
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

KARBONMONOKSİT METANLAŞMA REAKSİYONU İÇİN ZEOLİT DESTEKLİ KATALİZÖRLER GELİŞTİRİLMESİ VE MİKROKANALLI REAKTÖRDE TEST EDİLMESİ

Yusuf Serkan KILINÇ

DOKTORA TEZİ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2023

ETİK BEYAN

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

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

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

Yusuf Serkan KILINÇ

23/06/2023

KARBONMONOKSİT METANLAŞMA REAKSİYONU İÇİN ZEOLİT DESTEKLİ KATALİZÖRLER GELİŞTİRİLMESİ VE MİKROKANALLI REAKTÖRDE TEST EDİLMESİ

(Doktora Tezi)

Yusuf Serkan KILINÇ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2023

ÖZET

Bu çalışmanın amacı karbon monoksit metanlaşma reaksiyonu için SAPO-34 ve HZSM-5 zeolit destekli NiO içeren katalizörlerin hazırlanması, karakteristik özelliklerinin belirlenmesi ve katalitik aktivitelerinin hem klasik reaktörde hem de mikro kanallı mikro reaktörde test edilmesidir. ZSM-5 zeoliti iyon değiştirme yöntemiyle hidrojen ile doyurularak HZSM-5 formuna getirilmiştir. SAPO-34 zeolit desteği hidrotermal sentez metoduyla sentezlenmiştir. Gerçekleştirilen bu çalışmada CO metanlaşma reaksiyonu için SAPO-34 ve HZSM-5 zeolitleriyle desteklenmiş %15 NiO içeren katalizörler hem emdirme yöntemiyle hem de yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentez sürecinde çözücü olarak su, 1-Propanol, etil alkol ve aseton kullanılmıştır. Hazırlanan destek ve katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları için Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FTIR), X-ışını kırınım deseni analizi (XRD), N2 fizisorpsiyon analizi ve elektron mikroskopisi analizleri (SEM ve HRTEM) yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) analizleri sonucunda yüzey aktif maddenin NiO kristal fazının desteğin gözenekli yapısı içine girmesine katkı sağladığı görülmüştür. Klasik reaktörde ise CO metanlaşması için katalitik aktivite çalışmaları sonucunda 276 °C'de % 50 CO dönüşüm verme sıcaklığı (T1/2) ile emdirme yöntemiyle üretilen 1-Propanol kullanılarak hazırlanmış %15 NiO/HZSM-5 katalizörü en iyi katalitik aktivite performansını göstermiştir. En yüksek katalitik aktiviteye sahip diğer katalizör ise 295 °C' de % 50 CO dönüşüm verme sıcaklığı ile (T1/2) yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle ve 1-Propanol ile hazırlanmış %15 NiO/HZSM-5 katalizörü olarak belirlenmiştir. HZSM-5 destekli katalizörler SAPO-34 destekli katalizörlere daha yüksek katalitik aktivite performansı göstermişlerdir. Çözücü olarak 1-Propanol kullanılarak hazırlanmış katalizörlerden yüksek aktiviteler elde edilmiştir. Hazırlanan katalitik aktiviteleri aynı zamanda mikro kanallı mikro reaktörde de test edilmiştir. Katalizörden büyük çoğunluğu mikro kanallı mikro reaktörde daha yüksek aktivite performansı göstermiştir.

Bilim Kodu	:	91209
Anahtar Kelimeler	:	Metanlaşma, mikro reaktör, zeolit, katalizör, metan
Sayfa Adedi	:	98
Danışman	:	Prof. Dr. Filiz DEREKAYA

DEVELOPMENT OF ZEOLITE SUPPORTED CATALYSTS FOR CARBONMONOXIDE METHANATION REACTION AND TESTING IN A MICROCHANNEL REACTOR

(Ph.D. Thesis)

Yusuf Serkan KILINÇ

GAZI UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2023

ABSTRACT

The aim of this study is to prepare SAPO-34 and HZSM-5 zeolite supported NiO-containing catalysts for carbon monoxide methanation reaction, to determine their characteristics and to test their catalytic activities both in conventional reactor and micro-channel micro-reactor. ZSM-5 zeolite was converted to HZSM-5 form by saturating with hydrogen by ion exchange method. SAPO-34 zeolite support was synthesized by hydrothermal synthesis method. In this study, catalysts containing 15% NiO supplemented with SAPO-34 and HZSM-5 zeolites for the CO methanation reaction were synthesized by both the impregnation method and the surfactant assisted impregnation method. Water, 1-Propanol, ethyl alcohol and acetone were used as solvents in the synthesis process. For the characterization studies of the prepared supports and catalysts, Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR), X-ray diffraction pattern analysis (XRD), N2 physisorption analysis and electron microscopy analyzes (SEM and HRTEM) were performed. As a result of scanning electron microscopy (SEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) analyzes, it was observed that the NiO crystal phase of the surfactant contributed to the penetration of the porous structure of the support. In the classical reactor, as a result of the catalytic activity studies for CO methanation, the 15% NiO/HZSM-5 catalyst prepared by using 1-Propanol produced by the impregnation method with 50% CO conversion temperature (T1/2) at 276 °C showed the best catalytic activity performance. The other catalyst with the highest catalytic activity was determined as 15% NiO/HZSM-5 catalyst prepared with 1-Propanol and with the surfactant assisted impregnation method with 50% CO conversion temperature (T1/2) at 295 °C. HZSM-5 supported catalysts showed higher catalytic activity performance than SAPO-34 supported catalysts. High activities were obtained from the catalysts prepared by using 1-Propanol as solvent. The prepared catalytic activities were also tested in the micro reactor. Most of the catalysts showed higher activity performance in the micro reactor.

Science Code : 91209
Key Words : Methanation, micro reactor, zeolite, catalyst, methane
Page Number : 98
Supervisor : Prof. Dr. Filiz DEREKAYA

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sürecinde, bana sabırla destek olan, bilgi, birikim ve ilgisini benden eksik etmeyen çok değerli hocam Prof. Dr. Filiz DEREKAYA'ya teşekkür ve minnetlerimi sunarım. Çalışmam sürecindeki doğru yönlendirmeleri ve yapıcı eleştirileri için Tez İzleme Komitesi üyeleri kıymetli hocalarım Prof. Dr. Ebru KONDOLAT SOLAK ve Dr. Öğrt. Üyesi Zeynep OBALI TUTUMLU'ya şükranlarımı sunarım. Tez çalışmamın gerçekleşmesinde maddi destek sağlayan 06-2019-01 nolu Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesine çok teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca arkadaşım Volkan DAĞLI'ya desteği ve öngörüleri için sevgilerimi sunarım. Deneysel çalışmalarım boyunca bilgi ve birikimlerini esirgemeyen Öğr. Gör. Dr. Silver GÜNEŞ'e teşekkürü borç bilirim. Tez çalışmamın her aşamasında desteklerini hep hissettiğim aileme ve özellikle ikiz kardeşim Dr. Öğrt. Üyesi Hasan Erkan KILINÇ 'a derinden şükranlarımı sunarım. Ayrıca tez çalışmam sürecinde manevi desteğini esirgemeyen, sabırla sürecin bir parçası haline gelen eşim Kübra CEYLAN KILINÇ'a minnetlerimi sunarım. Tamamlamış olduğum tez çalışmamı hayata bir gün önce "merhaba diyen oğlum Mert'e armağan ediyorum…

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi

RESİMLERİN LİSTESİ xiii

SİMGELER VE KISALTMALAR xiv

1. GİRİŞ 1

2. TEORİK BİLGİLER 5

2.1. Metan Gazı 5

2.1.1. Metan gazı sentez metotları 5

2.1.2. Metan ve metanlaşma reaksiyonun sanayideki önemi 6

2.2. Mikro Kanallı Reaktörler 7

2.2.1. Mikro kanallı reaktörlerin kullanım alanları 7

2.3. Katalizör Hazırlama Yöntemleri 8

2.3.1 Sol-jel Yöntemi 8

2.3.2. Birlikte çöktürme yöntemi 8

2.3.3. Yüzey aktif destekli birlikte çöktürme yöntemi 9

2.3.4. Emdirme yöntemi 9

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI 11

3.1. Mikro Kanallı Reaktör Kullanılarak Gerçekleştirilen Çalışmalar 11

3.1.1. Mikro kanallı reaktör kullanılarak gerçekleştirilen CO metanlaşması çalışmaları 11

Sayfa

3.1.2. Mikro kanallı reaktörler kullanılarak gerçekleştirilen diğer reaksiyon çalışmaları 14

3.2. Zeolit Destekler Kullanılarak Yapılmış Çalışmalar 17

3.2.1. Zeolit destekler kullanılarak yapılmış CO metanlaşma reaksiyonu üzerine çalışmalar 17

3.2.2. Zeolit destekler kullanılarak yapılmış CO_2 metanlaşma reaksiyonu üzerine çalışmalar 20

3.3. Katalitik Reaksiyonlarda Çözücü Türünün Aktiviteye Olan Etkisinin İncelendiği Bazı Çalışmalar 22

4. DENEYSEL ÇALIŞMA 27

4.1. Destek Bileşenlerinin Hazırlanması 27

4.1.1. ZSM-5 zeolit desteğinin asidik formunun hazırlanması 27

4.1.2. Hidrotermal sentez metodu ile SAPO-34 zeolit desteğin hazırlanması ... 28

4.2. SAPO-34 Zeolit Desteği Hazırlamak İçin Kullanılan Başlangıç Malzemeleri ... 28

4.3. Katalizörlerin Sentezlenmesi 30

4.3.1. Klasik emdirme yöntemi ile katalizörlerin hazırlanması 30

4.3.2. Yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile katalizörlerin hazırlanması 30

4.4. Katalizör Karakterizasyonu 31

4.4.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR) 31

4.4.2. X-Işını kırınım deseni analizi (XRD) 31

4.4.3. N_2 Fizisorpsiyon analizi 31

4.4.4. Elektron mikroskopisi analizleri (SEM ve HRTEM) 32

4.5. Katalitik Aktivite Çalışmaları 32

4.5.1. Klasik cam reaktörlü katalitik aktivite sistemi 32

4.5.2. Klasik cam reaktör kullanılarak yapılan metanlaşma reaksiyon çalışmaları 33

4.5.3. Mikro kanallı mikro reaktörde yapılan metanlaşma reaksiyon çalışmaları 34

Sayfa

4.5.4. Klasik cam reaktörde metanlaşma reaksiyonu için deaktivasyon çalışmaları 36

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA 37

5.1. Katalizör Karakterizasyon Sonuçları 37

5.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 37

5.1.2. X-ışını kırınım deseni (XRD) analizleri sonuçları 39

5.1.3. N_2 fizisorpsiyon analiz sonuçları 44

5.1.4. Taramalı elekteron mikroskopisi (SEM) sonuçları 55

5.1.5. Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskop (HRTEM) sonuçları 61

5.2. Karbon Monoksitin Metanlaşma Reaksiyonu Katalitik Aktivite Sonuçları 65

5.2.1. CO' in metanlaşma reaksiyonu için CH_4 oluşum sonuçları 75

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 79

KAYNAKLAR 85

EKLER 93

ÖZGEÇMİŞ 97

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 4.1. Hazırlanan katalizörler 27

Çizelge 5.1. X-Işını kırınım deseni (XRD) analiz sonuçlarından elde edilen katalizörlerin ve zeolitlerin ortalama kristal boyutları 44

Çizelge 5.2. Katalizörlerin N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen çok noktalı BET yüzey alanı sonuçları 46

Çizelge 5.3. Katalizörlerin N_2 fizisorpsiyonu analizinden elde edilen P/P_0= 0.96' da ki desorpsiyon verilerinden hesaplanmış Mikro+Mezo Gözenek hacim sonuçları 47

Çizelge 5.4. Katalizörlerin N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen Toplam (mikro+mezo+makro) gözenek hacim sonuçları 48

Çizelge 5.5. Katalizörlerin N_2 fizisorpsiyonu analizi sonucu BJH desorpsiyon metodu kullanılarak elde edilen ortalama gözenek çapı sonuçları 48

Çizelge 5.6. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş katalizörlerin hem klasik dikey reaktör hem de mikro kanallı reaktörde gerçekleştirilen CO metanlaşması aktivite çalışmasından elde edilen en yüksek CO dönüşüm sonuçları ve reaktör tipine göre aktivitedeki değişme 70

Çizelge 5.7. Yüzey aktif madde destekli yöntemi ile sentezlenmiş katalizörlerin hem klasik dikey reaktör hem de mikrokanallı mikroreaktörde gerçekleştirilen CO metanlaşması aktivite çalışmasından elde edilen en yüksek CO dönüşüm sonuçları ve reaktör tipine göre aktivitedeki değişme 70

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Metan gazının yapısı 5

Şekil 4.1. Katalitik aktivite sisteminin şematik görünümü 33

Şekil 4.2. Mikro kanallı reaktörün kapalı konumdaki üsten ve alttan görüntüsü 35

Şekil 5.1. HZSM-5 zeolit desteğin FTIR analiz diyagramı 38

Şekil 5.2. SAPO-34 zeolit desteğin FTIR analiz diyagramı 38

Şekil 5.3. H-ZSM-5 zeolit desteğin X-Işını kırınım diyagramı 41

Şekil 5.4. SAPO-34 zeolit desteğin X-Işını kırınım diyagramı 41

Şekil 5.5. Emdirme yöntemiyle hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörlerine ait X-ışını kırınımı diyagramları 42

Şekil 5.6. Yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 Ni katalizörlerine ait X-Işını kırınımı diyagramları 42

Şekil 5.7. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörü ve yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörüne ait X-Işını kırınımı diyagramları 43

Şekil 5.8. Yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörlerine ait X-Işını kırınımı diyagramları 43

Şekil 5.9. Emdirme yöntemiyle hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörlerine ait X-ışını kırınımı diyagramları 44

Şekil 5.10. HZSM-5 zeolit desteğine ait ortalama gözenek çapı dağılımları 49

Şekil 5.11. SAPO-34 katalizörlerine ait ortalama gözenek çapı dağılımları 49

Şekil 5.12. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörüne ve SAPO-34 zeolit desteğine ait ortalama gözenek çapı dağılımları 50

Şekil 5.13. Yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörlerine ve SAPO-34 zeolit desteğine ait ortalama gözenek çapı dağılımları 50

Şekil 5.14. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörlerine ve SAPO-34 zeolit desteğine ait ortalama gözenek çapı dağılımları 51

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.15. Yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörlerine ve SAPO-34 zeolit desteğine ait ortalama gözenek çapı dağılımları 51

Şekil 5.16. HZSM-5 zeolit desteğine ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi 52

Şekil 5.17. Yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörlerine ve HZSM-5 zeolit desteğine ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri 53

Şekil 5.18. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörlerine ve HZSM-5 zeolit desteğine ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri 53

Şekil 5.19. SAPO-34 zeolit desteğine ait N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi 54

Şekil 5.20. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörlerine ve SAPO-34 zeolit desteğine ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri 54

Şekil 5.21. Yüzey Aktif Madde Destekli Emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörlerine ve SAPO-34 zeolit desteğine ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri 55

Şekil 5.22. 1-Propanol kullanılarak hazırlanmış katalizörler üzerinden elde edilen CO metanlaşması için reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak katalitik aktivite sonuçları 71

Şekil 5.23. Etanol kullanılarak hazırlanmış katalizörler üzerinden elde edilen CO metanlaşması için reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak katalitik aktivite sonuçları 72

Şekil 5.24. Aseton kullanılarak hazırlanmış katalizörler üzerinden elde edilen CO metanlaşması için reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak katalitik aktivite sonuçları 73

Şekil 5.25. Su kullanılarak hazırlanmış katalizörler üzerinden elde edilen CO metanlaşması için reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak katalitik aktivite sonuçları 74

Şekil 5.26. En yüksek karbonmonoksit dönüşümü veren katalizörler için metan oluşum yüzdeleri 75

Şekil 5.27. HZSM-5 destekli 1-propanol kullanılarak her iki hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş en yüksek aktiviteyi gösteren katalizörler üzerinden gerçekleştirilen CO metanlaşması için deaktivasyon sonuçları 76

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 4.1. Üretilen mikro kanallı reaktördeki kanalların görüntüsü..... 35

Resim 4.2. Mikro kanallı reaktörün katalizör ile kaplanma süreci ve fırına yerleştirilmesi..... 36

Resim 5.1. 1-Propanol kullanılarak emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörüne ait taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri..... 57

Resim 5.2. 1-Propanol kullanılarak yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörüne ait taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri..... 58

Resim 5.3. 1-Propanol kullanılarak emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörüne ait taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri..... 59

Resim 5.4. 1-Propanol kullanılarak yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörüne ait taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri..... 60

Resim 5.5. 1-Propanol kullanılarak emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörüne ait yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi görüntüleri (HRTEM)..... 62

Resim 5.6. 1-Propanol kullanılarak yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörüne ait yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi görüntüleri (HRTEM).... 63

Resim 5.7. 1-Propanol kullanılarak emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörüne ait yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi görüntüleri(HRTEM)..... 64

Resim 5.8. 1-Propanol kullanılarak yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörüne ait yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi görüntüleri (HRTEM).... 65

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklamalar**
Å	Angstrom
cm^3	Santimetreküp
d	X-ışınlarının saçıldığı kristal düzlemler arası uzaklık
g	Gram
θ	Kırınım açısı
mg	Miligram
ml	Mililitre
nm	Nanometre
λ	X-ışını dalga boyu

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
BET	Brunauer, Emmett, Teller
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
XPS	X-ışını fotoelekteron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınım desenleri
Wt.	Kütle
% Wt.	Kütlesel Yüzde

1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen endüstri ve artan nüfusun getirdiği enerji tüketiminin artışı atmosfere salınan zararlı miktarında önemli bir artışa sebep olmaktadır. Dünyanın enerji ihtiyacını karşıladığı kaynaklar sırasıyla, petrol (%33), kömür (%30), doğal gaz (%24), hidroelektrik enerji (%7), nükleer enerji (%4) ve diğer yenilenebilir enerji kaynakları (%2) olarak belirtilmektedir [1]. Bu durum doğal enerji kaynağı rezervlerinde çok hızlı bir azalmaya sebep olmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların kullanımı sonucu açığa çıkan CO, NO_x, SO_x gazlarının oluşturduğu olumsuz etkiler çok ciddi boyutlara ulaşmıştır. Bu gazlardan CO ve CO_2 gazlarının da atmosfer için kirletici etkileri bilinmektedir. Belirtilen durumlar daha az kirletici yayan alternatif enerji kaynaklarının kullanımını gerekli kılmaktadır.

Metanlaşma reaksiyonları ile reaktanı olan CO_2 ve CO gaz ya da gaz karışımlarının H_2 gazı ile tepkimeye sokulmasıyla hem alternatif bir yakıt üretimini hem de bu gazların var olan zararlı etkilerini ortadan kaldırmak mümkün hale gelmiştir. CO ve CO_2 metanlaşma reaksiyonları rafinelerde hidrojenin arıtılması, hidrojen ya da amonyak tesislerinde gaz karışımlarından karbon oksitlerin uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanılan bir reaksiyon türüdür [2, 3].

Katalitik aktivite çalışmaları reaksiyonun türüne göre farklı türde reaktörlerde yapılabilmektedir. Laboratuvar çalışmalarında sıklıkla diferansiyel reaktörler tercih edilmektedir. Bunun nedeni reaksiyon sırasındaki kütle ve ısı transfer sınırlandırmalarını yok etmektedir. Geleneksel reaktörlerin metanlaşma çalışmaları için reaksiyon süresi, ısı/kütle transferi, sıcaklık kontrolü ve malzeme tüketimi gibi birçok konuda tıkanma noktasına gelmesi mikrokanallı mikro reaktörlere yönelimi arttırmıştır [4].

Katalitik reaksiyonlar için mikrokanallı mikro reaktörlerin yüksek yüzey alanının getirdiği yüksek yüzey hacim oranı mikro kanallı reaktörler için önemli avantajlardan biridir. Bu oran bir reaktör için 10.000-50.000 m^2/m^3 dür. Bu yüksek oran mikrokanallı paralel kanallar sayesinde sağlanmaktadır. Bu durumda reaksiyon hacmini %90' lara kadar çıkarabilmektedir [5]. Geleneksel sistemler de ise yüzey hacim oranı 1000 m^2/m^3 civarında kalmaktadır [6]. Düşük reaktan kullanımı da pahalı ve nadir bulanan reaktanların kimyasal prosesleri için ekonomik bir kazanç sağlamaktadır [7]. Mikro

kanallı mikro reaktörlerin kütle ve ısı transferinde de ciddi bir artış sağladığı bilinen avantajları arasındadır. Mikro kanallı reaktörlerin geleneksel sistemlere göre daha güvenli bir çalışma ortamı sağlaması da önemli bir kazanç olarak görülmektedir [8]. Son yıllarda zeolit destekler kullanılarak yapılan metanlaşma çalışmalarında umut verici sonuçlar ortaya konulmuştur. Zeolitler, en çok bilinen ve düzenli gözenek boyutuna sahip olan mikro gözenekli malzemelerdir. Su moleküllerinin bulunduğu gözenekleri barındıran, üç boyutlu bir ağ örgüsüne sahip, aluminosilikatlardır [9]. Zeolit desteklerin katalitik reaksiyonlara olumlu etkilerine birçok çalışmada vurgu yapılmıştır. Yüksek miktarda kanal ve gözenek boşluklarına sahip olan zeolitler, gözenekli yapısı, yüksek yüzey alanı gibi birçok özellikleri sayesinde metal katalizörlerin desteklenmesi için çok avantajlı malzemelerdir [10].

Nikel' in metanlaşma reaksiyonlarda sıklıkla aktif metal olarak kullanılan, en yüksek katalitik aktiviteye sahip olan katalizör bileşenlerinden biri olduğu geçmiş çalışmalarda vurgulanmıştır. Ayrıca CO metanlaşma reaksiyonlarındaki seçicilikleri dikkat çekidir. Diğer katalizörlere göre düşük maliyetlidir. Yüksek sıcaklıklarda çalışılmaya uygun bir katalizör özelliği göstermektedir. Zeolit gibi birçok destek malzemeyle çalışmaya uygun özellikte olduğu geçmiş çalışmalarda velirtilmiştr. Bu özellikler çalışmamızda aktif metal olarak Nikel'i tercih etmemizde etkili olmuştur [11-12-13].

Bu çalışmanın amacı SAPO-34 ve HZSM-5 zeolit türü destekli kütlece %15 NiO içeren katalizörleri geleneksel emdirme yöntemi ile hem farklı türde çözücü kullanarak hem de yüzey aktif madde kullanarak hazırlamaktır. Sonrasında CO metanlaşması aktivitesinde kullanılan reaktör türünün etkisini ortaya koymak için hazırlanan katalizörler üzerinden reaksiyon deneylerini hem klasik diferansiyel reaktörde hem de mikrokanallı mikro reaktör de test etmektir. Yapılan bu çalışmalar sonunda, zeolit destek türünün, hazırlama aşamasında kullanılan yüzey aktif maddenin ve çözücü türünün katalizörlerin hem karakteristik hem de katalitik özelliklerine üzerine olan etkilerini ortaya koymaktır.

Çalışmanın ilk aşamasında destek olarak kullanılacak ZSM-5 zeolit iyon değiştirme yöntemiyle hidrojen eklenerek HZSM-5 formuna dönüştürülmüştür. Termal sentez metoduyla da ikinci zeolit destek SAPO-34 sentezlenmiştir. Katalizörler kütlece % 15 NiO içerecek şekilde iki faklı sentez yöntemiyle üretilmiştir. Katalizörlerin emdirme yöntemi ile sentezi sırasında su, 1-propanol, etil alkol ve aseton olmak üzere 4 farklı

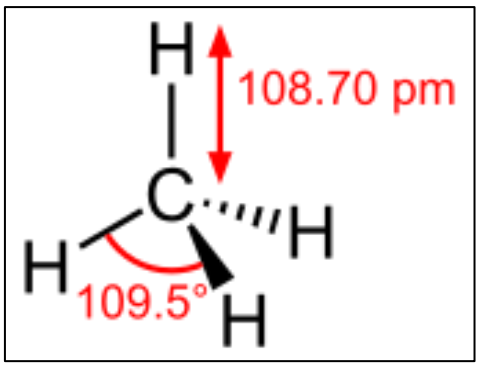
çözücü kullanılmıştır. Aynı zamanda katalizörler yüzey aktif maddenin de kullanıldığı emdirme yöntemi ile aynı çözücüler kullanılarak hazırlanmıştır. Katalizörlerin özellikleri XRD, SEM, N_2 fiziorpsiyonu ve FTIR yöntemleriyle analiz edilmiştir. Katalitik aktivite deneyleri ise klasik cam reaktör ve mikrokanallı mikro reaktör üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Yapılan literatür araştırması neticesinde mikrokanallı mikro reaktörde zeolit destekli katalizörler üzerinden yapılan herhangi bir metanlaşma çalışmasına rastlanmamıştır. Buna göre yapılan çalışma sonucunda elde edilecek deneysel sonuçlar ile literatüre katkı sağlanacaktır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Metan Gazı

CH_4, dört hidrojen atomuna bağlı bir karbon atomu kimyasal formülüne sahip bir bileşiktir. Metan normal sıcaklık ve basınç altında gaz halinde bulunur. Metanın 1 atm basınçta kaynama noktası -161.5° C' dir [14]. Dünya'da bol miktarda bulunan metan dikkat çekici bir yakıt haline gelmiştir. Normal sıcaklık ve basınç koşulları altında gaz halinde olması depolanmasını zorlaştıran bir faktördür.



Şekil 2.1. Metan gazının yapısı

2.1.1. Metan gazı sentez metotları

CO ve CO_2 gazlarının atmosfer için kirletici etkileri bilinmektedir. Bu gazların H_2 gazı ile tepkimeye sokulmasıyla hem alternatif bir yakıt üretimini hem de bu gazların var olan zararlı etkilerini ortadan kaldırmak mümkün hale gelmiştir. Modern dünyada endüstriyel çalışmalar, taşımacılık, ulaşım, enerji sektörleri gibi birçok alan için gerekli enerji kaynaklarının başında fosil yakıtlar ve özellikle fosil yakıt türlerinden olan doğal gaz çok önemli bir yer tutmaktadır. Doğal gazın birincil düzeyde enerji kaynağı olarak kullanılması başta küresel iklim değişikliği açsından olumsuz bir durum olarak karşılanmaktadır.

Dünyadaki fosil yakıt rezervlerinin günden güne azalması ve kirletici etkileri göz önünde bulundurulduğunda metan gazı temini için metanlaşma reaksiyonun önemi ve gerekliliği ön plana çıkmaktadır [14, 15]

$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O(g)$ - 206 kJ mol^{-1} (298 K) (2.1)

$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O(g)$ -164 kJ mol^{-1} (298 K) (2.2)

Eşitlik (2.1) ve (2.2)' de verilen CO ve CO_2 tepkimeleri ekzotermik reaksiyonlardır. Ayrıca metanlaşma reaksiyonlarında bazı yan reaksiyonlar da gerçekleşebilir. Bunların içinde en yaygın görülen yan reaksiyonların başında tersinir su gazı reaksiyonu gelir, bu reaksiyon:

$CO + H_2O(g) \leftrightarrow CO_2 + H_2$ 41 kJ.mol^{-1} (298 °K) (2.3)

şeklindedir.

Metanın endüstriyel amaçlı kimyasal proseslerle de üretimi mümkündür. Sebatier reaksiyonu sonucunda ve Fischer-Tropsch reaksiyonunda yan ürün olarak metan üretimi mümkündür.

2.1.2. Metan ve metanlaşma reaksiyonun sanayideki önemi

Rafinelerde hidrojenin arıtılmasında, karbon oksitlerin kimya endüstrisine ait tesislerde uzaklaştırılmasında, birçok yakıt hücresi tipinde CO kaynaklı kirliklerin gideriminde metanlaşma reaksiyonlarından faydalanılmaktadır. Hava kirliliğine sebep olan CO_2 gazının giderilmesi de metanlaşma reaksiyonlarının kullanıldığı alanlardandır [16]. Ayrıca gaz türbininde veya buhar jeneratöründe yakıt olarak yakılarak elektrik üretiminde kullanılır. Yakıt olarak kullanıldığında verdiği birim ısı başına diğer hidrokarbon yakıtlara kıyasla çok daha az CO_2 salınımı yapar. Aynı zaman da yanma ısısı mol başına 891 joule değerine yakındır ve diğer hidrokarbon yakıtlardan daha düşüktür. Ancak en basit yapılı hidrokarbon olması nedeniyle 1 gramının ürettiği yaklaşık 56 joule ısı miktarı ile karmaşık yapılı hidrokarbonlara göre daha verimlidir. En büyük bileşenini oluşturduğu doğal gaz (LNG) sıvılaştırıldığında taşıma ve depolama kolaylığı ile belirgin bir avantaj sağlar [17].

Hidrojen endüstride kullanılan amonyak üretiminin temel ham maddesidir. Aynı zamanda petrol rafinerilerinde, gıda sektöründe çok miktarda hidrojen kullanılır. Metanol, amonyak üretiminde kullanılan bir gaz karışımı olan sentez gazının bileşenleri CO ve H_2' dir. Sentez gazının en temel kullanım alanı elektrik üretimidir. Metan su ile reaksiyona girerek sentez gazı üretiminde kullanılır. Sentez gazı reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \quad (2.4)$$

Metanın doğrudan ayrıştırılması yolu ile de H_2 üretimi mümkündür. Aşağıda verilen bu reaksiyonun en büyük avantajı düşük emisyona sahip hidrojen. Üretimine olanak sağlamasıdır [18].

$$CH_4 \leftrightarrow C_{(S)} + 2H_{2(g)} \quad (2.5)$$

2.2. Mikro Kanallı Reaktörler

Mikro kanallı reaktörler bir başka genel ifade ile mikro reaktörler, 1000 $\mu m^{-10'}$ lik azaltılmış iç karakteristik boyutları olan minyatür reaksiyon sistemleridir [19]. Mikro reaktörlerin üretiminde malzeme seçimi kullanılacak reaksiyon türü, reaktanının vizkositesi, pH değeri, basınç gibi birçok parametreye bağlıdır. Ancak genel olarak cam, seramik, perfloroalkoksi (PFA), silikon, polimerler, çelik gibi çok çeşitli malzemeler kullanılarak üretilebilir. Bu reaktörler temel olarak yüksek verim, kararlılık, seçicilik, daha az enerji tüketimi, iyileştirilmiş numune tutarlılığı, düşük reaksiyon hacmi ve homojenlik ile kimyasalların sentezi için kontrol edilebilir ve yüksek verimli yöntemler sunmaktadır [20]. Klasik reaktörler ile mikrokanallı reaktörler kıyaslandığında aynı zamanda, güvenlik, güvenilirlik, ölçeklenebilirlik, çok daha hassas bir proses kontrolü derecesi dahil olmak üzere birçok avantajı da beraberinde getirir. Mikro reaktörün ısıtılması ve soğutulması da çok daha hızlıdır ve çalışma sıcaklıkları -100 °C'ye kadar düşebilir. Mikro reaktörler, kısa difüzyon mesafeleri ve geniş yüzey alanı/hacim oranı (10.000–50.000 m^2/m^3) sunar ve bu nedenle yüksek ısı ve kütle transfer hızlarına yol açar. Isı transfer kapasitesinin yüksek olması geleneksel reaktörlere göre daha yüksek sıcaklıklardaki reaksiyonlara olanak sağlar. Bazı mikro reaktör türleri içlerinde bulunan kimyasal maddelere uygulanan basınç değerlerini artırabilir. Bu durum da kimyasalın kaynama noktasını yükselteceğinden reaksiyonu hızlandırma şansı sağlar [20].

2.2.1. Mikro kanallı reaktörlerin kullanım alanları

Mikro kanallı reaktörler bilinen fazla sayıda avantaja sahip olması sebebiyle fotokimya, elektrosentez, çok bileşenli reaksiyonlar ve polimerizasyon gibi birçok sentez reaksiyonuna olanak sağlamaktadır. Ayrıca atomik katman biriktirme ve ince film üretimi

için kimyasal buhar biriktirme uygulamaları için son derece reaktif organometalik bileşikleri sentezlemek ve saflaştırmak için kullanılabilir [21]. Mikro reaktörlerin kullanım alanları arasında biyolojik ve farmasötik proseslerde yer almaktadır. Enzim tahlilleri, biyolojik tarama tahlilleri, protein katlama ve analitik tahliller bu kapsamda değerlendirilebilir [20]. Nano boyuttaki malzemeler üzerinde yapılan araştırmalar bu reaktörlerin nano boyutlu malzemelerin makro ölçekli üretimine olanak sağladığını gözler önüne sermektedir [22]. Ek olarak asitlik derecesi yüksek olan yağlardan biyodizel üretimi de yakıt teknolojileri açısından önemli bir yer tutmaktadır.

2.3. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

2.3.1 Sol-jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi genellikle tek bileşenli oksitlerin ve desteklerin hazırlanmasında kullanılır. Sol-jel yönteminin aşamaları aşağıda sıralanmıştır.

- Metal tuz çözeltisinin hazırlanması: Metal oksit hazırlamak amacıyla metal-tuz çözeltisi hazırlanır.
- Kontrollü çöktürme: Çözelti hazırlanması için pH ayarlanır. Daha sonra 10^{-3} nm çapında kolloidal parçacık sentezi amacıyla kontrollü çöktürme işlemi yapılır.
- Aglomerasyon ve jelleşme: Bu basamak yaşlandırma olarak da adlandırılabilir.
- Yıkama ve filtreleme basamağı: Yıkama zamanı dibe çökme zamanının büyük olmaması için iyi optimize edilmelidir.
- Kurutma işlemi: Nem uzaklaştırılır.
- Kalsinasyon: Katalizördeki suyun kimyasal olarak uzaklaştırılması ve son kristal faz yapısının elde edilmesidir [23].

2.3.2. Birlikte çöktürme yöntemi

Birden fazla bileşik içeren katalizörlerin ve destek maddelerinin sentezinde kullanılır [23]. Bu yöntem saflaştırma kolaylığı, kolay uygulanabilirliği, basit cihazlar kullanımı, sentez süresinin kısalığı gibi avantajları sayesinde son zamanlarda popülerlik kazanan bir proses halini almıştır.

Genel olarak hazırlanan, bir alkali hidroksit çözeltisi veya alkali karbonat çözeltisi metal iyonu içeren bir çözelti ile karıştırılır. Bileşikler çökme işleminin ardından ısıtma işlemine tabi tutularak kolay bir şekilde oksitlerine dönüştürebilir. Bu yöntem içerisindeki önemli parametreler arasında karıştırma hızının iyi kontrol edilmesi ve uygun sıcaklıkta çökelme işleminin gerçekleştirilmesi bulunmaktadır [24].

2.3.3. Yüzey aktif destekli birlikte çöktürme yöntemi

Son yıllarda katalizör sentezinde yüzey aktif madde destekleri kullanımı hızla artmaktadır. Yüzey aktif maddeler farklı konsantrasyonlarda küresel, çubuk, disk şeklinde karşımıza çıkabilir [25]. Yüzey aktif maddelere örnek olarak setiltrimetilamonyumbromür (CTAB), tetraalkilamonyumklorür (QAC), Disterildimetilamonyumklorit (DSDMAC), setiltrimetilamonyumklorit verilebilir. Yüzey aktif maddeler belirli bir yüzey aktivitesine sahiptir, bu sebeple düşük konsantrasyonlarda bile içerisinde çözündükleri çözücülerin yüzey enerjisinin ani ve önemli ölçüde değiştirirler.

2.3.4. Emdirme yöntemi

Emdirme yöntemi, çeşitli heterojen reaksiyonlar için destekli katalizörlerin sentezi için en yaygın ve kolay tekniktir. Üç temel adımdan oluşur: Başlangıç olarak, yüksek yüzey alanlı bir destek, metal öncüleri içeren bir çözelti emdirilir; daha sonra çözücü, yükseltilmiş bir sıcaklıkta buharlaştırılır; son olarak, katalizörleri üretmek için metal öncülleri belirlenen ortam altında indirgenir [26]. Emdirme yönteminde dikkat edilmesi gereken en önemli parametrelerden biri ilk aşamada kullanılacak olan çözelti miktarıdır ve optimize edilmesidir [27]. Üretimi tasarlanan katalizöre ait bileşenlerin homojen bir dağılım göstermeleri ise kurutma hızının düzenli olmasıyla doğrudan ilişkilidir. Yöntemin önemli parametreleri arasında karıştırma hızı, sıcaklık tayini, çözeltinin viskozitesi gösterilebilir. Yönteminin en büyük avantajı, taşıyıcıya yüklenen maddenin kolayca kontrol edilebilmesidir. Ayrıca kullanılan çözeltinin türünün katalitik performansa belirgin etkilerinin olduğu geçmiş çalışmalarda belirtilmiştir. Islak emdirme yöntemiyle hazırlanan Ni/SBA-15 katalizörler üzerinden yapılan CO metanlaşma reaksiyonu çalışmasında çözücü olarak su ve alkol kullanılarak çözücü etkisinin aktivite üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Etanol ile hazırlanan Ni/SBA-15 katalizör 300° C'nin altında %100 CO dönüşüm değeriyle en aktif katalizör olarak belirlenmiştir. Etanolün aktiviteye daha olumlu katkı vermesinin

sebebinin daha düşük polariteye sahip olduğu belirtilmiştir. Çözücünün polarite seviyesi azaldıkça destek madde ile metal arasındaki etkileşimin arttığına vurgu yapılmıştır [28].

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

3.1. Mikro Kanallı Reaktör Kullanılarak Gerçekleştirilen Çalışmalar

3.1.1. Mikro kanallı reaktör kullanılarak gerçekleştirilen CO metanlaşması çalışmaları

Görke ve diğerleri (2005) tarafından Ru/SiO_2 ve Ru/Al_2O_3 katalizörleri ile mikro reaktörde seçici CO metanlaşma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kullanılan katalizörler ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Katalizörler mikro reaktör içerisine ıslak kaplama yöntemiyle kaplandıktan sonra 3 saat 90 °C' de kurutulmuş ve 500 °C' de kalsine edilmiştir. Yapılan aktivite deneyleri sonucunda Ru/SiO_2 katalizörün 285 °C' de %95 CO dönüşüm ile en aktif katalizör olarak belirlenmiştir. Ayrıca Ru/SiO_2 katalizörünün Ru/Al_2O_3 katalizörünee göre seçicilik performansının daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Mikro reaktörlerin metanlaşma çalışılmaları için çok iyi bir araç olduğu belirtilmiştir [29].

Young Men ve diğerleri (2007) tarafından mik roreaktör kullanarak 150 °C – 300 °C sıcaklıkları arasında Rh ve Ru katkılı $Ni/CaO/Al_2O_3$ katalizörleri ile seçici CO metanlaşma çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda CO metanlaşmasınının %50 dönüşüm sıcaklığının 250 ^{o}C altına kadar indiği ve mikro reaktörlerin bu reaksiyonlar için çok iyi bir seçenek olduğu belirtilmiştir [30].

Brooks ve diğerleri (2007) yapmış oldukları çalışmada ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanan Ru /Rh katkılı TiO_2, TiO_2/ZrO_2 katalizörleriyle mikro reaktör kullanarak CO metanlaşma çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Katalizörler ıslak kaplama tekniği ile mikro reaktörün mikro kanallarına kaplanmıştır. Yaptıkları çalışmalar sonucunda en aktif ve kararlı katalizörün Ru katkılı TiO_2 katalizörü olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca mikro reaktörün kolay termal kontrolü sayesinde istenilen duvar sıcaklığına rahatlıkla ulaşıldığı belirtilmiştir [31].

Wang ve diğerleri (2010) Ni/SiO_2'in katalizör ve ZrO_2'in ise güçlendirici olarak kullanıldığı $Ni/ZrO_2–SiO_2$ katalizörleri üzerinden CO metanlaşmasını gerçekleştirmişlerdir. Katalizörler ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanmış olup CO metanlaşma reaksiyonu mikro kanallı reaktörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir

Reaksiyonun gerçekleştiği mikro kanallı reaktörün quartz kullanılarak üretildiği ve 0,4mm derinliğinde kanallara sahip olduğu belirtilmiştir. Si–O–Zr katalizör 240 °C'de %100 CO dönüşümüyle en yüksek katalitik performans değerine ulaşmıştır. Ni/SiO_2 katalizörünün ise aynı katalitik performansa 320 °C sıcaklık değerinde bile ulaşması mümkün olmamıştır. Ayrıca yapılan FTIR sonuçları incelendiğinde Si–O–Zr bağlarının daha güçlü asit bağlarına sebep olduğu bu da katalizörün asitlik düzeyinin artırttığına vurgu yapılmıştır. Bu duruma bağlı olarak Ni ile ZrO_2–SiO_2 arasındaki etkileşimin daha kuvvetli olmasına olanak sağlamıştır. Ni/ZrO_2–SiO_2 katalizöründe daha yüksek Ni dağılımının olmasının ve Ni/ZrO_2–SiO_2 katalizöründe daha küçük Ni partikül boyutlarının bulunmasının katalitik performansa olumlu katkıları olduğu belirtilmiştir [32].

Panagiotopoulou ve diğerleri (2011) tarafından quartz mikro kanallı reaktör kullanarak seçici CO metanlaşma reaksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. %5 Ru/TiO_2 katalizörü ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Reaksiyon çalışmaları 200-400 °C sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilmiştir. 275 °C' de % 100 CO dönüşüm değerine ulaşılmıştır. Ancak 300 °C'den sonra ters su gazı reaksiyonu (RWGS) reaksiyonunun gerçekleşmesi sonucu aktivitede düşüş gözlenmiştir [33].

Galletti ve diğerleri (2011) tarafından mikro reaktörde Ru içeren CeO_2 ve Al_2O_3 destekli katalizörler ile seçici CO metanlaşma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katalizörler ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Katalizörler bir şırınga ile difüzyon pompası metoduyla reaktör duvarlarına kaplanmıştır. Boyutları 5cm x 5cm x 1cm ve kanal genişliği 0,26mm olan Fe-Cr-Ni alaşımlı mikro reaktörde aktivite deneyleri yapılmıştır. Reaktörlerin her biri 50 mikro kanaldan 6 tabakadan oluşmuştur. Yapılan deneyler sonucunda $Ru\text{-}Al_2O_3$ katalizörünün yaklaşık 310 °C de %100' e yakın CO dönüşümü ile $Ru\text{-}CeO_2$ katalizörüne göre daha aktif ve seçici olduğu belirlenmiştir. Ayrıca mikro reaktörlerin metanlaşma deneyleri için çok olumlu sonuçlar verdiği belirlenmiştir [34].

Zhihong ve diğerleri (2012) sentetik doğal gaz üretimi için CO metanlaşma çalışmaları yapmışlardır. Demir-krom alaşımlı ve 1,8 cm x 5,5 cm x 0,8 cm boyutlarında mikro reaktör kullanılmıştır. Reaksiyon çalışmaları Ni/Al_2O_3 katalizörü ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörler reaksiyon öncesi 900 °C de 30 dakika süreyle H_2 gazıyla indirgenme işlemine tabii tutulmuştur. Aktivite çalışmaları, sıcaklığın 350 °C den 450 °C' ye yükselmesiyle metan dönüşümünde hızlı bir artış olduğunu göstermiştir. Seçiciliğin ise 400 °C civarında

%100’ e yakın olduğu belirlenmiştir. En yüksek CO dönüşümü 550 °C de %98 olarak belirlenmiştir. Basıncın aktiviteye etkisini incelemek için yapılan çalışmalarda 550 °C de 4 atm, 15 atm ve 30 atm değerlerinde dönüşümler incelendiğinde basınç ile dönüşümün doğru orantılı bir şekilde arttığı görülmüştür [35].

Hamilton ve diğerleri (2014) CO metanlaşması çalışmalarını U-tipi quartz mikro kanallı reaktör kullanarak 623 ve 723 K sıcaklıklarında gerçekleştirmişlerdir. Aktivite çalışmalarında kullanılan Fe bazlı katalizör çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır Aktivite çalışmaları sonucunda katalizörün 723 K sıcaklığındaki aktivitesinin 623 K sıcaklığındaki aktivite değerinden yüksek olduğu ve yapılan kararlılık çalışmaları sonucunda katalizörün yüksek sıcaklıkta daha kararlı bir yapıda olduğu vurgulanmıştır [36].

Nematollahi ve diğerleri (2014) sabit yataklı mikro reaktör kullanarak seçici CO metanlaşma çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Aktivite çalışmalarında kütlece oranı %5 ile %50 arasında değişen Ni katkılı $MgAl_2O_4$ katalizörler kullanılmıştır. Katalizörler ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda mezo gözenekli yapıda olduğu belirtilen katalizörlerdeki Nikel’e ait partiküllerin ortalama kristal boyutunun 20 nm altında olduğu belirlenmiştir. Katalizörler reaksiyon çalışmalarından önce 500 °C sıcaklığında kalsine edilmiştir. Katalitik aktivite çalışmaları sonucunda en yüksek aktivite ve seçicilik performansının 320 °C’ de % 96’lık CO dönüşümüyle kütlece %25 Ni içeren katalizöre ait olduğu belirtilmiştir. Ayrıca yapılan kararlılık çalışmaları sonucunda katalizörün 50 saat boyunca katalitik performansında herhangi bir düşüşün yaşanmadığı ancak ilerleyen saatlerde performansın düştüğü gözlenmiştir [37].

Prasetya ve diğerleri (2017) mikro reaktör ile CO metanlaşma reaksiyonunu çalışmışlardır. Çalışmalarında kütlece farklı oranlarda Rh katkılı CeO_2 katalizörlerini kullanmışlardır. Katalizörler ıslak emdirme yöntemi ile kaplanmış olup mikro reaktörün kanallarına katalizörler ıslak kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Yapılan metanlaşma deneyleri sonucunda 400 ^oC’ de %97 CO dönüşümü olan en yüksek aktivitenin kütlece % 2 Rh katkılı CeO_2 katalizörüne ait olduğu belirlenmiştir [38].

3.1.2. Mikro kanallı reaktörler kullanılarak gerçekleştirilen diğer reaksiyon çalışmaları

Lerou ve diğerleri (2010) Fischer-Tropsch reaksiyonunu mikro reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında kullandıkları demir-krom alaşımından oluşan mikro reaktörün kanal boyutlarının 0.1mm x 0.3mm olduğu belirtilmiş. Reaktör kanallarına Mg/Rh katalizörü ıslak kaplama yöntemiyle kaplanmış ve aktivite çalışmalarından önce katalizör H_2 ile indirgenmiştir. En yüksek dönüşüm 347 °C reaksiyon sıcaklığında %89 (CH_4) olarak belirlenmiştir [39].

Laguna ve diğerleri (2012) seçici CO oksidasyonunu reaksiyonunu paslanmaz çelikten üretilmiş 2 cm eninde ve boyunda kare mikro reaktör kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Reaktör kanal derinlikleri 0,70 mm olarak belirtilmiş. Reaktör kanallarına ıslak kaplama tekniği ile CuO_X/CeO_2 katalizörleri kaplanmıştır. Aktivite çalışmalarından önce katalizörler H_2 gazıyla indirgenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 180- 220 □C aralığında değiştirilmiştir. En yüksek CO dönüşümüne %100' e yakın bir değerle 220 □C' de ulaşılmıştır [40].

Almeida ve diğerleri (2013) $CoRe/Al_2O_3$ katalizörler üzerinden Fischer-Tropsch reaksiyonunu alüminyum alaşımlı paslanmaz çelikten üretilmiş mikro reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Üretilen mikrokanallı reaktörün boyutları 1mm x 1mm x 40mm olarak belirtilmiş. Aktivite çalışmaları öncesinde katalizörler H_2 gazıyla indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Aktivite çalışmaları sırasıyla 5 bar, 10 bar ve 20 bar basınçlarında gerçekleştirilmiştir. %76,2 CO dönüşümüyle en yüksek dönüşüm 20 bar basınç altında elde edilmiştir [41].

Engelbrecht ve diğerleri (2017) CO_2 metanlaşma çalışmalarını paslanmaz çelikten üretilmiş 5 cm uzunluğunda 0,25mm x 0,15mm x 0,45mm boyutlarında mikro reaktör kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Mikro reaktörün her biri 80 kanaldan oluşan tabakalardan üretilmiştir. Pd/Al_2O_3 katalizör, reaktör kanallarına ıslak kaplama yöntemi kullanılarak yerleştirilmiştir. Aktivite çalışmaları sırasıyla atmosfer basıncında, 5 bar ve 10 bar basınçlarında gerçekleştirilmiştir. Atmosfer basıncında yapılan reaksiyon çalışmalarında sıcaklığın aktiviteye etkisi incelenmiştir. En yüksek dönüşüm 400 °C de %80 olarak belirlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda dönüşümün giderek azaldığı görülmüştür. 400 °C sabit

sıcaklıkta basıncın etkisini görmek için yapılan reaksiyon çalışmaları 5-10 bar ve 15 bar basınçları altında gerçekleştirilmiştir. En yüksek dönüşüme 5 bar basıncında 300 °C' de ulaşılmıştır. Mikro kanallı reaktörlerin bu tip katalitik reaksiyonlar için verimli sonuçlar ortaya koyduğu vurgulanmıştır [42].

Young Sun ve diğerleri (2017) Fischer-Tropsch reaksiyonunu mikrokanallı reaktör ile Co-Ni/SiO_2 katalizörleri kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon çalışmalarında 1mm x 1mm x 40mm boyutlarında 316 paslanmak çelik mikro reaktör kullanmışlardır. Reaksiyon çalışmaları 280-320 °C sıcaklık ve 10-50 bar basınç aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Aktivite çalışmaları sonucunda en yüksek dönüşüm için gerekli olan aktivasyon enerji değeri Co-Ni katalizör ile sağlanmıştır. [43].

Kuson diğerleri (2018) biyogazdan sentez gazı üretimi üzerine katalitik çalışmalar gerçekleştirmiştir. Çalışmalarında Ni-Re/Al_2O_3 katalizörleri kullanılmıştır. Reaksiyonlar hem mikrokanallı reaktörde hem de sabit yataklı mikro reaktörde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar mikrokanallı reaktörde CH_4 ve CO_2 dönüşümlerinin belirgin düzeyde daha yüksek olduğunu göstermiştir. Mikro kanallara katalizör ıslak kaplama tekniği ile kaplanmıştır. Islak kaplama yöntemiyle kaplanan reaktördeki katalizörlerin partikül boyutlarının daha küçük olması ve buna bağlı olarak daha yüksek yüzey alanı oluşmasının, performasının artmasını sağladığı belirtilmiştir. Mikrokanallı reaktörde CO ve H_2 dönüşümlerinde de sabit yataklı reaktöre göre yaklaşık % 20 oranında artış olduğu saptanmıştır [44].

Aditya Rai ve diğerleri (2018) Co/Al_2O_3 katalizörleri üzerinden Fischer Tropsch reaksiyon çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Sabit yataklı reaktörde CO dönüşümü %70 iken mikro kanallı reaktörde %92 olarak belirlenmiştir. Ayrıca reaksiyon sürecinde reaktör sıcaklığı mikro kanallı reaktörde 598 K' den 639 K'e ve sabit yataklı reaktörde 598 K' den 607 K' e çıkmıştır. Bu durum mikro kanallı reaktörün sıcaklık transferi ve dağılımı noktasında daha avantajlı olduğunu göstermiştir [45].

Neuberg ve diğerleri (2019) paslanmaz çelikten üretilmiş mikrokanallı reaktörde CO_2 metanlaşma deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Emdirme yöntemiyle hazırlanan CeO_2, SiO_2 ve TiO destekli Ru, Rh ve Ni katalizörlerin katalitik aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Katalizörler mikro reaktör kanallarına ıslak kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Yapılan

reaksiyon çalışmaları sonucunda Ru/CeO_2 katalizörü en çabuk deaktive olan katalizör olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon basıncının aktiviteye olumlu etkileri gözlenmiştir. SiO_2' in TiO ve CeO_2 desteklerine göre kararlılık, seçicilik ve aktiviteye katkısının daha fazla olduğu gözlenmiştir. En iyi katalitik aktivite %97 CO_2 dönüşümüyle Ni/SiO_2 katalizörüne ait olduğu belirlenmiştir. [46].

Safarraz ve diğerleri (2019) Cu/ SiO_2 katalizörü üzerinden mikrokanallı reaktörde metanol reformlama reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. En yüksek 500 ^{o} C' de %97 oranında metanol dönüşümü elde edilmiştir. Çalışmada mikro kanallı reaktörün kolay sıcaklık kontrolü ve yüksek sıcaklık transfer kapasitesinin dönüşüme olumlu katkı verdiği vurgulanmıştır [47].

Perez ve diğerleri (2019) yapmış oldukları CO_2 metanlaşma çalışmasında mikrokanallı reaktör ile geleneksel reaktörün katalitik performanslarını karşılaştırılmıştır. Paslanmaz çelikten üretilen mikro reaktörün boyu 85 mm, genişliği 35 mm olarak belirtilmiştir. Her biri 1,75 mm genişliğinde 16 kanaldan oluşmaktadır. Kullanılan klasik reaktörün iç çapı ise 9 mm'dir. Metanlaşma reaksiyonu 200-400 □C aralığında ve 15 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir. Ni/Al_2O_3 katalizörler emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Mikrokanallı reaktörde gerçekleştirilen katalitik aktivite çalışmalarında en iyi sonuç % 96 CO_2 dönüşümü ve % 99 seçicilikle 350 □C' de belirlenirken klasik reaktörde yine aynı sıcaklıkta % 82 CO_2 dönüşümü ve % 90 seçicilik değerlerine ulaşılmıştır. Mikro kanallı reaktörlerin ekzotermik tepkimelerde klasik reaktörlere göre çok daha iyi performans gösterdiği vurgulamıştır [48].

Bu tez çalışmasının amacı Ni içeren farklı zeolit türü destekli ve hazırlama yöntemindeki belirlenen parametrelerin katalizörlerin karakteristik ve katalitik aktivite özellikleri üzerine olan etkilerinin incelenmesidir. Bu amaçla nikel aktif bileşen olarak belirlenirken, zeolit destek türünün etkisi incelenmek istenmiştir. Literatürde hem metanlaşma çalışmaları (CO metanlaşması, CO_2 metanlaşması ve seçici CO metanlaşması) için geliştirilmiş olan tüm katalizörler incelenmiştir. Bu nedenle zeolite içerikli literatür araştırması hem CO metanlaşması hem de CO_2 metanlaşması çalışmalarında kullanımış olan zeolit destekleri göstermek için iki ayrı başlık altında tarafınıza sunulmuştur.

3.2. Zeolit Destekler Kullanılarak Yapılmış Çalışmalar

3.2.1. Zeolit destekler kullanılarak yapılmış CO metanlaşma reaksiyonu üzerine çalışmalar

Bhatıia ve diğerleri (1978) iyon değiştirme yöntemiyle Y tipi zeolit destekli Ni katalizörler üzerinden 523 – 673 K sıcaklık değerleri aralığında CO metanlaşma çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Araştırmada Y tipi zeolit türlerinin aktivite üzerindeki etkileri incelenmiştir. Katalitik aktivite testlerinden önce katalizörler 673 K' de kalsine edilmiştir. Y-tipi SB1, SB2, SB3 ve SB4 zeolit destekler kullanılmıştır. En aktif katalizör SB4 zeolitinin destek olarak kullanıldığı katalizör olduğu belirtilmiştir. Ayrıca katalizörün asitlik düzeyi arttıkça katalitik performansının arttığı vurgulanmıştır [49].

Klyueva ve diğerleri (1981) yapmış oldukları çalışmada Nikel katalizörün destek madde olarak kullanılan zeolit içindeki dağılımın aktiviteye üzerindeki etkisi incelenmiştir. Katalizörler emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Zeolit türünün değiştirilmesinin katalitik aktiviteye belirgin bir etkisi olmadığı vurgulanmıştır. Ni metalinin zeolit ile etkileşiminin katalitik aktiviteye olumlu etkisi olduğu belirlenmiştir [50].

Schünemann ve diğerleri (1995) tarafından Y tipi zeolite destekli Rh/Na katalizörü üzerinden CO metanlaşma çalışmaları yapmıştır. Katalizörler iyon değiştirme yöntemi ile sentezlenmiş ve 500 °C'de H_2 gazıyla indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Katalizörlerin aktivite performansları 1 MPa basınç altında ve 250 °C' de çelik reaktör kullanılarak test edilmiştir. Kullanılan reaktanların oranı $(H_2/CO)=2$ olarak tasarlanmıştır. Çalışmada kullanılan Rh oranının aktiviteye katkısı incelenmiştir. Rh soy metalinin sırasıyla kütlece oranı %3, %4 ve %5 olarak belirlenmiştir. Yapılan testler sonucunda en yüksek performansların sırasıyla %3, %4 ve %5 Rh katkılı olan katalizörlere ait olduğu vurgulanmıştır.[51]

Cagnoli ve diğerleri (2002) yapmış oldukları CO metanlaşması deneylerinde katalizör olarak Fe aktif metal için destek madde olarak Potasyum formunda K-LTL zeolit kullanmışlardır. Katalizör, reaksiyon çalışmaları öncesinde indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan reaksiyon çalışmalarında zeolit destekli Fe katalizörü, Fe/SiO_2, Fe/Al_2O_3 ve Fe/C katalizörleri kullanılmıştır. Ayrıca karakterizyon çalışmalarında destek

yüzeyinde bulunan kanallarda Fe^0 ve karbonlanmış Fe olmak üzere iki tip aktif yapı tespit edilmiştir. Aktivite çalışmaları sonucunda en yüksek katalitik performansın ve seçicilik değerinin K/Fe-LTL katalizörüne ait olduğu vurgulanmıştır. Bu durumun zeolit kanalları içine yerleşmiş yüksek oranda potasyum içeren Fe metalinden kaynaklanmış olduğu belirlenmiştir [52].

Wang ve diğerleri (2005) 1 atm basınç ve 493–553 K sıcaklık değerleri arasında CO metanlaşması deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Co katalizörü üzerinden NaA, NaX, NaY, KL zeolitleri destek olarak kullanılarak zeolit türünün katalitik aktivite ile ilişkisini incelemişlerdir. Katalizörler ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Ayrıca katalizör içindeki Co oranı kütlece %3 olarak tayin edilmiştir. Reaktan gaz oranları (H_2/CO) 2 olacak şekilde reaksiyon tasarlanmıştır. Desteklenen kobaltın aktivitesi ve seçiciliğinin zeolitlerin Si/Al oranı ve iyon dağılımları gibi karmaşık faktörlerden etkilendiği belirtilmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri Co/KL> Co/NaX> Co/NaY> Co/NaA şeklinde sıralanmıştır. Ayrıca indirgeme sıcaklığının katalitik performansa etkisi incelendiğinde indirgeme sıcaklığındaki artışın aktiviteye olumlu katkı verdiği vurgulanmıştır. Genel olarak Si/Al oranının artmasıyla aktivitenin azaldığına vurgu yapılmıştır [53].

Eckie ve diğerleri (2012) zeolit destekli Ru katalizörlerin, Al_2O_3 destekli katalizörlere göre seçici CO metanlaşma reaksiyonlarında daha seçici ve aktif olduklarını yapmış oldukları çalışmalar sonucunda belirlemişlerdir [54].

Bacariza ve diğerleri (2012) tarafından ultra stabil Y tipi zeolit destekli Ni katalizörler ile CO metanlaşma aktivitesine katalizörlere uygulanan kalsinasyon sıcaklığının ve Ni katkı oranlarının etkileri araştırılmıştır. Yapılan aktivite deneyleri sonucunda sırasıyla 300 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C ve 600 ºC' de kalsine edilen %5 NiUSY katalizörlerinden en aktif olan katalizörün 300 °C' de kalsine edilen katalizör olduğu ve Ni katkı oranı arttıkça aktivitenin de arttığı belirlenmiştir [55].

Li ve diğerleri (2015) tarafından Ni/SBA-15 katalizör ile Ce, Zr ve V farklı güçlendiricilerinin CO metanlaşma reaksiyonuna olan etkileri incelenmiştir. Ni–(V, Ce, Zr)/SBA-15 katalizörleri ultrasonik emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Katalizörler 10Ni/SBA-15, 10Ni–5Ce/SBA-15, 10Ni–5V/SBA-15 ve 10Ni–5Zr/SBA-15 şeklinde

hazırlanmıştır ve katalitik performansları test edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda güçlendirici kullanılan tüm katalizörler 10Ni/SBA-15 katalizörüne göre yüksek aktivite göstermişlerdir. 400 ºC' de 99,9 % CO dönüşümü ve 95,5 % CH_4 seçilik oranı ile en yüksek katalitik aktiviteyi 10Ni–5V/SBA-15 katalizörü göstermiştir [56].

Westermann ve diğerleri (2015) yapmış oldukları metanlaşma çalışmalarında Ni emdirilmiş USY (Ultra Stabil Y-zeolit) destekli katalizörler kullanmışlardır. Daha önce yapılan çalışmalarda bu tip katalizörlerin, metanlaşma reaksiyonları için aktivite ve seçiciliklerinin yüksek ve pahalı olan destek ve katalizörlerle yarışabilir nitelikte olduğu belirtilmiştir. USY düşük Si oranlı asidik özellik gösteren katalizörlerin metanlaşma gibi katalitik reaksiyonlarda yüksek aktivite performansı gösterdikleri önceki çalışmalarda belirtilmiştir. Yapılan metanlaşma çalışmaları sonucunda %5, %10 ve %14 oranlarda eklenen Ni oranı arttıkça aktivite ve seçicilikte çok ciddi artışlar olduğu belirtilmiştir [57].

Hong-Xia ve diğerleri. (2017) %10 Ni katkılı KIT 6 zeolit destekli katalizör ile yaptıkları CO metanlaşma çalışmalarında 400 °C 'de %93 CO dönüşümü ve %66 CH_4 oluşum değerlerine ulaşmışlardır [58].

Teh ve diğerleri (2019) Rh, Co, Pd ve Zn destekli mZSM-5 katalizörler üzerinden CO metanlaşma deneyleri yapmışlardır. Zeolit katalizör çift kalıplama yöntemiyle sentezlenmiştir. Reaksiyon çalışmaları atmosfer basıncı altında 150-450 □C sıcaklık aralığında kuartz reaktör ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörler göstermiş oldukları aktivtelere göre Rh/mZSM5 > Co/mZSM5 >Pd/mZSM5 > Zn/mZSM5 şeklinde sıralanmıştır. En iyi performansa sahip olan Rh/mZSM5 katalizörü 450 □C sıcaklıkta %82 CH_4 üretimi ve %95 CO dönüşüm değerleriyle diğer katalizörlerin önüne geçmiştir [59].

Hussain ve diğerleri (2020) tarafından lifli silika beta (FSBEA) ve Beta (BEA) zeolitler üzerinden CO metanlaşma çalışmaları yapılmıştır. Yapmış oldukları çalışmalar neticesinde en yüksek katalitik aktivite 450 ºC' de %71 CO dönüşümüyle FSBEA zeolit üzerinden elde edilmiştir. Ayrıca %64 CH_4 oluşum değerine ulaşmışlardır. Yapılan çalışmada CO dönüşümü ve CH_4 oluşumu arasındaki farkın reaktant gazların katalizör yüzeyine tutunmasından dolayı olduğunu belirtmişler [60].

Wenli ve diğerleri (2021) SBA 16 tipi zeolit destekli Ni-Fe katalizör ile yapmış oldukları CO metanlaşma reaksiyon çalışmaları sonucunda 290 °C de %100 CO dönüşümü elde etmişlerdir [61].

3.2.2. Zeolit destekler kullanılarak yapılmış CO_2 metanlaşma reaksiyonu üzerine çalışmalar

Scire ve diğerleri (1998) tarafından Ru/HZSM-5 ve Ru/SiO_2 katalizörleri üzerinden yapmış oldukları CO_2 metanlaşma reaksiyonu çalışmalarında sonucunda HZSM-5 destekli Ru katalizörünün daha seçici olduğu sonucu elde edilmiştir. Al oranı yüksek bu tür zeolitlerin katalitik reaksiyonlarda etkili sonuçlar verdiği belirtilmiştir [62].

Andreas Borgschulte ve diğerleri (2013) 5A tipi zeolit destekli Ni katalizörler üzerinden CO_2 metanlaşma deneylerini yapmışlardır. Ni aktif bileşeni katalizörlere ıslak emdirme yöntemiyle eklenmiştir. En yüksek aktivite sonucu kütlece %6 Ni katkılı katalizörde olduğu belirtilmiştir. Ayrıca zeolitlerin gözenek boyutlarıyla ve asitlik derecesiyle metanlaşma reaksiyonları için uygun destekler oldukları belirtilmiştir [63].

Graça ve diğerleri (2014) yapmış oldukları çalışmada farklı oranlarda HNaUSY tipi zeolit destekli Ni ve Ce içeren katalizörler üzerinden CO_2 metanlaşmasını incelemişlerdir. Katalizörler Ni oranı %2 ile %14 arasında, Ce oranı ise %3 ile %15 arasında değişecek şekilde hazırlanmıştır. Aktivite çalışmaları zeolit destekli katalizörlerde Ni oranı arttıkça aktivite ve seçiciliğin arttığını göstermiştir. Ayrıca Ni katkılı zeolitlere Ce ilave edildiğinde aktivite ve seçicilik yükselmiştir. Zeolit destek kullanımının asitlik derecesiyle ve güçlü metal-yüzey etkileşimiyle daha yüksek kararlılık ve daha iyi bir ayrışma sağladığı da belirtilmiştir. Bu durumda zeolit desteklerin bu tip reaksiyonlarda tatmin edici sonuçlar verdiği vurgulanmıştır [64].

Quindimil ve diğerleri (2018) Ni katalizör üzerinden CO_2 metanlaşma çalışmalarında BETA ve Y tipi zeolit desteklerin katalitik performanslarını karşılaştırmışlardır. Reaksiyon testleri 200 °C ve 500 □C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Ni/H-Y, Ni/Na-Y, Ni/H-BETA ve Ni/Na-BETA katalizörlerden Na-Beta zeolit katalizör iyon değişimi metoduyla, Ni/zeolit katalizörler ise ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Aktivasyon testleri sonucunda katalizörlerin performans sonuçları Ni/Na-BETA > Ni/Na-Y > Ni/H-BETA >

Ni/H-Y şeklinde sıralanmıştır. Ni/Na-BETA katalizörü yaklaşık 450 □C sıcaklığında %73 CO_2 ve % 71 CH_4 dönüşüm değerleriyle ilk sırayı almıştır [65].

Champon ve diğerleri (2019) Ni/Al_2O_3 katalizörler üzerinden 623-723 K sıcaklıkları arasında atmosfer basıncı altında CO_2 metanlaşma çalışmaları yapmışlardır. Yapılan çalışmada katalizör partikül boyutları 63µm ve 400 µm aralığında değiştirilmiş ve partikül boyutunun CO_2 dönüşümü üzerine etkisi incelenmiştir. En yüksek dönüşüm 63µm partikül boyutunda %60' a yakın bir dönüşümle yakalanmış olup partikül boyutu arttıkça CO_2 dönüşümünün azaldığı tespit edilmiştir [66].

Lin ve diğerleri. (2019) CO_2 metanlaşması çalışmalarıyla Ni/Al_2O_3-ZrO_2 katalizörlerinin düşük sıcaklılardaki performanslarını test etmişlerdir. Katalizörler epoksit bazlı sol-gel yöntemi ile sentezlenmiştir. Aktivasyon çalışmaları sonucunda mezo gözenekli Ni/Al_2O_3-ZrO_2 katalizörler, Ni/Al_2O_3 ve Ni/ZrO_2 katalizörlerine kıyasla daha yüksek katalitik aktivite, CH_4 seçiciliği ile daha yüksek kararlılık göstermiştir. Ayrıca 20 Ni/Al_2O_3-ZrO_2-1.0 katalizörünün 300 □C gibi metanlaşma çalışmaları için düşük sayılabilecek bir sıcaklıkta 100 saatlik katalitik kararlılığı ile birlikte %77' lik CO_2 dönüşümü ve %100' e yakın seçicilik değerleriyle dikkat çektiği belirtilmiştir [67].

Chen ve diğerleri. (2019) gerçekleştirdikleri CO_2 metanlaşması deneylerinde klasik (Termal) ve TP (Termal plazma) sistemlerin aktiviteye olan etkilerini incelemişlerdir. Quartz reaktör üzerinden gerçekleştirilen reaksiyonlarda her iki deney siteminde de Ni-La/Na-BETA katalizör en aktif ve en seçici katalizör olarak belirlenmiştir. Katalizöre BETA zeolit eklenmesi iyon değiştirme işlemiyle gerçekleştirilirken, Ni ve La ıslak emdirme yöntemiyle katalizöre dahil edilmiştir. Ayrıca aynı reaksiyon sistemleri içerisinde gerçekleştirilen deneylerde lantanyum katkısının katalizör performansına belirgin düzeyde olumlu etkisi olduğu belirlenmiştir. NTP ve termal metanlaşma sistemleri karşılaştırıldığında ise Ni-La/Na- BETA katalizörü klasik sistemde 400 □C'de % 80 CO_2 dönüşümü verirken, NTP sisteminde 125 □C' de % 85 CO_2 dönüşümü vermiştir [68].

Neuberg ve diğerleri (2019) tarafından yapılan çalışmada paslanmaz çelikten üretilmiş her biri 50 mm uzunluğunda, genişlik ve derinlikleri sırasıyla 500 µm ve 250 µ olan mikrokanallı mikro reaktör kullanılmıştır. 28 kanaldan oluşan mikrokanallı reaktör üzerinden CO_2 metanlaşma deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Emdirme yöntemiyle hazırlanan CeO_2, SiO_2 ve TiO destekli Ru, Rh ve Ni katalizörlerin aktiviteleri

kıyaslanmıştır. Katalizörler mikro reaktör kanallarına ıslak kaplama yöntemiyle yerleştirilmiştir. Yapılan reaksiyon çalışmaları sonucunda Ru/CeO_2 katalizörü en çabuk deaktive olan katalizör olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon basıncının aktiviteye olumlu etkileri gözlenmiştir. SiO_2'in TiO ve CeO_2 desteklere göre kararlılık, seçicilik ve aktiviteye katkısının daha fazla olduğu gözlenmiştir. En iyi katalitik aktivite %97 CO_2 dönüşümüyle Ni/SiO_2 katalizöründen elde edilmiştir [46].

Hussain ve diğerleri (2020) tarafından silika-beta zeolit (FS/SiO_2-BEA) üzerinde CO_2 metanlaşma çalışmaları yapmışlardır. En yüksek %41 CO_2 dönüşümüne 500 °C' de ulaşmışlardır. En yüksek CH_4 seçicilik değerine ise % 31 ile ulaşmışlardır [69].

Natalia Czumab ve diğerleri (2020) yapmış oldukları CO_2 metanlaşma X tipi zeolitleri Nikel katalizörler için destek madde olarak kullanmışlardır. Yapılan aktivite testleri sonucunda en iyi 450 °C de %50' lik bir CO_2 dönüşümü tespit etmişlerdir [70].

3.3. Katalitik Reaksiyonlarda Çözücü Türünün Aktiviteye Olan Etkisinin İncelendiği Bazı Çalışmalar

Chen ve diğerleri (2020) MoOx katkılı Ni/3D-SBA-15 katalizörü üzerinden CO metanlaşma çalışmaları yapmışlardır. Çalışmada katalizör sentezinde kullanılan çözücü türünün katalitik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Katalizörler emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Çözücü olarak su ve etilen glikol kullanılmıştır. Etilen glikol kullanılarak sentezlenen katalizörün daha geniş yüzey alanına, Ni partikül boyutunun daha küçük ve daha yüksek metal dağılımına sahip olduğu vurgulanmıştır. Etilen glikolün yüksek vizkosite değerine sahip olmasının Ni dağılımını kolaylaştırdığını ve difüzyon hızını arttırdığına vurgu yapılmıştır. Aktivite çalışmaları sonucunda çözücüsü etilen glikol olan katalizörün daha yüksek aktivite performansına sahip olduğu belirtilmiştir [71].

Bacariza ve diğerleri (2020) CO_2 metanlaşma reaksiyonları için kütlece % 15 Ni katkılı Cs-USY katalizörlerdeki Ni dağılımına çözücünün etkisini belirlemek için karakterizasyon çalışmaları yapmışlardır. Katalizörler ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentez sırasında çözücü olarak su, etanol, metanol, 2-propanol, aseton ve etilen glikol kullanılmıştır. Tüm çözücülerle sentezlenen katalizörlerdeki Ni metalinin ortalama partikül boyutu 13nm ile 34 nm arasında değişkenlik göstermiştir. Katalitik akvite çalışmaları

sonucunda CO_2 dönüşüm oranının ve seçicilik değerlerinin sırasıyla 350 C° sıcaklığında % 64 ve % 96 ile en yüksek performans 2-propanol ile hazırlanan katalizöre ait olduğu belirtilmiştir. Ancak katalizördeki en yüksek Ni dağılımının etilen glikon ile sentezle hazırlanan katalizöre ait olduğu vurgulanmıştır. Diğer çözücülerin aktivite performansına etkileri sıralandığında 2-PrOH > H_2O >EG > MeOH > Acetone > EtOH. Metal ve destek arasındaki etkileşime çözücülerin olumlu katkıları incelendiğinde sıralama EG > 2-PrOH > MeOH > acetone > EtOH > H_2O şeklinde sıralanmıştır. Nikel metalinin ortalama partikül boyutu ile çözelti arasındaki ilişki de Acetone > EtOH > H_2O > MeOH > 2-PrOH > EG şeklinde verilmiştir. Çözücüye ait kaynama noktası, vizkosite, polarite gibi özelliklerin yukarıda verilen sonuçlara etki ettiği vurgulanmıştır [72].

Li ve diğerleri (2008) Fischer-Tropsch reaksiyonu için Co-Ru-ZrO_2/γ-Al_2O_3 katalizör kullanmışlardır. Katalizörler emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Emdirme yönteminde kullanılan çözücü türünün aktiviteye etkileri incelenmiştir. Katalizörler kültece 15 % Co, 0,4 % Ru, 8,0 % katkılı ZrO_2 katalizörler ve destek madde olarak Al_2O_3 kullanılmıştır. Su, metanol, izopropanol, etanol olmak üzere 4 farklı çözücü kullanılmıştır. Yapılan BET yüzey analizi sonuçlarına göre katalizörlerin yüzey alanları arasındaki ilişki 182,51, 170,23, 165,84, 192,55 $m^{2}.g^{-1}$ şeklindedir. Toplam gözenek hacim değerleri ise sırasıyla 0,5167, 0,4834, 0,4121, 0,5521 $ml.g^{-1}$ olarak sıralanmıştır. Belirtilen çözücülerin kullanıldığı katalizörlerin yüzey alan sıralamaları Etanol>Su>Metanol>Isopropanol şeklinde olup, toplam gözenek hacim değerleri de aynı şekilde sıralanmıştır. Etanolün sahip olduğu düşük polarite sayesinde aktif bileşen ve destek arasındaki etkileşimin daha kuvvetli olduğu belirtilmiştir. Ayrıca etanol ile üretilen katalizörün ortalama kristal boyutunun küçük olduğunu göstermektedir. Çözeltilerin katalitik aktiviteye olan etkileri incelendiğinde sıralama Etanol> Metanol>Su>Isopropanol şeklinde sıralanmıştır. CO % dönüşüm değerleri ise 503 K sıcaklığında sırasıyla % 96,51, % 94,51, % 93,27 ve % 85,59 değerindedir. Çözelti özellikleri incelendiğinde düşük polariteye sahip çözücülerin katalizörlerin daha yüksek yüzey alanı oluşumuna, daha küçük ortalama kristal boyut oluşumuna, metal ve destek arasında daha kuvvetli bir etkileşime buna paralel olarak daha yüksek katalitik performansa olanak sağladığı vurgulanmıştır [73].

Huang ve diğerleri (2022) Fischer-Tropsch reaksiyonu için Mezo gözenekli MFCS destekli Fe bazlı katalizörleri emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Çözücü türünün etkisini incelemek için etanol, asetik asit, glukoz ve sitrik asit katalizörlerin sentezi için çözücü

olarak kullanılmıştır. Katalizördeki metalin destek üzerindeki dağılımları incelendiğinde en yüksek dağılımın çözücüsü etanol olan katalizöre ait olduğu belirtilmiştir. Katalitik aktiviteler incelendiğinde katalizörlerin CO dönüşüm oranlarının sıralaması Fe/MCF-E > Fe/MCF-A >Fe/MCF-C >Fe/MCF-G şeklindedir. Etanolün katalitik performansının düşük polarite değerine sahip olmasından kaynaklandığı vurgulanmıştır [74].

Zhao ve diğerleri (2021) Tolüenin Pd/SiO_2 ve Ru/SiO_2 katalizörleri üzerinden hidrojenlenmesi üzerine çözücülerin (n-heksan, izopropanol (IPA), tetrahidrofuran (THF) ve metanol) etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, çözücülerdeki reaksiyon aktivitelerinin iki katalizör üzerinde heksan > IPA > THF > metanol sırasını takip ettiğini göstermiştir. IPA, THF ve metanol hidrofilik iken n-heksan hidrofobiktir. SiO_2 ise hidrofiliktir, bu nedenle n-hekzanı zayıf bir şekilde adsorbe etmiştir. Bu nedenle heksanın tolüenin Pd/SiO2 ve Ru/SiO2 katalizörleri üzerinde hidrojenasyonu için iyi bir çözücü olmasının bir nedeni olabileceği vurgulanmıştır [75].

Huang ve diğerleri (2004) Pentan ve Heksan çözücülerinin sabit yataklı bir reaktörde alümina destekli 15% Co/Al_2O_3 katalizörü üzerinden Fischer-Tropsch sentezinden elde edilen ürün dağılımları üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Yapılan katalitik aktivite çalışmaları sonucunda pentan ile hazırlanmış katalizör ile % 92, heksan ile hazırlanmış katalizör ile % 61 CO dönüşüm değerine ulaşılmıştır. Sonuçlar üzerinde heksanın hidrofobik yapısının etkisinin olabileceği vurgulanmıştır [76].

Zangeneh ve diğerleri (2013) Propan dehidrojenasyonu çalışmaları yapmışlardır. Pt–Sn/θ-Al_2O_3 katalizörlerinin emdirme yöntemiyle hazırlanmasında kullanılan çözücünün katalizör özelliklerine etkisi incelenmiştir. Katalizörler çözücü olarak su, etanol ve aseton kullanılmıştır. Katalizörlerin aktivitesi etanol > su > aseton sırasıyla şeklinde sıralanmıştır. Bununla birlikte, katalizörlerin stablilite sıralaması ise su > etanol > aseton olarak sıralanmıştır. Etanolün düşük polaritesinin hem aktivite performansına olumlu etkisi vurgulanmıştır. [77].

Dyson ve diğerleri (2016) Katalitik süreçlerde birden fazla solvent özelliği reaksiyon performansını önemli ölçüde etkileyebildiği vurgulanmıştır. Örneğin çözücünün polarite baziklik seviyesinin katalitik reakisyonlarda kullanılan katalizörlerin seçicilik ve aktivitelerine etki ettiği belirtilmiştir [78].

Pandey ve diğerleri (2023) Çözücü türünün CO hidrojenasyonuyla metanol üretimi üzerine etkilerini incelemek için CuZnO katalizörler kullanılmıştır. Çözücü olarak Dietilen Glikol Dimetil Eter (diglyme), parafin ve Dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılmıştır. Katalizörler ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Diglyme çözeltisi ile hazırlanmış kataliözün yüzey alanının diğer katalizörlerden daha yüksek değere sahip olduğu saptanmıltır. Ayrıca Diglyme çözeltisi, parafin ve DMSO'dan daha fazla CO dönüşümü (%43) ve metanol seçiciliği (%87,3) göstermiştir. Kullanılan çözücünün polarite değerlerine bakıldığında en düşük polarite değerinin diglyme çözeltisine ait olduğu görülmektedir. Çözücünün düşük polarite değerinin daha yüksek yüzey alanına ve daha yüksek katalitik performansa olanak sağladığı görülmüştür [79].

Asencios ve diğerleri (2022) Farklı çözücülerin birlikte çökeltme yöntemiyle sentezlenen Ni/CeO2 katalizörü üzerinden gerçekleştirilen metandan sentez gazı üretim reaksiyonuna etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalarda çözücü olarak su, metanol, etanol ve izopropanol kullanılmıştır. BET yüzey alanı analizi sonucunda katalizörlerin yüzey alanı sıralaması isopropanol> metanol> etanol > su olarak belirlenmiştir. Bu durumun sebebi olarak birlikte çöktürme yönteminde çözeltide bulunan Ni^{2+} ve Ce^{4+} katyonlarının su iyon-dipol etkileşiminde bulunurken Ni^{2+} ve Ce^{4+} katyonları ile polarite değerleri sudan daha küçük alkol molekülleri arasındaki iyon-dipol etkileşiminin daha az olması olarak belirtilmektedir. Ayrıca çözücülerin polarite değerlerine ait sıralama su > metanol > etanol > izopropanol şeklindedir. Bu sıralama bize çözcününün polaritesi azaldıkça katalizörlerin yüzey alanlarının yükseldiğini göstermektedir. Aktivite sonuçları incelendiğinde ise CH_4 dönüşüm oranları izopropanol > etanol > metanol > su şeklinde sıralanmıştır. Çözücülerin polarite seviyesi düştükçe, katalizörlerin yüzey alanlarına ve aktivite performanslarına olumlu katkı sağladıkları saptanmıştır [80].

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu tez çalışmasında farklı zeolit türü destekli NiO içerikli katalizörler kütlece %15 NiO ve % 85 zeolit destek içerecek şekilde iki farklı hazırlama yöntemi ve farklı çözücüler kullanılarak sentezlenmiştir. Çizelge 4.1' de çalışmada hazırlanan katalizörler verilmiştir. Yapılan deneysel çalışmaların detayı aşağıda tarafınıza sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Hazırlanan katalizörler

Katalizör		Emdirme Yöntemi		Yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi	
	Çözücü	HZSM-5	SAPO-34	HZSM-5	SAPO-34
%15 NiO/ % 85 Zeolit	Su	√	√	√	√
	Aseton	√	√	√	√
	Etanol	√	√	√	√
	1-propanol	√	√	√	√

4.1. Destek Bileşenlerinin Hazırlanması

4.1.1. ZSM-5 zeolit desteğinin asidik formunun hazırlanması

- ZSM-5 (Sigma Aldrich) (Cas Numarası:1318-02-1) hazır olarak satın alınmıştır. Zeolit üretim aşamasında herhangi bir kurutma ya da kalsinasyon işlemine tabi tutulmamıştır.
- 5.0 gram ZSM-5 örneği ile 50 mL 1 M NH_4OH çözeltisi ile zeolit içerisinde bulunan Na^+ iyonları ile NH^{4-} iyonlarının değişimi için belirtilen miktarda çözelti hazırlanmıştır.
- 50 C sıcaklıkta ve 24 saatlik sürede gerçekleştirilecek iyon değişimi için karışım cam balon içerisine koyulmuştur. Sıcaklık ayarlı manyetik karıştırıcıya koyulan karışımın sıcaklığı 50 $^{\circ}C$' de ayarlanmıştır. Cam balona yerleştirilen geri soğutma yardımıyla işlem sırasında buharlaşan NH_4OH çözeltisinin yoğuşması sağlanmıştır.
- 24 saat 350 rpm 'de gerçekleştirilen karıştırma işlemi sonucunda alınan numune süzgeç kâğıdıyla süzülmüş ve aynı proses tam iyon değişiminin gerçekleşmesi için bir kez daha tekrarlanmıştır.
- Alınan numune katının toplanması amacıyla santrifüj cihazında 2500 rpm'de 50 dakika santrifüjleme işlemine tabii tutulmuştur.

- Santrifüjleme işleminden sonra damlalık yardımıyla üzerindeki sıvı alınarak toparlanan numune üç kez deiyonize su ile yıkanmıştır.
- Etüvde 100 ^{o}C'de kurutma işlemi yapılmıştır.
- Kuruyan numune 500 $^{\circ}$C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir.

4.1.2. Hidrotermal sentez metodu ile SAPO-34 zeolit desteğin hazırlanması

SAPO-34 zeolit desteğini hazırlamak için Hakan Demir tarafından yapılmış tez çalışmasında verilen deneysel yöntem kullanılmıştır [81]. Aynı basamaklar takip edildiğinde $Al_2O_3/P_2O_5/0.30SiO_2/2.0TEAOH/50H_2O$ bileşiminde zeolit desteği elde edilmiştir.

4.2. SAPO-34 Zeolit Desteği Hazırlamak İçin Kullanılan Başlangıç Malzemeleri:

Yüzey Aktif Madde Kaynağı : Tetraetilamonyum hidroksit (TEAOH) (Aldrich, %20)
Silika Kaynağı : Toz Silika (SiO_2) (Aldrich, %99,8)
Alüminyum Kaynağı : Aluminyum isopropoxide (AIP) (Alfa Aesar, %98)
Fosfor Kaynağı : Fosforik asit (H_3PO_4) (Merck, %85 sulu çözelti)
Baz Kaynağı : 1M Sodyum Hidroksit çözeltisi
Çözücü Kaynağı : Deiyonize su

<u>Çözelti hazırlama</u>

- 7.55 g AIP, 21,6 mL TEAOH 350 rpm'de 1,5 saat 50 $^{\circ}$C' de karıştırılmıştır.
- pH değeri 13,9 olarak ölçülmüştür.
- 0,33 g toz silika eklenip 10 dakika karıştırılmıştır.
- 2,5 mL fosforik asit 6,1 gram deiyonize su ile hazırlanan çözelti 10 dakika boyunca titre edilmiştir.
- pH değeri 6.97 olarak tespit edilmiştir.
- 1M Sodyum Hidroksit çözeltisi pH 7.40'a çıkana kadar titre edilmiştir.
- 1 saat karıştırma işleminden sonra pH 7.52'e yükselmiştir.

Hidrotermal sentez

- Karışım paslanmaz çelik otoklav içerisine yerleştirilmiş ve 200 °C' de 48 saat boyunca etüv içerisine hidrotermal sentez için bırakılmıştır.

Soğutma ve yaşlandırma

- Etüvden alınan otoklav 24 saat soğumaya bırakılmış ve daha sonra malzeme otoklavdan toplandıktan sonra 300 mL deiyonize su eklenip oda sıcaklığında 24 saat yaşlandırılmıştır.

Santrifüjlüme işlemi

- 300 mL karışım 6 tüpe paylaştırılıp 15 dakika 5000 rpm'de santrifüjleme işlemine tabii tutulmuştur.
- Santrifüj tüpleri deiyonize suyla tekrar doldurularak işlem 4 kez tekrar edilmiştir.
- İşlem sonucunda jel formunda numune elde edilmiştir.

Kurutma

- Katı 100 °C' de 24 saat kurutulmuştur.
- Alınan numune havanda ezilerek ve elekten geçirilerek toz haline getirilmiştir.

Kalsinasyon

- Toz numune kuartz tüp içerisine yerleştirilmiş.
- Fırın sıcaklığı dakikada 1 °C artırılarak 550 °C 'ye çıkartılmıştır.
- Yüzey aktif maddeyi yakmak ve gözenekleri açmak için reaktör içinden 100cm^3/dakika akış hızında 8 saat boyunca kuru hava geçirilerek kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

4.3. Katalizörlerin Sentezlenmesi

4.3.1. Klasik emdirme yöntemi ile katalizörlerin hazırlanması

Zeolit destekli Nikel katalizörlerle yapılan çalışmalar incelenerek katalizör yapısında bulunan Ni' in kütlesel oranının aktiviteye etkisi belirlenmiş ve en yüksek aktivite sonuçlarının kütlesel olarak %15 Ni içeriğine sahip katalizörlere ait olduğu belirlenmiştir. Nikel oranın %5, %10, % 15 ve %20 olan katalizörlerle yapılan metanlaşma çalışmalarında Ni oranın %5' ten %20' e kadar kademeli çıkartıldığında aktivitenin %15'e kadar arttığı ancak %15'ten sonra Nikel partiküllerinin bir araya gelip topaklanmasından (aglomerasyon) dolayı azaldığı tespit edilmiştir [82]. Bu sebeplerden bu tez çalışmasında NiO/Zeolit kütlesel oranı %15 olarak tayin edilmiştir.

Nikel nitrat sulu çözeltisi %15 kütlesel oranda nikel oksit ve destek bileşenleri içerecek şekilde 0.144 g $Ni(NO_3)2x6H_2O$, 212,5 mg zeolit (Aldrich, %99,8) ve 25ml olacak şekilde dört farklı çözücü kullanılarak (deiyonize su,1-Propanol (Aldrich, %99) ,etil alkol (Sigma Aldrich, %99), aseton (Sigma Aldrich, %99) 4 çözelti hazırlandı. Karışım oda sıcaklığında 3saat karıştırıldıktan sonra kontrollü şekilde çözücüyü (deiyonize su,1-Propanol, etil alkol, aseton) buharlaştırma işlemi uygulandı. Çözeltiler ilk olarak 40 $^{\circ}$C sıcaklıkta bir gece daha sonra 100 $^{\circ}$C de bir gece kurutuldu. Ezme ve eleme işleminden sonra malzemeler 500 $^{\circ}$C sıcaklıkta 3 saat kalsinasyon işlemine tabi tutuldu. Katalizör hazırlanmasında kullanılan hesaplama yöntemi EK-1' de verilmiştir.

4.3.2. Yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile katalizörlerin hazırlanması

Bölüm 2.3.4' de anlatılan klasik emdirme yönteminin adımları takip edildi. Tek fark olarak bu hazırlama yönteminde yüzey aktif madde olan setiltrimetilamonyumbromür (CTAB) (Aldrich, %99,8) kullanılmasıdır. CTAB/Ni molar oranı 0,1 olacak şekilde madde miktarları ayarlanmıştır. Eklenen yüzey aktif madde miktarının hesaplama yöntemi EK-1' de verilmiştir.

4.4. Katalizör Karakterizasyonu

Destek bileşenlerin (HZSM-5 ve SAPO-34) ve katalizörlerin fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen SAPO-34 ve HZSM-5 destek bileşenlerinden emin olmak için bu iki desteğe kalitatif analiz için FTIR analizi yapılmıştır. X-Işını kırınım deseni analizi (XRD), N_2 Fizisorpsiyon analizi tüm malzemelere uygulanmıştır. Elektron mikroskobu analizleri (SEM ve TEM) en iyi aktivitenin elde edildiği katalizörlere uygulanmıştır. Ölçümlerin tamamı akredite laboratuvar olan ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı' nda tez çalışmamızı destekleyen proje kapsamında yaptırılmıştır.

4.4.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR)

Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi ve Raman Spektrometresi (FTIR) analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı' nda bulunan Bruker IFS 66/S, FRA 106/S, HYPERION 1000, RAMANSCOPE II cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihaz kızılötesi analizi için IFS 66/S, raman analizi için FRA 106/S ve bunların mikroskoplarından oluşan bileşik bir sistemdir. Hyperion 1000 kızılötesi, Ramanscope II de Raman mikroskobudur. Raman cihazı 1064 nm Nd-YAG laser kullanmaktadır. FTIR cihazı ise NIR, MIR and FIR aralıkları için ışık kaynaklarına sahiptir. Sentezlenen desteklerin kalitatif analizi için kullanılmıştır.

4.4.2. X-Işını kırınım deseni analizi (XRD)

X-Işını kırınım deseni (XRD) analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı' nda bulunan "Rigaku Ultima IV X-Işını Difraktometresi" cihazı kullanılarak yapılmıştır. Katalizörler toz haline getirilmek için ezilmiş, elekten geçirilmiş ve bir gece neminden uzaklaştırılmak için kurutma işlemi uygulanmıştır. XRD sonuçlarını yorumlamak için Scherrer Denklemi ve Bragg Yasası'ndan yararlanılmıştır.

4.4.3. N_2 Fizisorpsiyon analizi

Katalizörlerin yüzey özellikleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı' nda N_2 gazının adsorpsiyonuna dayalı Quantachrome Corporation, Autosorb-1-C/MS yüzey

karakterizasyon cihazı ile analiz edilmiştir. Çok noktalı BET yüzey alanları azot adsorpsiyon/desorpsiyon ile belirlenmiştir. Ayrıca mikro ve mezogözenek dağılımları da Barett-Joyner-Halenda (BJH) metodu ile desorpsiyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

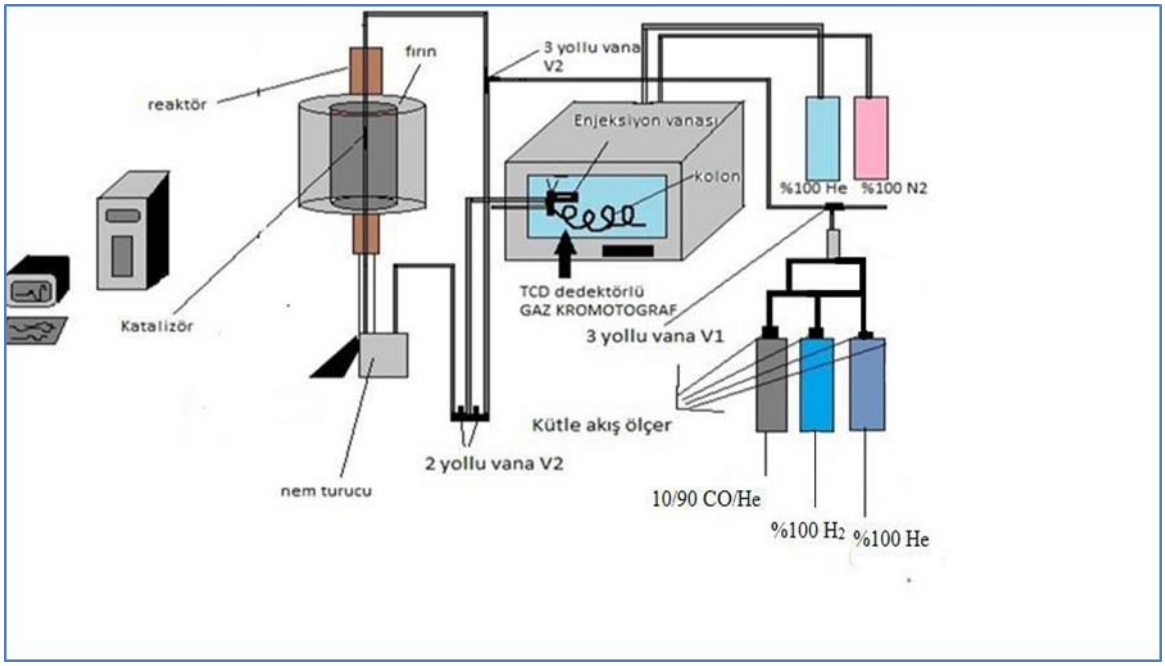
4.4.4. Elektron mikroskopisi analizleri (SEM ve HRTEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüzey özelliklerini ve partiküllerin şekillerini analiz etmek için kullanılmıştır. SEM ölçümleri Philips FEI/Quanta 400 F model cihazda gerçekleştirilmiştir. Enerji dağılım spektrometresi (EDX) ile katalizör yüzeyinde yer alan katalizör bileşenlerinin hem kütlesel hem de atomik oranları belirlenmiştir. EDX ölçümleri için Ametek Genesis model cihaz kullanılmıştır. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) analizi için maksimum hızlanma gerilimi 200 kV olan JEOL JEM 2100F yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) kullanılmıştır. Numune, etanol içinde dağılma yoluyla hazırlanmış ve bu süspansiyonun bir damlası, C-film ile kaplı bir ızgaraya bırakılmıştır. HRTEM analizi ile katalizör yapısındaki bileşenlerin dağılımı belirlenmiştir.

4.5. Katalitik Aktivite Çalışmaları

4.5.1. Klasik cam reaktörlü katalitik aktivite sistemi

CO metanlaşma reaksiyonu için katalitik aktivite sistemi Şekil 4.1’ de gösterilmiştir. Deney çalışmalarında kullanılan gazlar 10/90 CO/He, %100 H_2, %100 He gaz karışımları çelik borular ile kütle akış ölçer cihazına bağlanmıştır. Reaksiyonda kullanılacak reaktan oranları %1 CO, %50 H_2 ve kalanı He olacak şeklide tasarlanmıştır. Tüplerden alınan gazların toplam akış hızı 25 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Tüplerden çıkan gazlar 3 yollu vana (V_1) ile birleştirilmiştir. V_1 vanasının yönü besleme gaz karışımını 3 yollu V_2 vanasına göndermiştir. V_2 vanası ile besleme gaz karışımı reaksiyonun gerçekleştiği dikey fırına gönderilmiştir. Reaksiyon dikey quartz reaktörde, 25 mg katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörler cam yünü ile reaktör içerisine sabitlenmiştir. Reaksiyon sonucu çıkan gaz önce buz ile soğutulan aparattan geçirilerek neminden uzaklaştırılmış ve sonrasında analiz için gaz kromotografına gönderilmiştir. Gerek besleme gerekse reaksiyon sonunda çıkan gazın analizi termal kondaktivite dedektörlü (TCD) Perkin Elmer Clarus 500 model gaz kromotografı cihanızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Katalitik aktivite sisteminin şematik görünümü

Gaz kromotografisi (GC):

Gaz kromotografisi ayrılacak olan bileşenlerin iki faz arasında dağıldığı fiziksel bir ayırma metodudur. Bu fazlardan birisi yüksek yüzey alanına sahip sabit yataktır ve diğer faz sabit yatak fazının içinden süzülerek geçen gaz fazıdır. Gaz kromotografisi kimya alanında gazların ve uçucu maddelerin analizleri ve ayrılmasında uygun bir metod olarak yaygın bir şekilde kabul edilmiştir. Bütün kromatografik ayrılmalar bir karışım numunenin (hareketli faz) sabit fazı teşkil eden bir kolondan geçerek iletilmesi esasına dayanır. Gaz kromatografisinde numunenin uçucu bileşenleri inert bir gaz fazı (taşıyıcı gaz) ve sabit bir faz arasında dağılmıştır. Sabit fazın sıvı ya da katı olmasına göre Gaz-Sıvı kromotografı ve Gaz-Katı kromotografı olarak adlandırılmaktadır.

4.5.2. Klasik cam reaktör kullanılarak yapılan metanlaşma reaksiyon çalışmaları

CO metanlaşma reaksiyonu için katalitik aktivite deneyleri sabit yataklı kuartz tüp reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktan gazlarının tasarlanan konsantrasyonu 10/90 CO/He, %100 H_2, %100 He gaz karışımları kullanılarak elde edilmiştir. %1 CO, %50 H_2 ve kalanı He olan besleme gaz karışımı 25 ml/dakika akış hızında reaktör yatağından geçirilmiştir. Deneylerde 25 mg katalizör kullanılmıştır. Katalitik aktivasyon deneylerinden önce

katalizörler 500 °C'de %100 H_2 gazıyla indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Katalitik aktivite çalışmalarının ilk aşamasında boş kuartz reaktör ile 3 kez ölçüm yapılmıştır. Daha sonra reaktör 125 °C' den 375 °C' e kadar ısıtılmıştır. Reaktör sıcaklığı her 20 dakikada 50 °C artacak şeklide ayarlanmıştır. İstenilen sıcaklık değerine ulaşıldığında sıcaklık 30 dakika boyunca sabit tutulmuştur. 30 dakikalık sürenin başında ortasında ve sonunda olmak üzere 3 kez ölçüm değerleri alınmıştır. Katalitik aktivite sisteminin şematik görünümü Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Metanlaşma deneylerinde katalitik aktivite sonuçları için aşağıdaki hesaplamalar kullanılmıştır.

CO metanlaşmasında: %CO Dönüşümü= x 100% CH_4 oluşumu= $\frac{[CH4]f}{[CH4]ref}$ x100

%CO Dönüşümü= $\frac{[CH_4]_f}{[CO]_0}$ x100

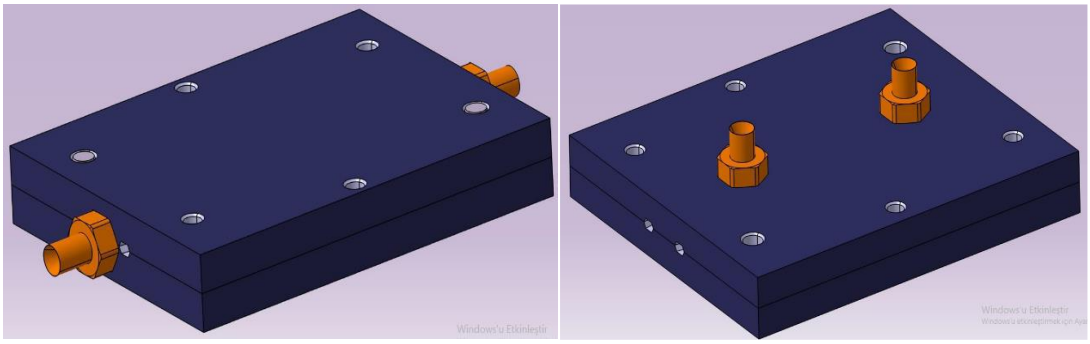
Burada:

$[CO]_0$= Besleme gaz karışımı içinde bulunan CO konsantrasyonu
$[CO]_f$= Ürün gazı karışımı içinde bulunan CO konsantrasyonu
$[CH4]_f$= Ürün gaz karışımı içinde bulunan CH4 konsantrasyonu göstermektedir.
$[CH4]_{ref}$ =%1 CH4 %99 He kalibrasyon gaz karışımı ile belirlenmiş metan alan miktarı

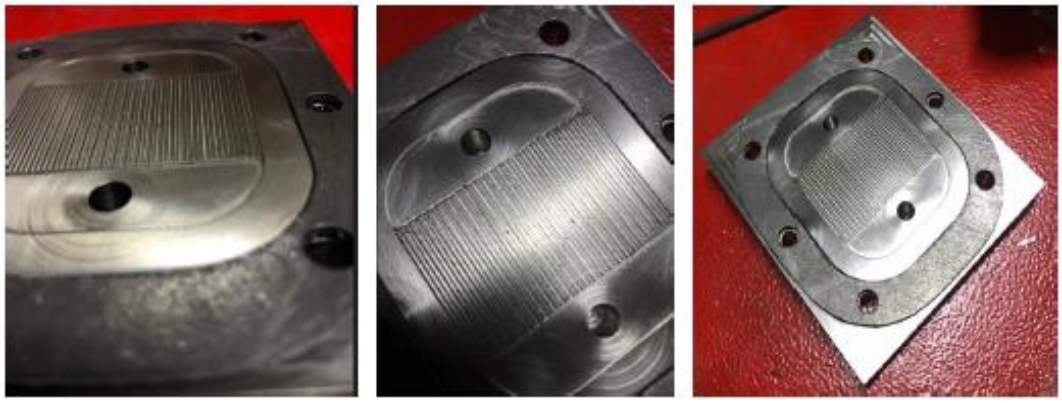
4.5.3. Mikro kanallı mikro reaktörde yapılan metanlaşma reaksiyon çalışmaları

Tez çalışmamızda kullandığımız mikro kanallı mikro reaktör proje kapsamında Reaktör MAGNUM Mühendislik firması tarafından imal edilmiştir. Şekil 4.2'de şematik görünümü ve Resim 4.1'de gerçek görünümü bulunan mikro kanallı mikro reaktör 100x90x15 mm ölçülerine sahiptir ve üretimi için AISI 316 malzeme kullanılmıştır. Mikro kanallı reaktör iki çelik plakadan oluşmaktadır. Reaktörde gazlarının girişi ve tahliyesi için 1 giriş ve 1 çıkış bölümü bulunmaktadır. İki blok arasında gaz sızıntısının önlenmesi için bakır conta yerleştirilmiştir. İki blok 4 bağlantı elemanıyla birleştirilmiştir. Plakaların üzerinde 0,17

mm derinliğinde, 0,50 mm kanal genişliğinde ve 30 mm uzunluğunda 48 kanal bulunmaktadır.



Şekil 4.2. Mikro kanallı reaktörün kapalı konumdaki üsten ve alttan görüntüsü



Resim 4.1. Üretilen mikro kanallı reaktördeki kanalların görüntüsü

Mikro kanallı reaktörün katalizörlerle ıslak kaplama (wash-coat) tekniği ile kaplanması:

Reaktörün kanalları saf su ile çamur kıvamına getirilen katalizörlerle fırça yardımıyla kaplanmıştır. Katalizörlerin reaktör duvarlarına tutunması için kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin kuruması tamamlandıktan sonra üst kapak kapatılarak gaz giriş ve çıkış bağlantıları yapıldıktan sonra mikro kanallı mikro reaktör yatay fırına yerleştirilmiştir. Katalizör kaplama işlemi yapılarak reaktörün tasarlanan reaksiyon sıcaklığına ulaşıp ulaşmadığı kontrol edilmiştir. CO metanlaşmasında kullanılan reaksiyon koşulları Bölüm 4.4.2 ile aynıdır. Tek farkı kullanılan reaktör çeşididir. Resim 4.2 mikro kanalların katalizör ile kaplanma sürecini ve mikro kanallı reaktörünün yatay fırına yerleştirilmesini göstermektedir.



Resim 4.2. Mikro kanallı reaktörün katalizör ile kaplanma süreci ve fırına yerleştirilmesi

4.5.4. Klasik cam reaktörde metanlaşma reaksiyonu için deaktivasyon çalışmaları

Deaktivasyon katalizörlerin zamanla aktivitelerinde meydana gelen azalma olarak adlandırılır. Deaktivasyon süresinin uzun olması endüstriyel uygulamalar için önemli bir avantajdır. Katalitik aktivitesini kaybetmiş katalizörlerin katalitik aktivitelerini tekrar geri kazanma süreleri de katalizör tercihi için önemli parametrelerdendir. Metanlaşma reaksiyonları sonucunda en aktif katalizör olarak belirlenen Emdirme yöntemi (E) ve Yüzey aktif madde destekli emdirme (ES) yöntemi ile sentezlenmiş çözücü olarak 1-Propanol kullanılmış HZSM-5 destekli %15 Ni katkılı katalizörlerin katalitik aktiviteleri 400 dakika boyunca izlenmiştir. Reaksiyon koşulları katalitik aktivite reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. NiHZSM-5-Propanol_Es katalizörü için % 50 dönüşüm sıcaklığı ($T_{1/2}$) 295 ^{0}C, NiHZSM-5-Propanol_E katalizörü için ise 275 ^{0}C' olarak saptanmıştır.

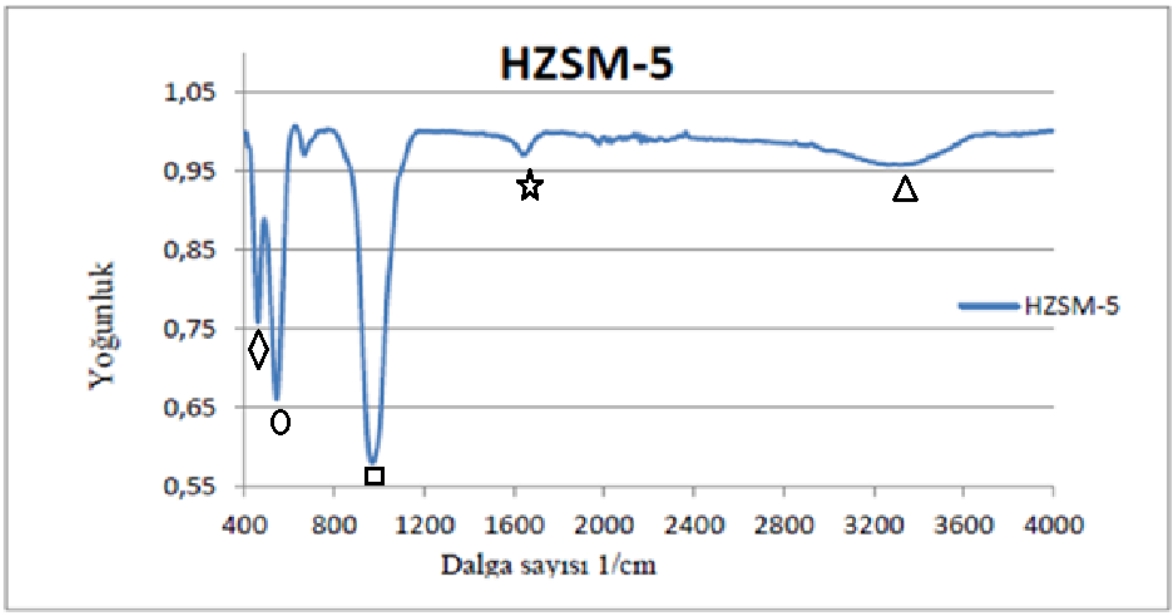
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Katalizör Karakterizasyon Sonuçları

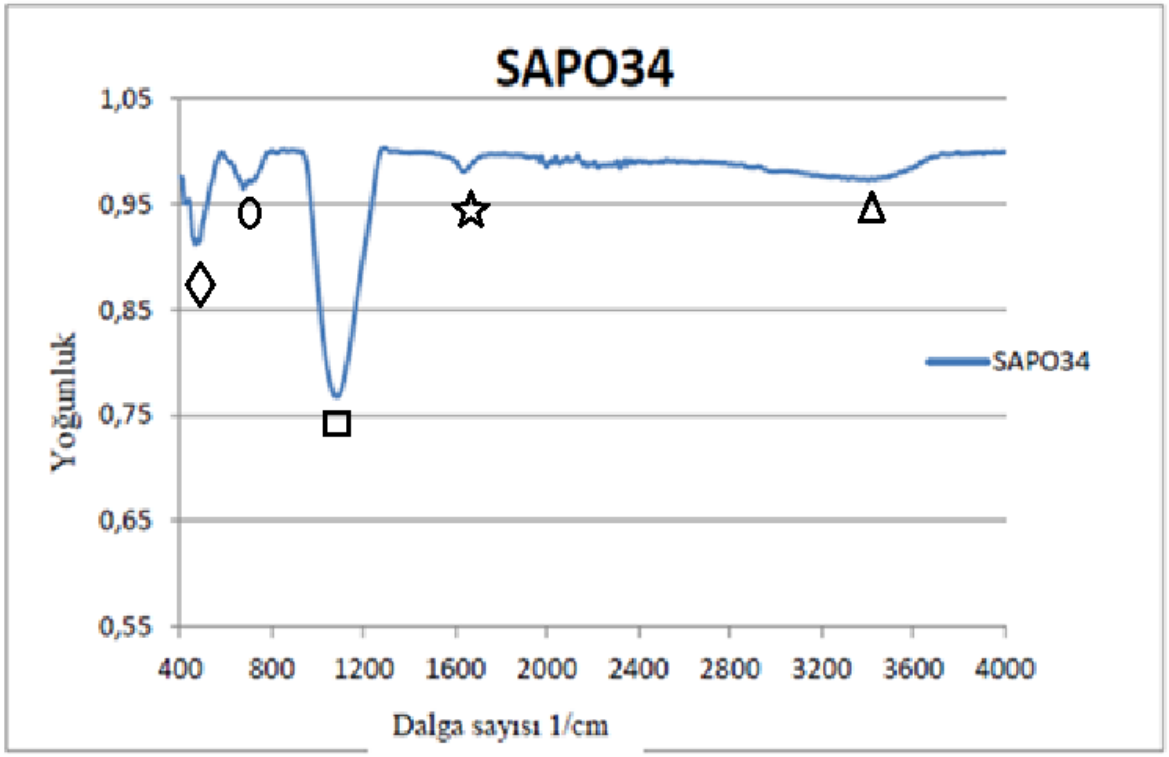
5.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

IR spektroskopisi de "moleküler spektroskopi" türlerinden biridir. Işını absorplayan türler moleküllerdir. Moleküllerin absorpladığı ışınlar ise IR ışınlarıdır. Bu ışınların enerjileri moleküldeki titreşimsel enerji seviyelerine karşılık gelir. Sentezlenen zeolit desteklerin bağ mekanizmalarını belirleme amaçlı 400-4000 cm^{-1} bant aralığında FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 5.1' de HZSM-5 zeolit desteğine ait FTIR analiz diyagramı verilmiştir. HZSM-5 desteğinin 522, 529, 975, 1631 ve 3300 cm^{-1} dalga sayılarında vermiş olduğu pikler geçmişte yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen pik değerleriyle örtüşmektedir [83]. 522, 529 cm^{-1}değerlerinde Al-O, Si-O bağ piklerine, 975 cm^{-1} değerindeki pik ise Si-O-Si bağ piklerine karşılık gelmektedir. 3300 cm^{-1} meydana gelen pik silanol grupları içindeki O-H bağlarına karşılık gelmektedir [46, 48]. Bu bantlaşma yoğunluğunun biraz daha az olması ve pik deseninin daha yayvan bir görüntü vermesinin sebebi o bölgelerde kristalleşme derecesinin bir miktar düşük olduğuna işaret etmiş olabilir. Çünkü geçmişte yapılmış benzer çalışmalarda çalışmalarında kullanılan zeolit desteklerin FTIR analizleri karşılaştırıldığında piklerde meydana gelen azalmanın kristalleşmenin azaldığına işaret ettiği vurgulanmıştır [40].

Şekil 5.2' de SAPO-34 zeolit desteğine ait FTIR analiz diyagramı verilmiştir. SAPO-34 zeolit desteğinin FTIR analiz sonuçları incelendiğinde 491, 676, 1085, 1633 ve 3400 cm^{-1} dalga sayılarında pikler gözlenmiştir. Gözlenen bağ gerilim piklerinin dalga sayıları literatürde tanımlanan aralıklarda gözlenmiştir [84]. HZSM-5 zeolit desteğiyle SAPO-34 desteğinin kalitatif özelliklerinin çok yakın olmalarından dolayı gözlenen pik dalga sayıları büyük benzerlik göstermektedir.



Şekil 5.1. HZSM-5 zeolit desteğin FTIR analiz diyagramı (◇ : Al-O, Si-O, ○ : Al-O, Si-O, □ : Si-O-Si, △ : O-H)



Şekil 5.2. SAPO-34 zeolit desteğin FTIR analiz diyagramı (◇ : Al-O, Si-O, ○ : Al-O, Si-O, □ : Si-O-Si, △ : O-H)

5.1.2. X-ışını kırınım deseni (XRD) analizleri sonuçları

Katalizörlerin içeriğinde bulunan kristal fazları ve ortalama kristal boyutlarını belirlemek için X-ışını kırınım deseni analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3' de HZSM-5 zeolit desteğin X-Işını kırınım diyagramı görülmektedir. Hazırlanan HZSM-5 zeolit desteğin X-Işını kırınım analizleri sonucunda elde edilen piklerin pozisyonları literatürde belirtilen HZSM-5'e ait karakteristik piklerle örtüştüğü görülmüştür. Hazırlanan HZSM-5 örneğinde 2θ= 7,14°, 12,44°, 16,08°, 21,64°, 23,98°, 27,1°, 29,94°, piklerine rastlanmıştır. (JCPDS kart No-44-0003). Şekil 5.4' de SAPO-34 zeolit desteğine ait X-Işını kırınım diyagramı görülmektedir. SAPO-34 zeolit desteğine ait XRD analizleri incelendiğinde ise 1,42°, 20,44° ve 21,02° değerlerinde en şiddetli piklerin olduğu ve bunların dışında 9,44°, 15,9°, 22,72°, 25,58°, 27,66° difraksiyon piklerinin olduğu belirlenmiştir. Belirtilen pik değerleri literatürle örtüşmüştür [85].

Şekil 5.5-Şekil 5.9' da katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 5.8 ve Şekil 5.9' da % 15 NiO içeren H-ZSM5 destekli katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz sonuçları görülmektedir. % 15 NiO içeren HZSM-5 destekli katalizörlerde NiO kristal fazına ait kırınım pikleri 2θ=37,02°, 47,32°, 62,88°, 75,52° ve 79,66° değerlerinde elde edilmiştir. (JCPDS kart no. 47-1049) Geçmişte yapılan çalışmalarla birebir örtüşmektedir. Şekil 5.5-Şekil 5.7' de % 15 NiO içeren SAPO-34 destekli katalizörlere ait X-Işını kırınım deseni analiz sonuçları görülmektedir. % 15 NiO içeren SAPO-34 destekli katalizörlerde NiO fazına ait kırınım pikleri ise 2□= 37.2°, 43,3°, 62,8°, 75,5° ve 79.6° olarak belirlenmiştir. Yapılan literatür çalışmalarında NiO'e ait piklerin önceki çalışmalarda verilen karakteristik piklerle bire bir uyum gösterdiği saptanmıştır [58].

Klasik emdirme yöntemiyle hazırlanmış %15 NiO katkılı SAPO-34 zeolit destekli katalizörlere ait XRD grafikleri incelendiğinde ise 1-propanol çözücüsü bulunan katalizörde zeolit desteğe ait pikler NiO pikleri tarafından baskılandığı için görülememiştir (Şekil 5.5 ve Şekil 5.7). Ancak aseton ve etil alkol çözücüleriyle hazırlanan katalizörlerde zeolit desteğe ait pikler Şekil 5.5' de görülebilmektedir.

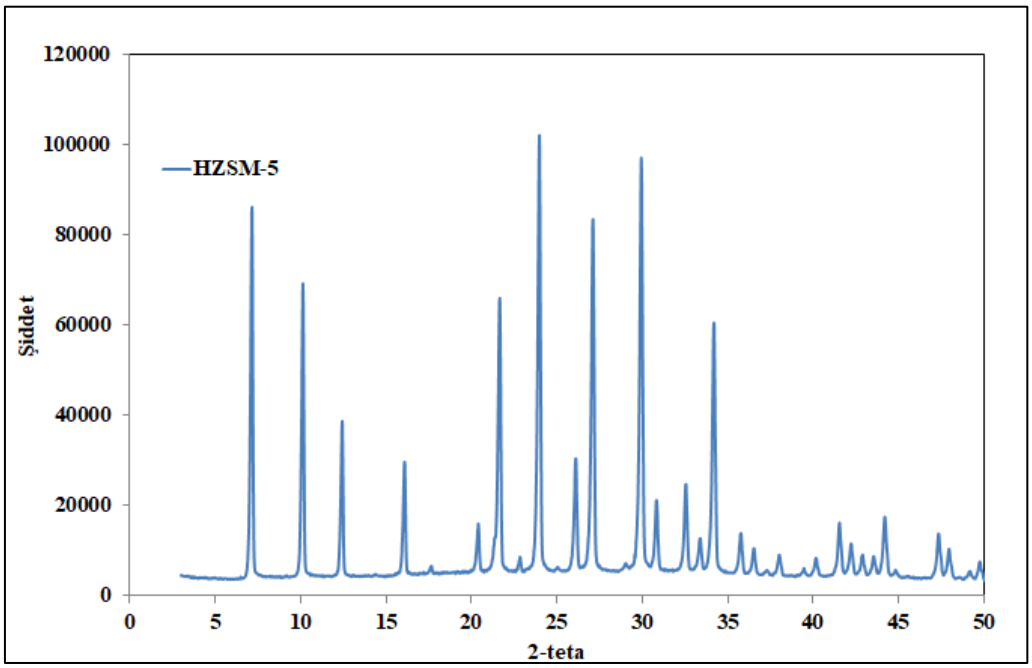
Yüzey aktif emdirme yöntemiyle hazırlanan %15 Ni katkılı SAPO-34 zeolit desteklerin XRD analizleri incelendiğinde NiO piklerine yine aynı 2 teta değerlerinde rastlanmış olup zeolit desteğe ait piklerin NiO fazının büyük kristal boyutu nedeniyle pik şiddetlerinde belirgin düşüşler tespit edilmiştir (Şekil 5.6 ve Şekil 5.7). Ancak HZSM-5 zeolit destekli katalizörler ve SAPO-34 zeolit destekli katalizörlere ait kırınım deseni pikleri karşılaştığında HZSM-5 içeren katalizörlerde zeolit desteğe ait piklerin daha belirgin ve daha yüksek şiddetlerde oldukları belirlenmiştir.

Ni eklenmiş ve farklı çözücülerle hazırlanmış kütlece %15 NiO içeren SAPO-34 ve HZSM-5 destekli katalizörlerin NiO krsital fazına ait ortalama kristal boyutları incelendiğinde (bakınız Çizelge 5.1) ise emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin ortalama kristal boyutları 114 Å ile 76 Å arasında değişkenlik göstermiştir. Literatürde yer alan çalışmalarda incelendiğinde sentez sırasında düşük polariteye sahip çözücülerin kullanıldığı katalizörlerin daha küçük ortalama kristal boyuta sahip olduğu belirtilmiştir [73]. Kullanılan çözücülerin polarite değerlerinin karşılaştırılması su> etanol> 1-propanol> aseton şeklindedir. İki sentez metoduyla da üretilen HZSM-5 destekli katalizörler arasında en yüksek ortalama kristal boyuta sahip katalizörlerin su ile hazırlanmış katalizörler olduğu belirlenmiştir. Emdirme yöntemiyle hazırlanmış HZSM-5 destekli katalizörlerden en düşük ortalama kristal boyuta sahip katalizör 1-propanol ile hazırlanmış olan katalizör olduğu saptanmıştır. Yüzey aktif madde destekli katalizörler arasında ise en düşük ortalama kristal boyut etil alkol ile hazırlanmış olan katalizördür. SAPO-34 destekli katalizörler arasında ise her iki yöntemle de hazırlanan katalizörler arasında en yüksek ortalama kristal boyut en yüksek polariteye sahip çözücü olan su kullanılarak sentezlenmiş katalizörlerdir. Yine her iki yöntemle de sentezlenen katalizörler içinde en düşük ortalama kristal boyut en düşük polariteye sahip olan aseton ile hazırlanmış katalizörler olduğu belirlenmiştir. Bu durumda çözücülerin düşük polarite değerlerinin katalizörlerin ortalama kristal boyutlarının da daha düşük olmasında etkisi olduğu söylenebilmektedir.

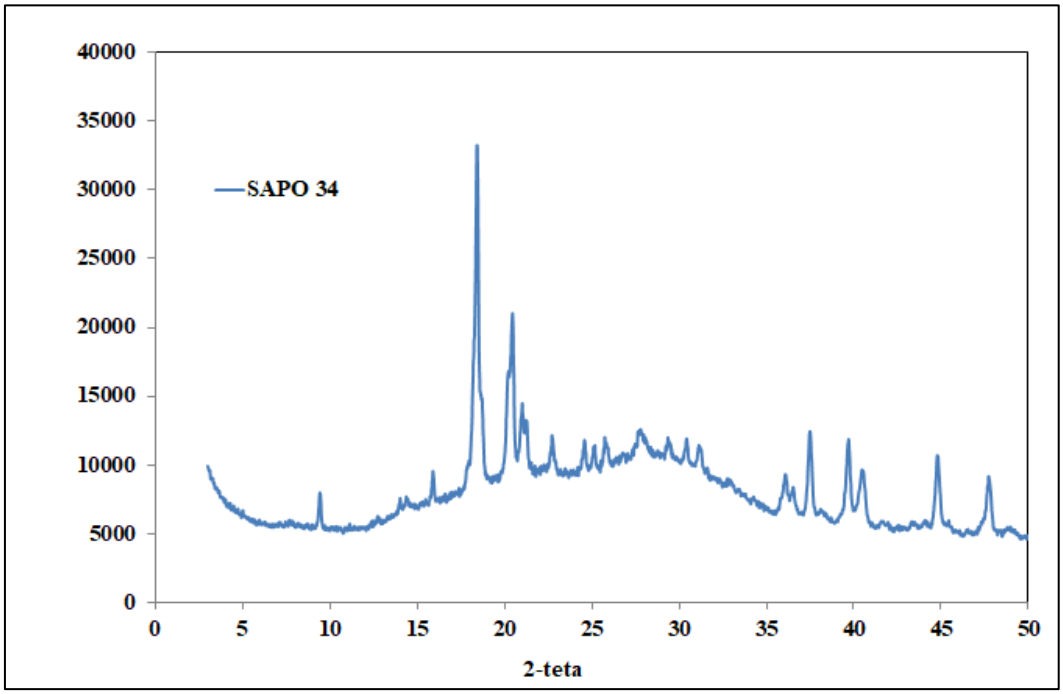
Destek türünün ortalama kristal boyuta etkisine incelendiğinde, HZSM-5 destek türüyle hazırlanan katalizörlerin ortalama kristal boyutlarının her iki hazırlama metodunda da genel olarak daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Hazırlama yönteminin ortalama kristal boyuta etkisi incelendiğin de ise her iki destek türüyle üretilmiş katalizörler için de yüzey aktif madde destekli hazırlama yöntemiyle

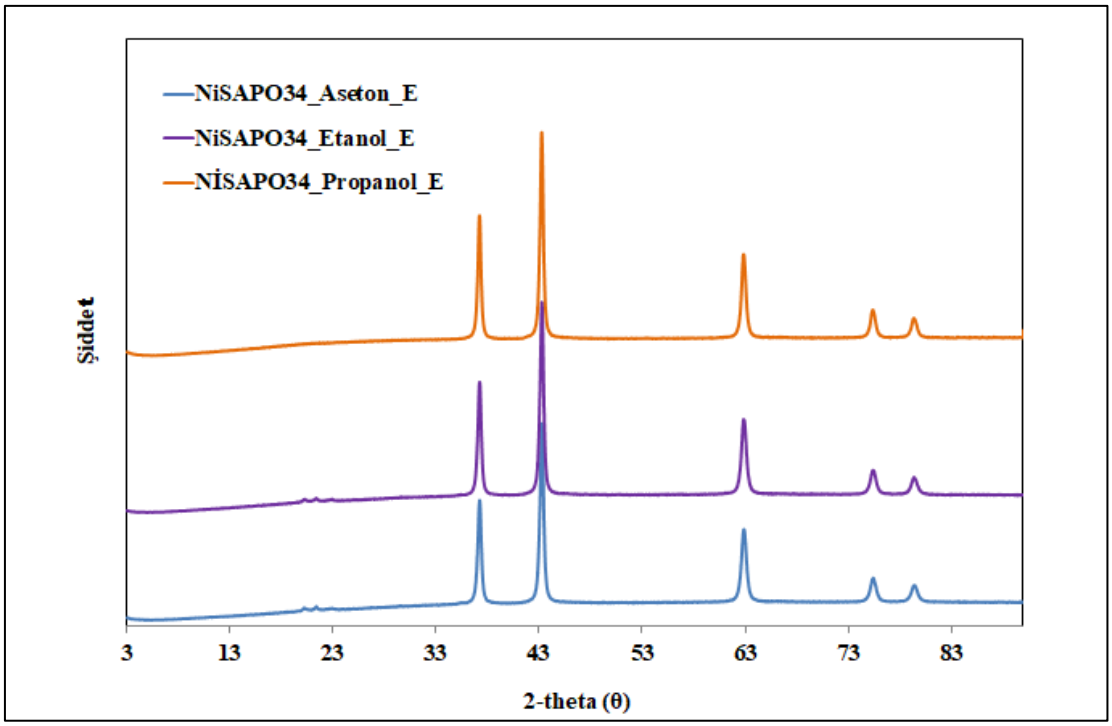
hazırlanan katalizörlerin daha küçük ortalama kristal boyutlara sahip olduğu görülmüştür. Zeolit desteklerden HZSM-5'in 109 Å, SAPO-34' ün ise 77 Å olduğu belirlenmiştir. Ortalama kritsal boyutun hesaplanmasında kullanılan denklik Ek-2'de verilmiştir.



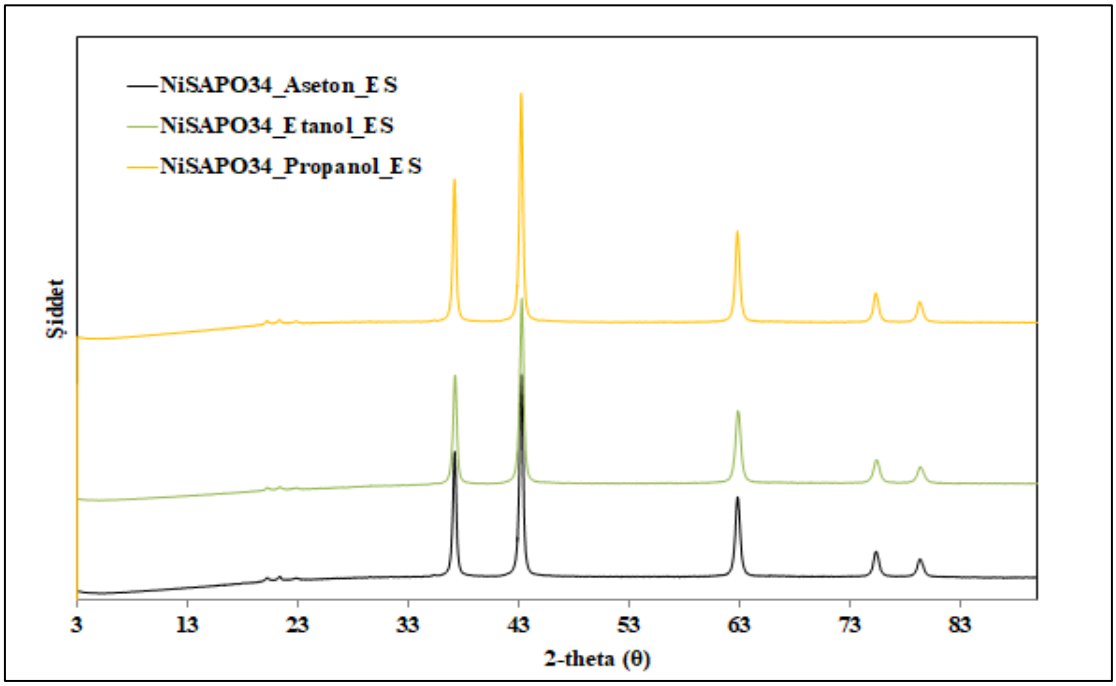
Şekil 5.3. H-ZSM-5 zeolit desteğin X-Işını kırınım diyagramı



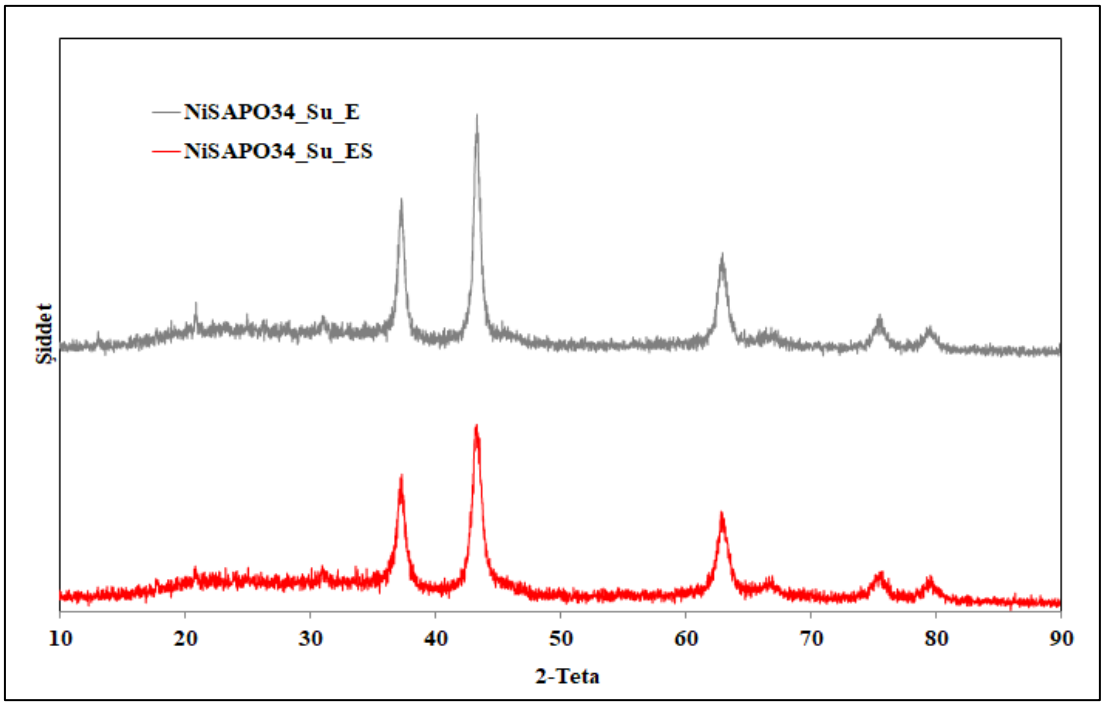
Şekil 5.4. SAPO-34 zeolit desteğin X-Işını kırınım diyagramı



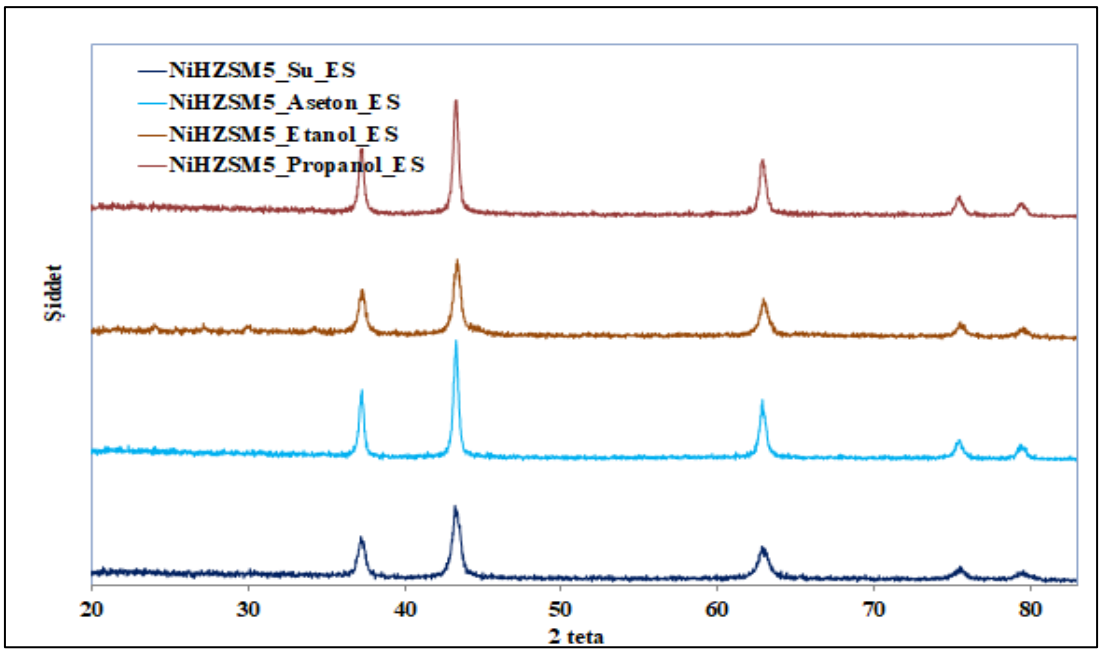
Şekil 5.5. Emdirme yöntemiyle hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörlerine ait X-ışını kırınımı diyagramları



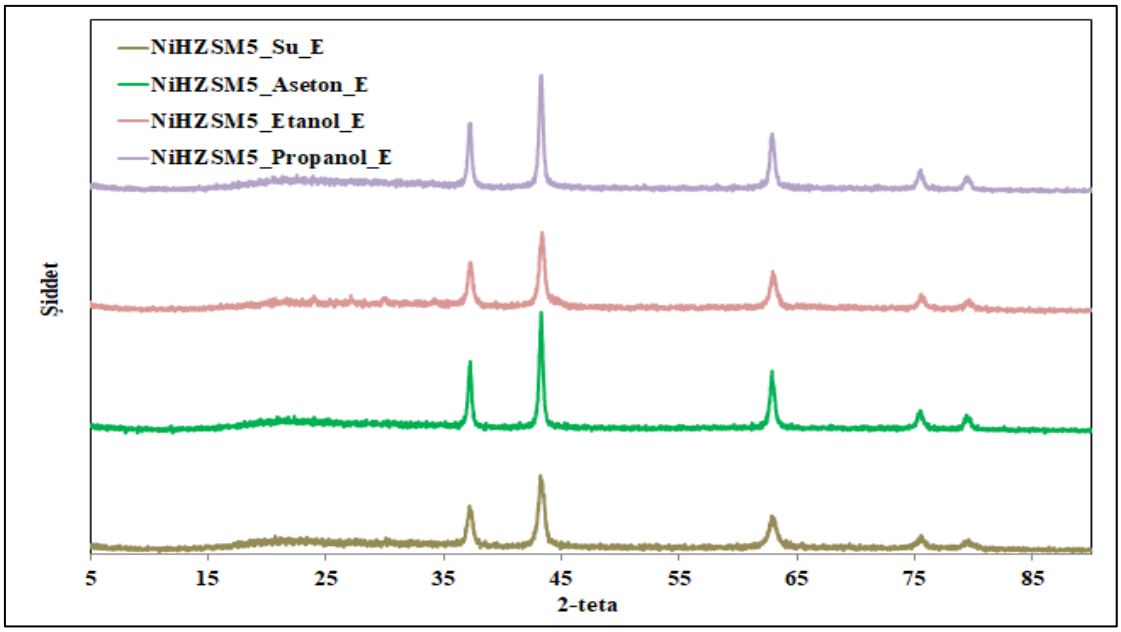
Şekil 5.6. Yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 Ni katalizörlerine ait X-Işını kırınımı diyagramları



Şekil 5.7. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörü ve yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörüne ait X-Işını kırınımı diyagramları



Şekil 5.8. Yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörlerine ait X-Işını kırınımı diyagramları



Şekil 5.9. Emdirme yöntemiyle hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörlerine ait X-ışını kırınımı diyagramları

Çizelge 5.1. X-Işını kırınım deseni (XRD) analiz sonuçlarından elde edilen katalizörlerin ve zeolitlerin ortalama kristal boyutları

Katalizör	Çözücü	Ortalama Kristal Boyutu (Å)	
		Emdirme Yöntemi E	Yüzey Aktif Maddeli Emdirme Yöntemi ES
Ni/HZSM-5-S	Su	114	88
Ni/HZSM-5-A	Aseton	113	88
Ni/HZSM-5-E	Etil alkol	112	75
Ni/HZSM-5-P	1-propanol	106	86
Ni/SAPO-34-S	Sulu	113	89
Ni/SAPO-34-A	Aseton	76	71
Ni/SAPO-34-E	Etil alkol	78	72
Ni/SAPO-34-P	1-propanol	77	71
HZSM-5		109	
SAPO-34		82	

5.1.3. N_2 fizisorpsiyon analiz sonuçları

N_2 fizisorpsiyon analizleri hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı, ortalama gözenek çapı, gözenek hacim değerleri ile adsorpsiyon/desorpsiyon izotermlerini belirlemek amacıyla yapılmıştır.

Çok noktalı yüzey alan sonuçları

Çizelge 5.2' de katalizörlerin N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen çok noktalı BET yüzey alan sonuçları verilmiştir. Katalizörlerin çok noktalı BET yüzey alanları incelendiğinde SAPO-34 destekli katalizörlerin yüzey alanlarının HZSM-5 destekli katalizörlere göre çok belirgin düzeyde yüksek olduğu saptanmıştır. Hazırlama yönteminin BET yüzey alanı ölçümlerine etkisi incelendiğinde tüm katalizörde yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin klasik emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlere göre daha yüksek yüzey alanlarına sahip olduğu görülmüştür. Literatürdeki çözücülerin yüzey alanlarına etkisi ile ilgili çalışmalar incelendiğinde çözücünün düşük polaritesinin yüzey alanı artışına katkıda bulunduğu belirlenmiştir [86]. Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlarda böyle bir ilişki saptanmamıştır. Bu tez çalışmasında kullanılan su, 1-propanol, etil alkol ve aseton için polarite değerleri arasındaki ilişki Su>etanol>1propanol>aseton şeklindedir. Ancak kullandığımız çözücülerin kaynama noktasının yüzey analiz değerlerine belirgin bir etkisi olduğu saptanmıştır. Çözücü olarak kullanılan su, 1-propanol, etil alkol ve aseton için kaynama noktaları sırasıyla 100 °C, 98 °C, 78 °C ve 56 °C şeklindedir. Emdirme yöntemiyle hazırlanan HZSM-5 destekli katalizörlerin yüzey alanlarının sıralaması 1-propanol>su>aseton>etil alkol şeklinde iken, yüzey aktif madde destekli katalizörler için yüzey alanlarının sıralaması ise su>etil alkol>1-propanol> aseton şeklindedir. SAPO-34 destekli katalizörlerin arasında ise emdirme yöntemiyle üretilenler için yüzey alanlarının sıralaması su>1-Propanol> etil alkol > aseton şeklinde iken, yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörler için yüzey alanlarının sıralaması ise su> etil alkol> 1-Propanol > aseton şeklindedir. Kaynama noktaları en yüksek ve birbirine çok yakın su ve 1-propanol ile hazırlanan katalizörlerin yüzey alanlarının daha yüksek, kaynama noktaları daha düşük olan aseton ve etil alkol ile hazırlanan katalizörlere ait yüzey alanlarının genel olarak düşük seviyelerde kaldığı saptanmıştır. Zeolit desteklerin çok noktalı yüzey alanı sonuçları incelendiğinde ise ZSM-5 ve SAPO-34 zeolitlerin yüzey alan sonuçlarının sırasıyla 360 m^2/g ve 112,5 m^2/g değerlerinde olduğu belirlenmiştir. HZSM-5 zeolit destek %15 NiO ile katkılandığında oluşan katalizörlerin yüzey alanlarının zeolit destekten daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu durum NiO aktif metalin gözenek yapısına girmesinden kaynaklanmaktadır. SAPO-34 destekli katalizörlerde ise, katalizörlere ait yüzey alan değerleri SAPO-34 zeolit desteğinden daha düşük çıkmıştır.

Bu durumda NiO kristalleri SAPO-34 zeolit desteğinin gözenekli yapısına girmiş olmasından kaynaklanmıştır.

Çizelge 5.2. Katalizörlerin N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen çok noktalı BET yüzey alanı sonuçları

Katalizör/Destek	Çözücü	Çok Noktalı Yüzey Alan Sonucu m^2/g	
		EmdirmeYöntemi E	Yüzey Aktif Maddeli Emdirme Yöntemi ES
NiO/H ZSM5-S	Su	16,4	25,7
NiO/H ZSM5-A	Aseton	12,4	13,6
NiO/H ZSM5-E	Etil alkol	8,2	18,8
NiO/H ZSM5-P	1-propanol	30,8	15,2
NiO/SAPO-34-S	Su	102,8	107
NiO/SAPO-34-A	Aseton	15,2	16,4
NiO/SAPO-34-E	Etil alkol	17,7	18,3
NiO/SAPO-34-P	1-propanol	25,7	16,7
ZSM5	-	340	
SAPO-34	-	112,5	

Çizelge 5.3’ de katalizörlerin N_2 fizisorpsiyonu analizinden elde edilen P/P_0= 0.96’ değerindeki desorpsiyon verilerinden hesaplanmış mikro+mezo gözenek hacim sonuçları verilmiştir. Katalizörlerin mikro+mezo gözenek hacim sonuçları incelendiğinde SAPO-34 destekli katalizörlerin HZSM-5 destekli katalizörlere göre dikkat çekici düzeyde daha yüksek mezo+ mikro gözenek hacim değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Hazırlama yönteminin hacim sonuçlarına etkisi incelendiğinde ise tüm katalizörler için yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde daha yüksek mezo+mikro gözenek hacimlerine sahip oldukları saptanmıştır. Çözücünün mikro+mezo gözenek hacim sonuçlarına etkisi incelendiğinde ise emdirme yöntemiyle hazırlanan HZSM-5 destekli katalizörler arasında sıralamanın 1-Propanol >su>etil alkol>aseton şeklinde olduğu, yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizör içinde ise sıralamanın etil alkol >su>aseton>1propanol şeklinde olduğu belirlenmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde genel olarak çözücünün kaynama noktası ile mezo+mikro gözenek hacim değerleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.4’ de katalizörlerin N_2 fizisorpsiyon analiziden P/P_0= 0.99’ değerindeki desorpsiyon verilerinden hesaplanmış toplam (mikro+mezo+makro) gözenek hacim sonuçları verilmiştir. Katalizörlerin toplam gözenek hacim sonuçlarına göre destek türü ile hacim değerleri arasındaki ilişkiye bakıldığında SAPO-34 destekli katalizörlerin HZSM-5

destekli katalizöre göre her iki hazırlama yönteminde de yüksek toplam gözenek hacim değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Hazırlama yönteminin toplam gözenek hacim değerlerine etkisi incelendiğinde de yine yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle hazırlanan tüm katalizörlerin emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlere göre daha yüksek toplam gözenek hacim değerlerine sahip olduğu saptanmıştır. HZSM-5 destekli katalizörler arasında çözücü türüne göre toplam gözenek hacim değerleri kıyaslandığında emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörler için sıralamanın 1-Propanol> etil alkol>su>aseton şeklinde olduğu, yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizör için ise sıralamanın su> etil alkol> aseton>1-Propanol şeklinde olduğu belirlenmiştir.

HZSM-5 zeolit desteğinin hem mezo+mikro gözenek hacim değerleri hem de toplam gözenek hacim değerleri HZSM-5 destekli katalizörlerin gözenek hacimlerinden daha küçük değerde çıktığı görülmüştür. Bu durum bizlere NiO katkısının HZSM-5 zeolitinin gözeneklerine girmektense yüzeyde tutunduğuna işaret etmektedir. SAPO-34 desteğinin hem mezo+mikro gözenek hacim değerleri hem de toplam gözenek hacim değerleri HZSM-5 desteğine göre daha yüksek değerde olduğu ve buna bağlı olarak da gözeneklerinde daha fazla NiO katkısının bulunduğu söylenebilmektedir.

Çizelge 5.3. Katalizörlerin N_2 fizisorpsiyonu analizinden elde edilen P/P_0= 0.96' da ki desorpsiyon verilerinden hesaplanmış Mikro+Mezo Gözenek hacim sonuçları

Katalizör	Çözücü	$V_{0.96}$, Mikro+Mezo Gözenek Hacmi cm^3/g Sıvı N_2 hacmi	
		Emdirme Yöntemi E	Yüzey Aktif Maddeli Emdirme Yöntemi ES
Ni/HZSM-5-S	Su	0,060	0,148
Ni/HZSM-5-A	Aseton	0,039	0,073
Ni/HZSM-5-E	Etil alkol	0,055	0,164
Ni/HZSM-5-P	1-propanol	0,105	0,0614
Ni/SAPO-34-S	Su	0,265	0,307
Ni/SAPO-34-A	Aseton	0,066	0,128
Ni/SAPO-34-E	Etil alkol	0,051	0,131
Ni/SAPO-34-P	1-propanol	0,077	0,134
HZSM-5	-	0,012	
ZSM-5		0,140	
SAPO-34	-	0,058	

Çizelge 5.4. Katalizörlerin N_2 fizisorpsiyon analizinden elde edilen Toplam (mikro+mezo+makro) gözenek hacim sonuçları

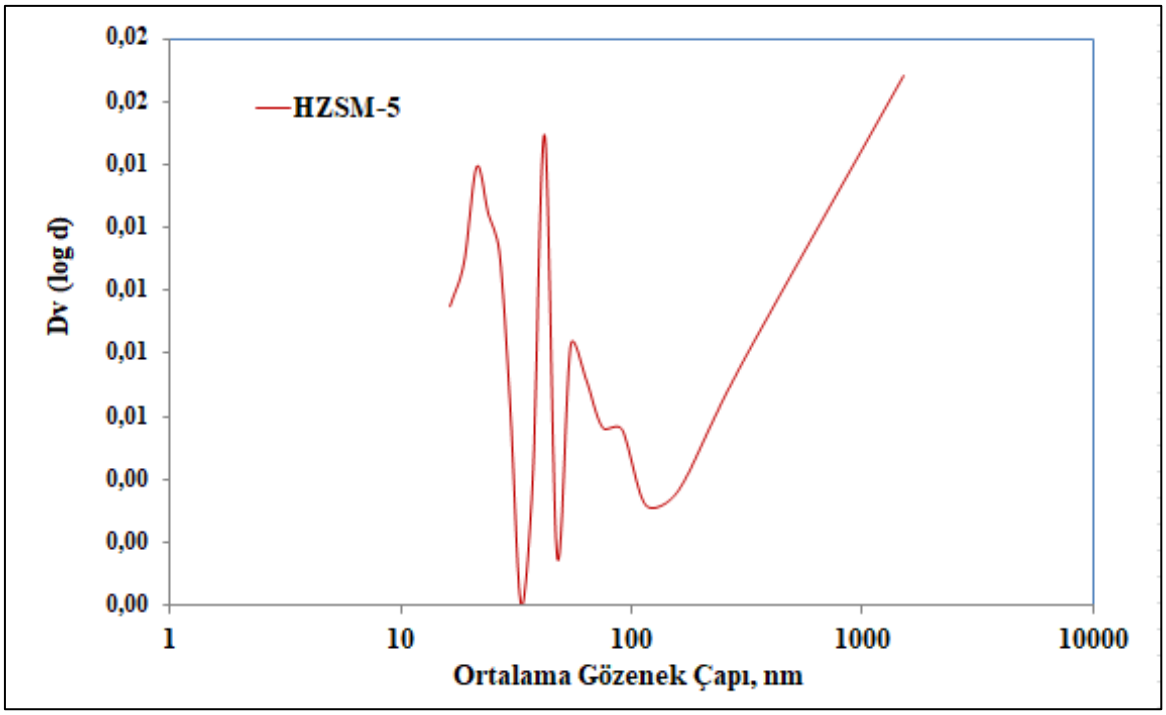
Katalizör	Çözücü	$V_{0.99}$, Mikro+Mezo+makro Gözenek Hacmi cm^3/g Sıvı N_2 hacmi	
		Emdirme Yöntemi E	Yüzey Aktif Maddeli Emdirme Yöntemi ES
Ni/HZSM-5-S	Su	0,082	0,382
Ni/HZSM-5-A	Aseton	0,064	0,140
Ni/HZSM-5-E	Etil alkol	0,107	0,303
Ni/HZSM-5-P	1-propanol	0,197	0,104
Ni/SAPO-34-S	Su	0,400	0,445
Ni/SAPO-34-A	Aseton	0,089	0,129
Ni/SAPO-34-E	Etil alkol	0,079	0,131
Ni/SAPO-34-P	1-propanol	0,127	0,134
HZSM-5	-	0,021	
ZSM-5	-	0,180	
SAPO-34	-	0,080	

Ortalama gözenek çap sonuçları

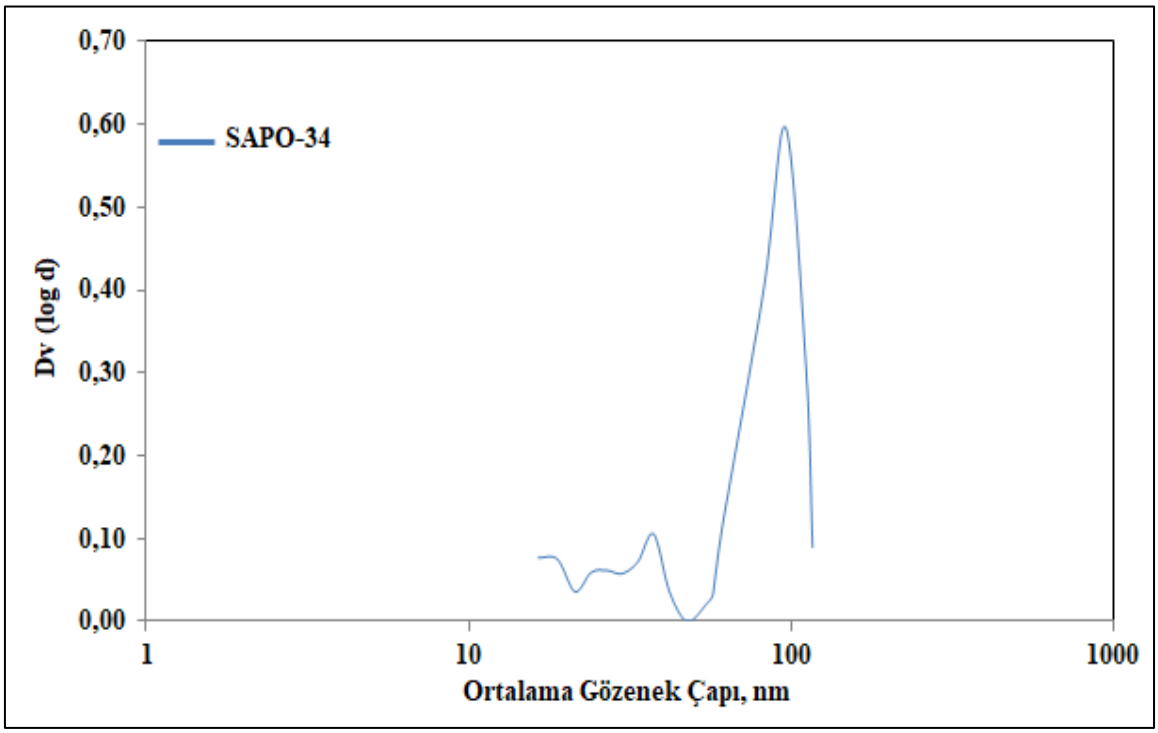
Şekil 5.10 ve Şekil 5.11' de katalizörlere ait ortalama gözenek çapı dağılımları görülmektedir. Çizelge 5.5' de katalizörlerin N_2 fizisorpsiyonu analizinden BJH desorpsiyon metodu kullanılarak elde edilen ortalama gözenek çapı sonuçları verilmiştir. Emdirme yöntemiyle ve yüzey aktif destekli emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin ortalama gözenek çapları 2 nm ile 50 nm arasında değişmektedir. Buna bağlı olarak tüm katalizörlerin mezo gözenekli olduğu belirlenmiştir. Katalizörlerin HZSM-5 ve SAPO-34 destekli olmaları yapılarında birden fazla ortalama gözenek çapına ve daha küçük çaplı gözeneklerin oluşmasını neden olmuştur. Şekil 5.14 ve Şekil 5.15' de HZSM-5 ve SAPO-34zeolit desteklerine ait ortalama gözenek çapı dağılımları görülmektedir. Çizelge 5.5' de bu grafiklerden elde edilen HZSM-5 ve SAPO-34zeolit desteklerine ait ortalama gözenek çapı değerleri verilmiştir. Her iki desteğin birden fazla ortalama gözenek çapına sahip olduğu saptanmıştır. Zeolit desteklerin ortalama gözenek çapı boyutları katalizörlere oranla daha yüksek değerlerdedir.

Çizelge 5.5. Katalizörlerin N_2 fizisorpsiyonu analizi sonucu BJH desorpsiyon metodu kullanılarak elde edilen ortalama gözenek çapı sonuçları

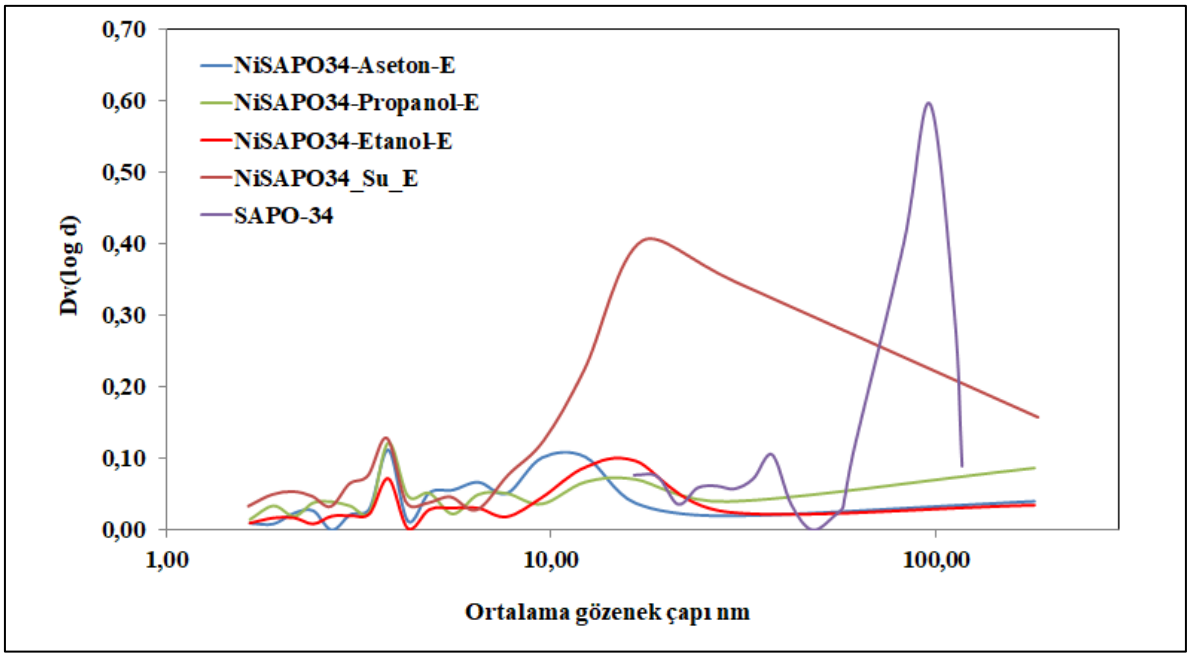
Katalizör	Çözücü	Ortalama Gözenek Çapı, nm	
		Emdirme Yöntemi E	Yüzey Aktif Maddeli Emdirme Yöntemi ES
Ni/HZSM5-S	Su	2,13, 3,3, 3,7, 7,5, 27,4	2,13, 2,7, 3,7, 6,4, 9,2
Ni/HZSM5-A	Aseton	2,13, 3, 4,2, 5,5, 7,5, 16,5	2,13, 3, 4,2, 5,5, 9,2, 29,5
Ni/HZSM5-E	Etil alkol	2,13, 3, 3,7, 4,8, 7,5, 16,8	2,41, 3,01, 3,76, 4,80, 7,58, 11,89
Ni/HZSM5-P	1-propanol	1,9, 2,41, 3,75, 6,38, 11,88	2.4, 3, 4.2, 5.4, 9.2, 28.4
Ni/SAPO34-S	Sulu	2,13, 3, 3,75, 5,5, 30,2	1.9, 2,4, 3, 3,7, 4,8, 17,5
Ni/SAPO34-A	Aseton	2,41, 3,77, 6,4, 12,2	2,41, 3,73, 5,5, 9,37, 17,28
Ni/SAPO34-E	Etil alkol	2,15, 3,76, 6,43, 16,87	2,69, 3,76, 6,39, 9,29, 17,01
Ni/SAPO34-P	1-propanol	1,9, 2,69, 3,78, 7,66, 17,24	1,9, 2,41, 4,23, 7,59, 12,05



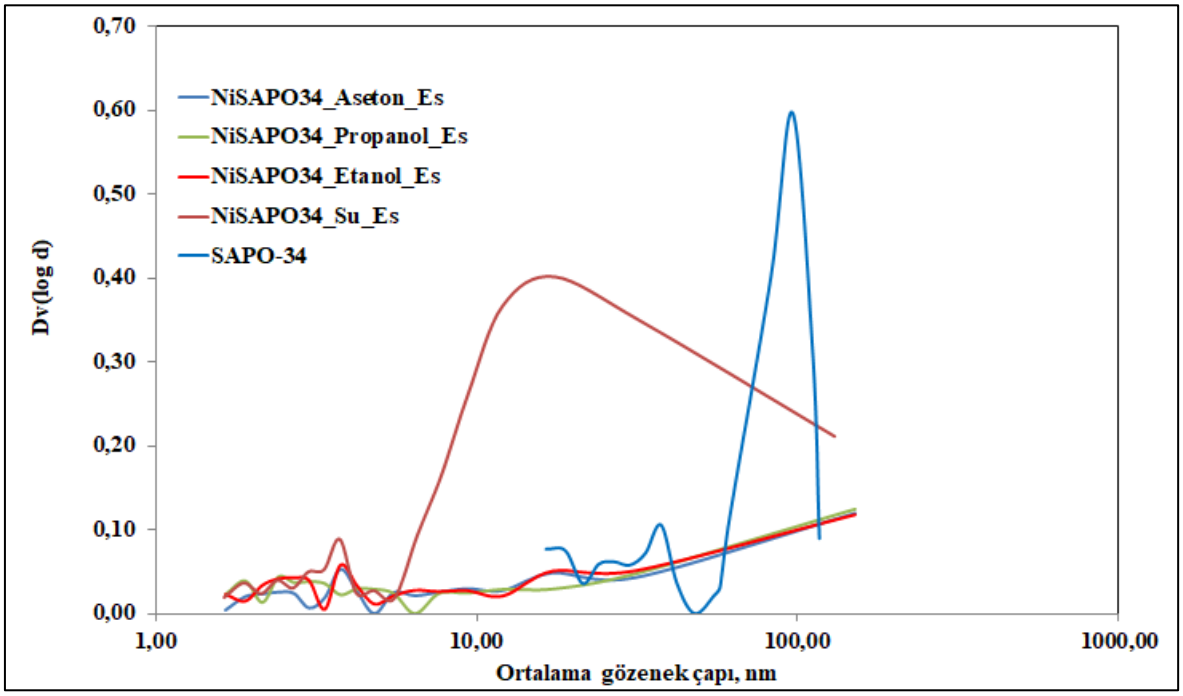
Şekil 5.10. HZSM-5 zeolit desteğine ait ortalama gözenek çapı dağılımları



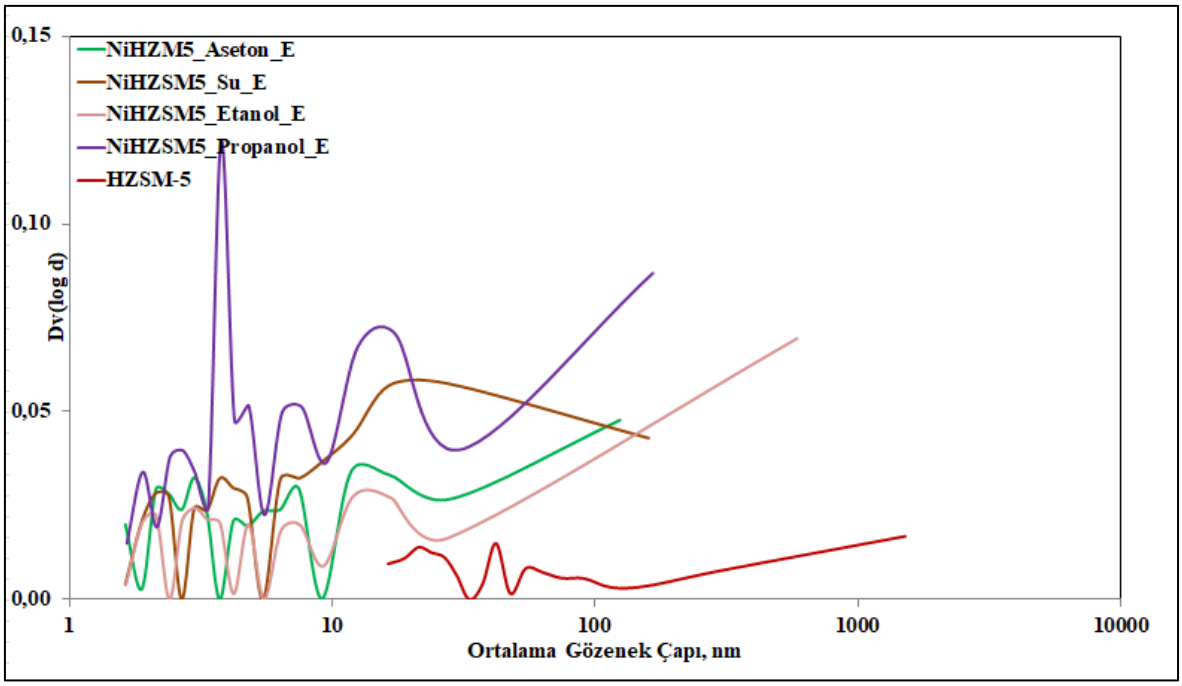
Şekil 5.11. SAPO-34 katalizörlerine ait ortalama gözenek çapı dağılımları



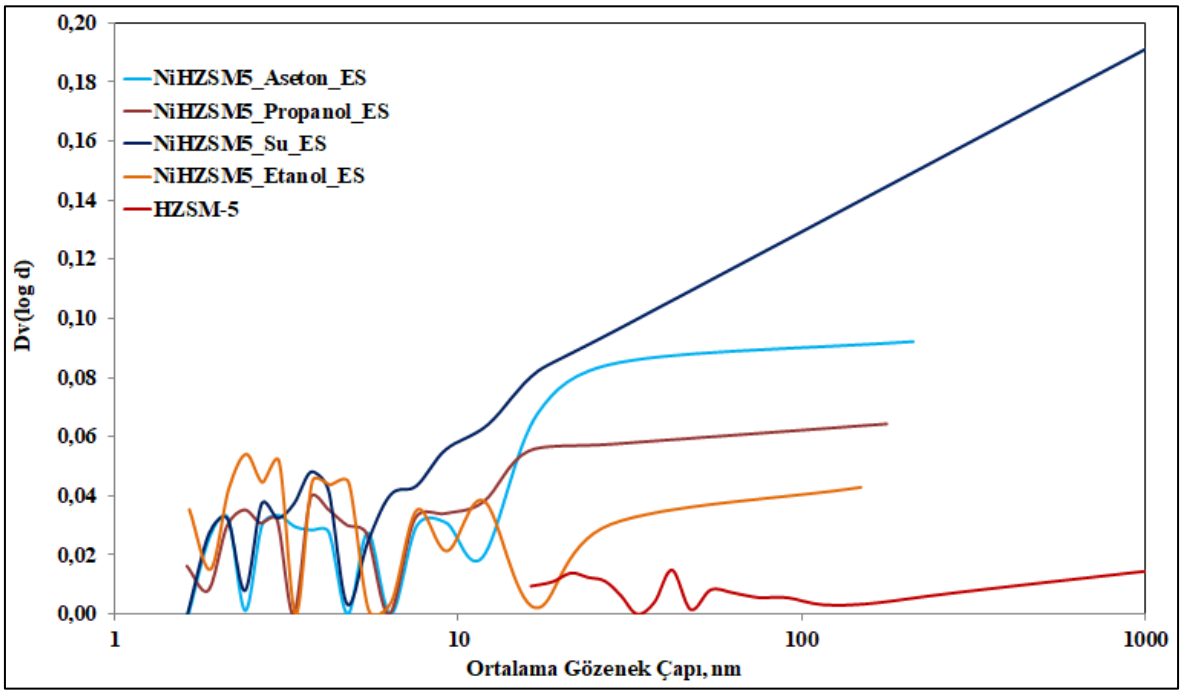
Şekil 5.12. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörüne ve SAPO-34 zeolit desteğine ait ortalama gözenek çapı dağılımları



Şekil 5.13. Yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörlerine ve SAPO-34 zeolit desteğine ait ortalama gözenek çapı dağılımları



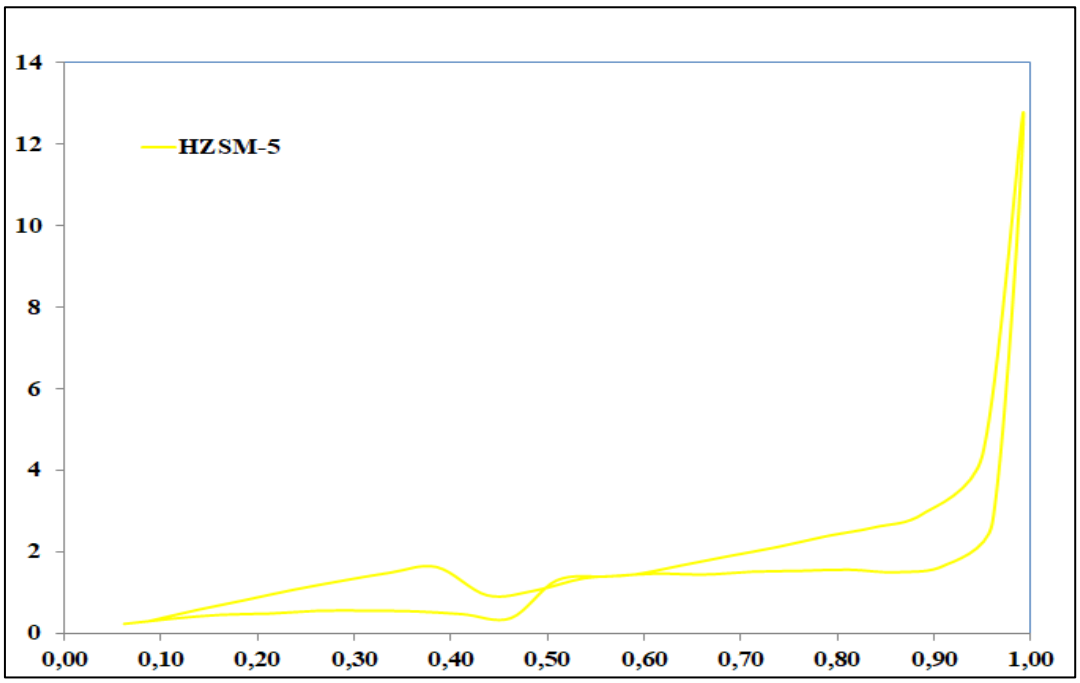
Şekil 5.14. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörlerine ve SAPO-34 zeolit desteğine ait ortalama gözenek çapı dağılımları



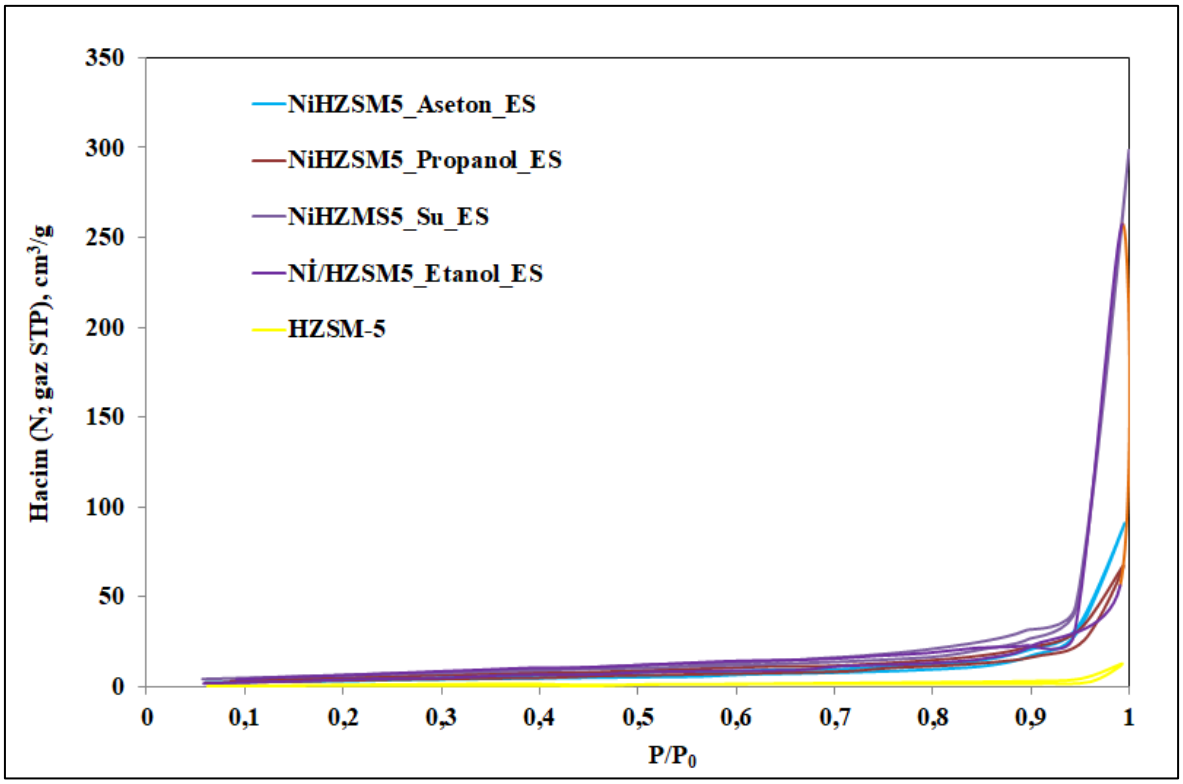
Şekil 5.15. Yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörlerine ve SAPO-34 zeolit desteğine ait ortalama gözenek çapı dağılımları

N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri

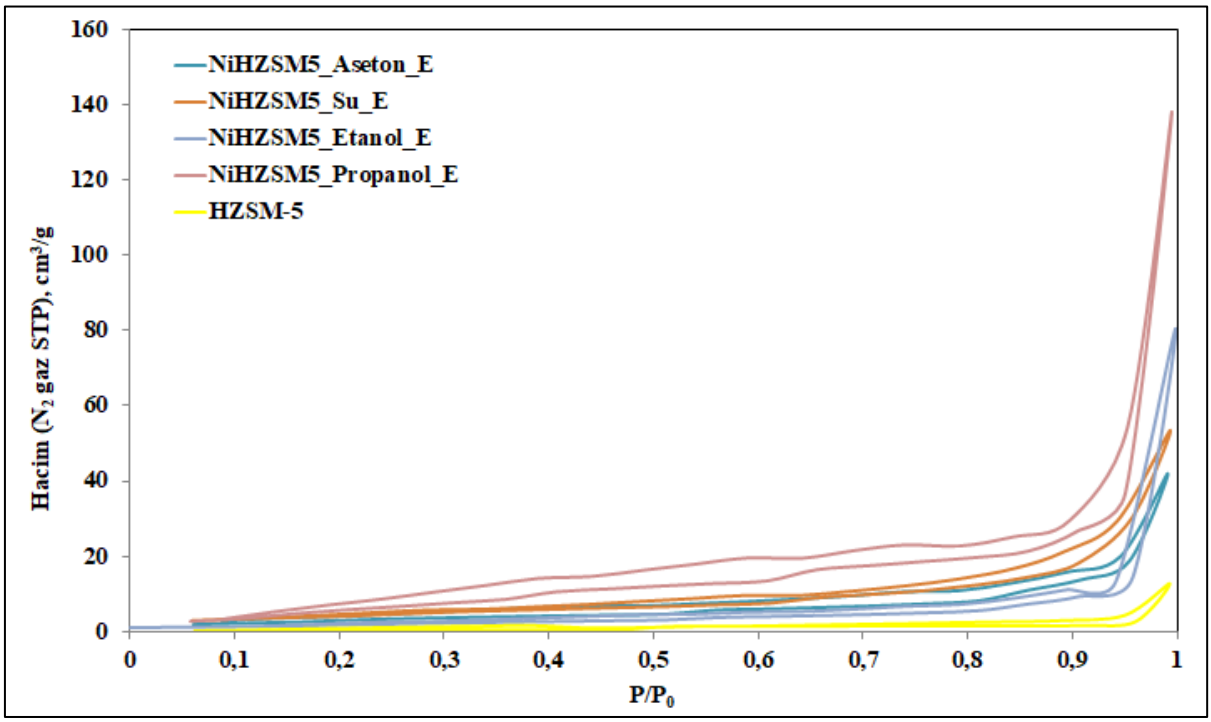
Hazırlanan destek bileşenlerin ve katalizörlerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri BDDT sınıflandırılmasındaki tiplere göre değerlendirilmiştir. Şekil 5.16 ve Şekil 5.17' de HZSM-5 ve SAPO-34 zeolit desteklerine ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri verilmiştir. Şekil 5.18–5.21' de katalizörlere ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri verilmiştir. Emdirme yöntemiyle ve yüzey aktif madde destekli emdirme destekli emdirme yöntemiyle hazırlanmış katalizörlerin ve zeolit desteklerin izoterm davranışları IV. izoterm tipiyle benzerlik göstermektedir. IV. tip izotermler mezo gözenekli yapıdaki heterojen katalizörlerin tanımlamak için kullanılır [87].



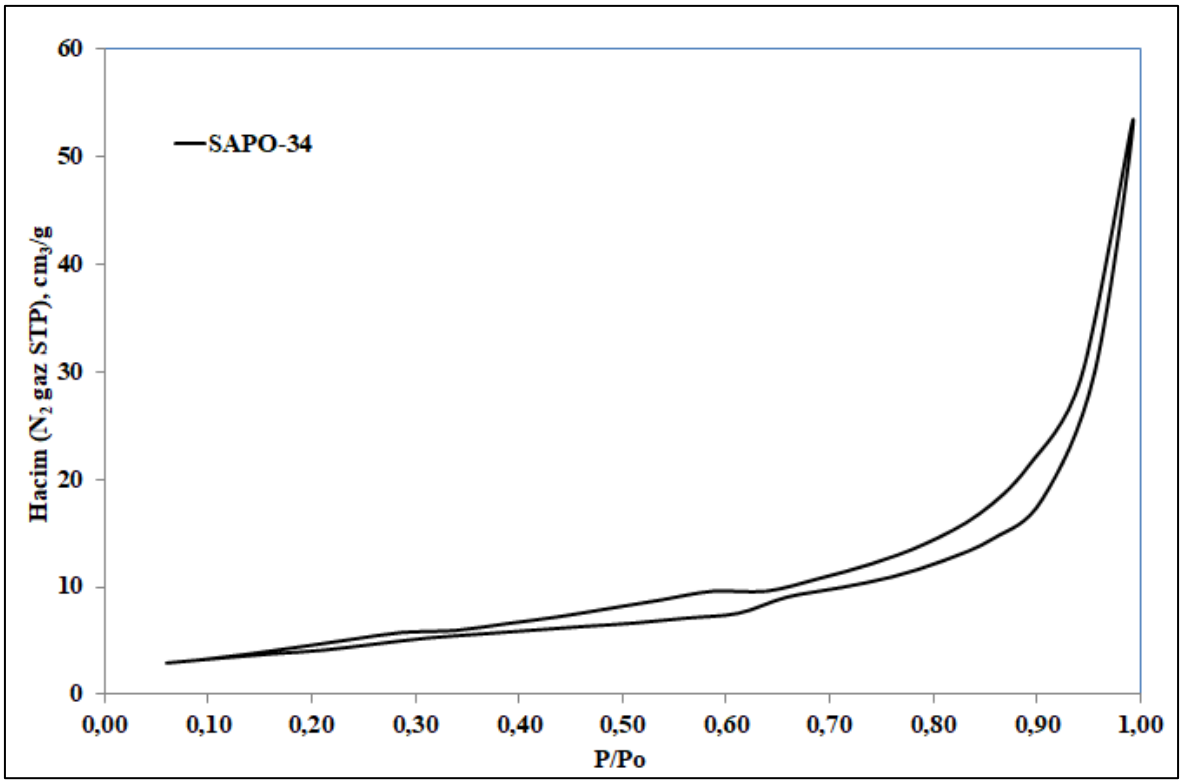
Şekil 5.16. HZSM-5 zeolit desteğine ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



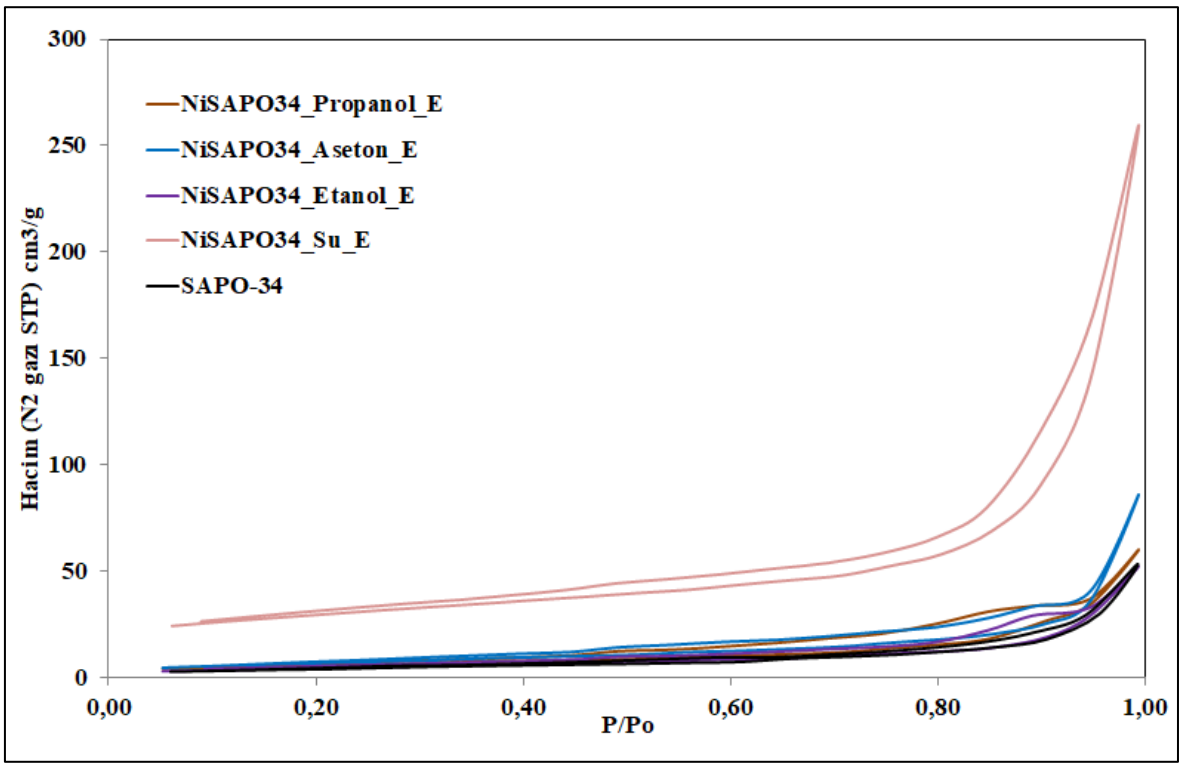
Şekil 5.17. Yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörlerine ve HZSM-5 zeolit desteğine ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri



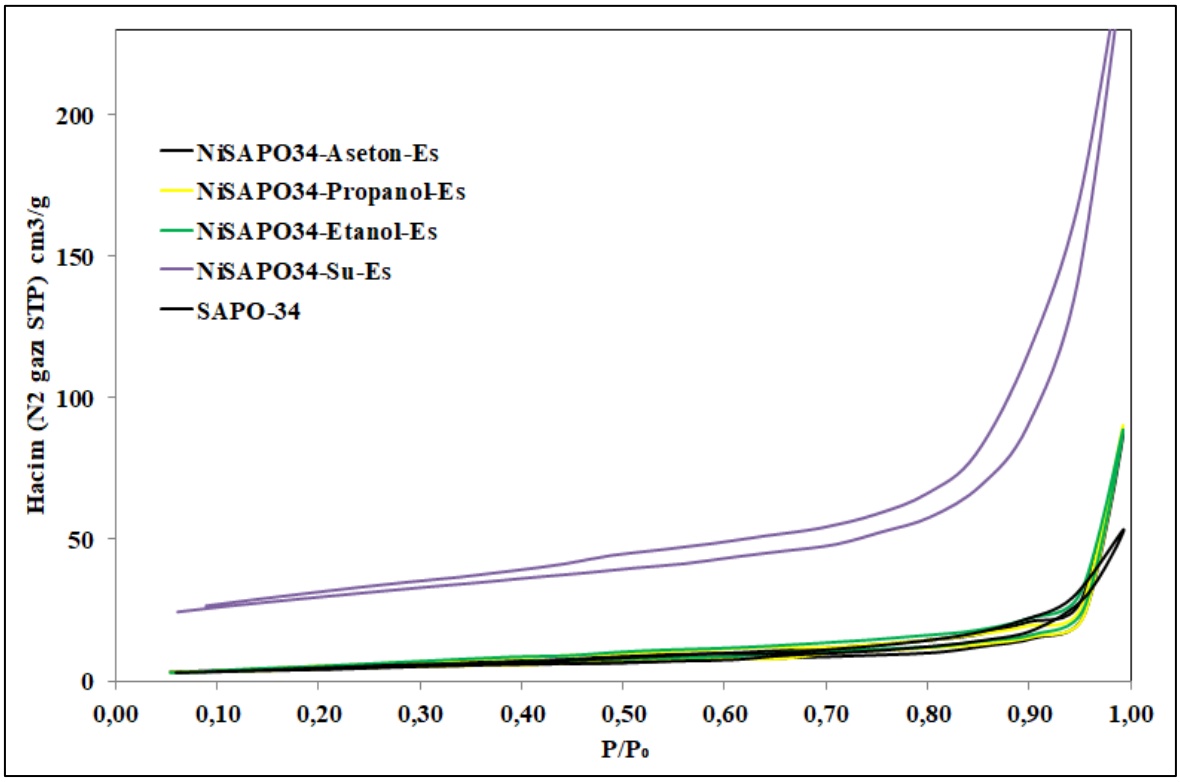
Şekil 5.18. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörlerine ve HZSM-5 zeolit desteğine ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri



Şekil 5.19. SAPO-34 zeolit desteğine ait N_2 adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi



Şekil 5.20. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörlerine ve SAPO-34 zeolit desteğine ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri

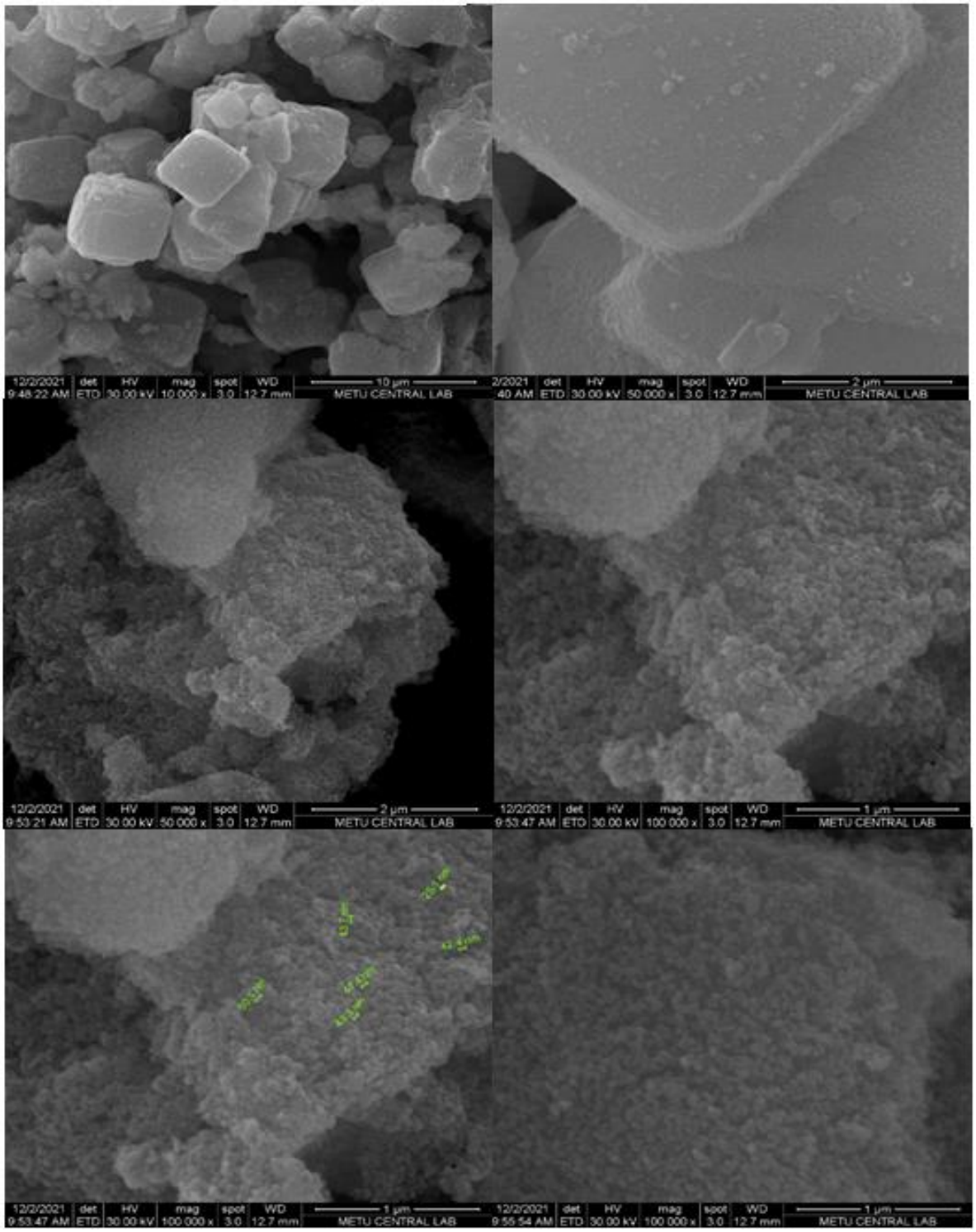


Şekil 5.21. Yüzey Aktif Madde Destekli Emdirme yöntemi ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörlerine ve SAPO-34 zeolit desteğine ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri

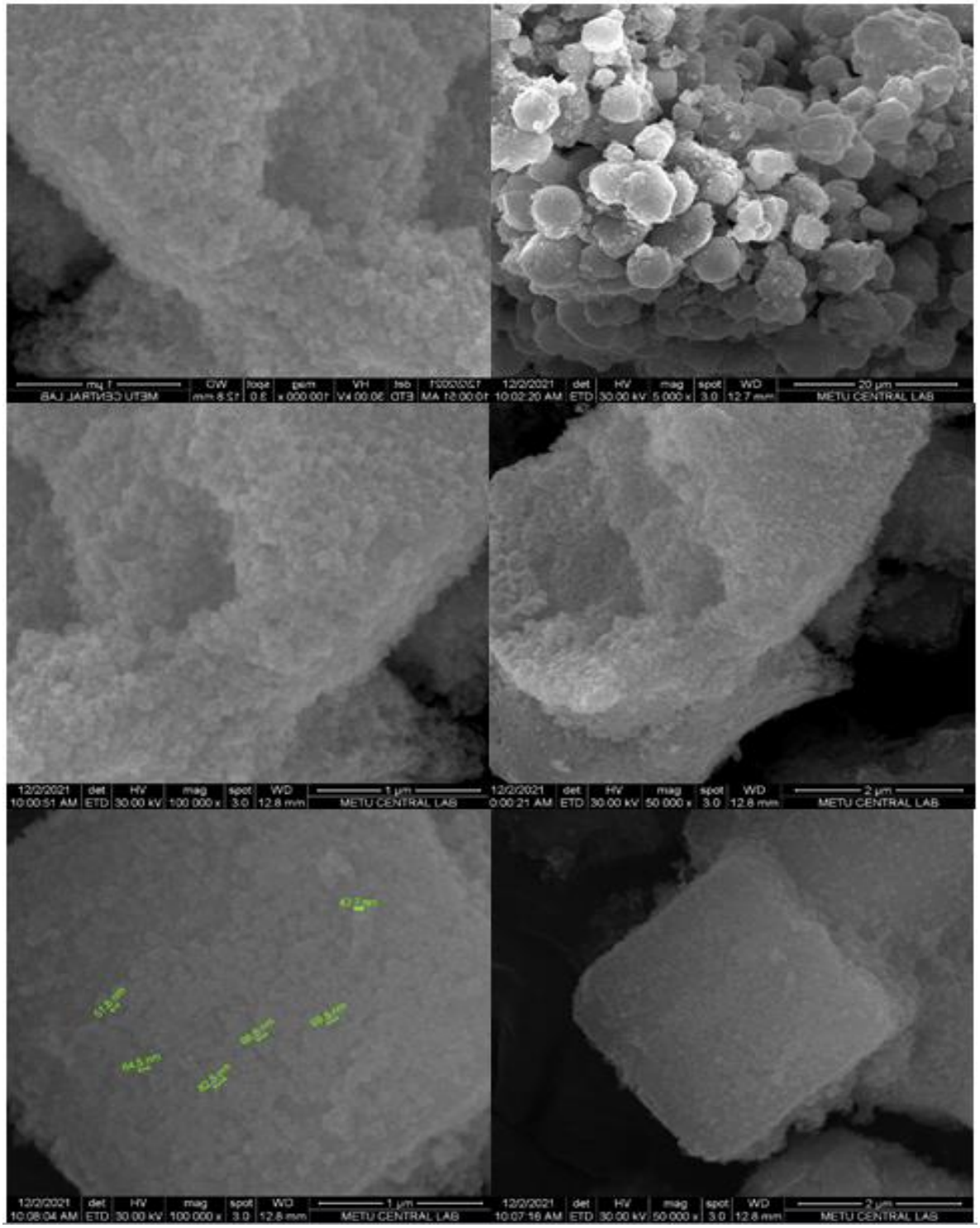
5.1.4. Taramalı elekteron mikroskopisi (SEM) sonuçları

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri CO metanlaşması aktivite çalışmaları sonucunda en iyi aktiviteyi veren katalizörler için yaptırılmıştır. Hem hazırlama yönteminin hem de zeolit desteğin yüzey yapısına etkileri belirlenmek istenmiştir. Resim 5.1 ve Resim 5.2'de 1-Propanol kullanılarak sırasıyla emdirme yöntemi ve yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörlerine ait taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri verilmiştir. Resimler incelendiğinde büyük yüzeysel parçacıkların üzerinde küçük küresel partiküllerin dağıldığı görülmektedir. Cihaz yardımı ile yüzeyde bulunan partiküllerin çapları ölçülmüş ve ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörün ortalama partikül boyutu 42 nm belirlenirken yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde yer alan partiküllerin ortalama boyutu 63 nm olarak belirlenmiştir. Hazırlama sırasında yüzey aktif madde kullanmanın partikül boyutunu büyüttüğü belirlenmiştir.

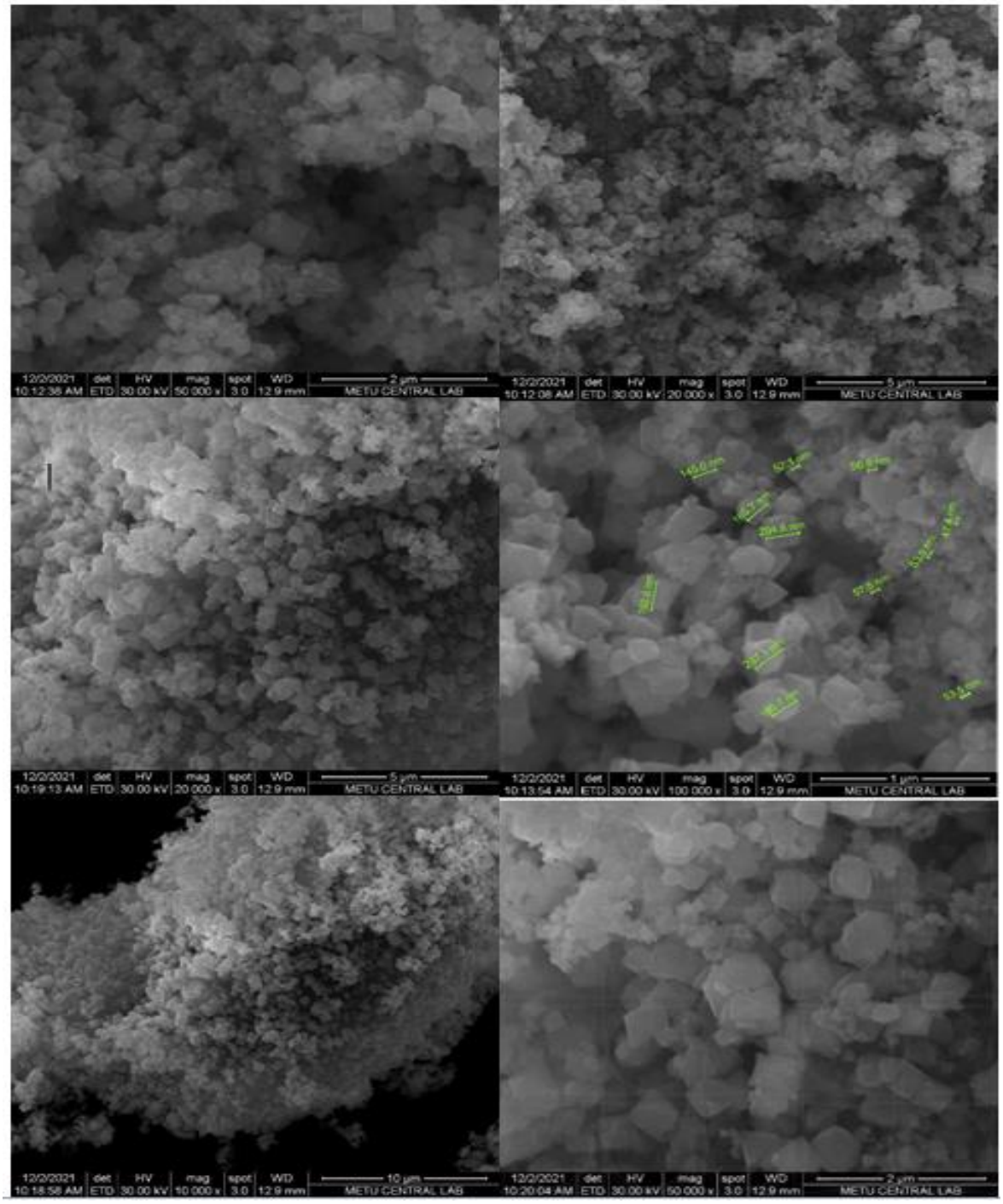
Resim 5.3 ve Resim 5.4’ de 1-Propanol kullanılarak sırasıyla emdirme yöntemi ve yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörlerine ait taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri verilmiştir. SAPO-34 destekli katalizörlerde HZSM-5 destekli katalizörlere göre daha farklı yüzey yapısı elde edilmiştir. SAPO-34 destekli katalizörlerde büyük yüzeyler üzerinde oluşan küresel partiküller gözlemlenmemiştir. Bunun yerine yüzeyde homojen boyutta küresel partiküllerin bulunduğu belirlenmiştir. HZSM-5 destekli katalizörlerden farklı olarak SAPO-34 destekli katalizörlerde emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörün ortalama partikül boyutu 118 nm olarak belirlenirken yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörün ortalama partikül boyutu 86 nm olarak belirlenmiştir. Bu durumda SAPO-34 destekli katalizörlerde yüzey aktif madde ile hazırlanan katalizörde daha küçük partiküller elde edilmiştir.



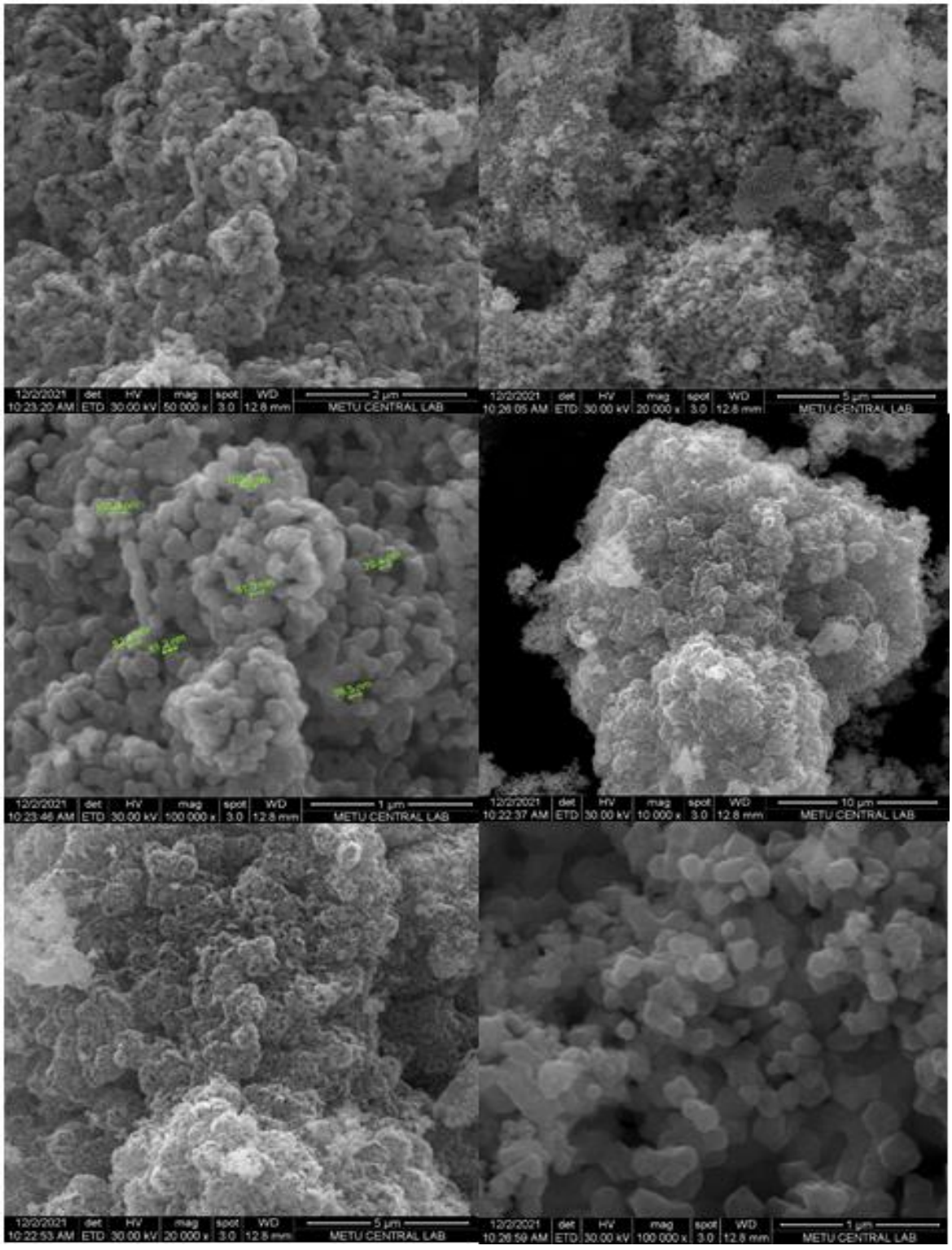
Resim 5.1. 1-Propanol kullanılarak emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörüne ait taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri



Resim 5.2. 1-Propanol kullanılarak yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörüne ait taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri



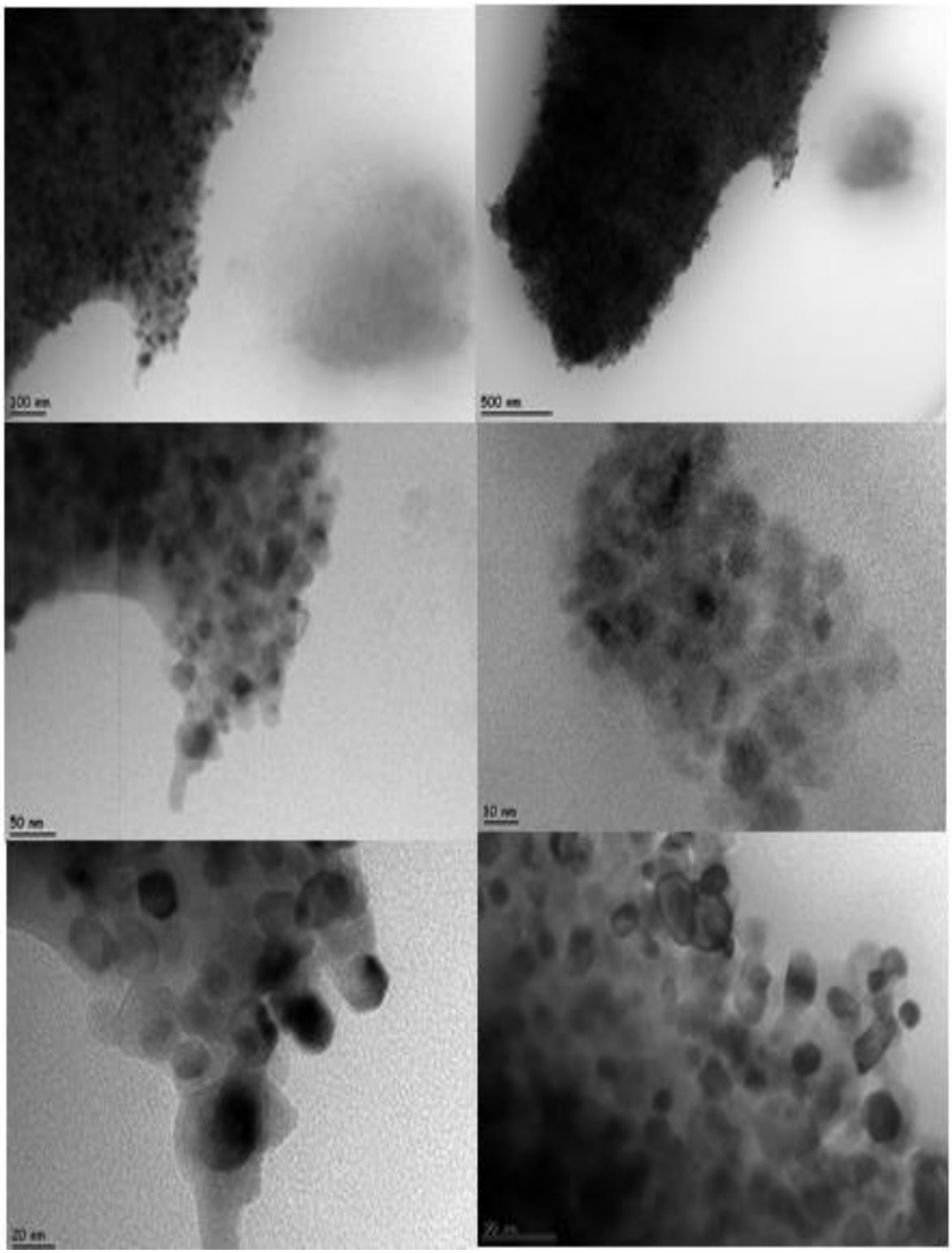
Resim 5.3. 1-Propanol kullanılarak emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörüne ait taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri



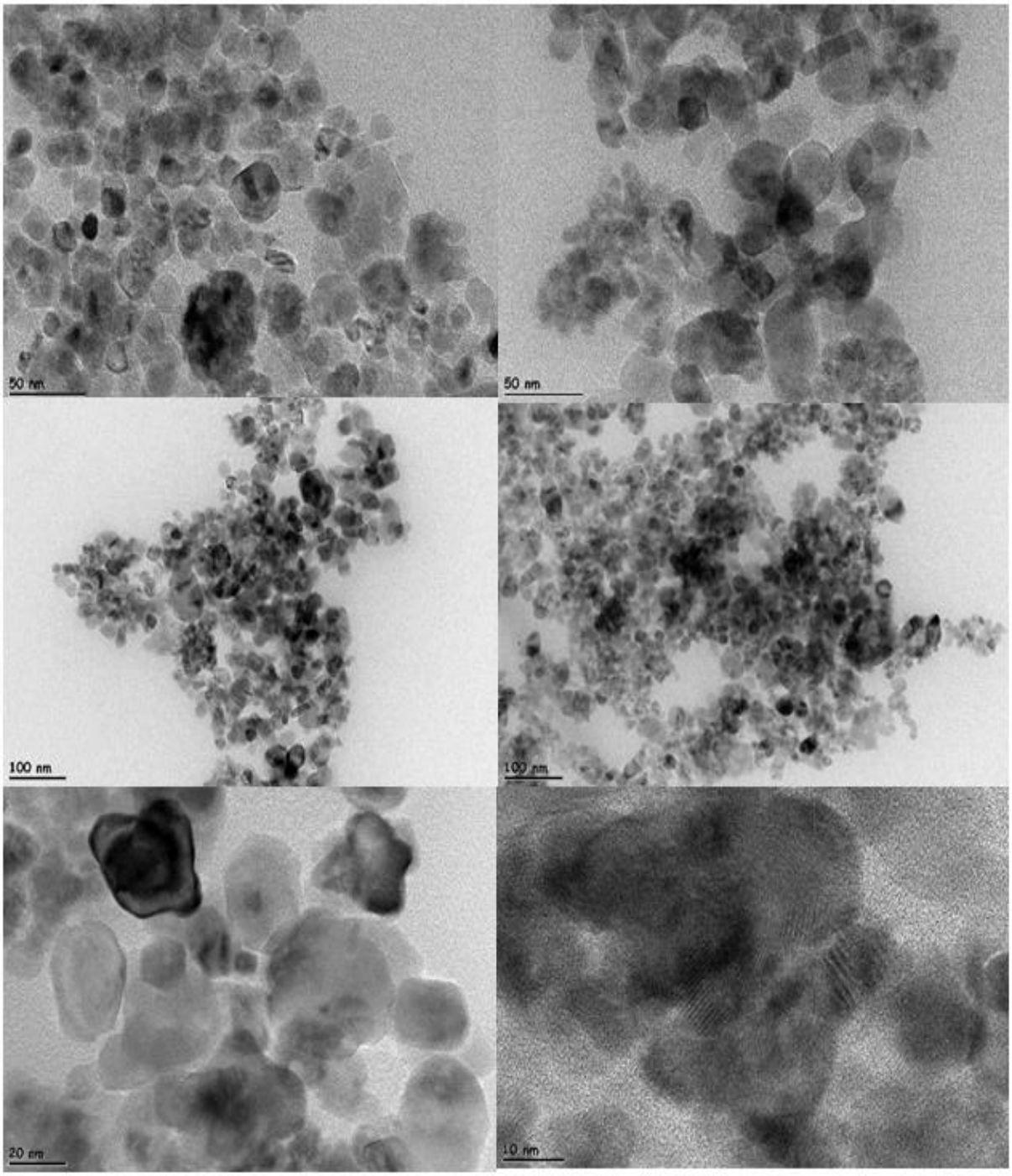
Resim 5.4. 1-Propanol kullanılarak yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörüne ait taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri

5.1.5. Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskop (HRTEM) sonuçları

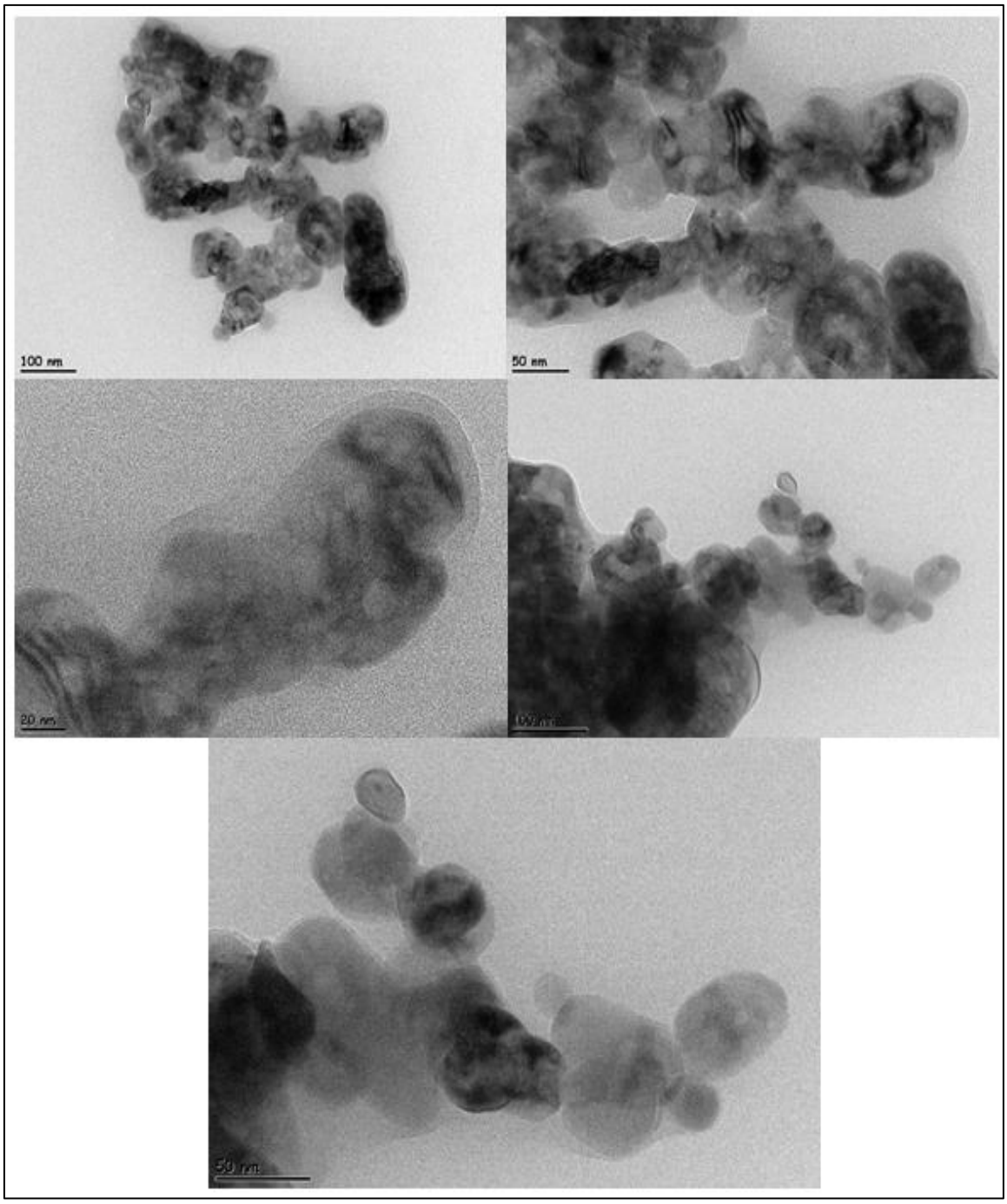
Transmisyon elektron mikroskopisi (HRTEM) analizleri CO metanlaşması aktivite çalışmaları sonucunda en iyi aktiviteyi veren katalizörler için yaptırılmıştır. Resim 5.5 – Resim 5.8' de yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobundan (HRTEM) elde edilen 1-Propanolün çözücü olarak kullanıldığı 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 ve 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörlerine ait görüntüler verilmiştir. %15 NiO/HZSM-5 katalizörünün görüntüleri incelendiğinde (Resim 5.5 ve Resim 5.6), 500 nm ölçeğinde büyütülmüş fotoğraflarda yüzeyde siyah bölgelerin çok olduğu görülmüştür. Bu görüntülerde NiO kristal fazlarının çoğunlukla destek gözenekleri içinde değilde destek yüzeyinde toparlandığını göstermektedir. Yüzey alan sonuçları da bu sonucu destekler niteliktedir. Çünkü HZSM-5 desteğinin yüzey alanı HZSM-5 destekli katalizörlerin yüzey alanlarından daha küçüktür. Eğer büyük olsaydı, NiO kristal fazları HZSM-5 desteğinin iç yüzeyine girmiş sonucu çıkarılırdı ama bunun tam tersi sonuç elde edildi. 50 nm ve 20 nm ölçeğinde olan görüntülerden ise bir kısım NiO krsital fazının HZSM-5 desteği içine girmiş olduğu görülebilmektedir. Resim 5.6 incelendiğinde ise yüzey aktif maddenin olumlu etkisi görülmektedir. 100 nm ölçekli görüntülerde siyah renkli bölgelerin alanının yüzey aktif madde kullanmayan emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizöre göre daha az olduğu görülebilmektedir. Aynı zamanda 10 nm ölçekli görüntülerde ise gözenekl yapı içine homojen dağılmış siyah alanlar görülmektedir. Bu durum yüzey aktif madde destekli emdirme yönteminde NiO kristal fazının başarılı bir şekilde HZSM-5 desteğinin gözenekli yapısı içine girdiğini ıspatlamaktadır. Resim 5.7 ve Resim 5.8' de verilen 1-Propanaol çözücü ile farklı hazırlama yöntemleri ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörlerine ait HRTEM görüntüleri verilmiştir. HZSM-5 destekli katalizörlere göre, her iki hazırlama yönteminde de SAPO-34 destekli katalizörlerde sitah bölgelerin alanının daha küçük olduğu görülmektedir. Bu durumda NiO krital fazı yüzeyde yığılmalar yapmadığı sonucu çıkarılabilmektedir. 50 nm ölçekli resimlerin karşılaştırması yapıldığında yüzey aktif madde destekli emdirme yönteminin olumlu etkisi görülebilmektedir. Çünkü gözenekli yapı içinde NiO kristal fazları yüzey aktif madde destekli hazırlanmış katalizörde daha fazladır. Klasik emdirme yöntemi ile hazırlanmış katalizörde siyah bölgeler daha fazladır. HRTEM görüntülerinden HZSM-5 desteğinin gözenekleri içine NiO kristal fazlarının giremediği ve yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile NiO krsital fazlarının katalizörlerin gözenekli yapısı içinde daha çok dağılım gösterdiği sonuçları çıkarılabilmektedir.



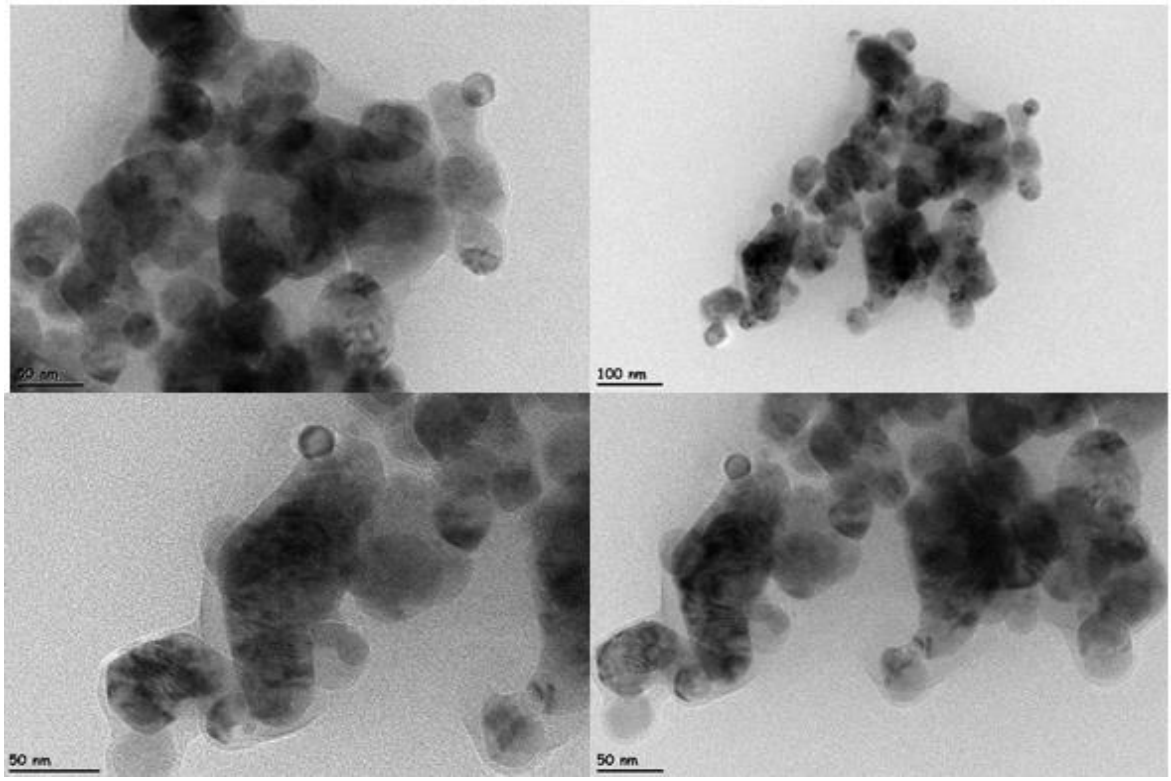
Resim 5.5. 1-Propanol kullanılarak emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörüne ait yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi görüntüleri (HRTEM)



Resim 5.6. 1-Propanol kullanılarak yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörüne ait yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi görüntüleri (HRTEM)



Resim 5.7. 1-Propanol kullanılarak emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörüne ait yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi görüntüleri(HRTEM)



Resim 5.8. 1-Propanol kullanılarak yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile sentezlenmiş 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörüne ait yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi görüntüleri (HRTEM)

5.2. Karbon Monoksitin Metanlaşma Reaksiyonu Katalitik Aktivite Sonuçları

Bu tez çalışmasında sentezlenmiş tüm katalizörler üzerinden hem klasik reaktörde hem de mikrokanallı mikroreaktörde CO'in metanlaşması için katalitik aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Reaktör tipinin katalitik aktivite sonuçlarına etkisini görebilmek adına her bir katalizör üzerinden elde edilen sonuçlar tek tek grafiğe geçirilmiş ve aynı şekil üzerinde her iki tip reaktörden farklı hazırlama yöntemleri ile sentezlenmiş katalizörlerin sonuçları sunulmuştur. Bu, hem hazırlama yönteminin hem de reaktör tipinin aktiviteyi nasıl değiştirdiğini göstermiştir.

Çizelge 5.6 ve Çizelge 5.7'de katalizörlerin CO metanlaşma reaksiyonu için hem klasik reaktörde hem de mikrokanallı mikroreaktörde gerçekleştirilen aktivite çalışmaları sonucunda elde edilmiş maksimum CO dönüşüm değerleri ile mikrokanallı mikroreaktörde CO metanlaşma reaksiyonun gerçekleştirilmesi sonucu CO dönüşümündeki değişme miktarları verilmiştir. Şekil 5.22-Şekil 5.25' de katalizörlerin sıcaklığın bir fonksiyonu

olarak klasik ve mikro kanallı mikro reaktörlerde gerçekleştirilen CO metanlaşması için katalitik aktivite değişimleri verilmiştir.

Klasik reaktörde gerçekleştirilen katalitik aktivite çalışmaları sonucunda en aktif katalizör 276 °C'de % 50 CO dönüşüm verme sıcaklığı ($T_{1/2}$) sonucu ile emdirme yöntemiyle ve 1-propanol ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 belirlenmiştir. Bu katalizöre en yakın iyi aktivite ise 295 °C' de % 50 CO dönüşüm verme sıcaklığı ile ($T_{1/2}$) yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle ve 1-propanol ile hazırlanmış yine 15/85 wt.% NiO /HZSM-5 olduğu belirlenmiştir.

HZSM-5 destekli katalizörlerden SAPO-34 destekli katalizörlere göre daha yüksek metanlaşma reaksiyonu için katalitik aktivite sonuçları elde edilmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre SAPO-34 destekli katalizörlerin yüzey alanları daha yüksek, NiO kristal fazıda desteğin gözenekli yapısı içine girebilmiş olmasına rağmen bu olumlu sonuçlar katalitik aktiviteye olumlu şekilde yansımamıştır. HZSM-5 destekli katalizörlerde NiO kristal fazları çoğunlukla desteğin yüzeyinde yığılmalar yaptığı belirlenmişti. Bu durum katalitik aktiviteye olumlu yansımıştır. Hazırlama sırasında kullanılan çözücüler karakteristik özellikleri etkilediğinden, bu sonuçlar aktiviteyi de karşılaştırılabilir yapmıştır. 1-propanol ile hazırlanan katalizörlerden klasik reaktörde gerçekleştirilen aktivite çalışmalarında CO metanlaşması için diğer katalizörlere göre daha yüksek aktivite sonuçları elde edilmiştir. Bu sonuç 1-Propanolün hem yüksek kaynama noktası hem de düşük polariteye sahip olmasından dolayı yüzey alanı, aktif metalin destek üzerinde daha homojen dağılımına neden olmasından kaynaklanmıştır.

Katalizörlerin yüzey alanları incelendiğinde HZSM-5 zeolit içeren katalizörler arasında en yüksek yüzey alanı emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlere aittir (Çizelge 5.2). Bu durum emdirme yöntemiyle ve 1-propanol kullanılarak hazırlanan HZSM-5 destekli katalizörden en yüksek aktivite sonucu elde edilmesine etkili olmuştur. 1-propanol kullanılarak sentezlenmiş katalizörlerin daha küçük ortalama gözenek çapına sahip olmaları, katalizörlerin daha yüksek yüzey alanına ve bu durumda katalizörden daha yüksek aktivite elde edilmesine olanak sağlamıştır.

Hazırlama sırasında kullanılan çözücüler arasında 1-Propanoldan sonra aktiviteye en çok katkı sağlayan çözücünün etil alkol olduğu görülmektedir. Etil alkolün polaritesinin

asetondan sonra en düşük seviyede olması ve kaynama noktasının 1-Propanolden sonra en yüksek değere sahip olması katalizör katalizör karakteristik özelliklerine olumlu katkı sağlaması aktiviteyi de olumlu etkilemiştir.

Aşağıda katalizörlerin destek türüne, hazırlama yöntemine ve reaksiyonun gerçekleştirildiği reaktör tipine göre katalitik aktivitelerinin karşılaştırması yapılmıştır.

Şekil 5.22' de 1-Propanol kullanılarak hazırlanmış katalizörler üzerinden elde edilen CO metanlaşması için reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak katalitik aktivite sonuçları verilmiştir. 1-propanol ile hazırlanan katalizörler bu tez çalışması kapsamında incelenen katalizörler arasından en yüksek aktiviteye sahip katalizörlerdir. Gerek detsek olarak kullanılan zeolit türüne gerekse hazırlama yöntemine göre 1-Propanol ile hazırlanan katalizörlerden %100 CO dönüşümü elde edilebilmiştir. 1-Propanol kullanılarak sentezlenmiş katalizörlar arasında metana en yüksek CO dönüşümü HZSM-5 destekli katalizörlerden elde edildiği görülmektedir. Mikro kanallı mikro reaktörde yapılan CO metanlaşması çalışması sonucunda katalitik aktivitelerde artış elde edilmiştir. Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2 verilen sonuçlar ile birlikte incelendiğinde zeolit desteğin etkisi görülmektedir. HZSM-5 destekli katalizörlerden elde edilen en yüksek CO dönüşümünün SAPO-34 destekli katalizörlerden elde edilen en yüksek CO dönüşümünden yaklaşık 4 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir. CO metanlaşma reaksiyonunun mikrokanallı mikroreaktörde gerçekleştirilmesi HZSM-5 destekli katalizörün maksimum dönüşünde yaklaşık emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde 10°C' lik ve yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde 21 °C' lik yükselişe neden olmuştur. CO metanlaşma reaksiyonunun mikrokanallı mikroreaktörde gerçekleştirilmesi SAPO-34 destekli katalizörün maksimum dönüşümde yaklaşık emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde 15,1°C' lik ve yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde 9.4 °C' lik yükselişe neden olmuştur.

Şekil 5.23' de etanol kullanılarak hazırlanmış katalizörler üzerinden elde edilen CO metanlaşması için reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak katalitik aktivite sonuçları verilmiştir. 1-propanol kullanılarak sentezlenmiş katalizörlerden sonra en yüksek CO dönüşümleri etanol ile sentezlenmiş katalizörlerden elde edilmiştir. Etanol ile sentezlenmiş katalizörler arasından en yüksek CO dönüşümleri hem klasik cam reaktör hem de

mikrokanallı mikroreaktörde gerçekleştirilen aktivite çalışmalarında yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile ve HZSM-5 destekli katalizörlerden elde edilmiştir. Etanol ile sentezlenmiş katalizörler için destek türü daha etkili olmuştur. Etanolle hazırlanan katalizörlerde mikrokanallı mikroreaktörde yapılan CO metanlaşması çalışması sonucunda katalitik aktivitelerde artış elde edilmiştir. Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'de verilen sonuçlar ile birlikte incelendiğinde zeolit desteğin ve hazırlama yöntemini etkisi görülmektedir. CO metanlaşma reaksiyonunun mikro kanallı mikro reaktörde gerçekleştirilmesi HZSM-5 destekli katalizörün maksimum dönüşümde emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde yükselme elde edilemezken yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde 7,1 °C' lik yükselişe neden olmuştur. CO metanlaşma reaksiyonunun mikrokanallı mikroreaktörde gerçekleştirilmesi SAPO-34 destekli katalizörün maksimum dönüşümünde yaklaşık emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde 21,4°C' lik ve yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde 13,7 °C' lik yükselişe neden olmuştur.

Şekil 5.24' de aseton kullanılarak hazırlanmış katalizörler üzerinden elde edilen CO metanlaşması için reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak katalitik aktivite sonuçları verilmiştir. Aseton ile hazırlanan katalizörlerden en fazla %23,6 CO dönüşümü elde edilebilmiştir. Aseton kullanılarak sentezlenmiş katalizörlar arasında metana en yüksek CO dönüşümü yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle HZSM-5 destekli olarak sentezlenmiş katalizörlerden elde edildiği görülmektedir. Mikrokanallı mikroreaktörde yapılan CO metanlaşması çalışması sonucunda aseton kullanılarak sentezlenmiş katalizörlerin katalitik aktivitelerde artış elde edilmiştir. Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2 verilen sonuçlar ile birlikte incelendiğinde zeolit desteğin ve hazırlama yönteminin etkileri görülmektedir. CO metanlaşma reaksiyonunun mikrokanallı mikroreaktörde gerçekleştirilmesi HZSM-5 destekli katalizörün maksimum dönüşünde yaklaşık emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde 19°C' lik ve yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde 10,7 °C' lik yükselişe neden olmuştur. CO metanlaşma reaksiyonunun mikrokanallı mikroreaktörde gerçekleştirilmesi SAPO-34 destekli katalizörün maksimum dönüşümde yaklaşık emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde 14°C' lik ve yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörde 14,5 °C' lik yükselişe neden olmuştur.

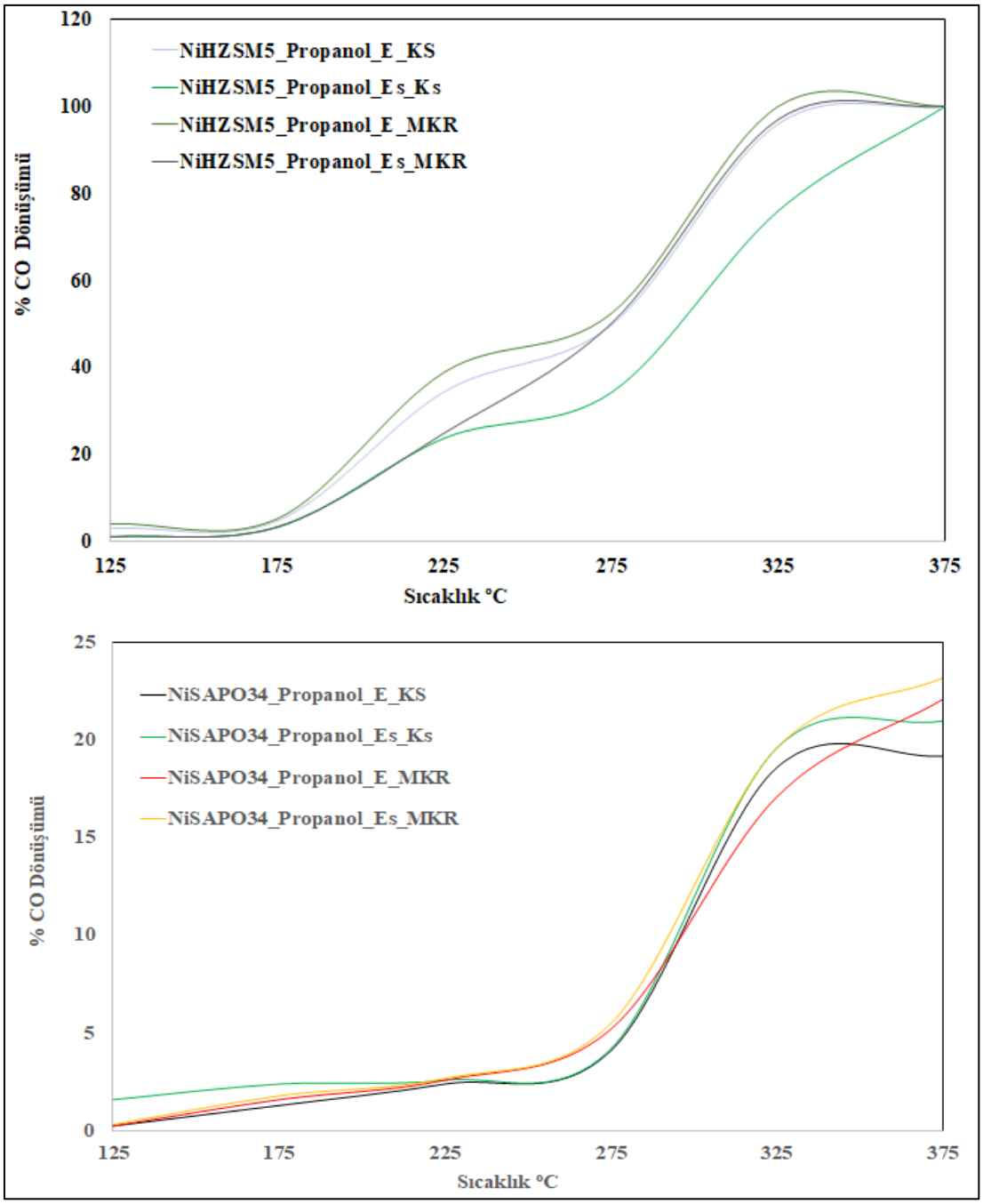
Şekil 5.25’ de su kullanılarak hazırlanmış katalizörler üzerinden elde edilen CO metanlaşması için reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak katalitik aktivite sonuçları verilmiştir. Su ile hazırlanan katalizörlerden en fazla %27,1 CO dönüşümü elde edilebilmiştir. Su kullanılarak sentezlenmiş katalizörlar arasında metana en yüksek CO dönüşümü yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle HZSM-5 destekli olarak sentezlenmiş katalizörlerden elde edildiği görülmektedir. Mikro kanallı mikro reaktörde yapılan CO metanlaşması çalışması sonucunda su kullanılarak sentezlenmiş katalizörlerin tamamında katalitik aktivitelerde artış elde edilememiştir.Yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile HZSM-5 destekli katalizörün katalitik aktivitesine % 12.4’lük, emdirme yöntemiyle hazırlanmış HZSM-5 destekli katalizörde ise %2,55’lik bir artış gözlenmiştir. Şekil 5.22 ve 5.23 ‘e bakıldığında en yüksek aktvite veren emdirme ve yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle hazırlanan 1-Propanol ile çözdürülmüş HZSM-5 destekli ve yüzey aktif madde destekli etanol ile çözdürülmüş HZSM-5 destekli katalizörün CO dönüşüm grafikleri incelendiğinde 225 °C ve 275 °C aralıklarında CO dönüşümlerinin durma eğilimi gösterdiği saptanmıştır. Bu durumun sebebinin metanlaşma tepkimelerinde sıklıkla karşılaşılan ters su gazı reaksiyonu oluşumundan kaynaklanma ihtimaline karşı yapılan literatür araştırmasında 225 °C ve 275 °C sıcaklık değerlerinin bu reaksiyon için düşük olduğu, ayrıca Ni’ in katalizör olarak kullanıldığı çalışmalarda ise ters su gazı reaksiyonun 400 °C ve üzerinde başladığı vurgulanmıştır [88]. Düşük CO dönüşümü veren katalizörlere ait CH_4 dönüşüm değerlerine bakıldığında (Ek-3), CO’ in katalizör yüzeyine adsorplanmasından dolayı ya çok düşük CH_4 dönüşümü verdiği ya da herhangi bir CH_4 dönüşümü olmadığı görülmektedir. Şekil 5.26’ ya ve Ek-3’e bakıldığında %100 CO dönüşümü veren emdirme yöntemi ve yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle ile hazırlanmış 1-Propanol ile çözdürülmüş 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörüne ait CH_4 oluşum oranları incelendiğinde sırasıyla % 82,7 ve % 83,3 olduğu görülmektedir. Aradaki % 17 civarındaki farkın 225 °C ve 275 °C’ de meydana gelen CO’i n katalizör yüzeyine adsorplanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca Çizelge 5.7’de belirtilen yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle hazırlanmış etanol ile çözdürülmüş 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörüne ait % CO dönüşüm değerlenin % 39,5 olduğu ancak Ek-3’ de verilen % CH_4 dönüşüm değerininin % 27’ kaldığı görülmektedir. Bunun sebenin de yine aynı şekilde 225 °C ve 275 °C’ de meydana gelen CO’in katalizör yüzeyine adsorplanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.6. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş katalizörlerin hem klasik dikey reaktör hem de mikro kanallı reaktörde gerçekleştirilen CO metanlaşması aktivite çalışmasından elde edilen en yüksek CO dönüşüm sonuçları ve reaktör tipine göre aktivitedeki değişme

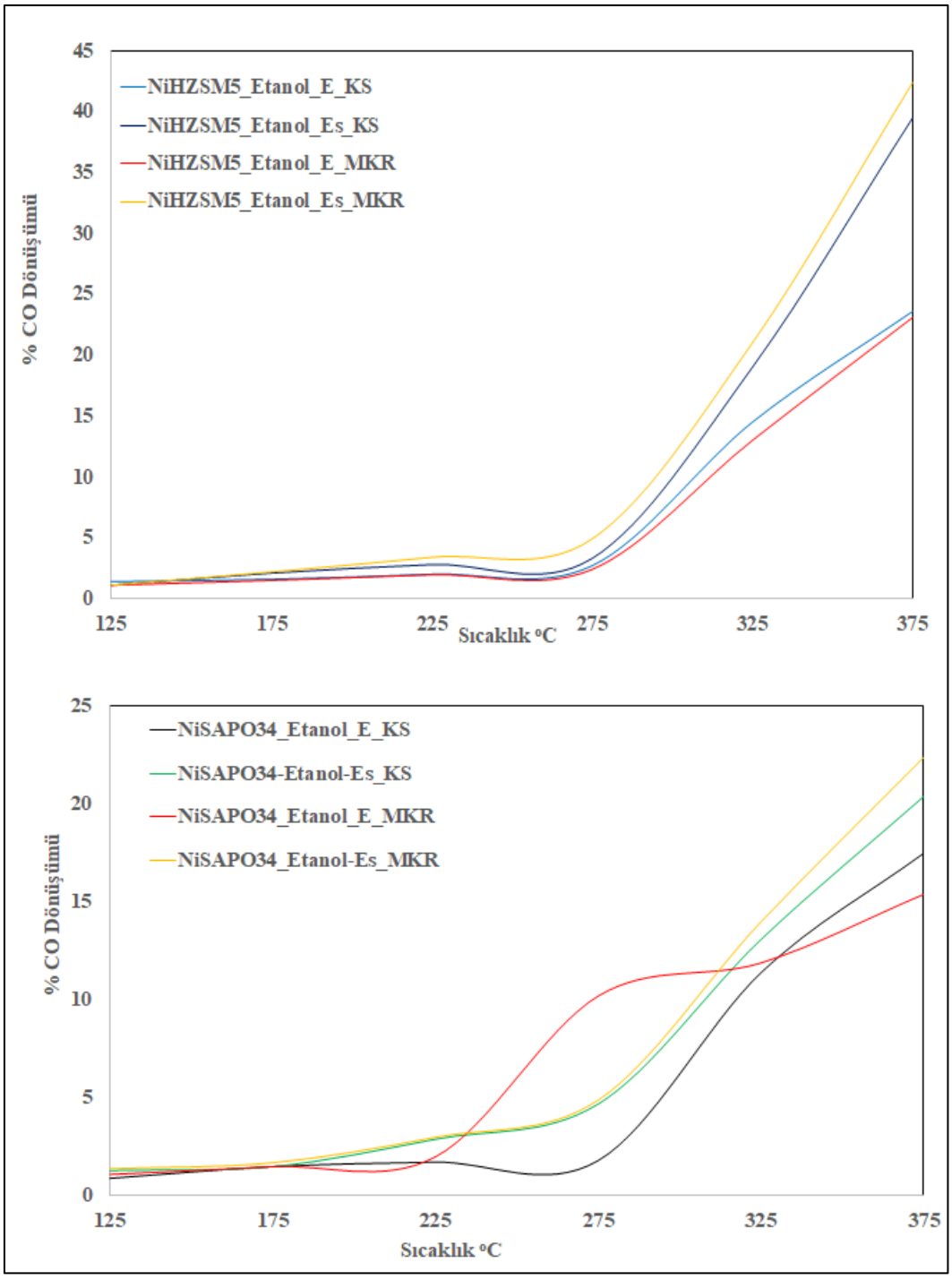
Katalizör	Çözücü	Klasik Reaktör (%)	Mikro Reaktör (%)	Değişim Oranı (%)
Ni/HZSM-5-S	Su	19,6	20,1	2,55
Ni/HZSM-5-A	Aseton	16,9	20,1	19
Ni/HZSM-5-E	Etil alkol	23,6	23,2	-0.01
Ni/HZSM-5-P	1-propanol	100	100	-
Ni/SAPO-34-S	Su	19,6	18,9	-0,03
Ni/SAPO-34-A	Aseton	15,7	17,9	14
Ni/SAPO-34-E	Etil alkol	12,7	15,4	21,4
Ni/SAPO-34-P	1-propanol	19,2	22,1	15,1

Çizelge 5.7. Yüzey aktif madde destekli yöntemi ile sentezlenmiş katalizörlerin hem klasik dikey reaktör hem de mikrokanallı mikroreaktörde gerçekleştirilen CO metanlaşması aktivite çalışmasından elde edilen en yüksek CO dönüşüm sonuçları ve reaktör tipine göre aktivitedeki değişme

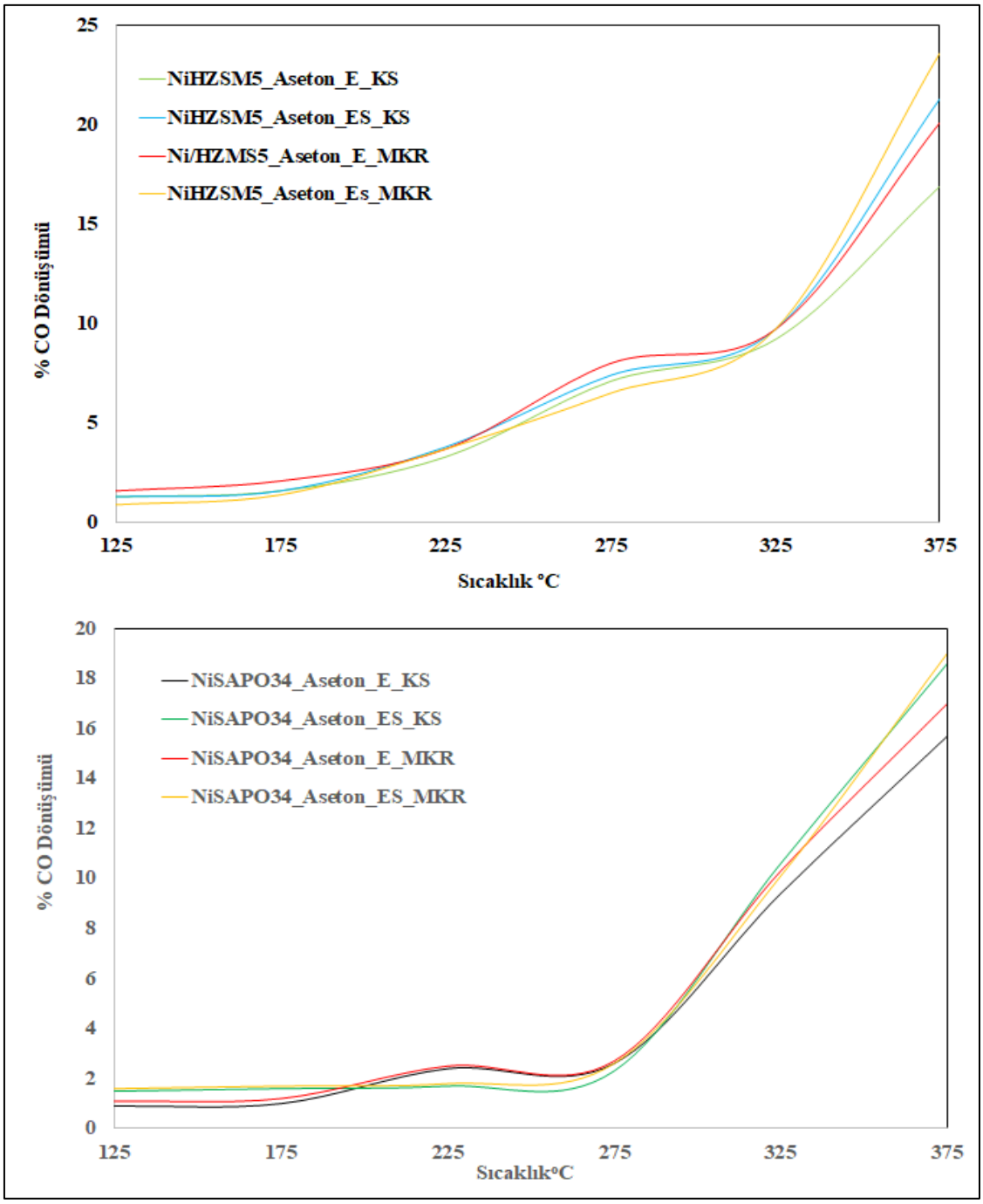
Katalizör	Çözücü	Klasik Reaktör	Mikro Reaktör	Değişim Oranı (%)
Ni/HZSM-5-S	Su	25,1	27.1	12,4
Ni/HZSM-5-A	Aseton	21,3	23,6	10,7
Ni/HZSM-5-E	Etil alkol	39,5	42,4	7,1
Ni/HZSM-5-P	1-propanol	100	100	-
Ni/SAPO-34-S	Su	21,1	21,3	0,01
Ni/SAPO-34-A	Aseton	18,6	21,3	14,5
Ni/SAPO-34-E	Etil alkol	14,6	16,6	13,7
Ni/SAPO-34-P	1-propanol	21,2	23,2	9,4



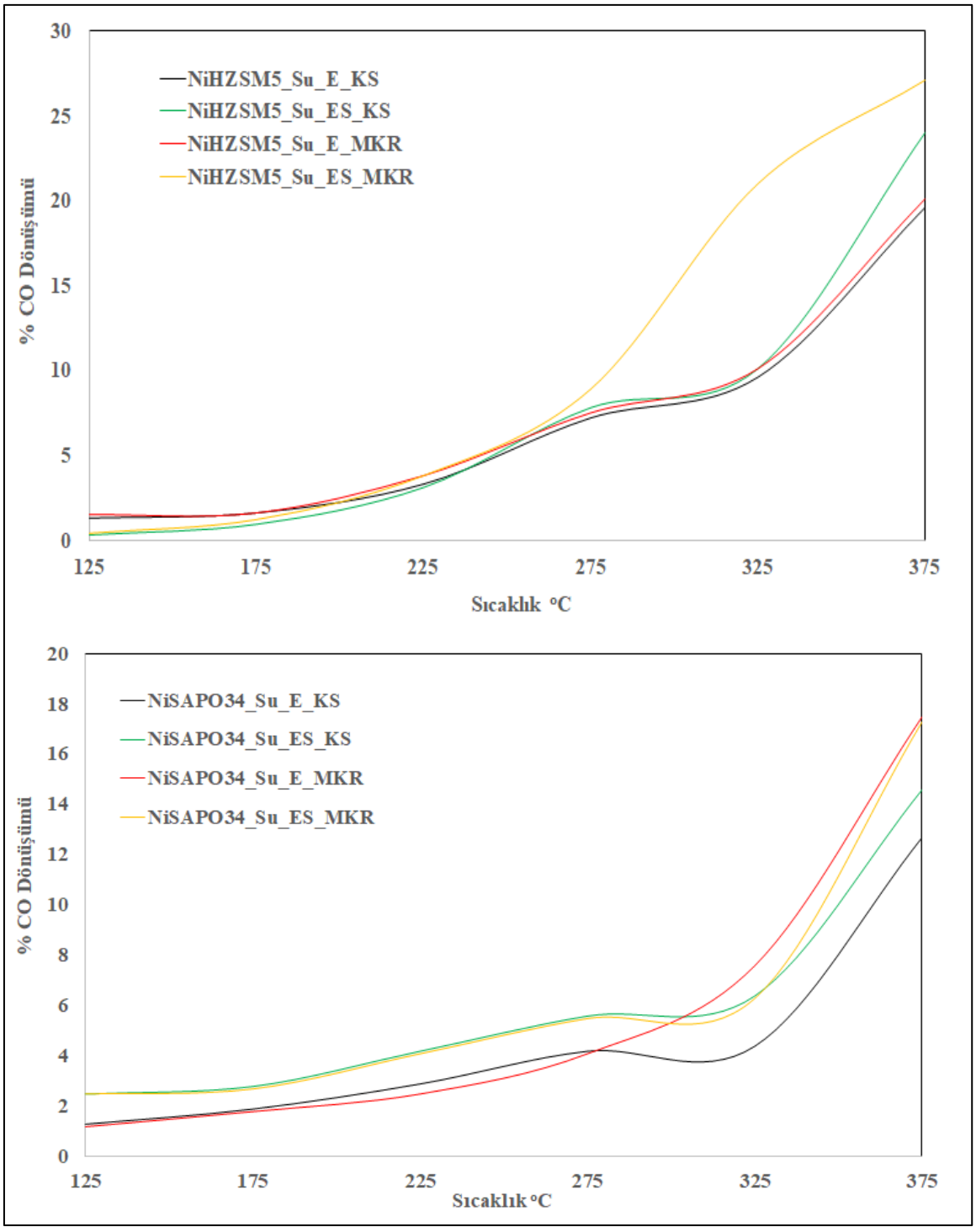
Şekil 5.22. 1-Propanol kullanılarak hazırlanmış katalizörler üzerinden elde edilen CO metanlaşması için reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak katalitik aktivite sonuçları (%1 CO, %50 H2 kalanı He besleme gaz karışımı; 25 ml/dakika besleme gaz akış hızı, 45000 h-1 boşluk hızı, 25 mg katalizör)



Şekil 5.23. Etanol kullanılarak hazırlanmış katalizörler üzerinden elde edilen CO metanlaşması için reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak katalitik aktivite sonuçları (%1 CO, %50 H_2 kalanı He besleme gaz karışımı; 25 ml/dakika besleme gaz akış hızı, 45000 h^{-1} boşluk hızı, 25 mg katalizör)



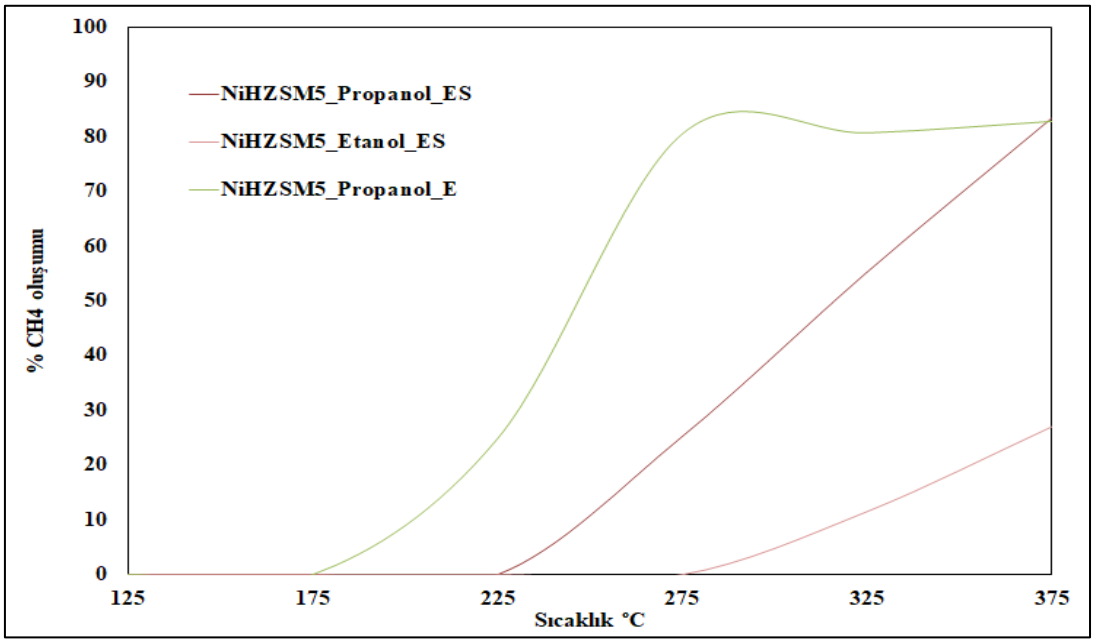
Şekil 5.24. Aseton kullanılarak hazırlanmış katalizörler üzerinden elde edilen CO metanlaşması için reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak katalitik aktivite sonuçları (%1 CO, %50 H_2 kalanı He besleme gaz karışımı; 25 ml/dakika besleme gaz akış hızı, 45000 h^{-1} boşluk hızı, 25 mg katalizör)



Şekil 5.25. Su kullanılarak hazırlanmış katalizörler üzerinden elde edilen CO metanlaşması için reaksiyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak katalitik aktivite sonuçları (%1 CO, %50 H_2 kalanı He besleme gaz karışımı; 25 ml/dakika besleme gaz akış hızı, 45000 h^{-1} boşluk hızı, 25 mg katalizör)

5.2.1. CO' in metanlaşma reaksiyonu için CH_4 oluşum sonuçları

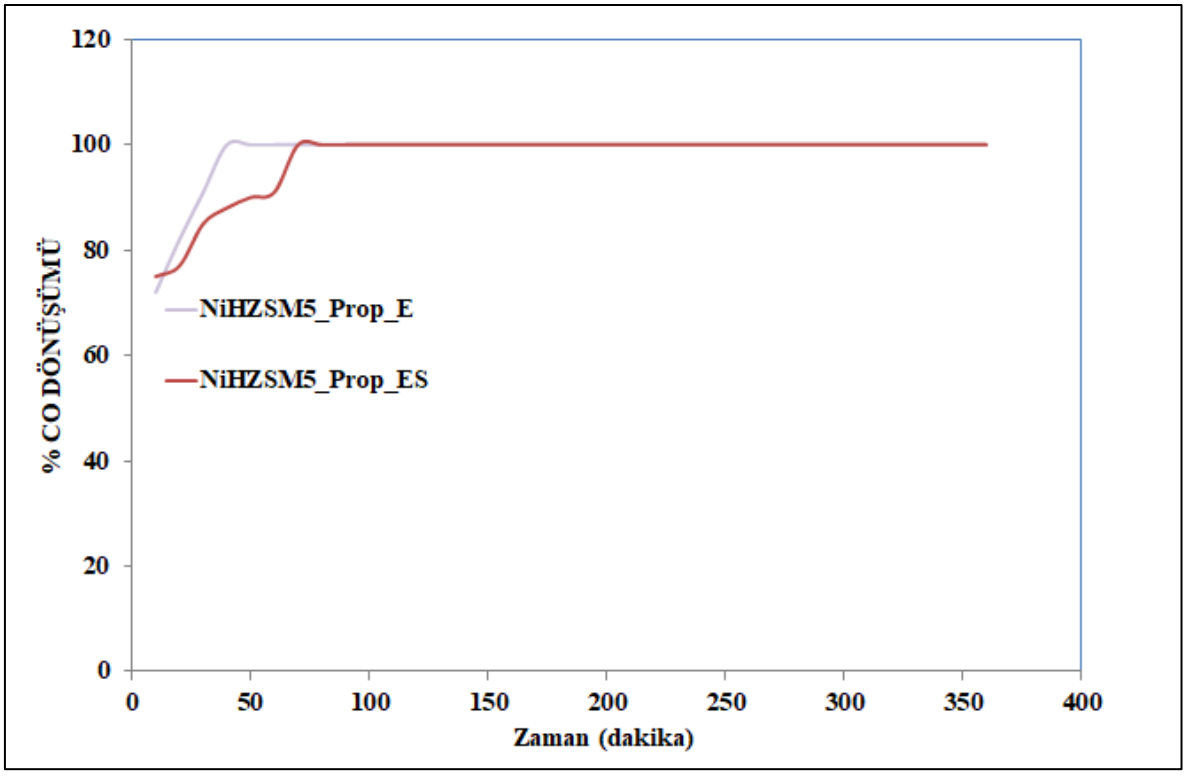
Şekil 5.27'de katalitik aktivite çalışmaları sonucunda en yüksek CO dönüşüm değerlerine sahip katalizörler üzerinden hesaplanan metan oluşum değerleri verilmiştir. En yüksek metan oluşumu HZSM-5 destekli klasik emdirme yöntemi ve 1-Propanol kullanılarak hazırlanmış katalizörden elde edilmiştir. Katalizör 275 °C den sonra % 80' in üzerinde CH_4 oluşumu göstermiştir. Bu katalizörden sonra en yüksek metan oluşumu yine HZSM-5 destekli 1-Propanol' ün yine çözücü olarak kullanıldığı yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanmış katalizör göstermiştir. Bu katalizör ise en fazla 375 °C' de %82 metan oluşumu göstermiştir. Bu iki katalizör kadar yüksek olmasa da diğer tüm katalizöre göre daha fazla metan oluşumuna sahip olan katalizör ise HZSM-5 destekli yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ve etilalkol kullanılarak hazırlanmış katalizördür. Bu katalizör ise en 375 °C' de % 27 metan oluşumu göstermiştir. Ek-3' de diğer katalizöre ait metan oluşum değerlerini gösteren çizelge yer almaktadır. Oluşum oranları incelendiğinde CO dönüşüm oranlarının CH_4 dönüşüm oranlarından daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi reaksiyona giren CO'in bir kısmının CH_4'e dönüşmeyip katalizör yüzeyinde adsorplanmış olmasıdır.



Şekil 5.26. En yüksek karbonmonoksit dönüşümü veren katalizörler için metan oluşum yüzdeleri (%1 CO, %50 H_2 kalanı He besleme gaz karışımı; 25 ml/dakika besleme gaz akış hızı, 45000 h^{-1} boşluk hızı, 25 mg katalizör)

5.2.2. Deaktivasyon Sonuçları

Metanlaşma reaksiyonları sonucunda en aktif katalizör olarak belirlenen katalizörler üzerinden deaktivasyon çalışmaları yürütülmüştür. Katalizörlerin CO metanlaşması için katalitik aktiviteleri en yüksek aktiviteyi göstermiş oldukları reaksiyon sıcaklığında zamana karşı CO dönüşüm aktivitesinin izlenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Emdirme yöntemi (E) ve Yüzey aktif madde destekli emdirme (ES) yöntemi ile sentezlenmiş çözücü olarak 1-Propanol kullanılmış HZSM-5 destekli katalizörlerin katalitik aktiviteleri 400 dakika boyunca izlenmiştir. Reaksiyon koşulları aktivasyon deneyleri sırasındaki koşullarla aynı olacak şekilde tasarlanmıştır. Şekil 5.27' de zamana karşı gerçekleştirilen deaktivasyon sonuçları görülmektedir. Deaktivasyon deneyi boyunca her iki katalizöründe aktivitesinde bir değişme gözlenmemiştir. Bu sonuç katalizörler için umut vericidir. Çünkü endüstriyel olarak katalizörlerin uzun süre aktivitelerinde azalma olmaması tercih edilmektedir.



Şekil 5.27. HZSM-5 destekli 1-propanol kullanılarak her iki hazırlama yöntemi ile sentezlenmiş en yüksek aktiviteyi gösteren katalizörler üzerinden gerçekleştirilen CO metanlaşması için deaktivasyon sonuçları (%1 CO, %50 H_2 kalanı He besleme gaz karışımı; 25 ml/dakika besleme gaz akış hızı, 45000 h^{-1} boşluk hızı, 25 mg katalizör)

Bu tez çalışmasında CO metanlaşması hem klasik dikey cam reaktör hem de mikrokanallı mikroreaktör kullanılarak % 15 NiO içeren HZSM-5 ve SAPO-34 katalizörleri üzerinden gerçekleştirilmiştir. Hem reaktör tipinin, hem zeolit destek çeşidinin hem de katalizör hazırlama yönteminin katalizör karakteristik özelliklerini etkilemesinden dolayı katalitik aktiviteyi nasıl etkiledikleri incelenmek istenmiştir. Bu tez çalışması özgün bir çalışma olduğu için literatürde doğrudan benzer bir çalışma ile karşılaştırması yapılamamıştır. Dolayısıyla, farklı katalzörlerden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırmalar yapılabilmiştir. Aşağıda literatürde bulunan bazı çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Literatürdeki çalışmalarda katalizör yapısına bağlı olarak hem düşük hem de yüksek reaksiyon sıcaklıklarında metana yüksek CO dönüşümlerinin elde edildiği belirlenmiştir. Hong-Xia C. ve ark. (2017) %10 Ni katkılı KIT 6 zeolit destekli katalizör ile yaptıkları CO metanasyon çalışmalarında 400 °C'de %93 CO dönüşümü ve %66 CH_4 dönüşümü değerlerine ulaşmışlardır. Katalitik aktivite sonuçları, çalışmamızın sonuçlarından önemli ölçüde daha iyi olduğu görülmüştür. Bunun en önemli nedeni çalışmamızda hem zeolit desteğinin hem de katalizörlerin yüzey alanlarının literatürde yer alan bu çalışmadaki katalizöre göre çok daha düşük olması olabilir [58]. Wenli G. (2021) ve diğerleri. Ni-Fe katalizör katkılı SBA 16 tipi zeolit desteği ile 290 °C'de %100 CO dönüşüm performansı elde etmişlerdir. Bu çalışmada verilerin SEM ve HRTEM görüntüleri incelendiğinde, bizim çalışmamıza göre katalizörlerin destek malzemesine tam olarak nüfuz ettiği ve daha homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Aktiviteler arasındaki farkın bu nedenden olduğu düşünülmektedir. [61]. Jiangwei L. (2021) ve diğerleri SiO_2 destekli Ni katalizörü ile CO metanlaştırma deneyleri gerçekleştirmişler. Aktivite çalışmaları sonucunda 350 °C'de %88,7 CO dönüşüm değerine ulaşmışlardır [89]. Çalışmamızda destek malzemesi olarak zeolit kullanılmıştır. Bu çalışmada destek malzemesi olarak SiO_2 kullanılmıştır. Farklı destek türlerinin kullanılması, performanslar arasındaki farkı açıklamaktadır. Görke ve ark. (2005), Ru/SiO_2 ve Ru/Al_2O_3 katalizörleri üzerinden mikrokanal reaktörünü kullanarak CO' in seçici metanlaşması incelenmiştir. Mikrokanal reaktörünün, oksijen, CO_2 ve hidrojen varlığında ısı transferi sınırlaması olmadan CO' in metanlaşmasının reaksiyonunu incelemek için mükemmel bir araç olduğunu belirlemişler [29]. Galletti ve ark. (2011), γ-Al_2O_3 ve CeO_2 üzerinden desteklenen %3 Ru bazlı katalizörler üzerinde CO seçici metanlaşmasını incelemişler. Tüm katalizörler geleneksel bir emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. %3 Ru-γ-Al_2O_3 katalizörü en iyi performansı göstermiştir. Plakalarını

mikrokanallarını 5 $mg.cm^{-2}$ katalizörlerle kaplayarak CO' in metana dönüşmediğini ancak CO_2 metanlaşmasının meydana geldiğini gözlemlemişler. Aktiviteyi arttırmak için mikrokanalların katalizörlerle kaplaması ikiye katlanmıştır. CO' in 310 °C' de 100-150 ppmv' ye düştüğünü, ancak CO_2 metanlaşmasına büyük miktarda metan üretildiğini ve bunun da seçiciliğin azalmasına neden olduğunu gözlemlemişler [34]. Men ve ark. (2007), mikrokanal reaktöründe karbon oksitlerin seçici metanlaşmasını incelemişlerdir. Bu çalışmada Ni/CaO/Al_2O_3'ü farklı besleme kompozisyonları, solo-metanasyon veya kometanasyon, buharın varlığında veya yokluğunda metanlaşma koşullarında test etmişler. Deneyler, mikrokanal reaktörünün, besleme bileşimini ve reaksiyon sıcaklığını değiştirerek reaksiyon yolunu incelemek için mükemmel bir araç olduğunu göstermiştir [30].

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasının amacı karbon monoksidin metanlaşma reaksiyonu için SAPO-34 ve HZSM-5 zeolit destekli % 15 kütlece NiO içeren katalizörlerin farklı hazırlama yöntemleri ile geliştirilmesi, yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmalarının yürütülmesi ve hem klasik reaktörde hem de mikro kanallı mikro reaktörde CO metanlaşması için aktivite çalışmalarının yapılmasıdır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak SAPO-34 zeolit desteği hidrotermal sentez sentezlenmiş ve satın alınan ZSM-5 zeoliti hidrojene doyurularak HZSM-5 desteği hazırlanmıştır. Daha sonra % 15 NiO içerikli zeolit destekli katalizörler klasik emdirme yöntemi ve yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle sentezlenmiştir. Katalizör sentez süreçlerinde çözücü olarak aseton, su, etanol ve 1-Propanol kullanılmıştır. Bu şekilde hem çözücünün hem de yüzey aktif maddenin hem de kullanılan destek türünün 15/85 wt.% NiO/Zeolit katalizörlerin karakteristik ve katalitik özelliklerine etkileri belirlenmiştir. Sentezlenen tüm malzemelerin (destek ve katalizör) N_2 fizisorpsiyon analizi ile yüzey alanları, ortalama gözenek çapları ve gözenek hacimeleri, X-Işını difraktometresi ile yapılarında bulunan fazlar ve ortalama kristal boyutları belirlenmiştir. En iyi katalitik aktiviteyi veren katalizörler üzerinden taramalı (SEM) elektron mikroskop analizleri gerçekleştirilerek yüzey topografyaları incelenmiştir. Metanlaşma reaksiyonu için ilk olarak klasik dikey cam rektörde aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Besleme olarak %1 CO, %50 H_2 ve kalanı He olan gaz karışımı kullanılmıştır. Reaksiyon 125 °C, 175°C, 225°C, 275°C, 325°C ve 375°C sıcaklıklarında taranmıştır. En aktif katalizör üzerinden en iyi aktiviteyi gösterdiği reaksiyon sıcaklığında deaktivasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Daha sonra klasik reaktörde gerçekleştirilen aktivite çalışmalarındaki tüm reaksiyon koşulları aynı olacak şeklide tüm katalizörler üzerinden mikro kanallı mikroreaktör ile CO metanlaşma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Hem karakterizasyon çalışmalarından hem de aktivite çalışmalarından elde edilen sonuçlar Bölüm 5'de detaylı bir şekilde verilmiştir. Bu bölümde elde edilen sonuçlar özet halinde sunulmuştur.

Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) 400-4000 $cm^{-}1$ bant aralığında zeolit desteklerin bağ mekanizmaları belirlenmiştir. HZSM-5 zeolit destek 522, 529, 975, 1631 ve 3300 cm^{-1} dalga sayılarında ve SAPO-34 zeolit desteğinin 491, 676, 1085, 1633 ve

3400 cm^{-1} dalga sayılarında pikler vermiştir.

X-ışını kırınım deseni (XRD) analizleri ile de katalizörlerin içeriğinde bulunan kristal fazlar ve ortalama kristal boyutlar belirlenmiştir.

HZSM-5 ve SAPO-34 zeolit desteğin analiz sonucu vermiş olduğu pik değerleri bu zeolitlere ait karakteristik piklerle uyum göstermiştir.

%15 NiO katkılı SAPO-34 ve %15 NiO katkılı HZSM-5 desteklerin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde çoğu katalizörde NiO' e ait büyük kristal boyutu sonucu zeolit desteklerin pik şiddetlerinde belirgin düzeyde düşüşler gözlenmiştir.

X-ışını kırınım deseni (XRD) analizleri verilerinden elde edilen NiO kristal fazına ait ortalama kristal boyutlarına bakıldığında ise yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin ortalama kristal boyutlarının emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlere göre daha küçük olduğu tespit edilmiştir.

Çözücü türünün ortalama kristal boyutunaa etkisi incelendiğinde ise çözücünün polarite değerinin azalmasının katalizörlerin ortalama kristal boyutlarının daha küçük olmasında etkili olduğu saptanmıştır.

N_2 fizisorpsiyon analizinden katalizörlere ait yüzey alanları, ortalama gözenek çapları, gözenek hacimleri ve adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri belirlenmiştir.

Katalizörlerin çok noktalı BET yüzey alanları sonuçları incelendiğinde SAPO-34 destekli katalizörlerin HZSM-5 destekli çoğu katalizöre göre daha yüksek yüzey alanlarına sahip olduğu belirlenmiştir.

Hazırlama yöntemi ile yüzey alanı ilişkisi incelendiğinde hazırlama sırasında yüzey aktif madde kullanımı yapısal özelliklere etkisi etmesinden dolayı yüzey alanı artışına olumlu etkileri göstermiştir.

Hazırlama sırasında kullanılan çözücüler katalizörlerin karakteristik özelliklerini etkilemiş ve çözücülerin kaynama noktaları arttıkça ile hazırlanan katalizörlerin yüzey alanlarında da artışlar olduğu saptanmıştır.

HZSM-5 zeolit desteğinin yüzey alanı değerinin % 15 NiO katkılanan katalizörlere göre daha düşük olduğu bu durumunda NiO kristal fazının çoğunluğunun zeolit gözeneklerine girmektense yüzeyde tutunduğuna işaret etmiştir.

SAPO-34 zeolit desteğin yüzey alanı değeri NiO katkılanarak hazırlanan katalizörlerden daha yüksek değerde tespit edilmiştir. Bu durumun temel nedeni ise NiO partiküllerinin zeolit desteğin gözeneklerine girmiş olduğuna işaret etmiştir.

Gözenek çapları sonuçları incelendiğinde Emdirme yöntemiyle hazırlanan 1-Propanolün çözücü olarak kullanıldığı HZSM-5 zeolit destekli katalizör hariç yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemi ile hazırlanan tüm katalizörlerin gözenek hacimleri emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerden daha yüksek çıkmıştır.

Hazırlanan katalizörlerin ortalama gözenek çapları 2 nm ile 50 nm arasında olarak belirlenmiş ve bu sonuçlar doğrultusunda tüm katalizörlerin mezo gözenekli olduğu belirlenmiştir İki zeolit destekle de hazırlanan katalizörlerin birden fazla ortalama gözenek çapına sahip olduğu belirlenmiştir.

Katalizörlerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri BDDT sınıflandırılması baz alındığında IV. izoterm tipiyle benzerlik göstermektedir.

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri aktivite çalışmları sonucunda en aktif çıkan katalizörler için yaptırılmıştır.

En aktif katalizör olan emdirme yöntemiyle ve 1-Propanol kullanılarak hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizörünün görüntülerinden küçük küresel partiküllerin daha büyük yüzeysel parçacıkların üzerinde yayıldığını belirlenmiştir. Aynı katalizörün emdirme ve yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle hazırlanan örnekleri incelendiğinde yüzey aktif maddenin daha büyük partiküller oluşmasına neden olduğu belirlenmiştir.

Her iki sentez metoduyla ve 1-Propanol kullanılarak hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/SAPO-34 katalizörlerinin HZSM-5 ile hazırlanmış katalizörlere göre daha farklı yüzey yapılarına sahip oldukları belirlenmiştir. SAPO-34 destekli katalizörlerde partiküllerin yüzeyde daha homojen bir dağılım gösterdikleri saptanmıştır. HZSM-5 destekli katalizörlerin tersine yüzey aktif madde daha küçük partiküllerin oluşumuna etki etmiştir.

Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskopisi (HRTEM) analizinden NiO kristal fazının HZSM-5 zeolit desteğine göre SAPO-34 zeolit desteğinin gözeneklerine daha çok girdiğini belirlenmiştir. Ayrıca yüzey aktif madde kullanımının HZSM-5 destekli katalizörde NiO' in gözenek içlerine daha çok girmesinde etkili olduğu belirlenmiştir.

CO metanlaşma reaksiyonunun aktivite çalışmaları tüm katalizörler üzerinden hem klasik reaktörde ham de mikro kanallı reaktörde gerçekleştirilmiştir.

Klasik reaktörde gerçekleştirilen aktivite sonuçların incelendiğinde en aktif katalizör 276 ^{O}C'de % 50 CO dönüşüm verme sıcaklığı ($T_{1/2}$) ile emdirme yöntemiyle ve 1-Propanol ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizöründen, ikinci en yüksek katalitik aktivite performansı yüzey aktif madde destekli 1-Propanol ile hazırlanmış 15/85 wt.% NiO/HZSM-5 katalizöründen elde edilmiştir.

Destek maddelerin aktiviteye olan etkileri incelendiğinde HZSM-5 zeolit desteğinin katalitik aktiviteye olumlu etkisinin SAPO-34 zeolit desteğine göre daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Kullanılan çözücüden dolayı değişen yapısal özellikler bazında katalitik aktiviteler incelendiğinde yüksek kaynama noktasına ve düşük polariteye sahip çözücülerin katalizörlerin yüzey alanlarının artışına ve destek üzerinde aktif metalin homojen dağılımına olumlu katkı yaptığı sonucuna varılmıştır. Bir çözücünün yüksek kaynama noktasına sahip olması yüzey alanı artışına katkı sağlarken bu tek başına yapısal özelliklere ve dolayısıyla da aktiviteye katkı vermesi için yeterli değildir. Yüksek kaynama noktasına sahip ancak polarite değeri yüksek olan bir çözücü aktif metalin homojen dağılması, yüksek gözenek hacmi gibi aktivite için gerekli parametleri sağlamada yetersiz kalacaktır. Bunlara bağlı olarak 1-Propanolün kaynama noktasının çözücüler arasında en yüksek kaynama noktasına sahip suyun kaynama noktasına çok yakın bir değerde olması ve

polarite değerinin en düşük polarite değerine sahip olan asetona çok yakın bir değerde olması katalizörlere yüksek aktivite performansına sahip olma olanağı sağlamıştır. Çünkü yüksek kaynama noktası ve düşük polarite değeri katalizörlere yüksek yüzey alanı, aktif metalin destek üzerine homojen dağılımı ve düşük ortalama gözenek çapı gibi aktivite performansına doğrudan artıran özellikler kazandırmıştır. 1-Propanol' den sonra katalitik aktiviteye en çok katkı veren çözücü etanol olarak belirlenmiştir. Etanolün en düşük ikinci polarite değerine sahip olması ve en yüksek kaynama noktasına sahip suyun kaynama noktasına yakın bir kaynama noktasına sahip olması yapısal özelliklere ve dolayısıyla da aktiviteye olumlu katkı sağlamıştır.

En aktif çıkan emdirme yöntemiyle ve 1-Propanol kullanılarak hazırlanmış %15 NiO/HZSM-5 katalizörü CO metanlaşma reaksiyonundaki koşullar altında deaktivasyon çalışmalarına tabi tutulmuş ve 400 dakika boyuna aktivitesinde bir düşüş gözlenmemiştir.
CO' in metanlaşma reaksiyonu için CH_4 oluşum sonuçları incelenmiştir. CO dönüşüm oranlarının oluşan CH_4 dönüşüm oranlarından daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durumun sebebi reaktan olarak kullanılan CO gazının bir kısmının CH_4'e dönüşmek yerine katalizör yüzeyine adsorplanması olarak belirlenmiştir.

Reaktör tipinin katalitik aktiviteye etkisi incelendiğinde mikro kanallı mikroreaktörde yapılan aktivite çalışmalarında hem emdirme yöntemiyle hem de yüzey aktif madde destekli emdirme yöntemiyle hazırlanan tüm katalizörler içerisinde 2 katalizör dışındaki tüm katalizörlerim katalitik aktivitelerinde belirgin düzeyde artışlar saptamıştır. Mikro kanallı mikroreaktörlerin yüksek yüzey hacim oranı, yüksek kütle ve ısı transferi gibi özelliklere sahip olması katalitik aktivite performanslarına olumlu etki yaratmıştır.

Öneriler kapsamında bu çalışmayı desteklemek amacıyla devamı olabilecek çalışmalar yapılabilir.
Bu devam çalışmalarında katalizörlerin yapısında aktif bileşen olarak kullanılan metal türü ve bu aktif bileşenin katalzör yapısında bulunduğu oranı değiştirilebilir. Böylelikle NiO aktif bileşenine alternatif bileşen bulunabilir.

Kullanılan zeolit destek türü, hazırlama yöntemleri değiştirilebilir. Bu çalışmada belirlenen katalizör farklı bir yüzey aktif madde kullanılarak hazırlanabilir.

Kalsinasyon sıcaklığı değiştirilebilir. Reaksiyonda kullanılan besleme gaz kompozisyonun etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Erdem, K. ve Kadir, K. (2015). Enerji kaynakları–yenilenebilir enerji durumu. *Mühendis ve Makina*, 56(668), 36-47.

2. Mills, G. A. and Steffgen, F. W. (1974). Catalytic methanation. *Catalysis Reviews*, 8(1), 159-210.

3. Tombul, Y. (2002). *Bentonit taşıyıcılı HPA katalizörlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve esterleşme tepkimelerine uygulanması.* Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 1-114.

4. Peakman, A., Hodgson, Z. and Merk, B. (2018). Advanced micro-reactor concepts. *Progress in Nuclear Energy*, 107, 61-70.

5. Roberge, D. M., Ducry, L., Bieler, N., Cretton, P. and Zimmermann, B. (2005). Microreactor technology: a revolution for the fine chemical and pharmaceutical industries?. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 28(3), 318-323.

6. Kawamura, Y., Ogura, N., Yamamoto, T. and Igarashi, A. (2006). A miniaturized methanol reformer with Si-based microreactor for a small PEMFC. *Chemical Engineering Science*, 61(4), 1092-1101.

7. Ouyang, X. and Besser, R. S. (2003). Development of a microreactor-based parallel catalyst analysis system for synthesis gas conversion. *Catalysis Today*, 84(1-2), 33-41.

8. Chen, G., Yuan, Q., Li, H. and Li, S. (2004). CO selective oxidation in a microchannel reactor for PEM fuel cell. *Chemical Engineering Journal*, 101(1-3), 101-106.

9. Chai, Y., Dai, W., Wu, G., Guan, N. and Li, L. (2021). Confinement in a zeolite and zeolite catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 54(13), 2894-2904.

10. Zahidova, A. (2022). *Zeolit destekli metal nanoparçacıkların hazırlanması, karakterizasyonu ve tolüenin metilasyonunda katalitik davranışının incelenmesi.* Doktora Tezi, Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya, 85-92.

11. Liu, Q., Gao, J., Gu, F., Lu, X., Liu, Y., Li, H. and Su, F. (2015). One-pot synthesis of ordered mesoporous Ni–V–Al catalysts for CO methanation. *Journal of Catalysis*, 326, 127-138.

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

13. Tada, S., Ikeda, S., Shimoda, N., Honma, T., Takahashi, M., Nariyuki, A. and Satokawa, S. (2017). Sponge Ni catalyst with high activity in CO2 methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(51), 30126-30134.

14. Khalil, M. A. K. (1999). Non-CO2 greenhouse gases in the atmosphere. *Annual Review of Energy and the Environment*, 24(1), 645-661.

15. Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J. and Bajohr, S. (2016). Review on methanation–From fundamentals to current projects. *Fuel*, 166, 276-296.

16. Thiel, V. and Hoppert, M. (2018). Fatty acids and other biomarkers in two Early Jurassic concretions and their immediate host rocks (Lias δ, Buttenheim clay pit, Bavaria, Germany). *Organic Geochemistry*, 120, 42-55.

17. Salahi, F., Zarei-Jelyani, F., Meshksar, M., Farsi, M. and Rahimpour, M. R. (2023). Application of hollow promoted Ni-based catalysts in steam methane reforming. *Fuel*, 334, 126601.

18. Lumbers, B., Agar, D. W., Gebel, J. and Platte, F. (2022). Mathematical modelling and simulation of the thermo-catalytic decomposition of methane for economically improved hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(7), 4265-4283.

19. Tiwari, A., Rajesh, V. M. and Yadav, S. (2018). Biodiesel production in micro-reactors: A review. *Energy for Sustainable Development*, 43, 143-161.

20. Suryawanshi, P. L., Gumfekar, S. P., Bhanvase, B. A., Sonawane, S. H. and Pimplapure, M. S. (2018). A review on microreactors: Reactor fabrication, design, and cutting-edge applications. *Chemical Engineering Science*, 189, 431-448.

21. Mousset, E. (2022). Interest of micro-reactors for the implementation of advanced electrocatalytic oxidation with boron-doped diamond anode for wastewater treatment. *Current Opinion in Electrochemistry*, 32, 100897.

22. Yetisen, A. K., Akram, M. S. and Lowe, C. R. (2013). based microfluidic point-of-care diagnostic devices. *Lab on a Chip*, 13(12), 2210-2251.

23. Joyner, R. W. (1991). Principles of Catalyst Development by James T. Richardson. Plenum Press, New York 1989, xv, 288 pp., bound, US $59, 40.? ISBN 0-306-43162-9 [163]. *Advanced Materials*, 3(3), 170-171.

24. Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D.H, Haynes, J.M., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F. and Sing, K. S. W. (1994). Unger Recommendations for the characterization of porous solids. *IUPAC*, London.

25. Kıran, İ. (2008). *Yüzey aktif maddelerin demir (Fe+3) ile modifiye edilmiş zeolit katalizi eşliğinde heterojen foto-oksidasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 110.

26. Tsao, K. and H. Yang, (2018). *Oxygen reduction catalysts on nanoparticle electrodes*. In Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry. Amsterdam: Elsevier, 796-811.

27. Anderson, R.B. (1968). *Experimental methods in catalytic research*. New York: Academic Press, 37-42.

28. Tao, M., Meng, X., Lv, Y., Bian, Z. and 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.

29. Görke, O., Pfeifer, P. and Schubert, K. (2005). Highly selective methanation by the use of a microchannel reactor. *Catalysis Today*, 110(1-2), 132-139.

30. Men, Y., Kolb, G., Zapf, R., Hessel, V. and Loewe, H. (2007). Selective methanation of carbon oxides in a microchannel reactor—Primary screening and impact of gas additives. *Catalysis Today*, 125(1-2), 81-87.

31. Brooks, K. P., Hu, J., Zhu, H. and Kee, R. J. (2007). Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chemical Engineering Science*, 62(4), 1161-1170.

32. Wang, Y., Wu, R. and Zhao, Y. (2010). Effect of ZrO2 promoter on structure and catalytic activity of the Ni/SiO2 catalyst for CO methanation in hydrogen-rich gases. *Catalysis Today*, 158(3-4), 470-474.

33. Panagiotopoulou, P., Kondarides, D. I. and Verykios, X. E. (2012). Mechanistic aspects of the selective methanation of CO over Ru/TiO2 catalyst. *Catalysis Today*, 181(1), 138-147.

34. Galletti, C., Specchia, S. and Specchia, V. (2011). CO selective methanation in H2-rich gas for fuel cell application: Microchannel reactor performance with Ru-based catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 167(2-3), 616-621.

35. Liu, Z., Chu, B., Zhai, X., Jin, Y. and Cheng, Y. (2012). Total methanation of syngas to synthetic natural gas over Ni catalyst in a micro-channel reactor. *Fuel*, 95, 599-605.

36. Hamilton, N. G., Warringham, R., Silverwood, I. P., Kapitán, J., Hecht, L., Webb, P. B. and Lennon, D. (2014). The application of inelastic neutron scattering to investigate CO hydrogenation over an iron Fischer–Tropsch synthesis catalyst. *Journal of catalysis*, 312, 221-231.

37. Nematollahi, B., Rezaei, M., Amini, E. and Lay, E. N. (2018). Preparation of high surface area Ni/MgAl2O4 nanocatalysts for CO selective methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(2), 772-780.

38. Prasetya, N., Wu, Z., Gil, A. G. and Li, K. (2017). Compact hollow fibre reactors for efficient methane conversion. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(16), 5281-5287.

39. Lerou, J. J., Tonkovich, A. L., Silva, L., Perry, S. and McDaniel, J. (2010). Microchannel reactor architecture enables greener processes. *Chemical Engineering Science*, 65(1), 380-385.

40. Laguna, O. H., Ngassa, E. M., Oraá, S., Álvarez, A., Domínguez, M. I., Romero-Sarria, F. and Odriozola, J. A. (2012). Preferential oxidation of CO (CO-PROX) over CuOx/CeO2 coated microchannel reactor. *Catalysis Today*, 180(1), 105-110.

41. Almeida, L. C., Sanz, O., D'olhaberriague, J., Yunes, S. and Montes, M. (2013). Microchannel reactor for Fischer–Tropsch synthesis: Adaptation of a commercial unit for testing microchannel blocks. *Fuel*, 110, 171-177.

42. Sun, Y., Yang, G., Wen, C., Zhang, L. and Sun, Z. (2018). Artificial neural networks with response surface methodology for optimization of selective CO2 hydrogenation using K-promoted iron catalyst in a microchannel reactor. *Journal of CO2 Utilization*, 24, 10-21.

43. Sun, Y., Yang, G., Zhang, L. and Sun, Z. (2017). Fischer-Tropsch synthesis in a microchannel reactor using mesoporous silica supported bimetallic Co-Ni catalyst: Process optimization and kinetic modeling. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 119, 44-61.

44. Bawornruttanaboonya, K., Devahastin, S., Mujumdar, A. S. and Laosiripojana, N. (2018). Comparative evaluation of autothermal reforming of biogas into synthesis gas over bimetallic NiRe/Al2O3 catalyst in fixed-bed and coated-wall microreactors: A computational study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(29), 13237-13255.

45. Rai, A., Anand, M., Farooqui, S. A., Sibi, M. G. and Sinha, A. K. (2018). Kinetics and computational fluid dynamics study for Fischer–Tropsch synthesis in microchannel and fixed-bed reactors. *Reaction Chemistry & Engineering*, 3(3), 319-332.

46. Neuberg, S., Pennemann, H., Shanmugam, V., Thiermann, R., Zapf, R., Gac, W. and Kolb, G. (2019). CO2 methanation in microstructured reactors–catalyst development and process design. *Chemical Engineering & Technology*, 42(10), 2076-2084.

47. Sarafraz, M. M., Safaei, M. R., Goodarzi, M. and Arjomandi, M. (2019). Reforming of methanol with steam in a micro-reactor with Cu–SiO2 porous catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(36), 19628-19639.

48. Pérez, S., Aragón, J. J., Peciña, I. and Garcia-Suarez, E. J. (2019). Enhanced CO2 methanation by new microstructured reactor concept and design. *Topics in Catalysis*, 62(5-6), 518-523.

49. Bhatia, S., Mathews, J. F. and Bakhshi, N. N. (1978). Nickel zeolite Y catalysts. Catalytic activity for the methanation of carbon monoxide using nickel zeolite Y catalysts. *Acta Phys. Chem*, 24, 83-88.

50. Klyueva, N. V., Valcheva, M. L., Davidova, N. P., Ione, K. G. and Shopov, D. P. (1981). Specific action of nickel-zeolite catalysts in the methanation of carbon monoxide. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 17, 315-318.

51. Schunemann, V., Trevino, H., Lei, G. D., Tomczak, D. C., Sachtler, W. M. H., Fogash, K. and Dumesic, J. A. (1995). Fe promoted Rh-clusters in Zeolite NaY: Characterization and catalytic performance in CO hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 153(1), 144-157.

52. Cagnoli, M. V., Gallegos, N. G., Alvarez, A. M., Bengoa, J. F., Yeramián, A. A., Schmal, M. and Marchetti, S. G. (2002). Catalytic CO hydrogenation on potassic Fe/zeolite LTL. *Applied Catalysis A: General*, 230(1-2), 169-176.

53. Wang, W. J., Lin, H. Y. and Chen, Y. W. (2005). Carbon monoxide hydrogenation on cobalt/zeolite catalysts. *Journal of Porous Materials*, 12, 5-12.

54. Eckle, S., Anfang, H. G. and Behm, R. J. (2011). Reaction intermediates and side products in the methanation of CO and CO2 over supported Ru catalysts in H2-rich reformate gases. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(4), 1361-1367.

55. Bacariza, M. C., Graça, I., Westermann, A., Ribeiro, M. F., Lopes, J. M. and Henriques, C. (2016). CO 2 hydrogenation over Ni-based zeolites: effect of catalysts preparation and pre-reduction conditions on methanation performance. *Topics in Catalysis*, 59, 314-325.

56. Li, H., Ren, J., Qin, X., Qin, Z., Lin, J. and Li, Z. (2015). Ni/SBA-15 catalysts for CO methanation: effects of V, Ce, and Zr promoters. *RSC Advances*, 5(117), 96504-96517.

57. Westermann, A., Azambre, B., Bacariza, M. C., Graça, I., Ribeiro, M. F., Lopes, J. M. and Henriques, C. (2015). Insight into CO2 methanation mechanism over NiUSY zeolites: An operando IR study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174, 120-125.

58. Cao, H. X., Zhang, J., Guo, C. L., Chen, J. G. and Ren, X. K. (2017). Modifying surface properties of KIT-6 zeolite with Ni and V for enhancing catalytic CO methanation. *Applied Surface Science*, 426, 40-49.

59. Teh, L. P., Triwahyono, S., Jalil, A. A., Setiabudi, H. D. and Aziz, M. A. A. (2019). Catalytic CO methanation over mesoporous ZSM5 with different metal promoters. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 14(1), 228-237.

60. Hussain, I., Jalil, A. A., Fatah, N. A. A., Izan, S. M. and Azami, M. S. (2020). *Cockscomb-like fibrous silica beta zeolite (FSBEA) as a new engineered catalyst for enhanced CO methanation.* In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. New York: IOP Publishing, 1-85.

61. Gao, W., Meng, X., Jin, D., Xu, B., Dai, W., Zhao, R. and Xin, Z. (2021). Polyol-pretreated SBA-16 supported Ni-Fe bimetallic catalyst applied in CO methanation at low temperature. *Molecular Catalysis*, 512, 111769.

62. Scirè, S., Crisafulli, C., Maggiore, R., Minicò, S. and Galvagno, S. (1998). Influence of the support on CO 2 methanation over Ru catalysts: an FT-IR study. *Catalysis letters*, 51, 41-45.

63. Borgschulte, A., Gallandat, N., Probst, B., Suter, R., Callini, E., Ferri, D. and Züttel, A. (2013). Sorption enhanced CO 2 methanation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(24), 9620-9625.

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

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

66. Champon, I., Bengaouer, A., Chaise, A., Thomas, S. and Roger, A. C. (2019). Carbon dioxide methanation kinetic model on a commercial Ni/Al2O3 catalyst. *Journal of CO2 Utilization*, 34, 256-265.

67. Lin, J., Ma, C., Wang, Q., Xu, Y., Ma, G., Wang, J. and Ding, M. (2019). Enhanced low-temperature performance of CO2 methanation over mesoporous Ni/Al2O3-ZrO2 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 262-272.

68. Chen, H., Mu, Y., Shao, Y., Chansai, S., Xu, S., Stere, C. E. and Fan, X. (2019). Coupling non-thermal plasma with Ni catalysts supported on BETA zeolite for catalytic CO 2 methanation. *Catalysis Science & Technology*, 9(15), 4135-4145.

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

70. Czuma, N., Zarębska, K., Motak, M., Galvez, M. E. and Da Costa, P. (2020). Ni/zeolite X derived from fly ash as catalysts for CO2 methanation. *Fuel*, 267, 117139.

71. Chen, Y., Tian, Z., Liu, Q. and Bian, B. (2020). A MoO x-doped Ni/3D-SBA-15 catalyst for CO methanation: the effect of a solvent and a MoO x promoter on the catalytic properties. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(6), 3042-3050.

72. Bacariza, M. C., Amjad, S., Teixeira, P., Lopes, J. M. and Henriques, C. (2020). Boosting Ni dispersion on zeolite-supported catalysts for CO2 methanation: the influence of the impregnation solvent. *Energy & Fuels*, 34(11), 14656-14666.

73. Li, C., Ying, W., Cao, F., Zhang, H. and Fang, D. (2008). Effects of Impregnation Solvents on Catalytic Performance of Co-Ru-ZrO2/γ-Al2O3 Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. *Petroleum Science and Technology*, 26(6), 704-716.

74. Huang, S., Liu, C., Chen, Y., Hong, J., Lyu, S., Zhao, Y. and Li, J. (2022). Organic-solvent assisted synthesis of highly dispersed iron based Fischer-Tropsch catalysts with MCF support: The effect of organic-solvent. *Fuel*, 313, 122666.

75. Zhao, S., Cai, J., Chen, H. and Shen, J. (2021). Understanding the effects of solvents on the hydrogenation of toluene over supported Pd and Ru catalysts. *Catalysis Communications*, 157, 106330.

76. Huang, X., Elbashir, N. O. and Roberts, C. B. (2004). Supercritical solvent effects on hydrocarbon product distributions from Fischer− Tropsch synthesis over an alumina-supported cobalt catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(20), 6369-6381.

77. Zangeneh, F. T., Mehrazma, S. and Sahebdelfar, S. (2013). The influence of solvent on the performance of Pt–Sn/θ-Al2O3 propane dehydrogenation catalyst prepared by co-impregnation method. *Fuel Processing Technology*, 109, 118-123.

78. Dyson, P. J. and Jessop, P. G. (2016). Solvent effects in catalysis: rational improvements of catalysts via manipulation of solvent interactions. *Catalysis Science & Technology*, 6(10), 3302-3316.

79. Pandey, V., Singh, R., Pant, K. K. and Upadhyayula, S. (2023). Experimental and theoretical study unveiling the role of solvents on CO activation and hydrogenation to methanol in three-phase reactor system. *Journal of Molecular Structure*, 1274, 134392.

80. Asencios, Y. J., Elias, K. F., de Zawadzki, A. and Assaf, E. M. (2022). Synthesis-gas production from methane over Ni/CeO2 catalysts synthesized by co-precipitation method in different solvents. *Methane*, 1(2), 72-81.

81. Demir, H. (2011*). Dimethyl Ether (DME) synthesis using mesoporous SAPO-34 like catalytic materials.* Master Thesis, Middle East Technical University The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, 1-147.

82. Saranyachote, G., Wongkum, W., Nunthananutthakul, K., Wongboonsin, S. and Soisuwan, S. (2019). 5A zeolite supported nickel catalysts for methane synthesis. In *AIP Conference Proceedings*. New York: AIP Publishing, 45-62.

83. Epelde, E., Ibañez, M., Aguayo, A. T., Gayubo, A. G., Bilbao, J. and Castaño, P. (2014). Differences among the deactivation pathway of HZSM-5 zeolite and SAPO-34 in the transformation of ethylene or 1-butene to propylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, 195, 284-293.

84. Haider, B., Dilshad, M. R., Rehman, M. A. U., Schmitz, J. V. and Kaspereit, M. (2020). Highly permeable novel PDMS coated asymmetric polyethersulfone membranes loaded with SAPO-34 zeolite for carbon dioxide separation. *Separation and Purification Technology*, 248, 116899.

85. Askari, S., Siahmard, A. B., Halladj, R. and Alipour, S. M. (2016). Different techniques and their effective parameters in nano SAPO-34 synthesis: A review. *Powder Technology*, 301, 268-287.

86. Mellmer, M. A., Sener, C., Gallo, J. M. R., Luterbacher, J. S., Alonso, D. M. and Dumesic, J. A. (2014). Solvent effects in acid-catalyzed biomass conversion reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(44), 11872-11875.

87. Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.

88. Smith RJ, B., Loganathan, M. and Shantha, M. S. (2010). A review of the water gas shift reaction kinetics. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8(1), 26-32.

89. Li, J., Li, P., Li, J., Tian, Z. and Yu, F. (2019). Highly-dispersed Ni-NiO nanoparticles anchored on an SiO2 support for an enhanced CO methanation performance. *Catalysts*, 9(6), 506-508.

EKLER

EK-1. Katalizör hazırlanması için katalizör bileşimine bağlı olarak kullanılacak başlangıç malzeme miktarlarının hesaplanmasına dair örnek hesaplama

Kullanılan kimyasal maddeler

$Ni(NO_3)_2.6(H_2O)$ (Merck)

Zeolit (Aldrich, %99,8)

CTAB (Aldrich, %99,8)

0,25 gram kütlece %15 metal içeren NiO/Zeolite katalizörü sentezlemek için gerekli olan kimyasal madde miktarının hesaplanması

MA[$Ni(NO_3)_2.6H_2O$] = 290,79 g/mol

MA[NiO] = 74,6928 g/mol

Destek madde miktarı: 0.85 x 0,25 g = 0,2125 g destek maddesi miktarı

NiO miktarı: 0.15 x 0,25 g = 0,0375 g kullanılması gereken NiO miktarı

0.0375 g NiO elde etmek için gerekli Nikel (II) nitrat hekzahidrat miktarı:

$$0.0375g\ NiO x \frac{1g/mol\ NiO}{74.6928\ g\ NiO} x \left[\frac{1g/mol\ \mathrm{Ni(NO3)2.6(H2O)}}{1\ g/mol\ NiO}\right] x \left[\frac{290.79g\ \mathrm{Ni(NO3)2.6(H2O)}}{1\ g/mol\ \mathrm{Ni(NO3)2.6(H2O)}}\right]$$

$$= 0{,}144\ g$$

Yüzey aktif madde içeren katalizör için yüzey aktif madde miktarının hesaplanması

$$\frac{0{,}0375\ g\ NiO}{58{,}693\ g/mol\ NiO} = 6{,}38x10^{-3}\ mol\ NiO$$

$$\frac{mol\ (CTAB)}{mol\ \ (Ni)} = 0{,}1$$

$$\frac{mol\ (CTAB)}{6{,}38x10^{-3}\ mol\ (Ni)} = 0{,}1$$

$$mol\ (CTAB) = 6{,}38x10^{-4}\ mol$$

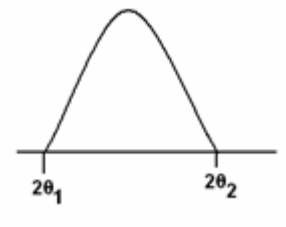
$$MA(CTAB) = 364.45\ \text{g/mol}$$

$$6{,}38x10^{-4}\ mol\ (CTAB)\ x \frac{364.45\ g/\ mol\ (CTAB)}{1\ mol\ (CTAB)} = 0{,}232\ g\ (CTAB)$$

EK-2. Ortalama kristal boyutunun hesaplanması

Debye-Scherrer Eşitliği: $d = \frac{K\lambda}{\beta d cos\theta}$

Burada λ = 1.5454 Å
K = 0.90 alınmaktadır.



$\theta 1 = 15.69^{o}$ ve $\theta_2 = 17.6^{o}$

ortalama (θ) = ($\theta_1 + \theta_2$) / 2

$\beta_d = \Delta(\theta) = (\theta_1 - \theta_2)$

Ortalama (θ)= 16.65^0

$\beta_d = \Delta(\theta) = 1.91^0$ (degree) = 0.0333 radyan

değerler yukarıdaki eşitlikte yerine konduğunda:

d = 43.50 Å

olarak elde edilir.

EK-3. Katalitik aktivite çalışmalarından elde edilen katalizör çeşidine bağlı olarak metan oluşum yüzdeleri

Çizelge 3.1. Katalitik aktivite çalışmalarından elde edilen katalizör çeşidine bağlı olarak metan oluşum yüzdeleri

NiHZSM-5_Propanol_Es	% CH4 oluşum	NiHZSM-5_Su_Es	% CH4 oluşum	NiHZSM-5_Etanol_Es	% CH4 oluşum	NiHZSM-5_Aseton_Es	% CH4 oluşum
125	0	125	0	125	0	125	0
175	0	175	0	175	0	175	0
225	0	225	0	225	0	225	0
275	25,24285	275	0,665636	275	0	275	0
325	55,24738	325	0,898632	325	11,51751	325	2,323791
375	83,39963	375	1,298353	375	27,01645	375	2,892865
NiHZSM-5_Propanol_E	% CH4 oluşum	NiHZSM-5_Su_E	% CH4 oluşum	NiHZSM-5_Etanol	% CH4 oluşum	NiHZSM-5_Aseton_Es	% CH4 oluşum
125	0	125	0	125	0	125	0
175	0	175	0	175	0	175	0
225	24,81018	225	0	225	0	225	0
275	80,48009	275	0,990052	275	0,721815	275	0
325	80,66504	325	2,016307	325	0,982443	325	1,814148
375	82,77072	375	7,137491	375	1,45252	375	3,213084
SAPO-34_Propanol_Es	% CH4 oluşum	SAPO-34_Su__Es	% CH4 oluşum	SAPO-34_Etanol_Es	% CH4 oluşum	SAPO-34_Aseton_Es	% CH4 oluşum
125	0	125	0	125	0	125	0
175	0	175	0	175	0	175	0
275	0	275	0	225	0	225	0
275	0	275	0	275	0	275	0
325	0,153117	325	0	325	2,134527	325	0
375	1,228903	375	2,573527	375	3,108641	375	9,383911
SAPO-34_Propanol_E	% CH4 oluşum	SAPO-34_Su__E	% CH4 oluşum	SAPO-34_Etanol_E	% CH4 oluşum	SAPO-34_Aseton_E	% CH4 oluşum
125	0	125	0	125	0	125	0
175	0	175	0	175	0	175	0
225	0	225	0	225	0	225	0
275	0	275	0	275	0	275	0
325	0,237289	325	0	325	2,256271	325	0
375	1,108512	375	0,989652	375	2,654022	375	0,867107



Gazili olmak ayrıcalıktır