



**KARBONDİOKSİT VE KARBONMONOKSİT METANLAŞMA
REAKSİYONU İÇİN ZEOLİT DESTEKLİ KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ**

Selin ODABAŞI ERKAL

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2019

Selin ODABAŞI ERKAL tarafından hazırlanan “KARBONDİOKSİT VE KARBONMONOKSİT METANLAŞMA REAKSİYONU İÇİN ZEOLİT DESTEKLİ KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Doç. Dr. Dilek VARİŞLİ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Zeynep TUTUMLU

Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü, TOBB ETÜ

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 19/07/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Selin ODABAŞI ERKAL

19/07/2019

KARBONDİOKSİT VE KARBONMONOKSİT METANLAŞMA REAKSİYONU İÇİN ZEOLİT DESTEKLİ KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Selin ODABAŞI ERKAL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2019

ÖZET

Bu çalışmada, NaY-zeolit ve moleküler elek destekli farklı metal oksit katkılı katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu, CO ve CO₂ metanlaşma reaksiyonları için aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Nikel, demir, kobalt ve bakır içeren NaY-zeolit ve moleküler elek destekli katalizörler hem emdirme yöntemi ile hem de yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakteristik özelliklerini belirlemek için X-ışını kırınımı, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier Transform Infrared spektroskopisi karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Karakterizasyon analizleri sonucunda katalizörlerin kristal fazları, ortalama kristal boyutları, N₂ adsorpsiyon / desorpsiyon izotermi, ortalama gözenek çapları, gözenek hacim değerleri, yüzey alanları, yüzey topografyası ve yüzeyde yer alan asit bölgeleri belirlenmiştir. X-ışını kırınım deseni analizi katalizörlerde NiO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Co₃O₄ ve CuO kristal fazlarının oluştuğunu göstermiştir. En şiddetli piklerden hesaplanan ortalama kristal boyutu değerlerinden moleküler elek destekli katalizörlerin NaY zeolit destekli katalizörlere göre daha yüksek ortalama kristal boyutuna sahip oldukları belirlenmiştir. Ortalama gözenek çapları, katalizörlerin mezogözenekli olduğunu göstermiştir. Gözenek hacim sonuçları incelendiğinde kullanılan destek türüne göre NaY zeolit ile sentezlenen katalizörlerin moleküler elek ile sentezlenen katalizörlere göre daha yüksek gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür. BET çok noktalı yüzey alan sonuçları incelendiğinde ise Ni/NaY, Fe/NaY, Ni/MS katalizörlerinde yüzey aktif madde eklenmesiyle yüzey alanında artış olduğu görülmüştür. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri CO metanlaşma reaksiyonu için 125-325°C sıcaklık aralığında, CO₂ metanlaşma reaksiyonu için 300-600°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon öncesi katalizörler 500°C sıcaklıkta hidrojen ile indirgenmiştir. Hem karbonmonoksit hem de karbondioksit metanlaşma reaksiyonları için en iyi katalitik aktiviteyi yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile sentezlenen nikeloksit katkılı moleküler elek destekli Ni/MS-S katalizörü göstermiştir. Ni/MS-S; CO metanlaşma reaksiyonu için 325°C’de % 94 dönüşüm verirken, CO₂ metanlaşma reaksiyonu için ise 500°C’de % 50 dönüşüm vermiştir.

Bilim Kodu : 91211
Anahtar Kelimeler : Metanlaşma, Katalizör, Zeolit
Sayfa Adedi : 74
Danışman : Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

DEVELOPMENT OF ZEOLITE SUPPORTED CATALYSTS FOR THE
CARBONDIOXIDE AND CARBONMONOXIDE METHANATION REACTION

(M. Sc. Thesis)

Selin ODABAŞI ERKAL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2019

ABSTRACT

In this study, the synthesis, characterization and activity studies for CO and CO₂ methanation were done over the different metal oxide composed and NaY-zeolite and molecular sieve supported catalysts. Nickel, iron, cobalt and copper containing NaY-zeolite and molecular sieve-supported catalysts were synthesized both by impregnation method and by using surfactant supported impregnation method. To determine the characteristics of synthesized catalysts, X-ray diffraction, N₂ adsorption/desorption, scanning electron microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared spectroscopy characterization techniques were applied. As a consequence of characterization analysis, crystal phases, average crystal dimensions, N₂ adsorption/desorption isotherms, average pore diameters, pore volume values, surface areas, surface topography and surface acid regions were determined. It was showed by X-ray diffraction pattern analysis that NiO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Co₃O₄ and CuO crystal phases were formed. From the average crystal size values calculated from the most severe peaks, it was determined that the molecular sieve-supported catalysts had a higher average crystal size than the NaY-zeolite supported catalysts. The average pore diameters showed that the catalysts were mesoporous. When the pore volume results were investigated, it was observed that the catalysts synthesized with NaY-zeolite have higher pore volume than the catalysts synthesized by the molecular sieve. When the results of BET multi-point surface area were examined, it was observed that the surface area increased with the addition of surfactant in Ni/NaY, Fe/NaY, Ni/MS catalysts. The catalytic activities of the catalysts were carried out in the temperature range of 125-325°C for the CO methanation reaction and in the temperature range of 300-600°C for the CO₂ methanation reaction. Before the reaction, the catalysts were reduced with the hydrogen at 500°C. The best catalytic activity for both carbon monoxide and carbon dioxide methane reaction was shown by the nickel oxide doped molecular sieve-supported Ni/MS-S catalyst synthesized by the surfactant-supported impregnation method. While Ni/MS-S gave a conversion of 94% at 325°C for CO methanation reaction, for CO₂ methanation reaction, it gave a 50% conversion at 500°C.

Science Code : 91211

Key Words : Methanation, Catalyst, Zeolite

Page Number : 74

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Filiz DEREKAYA

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince beni yönlendiren, bana yardım eden değerli hocam Doç. Dr. Filiz DEREKAYA'ya bilgi ve tecrübelerini benimle paylaştığı için en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın son aşamasında karakterizasyon testlerinde yardımını esirgemeyen sayın Öğr. Gör. Dr. Funda Turgut BAŞOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan ve beni destekleyen çok sevdiğim annem Mehtap ODABAŞI ve babam Halil ODABAŞI'na, canım kardeşim Neslihan ODABAŞI'na attığım her adımda arkamda oldukları için çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca beni destekleyen ve bana yardım eden eşim Burak ERKAL'a göstermiş olduğu sabır ve özveri için çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1. Metanlaşma	3
2.1.1. Metanlaşmanın tarihçesi	3
2.1.2. CO metanlaşması.....	4
2.1.3. CO ₂ metanlaşması.....	5
2.2. Silika – Alümina Yapısındaki Destek Bileşenler	6
2.3. Katalizörler.....	7
2.4. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri.....	8
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	11
4. ÇALIŞMANIN AMACI.....	17
5. DENEYSEL METOD	19
5.1. Katalizörlerin Sentezlenmesi.....	19
5.2. Karakterizasyon Çalışmaları	22
5.3. CO Metanlaşma Aktivite Deneyleri	23
5.4. CO ₂ Metanlaşma Aktivite Deneyleri.....	23

Sayfa

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	27
6.1. Karakterizasyon Sonuçları	27
6.1.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD) sonuçları	27
6.1.2. N ₂ fizisorpsiyon sonuçları	35
6.2. Metanlaşma Üzerine Yapılan Aktivite Çalışmaları Sonuçları	50
6.2.1. CO metanlaşması için aktivite çalışmaları	50
6.2.2. CO ₂ metanlaşması için aktivite çalışmaları	52
7. SONUÇLAR.....	59
KAYNAKLAR	63
EKLER.....	67
EK-1. Katalizör Hazırlamak İçin Gereken Kimyasal Madde Miktarlarının Hesaplanması	68
EK-2. Ortalama Kristal Boyutunun Hesaplanması	70
EK-3. Katalitik Aktivitenin Hesaplanması	71
EK-4. Gaz Kromatograf Cihazının Çalışması	73
ÖZGEÇMİŞ	74

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Sentezlenen Katalizörler	22
Çizelge 6.1. Ortalama Kristal Boyuları.....	35
Çizelge 6.2. Farklı hazırlama yöntemi ve NaY-Zeolit destekli katalizörlere ait ortalama gözenek çapı sonuçları	47
Çizelge 6.3. Farklı hazırlama yöntemi ve Moleküler Elek destekli katalizörlere ait ortalama gözenek çapı sonuçları	47
Çizelge 6.4. Farklı hazırlama yöntemi ve NaY-Zeolit destekli katalizörlere ait Mezo+Mikro Gözenek Hacim sonuçları	48
Çizelge 6.5. Farklı hazırlama yöntemi ve Moleküler Elek destekli katalizörlere ait Mezo+Mikro Gözenek Hacim sonuçları	48
Çizelge 6.6. Farklı hazırlama yöntemi ve NaY-Zeolit destekli katalizörlere ait Toplam Gözenek Hacim sonuçları	48
Çizelge 6.7. Farklı hazırlama yöntemi ve Moleküler Elek destekli katalizörlere ait Toplam Gözenek Hacim sonuçları	48
Çizelge 6.8. Farklı hazırlama yöntemi ve NaY-Zeolit destekli katalizörlere ait çok noktalı yüzey alan sonuçları	49
Çizelge 6.9. Farklı hazırlama yöntemi ve Moleküler Elek destekli katalizörlere ait çok noktalı yüzey alan sonuçları	49
Çizelge 6.10. EDX analiziden elde edilen katalizör yapısında bulunan bileşenlerin kütle oranları (wt. %)	58

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyon grafiği	7
Şekil 2.2. Bragg Yasası'nın uygulanması	9
Şekil 2.3. Adsorpsiyon İzotermi	10
Şekil 5.1. CO metanlaşma deney sistemi.....	24
Şekil 5.2. CO ₂ metanlaşma deney sistemi	25
Şekil 6.1. NaY-Zeolit desteğine ait X-Işını kırınım deseni grafiği.....	27
Şekil 6.2. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY-Zeolit destekli nikel içeren katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz grafikleri	28
Şekil 6.3. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY-Zeolit destekli demir içeren katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz grafikleri	29
Şekil 6.4. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY-Zeolit destekli kobalt içeren katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz grafikleri	29
Şekil 6.5. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY-Zeolit destekli bakır içeren katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz grafikleri	30
Şekil 6.6. Moleküler elek desteğine ait X-Işını kırınım deseni grafiği.....	31
Şekil 6.7. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş Moleküler Elek destekli nikel içeren katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz grafikleri	31
Şekil 6.8. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş Moleküler Elek destekli demir içeren katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz grafikleri	32
Şekil 6.9. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş Moleküler Elek destekli kobalt içeren katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz grafikleri	33
Şekil 6.10. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş Moleküler Elek destekli bakır içeren katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz grafikleri.....	33
Şekil 6.11. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY zeolit destekli nikel içeren katalizörlere ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	36
Şekil 6.12. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY zeolit destekli demir içeren katalizörlere ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	36
Şekil 6.13. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY zeolit destekli kobalt içeren katalizörlere ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	37

Şekil	Sayfa
Şekil 6.14. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY zeolit destekli bakır içeren katalizörlere ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	38
Şekil 6.15. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş moleküler elek destekli nikel içeren katalizörlere ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	39
Şekil 6.16. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş moleküler elek destekli demir içeren katalizörlere ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	40
Şekil 6.17. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş moleküler elek destekli bakır içeren katalizörlere ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	40
Şekil 6.18. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş moleküler elek destekli kobalt içeren katalizörlere ait N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	41
Şekil 6.19. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY zeolit ve Moleküler elek destekli nikel içeren katalizörlere ait ortalama gözenek çapı grafikleri	43
Şekil 6.20. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY zeolit ve Moleküler elek destekli demir içeren katalizörlere ait ortalama gözenek çapı grafikleri.....	44
Şekil 6.21. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY zeolit ve Moleküler elek destekli kobalt içeren katalizörlere ait ortalama gözenek çapı grafikleri	45
Şekil 6.22. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY zeolit ve Moleküler elek destekli bakır içeren katalizörlere ait ortalama gözenek çapı grafikleri.....	46
Şekil 6.23. Ni/NaY ve Ni/NaY-S katalizörlerinin CO metanlaşma reaksiyonu için sıcaklığa bağlı aktivite sonuçları	51
Şekil 6.24. Ni/MS ve Ni/MS-S katalizörlerinin CO metanlaşma reaksiyonu için sıcaklığa bağlı aktivite sonuçları	51
Şekil 6.25. Ni/NaY ve Ni/NaY-S katalizörlerinin CO ₂ metanlaşma reaksiyonu için sıcaklığa bağlı aktivite sonuçları	53
Şekil 6.26. Ni/MS ve Ni/MS -S katalizörlerinin CO ₂ metanlaşma reaksiyonu için sıcaklığa bağlı aktivite sonuçları	53
Şekil 6.27. Ni/NaY, Ni/NaY-S, Ni/MS ve Ni/MS-S katalizörlerine ait FTIR spektrumları.....	54
Şekil 6.28. Ni/NaY katalizörüne ait SEM görüntüleri.....	56
Şekil 6.29. Ni/NaY-S katalizörüne ait SEM görüntüleri	56
Şekil 6.30. Ni/MS katalizörüne ait SEM görüntüleri.....	57
Şekil 6.31. Ni/MS-S katalizörüne ait SEM görüntüleri	57

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Manyetik karıştırıcıda karışma basamağı	21
Resim 5.2. Etüvde kontrollü kurutma ve sonrası	21
Resim 5.3. Ezme – eleme işlemleri.....	22

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
$\text{\AA}$	Angstrom
g	Gram
θ	Kırınım açısı
mg	Miligram
ml	Mililitre
nm	Nanometre
λ	X-ışını dalga boyu
d	X-ışınlarının saçıldığı kristal düzlemler arası uzaklık
Kısaltmalar	Açıklamalar
ΔH	Entalpi değişimi
BET	Brunauer, Emmett, Teller
CTAB	Setil trimetil amonyum bromür
FTIR	Fourier Transformasyon Infrared Spektroskopisi
MS	Moleküler elek
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
w	Gözenek genişliği
XRD	X-ışını Kırınım Desenleri

1. GİRİŞ

Karbonmonoksitin metan ve diğer hidrokarbonlara katalitik hidrojenlenmesi günümüzde büyük ilgi görmektedir. Hidrojen, etilen ve amonyak üretim tesisleri gibi birçok endüstride CO metanlaşma reaksiyonu hidrojen akımının saflaştırılması için kullanılmaktadır. Yakıt hücresi sistemlerinde ise hidrojenden enerji üretimi; temiz yakıtlar, yüksek verim ve düşük hava kirliliği seviyeleri gibi bazı avantajlara sahip olduğundan dolayı daha fazla dikkat çekmektedir.

CO metanlaşma reaksiyonu, endüstride yaygın olarak, CO derişimini aşırı düşük seviyelere düşürmek için saflaştırmanın son adımı olarak kullanılabilmektedir. Bu sebeple yakıt hücreleri veya amonyak prosesleri için, H₂ bakımından zengin besleme gazlarından karbon oksitlerin çıkarılmasında etkili bir yöntem olarak görülmektedir [1,2].

Küresel ısınmanın dikkat çekmeye başlamasıyla birlikte ise CO₂ tutulması ve kullanımı daha çok dikkat çekmeye başlamıştır. CO₂ çeşitli reaksiyonlar ile farklı ürünlere dönüşmektedir; CO₂ hidrojenasyonu ile metanol eldesi, metanın CO₂ ile reform reaksiyonu, ters su gazı değişim reaksiyonu (RWGS) ve CO₂ metanlaşması ilgi çekmektedir [3].

Yenilenebilir hidrojen ile atık karbondioksitten metan üretimi, İsviçre Almanya gibi ülkelerde gelecekteki enerji dönüşümü stratejisi için önemli bir yere sahip olacaktır. Çünkü bu sayede CO₂ emisyonu azalmış olacaktır. Bu tür CO₂ emisyonları, yenilenebilir aşırı enerjiden üretilen hidrojen ile kimyasal dönüşümüyle yeniden kullanılabilir ve hatta değerlendirilebilir [4].

Sabatier reaksiyonu olarak da bilinen metanlaşma reaksiyonu üzerinde çeşitli geçiş metallerinin etkisi incelenmiş ve aktivite sıralamasının Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir şeklinde olduğu bulunmuştur. Aktif metallerin yanı sıra kullanılan destek maddesi de katalizör aktivitesinde aktif bölgeyi kararlı hale getirerek ve ana reaksiyona giren bileşiklerin adsorpsiyonunu artırarak kritik rol oynamaktadır. Buna rağmen CO ya da CO₂ metanlaşma reaksiyonları için aynı reaksiyon koşulları altında farklı katalizör desteklerinin aktivitelerinin incelendiği yalnızca birkaç çalışma bulunmaktadır [5].

Bu çalışmada; farklı zeolit destek türünün ve hazırlama aşamasında kullanılan yüzey aktif maddenin nikel, demir, bakır ve kobalt içeren katalizörlerin karakteristik özelliklerine ve katalitik aktivitelerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda farklı zeolit destekli katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu, karbondioksit ve karbonmonoksit metanlaşma reaksiyonu için katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Yapılan bu alışma 26-29 Nisan 2018 tarihinde Kastamonu’da gerçekleştirilen “International Congress on Engineering and Life Science” adlı kongrede sunulmuştur.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Metanlaşma

Metan; endüstri, enerji ve ulaşım sektörleri için dünya çapında büyük bir öneme sahiptir. Endüstride kullanılan metanın büyük bir kısmı fosil doğal gaz kaynaklarından gelmektedir. Ancak fosil yakıtların azalması ve iklim değişikliği son yıllarda karbon oksit bakımından zengin gazlardan katalitik ve biyolojik olarak metan üretim çalışmaları yapılmasına sebep olmuştur. Metanlaştırma işlemleri hidrojen ve karbon oksitlerden metan üretmeyi amaçlamaktadır. Katalitik metanlaşma prosesleri CO ve CO₂ metanlaşmaları olmak üzere iki seçeneğe odaklanmaktadır. Karbon monoksitin dönüşümü, CO metanlaşması; karbon dioksitin dönüşümü CO₂ metanlaşması olarak adlandırılmıştır [6].

2.1.1. Metanlaşmanın tarihçesi

Metanlaşma reaksiyonunu ilk olarak Sabatier ve Senderens 1902 yılında raporlamışlardır. Sabatier reaksiyonu olarak da bilinen metanlaşma reaksiyonu 100 yıldan uzun bir süredir araştırılıp geliştirilmektedir ve çeşitli geçiş metallerinin aktiviteleri incelenmektedir [5]. Bu reaksiyonun ilk olarak endüstriyel uygulamasında amaç CO'ı amonyak sentezi için besleme gazından uzaklaştırmaktı. 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'nin 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 (SNG) üretilmesi için uygulanmıştır. Bunlara ek olarak, CO_x (x=1,2) metanlaşması hava kalitesini iyileştirmek ve çevresel etkiyi azaltmak için yanan fırın gazı (BFG) ve kok fırını gazı (COG) tüketmek için incelenmiştir [7].

CO metanlaşma reaksiyonu 1970'lerin sonunda petrol krizi sırasında önem kazanmıştır. Amaç; kömürün gazlaştırılmasından elde edilen sentez gazını kullanarak bir doğal gaz alternatifi üretmektir. Artan çevre bilinci ve sera gazı emisyonlarını azaltma isteklerinin sonucunda CO metanlaşması prosesleri ile ilgili araştırmalar 21. yüzyılın başlarında yeniden canlandırılmıştır.

CO₂ metanlaşmasındaki gelişmeler ise; ilk olarak CO metanlaşması araştırmalarına dayanmaktadır. CO₂ metanlaşma işlemlerini kapsayan ana çalışmalar 1980'lerde yapılmıştır. CO₂ metanlaşma prosesleri, rüzgar ve güneş enerjisi kullanımlarının artmasından dolayı elektrik depolarına olan talebin artması nedeniyle endüstride dikkat çekmiştir. 1980 – 1990 yıllarında CO₂'yi geri dönüştürme ve küresel ısınmayı önlemek için CO₂ metanlaşması önerilmiştir. 2009 senesinde ise küresel ısınmayı önlemek ve elektrik enerjisinin depolanması için tekrar gündeme gelmiştir [6].

2.1.2. CO metanlaşması

CO metanlaşması metan ve suyun katalitik üretimi için karbonmonoksit ve hidrojenin kullanıldığı ekzotermik bir reaksiyondur.



CO metanlaşma reaksiyonu hidrojen ve amonyak üretim tesislerinde saflaştırma işlemlerinde kullanılmaktadır [5]. Hidrojen bakımından zengin yakıttaki indirgenmemiş CO, CO metanlaşma reaksiyonu ile uzaklaştırılmaktadır. Dolayısıyla CO metanlaşma reaksiyonu, karbonmonoksiti hidrojenle zengin yakıtta metana dönüştürmek için son bir adım olarak kullanılmaktadır [8].

CO metanlaşmasının en önemli uygulama alanları; amonyak üretim prosesleri ve düşük sıcaklıktaki yakıt hücrelerinde yeniden biçimlendirilmiş hidrojen yakıtlarının temizlenmesidir [6,8]. Yakıt hücresi sistemlerinin kullanımı, sınırlı yakıt kaynaklarını enerji olarak verimli bir şekilde kullanan bir teknoloji olarak kabul edilmektedir [9]. H₂ bakımından zengin gaz içindeki karbonmonoksitin giderilmesi, yakıt hücresinin artı ucunun zehirlenmesini önlemek için önemlidir. Pt elektrotunun az miktarda CO ile zehirlenmesi nedeniyle hücre performansının bozulmasına neden olması ciddi problemler oluşturmaktadır [2,9]. CO giderme işlemi olarak, CO tercihli oksidasyon (CO-PROX : $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\Delta H = -283 \text{ kJ/mol}$) ve CO seçici metanlaştırma (CO-SMET) önerilmektedir. CO tercihli oksidasyon işleminde, H₂ bir yan reaksiyon ile oksitlendiğinden hassas olan hava beslemesini ve reaksiyon sıcaklığını ayarlamak oldukça maliyetlidir. Bu sebeple CO seçici metanlaşma reaksiyonu, CO tercihli oksidasyon reaksiyonuna alternatif olarak dikkat çekmektedir [9].

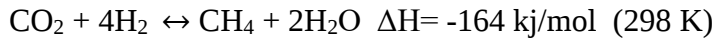
CO seçici metanlaştırma sürecinde ise yalnızca yenilenen gaz reaksiyona girdiğinden, hava beslemesine gerek yoktur ve cihazı küçültmek, kontrolü basitleştirmek mümkündür. Bu sebeple yakıt hücreleri sisteminin üretim maliyetini düşürmek ve yeniden üretim sürecinde yakıt olarak metanlaşma reaksiyonu tarafından üretilen metanı kullanarak güç üretim verimliliğini artırmak mümkündür [9].

CO metanlaşma reaksiyonu esnasında, eş zamanlı olarak CO₂ metanlaşma reaksiyonu meydana gelebilmekte ve bu reaksiyon sebebiyle oluşacak fazla hidrojen tüketimini önlemek için bu yan reaksiyonu bastırmak gerekmektedir. Etkili bir katalizör CO metanlaşmasında yüksek aktivite ve seçiciliğe sahip olurken, bu reaksiyon sırasında oluşabilen yan reaksiyonları da (CO₂ metanlaşması ve RWGS (CO₂ + H₂ → CO + H₂O)) geciktirebilmelidir. [2].

CO metanlaşması farklı katalizörler ile çalışılmıştır. Ru, Rh ve nikelin CO metanlaşması için katalizör aktivitesini artırdığı vurgulanmıştır. Özellikle az miktarda Ru ve Rh katalizörlerin katalitik aktivitesini önemli miktarda artırmıştır. Pd, Pt, Co ve Fe ise CO metanlaşması için kullanılan diğer aktif metallerdir [8].

2.1.3. CO₂ metanlaşması

CO₂ metanlaşması ise metan ve suyun katalitik üretimi için karbondioksit ve hidrojenin kullanıldığı ekzotermik bir reaksiyondur [6].



CO₂ metanlaşması önemli bir endüstriyel reaksiyondur ve onlarca yıldır amonyağın sentezi için kullanılan CO_x içermeyen H₂ üretimi için kullanılmaktadır. Aynı zamanda karbondioksit yakalama ve depolama, sentez gazı üretimi için CO₂ metanlaşması kullanılabilir [10]. CO₂ metanlaşmasından elde edilen CH₄, sıvılaştırılmış doğal gaz olarak kurulan depolama ve mevcut doğal gaz altyapılarında güvenli taşıma nedeniyle ümit verici hidrojen taşıyıcılarından biridir. Buna ek olarak, atmosfere yayılan büyük miktar CO₂, CO₂'in besleme stoğu olarak geri dönüştürülebilir ve bu da küresel ısınmanın çözümüne yol açmaktadır [11].

CO₂ metanlaşma reaksiyonunun birçok avantajı vardır: Yaklaşık %100 metan seçiciliği ile yüksek CO₂ dönüşümü verebilir. Ürün, doğal gaz için mevcut tesisler ile taşınabilir ve saklanabilir. CO₂ metanlaşması güneş enerjisinin depolanması için mükemmel bir adaydır. Bunlara ek olarak, uzay araçlarındaki yaşam destek ünitelerinde kullanılmaya başlanmıştır [3, 10].

Büyük miktarda CH₄ üretebilmek için CO₂'nin metanlaşmasında oldukça aktif ve uygun maliyetli katalizörler kullanılması gerekmektedir. Birçok araştırmacı CO₂ metanlaşması için nikel katalizörlerin yüksek aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir [12].

Desteklenen metal katalizörler üzerinde CO₂ metanlaşmasında, destek üzerine adsorbe edilen CO₂'nin metal arasındaki arayüzde H₂ ile reaksiyona girdiği ve CH₄ üretmeye destek verdiği kabul edilmektedir. CO₂ metanlaşmasının ara maddesi CO'dır ve CO üretiminin reaksiyonu, ters su gazı kaydırma reaksiyonu (RWGS reaksiyonu: CO₂ + H₂ → CO + H₂O) olarak bilinir. Endotermik RWGS reaksiyonu, yüksek sıcaklıklarda termodinamik ve kinetik olarak iyileştirir [11].

2.2. Silika – Alümina Yapısındaki Destek Bileşenler

CO ve CO₂ metanlaşma reaksiyonlarında destek madde etkisinin incelenmesi için bu çalışmada silika-alümina yapısında olan zeolit ve moleküler elek destek maddesi olarak seçilmiştir.

Zeolitler

Zeolit; alkali ve toprak alkali elementlerinin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatıdır. Zeolitler, sonsuz bir kafes oluşturmak için tekrarlanan, alt birimler oluşturmak üzere oksijen atomlarının paylaşımı yoluyla bir araya gelen inorganik kristalleşmiş alüminosilikatlardır. 20. yüzyılın başlarında zeolitler, petrokimya ve organik sentezinde önemli rol oynamışlardır. Günümüzde katalizör, adsorbent ve iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Yüksek iyon değişim kapasitesi, asitli ortamlara dayanıklılığı, düzenli gözenek yapısı ve modifiye edilebilir olması sebebiyle zeolitler bir çok alanda kullanılmaktadır. Zeolitler aynı zamanda moleküllerinden kaynaklı olarak, reaktantların araya girmesini sağlayan ve boşlukları kolayca terk etmesini sağlayan çok boyutlu gözenekli ağa sahiptir [4,30]. Bu çalışmada Na

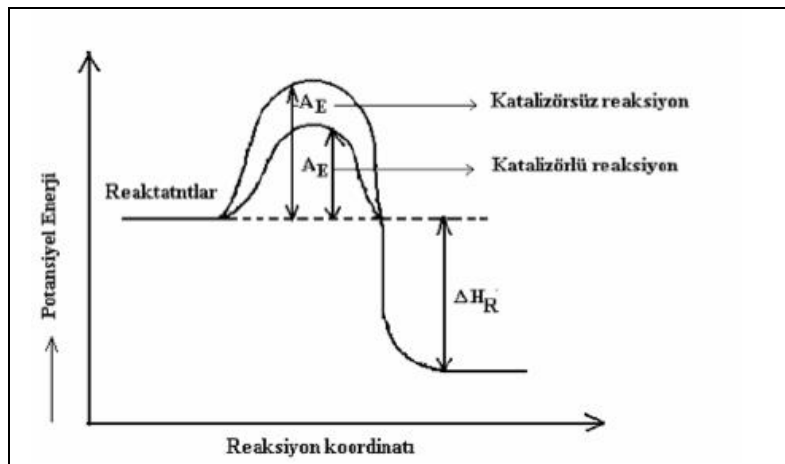
ile doyurulmuş Zeolit Y (Zeolit NaY) destek olarak kullanılmıştır. Zeolite NaY, yüksek yüzey alanı ($900 \text{ m}^2/\text{g}$) ve iyi dağılmış gözenek yapısına sahiptir [8].

Moleküler Elek

Yüksek yüzey alanlı, iyi tanımlanmış ve ayarlanabilir gözenek çapları 2-50 nm olan sıralı gözenekli moleküler elekler; katalizörler ve katalizör destekleri, şablon, adsorpsiyon ve ayırma materyalleri gibi olası uygulamalarda çok ilgi görmektedir [28]. Moleküler elekler büyük yüzey alanları, büyük gözenek hacimleri ve dar gözenek dağılımları ile destek maddesi olarak kullanıma oldukça uygundur. Büyük BET yüzey alanları, yüzeyde yeterli miktarda katalizörün girmesine olanak sağlamaktadır ve gözenekler, katalitik merkezlere erişimin kolay olmasını sağlamaktadır [31]. Moleküler elek yüzey alanı yaklaşık $500\text{-}770 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır [32, 35].

2.3. Katalizörler

Katalizör; kimyasal reaksiyonlarda harcanmadan sadece tepkime hızını değiştiren ve kimyasal reaksiyon boyunca kalıcı olan maddelere denilmektedir. Katalizörler pozitif yönde etki yaparak reaksiyon hızını artırabildikleri gibi, negatif yönde etki yapıp reaksiyon hızında azalmaya da neden olabilmektedirler. Katalizörler, kimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesini ve tepkime hızının yükselmesini sağlamaktadırlar.



Şekil 2.1. Katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyon grafiği

Katalizörlerin başlıca özellikleri arasında ise aktiviteleri, seçicilikleri ve kararlılıkları gelmektedir. Katalitik aktivite; reaksiyonun ilerlemesini sağlayan hız olarak açıklanmaktadır. Katalizör seçiciliği; sadece istenen ürünün meydana geldiği reaksiyonun katalizör tarafından katalizlenmesi olarak açıklanmaktadır. Kararlılık ise; katalizörün aktivitesini ne kadar süre sürdürebileceğini göstermektedir [24,25].

Katalizörler kullanımlarına göre homojen, heterojen ve enzim katalizörler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Homojen katalizörler; homojen katalitik reaksiyonlarda kullanılan, reaktantlar ile benzer fazda olan katalizörlerdir. Heterojen katalizörler; reaksiyon ortam fazının, katalizör fazından farklı olduğunda kullanılan katalizörlerdir. Genellikle katı olan katalizör yüzeyine, çözelti ya da gaz fazda bulunan reaktantlar tutunmaktadır. Enzim katalizörler ise; genellikle biyokimyasal reaksiyonların yürütüldüğü, iyi seçicilik ve aktiviteye sahip olan protein molekülleridir.

Aktif bileşenler, reaksiyonun gerçekleştiği alanlardır ve aktiviteden sorumludur. Aktif merkezler sadece bir kimyasal reaksiyon için aktivite göstermektedir [24].

Destek maddeler, desteklenen katalizörlerin aktivitesini ve seçiciliğini artırmada önemli bir rol oynamaktadır. Destek madde, aktif metalin spesifik yüzey alanını, katalizörün indirgenebilirliğini, aktif bölgenin dağılımını ve bunun sonucunda reaksiyonun aktivitesini ve seçiciliğini etkilemektedir [10].

Alümina destekli nikel katalizörler ise yeterli etkinlikleri ve kararlılıkları sebebiyle en çok kullanılan metanlaştırma katalizörleridir [14].

2.4. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri

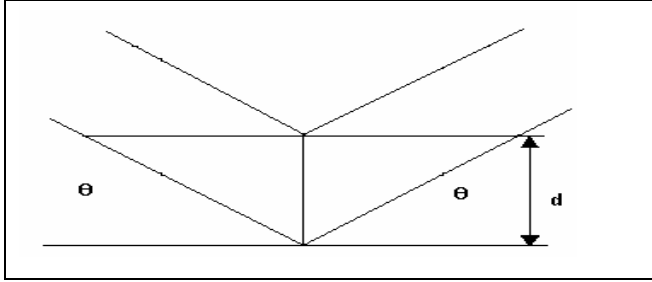
Karakterizasyon yöntemleri; kullanılan maddeler, kalsinasyon sıcaklığı, sentez yöntemi gibi parametrelerin katalizör üzerine olan etkileri incelemek adına uygulanmaktadır. Bu çalışmada kullandığımız yöntemler hakkında bilgiler aşağıda verilmiştir.

X-ışını Kırınım Desenleri (XRD)

Katalizörlerin yığın faz yapısını ve ortalama kristal boyutunu belirlemek amacıyla kullanılır. X ışınlarının kristal örgülerdeki kırınımından faydalanılır. X ışınları örgü düzlemlerle θ açısı

yapar ve aynı açı ile yansır. Elde edilen θ açısı ile örgü düzlemlerin mesafesi arasındaki ilişkiyi ifade eden Bragg Yasası bağıntısı kullanılarak, katmanlar arası uzaklık yani kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler bulunur [26].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ (Bragg Yasası)}$$



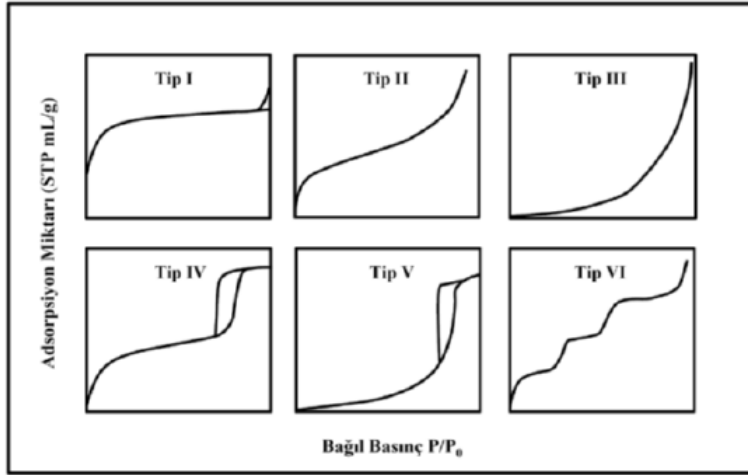
Şekil 2.2. Bragg Yasası'nın uygulanması

N₂ Adsorpsiyon / Desorpsiyon İzotermi

Katalizörlerin izoterm tipleri, ortalama gözenek çapları, gözenek hacimleri ve yüzey alanları hakkında bilgi vermektedir.

Adsorpsiyon hareket halindeki sıvı-gaz fazındaki moleküllerin sabit olan yüzey moleküllere bağlanmasıdır. Adsorplanan maddelerin yüzey etkileşimlerine göre fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki çeşittir.

Adsorpsiyon izotermi; S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller (BDDT) bilim insanları tarafından temel beş çeşit olarak sınıflandırılmıştır. 1985 yılında ise VI. Tip izoterm eklenmiştir.



Şekil 2.3. Adsorpsiyon İzotermi

I. tip izotermde tek tabak oluşumu meydana gelir, kimyasal adsorpsiyon oluşması beklenir. Mikrogözenekli veya çok küçük gözenekli katılarda görülür. II. tip izoterm genel görülen bir örnek olup fiziksel adsorpsiyonda görülmektedir. Genel olarak mikrogözenekli yapılardan daha büyük olan katılarda veya gözeneksiz katılarda görülmektedir. Bu tipte kapiler ve gözenek kondenzasyon olayları meydana gelmektedir. III. tip izoterm makrogözenekli ve gözeneksiz katılarda oluşmaktadır. Adsorplama gücü düşük katılarda görülmektedir. IV. tip izoterm, II. tip izotermle benzer fakat P/P_0 değerleri arttıkça eğrinin düz olarak devam ettiği görülmektedir. Birçok çeşit gözenekli yapıda meydana gelir. Histerisis etkisi görülmektedir ancak değişiklik gösterebilir. V. tip izoterm, III. tip izotermle benzer fakat P/P_0 değerleri arttıkça eğri yatay olarak devam etmektedir ve gözenek kondenzasyonu meydana gelir. VI. tip izoterm ise farklı boyutlarda gözenek içeren katılarda görülmektedir.

Gözenek boyutları ise mikrogözenekler, mezogözenekler ve makrogözenekler olmak üzere Dubinin tarafından üç grupta sınıflandırılmışlardır. Gözeneklerin genişlikleri mikrogözeneklerde $< 20 \text{ Å}$ (2nm), mezogözeneklerde $20 \text{ Å} (2\text{nm}) < w < 500 \text{ Å} (50\text{nm})$, makrogözeneklerde ise $> 500 \text{ Å} (50\text{nm})$ 'dır.

Katının yüzey alanını ölçmek için ise fiziksel adsorpsiyon metodu kullanılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ile yüzey alanının belirlenmesi tek sıra adsorbent ile yüzeyin kaplanabilmesi için gerekli olan gaz molekülleri sayısının belirlenmesidir [27].

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

CO metanlaşma reaksiyonu, karbonmonoksiti hidrojen zengin yakıtta metana dönüştürmek için gerçekleştirilen bir reaksiyondur. CO metanlaşma reaksiyonu ile ilgili literatürde yer alan çalışmalara aşağıda yer verilmiştir ;

Le ve diğerleri (2017) tarafından yapılan çalışmada; CO ve CO₂ metanlaşma reaksiyonları için γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, CeO₂, ve ZrO₂ gibi desteklerle desteklenen Ni katalizörleri birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmişler ve katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Ni/CeO₂ katalizörünün diğer desteklerle sentezlenen katalizörlere göre daha aktif olduğu görülmüştür. CeO₂'nin artan yüzey alanıyla aktivitesinin arttığı gözlemlenmiştir [5].

Derekaya ve diğerleri (2011) tarafından yapılan çalışmada; CO metanlaşması için Na-Y zeolit destekli Ni, Co₃O₄, ZrO₂ katalizörleri birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş ve katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Katalizörler XRD, N₂ fizisorpsiyon ve SEM teknikleri uygulanarak karakterize edilmişlerdir. Ni/Co₃O₄/NaY katalizörü haricinde, tüm katalizörler zeolit NaY'nin varlığı nedeniyle yüksek yüzey alanı göstermiştir. Na-Y zeolit yüksek yüzey alan desteği olarak kullanılmıştır. Ni/ZrO₂/NaY en yüksek yüzey alanı ve aktiviteyi gösteren katalizör olmuştur. Sonuçlar, katalizörlerin karakteristik özelliklerinin ve aktivitelerinin birbirine bağlı olduğunu göstermiştir [8].

Munoz-Murillo ve diğerleri (2018) tarafından yapılan çalışmada; CO metanlaşma reaksiyonu RuO₂/Al₂O₃ yapılı katalizörler ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörler hem RuO₂/Al₂O₃ tozu ile, hem bulamaç (S-RuAl) yapıda, hem de mikromonolit (M-RuAl) yapıda ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmişlerdir. Hem bulamaç (S-RuAl) hem de mikromonolitler (M-RuAl), ana RuAl tozundan çok daha düşük sıcaklıklarda CO'yu tamamen ve seçici bir şekilde metana dönüştürmüşlerdir. CO dönüşümünün maksimum ve CO₂ dönüşümünün minimum olduğu optimum çalışma sıcaklığının RuAl tozu için 217 ila 226°C arasındayken, S-RuAl için 149 ila 239°C ve M-RuAl için 165 ila 232°C olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen katalizörlere TPR, XRD ve TEM karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır ve aktivitede gözlemlenen değişikliklerin metal dağılımında gözlemlenen değişikliklerle ilişkili olduğu görülmüştür [1].

Zhang ve diğerkleri (2018) tarafından yapılan çalışmada; ZrO_2 destekleri ilk olarak $400^\circ C$ ve $800^\circ C$ kalsinasyon sıcaklıklarında zirkonyum oksinitrat ve zirkonyum oksiklorürden termal ayrıştırma metodu ile sentezlenmişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığının ve zirkonyum tuz cinsinin katalizör üzerindeki etkileri karşılaştırılmıştır. Zirkonyum oksiklorür kullanımıyla daha küçük ZrO_2 kristalleri elde edilmiştir ve bu sayede destek yüzeyinde Ni ve NiO'in daha iyi dağıldığı görülmüştür. Seçici CO metanlaşma reaksiyonu için ise; klor iyonları CO_2 adsorpsiyonunu bastırarak CO giderilmesine katkı sağlamıştır. [13].

Shimoda ve diğerkleri (2018) tarafından yapılan çalışmada; CO seçici metanlaşma reaksiyonu için Ni/ TiO_2 katalizörünün katalitik aktivite testleri gerçekleştirilmiş ve katalizör içindeki klor miktarının aktiviteye olan etkisi incelenmiştir. 72 saat süren aktivite testinde klor miktarının zamanla azaldığı görülmüştür. Klor bileşeninin ayrılmasının az olduğu reaksiyonun ilk evrelerinde, metalik Ni'nin aktif bölgelerinin sayısının arttığı ve CO metanlaşma aktivitesinin arttığı gözlemlenmiştir [9].

Nematollahi ve diğerkleri (2018) tarafından yapılan çalışmada; CO metanlaşma reaksiyonu için sabit yataklı mikro reaktörde Ni/ $MgAl_2O_4$ katalizörleri ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. $MgAl_2O_4$ destek maddesi ise sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlere XRD, BET, SEM, TEM, H_2 -TPR ve CO-TPD karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Hazırlanan katalizörler arasında kütlece %25 nikel içeren Ni/ $MgAl_2O_4$ katalizörü; yüksek yüzey alanına, küçük gözenekli yapıya ve yüksek Ni metalik faz dağılımına sahiptir ve reaksiyon sırasında yüksek kararlılık göstermiştir. Aynı zamanda düşük sıcaklıklarda CO seçici metanlaşmasında yüksek aktivite sergilerken, CO_2 metanlaşmasında tamamen engellenmiştir [2].

Barrientos ve diğerkleri (2015) tarafından yapılan çalışmada; farklı işlem koşullarının katalizör kararlılığına olan etkisini değerlendirmek amacıyla titanyum destekli nikel katalizörler sentezlenmiştir. Katalizör indirgeme koşullarının, reaksiyon sıcaklığının, basınç, sentez gaz bileşiminin ve suyun varlığının katalizörün deaktivasyonu ve özellikle karbon oluşumu üzerindeki etkilerini değerlendirilmiştir. Sonuç olarak; düşük H_2/CO oranında oluşan karbon daha büyük ve kararlı olduğu, kısmi sentez gazı basıncının karbon oluşumunda önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Karbon biriktirme oranı ise 20 barda, atmosferik basınçta olduğundan çok daha düşük olduğu bulunmuştur. Suyun varlığının ise

karbon birikme oranını düşürdüğü bulunmuştur ama suyun varlığı katalizör deaktivasyonunu hızlandırmıştır [14].

Li ve diğerleri (2018) tarafından yapılan çalışmada; SiO₂ destekli Ni-Ru katalizörleri, CO metanlaşma reaksiyonu için La₂O₃ ile modifiye edilerek, emdirme yöntemi ile sentezlenmişlerdir. Katalizörler BET, XRD, H₂-TPR, HRTEM + EDX, ICP, XPS ve TGA karakterizasyon teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Yüksek metal dağılımı ve soy metalin yüksek kullanım verimliliği ile bu katalizör CO metanlaşma reaksiyonunda yüksek aktivite, iyi seçicilik ve iyi kararlılık göstermiştir [15].

Tao ve diğerleri (2016) tarafından yapılan bu çalışmada; SBA-15 destekli nikel katalizörleri, farklı çözücüler (etanol ve su) kullanılarak ıslak emdirme yöntemi ile CO metanlaşma reaksiyonu için sentezlenmişlerdir. Etanol ve suyun, Ni dağılımı ve katalitik performans üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sentezlenen katalizörler XRD, N₂ fizisorpsiyon, H₂-TPR, CO kimyasal emilim, CO-TPD ve TEM karakterizasyon teknikleri ile karakterize edilmişlerdir. Aktivite sonuçlarına göre etanolden hazırlanan katalizör aynı nikel içeriğine sahip sudan hazırlanan katalizörden daha yüksek CH₄ verimi göstermiştir [16].

Tao ve diğerleri (2017) tarafından yapılan bu çalışmada; SBA-15 destekli nikel katalizörleri yüzey aktif madde kullanılarak ıslak emdirme yöntemi ile CO metanlaşma reaksiyonu için sentezlenmişlerdir. Yüzey aktif madde olarak CTAB kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörler XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, H₂-TPR ve TEM karakterizasyon teknikleri ile karakterize edilmişlerdir. Karakterizasyon sonuçları; yüzey aktif madde sayesinde nikel metalinin SBA-15'in küçük gözenekli kanallarına eşit şekilde dağıldığını ve yüksek yüzey alanı oluşturduğunu göstermiştir. Aktivite sonuçlarına bakıldığında ise %10 Ni/S15(3) katalizörü, %100 CO dönüşümü ve yaklaşık %99,9 CH₄ verimi ile en iyi aktiviteyi gösteren katalizör olmuştur [17].

CO₂ metanlaşma reaksiyonu küresel ısınmanın önem kazanmasıyla birlikte dikkat çekmeye başlamıştır ve atık karbondioksitten metan üretimi CO₂ emisyonunun da azalmasına katkı sağlayacaktır. CO₂ metanlaşma reaksiyonu ile ilgili literatürde yer alan çalışmalara aşağıda yer verilmiştir;

Tada ve diğerkleri (2012) tarafından yapılan bu çalışmada; CO₂ metanlaşma reaksiyonu için kütlece %10'luk Ni/CeO₂, Ni/ α -Al₂O₃, Ni/TiO₂ ve Ni/MgO katalizörleri ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmiş, destek malzemelerin CO₂ dönüşümü ve CH₄ seçiciliği üzerine etkileri incelenmiştir. Katalizörler BET, XRD, H₂-TPR ve CO₂-TPD teknikleri uygulanarak karakterize edilmişlerdir. Ni / CeO₂, Ni / α -Al₂O₃ ile karşılaştırıldığında düşük sıcaklıklarda yüksek CO₂ dönüşümü göstermiştir ve CH₄ seçiciliği 1'e yakındır [11].

Zhou ve diğerkleri (2016) tarafından yapılan bu çalışmada; Ni/TiO₂ katalizörü CO₂ metanlaşması için ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Ni/TiO₂ katalizörünün CO₂ metanlaşması üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Yapısında Ni(111) bulunan katalizör yüksek metan seçiciliği ile birlikte yüksek aktivite göstermiştir. CO₂ metanlaşması için 350°C 'de %73.2 dönüşüm sağlanmıştır ve bu oran literatürde bulunan dönüşüm oranlarından daha yüksektir [3].

Demelle ve diğerkleri (2016) tarafından yapılan bu çalışmada; su alma kapasitesi geliştirilmiş nikel bazlı katalizörler tasarlanmış ve katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Nikel için iki farklı destek türü kullanılmış ve CO₂ için aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Katalizörler ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmişlerdir. 5Ni/13X katalizörü, 5Ni/5A katalizörüne göre yaklaşık 3 saat daha fazla çalıştırılabilirdiği görülmüştür. 5Ni/13X katalizörünün geniş gözenekleri sayesinde daha fazla hava ve su taşıyarak oksitlenme koşullarında daha verimli olmuştur [4].

Huailiang ve diğerkleri (2016) tarafından yapılan bu çalışmada; ZrO₂ modifiyeli killer üzerine desteklenen metal (La, Ce, Fe, Co) katkılı nikel katalizörleri, ıslak emdirme metodu ile sentezlenmiştir. Katalizörler, XRD, TEM, H₂-TPR, azot adsorpsiyon-desorpsiyon ve TG-DTA yöntemleri ile karakterize edilmiştir. CO ve CO₂ metanlaşması için katalizörlerin katalitik performansları ve CH₄ seçicilikleri incelenmiştir. Zirkonya modifiyeli killerde desteklenen nikel katalizörünün; az miktarda La, Ce, Co veya Fe; NiO nanopartiküllerinin dağılımına yardımcı olduğu, katalizördeki indirgenmiş aktif nikel türlerinin miktarını artırdığı, CO ve CO₂ metanlaşması için termal kararlılığı geliştirdiği görülmüştür. Seryum, CO metanlaşması için; demir ise CO₂ metanlaşması için diğerk elementlerden daha üstündür. Metal katkılı katalizörler hem CO hem de CO₂ metanlaşması için çok iyi bir kararlılık sergilemiştir [7].

Pandey ve diğerkleri (2016) tarafından yapılan bu çalışmada; Ni-Fe katalizörleri, Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 ve Nb_2O_5 destek maddeleri kullanılarak ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmişlerdir. Sentezlenen katalizörler UV-vis, H_2 TPR, XRD, Mössbauer spektroskopisi, CO_2 -TPD yöntemleri ile karakterize edilmiş ve CO_2 metanlaşması için aktivite testleri yapılmıştır. Toplam metal yükünün %75'i Ni, %25'i Fe olan tüm desteklenmiş Ni-Fe katalizörleri, Nb_2O_5 'in destek olduğu katalizörler hariç, CO_2 dönüşümünde ve CH_4 veriminde artış göstermişlerdir. Al_2O_3 destekli katalizör en aktif olan ve en büyük geliştirmeyi sağlarken, SiO_2 destekli katalizörler dönüşüm ve verimdeki en az gelişmeyi sağlamıştır. Bunun yanı sıra karakterizasyon çalışmaları ile aktivite sonuçları kıyaslandığında; yüzey alanı, kristal boyutu ve XRD piklerinin dönüşüm ve verimin artması ile ilgili olmadığı belirlenmiştir [10].

Takano ve diğerkleri (2016) tarafından yapılan bu çalışmada; CO_2 'nin katalitik metanlaşması, Y-katkılı ZrO_2 'de çeşitli Y^{3+} konsantrasyonları ve Ni/(Zr+Y) (kütlesel oranı = 1) ile desteklenen Ni katalizörleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Katalizörler XRD, BET, TEM, TPD, TPR yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Y katkılı ZrO_2 ile desteklenen katalizörler, Y içermeyen ZrO_2 ile desteklenen katalizörden daha yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Ayrıca, katalitik aktivitenin Y^{3+} konsantrasyonuna da bağlı olduğu görülmüştür. $\text{Y}^{3+}/\text{ZrO}_2$ içerisine katkı yapmak katalitik aktivitenin artırılmasında önemli rol oynayan oksijen boşluklarını ortaya çıkarmıştır [12].

Fan ve diğerkleri (2015) tarafından yapılan bu çalışmada; CO_2 metanlaşması için Ni dağılımında DBD plazmanın ayrıştırılmasının, indirgenebilirliğini ve katalitik performansını incelenmiştir. Ni/ MgAl_2O hazırlanırken nikel öncülünün ayrışmasında çevre koşullarında başlatılan ve $\sim 150^\circ\text{C}$ 'de etkin hale getirilen yalıtkan bariyer deşarjı (DBD) plazması kullanılmıştır. Plazma ayrıştırma, Ni partiküllerinin yüksek dağılım, benzersiz yapı, gelişmiş indirgenebilirlik ve katalizör-destek etkileşimi ile sonuçlanmıştır. Termal olarak hazırlanan katalizöre kıyasla, plazma ile ayrıştırılan katalizör ile daha yüksek metan verimi ve CO_2 metanlaşmasında gelişmiş bir aktivite elde edilmiştir. Katalitik aktivite sonucunda plazma ile hazırlanan katalizörün metan verimi 300°C 'de %71,8 iken, termal olarak hazırlanan katalizörde % 62,9'dur [18].

Zhao ve diğerkleri (2016) tarafından yapılan bu çalışmada; Ni/ ZrO_2 katalizörü, farklı yanma şekilleri ve farklı yanma ortamları (üre, gliserol, glikol, etanol, n-propanol) ile

sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörler BET, ICP-OES, XRD, H₂-TPR, H₂-TPD ve CO₂-TPD yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar; yanma ortamlarının katalizör yapısını ve CO₂ metanlaşmasının katalitik performansını önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Gözenek yapısının, indirgenebilirliğin, Ni dağılımının, Ni partikül büyüklüğünün ve katalizörün CO₂ adsorpsiyonu kapasitesinin, yanma ortamı ile yakından ilgili olduğu görülmüştür. Üre yanma yöntemiyle hazırlanan Ni/ZrO₂-U, yüksek indirgenebilirliği ve Ni dağılımı, daha küçük Ni partikül boyutları ve diğer ortamları kullanan yanma yöntemiyle Ni/ZrO₂ katalizörlerinden daha iyi olan CO₂ adsorpsiyon kapasitesine bağlı olarak, CO₂ metanlaşması için en yüksek aktiviteyi ve seçiciliği göstermiştir. Üre yanma yöntemiyle hazırlanan 15Ni/ZrO₂ katalizörü, daha yüksek Ni partikül büyüklüğü ve karbon birikmesine karşı emdirme yöntemiyle hazırlanandan daha iyi direnç göstermesi nedeniyle sadece daha yüksek aktivite göstermekle kalmaz, aynı zamanda daha iyi kararlılık gösterir [19].

4. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmada farklı destek türünün ve yüzey aktif madde etkisinin; nikel, demir, bakır ve kobalt içeren katalizörlerin karakteristik özelliklerine, CO ve CO₂ metanlaşma reaksiyonu için katalitik aktivitelerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu doğrultuda farklı zeolit destekli katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve karbonmonoksit ve karbondioksit metanlaşma reaksiyonu için katalitik aktivitelerinin incelenmesi planlanmıştır. Zeolite NaY, yüksek yüzey alanı (900 m²/g) ve iyi dağılmış gözenek yapısı nedeniyle seçilmiştir [8]. Moleküler elek yüzey alanı ise yaklaşık 500-770 m²/g'dır [32, 35]. Aynı zamanda farklı metal kullanımının katalitik aktiviteye olan etkisini incelemek için aynı periyotta yer alan Ni, Fe, Co ve Cu metalleri aktif bileşen olarak kullanılmıştır. Na-Y zeolit ve moleküler elek destekli Fe/NaY, Co/NaY, Cu/NaY, Ni/NaY, Fe/MS, Co/MS, Cu/MS, Ni/MS katalizörleri geleneksel emdirme ve yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemleriyle sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin yapısal ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla X-ışını kırınım desenleri (XRD), BET yüzey alanı, N₂ fizisorpsiyon karakterizasyon, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier Transform Infrared spektroskopisi testleri yapılmıştır. Katalizörlerin CO ve CO₂ metanlaşma reaksiyonları için aktivite çalışmaları gaz kromatografi cihazında gerçekleştirilmiştir.

5. DENEYSEL METOD

Çalışma kapsamında karbonmonoksit ve karbondioksit metanlaşma reaksiyonu için NiO, Fe₂O₃, Co₃O₄ ve CuO içeren Na-Y zeolit (NaY) ve moleküler elek (MS) destekli katalizörler hazırlanmış ve bu katalizörlerin karakterizasyon özellikleri ile aktiflikleri test edilmiştir. Bu katalizörler; ilk olarak geleneksel emdirme yöntemiyle, daha sonra ise emdirme yöntemine yüzey aktif madde eklenerek sentezlenmişlerdir. Metal/destek oranı her katalizör için kütlece %5 olarak seçilmiştir. Elde edilen malzemelerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için X-ışını kırınım desenleri (XRD), BET yüzey alanı, N₂ fizisorpsiyon karakterizasyon, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier Transform Infrared spektroskopisi testleri yapılmıştır. Katalitik aktivite deneyleri cam quartz reaktörde gerçekleştirilmiştir ve reaksiyon sonucu oluşan gaz karışımının ölçümleri gaz kromatograf cihazı ile analiz edilmiştir. Gaz kromatograf cihazının çalıştırılması EK-4'te açıklanmıştır.

5.1. Katalizörlerin Sentezlenmesi

Katalizör sentezlerken istenen karakteristik özelliklere göre kullanılabilecek çeşitli sentez yöntemleri geliştirilmiştir. En bilinen yöntemler; emdirme, birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemleridir. Bu çalışmada Fe/NaY, Co/NaY, Cu/NaY, Ni/NaY, Fe/MS, Co/MS, Cu/MS, Ni/MS katalizörleri geleneksel emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Emdirme yöntemi sentez basamakları aşağıda verilmiştir. Aynı zamanda bu çalışmada emdirme yöntemi yüzey aktif madde ile de hazırlanmıştır. Kullanılan kimyasal malzemeler ise aşağıda verilmiştir;

Ni(NO₃)₂.6(H₂O) (Merck - % 99)

Fe(NO₃)₃.9(H₂O) (Carlo Erba - % 98)

Co(NO₃)₂.6(H₂O) (Carlo Erba - % 98)

Cu(NO₃)₂.3(H₂O) (Sigma-Aldrich - % 99)

Moleküler Siev (Sigma-Aldrich)

Na-Y zeolit (Sigma-Aldrich)

CTAB (Merck - % 97)

Son zamanlarda yüzey aktif maddeler, katalizör endüstrisinde aktif metallerin destek maddeler üzerindeki dağılımını geliştirmek ve bunun sonucunda katalizör aktivitesini yükseltmek için yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Yüzey aktif madde ile hazırlanan katalizörlerin, yüzey aktif madde kullanılmadan hazırlanan katalizörlerden daha iyi katalitik performans ve termal kararlılık sergiledikleri gözlemlenmiştir [17]. Bu çalışmada yüzey aktif madde olarak CTAB (setil trimetil amonyum bromür) kullanılmıştır.

Emdirme yöntemi sentez basamakları

- 1.5 g katalizör elde etmek için 1.425 g destek maddesi, belirli bir miktar metal tuzu (EK-1) ve 100 ml saf su oda sıcaklığında 3 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır (Resim 5.1).
- Karışım 40°C'lik etüvde bir gece bekletildikten sonra (kontrollü kurutma ile yavaş bir kurutma gerçekleştirilerek gözeneklerde yığılma olmasının önlenmesi amaçlanmıştır), 100°C'lik etüvde 24 saat bekletilmiştir (Resim 5.2).
- Etüvden alınan numune ezme ve eleme (150 µm elek ile) işlemlerinden geçirilmiştir (Resim 5.3).
- Elde edilen ürün 500°C'de herhangi bir gaz akışı olmadan hava ortamında kalsine edilmiştir.

Yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi sentez basamakları

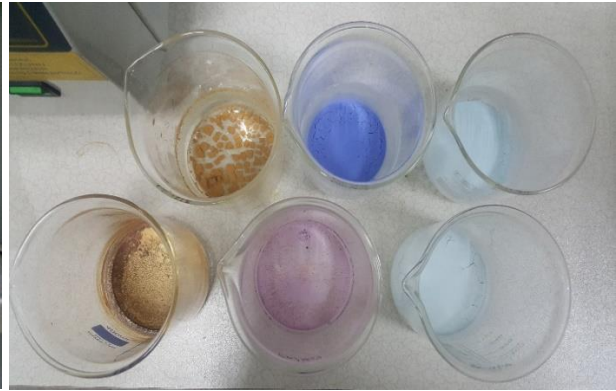
S-Fe/NaY, S-Co/NaY, S-Cu/NaY, S-Ni/NaY, S-Fe/MS, S-Co/MS, S-Cu/MS, S-Ni/MS katalizörleri yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir.

- 1.5 g katalizör elde etmek için 1.425 g destek maddesi, belirli bir miktar yüzey aktif madde, belirli bir miktar metal tuzu (EK-1) ve 100 ml saf su oda sıcaklığında 3 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır (Resim 5.1).
- Karışım 40°C'lik etüvde bir gece bekletildikten sonra 100°C'lik etüvde 24 saat bekletilmiştir (Resim 5.2).
- Etüvden alınan numune ezme ve eleme (150 µm elek ile) işlemlerinden geçirilmiştir (Resim 5.3).

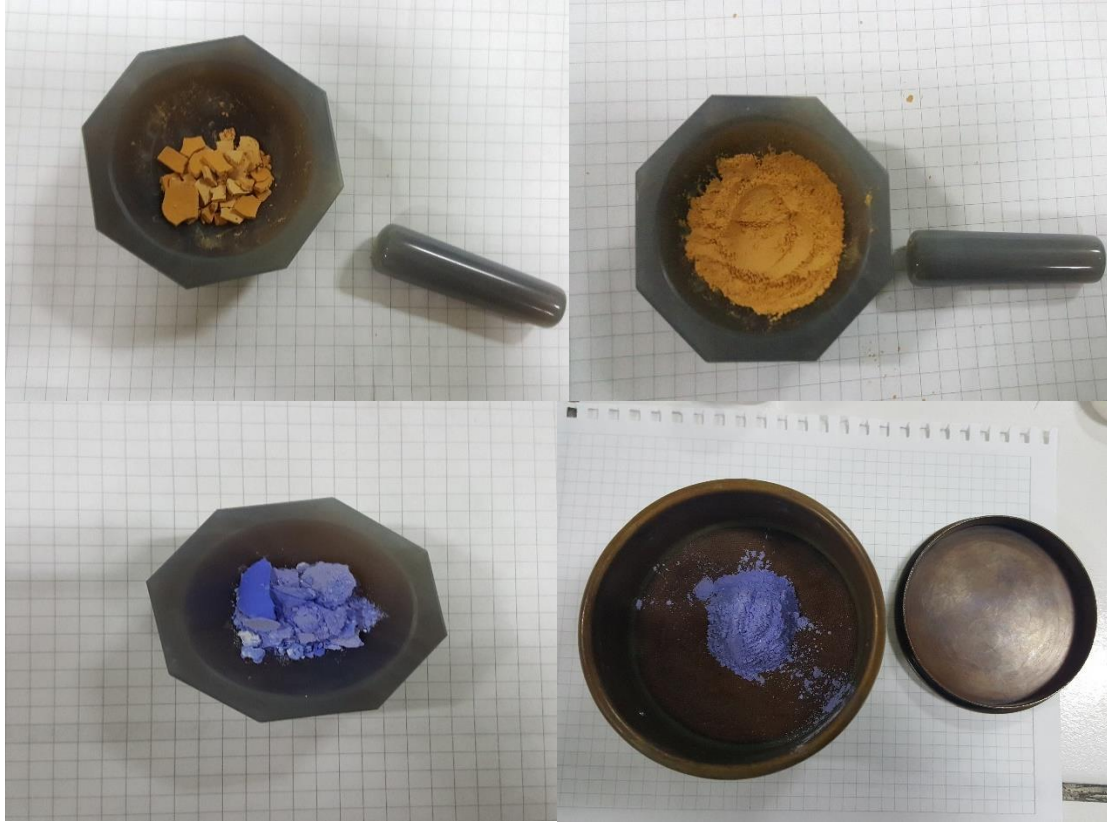
- Elde edilen ürün 500°C’de herhangi bir gaz akışı olmadan hava ortamında kalsine edilmiştir.



Resim 5.1. Manyetik karıştırıcıda karışma basamağı



Resim 5.2. Etüvde kontrollü kurutma ve sonrası



Resim 5.3. Ezme – eleme işlemleri

Çizelge 5.1. Sentezlenen Katalizörler

NaY Destek Türü ile Hazırlanan Katalizörler		MS Destek Türü ile Hazırlanan Katalizörler	
Emdirme Yöntemi	Yüzey Aktif Madde Destekli Emdirme Yöntemi	Emdirme Yöntemi	Yüzey Aktif Madde Destekli Emdirme Yöntemi
Ni/NaY	Ni/NaY-S	Ni/MS	Ni/MS-S
Fe/NaY	Fe/NaY-S	Fe/MS	Fe/MS-S
Co/NaY	Co/NaY-S	Co/MS	Co/MS-S
Cu/NaY	Cu/NaY-S	Cu/MS	Cu/MS-S

5.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Hazırlanan katalizörlerin karakteristik özelliklerini belirlemek için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin kristal fazlarını bulmak ve ortalama kristal boyutlarını hesaplamak için XRD; BET yüzey alanını, gözenek hacmini ve ortalama gözenek çapını hesaplamak için N_2 fizisorpsiyon karakterizasyon, yapıya yerleşen metallerin dağılımını görmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve yüzey asitliği ile ilgili bilgi almak için Fourier Transform Infrared spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır.

XRD analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku Ultima IV X-ışını kırınım cihazında gerçekleştirilmiştir. Numuneler, ince toz haline getirilmek için ezilmiş ve elekten geçirilmiştir. Elde edilen XRD sonuçlarının yorumlanması için Bragg Yasası ve Scherrer Denklemi'nden yararlanılmıştır ve sonuçlar Bölüm 6.1.1'de verilmiştir.

N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yüzey ve Gözenek Ölçüm Laboratuvarı'nda "Quantochrome Autosorp 1C" cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesi numuneler 3 saat süresince 300°C'de degaz işleminden geçirilmiştir. Çok noktalı BET yüzey alanları azot adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermine 0.05<P/P₀<0.35 aralığında adsorplanan azot hacim değerlerinden hesaplanmıştır. Toplam gözenek hacmi P/P₀=0.99 değerindeki, mikro gözenek ve mezogözenek toplam hacmi ise P/P₀=0.96 değerindeki desorpsiyon verisinden elde edilmiştir. Elde edilen izoterm, ortalama gözenek çapı, gözenek hacmi ve çok noktalı yüzey alan sonuçları Bölüm 6.1.2'de verilmiştir.

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Elektron Mikroskopi Laboratuvarı'nda "QUANTA 400F Field Emission SEM" cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar aktivite deney çalışmalarından sonra verilmiştir.

Fourier Transform Infrared spektrokopisi analizleri, Gazi Üniversitesi laboratuvarında bulunan "Bruker Vertex 70/70v FT-IR Spektrofotometre Cihazı" ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler toz halinde 1 mg numune / 100 mg KBr olacak şekilde hazırlanmış ve daha sonra spektrumları alınmıştır. Piridin adsorpsiyonu için numuneler bir hafta oda sıcaklığında desikatörde bekletilmiştir. Daha sonra numunelerin oda sıcaklığı ve 150-350°C arasında 100°C'lik sıcaklık artışıyla piridin desorpsiyonları gerçekleştirilerek FTIR spektrumları alınmıştır. Sonuçlar aktivite deney çalışmalarından sonra verilmiştir.

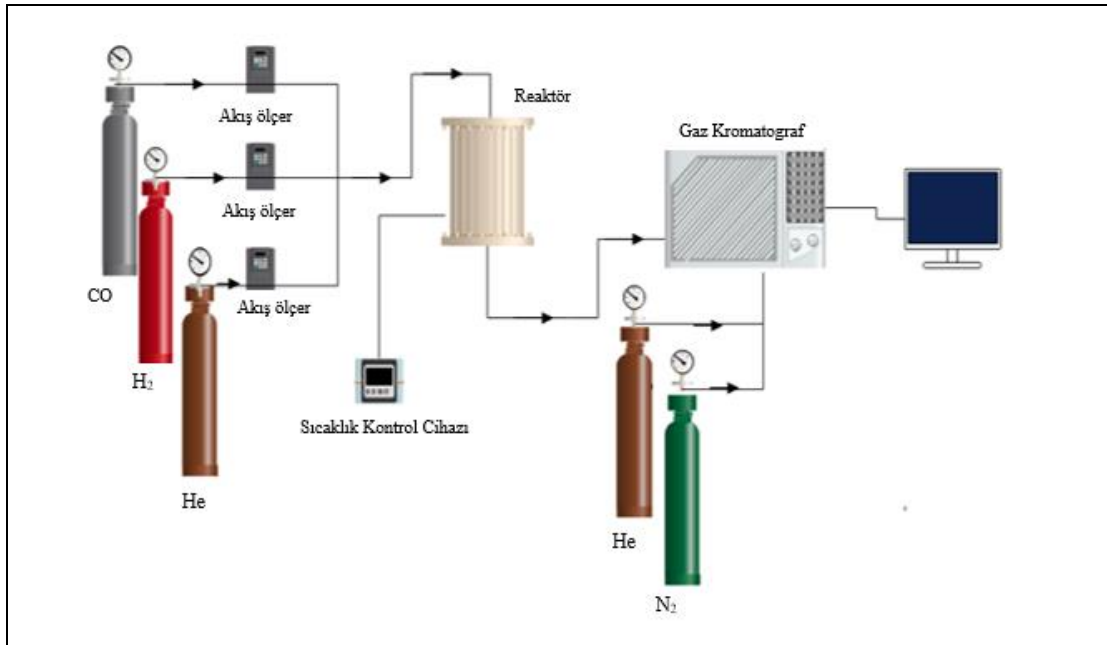
5.3. CO Metanlaşma Aktivite Deneyleri

Katalizörlerin aktivite çalışmaları cam quartz reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon öncesi besleme gaz karışımının bileşimini ve reaksiyon sonucu oluşan ürünün gaz bileşiminin analizi Perkin Elmer Clarus 500 marka gaz kromatografi cihazında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon deneylerinden önce, hazırlanan tüm katalizörler 500°C'de 1 saat süreyle saf hidrojen ile indirgenmiştir. Deneyler quartz reaktör içerisine cam yünü ile

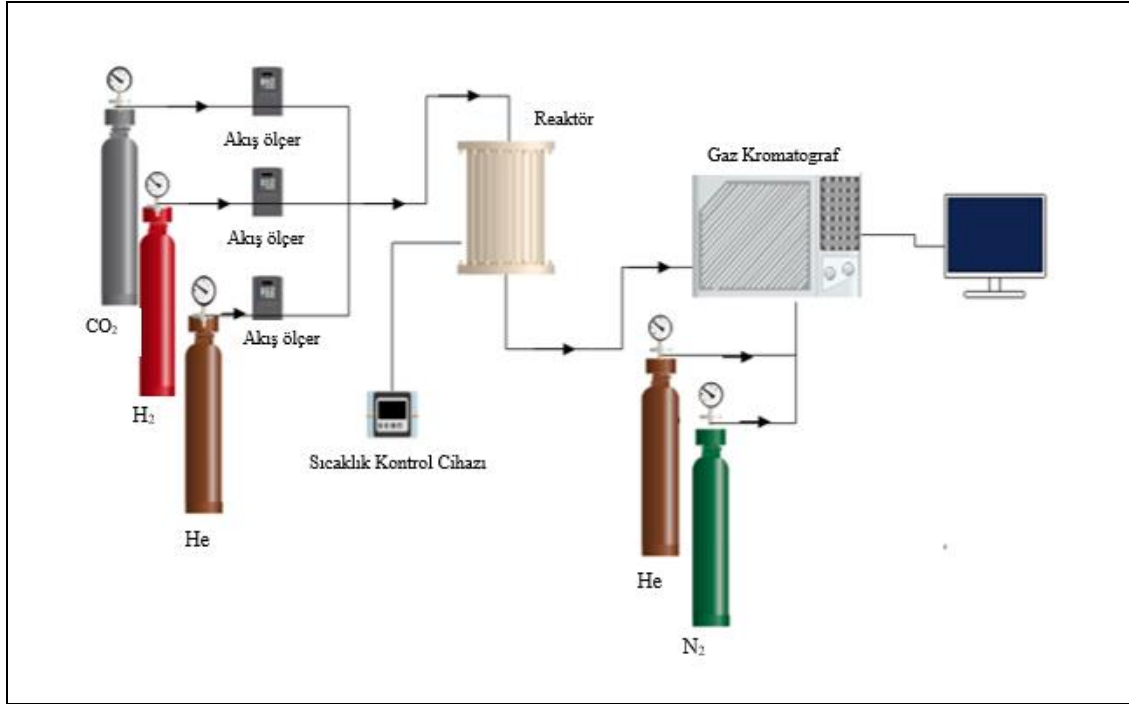
desteklenerek 25 mg katalizör konularak gerçekleştirilmiştir. Besleme gazı bileşimi %1 CO, %50 H₂ ve kalanı helyum olacak şekilde % 10 CO, % 90 He, % 100 H₂ ve % 100 He gaz tüplerinden kütle akış ölçer cihazlar yardımı ile toplam akış hızı 25 ml/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Metanlaşma reaksiyonun gerçekleştirileceği reaktör sıcaklığı 125°C – 325°C arasında 50°C aralıklarla değiştirilmiştir. CO metanlaşma deney sistemi Şekil 5.1’de gösterilmiştir.

5.4. CO₂ Metanlaşma Aktivite Deneyleri

CO₂ metanlaşma aktivite çalışmaları Bölüm 5.3 de anlatılan deney sistemine farklı reaksiyon sıcaklığında ve farklı besleme gaz karışımı ile gerçekleştirilmiştir. Besleme gazı bileşimi %25 CO₂, %50 H₂ ve kalanı helyum olacak şekilde % 100 CO₂, % 100 H₂ ve % 100 He gaz tüplerinden kütle akış ölçer cihazlar yardımı ile toplam akış hızı 25 ml/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Metanlaşma reaksiyonun gerçekleştirileceği reaktör sıcaklığı 300°C – 600°C arasında 100°C aralıklarla değiştirilmiştir ve sistemden çıkan gazlar gaz kromatograf cihazı ile analiz edilmiştir. CO₂ metanlaşma deney sistemi Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. CO metanlaşma deney sistemi



Şekil 5.2. CO₂ metanlaşma deney sistemi

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Karbonmonoksit ve karbondioksit metanlaşma reaksiyonu için Ni, Fe, Co ve Cu içeren Na-Y zeolit ve moleküler elek destekli katalizörler sentezlendikten sonra karakterizasyon ve aktivite deneyleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarının ve aktivite deneylerinin sonuçları aşağıda açıklanmıştır.

6.1. Karakterizasyon Sonuçları

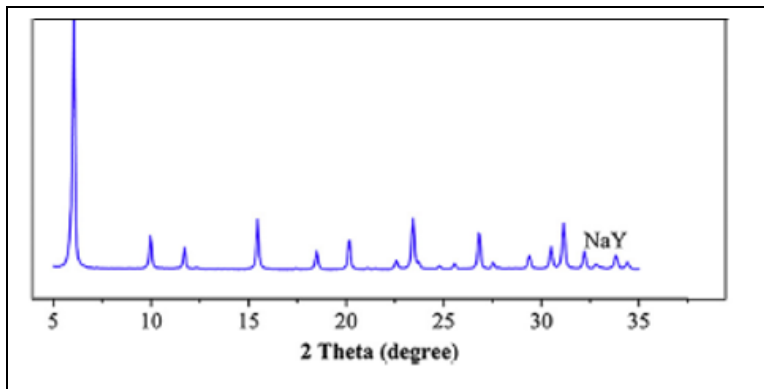
Gerçekleştirdiğimiz bu çalışmada; Na-Y ve moleküler elek destekli hazırlanmış nikel, demir, kobalt ve bakır katalizörlerin X-ışını Kırınım Desenleri (XRD) analizleri ve N₂ Adsorpsiyon / Desorpsiyon İzoterm analizleri ile karakteristik özellikler belirlenmiştir.

6.1.1. X-ışını kırınım desenleri (XRD) sonuçları

X-ışını Kırınım analizi; sentezlenen katalizörlerin hangi fazlardan meydana geldiğini belirlemek, kullanılan destek maddesinin ve yüzey aktif maddenin fazlara olan etkisini incelemek için gerçekleştirilmiştir.

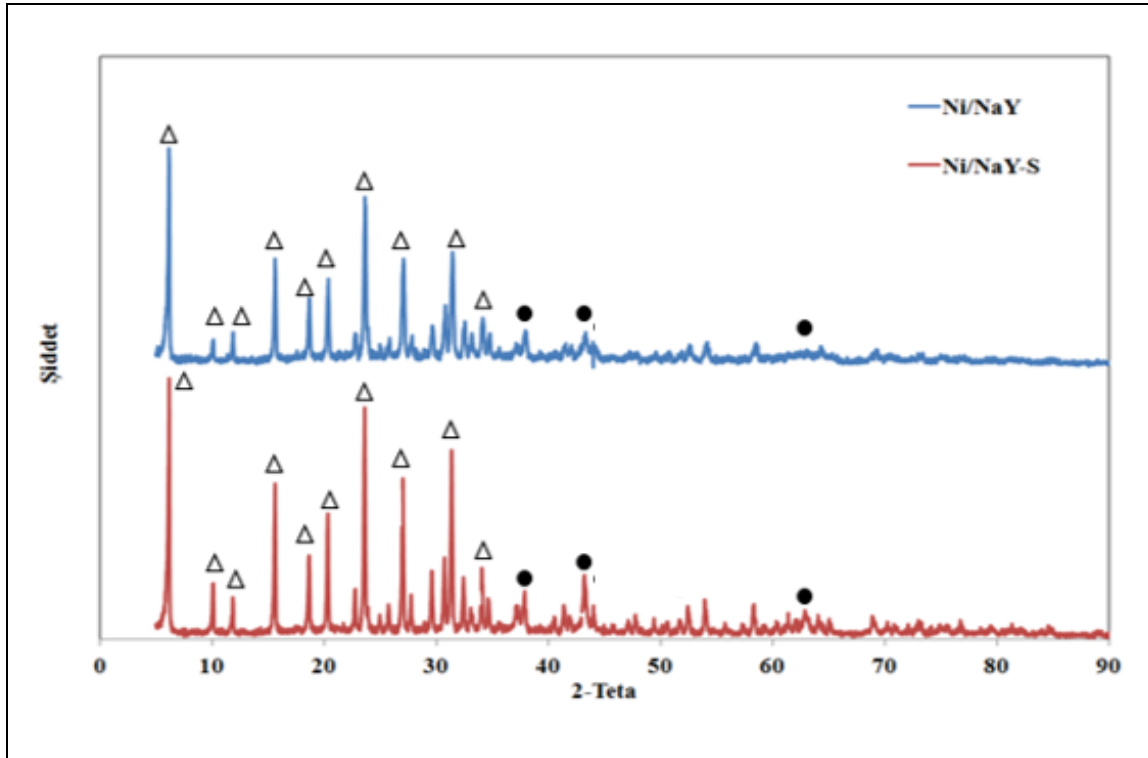
NaY Zeolit Destekli Katalizörlere Ait XRD Sonuçları

Şekil 6.1. de NaY Zeolit desteğine ait X-ışını kırınım deseni analiz sonucu görülmektedir. Osakoo ve arkadaşlarının (2017) yaptığı çalışmadan yararlanılmıştır. NaY Zeolit $2\theta = 6^\circ$, 10° , 11.2° , 16° , 20.1° , 23° , 27° değerlerinde difraksiyon pikleri vermiştir. Şekil 6.2-6.5' de NaY Zeolit destekli katalizörlerin X-ışını kırınım deseni analiz sonuçları görülmektedir.



Şekil 6.1. NaY-Zeolit desteğine ait X-ışını kırınım deseni grafiği [33].

Şekil 6.2’ de görüldüğü gibi yüzey aktif maddeli ve yüzey aktif maddesiz olarak sentezlenmiş NaY zeolit destekli nikel içeren katalizörlerde NiO ve NaY fazları görülmüştür. NaY desteğine ait pikler $2\theta = 6.2^\circ, 10.1^\circ, 11.8^\circ, 15.6^\circ, 18.7^\circ, 20.4^\circ, 23.7^\circ, 27^\circ, 29.6^\circ, 31.4^\circ, 34.2^\circ$ değerlerinde elde edilmiştir. NiO fazlarına ait piklere $2\theta = 37.1^\circ, 38^\circ, 42.9^\circ, 43.3^\circ, 62.9^\circ, 63^\circ, 64.3^\circ$ değerlerinde rastlanmıştır. Yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanmış katalizörlerde piklerin daha şiddetli olduğu görülmüştür.

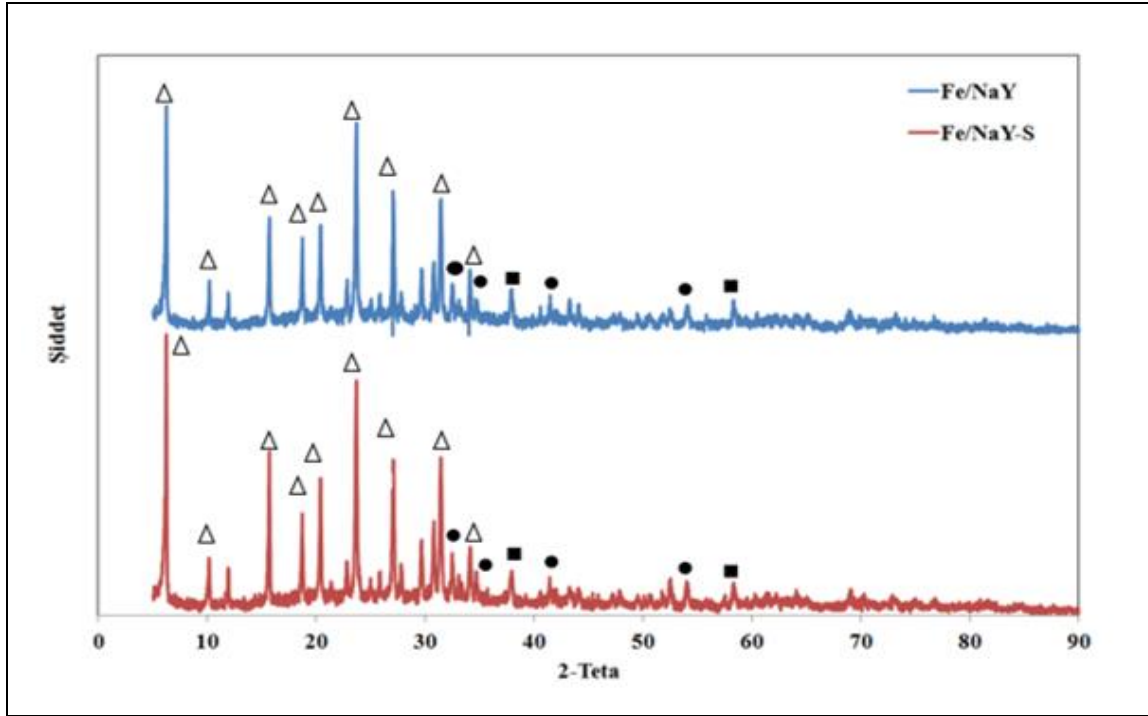


Şekil 6.2. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY-Zeolit destekli nikel içeren katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz grafikleri (Δ : NaY, $\bullet$: NiO)

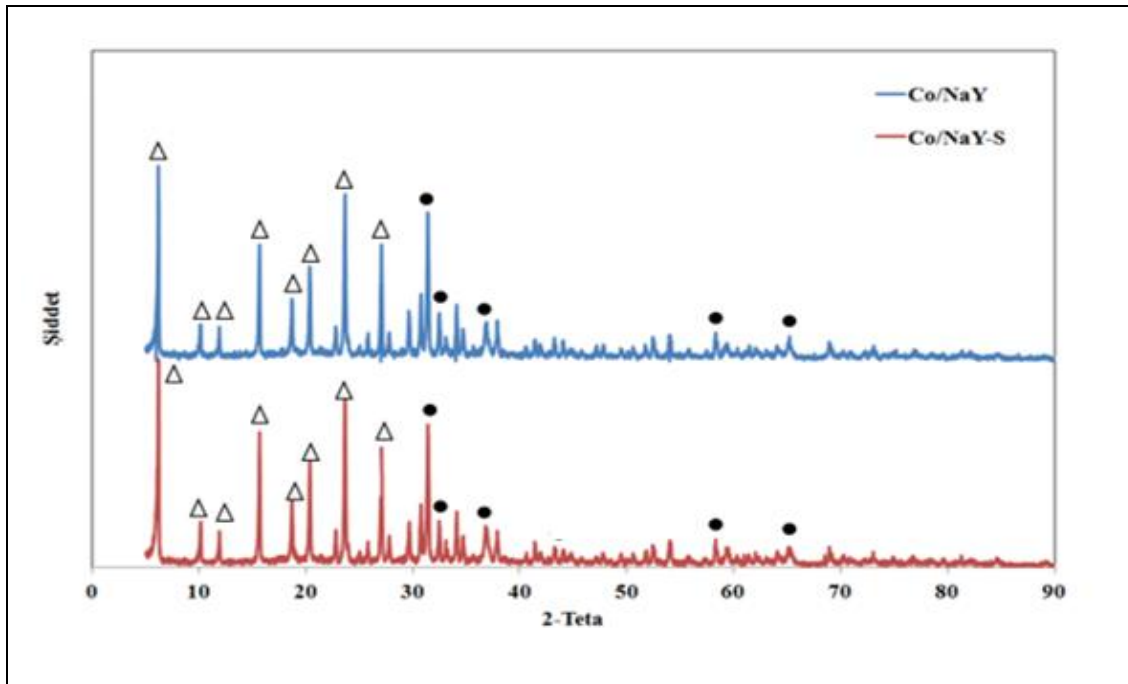
Şekil 6.3’ de görüldüğü gibi yüzey aktif maddeli ve yüzey aktif maddesiz olarak sentezlenmiş NaY zeolit destekli demir içeren katalizörlerde Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ve NaY fazları görülmüştür. NaY desteğine ait pikler $2\theta = 6.2^\circ, 10.1^\circ, 11.9^\circ, 15.6^\circ, 18.6^\circ, 20.3^\circ, 23.6^\circ, 27^\circ, 29.7^\circ, 30.8^\circ, 31.4^\circ, 34.1^\circ$ değerlerinde elde edilmiştir. Fe_2O_3 fazlarına ait piklere $2\theta = 32.5^\circ, 33.1^\circ, 35.6^\circ, 41.4^\circ, 54^\circ$ değerlerinde, Fe_3O_4 fazlarına ait piklere ise $2\theta = 37.9^\circ, 58^\circ$ değerlerinde rastlanmıştır. Fakat pik şiddetleri oldukça azdır.

Şekil 6.4’ te görüldüğü gibi yüzey aktif maddeli ve yüzey aktif maddesiz olarak sentezlenmiş NaY zeolit destekli kobalt içeren katalizörlerde NaY ve Co_3O_4 fazları görülmüştür. NaY desteğine ait pikler $2\theta = 6.2^\circ, 10.1^\circ, 11.9^\circ, 15.5^\circ, 18.6^\circ, 20.3^\circ, 23.8^\circ, 27.1^\circ$ değerlerinde elde

edilmiştir. Co_3O_4 fazlarına ait piklere $2\theta = 31.4^\circ, 32.4^\circ, 36.8^\circ, 58.4^\circ, 59.3^\circ, 65.3^\circ$ değerlerinde rastlanmıştır.

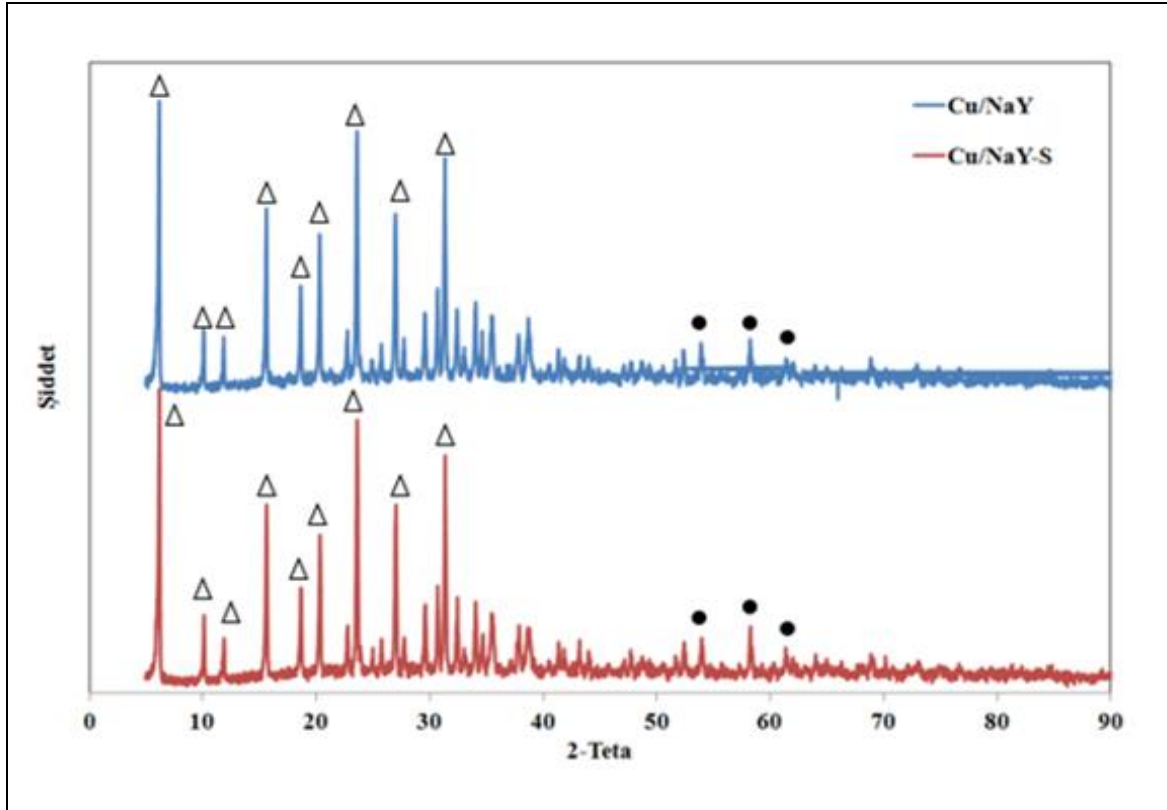


Şekil 6.3. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY-Zeolit destekli demir içeren katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz grafikleri (Δ : NaY, $\bullet$: Fe_2O_3 , $\blacksquare$: Fe_3O_4)



Şekil 6.4. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY-Zeolit destekli kobalt içeren katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz grafikleri (Δ : NaY, $\bullet$: Co_3O_4)

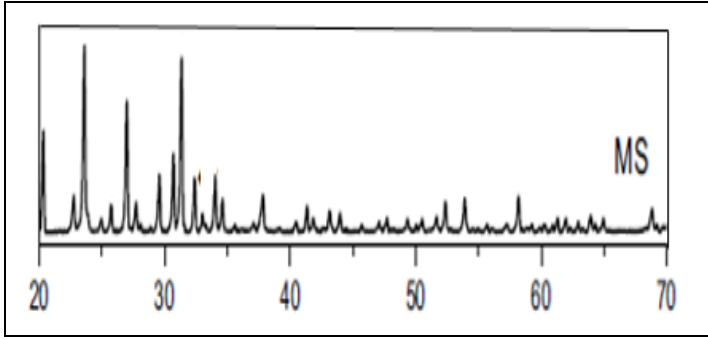
Şekil 6.5’ de görüldüğü gibi yüzey aktif maddeli ve yüzey aktif maddesiz olarak sentezlenmiş NaY zeolit destekli bakır içeren katalizörlerde NaY ve CuO fazları görülmüştür. NaY desteğine ait pikler $2\theta = 6.2^\circ, 10.1^\circ, 11.8^\circ, 15.6^\circ, 18.6^\circ, 20.3^\circ, 23.6^\circ, 27.8^\circ, 29.6^\circ$, değerlerinde elde edilmiştir. CuO fazlarına ait piklere $2\theta = 54^\circ, 58.3^\circ, 61.4^\circ$ değerlerinde rastlanmıştır.



Şekil 6.5. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY-Zeolit destekli bakır içeren katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz grafikleri (Δ : NaY, $\bullet$: CuO)

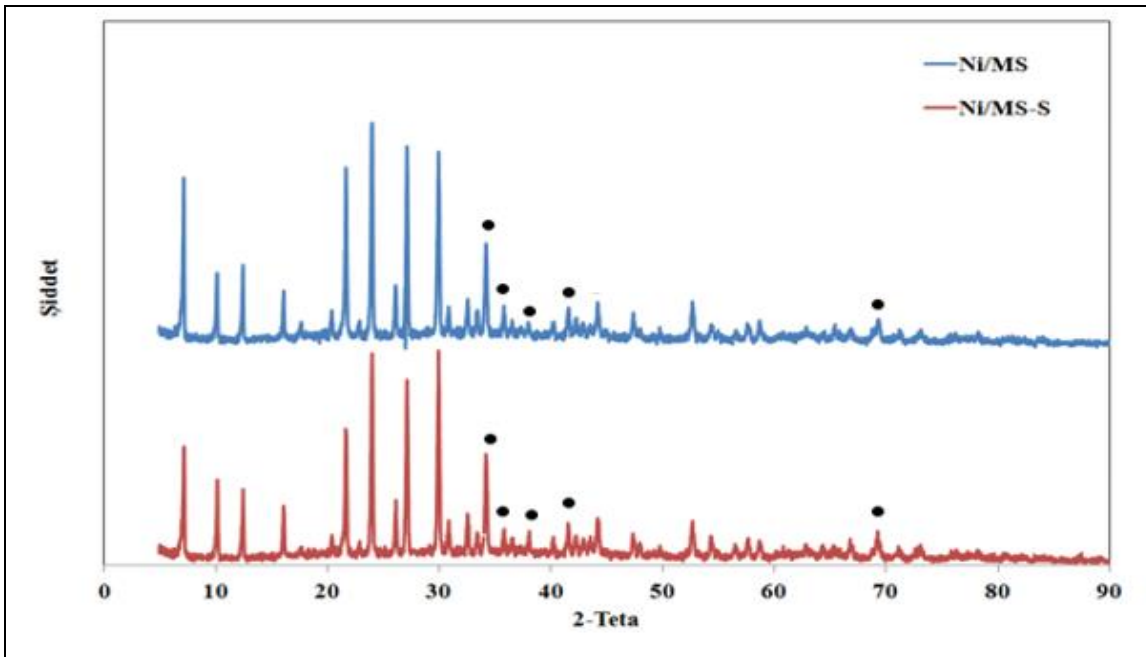
Moleküler Elek Destekli Katalizörlere Ait XRD Sonuçları

Şekil 6.6. da Moleküler elek desteğine ait X-ışını kırınım deseni analiz sonucu görülmektedir. Yuan ve arkadaşlarının (2018) yaptığı çalışmadan yararlanılmıştır [34]. Moleküler elek yaklaşık $2\theta = 24^\circ, 26^\circ, 30^\circ, 32^\circ$ değerlerinde difraksiyon pikleri vermiştir. Şekil 6.7-6.10’ da Moleküler elek destekli katalizörlerin X-Işını kırınım deseni analiz sonuçları görülmektedir.

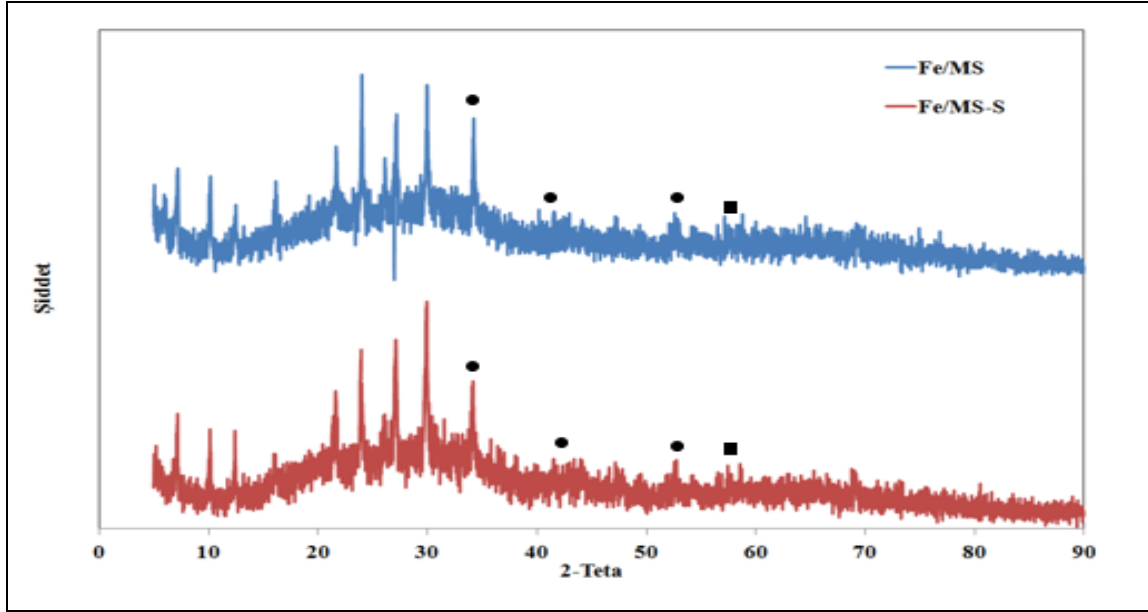


Şekil 6.6. Moleküler elek desteğine ait X-Işını kırınım deseni grafiği [34].

Şekil 6.7’ de görüldüğü gibi yüzey aktif maddeli ve yüzey aktif maddesiz olarak sentezlenmiş moleküler elek destekli nikel içeren katalizörlerde NiO ve moleküler elek fazları görülmüştür. Moleküler elek desteğine ait pikler $2\theta = 30^\circ$ ’un altında elde edilen piklerdir. NiO fazlarına ait piklere $2\theta = 34.2^\circ, 35.8^\circ, 38^\circ, 41.5^\circ, 69.2^\circ$ değerlerinde rastlanmıştır.



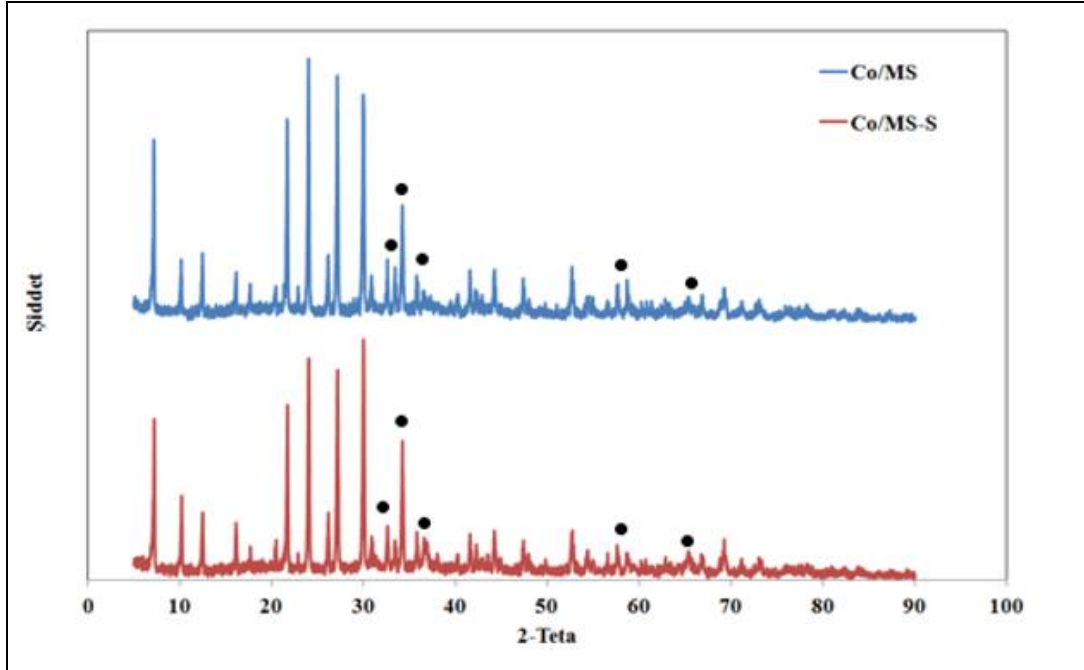
Şekil 6.7. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş Moleküler Elek destekli nikel içeren katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz grafikleri (● : NiO)



Şekil 6.8. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş Moleküler Elek destekli demir içeren katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz grafikleri (Δ : MS, $\bullet$: Fe_2O_3 , $\blacksquare$: Fe_3O_4)

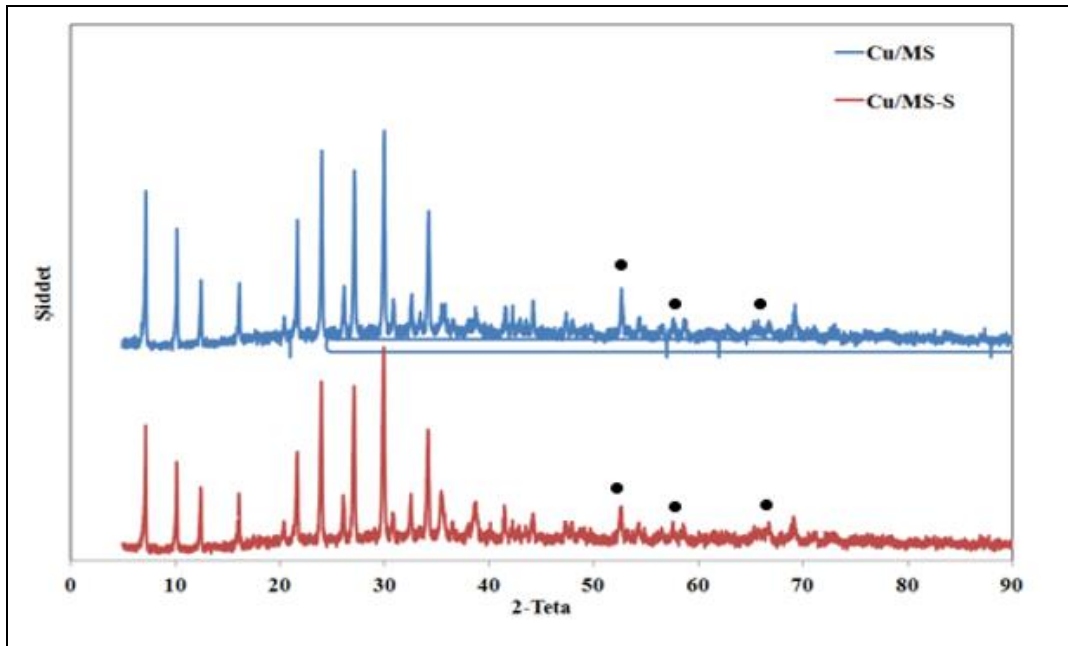
Şekil 6.8’ de görüldüğü gibi yüzey aktif maddeli ve yüzey aktif maddesiz olarak sentezlenmiş moleküler elek destekli demir içeren katalizörlerde Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ve moleküler elek fazları görülmüştür. Moleküler elek desteğine ait pikler $2\theta = 30^\circ$ ’un altında elde edilen piklerdir. Fe_2O_3 fazlarına ait piklere $2\theta = 34.1^\circ$, 41.8° , 52.7° değerlerinde, Fe_3O_4 fazına ait pike ise $2\theta = 58.7^\circ$ değerinde rastlanmıştır.

Şekil 6.9’ da görüldüğü gibi yüzey aktif maddeli ve yüzey aktif maddesiz olarak sentezlenmiş moleküler elek destekli kobalt içeren katalizörlerde Co_3O_4 ve moleküler elek fazları görülmüştür. Moleküler elek desteğine ait pikler $2\theta = 30^\circ$ ’un altında elde edilen piklerdir. Co_3O_4 fazlarına ait piklere $2\theta = 32.6^\circ$, 34.3° , 36.8° , 57.6° , 58.9° , 65.5° değerlerinde rastlanmıştır.



Şekil 6.9. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş Moleküler Elek destekli kobalt içeren katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz grafikleri (Δ : MS, $\bullet$: Co_3O_4)

Şekil 6.10'da görüldüğü gibi yüzey aktif maddeli ve yüzey aktif maddesiz olarak sentezlenmiş moleküler elek destekli nikel içeren katalizörlerde CuO ve moleküler elek fazları görülmüştür. Moleküler elek desteğine ait pikler $2\theta = 30^\circ$ 'un altında elde edilen piklerdir. CuO fazlarına ait piklere $2\theta = 52.7^\circ, 57.5^\circ, 65.8^\circ$ değerlerinde rastlanmıştır.



Şekil 6.10. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş Moleküler Elek destekli bakır içeren katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz grafikleri (Δ : MS, $\bullet$: CuO)

Elde edilen XRD analiz sonuçları, literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırıldığında birbirine yakın değerler elde edildiği görülmüştür. Derekaya ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, CO metanlaşması için Na-Y zeolit destekli Ni, Co_3O_4 , ZrO_2 içeren katalizörler birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş ve 500°C 'de kalsine edilmiştir. Yapılan X-ışını Kırınım Deseni analizinde NaY zeolit desteğine ait pikler $2\theta = 6^\circ, 10^\circ, 12^\circ, 15^\circ, 17^\circ, 21^\circ, 24^\circ, 30^\circ, 31^\circ, 27^\circ, 34^\circ, 37^\circ$ değerlerinde bulunmuştur. NiO fazına ait pikler $2\theta = 37^\circ, 43^\circ-44^\circ, 62.9^\circ$ değerlerinde, Co_3O_4 fazına ait pikler ise $2\theta = 32^\circ, 36.8^\circ, 44.7^\circ, 58.44^\circ, 59.1^\circ$ değerlerinde bulunmuştur [8]. Lu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Ni/ ZrO_2 katalizörlerinin X ışını kırınım desenleri analiz sonuçlarında NiO fazına ait pikler $2\theta = 37.4^\circ, 43.5^\circ, 63.2^\circ, 75.4^\circ$ değerlerinde bulunmuştur [7]. Ashok ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Ni/ CeO_2 - ZrO_2 katalizörlerinin X ışını kırınım desenleri sonuçlarında metalik Ni fazına ait piklere $2\theta = 44.5^\circ, 51.8^\circ$ değerlerinde rastlanmıştır [20]. Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, X ışını kırınım analizinde Co_3O_4 fazına ait pikler $2\theta = 19^\circ, 31.3^\circ, 36.8^\circ, 44.8^\circ, 59.4^\circ, 65.2^\circ$ değerlerinde, metalik Co fazına ait pikler ise $2\theta = 44.2^\circ, 51.5^\circ, 75.9^\circ$ değerlerinde bulunmuştur [21]. Pandey ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, metalik Ni fazına ait pikler $2\theta = 44.48^\circ$ değerinde, metalik Fe fazına ait pikler $2\theta = 43.65^\circ, 43.86^\circ, 44.60^\circ$ değerlerinde, Fe_2O_3 fazına ait pikler ise $2\theta = 32.54^\circ, 35.27^\circ$ değerlerinde bulunmuştur [10]. Saraev ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, metalik Fe fazına ait pik $2\theta = 44.1^\circ$ değerinde, metalik Cu fazına ait pikler $2\theta = 43^\circ, 49.9^\circ$ değerlerinde, Fe_2O_3 fazına ait pikler $2\theta = 33.25^\circ, 35.6^\circ, 41^\circ, 49.5^\circ, 54.2^\circ, 58^\circ$ değerlerinde, Fe_3O_4 fazına ait pikler ise $2\theta = 37.1^\circ, 43^\circ, 53.3^\circ, 57^\circ$ değerlerinde bulunmuştur [22]. Hamedan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, metalik Cu fazına ait piklere $2\theta = 43.51^\circ, 74^\circ$ değerlerinde, CuO fazına ait piklere $2\theta = 54^\circ, 61^\circ$ değerlerinde rastlanmıştır [23].

Sentezlenen katalizörlerinin X-ışını kırınım deseni analizi ile en şiddetli piklerden ortalama kristal boyutu hesaplanmıştır. Hesaplamalar EK-2'ye göre yapılmıştır. Hesaplama sonucu elde edilen ortalama kristal boyutu sonuçları Çizelge 6.1'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde moleküler elek destekli katalizörlerin NaY zeolit destekli katalizörlere göre daha yüksek ortalama kristal boyutuna sahip oldukları görülmektedir. Sentezlenen tüm katalizörlere yüzey aktif madde eklendiğinde ise ortalama kristal boyut değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir.

Çizelge 6.1. Ortalama Kristal Boyutları

KATALİZÖR	ORTALAMA KRİSTAL BOYUTU (nm)	
	Emdirme Yöntemi	Yüzey Aktif Madde Destekli Emdirme Yöntemi
Ni/NaY	13.2	11.7
Fe/NaY	13.4	13
Co/NaY	17	15.4
Cu/NaY	16.1	16.4
Ni/MS	17.5	15.2
Fe/MS	13.7	14.4
Co/MS	19.6	12.9
Cu/MS	23	20.9

6.1.2. N₂ fizisorpsiyon sonuçları

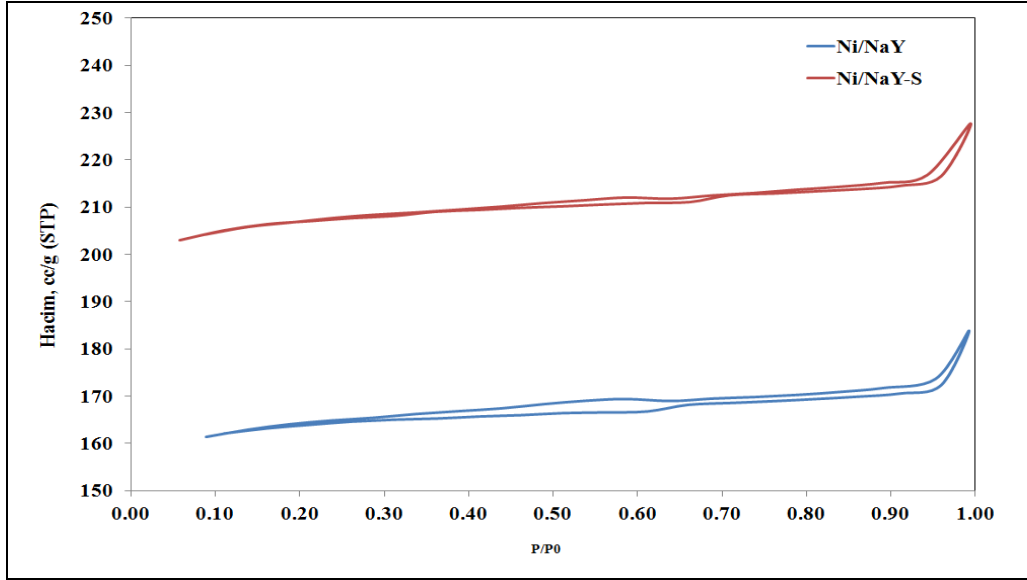
Şekil 6.11 ve Şekil 6.14 arasındaki izotermeler NaY zeolit destekli katalizörlere ait izotermelerdir. Şekil 6.15 ve Şekil 6.18 arasındaki izotermeler ise moleküler elek destekli katalizörlere ait izotermeleri göstermektedir. İzotermeler incelenmiş ve hangi tip davranış gösterdikleri belirlenmiştir.

N₂ Adsorpsiyon / Desorpsiyon İzotermeleri

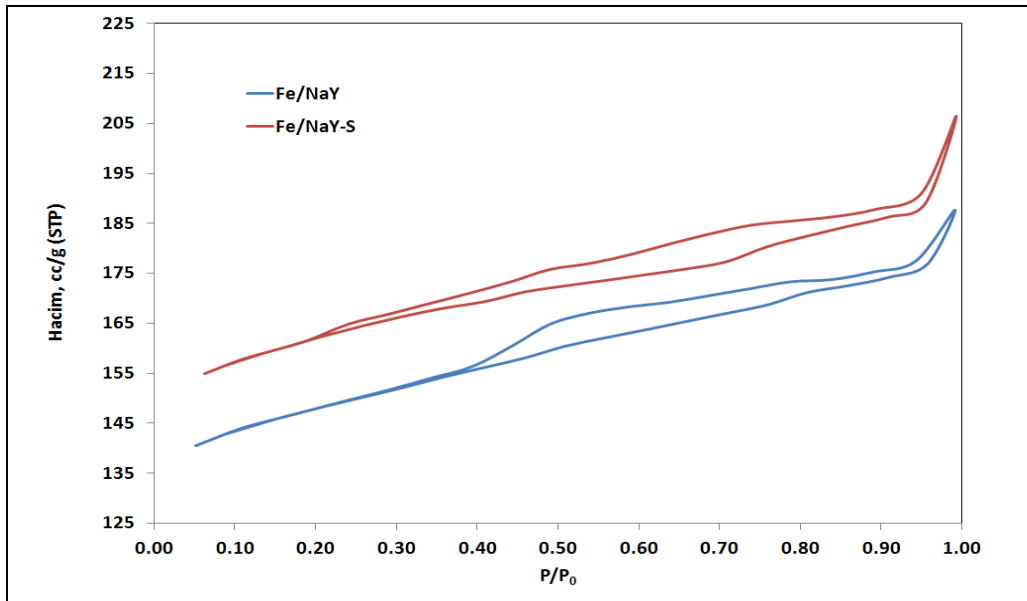
İzotermeler BDDT sınıflandırmasına göre incelendiğinde Na-Y zeolit destekli katalizörlerinin IV. tip izoterm davranışına uygun oldukları görülmüştür. Bu tip izoterm mikrogözenek+mezogözenek içeren heterojen katalizörlerde sıklıkla görülmektedir ve histerisis oluşumu vardır. Histerisis adsorpsiyon esnasında ilk olarak mezogözeneklerin sonrasında ise mikrogözeneklerin dolmasından dolayı meydana gelmektedir. Na-Y zeolit yüksek yüzey alanına sahip olduğundan dolayı daha fazla mezogözenek içermektedir ve adsorplama gücü yüksektir. Moleküler elek destekli katalizörler V. tip izoterm davranışı sergilemişlerdir. Bu tip izoterm mezogözenekli ve adsorplama gücü düşük olan yapılarda görülmektedir.

Yüzey aktif madde kullanılmadan hazırlanmış olan Ni, Cu, Co içeren katalizörlerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri incelendiğinde yapılarında mezo gözeneklerin yanında

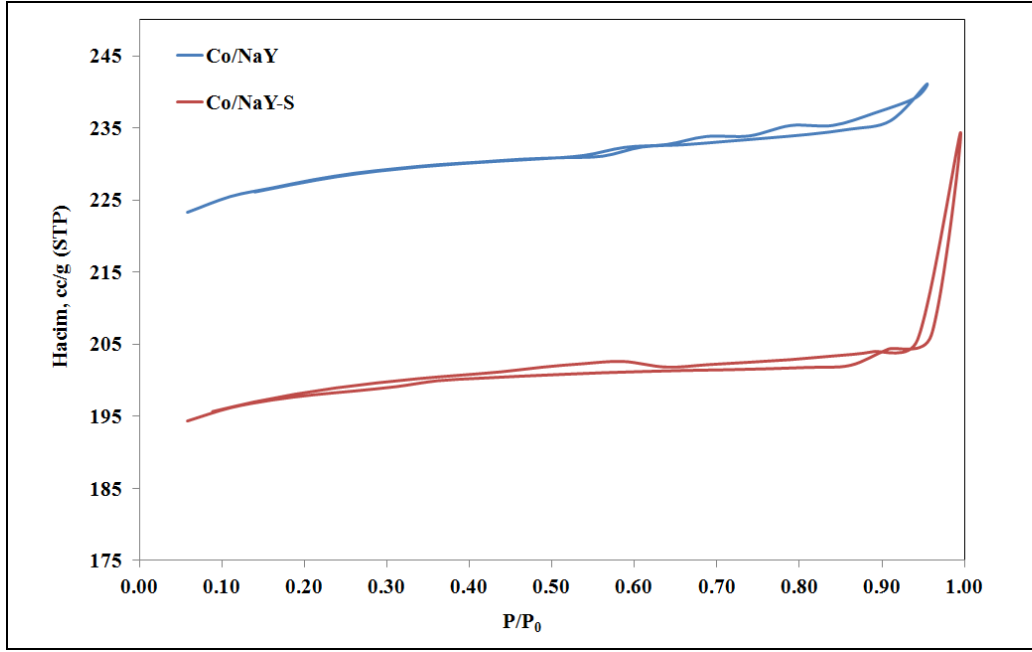
oldukça büyük hacimde makro gözeneklerin var olduğu belirlenmiştir. Aynı sonuç Çizelge 6.5 ile Çizelge 6.7' nin karşılaştırılması ile de görülebilmektedir. Makro gözenek hacminin oldukça büyük olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç yapıda kullanılan moleküler elek desteğinden kaynaklanmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde moleküler elek desteğinin yüzey alanının 500-770 m²/g değerlerinde olduğu belirlenmiştir [32, 35].



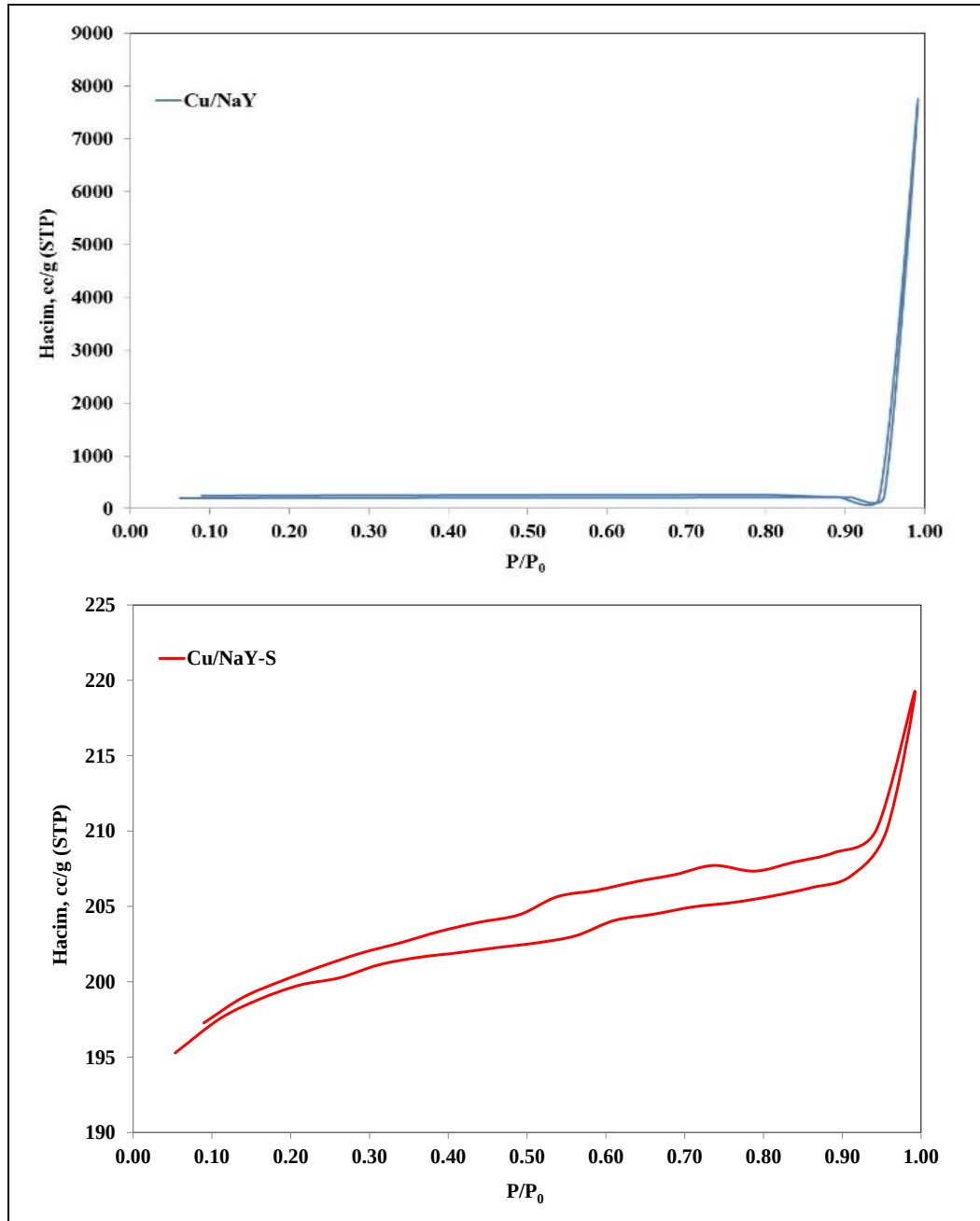
Şekil 6.11. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY zeolit destekli nikel içeren katalizörlere ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



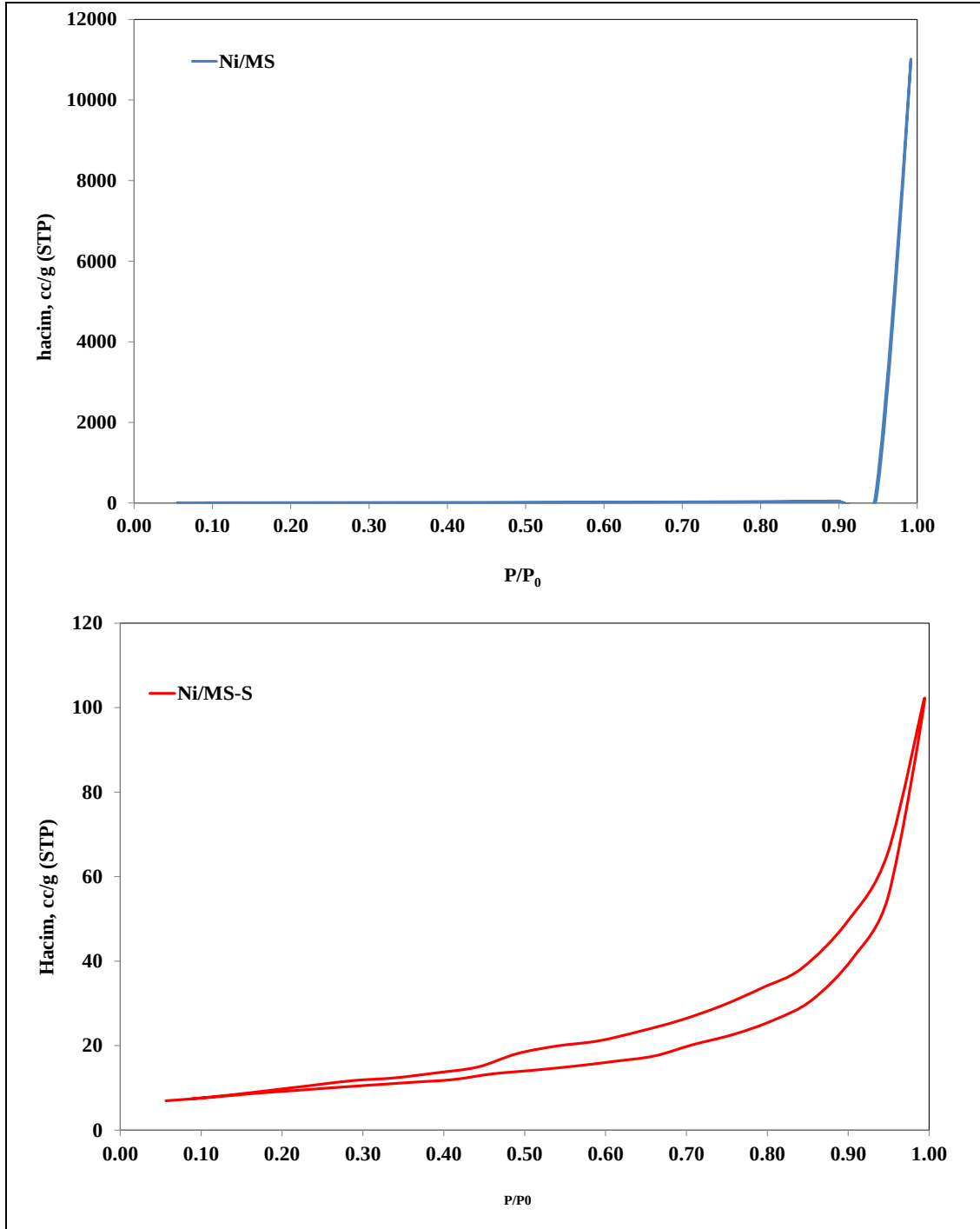
Şekil 6.12. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY zeolit destekli demir içeren katalizörlere ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



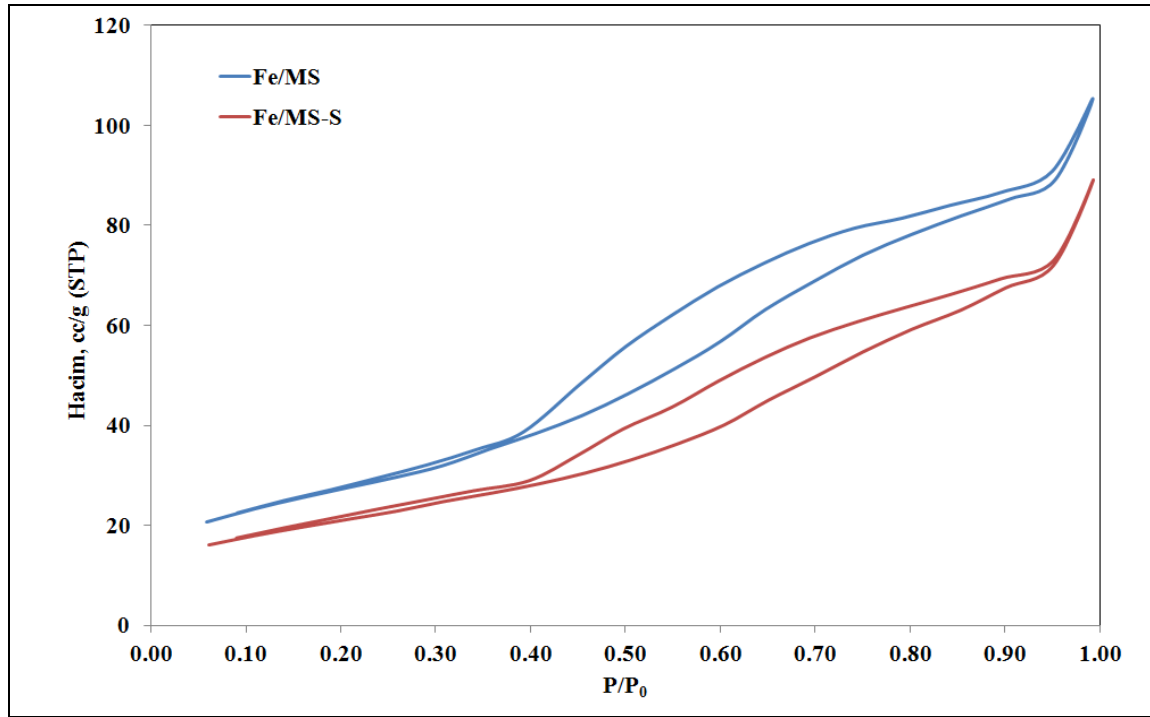
Şekil 6.13. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY zeolit destekli kobalt içeren katalizörlere ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



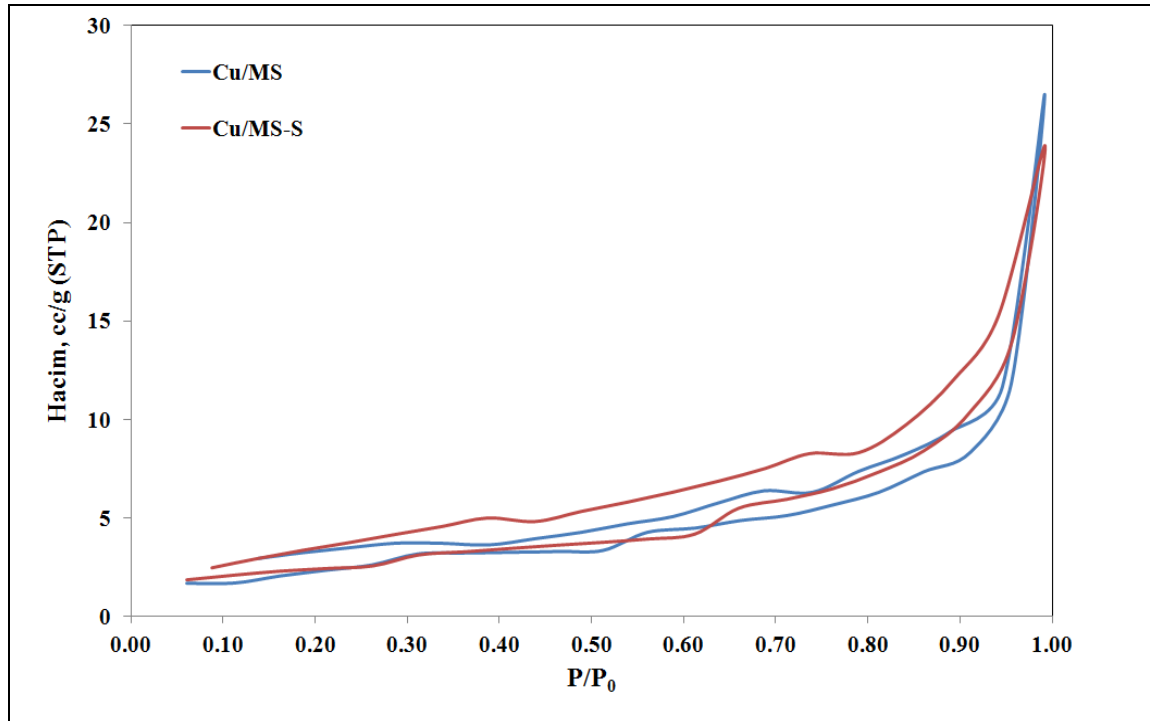
Şekil 6.14. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY zeolit destekli bakır içeren katalizörlere ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



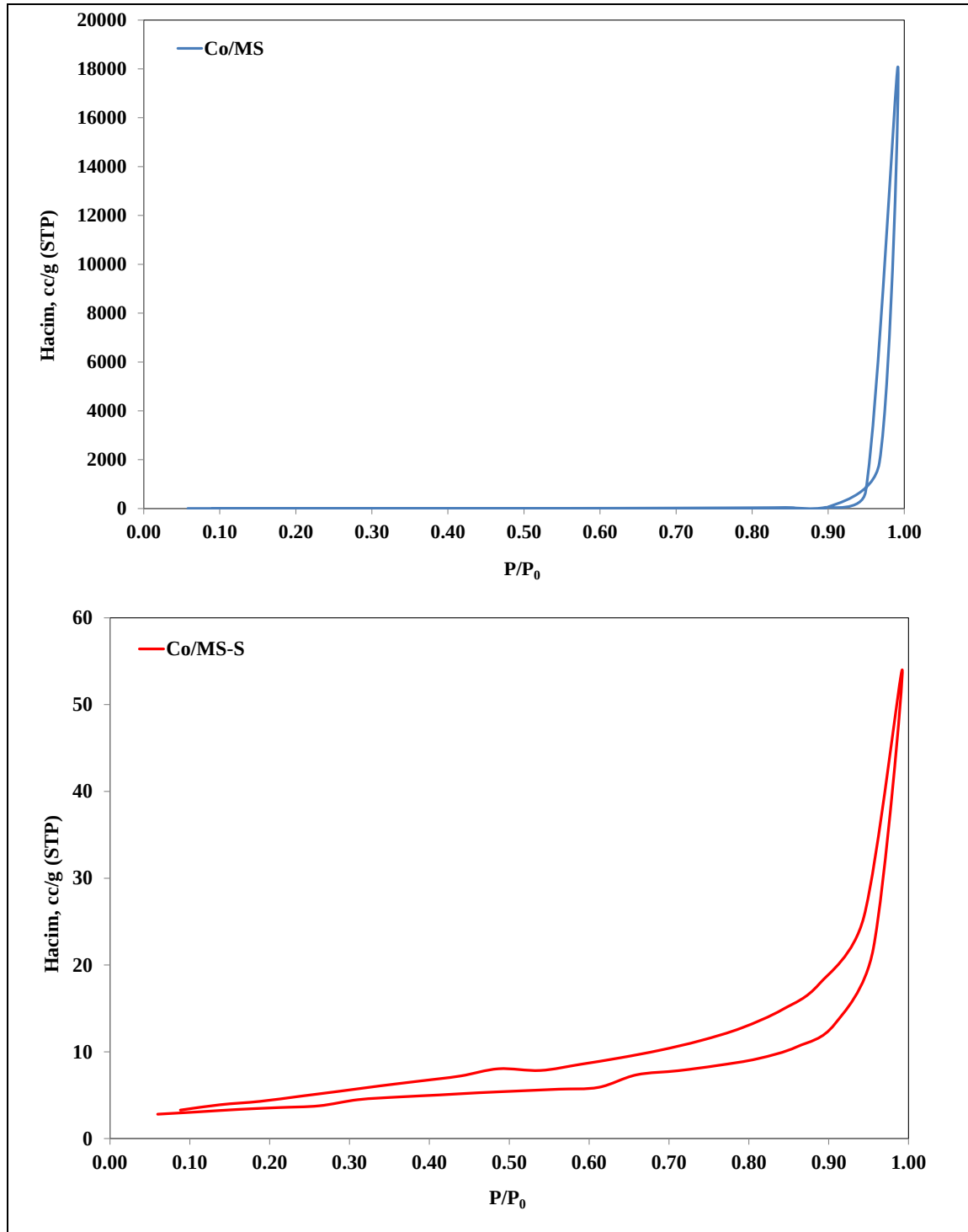
Şekil 6.15. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş moleküler elek destekli nikel içeren katalizörlere ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 6.16. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş moleküler elek destekli demir içeren katalizörlere ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 6.17. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş moleküler elek destekli bakır içeren katalizörlere ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



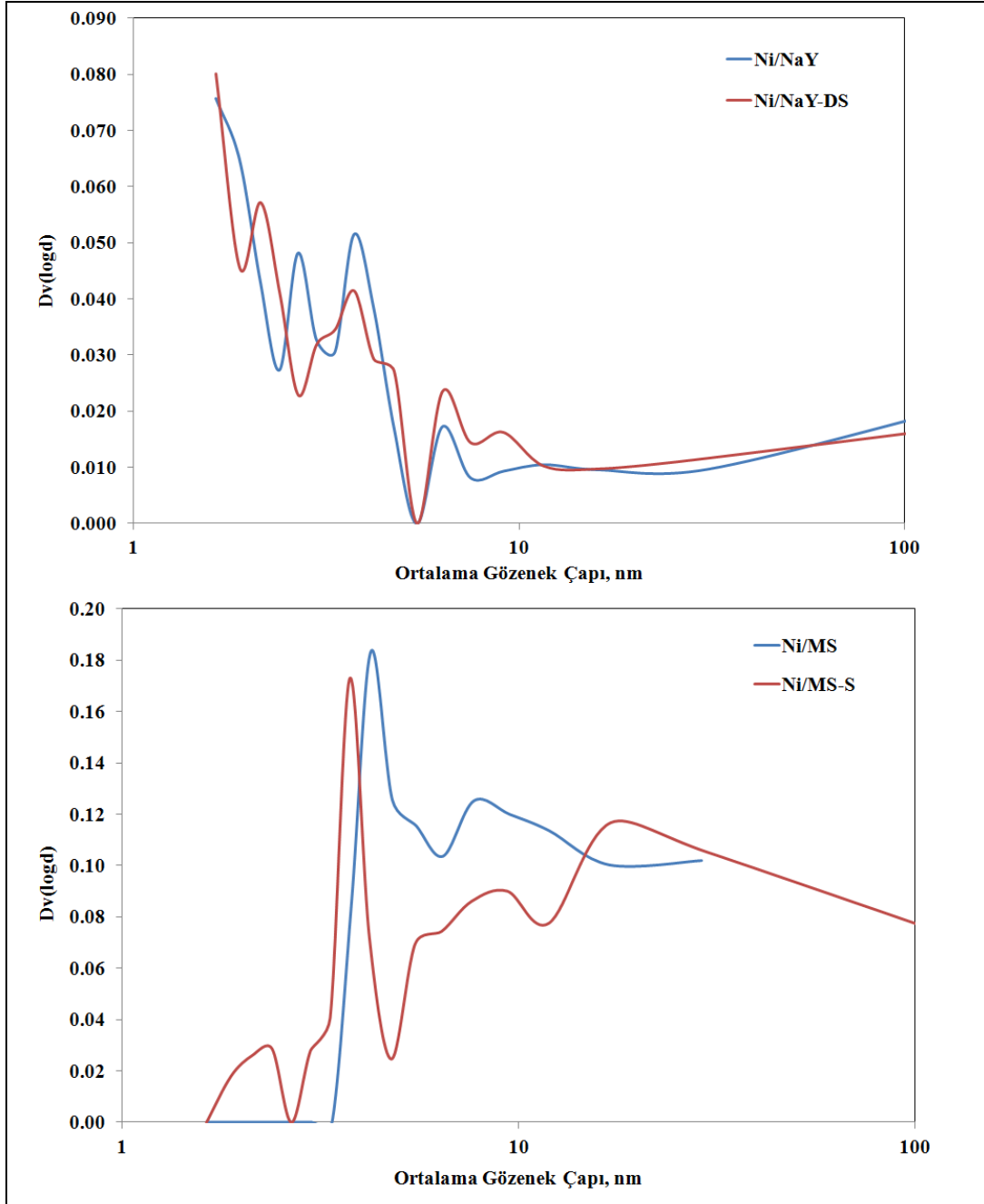
Şekil 6.18. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş moleküler elek destekli kobalt içeren katalizörlere ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Ortalama Gözenek Çapları

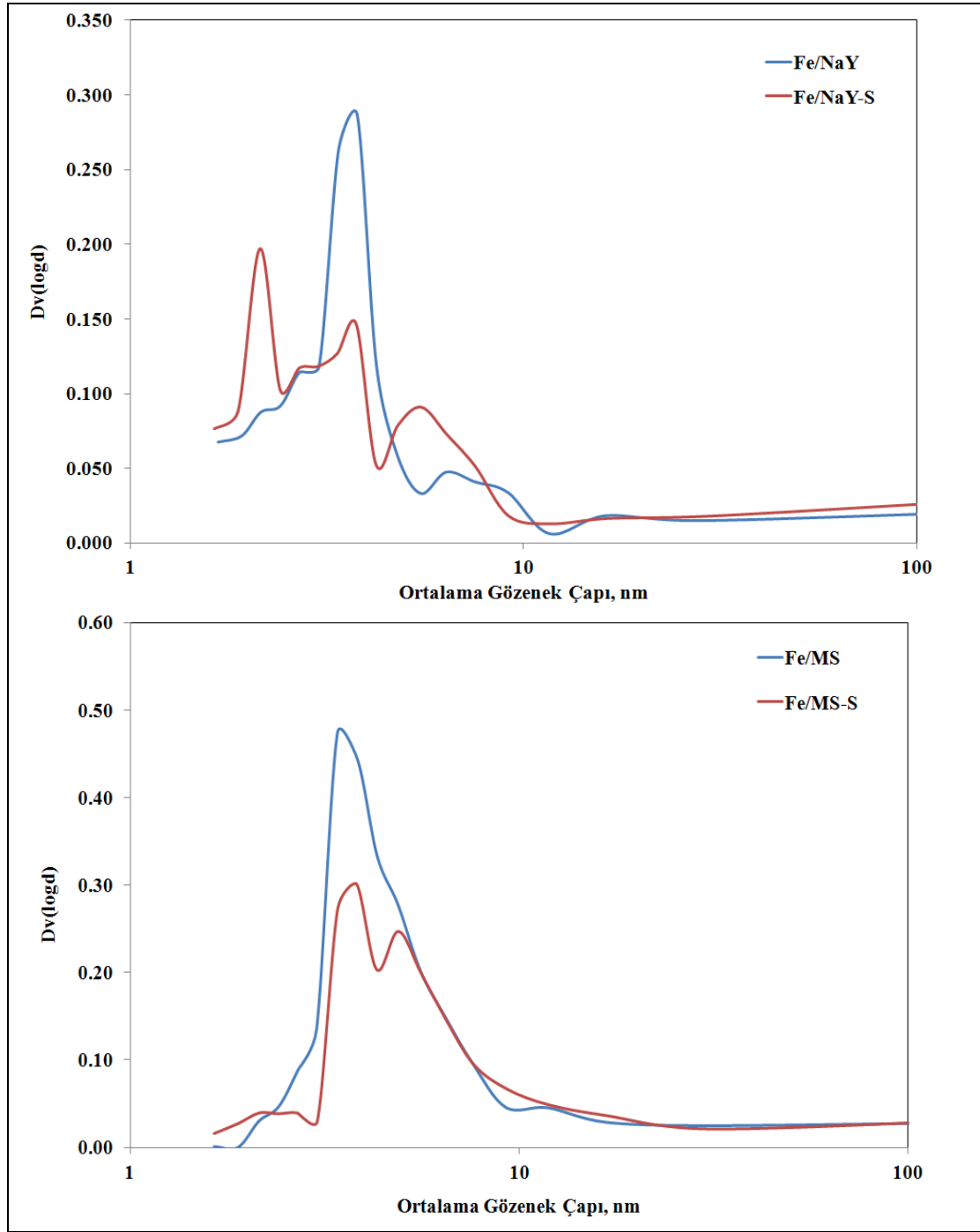
Sentezlenen NaY-Zeolit ve Moleküler Elek destekli katalizörlerin ortalama gözenek çap grafikleri Şekil 6.19. ve Şekil 6.22. arasında görülmektedir. Aynı zamanda katalizörlerin ortalama gözenek çapları Çizelge 6.2. ve Çizelge 6.3.de verilmektedir. Genel olarak sentezlenen tüm katalizörlerde mezogözeneklilik gözlemlenmiştir. Ortalama gözenek çapları $2 \text{ nm} < w < 50 \text{ nm}$ değerleri arasındadır. Ancak gözenek dağılımları oldukça geniştir. Birden fazla veri olması katı içindeki gözeneklerin boyut ve şekil olarak birbirinden farklı olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.19’da Ni/NaY, Ni/NaY-S, Ni/MS ve Ni/MS-S katalizörlerine ait ortalama gözenek çapı grafikleri görülmektedir. Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3’de görüldüğü üzere tüm katalizörler için birden çok noktada odaklanmış ortalama gözenek çapı değerleri mevcuttur. Grafikte en çok Ni/NaY katalizörü için 4.7 ve 6.1 nm, Ni/NaY-S katalizörü için 3.9 ve 6.1 nm, Ni/MS katalizörü için 6.6 nm ve Ni/MS-S katalizörü için 6.1 nm değerlerinde yoğunlaşma olduğu görülmektedir.

Şekil 6.20’de Fe/NaY, Fe/NaY-S, Fe/MS ve Fe/MS-S katalizörlerine ait ortalama gözenek çapı grafikleri görülmektedir. Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3’de görüldüğü üzere tüm katalizörler için birden çok noktada odaklanmış ortalama gözenek çapı değerleri mevcuttur. Grafikte en çok Fe/NaY katalizörü için 6.4 nm, Fe/NaY-S katalizörü için 4 ve 6 nm, Fe/MS katalizörü için 5.8 nm ve Fe/MS-S katalizörü için 6.2 nm değerlerinde yoğunlaşma olduğu görülmektedir.

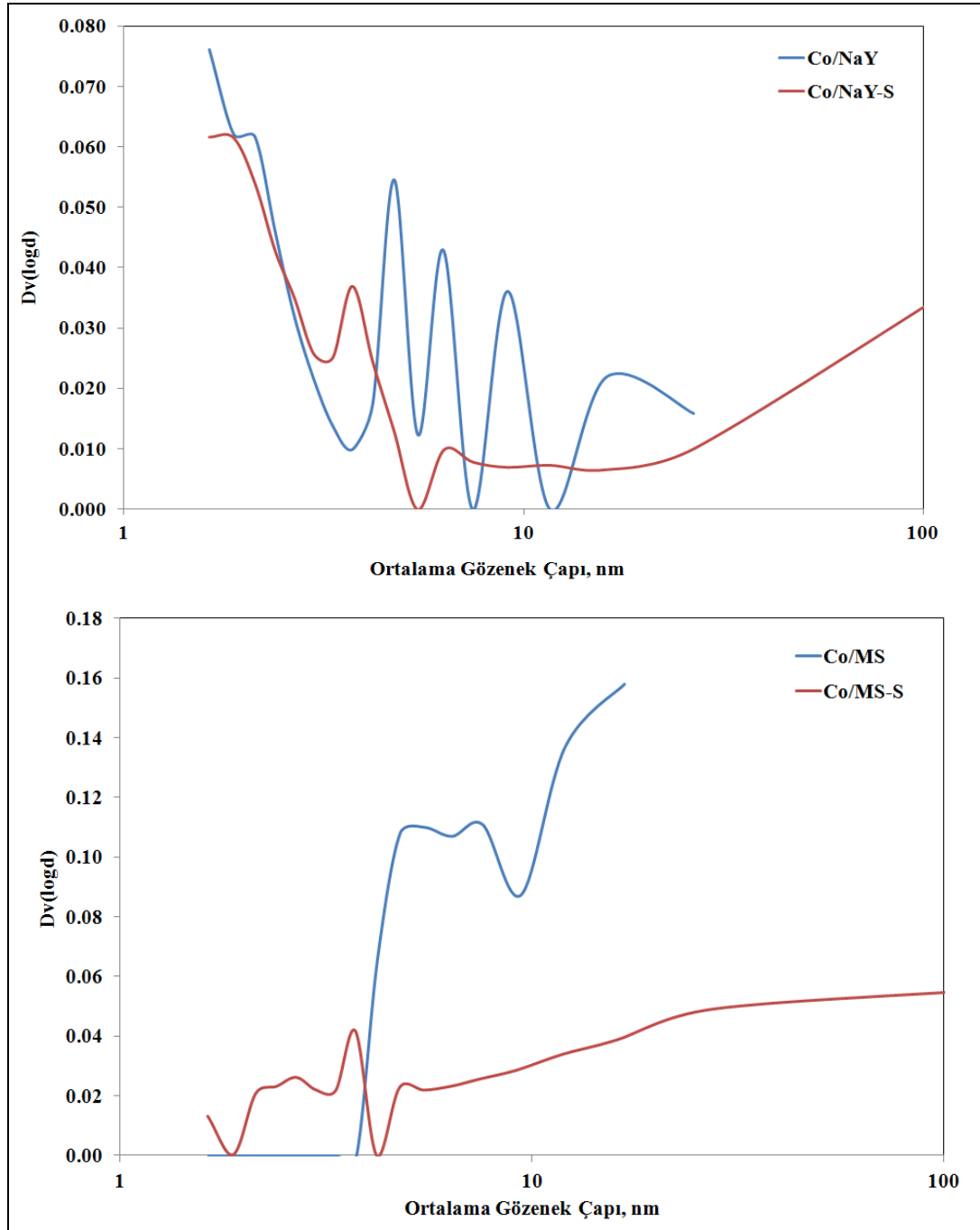


Şekil 6.19. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY zeolit ve Moleküler elek destekli nikel içeren katalizörlere ait ortalama gözenek çapı grafikleri



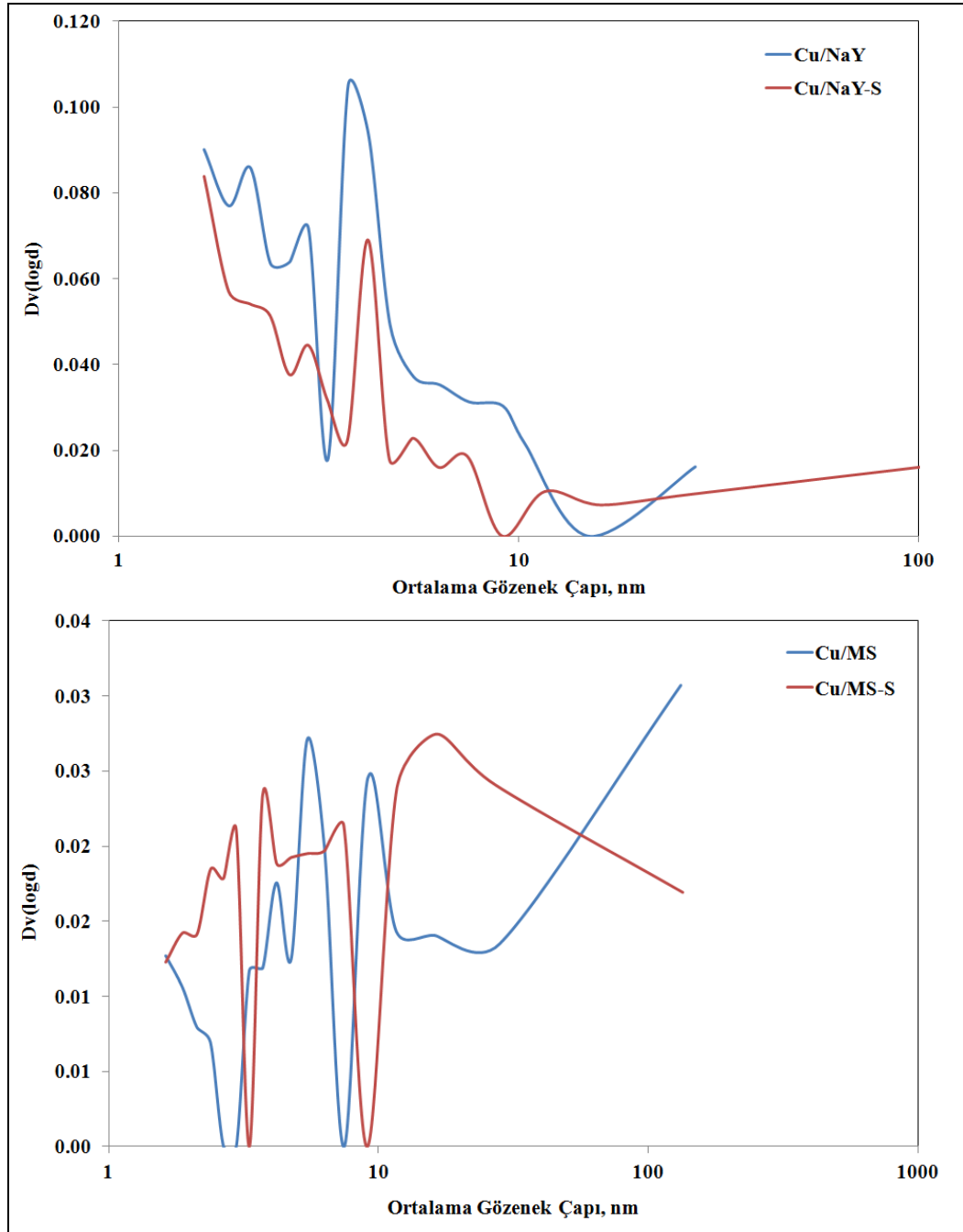
Şekil 6.20. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY zeolit ve Moleküler elek destekli demir içeren katalizörlere ait ortalama gözenek çapı grafikleri

Şekil 6.21’de Co/NaY, Co/NaY-S, Co/MS ve Co/MS-S katalizörlerine ait ortalama gözenek çapı grafikleri görülmektedir. Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3’de görüldüğü üzere tüm katalizörler için birden çok noktada odaklanmış ortalama gözenek çapı değerleri mevcuttur. Grafikte en çok Co/NaY katalizörü için 7.1, 8.2, 9.7 nm, Co/NaY-S katalizörü için 6.2 nm, Co/MS katalizörü için 7.2 ve 8.7 nm ve Co/MS-S katalizörü için 6.2 nm değerlerinde yoğunlaşma olduğu görülmektedir.



Şekil 6.21. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY zeolit ve Moleküler elek destekli kobalt içeren katalizörlere ait ortalama gözenek çapı grafikleri

Şekil 6.22’de Cu/NaY, Cu/NaY-S, Cu/MS ve Cu/MS-S katalizörlerine ait ortalama gözenek çapı grafikleri görülmektedir. Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3’de görüldüğü üzere tüm katalizörler için birden çok noktada odaklanmış ortalama gözenek çapı değerleri mevcuttur. Grafikte en çok Cu/NaY katalizörü için 3.8, 5.2, 6.1 nm, Cu/NaY-S katalizörü için 6.6 nm, Cu/MS katalizörü için 7.6 ve 8.7 nm ve Cu/MS-S katalizörü için 5.2, 6.2 ve 8.7 nm değerlerinde yoğunlaşma olduğu görülmektedir.



Şekil 6.22. Farklı hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş NaY zeolit ve Moleküler elek destekli bakır içeren katalizörlere ait ortalama gözenek çapı grafikleri

Çizelge 6.2. Farklı hazırlama yöntemi ve NaY-Zeolit destekli katalizörlere ait ortalama gözenek çapı sonuçları

Hazırlama Yöntemi	Ortalama Gözenek Çapı, nm			
	Fe/NaY	Co/NaY	Cu/NaY	Ni/NaY
Emdirme	6.4	7.1, 8.2, 9.7	3.8, 5.2, 6.1	4.7, 6.1
Yüzey Aktif Madde Destekli Emdirme	4, 6	6.2	6.6	3.9, 6.1

Çizelge 6.3. Farklı hazırlama yöntemi ve Moleküler Elek destekli katalizörlere ait ortalama gözenek çapı sonuçları

Hazırlama Yöntemi	Ortalama Gözenek Çapı, nm			
	Fe/MS	Co/MS	Cu/MS	Ni/MS
Emdirme	5.8	7.2, 8.7	7.6, 8.7	6.6
Yüzey Aktif Madde Destekli Emdirme	6.2	6.2	5.2, 6.2, 8.7	6.1

Gözenek Hacim Değerleri

Sentezlenen katalizörlerin Çizelge 6.4 ve Çizelge 6.5’de mezogözenek + mikrogözenek hacim sonuçlarına yer verilmiştir. Toplam gözenek hacim sonuçları ise Çizelge 6.6 ve Çizelge 6.7’de yer almaktadır. Mezo+Mikro gözenek hacmi, azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine en son noktasında ($P/P_0 = 0,96$) desorplanan azot gaz hacim değerinden bulunmuştur. Toplam gözenek hacmi ise, azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine en son noktasında ($P/P_0 = 0,99$) desorplanan azot gaz hacim değerinden bulunmuştur. Bu çizelgeler incelendiğinde genellikle katalizörlerde mezogözenek + mikrogözenek hacim sonuçlarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak Cu/NaY, Co/MS ve Ni/MS katalizörlerinde makrogözenek hacim sonuçları daha yüksek çıkmıştır.

Kullanılan destek türüne bakıldığında ise NaY zeolit ile sentezlenen katalizörlerin MS ile sentezlenen katalizörlere göre daha yüksek gözenek hacmine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç NaY zeolit desteğinin yüksek yüzey alanlı yapısından kaynaklanmaktadır. Yapısında bulunan mezogözenekler NaY-zeolit destekli katalizörlerin daha yüksek yüzey alan sonucu vermelerine neden olmuştur.

Çizelge 6.4. Farklı hazırlama yöntemi ve NaY-Zeolit destekli katalizörlere ait Mezo+Mikro Gözenek Hacim sonuçları

Hazırlama Yöntemi	Mezo+Mikro Gözenek Hacmi cm ³ /g (sıvı STP)			
	Fe/NaY	Co/NaY	Cu/NaY	Ni/NaY
Emdirme	0.28	0.37	4.9	0.27
Yüzey Aktif Madde Destekli Emdirme	0.30	0.33	0.32	0.34

Çizelge 6.5. Farklı hazırlama yöntemi ve Moleküler Elek destekli katalizörlere ait Mezo+Mikro Gözenek Hacim sonuçları

Hazırlama Yöntemi	Mezo+Mikro Gözenek Hacmi cm ³ /g (sıvı STP)			
	Fe/MS	Co/MS	Cu/MS	Ni/MS
Emdirme	0.14	7.7	0.02	4.3
Yüzey Aktif Madde Destekli Emdirme	0.12	0.06	0.03	0.12

Çizelge 6.6. Farklı hazırlama yöntemi ve NaY-Zeolit destekli katalizörlere ait Toplam Gözenek Hacim sonuçları

Hazırlama Yöntemi	Toplam Gözenek Hacmi cm ³ /g (sıvı STP)			
	Fe/NaY	Co/NaY	Cu/NaY	Ni/NaY
Emdirme	0.29	0.38	11.9	0.28
Yüzey Aktif Madde Destekli Emdirme	0.32	0.36	0.34	0.35

Çizelge 6.7. Farklı hazırlama yöntemi ve Moleküler Elek destekli katalizörlere ait Toplam Gözenek Hacim sonuçları

Hazırlama Yöntemi	Toplam Gözenek Hacmi cm ³ /g (sıvı STP)			
	Fe/MS	Co/MS	Cu/MS	Ni/MS
Emdirme	0.16	27.8	0.04	16.9
Yüzey Aktif Madde Destekli Emdirme	0.14	0.08	0.03	0.16

BET Yüzey Alanları

Sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları Çizelge 6.8 ve Çizelge 6.9’da verilmiştir. Kullanılan destek türüne bakıldığında NaY zeolit ile sentezlenen katalizörlerin MS ile sentezlenen katalizörlere göre oldukça yüksek yüzey alanına sahip oldukları

görülmektedir. NaY zeolit desteği ile sentezlenen katalizörler içinde Ni/NaY ve Fe/NaY'nin yüzey aktif madde eklenmesiyle yüzey alanı değerlerinde artış görülmüştür. MS desteğiyle hazırlanan katalizörler içinde ise sadece Ni/MS katalizörüne yüzey aktif madde eklenmesiyle yüzey alanında artış gözlemlenmiştir. NaY zeolit destekli katalizörler arasında en düşük yüzey alanını Fe/NaY verirken, en yüksek yüzey alanını Co/NaY katalizörü vermiştir. Yüzey aktif madde eklendiğinde ise en düşük yüzey alanını Fe/NaY-S, en yüksek yüzey alanını Ni/NaY-S katalizörü vermiştir. Moleküler elek destekli katalizörler arasında en düşük yüzey alanını Cu/MS verirken, en yüksek yüzey alanını Fe/MS katalizörü vermiştir. Yüzey aktif madde eklendiğinde ise en düşük yüzey alanını Cu/MS-S, en yüksek yüzey alanını Ni/MS-S katalizörü vermiştir. Bu durumda yüzey aktif madde kullanarak yüzey alanının iyileştirmek sadece NaY Zeolit destekli katalizörlerde demir ve nikel başlangıç maddeleri için uygun iken, moleküler elek destekli katalizörlerde sadece nikel başlangıç maddesini içeren katalizör için olumlu sonuç vermiştir. Bu sonuç yüzey aktif madde-destek-başlangıç tuzu etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Her iki destek için nikel başlangıç tuzu yüzey aktif madde ile olumlu etkileşim verdiğinden nikel içeren katalizörler ile aktivite çalışmalarında daha iyi sonuçlar elde edilmesi beklenebilir (Bknz. Aktivite çalışmaları). Yüzey aktif madde ile nikelin olumlu etkileşimi, destek yüzeyinde nikelin daha iyi dağılmasına ve bu durumda reaksiyon gerçekleşeceği aktif merkez sayısının daha çok olmasına neden olacaktır.

Çizelge 6.8. Farklı hazırlama yöntemi ve NaY-Zeolit destekli katalizörlere ait çok noktalı yüzey alan sonuçları

Hazırlama Yöntemi	BET Yüzey Alanı m ² /g			
	Fe/NaY	Co/NaY	Cu/NaY	Ni/NaY
Emdirme	496	753	669	546
Yüzey Aktif Madde Destekli Emdirme	539	653	662	683

Çizelge 6.9. Farklı hazırlama yöntemi ve Moleküler Elek destekli katalizörlere ait çok noktalı yüzey alan sonuçları

Hazırlama Yöntemi	BET Yüzey Alanı m ² /g			
	Fe/MS	Co/MS	Cu/MS	Ni/MS
Emdirme	99	23	9	29
Yüzey Aktif Madde Destekli Emdirme	76	12	8	33

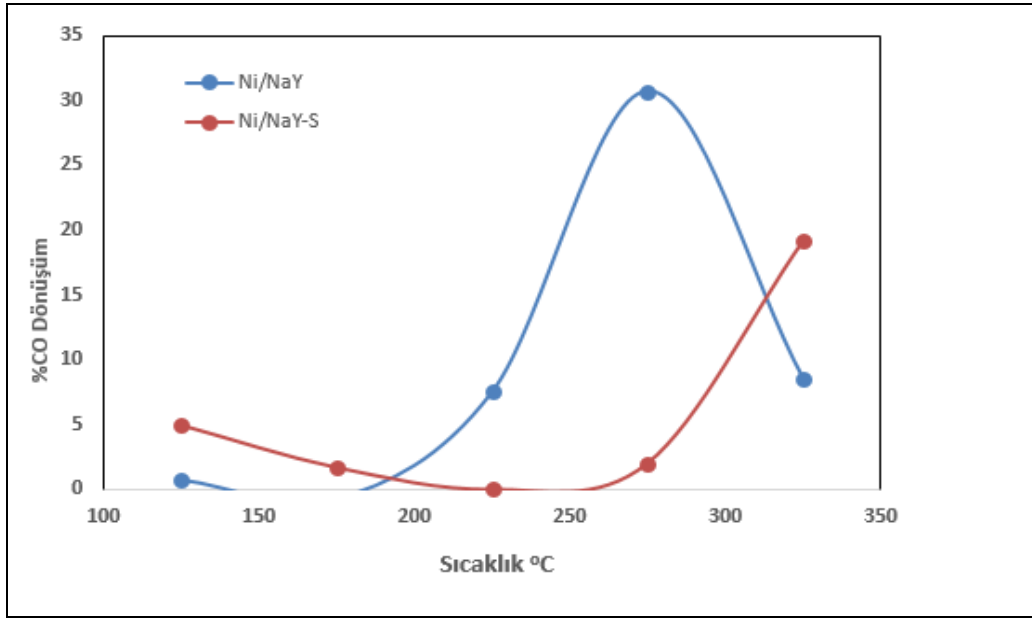
6.2. Metanlaşma Üzerine Yapılan Aktivite Çalışmaları Sonuçları

Geleneksel emdirme ve yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemleriyle sentezlenen Na-Y zeolit ve moleküler elek destekli Fe/NaY, Co/NaY, Ni/NaY, Fe/MS, Co/MS ve Ni/MS katalizörlerinin CO ve CO₂ metanlaşma reaksiyonları için katalitik aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiş ve sonuçlar aşağıda irdelenmiştir. Hem CO, hem de CO₂ metanlaşma reaksiyonları için NiO içeren NaY zeolit ve moleküler elek destekli katalizörler aktivite göstermiş, diğer katalizörlerden aktivite elde edilememiştir. Diğer katalizörlere ait gaz kromatografından elde edilen ham veriler EK-3’de verilmiştir. CO ve CO₂ metanlaşma reaksiyonları için dönüşüm veren katalizörlere, yüzey asitliği ile ilgili bilgi almak için FTIR ve yapıya yerleşen metallerin dağılımını görmek için SEM-EDX karakterizasyon testleri uygulanmıştır.

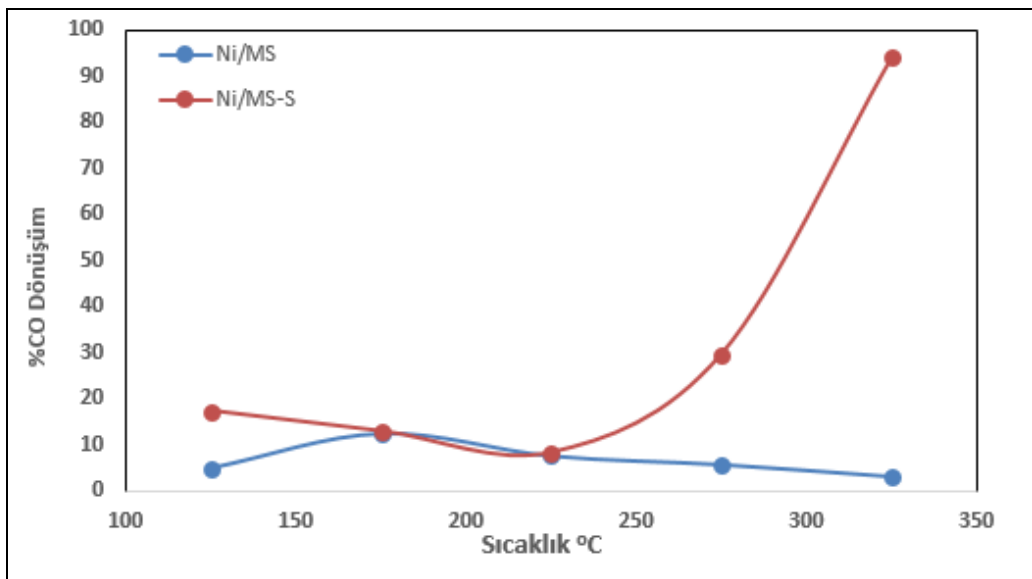
6.2.1. CO metanlaşması için aktivite çalışmaları

Sentezlenen katalizörlerin aktivite çalışmaları CO metanlaşma reaksiyonu için gerçekleştirilmiştir. Besleme gazı bileşimi % 1 CO₂, % 50 H₂ ve kalanı helyum olacak şekilde ayarlanmıştır. Ni/Na-Y ve Ni/MS katalizörlerine ait CO metanlaşması için katalitik aktivite sonuçları Şekil 6.23 ve Şekil 6.24’ de görülmektedir. Metanlaşma reaksiyonunun gerçekleştiği reaktör sıcaklığı 125°C-325°C arasında değiştirilmiş ve sistemden çıkan gazlar gaz kromatograf cihazı ile analiz edilmiştir. CO metanlaşma reaksiyonu için aktivite sonuçlarına bakıldığında yüzey aktif madde kullanılarak hazırlanmış Ni/NaY-S katalizörü 275°C’de yaklaşık %2.5 CO dönüşümü verirken sıcaklık 325°C’ye yükseldiğinde %19 CO dönüşümü vermiştir. Geleneksel emdirme yöntemi ile hazırlanan Ni/NaY katalizörü 275°C’de yaklaşık % 30 CO dönüşümü vermiştir. Fakat katalizörün aktivitesinde 275°C’den sonra keskin bir düşüş gerçekleşmiştir. Bu düşüş, artan reaksiyon sıcaklığı ile birlikte ısı etkisinden kaynaklanmış olabilir. Aynı reaksiyon sıcaklıkları üzerinden aktiviteler arasında karşılaştırma yapılırsa 275°C sıcaklıkta geleneksel emdirme yöntemi ile hazırlanmış Ni/NaY katalizörü CO metanlaşma reaksiyonu için daha aktiftir. Yine yüzey aktif madde kullanılarak hazırlanmış Ni/MS-S 325°C’de % 94 dönüşüm elde edilirken, geleneksel emdirme yöntemi ile hazırlanan Ni/MS katalizöründen CO dönüşümü elde edilememiştir. Moleküler elek destekli nikel katkılı katalizörler Na-Y destekli nikel katkılı katalizörlere göre hem 275°C hem de 325°C reaksiyon sıcaklıklarında CO metanlaşma reaksiyonu için daha iyi aktivite göstermişlerdir. Karakterizasyon sonuçları ile katalitik aktivite sonuçları bir uyum içinde

değildir. Moleküler elek destekli nikel katkılı katalizörlerin çok noktalı yüzey alanları NaY destekli nikel katkılı katalizörlerin çok noktalı yüzey alanlarının 1/20 si kadardır. Moleküler elek destekli katalizörler yapılarında mezo+mikro gözeneklere kıyasla daha çok makro gözenekler içermektedir. Bu durumda nikel katkılı moleküler elek destekli katalizörden neden daha iyi aktivite elde edildiğini belirlemek farklı karakterizasyon tekniklerine başvurulmuştur.



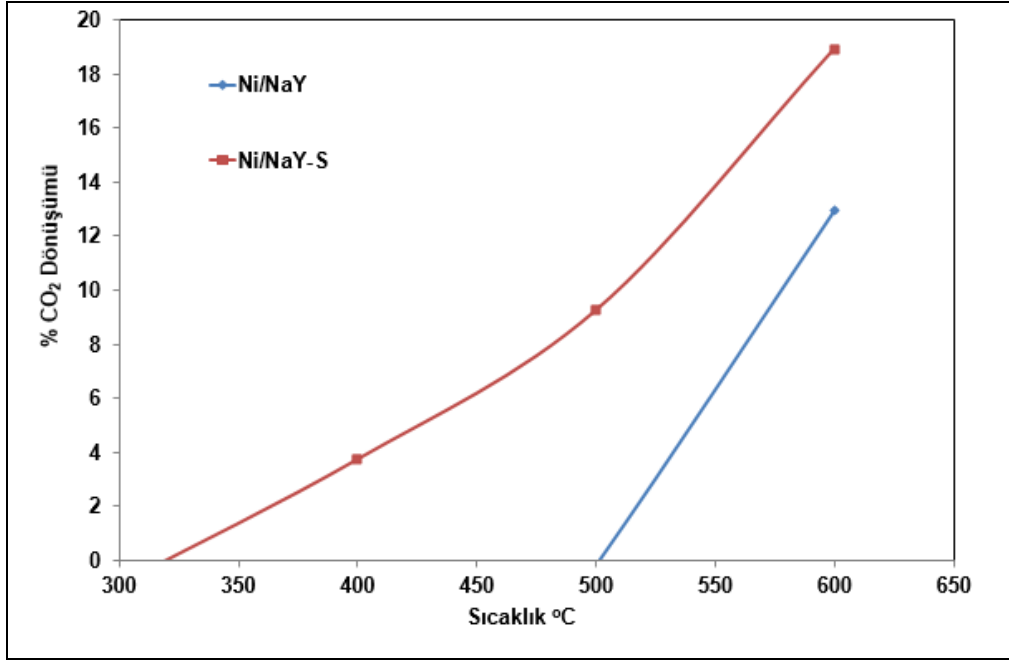
Şekil 6.23. Ni/NaY ve Ni/NaY-S katalizörlerinin CO metanlaşma reaksiyonu için sıcaklığa bağlı aktivite sonuçları



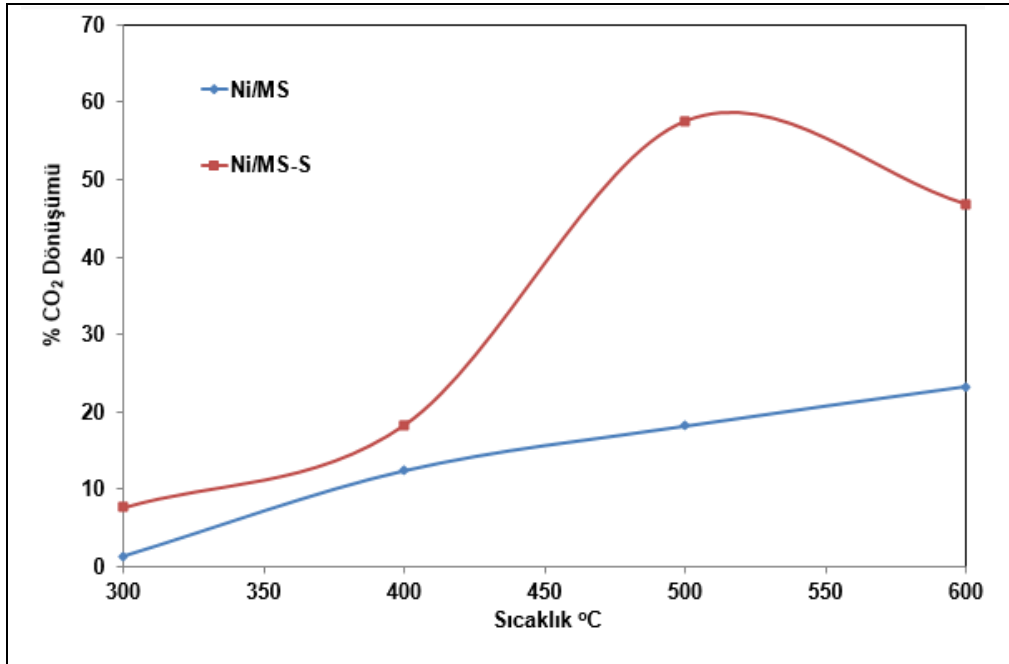
Şekil 6.24. Ni/MS ve Ni/MS-S katalizörlerinin CO metanlaşma reaksiyonu için sıcaklığa bağlı aktivite sonuçları

6.2.2. CO₂ metanlaşması için aktivite çalışmaları

Sentezlenen katalizörlerin aktivite çalışmaları CO₂ metanlaşma reaksiyonu için gerçekleştirilmiştir. Besleme gazı bileşimi % 25 CO₂, % 50 H₂ ve kalanı helyum olacak şekilde ayarlanmıştır. Reaktör sıcaklığı 300°C – 600°C arasında değiştirilmiştir ve sistemden çıkan gazlar gaz kromatograf cihazı ile analiz edilmiştir. CO₂ metanlaşma reaksiyonu için aktivite sonuçları Şekil 6.25 ve Şekil 6.26’da görülmektedir. Sonuçlar moleküler elek destekli nikel katkılı katalizörlerin NaY-zeolit destekli nikel katkılı katalizörlerden daha aktif olduğu göstermiştir. Geleneksel emdirme yöntemi ile hazırlanan Ni/NaY 600°C’de %13 dönüşüm verirken, yüzey aktif madde eklenmiş Ni/NaY-S katalizörü 600°C’de % 19 dönüşüm vermiştir. Yüzey aktif madde eklenmiş Ni/MS-S 500°C’de % 50 dönüşüm verirken, geleneksel emdirme yöntemi ile hazırlanan Ni/MS katalizörü 500°C’de yaklaşık % 15 CO₂ dönüşümü vermiştir. Aktivite sonuçları hazırlama aşamasında yüzey aktif madde kullanımının hem NaY destekli hem de moleküler elek destekli katalizörlerin CO₂ metanlaşması aktiviteleri üzerine olumlu sonuç yaptığını göstermiştir. Bu sonuç hazırlama yöntemi ile katalizörlerin karakterizasyonu arasındaki ilişki ile ilgilidir. Yüzey aktif madde destekli nikel katkılı katalizörler geleneksel emdirme yöntemi ile hazırlanmış katalizörlere göre daha yüksek yüzey alan sonucu vermiştir. Fakat yüzey alanı Ni/NaY katalizörlere göre 20 kat daha düşük olan Ni/MS katalizörleri CO metanlaşma reaksiyonunda olduğu gibi CO₂ metanlaşma reaksiyonunda da daha iyi aktivite sonucu vermiştir. NaY zeolit destekli katalizörler ve klasik emdirme yöntemi ile hazırlanmış Ni/MS katalizörlerinden elde edilen düşük aktivite tersinir su gazı reaksiyonu ile karbon monoksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Aktivite çalışmalarında gaz kromatograf analizi, besleme gaz karışımında hiç CO olmamasına karşın çıkış (ürün) gaz bileşiminde CO olduğunu göstermiştir (Bknz EK-3). Bu CO₂ metanlaşma reaksiyonu gerçekleşirken oluşan su ile beslemede bulunan CO₂’ in reaksiyona girip CO oluşturmasından kaynaklanmaktadır (RWGS reaksiyonu). Dolayısıyla beslemede bulunan CO₂ hidrojen ile tepkimeye girmeyip oluşan su ile tepkimeye girmeyi tercih ettiğinden CO₂ metanlaşma aktivitesi düşük elde edilmektedir. CO metanlaşma reaksiyonunda olduğu gibi CO₂ metanlaşma reaksiyonunda da yüzey alanı oldukça NaY zeolit destekli katalizörlere göre düşük olan moleküler elek destekli katalizörlerin neden daha iyi aktivite verdiğini belirleyebilmek için katalitik aktiviteye yapıda bulunan asit bölgelerinin ve zeolitin yapısını oluşturan Si/Al oranının etkisini görebilmek için farklı karakterizasyon tekniklerine başvurulmuştur.



Şekil 6.25. Ni/NaY ve Ni/NaY-S katalizörlerinin CO₂ metanlaşma reaksiyonu için sıcaklığa bağlı aktivite sonuçları



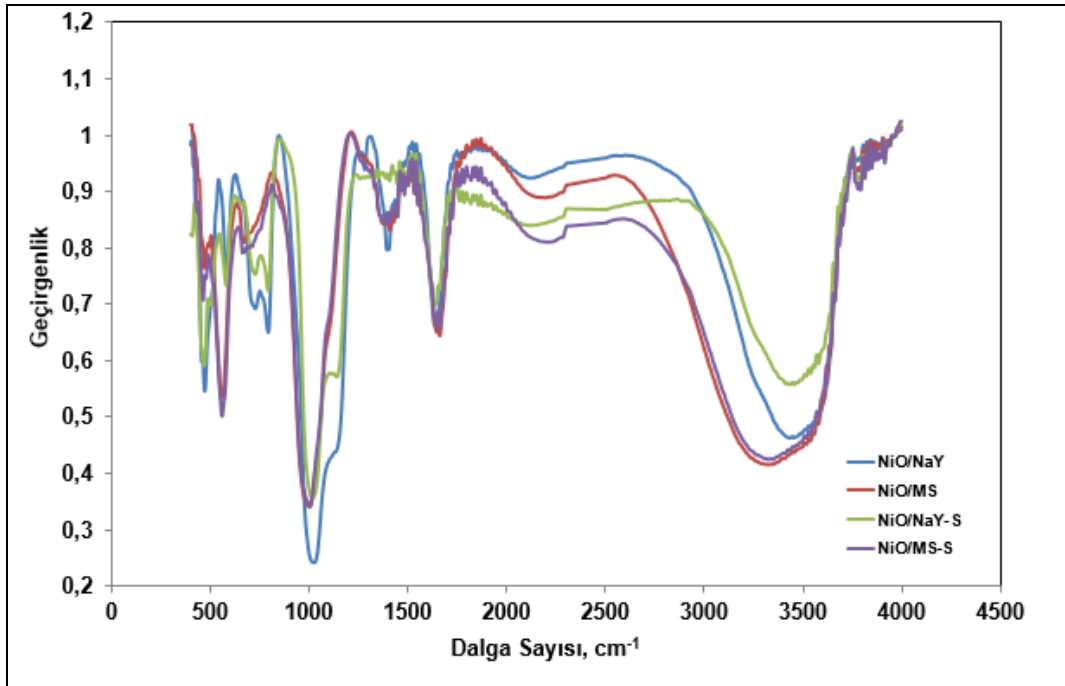
Şekil 6.26. Ni/MS ve Ni/MS-S katalizörlerinin CO₂ metanlaşma reaksiyonu için sıcaklığa bağlı aktivite sonuçları

Gerçekleştirilen aktivite çalışmaları incelendiğinde geleneksel emdirme ve yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemleriyle sentezlenen Ni/NaY ve Ni/MS katalizörlerinin dönüşüm verdiği görülmüştür. Bu katalizörlere yüzey asitliği ile ilgili bilgi almak için FTIR

ve yapıya yerleşen metallerin dağılımını görmek için SEM karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır ve sonuçlar aşağıda irdelenmiştir:

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

FTIR karakterizasyon tekniğinde asit bölgelerini belirleyebilmek için piridin ve lutidin gibi prob moleküllerden faydalanılmaktadır. Katalizörler için zayıf Lewis asit merkezleri ve kuvvetli Bronsted asit merkezleri önem göstermektedir. Ni/NaY, Ni/NaY-S, Ni/MS ve Ni/MS-S katalizörlerine ait FTIR spektrumları Şekil 6.27’de verilmiştir. FTIR sonuçları incelendiğinde tüm katalizörlerin yaklaşık 1460 cm^{-1} dalga boyunda Lewis asit bölgelerinin ve yaklaşık 1660 cm^{-1} dalga boyunda Bronsted asit bölgelerinin pik verdiği görülmektedir. Literatür çalışmalarına bakıldığında ise piridin adsorplanmış numunelerin FTIR spektrumunda Lewis asit bölgelerinin $1445\text{--}1450$ ve 1598 cm^{-1} dalga boylarında pik verdiği ve Bronsted asit bölgelerinin 1540 ve 1640 cm^{-1} dalga boylarında pik verdiği görülmüştür [29]. MS destekli katalizörler, NaY zeolit destekli katalizörlere göre daha şiddetli pik vermişlerdir. Bu durum MS destekli katalizörlerin daha asidik olduğunu göstermektedir.



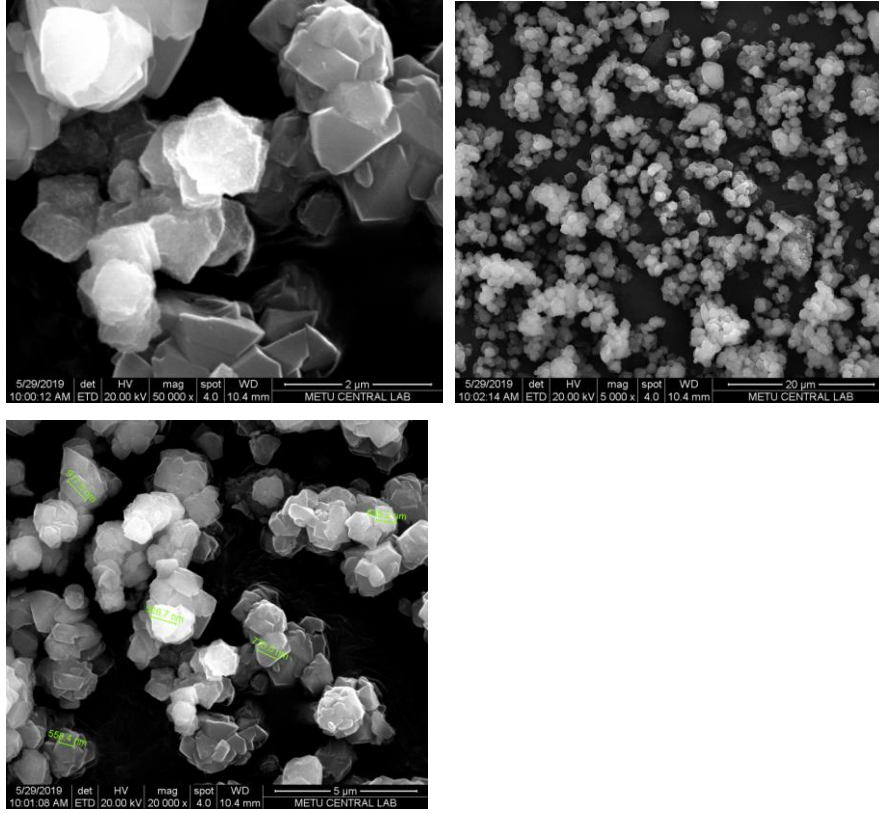
Şekil 6.27. Ni/NaY, Ni/NaY-S, Ni/MS ve Ni/MS-S katalizörlerine ait FTIR spektrumları

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji dağılım X-Işını spektroskopisi (EDX)

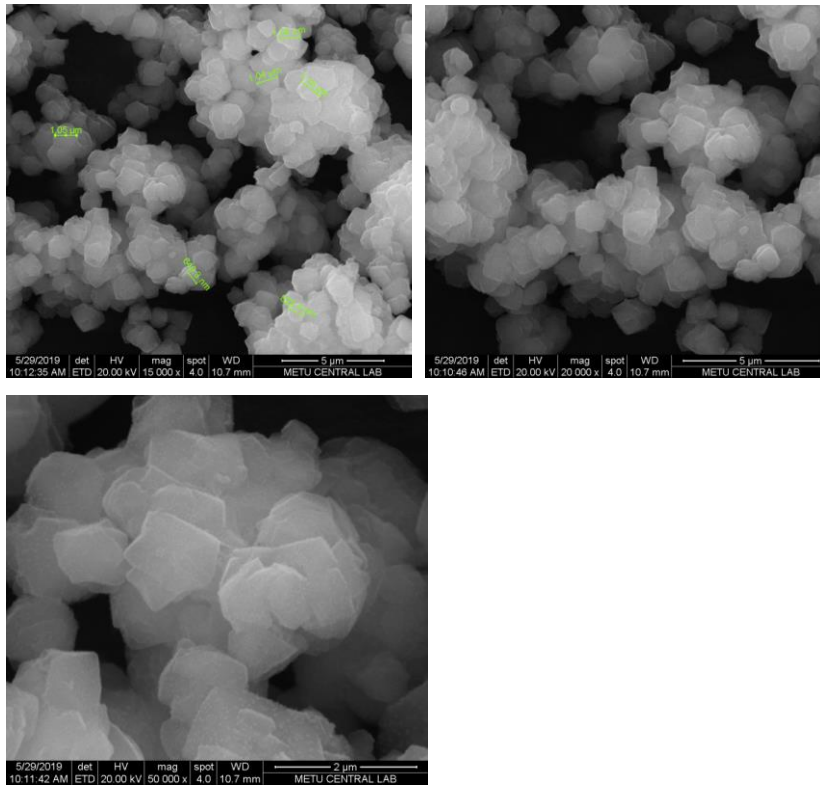
SEM karakterizasyon tekniği ile katalizörlerin parçacık boyutları, gözenek büyüklükleri ve yapıları belirlenmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri ile destek maddenin ve yapıya eklenen yüzey aktif maddenin katalizör yapısına olan etkisi incelenmiştir. Ni/NaY ve Ni/NaY-S katalizörlerine ait SEM görüntüleri Şekil 6.28 ve Şekil 6.29’da verilmiştir. Ni/MS ve Ni/MS-S katalizörlerine ait SEM görüntüleri Şekil 6.30 ve Şekil 6.31’de verilmiştir. Genel olarak katalizörlerin homojen parçacık boyutuna sahip oldukları, parçacıklar arası boşluklar olduğu ve parçacıkların küresel olmadığı görülmektedir.

EDX ise SEM ile birlikte kullanılan ve maddenin element bileşimi ile ilgili bilgi veren karakterizasyon tekniğidir. Ni/NaY, Ni/NaY-S, Ni/MS ve Ni/MS-S katalizörlerine ait EDX sonuçları Çizelge 6.10’da verilmiştir. Ni/NaY ve Ni/NaY-S katalizörlerinde Si/Al oranları sırasıyla 2,72 ve 2,36 olarak bulunmuştur. MS destekli katalizörlerde ise Si/Al oranları yaklaşık 1 olarak bulunmuştur. Yüzeyden alınan kütesel metal oranları incelendiğinde ise Ni/MS-S katalizörünün kütlece nikel oranının diğer katalizörlere göre yüksek olduğu görülmüştür ve 7,41 olarak bulunmuştur.

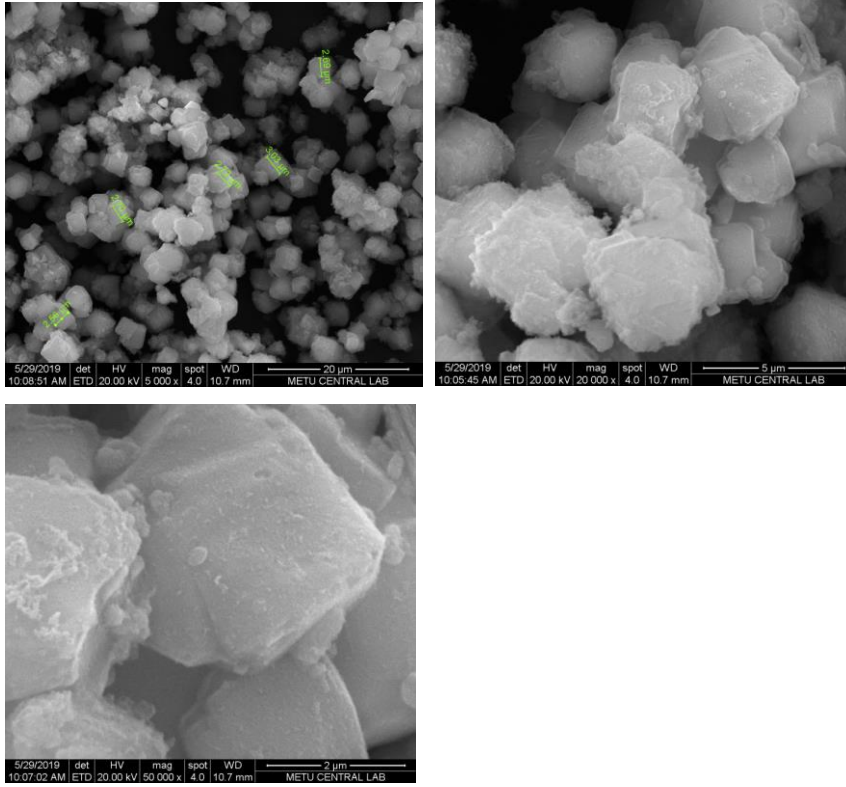
FTIR analizine göre nikel katkılı moleküler elek destekli katalizörler daha çok sayıda asidik bölgelere sahiptir. EDX sonuçları ise moleküler elek destekli katalizörleri Si/Al oranının NaY destekli katalizörlerin Si/Al oranından daha düşük olduğunu yani yapısında daha çok miktarda Al_2O_3 bulundurduğunu göstermektedir. Si/Al oranı yükseldikçe asitlik düşmektedir. Hem FTIR analizinden hem de EDX analizinden elde edilen sonuçlar birbirini destekler niteliktedir. Bu durumda hem CO metanlaşmasında hem de CO_2 metanlaşmasında aynı metal katkılı katalizörlerde daha asidik destekler ile daha yüksek aktivite elde edilmektedir. Pandey ve arkadaşlarının (2016) yılında yaptığı çalışma Al_2O_3 ’ in pozitif etkisini destekler niteliktedir. Farklı destekler ile çalışmışlar ve metanlaşma için en iyi aktiviteyi Al_2O_3 desteği üzerinden elde etmişler [10]. Dolayısıyla bu çalışmada destek olarak moleküler elek, aktif bileşen olarak nikel her iki metanlaşma reaksiyonu için en uygun katalizör bileşenleridir.



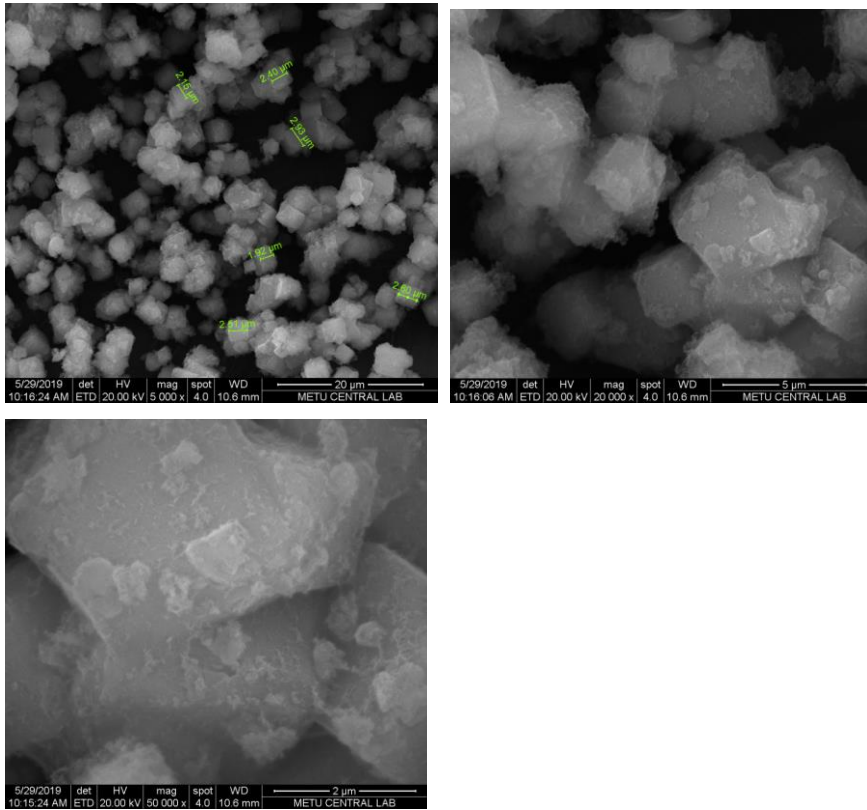
Şekil 6.28. Ni/NaY katalizörüne ait SEM görüntüleri



Şekil 6.29. Ni/NaY-S katalizörüne ait SEM görüntüleri



Şekil 6.30. Ni/MS katalizörüne ait SEM görüntüleri



Şekil 6.31. Ni/MS-S katalizörüne ait SEM görüntüleri

Çizelge 6.10. EDX analiziden elde edilen katalizör yapısında bulunan bileşenlerin kütle oranları (wt. %)

Katalizör	Ni	Si	Al	Na	O	Si/Al
Ni/NaY-Zeolit	5.21	26.41	9.7	7.91	50.77	2.72
Ni/NaY Zeolit-S	3.48	23.67	10.03	8.58	54.24	2.36
Ni/MS	4.23	19.69	19.06	14.07	14.07	1.03
Ni/MS-S	7.41	18.85	18.49	14.02	41.23	1.02

7. SONUÇLAR

Gerçekleştirilen bu çalışmada; farklı destek türünün ve yüzey aktif madde etkisinin; nikel, demir, bakır ve kobalt içeren katalizörlerin karakteristik özelliklerine, CO ve CO₂ metanlaşma reaksiyonu için katalitik aktivitelerine etkileri incelenmiştir. Bu doğrultuda Fe/NaY, Co/NaY, Cu/NaY, Ni/NaY, Fe/MS, Co/MS, Cu/MS, Ni/MS katalizörleri ilk olarak geleneksel emdirme yöntemi ile daha sonrasında ise emdirme yöntemine yüzey aktif madde eklenerek sentezlenmiştir.

Sentezlenen katalizörler, XRD ve N₂ fizisorpsiyon karakterizasyon metotları ile karakterize edilmiştir. Elde edilen XRD sonuçları literatür araştırmaları ile karşılaştırılmış ve literatür sonuçlarının elde edilen katalizör sonuçlarını desteklediği görülmüştür. Sentezlenen tüm katalizörlerde metal ve yüzey aktif madde yüklemesinin, kullanılan destek maddelerin yapısında bozulmaya yol açmadığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen en şiddetli piklerden katalizörlerin ortalama kristal boyutları hesaplanmıştır ve moleküler elek destekli katalizörlerin NaY zeolit destekli katalizörlere göre daha yüksek ortalama kristal boyutuna sahip oldukları görülmüştür. Yüzey aktif madde eklenmesi ile tüm katalizörlerin ortalama kristal boyut değerlerinde düşme meydana gelmiştir. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm grafikleri incelendiğinde ise NaY zeolit destekli katalizörlerin IV. tip izoterm benzediği görülmektedir. Tip IV izoterminin oluşması NaY zeolit desteğinin yapısından kaynaklanmaktadır. Moleküler elek destekli katalizörlerin ise V. tip izoterm benzediği görülmektedir. Katalizörlere yüzey aktif madde eklenmesi ile izoterm tiplerinde belirgin bir değişiklik meydana gelmemiştir. Ortalama gözenek çapı sonuçları incelendiğinde tüm katalizörlerin gözenek dağılımlarının geniş olduğu ve mezogözenekli yapıya sahip oldukları görülmüştür. Genel olarak sentezlenen katalizörlerin tek bir ortalama gözenek çapına değil, birden fazla gözenek çapına sahip oldukları görülmüştür. Farklı destek madde kullanılmasının ve yüzey aktif madde eklenmesinin gözenek çapı değerlerini değiştirmediği görülmüştür. Gözenek hacim değer sonuçları incelendiğinde katalizörlerin mezogözenek + mikrogözenek hacim sonuçlarının makrogözenek hacim sonuçlarına göre yüksek olduğu ve NaY zeolit ile sentezlenen katalizörlerin MS ile sentezlenen katalizörlere göre daha yüksek gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuç NaY zeolit desteğinin yüksek yüzey alanlı yapısından kaynaklanmaktadır. BET yüzey alanı sonuçlarına bakıldığında ise, NaY zeolit ile sentezlenen katalizörlerin MS ile sentezlenen katalizörlere göre oldukça yüksek yüzey

alanına sahip oldukları görülmüştür. Bu fark NaY zeolit desteğinin yüksek yüzey alanına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Yüzey aktif madde eklenmesi BET yüzey alanı sonuçlarında artış meydana getirmiştir, en yüksek yüzey alanı sonuçları katalizörler destek maddelerine göre incelendiğinde Ni/NaY-S ve Ni/MS-S katalizörlerinde elde edilmiştir. Bu sonuç yüzey aktif madde-destek-başlangıç tuzu etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Her iki destek için nikel başlangıç tuzu yüzey aktif madde ile olumlu etkileşim verdiğinden nikel içeren katalizörler ile aktivite çalışmalarında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yüzey aktif madde ile nikelin olumlu etkileşimi, destek yüzeyinde nikelin daha iyi dağılmasına ve böylece reaksiyonun gerçekleşeceği aktif merkez sayısının daha çok olmasına neden olmuştur.

Sentezlenen katalizörlerin CO ve CO₂ metanlaşma reaksiyonları için katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Her iki reaksiyon için dönüşüm grafikleri incelendiğinde yalnızca Ni/MS, Ni/MS-S, Ni/NaY ve Ni/NaY-S katalizörlerinin dönüşüm verdiği görülmüştür. CO metanlaşma reaksiyonu için Ni/MS-S 325°C’de % 94 dönüşüm verirken, Ni/MS katalizörü 125°C’de % 10 dönüşüm vermiştir. Ni/NaY-S katalizörü 325°C’de % 19 dönüşüm verirken, Ni/NaY katalizörü 275°C’de yaklaşık % 30 CO dönüşüm vermiştir. Fakat katalizörün aktivitesinde 275°C’ den sonra keskin bir düşüş gerçekleşmiştir. CO₂ metanlaşma reaksiyonu için ise Ni/MS-S 500°C’de % 50 dönüşüm verirken, Ni/MS katalizörü 600°C’de % 23 dönüşüm vermiştir. Ni/NaY ise 600°C’de % 13 dönüşüm verirken, Ni/NaY-S katalizörü 600°C’de % 19 dönüşüm vermiştir. NaY zeolit destekli katalizörler ve geleneksel emdirme yöntemi ile hazırlanmış Ni/MS katalizörlerinden elde edilen düşük aktivite tersinir su gazı reaksiyonu ile karbon monoksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. CO₂ metanlaşma reaksiyonu gerçekleşirken oluşan su ile beslemede bulunan CO₂’ in reaksiyona girip CO oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. RWGS reaksiyonu sebebiyle yükselen sıcaklıkla beraber CO oluştuğu için metanlaşma hızında düşüş gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde MS destekli NiO katalizörünün, NaY-zeolit destekli katalizörden daha aktif olduğu görülmüştür. Yüzey aktif madde eklenmesinin ise katalitik aktiviteyi artırdığı görülmektedir. Besleme pikine bağlı olarak diğer sıcaklıklarda alınmış dönüşüm pikleri Ek-3’ de verilmiştir, fakat herhangi bir dönüşüm olmadığı görülmektedir.

Gerçekleştirilen aktivite çalışmaları sonucunda dönüşüm veren katalizörlere neden daha iyi aktivite verdiğini belirleyebilmek için SEM/EDX ve FTIR karakterizasyon testleri uygulanmıştır. SEM görüntüleri katalizörlerin homojen parçacık boyutuna sahip olduklarını,

parçacıklar arası boşluklar olduğunu ve parçacıkların küresel değil yaprak-tetragonal şeklinde olduğunu göstermektedir. Bu durum zeolitlerin karakteristik özelliklerini sergilediğini desteklemektedir. EDX sonuçları Ni/MS-S katalizöründeki kütlece nikel oranının diğer katalizörlere göre yüksek olduğunu göstermektedir. Ek olarak NaY zeolit destekli katalizörlerin Si/Al oranlarının, moleküler elek destekli katalizörlerin Si/Al oranlarına göre yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar Ni/MS-S katalizörünün diğer katalizörlerden yüksek aktivite verme sebebini açıklamaktadır. FTIR spektrum sonuçları literatür araştırmaları ile karşılaştırılmış ve literatür sonuçlarının elde edilen katalizör sonuçlarını desteklediği görülmüştür. MS destekli katalizörlerin, NaY zeolit destekli katalizörlere göre daha asidik olduğu belirlenmiştir. Hem FTIR analizinden hem de EDX analizinden elde edilen sonuçlar birbirini destekler niteliktedir. Daha yüksek asiditeye sahip MS destekli katalizörlerin yüksek aktivite göstermeleri de bu sonuçlar ile desteklenmiştir. Katalizörlerin asiditesi, katalizörlerin reaksiyon aktivitelerine etki etmektedir.

Yapılan bu çalışmalar sonucunda CO ve CO₂ metanlaşma reaksiyon çalışmaları için; birlikte metanlaşma reaksiyonun çalışılması, dönüşüm elde edilen katalizörlerde deaktivasyon çalışmalarının yapılması, katalizörlerin sentezlenirken yüzde metal oranının arttırılarak sentezlenmesi ve katalizörlere güçlendirici eklenerek iyileştirme yapılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

1. Munoz-Murillo, A., Martinez, L., M., Dominguez, M., I., Odriozola, J., A., Centeno, M., A. (2018). Selective CO methanation with structure RuO₂/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 236, 420-427.
2. Nematollahi, B., Rezaei, M., Amini, E., Lay, E., N. (2018). Preparation of high surface area Ni/MgAl₂O₄ nanocatalysts for CO selective methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 772-780.
3. Zhou, R., Rui, N., Fan, Z., Liu, C. (2016). Effect of the structure of Ni/TiO₂ catalyst on CO₂ methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 22017-22025.
4. Demelle, R., Duarte, R., B., Franken, T., Burnat, D., Holzer, L., Borgschulte, A., Heel, A. (2016). Development of improved nickel catalysts for sorption enhanced CO₂ methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 20185-20191.
5. 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.
6. Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., Prabhakaran, P., Bajohr, S. (2016). Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel*, 166, 276-296.
7. Lu, H., Yang, X., Gao, G., Wang, J., Han, C., Liang, X., Li, C., Li, Y., Zhang, W., Chen, X. (2016). Metal (Fe, Co, Ce or La) doped nickel catalyst supported on ZrO₂ modified mesoporous clays for CO and CO₂ methanation. *Fuel*, 183, 335-344.
8. Derekaya, F., Yaşar, G. (2011). The CO methanation over NaY-zeolite supported Ni/Co₃O₄, Ni/ZrO₂, Co₃O₄/ZrO₂ and Ni/Co₃O₄/ZrO₂ catalysts. *Catalysis Communications*, 13, 73-77.
9. Shimoda, N., Fujiwara, M., Tani, K., Shoji, D., Takahashi, M., Akiyama, K., Satokawa, S. (2018). Durability of Ni/TiO₂ catalyst containing trace chlorine for CO selective methanation. *Applied Catalysis A: General*, 557, 7-14.
10. 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.
11. Tada, S., Shimizu, T., Kameyama, H., Haneda, T., Kikuchi, R. (2012). Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 5527-5531.
12. Takano, H., Krihata, Y., Izumiya, K., Kumagai, N., Habazaki, H., Hashimoto, K. (2016). Highly active Ni/Y-doped ZrO₂ catalysts for CO₂ methanation. *Applied Surface Science*, 388, 653-663.

13. Zhang, L., Gao, Z., Bao, L., Ma, H. (2018). Influence of the supports ZrO_2 on selective methanation of CO over the nickel supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 9287-9295.
14. Barrientos, J., Lualdi, M., Suarez, P., R., Montes, V., Boutonnet, M., Jaras, S. (2015). CO methanation over TiO_2 -supported nickel catalysts: A carbon formation study. *Applied Catalysis A: General*, 502, 276-286.
15. Li, S., Gong, D., Tang, H., Ma, Z., Liu, Z-T., Liu, Y. (2018). Preparation of bimetallic Ni@Ru nanoparticles supported on SiO_2 and their catalytic performance for CO methanation. *Chemical Engineering Journal*, 334, 2167-2178.
16. Tao, M., Meng, X., Lv, Y., Bian, Z., Xin, Z. (2016). Effect of impregnation solvent on Ni dispersion and catalytic properties of Ni/SBA-15 for CO methanation reaction. *Fuel*, 165, 289-297.
17. Tao, M., Xin, Z., Meng, X., Bian, Z., Lv, Y. (2017). Highly dispersed nickel within mesochannels SBA-15 for CO methanation with enhanced activity and excellent thermostability. *Fuel*, 188, 267-276.
18. Fan, Z., Sun, K., Rui, N., Zhao, B., Liu, C. (2015). Improved activity of Ni/ MgAl_2O_4 for CO_2 methanation by the plasma decomposition. *Journal of Energy Chemistry*, 24, 655-659.
19. Zhao, K., Wang, W., Li, Z. (2016). Highly efficient Ni/ ZrO_2 catalysts prepared via combustion method for CO_2 methanation. *Journal of CO_2 Utilization*, 16, 236-244.
20. Ashok, J., Ang, M., L., Kawi, S. (2017). Enhanced activity of CO_2 methanation over Ni/ CeO_2 - ZrO_2 catalysts: Influence of preparation methods. *Catalysis Today*, 281, 304-311.
21. Wang, H., Ma, N., Cao, Y., Yu, H., Zuo, J., Fan, W., Peng, F. (2019). Cobalt and cobalt oxide supported on nitrogen-doped porous carbon as electrode materials for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 3649-3657.
22. Saraev, A., A., Tsapina, A., M., Fedorov, A., V., Trigub, A., L., Bulavchenko, O., A., Vinokrov, Z., S., Zubavichus, Y., V., Kaichev, V., V. (2019). CuFeAl-composite catalysts of oxidation of gasification products of solid fuels: In situ XAS and XRD study. *Radiation Physics and Chemistry*.
23. Hamedan, S., S., Abdi, M., Sheibani, S. (2018). Comparative study on hot Rolling of Cu-Cr and Cu-Cr-CNT nanocomposites. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 28, 2044-2052.
24. Satterfield, C., N. (1980). *Heterogeneous Catalysis in Practise*. New York, Mc-Graw Hill Book, 21-41.
25. Christofell, E., G. (1989). *Laboratory studies of heterogeneous catalytic processes*. New York, Elsevier Science Publishing Company, 121-139.

26. Niemantsverdriet, J., W. (2000). *Spectroscopy in Catalysis An Introduction*. Weinheim, Second Completeley Revised Edition, Wiley-Vch.
27. Gregg, J., Sing, K., S., W. (1982). *Adsorption surface area and porosity*. London, Academic Press, 45-65.
28. Han, C., Wang, H., Zhang, L., Li, R., Zhang, Y., Luo, Y., Zheng, X. (2011). Characterization and investigation on the difference of hydrothermal stability for ordered mesoporous aluminosilicate sieves. *Advanced Powder Technology*, 22, 20-25.
29. Yaşyerli, S., Aktaş, Ö. (2012). Propanın Oksidatif Dehidrojenasyonu için Doğrudan Sentez ve Emdirme Yöntemleriyle Hazırlanmış MCF Destekli V-Mo-Nb Katalizörleri. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 27(1), 49-58.
30. Mohammed, A., M., M., Ahmed, M., J., Hameed, B., H. (2018). NaY zeolite from wheat (*Triticum aestivum* L.) straw ash used for the adsorption of tetracycline. *Journal of Cleaner Production*, 172, 602-608.
31. Balcar, H., Cejka, J. (2013). Mesoporous molecular sieves as advanced supports for olefin metathesis catalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 3107-3124.
32. Li, Y., Peiwei, H., Haibo, J., Huangzhao, W., Weijun, L., Lei, M., Chunhua, X. (2019). Catalytic ozonation of three isomeric cresols in the presence of NaCl with nano-mesoporous β -molecular sieves. *Process Safety and Environmental Protection*, 129, 63-73.
33. Osakoo, N., Pansakdanon, C., Sosa, N., Deekamwong, K., Keawkumay, C., Rongchapo, W., Chanlek, N., Jitcharoen, J., Prayoonpokarach, S., Wittayakun, J. (2017). Characterization and comprehension of zeolite NaY/mesoporous SBA-15 composite as adsorbent for paraquat. *Materials Chemistry and Physics*, 193, 470-476.
34. Yuan, L., Qiu, Z., Yang, J., Li, Z., Farooq, U., Lu, Y., Lyu, S. (2018). Adsorption performance and mechanism for phosphate removal by cerium hydroxide loaded on molecular sieve. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 93, 450-460.
35. Zhou, C., Sun, T., Gao, Q., Alshameri, A., Zhu, P., Wang, H., Qui, X., Ma, Y., Yan, C. (2014). Synthesis and characterization of ordered mesoporous aluminosilicate molecular sieve from natural halloysite. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineer*, 45, 1073-1079.

EKLER

EK-1. Katalizör Hazırlamak İçin Gereken Kimyasal Madde Miktarlarının Hesaplanması

Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ni(NO₃)₂.6(H₂O) (Merck)

Fe(NO₃)₃.9(H₂O) (Carlo Erba)

Co(NO₃)₂.6(H₂O) (Carlo Erba)

Cu(NO₃)₂.3(H₂O) (Sigma-Aldrich)

Moleküler Siev (Sigma-Aldrich)

Na-Y zeolit (Sigma-Aldrich)

CTAB (Merck)

1.5g. kütlece %5 metal içeren Ni/MS katalizörü sentezlemek için gerekli olan kimyasal madde miktarının hesaplanması

MA[Ni(NO₃)₂.6H₂O] = 290.79 g/mol

MA[Ni] = 58.693 g/mol

Destek madde miktarı : 0.95 x 1.5= 1.425 g destek maddesi miktarı

Nikel miktarı : 0.05 x 1.5 = 0.075 g kullanılması gereken nikel miktarı

0.075 g Ni elde etmek için gerekli Nikel (II) nitrat hekzahidrat miktarı :

$$0.075g \text{ Ni} \times \frac{1gmol \text{ Ni}}{58.693g \text{ Ni}} \times \left[\frac{1g \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6(H_2O)}{1gmol \text{ Ni}} \right] \times \left[\frac{290.79g \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6(H_2O)}{1gmol \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6(H_2O)} \right] = 0.371g$$

Yüzey aktif madde içeren katalizör için yüzey aktif madde miktarının hesaplanması

$$\frac{0.075g \text{ Ni}}{58.693g / mol \text{ Ni}} = 1.278 \times 10^{-3} mol \text{ Ni}$$

EK-1.(devam) Katalizör Hazırlamak İçin Gereken Kimyasal Madde Miktarlarının Hesaplanması

$$\frac{mol(CTAB)}{mol(Ni)} = 0.1 \quad [17]$$

$$\frac{mol(CTAB)}{1.278 \times 10^{-3} mol Ni} = 0.1$$

$$mol(CTAB) = 1.278 \times 10^{-4} mol$$

$$MA(CTAB) = 364.45 g / mol$$

$$1.278 \times 10^{-4} mol(CTAB) \times \frac{364.45 g(CTAB)}{1 mol(CTAB)} = 0.0465 g CTAB$$

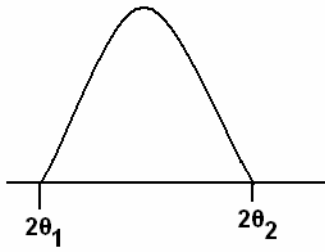
EK-2. Ortalama Kristal Boyutunun Hesaplanması

$$d = \frac{K\lambda}{\beta_d \cos \theta} \quad \text{Scherrer denklemi}$$

$$\lambda = 1.541 \text{ \AA}$$

$$K = 0.89 \text{ [7]}$$

Ni/MS katalizörünün ortalama kristal boyutu hesabı aşağıda örnek olarak verilmiştir



$$\theta_1 = 16.88^\circ$$

$$\theta_2 = 17.35^\circ$$

$$\theta_{\text{ortalama}} = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \longrightarrow \theta_{\text{ortalama}} = 17.115^\circ$$

$$\beta_d = \Delta(\theta) = (\theta_1 - \theta_2) \longrightarrow \beta_d = 0.47^\circ = 0.0082 \text{ radyan}$$

Hesaplanan bu değerler yerine konulduğunda;

$d = 175 \text{ \AA}$ olarak elde edilir.

EK-3. Katalitik Aktivitenin Hesaplanması

$[CO]_0$ = Besleme gazı içindeki CO konsantrasyonu

$[CO]_f$ = Oluşan ürün içindeki CO konsantrasyonu

$$\%CO \text{ Dönüşüm} = \%X_{CO} = \frac{[CO]_0 - [CO]_f}{[CO]_0} \times 100$$

Örnek 1 : CO metanlaşma reaksiyonu için demir içeren katalizörlerin Gaz Kromatografi cihazından elde edilen ham dataları

	Fe/NaY	Fe/NaY-S	Fe/MS	Fe/MS-S
Besleme	167608,75	167608,75	165780,13	165780,13
	175600,72	175600,72	172569,24	172569,24
Oda sıcaklığı	157581,82	166348,14	180869,57	186543,27
	164319,65	166070,60	178991,95	197237,49
125°C	171185,43	181555,18	180660,47	177812,40
	173923,29	182419,17	186105,18	175782,55
175°C	176583,82	178663,21	180216,21	179357,30
	175118,11	175984,25	180547,41	147582,35
225°C	179710,98	173716,96	177170,98	170359,78
	175427,33	173656,24	177668,81	176363,30
275°C	177606,16	171916,21	178505,11	184554,19
	180188,14	174929,09	179479,11	181193,81
325°C	184107,09	178075,32	180905,89	187049,55
	188349,92	173982,66	180195,35	186447,73

EK-3.(devam) Katalitik Aktivitenin Hesaplanması

Örnek 2 : CO metanlaşma reaksiyonu için kobalt içeren katalizörlerin Gaz Kromatografi cihazından elde edilen ham dataları

	Co/NaY	Co/NaY-S	Co/MS	Co/MS-S
Besleme	4589265,25	4589265,25	3709535,73	3879018,96
	3856541,43	3856541,43	3785208,13	3838147,02
Oda sıcaklığı	3904865,94	3718806,79	4668160,04	4437849,01
	3654972,88	3742232,94	4671364,32	4240330,27
125°C	3772671,01	4022002,69	4957448,90	4661236,84
	3823260,78	3993367,62	4858365,89	4783839,12
175°C	3839309,09	4025064,93	5341246,99	4613584,78
	4079106,73	3930100,53	4904675,76	4580229,13
225°C	3823147,59	4043565,12	5215393,02	4557048,43
	3745549,45	3996308,42	5115784,54	4727956,20
275°C	4061263,95	3856432,24	5316160,02	4481596,96
	4133186,88	4080349,94	5367962,13	4622584,14
325°C	4062390,02	4052692,67	5225890,17	4652475,08
	4075491,52	4174290,15	5173260,37	4576490,65

Örnek 3 : CO₂ metanlaşma reaksiyonu için Ni/MS katalizörünün Gaz Kromatografi cihazından elde edilen ham dataları

	CO ₂	CH ₄	CO
Besleme	3845655,14	-	-
	3950305,15	-	-
Oda sıcaklığı	2960528,62	-	-
	3895874,25	-	-
300°C	3879930,51	5415,28	95685,95
	3815721,54	3275,29	84124,64
400°C	3399915,42	56033,75	669828,73
	3434910,99	54212,2	681085,08
500°C	3166326,40	111897,98	1096128,21
	3219081,10	108766,42	1090700,7
600°C	3026484,73	25835,12	1396215,85
	2959152,34	45110,96	1499018,61

EK-4. Gaz Kromatograf Cihazının Çalışması

- 1) Gaz kromatograf cihazına giden He ve N₂ tüpleri açılır ve belirlenen dış basınca ayarlanır.
- 2) Gaz kromatografi cihazı açılır.
- 3) İstenilen oranda besleme gaz karışımını ayarlamak için %100 H₂, %10-90 CO-He, %100 He tüpleri açılır. Akış ölçerler yardımı ile tasarlanan bileşimdeki gaz karışımını elde etmek için belirlenen akış hızlarına ayarlanır.
- 4) Gaz kromatografi cihazının bağlı olduğu bilgisayar açılır.
- 5) Bilgisayardan TCDNavigator programı açılır ve metot seçilir.
- 6) Metot seçildikten sonra program hazır (ready) konumuna geldiğinde “run” tuşuna basılır ve analiz başlatılır.
- 7) Analiz tamamlandıktan sonra ise ilk olarak bilgisayar programı kapatılır, daha sonra gaz kromatografi cihazı kapatılır ve son olarak tüpler kapatılır.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ODABAŞI ERKAL, Selin
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 27.08.1992, Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0537 548 28 11
 e-mail : selinodabasi27@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2015
Lise	Anıttepe Lisesi	2010

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
Kasım 2018 - Halen	Petkim Petrokimya Holding A.Ş.	Uzman Yardımcısı

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Derekaya Balıkçı F., Erkal Odabaşı S. (2018, April). *Methanation Of Carbondioxide Over The NaY-Zeolite And Molecular Sieve Supported NiO Composed Catalysts*. International Congress On Engineering And Life Science (ICELIS 2018), Kastamonu, Turkey.



GAZİ GELECEKTİR..