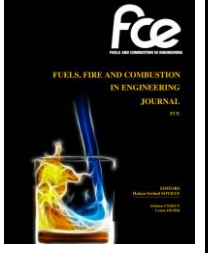
	MÜHENDİSLİKTE YAKITLAR, YANGIN VE YANMA DERGİSİ <i>FUELS, FIRE AND COMBUSTION IN ENGINEERING JOURNAL</i>		
	eISSN: 2564-6435		
	Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/fce		
	<u>Geliş/Received</u> 11.10.2022		
	<u>Kabul/Accepted</u> 06.06.2023	<u>Doi:</u> https://doi.org/10.52702/fce.1187565	

Karbondioksitin (CO₂) Metana (CH₄) Dönüşümü için Çift İşlevli Malzemelerin (DFM) Etkisinin İncelenmesi

Erkin KOCAMAN ^{*1}, İsmet TIKIZ ²


ÖZ


Endüstrileşme nedeniyle atmosferde artan CO₂ emisyonu iklim değişikliğine neden olmaktadır. Bu nedenle CO₂ emisyonunu azaltmak, ortadan kaldırmak veya dönüştürmek için çalışmalar yapılmaktadır. Endüstriyel koşullar düşünüldüğünde süreç iki adımdan oluşmaktadır. İlk adım, bir baca gazı olan CO₂'in yakalanmasıdır. İkinci adımsa dışarıdan bir hidrojen beslemesi yardımıyla reaksiyonun gerçekleşmesinin sağlanması ve yakıt olarak kullanılacak olan CH₄'e dönüşümünün sağlanmasıdır. Çift işlevli malzemelerin (DFM) belirtilen iki adımdaki rolleri yakalayıcı veya soğurucu (adsorban) özelliği göstererek CO₂ gazını tutması ve devamında hidrojen beslemesi ile ortamda katalizör etkisi gösterip verimli bir reaksiyon oluşmasını sağlamaktır. Endüstriyel koşullarda baca gazları pek çok gaz atıkları ile ifade edilir. Bu atık gazlar arasından CO₂ gazının DFM yardımıyla yakalanması DFM'de kullanılan malzemelerin seçiciliği ile ilgilidir. Bu etki reaksiyonda da kendini göstermeli ve yan reaksiyonlar oluşturarak atık gazın yakıtı dönüşmesi karmaşıklaştırılmamalıdır. Bu çalışmada belirtilen çerçevede DFM üzerine gerçekleştirilen çalışmalar incelenmiştir. DFM'ler, salınan CO₂'yi adsorbe edip belirli sıcaklıklarda ek ısı gerektirmeden sentetik doğalgaza (metan) dönüştürerek atık gazı yakıtı çevirmektedir. DFM'de metanlaştırma (metanasyon) katalizörü olarak kullanılan metallerle ilgili yapılan optimizasyon çalışmalarının sonuçları ve bu metallerle birlikte kullanılan destek malzemelerinin kullanım özellikleri incelenmiştir. Yapılan iyileştirme çalışmaları ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Ortam sıcaklığının 320 °C üzerinde olması CO₂'in yakalanma verimliliğini düşüreceği raporlanmıştır. DFM'de kullanılacak sodyum karbonat ve alüminyum oksit destekli (Na₂CO₃ / Al₂O₃) malzemenin CO₂ yakalanması için etkin bir seçicilik özelliği gösterdiği raporlanmıştır. Aynı zamanda platin grubu metallerin DFM'de kullanılmasının metanasyon reaksiyonunu daha aktif kıldığı değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: CO₂ Yakalama, CO₂ Adsorpsiyonu, Çift İşlevli Katalizör, DFM (Dual Function Material), Metanasyon, Sentetik Doğalgaz

* Erkin KOCAMAN

¹ Erkin KOCAMAN, Kimya Yüksek Mühendisi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli/Türkiye, erkin.kocaman@gmail.com

 0000-0002-1579-8233

² Dr. Öğr. Üyesi İsmet TIKIZ, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli/Türkiye, ismet.tikiz@kocaeli.edu.tr  0000-0003-4477-799X

Investigation of the Effect of Dual Function Materials (DFM) for the Conversion of Carbon Dioxide (CO₂) to Methane (CH₄)

ABSTRACT

Increasing CO₂ emission in the atmosphere due to industrialization causes climate change. For this reason, efforts are being made to reduce, eliminate or convert CO₂ emissions. Considering the industrial conditions, the process consists of two steps. The first step is the capture of CO₂, a flue gas. The second step is to ensure that the reaction takes place with the help of an external hydrogen feed and its conversion to CH₄ to be used as fuel. The roles of bifunctional materials (DFM) in the two mentioned steps are to capture CO₂ gas by showing scavenging or absorbing (adsorbent) properties, and then to act as a catalyst in the environment with hydrogen feeding and to ensure an efficient reaction. In industrial conditions, flue gases are expressed by many gas wastes. The capture of CO₂ gas among these waste gases with the help of DFM is related to the selectivity of the materials used in DFM. This effect should also manifest itself in the reaction and the conversion of waste gas to fuel by creating side reactions should not be complicated. In this study, the studies carried out on DFM were examined within the framework specified. DFMs turn gas waste into fuel by adsorbing the released CO₂ and converting it to synthetic natural gas (methane) at certain temperatures without requiring additional heat. The results of the optimization studies on the metals used as methanation catalysts in DFM and the usage properties of the support materials used with these metals were investigated. Improvement studies and results were compared. It has been reported that an ambient temperature above 320 °C will reduce the efficiency of CO₂ capture. It has been reported that the sodium carbonate and aluminum oxide supported (Na₂CO₃ / Al₂O₃) material to be used in DFM has an effective selectivity for CO₂ capture. At the same time, it was evaluated that the use of platinum group metals in DFM made the methanation reaction more active.

Keywords: CO₂ Capture, CO₂ Adsorption, Dual Function Catalyst, DFM (Dual Function Material), Methanation, Synthetic Natural Gas

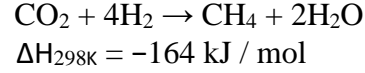
1. GİRİŞ

Fosil yakıtların yanmasından kaynaklanan artan sera gazı emisyonlarının etkilerini azaltmak için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Uluslararası İklim Değişikliği Paneli'ne göre atmosferdeki artan CO₂ konsantrasyonlarının küresel ısınmanın ve iklim değişikliğinin artmasına neden olduğu konusunda fikir birliği vardır. Atmosferde artan CO₂ konsantrasyonlarının uzun süreli olumsuz bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Uluslararası Enerji Ajansı, enerji tüketiminin oluşan sera gazı emisyonlarının %69'unda sorumluluğu olduğunu bildirmektedir [1, 2]. CO₂'in ise enerji tüketiminden kaynaklanan sera gazlarının %90'ını oluşturduğu bilinmektedir [1, 2]. CO₂ emisyonlarını azaltma çabası, hem emisyon azaltma hedefine yönelik küresel bir taahhüt hem de enerji altyapısı için gerekli teknolojilerin geliştirilmesinde eş çalışma gerektirmektedir.

Bu çalışmada, CO₂ yakalama ve dönüşümünde kullanılan DFM'lerin literatürdeki çalışmaları incelenmiştir. Hem bir emisyon kaynağından CO₂ yakalamak hem de aynı reaktörde uygun sıcaklıkta onu kullanışlı bir ürüne dönüştürmek için DFM çalışmaları devam etmektedir. DFM'ler için uygun malzeme seçimi, malzemelerin adsorpsiyon verimliliği ve ekonomi açısından önemli bir yer tutmaktadır. CO₂ tutma ve metana dönüşüm verimliliğinin yüksek olan ekonomik açıdan en uygun malzeme yapısının keşfi ticarileştirme çalışmaları için önemli olacaktır.

Küresel ekonomi, toplumların sürekli artan enerji taleplerini yakalayabilmek için fosil yakıtlar gibi hazır enerji kaynaklarının kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Fosil yakıtların bir enerji kaynağı olarak kullanılması kaçınılmaz olarak atmosferimizde CO₂ gibi sera gazı emisyonlarına neden olmaktadır. CO₂ emisyonlarının artması, araştırmacıları arayışa yönlendirerek emisyonu azaltma ya da ortadan kaldırma çalışmalarına yoğunlaştırmıştır. Yoğun emisyon koşulları, CO₂'yi adsorbe etmekten başka CO₂'yi kimyasal tepkimeyle zararsız ya da kullanılabilir başka maddeye dönüşümünün hedeflenmesine gerekeceği oluşturmuştur. CO₂'nin dönüşümü genellikle bir indirgeme maddesi olarak H₂ kullanımını gerektirir [2, 3]. CO₂'nin CH₄ dönüşümü, yakalanan CO₂'i ve beslenen H₂'i daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan CH₄ molekülüne dönüştürmeyi amaçlamaktadır. CO₂ metanasyon reaksiyonuna Sabatier reaksiyonu da

denilmektedir ve reaksiyon ekzotermik bir reaksiyondur [4]:

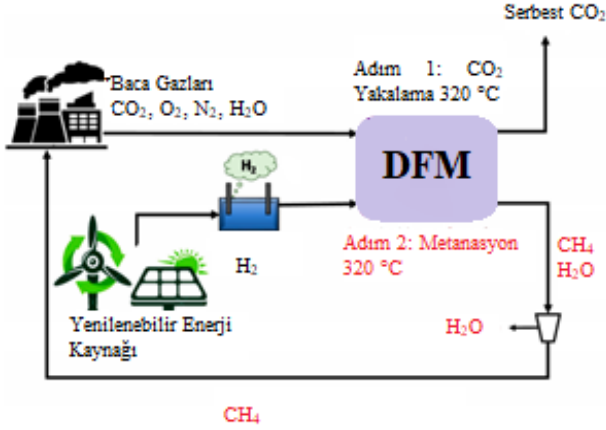


CO₂ yakalama ve CO₂ metanasyonu, her iki işlevi de yerine getirebilen kompozit malzemelerin kullanılmasıyla gerçekleştirilebilir. Bu malzemeler DFM olarak bilinir ve kalsiyum oksit (CaO), magnezyum oksit (MgO) veya Na₂CO₃ gibi yüksek yüzey alanlı bir taşıyıcı üzerinde desteklenen, katalitik olarak aktif olan metalik Nikel (Ni) veya Rutenyum (Ru) nanopartiküllerden oluşmaktadır [5, 6]. Farrauto grubu, mezogözenekli (gözenek çapı 2-50 nm aralığında olan) Al₂O₃ üzerinde desteklenen CaO ve Ru fazlarından oluşan DFM'i hazırlayan ilk grup olmuştur. CO₂ başlangıçta CaO tarafından yakalanabilir ve daha sonra H₂ girişi ile Ru bölgelerinde hidrojenasyon gerçekleşir [7]. Ru, üstün metanasyon aktivitesi ve yüksek indirgenabilirliği nedeniyle aktif metal olduğundan tercih edilmiştir. Diğer çalışmalar, farklı malzeme formülasyonları kullanılarak CO₂'nin yakalanma ve metanasyonunu gerçekleştirmek için birçok olasılık olduğunu göstermiştir [8, 9]. CO₂ tutma ve CO₂ metanasyonu alanlarına artan ilgi, son yıllarda DFM'lerle ilgili bilimsel araştırmaların sayısını artırmıştır. Böylelikle, bu tür yeni malzemelerin geliştirilmesinde kaydedilen son gelişmeler değerlendirilebilir ve DFM'lerin verimlilik karşılaştırılması yapılabilir.

2. DFM PROSESİ

CO₂ adsorpsiyonu ve CH₄'e dönüştürme için çift işlevli malzemeler kavramı ilk olarak Farrauto ve arkadaşları tarafından tanıtılmıştır [7] (Şekil 1). DFM, Al₂O₃ üzerine Ca ve Ru maddelerinin aşılınmasıyla hazırlanmıştır. İlk aşamada, DFM'leri içeren reaktöre CO₂, O₂, N₂ ve H₂O içeren bir baca gazı akışı beslenmiştir. CO₂, CaO'in adsorban özelliği nedeniyle tutunmuş ve Al₂O₃ desteği üzerinde dağılarak hapsedilmiştir. Buradaki tutunma olayı kimyasal bağ ile tutunma olarak (kemisorpsiyon) tanımlanmıştır. Ardından H₂ reaktöre beslenmiştir. Yakalanan CO₂ ile tepkimeye girmiş, gerçekleşen reaksiyon sonucu CH₄ oluşturmuştur. Bu işlem Ru içerikli metal bölgelerde Ru'nun katalizör etkisi nedeniyle gerçekleşmiştir. Optimize edilmiş ağırlıkça %5 Ru, ağırlıkça %10 CaO / Al₂O₃ bileşimi, kg DFM başına yaklaşık 0,5 mol CH₄ ürettiği

raporlanmıştır. Bu reaksiyon 320 °C'de izotermal ortamda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Çift işlevli malzemeler (DFM) konseptini özetleyen şematik [7]

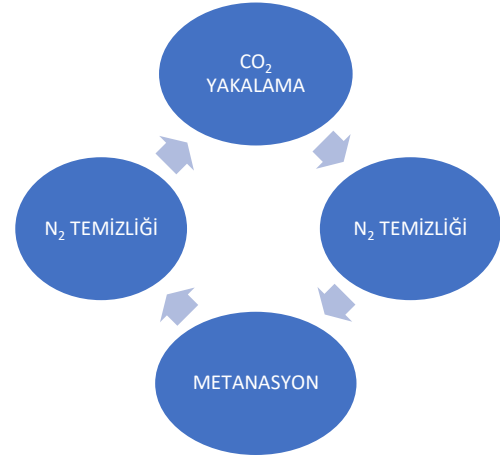
DFM'ler, çeşitli malzeme alaşımlarıyla birlikte değerlendirilmek istenmektedir. Farruato ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada verimlilik sınırlayıcı bir etki yaratmıştır. Verimliliği sağlamak için çeşitli aktif maddelerle çalışmalar devam etmektedir.

Platin (Pt), paladyum (Pd) ve Ru gibi değerli metallerin H₂ moleküllerini ayırdığı ve onları NiO ve CuO için daha güçlü indirgeyiciler haline getirerek oksit indirgeme sıcaklığını düşürdüğü bilinmektedir. DFM geliştirmede, O₂ içeren ortamda CO₂ yakalama işlemi ve ardından metanasyon işlemi için küçük miktarlarda Ni ve değerli metal kombinasyonlarının uyarlanmasıyla çalışmalar devam etmektedir. Çalışmaların amacı küçük miktarlarda değerli metallerle (Pt, Pd ve Ru) elde edilen başarının, Ni içeren DFM'leri O₂ içeren baca gazı uygulamaları için uygun hale getirecektir. Bu, DFM ekonomisinde önemli bir gelişme anlamına gelir.

Ru, CO₂ yakalama aşamasında oksitleyici bir ortama maruz kaldıktan sonra katalitik olarak aktif olmasını sağlayan indirgenme ve yükseltgenme (redoks) özelliklerine sahiptir. Ni ise ticari olarak en yaygın olarak kullanılan metanasyon katalizörüdür. Ancak baca gazından CO₂ yakalama sırasında oksitleyici bir ortamda, 320 °C'de hidrojene maruz kaldığında katalitik olarak aktif duruma indirgenemez. Birçok araştırma grubu Ni içeren DFM'ler üzerinde yoğunlaşmıştır. Ancak tüm bu çalışmaların adsorpsiyon aşaması O₂ içermeyen bir ortamda gerçekleşmiştir.

3. DFM ADSORBANLARI VE KATALİZÖRLERİ

Literatürde Ru, Pt, Rodyun (Rh), Pd, Ni, Kobalt (Co) maddeler katalizör olarak kullanılırken Al₂O₃, Na₂CO₃, Potasyum Oksit (K₂O), CaO, MgO, silisyum dioksit (SiO₂), zirkonyum dioksit (ZrO₂) gibi maddelerse adsorban olarak kullanılmıştır. Burada asıl olarak CO₂ yakalama verimliliği ve yakalanan karbondioksitin depolanmasının ardından H₂ ile sabatier tepkimesi vermesi önemli bir kriterdir. DFM'ler belirli yöntemlerle sentezlenip hazırlandıktan sonra genel prosese uyumlu hale getirilmiş ve belirlenen döngü çerçevesinde verimlilik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu döngü; CO₂ yakalama, N₂ temizliği, metanasyon, N₂ temizliği ve tekrar CO₂ yakalama olarak döngü oluşturmaktadır (Şekil 2).



Şekil 2. Döngüsel DFM işleminin şematik açıklaması

Süreç her çalışmada farklı sıcaklık ve belirlenen döngü sayılarında gerçekleştirilmiş olup verimlilik test edilmiştir.

4. LİTERATÜR İNCELEMESİ

Duyar ve ekibinin 2016 yılında yapmış olduğu çalışmada çeşitli oranlarda destek malzemeler ve metal katalizör kullanılarak verimlilik test edilmiştir [10]. Çalışmalarında emici, yakalayıcı (sorbent) olarak γ -Al₂O₃, Potasyum karbonat (K₂CO₃), Na₂CO₃ ve MgO adsorbentlerini kullanmışlardır. Belirli kütleli yüzde oranları kullanılarak sorbent verimlilikleri test edilmiştir. Benzer işlem metal katalizörler için de gerçekleştirilmiş olup Pt, Ru, Rh, Pd, Ni metallerini kullanmışlardır. Tablo 1'de kullanılan adsorbentlerin maddelerin sıcaklık değişimiyle

kütle değişimini inceleyen termogravimetrik (TGA) analizlerine yer verilmiştir.

Tablo 1. γ -Al₂O₃ destekli K₂CO₃, Na₂CO₃ ve MgO adsorbanları için TGA sonuçları [10]

CO ₂ Sorbentleri (kütlece)	Maksimum CO ₂ Adsorpsiyonu (mg)	Maksimum CO ₂ Desorpsiyonu (mg)	Serbest kalan CO ₂ /Yakalanan CO ₂ mmol	Yakalanan CO ₂ /g sorbent
%5 K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	0,13	0,10	0,77	0,06
%7.45 K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	0,20	0,12	0,60	0,09
%10 K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	0,23	0,14	0,61	0,10
%20 K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	0,24	0,15	0,63	0,11
%5 Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	0,13	0,10	0,77	0,06
%10 Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	0,24	0,16	0,67	0,11
%20 Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	0,22	0,14	0,64	0,10
%10 MgO/Al ₂ O ₃	0,08	0,07	0,88	0,04
%15 MgO/Al ₂ O ₃	0,11	0,09	0,82	0,05
%20 MgO/Al ₂ O ₃	0,09	0,08	0,89	0,04
%10 CaO/Al ₂ O ₃	0,13	0,12	0,92	0,06

Ru, bu çalışmada katalitik olarak en aktif malzeme olarak tespit edilmiştir. Şekil 2' de gösterildiği gibi bir döngü sonrası bir mikroreaktörde yakalanan CO₂'nin hidrojenasyonu sırasında ölçülen farklı adsorban yani karbon yakalayan bileşenleri içeren DFM'lerin metanasyon kapasiteleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Farklı adsorbanların metanasyon kapasiteleri [10]

Örneklem	gmol CH ₄ /kg DFM
%5 Ru % 10 CaO/Al ₂ O ₃	0.50
%5 Ru % 10 K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	0.91
%5 Ru % 10 Na ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	1.0

Bir CO₂ yakalama ve bir metanasyon adımından oluşan bir döngü sırasında tüm numuneler için ortalama metan oluşma devri (üretilen mol CH₄ / numunede Rh mevcut) metanasyon kapasitesi (g-

mol CH₄ / kg DFM) olarak tanımlanmaktadır (Tablo 2).

Tablo 3. Farklı Rh'ların metanasyon kapasiteleri [10]

Örneklem	CH ₄ /Rh gmol	CH ₄ /kg DFM
% 10 Rh/ γ -Al ₂ O ₃	0.3	0.3
% 10 Rh % 10 CaO/ γ -Al ₂ O ₃	0.9	0.9
% 5 Rh % 10 CaO/ γ -Al ₂ O ₃	1.3	0.7
% 1 Rh % 10 CaO/ γ -Al ₂ O ₃	7.0	0.7
% 0.1 Rh % 10 CaO/ γ -Al ₂ O ₃	42.0	0.4
% 5 Ru % 10 CaO/ γ -Al ₂ O ₃	1.0	0.5

Çalışmada, değerli metaller CO₂ metanasyon aktiviteleri açısından incelenmiş ve Rh, uygun katalizör olarak belirlenmiştir. %0,1 Rh % 10 CaO / γ -Al₂O₃, 0,4 g-mol / kg içerikli DFM'in en iyi metanasyon kapasitesine sahip olduğu raporlanmıştır. Oksitleyici koşullara daha yüksek direnç gerektiren uygulamalar için umut verici olmuştur [10].

Bermeje-Lopez ve arkadaşlarının 2019 yılında yapmış oldukları çalışmada ise Ni kullanılarak CaO veya Na₂CO₃ destekli malzemenin CO₂ yakalayıp CH₄'e yerinde dönüştürmesi incelenmiştir [11]. Ni-15CaO / Al₂O₃ ve Ni-10Na₂CO₃ / Al₂O₃ katalizörü, Ni yükünü, ağırlıkça %5, %10 ve %15'le değiştirilerek sentezlenmiştir. CaO veya Na₂CO₃'ün katalizöre CO₂'nin adsorpsiyonu için farklı mukavemet özelliği sağladığı ve spesifik olarak, CaO ile karşılaştırıldığında Na₂CO₃ üzerinde daha düşük stabiliteye sahip karbonatlar oluşturduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, artan Ni yükleri, CO₂ ile emilmiş türlerin ayrışmasını sağlamıştır. Çalışmada ortam sıcaklığı 200–600 °C arasında belirlenmiş olup Na₂CO₃ içeren örneklerde ise 200–400 °C gibi daha dar bir sıcaklık aralığında CH₄ oluştuğu gözlemlenmiştir. Ni yüklemesi ile CH₄ oluşumunda artış olduğu görülmüştür. 520 °C'de 15Ni-15Ca numunesi için maksimum CH₄ oluşumu 142 μ mol / g elde edilmiştir. Öte yandan, daha düşük miktarda nikel içeren 10Ni-10Na numunesi ile daha düşük sıcaklıkta, yani 400 °C'de CH₄ oluşumu daha fazla olup 185 μ mol / g sonucu gözlemlenmiştir. Ni yüklemesi arttıkça numunelerin özgül yüzey alanlarının azaldığı görüldü. CaO içeren numunelerde maksimum CH₄ üretimi 520 °C'de gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıkta 5NiCa, 10NiCa ve 15NiCa katalizörleri için döngü başına CH₄ oluşumunun 91, 105 ve 142 μ mol / g

olduğu görülmüştür. Na₂CO₃ içeren numunelerde ise maksimum CH₄ üretimi 400 °C'de elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta 5NiNa, 10NiNa ve 15NiNa katalizörleri için döngü başına 150, 185 ve 186 µmol / g CH₄ üretilmiştir [11].

Arellano-Trevino ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları çalışmada Ni'nin DFM işleminde aktif duruma indirgenememesi (320 °C'de yakalama ve hidrojenasyon) incelenmiştir. Ayrıca metanasyon için kullanılan diğer metallere olan Ru ve Rh ile karşılaştırılmıştır [12]. γ-Al₂O₃'ün, çalışılan diğer malzemelere göre DFM uygulaması için en uygun taşıyıcı olduğu gösterilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuca göre %5 Ru, metanasyon için en kısa süre ile en hızlı gerçekleşen malzeme olduğu sonucuna varılmıştır. Rodyum, Ru sonra metanasyon için ikinci sırada yer aldı. Bunun nedeni daha yüksek maliyeti, daha az katalitik aktiflik ve Ru'ya göre daha düşük reaksiyon hızlarına yol açan metal yüklemesinde bir azalma yaratmış olmasındandır. NiO'yu aktif hale getirmek için Nikel içeren katalizörlerin 650 °C'de %15 H₂ ile ön işlemden geçirilmesi gerektiğinin bilgilendirilmesi yapılmıştır. Böylece çok aktif bir katalizör üretilebilir ancak, DFM'nin yakalama ve dönüştürme adımlarıyla tutarlı olarak yakalama adımı O₂'ye maruz kaldıktan sonra 320 °C'de metanasyona ulaşamaz, bu durumda onu DFM uygulaması için uygunsuz hale getirdiği açıklanmıştır. Al₂O₃ üzerinde çeşitli alkali adsorbanlar (Na₂O, CaO, K₂O ve MgO) dağıtıldı ve %5 Ru ile kombinasyon halinde test edildi. Dağıtılmış Na₂O ve CaO adsorbanları en iyi adsorpsiyon kapasitesini göstermiştir. Ancak Ru ile uyumlu Na₂O, CH₄ üretimine yönelik en yüksek reaksiyon hızına ulaşarak bu DFM'i tercih edilen kombinasyon haline getirmiştir. Bazı adsorbanlar yüksek CO₂ tutma kapasitesi gösterse de CH₄'e dönüşüm oranlarında ise düşük sonuçlar elde edilmiştir. Al₂O₃, %5 Ru %6,1 Na₂O'yu desteklemek için kullanıldığında uygun bir DFM olduğu görülmüştür [12].

Bermejo-Lopez ve arkadaşlarının 2020 yılında CO₂ yakalamayı ve yerinde dönüşümün çift işlevli Ru-Na₂CO₃ / Al₂O₃ katalizöründe CH₄'e dönüştürülmesinin modellenmesini incelemiştir [13]. Bacada gerçekleşecek metanasyon tepkimesi için Ru içerikli katalizörün sürece etkisi incelenmiştir. 250-400 °C sıcaklık aralığında çok çeşitli reaktan konsantrasyonlarında CO₂ depolama ve hidrojenasyon döngüleri

sırasında CO₂, CH₄ ve H₂O'nun zamansal gelişimini tahmin edebilmektedir. %5,7 CO₂ + %5,7 H₂ ve %10,9 CO₂ + %10,9 H₂ için farklı sıcaklıklarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Ω) değerleri hesaplanmıştır [13].

Tablo 4. %5,7 CO₂ / %5,7 H₂ ve %10,9 CO₂ / %10,9 H₂ için farklı sıcaklıklardaki maksimum adsorpsiyon kapasite değerleri [13]

Besleme Konsantrasyonu	Kapasite (250 °C), mmol g ⁻¹	Kapasite (300 °C), mmol g ⁻¹	Kapasite (350 °C), mmol g ⁻¹	Kapasite (400 °C), mmol g ⁻¹
%5.7 CO ₂ / %5.7 H ₂	0.34	0.37	0.38	0.38
%10.9 CO ₂ / %10.9 H ₂	0.35	0.40	0.40	0.40

Farklı CO₂ konsantrasyonları için ayarlama parametresi (m) ile birlikte CO₂ ve H₂ arasındaki farklı kombinasyonlar için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Ω) değerleri ölçülmüş ve tabloleştirilmiştir [13].

Tablo 5. Farklı CO₂ konsantrasyonlarında CO₂ ve H₂ arasındaki farklı kombinasyonlar için maksimum adsorpsiyon kapasite değerleri [13]

	Kapasite (1.4 % H ₂), mmol g ⁻¹	Kapasite (5.7 % H ₂), mmol g ⁻¹	Kapasite (10.9 % H ₂), mmol g ⁻¹	Ayarlama Parametresi
%1.4 CO ₂	0.25	0.31	0.37	0.45
%5.7 CO ₂	0.26	0.38	0.38	1
%10.9 CO ₂	0.25	0.39	0.40	1.5

Tsiosias ve ekibinin 2020 yılında yaptığı çalışmada DFM'ler kullanılarak Ni, Ru ve Pt'nin DFM içerikleri incelenmiştir. 320 °C'de çalıştırılan ağırlıkça %5 Ru, ağırlıkça %10 CaO / Al₂O₃ DFM ile karşılaştırıldığında hazırlanan Ni / CaO malzemesi 500 °C'de yaklaşık 13 kat daha fazla CO₂ yakalayabilir ve benzer bir verimlilikle CH₄'e dönüştürebilir olduğu sonucuna varılmıştır [14].

Proano ve ekibi ise 2020 yılında metanasyon için Ru ve Ni, Na₂O / Al₂O₃ ve Pt ve Ni, Na₂O / Al₂O₃'ten oluşan çift işlevli malzemelerin mekanik incelemesini yapmışlardır. İncelenen farklı DFM'ler arasında, nispeten ucuz olan %10 Ni, %6,1 Na₂O / Al₂O₃ DFM (Ni DFM) için yüksek metanasyon aktivitesi bildirilmiştir. Ancak Ni'nin aktif bölgelerin hızlı oksidasyonu nedeniyle O₂ içeren uygulamalar için uygun olmadığı gözlemlenmiştir. Ni ile kombinasyon halinde

küçük miktarlarda Ru veya Pt mevcudiyeti, NiOx'un azalmasını sağlayarak, ortama H₂ eklenmesiyle CO₂ metanasyonu aktifleştirdiği görülmüştür. Hem O₂ hem de O₂ içermeyen koşullar altında, 320 °C'de, Pt CO₂'yi ayırarak bir CO-Pt türü oluşturur ve DFM yüzeyinde yeni bir CO₂ adsorpsiyon alanı sağlar. En büyük NiO azalması %1 Ru, %10 Ni, %6,1 Na₂O / Al₂O₃ (RuNiDFM) ile meydana geldiği ve %1 Pt, %10 Ni, %6,1 Na₂O / Al₂O₃ (PtNiDFM) için daha az etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, RuNiDFM metanasyon için en iyi performansı verdiği görülmüştür [15].

Tablo 6. İndirgeme öncesi sıcaklık, CO₂ tutma kapasitesi ve oksitleyici olmayan koşullar altında test edilen DFM'nin CH₄ üretimi [15]

DFM Örneklemi	Ön indirgeme sıcaklığı (°C)	CO ₂ yakalama (mmol/g DFM)	CH ₄ üretimi (mmol/g DFM)
%5 Ru, %6.1 Na ₂ O/Al ₂ O ₃	320	0.65	0.61
%5 Ru, %7 K ₂ O/Al ₂ O ₃	320	0.49	0.46
%5 Ru, %10 CaO/Al ₂ O ₃	320	0.68	0.61
%5 Ru, %10 MgO/Al ₂ O ₃	320	0.23	0.21
%0.5 Rh, %6.1 Na ₂ O/Al ₂ O ₃	320	0.62	0.42
%10 Ni, %6.1 Na ₂ O/Al ₂ O ₃	650	0.39	0.27

Tablo 7. Ön indirgeme sıcaklığı, CO₂ tutma kapasitesi ve oksitleyici koşullar altında test edilen DFM'nin CH₄ üretimi [15]

DFM Örneklemi	Ön indirgeme sıcaklığı (°C)	CO ₂ yakalama (mmol/g DFM)	CH ₄ üretimi (mmol/g DFM)
%1 Ru, %6.1 Na ₂ O/Al ₂ O ₃	320	0.41	0.31
%10 Ni, %6.1 Na ₂ O/Al ₂ O ₃	650	0.11	0
%1 Ru, %10 Ni, %6.1 Na ₂ O/Al ₂ O ₃	320	0.52	0.38
%1 Pt, %10 Ni, %6.1 Na ₂ O/Al ₂ O ₃	320	0.35	0.25

Oksitleyici koşullar altında (baca gazı koşulları) CO₂ tutma NiDFM, metanasyon için pasif olan NiO oluşturur. Aksi durumda, bimetalik PtNiDFM ve RuNiDFM üzerinde fazla miktarda CH₄

oluşumu, 320 °C'de Ru ve Pt ile NiO azalmasını sağlayan O₂ maruziyetinden sonra bile gözlenmiştir. Her iki durumda da DFM'de Ni veya Ru bölgelerinden ana reaksiyonda ara madde olarak gözlemlendi [15]. DRIFTS deneyleri aracılığıyla mekanik bilgiler, Ni tabanlı bir DFM üzerinden CO₂ yakalama ve metanasyonda Pt'nin Ru rolünü değerlendirilmesine olanak tanımıştır. Bu değerlendirme, Pt ve Ru olarak düşük miktarlarda değerli metallerin eklenmesinden sonra hem oksitleyici olmayan hem de oksitleyici koşullar altında Ni bazlı DFM metanasyonunun bildirilen artışı konusundaki anlayışı geliştirmektedir. Bu aynı zamanda düşük maliyetli bir DFM için daha düşük Ru seviyelerde dikkate alır. [15].

Bin Shao ve arkadaşlarının 2022 yılında yaptıkları çalışmalarında CO₂ yakalama ve metanlaştırma tepkimesi için en iyi çalışma sıcaklık değerleri 200-400 °C olarak belirlenmiştir. 400 °C üzeri ortamlarda yan reaksiyonların olduğu 200 °C altı sıcaklıklarda ise metanasyon oranının önemli ölçüde azaldığı raporlanmıştır. Çalışmada 350 °C üzerinde CH₄ konsantrasyonunda düşüş olmaya başladığına tespit edilmiştir [16].

Onribua-Calvo ve arkadaşlarının (2022) gerçekleştirdikleri çalışmalarında %30 Lantan ve nikel destekli seryum oksit (LaNiO₃ / CeO₂), %30 LaNiO₃ / Al₂O₃, %30 LaNiO₃ / La-Al₂O₃ ve LaNiO₃ ile elde edilen DFM'yi sentezlemişlerdir. Ayrıca DFM'yi karakterize ederek sonuçları değerlendirmişlerdir. %30 LaNiO₃ / CeO₂ formülasyonu ile elde edilen malzeme, çalışma boyunca yapılan deneylerdeki sıcaklık aralığı da düşünüldüğünde yüksek CH₄ dönüşümü göstermiştir. Döngü başına maksimum CH₄ üretimi 440 °C'de 104 µmol / g olarak elde edilmiştir. Tüm sıcaklık aralığında CH₄ oluşumuna karşı seçiciliği %90'ın üzerinde olduğu değerlendirilmiştir. Ayrıca, bu DFM CO₂ hidrojenasyonu sırasında metan olarak oldukça hızlı bir kinetiği olduğundan, H₂ dönüşümü ve CH₄ üretimi için gelecek vadettirmektedir [17].

Chen ve arkadaşlarının 2022 yılında yayınladıkları çalışmada karbon yakalama ve dönüşüm prosesini termodinamik yaklaşımla değerlendirerek ısı yönetim için endotermik sonuç veren süreç için dikkat çekmişlerdir. Sıcaklık dışında zaman ve akış hızı parametrelerinin de CO₂ yakalama ve dönüşüm sürecini etkilediğini ve bu parametrelerin de değerlendirme konusu olması

gerektiği vurgulanmıştır. Yaşam döngüsü değerlendirmesi ve ekonomik değerlendirme gibi gelecekteki çalışmalar için katalizör performansını artırmanın endüstriyel uygulamalar için zorunlu olduğuna değinilmiştir [18].

Potter ve arkadaşları 2022 yılında yaptıkları çalışmada %0,5 Ru + %20 Ni DFM'nin en kararlı olduğunu, %0,5 Ru + %5 Ni DFM'nin ise en yüksek CO₂ yakalama kapasitesine sahip olduğunu göstermişlerdir. Baca gazı beslemesine O₂ ve buharın eklenmesi üzerine, %0,5 Ru + %20 Ni DFM de adsorpsiyon ve metanasyon kabiliyetinde azalma tespit etmişlerdir. Daha önceki çalışmalarını da değerlendiren ekip, %0,5 Ru ile Ni ilavesinin aslında sadece Ru-DFM'lerin kararlılığını azalttığını açıklamışlardır. Ayrıca Ru yüklemesi yapıldığında daha fazla kararlılık sağlayacağı raporlanmıştır [19].

5. SONUÇ

Sera gazı etkisi yaratan CO₂'in CH₄'e dönüşümü, CO₂ uzaklaştırma yöntemlerinin en önemlilerinden biridir. Sürecin araştırma alanı, DFM'nin adsorban özelliğiyle CO₂'yi diğer baca gazları arasından seçici olarak yakalaması ve katalizör özelliği ile de etkili bir reaksiyonu gerçekleştirmesidir. Bu çalışmada bugüne kadar yapılmış olan DFM etkinlik testlerinin karşılaştırması verilmiştir.

DFM'lerin farklı adsorban özellikli malzemelerle CO₂ yakalama verimlilikleri incelenmiştir. DFM için kullanılan malzemelerin baca gazı koşullarında CO₂ seçicilikleri önemlidir. Bu nedenle incelenen çalışmalarda, baca gazı karışımında bulunan CO₂'nin yakalanma verimliliği farklı adsorban malzemelerle deneysel ortamda ölçülmüştür. Bu sistem, baca içinde, atık gazlarla temasının sağlandığı koşullarda denenmiştir. Böylece DFM'lerin adsorban ve katalizör etkinlikleri ölçülebilmektedir. İncelenen çalışmalarda ortam koşullarını oluşturan baca sıcaklığı ve basınç koşullarının önemli olduğuna ve sistemin kurulduğu lokasyonun da bir verimlilik etmeni olduğuna değinilmiştir.

CO₂'nin büyük oranda dönüştürülebileceği en verimli ortam sıcaklığının 320 °C olduğu raporlanmıştır. Bu sıcaklığa erişmek için gereken koşulların ek bir prosese yani ısı değiştiriciye ihtiyaç duyulmadan, baca ortamından sağlanabileceği değerlendirilmiştir. Sıcaklığın 320

°C üzerine çıkması adsorbanın CO₂ yakalama kapasitesini düşürecektir. Sabatier tepkimesi ekzotermik olduğu için termodinamik olarak değerlendirilmesiyle, düşük sıcaklıklarda daha etkin olacağı sonucuna varılmıştır.

DFM'de CO₂ yakalamasını sağlayan Na₂CO₃ / Al₂O₃'ün diğerlerinden daha iyi adsorban özellik gösterdiği raporlanmıştır. Na₂CO₃ / Al₂O₃ malzemesi ile CO₂'in seçici olarak yakalanması ve H₂ ile tepkimesi öncesi DFM içinde dağılmasını sağlayan en iyi destek malzeme olduğu değerlendirilmiştir.

Metanasyon süreci için katalizör olarak kullanılacak malzemelerin platin grubu metallere olması, platin grubu metallere bu konuda en aktif özellik göstermesi gereksizdir. Ancak çalışmalarda temel alınacak en önemli etkinlik değerlendirmesi, ekonomi ve verimliliğin birlikte ele alınmasıdır. Bu nedenle Ni gibi aktif metallere çalışılması tercih edilmiştir. Platin grubu metallere özelliklerine yakın başka bir malzeme tercih edilmesi ya da platin grubu metallere içerik olarak azaltılıp, uygun alaşımın sağlanması ve böylece DFM'yi en etkin verimliliğe ulaştırma çalışmaları devam etmektedir.

CO₂ yakalama esnasında hava ortamına maruz kalan DFM'lerde metal katalizörün oksijenle tepkimeye girmesi beklenen sonuçtur. Fakat Sabatier tepkimesinde yüksek aktivite gösteren malzemelerin genellikle Ru ve Ni gibi metallere olduğu sonucuna varılmıştır. Ru'nun, Ni'ye göre daha iyi performans gösterdiği raporlanmıştır. Bu DFM'nin H₂'ye maruz kaldığında RuO₂'den Ru'ya dönüşümünün hızlı olmasının gözlenmesiyle elde edilmiştir. Son zamanlarda Ni-Ru alaşımları kullanılarak Ru miktarının azaltılabileceği de görülmüştür. Baca gazı ve hidrojen arası geçişlerde tepkime aktivitesini yitirmeyecek bir metalin, kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır. Böylece değerli metallere kullanımı azaltılarak daha ekonomik bir DFM'den söz etmek mümkün olacaktır.

Ekonomik ve etkin malzeme yapısının bulunması sonrasında DFM çalışmalarının endüstriyel kullanıma açılacağı değerlendirilmektedir. Piyasa kullanımıyla birlikte diğer kirletici atık gazlar için de yeni DFM keşiflerinin önünün açılacağı düşünülmektedir. Ayrıca DFM kullanımının yalnızca endüstriyel ortamlarla sınırlı kalınmayarak gemi, otomobil gibi kirli gaz atıkları üreten,

emisyona sonuçları olan günlük kullanım alanlarında da kullanılabileceği düşünülmektedir.

REFERANSLAR

- [1] IPCC, "Climate Change, Synthesis Report Summary Chapter for Policymakers", *IPCC*, 2014, p. 31 2014.
- [2] I.V. Yentekakis, Dong, F. Grand, "Challenges for Catalytic Remediation in Environmental and Energy Applications Toward a Cleaner and Sustainable Future", *Front. Environ. Chem.* 1–14, 2020.
- [3] F.M. Baena-Moreno, M. Rodríguez-Galán, F. Vega, B. Alonso-Fariñas, L.F. Vilches Arenas, B. Navarrete, "Carbon capture and utilization technologies: A literature review and recent advances", *Energy Sources Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 1403–1433, 2019.
- [4] J. Ashok, S. Pati, P. Hongmanorom, Z. Tianxi, C. Junmei, S. Kawi, "A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes". *Catal. Today*, 471–489, 2020.
- [5] P.M. Bravo, D.P. Debecker, "Combining CO₂ capture and catalytic conversion to methane" *Waste Dispos. Sustain. Energy* 53–65, 2019.
- [6] A.I. Tsiotsias, N.D. Charisiou, I.V. Yentekakis, M.A. Goula, "The Role of Alkali and Alkaline Earth Metals in the CO₂ Methanation Reaction and the Combined Capture and Methanation of CO₂", *Catalysts*, 10, 812, 2020
- [7] M.S. Duyar, M.A. Arellano-Treviño, R.J. Farrauto, "Dual function materials for CO₂ capture and conversion using renewable H₂", *Appl. Catal. B Environ.* 168–169, 370–376, 2015.
- [8] H. Sun, Y. Zhang, S. Guan, J. Huang, C. Wu, "Direct and highly selective conversion of captured CO₂ into methane through integrated carbon capture and utilization over dual functional materials". *J. CO₂ Util.* 38, 262–272, 2020.
- [9] Z. Zhou, N. Sun, B. Wang, Z. Han, S. Cao, D. Hu, T. Zhu, Q. Shen, W. Wei, "2D-Layered Ni–MgO–Al₂O₃ Nanosheets for Integrated Capture and Methanation of CO₂". *ChemSusChem*, 13, 360–368, 2020.
- [10] M. Duyar, S. Wang, M.A. Arellano-Treviño, R.J. Farrauto. "CO₂ utilization with a novel dual function material (DFM) for capture and catalytic conversion to synthetic natural gas: An update", *Journal of CO₂ Utilization* 15, 65–71, (2016).
- [11] A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco. "Ni loading effects on dual function materials for capture and in-situ conversion of CO₂ to CH₄ using CaO or Na₂CO₃", *Journal of CO₂ Utilization*, 34, 576–587, 2019.
- [12] M.A. Arellano-Treviño, Z. Hea, M.C. Libby, R.J. Farrauto. "Catalysts and adsorbents for CO₂ capture and conversion with dual function materials: Limitations of Ni-containing DFMs for flue gas applications", *Journal of CO₂ Utilization*, 3, 143–151, 2019.
- [13] A. Bermejo-López, B. Pereda-Ayo, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco. "Modeling the CO₂ capture and in situ conversion to CH₄ on dual function Ru-Na₂CO₃ / Al₂O₃ catalyst", *Journal of CO₂ Utilization* 42, 2020.
- [14] A.I. Tsiotsias, N.D. Charisiou, I.V. Yentekakis, M.A. Goula. "Capture and Methanation of CO₂ Using Dual Function Materials (DFMs)", *Chemistry Proceeding*, 2-35 2020.
- [15] L. Proañoa, M.A. Arellano-Treviño, R.J. Farrauto, M. Figueredo, C. Jeong-Potter, M. Cobo. "Mechanistic assessment of dual function materials, composed of Ru-Ni, Na₂O / Al₂O₃ and Pt-Ni, Na₂O / Al₂O₃, for CO₂ capture and methanation by insitu DRIFTS", *Applied Surface Science* 533, 2020.
- [16] B. Shao, Y. Zhang, Z. Sun, J. Lib, Z. Gao, Z. Xie, J. Hua, H. Liu. "CO₂ capture and in-situ conversion: recent progresses and perspectives", *Green Chemical Engineering* Volume 3, Issue 3, Pages 189–198 September 2022.
- [17] J.A. Onrubia-Calvo, A. Bermejo-Lopez, S. Perez-Vazquez, B. Pereda-Ayo, J. Gonzalez-Marcos, J. Gonzalez-Velasco. "Applicability of LaNiO₃-derived catalysts

- as dual function materials for CO₂"capture and in-situ conversion to methane", *Fuel* Volume 320, 15 July 2022.
- [18] J. Chen, Y. Xu, P. Liao, H. Wang, H. Zhou. "Recent Progress in Integrated CO₂ Capture and Conversion Process Using Dual Function Materials: A State-of-the-Art Review", *Carbon Capture Science & Technology* Volume 4, September 2022.
- [19] C.J. Potter, A. Zangiabadi, R. Farrauto. "Extended aging of Ru-Ni, Na₂O/Al₂O₃ dual function materials (DFM) for combined capture and subsequent catalytic methanation of CO₂ from power plant flue gas", *Fuel* Volume 328, 15 November 2022.