukça düşüktür (3,04 m²/g). Düşük gözenekliliği nedeniyle Şekil 4.70'te Ni içerikli olivin destekli katalizörlerde, Ni partiküllerinin olivinin yüzeyinde dağıldığı görülmektedir.

c) Bentonit Destekli Katalizörler

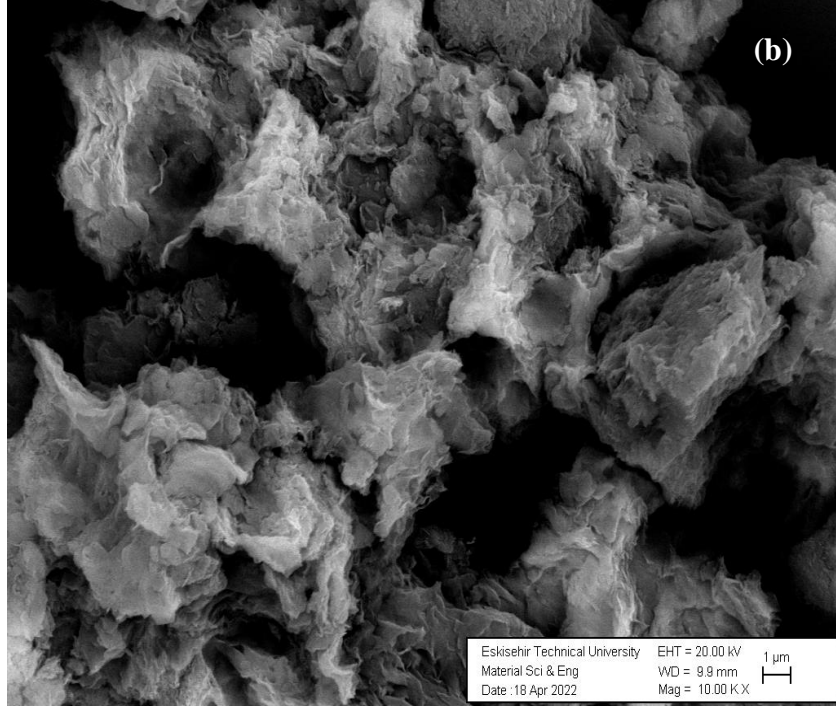
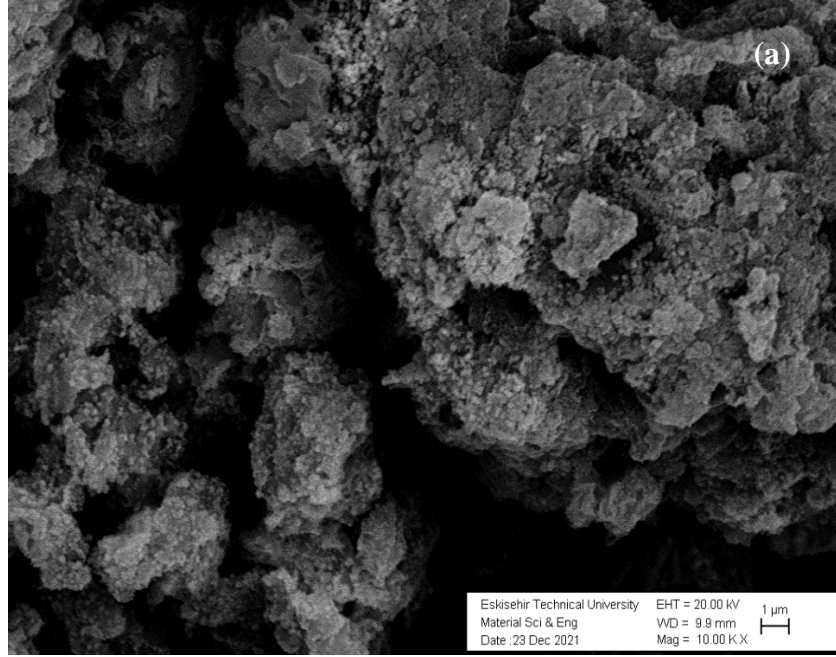
Doğal bentonite ait SEM görüntüleri Şekil 4.71’de sunulmaktadır.



Şekil 4.71. Doğal Bentonitin SEM Görüntüsü (10 KX, 1 µm)

Şekil 4.71’de bulunan doğal bentonite ait SEM görüntüsü incelendiğinde, gözenekli bir yapı dikkat çekmektedir. Tablo 4.8’e göre doğal bentonit 87,84 m²/g yüzey alanına sahiptir. BET analizi sonuçları, SEM görüntüsündeki gözenekli yapıyı desteklemektedir.

Bentonit destekli katalizörlerin SEM görüntüleri Şekil 4.72’de sunulmaktadır.

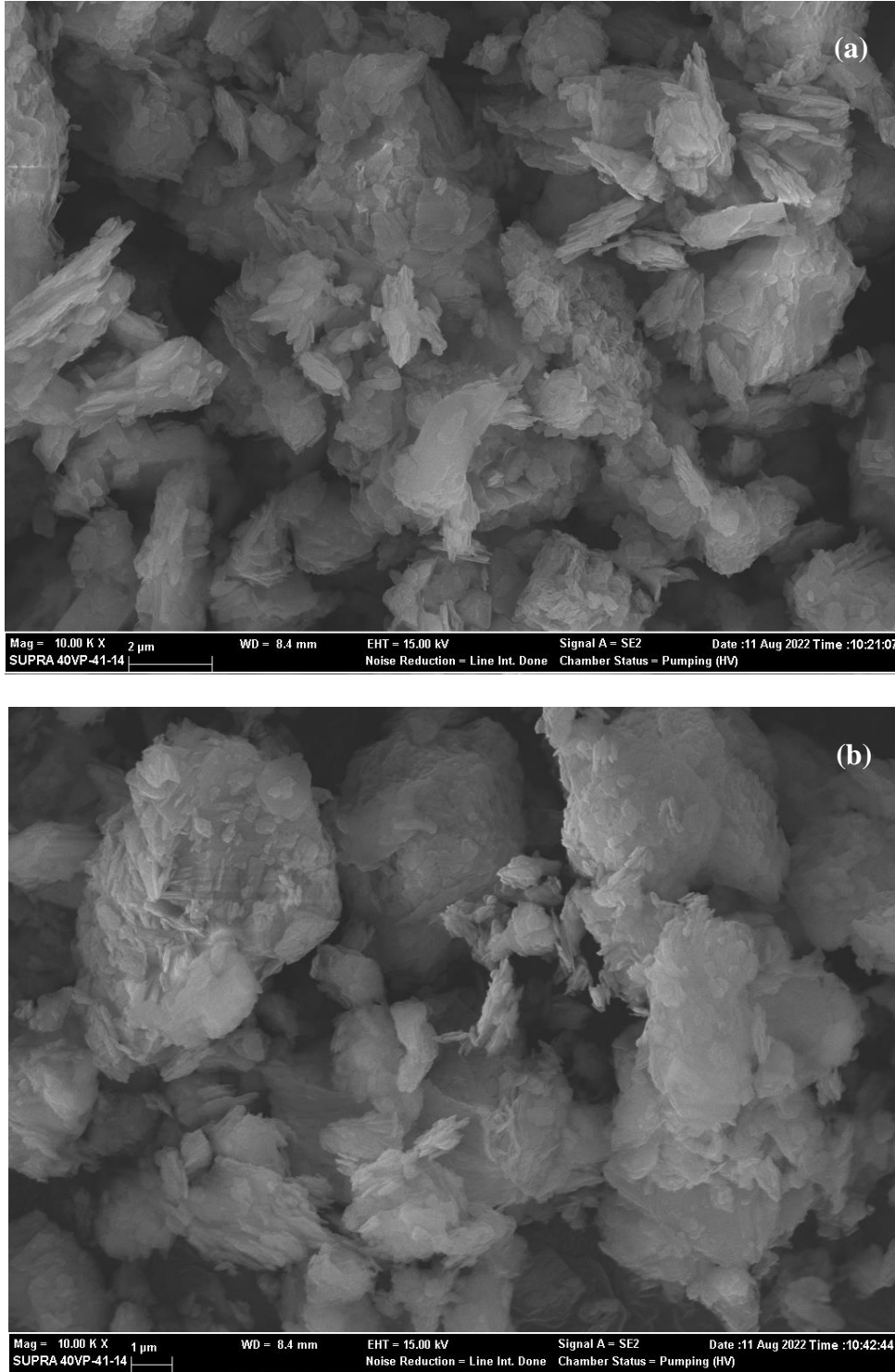


Şekil 4.72. Bentonit Destekli Katalizörlerin SEM Görüntüleri (10 KX, 1 µm; a: %20Ni/Bent, b: %20Ni/Bent-s)

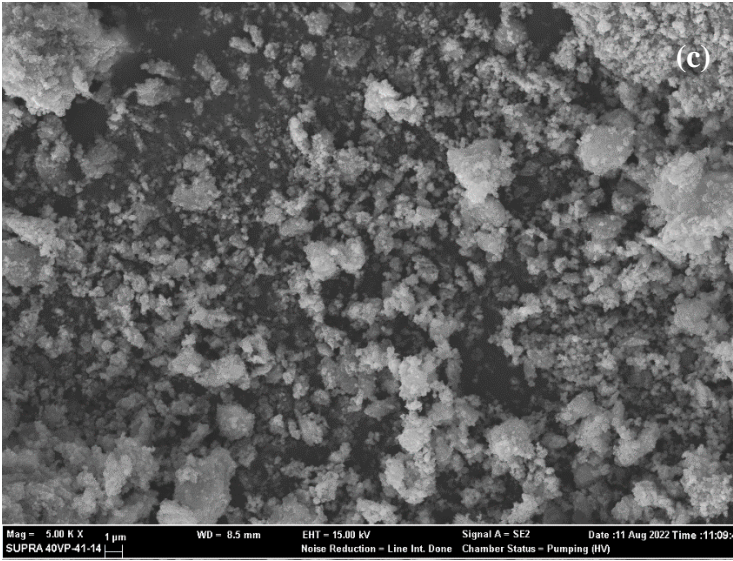
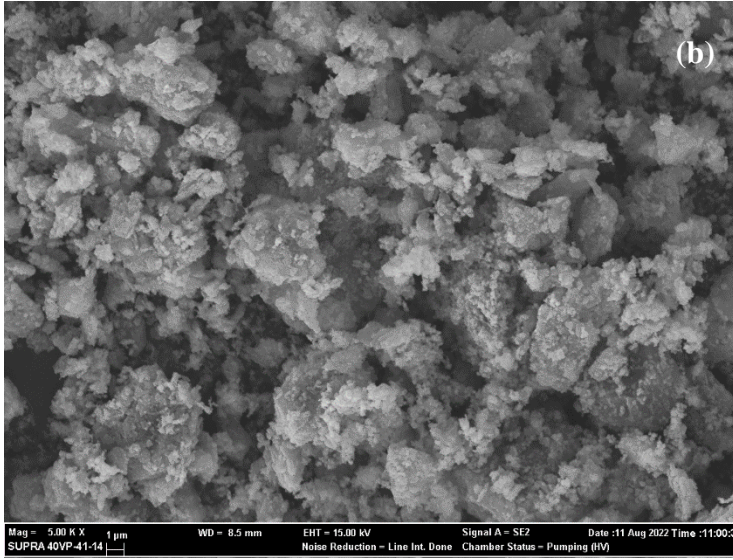
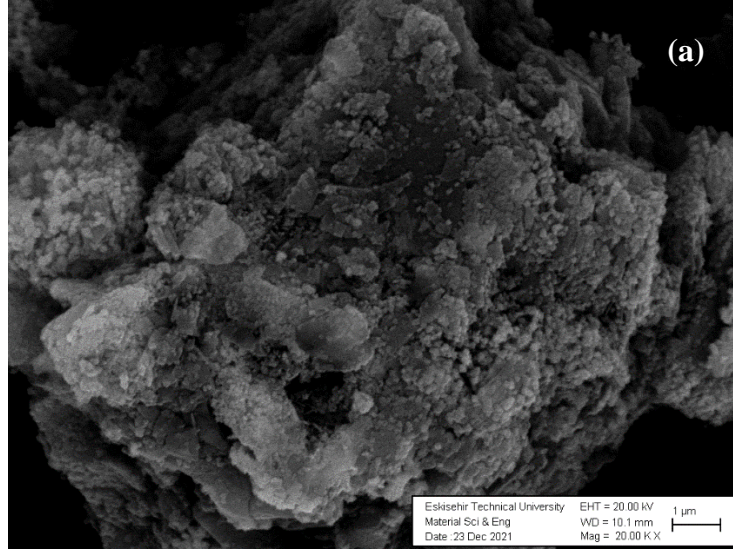
Şekil 4.72'ye göre bentonit destekli katalizörlerde yapıda gözenekli ve sütunlu yapıların oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.72(b)'de, sütunlama yöntemiyle sentezlenen katalizörün daha yüksek gözenekliliğe sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum %20Ni/Bent-s'in BET yüzey alanı ile de doğrulanmaktadır (Tablo 4.8). Literatürde sütunlanmış bentonite ilişkin SEM görüntüsü bulunamamıştır.

Zeolit Destekli Katalizörler

Doğal zeolit ve kalsine zeolite ait SEM görüntüleri Şekil 4.73’de sunulmaktadır. Zeolit destekli katalizörlerin SEM görüntüleri ise Şekil 4.74’te verilmiştir.



Şekil 4.73. Doğal Zeolit ve Kalsine Zeolitın SEM Görüntüleri (a: Doğal Zeolit (10 KX, 2µm), b: Kalsine Zeolit (10 KX 1µm))



Şekil 4.74. Zeolit Destekli Katalizörlerin SEM Görüntüleri (a: %15Ni/Zeo (20 KX, 1µm), b: %15Ni/kal.Zeo (5 KX, 1µm), c: %20Ni/kal.Zeo (5 KX, 1µm))

Doğal zeolit, yüksek yüzey alanına sahip bir malzeme değildir ve gözenekliliği düşüktür (Tablo 4.9). Bu nedenle Şekil 4.73'te yer alan doğal zeolitin SEM görüntüsünde az sayıda gözenek görülmektedir. Literatürdeki klinoptilolit SEM görüntüleri, bu çalışmadaki doğal zeolitin SEM görüntüleri ile oldukça benzerdir (Kabuba ve Banza, 2020: 100189). Şekil 4.74'e göre Nikel içerikli zeolit katalizörlerde ise metal partiküllerinin yüzeyde dağıldığı gözlemlenmiştir.

4.3. Deneysel Parametrik Çalışmalar

Doktora tez çalışmasının ilk aşamalarında farklı oranlarda Fe, CaO ve K içeren sepiyolit destekli katalizörler sentezlenmiş ve bu katalizörler CO₂'in CH₄'a dönüşüm prosesindeki uygun deneysel koşulların belirlenmesi amacıyla parametrik çalışmalarda kullanılmıştır. Ayrıca katalizörsüz deneysel parametrik çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. İncelenen parametreler aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- Katalizör miktarı (0,1 – 0,5 gram),
- İndirgeme sıcaklığı (300 ve 400°C)
- Reaksiyon sıcaklığı (200, 300, 400, 500, 600 ve 700°C)
- Basınç (1, 3 ve 5 bar),
- H₂/CO₂ molar oranı (3, 4),
- GHSV (4800, 8400 ve 18000 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹)

Yukarıda belirtilen çalışmaların tümünde 30 mL/dk hızla H₂ akışı altında 1 saat boyunca indirgeme gerçekleştirilmiştir. Parametrik çalışmalara ilişkin sonuçlar Tablo 4.10'da sunulmaktadır.

Tablo 4.10. Parametrik Deneysel Çalışmalarda Elde Edilen Aktivite Sonuçları

Katalizör	Katalizör Miktarı (g)	İndirgeme Sıcaklığı (°C)	T (°C)	P (bar)	H ₂ / CO ₂ / N ₂	GHSV (mL.g _{kat} ⁻¹ .saat ⁻¹)	Toplam akış hızı (mL/dk)	X _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)
Katalizörsüz	---	---	300-600	1	3 / 1 / 2	---	30	---	---
SiC	---	---	500-700	1	3 / 1 / 2	---	30	---	---
	---	---	200	1	4 / 1 / 1,66	---	40	---	---
	---	---	300	1	4 / 1 / 1,66	---	40	4,85	29,13
	---	---	400	1	4 / 1 / 1,66	---	40	8,89	44,87
	---	---	500	1	4 / 1 / 1,66	---	40	4,87	100,00
	---	---	600	1	4 / 1 / 1,66	---	40	11,20	19,96
	---	---	700	1	4 / 1 / 1,66	---	40	15,52	2,73
% 10Fe/Sep	0,1	300	300-600	1	3 / 1 / 2	18000	30	---	---
	0,5	400	400	3	3 / 1 / 1,33	4800	40	70,82	9,14
	0,5	400	400	3	4 / 1 / 1,66	4800	40	20,14	9,54
	0,5	400	400	5	3 / 1 / 1,33	4800	40	76,80	12,77
	0,5	400	400	5	4 / 1 / 1,66	4800	40	67,00	14,50
% 10Fe-%5CaO/Sep	0,1	300	200-600	1	3 / 1 / 2	18000	30	---	---
% 15Fe/Sep	0,1	300	200-500	1	3 / 1 / 2	18000	30	---	---
	0,5	400	400	3	3 / 1 / 1,33	4800	40	78,35	18,40
	0,5	400	400	3	4 / 1 / 1,66	4800	40	82,15	18,17
	0,5	400	400	5	3 / 1 / 1,33	4800	40	81,34	19,13
	0,5	400	400	5	4 / 1 / 1,66	4800	40	83,69	31,43
% 15Fe-% 10K/Sep	0,5	400	400	3	3 / 1 / 1,33	4800	40	42,42	0,94
	0,5	400	400	3	4 / 1 / 1,66	4800	40	50,66	1,41
	0,5	400	400	5	3 / 1 / 1,33	4800	40	92,31	2,40
	0,5	400	400	5	4 / 1 / 1,66	4800	40	83,44	4,14
% 30Fe/Sep	0,5	400	400	5	3 / 1 / 1,33	4800	40	99,76	7,57
	0,5	400	400	5	4 / 1 / 0,83	8400	70	95,92	39,24

Deneysel çalışma aralıklarının belirlenebilmesi için gerçekleştirilen parametrik çalışmaların sonuçları Tablo 4.10'da görülmektedir. Katalizör miktarı başlangıçta 0,1 gram olarak denenmiştir. 0,1 gram katalizör Fe içerikli katalizör kullanıldığında herhangi bir aktivite sonucu elde edilememiştir. Bu nedenle aktif bileşen miktarını arttırmak amacıyla literatür baz alınarak katalizör miktarı 0,5 grama yükseltilmiştir (Xie vd., 2017: 203). Katalizör miktarının arttırılması, CO₂ dönüşümü ve CH₄ seçiciliğini arttırmıştır. Bu nedenle deneysel çalışmaların devamında katalizör miktarı 0,5 gram olarak kullanılmıştır.

0,1 gram katalizör kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda katalizör 300°C'de indirgenmiştir ancak CO₂ dönüşümü ve CH₄ seçiciliği elde edilememiştir. Katalizör miktarı 0,5 grama yükseltildiğinde yine literatür baz alınarak katalizör 400°C'de indirgenmiştir (Xie vd., 2017: 203). Bu çalışmalarda belirli oranlarda CO₂ dönüşümü ve CH₄ seçiciliği elde edildiği için indirgeme sıcaklığı 400°C olarak uygulanmaya devam edilmiştir.

CO₂'in CH₄'a dönüşümü ekzotermik bir reaksiyondur. Termodinamik modelleme çalışmasında 100-1100°C sıcaklık aralığı incelendiğinde CO₂ dönüşümü ve CH₄ seçiciliği bakımında reaksiyonun 100°C'de en etkin şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. Ancak reaksiyonun gerçekleşmesi için aşılması gereken kinetik bariyer gerçekte 100°C kadar düşük bir sıcaklıkta aşılamamakta ve reaksiyon gerçekleşmemektedir. Termodinamik modelleme çalışması ve literatür dikkate alınarak 200-700°C aralığında parametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.10'da verilmiştir. 200°C'de herhangi bir aktivite sonucu elde edilememesi ve ekzotermik bir reaksiyon için 700°C'de sonuç alınamaması nedenleriyle deneysel çalışma sıcaklık aralığı 300-600°C olarak belirlenmiştir.

CO₂ metanasyonu hacimce azalan bir reaksiyondur ve teorik olarak 5 mol reaktana karşı 3 mol ürün oluşmaktadır (R3). Bu nedenle basınç, sistemi ürünlere doğru ilerleten bir etki oluşturmaktadır. Termodinamik modelleme çalışmasında 1, 3, 5 ve 10 atm basınç koşulları incelenerek basınç artışının özellikle 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda CO₂ dönüşümünü ve CH₄ seçiciliğini arttırdığı gözlemlenmiştir. Model çalışması ve literatür çalışmaları göz önünde bulundurularak 1, 3 ve 5 bar basınçlarda reaksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir (Gao vd., 2012: 2365). Tablo 4.10'dan görüldüğü üzere, basınç artışı CO₂ dönüşümünü arttırmıştır. CH₄ seçiciliği ise basınç artışıyla bir miktar artsa da %39,24'ün üzerine çıkamamıştır. Uygulanan 3 ve 5 bar değerindeki basınçlar, reaksiyonun ürünler yönüne ilerleyerek CO₂ dönüşümünün artmasını sağlarken reaksiyon ürünlerinden olan H₂O'nun oluşumunu da arttırdığı için arzu edilen yüksek oranlarda CH₄ seçiciliği sağlanamamıştır. Diğer taraftan CO₂ metanasyonu ekzotermik doğası nedeniyle 400°C'nin

üzerindeki sıcaklıklarda çok düşük oranlarda gerçekleşmekte, bu sıcaklığın üzerinde Tablo 4.1'de yer alan endotermik reaksiyonlar baskın hale gelmeye başlamaktadır. Bu nedenle uygun çalışma sıcaklığı 300°C ve 400°C'dir. Bahsedilen sıcaklıklarda da yüksek basınç uygulanmasının CO₂ dönüşümü ve CH₄ seçiciliği bakımından büyük etkisinin olmadığı Şekil 4.6 ve 4.7 ile belirlenmiştir. Buna bağlı olarak 300-600°C olarak belirlenen sıcaklık aralığında atmosferik basınçta çalışılmaya devam edilmiştir.

DeneySEL parametrik çalışmalar kapsamında reaktanların molar besleme oranının (H₂/CO₂) etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.10'da sunulmuştur. CO₂ metanasyon reaksiyonunun stokiyometrisine göre H₂/CO₂ molar besleme oranı en az 4 olmalıdır (R3). Bu nedenle H₂/CO₂ = 3 molar besleme oranı uygulandığında CO₂ dönüşümü yüksek olsa dahi CH₄ seçiciliği oldukça düşük kalmıştır. Çünkü bu oranda Tablo 4.1'de yer alan reaksiyonlar uyarınca CO₂, CH₄ yerine CO ve C gibi farklı ürünlere dönüşmektedir. H₂/CO₂ = 4 molar besleme oranı uygulandığında ise beklentilere uygun olarak H₂/CO₂ = 3'e göre CH₄ seçicilik oranları artmıştır (%15Fe/Sep ile 3 bar basınçta elde edilen S_{CH4} değerleri hariç) (Tablo 4.10). Bu nedenle H₂/CO₂ molar besleme oranı çalışma boyunca 4 olarak uygulanmıştır.

Katalizör miktarı ve toplam akış hızına bağlı olarak 4800, 8400 ve 18000 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹ olmak üzere 3 farklı GHSV değerinde çalışılmıştır. 1 bar basınç için elde edilen veriler değerlendirildiğinde reaktanların aktif bölgelerle temasını arttıracak şekilde reaktanların ve taşıyıcı gazın oldukça düşük akış hızlarında (H₂: 24 mL/dk, CO₂: 6 mL/dk, N₂: 10 mL/dk; toplam akış hızı: 40 mL/dk) ve dolayısıyla en düşük GHSV değerinde (4800 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹) reaksiyon çalışmalarına devam edilmesi uygun bulunmuştur.

4.4. Katalizörlerin CO₂ Metanasyonundaki Katalitik Aktivite Çalışmaları

Katalizörlerin CO₂ metanasyonundaki katalitik aktiviteleri CO₂ dönüşümü (X_{CO2}), CH₄ seçiciliği (S_{CH4}) ve CH₄ verimi (Y_{CH4}) cinsinden sırasıyla Eşitlik 3.9, 3.10 ve 3.11'e göre hesaplanmıştır. Katalitik aktivite çalışmalarında kullanılan deneysel koşullar aşağıda belirtilmektedir:

- İndirgeme koşulu = 400°C, 30 mL/dk H₂ akışı altında, 1 saat
- Katalizör miktarı = 0,5 gram
- Sıcaklık = 300-400-500-600°C
- Basınç = 1 bar

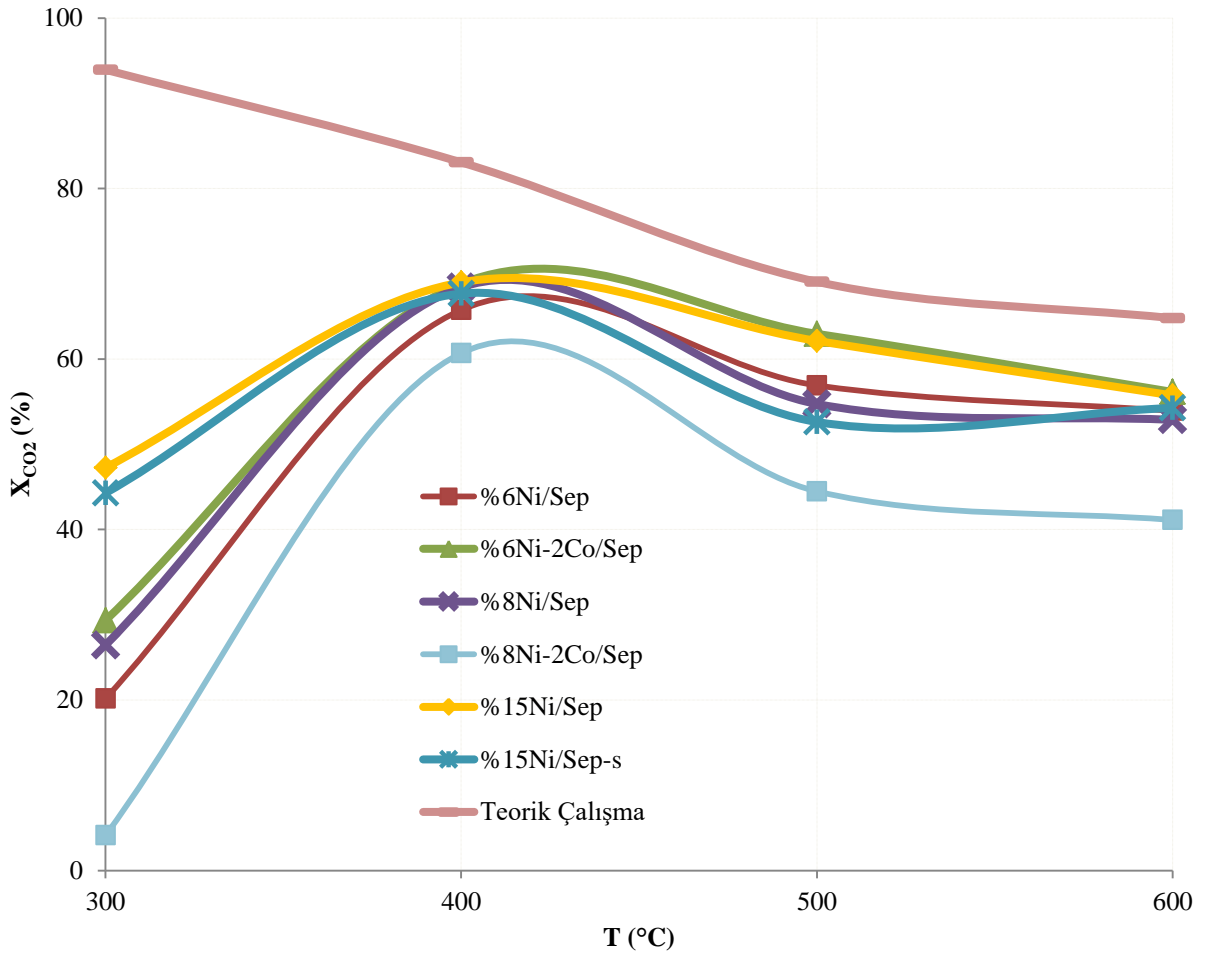
- H_2/CO_2 molar oranı = 4
- $GHSV = 4800 \text{ mL.g}_{\text{kat}}^{-1}.\text{saat}^{-1}$
- N_2 akış hızı = 10 mL/dk
- Toplam akış hızı = 40 mL/dk

Katalizörler, destek malzemelerine göre gruplandırılmış olup CO_2 metanasyonunda elde edilen aktivite sonuçları alt başlıklarda sırasıyla sunulmaktadır.

4.4.1. Sepiyolit Destekli Katalizörler

a) Sıcaklığın CO_2 Dönüşümü Üzerine Etkisi

Sepiyolit destekli katalizörlerde sıcaklığın CO_2 dönüşümü (X_{CO_2}) üzerine etkisi Şekil 4.75'te verilmiştir.



Şekil 4.75. Sepiyolit Destekli Katalizörlerde CO_2 Dönüşümünün Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, $H_2/CO_2 = 4$, 1 bar, $GHSV = 4800 \text{ mL.g}_{\text{kat}}^{-1}.\text{saat}^{-1}$)

Karbonmonoksitin hidrojenasyonu ile hidrokarbonlara dönüşümü Fischer-Tropsch (FT) prosesi olarak bilinir. FT prosesi, sentez gazının (karbonmonoksit ve hidrojen karışımı) sıvı hidrokarbonlara dönüşümünü sağlayan bir seri kimyasal reaksiyonlardan oluşmaktadır (Jayan vd., 2017: 495). Metan, genellikle FT prosesinde bir yan üründür çünkü proseste esas hedeflenen yüksek karbon sayılı hidrokarbonların elde edilmesidir. FT'nin gerçekleşmesi için yüksek CO kısmi basıncı gereklidir. Kobaltın, CO'ü kuvvetli şekilde adsorpladığı bilinmektedir ve Co bazlı katalizörler, WGS/RWGS reaksiyonlarında etkin değildir. Bu nedenle CO₂ hidrojenasyonunda Co bazlı katalizörler kullanıldığında CO'ün kısmi basıncı düşük olduğundan FT rejimi gerçekleşemez ve ana ürün metandır (Visconti vd., 2016: 169). Bu bilgiler doğrultusunda, Ni içerikli katalizörlere düşük oranda Co eklemesi yapılarak CH₄ seçiciliğinin artırılması hedeflenmiştir. Şekil 4.75'te görüldüğü üzere, %6Ni-2Co/Sep katalizör, 400°C'de %6Ni/Sep katalizöre göre yaklaşık %3 oranında daha fazla CO₂ dönüşümü sağlamıştır. Ancak Co içerikli katalizör, sıvı ürün oluşumunun artmasına neden olmuştur. Şekil 4.75'te incelenen katalizör grubu arasında 400°C'de en yüksek CO₂ dönüşümü (%68,84) %6Ni-2Co/Sep tarafından sağlanmıştır.

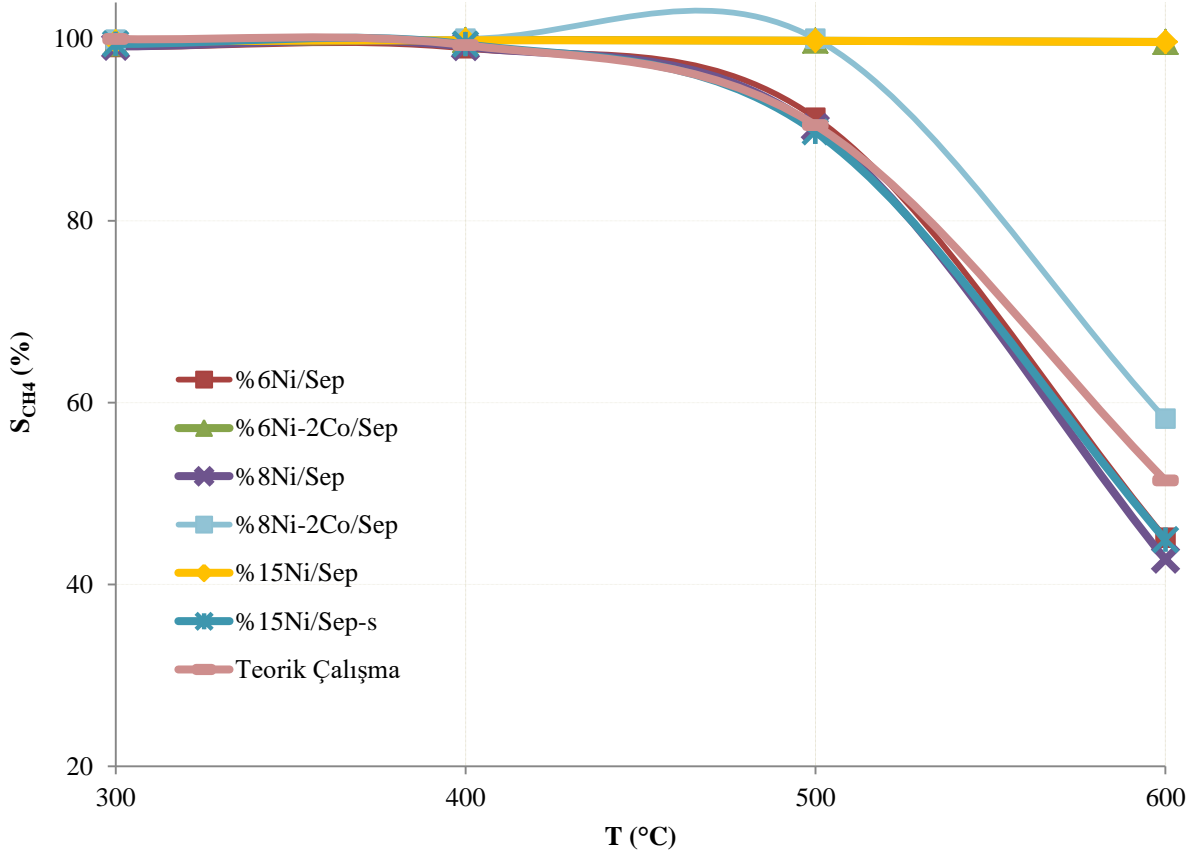
Emdirme yöntemiyle sentezlenen %6 ve %8 Ni içerikli sepiyolit katalizörlerin tüm sıcaklıklardaki CO₂ dönüşümleri birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. 400°C'de, %6Ni/Sep için %65,76; %8Ni/Sep için ise %68,48 CO₂ dönüşümü hesaplanmıştır. Sütunlama yöntemiyle sentezlenen %15Ni/Sep-s ise aynı sıcaklıkta %67,68 CO₂ dönüşümü sağlamıştır. Emdirme yöntemiyle sentezlenen %15Ni/Sep kullanıldığında ise, 400°C'de %69 CO₂ dönüşümü elde edilmiştir ancak sıvı ürün oluşumu artmıştır. %6Ni-2Co/Sep katalizör 400°C'de %68,84 dönüşüm sağlamış ancak bunun yanı sıra yapıya eklenen kobaltın etkisiyle sıvı ürün oluşumu artmıştır. %15 Ni içerikli sepiyolit katalizörlerin her ikisi de CO₂ dönüşümü bakımından birbirine oldukça yakın aktivite göstermiştir ancak %15Ni/Sep katalizör de sıvı ürün oluşumu gözlemlenmiştir.

Termodinamik modelleme çalışması verilerine göre hazırlanan teorik çalışma eğrisine göre, 300°C'de en yüksek CO₂ dönüşümü elde edilmektedir (%93,93). Sıcaklığın artmasıyla CO₂ dönüşüm oranı giderek düşmektedir. Bu durumun nedeni CO₂ metanasyonunun ekzotermik olması ve teorik olarak düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesidir. Deneysel çalışmalarda ise reaksiyonun kinetik bariyeri nedeniyle sepiyolit destekli katalizörler, 300°C'de teorik çalışma kadar yüksek bir CO₂ dönüşümü sağlamamıştır. Aksine deneysel olarak 300°C'de en düşük, 400°C'de ise en yüksek dönüşümler sağlanmıştır. 400°C'nin üzerinde ise tüm katalizörlerde CO₂ dönüşüm oranı azalmıştır. 400°C aşıldığında tüm

katalizörler teorik çalışma eğrisiyle aynı eğilimi sergilemiştir. Sepiyolit destekli katalizörlerin CO₂ metanasyonunda kullanılabileceği en uygun sıcaklık 400°C olarak belirlenmiştir.

b) Sıcaklığın CH₄ Seçiciliği Üzerine Etkisi

Sepiyolit destekli katalizörlerde sıcaklığın CH₄ seçiciliği (S_{CH₄}) üzerine etkisi Şekil 4.76’da sunulmuştur.



Şekil 4.76. Sepiyolit Destekli Katalizörlerde CH₄ Seçiciliğinin Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H₂/CO₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹)

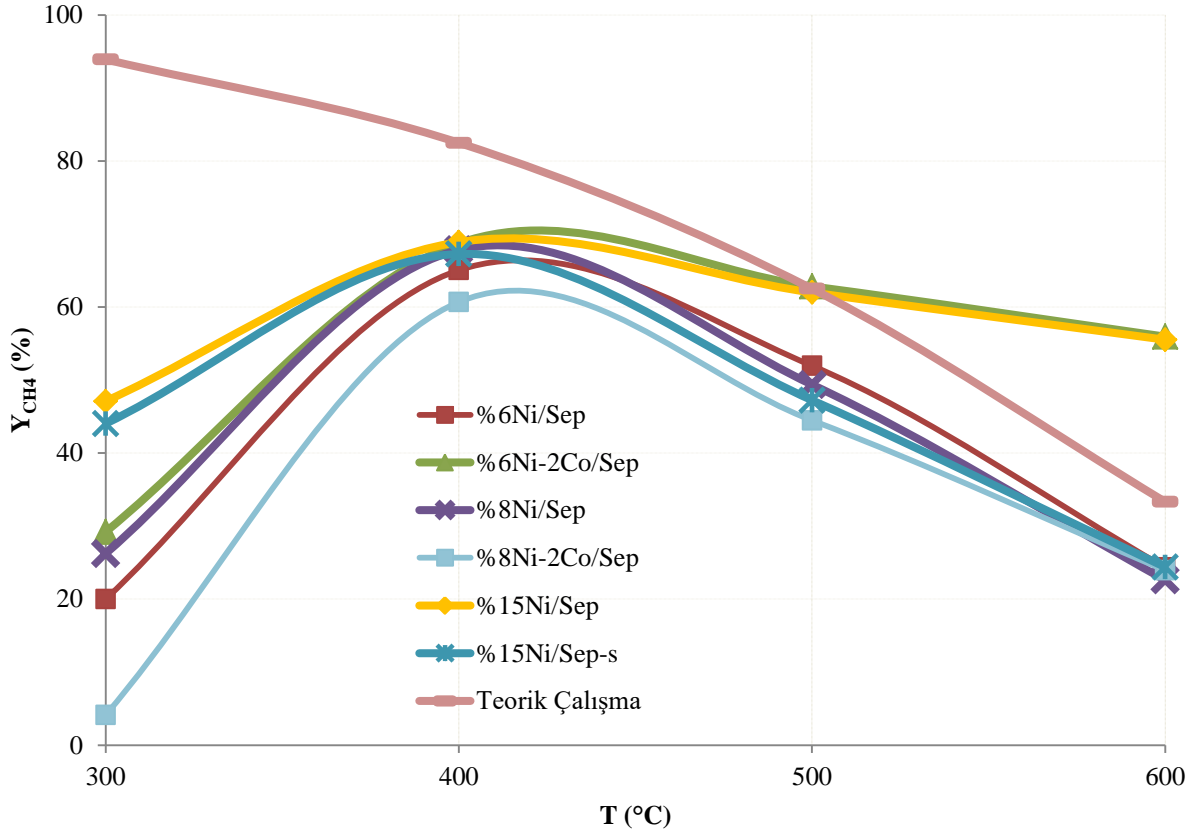
Şekil 4.76’ya göre %6Ni-2Co/Sep ve %15Ni/Sep kullanıldığında tüm sıcaklıklarda ~%100 CH₄ seçiciliği sağlanmıştır. Ancak bu durum, her iki katalizörün de sıvı ürün oluşumunu arttırmasından kaynaklanmaktadır. CH₄ seçiciliği, gaz ürünler arasında hesaplandığı için %6Ni-2Co/Sep ve %15Ni/Sep kullanıldığında tüm sıcaklıklarda yaklaşık %100 olarak görülmektedir.

%15 Ni içerikli sepiyolit katalizörlerin her ikisi de 400°C’de yaklaşık %100 CH₄ seçiciliği sağlamıştır. 400°C’den itibaren teorik çalışma eğrisine göre CH₄ seçiciliği,

sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır. %6Ni/Sep, %8Ni/Sep ve %15Ni/Sep-s katalizörler CH₄ seçiciliği bakımından teorik çalışma eğrisiyle oldukça benzer aktivite sonuçları sergilemiştir.

c) Sıcaklığın CH₄ Verimi Üzerine Etkisi

Sepiyolit destekli katalizörlerde sıcaklığın CH₄ verimi (Y_{CH₄}) üzerine etkisi Şekil 4.77’de sunulmuştur.



Şekil 4.77. Sepiyolit Destekli Katalizörlerde CH₄ Veriminin Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H₂/CO₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹)

Şekil 4.77’ye göre sepiyolit destekli katalizör arasında en yüksek CH₄ verimi %68,90 oranıyla 400°C’de %15Ni/Sep katalizör ile sağlanmıştır. %6Ni-2Co/Sep ve %15Ni/Sep katalizörler 500C’de CH₄ verimi teorik çalışma eğrisiyle örtüşmektedir. Tüm katalizörlerde 400°C’nin üzerinde CH₄ veriminin giderek azaldığı görülmektedir.

d) Elde Edilen Sonuçların Literatür ile Kıyaslanması

Bu çalışmada sentezlenen sepiyolit destekli katalizörlerin CO₂ metanasyonundaki aktivite sonuçları ile literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlar Tablo 4.11’de sunulmaktadır.

Tablo 4.11. Sepiyolit Destekli Katalizörlerle CO₂'in Metanasyonunda Elde Edilen Aktivite Değerlerinin Literatür ile Kıyaslanması (T = 400°C, P = 1 bar, H₂/CO₂ = 4)

Kaynak	Katalizör	İndirgeme Sıcaklığı (°C)	GHSV (mL.g _{kat} ⁻¹ .saat ⁻¹)	X _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)
Bu çalışma	%6Ni/Sep	400	4800	65,76	98,93
Bu çalışma	%6Ni-2Co/Sep	400	4800	68,84	99,85
Bu çalışma	%8Ni/Sep	400	4800	68,42	99,13
Bu çalışma	%8Ni-2Co/Sep	400	4800	60,69	100,00
Bu çalışma	%15Ni/Sep	400	4800	69,00	99,85
Bu çalışma	%15Ni/Sep-s	400	4800	67,68	99,39
(Cerdá-Moreno vd., 2020: 118546)	%5Ni/sep (precipitation)	450	9000	86,00	99,00
(Cerdá-Moreno vd., 2020: 118546)	%5Ni/sep (IWI)	450	9000	73,00	97,00

Tablo 4.11'e göre %8Ni/Sep, daha yüksek Ni içeriğine sahip olduğundan dolayı, %6Ni/Sep'ten daha yüksek CO₂ dönüşümü sağlamıştır ve bu dönüşüm oranı %6Ni-2Co/Sep ile neredeyse aynıdır. %8Ni-2Co/Sep katalizör ise sepiyolit destekli katalizör grubu arasında en düşük CO₂ dönüşümünü (%60,69) göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre, sıvı ürün oluşumuna neden olmadığı için %8Ni/Sep katalizörün, bu reaksiyonda kullanım için daha uygun olduğu belirlenmiştir.

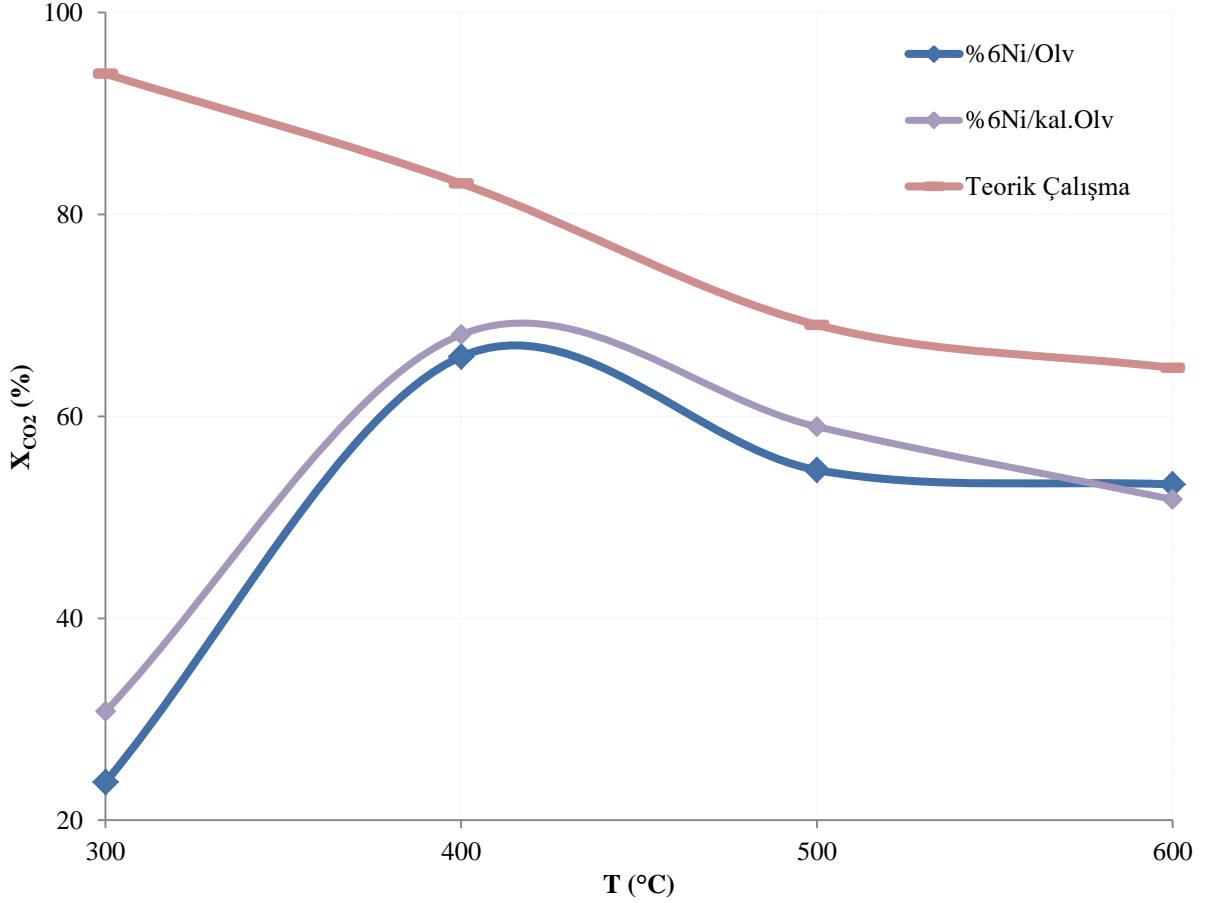
Literatürde emdirme ve çöktürme yöntemleriyle hazırlanmış %5Ni/sepiyolit sırasıyla; %73 (IWI) ve %86 (P) oranlarında CO₂ dönüşümü elde edilmiştir (Cerdá-Moreno vd., 2020: 118546). Bu çalışmada emdirme yöntemiyle hazırlanan %6Ni/Sep katalizör 400°C'de %65,76 oranında CO₂ dönüşümü sağlamıştır. Tablo 4.11'e göre, aradaki farkın indirgeme sıcaklığı ve GHSV'den kaynaklandığı yorumlanabilmektedir. Ayrıca her ne kadar emdirme yöntemi ile sentezlenmiş olsa da, sentez prosedüründeki farklılıkların da katalitik aktivite sonuçlarını etkileyebileceği değerlendirilmektedir.

Elde edilen dönüşüm ve seçicilik değerlerine bakılarak 400°C ve atmosfer basıncında, CO₂ metanasyonu için %15Ni/Sep katalizör daha uygun bulunmuştur.

4.4.2. Olivin Destekli Katalizörler

a) Sıcaklığın CO₂ Dönüşümü Üzerine Etkisi

Olivin destekli katalizörlerde sıcaklığın CO₂ dönüşümü (X_{CO_2}) üzerine etkisi Şekil 4.78’de verilmiştir.



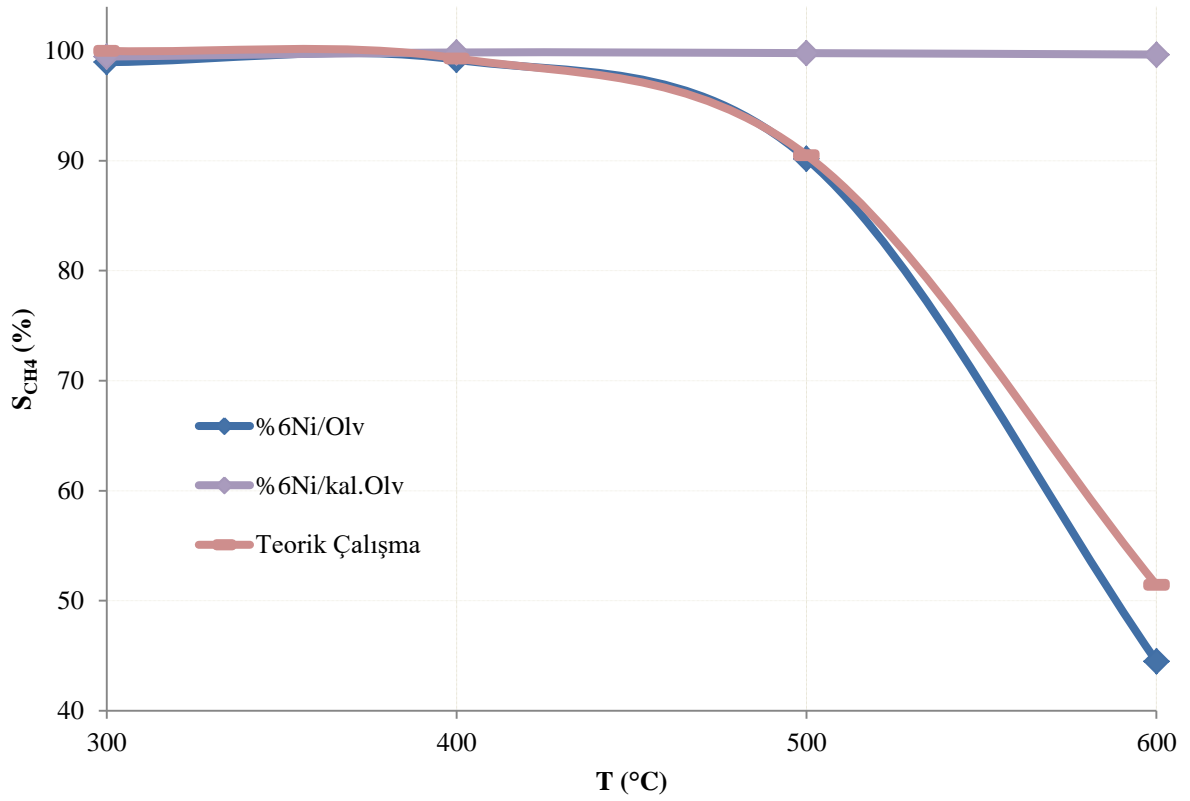
Şekil 4.78. Olivin Destekli Katalizörlerde CO₂ Dönüşümünün Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H₂/CO₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹)

Şekil 4.78’e göre doğrudan doğal olivin kullanılarak sentezlenen %6Ni/Olv, H₂/CO₂ = 4, 400°C ve 1 bar basınç koşullarında %65,92 oranında CO₂ dönüşümü sağlamıştır. Aynı Nikel içeriğine sahip %6Ni/kal.Olv ise, 400°C’de %68,10 oranında CO₂ dönüşümü sağlamıştır. CO₂’nin metanasyonu ekzotermik bir reaksiyon olduğu için teorik çalışma eğrisine göre en yüksek CO₂ dönüşümü en düşük çalışma sıcaklığı olan 300°C’de elde edilmektedir (%93,93). Ancak deneysel çalışmalarda olivin destekli katalizörler kullanıldığında 300°C’de çok düşük CO₂ dönüşüm değerlerine ulaşılmıştır. Olivin destekli

katalizörlerin teorik çalışma eğrisine en çok yaklaştığı sıcaklık 500°C'dir ancak %68,1 oranıyla en yüksek CO₂ dönüşümü 400°C'de %6Ni/kal.Olv tarafından sergilenmiştir. Bu nedenle olivin destekli katalizörlerin CO₂ metanasyonunda kullanılabileceği en uygun sıcaklık 400°C olarak belirlenmiştir.

b) Sıcaklığın CH₄ Seçiciliği Üzerine Etkisi

Olivin destekli katalizörlerde sıcaklığın CH₄ seçiciliği (S_{CH₄}) üzerine etkisi Şekil 4.79'da verilmiştir.

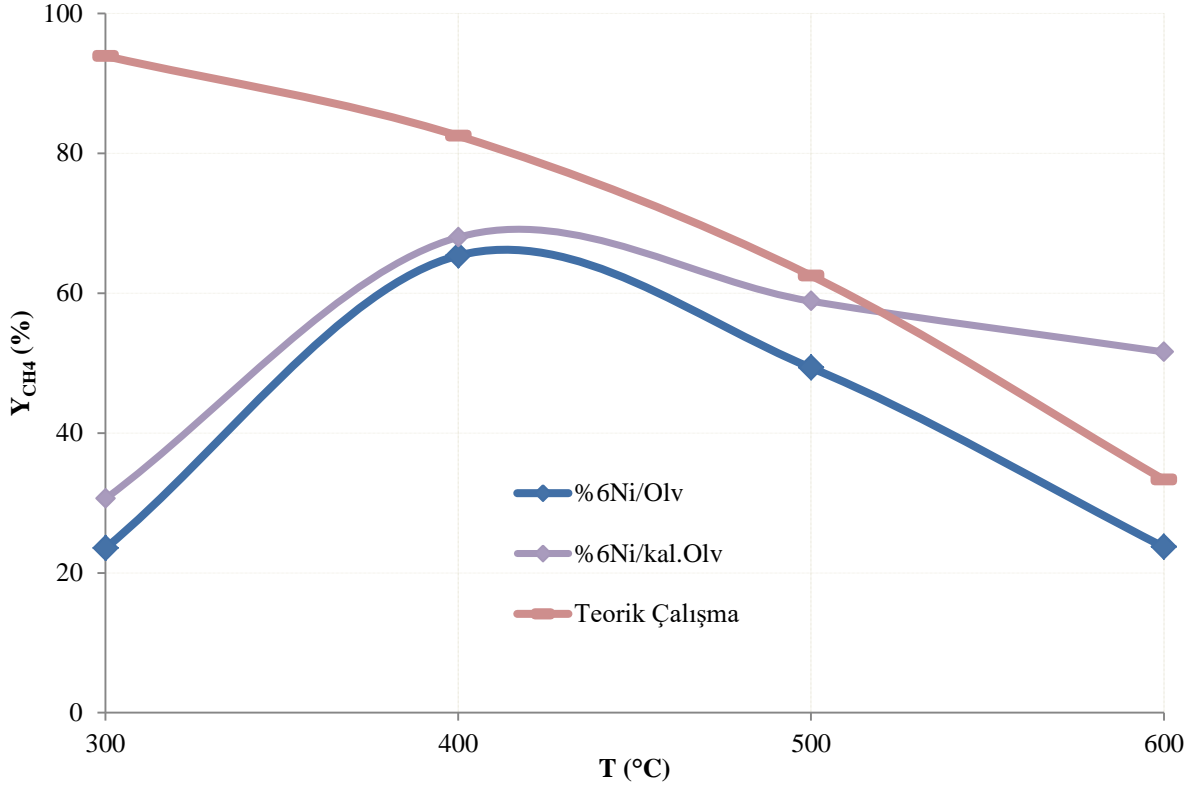


Şekil 4.79. Olivin Destekli Katalizörlerde CH₄ Seçiciliğinin Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H₂/CO₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹)

Şekil 4.79'a göre, kalsine olivin kullanılarak sentezlenen %6Ni/kal.Olv, sıvı ürün oluşuma bağlı olarak tüm sıcaklıklarda neredeyse %100 oranında CH₄ seçiciliği göstermiştir. Doğal olivin ile sentezlenen %6Ni/Olv ise 500°C'ye kadar teorik çalışma eğrisiyle neredeyse aynı CH₄ seçicilik değerlerini sağlamıştır.

c) Sıcaklığın CH₄ Verimi Üzerine Etkisi

Olivin destekli katalizörlerde sıcaklığın CH₄ verimi (Y_{CH₄}) üzerine etkisi Şekil 4.80'de verilmiştir.



Şekil 4.80. Olivin Destekli Katalizörlerde CH₄ Veriminin Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H₂/CO₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹)

Şekil. 4.80'e göre, kalsine olivin kullanılarak sentezlenen %6Ni/kal.Olv'in CH₄ verimi tüm sıcaklıklarda doğal olivin ile sentezlenen %6Ni/Olv'den daha yüksektir. Her iki katalizör de en yüksek CH₄ verimini 400°C'de sergilemiştir. Teorik çalışma eğrisine göre %93,91 oranıyla en yüksek CH₄ verimi 300°C'de elde edilmektedir. Ancak deneysel çalışmalarda %68 oranıyla en yüksek CH₄ verimine 400°C'de %6Ni/kal.Olv katalizör ile ulaşılmıştır. Bu sıcaklıktan sonra CH₄ verimi giderek düşmüştür. teorik çalışma eğrisiyle %6Ni/kal.Olv'in sağladığı CH₄ verimi 500-600°C aralığındaki bir sıcaklıkta aynı seviyeye gelmiştir. %6Ni/kal.Olv katalizörün CO₂ metanasyonundaki katalitik aktivitesinin CH₄ verimi bakımından daha yüksek olduğu görülmektedir.

d) Elde Edilen Sonuçların Literatür ile Kıyaslanması

Bu çalışmada sentezlenen olivin destekli katalizörlerin CO₂ metanasyonundaki aktivite sonuçları ile literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlar Tablo 4.12’de sunulmaktadır.

Tablo 4.12. Olivin Destekli Katalizörlerle CO₂’in Metanasyonunda Elde Edilen Aktivite Değerlerinin Literatür ile Kıyaslanması (T = 400°C, P = 1 bar)

Kaynak	Katalizör	Olivin Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	İndirgeme Sıcaklığı (°C)	H ₂ /CO ₂	GHSV (mL.g _{kat} ⁻¹ .saat ⁻¹)	X _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)
Bu çalışma	%6Ni/Olv	-----	400	4	4800	65,92	99,18
Bu çalışma	%6Ni/kal.Olv	900	400	4	4800	68,10	99,84
(Wang vd., 2016: 12917)	%6Ni/kalsine olivin	1000	500	3,2/1	11000	67,20	98,70

Tablo 4.12’den görüldüğü üzere, doğal ve kalsine edilmiş olivin kullanılarak sentezlenen katalizörlerin CO₂ dönüşümleri arasında yaklaşık %2,18’lik bir fark bulunmaktadır. CH₄ dönüşümleri ise birbirine oldukça yakındır ve ~%100’dür. Elde edilen sonuçlara göre %6Ni/kal.Olv’in, bu reaksiyondaki katalitik aktivitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

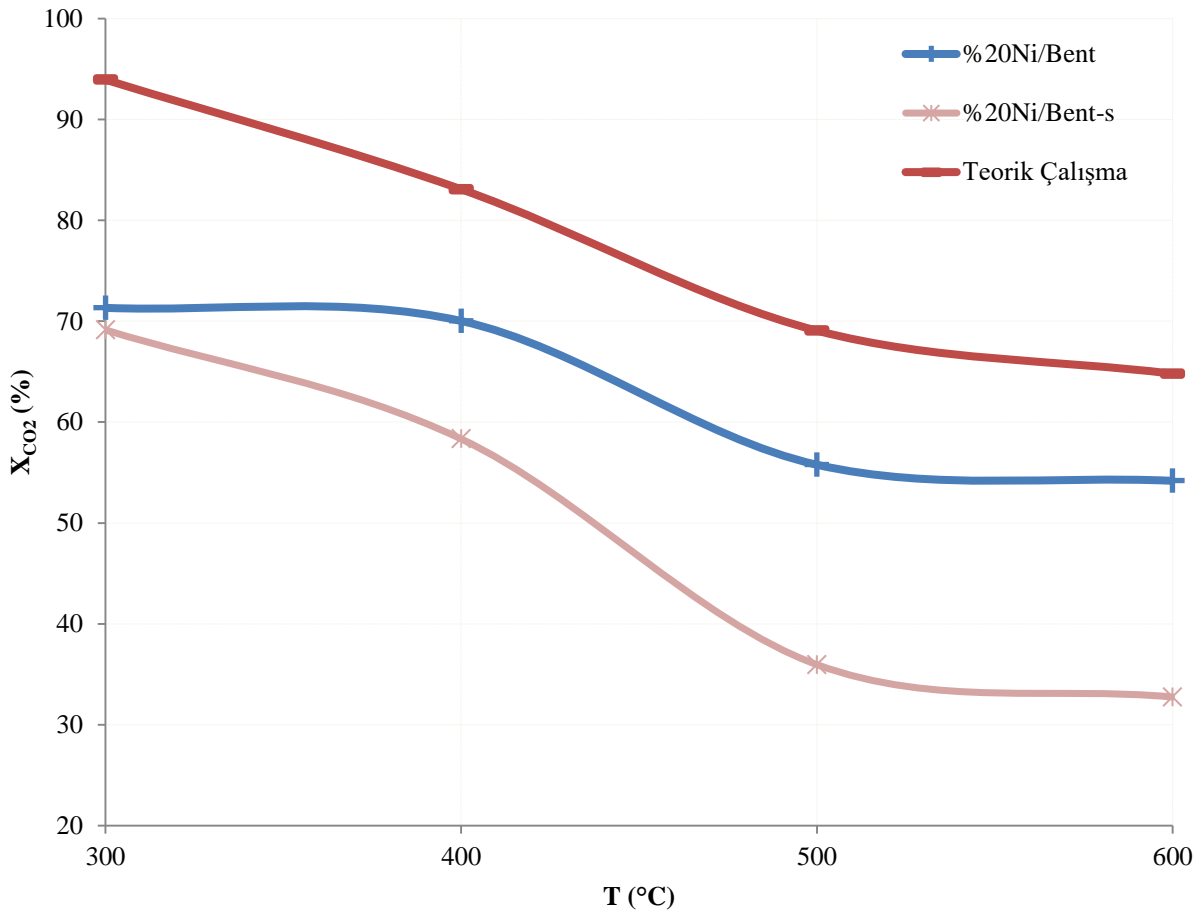
Literatürde yürütülen parametrik bir çalışmada farklı sıcaklıklarda (600, 800, 100, 1200°C) kalsine edilmiş olivin kullanılarak hazırlanmış katalizörlerin etkinlikleri, CO₂’in metana dönüşüm reaksiyonu için belirlenmiştir. Söz konusu çalışmada, 1000°C’de kalsine edilmiş olivin desteği üzerine %6 oranında Ni emdirilmiştir. Katalizör, H₂/CO₂ = 3,2 oranında, 400°C deney sıcaklığı ve atmosfer basıncında (GHSV = 11000 saat⁻¹) %67,2 dönüşüm ile %98,7 CH₄ seçiciliği sağlamıştır (Wang vd., 2016: 12917). Bu çalışmada ise doğal olivin 900°C’de kalsine edilmiştir. %6Ni/kal.Olv, H₂/CO₂ = 4 molar oranında, 400°C deney sıcaklığı ve atmosfer basıncında (GHSV = 4800 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹) %68,1 CO₂ dönüşümü ve %99,84 CH₄ seçiciliği sağlamıştır. Bu çalışmada %6Ni/kal.Olv ile elde edilen CO₂ dönüşümü literatürden daha yüksek bulunmuştur.

%6Ni/kal.Olv, %6Ni/Olv'e göre daha yüksek X_{CO_2} , S_{CH_4} ve Y_{CH_4} değerleri sağlamıştır. Doğal olivine uygulanan ön kalsinasyon işleminin, katalizörün etkinliğini arttırdığı değerlendirilmektedir.

4.4.3. Bentonit Destekli Katalizörler

a) Sıcaklığın CO_2 Dönüşümü Üzerine Etkisi

Bentonit destekli katalizörlerde sıcaklığın CO_2 dönüşümü (X_{CO_2}) üzerine etkisi Şekil 4.81'de verilmiştir.



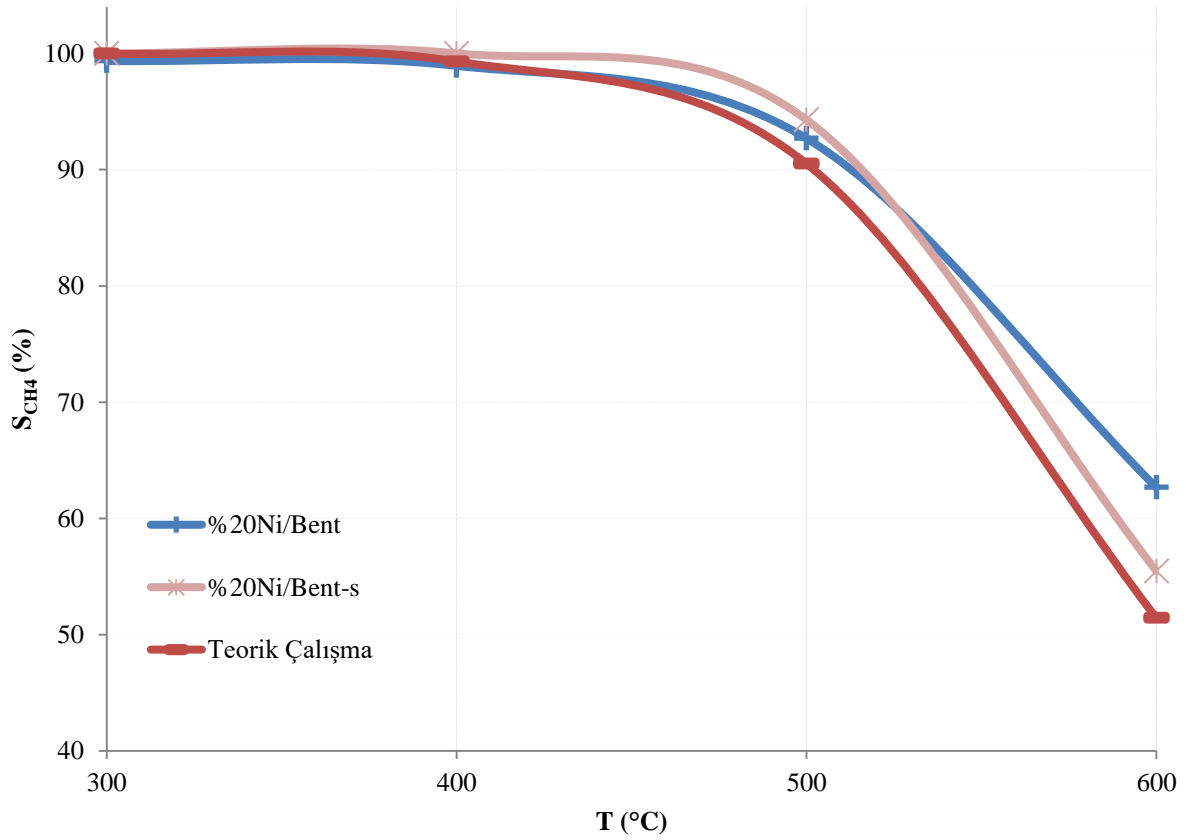
Şekil 4.81. Bentonit Destekli Katalizörlerde CO_2 Dönüşümünün Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, $H_2/CO_2 = 4$, 1 bar, $GHSV = 4800 \text{ mL.g}_{kat}^{-1} \cdot \text{saat}^{-1}$)

Şekil 4.81'e göre emdirme yöntemiyle sentezlenen %20Ni/Bent katalizör %71,32 oranıyla en yüksek CO_2 dönüşümünü 300°C 'de sergilemiştir. Teorik çalışmaya benzer olarak, en düşük sıcaklıkta en yüksek CO_2 dönüşüm değerinin sağlanması, maliyet açısından önemli bir unsurdur. Sütunlama yöntemiyle sentezlenen %20Ni/Bent-s ise aynı sıcaklıkta %69,13

oranında CO₂ dönüşümü sağlamıştır. CO₂ dönüşüm değerlerine ve teorik çalışma eğrisiyle benzerliğine bakılarak, %20Ni/Bent'in, CO₂'in metanasyonundaki aktivitesinin %20Ni/Bent-s'e göre daha yüksek olduğu ifade edilebilmektedir.

b) Sıcaklığın CH₄ Seçiciliği Üzerine Etkisi

Bentonit destekli katalizörlerde sıcaklığın CH₄ seçiciliği (S_{CH₄}) üzerine etkisi Şekil 4.82'de verilmiştir.

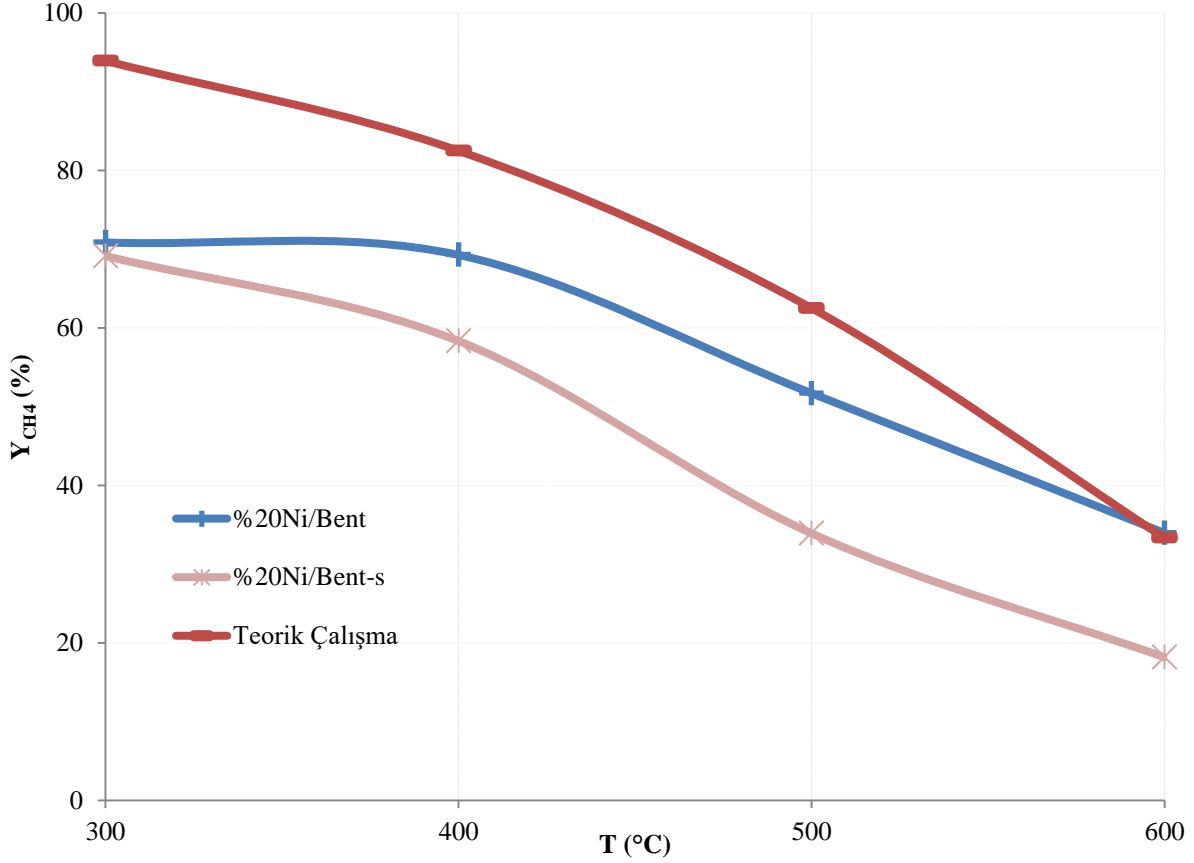


Şekil 4.82. Bentonit Destekli Katalizörlerde CH₄ Seçiciliğinin Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H₂/CO₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹)

%20 Ni içerikli bentonit destekli katalizörler Şekil 4.82'de görüldüğü gibi CO₂'nin metanasyonunda CH₄ seçiciliği bakımından teorik çalışma ile oldukça benzer sonuçlar göstermiştir. Her iki katalizör de 300 ve 400°C'de teorik çalışma eğrisiyle aynı oranda CH₄ seçiciliği sergilemiştir (> %98). %20Ni/Bent-s katalizör, 300°C'de %100 oranıyla en yüksek CH₄ seçiciliğine ulaşmıştır.

c) Sıcaklığın CH₄ Verimi Üzerine Etkisi

Bentonit destekli katalizörlerde sıcaklığın CH₄ verimi (Y_{CH_4}) üzerine etkisi Şekil 4.83'te verilmiştir.



Şekil 4.83. Bentonit Destekli Katalizörlerde CH₄ Veriminin Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H₂/CO₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹)

Şekil 4.83'e göre %20Ni/Bent, %70,86 oranıyla en yüksek CH₄ verimini 300°C'de sağlamıştır ve teorik çalışma eğrisine en yakın eğilimi göstermiştir.

Şekil 4.81, 4.82 ve 4.83'e bakıldığında, emdirme yöntemiyle sentezlenen %20Ni/Bent katalizörün CO₂ metanasyonundaki aktivitesinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca diğer destek malzemeleriyle sentezlenen katalizörler en yüksek katalitik aktiviteyi 400°C'de sağlarken, bentonit destekli katalizörler 300°C'de sağlamaktadır. Bu özellik, CO₂ metanasyonunda bentonit destekli katalizörlerin tercih edilmesi için önemli bir kriterdir.

d) Elde Edilen Sonuçların Literatür ile Kıyaslanması

Bu çalışmada sentezlenen bentonit destekli katalizörlerin CO₂ metanasyonundaki aktivite sonuçları ile literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlar Tablo 4.13'te sunulmaktadır.

Tablo 4.13. Ni İçerikli Bentonit Katalizörlerle CO₂ Metanasyonunda Elde Edilen Aktivite Değerlerinin Literatür ile Kıyaslanması (P = 1 bar, H₂/CO₂ = 4)

Kaynak	Katalizör	İndirgeme Sıcaklığı (°C)	T (°C)	GHSV (mL.g _{kat} ⁻¹ .saat ⁻¹)	X _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)
Bu çalışma	%20Ni/Bent	400	300	4800	71,32	99,35
Bu çalışma	%20Ni/Bent-s	400	300	4800	69,13	100,00
(Lu vd., 2015: 42)	%20NiO%3V ₂ O ₅ /Bn	550	380	-----	88,90	~100,00
(Jiang vd., 2018: 2366)	%20Ni/Bn	400	300	3600	85,00	100,00

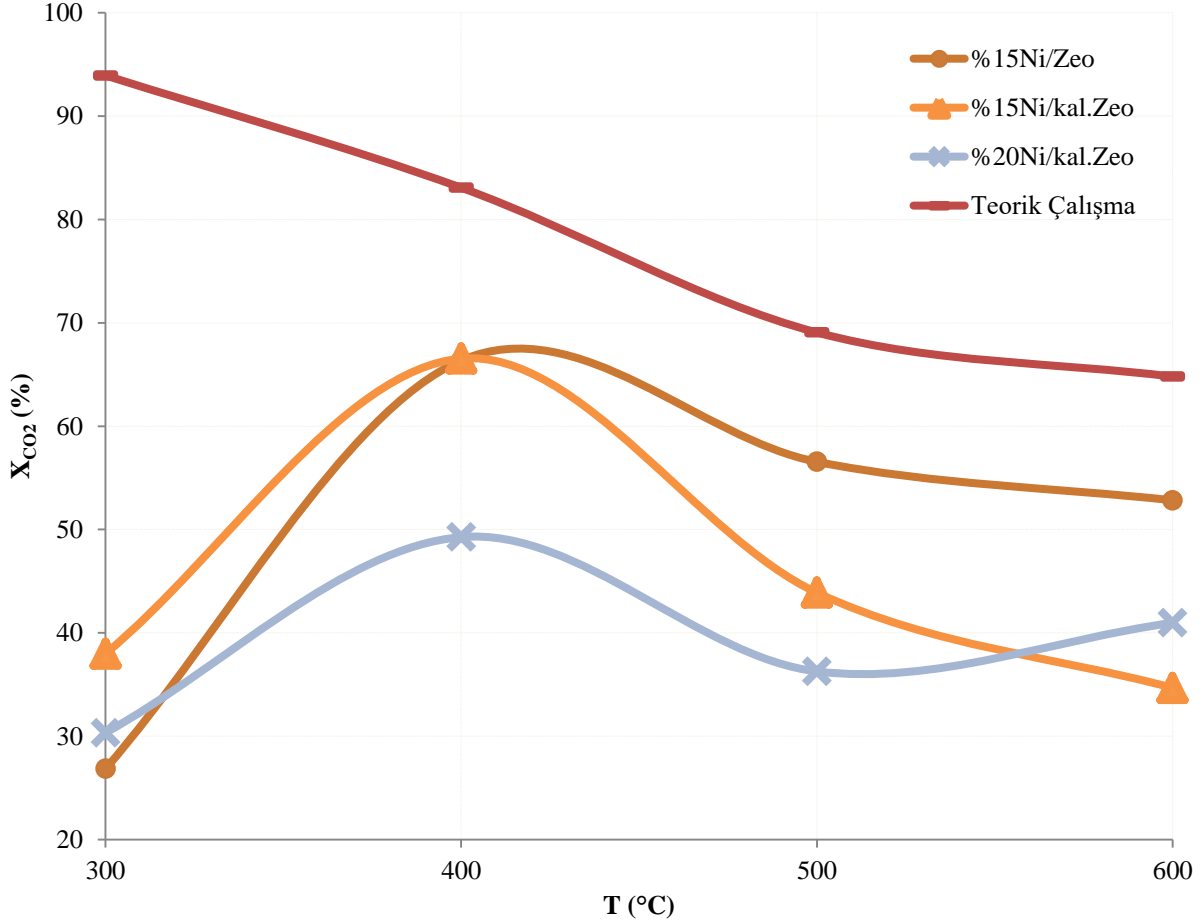
Tablo 4.13'te görüldüğü üzere bu çalışmada elde edilen sonuçlar birbirine oldukça yakındır ancak emdirme yöntemiyle sentezlenen %20Ni/Bent, 300°C'de %20Ni/Bent-s'e göre az farkla daha yüksek CO₂ dönüşümü sağlamıştır. Ayrıca her iki katalizörün de neredeyse tamamen CH₄ seçiciliği sağladığı görülmektedir. Literatürde benzer bir çalışmada %20Ni içerikli bentonit katalizörün %85 oranında CO₂ dönüşümü sağladığı belirtilmektedir (Tablo 4.13) (Jiang vd., 2018: 2366). CO₂ dönüşüm oranları arasındaki farkın, doğal bentonitin yapısal özellikleri, katalizör sentez prosedürü ve katalitik aktivite belirleme çalışmalarındaki farklılıklardan kaynaklandığı yorumlanmaktadır.

Doktora tez çalışmasında sentezlenen tüm katalizörlerin CO₂ metanasyonunda sağladıkları CO₂ dönüşümleri karşılaştırıldığında, teorik çalışma eğrisine en yakın eğilimi emdirme yöntemiyle sentezlenen %20Ni/Bent katalizör göstermiştir. Ayrıca diğer destek malzemeleriyle sentezlenen katalizörler en yüksek dönüşümleri 400°C'de sağlarken, bentonit destekli katalizörlerin 300°C'de daha etkin olduğu belirlenmiştir.

4.4.4. Zeolit Destekli Katalizörler

a) Sıcaklığın CO₂ Dönüşümü Üzerine Etkisi

Zeolit destekli katalizörlerde sıcaklığın CO₂ dönüşümü (X_{CO_2}) üzerine etkisi Şekil 4.84'te verilmiştir.



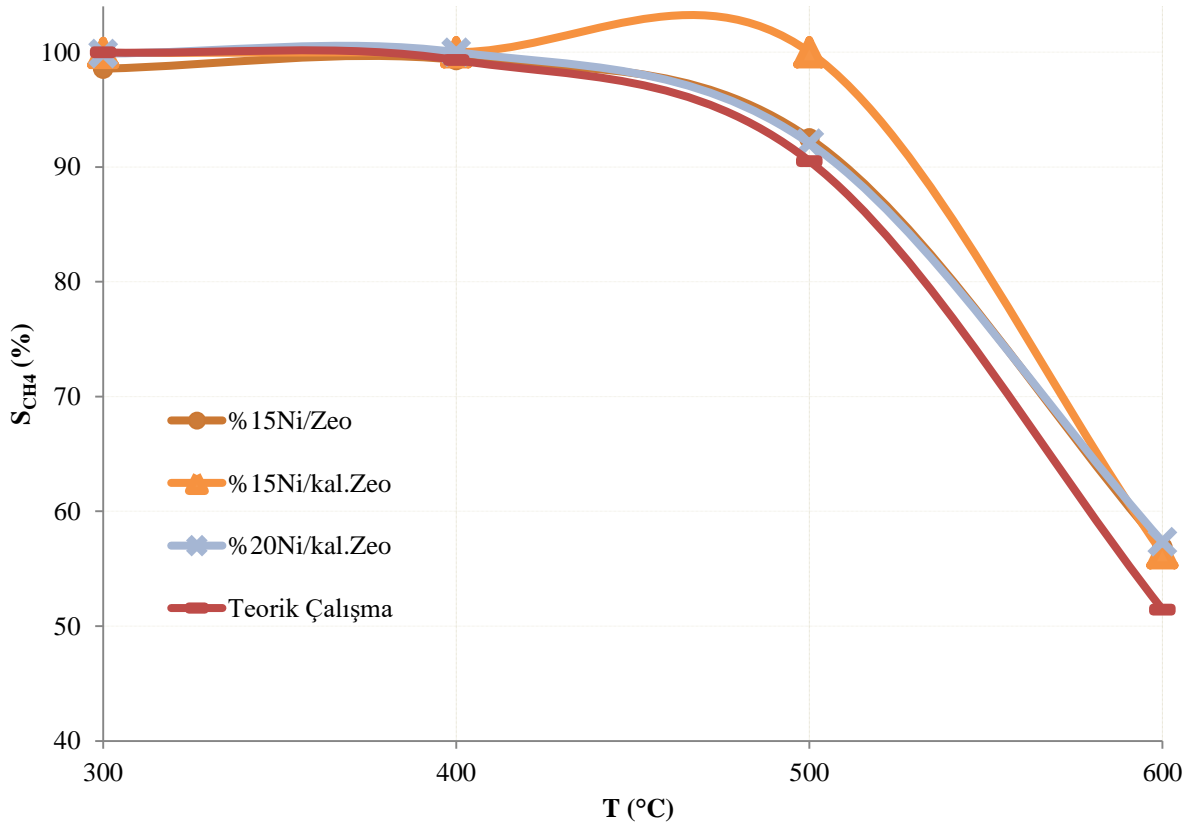
Şekil 4.84. Zeolit Destekli Katalizörlerde CO₂ Dönüşümünün Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H₂/CO₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹)

Doğal zeolit ve kalsine zeolit kullanılarak hazırlanmış Nikel içerikli zeolit katalizörlerle elde edilen CO₂ dönüşümleri Şekil 4.84'te gösterilmiştir. Her üç katalizör de en yüksek CO₂ dönüşümünü 400°C'de sağlamıştır. 400°C'de en yüksek CO₂ dönüşümü %66,54 oranıyla %15Ni/kal.Zeo katalizör kullanıldığında elde edilmiştir. Doğal zeolit kullanılarak sentezlenen %15Ni/Zeo aynı sıcaklıkta %66,36 oranında CO₂ dönüşümüne ulaşmıştır. Elde edilen dönüşüm değerleri birbirine çok yakındır. Bu nedenle 400°C'de ön kalsinasyon maliyeti olmayan %15Ni/Zeo katalizörün kullanılması daha ekonomiktir. %20Ni/kal.Zeo ise,

beklentinin aksine 400 ve 500°C değerlerinde %15 Nikel içerikli diğer iki katalizörden daha düşük oranda CO₂ dönüşümü sağlamıştır. XRF sonuçlarına göre (Tablo 4.5), %20Ni/kal.Zeo katalizöre istenen miktarda Nikelin yüklenemediği belirlenmiştir. %20Ni/kal.Zeo'nun düşük Nikel içeriği ve uğramış olabileceği yüzeysel bozunma nedeniyle düşük dönüşüm değerlerinin elde edildiği yorumlanmaktadır.

b) Sıcaklığın CH₄ Seçiciliği Üzerine Etkisi

Zeolit destekli katalizörlerde sıcaklığın CH₄ seçiciliği (S_{CH₄}) üzerine etkisi Şekil 4.85'te verilmiştir.



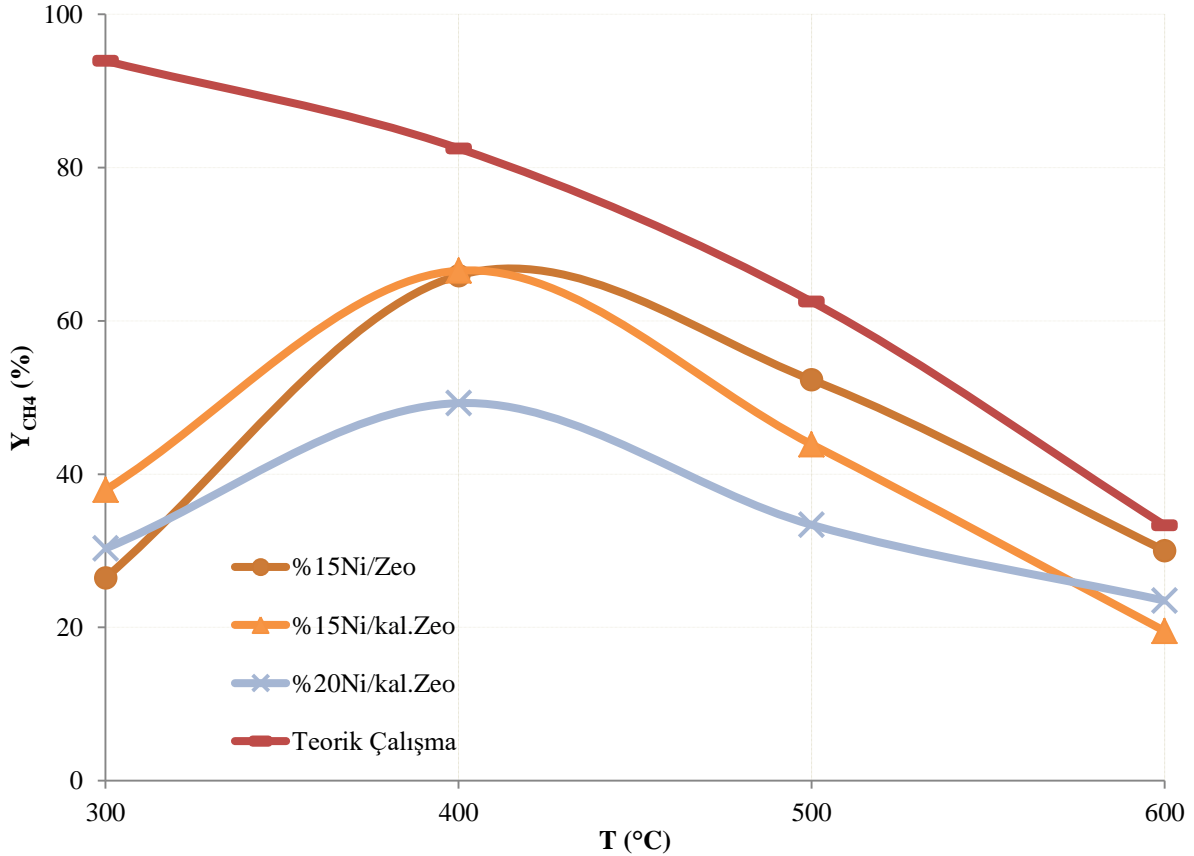
Şekil 4.85. Zeolit Destekli Katalizörlerde CH₄ Seçiciliğinin Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H₂/CO₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹)

Şekil 4.85'e göre zeolit destekli katalizörlerin tümü 300 ve 400°C'de %98'in üzerinde CH₄ seçiciliğine ulaşmıştır. %15Ni/Zeo ve %20Ni/kal.Zeo katalizörlerin sağladığı CH₄ seçiciliği 400°C'nin üzerine çıktığında giderek azalmaktadır. %15Ni/kal.Zeo katalizör ise, 500°C'de halen %100 oranında CH₄ seçiciliği sağlamaya devam etmiştir. %15Ni/Zeo ve %20Ni/kal.Zeo katalizörlerde tüm sıcaklıklarda teorik çalışma eğrisiyle oldukça yakın

sonuçlar elde edilmiş ve hatta 500 ve 600°C’de teorik verilerin üzerinde CH₄ seçiciliğine ulaşılmıştır.

c) Sıcaklığın CH₄ Verimi zerine Etkisi

Zeolit destekli katalizörlerde sıcaklığın CH₄ verimi (Y_{CH₄}) zerine etkisi Şekil 4.86’da verilmiştir.



Şekil 4.86. Zeolit Destekli Katalizörlerde CH₄ Veriminin Sıcaklıkla Değişimi (0,5 gram katalizör, H₂/CO₂ = 4, 1 bar, GHSV = 4800 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹)

Şekil 4.86’ya göre %15Ni/kal.Zeo, diğer zeolit destekli katalizörlere göre 300°C’de daha yüksek CO₂ verimi sağlamıştır (%37,95). Tüm zeolit destekli katalizörlerin en yüksek aktivite gösterdiği sıcaklık olan 400°C’de %15Ni/kal.Zeo %66,54 oranında CH₄ verimine ulaşmıştır. %20Ni/kal.Zeo diğerlerinden daha yüksek Ni içeriğine sahip olmasına rağmen 400°C’de %49,27 oranında CH₄ verimiyle zeolit destekli katalizörler arasında en düşük aktiviteyi sergilemiştir. 400°C’de teorik çalışma verilerine en çok yaklaşan katalizör %15Ni/kal.Zeo iken 500 ve 600°C’de %15Ni/Zeo olmuştur.

d) Elde Edilen Sonuçların Literatür ile Kıyaslanması

Bu çalışmada sentezlenen zeolit destekli katalizörlerin CO₂ metanasyonundaki aktivite sonuçları ile literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlar Tablo 4.14'te sunulmaktadır.

Tablo 4.14. Ni İçerikli Zeolit Katalizörlerle CO₂ Metanasyonunda Elde Edilen Aktivite Değerlerinin Literatür ile Kıyaslanması (P = 1 bar, H₂/CO₂ = 4)

Kaynak	Katalizör	İndirgeme Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	GHSV (mL.g _{kat} ⁻¹ .saat ⁻¹)	X _{CO2} (%)	S _{CH4} (%)
Bu çalışma	%15Ni/Zeo	400	400	4800	66,36	99,33
Bu çalışma	%15Ni/kal.Zeo	400	400	4800	66,54	100,00
Bu çalışma	%20Ni/kal.Zeo	400	400	4800	49,27	100,00
(Graça vd., 2014: 106)	%14Ni/USY zeolite	470	400	43000 h ⁻¹	65,50	94,20
(Graça vd., 2014: 106)	%14Ni%7Ce/USY zeolite	470	400	43000 h ⁻¹	68,30	95,10
(Bacariza vd., 2018: 16)	%15Ni/Na-USY zeolite	470	450	43000 h ⁻¹	~71,00	~95,00
(Quindimil vd., 2018: 397)	%9,5Ni/Na-BETA zeolite	500	450	10000 h ⁻¹	73,00	~97,26

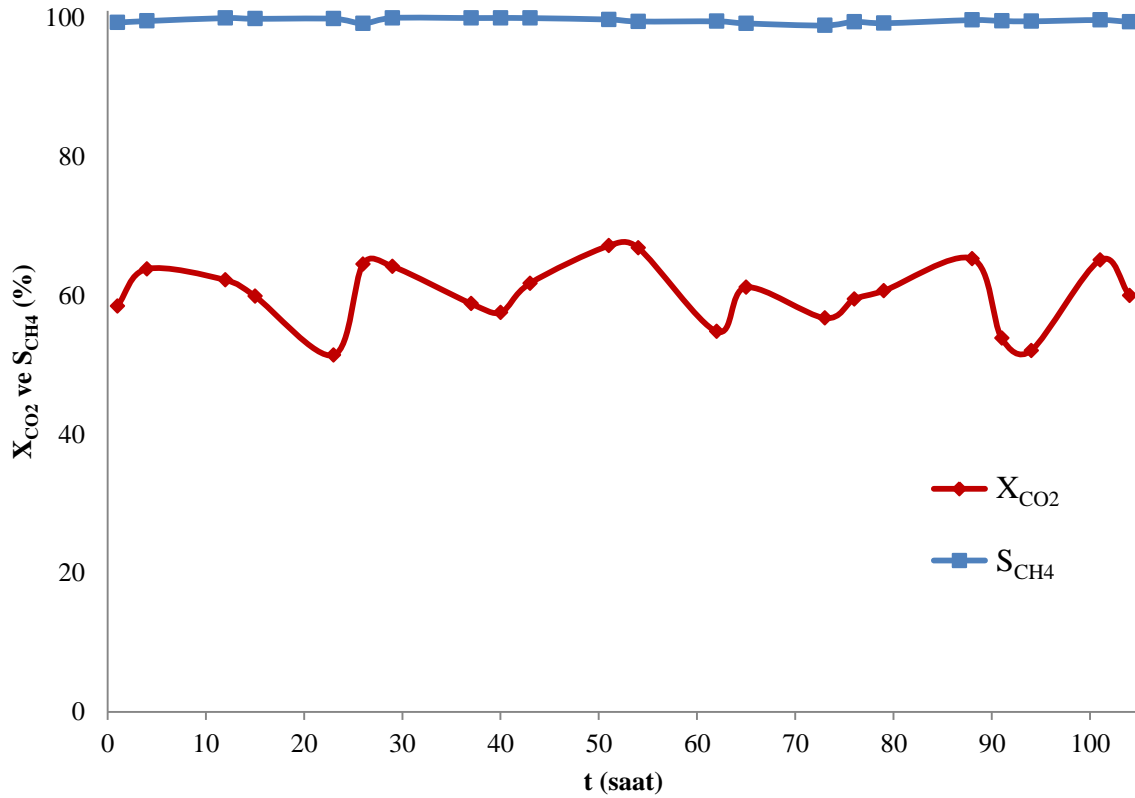
CO₂ dönüşüm ve CH₄ seçicilik değerlerine göre, elde edilen sonuçlar literatür ile oldukça yakındır (Tablo 4.14) (Graça vd., 2014: 106). Tablo 4.14'te yer alan diğer benzer çalışmalarda ise CO₂ dönüşüm değerleri az farkla daha yüksek bulunmuştur (Bacariza vd., 2018: 16; Quindimil vd., 2018: 397). Literatürdeki çalışmaların ikisinde Na-zeolit kullanıldığı anlaşılmaktadır. Na içerikli zeolit desteğin, katalizör performansını arttırdığı yorumlanabilmektedir. Ayrıca katalizör sentez prosedürü, indirgeme sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığı, GHSV ve katalitik aktivite belirleme çalışmalarındaki farklılıklardan dolayı CO₂ dönüşümleri arasında farklar oluşabilmektedir.

Bu çalışmada literatürdeki pek çok çalışmadan farklı olarak klinoptilolit özellikli doğal zeolit destek malzeme olarak kullanılmıştır. Literatürde aynı alanda yapılmış çalışmaların

çoğunda ise ticari olarak sağlanan zeolitler kullanılmaktadır. Bu nedenle her ne kadar literatürdeki çalışmalara göre az farkla daha düşük CO₂ dönüşümü sağlanmış olsa da, doğal malzemenin uygun maliyeti ve farklı işlemlerle yüzey özelliklerinin geliştirilebilirliği göz önünde bulundurularak doğal zeolit destekli katalizörlerin bu alanda umut vaat ettiği değerlendirilmektedir.

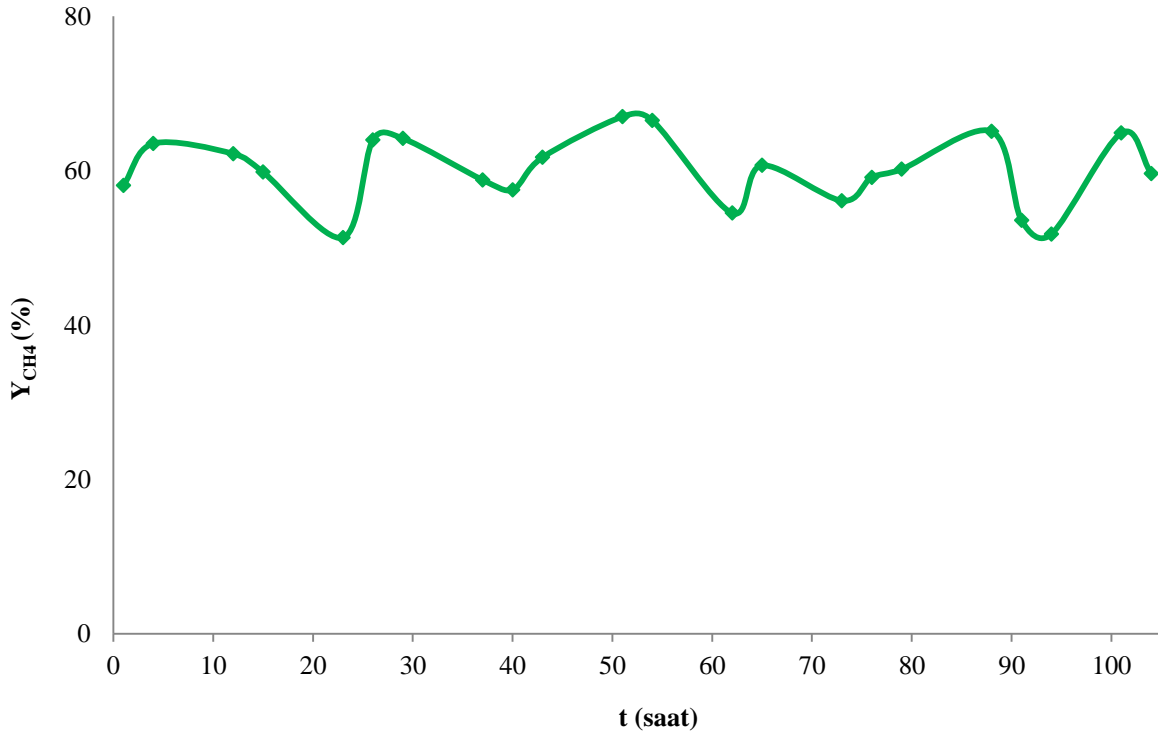
4.5. Katalitik Aktivite Süresi Belirleme Çalışması

CO₂ metanasyon çalışmalarının sonuçlarında görüldüğü gibi tüm katalizörler arasında en yüksek CO₂ dönüşümü ve CH₄ seçiciliğini 300°C’de %20Ni/Bent katalizör sağlamıştır. olmuştur. Bu nedenle %20Ni/Bent için, katalitik aktivite süresi belirleme çalışmaları yapılmıştır. Zamana bağlı olarak değişen CO₂ dönüşümü, CH₄ seçiciliği ve CH₄ verimi grafikleri sırasıyla Şekil 4.87 ve Şekil 4.88’de sunulmuştur.



Şekil 4.87. %20Ni/Bent’in CO₂ Metanasyonundaki CO₂ Dönüşümü ve CH₄ Seçiciliğinin Zamana Bağlı Değişimi

%20Ni/Bent, katalitik aktivite testi boyunca %98-100 aralığında CH₄ seçiciliği sağlamıştır. Bu nedenle CO₂ dönüşümü göz önünde bulundurularak değerlendirme yapılmıştır. Aktivite süresi testi boyunca CO₂ dönüşümü %51,39 - 67,16 aralığında değişim göstermiştir. Bu aralıkta bir salınım, sürekli bir uygulamada beklenen bir durumdur. Dolayısıyla %20Ni/Bent'in test süresi boyunca etkinliğini yitirmediği görülmektedir.



Şekil 4.88. %20Ni/Bent'in CO₂ Metanasyonundaki CH₄ Veriminin Zamana Bağlı Değişimi

Şekil 4.87 ve 4.88'de görüldüğü üzere, %20Ni/Bent, 104 saat boyunca küçük salınımlar dışında aktivitesini yitirmemiştir. Literatürde Nikel içerikli bentonit katalizörlerin 100-120 saat süresince aktiviteleri test edilmiştir (Jiang vd., 2018: 2366; Lu vd., 2015: 43). Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur ve %20Ni/Bent katalizör CO₂ metanasyonunda 300°C, H₂/CO₂ = 4 oranı, GHSV = 4800 mL.g_{kat}⁻¹.saat⁻¹ ve atmosferik basınç koşullarında 104 saatlik süre boyunca katalitik aktivitesini sürdürmeye devam etmiştir.

5. DEĞERLENDİRMELER VE TARTIŞMA

Bu çalışma sonucunda birden fazla reaksiyon içeren karmaşık sistemlerin termodinamik olarak modellenmesinin, deneysel parametre aralıklarının belirlenmesi ve termodinamik denge halinde bileşenlerin molce derişimlerinin öngörülebilmesi bakımından oldukça önemli olduğu belirlenmiştir.

Gibbs serbest enerjisi minimizasyonu yaklaşımı CO₂'in CH₄'a dönüşüm sürecinin termodinamik olarak modellenmesi için uygundur ve anlamlı sonuçlara ulaşılmıştır. Bu süreçte gerçekleşebilecek 8 ana reaksiyon belirlenmiştir. Gibbs serbest enerjisi minimizasyonunu esas alan Gaseq yazılımıyla söz konusu reaksiyonların ΔG ve ΔH değerleri belirlenmiştir. ΔG ve ΔH değerleri, reaksiyonların doğasının anlaşılmasına katkı sağlamıştır. Termodinamik denge sabiti K değerleri, uygun eşitlikler kullanılarak Matlab yazılımıyla hesaplanmıştır. Tüm reaksiyonların lnK değerleri sıcaklığa karşı grafiklenmiştir. lnK grafiği, belirlenen bir sıcaklıkta, reaksiyonların gerçekleşme olasılıklarının öngörülebilmesini sağlamıştır.

Literatürde Gaseq kullanılarak CO₂ metanasyonunun termodinamik olarak modellendiği çalışmalar sayıca çok azdır ve bu çalışmalarda elde edilen model verileri detaylı olarak açıklanmamıştır (Cimino vd., 2020: 195; Cimino vd., 2022: 131275). Doktora tez çalışmasında, CO₂'in metanasyonundaki türlerin termodinamik denge konsantrasyonları, farklı H₂/CO₂ molar oranları (2, 3, 4 ve 5), farklı basınç değerleri (1, 3, 5 ve 10 atm) ve geniş bir sıcaklık aralığı (100-1100°C) için Gaseq yazılımıyla belirlenmiştir. Bu sonuçlar, gerçek reaksiyon ortamında belirlenen koşullarda elde edilecek gaz ürünün denge bileşiminin öngörülmesine ışık tutmuştur. Elde edilen veriler kullanılarak X_{CO2} ve S_{CH4} grafikleri hazırlanmıştır. X_{CO2} ve S_{CH4} grafikleri, deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır.

CO₂'in metana dönüşümünün ekzotermik bir reaksiyon olması nedeniyle termodinamik modelleme çalışmasına göre en düşük sıcaklıkta (100°C) en yüksek X_{CO2} ve S_{CH4} değerleri elde edilmiştir. Söz konusu reaksiyon teorik olarak düşük sıcaklıkta gerçekleşiyor olsa dahi, kinetik bariyerin aşılabilmesi nedeniyle gerçekte bu denli düşük sıcaklıklarda kayda değer X_{CO2} ve S_{CH4} sağlanamamaktadır. Bu nedenle gerekli aktivasyon enerjisini düşürecek ve dolayısıyla reaksiyonun daha düşük sıcaklıklarda da gerçekleşmesine olanak sağlayacak etkin katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Katalizör çalışmalarında sepiyolit, olivin, bentonit ve zeolit olmak üzere 4 farklı destek malzemesi kullanılmıştır. Katalizörlerin büyük çoğunluğu emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Sepiyolit ve bentonit destekli birer katalizör ise sütunlama yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. XRD verilerinden Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanan verilere göre, sütunlama yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin NiO kristal boyutlarının emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlere göre çok daha küçük olduğu belirlenmiştir. Bu durum, NiO'nun yüzeyde daha iyi dağılması bakımından sütunlama ile sentezlenen katalizörlere önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Sepiyolit destekli iki katalizörde, kobaltın etkisi incelenmek üzere Ni ve Co içerikli bimetalik katalizörler hazırlanmıştır. Co ilavesinin, katalizör aktivitesini CO₂ dönüşümü bakımından bir miktar arttırmasının yanı sıra sıvı ürün oluşumunu da arttıran istenmeyen bir etkiye neden olduğu belirlenmiştir.

Kullanılan destek malzemeleri bünyelerinde doğal olarak bazı metaller ihtiva etmektedir. Bu nedenle her ne kadar Nikel yüklemesi yapılırsa dahi katalizörlerin bimetalik ya da daha fazla tür de metal içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir.

DeneySEL çalışmalar kapsamında, literatür referanslarından yola çıkılarak her bir deney için 0,5 gram katalizör kullanılmıştır. İndirgeme koşulu her katalizörde aynı şekilde uygulanmıştır. 300, 400, 500 ve 600°C sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Her bir sıcaklıkta çıkış gaz akımından 5 kez örnek alınmıştır. Mikro GC ile gaz ürün bileşimleri tayin edilmiştir ve ortalama değerler hesaplanarak X_{CO2}, S_{CH4} ve Y_{CH4} belirlenmiştir.

Çalışmanın ilk dönemlerinde H₂/CO₂ = 5 olmak üzere aşırı besleme yapılmıştır ancak X_{CO2} bakımından sonuçların fazla değişmediği görülmüştür. Ayrıca fazla H₂ beslemenin maliyeti arttırıcı bir unsur olduğu değerlendirilerek ve termodinamik sonuçlar dikkate alınarak stokiyometrik besleme (H₂/CO₂ = 4) yapılmasının uygun olduğu belirlenmiştir. Yine çalışmanın ilk dönemlerinde basıncın etkisi incelenmek üzere 3 ve 5 bar basınç değerlerinde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. CO₂'in metanasyonu hacimce azalan bir reaksiyon olduğundan dolayı basıncın artması, reaksiyonun ileri yönde (CH₄ ve H₂O oluşumu) gerçekleşmesine katkıda bulunmuştur ancak sıvı ürün (H₂O) oluşumunun daha fazla artmasından dolayı basınç uygulamasından vazgeçilmiştir. Basınç uygulanmasının dayanıklı ve maliyetli ekipmanlar gerektirmesi ve literatürde de bu tür çalışmaların atmosferik basınçta gerçekleştirilen pek çok örneklerinin olması nedeniyle tüm deneyler 1 atm sabit basınçta gerçekleştirilmiştir.

Doğal olivinin yüzey alanı çok düşük ($3,04 \text{ m}^2/\text{g}$) olduğundan dolayı olivin destekli katalizörlere %6'dan fazla Nikel yüklemesi yapılmamıştır. Olivinin ana bileşenleri MgO , SiO_2 ve Fe_2O_3 olduğundan, sentezlenen katalizörlerde hem Ni hem Fe metalleri bulunmaktadır. Olivin katalizörler %6Ni yüklemesinde dahi, diğer katalizör gruplarıyla yakın oranlarda X_{CO_2} sağlamıştır.

Doğal zeolit ve kalsine zeolit ile sentezlenen %15Ni içerikli katalizörler, X_{CO_2} bakımından neredeyse aynı aktiviteyi sergilemiştir. Bu bilgiye ve BET analizine göre gerileyen sonuçlara istinaden katalizör hazırlama maliyetini arttıran ön kalsinasyon işleminin yapılmasının gerekli olmadığı anlaşılmıştır. Ayrıca kalsine zeolite %20Ni yüklemesi yapılmasına karşılık, XRF sonuçlarına göre nihai katalizörde %20'den daha düşük bir oranda Nikel içerdiği anlaşılmıştır. Bu durum, doğal zeolitin çok ta yüksek olmayan yüzey alanı ($11,59 \text{ m}^2/\text{g}$) nedeniyle, belirli bir orandan daha fazla metal yüklemesine uygun olmamasıyla açıklanmıştır. Literatürde genellikle ticari zeolitler kullanılarak CO_2 metanasyonu çalışılmıştır. Bu bağlamda, doktora tez çalışmasında kullanılan doğal zeolitin uygun maliyeti ve geliştirilebilir yüzey özelliklerinin gelecek vaat ettiği değerlendirilmektedir.

DeneySEL çalışmalarda elde edilen sıvı ürünün, CO_2 metanasyon reaksiyonunun doğal ürünü olan su olduğu FT-IR analiziyle doğrulanmıştır. Sıvı ürünlerin FT-IR grafiği ile saf suyun grafiği birebir örtüşmüştür.

CO_2 metanasyonunda kullanılmış katalizörlerin XRD ve TGA analizleri yapılarak üzerinde C birikimi olup olmadığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada sentezlenen katalizörlerin hiçbirinde kayda değer bir C birikimi olmadığı analiz sonuçlarıyla doğrulanmıştır. Özellikle olivin destekli kullanılmış katalizörlerin üzerinde C birikimi yok denecek kadar azdır. Yüzeyde C olmaması, aktif bölgelerin ve gözeneklerin kapanmadığını ifade eder. Dolayısıyla uzun süreli katalizör stabilitesinin bir göstergesidir. Bu bakımdan, tüm katalizörlerin C depozisyonuna karşı dayanıklı olduğu anlaşılmıştır.

BET analizlerine göre tüm katalizörlerin mezo gözenek yapısında olduğu (2-50 nm) ve IV. tip adsorpsiyon izotermi sergilediği belirlenmiştir. Kullanılan destek malzemelerinin, katalizör geliştirmek için uygun olduğu anlaşılmaktadır.

Sepiyolit, olivin ve zeolit destekli katalizörlerin tümü, 400°C 'lik deneysel çalışma sıcaklığında en yüksek X_{CO_2} ve S_{CH_4} değerlerine ulaşmışlardır. Diğer taraftan bentonit destekli katalizörlerin en etkin olduğu sıcaklık 300°C olarak tespit edilmiştir. %20Ni/Bent, bu çalışmada 300°C 'de en yüksek etkinliği sağlayan katalizör olarak belirlenmiştir. Literatürde

de CO₂'in metanasyonu genellikle deneysel olarak 350-400°C sıcaklıklarda çalışılmaktadır. Diğer katalizörlerle kıyaslandığında 100°C'lik bu sıcaklık farklı ekonomik açıdan oldukça önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Elde edilen deneysel sonuçlar, termodinamik model sonuçlarıyla kıyaslandığında, beklentiye uygun olarak, diğerlerine göre daha düşük sıcaklıkta etkin olan bentonit destekli katalizörler teorik denge eğrisine en yakın davranış eğilimini göstermiştir. Emdirme ve sütunlama yöntemleriyle sentezlenen aynı oranda Ni içerikli katalizörler kıyaslandığında %20Ni/Bent, denge eğrisine daha yakın performans göstergeleri sergilemiştir.

Bu çalışmanın en etkin katalizörü olan %20Ni/Bent için katalitik etkinlik süresi testi gerçekleştirilmiştir. 104 saat süresince katalizörün etkinliğini yitirmediği belirlenmiştir. Belirlenen süre literatür ile de kıyaslanmış olup söz konusu katalizörün oldukça yeterli bir stabiliteye sahip olduğunun göstergesidir.

Literatürde özellikle olivin ve bentonit destekli katalizörlerin CO₂'in metanasyonunda kullanımını oldukça kısıtlıdır. Bu çalışmanın literatürdeki eksikliğin giderilmesine katkı sağlayacağı değerlendirilmektedir.

İlerleyen çalışmalarda CO₂'in metana dönüşümü konusunda daha fazla geliştirme yapılabileceği düşünülmektedir. Bentonit destekli daha etkin bir katalizör geliştirilerek reaksiyon sıcaklığının 200-300°C aralığına düşürülebileceği değerlendirilmektedir.

CO₂'in yenilenebilir ve çevre dostu bir karbon kaynağı olarak kullanılması oldukça ilgi çekici bir yaklaşımdır. Literatürde CO₂'in metana dönüşümü konusunda pek çok stratejik düşünce, teknik yaklaşım ve araştırma yöntemleri bulunmaktadır. Kullanılacak katalizörde aktif bileşen ile destek veya promotör arasındaki uyumun önemli olduğu yaygın bir görüştür. CO₂ metanasyonu katalizörün yapısına duyarlı olduğundan katalizörün hazırlama yöntemi, hazırlama koşulları, aktif bileşen ve destek malzemesi katalitik performansı önemli ölçüde etkilemektedir ve katalizörün yapısını geliştirebilmek için aktif bölgeler ve destek ile arasındaki etkileşimleri belirlemek gerekmektedir.

Bu çalışmada elde edilen bulgulara göre, bentonit destekli katalizörler, diğer destek malzemeleri kullanılarak sentezlenen katalizörlere göre daha düşük sıcaklıkta (300°C'de) daha yüksek aktivite göstermektedir. CO₂'in metana dönüşümü ekzotermik bir reaksiyon olduğu için teorik olarak düşük sıcaklıklarda yüksek verimle gerçekleşir. Ancak gerçekte, düşük sıcaklıkta kinetik bariyerler aşılamadığı için yüksek CO₂ dönüşümü ve CH₄ seçiciliği sağlanamaz. Bu nedenle söz konusu reaksiyon genellikle 350-400°C'lik deneysel

sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Bentonit destekli katalizörlerin 300°C sıcaklıkta en yüksek CO₂ dönüşümünü sağlamaları, bu bağlamda önemlidir ve maliyeti düşürücü bir etkendir.

Bu çalışmada ülkemizde bulunan doğal kil ve minerallerin kullanılması, hem ülkemiz rezervlerinin değerlendirilmesini ve araştırılmasını sağlamış hem de ekonomik katalizörlerin geliştirilmesine katkıda bulunmuştur.

CO₂'in düşük sıcaklıkta CH₄'a dönüşümünün uygulamaları için yeni reaktörlerin ve yeni katalizörlerin kullanılmasının, bu araştırma konusuna katkı sağlayacağı değerlendirilmektedir. CO₂'in yeşil bir karbon kaynağı ve yenilenebilir bir hammadde olarak görülmesi ve CH₄'a dönüştürülerek değerlendirilmesinin umut vaat eden bir araştırma konusu olduğu değerlendirilmektedir.

KAYNAKÇA

- Acar, İ.** (2020). Sintering properties of olivine and its utilization potential as a refractory raw material: Mineralogical and microstructural investigations. *Ceramics International*, 46(18), 28025–28034.
- Acharyulu, S. R., Gomathi, T., & Sudha, P. N.** (2013). Physico-chemical characterization of cross linked chitosan-polyacrylonitrile polymer blends. *Der Pharmacia Lettre*, 5(2), 354–363.
- Akçay, M.** (2004). FT-IR spectroscopic investigation of the adsorption pyridine on the raw sepiolite and Fe-pillared sepiolite from anatolia. *Journal of Molecular Structure*, 694(1–3), 21–26.
- Aker, V.** (2019). Hidrojen Üretiminde Kullanılan Katalizör Sentezi ve Biyoetanölün Buhar Reforminginde Aktivitesinin Belirlenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). *Eskişehir Teknik Üniversitesi*, Eskişehir.
- Alkan, Ü. B., & Kızılcan, N.** (2015). In Situ Preparation of Resol/Sepiolite Nanocomposites. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 195(January 2016), 2067–2075.
- Aydin, G., & Karakurt, İ.** (2009). Yeraltı Kömür Damarlarından Üretilen Metanın Kullanım Teknolojileri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15(1), 129–136.
- Aziz, M. A. A., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Mukti, R. R., Taufiq-Yap, Y. H., & Sazegar, M. R.** (2014). Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 359–368.
- Azzolina-Jury, F., Bento, D., Henriques, C., & Thibault-Starzyk, F.** (2017). Chemical engineering aspects of plasma-assisted CO₂ hydrogenation over nickel zeolites under partial vacuum. *Journal of CO₂ Utilization*, 22(September), 97–109.
- Bacariza, M. C., Graça, I., Lopes, J. M., & Henriques, C.** (2018). Enhanced activity of CO₂ hydrogenation to CH₄ over Ni based zeolites through the optimization of the Si/Al ratio. *Microporous and Mesoporous Materials*, 267(March), 9–19.
- Barsotti, E., Tan, S. P., Piri, M., & Chen, J.-H.** (2020). Capillary-condensation hysteresis in naturally-occurring nanoporous media. *Fuel*, 263(August 2019), 116441.
- Bassano, C., Deiana, P., Lietti, L., & Visconti, C. G.** (2019). P2G movable modular plant operation on synthetic methane production from CO₂ and hydrogen from renewables sources.

Fuel, 253(October 2018), 1071–1079.

Brauner, K., & Preisinger, A. (1956). Struktur und Entstehung des Sepioliths. *Tschermaks Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen*, 6(1–2), 120–140.

Catarina Faria, A., Miguel, C. V., & Madeira, L. M. (2018). Thermodynamic analysis of the CO₂ methanation reaction with in situ water removal for biogas upgrading. *Journal of CO₂ Utilization*, 26, 271–280.

Cerdá-Moreno, C., Chica, A., Keller, S., Rautenberg, C., & Bentrup, U. (2020). Ni-sepiolite and Ni-todorokite as efficient CO₂ methanation catalysts: Mechanistic insight by operando DRIFTS. *Applied Catalysis B: Environmental*, 264(July 2019), 118546.

Chang, F.-W., Kuo, M.-S., Tsay, M.-T., & Hsieh, M.-C. (2003). Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation. *Applied Catalysis A: General*, 247(2), 309–320.

Chihi, R., Blidi, I., Trabelsi-Ayadi, M., & Ayari, F. (2019). Elaboration and characterization of a low-cost porous ceramic support from natural Tunisian bentonite clay. *Comptes Rendus Chimie*, 22(2–3), 188–197.

Çimen, M. (2020). *Türkiye'nin Karbondioksit Emisyonu Tahmininde Farklı Göstergelere Dayalı Alternatif Modellerin Karşılaştırılması*. Yıldız Teknik Üniversitesi.

Cimino, S., Boccia, F., & Lisi, L. (2020). Effect of alkali promoters (Li, Na, K) on the performance of Ru/Al₂O₃ catalysts for CO₂ capture and hydrogenation to methane. *Journal of CO₂ Utilization*, 37(November 2019), 195–203.

Cimino, S., Russo, R., & Lisi, L. (2022). Insights into the cyclic CO₂ capture and catalytic methanation over highly performing Li-Ru/Al₂O₃ dual function materials. *Chemical Engineering Journal*, 428(April 2021), 131275.

Corma, A., García, H., Leyva, A., & Primo, A. (2004). Alkali-exchanged sepiolites containing palladium as bifunctional (basic sites and noble metal) catalysts for the Heck and Suzuki reactions. *Applied Catalysis A: General*, 257(1), 77–83.

Cortazar, M., Santamaria, L., Lopez, G., Alvarez, J., Amutio, M., Bilbao, J., & Olazar, M. (2021). Fe/olivine as primary catalyst in the biomass steam gasification in a fountain confined spouted bed reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 99, 364–379.

Cótica, L. F., Freitas, V. F., Santos, I. A., Barabach, M., Anaissi, F. J., Miyahara, R. Y.,

& Sarvezuk, P. W. C. (2011). Cobalt-modified Brazilian bentonites: Preparation, characterisation, and thermal stability. *Applied Clay Science*, 51(1–2), 187–191.

Danaci, S., Protasova, L., Lefevere, J., Bedel, L., Guilet, R., & Marty, P. (2016). Efficient CO₂ methanation over Ni/Al₂O₃ coated structured catalysts. *Catalysis Today*, 273, 234–243.

Darouhegi Mofrad, B., Rezaei, M., & Hayati-Ashtiani, M. (2019). Preparation and characterization of Ni catalysts supported on pillared nanoporous bentonite powders for dry reforming reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(50), 27429–27444.

Dong, N., Ye, Q., Chen, M., Cheng, S., Kang, T., & Dai, H. (2020). Sodium-treated sepiolite-supported transition metal (Cu, Fe, Ni, Mn, or Co) catalysts for HCHO oxidation. *Chinese Journal of Catalysis*, 41(11), 1734–1744.

Dreyer, J. A. H., Li, P., Zhang, L., Beh, G. K., Zhang, R., Sit, P. H. L., & Teoh, W. Y. (2017). Influence of the oxide support reducibility on the CO₂ methanation over Ru-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 715–726.

El Hadri, M., Siragi, N., Ahamdane, H., & El Idrissi Raghni, M. A. (2019). Liebenbergite (Ni₂SiO₄): Sol gel synthesis and comparative study of its color properties and those of the related Ni-doped forsterite green pigments. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(16), 5442–5456.

Erkal, S. O. (2019). *Karbondioksit ve Karbonmonoksit Metanlaşma Reaksiyonu için Zeolit Destekli Katalizör Geliştirilmesi*. Gazi Üniversitesi.

Esen, T. (2016). *Heterojen Katalizör Sentezi ve Çay Atığından Termokimyasal Süreçler ile Hidrojen Zengin Gaz Ürün Eldesi*. Anadolu Üniversitesi.

Flores, R. M. (1998). Coalbed methane: From hazard to resource. *International Journal of Coal Geology*, 35(1–4), 3–26.

Galarneau, A., Barodawalla, A., & Pinnavaia, T. J. (1995). Porous clay heterostructures formed by gallery-templated synthesis. *Nature*, 374(6522), 529–531.

Galeano, L. A., Vicente, M. Á., & Gil, A. (2011). Treatment of municipal leachate of landfill by Fenton-like heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation using an Al/Fe-pillared montmorillonite as active catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 178, 146–153.

Gao, J., Wang, Y., Ping, Y., Hu, D., Xu, G., Gu, F., & Su, F. (2012). A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas.

RSC Advances, 2(6), 2358–2368.

Garcia-Garcia, I., Acha, E., Bizkarra, K., Martinez De Ilarduya, J., Reques, J., & Cambra, J. F. (2015). Hydrogen production by steam reforming of m-cresol, a bio-oil model compound, using catalysts supported on conventional and unconventional supports. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(42), 14445–14455.

Graça, I., González, L. V., Bacariza, M. C., Fernandes, A., Henriques, C., Lopes, J. M., & Ribeiro, M. F. (2014). CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 101–110.

Güngör, N., Işci, S., Günister, E., Mišta, W., Teterycz, H., & Klimkiewicz, R. (2006). Characterization of sepiolite as a support of silver catalyst in soot combustion. *Applied Clay Science*, 32(3–4), 291–296.

Hashimoto, K. (1994). Metastable metals for “green” materials for global atmosphere conservation and abundant energy supply. *Materials Science and Engineering: A*, 179–180(PART 1), 27–30.

He, X. (2017). CO₂ Hydrogenation for Ethanol Production: A Thermodynamic Analysis. *International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering*, 5(6), 145.

Holzwarth, U., & Gibson, N. (2011). The Scherrer equation versus the ‘Debye-Scherrer equation’. *Nature Nanotechnology*, 6(9), 534–534.

Hussain, I., Jalil, A. A., Izan, S. M., Azami, M. S., Kidam, K., Ainirazali, N., & Ripin, A. (2021). Thermodynamic and experimental explorations of CO₂ methanation over highly active metal-free fibrous silica-beta zeolite (FS@SiO₂-BEA) of innovative morphology. *Chemical Engineering Science*, 229, 116015.

Jayan, A., Anand, K., & Stephen, J. (2017). An Overview of Ferrous and Cobalt Catalysts Used in the Conversion of Synthetic Gas to Fuels. *International Journal of ChemTech Research*, 10(4), 494–505.

Jeenpadiphat, S., & Tungasmita, D. N. (2013). Acid-activated pillar bentonite as a novel catalyst for the esterification of high FFA oil. *Powder Technology*, 237, 634–640.

Jia, C., Gao, J., Dai, Y., Zhang, J., & Yang, Y. (2016). The thermodynamics analysis and experimental validation for complicated systems in CO₂ hydrogenation process. *Journal of Energy Chemistry*, 25(6), 1027–1037.

- Jiang, W., Han, Y., Jiang, Y., Xu, F., Ouyang, D., Sun, J., ... Ding, Y.** (2021). Preparation and electrochemical properties of sepiolite supported Co_3O_4 nanoparticles. *Applied Clay Science*, 203, 106020.
- Jiang, Y., Huang, T., Dong, L., Qin, Z., & Ji, H.** (2018). Ni/bentonite catalysts prepared by solution combustion method for CO_2 methanation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(11), 2361–2367.
- Kabuba, J., & Banza, M.** (2020). Ion-exchange process for the removal of Ni (II) and Co (II) from wastewater using modified clinoptilolite: Modeling by response surface methodology and artificial neural network. *Results in Engineering*, 8(November), 100189.
- Kakoe, A., & Ghareghani, A.** (2020). Carbon oxides methanation in equilibrium; a thermodynamic approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(55), 29993–30008.
- Kalpazan, E.** (2014). *Al/Fe Sütunlu Sepiolit Katalizörlerle Metil Oranjin Katalitik Islak Peroksit Oksidasyonunun İncelenmesi*. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kecili, R., & Hussain, C. M.** (2018). Chapter 4 - Mechanism of Adsorption on Nanomaterials. In *Nanomaterials in Chromatography: Current Trends in Chromatographic Research Technology and Techniques* (pp. 89–115). Elsevier.
- Kerisit, S., Bylaska, E. J., & Felmy, A. R.** (2013). Water and carbon dioxide adsorption at olivine surfaces. *Chemical Geology*, 359, 81–89.
- Kiatphuengporn, S., Chareonpanich, M., & Limtrakul, J.** (2014). Effect of unimodal and bimodal MCM-41 mesoporous silica supports on activity of Fe-Cu catalysts for CO_2 hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 240, 527–533.
- Kiatphuengporn, S., Jantaratana, P., Limtrakul, J., & Chareonpanich, M.** (2016). Magnetic field-enhanced catalytic CO_2 hydrogenation and selective conversion to light hydrocarbons over Fe/MCM-41 catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 306, 866–875.
- Kıpçak, İ., & Kalpazan, E.** (2020). Preparation of CoB catalysts supported on raw and Na-exchanged bentonite clays and their application in hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH_4 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(50), 26434–26444.
- Kuhn, J. N., Zhao, Z., Felix, L. G., Slimane, R. B., Choi, C. W., & Ozkan, U. S.** (2008). Olivine catalysts for methane- and tar-steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 81(1–2), 14–26.

- Kumar, K. V., Gadipelli, S., Wood, B., Ramisetty, K. A., Stewart, A. A., Howard, C. A., ... Rodriguez-Reinoso, F.** (2019). Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(17), 10104–10137.
- Kurtaran Ersal, E.** (2013). *Sepiolit ile Sulu Çözeltilerden Ni(II) İyonunun Giderilmesi*. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kurtoğlu, S. F., Sarp, S., Yılmaz Akkaya, C., Yağcı, B., Motallebzadeh, A., Soyer-Uzun, S., & Uzun, A.** (2018). CO_x-free hydrogen production from ammonia decomposition over sepiolite-supported nickel catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(21), 9954–9968.
- Le, T. A., Kim, J., Kang, J. K., & Park, E. D.** (2020). CO and CO₂ methanation over M (M=Mn, Ce, Zr, Mg, K, Zn, or V)-promoted Ni/Al@Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, 348(August 2019), 80–88.
- Le, T. A., Kim, M. S., Lee, S. H., Kim, T. W., & Park, E. D.** (2017). CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts. *Catalysis Today*, 293–294, 89–96.
- Lee, W. J., Li, C., Prajitno, H., Yoo, J., Patel, J., Yang, Y., & Lim, S.** (2021). Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review. *Catalysis Today*, 368(February), 2–19.
- Li, D., Zeng, L., Li, X., Wang, X., Ma, H., Assabumrungrat, S., & Gong, J.** (2015). Ceria-promoted Ni/SBA-15 catalysts for ethanol steam reforming with enhanced activity and resistance to deactivation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177, 532–541.
- Li, W., Nie, X., Jiang, X., Zhang, A., Ding, F., Liu, M., ... Song, C.** (2018). ZrO₂ support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 220(August 2017), 397–408.
- Li, Y., Wang, Y., Zhang, X., & Mi, Z.** (2008). Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(10), 2507–2514.
- Lin, S., Hao, Z., Shen, J., Chang, X., Huang, S., Li, M., & Ma, X.** (2021). Enhancing the CO₂ methanation activity of Ni/CeO₂ via activation treatment-determined metal-support interaction. In *Journal of Energy Chemistry* (Vol. 59, pp. 334–342). Elsevier.
- Lin, S., Li, Z., & Li, M.** (2023). Tailoring metal-support interactions via tuning CeO₂ particle

size for enhancing CO₂ methanation activity over Ni/CeO₂ catalysts. *Fuel*, 333(P1), 126369.

Liu, S., Chen, M., Chu, L., Yang, Z., Zhu, C., Wang, J., & Chen, M. (2013). Catalytic steam reforming of bio-oil aqueous fraction for hydrogen production over Ni-Mo supported on modified sepiolite catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(10), 3948–3955.

Lu, B., Ju, Y., Abe, T., & Kawamoto, K. (2015). Grafting Ni particles onto SBA-15, and their enhanced performance for CO₂ methanation. *RSC Advances*, 5(70), 56444–56454.

Lu, X., Gu, F., Liu, Q., Gao, J., Liu, Y., Li, H., ... Su, F. (2015). VO_x promoted Ni catalysts supported on the modified bentonite for CO and CO₂ methanation. *Fuel Processing Technology*, 135, 34–46.

Mansouri, N., Rikhtegar, N., Ahmad Panahi, H., Atabi, F., & Shahraki, B. K. (2013). Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite - Clinoptilolite - As a sorbent. *Environment Protection Engineering*, 39(1), 139–152.

Massa, F., Coppola, A., & Scala, F. (2020). A thermodynamic study of sorption-enhanced CO₂ methanation at low pressure. *Journal of CO₂ Utilization*, 35(August), 176–184.

Matter, J. M., & Kelemen, P. B. (2009). Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. *Nature Geoscience*, 2(12), 837–841.

Meng, J., Zhao, Z., Wang, X., Chen, J., Zheng, A., Huang, Z., Li, H. (2019). Steam reforming and carbon deposition evaluation of phenol and naphthalene used as tar model compounds over Ni and Fe olivine- supported catalysts. *Journal of the Energy Institute*, 92(6), 1765–1778.

Meşe, E., Kantürk Figen, A., Coşkuner Filiz, B., & Pişkin, S. (2018). Cobalt-boron loaded thermal activated Turkish sepiolite composites (Co-B@tSe) as a catalyst for hydrogen delivery. *Applied Clay Science*, 153(September 2017), 95–106.

Meşecikli Cansev, H. (2014). *Modifiye Edilmiş Sepiyolit Üzerine Pb(II), Cu(II) Ve Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu*. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Miguel, C. V., Soria, M. A., Mendes, A., & Madeira, L. M. (2015). Direct CO₂ hydrogenation to methane or methanol from post-combustion exhaust streams - A thermodynamic study. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 22, 1–8.

Mihet, M., & Lazar, M. D. (2018). Methanation of CO₂ on Ni/γ-Al₂O₃: Influence of Pt, Pd

or Rh promotion. *Catalysis Today*, 306, 294–299.

Mironova-Ulmane, N., Kuzmin, A., Sildos, I., & Pärs, M. (2011). Polarisation dependent Raman study of single-crystal nickel oxide. *Open Physics*, 9(4), 1096–1099.

Nimwattanakul, W., Luengnaruemitchai, A., & Jitkarnka, S. (2006). Potential of Ni supported on clinoptilolite catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(1), 93–100.

Oelkers, E. H., Gislason, S. R., & Matter, J. (2008). Mineral Carbonation of CO₂. *Elements*, 4(5), 333–337.

Okoye-Chine, C. G., Moyo, M., Liu, X., & Hildebrandt, D. (2019). A critical review of the impact of water on cobalt-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel Processing Technology*, 192, 105–129.

Özdemir, H. (2009). *Metanın Kısmi Oksidasyon Reaksiyonu için Nikel Esaslı Katalizörlerin Sentezlenmesi*. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Pandey, D., & Deo, G. (2016). Effect of support on the catalytic activity of supported Ni-Fe catalysts for the CO₂ methanation reaction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33, 99–107.

Patterson, A. L. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 56(10), 978–982.

Perraki, T., & Orfanoudaki, A. (2004). Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, 25(1–2), 9–16.

Quindimil, A., De-La-Torre, U., Pereda-Ayo, B., González-Marcos, J. A., & González-Velasco, J. R. (2018). Ni catalysts with La as promoter supported over Y- and BETA-zeolites for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 238(July), 393–403.

Rase, H. F. (2000). *Handbook of Commercial Catalysts Heterogeneous Catalysts*. CRC Press LLC.

Reddy, D. L., Lokhat, D., Siddiqi, H., & Meikap, B. C. (2022). Modelling and simulating CO and CO₂ methanation over Ru/ γ -Al₂O₃ catalyst: An integrated approach from carbon capture to renewable energy generation. *Fuel*, 314(January), 123095.

Riedel, T., Claeys, M., Schulz, H., Schaub, G., Nam, S. S., Jun, K. W., ... Lee, K. W. (1999). Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas

using Fe- and Co-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 186(1–2), 201–213.

Russell, S. D. J., Longstaffe, F. J., King, P. L., & Larson, T. E. (2010). The oxygen-isotope composition of chondrules and isolated forsterite and olivine grains from the Tagish Lake carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(8), 2484–2499.

Saeed Baamran, K., & Tahir, M. (2019). Thermodynamic investigation and experimental analysis on phenol steam reforming towards enhanced H₂ production over structured Ni/ZnTiO₃ nanocatalyst. *Energy Conversion and Management*, 180(November 2018), 796–810.

Sahebdehfar, S., & Takht Ravanchi, M. (2015). Carbon dioxide utilization for methane production: A thermodynamic analysis. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 134, 14–22.

Sayas, S., Vivó, N., Da Costa-Serra, J. F., & Chica, A. (2021). Toluene steam reforming over nickel based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(33), 17472–17480.

Shadravan, V., Kennedy, E., & Stockenhuber, M. (2018). An experimental investigation on the effects of adding a transition metal to Ni/Al₂O₃ for catalytic hydrogenation of CO and CO₂ in presence of light alkanes and alkenes. *Catalysis Today*, 307(May 2017), 277–285.

Shi, J., Li, Y., Zhang, Q., Ma, X., Duan, L., & Zhou, X. (2017). CO₂ capture performance of a novel synthetic CaO/sepiolite sorbent at calcium looping conditions. *Applied Energy*, 203, 412–421.

Shimizu, K. I., Maruyama, R., Komai, S. I., Kodama, T., & Kitayama, Y. (2004). Pd-sepiolite catalyst for Suzuki coupling reaction in water: Structural and catalytic investigations. *Journal of Catalysis*, 227(1), 202–209.

Siakavelas, G. I., Charisiou, N. D., AlKhoori, S., AlKhoori, A. A., Sebastian, V., Hinder, S. J., Goula, M. A. (2021). Highly selective and stable nickel catalysts supported on ceria promoted with Sm₂O₃, Pr₂O₃ and MgO for the CO₂ methanation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 282, 119562.

Siang, T. J., Pham, T. L. M., Cuong, N. Van, Phuong, P. T. T., Phuc, N. H. H., Truong, Q. D., & Vo, D. V. N. (2018). Combined steam and CO₂ reforming of methane for syngas production over carbon-resistant boron-promoted Ni/SBA-15 catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 262, 122–132.

Smith, J. M. Van Ness, H. C. Abbott, M. M. Swihart, M. T. (1950). *Introduction to*

Chemical Engineering Thermodynamics. McGraw-Hill Education (8. edition). McGraw Hill Education.

Song, Y., Liu, L., Fu, Z., Ye, Q., Cheng, S., Kang, T., & Dai, H. (2017). Excellent performance of Cu-Mn/Ti-sepiolite catalysts for low-temperature CO oxidation. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 11(2), 5.

Stangeland, K., Kalai, D., Li, H., & Yu, Z. (2017). CO₂ Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions. *Energy Procedia*, 105(1876), 2022–2027.

Su, X., Xu, J., Liang, B., Duan, H., Hou, B., & Huang, Y. (2016). Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies. *Journal of Energy Chemistry*, 25(4), 553–565.

Suárez, M., & García-Romero, E. (2012). Variability of the surface properties of sepiolite. *Applied Clay Science*, 67–68(October), 72–82.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069.

Vieira, Y., Netto, M. S., Lima, É. C., Anastopoulos, I., Oliveira, M. L. S., & Dotto, G. L. (2022). An overview of geological originated materials as a trend for adsorption in wastewater treatment. *Geoscience Frontiers*, 13(1), 101150.

Vinogradoff, V., Duvernay, F., Danger, G., Theulé, P., & Chiavassa, T. (2012). Thermal evolution of interstellar ice analogues containing formaldehyde. *EAS Publications Series*, 58(January 2016), 337–341.

Visconti, C. G., Martinelli, M., Falbo, L., Fratalocchi, L., & Lietti, L. (2016). CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over Co and Fe-based Fischer-Tropsch catalysts. *Catalysis Today*, 277, 161–170.

Wang, G., Xu, S., Jiang, L., & Wang, C. (2016). Nickel supported on iron-bearing olivine for CO₂ methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(30), 12910–12919.

Wang, N., Chu, W., Zhang, T., & Zhao, X. S. (2012). Synthesis, characterization and catalytic performances of Ce-SBA-15 supported nickel catalysts for methane dry reforming to hydrogen and syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1), 19–30.

Watanabe, Y., Banno, K., & Sugiura, M. (2000). Calcined sepiolite-supported Pt/Fe catalyst. *Applied Clay Science*, 16(1–2), 59–71.

Wei, W., & Jinlong, G. (2011). Methanation of carbon dioxide: an overview. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 5(1), 2–10.

World Meteorological Organisation. (2020). *State of the global climate 2020 : provisional report* Retrieved from <https://public.wmo.int/en/resources/library/state-of-global-climate-2020-0>.

World Meteorological Organisation, 2022. (2022). *State of the Global Climate 2022. World Meteorological Organization* Retrieved from https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=11593.

Wu, P. X., Liao, Z. W., Zhang, H. F., & Guo, J. G. (2001). Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite in polluted water. *Environment International*, 26(5–6), 401–407.

Xie, T., Wang, J., Ding, F., Zhang, A., Li, W., Guo, X., & Song, C. (2017). CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over alumina-supported iron catalyst: Effect of support pore size. *Journal of CO₂ Utilization*, 19(March), 202–208.

Xu, L., Wang, F., Chen, M., Nie, D., Lian, X., Lu, Z., ... Ge, P. (2017). CO₂ methanation over rare earth doped Ni based mesoporous catalysts with intensified low-temperature activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(23), 15523–15539.

Yang, X., Xu, S., Xu, H., Liu, X., & Liu, C. (2010). Nickel supported on modified olivine catalysts for steam reforming of biomass gasification tar. *Catalysis Communications*, 11(5), 383–386.

Yao, L., Zhu, J., Peng, X., Tong, D., & Hu, C. (2013). Comparative study on the promotion effect of Mn and Zr on the stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(18), 7268–7279.

Yurdakal, S., Garlisi, C., Özcan, L., Bellardita, M., & Palmisano, G. (2019). (Photo)catalyst Characterization Techniques. In *Heterogeneous Photocatalysis* (Vol. 331307484, pp. 87–152). Elsevier.

Yurdakul, M. (2015). *Biyokütleden Hidrojen Eldesinde Kullanılan Katalizörlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Zhang, F., Lu, B., & Sun, P. (2020). Highly stable Ni-based catalysts derived from LDHs supported on zeolite for CO₂ methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(32), 16183–16192.

Zhang, J., Lu, S., Su, X., Fan, S., Ma, Q., & Zhao, T. (2015). Selective formation of light olefins from CO₂ hydrogenation over Fe-Zn-K catalysts. *Journal of CO₂ Utilization*, 12, 95–100.

Zhang, R., Guo, G., Gao, Y., Wang, L., Zhang, N., & Cai, J. (2013). Compared study on the bentonite supported nickel based catalysts materials. *Materials Letters*, 113, 146–148.

Zhou, G., Liu, H., Cui, K., Xie, H., Jiao, Z., Zhang, G., Zheng, X. (2017). Methanation of carbon dioxide over Ni/CeO₂ catalysts: Effects of support CeO₂ structure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(25), 16108–16117.