T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBONDİOKSİTTEN KATALİTİK METANOL ÜRETİMİ

Ömer Egemen BOL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Eş Danışman

Dr. Gamze BEHMENYAR

Temmuz, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBONDİOKSİTTEN KATALİTİK METANOL ÜRETİMİ

Ömer Egemen BOL tarafından hazırlanan tez çalışması 16.07.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mesut AKGÜN Yıldız Teknik Üniversitesi Danışman	Dr. Gamze BEHMENYAR TÜBİTAK Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mesut AKGÜN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Elçin YILMAZ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Sinan KUTLUAY, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Mesut AKGÜN ve eş danışmanım Dr. Gamze BEHMENYAR sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Karbondioksitten Katalitik Metanol Üretimi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ömer Egemen BOL

İmza

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’nun 522R302 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme

ve

Eşime

TEŞEKKÜR

Hayatıma girdiği andan itibaren hayatımı güzelleştirmeye ve beni her zaman ileri gitmeye teşvik etmiş çok değerli eşim Rabia Şevval BOL'a hem tez çalışmam süresince hem de daha öncesinde desteğini her zaman hissettirdiği için ve tüm hayatım boyunca giriştiğim her türlü işte desteklerini bir an bile eksiltmeyen babam Hasan BOL, annem Zehra ÇAKMAK ve abim Kadir Erdem BOL'a sevgiyle teşekkür ederim.

Lisans eğitimimden bu yana bilgi ve birikimlerini benden esirgemeyen ve her fırsatta yeni bilgi ve beceriler edinmemi teşvik eden danışmanım Prof. Dr. Mesut AKGÜN'e ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Marmara Araştırma Merkezi bünyesinde yaptığım çalışmalarda köklü deneyimler elde etmemi sağlayan eş danışmanım Dr. Gamze BEHMENYAR'a teşekkürü borç bilir, bilgi ve birikimlerimi benden sonraki nesillere elimden geldiğince aktaracağımı temin ederim.

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Marmara Araştırma Merkezi, Enerji Enstitüsü, Gaz Teknolojileri Laboratuvarı'nda birlikte çalışma imkanı bulduğum çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ömer Egemen BOL

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR v
SİMGE LİSTESİ ix
KISALTMA LİSTESİ x
ŞEKİL LİSTESİ xi
TABLO LİSTESİ xiii
ÖZET xiv
ABSTRACT xvi
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
2 ENERJİ VE EMİSYONLAR 4
2.1 Enerji 4
2.2 Sera Gazı Emisyonları 6
2.3 Emisyon Bertaraf Yöntemleri 8
2.3.1 Karbondioksit yakalama teknolojileri 9
2.3.1.2 Adsorpsiyon 13
2.3.1.3 Membran teknolojileri 15
2.3.2 Karbondioksit dönüşümleri 17
2.3.3 Sentez gazı 18
2.3.4 Hidrojenasyon (metan ve metanol üretimi) 19
2.3.5 Dimetil karbonat 20
2.3.6 Üre 20
2.3.7 Formik asit 21
3 METANOL 22
3.1 Metanol Nedir? 22
3.1.1 Tarihsel anlamda metanol 24
3.2 Metanol Kullanım Alanları 25
3.2.1 Hammadde olarak metanol 25

3.2.1.1 Formaldehit 26

3.2.1.2 Asetik asit 27

3.2.1.3 Metil tert-bütil eter (MTBE) 27

3.2.1.4 Dimetil eter (DME) 27

4 KARBONDİOKSİTTEN METANOL SENTEZİ 29

4.1 Reaksiyon Mekanizmaları 30

4.2 Kullanılan Katalizörler 33

4.2.1 Bakır bazlı katalizörler 34

4.2.2 Promotörler 36

4.2.3 Destek Malzemeleri 37

5 DENEYSEL ÇALIŞMA 39

5.1 Kullanılan Kimyasal ve Gazlar 39

5.2 Sentez yöntemleri 40

5.2.1 Islak emdirme yöntemi 40

5.2.2 Sol-jel yöntemi 42

5.2.3 Destek üzerine çöktürme yöntemi 43

5.3 Katalitik Reaksiyon Test Düzeneği 45

5.4 Karakterizasyon Yöntemleri 47

5.4.1 Gaz kromatografi analizi 48

5.4.2 Azot adsorpsiyon izotermleri 48

5.4.3 Sıcaklık programlı indirgenme testleri 48

5.4.4 ICP-OES analizi 48

5.4.5 X-ışını kırınım testleri 49

5.5 Katalitik Reaksiyon Testi Hesaplamaları 49

6 BULGULAR VE TARTIŞMA 51

6.1 Karakterizasyon Sonuçları 51

6.1.1 BET sonuçları 51

6.1.2 H_2-TPR sonuçları 54

6.1.3 ICP-OES sonuçları 57

6.1.3.1 XRD sonuçları 58

6.2 Metanol Üretimi için Katalizör Aktivite Sonuçları 64

7 SONUÇ VE DEĞERLENDİRME 75

KAYNAKÇA 78

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 87

SİMGE LİSTESİ

°C	Derece Santigrat
%	Yüzde
M	Molar
λ	Dalga Boyu
θ	Teta Açısı
y	Mol Fraksiyonu
F	Molar Akış Debisi
V	Hacimsel Akış Hızı
X	Yüzde Dönüşüm Oranı
Y	Verim
t	Reaksiyon Süresi
dk	Dakika
n	Mol Miktarı
g	Gram
mg	Miligram
m	Metre
cm	Santimetre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
L	Litre
mL	Mililitre

KISALTMA LİSTESİ

MEA	Monoetanolamin
DEA	Dietanolamin
TEA	Trietanolamin
MDEA	Metildietanolamin
DMC	Dimetil Karbonat
BASF	Badische Anilin & Soda Fabrik
MTBE	Metil Tert-Bütil Eter
DME	Dimetil Eter
ICI	Imperial Chemical Industries
IWI	Islak Emdirme
SG	Sol-jel
DP	Destek Üzerine Çöktürme
MZ	Monoklinik Zirkonya
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
GC	Gaz Kromatografi
MFC	Kütle Akış Kontrolcüsü
GHSV	Gaz Saatlik Boşluk Hızı
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
TPR	Sıcaklık Programlı İndirgeme
XRD	X-Işını Kırınımı
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
STY	Boşluk Zaman Verimi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Endüstri öncesi zamanlara kıyasla sıcaklıkta görülen değişim 1
Şekil 2.1 Yenilenebilir enerji kaynağı örnekleri 5
Şekil 2.2 Yıllara göre atmosferik karbondioksit miktarı 6
Şekil 2.3 Sera gazı emisyonlarının bileşimi 7
Şekil 2.4 Sera gazı emisyonları sektörel dağılımı 8
Şekil 2.5 Sera gazı emisyonları kontrol yöntemleri 9
Şekil 2.6 Karbondioksit yakalama teknolojileri kullanılan ve kullanılmayan tesislerde üretilen karbondioksit miktarları 11
Şekil 2.7 Tipik bir karbondioksit absorpsiyon süreci 12
Şekil 2.8 Absorpsiyon ve adsorpsiyon işlemleri 13
Şekil 2.9 Tipik bir karbondioksit adsorpsiyon işlemi 14
Şekil 2.10 Tipik bir membran bazlı karbondioksit ayırma işlemi 17
Şekil 2.11 Karbondioksit dönüşümleri 17
Şekil 3.1 Metanol kimyasal yapısı ve formülasyonu 22
Şekil 3.2 Yıllara göre metanol üretim miktarları 22
Şekil 3.3 Metanolden üretilebilen kimyasallar 25
Şekil 3.4 Metanolden üretilen kimyasalların pazar payları 26
Şekil 4.1 Karbondioksitten metanol sentezi reaksiyon mekanizmaları 32
Şekil 5.1 Islak emdirme yöntemi şematik gösterimi 41
Şekil 5.2 Sol–jel yöntemi şematik gösterimi 42
Şekil 5.3 Destek üzerine çöktürme yöntemi şematik gösterimi 43
Şekil 5.4 Deney düzeneğinin şematik gösterimi 45
Şekil 5.5 Laboratuvar ölçekli katalitik reaksiyon sistemi (TÜBİTAK-MAM, Enerji Enstitüsü, Gaz Teknolojileri Laboratuvarı) 46
Şekil 6.1 Tüm katalizör örneklerinin indirgenme performansı karşılaştırılması ... 54
Şekil 6.2 Sol-jel ve destek üzerine çöktürme yöntemleri ile sentezlenen katalizör örneklerinin indirgenme performansı karşılaştırılması 55
Şekil 6.3 Metal oranı değişimi sonucu katalizör örneklerinin indirgenme performansı karşılaştırılması 56
Şekil 6.4 Promotör eklentisi sonucu katalizör örneklerinin indirgenme performansı karşılaştırması 57
Şekil 6.5 Çeşitli sentez yöntemleri ile sentezlenen katalizör örneklerine ait X-Işını Kırınım Diyagramları 60

Şekil 6.6 Değişik metal oranı ve miktarları ile hazırlanan katalizör örneklerine ait X-Işını Kırınım Diyagramları 61

Şekil 6.7 Promotör eklentileri öncesi ve sonrası katalizör örneklerinin X-Işını Kırınım Diyagramları..... 62

Şekil 6.8 Sentez yöntemlerinin reaksiyon aktivitesine etkisi 65

Şekil 6.9 Metal miktarları ve oranlarının reaksiyon aktivitesine etkisi..... 67

Şekil 6.10 Sıcaklığın reaksiyon aktivitesine etkisi 68

Şekil 6.11 Reaktörde kalma zamanının reaksiyon aktivitesine etkisi 69

Şekil 6.12 Galyum eklentisinin reaksiyon aktivitesine etkisi..... 71

Şekil 6.13 Lantan eklentisinin reaksiyon aktivitesine etkisi..... 72

Şekil 6.14 Katalizör stabilite testi sonuçları 73

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Metanol fiziksel ve kimyasal özellikleri 23
Tablo 5.1 Kullanılan kimyasal ve gazlar 39
Tablo 5.2 Çeşitli yöntemlere göre sentezlenen katalizör örnekleri 44
Tablo 5.3 Karakterizasyon yöntemleri özet tablosu 47
Tablo 6.1 Katalizör örneklerinin BET yüzey alanları ve BJH gözenek çapları 51
Tablo 6.2 Katalizör örneklerinin ICP-OES sonuçlarına göre bileşimleri (%ağ.) . 58
Tablo 6.3 Debye – Sherrer metoduna göre hesaplanan kristal boyutları 59
Tablo 7.1 Katalizör örneklerinin literatür ile karşılaştırılması 77

ÖZET

Karbondioksitten Katalitik Metanol Üretimi

Ömer Egemen BOL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği Programı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Eş-Danışman: Dr. Gamze BEHMENYAR

Metanol, kolay taşınabilir ve dağıtılabilir olması, geleneksel içten yanmalı motorlarda kayda değer bir modifikasyon olmaksızın kullanılabilir olması gibi avantajlara sahip verimli ve temiz bir yakıttır. Ayrıca, endüstride birçok önemli kimyasalın üretiminde kullanılmaktadır. Metanol üretimi için karbondioksit kullanımı, dünya üzerinde en çok bulunan sera gazının bertarafını sağlarken aynı zamanda çok iyi bir yakıt ve kimyasalın üretimini de sağlamaktadır. Ticari anlamda metanol, sentez gazı kullanılarak üretilmektedir ve bu amaçla kullanılan katalizörler bakır, çinko ve alümina bazlıdır. Metanolü doğrudan karbondioksit ve hidrojen üzerinden, yüksek seçicilik ve verimle üretebilen bir katalizör henüz bulunamamıştır. Bu çalışmada, bakır ve çinko bazlı, zirkonya destekli katalizörler, çeşitli promotörler eklentisi ve metal formülasyonları ile çeşitli sentez yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiş ve karbondioksitten metanol üretimi reaksiyonundaki katalitik performansları için test edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, destek üzerine çöktürme yöntemi ile sentezlenen 33Cu25Zn/MZ-DP katalizör örnekleri metanol sentezi açısından oldukça verimli ve yüksek stabiliteye sahip olduğu belirlenmiş ve ideal miktarda galyum eklentisi sonucu elde edilen 33Cu25Zn3Ga/MZ-DP

katalizör örneklerinin, birim zamanda birim katalizör başına en yüksek verime sahip katalizör olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yenilenebilir Enerji, Karbondioksit, Hidrojen, Metanol, Sürdürülebilirlik

ABSTRACT

Catalytic Methanol Production from Carbon Dioxide

Ömer Egemen BOL

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Co-supervisor: Dr. Gamze BEHMENYAR

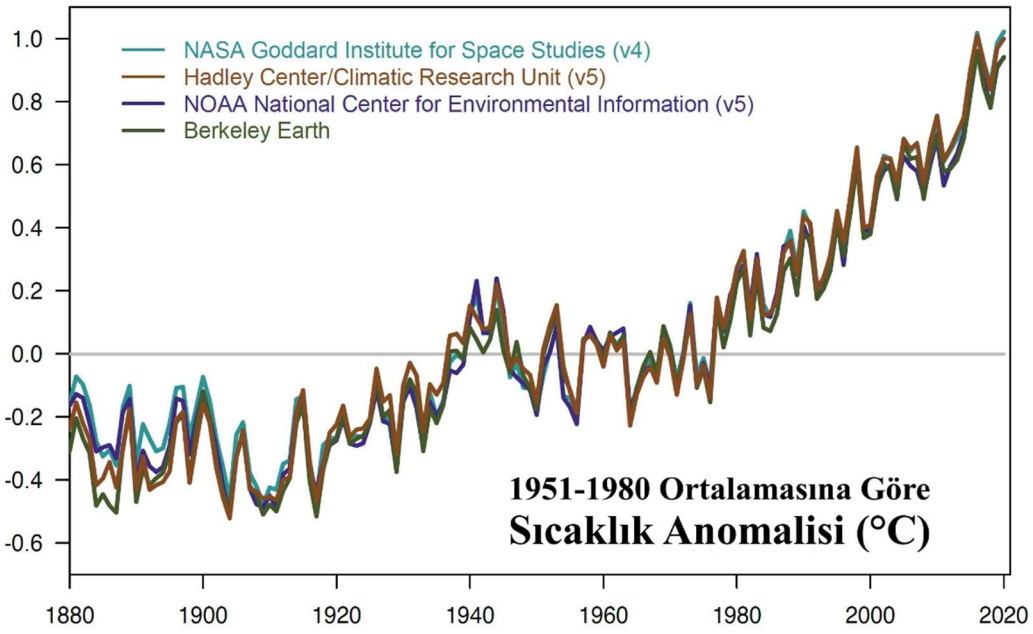
Methanol, an efficient and clean burning fuel with the advantages of fossil fuels such as being easily transportable, easily distributable, and the ability to be used in conventional fossil fuel machines without requiring much modification. Moreover, it is used as a starting chemical ingredient for many industrially important chemicals. Using carbon dioxide to produce methanol presents both the elimination of the most abundant emission gas globally and while doing so producing an excellent fuel and chemical ingredient. Today, methanol is being produced commercially via the use of syngas, and the catalysts for the production are mostly based on the copper, zinc, and aluminum. As of now, there is no catalyst yet to produce methanol directly from carbon dioxide and hydrogen with high yield, selectivity and stability. In this study, copper and zinc based and zirconia supported catalysts with various promoters were synthesized with various methods and configurations. Then, characterized via several methods and tested for methanol production. It was found that the 33Cu25Zn/MZ-DP catalyst samples synthesized via deposition precipitation method was excellent in both yield and stability aspects for the methanol production and the 33Cu25Zn3Ga/MZ-DP catalyst samples acquired with the ideal amount of gallium addition as promoter, were found to be giving the highest yield per time and per catalyst mass among all the samples.

Keywords: Renewable Energy, Carbon dioxide, Hydrogen, Methanol, Sustainability

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Dünya, birçok küresel felaket sonucunda günümüzdeki haline gelmiştir. Söz konusu felaketler, birçok göksel cisim gibi dünyamızın yaşam döngüsünün bir parçası olsa da yeryüzünde bulunan canlı, cansız tüm varlıkları bir anda etkileyen ve bunun sonucunda bitki örtülerini ve çeşitli canlı türlerini yok eden veya değişime uğratan bir olgudur. Günümüz dünyasında da söz konusu felaketlerin gerçekleşme ihtimali göz ardı edilemez, ancak esasen insanlığın karşı karşıya kaldığı felaket küresel ısınma olarak düşünülebilir. Küresel ısınma, söz konusu felaketler gibi anlık olarak gerçekleşmese de yavaş ancak emin adımlarla ilerleyen bir olgu olarak görülmelidir.



Şekil 1.1 Endüstri öncesi zamanlara kıyasla sıcaklıkta görülen değişim [1]

Şekil 1.1'de verilen 1951-1980 yılları arasındaki dünya sıcaklık ortalamalarına kıyasla sıcaklık artışı ve Şekil 2.2'de verilen atmosferdeki karbondioksit miktarlarının artışı gibi çeşitli göstergeler incelendiğinde gezegenimizin doğal, stabil bir varlık sürdürdüğünü söylemek mümkün değildir. Özellikle endüstrinin ortaya çıkışı sonrası geçtiğimiz 50 yılda dünyanın ortalama sıcaklıkları düzenli bir

artış göstermiştir ve bu artışın sebebi çeşitli çalışmalarda insan aktiviteleri olarak özetlenmiştir [2]. Dolayısıyla küresel ısınma insan eliyle ortaya çıkan bir felaket olarak görülmelidir.

1994 yılında yapılan bir çalışmada, zamanın koşullarına göre ortalama dünya sıcaklıklarının 10 yılda bir 0,3 ila 0,4 °C artışının beklendiği sonucuna ulaşılmıştır [3]. Günümüze gelindiğinde ise dünyanın ortalama sıcaklıkları endüstri öncesi dönem iklim şartlarına kıyasla 1 ila 1,5 °C fazla seyrettiği görülmektedir. Bu artış, her ne kadar küçük bir artış olsa da dünyanın barındırdığı ekosistemleri ciddi manada etkilemekte, iklimleri değiştirmekte ve buzulların erimesine neden olarak deniz seviyelerini yükseltmektedir. Esasen ortalama sıcaklıklar üzerinde görülen bu küçük artış durumun ciddiyetini tamamen ortaya koymak açısından yeterli bir örnek değildir. İklimdeki değişimler meteorolojik ekstremiteler açısından daha sağlıklı bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Mevsim normallerinin çok üzerinde veya çok altında görülen sıcaklıkları veya doğa olaylarını kapsayan bu ekstremitelerin sıklığı ve şiddeti geçtiğimiz yıllarda günümüze kadar artış göstermiştir [4].

Dolayısıyla, dünyamızın aşırı ısınması sonucu, ev sahipliği yaptığı insanlığın bir felaketle karşılaşmaması açısından önlem alınması uluslararası kuruluşlarca anlaşmalar yoluyla güvence altına alınmaya çalışılmaktadır. Bu anlaşmalara bir örnek 2015 yılında imzalanan Paris Anlaşması verilebilir. Paris Anlaşması, sürdürülebilirlik kavramı üzerine yoğunlaşarak küresel ısınmayı minimize etmekle başlayarak tamamen yok etmeyi amaçlamaktadır. Bu amaçla gezegenimizin endüstri öncesi döneme kıyasla sıcaklık artışının 2 °C ile sınırlandırılması kararı alınmış ve bu koşulu sağlamak adına önlemler önerilmiştir [5]. Bu önlemlerin başında karbon emisyonlarının azaltılması ve endüstriyel şirketlerin ilk aşamada karbon nötr daha sonrasında karbon pozitif pozisyonuna gelmeleri bulunmaktadır. Anlaşmaya taraf olmuş ülkelerin düzenli olarak yaptıkları emisyonları ve bu emisyonlara karşı aldıkları önlemleri raporlamaları bir gereksinim olarak sunulmuştur. Bir başka açıdan sera gazı emisyonlarına karşı yapılan endüstriyel işlemleri desteklemek amacıyla ekonomik modeller önerilmiştir. Önerilen önlemler ışığında küresel ısınmanın başlıca sebebi olan sera gazlarının ve özellikle karbondioksitin bertarafı önem kazanmaktadır. Doğrudan karbondioksit salınımının engellenmesi günümüz endüstrisini sürdürmek açısından mümkün görünmese de hali hazırda salınan karbondioksit emisyonlarının azaltılması ve

yayılan emisyonların bertaraf edilmesi önemli yaklaşımlar olarak karşımıza çıkmaktadır. Dolayısıyla tüm dünyada karbondioksitin bertarafı üzerine çalışmalar gün geçtikçe artış göstermektedir. Karbondioksit; yakalama sonrası dönüşüm veya depolama şekillerinde bertaraf edilebilmektedir. Esasen karbondioksitin yapısındaki tek karbondan ötürü hidrokarbonlar için iyi bir başlatıcı kimyasal olması karbondioksit dönüşümlerinin önemini arttıran bir olgudur. Bu dönüşümler arasında metanol, endüstride çokça kullanılan bir kimyasal, çözücü ve iyi bir yakıt olarak karşımıza çıkmaktadır. Metanol, günümüzde sentez gazından üretime dayanmaktadır ve endüstride oldukça talep gören ve talebin artışta olduğu bir kimyasaldır. Metanolün doğrudan karbondioksitten üretilmesi yoluyla hem sera gazlarının ciddi bir bölümünü oluşturan bir atık olan karbondioksitin bertarafı hem de endüstriyel anlamda öneme sahip bir kimyasalın üretimi gerçekleştirilmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Günümüzde metanol üretimi sentez gazı kullanımı ile gerçekleşmektedir. Çalışma kapsamında küresel ısınmanın ana sebebi olan sera gazı emisyonlarını azaltmak amacıyla karbondioksit bertarafı irdelenmiş ve karbondioksitin metanole dönüştürülmesi ile bertarafı önerilmiştir. Ancak sentez gazından metanol üretiminde yığın bakır, çinko oksit, alüminyum oksit ($Cu/ZnO/Al_2O_3$) katalizörleri kullanılmaktayken doğrudan karbondioksitten metanol sentezi için verimli, seçici ve stabil bir katalizör bulunmamaktadır. Dolayısıyla bu çalışma kapsamında çeşitli elementler aktif bölge, promotör ve destek malzemesi olarak çeşitli oranlarda kullanılmakta ve çeşitli yöntemlerle katalizör örnekleri sentezlenmektedir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarından sonra, sabit yatak boru akışlı reaksiyon sisteminde 40 bar, 200-325 °C aralığında, çeşitli reaktörde kalma zamanlarında performans testlerine tabi tutularak, CO_2 dönüşümü, verim, seçicilik, stabilite gibi performans parametreleri incelenecektir. İstenen koşullarda rekabetçi performans değerlerine sahip olan katalizörler seçilerek uygun katalizör ve sentez yöntemi seçimi sayesinde metanolün karbondioksitten doğrudan sentezi açısından seçici, verimli, kararlı bir katalizör sağlanarak literatüre ve endüstriye katkıda bulunulması amaçlanmaktadır.

2
ENERJİ VE EMİSYONLAR

2.1 Enerji

Sanayi Devrimi'nden bu yana günümüz modern dünyasında enerji, kendini çağın teknolojisine uyarlamış insanoğlu için vazgeçilemez bir kaynak haline gelmiştir. Medeniyetlerin ne denli geliştiğinin ve gelişebileceğinin de bir göstergesi olan enerjiye, toplumda rutin olarak yapılan tüm aktivitelerde ve günümüz gündelik yaşantısında yaşam kalitesini üst mertebelere taşıyan tüm öğelerin gerçekleştirilmesinde, dolayısıyla tüketim ihtiyaçları doğrultusunda her alanda ihtiyaç duyulduğu yadsınamaz bir gerçektir. Evlerin ısıtılması, soğutulması, ortam aydınlatmaları, bilişim ve iletişim, hızlı ulaşım gibi unsurlar enerji ihtiyacını sağlayacak bir enerji kaynağı olmaksızın gerçekleşmesi mümkün olmayan unsurlardır. Diğer taraftan sanayinin gelişimi, endüstriyel çapta üretimler, araştırma ve geliştirme çalışmaları enerji yokluğunda ilerlemesi güç veya mümkün olmayan süreçlerdir. Her ne kadar gıda, barınma, ilaç gibi temel ihtiyaçlarımızdan ayrı kaldığımızda yaşam kalitemiz yadsınamaz bir seviyede düşmesinin yanı sıra, enerji yokluğunda bu ihtiyaçların karşılanması da mümkün olmamaktadır. Özetle, enerjinin yokluğu insanoğlunu taş devrine geri gönderebilecek bir olgudur. Bu durumlardan ötürü enerji; gıda, ilaç, barınma gibi hayati önem taşıyan ihtiyaçlarımızla eşdeğer, dahası bu ihtiyaçlarımızı ilkel yollara kıyasla çok daha efektif bir şekilde gerçekleştirebilmenin önünde anahtar konumundadır. Bu vazgeçilemez kaynağa olan ihtiyaç gerek nüfus artışı gerekse teknolojik gelişmeler gibi etkenler nedeniyle katlanarak artış göstermiş ve günümüzde de artış göstermeye devam etmektedir [6].

Termodinamik yasaları göstermektedir ki enerji; yoktan var edilemeyen, ancak ve ancak çeşitli dönüşüm süreçleriyle elde edilebilen ve iş yapabilme yetisi olarak bilinen bir olgudur. Dolayısıyla her tür enerjinin eldesi için uygun bir kaynak ihtiyacı doğmaktadır. Söz konusu kaynak çevreye herhangi bir zarar vermeden, çevre döngüsüne müdahale etmeden, dolayısıyla temiz ve tükenmesi mümkün olmayan veya insanoğlunun varlığı karşısında oldukça uzun bir sürede tükenebileceği öngörülen bir kaynak ise yenilenebilir; çevreye zarar vererek

çevresel döngüyü sekteye uğratıcı türde ve pratikte tükenmesi mümkün görülen bir kaynak ise yenilenemez enerji kaynağı olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.1'de görsel örnekleri verilen yenilenebilir enerji kaynakları;

- Hidrolik enerji,
- Biyokütle enerjisi,
- Jeotermal enerji,
- Güneş enerjisi,
- Rüzgâr enerjisi,
- Dalga enerjisi
- Nükleer füzyon olarak özetlenebilmektedir [7].



Şekil 2.1 Yenilenebilir enerji kaynağı örnekleri

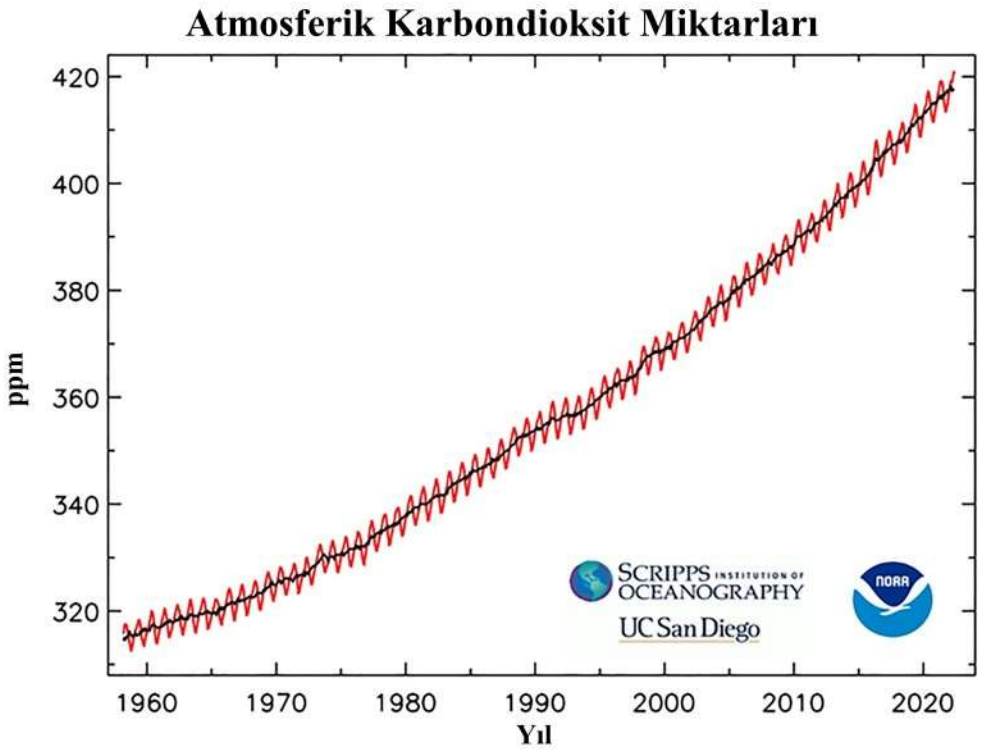
Günümüzde baskın enerji kaynakları olan yenilenemez enerji kaynaklarına ise fosil yakıtlar ve nükleer fisyon yakıtları örnek verilebilir. Her ne kadar gün geçtikçe yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş eğilimi teşvikler ve yatırımlar vasıtasıyla sürekli bir artış gösterse de küresel enerji ihtiyacının çok büyük bir kısmı halen yenilenemez enerji kaynakları olan fosil veya nükleer fisyon yakıtları vasıtasıyla karşılanmaktadır [8].

Fosil yakıt kaynaklarının oluşumu milyonlarca yıl süren bir süreç olarak görülmektedir. İnsanoğlu tarafından yoğun kullanım sonucu fosil yakıtların yakın bir gelecekte tükeneceği öngörülmektedir. Dolayısıyla fosil yakıtlar, yenilenemeyen enerji kaynaklarıdır. Fosil yakıtlardan enerji eldesi süreci bu yakıtların çeşitli işlemlerle yanması sonucu gerçekleşmektedir ve yakma işlemleri sonucunda yüksek miktarlarda enerji ortaya çıkarma konusundaki başarılarından ötürü Sanayi Devrimi'nden bu yana güç ekipmanlarında enerji eldesi için fosil

yakıtlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yakıtlar her ne kadar yanma işlemleri sonucu yüksek enerji eldesi sağlasa da bu enerjinin büyük bir kısmı ısı vb. yollarla ortama geçmekte ve kayıplara sebep olmakta, bunun sonucunda verim ciddi manada düşük kalmaktadır. Dolayısıyla gereken gücü karşılamak adına yüksek miktarlarda yakıt kullanılmakta ve daha fazla emisyon gerçekleştirilmektedir [9].

2.2 Sera Gazı Emisyonları

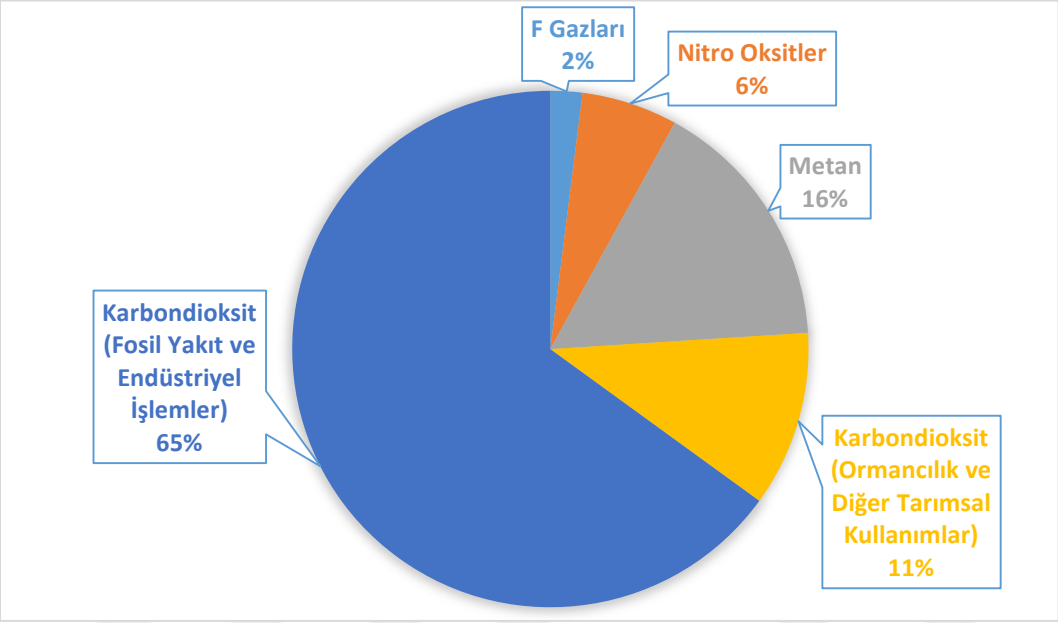
Fosil yakıtlar her ne kadar küresel enerji ihtiyacını karşılasa da dünya atmosferine ciddi anlamda zarar vermektedir [10]. Fosil yakıtların yapısındaki bileşenlerden dolayı yanma işlemleri sonucunda ortaya CO_x, N_xO_y, SO_x vb. sera gazı olarak da bilinen çok çeşitli gazlar çıkmaktadır. Sera gazları, esasen çeşitli gazlardan oluşsa da büyük bir kısmını karbondioksit gazı oluşturmaktadır. Öyle ki karbondioksit emisyonları, toplam sera gazı emisyonlarının %80 civarını oluşturmaktadır, dolayısıyla küresel ısınmanın asıl sebeplerinden biri olarak görülmektedir [7, 8].



Şekil 2.2 Yıllara göre atmosferik karbondioksit miktarı [14]

Şekil 2.2'de görüldüğü gibi, fosil yakıt kullanımının görece arttığı Sanayi Devrimi'nden bu yana atmosferdeki karbondioksit miktarının gittikçe artan bir trend izlemesi bu durumu destekler niteliktedir.

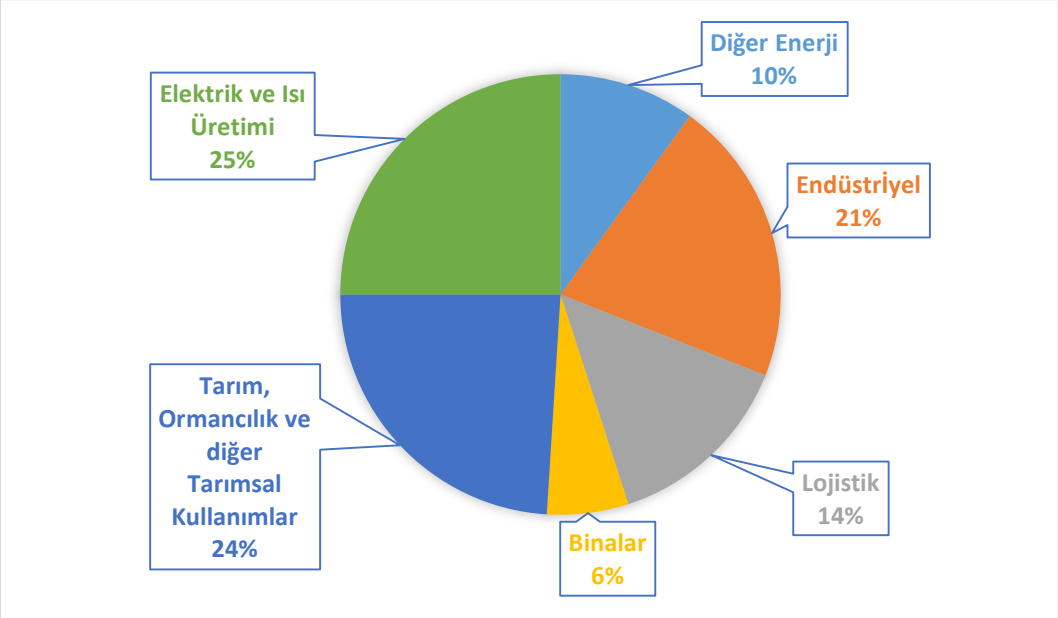
Küresel karbondioksit emisyonlarının yarısına yakını, fosil yakıt kullanımı sonucu, özellikle kömürden enerji eldesi sonucu ortaya çıkan karbondioksitten kaynaklanmaktadır [15]. Fosil yakıt kullanımı sonucu yüklü miktarda ortaya çıkan söz konusu sera gazları atmosferde birikmekte ve gezegenimizin yaşanılabilirliğini büyük ölçüde etkilemektedir [16]. Şekil 2.3 ve 2.4'te sera gazlarının bileşimi ve kaynaklandığı sektörler verilmiştir.



Şekil 2.3 Sera gazı emisyonlarının bileşimi [13]

Gezegenimiz, yaşama elverişli koşullar sağlayabilme özelliğini, hem yörüngesinin güneş sistemimizin kalbi olan güneşten yeterli bir uzaklıkta olmasına hem de sahip olduğu atmosferin fiziksel ve kimyasal özelliklerine borçludur. Güneş sistemimizin bir parçası olan Venüs, güneşe çok yakın olmasından ötürü 450 °C gibi çok yüksek sıcaklıklara maruz kalmış ve atmosferini kaybetmiştir. Öte yandan benzer şekilde güneş sistemimizin bir parçası olan Mars, güneşe çok uzak olmasından ötürü -53 °C gibi çok düşük sıcaklıklara maruz kalmış ve manyetik alanını kaybederek adeta uzayın radyasyonuna karşı zırhını kaybetmiştir. Her iki gezegen örneği de yaşama elverişli koşullar sağlamaktan oldukça uzaktır. Dünyamız, yüzeyindeki yaşam koşullarının oluşmasına uygun bir şekilde güneşe konumlanmıştır. Dünyamızın sahip olduğu atmosfer gerek kalınlığı gerekse bileşimi sayesinde güneşten gelen radyasyonun yalnızca belirli bir kısmını absorbe etmekte geri kalan kısmını ise yansıtmaktadır, dolayısıyla atmosfer sıcaklığı ne çok fazla ne çok düşük olabilmekte ve yaşama elverişli koşullar sağlanmaktadır [17].

Sera gazları, esasen atmosferimizde doğal olarak belirli bir miktarda bulunmaktadır ve gezegenimizin yaşama elverişliliğini sağlamasında görev alan atmosferimizin önemli bir bileşenidir. Kimyasal yapılarındaki bağlardan dolayı atmosfer dışarısından gelen ışınları absorbe ederek, gezegenimizin atmosferindeki diatomik gazlardan (N_2, O_2 vb.) farklı olarak titreşim hareketi gösterme yetisine sahiptirler. Bu titreşim hareketi sonucunda, Dünyamızdan uzaya yayılan radyasyon enerjisinin bir kısmını yeniden çevrelerine yayarak ortam sıcaklığının, sera gazlarının yokluğuna veya az miktarda bulunmalarına kıyasla artmasına sebep olurlar, bu duruma sera etkisi denmektedir [18]. Esasen gezegenimizin ortalama sıcaklıkları atmosfersiz -19 °C, atmosfer ile 14 °C olduğu göz önüne alındığında sera etkisi, gezegenimiz koşullarının ılıman halde kalmasına yardımcı olmaktayken bu gazların aşırı miktarda birikim göstermesi sonucu ısınma etkisi de artış göstermektedir. [15, 16]. Bu durum küresel ısınma olarak bilinmekte ve gezegendeki birçok dengeyi alt üst etmektedir.



Şekil 2.4 Sera gazı emisyonları sektörel dağılımı [13]

2.3 Emisyon Bertaraf Yöntemleri

Karbondioksit bazlı emisyonlar sera gazı emisyonları arasında çok büyük bir yer kaplamaktadır. Her ne kadar, özellikle karbondioksit ve benzeri sera gazı emisyonlarını azaltmaya yönelik çalışmalar (Şekil 2.5) zamanla artış gösterse de küresel enerji ihtiyacında görülen artışın günümüzde yaygın olarak fosil yakıtların kullanımı ile karşılanması sonucu, emisyon artışının halen devam ettiği

gözlenmektedir. Dolayısıyla atmosfere daha fazla sera gazı verilmemesi ve atmosferde hali hazırda bulunan sera gazlarının azaltılması yönündeki çalışmalar önem görmektedir. Bu durumun sonucunda emisyon olarak tanımlanan sera gazlarının tutulma ve depolanma veya değerli ürünlere dönüştürülmesi yoluyla bertarafı için, bilim dünyası emisyon yapan yakıtlar yerine yenilenebilir enerji kaynakları arayışları üzerine yoğunlaşmaktadır [17-20].



Şekil 2.5 Sera gazı emisyonları kontrol yöntemleri [25]

Karbondioksit, karbonmonoksit veya hidrokarbonlara da uyarlanabilen ve esasen karbondioksit bazlı emisyonların engellenmesi amacıyla yapılan çalışmalar genel olarak Karbondioksit Yakalama Teknolojileri, Karbondioksit Dönüşüm Teknolojileri ve Karbondioksit Depolama Teknolojileri şeklinde üç ana başlıkta incelenebilmektedir.

2.3.1 Karbondioksit yakalama teknolojileri

Çeşitli sektörlerin (enerji, lojistik vb.) gelişmesi büyük miktarlarda karbondioksit emisyonuna neden olmaktadır. İklim değişikliğinin yıkıcı etkilerini en aza indirmek için ortalama sıcaklıklardaki artışın yıllık azami 2 °C ile sınırlanması gerektiği konusunda bir uzlaşma mevcuttur [26]. Bu hedefe ulaşmak için hem atmosferde hali hazırda bulunan karbondioksit miktarının azaltılması hem de yeni emisyonların

engellenmesi veya sınırlandırılması gerekmektedir. Bu nedenle; karbon yakalama, depolama (KYD) ve çeşitli dönüşümlerle bertarafı önem kazanmıştır. Endüstriyel süreçler sonucunda karbondioksitin atmosfere salınmasını önlemek amacıyla tutulabilmesi için üç ana teknolojiden yararlanılmaktadır. Bunlar; yakma öncesi, yakma sonrası ve oksi-yakıt yakma teknolojileridir. Birinci teknolojide karbondioksit, yanma işlemi öncesinde uzaklaştırılırken ikinci teknolojide karbondioksit, yanma sonrasında çevreye salınmadan önce yakalanır. Üçüncü teknolojide ise fosil yakıt hava yerine saf oksijen ile yakılmaktadır.

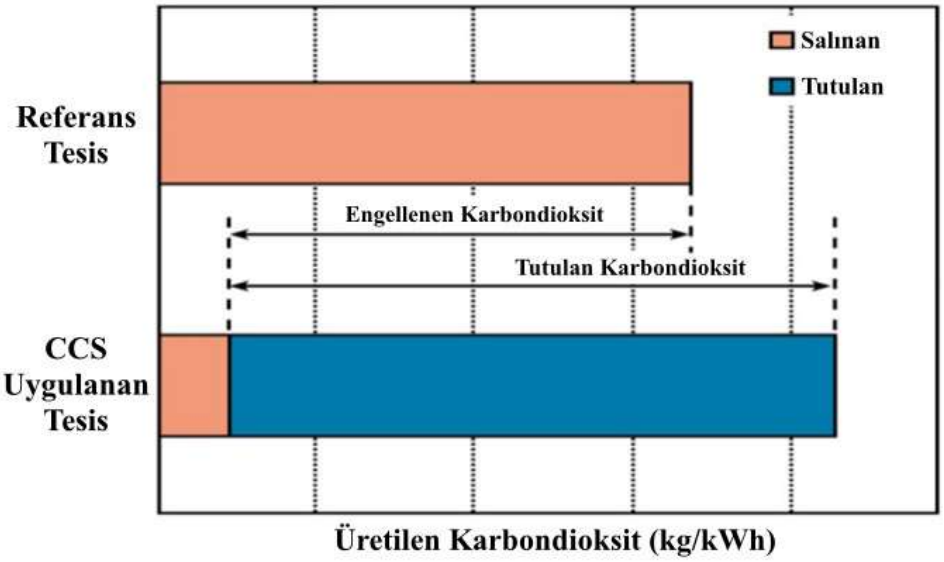
Yakma öncesi karbon yakalama yönteminde kullanım öncesi yakıt, oksijen veya hava ile reaksiyona sokulmaktadır. Sonucunda ana bileşenleri olarak karbon monoksit ve hidrojenden oluşan sentez gazı adı verilen bir gaz karışımı elde edilmektedir. Karbon monoksit daha sonrasında katalitik bir reaktörde su buharı ile reaksiyona sokularak karbondioksit ve hidrojen eldesi sağlanmaktadır. Karbondioksit elde edildikten sonra fiziksel veya kimyasal yakalama prosesleri ile ayrıştırılmaktadır. Sonuç olarak hidrojence zengin bir yakıt elde edilmekte ve bir sera gazı olan karbondioksit ayrıştırılarak tutulmaktadır [27].

Yakma sonrası karbon yakalama yönteminde fosil yakıt yakma süreçleri tamamlandıktan sonra egzoz gazından karbondioksitin çekilmesi amaçlanmaktadır. Egzoz gazları karbondioksitin yanı sıra CO, SO_x, NO_x, vb. birçok atık gaz içerdiğinden bu yöntemin uygulanabilmesi için egzoz gazlarının çeşitli süreçlerden geçerek yönteme uygun hale getirilmesi gerekmektedir. Hali hazırda kurulu bir santrale yakma sonrası karbon yakalama sistemleri eklenebilmektedir ancak yöntem pahalı ve verimsizdir [28].

Son olarak, oksi-yakıt yakma yönteminde ise yakıt doğrudan saf oksijen ile yakılmaktadır. Bu işlem sonucunda ortaya çıkan egzoz gazı çoğunlukla karbondioksit ve su buharından oluşmakta, dolayısıyla kolay bir şekilde karbondioksit ayrıştırma gerçekleştirilebilmektedir [29]. Yakma sonrası teknolojisi mevcut enerji santrallerine ve sanayi tesislerine kolayca eklenebilirken, diğer iki teknoloji kullanımı bu amaca yönelik yeni inşa edilecek tesislerde mümkün olabilmektedir [26].

Tüm karbon yakalama yöntemlerinde karbondioksit uygun bir çözücü veya tutucu ile ayrıştırılarak depolanmaktadır. Bu ayrıştırma yöntemleri; absorpsiyon,

adsorpsiyon ve membran teknolojileri olarak incelenebilmektedir. Günümüzde kullanılan karbon yakalama teknolojileri ile bir santralde üretilen karbondioksitin %85 ila %95'i yakalanabilmektedir. Dolayısıyla karbondioksit emisyonlarının büyük oranda önüne geçilebilmesi teorik olarak mümkündür. Ancak, karbon yakalama teknolojileri kullanılan santrallerin ihtiyaç duyduğu enerji miktarı, kullanılmayanlara kıyasla %10 ila %40 oranında artmaktadır (Şekil 2.6). Bu enerji kullanımındaki artış üretilen karbondioksit miktarında da artış göstermektedir. Dolayısıyla karbon yakalama teknolojileri bir santrale ekonomik anlamda büyük bir yük bindirmektedir [25, 26]. Bu duruma ek olarak yakalanan karbondioksitin çeşitli şekillerde depolanması veya bertarafı kritik önem taşımaktadır.



Şekil 2.6 Karbondioksit yakalama teknolojileri kullanılan ve kullanılmayan tesislerde üretilen karbondioksit miktarları [26]

2.3.1.1 Absorpsiyon

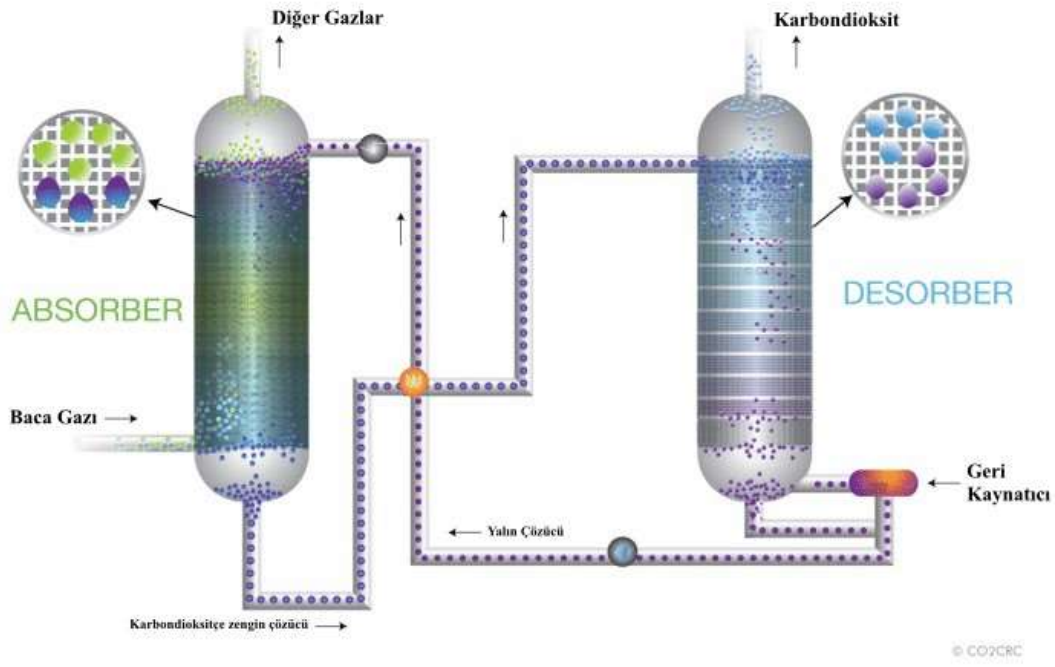
Absorpsiyon, belirli bir gazın uygun bir çözücü (absorban) kullanılarak gaz karışımından ayrıştırıldığı bir ayırma işlemi olarak bilinmektedir. Şekil 2.7'de şematik gösterimi verilen tipik bir karbondioksit absorpsiyon işleminde bir absorban, karbondioksit yüklü besleme akımıyla temas haline getirilerek seçici olarak karbondioksiti soğurur. Karbondioksit açısından zenginleşen akım, sonrasında çözücüden ayrıştırılması ve karbondioksitin saf olarak eldesi için bir sıyırıcıya gönderilir [32].

Absorpsiyonla yakalama, fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleşebilmektedir. Fiziksel absorpsiyonda, çözücü belirli bir gazı gaz fazında yüksek kısmi basınç

koşulları altında emer (kimyasal bir reaksiyon olmadan) ve daha düşük kısmi basınç koşulu altında bırakır (desorpsiyon) [33].

$$MEA + H_2O + CO_2 \rightarrow MEA\ karbonat + ısı \quad (2.1)$$

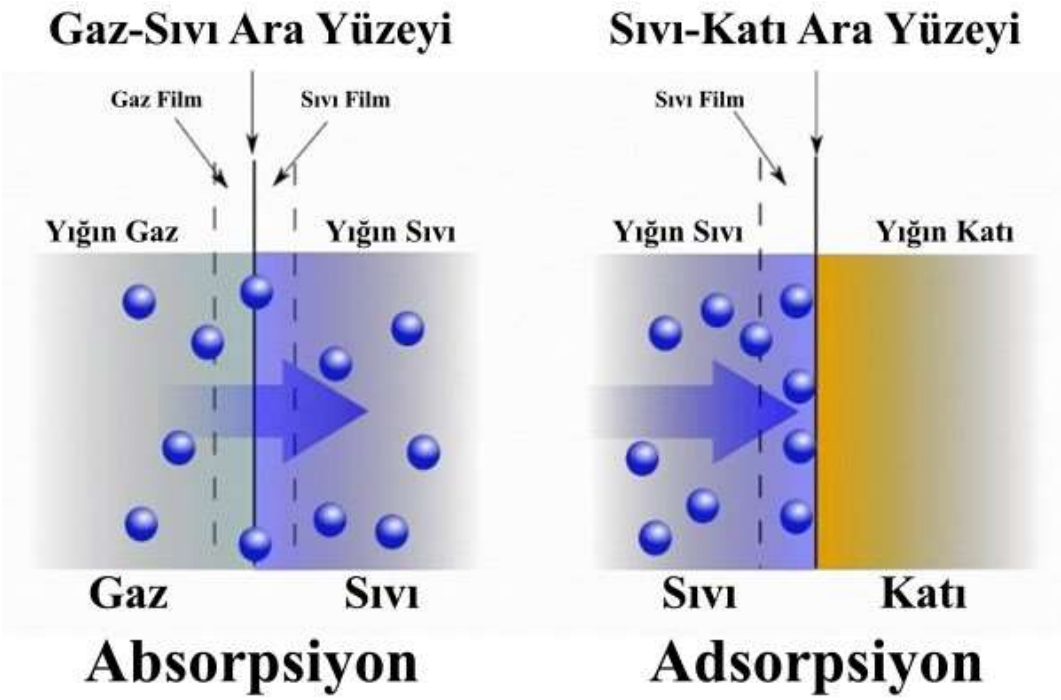
Kimyasal absorpsiyon ise, karbondioksiti absorbe etmek amacıyla kimyasal çözücülerin kullanılmasını içermektedir. Çözücüler, karbondioksit ile kimyasal olarak bağlanarak bir ara bileşik oluşturur ve ısıtıldıklarında karbondioksiti serbest bırakırlar. Kimyasal absorpsiyon işlemi genellikle yüksek karbondioksit seçiciliğine ve büyük absorpsiyon kapasitelerine sahiptir [34]. Tipik kimyasal çözücüler alkanolaminlerdir. Alkanolamin, monoetanolamin (MEA), dietanolamin (DEA), trietanolamin (TEA), metildietanolamin (MDEA), vb. diğer organik bileşikleri kapsar. Bu aminler arasında MDEA, diğer aminlere göre daha seçicidir [35].



Şekil 2.7 Tipik bir karbondioksit absorpsiyon süreci [36]

Amin çözücüler her ne kadar karbondioksit ayrıştırma işleminde kolaylık sağlasalar da çeşitli dezavantajlara sahiplerdir. Ana dezavantajları, yüksek çözücü rejenerasyon enerjisi, yüksek korozyon hızı ve sızıntı sonucu havaya yayılan tüm aminlerin atmosferde foto-oksidasyona uğrayarak nitraminlere veya nitrozaminlere dönüşebilmeleridir [33].

Kimyasal çözücülere bir diğer örnek karbonat çözeltileridir. Karbondioksitin karbonatlarla emilmesinin birçok avantajı vardır. Bunlar; düşük çözücü maliyeti, yüksek kimyasal çözünürlük, düşük toksisite, yüksek verimli ve ekonomik rejenerasyondur. Bu avantajlara karşın karbonat çözeltilerinin absorpsiyon reaksiyon hızı düşük kalmaktadır. Bu sebeple aktivatörler kullanmak gerekir. Bu aktivatörler korozyon, buharlaşma, artan absorpsiyon ısısı, rejenerasyon için artan enerji maliyeti gibi çeşitli dezavantajları beraberinde getirmektedirler [34].



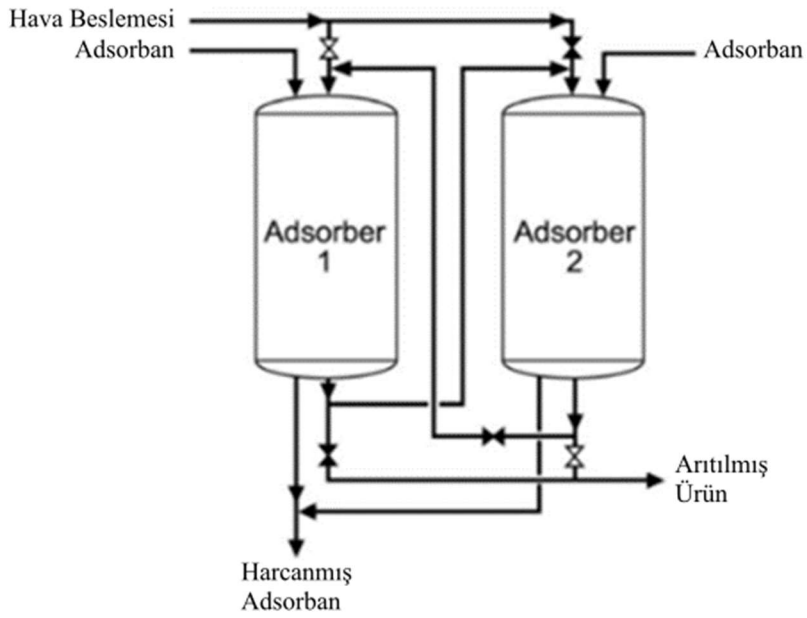
Şekil 2.8 Absorpsiyon ve adsorpsiyon işlemleri

Daha yeşil alternatif çözücüler arayışında iyonik sıvılar gün geçtikçe önem kazanmaktadır. İyonik sıvılar, yüksek karbondioksit seçicilikleri, yüksek çözünürlükleri, uçucu olmamaları, ihmal edilebilir buhar basınçları nedeniyle karbondioksit emilimi için yeni çözücüler olarak incelenmektedir. İyonik sıvılar genellikle daha düşük enerji talebiyle potansiyel yeşil bir alternatiftir, termal olarak daha stabil ve geri dönüştürülmesi daha kolaydır. Uygulamanın ana dezavantajı, iyonik sıvıların yüksek maliyetleridir. Şekil 2.8'de absorpsiyon ve adsorpsiyon işlemlerinin bir gösterimi verilmiştir.

2.3.1.2 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir gaz veya sıvı içerisindeki belirli bir bileşenin (adsorbad) gözenekli bir katı malzeme (adsorban) üzerinde tabaka şeklinde bir yapı oluşturması sonucu

tutularak yakalanma işlemini ifade eder. Tutulan bileşen ısıtılma veya basınç düşüşü gibi fiziksel işlemler ile adsorban malzemeden kolaylıkla ayrılabilmektedir. Adsorban malzemeler yüksek oranda gözenekli bir yapıya sahip olduğundan yüksek yüzey alanlarına da sahiptir. Ancak her ne kadar söz konusu yüzey alanı yüksek olsa da kısıtlı olduğundan adsorban yüzeyinde tutulabilecek maksimum bir bileşen miktarından bahsetmek mümkündür. Adsorbanın herhangi bir bileşeni taşıma kapasitesi, sadece bileşen veya adsorbanın özelliklerine değil, aynı zamanda işlemin gerçekleştiği ortam koşullarına da (sıcaklık, basınç, vb.) bağlıdır [35]. Şekil 2.9'da şematik gösterimi verilen tipik bir adsorpsiyonla karbondioksit yakalama işleminde karbondioksit içeren akım, içerisinde adsorban bulunan bir kaba beslenir. Bu akım adsorban ile temas haline geldiğinde karbondioksit adsorban yüzeyinde tutularak yakalanır. Adsorban yüzeyinde yakalanan karbondioksitin eldesi amacıyla harcanmış adsorban daha sonra ısıtılarak veya basınç düşürülerek karbondioksitin serbest hale geçmesi sağlanır ve karbondioksit adsorbandan ayrıştırılarak depolanır.



Şekil 2.9 Tipik bir karbondioksit adsorpsiyon işlemi

Adsorpsiyon işlemi fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleştirilebilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde adsorbad, adsorban Van der Waals bağları ile bağlanır. Dolayısıyla kuvvetli bir bağlanma söz konusu değildir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde karbondioksit adsorbanı olarak ağırlıklı olarak zeolit veya aktif karbon kullanılır. Fiziksel adsorbanlar için en seçici molekül sudur ve adsorpsiyon

kapasitesi de son derece büyüktür. Dolayısıyla ortamda su bulunduğunda fiziksel adsorpsiyon işlemi ciddi manada kısıtlanmaktadır. Karbondioksiti ayırmak ve geri kazanmak amaçlandığında, bu durumu önlemek adına, ortamda bulunan suyun bir ön ayrıştırma işlemi ile uzaklaştırılması gerekir. Adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiği ayırma yönteminde, adsorban, adsorpsiyon sonrasında sıcaklık ve basınç müdahalesi ile absorbadların kolayca desorpsiyonu ve rejenerasyonu ile tekrar kullanılabilir.

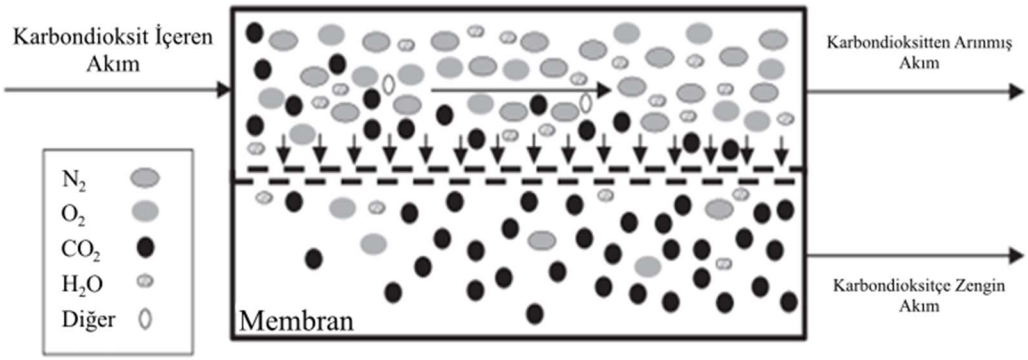
Kimyasal adsorpsiyon işleminde ise adsorbad, adsorban yüzeyine kimyasal bağlar (iyonik veya kovalent bağlar) ile bağlanır. Dolayısıyla kuvvetli bir bağlanma söz konusudur. Kimyasal karbondioksit adsorbanı olarak amin bazlı inorganik gözenekli malzemeler, kalsiyum oksit, lityum silikat vb. kullanılmaktadır. Kimyasal adsorbanlar genellikle fiziksel adsorbanlara kıyasla daha seçicidir, ancak bağların kuvvetinden ötürü desorpsiyon sırasında daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadırlar. İşlem sonrası desorpsiyon sürecinde fiziksel adsorpsiyon işlemine benzer şekilde, bir vakum pompası ile basınç düşürme veya ısıtma işlemi gereklidir. Bu işlemler için büyük miktarda enerjiye ihtiyaç duyulur. Fakat genel olarak bakıldığında adsorpsiyon işlemi, diğer ayrıma proseslerinden daha düşük enerji gereksinime sahiptir. Ayrıca kimyasal olarak stabil bir adsorban seçimi sayesinde, egzoz gazında çevre açısından kirlenme riski ve atık arıtımı gereksinimi ortadan kalkmış olur. Dolayısıyla bu yaklaşımın başarısı, yüksek karbondioksit seçiciliği ve adsorpsiyonuna sahip, kolayca yenilenebilir ve dayanıklı adsorbanların geliştirilmesine dayanmaktadır.

2.3.1.3 Membran teknolojileri

Membranlar, içerisinden belirli bir gazın seçici olarak geçmesine izin veren özel olarak üretilmiş malzemelerdir. Çeşitli karbondioksit yakalama teknolojileri arasında membranla ayırma, yakalama ajanı rejenerasyonu, sıcaklık veya basınç değişimiyle ürün ayırma gibi işlemlere ihtiyaç duymayan sürekli bir işlem olduğundan enerji açısından oldukça verimli bir ayırma teknolojisidir [35]. Membranın farklı gazlara karşı seçiciliği, malzemenin doğasıyla yakından ilişkilidir, ancak gazın zardan akışı genellikle zardaki basınç farkı üzerinden yürütülür [26]. Karbondioksit, küçük bir molekül yapısına sahip olduğundan uygun boyutlarda gözeneklere sahip bir zardan seçici olarak geçirilerek birçok gaz akımından ayrılması mümkün olmaktadır.

Membranlar, çeşitli materyallerden üretilebilmektedir. Mevcut durumda en yaygın olarak kullanılan membran türü polimerik membranlardır. Selüloz asetat, poliimid ve polisülfon gibi camsı polimerlerden yapılan polimerik membranların karbondioksit-metan gibi çeşitli gaz karışımlarından seçici olarak karbondioksit ayrıştırılmasında başarı sağladığı görülmüştür [35]. Ancak karbondioksit kaynaklı plastikleşme nedeniyle yüksek karbondioksit kısmi basınçları altında ayrıştırma işlemi büyük ölçüde sekteye uğramaktadır. Karbondioksit ayırma işlemi için özelleştirilmiş taşıma zarları, mikro gözenekli destek zarlarının veya polimer matrislerin gözeneklerinin, karbondioksite karşı kimyasal afinitesi olan aminler ve alkali metal karbonatlar gibi taşıyıcı çözeltilerle emprenye edilmesiyle hazırlanabilmektedir. Karbondioksit taşıyıcılı birleştirilmiş membranlar, karbondioksit ile seçici ve tersinir olarak reaksiyona girebilir. Bununla birlikte alternatif olarak iyonik sıvı membranlar, düşük buhar basınçları ve yüksek sıcaklıklarda kararlılıkları nedeniyle son yıllarda artan bir ilgi görmekte ve üzerinde çalışılmaktadır.

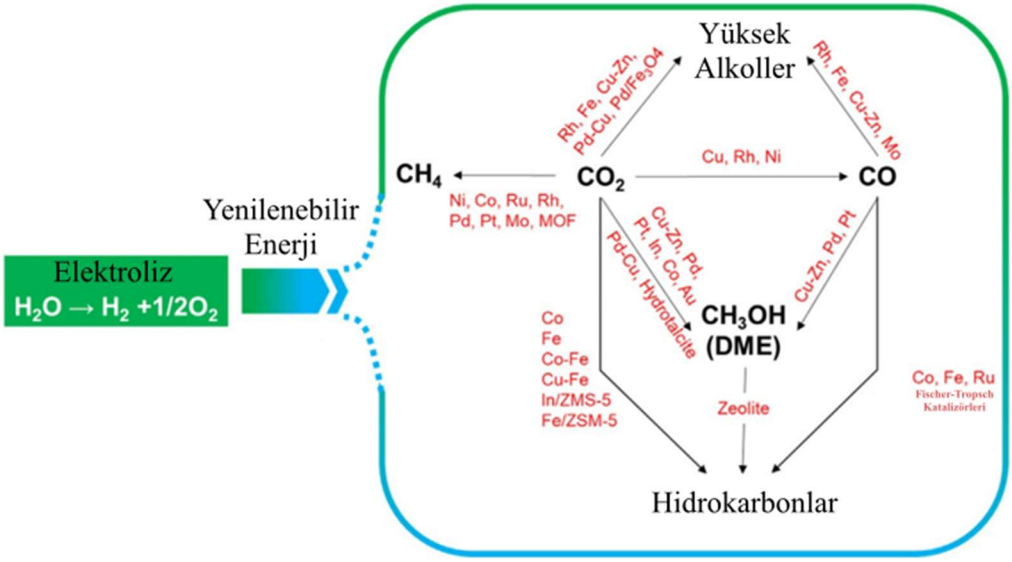
Membran ayırma işleminin avantajlarına bakıldığında, faz değişimi içermemesi, çözücü veya toksik, çevreye zararlı bileşenlerin kullanılmaması ve dolayısıyla rejenerasyon gerektirmemesidir. Görece çok sık bakım gerektirmemesi ve basit bir işlem olması avantajlarına rağmen, mevcut ticari membranlar karbondioksit giderme uygulamalarında amin sistemleriyle rekabet edememektedir [35]. Bu durum membranların dezavantajlarına bakıldığında anlaşılabilmektedir. Membran ayırma işleminin dezavantajlarına bakıldığında, yanma sonrası işlemde baca gazından karbondioksit ayırma durumunda, membran ayırma işleminin toplam maliyetinin yarısından fazlası, membranın baca gazına temas eden tarafını boşaltmak için ihtiyaç duyulan gücü sağlamak için harcanmaktadır [37]. Ayrıca besleme ve permeat tarafı arasındaki basınç farkı görece düşük olması, geniş bir membran alanına ihtiyaç duyulması gibi nedenlerden dolayı membran modülü ve kurulum maliyetleri yüksektir. Dolayısıyla membran ayırma işleminin ana dezavantajları, CO_2 içeren akımdan yüksek saflıkta bir karbondioksit yakalamak için gereken yüksek basınç, yüzey alanı, zarın seçiciliği ve geçirgenliğidir. Şekil 2.10'da tipik bir membran bazlı ayırma işlemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.10 Tipik bir membran bazlı karbondioksit ayırma işlemi [37]

2.3.2 Karbondioksit dönüşümleri

Karbondioksit, gerek endüstriyel anlamda öneme sahip birçok kimyasalın türevlendiği sentez gazının eldesinde kullanılabilirliğinden ötürü gerekse günümüzde daha çok ilgi odağı olan, doğrudan karbondioksitten uygun, seçici ve verimli bir katalizör kullanımıyla çeşitli değerli ürünlere dönüşümde kullanılan bir kimyasal olmasından ötürü karbondioksit dönüşümlerine olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır.



Şekil 2.11 Karbondioksit dönüşümleri [25]

Çevreyi kirleten bir sera gazı olmasından ötürü karbondioksit dönüşümleri sayesinde hem ekonomik hem de çevresel anlamda yararlar sağlanabilmektedir. Çevreyi kirleten ve gezegenimizin yaşama elverişliliğini büyük ölçüde baltalayan bir atığın önemli endüstriyel ürünlere dönüştürülebilmesi, atığın bertarafı açısından

dikkat çeken bir durumdur. Şekil 2.11'de çeşitli örnekleri verilen karbondioksitin kimyasal olarak başka ürünlere dönüştürülmesi, termodinamik açıdan bakıldığında, karbondioksitin kimyasal kararlılığı ve inertliği göze çarpmaktadır. Dolayısıyla karbondioksitin değerli ürünlere dönüşümünün gerçekleşebilmesi için iyi bir enerji girdisi veya etkili bir katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır [38]. Karbondioksit dönüşüm ürünlerine baktığımızda ise karşımıza; üre, sentez gazı (karbonmonoksit ve hidrojen), metanol ve daha yüksek alkoller, metan, karbonatlar, polikarbonatlar, formik asit, çeşitli hidrokarbonlar vb. geniş ve endüstride önemli yerleri bulunan bir ürün yelpazesi çıkmaktadır [38].

2.3.3 Sentez gazı

Sentez gazı, hidrojen ile karbonmonoksitin çeşitli oranlardaki karışımıdır. Özellikle amonyak, metanol ve Fischer-Tropsch senteziyle çeşitli hidrokarbonların eldesinde endüstriyel anlamda bol miktarlarda kullanılmaktadır. Genellikle en küçük hidrokarbon olan metanın; su ile reforming, kısmi yanma, kuru reforming gibi süreçlere sokulması yoluyla üretilmektedir.

Metanın kuru reformingi, metanın su buharı yerine karbondioksit ile reaksiyona sokulması işlemine verilen addır. Hem metan hem de karbondioksit doğada bolca bulunmasından ötürü çok pahalı olmayan gazlar olduğundan verimli bir sentez gazı üretim yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Aynı zamanda suya erişimin zor olduğu yerlerde sentez gazı üretimini mümkün kılmaktadır.

$$CO_2 + CH_4 \Leftrightarrow 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H_{298} = 247{,}3 \text{ kJ/mol} \qquad (2.2)$$

Endotermik ve Pt, Rh, Ru, Pd, Ir gibi soy metaller katalizörlüğünde gerçekleşen bir reaksiyondur. Karbondioksit ile metan 1:1 oranında reaksiyona sokularak sentez gazı üretilmektedir. Katalizör yapısındaki metalin yanı sıra destek malzemesinin de reaksiyon kinetiğine büyük etkisi vardır. Metan, metal üzerinde tutulurken karbondioksit destek üzerinde tutulur ve ara yüzeyde reaksiyon gerçekleşir. Çeşitli çalışmalarda edinilen sonuçlara göre Rh ve Ru katalizörleri yüksek aktivite ve stabilite gösterirken Pt, Pd ve Ir katalizörleri geride kalmıştır [39]. Soy metallerin yüksek maliyetleri ve bulunma güçlükleri düşünüldüğünde daha ucuz metallerin katalizör olarak kullanılması mantıklı bir alternatif olarak göze çarpmış ve Ni gibi metaller metanın kuru reformingi üzerinde denenmiş ve iyi sonuçlar elde edilmiştir [40]. Katalizör yüzeyindeki yan reaksiyonlardan ötürü katalizör yüzeyinde reaktif

“coke” birikmesi sonucu katalizör aktivitesi düşebilmektedir. Bu durum özellikle Ni bazlı katalizörlerde görülmektedir [41].

2.3.4 Hidrojenasyon (metan ve metanol üretimi)

Karbondioksitten hidrojenasyon ile metan üretimi ilk olarak 1902 yılında Paul Sabatier tarafından öne sürülmüştür ve Sabatier Reaksiyonu olarak bilinmektedir. Günümüzde de karbondioksitten metan üretim süreci Sabatier Reaksiyonu yoluyla olmaktadır [42].

Karbondioksitten metan üretimi genellikle yakıt pilleri ve amonyak endüstrilerinde bolca kullanılan bir yöntemdir. Karbondioksit hidrojen ile 1:4 oranında reaksiyona sokularak metan eldesi sağlanmakta, dolayısıyla doğal gaza alternatif bir yakıt elde edilmektedir. Karbondioksitin metana dönüşümü esasen metanole dönüşümü ile benzer olarak karbondioksitin hidrojenasyonu yoluyla gerçekleştiğinden tersine su gaz dönüşüm reaksiyonu simultane olarak gerçekleşir. Bu durumdan ötürü doğru ve seçici bir katalizör seçimi kritik öneme sahiptir. Ni, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Mo metalleri karbondioksit metanasyonu açısından katalitik aktivite gösteren metaller olarak karşımıza çıkmaktadır. Destek malzemeleri olarak metal oksitleri, karbon materyalleri ve zeolitler göze çarpmaktadır. Ru ve Rh metalleri özellikle yüksek seçicilik ve dönüşüm oranları verse de soy metallerin az bulunması ve pahalı olmasından ötürü Ni ve Co metalleri ucuz alternatifler olarak göze çarpmaktadır. Özellikle Ni metali üzerinde çokça çalışma mevcut olduğundan iyi bir alternatif olmaktadır [43].

$$CO_2 + 4H_2 \Leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta H_{298} = -164{,}9 \text{ kJ/mol} \qquad (2.3)$$

$$CO_2 + H_2 \Leftrightarrow CO + H_2O \qquad \Delta H_{298} = 41{,}19 \text{ kJ/mol} \qquad (2.4)$$

Karbondioksitten metanol sentezi bir diğer karbondioksit hidrojenasyon yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Metan üretimine benzer olarak karbondioksitin hidrojen ile muamele edilmesi sonucu gerçekleşen reaksiyonda karbondioksitin yüksek inertliğe sahip olmasından ötürü uygun katalizör kullanımı elzemdir. Karbondioksitten metanol sentezi hususu ilerleyen başlıklarda detaylıca ele alınacaktır.

2.3.5 Dimetil karbonat

Dimetil karbonat (DMC) lineer bir karbonattır ve endüstriyel kullanımı yakın zamanda büyük oranda büyüme göstermiştir. Kimyasal özellikleri ve toksik olmayan doğasından ötürü aromatik polikarbonatların non-fosgen üretiminde, metilasyon ajanı, farmasötik ve zirai ilaç üretimi, yeşil bir çözücü olarak ve taşınım yakıtlarında oksijenleme ajanı olarak kullanımı mevcuttur.

DMC üretiminde çoğunlukla çevreye büyük zararlar veren fosgenasyon veya oksidatif karbonilasyon gibi yöntemler kullanılmaktadır [44]. DMC'nin karbondioksitten üretilmesi sayesinde çevreye çokça zararı olan fosgenlerin kullanımı azaltılmakta ve yine çevreye zararları bulunan karbondioksit gazının bertaraf edilmesi sağlanmakta çifte yarar sağlanmaktadır. Aynı zamanda yapı malzemeleri olarak bolca kullanılan polikarbonatların üretiminde de fosgenlerin kullanımı azalttığından hem doğrudan hem de dolaylı açıdan yeşil bir proses olarak karşımıza çıkmaktadır.

$$CO_2 + 2CH_3OH \Leftrightarrow (CH_3O)_2CO + H_2O \quad \Delta H_{298} = -20{,}1 \text{ kJ/mol} \qquad (2.5)$$

Karbondioksitten DMC sentezinde Cu, Sn, Ti, SnO_2, ZrO_2 katalizörlerin kullanıldığı görülmektedir. Destek olarak metal asetatları, silika gibi materyaller kullanıldığında desteksiz katalizörlere kıyasla katlanarak artan yüksek dönüşümler elde edilebildiği görülmüştür. Karbondioksit süperkritik halde kullanılabildiğinden herhangi bir çözücüye ihtiyaç duyulmamaktadır [45].

2.3.6 Üre

Üre, gübrelerde kullanılan ve su ile reaksiyona girmesi sonucu karbondioksit ve amonyak salınımı yapan bir komponenttir. Tarım endüstrisinde sağladığı yararlardan ötürü gıda pazarı açısından büyük önem arz eden bir ürün olarak görülmektedir. Üre, karbondioksitin kimyasallara dönüşümü ürünleri arasında en büyük market payına sahip olan ürün olarak karşımıza çıkmaktadır. Üre sentezi Bosch-Meiser Prosesi olarak da bilinen 1922'de üretilmiş bir yöntemle olmaktadır.

$$2NH_3 + CO_2 \Leftrightarrow H_2N\text{-}COONH_4 \quad \Delta H_{298} = -58{,}87 \text{ kJ/mol} \qquad (2.6)$$

$$H_2N\text{-}COONH_4 \Leftrightarrow (NH_2)_2CO + H_2O \quad \Delta H_{298} = -56{,}46 \text{ kJ/mol} \qquad (2.7)$$

Karbondioksit üre sentezinde amonyak ile reaksiyona sokularak amonyum karbamat üretiminde kullanılmaktadır. İlk reaksiyon yüksek sıcaklık ve basınçlarda

hızlıca gerçekleşen ekzotermik bir reaksiyondur ve amonyum karbamat sentezi gerçekleşir. Üretilen amonyum karbamat ikinci reaksiyonda yavaşça bozunarak üre üretimi gerçekleşmiş olur [46].

2.3.7 Formik asit

Formik asit, deri ve tekstil, kauçuk, ilaç endüstrilerinde, organik kimyasalların (ilaç ve pestisit yapılarında) sentezinde kullanılan endüstriyel anlamda önemli bir kimyasaldır [45]. Sahip olduğu indirgeme etkinliği ve asidik doğasından ötürü endüstriyel olarak vazgeçilmezdir [47]. Formik asit endüstride karbonmonoksit ile metanol üzerinden baz katalizörlüğünde üretilmektedir.

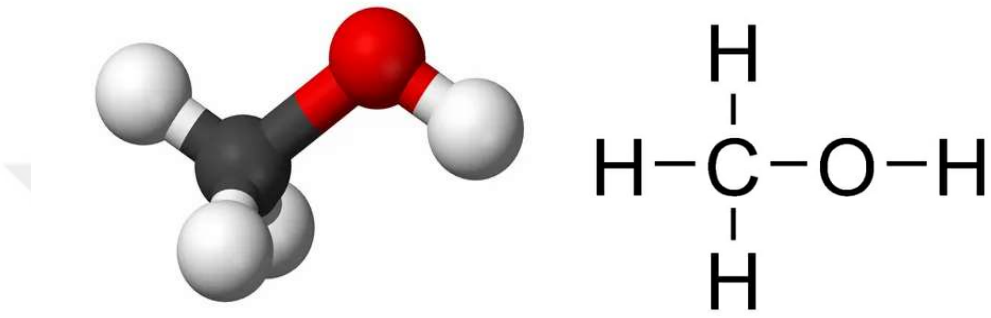
$$CO_2 + H_2 \Leftrightarrow HCOOH \quad \Delta H_{298} = -15{,}5 \text{ kJ/mol} \qquad (2.8)$$

Endüstriyel üretime benzer olarak karbondioksitin formik asit üretimine dahil edilmesi iki yolla gerçekleştirilmektedir. Bunlar, karbondioksitin karbonmonoksit kaynağı olarak kullanılması ve uygun katalizör seçimiyle karbondioksitin doğrudan formik aside dönüşümüdür. Karbondioksitin doğrudan formik aside dönüşümü karbondioksitin hidrojenasyonuna dayanan bir diğer yöntemdir. Karbondioksit amonyak ve yüksek kaynama noktasına sahip dioller varlığında Ru katalizörlüğünde hidrojenasyona uğratıldığında formik asit sentezlenir [39].

3
METANOL

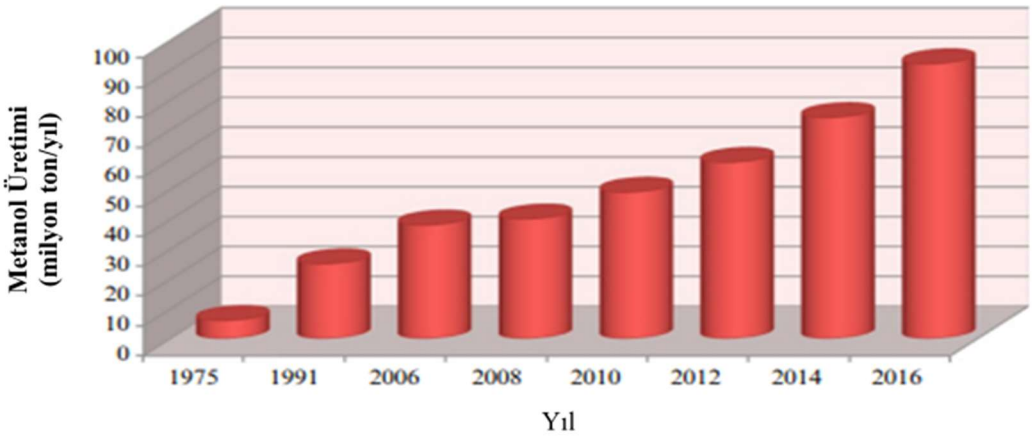
3.1 Metanol Nedir?

Metanol, var olan en basit alkol molekülüdür. Ortam koşullarında hafif, uçucu, renksiz, yanıcı ve zehirli bir sıvı olarak bulunur.



Şekil 3.1 Metanol kimyasal yapısı ve formülasyonu

Polar yapısından dolayı oda koşullarında çözücü olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Belirleyici bir kokuya sahiptir. CH_3OH formülü ile gösterilmekte ve metil alkol, odun alkolü veya karbinol olarak da isimlendirilmektedir. Şekil 3.1'de metanolün kimyasal yapısı ve formülasyonu gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Yıllara göre metanol üretim miktarları

Endüstride kullanılan en önemli kimyasal başlatıcı hammaddelerden biridir. Öyle ki dünya çapında üretilen metanolün %85'i kimya endüstrisinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Kalan kısmı ise yakıt ve enerji amaçlı kullanımlarda

tüketilmektedir. Metanol, birçok kimyasalın üretiminde doğrudan kullanıldığından dünya çapında oldukça yüksek miktarlarda tüketilmektedir ve metanole olan talep oldukça yüksektir. Dahası, Şekil 3.2'de görüldüğü üzere geçtiğimiz yıllarda metanol üretim kapasitesi sürekli artış göstermiş ve gün geçtikçe bu artış trendi devam etmektedir. Dolayısıyla metanolün efektif üretimi göze çarpan bir unsurdur. Kimya endüstrisinde yoğun olarak kullanılan metanolün büyük bir kısmı formaldehit endüstrisi ve asetik asit endüstrilerinde kullanılmaktadır [48].

Metanolün fiziksel özelliklerine bakıldığında, ortam koşullarında görece yüksek polariteye ve orta düzeyde bir buhar basıncına sahip bir sıvı olarak bulunur. Renksizdir ve yüksek ila orta polariteye sahip bileşenleri çözebilen bir çözücü yapısındadır [44, 45]. Su, alkoller, çeşitli organik çözücüler ve bazı yağlar içerisinde çözünebilmektedir. Çok iyi bilinen bir kimyasal olan metanol ile ilgili detaylı fiziksel ve kimyasal özellikler literatürde bolca yer edinmiştir (çözücü özellikleri [46, 47], sıcaklığa bağlı özellikleri [53], termodinamik verileri [54], sıvı ısı kapasitesi ve entalpi [55], viskozite [53], iletkenlik ve güvenlik bilgileri [56]). Metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri özet olarak Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Metanol fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Değer	Birim
Moleküler Ağırlık	32,042	g/mol
Sıvı Yoğunluğu (25 C, 1 atm)	0,7864	g/mL
Erime Noktası	-97,68	°C
Kaynama Noktası	64,7	°C
Kritik Sıcaklık	239,4	°C
Kritik Basınç	79,9	atm

Metanolün kimyasal özelliklerine bakıldığında, en basit alifatik alkol olarak karşımıza çıkmaktadır. Alifatik alkollerin tipik bir örneği olan metanolün reaktivitesi fonksiyonel grubu olan hidroksil grubu ile belirlenmektedir [52-54]. Metanol reaksiyonları C–O bağları veya O–H bağlarının bölünmesi ile

gerçekleşebilir ve –H veya –OH gruplarının yer değiştirmesi ile karakterize edilir. Daha yüksek alifatik alkollere kıyasla ß-eliminasyonu ile çoklu bağ oluşumu gerçekleşemez [60].

3.1.1 Tarihsel anlamda metanol

Antik Mısır'da mumyalama işlemlerinde odunun pirolizi sonucu elde edilen metanol içeren kimyasal bir karışım kullanmaktaydı. Ancak tarihte ilk kez Sir Robert Boyle tarafından 1661'de metanol izole olarak elde edilmiş ve "adiaphorus spiritus lignorum" olarak isimlendirilmiştir. 1800'lü yılların başından 1923'e kadar "odun alkolü" olarak adlandırılan metanol, odunun kuru distilasyonu ile elde edilmiştir.

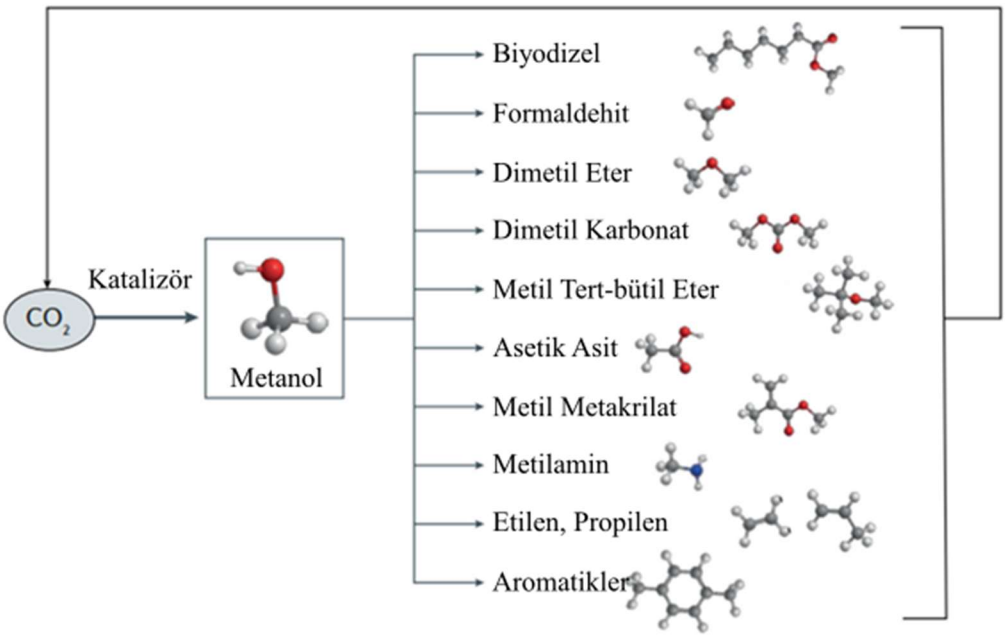
1834 yılında Jean-Baptiste Dumas ve Eugene Peligot, metanolün elementel bileşimini belirlemişlerdir. Ayrıca, Yunanca "methy" (şarap) ile "hŷlē" (ağaç) kelimelerinden yola çıkmış ve organik kimya literatürüne yeni bir kelime dahil ederek metanolü metilen olarak adlandırmışlardır. 1800lü yılların ortalarında "metil" terimi metilenden geri oluşum yoluyla türetilmiş ve daha sonra "metil alkol"e evrilmiştir. Daha sonra bu terim 1892 yılında Uluslararası Kimyasal İsimlendirme Konferansı'nda "metanol" olarak kısaltılmıştır. Organik kimyada radikallerin isimlerini oluşturmak için kullanılan -il eki "metil" kelimesinden alınmıştır.

Tarih 1913 yılını gösterdiğinde BASF bünyesinde A. Mittasch ve çalışma arkadaşları oksijen içeren organik bileşenleri sentezleme amaçlı bir çalışmada karbon monoksit ve hidrojen kullanarak demir oksit katalizörlüğünde asıl amaçları amonyak sentezlemek olsa da metanol sentezlemeyi başarmışlardır. 1920'li yılların başlarında M. Pier ve çalışma arkadaşları büyük ölçekli endüstriyel metanol üretimi için sülfüre dayanıklı çinko oksit – krom oksit katalizörü geliştirmişlerdir. 1923 yılı sonuna gelindiğinde BASF Leuna Works bünyesinde ilk kez endüstriyel üretim aşamasına geçilmiştir. 25–35 MPa ve 320–450 °C koşullarında 40 yıldan fazla bir süre boyunca metanolün endüstriyel olarak üretimini üstlenmişlerdir. 1960'larda ICI tarafından metanol sentezi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde, sülfür içermeyen ve büyük oranda karbondioksit içerikli sentez gazı yüksek oranda seçicilik sağlayan bakır oksit katalizörü üzerinde reaksiyona sokulmuştur. Bu yöntemle birlikte eskiye kıyasla çok daha ılıman koşullar olan 5–10 MPa ve 200–

300 °C koşullarında metanol sentezi gerçekleştirilebilmiştir. Günümüzde halen bu yöntem endüstriyel metanol sentezi için kullanılmaktadır [61]. Metanolün bir motor yakıtı olarak kullanılması 1970'lerin petrol krizi zamanlarında ulaşılabilirliği ve ucuz maliyeti açısından ilgi görmekteydi. Ancak benzin-metanol karışımlarının hazırlanması açısından çeşitli problemlerle karşılaşılmıştır. Dolayısıyla standart bir benzin-metanol karışımı üzerinde uzlaşma sağlanamamıştır.

3.2 Metanol Kullanım Alanları

Metanol çok iyi bir çözücü olmasının yanı sıra, bir kimyasal olarak endüstride esasen iki ana amaca hizmet etmektedir. Bunlardan bir tanesi Şekil 3.3'te verilen birçok önemli kimyasal için hammadde olarak kullanımı iken diğeri ise yakıtlara katkı malzemesi olarak eklenme veya doğrudan temiz bir yakıt biçiminde kullanımı olarak göze çarpmaktadır.

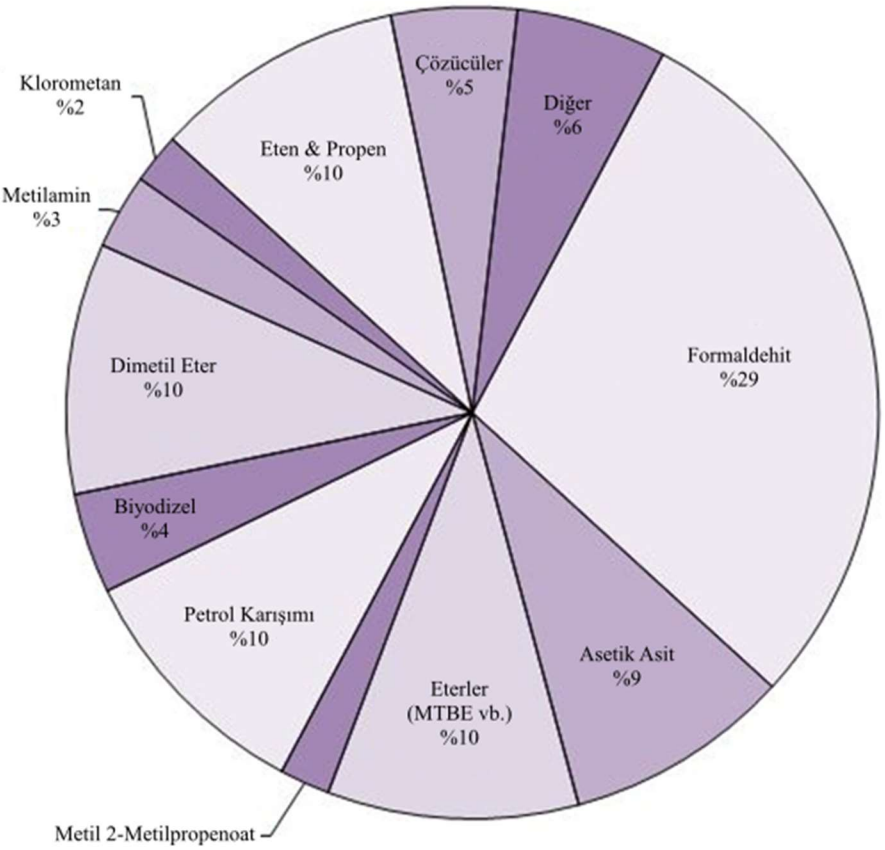


Şekil 3.3 Metanolden üretilebilen kimyasallar [62]

3.2.1 Hammadde olarak metanol

Kimya endüstrisinde metanolün birçok kullanım alanı mevcuttur. Özellikle petrokimya endüstrisinde tek karbonlu yapısından ötürü bir karbon yapıtaşı olarak birçok hidrokarbonun üretiminde rol oynamaktadır (Şekil 3.4). Metanolden üretilen endüstriyel anlamda önem arz eden hidrokarbonlar arasında formaldehit ve asetik asit gibi örnekler bulunmaktadır. Bu kimyasallara ek olarak metanol doğrudan yakıt

olarak kullanılabildiği gibi metil tert-bütil eter (MTBE), dimetil eter (DME), biyodizel vb. çeşitli avantajlara sahip yakıt veya yakıt katkı maddelerine dönüştürülerek endüstride yer edinmektedir [61].



Şekil 3.4 Metanolden üretilen kimyasalların pazar payları

3.2.1.1 Formaldehit

Formaldehit, metanal olarak da bilinen ve saf halde renksiz, yanıcı, kendine has rahatsız edici bir kokuya sahip bir gaz olarak bulunan çok tehlikeli bir kimyasaldır. Temas halinde deri, göz ve ciğerleri tahriş eden bir yapıya sahiptir. Aynı zamanda solunması durumunda kanserojen etkiye sahip olduğu da bilinmektedir.

$$CH_3OH + 1/2O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O \quad \Delta H_{298} = -159 \text{ kJ/mol} \qquad (3.1)$$

Metanol dönüşümleri içerisinde en büyük paya sahip ve kimya endüstrisinde yaygınlıkla kullanılan kimyasallardan biri olan formaldehit aynı zamanda tıp ve gıda uygulamalarında koruyucu, sterilize edici bir madde olarak kullanımları mevcuttur. Yalıtım reçineleri, tutkal, boya, dezenfektan, gübre, kağıt, kontrplak vb. ürünlerin üretiminde ve tekstil endüstrisinde bol miktarlarda kullanılmaktadır.

Doğal olarak kompleks organizmalar tarafından üretilen organik bir bileşik olan formaldehit, endüstride metanol buharının havadaki oksijen ile oksitlenmesi yoluyla ile elde edilir [63].

3.2.1.2 Asetik asit

Asetik asit, vinil asetat monomerleri, selüloz asetat gibi, polimer üretiminde rol oynayan monomerlerin üretiminde başlatıcı kimyasal olarak veya çeşitli proseslerde çözücü olarak endüstride bolca kullanılan bir kimyasaldır. Endüstride kullanılan asetik asidin %80'e yakın bir kısmı metanolün karbon monoksit ile sıvı fazda katalitik karbonilasyon reaksiyonu sonucu üretilmektedir [64].

$$CH_3OH + CO \Leftrightarrow CH_3COOH \quad \Delta H_{298} = -355{,}9 \text{ kJ/mol} \qquad (3.2)$$

Katalizör olarak iridyum, kobalt, rodyum veya nikel homojen olarak kullanılabilmektedir. Formaldehit gibi metanolün hammadde olarak kullanıldığı kimyasallar arasında büyük bir pay sahibidir [61].

3.2.1.3 Metil tert-bütil eter (MTBE)

Metil tert-bütil eter (MTBE), metanolün izobüten ile asidik iyon değiştiriciler üzerinde reaksiyonuyla üretilebilmektedir.

$$CH_3OH + C_4H_8 \Leftrightarrow (CH_3)_3COCH_3 \quad \Delta H_{298} = -38{,}52 \text{ kJ/mol} \qquad (3.3)$$

Özellikle kurşunsuz benzin kullanımı sonucu ihtiyaç artan oktan sağlayıcılar sınıfına girmesinden ötürü günümüz fosil yakıtlarına katkı malzemesi olarak bol miktarda kullanımı olmuştur. Çeşitli güvenlik problemlerin nedeniyle günümüzde kullanımı özellikle gelişmiş ülkelerde kısıtlansa da gelişmekte olan ülkelerde kullanımı mevcut ve artış göstermektedir [65].

3.2.1.4 Dimetil eter (DME)

DME, çok iyi bir dizel alternatifi yakıt olarak görülmektedir. Renksiz bir gaz olan DME, düşük basınçlar altında sıvı hale getirilerek dizel motorlarda kullanılabilmektedir. Bir yakıt olarak dimetil eter, setan sayısı ve yanma sıcaklığı açısından dizel yakıta çok benzer özellikler göstermenin yanı sıra dizele karşı daha düşük azot oksit emisyonları, daha düşük tutuşma sıcaklığı, daha az duman ve daha az motor sesi gibi çeşitli avantajlara da sahiptir. DME, bir yakıt olarak kullanımının yanı sıra yakıt katkı maddesi olarak da kullanılabilmektedir. LPG ve DME karışımları yandığında yalnızca LPG'ye kıyasla %30-80 oranında karbondioksit

emisyonunda azalma sağlamaktadır. Dimetil eter, aynı zamanda endüstriyel anlamda önemli çeşitli kimyasalların üretiminde (kısa olefinler, asetik asit, benzin, hidrojen, dimetil sülfat vb.) hammadde olarak kullanımından ötürü önem taşımaktadır. Endüstriyel anlamda bir diğer DME kullanımı özellikle ozon tabakasına verdiği ciddi zarardan ötürü tehlikeli bir madde olarak yasaklanan kloroflorokarbonların yerine aerosollerde itici gaz olarak kullanımıyla da öne çıkmaktadır [60, 61].

$$2CH_3OH \Leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O \quad \Delta H_{298} = -37 \text{ kJ/mol} \qquad (3.4)$$

Dimetil eter, sentez gazından veya metanolün dehidrasyonuyla üretilebilmektedir. Sentez gazından dimetil eter üretimi yüksek sıcaklıklar altında gerçekleşirken düşük sıcaklıklarda ekzotermik bir reaksiyon olarak gerçekleşen metanol dehidrasyonu göze çarpmaktadır [68].

4
KARBONDİOKSİTTEN METANOL SENTEZİ

Dünyamızın doğal ekosisteminde metanol, oksijensiz solunum yapan birçok çeşit bakteri tarafından metabolik aktiviteler sonucu üretilmektedir. Doğal olarak atmosferimizde bir miktar metanol bulunabilmektedir. Ancak atmosferimizde bulunan metanol kısa bir sürede havadaki oksijen varlığında, güneşten gelen ışınlardan absorblanan ısı ile oksidize olmakta ve karbondioksit ile reaksiyona girerek su buharına dönüşmektedir [69]. Kimya endüstrisinde, yıllık bazda ciddi miktarlarda metanol üretilmekte ve birçok önemli kimyasalın hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Özellikle formaldehit ve asetik asit endüstrilerini büyük oranda besleyen bir konumda olan metanol üretimi, çeşitli yollarla gerçekleşebilmektedir. Günümüz endüstrisinde özellikle sentez gazından üretimi gerçekleştirilen metanolün üretilebildiği kaynaklar; doğal gaz, kömür, biyokütle ve günümüzde üzerinde sıklıkla çalışılan karbondioksit olarak sıralanabilmektedir.

Metanol günümüzde çoğunlukla sentez gazı olarak bilinen karbonmonoksit ile hidrojenin çeşitli oranlarda bulunduğu bir gaz karışımından sentezlenmektedir. Ancak karbonmonoksitin toksik doğası ve problemleri, karbondioksitin erişilebilir olarak bol miktarda bulunması ve çevreye zarar vermesi gibi etkenlerden ötürü metanol sentezinde karbon kaynağı olarak karbondioksitin kullanılmasını ve bu şekilde bertaraf edilmesini mantıklı kılmıştır. Bu yolla hem sera gazı olan karbondioksit bertaraf edilmekte hem de iyi bir yakıt ve endüstride bolca kullanımı bulunan bir kimyasalın sentezi gerçekleşmektedir.

$$CO_2 + 3H_2 \Leftrightarrow CH_3OH + H_2O \quad \Delta H_{298} = -90{,}70 \text{ kJ/mol} \qquad (4.1)$$

$$CO_2 + H_2 \Leftrightarrow CO + H_2O \quad \Delta H_{298} = 41{,}19 \text{ kJ/mol} \qquad (4.2)$$

Metanolün karbondioksitten hidrojenasyon yoluyla sentezlenmesinde kimyasal olarak tersine su gaz dönüşüm reaksiyonu yan reaksiyon olarak gerçekleşmektedir. Diğer bir husus olarak reaksiyonlarda bolca su üretilmektedir ve kullanılan katalizörlerin yapısından ötürü aktivitede ciddi oranlarda düşüş yaşanmaktadır. Termodinamik olarak bakıldığında, metanolün üretildiği reaksiyon ekzotermik, tersine su dönüşüm reaksiyonu endotermik olarak karşımıza çıkmaktadır. Aynı

zamanda metanolün üretildiği reaksiyonda basınç düşüşü görülürken tersine su gazı dönüşüm reaksiyonunda basınç değişimi görülmemektedir. Dolayısıyla düşük sıcaklık ve yüksek basınç metanol seçiciliğini arttırmalıdır, ancak karbondioksitin yüksek inertliğinden ötürü, kayda değer dönüşüm değerlerine ulaşabilmek adına yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır [70].

Görece ciddi miktarlarda gerçekleşen yan reaksiyonların varlığı, katalizör kullanımı ve seçiciliğinin önemini büyük oranda arttırmaktadır. Karbondioksitten metanol üretiminde kullanılan katalizörlerde Pd, Cu, Zn, Zr, Ga, Si, Al gibi metaller gerek aktif yüzey gerek promotör gerekse destek materyali olarak kullanılmaktadır. Günümüzde ticari olarak bakır çinko alümina ($Cu\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$) katalizörleri esasen karbonmonoksit içerikli sentez gazından metanol üretimi için düşünülmüş olsa da doğrudan karbondioksitten üretim için ise bakır ve çinko ara yüzeyleri modifiye edilerek kullanılmaktadır. Hidrojen Cu yüzeyinde tutunurken asidik özellikteki karbondioksit bazik bir oksit olan ZnO yüzeyinde tutunarak reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmaktadır [71].

4.1 Reaksiyon Mekanizmaları

Reaksiyon mekanizmaları bir reaktandan ürün oluşana kadar üretilen ve tüketilen tüm ara ürünleri kapsayan bir süreçtir. Reaksiyonun doğasının anlaşılması, katalizör ve reaktör tasarımı gibi proses parametrelerinin daha iyi dönüşüm, seçicilik, verim gibi faktörler açısından optimize edilebilmesi için reaksiyonun doğasının iyi anlaşılması gerekmektedir.

Günümüzde, metanol üretimi büyük oranda ICI tarafından geliştirmiş olan sentez gazından üretime dayanmaktadır [61]. Doğrudan karbondioksitten metanol sentezinin kinetik olarak gerçekleşmesi, reaktan akımı olarak verilen karbondioksit ve hidrojenin katalizör yüzeyine adsorblanması ile başlamaktadır. Çeşitli katalizör veya ortam koşulları gibi faktörler, reaktanların veya ara ürünlerin nasıl adsorblanacağı veya adsorblanma sonrası izleyeceği yolu etkileyen parametrelerdir. Söz konusu parametrelere göre çeşitli katalizör tipleri veya ortam koşullarına göre karbondioksitten metanol sentezi açısından literatürde temel olarak 3 farklı reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Bunlar; format, tersine su gazı dönüşüm reaksiyonu ve hidrokarboksil mekanizmaları olarak adlandırılmaktadır [72].

$$CO_2^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow HCOO^{\bullet} \quad (4.3)$$

$$HCOO^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2COO^{\bullet} \quad (4.4)$$

$$H_2COO^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2CO^{\bullet} + OH^{\bullet} \quad (4.5)$$

$$OH^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow HOH \quad (4.6)$$

$$H_2CO^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_3CO^{\bullet} \quad (4.7)$$

$$H_3CO^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_3COH \quad (4.8)$$

Karbondioksitten metanol sentezi için önerilen reaksiyon mekanizmaları Şekil 4.1.'de verilmiştir ve bu mekanizmalardan ilki olan format mekanizmasına göre, karbondioksit moleküler adsorpsiyon ile bazik oksit yüzeylerinde tutunurken hidrojen atomik adsorpsiyon ile metal yüzeylerinde tutunarak reaksiyon süreci başlamaktadır. Yüzeye adsorplanmış olan karbondioksit ($CO_2^{\bullet}$) ve atomik hidrojen ($H^{\bullet}$) öncelikle format ($HCOO^{\bullet}$) haline gelmektedir. Eşitlik 4.3-4.8 ile verilen reaksiyonlar birbiri ardına gerçekleşerek; dioksometilen veya hidrokarboksil, formaldehit, metoksil, metanol süreci ile metanol ve su üretimi gerçekleşmektedir [73].

Format mekanizması özellikle bakır çinko bazlı katalizörler yüzeyinde baskın olarak gerçekleşen reaksiyon mekanizmasını temsil etmektedir. Özetle, saf bakır yüzeylerinde $HCOO^{\bullet}$ molekülleri reaksiyon verememektedir. Ancak metal-metal oksit şeklinde bir ara yüzeyde stabilize edilerek hidrojenasyonu sağlanmakta ve $HCOOH^{\bullet}$ (formik asit) veya $H_2COO^{\bullet}$ (dioksometilen) haline gelerek format reaksiyon mekanizmasını devam ettirebildiği tespit edilmiştir. Format mekanizmasına göre düşük sıcaklıklar ve yüksek basınçlar, dönüşüm ve seçicilik gibi reaksiyon parametrelerini iyi yönde etkilemektedir [74].

Ters su gazı dönüşüm mekanizmasına göre adsorplanmış olan karbondioksit molekülleri doğrudan karbonmonoksit ($CO^{\bullet}$) veya karboksil ($COOH^{\bullet}$) ara ürününe dönüşerek bu ara ürün üzerinden karbonmonoksite ($CO^{\bullet}$) dönüşür. Karbonmonoksit molekülü üzerinden, sırasıyla Eşitlik 4.9-4.15 ile verilen reaksiyonlar silsilesi sonucu, formil ($HCO^{\bullet}$), formaldehit ($H_2CO^{\bullet}$), metoksil ($H_3CO^{\bullet}$) ve metanol ($H_3COH^{\bullet}$) oluşturacak şekilde metanol sentezi gerçekleşir [75].

$$CO_2^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow COOH^{\bullet} \quad (4.9)$$

$$COOH^{\bullet} \rightarrow CO^{\bullet} + OH^{\bullet} \quad (4.10)$$

$$OH^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow HOH \quad (4.11)$$

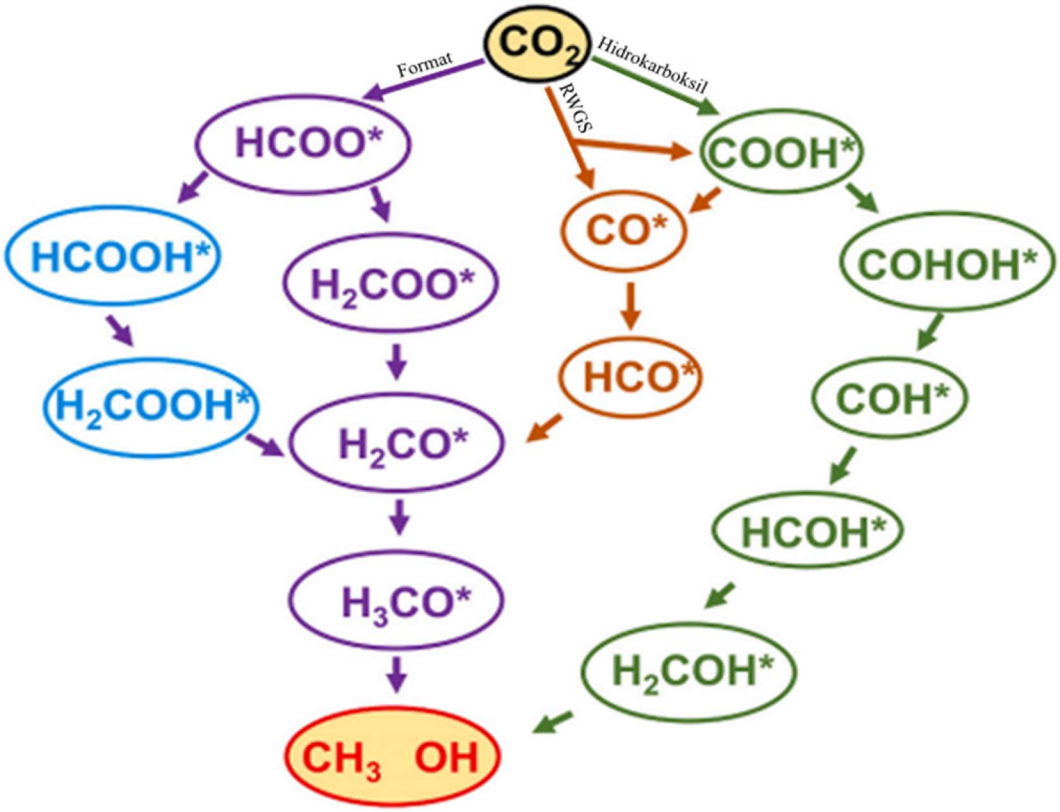
$$CO^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow HCO^{\bullet} \quad (4.12)$$

$$HCO^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2CO^{\bullet} \quad (4.13)$$

$$H_2CO^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_3CO \quad (4.14)$$

$$H_3CO^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_3COH \quad (4.15)$$

Özellikle Rh, Pd, Ni, Pt metalleri yüzeylerinde ters su gazı dönüşüm mekanizması etkin mekanizma sayılmaktadır ve bu mekanizma özellikle karbonmonoksitin metal yüzeylerinde tutunabilmesine bağlıdır. Şayet karbonmonoksit bağlanması güç ise mekanizma karbonmonoksit sentezi aşamasında kalmakta ve seçiciliği baskılamaktadır [76].



Şekil 4.1 Karbondioksitten metanol sentezi reaksiyon mekanizmaları [77]

Format mekanizmasına benzer olarak bir diğer karbondioksitten metanol reaksiyon mekanizması ise hidrokarboksil mekanizmasıdır. Hidrokarboksil mekanizması da

format mekanizması gibi bakır bazlı katalizörlerin yüzeyinde gerçekleşen etkin mekanizmadır. Hidrokarboksil mekanizmasına göre yüzeyde adsorplanmış karbondioksit molekülleri Eşitlik 4.16'da görüldüğü üzere öncelikle hidrokarboksile ($COOH^{\bullet}$) dönüşmektedir. Sırasıyla Eşitlik 4.17 üzerinden dihidroksikarben ($COHOH^{\bullet}$), Eşitlik 4.18 üzerinden hidroksimetilidin ($COH^{\bullet}$), Eşitlik 4.20 üzerinden hidroksimetilen ($HCOH^{\bullet}$), Eşitlik 4.21 üzerinden hidroksimetil ($H_2COH^{\bullet}$) ve son olarak Eşitlik 4.22 üzerinden metanol ($H_3COH^{\bullet}$) sentezi gerçekleşmiş olur [78].

$$CO_2^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow COOH^{\bullet} \quad (4.16)$$

$$COOH^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow COHOH^{\bullet} \quad (4.17)$$

$$COHOH^{\bullet} \rightarrow COH^{\bullet} + OH^{\bullet} \quad (4.18)$$

$$OH^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow HOH \quad (4.19)$$

$$COH^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow HCOH^{\bullet} \quad (4.20)$$

$$HCOH^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2COH^{\bullet} \quad (4.21)$$

$$H_2COH^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_3COH \quad (4.22)$$

Format mekanizmasından farklı olarak, hidrokarboksil mekanizması su varlığında etkinlik göstermektedir. Öyle ki su varlığı hidrokarboksil mekanizmasının format mekanizmasına baskın gelmesine neden olmaktadır. Su varlığında format mekanizmasında üretilen mono-$HCOO^{\bullet}$ molekülleri deaktive olarak bi-$HCOO^{\bullet}$ haline gelmekte dolayısıyla reaksiyon yolu devam edememektedir. Karbondioksit molekülleri su moleküllerinden gelen hidrojen ($H^{\bullet}$) atomlarını alarak karboksil ($COOH^{\bullet}$) haline gelmektedir. Bu yolla hidrokarboksil mekanizması reaksiyonlarda oluşan su sebebiyle baskın mekanizma haline gelmektedir [79].

4.2 Kullanılan Katalizörler

Metanol sentezinde etkin yan reaksiyonların varlığı ve karbondioksitin inert doğasından ötürü uygun bir katalizör kullanımı önem kazanmaktadır. Literatürde karbondioksitten metanol üretiminde elektrokatalizörler [80], fotokatalizörler [81] ve kimyasal katalizörler üzerinde çalışmalar olsa da çoğunlukla kimyasal katalizörler üzerine yoğunlaşıldığı görülmektedir. Kimyasal katalizörler arasında

homojen katalizörler, reaksiyon fazı ile aynı fazda olan katalizörlerdir. Dolayısıyla reaksiyon sonucunda ürün akımından çeşitli kompleks ayırma prosesleri ile ayrıştırılması gereken katalizörlerdir. Ayırma işlemlerinin parçası olan prosesler, ekipmanlar, sarf gibi etkenler maliyeti ve işgücünü arttırmakta, dolayısıyla homojen katalizör kullanımını kısıtlamaktadır. Öte yandan heterojen katalizörler, homojen katalizörlere zıt olarak reaksiyon ortamından farklı fazda olan katalizörlerdir ve reaksiyon akımına karışmamalarından ötürü kolaylıkla ayrıştırılabilmekte ve tekrar tekrar kullanılabilmektedir. Herhangi bir ek proses veya ekipmana ihtiyaç duyulmamasından ve tekrar tekrar kullanılabilirliklerinden ötürü heterojen katalizörler karbondioksitten metanol üretiminde gözde katalizör tipi olarak karşımıza çıkmaktadır [82].

4.2.1 Bakır bazlı katalizörler

Bakır bazlı, bakır çinko alümina yığın katalizörleri hali hazırda sentez gazından metanol üretiminde ticari olarak hidrojenasyon reaksiyonları için kullanılmaktadır [83]. Söz konusu katalizörler karbon bazlı hammaddelerin hidrojenasyonu açısından kendisini kanıtlamış, üzerinde bolca çalışma bulunan ve endüstride oldukça uzun bir süredir yer edinmiş katalizörlerdir. Her ne kadar karbondioksitten metanol üretimi de bir hidrojenasyon reaksiyonu olsa da bu katalizörlerin karbondioksitçe zengin akımlar kullanıldığında efektif olmadığı anlaşılmıştır [84]. Bakır çinko alümina yığın katalizörler üzerinde yapılan çalışmalarda, bu katalizörlerin karbondioksit içeriği zengin akımlar altında kullanıldığında tersine su gazı dönüşüm reaksiyonunda ortaya çıkan su buharı sebebiyle çok kısa sürelerde aktivitelerini kaybettiği tespit edilmiştir. Öte yandan karbondioksitten metanol üretimi sentez gazından üretime kıyasla düşük sıcaklıklarda etkin bir reaksiyon olması daha düşük sıcaklıklarda etkinlik gösteren katalizörlere ihtiyacı arttırmaktadır. Söz konusu bakır çinko alümina yığın katalizörler ise bu sıcaklıklarda yüksek etkinlik göstermekte başarısız bulunmuştur [79, 80]. Dolayısıyla hidrojenasyon reaksiyonlarında etkinliği kanıtlanmış bu katalizörlerin karbondioksit içeriği zengin akımlarda kullanımını sağlamak amacıyla modifiye edilmesi önemli ve etkili bir çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bakır çinko oksit bazlı katalizörlerin doğrudan karbondioksit içeriği zengin akımlar altında etkinliğini arttırmak amacıyla yapılan çalışmalarda, reaksiyonun katalizör yüzey özelliklerinden büyük oranda etkilendiği belirlenmiştir [81-83]. Bakır çinko

alümina katalizörleri bileşiminde bulunan hem bakır hem de çinko oksit metanol sentezinde aktiftir, ancak iki metalin uygun karışımı sayesinde çok daha yüksek metanol seçiciliği elde edildiği görülmüştür [84, 85]. Reaksiyonun doğrudan metal yüzeylerinden ziyade bakır ve çinko arasında oluşan ara yüzeylerde gerçekleşmesi bu durumu açıklar niteliktedir [92]. Söz konusu ara yüzeylerde bakır atomları kısmi olarak yükseltgenmiş bir biçimde (Cu^{+}) kararlı halde bulunurken, çinko oksit molekülleri ise kısmen indirgenerek ZnO_x formunu oluşturmakta ve Cu-O-Zn ara yüzeyleri oluşturarak reaksiyonun etkinliğini arttırdığı yönde literatürde bir uzlaşma mevcuttur [87, 88].

Bakır çinko bazlı katalizörlerin doğrudan karbondioksit içeriği zengin akımlar altında kullanılmasını amaçlayan çalışmalarda bu katalizörlerin çeşitli şekillerde modifiye edildiği görülmektedir. Bu modifikasyonlar ile katalizör yapısındaki bakır çinko ara yüzeylerini arttırmak, metallerin iyi ve homojen dağılımını sağlamak, katalizörün stabilitesini arttırmak gibi özellikler hedeflendiği görülmektedir. Söz konusu modifikasyonlar çeşitli promotörlerin eklentisi ile veya katalizör malzemesinin uygun bir destek yüzeyine yüklenmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir.

Bakır çinko ara yüzeylerinin metanol üretkenliğine etkisini inceleyen bir çalışmada, CuZn alaşımı ile Cu-ZnO bimetalik yapılarının farkı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre CuZn alaşımı reaksiyon koşullarında kısa sürede çinko metalinin oksitlenmesi sonucu Cu-ZnO yapısına benzer bir hale gelerek bakır çinko ara yüzeylerinde reaksiyonun gerçekleştiği ortaya atılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar literatürde bolca bulunan bakırın kısmi oksitlenmesi sonucu Cu-O-Zn yapılarının oluştuğuna işaret etmektedir [95]. Metanol sentez reaksiyonun bakır ve çinko metalleri arasında oluşan ara yüzeylerde gerçekleştiği düşünülmektedir. Dolayısıyla katalizör yapısında bulunan metallerin miktarlarının değiştirilmesi ile katalitik performansın optimize edilebilmesi mümkün görülmektedir. Bu amaçla yapılan bir çalışmada Witoon ve arkadaşları optimum bir Zn/Cu metal oranı (kütlece 0,75) yakalamış ve bu orana göre sentezlenen katalizör örneklerinde metanol veriminin ve seçiciliğinin desteklendiği sonucuna ulaşmıştır [96].

Karbondioksitten metanol sentezinde bakır çinko katalizörlerin morfolojik özellikleri üzerine yapılan bir çalışmada katalizör tanecik boyutunun metanol seçiciliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, bakır ve çinko

tanecik boyutlarının katalizörün içeriğindeki bakır miktarı ile doğru orantılı olarak büyüdüğü görülmüştür. Çinko oksit taneciklerinin boyutu da yüklenen bakır miktarından doğrudan etkilenmektedir. Elde edilen bir diğer sonuç ise, az miktarda bakır yüklemesi sonucu elde edilen küçük tanecik boyutlu (>8 nm) katalizör örneklerinde metanolden çok tersine su gazı dönüşüm reaksiyonu ile karbonmonoksit sentezlendiği görülmüştür. Tanecik boyutu arttıkça (<40 nm) sentezlenen karbonmonoksit miktarının çok fazla etkilenmediği, ancak sentezlenen metanol miktarının önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Yapılan çalışmaya göre, tersine su gazı dönüşüm reaksiyonu ile metanol sentezlerinin gerçekleştiği aktif bölgeler birbirinden farklıdır. Dolayısıyla, yüksek bakır yüklemesi metanolün seçiciliğini arttıran bir olgu olarak karşımıza çıkmaktadır [97].

4.2.2 Promotörler

Bakır çinko katalizörlerin etkinliğini arttırmaya yönelik yapılan bir çalışmada Pd metalinin promotör olarak kullanımı düşünülmüştür. Esasen Pd metali tersine su gazı dönüşüm reaksiyonunu katalizleyen bir metal olarak bilinse de çinko ile bir alaşım oluşturması sağlanarak metanol sentezinde aktif olabildiği tespit edilmiştir. Öte yandan %1 gibi çok düşük miktarlarda Pd kullanılsa bile katalizör maliyetinin önemli ölçüde artması ciddi bir dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır [98].

Bakır çinko katalizörlere yapılan eklentilere bir diğer örnek ise Ga eklentisi olarak literatürde çokça çalışmada yer edinmiştir. Schumann ve arkadaşları bakır çinko katalizörlerinin yapısında Ga metalinin yapısal bir promotör olarak görev aldığını savunmuştur [99]. Benzer şekilde bir çalışmada Tsang ve arkadaşları Ga eklentisi sonucu çinko oksit yapılarının indirgenerek çinko metali haline geldiği ve CuZn bimetalik nanopartiküllerinin oluşumunu desteklediğini öne sürmüştür [100]. Bu yolla daha fazla bakır çinko ara yüzeyi elde edilmiş ve metanol seçiciliğini arttırmayı başarmışlardır. Çeşitli başka çalışmalarda ise Ga eklentisi ile bakırın katalizör yüzeyinde dağılımının iyileştiğini dolayısıyla aktif alan yüzeyinin arttırılabildiği tespit edilmiştir [94, 95]. Toyir ve arkadaşları ise az miktarlarda Ga eklentisi sonucu bakırın katalizör yapısında kısmi okside olmuş bir halde stabilize edilerek Cu^{+} formuna geçtiğini belirlemiştir [103]. Reaksiyon koşullarında var olan bu form, Cu-O-Zn yapılarının varlığına işaret etmektedir.

Bakır bazlı katalizörlere yapılan bir diğer eklenti ise La metalinin promotör olarak kullanımı olarak karşımıza çıkmaktadır. La metali eklentisinin sağladığı etkilerin incelendiği bir çalışmada bakır bazlı katalizör yapısına eklenen La metalinin yapısal değişimlere sebep olduğu belirlenmiştir. Bu değişimler eklenen La miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Eklenen La miktarı arttıkça katalizörün ve aynı zamanda bakırın ve katalizör yapısındaki bazik yüzeylerin alanları artış göstermekte ancak belli bir limiti aşıldığında ise bakır yüzey alanının düşüşe geçtiği görülmüştür. Bakır yüzeyleri, metanol sentezi için bir aktif yüzey oluşturduğundan yüzey alanının karbondioksit dönüşümü ile doğrudan ilişkili olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla çalışmanın sonuçlarına göre, La eklentisi bakırın yüzeyde dağılımını iyileştiren bir etki ve bazik yüzeylerin artışını sağlarken, aşırı La eklentisi sonucu bu etkinin tam tersi şekilde bakır yüzey alanını düşüren bir etmen olduğu belirlenmiştir [104].

4.2.3 Destek Malzemeleri

Bakır çinko katalizörlerin metanol sentezindeki etkinliğini ve stabilitesini arttırmak için yapılan bir diğer uygulama ise katalizörün bir destek malzemesinin üzerine yüklenmesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu yolla katalizör yapısında destek malzemesinin genel olarak yüksek yüzey alanı değerlendirilmekte ve aynı zamanda yapısal stabilite kazandırılmaktadır. Bu amaçla Al_2O_3, SiO_2, vb. çeşitli malzemeler katalizör destek malzemesi olarak kullanılabilmektedir. Destek malzemeleri aynı zamanda elektron alışverişinde etkin bir promotör olarak da davranabilmektedir. Metanol sentezinde destek malzemesinin asıl görevi yapıya karbondioksit moleküllerini çekmek olarak düşünüldüğünden bazik bir yapıda olması ve suyu itecek şekilde hidrofobik bir davranış aranan özelliklerdir.

Destekli bakır çinko katalizörler açısından literatür incelendiğinde destek malzemesi olarak Al_2O_3, SiO_2 vb. standart destek malzemelerine ek olarak ZrO_2'in büyük ilgi gördüğü belirlenmiştir. ZrO_2 yapısı, reaksiyon ortamındaki yükseltgen veya indirgen ortamlarda yüksek stabilite göstermesi sebebiyle iyi bir destek malzemesi olarak görülmektedir. Aynı zamanda katalizör yüzeyinde bakırın dağılımını iyileştirdiği de belirlenmiştir. İyi bir bazik özellik gösterdiğinden asidik yapıdaki karbondioksitin katalizör yüzeyine adsorpsiyonunu destekleyerek katalizörün aktif bölgelerine karbondioksit transferini desteklemektedir. Bir diğer etken olarak ZrO_2 yapısı hidrofobik bir özellik gösterdiğinden bakır çinko

katalizörleri ile karbondioksitten metanol sentezi açısından en büyük engel olan su buharı sonucu deaktivasyon problemine doğrudan etki eden bir destek malzemesi olarak görülmektedir [79].

Bakır çinko katalizörlerin zirkonya desteği üzerine yüklenmesini inceleyen bir çalışmada metanol üretim performansının doğrudan kullanılan zirkonya destek malzemesinin yapısına bağlı olduğu belirlenmiştir. 3 farklı zirkonya fazından bahsetmek mümkündür. Bunlar; amorf, tetragonal ve monoklinik zirkonya olarak bilinir. Yapılan çalışmaya göre, destek olarak kullanılan zirkonya fazı değiştiğinde katalizörün aktivitesi de değişiklik göstermektedir. Katalizör morfolojisine bakıldığında monoklinik zirkonyanın daha büyük bakır kristallerine elverişli olduğu belirlenmiştir. Buna karşılık diğer iki fazda ise daha iyi bakır dağılımı sonucu daha küçük tanecik boyutları görülmektedir [95, 98]. Dolayısıyla bakır yüzey alanı açısından bakıldığında en düşük değer monoklinik zirkonyaya aittir. Katalizör aktif metalinin indirgenebilirliği üzerine yapılan bir çalışmada metal dağılımından ötürü amorf zirkonya, tetragonal zirkonyaya kıyasla daha iyi indirgenme sağlarken dağılıma zıt bir sonuç olarak monoklinik zirkonya en iyi indirgenmeyi sağlamıştır. Bu durum bir başka çalışmada elde edilen sonuçlara göre monoklinik zirkonya ile metal tanecikleri arasındaki etkileşimin düşük olmasına bağlanmıştır [106]. Destek yapısının reaktifleri adsorplama açısından önemi hatırlandığında karbondioksitin yapıya adsorplanması önemli bir destek özelliği olarak görülmelidir. Bu anlamda yapılan bir çalışmada monoklinik zirkonyanın en iyi karbondioksit adsorpsiyonunu sağladığı belirlenmiştir. Bu durum monoklinik zirkonyanın diğer fazlara kıyasla daha güçlü bazik özellik göstermesine atfedilmiştir [100, 101].

Zirkonya fazının katalitik performansa etkisi incelendiği bir çalışmada, yüzey alanından öne gelen bir sıralama olduğu belirlenmiştir. Yüzey alanı olarak sırasıyla amorf, tetragonal ve monoklinik zirkonya sıralaması ile dönüşüm oranları örtüşmektedir. Öte yandan seçicilik tarafında ise tetragonal, amorf, monoklinik sıralaması ile karşılaşılmıştır. Her ne kadar seçicilik ve dönüşüm değerleri açısından en düşük değerlere sahip olsa da monoklinik zirkonya sıcaklık artışıyla bu değerleri stabil bir şekilde korumayı başarırken amorf ve tetragonal zirkonya fazlarında sıcaklığın yükselmesi ile ciddi düşüşler meydana gelmiştir. Dolayısıyla monoklinik zirkonya en stabil faz olarak karşımıza çıkmaktadır [106].

5
DENEYSEL ÇALIŞMA

Tez çalışması kapsamında ideal katalizöre ulaşmak amacıyla kademeli olarak çeşitli parametreler irdelenmiştir. İlk olarak destekli yapıda bakır bazlı katalizörler 3 farklı sentez yöntemiyle sentezlenerek dönüşüm, seçicilik ve verim gibi katalitik performans çıktıları açısından değerlendirilmiş ve en iyi sentez yöntemi seçilmiştir. Daha sonra en iyi sentez yöntemi kullanılarak 2 farklı metal bileşiminde katalizörler sentezlenmiş ve daha iyi olan metal oranı seçilmiştir. Yapılan sentez yöntemi ve metal bileşimi testlerinin sonuçları doğrultusunda en iyi katalizör örneği için promotör çalışmaları yapılmıştır.

5.1 Kullanılan Kimyasal ve Gazlar

Deneysel çalışmalarda gerek sentez işlemlerinde gerekse reaksiyon testlerinde çeşitli kimyasallar ve gazlar kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar ve gazlar Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1 Kullanılan kimyasal ve gazlar

Kimyasal & Gaz	Formül	Kullanım Amacı	Özellikler	Marka
Yüksek saflıkta kuru hava	N_2 (%79) O_2 (%21)	Kalsinasyon	%99,999	Linde
Yüksek saflıkta azot	N_2	Reaksiyon, karakterizasyon	%99,999	Linde
Yüksek saflıkta karbondioksit	CO_2	Reaksiyon	%99,999	Linde
Yüksek saflıkta hidrojen	H_2	Reaksiyon, karakterizasyon	%99,995	Linde
Yüksek saflıkta helyum	He	Karakterizasyon	%99,99	Linde

Tablo 5.1 Kullanılan kimyasal ve gazlar (devamı)

Bakır nitrat (hemi)pentahidrat	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$	Katalizör sentezi	%98	Sigma-Aldrich
Çinko nitrat hekzahidrat	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Katalizör sentezi	%99	Alfa Aesar
Galyum nitrat hidrat	$Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	Katalizör sentezi	+%98	Sigma-Aldrich
Lantan nitrat hekzahidrat	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Katalizör sentezi	%99,999	Sigma-Aldrich
Sitrik asit, susuz	$(HOOCCH_2)_2C(OH)COOH$	Katalizör sentezi	>%99	Sigma-Aldrich
Monoklinik zirkonya	m-ZrO_2	Katalizör sentezi	50-150 µm	-
Sodyum karbonat	Na_2CO_3	Katalizör sentezi	0,1 M	Sigma-Aldrich
Kuartz	SiO_2	Reaksiyon	50-150 µm	-

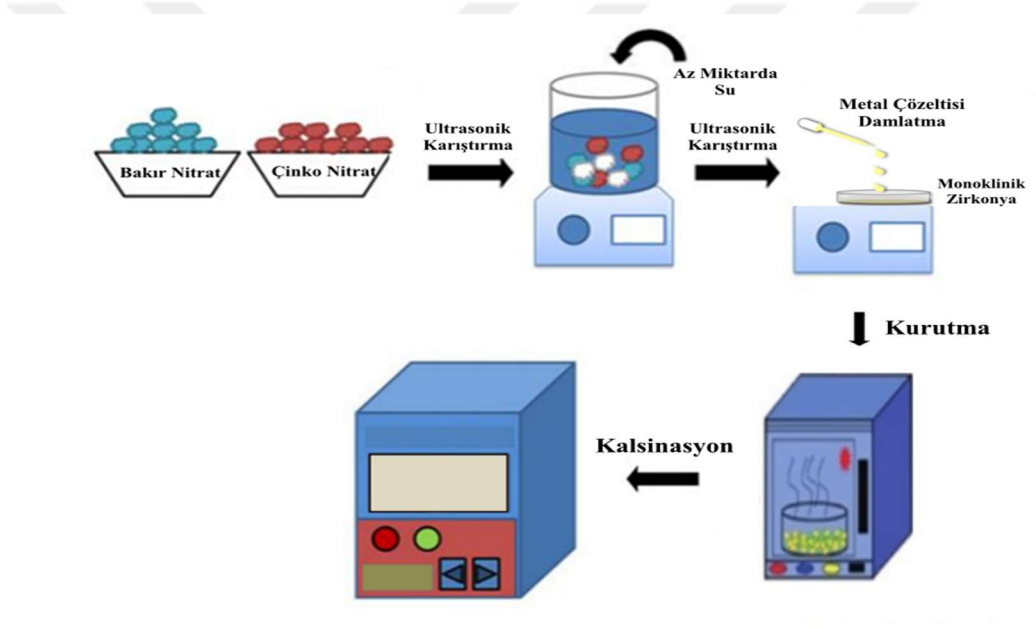
5.2 Sentez yöntemleri

Karbondioksitten katalitik metanol sentezi için çeşitli katalizör örnekleri ıslak emdirme (IWI), sol-jel (SG) veya destek üzerine çöktürme (DP) yöntemleri uygulanarak sentezlenmiştir. Yapılan tüm sentez çalışmalarında bakır, çinko, galyum ve lantan gibi metaller nitratları halinde kullanılmıştır. Ticari monoklinik zirkonya (MZ) destek materyali olarak herhangi bir modifikasyon uygulanmadan kullanılmıştır. Tablo 5.2'de tüm yöntemlere göre hazırlanmış numunelerle ilgili bilgiler özet olarak verilmiştir.

5.2.1 Islak emdirme yöntemi

Islak emdirme yöntemi (IWI), çalışma kapsamında kullanılan ilk sentez yöntemidir. Bu yöntem, basit, hızlı ve komplikasyonlara çok fazla yer vermemesi açısından öne çıkmaktadır ancak yüksek oranlarda yüklemelere elverişli olmaması, homojen dağılımın güçlüğü gibi sebeplerden dolayı dezavantajlı durumdadır.

Yönteme göre; katalizör formülasyonunda bulunan metallerin nitrat tuzları bir beher içerisinde ultrasonik karıştırıcı yardımıyla çözücü içerisinde çözdürülmüştür. Metal tuzlarının içerisinde çözüneceği çözücü miktarı, ıslak emdirme yönteminde kritik bir faktördür. Yöntemin ideal şekilde uygulanabilmesi için çözücü miktarı, kullanılan destek malzemesinin gözeneklerini dolduracak kadarla sınırlanmalıdır. Dolayısıyla destek malzemesinin gözeneklerine ne kadar çözücü alındığını tayin etmek adına destek malzemesi olan monoklinik zirkonya 1 gram tartılarak behere alınmıştır. Ultrasonik karıştırıcı üzerinde şırınga ile çözücü olarak seçilen distile su destek malzemesinin üzerine damlatılmıştır. Damlatılan çözücünün destek yapısına girmeyi kestiği noktada çözücü eklentisi kesilerek gram destek başına kullanılması gereken çözücü miktarı belirlenmiştir.



Şekil 5.1 Islak emdirme yöntemi şematik gösterimi

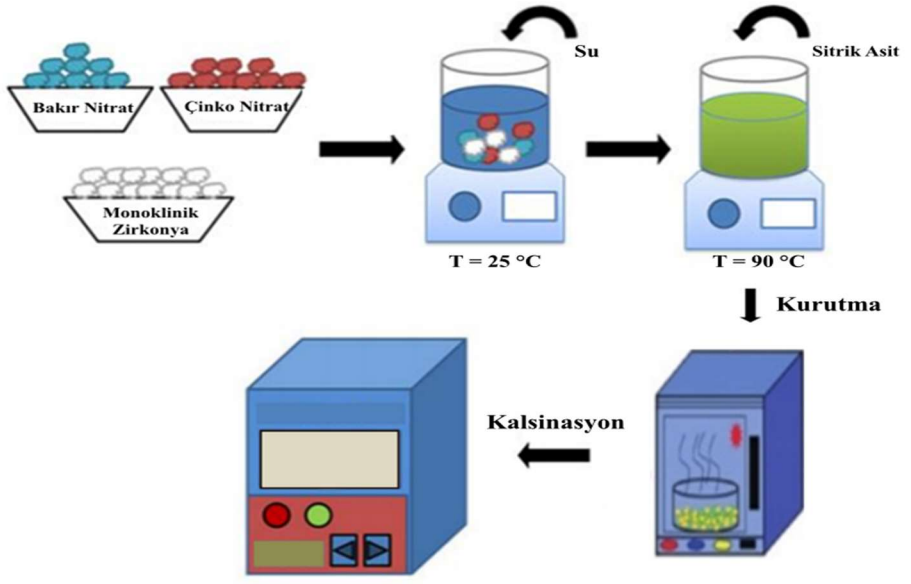
Gereken çözücü miktarında metal tuzlarının çözünebilmesi için metal tuzları ile tespit edilen miktarda distile su bir beher içerisine alınarak 30 dakika boyunca ultrasonik karıştırıcıda tutulmuştur. Daha sonra metal tuzları çözeltisi bir şırıngaya çekilerek kuru, toz halde destek malzemesinin üzerine ultrasonik karıştırıcı üzerinde damlatılmıştır. Çözeltinin tamamı eklendikten sonra destek-çözelti bulamaç halde ultrasonik karıştırıcı üzerinde 2 saat boyunca tutulmuş ve çözeltinin gözeneklere iyice dağılması sağlanmıştır. Sonrasında, sentez karışımı vakum altında 60 °C koşullarında bir vakum etüvde 12 saat kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan örnekler 300 °C, 4 saat boyunca 0,2 mL dk^{-1} saf kuru hava akımı altında

kalsine edilmiştir. Islak emdirme yöntemine göre yapılan sentez prosedürünün şematik bir gösterimi Şekil 5.1'de verilmiştir.

5.2.2 Sol-jel yöntemi

Sol-jel (SG) yöntemi çalışma kapsamında kullanılan bir diğer sentez yöntemidir. Literatrüde sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş katalizörlerin iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir [109]. Dolayısıyla yöntemin katalizör performansı üzerindeki etkileri karşılaştırma kapsamına alınmıştır.

Yönteme göre; katalizör formülasyonunda bulunan metallerin nitrat tuzları ıslak emdirme yöntemine benzer olarak bir beher içerisinde ultrasonik karıştırıcı yardımıyla uygun bir çözücü içerisinde çözdürülür. Yöntemin ıslak emdirme yönteminden ayrıştığı nokta ise metal tuzları çözeltisine toplam metal mol miktarına oranlı olarak jelleştirici ajan eklenmesidir. Ek olarak, kullanılan çözücü miktarında bir kısıt yoktur.



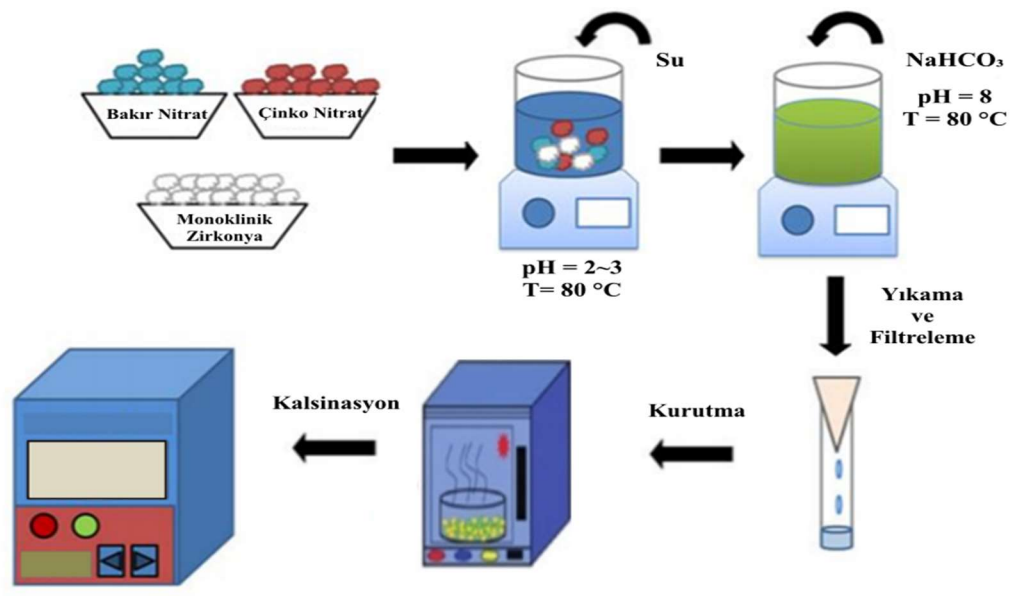
Şekil 5.2 Sol–jel yöntemi şematik gösterimi

Dolayısıyla yüklenebilecek metal miktarı çok daha geniş bir yelpazeye sahiptir. Jelleştirici ajan yardımıyla çözelti, çözücü uçurulduğunda bir jel formuna gelir ve jelleştirici ajan metal tuzlarının destek malzemesine sıkıca bağlanmasında rol almaktadır. Çalışma kapsamında jelleştirici ajan olarak sitrik asit kullanılmış ve toplam metal molünün 1,5 katı olacak şekilde miktarı ayarlanmıştır [109]. Hazırlanan metal karışımı ve jelleştirici ajan çözeltisi 30 dakika ultrasonik

karıştırıcı içerisinde bırakıldıktan sonra içerisinde belirli miktarda çözücü ve çözücü içerisine dağılmış toz halde destek malzemesi olan bir behere aktarılır. Bir manyetik balık ile ideal karıştırma sağlanarak çözelti 90 °C'de 2 saat boyunca tutularak çözücünün uçurulması sağlanmıştır. İşlem sonucunda jel haline gelen çözelti 60 °C'deki bir vakum etüvde 12 saat boyunca tutulmuştur. Kurutulan örnekler 300 °C'de 4 saat boyunca 0,2 mL dk^{-1} saf kuru hava akımı altında kalsine edilmiştir. Yapılan işlemler şematik olarak Şekil 5.2'de verilmiştir.

5.2.3 Destek üzerine çöktürme yöntemi

Destek üzerinde çöktürme (DP) yöntemi esasen çöktürme yöntemi olarak bilinen yöntemin çözelti içerisinde bir destek materyali varlığında gerçekleştirilmesi olarak görülebilir. Çöktürme yöntemi, iyi homojenlik sağlanması, yüksek miktarlarda metal yükleyebilme kapasitesi gibi avantajlarından ötürü literatürde çokça yer edinmiştir. Aynı zamanda ticari bakır çinko alümina katalizörleri çöktürme yöntemi ile sentezlenmektedir. Yöntemin şematik bir gösterimi Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3 Destek üzerine çöktürme yöntemi şematik gösterimi

Yönteme göre; metallerin nitrat tuzları yeterli miktarda çözücü içerisine alınarak ultrasonik karıştırıcıda 30 dakika boyunca tutularak çözdürülmüştür. Metal tuzları çözeltisi, içerisinde bir miktar çözücü ve çözücü içerisinde dağılmış toz halde destek malzemesi bulunan bir behere aktarılmıştır. Manyetik balık yardımıyla çözeltide ideal karıştırma sağlanmıştır. Son durumda çözelti 80 °C ve çözelti pH'ı kullanılan metal türüne göre 7 veya 8'e ayarlanmıştır. Çözelti pH'ını ayarlamak için

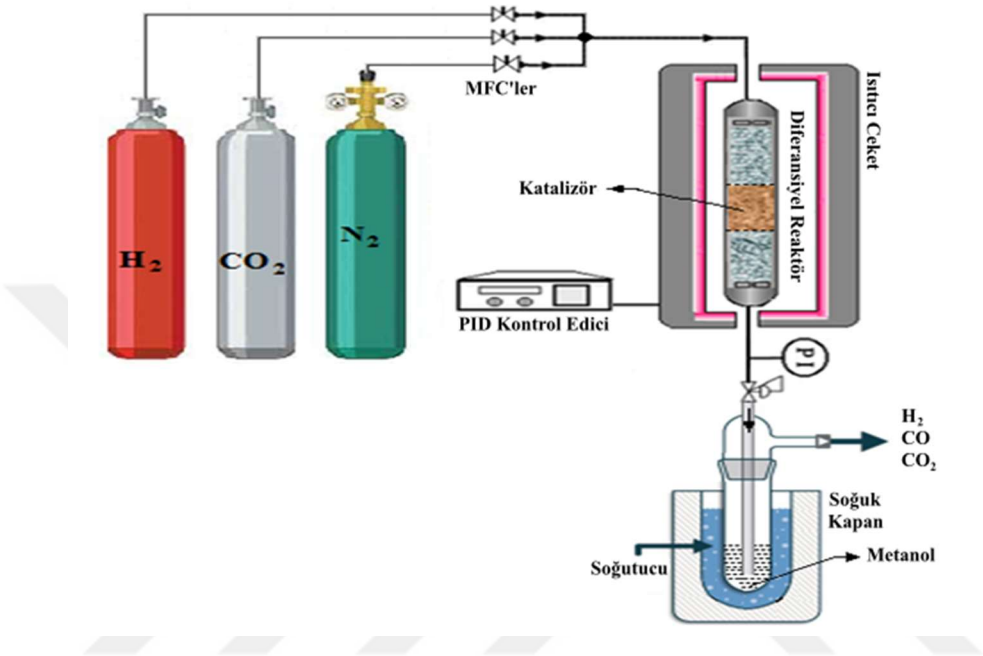
0,5 M Na_2CO_3 çözeltisi damlalar halinde çözeltiye eklenmiş ve pH metre yardımıyla anlık olarak ölçüm yapılmıştır. Sıcaklık ve pH'ı ayarlanan çözelti 2 saat bu koşullarda tutularak karıştırılmış ve çökelti oluşumu sağlanmıştır. İşlem sonunda karıştırma ve ısıtma durdurularak 30 dakika boyunca çökeltilerin çözeltinin dibine çökmesi beklenmiş ve sonrasında çözelti ve çökelti karışımı bir filtreden geçirilerek ayrıştırılmıştır. Çökelti üzerinde istenmeyen iyon kalıntılarını önlemek amacıyla çökelti, filtre üzerinde saf su ile yıkanmıştır. Çökelti üzerinden geçen su pH'ı saf suya eşitlenene kadar yıkama sürdürülmüştür. Yıkanan çökelti 60 °C'de bir vakum etüvde 12 saat boyunca tutulmuştur. Kurutulan örnekler 300 °C'de 0,2 mL dk^{-1} saf kuru hava akımı altında 4 saat boyunca kalsine edilmiştir.

Tablo 5.2 Çeşitli yöntemlere göre sentezlenen katalizör örnekleri

Katalizör	Yöntem	Metal Miktarları (ağırlıkça)
20Cu10Zn/MZ-IWI	Islak emdirme	%20 Cu, %10 Zn, %70 MZ
20Cu10Zn/MZ-SG	Sol-jel	%20 Cu, %10 Zn, %70 MZ
20Cu10Zn/MZ-DP	Destek üzerine çöktürme	%20 Cu, %10 Zn, %70 MZ
33Cu25Zn/MZ-SG	Sol-jel	%33 Cu, %25 Zn, %42 MZ
33Cu25Zn/MZ-DP	Destek üzerine çöktürme	%33 Cu, %25 Zn, %42 MZ
33Cu25Zn3Ga/MZ-DP	Destek üzerine çöktürme	%33 Cu, %25 Zn, %3 Ga, %39 MZ
33Cu25Zn5Ga/MZ-DP	Destek üzerine çöktürme	%33 Cu, %25 Zn, %5 Ga, %37 MZ
33Cu25Zn8Ga/MZ-DP	Destek üzerine çöktürme	%33 Cu, %25 Zn, %8 Ga, %34 MZ
33Cu25Zn3La/MZ-DP	Destek üzerine çöktürme	%33 Cu, %25 Zn, %3 La, %39 MZ
33Cu25Zn5La/MZ-DP	Destek üzerine çöktürme	%33 Cu, %25 Zn, %5 La, %37 MZ
33Cu25Zn8La/MZ-DP	Destek üzerine çöktürme	%33 Cu, %25 Zn, %8 La, %34 MZ

5.3 Katalitik Reaksiyon Test Düzeneği

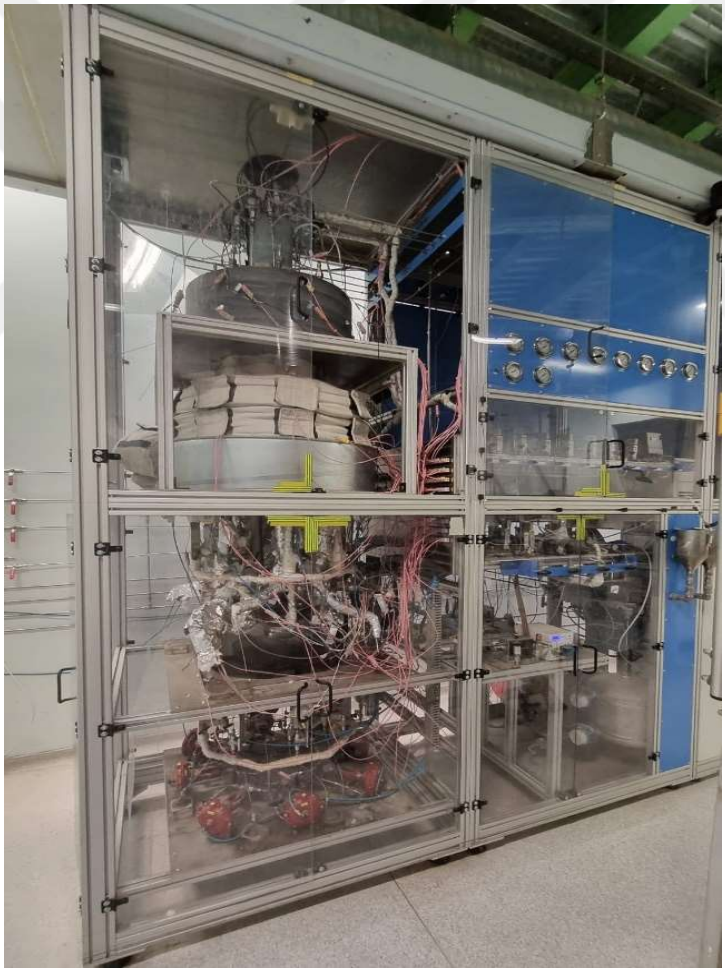
Katalizörlerin reaksiyon performanslarını değerlendirmek amacıyla yapılan deneylerde Şekil 5.5'te verilen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), Enerji Enstitüsü, Gaz Teknolojileri Laboratuvarı'na ait laboratuvar ölçekli reaksiyon test düzeneği kullanılmıştır.



Şekil 5.4 Deney düzeneğinin şematik gösterimi

Deney sisteminin tek bir reaktör üzerinden şematik gösterimi Şekil 5.4'te verilmiştir. Sistem, 100 bar, 500 °C koşullarına kadar işlem yapabilmekte ve sıcaklık, basınç, akış debisi gibi parametrelerin otomatik kontrol sistemleriyle kontrol edildiği bir laboratuvar ölçekli reaksiyon test sistemdir. Sisteme doğrudan gaz tüplerinden veya sıvı tanklarından besleme yapma imkanı mevcuttur. Beslenen gaz haldeki bileşenler öncelikle bir gaz karışım tankında karıştırılarak istenen operasyon basıncına ayarlanmakta ve sonrasında paslanmaz çelikten imal edilmiş, 7 mm çapa sahip, sabit yatak, boru akışlı, 8 adet paralel reaktöre ayrı ayrı beslenebilmektedir. Reaktörden çıkan gaz karışımı öncelikle sıcaklığı kontrol edilebilen hatlar vasıtasıyla bir sıcak kapana gelerek burada yüksek kaynama noktasına sahip bileşenler istenen sıcaklıkta ayrıştırılarak toplanabilmektedir. Sıcak kapandan çıkan akım ise bir soğuk kapana gelerek burada daha düşük kaynama noktalarına sahip bileşenler aynı şekilde sıcaklık ayarlaması ile ayrıştırılabilmekte ve toplanabilmektedir. Sisteme doğrudan bir gaz kromatografi cihazı (Agilent

Technologies, 7890A GC System) bağlıdır ve beslenen gaz karışımı ile çıkan gaz karışımı bileşimleri bu gaz kromatografi cihazı sayesinde tespit edilebilmektedir. Sıcak ve soğuk kapanda tutulmuş olan sıvı ürünler ise numune kaplarına alınarak enjektör sistemi monte edilmiş olan bir başka gaz kromatografi cihazında (Agilent Technologies, 6890N GC System & Agilent Technologies 7033D Series Injector) analiz edilmiştir. Reaktör sisteminin basıncını istenen değerlerde sabit tutmak adına geri basınç regülatörleri kullanılmıştır. Sıcaklık ayarlamaları için sistemin çeşitli bölgelerinde termokupl monte edilerek sıcaklık değerleri belirlenmiş, elektronik olarak ısıtılarak otomatik kontrole tabi tutulmuştur. Gaz akışlarının istenen değerlerde olmasını sağlamak adına öncesinde kalibre edilmiş ve yüksek basınca dayanıklı kütle akış kontrolcüleri (MFC) kullanılmıştır.



Şekil 5.5 Laboratuvar ölçekli katalitik reaksiyon sistemi (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), Enerji Enstitüsü, Gaz Teknolojileri Laboratuvarı)

Deneysel prosedürde; 0,5 g katalizör örnekleri kütlece bire bir oranında benzer partikül boyutlarında kuartz ile karıştırılarak seyreltilmiş ve reaktörlere

yüklenmiştir. Katalizör yüklemesi öncesi reaktörlere yeterli miktarda cam yünü eklenerek sabit yatak koşullarında çalışma amaçlanmıştır. Reaksiyon sistemine katalizör örnekleri yüklemesi yapıldıktan sonra kalsine haldeki katalizörler bir ön işlem olarak 80:20, H_2:N_2 akımı altında, atmosferik basınçta, 300 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. İndirgeme işlemi sonrasında reaktörler istenen gaz karışımı olan 67,5:22,5:10 (H_2:CO_2:N_2) oranında ayarlanmış ve sıcaklık, basınç ve debi koşulları da ayarlanarak reaksiyon süreci başlatılmıştır. Tüm işlemler sırasında online GC üzerinden okumalar yapılarak istenen karışımların doğruluğu kontrol edilmiştir.

5.4 Karakterizasyon Yöntemleri

Deneysel prosedürlerde, reaksiyon testlerinde ve katalizör ile destek malzemelerinin morfolojik, yapısal, kimyasal özelliklerini tayin etmek amacıyla çeşitli karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Uygulanan karakterizasyon yöntemlerinin bir özeti Tablo 5.3'te verilmiştir.

Tablo 5.3 Karakterizasyon yöntemleri özet tablosu

Yöntem	Ekipman	Amaç
Azot Adsorpsiyon İzotermleri (BET)	Hiden Isochema IGA WR13701	Yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek çaplarının tayini
X-Işını Kırınımları (XRD)	Rigaku Miniflex600	Aktif fazların ve kristal boyutlarının tayini
Sıcaklık Programlı İndirgenme (H2-TPR)	Hiden Isochema IGA WR13701	İndirgenme performanslarının tayini
İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)	PerkinElmer Optima 2100 DV	Katalizör yapısındaki metal miktarlarının tayini

5.4.1 Gaz kromatografi analizi

Reaksiyon sisteminde yapılan katalitik aktivite testlerinde, reaktörlere beslenen ve reaktörlerden çıkan gaz karışımlarının bileşimleri doğrudan reaksiyon sistemine bağlı olan ve sisteme entegre (online) çalışan bir gaz kromatografi cihazı (Agilent Technologies, 7890A) kullanılarak ölçülmüştür.

Reaksiyon sisteminde yapılan katalitik aktivite testlerinde aynı zamanda sıvı ürünler ayrıştırılarak toplanmış, bu ürünlerin içeriği başka bir gaz kromatografi cihazı (Agilent Technologies, 7033D) kullanılarak analiz edilmiştir.

5.4.2 Azot adsorpsiyon izotermleri

Çeşitli parametrelere göre sentezlenmiş olan katalizör örneklerinin yüzey karakteristik özelliklerinin incelenmesi amacıyla IGA HIDEN ISOCHEMA/WR13701 cihazı ile azot gazı kullanılarak -195 °C koşullarında N_2 adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır. İşlem öncesinde 45 mg katalizör örneği 150 °C koşullarında vakum altında gözeneklerde bulunması muhtemel tüm bileşenlerden arınmak üzere gaz giderme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen adsorpsiyon izotermleri üzerinden Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi ile katalizör örneklerinin yüzey alanları m^2/g cinsinden hesaplanmıştır. Katalizör örneklerinin gözenek yapıları hakkında bilgi edinmek amacıyla analiz sonuçları kullanılarak Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metoduna göre gözenek çapları hesaplanmıştır.

5.4.3 Sıcaklık programlı indirgenme testleri

Katalizör örneklerinin indirgenme performansının irdelenmesi amacıyla hidrojen gazı kullanılarak değişik sıcaklıklarda hidrojen tüketimi izlenerek katalizör örneklerinin IGA HIDEN ISOCHEMA/WR13701 cihazında sıcaklık programlı indirgenme testleri gerçekleştirilmiştir. İşlem 100 mg kalsine haldeki katalizör örnekleri üzerinden 50 mL/dk H_2/Ar gaz karışımı (%5 H_2) geçirilerek bu sırada 5 °C/dk hızda 700 °C'ye kadar ısıtılması şeklinde gerçekleştirilmiştir.

5.4.4 ICP-OES analizi

Elde edilen katalizör örneklerinin istenen bileşimlere sahip olup olmadığını tayin etmek amacıyla PerkinElmer Optima 2100 DV cihazında indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) testleri gerçekleştirilmiştir. 250 mg

katalizör örnekleri analiz öncesi eritme yöntemi ile uygun çözeltilere alınmış ve distile su ile seyreltilmiştir. Akabinde katalizör numunelerinin bileşimleri belirlenmiştir.

5.4.5 X-ışını kırınım testleri

Çeşitli yöntemlerle veya bileşimlerde sentezlenmiş olan katalizör örneklerinin yapısında bulunan fazların belirlenmesi ve kristal boyutlarının hesaplanması amacıyla katalizör örnekleri Rigaku Miniflex600 cihazı kullanılarak paternleri Cu-Kα radyasyonu (λ = 0,154 nm) altında izlenmiş ve 2θ açıları 10-80 °C aralığında kaydedilerek X-Işını Kırınımı paternleri çıkarılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre katalizör yüzeyinde baskın olarak bulunan fazlar belirlenmiş ve Debye-Sherrer metodu ile bu fazların kristal boyutları hesaplanmıştır.

5.5 Katalitik Reaksiyon Testi Hesaplamaları

Reaksiyon testlerinde katalitik aktivite parametreleri incelemesinde aşağıda verilen denklemler kullanılmıştır.

- Besleme akımı toplam molar debisi;

$$F_{giriş}\left(\frac{mol}{saat}\right) = \frac{V}{22,4}$$

V; Besleme akımı hacimsel akış hızı (L/saat)

- Besleme akımı komponent bazlı molar debileri;

$$F_{i,giriş}\left(\frac{mol}{saat}\right) = F_{giriş}\ x\ y_i$$

$F_{giriş}$; Besleme akımı toplam molar debisi (mol/saat)

y_i; Besleme akımındaki komponentin molar fraksiyonu

- Çıkış akımı toplam molar debisi;

$$F_{çıkış}\left(\frac{mol}{saat}\right) = F_{giriş}\ x\ \frac{y_{N_2,giriş}}{y_{N_2,çıkış}}$$

$F_{giriş}$; Besleme akımı toplam molar debisi (mol/saat)

$y_{N_2,giriş}$; Besleme akımındaki azot molar fraksiyonu

$y_{N_2,çıkış}$; Çıkış akımındaki azot molar fraksiyonu

- Çıkış akımı komponent bazlı molar debileri;

$$F_{j,çıkış}\left(\frac{mol}{saat}\right) = F_{çıkış} \text{ x } y_j$$

$F_{çıkış}$; Çıkış akımı toplam molar debisi (mol/saat)

y_j; Çıkış akımındaki komponentin molar fraksiyonu

- Yüzde CO_2 Dönüşümü;

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,giriş} - F_{CO_2,çıkış}}{F_{CO_2,giriş}} \text{ x } 100$$

$F_{CO_2,giriş}$; Reaktör girişinde karbondioksitin saat cinsinden molar debisi (mol/saat)

$F_{CO_2,çıkış}$; Reaktör çıkışında karbondioksitin saat cinsinden molar debisi (mol/saat)

- Metanol Verimi (STY);

$$Y_{CH_2OH}\left(\frac{\text{mmol}}{g_{\text{katalizör}} \text{ x saat}}\right) = \frac{2 \text{ x } n_{CH_2OH}}{t_{\text{reaksiyon}}}$$

n_{CH_2OH}; Reaksiyon sonucu elde edilen metanol madde miktarı (mmol)

$t_{reaksiyon}$; Reaksiyon süresi (saat)

- GHSV değeri için akış hızı hesabı;

$$v = \left(\frac{GHSV * V_{katalizör}}{60}\right)$$

GHSV; Gaz saatlik boşluk hızı ($saat^{-1}$)

v; Hacimsel akış hızı (mL/dk)

$V_{katalizör}$; Katalizörün toplam yatak hacmi (cm^3)

6
BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 Karakterizasyon Sonuçları

6.1.1 BET sonuçları

Kullanılan destek malzemesi ve sentezlenen katalizör örneklerinin morfolojik özelliklerinin incelenmesi amacıyla azot gazı ile adsorpsiyon izotermleri çıkarılmıştır. Azot gazı adsorpsiyon izotermleri üzerinden Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemine göre örneklerin yüzey alanları m^2/g cinsinden ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemine göre örneklerin gözenek çapları nm cinsinden hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 6.1'de bir özet olarak verilmiştir.

Tablo 6.1 Katalizör örneklerinin BET yüzey alanları ve BJH gözenek çapları

Numune	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Hacmi (cm^3/g)	BJH Gözenek Çapı (nm)
MZ	62,873	0,074	4,714
20Cu10Zn/MZ-IWI	40,208	0,052	5,203
20Cu10Zn/MZ-SG	45,884	0,049	4,272
20Cu10Zn/MZ-DP	51,282	0,060	4,680
33Cu25Zn/MZ-DP	43,094	0,049	4,539
33Cu25Zn3Ga/MZ-DP	76,144	0,081	4,255
33Cu25Zn5Ga/MZ-DP	75,979	0,085	4,486
33Cu25Zn8Ga/MZ-DP	77,581	0,079	4,078
33Cu25Zn3La/MZ-DP	62,143	0,071	4,570
33Cu25Zn5La/MZ-DP	54,674	0,057	4,134

Elde edilen sonuçlara göre tüm katalizör ve destek örneklerinin gözenek çapları 4-6 nm aralığında olup IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözenekli (göre 2-50 nm) malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Destek malzemesine çeşitli eklentiler sonrası katalizör yüzey alanı, gözenek hacmi veya gözenek çaplarında ciddi miktarlarda değişimler gözlenmemiştir. Dolayısıyla yükleme sonrası gözeneklerin büyük oranda tıkanması söz konusu değildir. Yalnızca yüklemeler sonrası gözeneklerde birikimden ötürü gözeneklerin daraldığı düşünülmektedir.

Sentez yönteminin katalizör morfolojisi üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla çalışma kapsamında kullanılan çeşitli sentez yöntemleriyle elde edilen katalizör örnekleri 20Cu10Zn/MZ-IWI, 20Cu10Zn/MZ-SG, 20Cu10Zn/MZ-DP sırasıyla 40,208, 45,884, 51,282 m^2/g yüzey alanına; 0,052, 0,049, 0,06 cm^3/g gözenek hacmine; 5,203, 4,272, 4,68 nm gözenek çapına sahip olduğu belirlenmiştir. Destek malzemesi olan monoklinik zirkonya malzemesinin ise yüzey alanı 62,873 m^2/g, gözenek hacmi 0,074 cm^3/g ve gözenek çapı 4,714 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar ışığında destek üzerine çöktürme yöntemine göre hazırlanan numune en iyi yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerine sahiptir. Görülmektedir ki yüklenen metal tanecikleri gözenekleri diğer sentez yöntemlerine kıyasla daha az engelleyerek daha yüksek yüzey alanı sağlamıştır. Yüklenen metal miktarlarının sentez yöntemlerinde eşit miktarda olduğu dikkate alınırsa, destek üzerine çöktürme yönteminde diğer sentez yöntemlerine kıyasla çok daha iyi dağılım sağlandığı görülmektedir. En düşük yüzey alanı değeri ise ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenen örneğe ait olduğu görülmektedir. Islak emdirme yöntemine göre sentezlenen numunede elde edilen gözenek çapı değeri, üzerine yüklendiği destek malzemesi olan monoklinik zirkonya gözenek çapından daha büyük olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla ıslak emdirme yönteminde yüklenen metal taneciklerinin bazı gözenekleri tıkadığı düşünülmektedir. Bu durumun bazı küçük çaplı gözeneklerin tıkanmasından ötürü ortalama gözenek çapının büyümesi ile ortaya çıkabileceği düşünülmektedir. Islak emdirme yönteminde görülen gözenek çapı ve hacmine kıyasla oldukça düşük yüzey alanı da bu durumu doğrular niteliktedir. Bu durumda ıslak emdirme yönteminde taneciklerin homojen bir dağılım gösterdiğini söylemek mümkün olmamaktadır. Dolayısıyla sentez yöntemlerinin katalizör morfolojisi üzerine etkisi en iyiden en kötüye doğru destek

üzerine çöktürme, sol-jel ve ıslak emdirme yöntemi olarak sıralandığı sonucuna ulaşılmıştır.

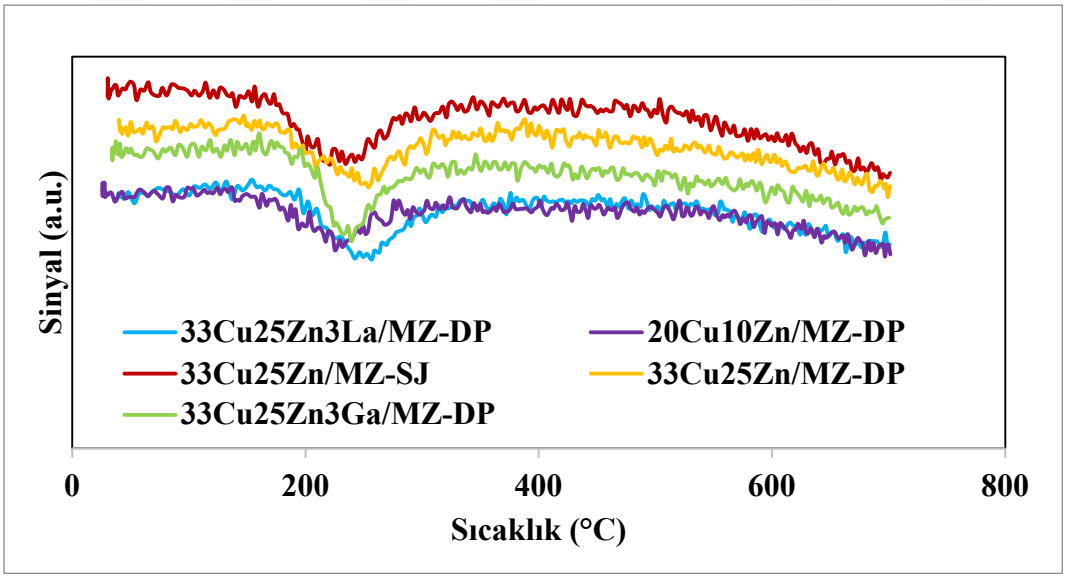
Kullanılan metal miktarlarının etkisini belirlemek amacıyla 20Cu10Zn/MZ-DP ile 33Cu25Zn/MZ-DP örnekleri karşılaştırılmıştır. 33Cu25Zn/MZ-DP örneği 43,094 m^2/g yüzey alanına, 0,049 cm^3/g gözenek hacmine ve 4,539 nm gözenek çapına sahip olduğu belirlenirken 20Cu10Zn/MZ-DP örneği daha önce de belirtildiği üzere 51,282 m^2/g yüzey alanına, 0,06 cm^3/g gözenek hacmine ve 4,68 nm gözenek çapına sahip olduğu belirlenmiştir. Açıkça görülmektedir ki yüklenen metal miktarı arttıkça gözenekler daha fazla kapanmakta dolayısıyla katalizörün gözenek çapı düşmektedir. Sonuç olarak yüklenen metal miktarının artması sonucunda yüzey alanı, gözenek hacmi ve çapı kötü anlamda etkilenmektedir.

Promotör eklentilerinin katalizör morfolojisi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla 33Cu25Zn/MZ-DP numunesi ile 33Cu25Zn3Ga/MZ-DP, 33Cu25Zn5Ga/MZ-DP, 33Cu25Zn8Ga/MZ-DP, 33Cu25Zn3La/MZ-DP, 33Cu25Zn5La/MZ-DP, 33Cu25Zn8La/MZ-DP numuneleri karşılaştırılmıştır. Tablo 6.1'deki sonuçlara göre galyum eklentisi sonucu elde edilen numunelerde yüklenen galyum miktarı ağırlıkça yüzde 3, 5 ve 8 iken elde edilen yüzey alanları sırasıyla 76,144, 75,979 ve 77,581 m^2/g olarak belirlenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda katalizör örneklerinin gözenek hacimleri sırasıyla 0,081, 0,085, 0,079 cm^3/g olarak saptanırken gözenek çapları ise 4,256, 4,486, 4,078 nm olarak belirlenmiştir. Esasen galyum eklentisi sonucunda katalizör örneklerinin gözenek çaplarında destek malzemesinin 4,714 nm gözenek çapına kıyasla bir miktar azalma gözlenmiştir. Gözenek hacimleri açısından çok büyük bir fark gözlenmezken yüzey alanları açısından bakıldığında katalizör örneklerinin üzerine çöktürülerek sentezlendiği destek malzemesine kıyasla büyük bir fark olduğu görülmüştür. Galyum eklentisi sonucu elde edilen tüm numunelerde yüzey alanları destek malzemesine kıyasla artış göstermiştir. Bu durum, galyum metali eklentisinin katalizör yüzeyindeki metallerin dağılımını iyileştirdiğini göstermektedir. En iyi yüzey alanı en düşük galyum yüklemesi olan numunede görülmüştür. Ağırlıkça yüzde 3'ten fazla galyum yüklemesi sonucu yüzey alanı bir miktar azalmış yüzde 8'lik galyum yüklemesinde ise bir miktar artış gözlenmiştir. Bu azalma ve artış miktarları oldukça düşük olduğundan yüzde 3 seviyesinden daha fazla galyum eklemesinin katalizör yüzeyindeki dağılımı etkilemediği düşünülmektedir.

Tablo 6.1'deki lantan eklemesi sonucu elde edilen katalizör numunelerine ait sonuçlar incelendiğinde lantan eklemesi sonucu katalizör yüzey alanları sırasıyla 62,143 ve 54,674 m^2/g, gözenek hacimleri 0,071 ve 0,057 cm^3/g ve gözenek çapları ise 4,57 ve 4,134 nm olduğu görülmektedir. Buradan lantan yüklemesi arttıkça katalizör yüzey alanında büyük bir düşüş olduğu görülmektedir. Her ne kadar lantan yüklemesi arttıkça yüzey alanında düşüş olsa da yüzde 3'lük lantan yüklemesi sonucu katalizör yüzey alanında destek malzemesinin 62,873 m^2/g yüzey alanına kıyasla oldukça küçük bir düşüş gözlenmiştir. Yüzey alanlarına benzer şekilde gözenek çapları ve gözenek hacimleri de lantan yüklemesi arttıkça büyük bir düşüş göstermiştir. Dolayısıyla yüksek oranlarda lantan yüklemesinin metal dağılımını kötüleştirerek katalizör morfolojisini kötü anlamda etkilediği görülmektedir.

6.1.2 H_2-TPR sonuçları

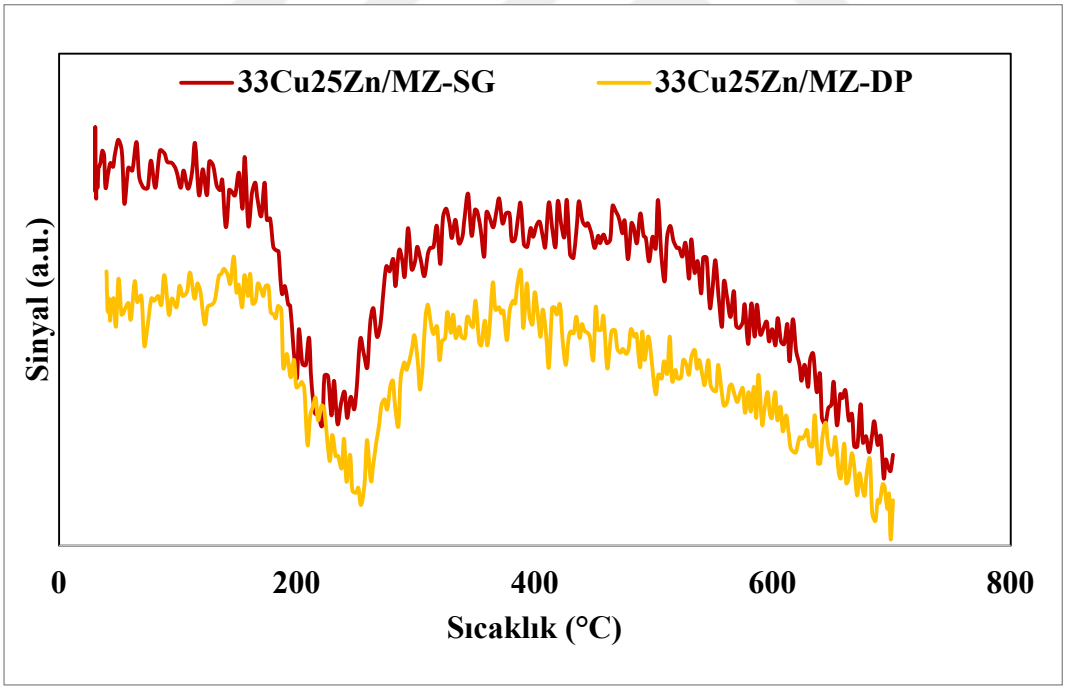
Katalizör örneklerinin indirgenebilirliklerini tayin etmek adına hidrojen akımı altında sıcaklık programlı indirgenme (H_2-TPR) çalışmaları yapılmıştır. Literatür çalışmasından elde edilen bilgilere göre karbondioksitten metanol sentezinde genellikle bakırın indirgenmiş hali olan metalik bakır kullanılmaktadır. ZnO, ZrO_2, Ga_2O_3, La_2O_3 fazlarının indirgenmesi gözetilmemektedir.



Şekil 6.1 Tüm katalizör örneklerinin indirgenme performansı karşılaştırılması

Islak emdirme yönteminde elde edilen düşük yüzey alanından ötürü iyi homojenlik sağlanmadığı gözetilmiş ve sol-jel yöntemi ile destek üzerine çöktürme yöntemi arasındaki farka odaklanılmıştır.

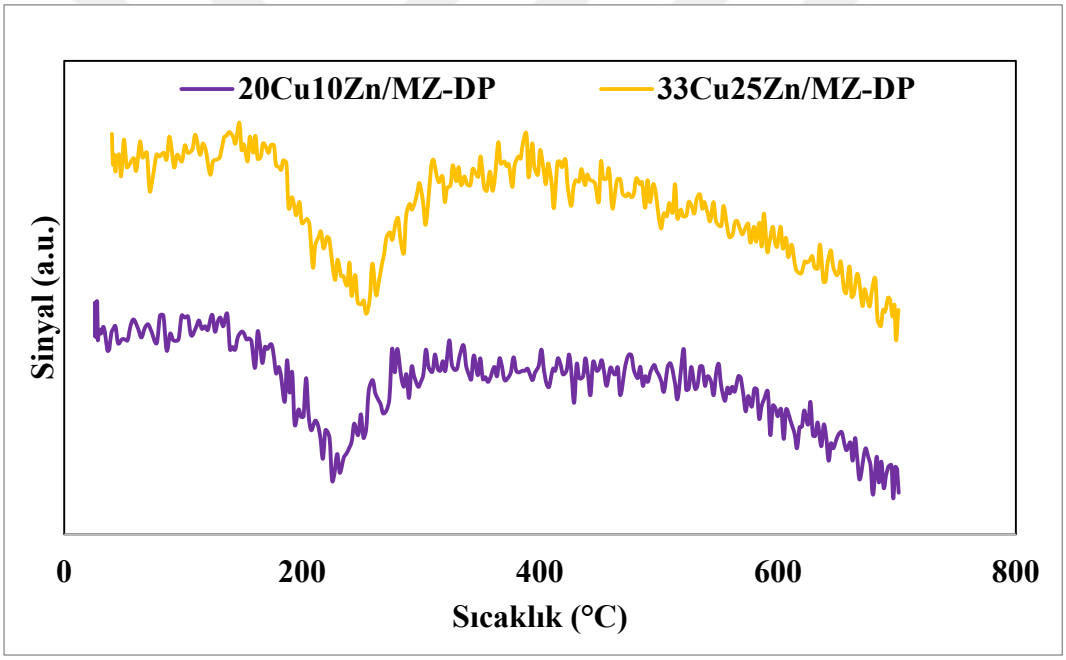
Şekil 6.2'de verilen 33Cu25Zn/MZ-SG ile 33Cu25Zn/MZ-DP örneklerinin TPR sonuçlarına göre iki numunenin de benzer bir indirgenme profili verdiğinden bahsetmek mümkündür. 170 °C civarında başlayan H_2 tüketimi iki numunede de benzer olarak 330 °C civarında sonlanmıştır. Toplamda tüketilen H_2 miktarı açısından sol-jel yöntemiyle sentezlenen katalizör örneğinde H_2 sinyal yoğunluğu 0,001766 değerinden maksimum tüketim sırasında 0,001598 değerine inmiş ve %9,5 düşüş göstermiştir. Benzer şekilde destek üzerine çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizör örneğinde H_2 sinyal yoğunluğu 0,00169 değerinden maksimum tüketim sırasında 0,001533 değerine inmiş ve %9,2 düşüş göstermiştir. Dolayısıyla her iki numunede de yüzeydeki iyi dağılım sayesinde bakır fazlarının H_2 ile reaksiyona girerek indirgenebildiği düşünülmektedir. Her ne kadar benzer indirgeme profillerine sahip olsa da sol-jel yöntemi maksimum H_2 tüketimine 220 °C civarında ulaşırken destek üzerine çöktürme yönteminde 250 °C civarında ulaşıldığı görülmüştür. Bu durumun sentez yönteminden kaynaklanan katalizör morfolojisindeki değişimden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 6.2 Sol-jel ve destek üzerine çöktürme yöntemleri ile sentezlenen katalizör örneklerinin indirgenme performansı karşılaştırılması

Metal miktarının indirgenebilirlik üzerine etkisini incelemek adına 20Cu10Zn/MZ-DP ile 33Cu25Zn/MZ-DP örnekleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.3'te verilmiştir. Daha az metal içeren numunede H_2 tüketimi 145 °C civarında

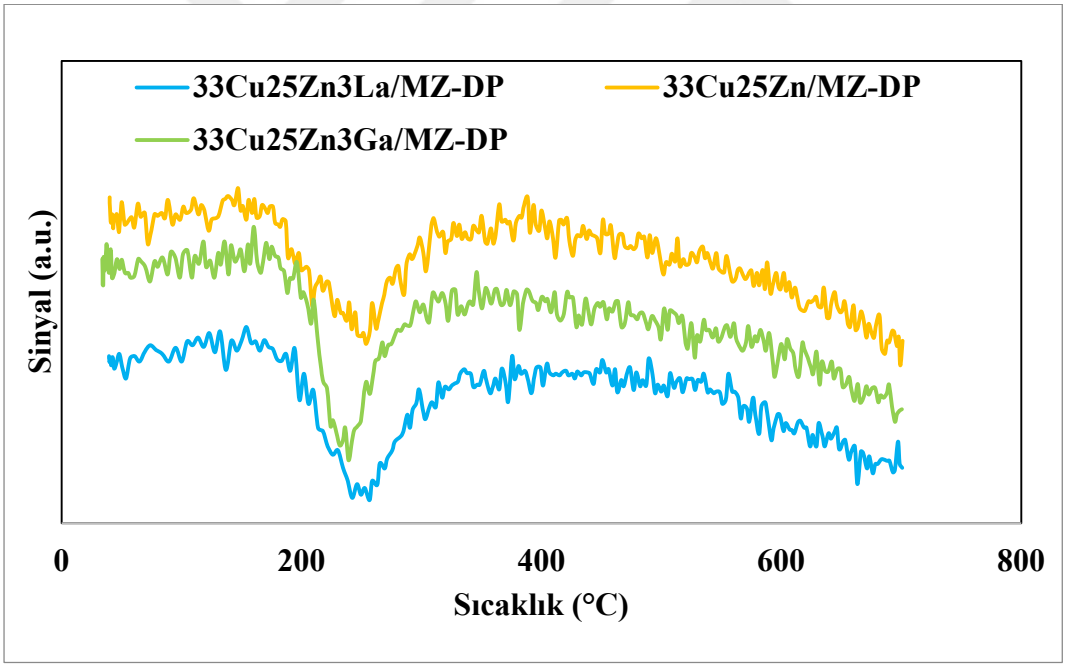
başlarken daha fazla metal içeren numunede H_2 tüketimi 170 °C civarında başladığı görülmüştür. Dolayısıyla daha az metal içeren numunede indirgeme işlemi daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebildiği belirlenmiştir. Benzer olarak, daha az metal içeren numunede 305 °C civarında tüketim sonlanırken daha fazla metal içeren numunede 330 °C civarında tüketimin sonlandığı görülmüştür. Maksimum tüketim miktarı daha az metal içeren numunede 230 °C civarında görülürken daha fazla metal içeren numunede 250 °C civarında görülmüştür. Sonuçlara dayanarak katalizör yapısında kullanılan metal miktarının artması ile indirgenebilirliğin zorlaştığını söylemek mümkündür. Bu durumun indirgenmesi gereken metal miktarının azalması ile ilintili olmasının yanı sıra genel olarak yüzey alanının azalması sonucu H_2 moleküllerinin tüm bakır fazlarına ulaşmasının güçleşmesi ile açıklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 6.3 Metal oranı değişimi sonucu katalizör örneklerinin indirgenme performansı karşılaştırılması

Destek üzerine çöktürme yöntemiyle sentezlenen numuneler üzerine yapılan promotör çalışmalarında galyum ve lantan metalleri eklenmesi sonucu katalizörün indirgenebilirliği incelenmiştir. Bu amaçla 33Cu25Zn/MZ-DP, 33Cu25Zn3Ga/MZ-DP, 33Cu25Zn3La/MZ-DP numuneleri incelenmiş ve Şekil 6.4'te elde edilen sonuçlara göre tüm numunelerde H_2 tüketimi benzer olarak 170 °C civarında başladığı ve benzer şekilde 330 °C civarında sonlandığı görülmüştür.

Lantan eklentisi sonucu indirgeme profilinde çok büyük değişimler gözlenmemiştir. Lantan eklentisi sonucu hem benzer TPR grafikleri elde edilmiş hem de maksimum H_2 tüketiminin hem eklentisiz katalizör örneğinde hem de lantan eklentisi olan örnekte 250 °C civarında olması bu durumu destekler niteliktedir. Lantan eklentisinin bir etkisi maksimum H_2 tüketimini bir miktar arttırması olarak görülmektedir. Öte yandan galyum eklentisi sonucu katalizör örneğinin indirgeme grafiğinde büyük değişimler görülmüştür. Diğer örneklere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda çok daha hızlı bir H_2 tüketiminden bahsetmek mümkündür. İndirgeme grafiği 210 °C civarında ciddi bir düşüş göstermiştir ve bu durum hızlı bir H_2 tüketimine atfedilmiştir. Buna ek olarak maksimum tüketim miktarına 230 °C civarında ulaşılabildiği belirlenmiştir. Aynı zamanda maksimum H_2 tüketimi diğer numunelere kıyasla daha fazla görülmektedir. Bu durum galyum eklentisinin katalizörün indirgenebilirliğini büyük oranda iyileştirdiğini gösterir niteliktedir ve literatürde benzer çalışmalarda benzer sonuçlar elde edildiği belirlenmiştir [110].



Şekil 6.4 Promotör eklentisi sonucu katalizör örneklerinin indirgenme performansı karşılaştırması

6.1.3 ICP-OES sonuçları

Sentezlenen katalizör örneklerinden ıslak emdirme ve sol-jel yöntemlerinde sentez prosedürü açısından bakıldığında malzeme kaybı ihmal edilebilecek düzeylerde olduğundan destek üzerine çöktürme yönteminde metal miktarlarını doğrulamak

amacıyla ICP-OES testleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 6.2'de verilen test sonuçlarına göre elde edilen katalizör bileşimleri 20Cu10Zn/MZ-DP örneğinde ağırlıkça %20 bakır, %10 çinko ve %70 zirkonya oksit iken elde edilen %18,1 bakır, %12,5 çinko ve %44,3 zirkonya miktarları hedeflenen bileşimlere yakın olduğu belirlenmiştir. Test edilen katalizör örneklerinin kalsine halde olduğuna dikkat edildiğinde ve XRD sonuçlarından da anlaşılacağı üzere katalizör yapısındaki bakır, çinko ve zirkonya metallerinin oksit fazlarında oldukları görüldüğünden yüzde miktarlarındaki farkların katalizör yapısında oldukça fazla miktarda bulunan oksijen atomlarından kaynakladığı düşünülmektedir. Dolayısıyla, destek üzerine çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizör örneklerinde çok fazla kayıp yaşanmadan kullanılan metal miktarının katalizör yapısında bulunduğu doğrulanmıştır.

Tablo 6.2 Sentezlenen katalizör örneklerinin ICP-OES sonuçlarına göre bileşimleri (%ağ.)

Numune	Cu	Zn	Zr
20Cu10Zn/MZ-DP	18,1	12,5	44,3
33Cu25Zn/MZ-DP	30,7	29,4	20,3

6.1.3.1 XRD sonuçları

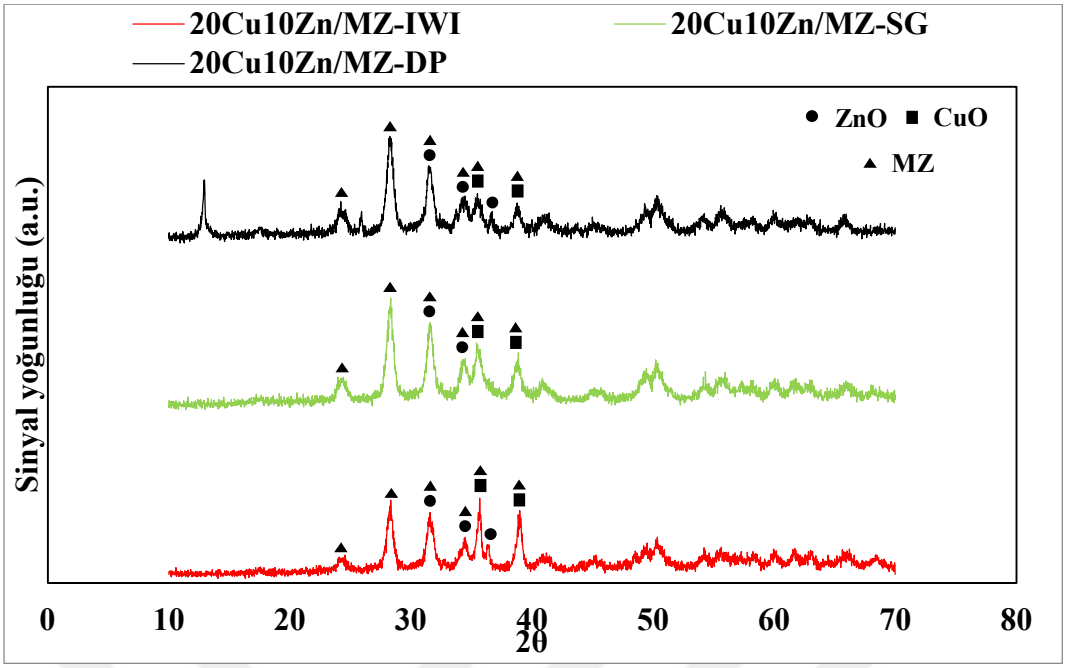
Sentezlenen katalizör örneklerinde kullanılan metallerin hangi fazlarının bulunduğunu belirlemek ve kristal boyutlarının hesaplanması amacıyla kalsine edilmiş halde X-Işını Kırınımı (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katalizörlerin yapısında bulunan fazların kristal boyutları Debye-Sherrer metoduna göre hesaplanmış ve özet olarak Tablo 6.3'te verilmiştir.

Sentez yönteminin katalizör yapısındaki fazlar ve katalizör yüzeyine dağılan metallerin kristal boyutları üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 20Cu10Zn/MZ-IWI, 20Cu10Zn/MZ-SG ve 20Cu10Zn/MZ-DP örnekleri çeşitli sentez yöntemleriyle elde edilmiş testlere tabi tutulmuştur. Şekil 6.5'te verilen analiz sonuçlarından yola çıkılarak örneklerde sırasıyla 20Cu10Zn/MZ-IWI için 35,6225, 38,8116, 39,0267; 20Cu10Zn/MZ-SG için 35,4862, 38,8248 ve 20Cu10Zn/MZ-DP için 35,5612, 38,817 açılarında yoğunlaşan, JCPDS (PDF 00-041-0254) katalog verileri ile örtüşmekte olan CuO fazının görüldüğü belirlenmiştir. Katalog

verilerine göre yoğunlukla 35,5383 (-111), 38,7304 (111) ve 38,9396 (200) açılarında elde edilen pikler katalizör yüzeyinde CuO fazının varlığına işaret etmektedir. Dolayısıyla kalsine edilmiş katalizör yüzeyinde baskın olarak bulunan tek bakır fazı CuO olarak belirlenmiştir. Katalizör yapısına eklenmesi amaçlanan çinko metalinin hangi fazda bulunduğunu belirlemek amacıyla çinko fazlarının katalog verileri incelenmiştir. JCPDS (PDF 00-036-1451) katalog verilerine göre ZnO fazları yoğunlukla 31,7604 (100), 34,4211 (002) ve 36,2521 (101) açılarında görülmektedir. Elde edilen analiz sonuçlarında ise daha önce verilen sırada 20Cu10Zn/MZ-IWI için 31,5745, 34,4228, 36,333; 20Cu10Zn/MZ-SG için 31,515, 34,3132 ve 20Cu10Zn/MZ-DP için 31,6007, 34,4862, 36,5873 açılarında görülmüş olan pikler açısından katalizör yapısında çinko metalinin ZnO fazında bulunduğu doğrulanmıştır. Katalizör örneklerine ait irili ufaklı diğer pikler ve özellikle 31,5570, 34,3898, 35,5331 ve 38,8116 açıları civarında yoğunlaşan pikler katalizör destek malzemesi olan zirkonya fazlarının katalog verileri ile karşılaştırılmış ve JCPDS (PDF 00-081-1314) katalog verilerine göre bu piklerin monoklinik ZrO_2 fazına ait olduğu belirlenmiştir. 31,5, 34,4, 35,6 ve 38,8 açılarındaki pikler yerine göre ya CuO ile ya da ZnO ile monoklinik ZrO_2 tarafından verilen piklerin birleşimi sonucu ortak verilen pikler olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla tüm sentez yöntemlerinde CuO, ZnO ve monoklinik ZrO_2 fazları baskın fazlar olarak tespit edilmiştir.

Tablo 6.3 Debye – Sherrer metoduna göre hesaplanan kristal boyutları

Numune	**Kristal boyutu (nm)**		
	CuO	**ZnO**	**m-ZrO_2**
20Cu10Zn/MZ-IWI	17,78	10,86	12,66
20Cu10Zn/MZ-SG	15,89	13,47	13,36
20Cu10Zn/MZ-DP	11,89	17,84	12,49
33Cu25Zn/MZ-DP	22,39	12,42	11,45
33Cu25Zn3Ga/MZ-DP	6,95	13,34	12,18
33Cu25Zn3La/MZ-DP	7,78	13,43	12,88

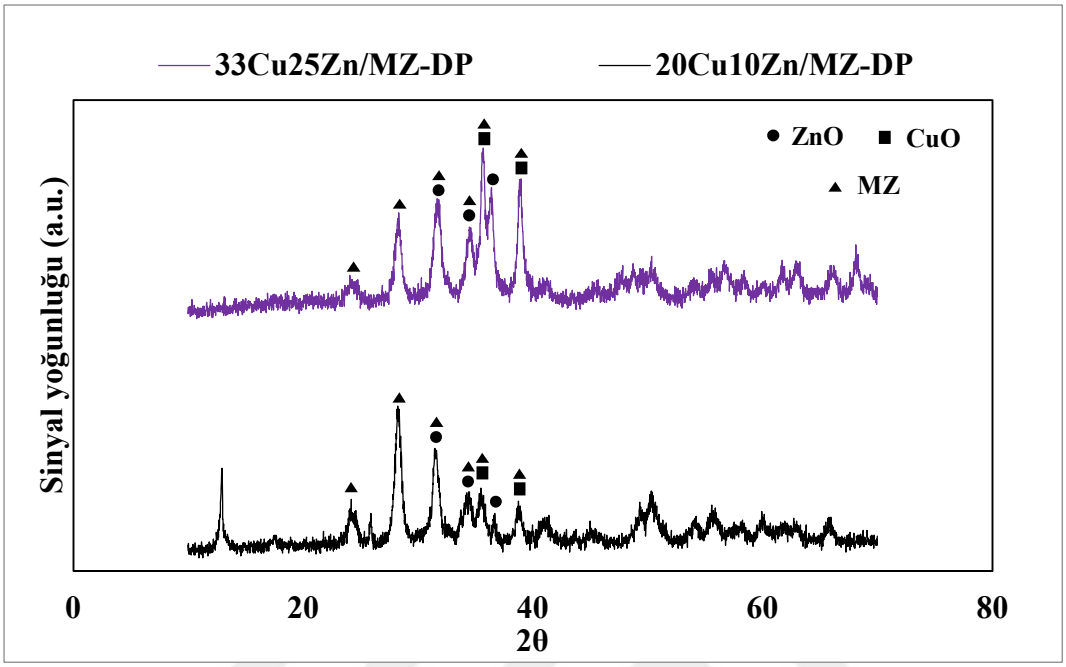


Şekil 6.5 Çeşitli sentez yöntemleri ile sentezlenen katalizör örneklerine ait X-Işını Kırınım Diyagramları

Tablo 6.3'te verilen kristal boyutu hesaplamalarına göre kullanılan sentez yöntemi katalizör yapısında bulunan fazların kristal boyutlarını ciddi manada etkilemektedir. Islak emdirme yöntemine göre sentezlenen numunede CuO kristal boyutu en yüksek değerini gösterirken tam tersi bir durum olarak en küçük ZnO kristal boyutu görülmektedir. Sol-jel yöntemi ile yapılan sentezde ıslak emdirme yöntemine kıyasla CuO kristal boyutu düşüş gösterirken ZnO kristal boyutu artış göstermiştir. Benzer bir durum destek üzerine çöktürme yönteminde gözlenmiş ve destek üzerine çöktürme yönteminde CuO kristal boyutu en düşük değerini alırken ZnO kristal boyutu en yüksek değerine ulaşmıştır. Görüldüğü üzere kullanılan metal fazlarının toplam boyutu ise sentez yöntemlerinin değişiminden etkilenmemektedir. Tüm sentez yöntemlerinde toplam CuO ve ZnO kristal boyutları yaklaşık olarak aynıdır. Sentez yöntemlerinin katalizör yapısındaki bakır ve çinko fazlarının kristal boyutu açısından ters bir etki verdiğini söylemek mümkündür. Kullanılan destek malzemesi sentez yönteminden bağımsız benzer kristal boyutları göstermiştir. Yapılan tüm sentezlerde kullanılan destek malzemesi aynı olduğundan kristal boyutunun çok fazla değişmediği sonucu sentez sırasında destek malzemesinin stabilitesini koruduğunu gösterir niteliktedir.

Metal miktarının ve oranının değişmesi katalizör performansını etkilemektedir. Dolayısıyla optimum katalizör formülasyonu ile daha az metal yüklemesi olan

katalizör yapısında bulunan fazlar ve bu fazların kristal boyutları karşılaştırılmıştır. Bu amaçla 20Cu10Zn/MZ-DP ve 33Cu25Zn/MZ-DP katalizör örnekleri karşılaştırılmıştır.

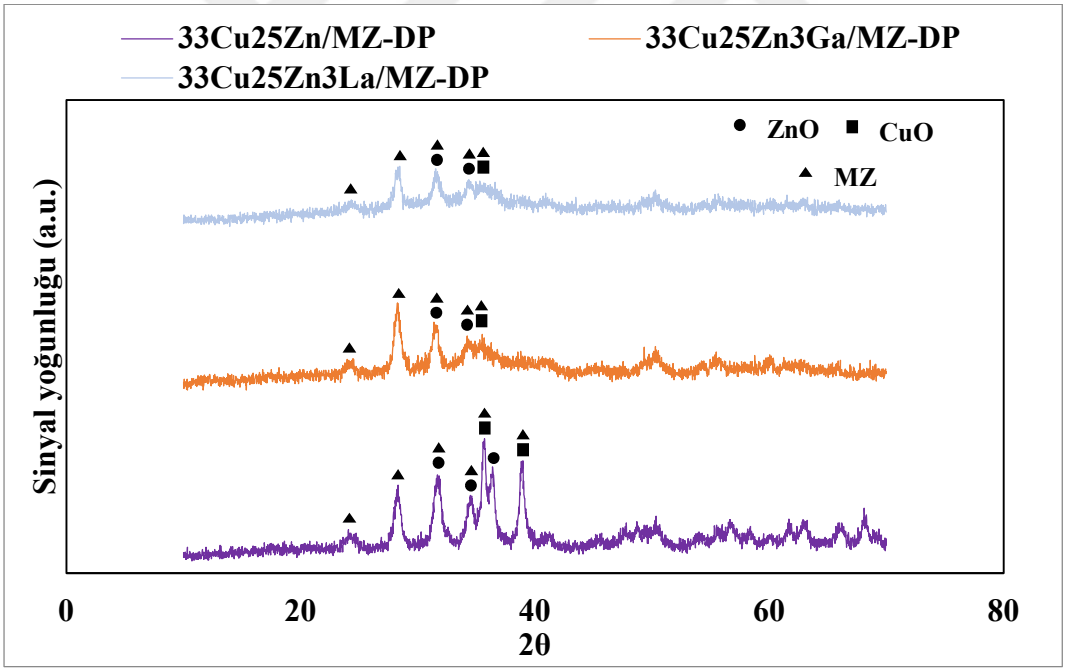


Şekil 6.6 Değişik metal oranı ve miktarları ile hazırlanan katalizör örneklerine ait X-Işını Kırınım Diyagramları

Şekil 6.6'da verilen sonuçlara göre daha fazla metal yüklemesi olan katalizör örneğine ait pikler incelendiğinde 35,5951, 38,9313 açılarında yoğunlaşan piklerin JCPDS (PDF 00-041-0254) katalog verilerine göre CuO fazının sırasıyla (-111) ve (200) kırınım düzlemlerine denk gelen 35,5383 ve 38,9396 açılarında görünen pikler ile örtüştüğü görülmektedir. Dolayısıyla, daha az metal içeren 20Cu10Zn/MZ-DP örneğinde olduğu gibi baskın bakır fazı olarak CuO fazının varlığı tespit edilmiştir. Buradan anlaşılmaktadır ki metal oranlarının değişmesi ve miktarının artması kalsine edilmiş katalizör yapısındaki baskın bakır fazı üzerinde bir fark yaratmamıştır. Katalizör yapısındaki çinko fazının belirlenmesi amacıyla pikler incelenmiş ve 31,5955, 34,4256 ve 36,3177 açılarında yoğunlaşmış olan pikler JCPDS (PDF 00-036-1451) katalog verilerine göre ZnO fazının sırasıyla (100), (002) ve (101) kırınım düzlemlerine denk gelen 31,7604, 34,4211 ve 36,2521 açılarında görülen pikler ile örtüştüğü belirlenmiştir. Benzer şekilde bu sonuçlar daha az metal içeren 20Cu10Zn/MZ-DP örneği ile benzerdir. Metal miktarının ve oranının değişmesi katalizör yüzeyinde baskın olan çinko fazını etkilememiştir. Öte yandan Tablo 6.3'te verilen kristal boyutu sonuçlarına göre katalizör yapısına

yüklenen metal miktarının değişmesi ile katalizör yapısında bulunan fazların kristal boyutları ciddi anlamda etkilenmiştir. Bakır yüklemesi ağırlıkça %20'den %33'e çıkarıldığında CuO fazının kristal boyutu 11,89 nm iken 22,39 nm seviyesine çıkmıştır. Metal yüklemesi arttığında kristal boyutunun artış göstermesi beklenilen bir durumdur. Öte yandan, çinko yüklemesi ağırlıkça %10'dan %25'e çıkarıldığında ise ZnO kristal boyutu 17,84 nm iken 12,42 nm seviyesine gerilemiştir. Metaller arası etkileşimden ötürü CuO fazının kristal boyutu artışının ZnO fazının kristal boyutu artışını baskılayan bir etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Katalizör yapısında bulunan destek malzemesinin kristal boyutu beklenildiği üzere çok fazla etkilenmemiştir.

Promotör eklentisinin katalizör yapısındaki fazlara ve bu fazların kristal boyutlarına etkisini incelemek amacıyla promotör olarak seçilen galyum ve lantan metalleri eklenerek sentezlenen 33Cu25Zn3Ga/MZ-DP ile 33Cu25Zn3La/MZ-DP örnekleri promotörsüz katalizör örneği olan 33Cu25Zn/MZ-DP örneği ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 6.7 Promotör eklentileri öncesi ve sonrası katalizör örneklerinin X-Işını Kırınım Diyagramları

Şekil 6.7'de verilen sonuçlara göre promotör eklentisi sonucu katalizör yapısı her iki promotör açısından ciddi anlamda etkilenmiştir. Promotör eklentisi olmayan baz katalizör örneğine ait XRD grafiği incelendiğinde daha önce belirtildiği üzere bakırın CuO fazında, çinkonun ise ZnO fazında bulunduğu tespit edilmiştir.

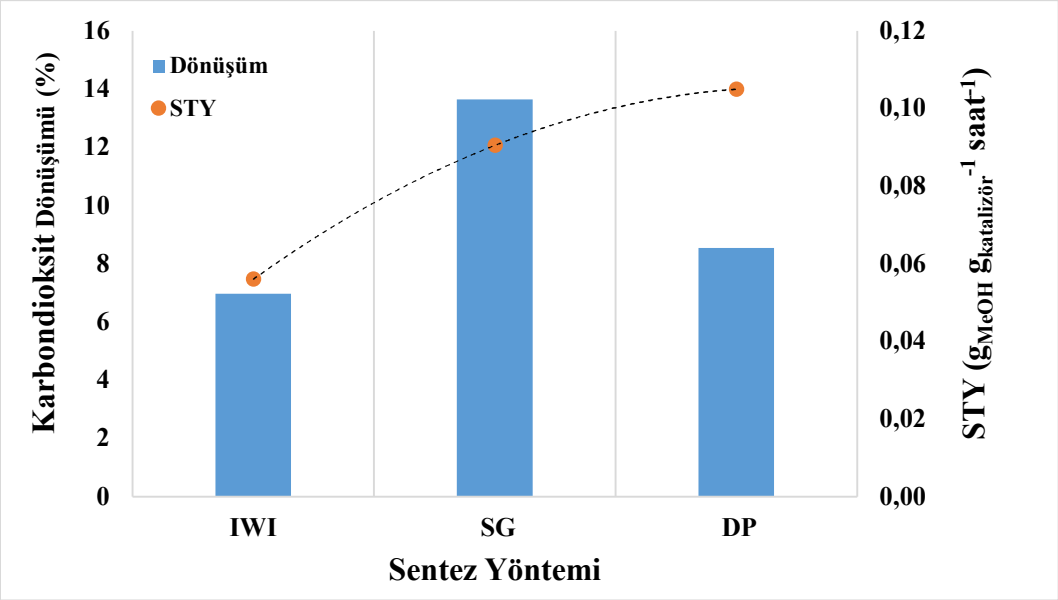
Galyum eklentisi sonrası elde edilen katalizör örneğine ait XRD grafiği incelendiğinde büyük değişimlerden söz etmek mümkündür. Belirgin olarak, katalizör yapısında destek malzemesi olarak kullanılan destek malzemesine ait pikler görülmektedir. Ancak yüklenen metal fazlarına ait piklerin büyük oranda küçüldüğü veya tamamen kaybolduğu aşikardır. Katalizör yapısına eklenen bakır açısından inceleme yapıldığında yalnızca 35,5065 açısında görülen ve baz katalizöre kıyasla oldukça küçülmüş olan pikin JCPDS (PDF 00-041-0254) katalog verilerine göre CuO fazının sırasıyla (-111) kırınım düzlemine denk gelen 35,5383 açısında görünen pik ile örtüştüğü görülmektedir. Katalizör yapısına eklenmiş olan çinko açısından katalizör örneğinin XRD grafiği incelendiğinde ise 31,5414 ve 34,2381 açılarında görülen piklerin JCPDS (PDF 00-036-1451) katalog verilerine göre ZnO fazının sırasıyla (100) ve (002) kırınım düzlemlerine denk gelen 31,7604 ve 34,4211 açılarında görülen pikler ile örtüştüğü belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlara bakıldığında galyumun promotör olarak eklenmesi sonucunda kalsine edilmiş katalizör yapısında bulunan metallerin fazları etkilenmemiştir. Ancak en büyük fark katalizör yapısında bulunan bu fazların kristal boyutlarında görülmektedir. Tablo 6.3'te verilen kristal boyutu sonuçlarına göre galyum eklentisi öncesi baz katalizör örneği olan 33Cu25Zn/MZ-DP örneğinin yapısında bulunan CuO ve ZnO fazlarının kristal boyutları Debye – Sherrer metoduna göre sırasıyla 22,39 nm ve 12,42 nm olarak belirlenmiştir. Galyum eklentisi sonucu elde edilen katalizör örneğinde ise sırasıyla CuO ve ZnO fazlarının kristal boyutları 6,95 nm ve 13,34 nm şeklinde değişmiştir. ZnO fazının kristal boyutu açısından bir miktar büyüme görülse de çok ciddi bir değişim görülmemiştir. Buna karşılık olarak CuO fazının kristal boyutunun çok ciddi miktarda küçüldüğü görülmektedir. Bu durum katalizör yapısında bulunan CuO fazının piklerinin ciddi miktarda küçülmesi ve bazı piklerin kaybolmasını da açıklamaktadır. Dolayısıyla, galyum eklentisinin doğrudan katalizör yapısında bulunan bakır fazlarının katalizör yüzeyinde daha iyi bir dağılım göstermesini sağladığı düşünülmektedir. Öte yandan çinko fazlarına ise çok fazla etki etmemektedir. Bu durum sonucunda katalizör yapısında bulunan bakır ve çinko ara yüzeylerinin artacağı düşünülmektedir. Bu durum reaksiyon aktivite testleri sırasında irdelenecektir. Tüm örneklerde görüldüğü üzere katalizör yapısında kullanılan desteğin kristal boyutu çok fazla etkilenmemiştir. Promotör olarak katalizör örneklerine eklentisi yapılan bir başka metal lantandır. Şekil 6.7'de lantan eklentisi sonucu elde edilen katalizör örneğine

ait XRD pikleri incelendiğinde ise galyum eklentisi sonucu elde edilen grafiğe oldukça benzer bir grafik görülmektedir. Açıkça görülen tek durum katalizör yapısına eklenen destek malzemesine ait pikler olarak karşımıza çıkmaktadır. Öte yandan katalizör yapısına eklenmiş olan metal türlerine ait piklerin oldukça küçüldüğü veya tamamen yok oldukları görülmektedir. Katalizör yapısına eklenen bakır fazının belirlenmesi amacıyla pikler incelenmiş ve yalnızca 35,5331 açısında görülmüş olan pikin JCPDS (PDF 00-041-0254) katalog verilerine göre CuO fazının sırasıyla (-111) kırınım düzlemine denk gelen 35,5383 açısında görünen pik ile örtüştüğü görülmektedir. Benzer şekilde çinko açısından inceleme yapıldığında ise 31,5570 ve 34,3898 açılarında görülen piklerin JCPDS (PDF 00-036-1451) katalog verilerine göre ZnO fazının sırasıyla (100) ve (002) kırınım düzlemlerine denk gelen 31,7604 ve 34,4211 açılarında görülen pikler ile örtüştüğü belirlenmiştir. Galyum eklentisine benzer olarak lantan eklentisi sonucu katalizör yapısına eklenen metallerin fazlarında bir değişim görülmemiştir. Benzer olarak katalizör örneğine ait XRD grafiğine bakılarak katalizör yapısındaki fazların kritalliklerinde ciddi bir düşüş olduğu öngörülmektedir. Tablo 6.3'te verilen kristal boyutu hesaplamalarına göre baz katalizör örneğinin yapısında bulunan CuO ve ZnO fazlarının kristal boyutları sırasıyla 22,39 nm ve 12,42 nm iken lantan eklentisi sonucunda elde edilen katalizör örneğinin yapısında bulunan CuO ve ZnO fazlarının kristal boyutları 7,78 nm ve 13,43 nm olarak değişmiştir. Galyum eklentisi sonucu elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında benzer olarak ZnO kristal boyutu çok fazla etkilenmezken CuO kristal boyutunda galyum eklentisine yakın ancak daha az olacak şekilde bir düşüş görülmüştür. Bu durumun katalizör yapısında bulunan CuO fazlarının katalizör yüzeyine daha iyi dağılım sergilemesi sonucu oluştuğu ve galyum eklentisine benzer olarak katalizör yapısında bulunan bakır ve çinko ara yüzeylerini arttırdığı düşünülmektedir. Katalizör yapısında bulunan destek malzemesinin kristal boyutu diğer tüm örneklerde olduğu gibi çok fazla etkilenmemiştir.

6.2 Metanol Üretimi için Katalizör Aktivite Sonuçları

Katalitik aktivite testlerinde katalizör örnekleri Şekil 5.5'te verilen laboratuvar ölçekli reaksiyon test düzeneğinde reaktörlere yüklenerek çeşitli parametreler açısından incelemeler yapılmıştır. Bu parametreler sırasıyla sentez yöntemi,

yüklenen metal oranı ve reaksiyon parametreleridir. Sentez yöntemi açısından inceleme yapılırken çalışma kapsamında incelenen sentez yöntemleri olan ıslak emdirme yöntemi, sol-jel yöntemi ve destek üzerine çöktürme yöntemlerine göre aynı bileşimde hazırlanmış olan 20Cu10Zn/MZ katalizör örnekleri için 250 °C, 40 bar koşullarında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Metal oranları açısından yapılan incelemede iki farklı metal oranı ve yüklemesi ayarlanarak aynı sentez yöntemi ile sentezlenen 20Cu10Zn/MZ-DP ile 33Cu25Zn/MZ-DP katalizör örnekleri için 250 °C, 40 bar koşullarında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon parametreleri açısından yapılan incelemede 33Cu25Zn/MZ-DP katalizör örneği kullanılmış ve sıcaklık ve GHSV değerleri açısından testler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon parametresi olarak sıcaklık seçildiğinde, sıcaklık değerleri 200, 225, 250, 275, 300 ve 325 °C olarak değiştirilirken basınç 40 bar ve GHSV değeri 6000 $saat^{-1}$ olarak sabit tutulmuştur. Reaksiyon parametresi olarak GHSV değeri seçildiğinde ise GHSV değerleri 3000, 4500, 6000, 7500, 9000 ve 10500 $saat^{-1}$ olarak değiştirilirken basınç 40 bar ve sıcaklık 250 °C olarak sabit tutulmuştur. Son olarak, en iyi performansı gösteren katalizör örneği için 250 °C, 40 bar, 6000 $saat^{-1}$ koşullarında 2 hafta boyunca aynı akım altında stabilite testi yapılmıştır. Ek olarak, bu katalizör örneği üzerine promotör çalışmaları yapılmış ve reaksiyon verileri kaydedilmiştir.



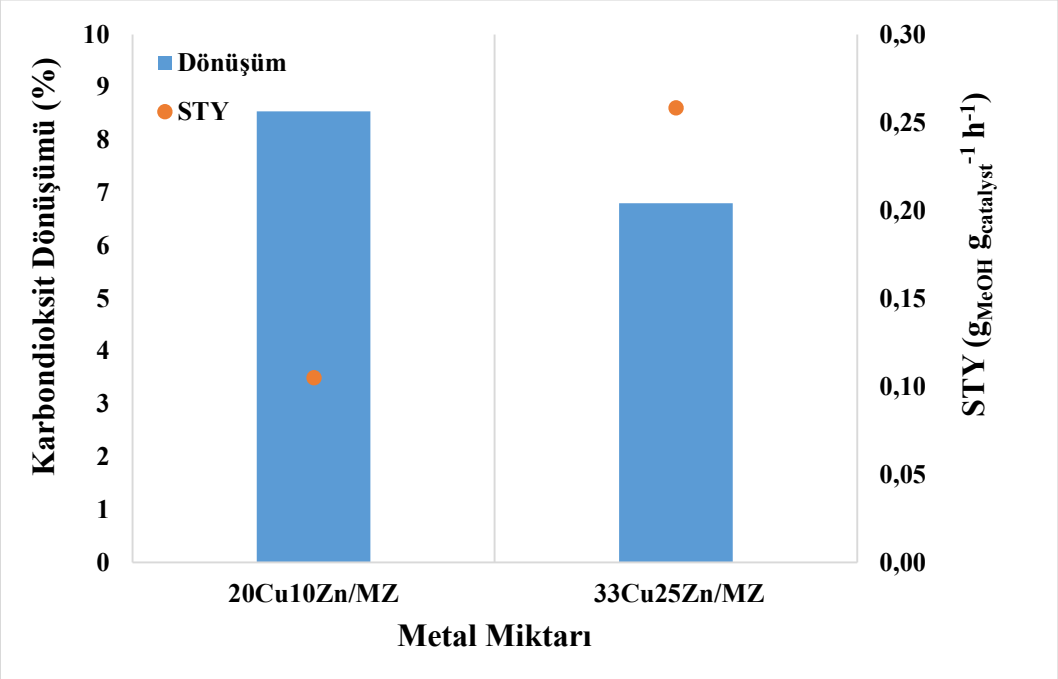
Şekil 6.8 Sentez yöntemlerinin reaksiyon aktivitesine etkisi

Sentez yöntemlerinin katalitik aktivite üzerine etkisini sorgulamak amacıyla çalışma kapsamında incelenen sentez yöntemleri olan ıslak emdirme, sol-jel ve destek üzerine çöktürme yöntemleri ile hazırlanan 20Cu10Zn/MZ-IWI,

20Cu10Zn/MZ-SG, 20Cu10Zn/MZ-DP katalizör örnekleri reaktör sistemine yüklenerek 250 °C, 40 bar, 6000 saat^{-1} koşullarında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.8'de görüldüğü üzere sentez yöntemlerinin katalizör performansı üzerine büyük etkileri mevcuttur. Açıkça görülmektedir ki ıslak emdirme (IWI) yöntemine göre sentezlenen 20Cu10Zn/MZ-IWI örneği tüm örnekler arasında sırasıyla %6,97 ve 0,056 $g_{MeOH}\ g_{katalizör}^{-1}$ saat^{-1} olarak hem en düşük karbondioksit dönüşümü hem de en düşük STY değerlerine sahiptir. Bu durum ıslak emdirme yöntemi ile elde edilen katalizör örneğinin karakterizasyon sonuçlarına göre aktif yüzeylerin kötü bir dağılım göstermesinden kaynaklanıyor olabileceği düşünülmüştür. Öte yandan hem sol-jel yöntemine göre sentezlenen 20Cu10Zn/MZ-SG örneklerinde hem de destek üzerine çöktürme yöntemi ile sentezlenen 20Cu10Zn/MZ-DP örneklerinde STY değerleri sırasıyla SG yöntemi için 0,09 ve 0,105 $g_{MeOH}\ g_{katalizör}^{-1}$ saat^{-1} seviyesine gelerek IWI örneğine kıyasla neredeyse iki kat artış göstermiştir. Benzer şekilde karakterizasyon sonuçlara göre aktif yüzeylerin iyi bir dağılım göstermesi sonucu ile elde edilen aktivite sonuçları örtüşmektedir. Dönüşüm açısından bakıldığında, SG örneklerinde %13,64 karbondioksit dönüşümü ile IWI örneklerine kıyasla iki kat artış görülürken DP örneğinde %8,54 ile IWI örneklerine kıyasla karbondioksit dönüşümünde az miktarda bir artış görülmüştür. Hem STY hem de dönüşüm sonuçlarını kombine ettiğimizde ise DP örneğinde en büyük STY değeri görülürken dönüşüm tarafında çok az bir artış görülmüştür. Bu durum esasen DP örneğinde seçiciliğin de çok iyi etkilendiğini göstermektedir. Benzer dönüşüm oranında daha fazla metanol eldesi görülmesi bu durumu destekler niteliktedir. Bir başka açıdan, SG örneğinde STY değerinde dönüşüm değerinde olduğu gibi bir artış görülememiştir. Katalizörün gösterdiği dönüşüm oranı artarken elde edilen metanol miktarında çok fazla artış olmaması katalizörün seçiciliğinin esasen düştüğünün bir belirtisidir.

Metal miktarlarının katalizörlerin katalitik performansı üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla en iyi performansı gösteren sentez yöntemi olan destek üzerine çöktürme yöntemi (DP) kullanılarak farklı metal yüklemelerine ve oranlarına sahip 20Cu10Zn/MZ-DP ve 33Cu25Zn/MZ-DP katalizör örnekleri incelenmiştir. Katalizörlerin metal yükleme ve oranlarının katalitik aktivitelerine etkisi yüklenen metal miktarı değiştirilerek ve Cu/Zn ağırlık oranı ayarlanarak (2 – 1,33)

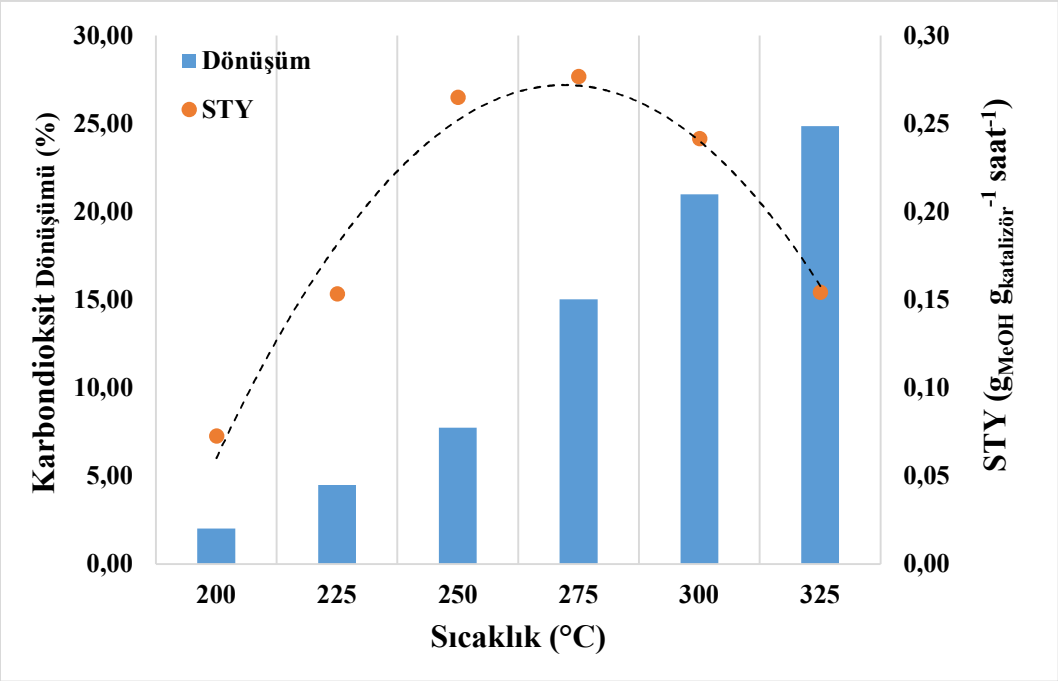
sorgulanmıştır. Bu amaçla 6000 saat^{-1}, 40 bar ve 250 °C koşullarında katalitik testler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.9 Metal miktarları ve oranlarının reaksiyon aktivitesine etkisi

Şekil 6.9'da verilen sonuçlara göre artan metal yüklemesi ile karbondioksit dönüşümünde %8,54 değerinden %6,8'e bir miktar azalma görülmektedir. Öte yandan STY değeri açısından bakıldığında ideal Cu/Zn ağırlık oranı (1,33) ve daha yüksek metal yüklemesi (ağırlıkça %58) sonucunda 0,105 değerinden 0,258 g_{MeOH} $g_{katalizör}^{-1}$ saat^{-1} seviyesine STY değerinin yaklaşık 2,5 kat arttığı görülmektedir. Yüklenen metal miktarlarının ve Cu/Zn ağırlık oranının, karakterizasyon sonuçlarına da bakıldığında muhtemel olarak aktif bölgelerin sayısını arttırmak ve katalizör morfolojisini değiştirmek gibi etkileri olduğu düşünülmektedir. Bu değişimler sonucunda karakterizasyon sonuçlarına da bakıldığında metal yüklemesi arttığında yüzey alanı ve gözenek çapında düşüş gözlenmiş ve reaksiyonun gerçekleşebileceği yüzeyler azalmıştır. Bu durumun dönüşüm değerini baskılayarak karbonmonoksit üretimini engellediği düşünülmektedir. Dolayısıyle metanol STY değeri artış göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre bu değişimler, metanol üretimine yönelik katalitik performansı büyük ölçüde etkilemektedir. Metal miktarlarının artması ve ideal Cu/Zn ağırlık oranıyla, karbondioksit dönüşümü bir miktar düşse de STY değerinin 2,5 kat artması nedeniyle metanole karşı seçiciliğin de ciddi şekilde arttığı sonucu kolaylıkla görülmektedir.

Reaksiyon parametrelerinin katalitik performans üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla katalizör örnekleri farklı sıcaklık ve GHSV koşulları altında, daha önce yapılan testlere göre metanol sentezi açısından en aktif katalizör numunesi olan 33Cu25Zn/MZ-DP örnekleri kullanılarak ayrı testler halinde incelenmiştir. Sıcaklığın katalizör performansı üzerindeki etkilerini tayin etmek amacıyla GHSV değeri 6000 saat^{-1} değerinde sabit tutulmuş ve sıcaklık değerleri 200 °C'den başlayarak 25 °C'lik artışlarla 325 °C'ye adım adım çıkarılmış ve elde edilen karbondioksit dönüşümü ve metanol STY değerleri kaydedilmiştir.

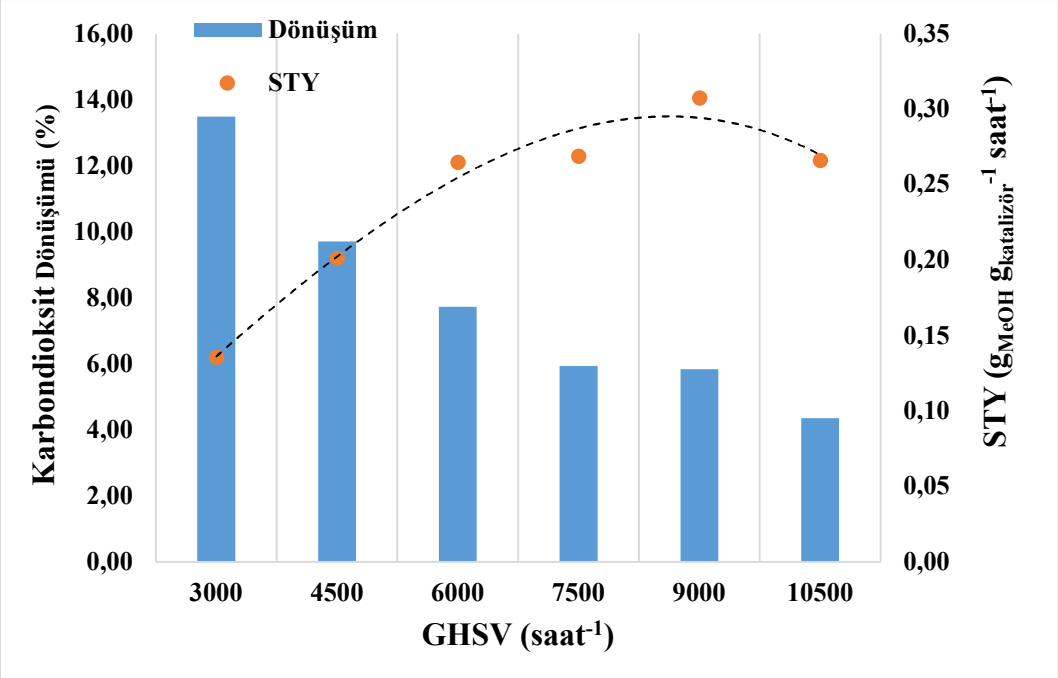


Şekil 6.10 Sıcaklığın reaksiyon aktivitesine etkisi

Şekil 6.10'da verilen sonuçlara bakıldığında 250-275 °C aralığında metanol sentezi açısından bir optimum sıcaklığın mevcut olduğu görülmektedir. Dönüşüm açısından bakıldığında, artan sıcaklıklarla karbondioksit dönüşümünün 200, 225, 250, 275, 300 ve 325 °C sıcaklık değerlerine karşılık sırasıyla %2, %4,47, %7,726, %15,016, %20,983 ve %24,86 şeklinde üstel olarak artış gösterdiği görülmektedir. Sıcaklık daha fazla arttırıldığında reaksiyonun denge dönüşümüne ulaşılacağı öngörülmektedir. STY değerleri açısından bakıldığında ise sıcaklığın artış göstermesi sonucunda elde edilen metanol miktarı 0,075, 0,158 ve 0,268 g_{MeOH} $g_{katalizör}^{-1}$ saat^{-1} şeklinde dönüşüm miktarındaki artışa kıyasla daha büyük bir artış göstermekte, ancak optimum sıcaklık değerine yaklaşıldıkça bu artış miktarının azaldığı ve 0,268 seviyesinden 0,284 g_{MeOH} $g_{katalizör}^{-1}$ saat^{-1} seviyesine geldiği

görülmektedir. Optimum sıcaklık değeri aşıldığında ise reaksiyonun doğası gereği reaksiyon mekanizmasının karbonmonoksit üretimine elverişli bir hale gelerek metanol üretimini baskıladığı ve STY değerlerinin 0,257 ve 0,162 $g_{MeOH}\ g_{katalizör}^{-1}$ $saat^{-1}$ şeklinde azaldığı düşünülmektedir. Bu durumun sonucunda metanol seçiciliği ciddi manada düşüş gösterirken karbonmonoksit seçiciliği üstel bir artış göstermiştir. Eşitlik 4.2 ile verilen tersine su gazı dönüşüm reaksiyonunda karbonmonoksit sentezinin endotermik olduğu görülmektedir. Öte yandan Eşitlik 4.1 ile verilen metanol sentezi ise ekzotermik bir reaksiyondur. Dolayısıyla sıcaklığın artışı karbonmonoksite yönelik dönüşüm değerlerini arttırarak karbonmonoksit artışını desteklemekte olduğu ve metanol üretimini baskıladığı bilinmektedir dolayısıyla elde edilen sonuçlar tutarlı bulunmuştur.

Farklı GHSV değerlerinin reaksiyon aktivitesi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla 40 bar koşullarında sıcaklık değeri 250 °C olarak sabit tutulmuştur. Katalitik aktivite testleri bu koşullarda, GHSV değerleri 3000 $saat^{-1}$'den başlayarak 1500 $saat^{-1}$ artışlar 10500 $saat^{-1}$'e doğru adım adım artışlar altında gerçekleştirilmiş ve karbondioksit dönüşümü ve metanol STY değerleri gibi reaksiyon parametreleri incelenmiştir.



Şekil 6.11 Reaktörde kalma zamanının reaksiyon aktivitesine etkisi

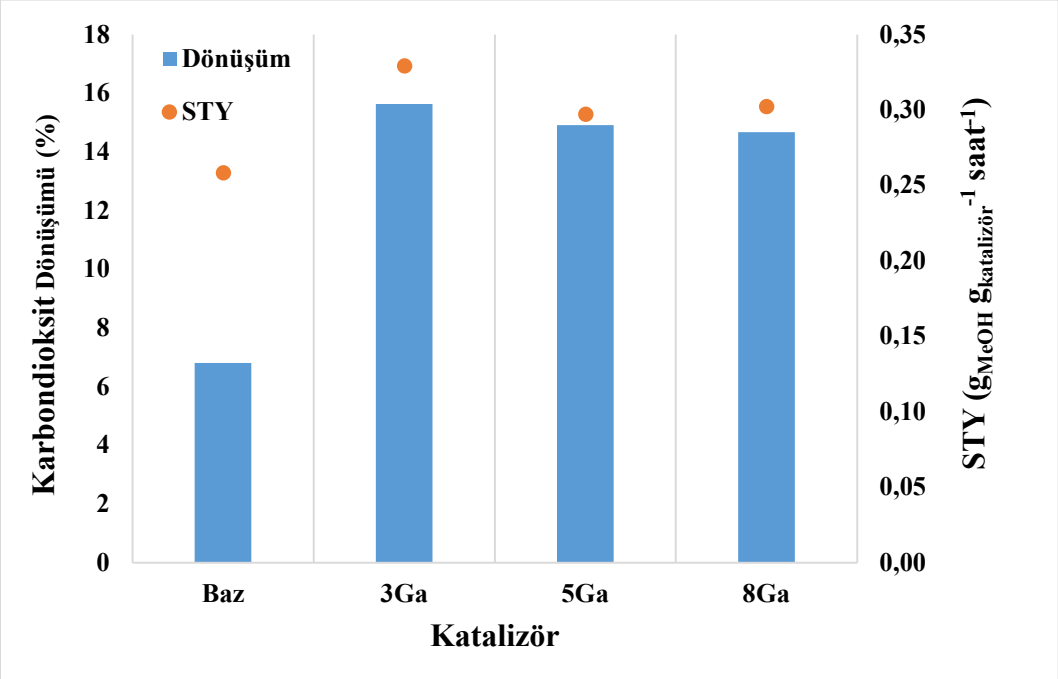
Şekil 6.11'de verilen sonuçlara bakıldığında GHSV artışının etkisi karbondioksit dönüşümü üzerinde bariz bir şekilde görülmektedir. GHSV değerleri artış

gösterdikçe karbondioksit dönüşümü ters bir orantı göstererek düşüş göstermiştir. Bu duruma, artan GHSV değerleri sonucunda reaksiyon gazlarının reaktörde kalma süresinin azalması açısından bakıldığında artan GHSV değerleri ile daha düşük dönüşüm değerleri elde edilmesi mantıklı bulunmuştur.

STY değerleri açısından inceleme yapıldığında ise 6000 $saat^{-1}$ ile 9000 $saat^{-1}$ değerleri arasında bir optimum değer olduğu görülmektedir. Optimum GHSV değerine ulaşana kadar artan GHSV değerleri ile STY değerinde doğrusal bir artış gözlenmiştir. Bu GHSV değerleri arasında artan GHSV ile STY değerinin artışı, düşük GHSV değerlerine kıyasla ciddi anlamda yavaşlamaktadır. GHSV değerlerinin optimum noktayı aşarak daha fazla arttırılması sonucu STY değerlerinde ciddi bir düşüş gözlenmiştir. GHSV'nin daha fazla arttırılması sonucunda kalma süresi ciddi miktarda azalarak metanol üretimini azalttığı ve reaktörde reaksiyonun gerçekleşmesini güçleştirmesi sonucu bu durumun gözlendiği düşünülmektedir. Özellikle optimum GHSV değerine ulaşana kadar GHSV değerindeki artışa karşılık metanol STY değerinde görülen artış, karbondioksit dönüşüm oranındaki ciddi düşüşe karşı incelendiğinde esasen katalizörün seçiciliğinin ciddi manada arttığı görülmektedir. Öte yandan GHSV değerinin daha fazla arttırılması sonucu katalizör seçiciliğinden ziyade katalizör dönüşümü düşmesi sonucu elde edilen metanol miktarının azaldığı düşünülmektedir.

Gerek karakterizasyon sonuçlarından gerekse reaksiyon aktivite sonuçlarından yola çıkılarak karbondioksitten metanol sentezi için karbondioksit dönüşümü, metanol STY değeri gibi performans parametreleri açısından bakıldığında en iyi performansı gösteren katalizör örneği destek üzerine çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş olan 33Cu25Zn/MZ-DP katalizör örneği olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu örnek üzerine promotör çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Promotör malzemesi olarak galyum ve lantan metalleri seçilmiş ve bu eklentiler değişen oranlarda 33Cu25Zn/MZ-DP baz katalizör örneklerine yapılarak destek üzerine çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş ve galyum açısından; 33Cu25Zn3Ga/MZ-DP, 33Cu25Zn5Ga/MZ-DP, 33Cu25Zn8Ga/MZ-DP ve lantan açısından; 33Cu25Zn3La/MZ-DP, 33Cu25Zn5La/MZ-DP, 33Cu25Zn8La/MZ-DP katalizör örnekleri sentezlenmiştir. Bu katalizör örnekleri daha önce yapılan reaksiyon parametreleri testlerinde elde edilen verilere göre en optimum reaksiyon koşulları

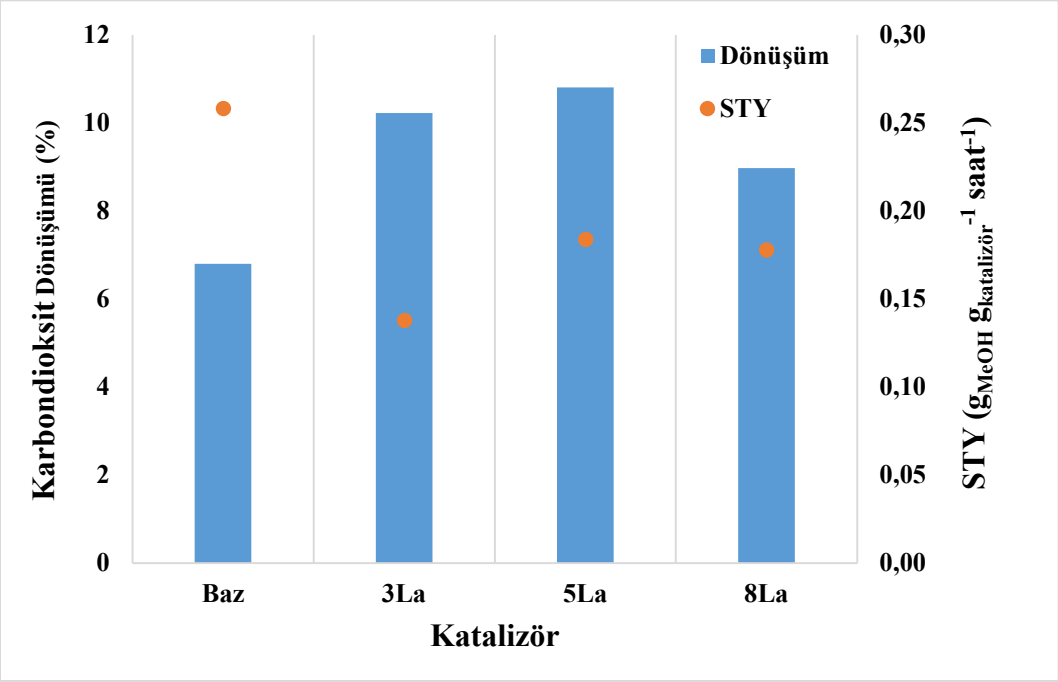
olarak seçilen 250 °C, 40 bar ve 6000 saat^{-1} koşullarında reaksiyon testlerine tabi tutulmuştur.



Şekil 6.12 Galyum eklentisinin reaksiyon aktivitesine etkisi

Galyum eklentisi yapılan katalizör örneklerine ait reaksiyon aktivite sonuçlarının yer aldığı Şekil 6.12'de verilen sonuçlara bakıldığında katalizör yapısına eklenen galyum miktarı, performansta ciddi değişikliklere neden olmaktadır. Ağırlıkça yüzde 3 galyum eklentisi sonucu baz katalizör olarak verilen 33Cu25Zn/MZ-DP katalizör örneğine kıyasla hem karbondioksit dönüşümü hem de metanol STY değerleri açısından sırasıyla %6,8 değerinden %15,62 değerine ve 0,258 değerinden 0,329 g_{MeOH} $g_{katalizör}^{-1}$ saat^{-1} değerine ciddi bir artış görülmektedir. Ancak eklenen galyum miktarı yüzde 5 ve yüzde 8 olarak arttığında hem karbondioksit dönüşümü hem de metanol STY değerinde bir miktar azalma (%14,9 ve %14,66) görülmektedir. Özellikle ağırlıkça yüzde 5 galyum ve ağırlıkça yüzde 8 galyum eklentisi olan katalizör örneklerinin karbondioksit dönüşümü ve metanol STY değerlerinin neredeyse aynı olduğu (0,297 ve 0,302 g_{MeOH} $g_{katalizör}^{-1}$ saat^{-1}) göze çarpmaktadır. Buradan anlaşılmaktadır ki galyum eklentisi az miktarlarda performansa iyi yönde etki ederken bu miktarın artması performansı geriye çekmekte ve bir noktadan sonra etki etmemektedir. Dolayısıyla elde edilen sonuçlar ışığında kullanılması gereken bir maksimum galyum miktarı olduğu söylenebilir. Öte yandan en iyi performansı veren ağırlıkça yüzde 3 galyum eklentisi olan

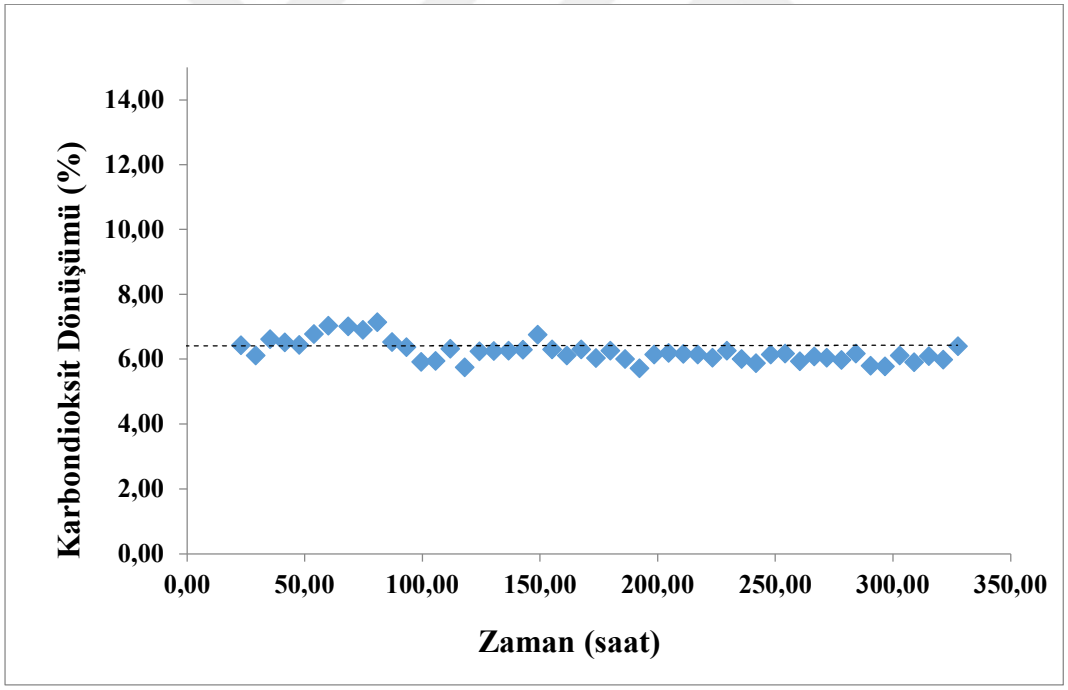
katalizör örneğinin sonuçları baz katalizör örneği ile karşılaştırıldığında, karbondioksit dönüşümünün 3 kata yakın artış gösterdiği görülürken metanol STY değerindeki artışın yalnızca %30 seviyelerinde olduğu görülmektedir. Her ne kadar galyum eklentisi sonucu katalizörün birim zamanda üretebildiği metanol miktarı artış gösterse de elde edilen karbondioksit dönüşüm değeri artışının çoğunlukla karbonmonoksit üretimine doğru olduğu düşünülmekte ve metanol seçiciliğini kötü anlamda etkilediği görülmektedir. Bu durum, literatür çalışmalarında da görülen bakır kristal boyutunun düşüşü sonucu karbonmonoksit seçiciliğinin artış göstermesi ile açıklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 6.13 Lantan eklentisinin reaksiyon aktivitesine etkisi

Lantan eklentisi yapılan katalizör örneklerine ait reaksiyon aktivite sonuçlarının yer aldığı Şekil 6.13'te verilen sonuçlara bakıldığında katalizör yapısına eklenen lantan miktarı galyum ile benzer olarak reaksiyon aktivitesini etkilemektedir. Karbondioksit dönüşüm oranları açısından bakıldığında yüzde 3 lantan eklentisi karbondioksit dönüşüm oranını baz katalizör örneğine kıyasla %6,8 değerinden bir miktar arttırarak %10,22 seviyesine çıkardığı görülmektedir. Galyum eklentisinden farklı olarak eklenen lantan miktarı arttırılarak ağırlıkça yüzde 5 seviyesine geldiğinde karbondioksit dönüşümündeki artış daha az miktarda ve %10,22 seviyesinden %10,8 seviyesine olsa da devam etmektedir. Nihayetinde eklenen lantan miktarı ağırlıkça yüzde 8 seviyesine geldiğinde karbondioksit dönüşüm

oranında %10,8 değerinden %8,97 değerine bir düşüş görülmektedir. Tüm lantan eklentisi yapılmış katalizör örneklerinde elde edilen karbondioksit dönüşüm oranları baz katalizörden yüksektir. Ancak öte yandan, tüm lantan eklentisi yapılan katalizör örneklerinde elde edilen birim zamandaki metanol miktarı baz katalizördeki 0,258 $g_{MeOH}\ g_{katalizör}^{-1}$ $saat^{-1}$ değerinden sırasıyla 0,138, 0,184 ve 0,178 $g_{MeOH}\ g_{katalizör}^{-1}$ $saat^{-1}$ olarak düşük kalmaktadır. Dolayısıyla lantan eklentisi karbondioksitten metanol sentezinden ziyade karbonmonoksit üretimini destekleyen bir eklenti olduğu düşünülmektedir. Bir başka açıdan, eklenen lantan miktarında bir optimum değer olduğunu görmek mümkündür. Ağırlıkça yüzde 5 eklenti sonucunda maksimum karbondioksit dönüşüm oranına ulaşılırken bu noktadan itibaren lantan miktarındaki artış karbondioksit dönüşüm oranını düşürürken elde edilen metanol miktarında çok fazla bir değişim görülmemiştir. Dolayısıyla lantan eklentisi yapılan katalizörler arasında seçicilik değeri lantan miktarıyla artış göstermekte ancak dönüşüm değerinde düşüş görülmektedir.



Şekil 6.14 Katalizör stabilite testi sonuçları

33Cu25Zn/MZ-DP katalizör örneği üzerinde yapılan stabilite testlerinde 300 saat boyunca optimum koşullar olan 250 °C, 40 bar ve 6000 $saat^{-1}$ koşullarında reaksiyon gazları beslenmiş ve reaksiyon aktivite parametreleri olan karbondioksit dönüşümü, metanol STY gibi parametreler incelemeye tabi tutulmuştur.

Şekil 6.14'te verilen sonuçlara bakıldığında reaksiyon gazlarının reaktör içerisinden geçtiği toplam süreye karşılık anlık karbondioksit dönüşümü değerleri ölçülmüştür. Katalizör örneğinde 250 °C, 40 bar ve 6000 $saat^{-1}$ koşullarında elde edilen karbondioksit dönüşüm oranı %6 seviyelerinde seyrettiği görülmektedir. Anlık sapmalar göz önüne alındığında katalizör performansı başlangıçta %6,25 seviyelerinde iken 325 saatlik reaksiyon gerçekleşmesinin sonucunda katalizör performansı %6,1 karbondioksit dönüşüm oranına gerilediği görülmektedir. Bu değer başlangıç dönüşüm değeri ile karşılaştırıldığında esasen bir performans kaybı görülmediği düşünülmektedir. Bir başka açıdan STY değerleri incelendiğinde, katalizör örneğine optimum koşullarda gerçekleşen testlerde başlangıçta 0,26 g_{MeOH} $g_{katalizör}^{-1}$ $_{saat}^{-1}$ seviyelerinde bulunan metanol STY değeri 325 saatin sonunda kayda değer bir değişim görülmediği kaydedilmiştir.

7
SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Günümüz dünyasında, artan küresel ısınma tehdidine karşın insanlığın enerji ihtiyacını karşılamak adına çözümler üretme zorunluluğu doğmuştur. Dolayısıyla yenilenemez enerji kaynakları olan fosil yakıtlara alternatif enerji kaynakları arayışları gündemden düşmemektedir. En yaygın sera gazı olan karbondioksitin çeşitli yöntemlerle değerli kimyasallara dönüştürülmesi yoluyla bertarafı efektif bir çözüm olarak görülmektedir. Bu amaçla, karbondioksitin iyi bir yakıt ve kimya endüstrisinde oldukça önemli bir yere sahip olan metanole dönüştürülmesi hem bir atığın bertarafını sağlamakta hem de endüstriyel önemi büyük bir kimyasalın endüstri ihtiyacını karşılamaktadır. Ancak, karbondioksitin doğrudan metanole dönüşümünün önünde, endüstriyel yöntem olarak uzun zamandır kullanılan sentez gazından üretime kıyasla çeşitli engeller olduğu görülmüş ve bu engellerin aşılması için uygun katalizör formülasyonunun elzem olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Yapılan çalışmalarda;

- Karbondioksitten metanol sentezi açısından bakır çinko bazlı katalizörler üzerinde çeşitli sentez yöntemlerinin, çeşitli miktarlarda metal yüklemelerinin, sıcaklık ve reaktörde kalma zamanı gibi reaksiyon parametrelerinin ve galyum ile lantan gibi metallerin promotör olarak eklentisinin etkileri incelenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları ve reaksiyon aktivite testleri sonucunda bakır çinko bazlı katalizörler kullanılarak karbondioksitten metanol üretimi açısından destek üzerine çöktürme yöntemi (DP) destek malzemesi üzerinde en iyi metal dağılımı ve metanol üretim performansını veren katalizör sentez yöntemi olarak belirlenmiştir. İdeal bakır çinko oranı ve yüksek oranda metal yüklemesi sonucunda elde edilen 33Cu25Zn/MZ-DP katalizör örneğinde metanole yönelik üretim performansının arttığı sonucuna ulaşılmıştır.
- İncelenen katalizör örnekleri açısından 40 bar, 250 °C ve 6000 saat^{-1} koşullarının metanol seçiciliği ve verimi açısından optimum reaksiyon koşulları olduğu görülmüştür. Daha düşük sıcaklık koşullarında dönüşüm değerinin üstel düşüşü sonucu elde edilen metanol miktarı ciddi manada düşmekteyken daha yüksek sıcaklıklarda reaksiyonların doğası gereği

ekzotermik olan metanol sentezine kıyasla endotermik olan karbonmonoksit üretimi ciddi manada artış göstermektedir. Bir başka açıdan daha düşük GHSV koşullarında çalışıldığında reaktörde kalma zamanı artış gösterdiğinden karbondioksit dönüşüm değerlerinin artmakta olduğu ve bu durumun sonucunda metanol seçiciliğinin düşüş göstererek karbonmonoksit üretiminin desteklenmekte olduğu görülmüştür. Daha yüksek GHSV koşullarında ise reaksiyon gazlarının reaktörde kalma zamanı düşüş göstermiş ve bu durum karbondioksit dönüşümü değerlerinde düşüş ile sonuçlanmıştır. Dönüşüm değerlerinin düşmesi sonucu elde edilen metanol miktarında da ciddi bir düşüş görülmüştür.

- Düşük miktarlarda galyum yüklemesinin karbondioksit dönüşümünü ciddi miktarda arttırdığı ve buna paralel olarak birim katalizör üzerinde birim zamanda üretilen metanol miktarında da bir artış gözlendiği belirlenmiştir. Ancak karbondioksit dönüşümünde elde edilen değere kıyasla üretilen metanol miktarındaki artış oldukça düşük kalmaktadır. Dolayısıyla ideal galyum yüklemesi sonucunda hem dönüşüm değerinde hem de birim zamanda elde edilen metanol miktarında bir artış yakalanabilse de dönüşüm değerinin artışı, elde edilen metanol miktarına kıyasla çok daha fazla olduğundan bu artışın çoğunlukla karbonmonoksite yönelik olduğu düşünülmektedir. Yüklenen galyum miktarının artması sonucunda kayda değer performans değişimleri gözlenmemiştir.
- Lantan yüklemesi açısından bir optimum yükleme değeri olduğu görülmüştür. Lantan yüklemesi ağırlıkça %5 seviyesine kadar karbondioksit dönüşümünü arttırırken bu değerden fazla yükleme sonucunda karbondioksit dönüşümü düşmektedir. Yüksek lantan yüklemeleri sonucunda karbondioksit dönüşümü değeri düşüş gösterse de elde edilen metanol miktarında çok fazla değişim görülmemiştir. Ancak genel olarak tüm lantan yüklemesi yapılan katalizör örneklerinde birim katalizör başına birim zamanda elde edilen metanol miktarları baz katalizöre kıyasla düşüş görülmüştür. Bu durum, elde edilen dönüşüm değerinin çok büyük oranda karbonmonoksite yönelik olduğunu göstermektedir.
- Elde edilen en iyi sentez yöntemi, metal yüklemesi ve reaksiyon parametrelerinde yapılan stabilite çalışmalarında 325 saatlik reaksiyon boyunca katalitik aktivitede herhangi kayda değer bir düşüş

gözlenmemiştir. Dolayısıyla bakır çinko alümina katalizörlerde görülen stabilite probleminin aşıldığı görülmektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen katalizör örneklerinden en iyi performansı verenlerin katalitik performans değerlerinin literatürde yapılan çalışmalarda sentezlenmiş bakır ve çinko bazlı katalizör örnekleriyle kıyaslandığı Tablo 7.1'e göre elde edilen katalizör örneklerinin literatüre kıyasla rekabetçi performanslara sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 7.1 Katalizör örneklerinin literatür ile karşılaştırılması

Katalizör	Sıcaklık	Basınç	Dönüşüm	STY $g_{MeOH} \cdot g_{katalizör}^{-1} \cdot saat^{-1}$	Kaynak
33Cu25Zn/MZ-DP	250 °C	40 bar	%6,8	0,258	-
33Cu25Zn3Ga/MZ-DP	250 °C	40 bar	%15,6	0,329	-
$CuZn/SiO_2$	250 °C	50 bar	%9,8	0,137	[111]
$CuZnCe/TiO_2$	260 °C	30 bar	%23,3	0,298	[112]

KAYNAKÇA

[1] NOAA National Centers for Environmental Information, https://www.ncei.noaa.gov/access/monitoring/climate-at-a-glance/global/time-series, 22.06.2024

[2] "IPCC, 2001: Climate Change 2001: The Scientific Basis", Cambridge, 2001.

[3] G. J. Boer, N. A. McFarlane ve M. Lazare, "Greenhouse Gas–induced Climate Change Simulated with the CCC Second-Generation General Circulation Model", *Journal of Climate*, 5(10), ss. 1045-1077, 1992, doi: https://doi.org/10.1175/1520-0442(1992)005<1045:GGCCSW>2.0.CO;2.

[4] R. W. Katz ve B. G. Brown, "Extreme events in a changing climate: Variability is more important than averages", *Climate Change*, 21(3), ss. 289-302, 1992, doi: https://doi.org/10.1007/BF00139728.

[5] S. I. Seneviratne, M. G. Donat, A. J. Pitman, R. Knutti ve R. L. Wilby, "Allowable CO_2 emissions based on regional and impact-related climate targets", *Nature*, 529(7587), ss. 477-483, 2016, doi: https://doi.org/10.1038/nature16542.

[6] K. Makieła, B. Mazur ve J. Głowacki, "The Impact of Renewable Energy Supply on Economic Growth and Productivity", *Energies (Basel)*, 15(13), ss. 4808, 2022, doi: https://doi.org/10.3390/en15134808.

[7] A. Demirbaş, "Global Renewable Energy Resources", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 28(8), ss. 779-792, 2006, doi: https://doi.org/10.1080/00908310600718742.

[8] R. Bhattacharyya, "Green finance for energy transition, climate action and sustainable development: overview of concepts, applications, implementation and challenges", *Green Finance*, 4(1), ss. 1-35, 2021, doi: https://doi.org/10.3934/GF.2022001.

[9] W. Fulkerson, R. R. Judkins ve M. K. Sanghvi, "Energy from Fossil Fuels", *Scientific American*, 263(3), ss. 128-135, 1990, doi: https://doi.org/10.1038/scientificamerican0990-128.

[10] N. S. Partigöç ve E. Acer, "Kentsel Kıyı Alanlarında İklim Değişikliğinin Etkilerinin İncelenmesi: Kumbahçe Mahallesi (Bodrum) Örneği", *Journal of Environmental and Natural Studies*, 4(3), ss. 225-242, 2022, doi: https://doi.org/10.53472/jenas.1180800.

[11] P. Nejat, F. Jomehzadeh, M. M. Taheri, M. Gohari ve M. Z. Abd. Majid, "A global review of energy consumption, CO_2 emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten CO_2 emitting countries)", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, ss. 843-862, 2015, doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.066.

[12] J. Artz, T. E. Müller, K. Thenert, J. Kleinekorte, R. Meys, A. Sternberg, A. Bardow ve W. Leitner, "Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment", *Chemical Reviews*, 118(2), ss. 434-504, 2018, doi: https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00435.

[13] "IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report", Geneva, 2014.

[14] NOAA Global Monitoring Laboratory, https://www.noaa.gov/news-release/broken-record-atmospheric-carbon-dioxide-levels-jump-again, 22.06.2024

[15] R. Carapellucci ve A. Milazzo, "Membrane systems for CO_2 capture and their integration with gas turbine plants", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, 217(5), ss. 505-517, 2003, doi: https://doi.org/10.1243/095765003322407557.

[16] T. M. L. Wigley, "Could reducing fossil-fuel emissions cause global warming?", *Nature*, 349(6309), ss. 503-506, 1991, doi: https://doi.org/10.1038/349503a0.

[17] The Royal Society, "Climate change: a summary of the science", Londra, 2010.

[18] K. P. Shine ve W. T. Sturges, "CO_2 Is Not the Only Gas", *Science*, 315(5820), ss. 1804-1805, 2007, doi: https://doi.org/10.1126/science.1141677.

[19] Cambridge University Press, "Historical Overview of Climate Change Science", New York, 2007.

[20] U.K. Met Office, "Warming: A guide to climate change", Exeter, 2011.

[21] Q. Zhu, "Developments on CO_2-utilization technologies", *Clean Energy*, 3(2), ss. 85-100, 2019, doi: https://doi.org/10.1093/ce/zkz008.

[22] M. Shechter, O. Ayalon ve Y. Avnimelech, "Solid Waste Treatment as a High-Priority and Low- Cost Alternative for Greenhouse Gas Mitigation", *Environmental Management*, 27(5), ss. 697-704, 2001, doi: https://doi.org/10.1007/s002670010180.

[23] Z. Wang, K. G. Burra, T. Lei ve A. K. Gupta, "Co-gasification characteristics of waste tire and pine bark mixtures in CO_2 atmosphere", *Fuel*, 257(116025), 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116025.

[24] T. Rehl ve J. Müller, "CO_2 abatement costs of greenhouse gas (GHG) mitigation by different biogas conversion pathways", *Journal of Environmental Management*, 114, ss. 13-25, 2013, doi: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.10.049.

[25] X. Nie, W. Li, X. Jiang, X. Guo ve C. Song, "Recent advances in catalytic CO_2 hydrogenation to alcohols and hydrocarbons", *Advances in Catalysis*, 65, ss. 121-233, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/bs.acat.2019.10.002.

[26] "IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage", New York, 2005.

[27] D. Jansen, M. Gazzani, G. Manzolini, E. van Dijk ve M. Carbo, "Pre-combustion CO_2 capture", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40, ss. 167-187, 2015, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.028.

[28] R.M., Davidson, "Post-combustion Carbon Capture from Coal Fired Plants – Solvent Scrubbing" Londra, 2007.

[29] S. Yadav ve S. S. Mondal, "A review on the progress and prospects of oxy-fuel carbon capture and sequestration (CCS) technology", *Fuel*, 308(122057), 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122057.

[30] R. Ben-Mansour, M. A. Habib, O. E. Bamidele, M. Basha, N. A. A. Qasem, A. Peedikakkal, T. Laoui ve M. Ali, "Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review", *Appl Energy*, 161, ss. 225-255, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.011.

[31] M. G. Plaza, A. S. González, C. Pevida, J. J. Pis ve F. Rubiera, "Valorisation of spent coffee grounds as CO_2 adsorbents for postcombustion capture applications", *Applied Energy*, 99, ss. 272-279, 2012, doi: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.028.

[32] Z. Zhang, T. N. Borhani ve A. G. Olabi, "Status and perspective of CO_2 absorption process", *Energy*, 205(118057), 2020, doi: https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118057.

[33] S. Nakao, K. Yogo, K. Goto, T. Kai ve H. Yamada, *Advanced CO_2 Capture Technologies*. Cham: Springer International Publishing, 2019. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-18858-0.

[34] F. O. Ochedi, J. Yu, H. Yu, Y. Liu ve A. Hussain, "Carbon dioxide capture using liquid absorption methods: a review", *Environmental Chemistry Letters*, 19(1), ss. 77-109, 2021, doi: https://doi.org/10.1007/s10311-020-01093-8.

[35] Z. Y. Yeo, T. L. Chew, P. W. Zhu, A. R. Mohamed ve S.-P. Chai, "Conventional processes and membrane technology for carbon dioxide removal from natural gas: A review", *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21(3), ss. 282-298, 2012, doi: https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60366-6.

[36] J. M. Sullivan ve M. Sivak, "Carbon Capture in Vehicles: A Review of General Support, Available Mechanisms, and Consumer-Acceptance Issues", University of Michigan, Ann Arbor, Transportation Research Institute, 2012.

[37] R. Khalilpour, K. Mumford, H. Zhai, A. Abbas, G. Stevens ve E. S. Rubin, "Membrane-based carbon capture from flue gas: a review", *Journal of Cleaner Production*, 103, ss. 286-300, 2015, doi: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.050.

[38] E. Alper ve O. Yuksel Orhan, "CO_2 utilization: Developments in conversion processes", *Petroleum*, 3(1), ss. 109-126, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.003.

[39] T. Schaub ve R. A. Paciello, "A Process for the Synthesis of Formic Acid by CO_2 Hydrogenation: Thermodynamic Aspects and the Role of CO", *Angewandte Chemie International Edition*, 50(32), ss. 7278-7282, 2011, doi: https://doi.org/10.1002/anie.201101292.

[40] J. Ma, N. Sun, X. Zhang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei ve Y. Sun "A short review of catalysis for CO2 conversion", *Catalysis Today*, 148(3-4), ss. 221-231, 2009, doi: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.015.

[41] R. Koç, E. Alper, E. Croiset ve A. Elkamel "Partial Regeneration of Ni-Based Catalysts for Hydrogen Production via Methane Cracking" *Turkish Journal of Chemistry*, 32(2), 2008.

[42] K. Hashimoto, M. Yamasaki, S. Meguro, T. Sasaki, H. Katagiri, K. Izumiya, N. Kumagai, H. Habazaki, E. Akiyama ve K. Asami, "Materials for global carbon dioxide recycling", *Corrosion Science*, 44(2), ss. 371-386, 2002, doi: https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00067-1.

[43] D. Beierlein, D. Häussermann, Y. Traa ve E. Klemm, "Rapid Aging as a Key to Understand Deactivation of Ni/Al_2O_3 Catalysts Applied for the CO_2 Methanation", *Catalysis Letters*, 152(10), ss. 2908-2919, 2022, doi: https://doi.org/10.1007/s10562-021-03884-2.

[44] I. Garcia-Herrero, R. M. Cuéllar-Franca, V. M. Enríquez-Gutiérrez, M. Alvarez-Guerra, A. Irabien ve A. Azapagic, "Environmental Assessment of Dimethyl Carbonate Production: Comparison of a Novel Electrosynthesis Route Utilizing CO_2 with a Commercial Oxidative Carbonylation Process", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(4), ss. 2088-2097, 2016, doi: https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01515.

[45] M. Aresta, A. Dibenedetto ve A. Angelini, "Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO_2 to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO_2", *Chemical Reviews*, 114(3), ss. 1709-1742, 2014, doi: https://doi.org/10.1021/cr4002758.

[46] A. Rafiee, K. Rajab Khalilpour, D. Milani ve M. Panahi, "Trends in CO_2 conversion and utilization: A review from process systems perspective", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), ss. 5771-5794, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.065.

[47] A. Amir ve N. Afshar, "Chemical Profile: Formic Acid", http://chemplan.biz/chemplan_demo/sample_reports/Formic_Acid_Profile.pdf, 22.06.2024

[48] "World Methanol Consumption–At a glance", Barcelona, 2010.

[49] H. Stephen ve T. Stephen, *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*. Oxford: Pergamon Press, 1964.

[50] R. C. Weast ve D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 70. bs. Boca Raton: CRC Press, 1989.

[51] J. A. Riddick ve W. B. Bunger, *Organic Solvents in Techniques of Chemistry*, 3. bs, 2. New York: Wiley-Interscience, 1986.

[52] T. E. Daubert ve R. P. Danner, *Data compilation tables of properties of pure compounds*. New York: Design Institute for Physical Property Data, American Institute of Chemical Engineers, 1985.

[53] *TRC thermodynamic tables. Non-hydrocarbons*. Texas: Texas A & M University. Thermodynamics Research Center, 1985.

[54] J. B. Pedley, R. D. Naylor ve S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1986. doi: https://doi.org/10.1007/978-94-009-4099-4.

[55] "ESDU 79028: Heat capacity and enthalpy of liquids: aliphatic alcohols", Londra, 1979.

[56] D. W. Naegeli ve W. D. Weatherford, "Practical ignition limits for low molecular weight alcohols", *Fuel*, 68(1), ss. 45-48, 1989, doi: https://doi.org/10.1016/0016-2361(89)90009-4.

[57] J.A. Monick, *Alcohols, Their Chemistry, Properties and Manufacture*. New York: Reinhold Book Corporation, 1968.

[58] M. J. Comstock, "Monohydric Alcohols, Copyright, ACS Symposium Series, FOREWORD", *ACS Symposium Series*, 159, ss. i-vi, 1981, doi: https://doi.org/10.1021/bk-1981-0159.fw001.

[59] C. Ferri, *Reaktionen der Organischen Synthese*. Stuttgart: Thieme Verlag, 1978.

[60] P. Sykes, *A Guidebook to Mechanisms in Organic Chemistry, 6th Edition*. Londra: Longman Scientific & Technical, 1986.

[61] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss ve C. Witte, "Methanol", içinde *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2012. doi: https://doi.org/10.1002/14356007.a16_465.pub3.

[62] Y. A. Alli, P. O. Oladoye, O. Ejeromedoghene, O. M. Bankole, O. A. Alimi, E. O. Omotola, C. A. Olanrewaju, K. Philippot, A. S. Adeleye ve A. S. Ogunlaja "Nanomaterials as catalysts for CO_2 transformation into value-added products: A review", *Science of The Total Environment*, 868(161547), 2023, doi: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161547.

[63] X. Tang, Y. Bai, A. Duong, M. T. Smith, L. Li ve L. Zhang, "Formaldehyde in China: Production, consumption, exposure levels, and health effects", *Environment International*, 35(8), ss. 1210-1224, 2009, doi: https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.06.002.

[64] A. Haynes, P. M. Maitlis, G. E. Morris, G. J. Sunley, H. Adams, P. W. Badger, C. M. Bowers, D. B. Cook, P. I. P. Elliott, T. Ghaffar, H. Green, T. R. Griffin, M. Payne, J. M. Pearson, M. J. Taylor, P. W. Vickers ve R. J. Watt "Promotion of Iridium-Catalyzed Methanol Carbonylation: Mechanistic Studies of the Cativa Process", *Journal of the American Chemical Society*, 126(9), ss. 2847-2861, 2004, doi: https://doi.org/10.1021/ja039464y.

[65] ICIS, "Chemical Profile: MTBE", Londra, 2009.

[66] S. Hosseininejad, A. Afacan ve R. E. Hayes, "Catalytic and kinetic study of methanol dehydration to dimethyl ether", *Chemical Engineering Research and Design*, 90(6), ss. 825-833, 2012, doi: https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.10.007.

[67] T. A. Semelsberger, R. L. Borup ve H. L. Greene, "Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel", *Journal of Power Sources*, 156(2), ss. 497-511, 2006, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.082.

[68] A. Brunetti, M. Migliori, D. Cozza, E. Catizzone, G. Giordano ve G. Barbieri, "Methanol Conversion to Dimethyl Ether in Catalytic Zeolite Membrane Reactors", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(28), ss. 10471-10479, Tem. 2020, doi: https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02557.

[69] Y. L. Dorokhov, A. V. Shindyapina, E. V. Sheshukova ve T. V. Komarova, "Metabolic Methanol: Molecular Pathways and Physiological Roles", *Physiological Reviews*, 95(2), ss. 603-644, 2015, doi: https://doi.org/10.1152/physrev.00034.2014.

[70] T. Inui ve T. Takeguchi, "Effective conversion of carbon dioxide and hydrogen to hydrocarbons", *Catalysis Today*, 10(1), ss. 95-106, 1991, doi: https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80077-M.

[71] R. Guil-López, N. Mota, J. Llorente, E. Millán, B. Pawelec, J. L. G. Fierro ve R. M. Navarro, "Methanol Synthesis from CO_2: A Review of the Latest Developments in Heterogeneous Catalysis", *Materials*, 12(23), s. 3902, 2019, doi: https://doi.org/10.3390/ma12233902.

[72] J. Qaderi, "A Brief Review on the Reaction Mechanisms of CO_2 Hydrogenation into Methanol", *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies*, 3(2), ss. 53-63, 2020.

[73] Z.-M. Hu, K. Takahashi ve H. Nakatsuji, "Mechanism of the hydrogenation of CO_2 to methanol on a Cu(100) surface: dipped adcluster model study", *Surface Science*, 442(1), ss. 90-106, 1999, doi: https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00900-0.

[74] Y. Li, S. H. Chan ve Q. Sun, "Heterogeneous catalytic conversion of CO_2: a comprehensive theoretical review", *Nanoscale*, 7(19), ss. 8663-8683, 2015, doi: https://doi.org/10.1039/C5NR00092K.

[75] Y. Yang, J. Evans, J. A. Rodriguez, M. G. White ve P. Liu, "Fundamental studies of methanol synthesis from CO_2 hydrogenation on Cu(111), Cu clusters, and Cu/ZnO(000$\bar{1}$)", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(33), s. 9909, 2010, doi: https://doi.org/10.1039/c001484b.

[76] Y. Yang, M. G. White ve P. Liu, "Theoretical Study of Methanol Synthesis from CO_2 Hydrogenation on Metal-Doped Cu(111) Surfaces", *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(1), ss. 248-256, 2012, doi: https://doi.org/10.1021/jp208448c.

[77] N. J. Azhari, D. Erika, S. Mardiana, T. Ilmi, M. L. Gunawan, I. G. B. N. Makertihartha ve G. T. M. Kadja, "Methanol synthesis from CO_2: A mechanistic overview", *Results in Engineering*, 16(100711), 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100711.

[78] Y. Yang, D. Mei, C. H. F. Peden, C. T. Campbell ve C. A. Mims, "Surface-Bound Intermediates in Low-Temperature Methanol Synthesis on Copper: Participants and Spectators", *ACS Catalysis*, 5(12), ss. 7328-7337, 2015, doi: https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02060.

[79] S. Dang, H. Yang, P. Gao, H. Wang, X. Li, W. Wei ve Y. Sun, "A review of research progress on heterogeneous catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation", *Catalysis Today*, 330, ss. 61-75, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.021.

[80] Y. Y. Birdja, E. Pérez-Gallent, M. C. Figueiredo, A. J. Göttle, F. Calle-Vallejo ve M. T. M. Koper, "Advances and challenges in understanding the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels", *Nature Energy*, 4(9), ss. 732-745, 2019, doi: https://doi.org/10.1038/s41560-019-0450-y.

[81] S. Navarro-Jaén, M. Virginie, J. Bonin, M. Robert, R. Wojcieszak ve A. Y. Khodakov, "Highlights and challenges in the selective reduction of carbon dioxide to methanol", *Nature Reviews Chemistry*, 5(8), ss. 564-579, 2021, doi: https://doi.org/10.1038/s41570-021-00289-y.

[82] X. Jiang, X. Nie, X. Guo, C. Song ve J. G. Chen, "Recent Advances in Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol via Heterogeneous Catalysis", *Chemical Reviews*, 120(15), ss. 7984-8034, 2020, doi: https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00723.

[83] S. Kuld, M. Thorhauge, H. Falsig, C. F. Elkjær, S. Helveg, I. Chorkendorff ve J. Sehested, "Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis", *Science*, 352(6288), ss. 969-974, 2016, doi: https://doi.org/10.1126/science.aaf0718.

[84] P. Gao, F. Li, F. Xiao, N. Zhao, W. Wei, L. Zhong ve Y. Sun, "Effect of hydrotalcite-containing precursors on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts for CO_2 hydrogenation: Introduction of Cu^{2+} at different formation stages of

precursors", *Catalysis Today*, 194(1), ss. 9-15, 2012, doi: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.06.012.

[85] F. Studt, M. Behrens, E. L. Kunkes, N. Thomas, S. Zander, A. Tarasov, J. Schumann, E. Frei, J. B. Varley, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov ve R. Schlögl, "The Mechanism of CO and CO_2 Hydrogenation to Methanol over Cu-Based Catalysts", *ChemCatChem*, 7(7), ss. 1105-1111, 2015, doi: https://doi.org/10.1002/cctc.201500123.

[86] M. B. Fichtl, D. Schlereth, N. Jacobsen, I. Kasatkin, J. Schumann, M. Behrens, R. Schlögl ve O. Hinrichsen, "Kinetics of deactivation on $Cu/ZnO/Al_2O_3$ methanol synthesis catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 502, ss. 262-270, 2015, doi: https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.06.014.

[87] J. Yoshihara, S. C. Parker, A. Schafer ve C. T. Campbell, "Methanol synthesis and reverse water-gas shift kinetics over clean polycrystalline copper", *Catalysis Letters*, 31(4), ss. 313-324, 1995, doi: https://doi.org/10.1007/BF00808595.

[88] I. A. Fisher ve A. T. Bell, "In-Situ Infrared Study of Methanol Synthesis from H_2/CO_2 over Cu/SiO_2 and $Cu/ZrO_2/SiO_2$", *Journal of Catalysis*, 172(1), ss. 222-237, 1997, doi: https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1870.

[89] J. Yoshihara ve C. T. Campbell, "Methanol Synthesis and Reverse Water–Gas Shift Kinetics over Cu(110) Model Catalysts: Structural Sensitivity", *Journal of Catalysis*, 161(2), ss. 776-782, 1996, doi: https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0240.

[90] S. Posada-Pérez, P. J. Ramírez, R. A. Gutiérrez, D. J. Stacchiola, F. Viñes, P. Liu, F. Illasa ve J. A. Rodriguez, "The conversion of CO_2 to methanol on orthorhombic β-Mo_2C and $Cu/β$-Mo_2C catalysts: mechanism for admetal induced change in the selectivity and activity", *Catalysis Science & Technology*, 6(18), ss. 6766-6777, 2016, doi: https://doi.org/10.1039/C5CY02143J.

[91] K. Klier, "Methanol Synthesis", *Advances in Catalysis*, 31, ss. 243-313, 1982, doi: https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60455-1.

[92] J. Nakamura, T. Uchijima, Y. Kanai ve T. Fujitani, "The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts", *Catalysis Today*, 28(3), ss. 223-230, 1996, doi: https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00240-5.

[93] T. Lunkenbein, J. Schumann, M. Behrens, R. Schlögl ve M. G. Willinger, "Formation of a ZnO Overlayer in Industrial $Cu/ZnO/Al_2O_3$ Catalysts Induced by Strong Metal–Support Interactions", *Angewandte Chemie International Edition*, 54(15), ss. 4544-4548, 2015, doi: https://doi.org/10.1002/anie.201411581.

[94] S. Kuld, C. Conradsen, P. G. Moses, I. Chorkendorff ve J. Sehested, "Quantification of Zinc Atoms in a Surface Alloy on Copper in an Industrial-Type Methanol Synthesis Catalyst", *Angewandte Chemie International Edition*, 53(23), ss. 5941-5945, 2014, doi: https://doi.org/10.1002/anie.201311073.

[95] T. Koitaya, Y. Shiozawa, Y. Yoshikura, K. Mukai, S. Yoshimoto, S. Torii, F. Muttaqien, Y. Hamamoto, K. Inagaki, Y. Morikawa ve J. Yoshinobu, "Electronic states and growth modes of Zn atoms deposited on Cu(111) studied by XPS, UPS and DFT", *Surface Science*, 663, ss. 1-10, 2017, doi: https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.03.015.

[96] T. Witoon, N. Kachaban, W. Donphai, P. Kidkhunthod, K. Faungnawakij, M. Chareonpanich ve J. Limtrakul, "Tuning of catalytic CO_2 hydrogenation by

changing composition of CuO-ZnO-ZrO_2 catalysts", *Energy Conversion and Management*, 118, ss. 21-31, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.075.

[97] A. Karelovic ve P. Ruiz, "The role of copper particle size in low pressure methanol synthesis via CO_2 hydrogenation over Cu/ZnO catalysts", *Catalysis Science & Technology*, 5(2), ss. 869-881, 2015, doi: https://doi.org/10.1039/C4CY00848K.

[98] H. Bahruji, M. Bowker, G. Hutchings, N. Dimitratos, P. Wells, E. Gibson, W. Jones, C. Brookes, D. Morgan ve G. Lalev, "Pd/ZnO catalysts for direct CO_2 hydrogenation to methanol", *Journal of Catalysis*, 343, ss. 133-146, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.03.017.

[99] J. Schumann, M. Eichelbaum, T. Lunkenbein, N. Thomas, M. C. Á. Galván, R. Schlögl ve M. Behrens, "Promoting Strong Metal Support Interaction: Doping ZnO for Enhanced Activity of Cu/ZnO:M (M = Al, Ga, Mg) Catalysts", *ACS Catalysis*, 5(6), ss. 3260-3270, 2015, doi: https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00188.

[100] M. M. J. Li, Z. Zeng, F. Liao, X. Hong ve S. C. E. Tsang, "Enhanced CO_2 hydrogenation to methanol over CuZn nanoalloy in Ga modified Cu/ZnO catalysts", *Journal of Catalysis*, 343, ss. 157-167, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.03.020.

[101] R. Ladera, F. J. Pérez-Alonso, J. M. González-Carballo, M. Ojeda, S. Rojas ve J. L. G. Fierro, "Catalytic valorization of CO_2 via methanol synthesis with Ga-promoted Cu–ZnO–ZrO_2 catalysts", *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 142-143, ss. 241-248, 2013, doi: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.019.

[102] S. Natesakhawat, J. W. Lekse, J. P. Baltrus, P. R. Ohodnicki Jr., B. H. Howard, X. Deng ve C. Matranga, "Active Sites and Structure–Activity Relationships of Copper-Based Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol", *ACS Catalysis*, 2(8), ss. 1667-1676, 2012, doi: https://doi.org/10.1021/cs300008g.

[103] J. Toyir, P. R. de la Piscina, J. L. G. Fierro ve N. Homs, "Highly effective conversion of CO_2 to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter", *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 29(3), ss. 207-215, 2001, doi: https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00205-8.

[104] X. Guo, D. Mao, G. Lu, S. Wang ve G. Wu, "The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO_2 for methanol synthesis from CO_2 hydrogenation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 345(1-2), ss. 60-68, 2011, doi: https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.05.019.

[105] K. V. R. Chary, G. V. Sagar, C. S. Srikanth ve V. V. Rao, "Characterization and Catalytic Functionalities of Copper Oxide Catalysts Supported on Zirconia", *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(3), ss. 543-550, 2007, doi: https://doi.org/10.1021/jp063335x.

[106] T. Witoon, J. Chalorngtham, P. Dumrongbunditkul, M. Chareonpanich ve J. Limtrakul, "CO_2 hydrogenation to methanol over Cu/ZrO_2 catalysts: Effects of zirconia phases", *Chemical Engineering Journal*, 293, ss. 327-336, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.069.

[107] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos ve A. Guerrero-Ruiz, "Interaction of Carbon Dioxide with the Surface of Zirconia Polymorphs", *Langmuir*, 14(13), ss. 3556-3564, 1998, doi: https://doi.org/10.1021/la970856q.

[108] I. U. Din, M. S. Shaharun, D. Subbarao ve A. Naeem, "Synthesis, characterization and activity pattern of carbon nanofibers based copper/zirconia catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol: Influence of calcination temperature", *Journal of Power Sources*, 274, ss. 619-628, 2015, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.087.

[109] M. K. Koh, M. Khavarian, S. P. Chai ve A. R. Mohamed, "The morphological impact of siliceous porous carriers on copper-catalysts for selective direct CO_2 hydrogenation to methanol", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(19), ss. 9334-9342, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.202.

[110] B. S. Xaba, A. S. Mahomed ve H. B. Friedrich, "The effect of CO_2 and H_2 adsorption strength and capacity on the performance of Ga and Zr modified Cu-Zn catalysts for CO_2 hydrogenation to methanol", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), s. 104834, 2021, doi: https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104834.

[111] H. Yang, P. Gao, C. Zhang, L. Zhong, X. Li, S. Wang, H. Wang, W. We ve Y. Sun, "Core–shell structured Cu@m-SiO_2 and Cu/ZnO@m-SiO_2 catalysts for methanol synthesis from CO_2 hydrogenation", *Catalysis Communications*, 84, ss. 56-60, 2016, https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.06.010.

[112] Z. Shi, Q. Tan ve D. Wu, "Enhanced CO2 hydrogenation to methanol over TiO2 nanotubes-supported CuO-ZnO-CeO2 catalyst", *Applied Catalysis A: General*, 581, ss. 58-66, 2019, https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.019.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Bol, ÖE, Behmenyar, G, Akgün, M, Ataç, Ö, Bahar, T. Catalytic methanol production from carbon dioxide. 12. Eur. Conf. Ren. Energy Sys. 16-17 May 2024, Mallorca, Spain.