



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**MİNİ-KANAL İÇERİSİNDE
TAYLOR AKIŞI İLE GELİŞTİRİLMİŞ
FOTOKATALİTİK KARBON DİOKSİT REDÜKSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Turgut Can KOLOĞLUGİL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

OCAK 2023

**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**MİNİ-KANAL İÇERİSİNDE
TAYLOR AKIŞI İLE GELİŞTİRİLMİŞ
FOTOKATALİTİK KARBON DİOKSİT REDÜKSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Turgut Can KOLOĞLUGİL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. ERTUĞRUL ERKOÇ

OCAK 2023





20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Turgut Can Koloğlugil

İmzası :

(Faint, stylized signature watermark)



Nişanlım Duygu Akın ve Annem Gül Oskaylı'ya,

ÖNSÖZ

Sera gazı emisyonları sanayi devrimi sonrasında ivmelenmiş ve günümüzde sonraki nesillere yaşanabilir bir dünya bırakabilmek amacıyla tüm dünyanın ilk gündemi haline gelmiştir. Sera gazlarının çoğunluğunu oluşturan karbondioksiti endüstriyel olarak işlenebilir hale getirmek bu mücadelede önemli bir araçtır. Bu kapsamda fotokatalitik karbondioksit redüksiyonu henüz emekleme adımlarında olan ve gelecek vaad eden yeşil bir teknolojidir.

Bu çalışmada taylor akışı ile regüle edilmiş sıvı metanol, gaz karbondioksit ikili sisteminde yarı iletken katalizörlerin karbondioksit redüksiyonundaki rolleri araştırılmıştır. Bu çalışmanın konusunun belirlenmesinde ve hazırlanma sürecinin her aşamasında değerli bilgilerini ve zamanını benden esirgemeyerek her fırsatta çalışmamla yakından ilgilenen, eleştirileriyle yol gösteren danışman hocam Doç.Dr. Ertuğrul Erkoç'a ve Dr. Gözde Geçim'e teşekkür ve minnetimi sunarım. Süreç boyunca bana verdikleri destek için nişanlım Duygu Akın'a ve annem Gül Oskaylı'ya teşekkürlerimi borç bilirim. Ayrıca egzoz gazlarının ve karbondioksit salınımlarının endüstriyel ölçekteki rolünü anlamamı sağlayan ve perspektifimi genişleten, çalıştığım kurum olan Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş.'ye ve bünyesinde görev yapmış olduğum Cam Ambalaj Yenişehir Fabrikası Fırın Harman Şefliği, Enerji ve Çevre Teknolojileri Müdürlüğü ekiplerine teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2023

Turgut Can Koloğlugil
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	ix
SEMBOLLER	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Fotokatalitik CO ₂ Redüksiyonu.....	5
1.2 Mini Kanalda Taylor Akışı	15
2. MATERYAL METOT	19
2.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar.....	19
2.2 Kullanılan Katalizörlerin Üretimi ve Karakterizasyonu	20
2.2.1 ZnO katalizörlerinin üretimi	22
2.2.2 Al ₂ O ₃ katalizörlerin üretimi.....	23
2.2.3 SiO ₂ katalizörlerin üretimi	24
2.2.4 TiO ₂ katalizörlerinin üretimi	25
2.2.5 Katalizörlerin karakterizasyonu	26
2.3 Deney Sistemi, Deneylerin Yapılışı ve Ürünlerin Analizi	27
2.3.1 Besleme bölgesi	28
2.3.2 Reaksiyon bölgesi	30
2.3.3 Numune toplama ve ürün analizi	32
3. BULGULAR.....	37
3.1 Karakterizasyon Bulguları.....	37
3.1.1 XRD	37
3.1.2 SEM	44
3.1.3 BET	49
3.1.4 UV-VIS-NIR	50
3.2 Deney Bulguları	55
4. SONUÇ ve TARTIŞMA	67
KAYNAKLAR	69

KISALTMALAR

BET	: Brunauer–Emmett–Teller
CCUS	: Karbon Yakalama, Değerlendirme, Saklama (Carbon Capture, Utilization, Storage)
CDR	: Karbon Dioksit Giderimi (Carbon Dioxide Removal)
Ç	: Çöktürme
GC	: Gaz Kromatografisi (Gas Chromatography)
GHG	: Sera Gazı (Greenhouse Gas)
IPCC	: Hükûmetlerarası İklim Değişikliği Paneli (Intergovernmental Panel on Climate Change)
IWI	: Kuru Emdirme (Incipient wetness impregnation)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope)
SJ	: Sol Jel
SSA	: Spesifik Yüzey Alanı
TEOS	: Tetraetil Ortosilikat
UV-A	: Mor Ötesi Işınım Bölgesi A Tayfı
UV-VIS	: Mor Ötesi Işınım Görünür Bölge
WI	: Islak Emdirme (Wet impregnation)
WMO	: Dünya Meteoroloji Örgütü (World Meteorological Organization)
XRD	: X Işını Difraksiyonu (X-ray Powder Diffraction)

SEMBOLLER

Ag	: Gümüş
Al₂O₃	: Alüminyum Oksit
Ce	: Seryum
CO₂	: Karbondioksit
d	: Spesifik Uzunluk (m)
e⁻	: Elektron
F_{co2}	: Karbondioksit Debisi (ml/dk)
F_{hava}	: Hava Debisi (ml/dk)
h⁺	: Proton
N_{re}	: Reynolds Sayısı
R_{iç}	: İç Çap (m)
r_{iç}	: İç Yarı Çap (m)
SG_{co2}	: Karbondioksit Spesifik Gravitesi
SG_{hava}	: Havanın Spesifik Gravitesi
SiO₂	: Silisyum Dioksit
TiO₂	: Titanyum Dioksit
V_{reaktör}	: Reaktör Hacmi (m ³)
ΔG	: Gibbs Serbest Enerji Değişimi (kJ/mol)
ΔH	: Entalpi Değişimi (kJ/mol)
ΔS	: Entropi Değişimi (kJ/mol)
λ	: Dalga Boyu (nm)
μ	: Dinamik Viskozite (Pa.s)
ρ	: Yoğunluk (kg/m ³)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Gibbs enerjileri (Engineering ToolBox, 2017).....	6
Çizelge 1.2 : Metanol ve hedef ürünlerin kimyasal yapıları, fiyat bilgileri, kullanım alanları (Albero ve diğ, 2020; Echemi, 2022).....	11
Çizelge 2.1 : Çalışmada kullanılan kimyasallar.	19
Çizelge 2.2 : Cihaz listesi.	20
Çizelge 2.3 : Denemelerde kullanılan katalizörler.	21
Çizelge 2.4 : Çinko oksit temelli katalizörler.	22
Çizelge 2.5 : Alümina katalizörler ve partikül hazırlama parametreleri.	23
Çizelge 2.6 : SiO ₂ temelli katalizörler.	24
Çizelge 2.7 : TiO ₂ temelli katalizörler.	25
Çizelge 2.8 : Reaktör özellikleri ve işletim parametreleri.	30
Çizelge 2.9 : GC kolon özellikleri.	33
Çizelge 2.10 : GC taşıyıcı gaz özellikleri.	33
Çizelge 2.11 : GC sıcaklık metodu.	34
Çizelge 3.1 : Kristal boyutu ve kafes parametreleri.	38
Çizelge 3.2 : SiO ₂ XRD kristal boyları.....	40
Çizelge 3.3 : Alümina katalizörleri için kristal boyları.	41
Çizelge 3.4 : TiO ₂ katalizörlerin kristal boyları.....	43
Çizelge 3.5 : BET analizi sonuçları.	50
Çizelge 3.6 : ZnO katalizörlerin bant aralıkları.	54
Çizelge 3.7 : Doplu (kütlice) ZnO katalizörlerin bant aralıkları.....	54
Çizelge 3.8 : Alümina ve silika katalizörlerin bant aralıkları.	54
Çizelge 3.9 : Metal doplu SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ve TiO ₂ katalizörlerin bant aralıkları.....	54
Çizelge 3.10 : Gaz kromatogram piklerinin alanları.	56
Çizelge 3.11 : %0.02 inert faza göre hesaplanan dönüşümler.....	57

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Atmosferdeki CO ₂ konsantrasyonu, ppm mol CO ₂ (WMO, 2019).	1
Şekil 1.2 : 1850-1900 yıllarına göre küresel sıcaklık değişimi (IPCC, 2018).	2
Şekil 1.3 : Bazı kimyasal yapıların oluşum serbest gibbs enerjileri (IPCC, 2018).	7
Şekil 1.4 : Hedef ürünler ve serbest gibbs enerjisi değişimleri, gerekli serbest elektron ve protonlar ile birlikte (Albero ve diğ, 2020).	8
Şekil 1.5 : Karbondioksit modeli (Kırmızı: Oksijen, Siyah: Karbon).	8
Şekil 1.6 : Karbondioksitin indirgenmesi, olası yollar (Kovacac ve diğ, 2020).	10
Şekil 1.7 : Katalizör yüzeyinde ve hacminde elektron hareketleri.	13
Şekil 1.8 : Yarı iletkenlerin bant seviyeleri (Inoue ve diğ, 1979).	14
Şekil 1.9 : Gaz-Sıvı ikili sisteminde akışlar (Liu, 2005).	16
Şekil 1.10 : Taylor akışında döngüler (Shao, 2010).	17
Şekil 1.11 : Mini-kanalda taylor akışı şeması. Gri bölge gaz faz, mavi bölge sıvı fazı temsil etmektedir.	18
Şekil 2.1 : 1) Karbondioksit tankı, 2) Karıştırıcı, 3) Peristaltik pompa, 4) Gaz faz akış regülatörü, 5)T-Junction elemanı, 6) 40W, 365nm UV-A Lamba, 7) UV-A geçirgen 1 mm iç çapa sahip minikanal, 8) Ürün toplama 9)GC-MS analiz cihazı.	27
Şekil 2.2 : Bronkhorst EL-FLOW FG110C (BronkhorstHigh-TechBV,2022).	28
Şekil 2.3 : Cole-Parmer Ismatec ISM947C IP-N dijital peristaltik pompa.	29
Şekil 2.4 : Radyasyon kaynağı lamba ve UV-A Geçirgen mini-kanal sarımı.	31
Şekil 2.5 : SHIMADZU CG-2014.	32
Şekil 2.6 : RESTEK RTX-5 kolonu.	34
Şekil 2.7 : SHIMADZU marka cihaz ile yapılan GC sıcaklık metodu.	35
Şekil 2.8 : AGILENT marka cihaz ile yapılan GC sıcaklık metodu.	36
Şekil 3.1 : ZnO (1) için XRD difraktogramı.	37
Şekil 3.2 : Ce-ZnO (3) için XRD difraktogramı.	37
Şekil 3.3 : ZnO (8) için XRD difraktogramı.	38
Şekil 3.4 : Ag-ZnO (7) için XRD difraktogramı.	38
Şekil 3.5 : SiO ₂ (1) – SJ, SiO ₂ (2) – Ç XRD.	39
Şekil 3.6 : SiO ₂ (1) XRD difraktogramı.	39
Şekil 3.7 : Ce-SiO ₂ (4) XRD difraktogramı.	39
Şekil 3.8 : Al ₂ O ₃ XRD difraktogramı.	40
Şekil 3.9 : Al ₂ O ₃ (1) XRD difraktogramı.	40
Şekil 3.10 : Ce-Al ₂ O ₃ (3) XRD difraktogramı.	41
Şekil 3.11 : Ce-Al ₂ O ₃ (2) XRD difraktogramı.	41
Şekil 3.12 : Sol – Jel metodu ile üretilmiş TiO ₂ (1) difraktogramı.	42
Şekil 3.13 : Çöktürme metodu ile üretilmiş TiO ₂ (4) difraktogramı.	42
Şekil 3.14 : Zn-TiO ₂ (6) XRD difraktogramı.	43
Şekil 3.15 : Zn-TiO ₂ (2) XRD difraktogramı.	43

Şekil 3.16 : ZnO (16) SEM görüntüleri kalsinasyon öncesi (sol) ve sonrası (sağ) ...	44
Şekil 3.17 : ZnO (1) SEM görüntüleri – kalsinasyon öncesi (sol) ve sonrası (sağ) ..	44
Şekil 3.18 : SiO ₂ SEM görüntüsü.	45
Şekil 3.19 : Ce-SiO ₂ (4) katalizörünün SEM görüntüleri.	45
Şekil 3.20 : Alümina partikülü SEM görüntüsü.	46
Şekil 3.21 : Alümina kalsinasyon öncesi (A) ve sonrası (B) SEM görüntüsü.....	46
Şekil 3.22 : Alümina katalizörlerin SEM görüntüleri.....	47
Şekil 3.23 : Sol Jel ve çöktürme ile üretilen katalizörlerin SEM görüntüleri.....	48
Şekil 3.24 : Çinko doplu titanyum oksit katalizörlerin SEM görüntüleri.....	49
Şekil 3.25 : Çinko oksit katalizörlerin reflektans grafiği.....	50
Şekil 3.26 : Doplu çinko oksit katalizörlerin reflektansı.	51
Şekil 3.27 : Ce-ZnO (2), Ce-ZnO (3), Ce-ZnO (5), ZnO (1) XRD	51
Şekil 3.28 : SiO ₂ (1) ve SiO ₂ (2) ve Al ₂ O ₃ fotokatalizörler reflektansı.	52
Şekil 3.29 : Ce doplu Al ₂ O ₃ katalizörlerin reflektansı.....	52
Şekil 3.30 : Çöktürme ile üretilen Zn-TiO ₂ fotokatalizörlerin reflektansı.....	53
Şekil 3.31 : Sol Jel ile üretilen Zn-TiO ₂ fotokatalizörlerin reflektansı.....	53
Şekil 3.32 : Referans numune ve ck14 numunesi (alt), 61. dakika inert faz (üst)...	55
Şekil 3.33 : Karbondioksit redüksiyonu reaksiyon haritası (Kovacic ve diğ, 2020). ..	58
Şekil 3.34 : Formik asit kütle spektroskopisi sonucu (2.43 Dakika 60 °C).....	59
Şekil 3.35 : Asetik asit kütle spektroskopisi sonucu (2.42 Dakika 60 °C).	59
Şekil 3.36 : 1-Hekzanol kütle spektroskopisi sonucu (7 Dakika 107 °C).	60
Şekil 3.37 : Fotokatalizörlerin toplam dönüşüm performansı.	61
Şekil 3.38 : Fotokatalizörlerin formik asit dönüşümü performansı.....	62
Şekil 3.39 : Yalnızca formik asit dönüşümü veren fotokatalizörler.	63
Şekil 3.40 : Fotokatalizörlerin asetik asit performansı.	64
Şekil 3.41 : Fotokatalizörlerin 1-Hekzanol dönüşümü performansı.....	65
Şekil 3.42 : Yalnızca 1-Hekzanol dönüşümü veren katalizörler.	65

MINİ-KANAL İÇERİSİNDE TAYLOR AKIŞI İLE GELİŞTİRİLMİŞ FOTOKATALİTİK KARBON DİOKSİT REDÜKSİYONU

ÖZET

Sera gazı emisyonları artışı sanayi devrimi sonrasında ivmelenmiştir. 1900 yılında 2 milyar tona yakın olan toplam karbondioksit emisyonu 2022 yılında 18.5 kat artmış ve 37.12 milyar ton seviyelerine ulaşmıştır. Artmakta olan dünya nüfusu karşısında endüstriyel ürünlere talep ve dolayısıyla fosil yakıt tüketimi kaynaklı karbondioksit emisyonları kaçınılmaz olarak artacaktır. Karbondioksit emisyonlarını, endüstri ve sürdürülebilir dünya arasında bir kazan kazan durumuna çevirmek karbondioksitin kimyasal dönüşümü yoluyla mümkündür.

Yapılan bu çalışmada karbondioksiti ticari değeri olan diğer organik bileşiklere dönüştürmek amaçlanmıştır. Bu kapsamda fotokatalitik reaksiyonlar, gerekli aktivasyon enerjisi yüksek sıcaklık/basınç gibi kaynaklardan ziyade katalizörün ışık ile etkileşiminden geldiğinden “yeşil” bir teknolojidir ve karbondioksiti kimyasal olarak dönüştürmek için etkili bir metottur. Bu reaksiyonlar birim alana daha fazla ışık alabilmek ve kütle transferini akış ile birlikte daha etkili kılabilmek amacıyla UV-A geçirgen mini kanal içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Mikro ve mini akış reaktörleri, hacim başına düşen yüzey alanı fazla olduğundan; yüzeyden enerji transferi metodları kullanılıyorsa son derece verimli reaktörlerdir. Mini reaktörler difüzyon mesafesi çok kısa olduğundan kütle transferinde de konvansiyonel reaktörlere göre avantaj sağlar. Bu sebeple taylor akışı kanal içerisinde pasif karıştırma görevi üstlenmektedir. Sıvı faz içerisinde taylor vorteksi ismi verilen döngüleri oluşturan düşük ve yüksek basınç bölgeleri sayesinde, gaz fazdan sıvı faza difüze olmuş reaktanlar sıvı faz içerisinde karışır ve katalizör ile buluşarak kimyasal reaksiyonu başlatır.

Bu çalışmada, 1 mm çapındaki mini kanal içerisinde, taylor akışı ile regüle edilmiştir. Ortamdaki metil gruplarından faydalanabilmek amacıyla sıvı faz olarak metanol kullanılmıştır. Reaksiyonlar güneş ışığını taklit etmek ve düşük enerji tüketimi ile çalışmak amacıyla 40 W gücünde lamba ile 365 nm dalgaboyundaki UV-A bölgedeki radyasyon altında gerçekleştirilmiştir. Denemelerin tamamı oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve yaklaşık olarak 30 saniye kalma süresi ile çalışılmıştır. Katalizör olarak çöktürme ve sol jel yöntemleriyle elde edilen partiküller ve bu partiküllere ıslak ve kuru emdirme yapılarak elde edilen doplu partiküller kullanılmıştır. Kütlece %0.50 (katalizör/sıvı faz) heterojen katalizör olarak sıvı faz metanol karışımında sisteme beslenen doplu ve dopsuz çinko oksit, alumina, titanium dioksit ve silika katalizörlerinin toplam dönüşüme ve seçiciliğe etkisi incelenmiştir. Farklı katalizörlerle yapılan denemeler sonucunda formik asit, asetik asit ve 1-hekzanol ürünleri elde edilmiştir. Bu çalışma yarı iletken katalizörlerin karbondioksit dönüşümündeki rolünü açıklama amacını taşımakla birlikte gelecekte yapılacak reaktör ve reaksiyon şartlarının optimizasyonu çalışmaları için öncü olma niteliğindedir.

Anahtar kelimeler: Fotokatalitik, Karbondioksit Redüksiyonu, Taylor Akışı, ZnO Katalizörler, Mini Kanal.

ENHANCED PHOTOCATALYTIC CARBON DIOXIDE REDUCTION WITH TAYLOR FLOW WITHIN MINI-CHANNEL

SUMMARY

The increase in greenhouse gas emissions accelerated after the industrial revolution. Total carbon dioxide emissions, which were close to 2 billion tons in 1900, increased 18.5 times in 2022 and reached 37.12 billion tons. In the face of the increasing world population, the demand for industrial products and therefore carbon dioxide emissions from fossil fuel consumption will inevitably increase. Turning carbon dioxide emissions into a win-win situation between industry and the sustainable world is possible through the chemical conversion of carbon dioxide.

In this study, it was aimed to convert carbon dioxide into other organic compounds which are commercially valuable. However, the chemical conversion of carbon dioxide is thermodynamically very difficult and requires external energy. To overcome this challenge, photocatalytic reactions are a “green” technology as the required activation energy comes from the interaction of the catalyst with light rather than from sources such as high temperature/pressure. For this reason, photocatalytic processes are an effective method for converting carbon dioxide chemically. These reactions were carried out in a UVA permeable mini channel to receive more luminous flux per unit area and to enable mass transfer more effectively with the flow.

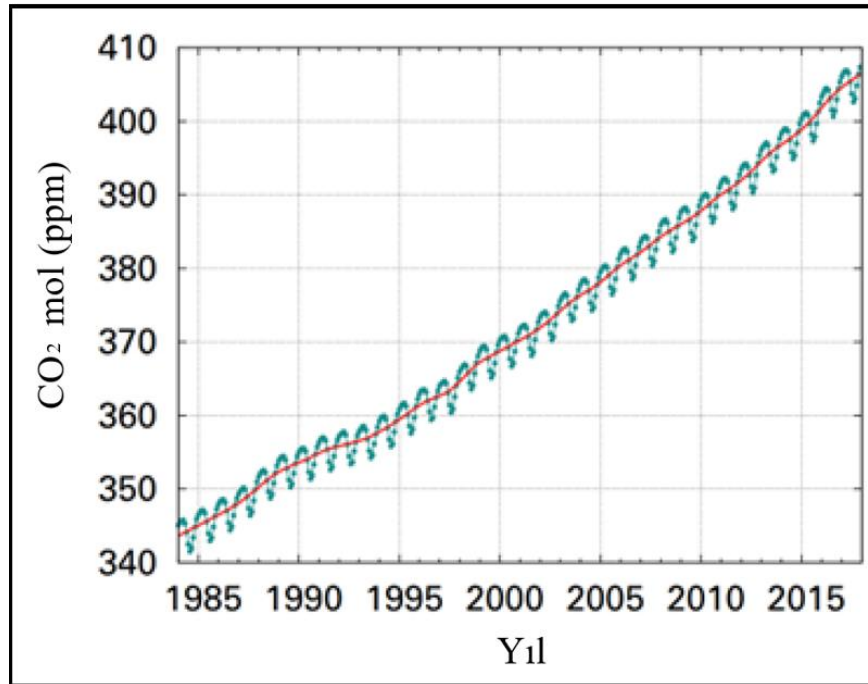
Micro and mini flow reactors have a large surface area per volume, if energy transfer methods from the surface are used, they are highly efficient reactors. In addition, these reactors have an advantage over conventional reactors in mass transfer as the diffusion distance is very short. Taylor flow with gas and liquid multi phase system is used. Thanks to the low- and high-pressure regions that form the loops called Taylor vortex in the liquid phase, the carbon dioxide diffused from the gas phase to the liquid phase and mix in the liquid phase and start the chemical reaction by meeting with the catalyst.

In this study, Flow is regulated by Taylor flow in a 1 mm diameter mini channel and methanol was used as the liquid phase reductant agent to benefit from the methyl groups in the reaction environment. To imitate sunlight and work with low energy consumption, the reactions were carried out with a 40 W lamp which provides 365 nm UV-A radiation in the region. All experiments were carried out at room temperature with a residence time of approximately 30 seconds. Catalyst particles obtained by precipitation and sol-gel method. Also, doped catalyst particles which produced wet impregnation and incipient wetness impregnation method were used as catalysts. The effect of zinc oxide, titanium dioxide, aluminum oxide and silica particles and cerium doped particles fed into the system in liquid phase methanol mixture as heterogeneous catalyst with a target of 0.50% by mass (Catalyst mass/Liquid phase mass) on total conversion and selectivity was investigated. As a result of experiments with different catalysts, formic acid, acetic acid and 1-hexanol products were obtained. Therefore, this study aims to explain the semiconductor catalysts in carbon dioxide conversion and is a pioneer for future reactor and reaction conditions optimization (temperature, residence time, catalyst concentration) studies.

Keywords: Photocatalysis, Carbon Dioxide Reduction, Taylor Flow, ZnO Catalyst, Mini Channel.

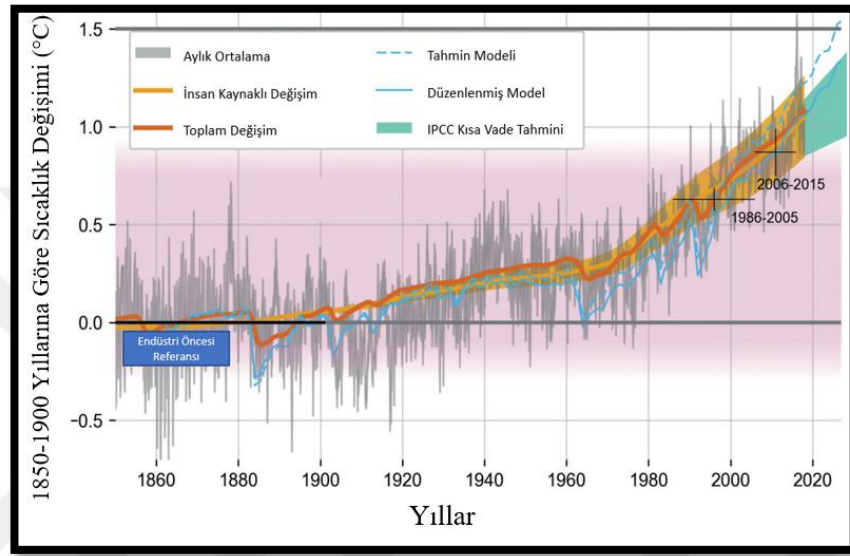
1. GİRİŞ

Sera gazı emisyonları sanayi devrimi sonrasında ivmelenmiş ve günümüzde sonraki nesillere yaşanabilir bir dünya bırakabilmek amacıyla tüm dünyanın ilk gündemi haline gelmiştir. 2016 yılında 191 ülkenin imzasıyla yürürlüğe giren Paris antlaşmasının hedefi sanayi öncesi devir ve sonradan oluşacak ortalama küresel sıcaklık artışını 1.5 °C’de tutmaktır (Paris Agreement, 2016). Bunun öncesinde 1997 yılında imzalanmış olan Kyoto protokolünde belirtildiği üzere Paris antlaşmasında da dünyayı sürdürülebilir kılacak ve küresel sıcaklık artışını durduracak temel metot başta CO₂ olmak üzere sera gazı etkisi yaratacak sera gazlarının emisyonlarının azaltılması ve durdurulmasıdır (Paris Agreement 2016; Kyoto Protocol, 2005). Ancak araştırmalar havadaki CO₂ konsantrasyonunun sanayi öncesi döneme göre %146 artarak 400 ppm seviyelerinin üzerine çıktığını göstermektedir (Şekil 1.1) (WMO, 2019). Endüstri öncesi dönemde (1850-1900) atmosferde bulunan CO₂ miktarı 2 milyar ton iken günümüzde bu değer yaklaşık olarak 18,5 kat artarak 37,12 milyar ton seviyelerine gelmiştir (GHG Emissions, 2022).



Şekil 1.1 : Atmosferdeki CO₂ konsantrasyonu, ppm mol CO₂ (WMO, 2019).

Bilindiği üzere sera gazı emisyonları, atmosferde birikerek ısı yalıtımı sağlamakta ve atmosfer sıcaklıkları artmakta, bu durumda iklim değişikliği fenomenini tetiklemektedir. Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli'nin küresel ısınmadaki 1.5 °C'lık artışın etkilerini vurgulamak için yazdığı özel raporda belirttiği üzere 1850-1900 yılları referans alındığında 2050 yılında küresel sıcaklık değişiminin 1.5 °C'nin üzerinde olacağı tahmin edilmekle birlikte, bu değişimin kaçınılmaz olduğuna değinilmiş ve şekil 1.2'deki gibi gösterilmiştir (IPCC, 2018).



Şekil 1.2 : 1850-1900 yıllarına göre küresel sıcaklık değişimi (IPCC, 2018).

Kyoto Protokolü ve Paris İklim Antlaşması çerçevesinde akademi ve özel sektör gelecek vizyonlarını yeşil ve sürdürülebilir teknolojiler geliştirmek için kurmaktadır. Gelecek vizyonları bu doğrultuda kurgulanmaya çalışılsa da artan nüfus karşısında endüstriyel ürünlere talep artmaktadır. Dünya nüfusu 1950 yılında yaklaşık olarak 2,5 milyar kişiden oluşuyorken bu sayı günümüzde 8 milyar kişidir ve 2050 yılında ortalama 11 milyon kişiye ulaşacağı tahmin edilmektedir (United Nations D. of Economic, S. Affairs, P. Division, 2019).

Paris antlaşması ve Kyoto protokolü gibi endüstriyel emisyonlara düzenleme getirecek antlaşmalara rağmen: artan talebe karşılık olarak endüstrinin arz iştahının, sera gazı emisyonlarının ve bu bağlamdaki risklere baskın gelmesi kuvvetle muhtemeldir. Bu sebeple CO₂ emisyonların sıfıra indirilmesi endüstri için kârlı kılınmalı ve durum kazan kazan ilişkisine dönüştürülmelidir. Günümüzde CO₂ emisyonlarını elimine etmek için üç temel yaklaşım mevcuttur (Olajire, 2013; IPCC, 2018)

1. Arz azaltma: Fosil yakıta bağı endüstrinin jenerik ürünlerden ziyade butik ürünlere kayması ve üretilen endüstriyel ürünü adedini azaltması veya lojistik operasyonlarda az sayıda ancak daha yüklü lojistik operasyonlara (bulk-shipping) yönelme ile açıklanmaktadır. Artan dünya nüfusuna karşılık artacak olan endüstriyel ürün talepleri göz önüne alındığında iklim ve nüfus krizleriyle aynı anda baş edebilecek bir yaklaşım değildir.
2. Alternatif Yakıt Teknolojileri: Sera gazı emisyonlarının çoğunluğu endüstriyel proseslerdeki fosil yakıt tüketiminden kaynaklanmaktadır. Özellikle enerji yoğun sektörlerde hidrojen, amonyum, yüksek kalorifik değerli biyoyakıt veya sentetik gazlar ile yanma tepkimelerini gerçekleştiren ve sisteme gerekli enerjiyi sağlayan prosesler karbondioksit emisyonunu sınırlandırabilecek teknolojiler olarak kabul edilmektedir. Ergitme/Kalsinasyon proseslerine sahip cam, çelik, çimento gibi sektörlerin bu prosesler için çeşitli konsorsiyumlar oluşturduğu ve yatırım alan bir teknolojik alan olduğu bilinmektedir.
3. Karbon Yakalama ve Stoklama veya Yeniden Değerlendirme (CCUS) Çoğunlukla fosil yakıtların yanma reaksiyonlarının tamamlanmasının ardından çıkan egzoz gazları üzerine yoğunlaşılacak bir stratejiler bütünüdür. Egzoz gazının kompozisyonu, kirliliği, sıcaklık ve basıncına bağlı olmak üzere absorpsiyon kolonları, membranlar ve reaktif kolonlar gibi çeşitli ekipmanlar ile karbondioksitin proses gazından ayrılması (capturing) ve ayrılan karbondioksitin atmosfere salınmayarak stoklanması (storage) veya daha değerli/kullanışlı kimyasallara dönüştürülmesi (utilisation) amaçlanmaktadır (IPCC, 2018; Shehzad ve diğ, 2018).

Karbondioksit için yapılan yeniden değerlendirme çalışmaları endüstriyel egzoz gazlarının çevreye verdiği zararı önlemek, sürdürülebilir bir endüstri yaratmak, düşük karbon ekonomisi ortamında çalışmak, yakıt ve proses kimyasalları üretebilmek ve endüstriyel proseslerde ürün/yakıt geri kazanımı için önem arz etmektedir. CO₂ Emisyonlarını sınırlandırmakla birlikte net emisyonu negatif değerlere indirmenin tek yolu CCUS stratejiler bütünündeki karbondioksitin yeniden değerlendirilme (utilisation) işlemidir. Ancak Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli'nin 2018 yılında yayınladığı raporda, konvansiyonel yollarla oluşturulan CO₂ emisyonlarının azaltılması gerektiği vurgulanmış, CDR (Carbon Dioxide Removal) teknolojilerine ise

gelişmekte olan teknolojiler oldukları ve başarısı kanıtlanmadığı için emisyonların sıfırlanması için henüz güvenilmeyen metotlar olarak değerlendirilmiştir (IPCC, 2018). Büyük fayda sağlayan ancak prosesteki zorluklar sebebiyle sera gazları emisyonunun azaltılması stratejisinde henüz güvenilmez olan karbondioksit bertaraf (CDR) teknolojilerinin geliştirilmesi, CDR teknolojilerinin akademik çalışmalar ve endüstriyel uygulamalar ile kendisini endüstri ve bilim dünyasına kanıtlaması, iklim krizinin çözülmesi için hayati önem taşımaktadır (IPCC, 2018).

Karbondioksitin değerlendirilerek endüstriyel proseslerde kullanımı dönüşümlü ve dönüşümsüz olarak ikiye ayrılır. Dönüşümsüz değerlendirme CO₂ maddesinin kimyasal yapısı bozulmadan çözücü, proses akışkanı veya ısı transferi akışkanı olarak kullanılmasına dayanır. Dönüşümlü CO₂ değerlendirilmesi ise CO₂'nin kimyasal yapısı başka forma dönüştürülerek proses kimyasallarına veya yakıtlara dönüştürülmesini amaçlar. Bu kapsamda CO₂'nin hidrokarbonlara, karboksilatlarla izosiyanatlara ve biyoçözünür polimerlere ve yenilenebilir enerji kaynaklarına, sentez gazlarına, metana ve formik asit, metanol, dimetil eter gibi yapılara dönüştürülmesi mümkündür (Olajire, 2013).

Ancak CO₂ termodinamik olarak çok kararlı bir yapı CO₂ kimyasal yapısını bozmak için sisteme dışarıdan enerji girişi gereklidir. Karbondioksit karbonun en okside formu olduğundan dolayı endüstriyel olarak dönüşümü son derece zordur. Dönüşümü başlatmak için enerjinin yanında, optimize reaktör şartları ve aktif katalizör gereklidir. Dolayısıyla CO₂ dönüşümü için uygun katalizörleri sentezlemek ve reaktör şartlarını maksimum kütle aktarımı sağlayacak şekilde düzenlemek kritiktir (Navalon, 2013). Ancak yapılacak düzenlemenin enerji yükü minimum olmalıdır.

Bu sebeple karbondioksite bakış açımızı değiştirerek onu bir yanma gazı atığından ziyade yeniden değerlendirilebilir bir materyal olarak görmemiz gerekmektedir. Karbondioksitin kimyasal dönüşümünü kurgularken, sisteme dışarıdan verilecek enerjinin güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarıyla veya bu şartlar taklit edilerek yapılması, çalışmaların asıl amacı olan net CO₂ emisyonlarının azaltılmasına hizmet etmesi önemli bir noktadır. Dolayısıyla yapılan bu çalışmada yüksek güç gerektiren yüksek sıcaklık ve yüksek basınç şartları yerine birim alana düşen ışıık akısını arttırmak amacıyla 1 mm iç çapındaki mini kanalda, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve kanal içerisindeki akış etkin kütle transferini sağlamak amacıyla Taylor akış rejimiyle düzenlenmiştir. Katalizör olarak çevresel etkisi az, ulaşılması ve

hazırlanması kolay, yeniden kullanılabilir olan ZnO, SiO₂, TiO₂ ve Al₂O₃ fotokatalizörler kullanılmıştır. Kullanılan fotokatalizörler ve detayları Bölüm 2’de verilmiştir. Yapılan literatür taramasında; karbondioksitin fotokatalitik reaksiyonu hedeflenen çoğu çalışmada indirgen olarak suyun kullanıldığı görülmüştür (Albero ve diğ, 2020; Das ve diğ, 2014; Kovacic ve diğ, 2020; Liu ve diğ, 2020, Navalon ve diğ, 2013; Shehzada ve diğ, 2018; Wagner ve diğ, 2020).

Karbondioksit, karbonun en okside halidir. Bu dönüşüme bir redoks reaksiyonu olarak bakılmalıdır. Karbondioksit oksidan olarak kabul edildiğinde metanolün indirgen özellikleri suyun indirgenlik özelliklerinden yüksektir (Dau ve diğ, 2010; Han ve diğ, 2014). Ek olarak etkili bir kütle transferi perspektifinde bakıldığında: metanoldeki çözünürlüğü sudaki çözünürlüğünden fazladır (Carroll ve diğ, 1991; Chang ve diğ, 1985; Decultot ve diğ, 2019; Diamond ve diğ, 2003; Schüler ve diğ, 2012). Karbondioksitin metanol içerisindeki çözünürlüğü daha iyi olduğundan başarılı kütle transferi sağlamak suya göre daha kolay olmaktadır. Bu sebeple literatürde sıklıkla karşılaşılan metan gibi küçük hidrokarbon yapıları yerine daha uzun karbon zincirine sahip yapılar hedeflendiğinden indirgen olarak metanol seçilmiştir. Literatür taramasında karbondioksitin fotokatalitik redüksiyonu için çoğunlukla Su-CO₂ ikili sisteminde çalışıldığı ve ürün olarak metan ve metanol üzerine yoğunlaşıldığı görülmektedir (Albero ve diğ, 2020; Das ve diğ, 2014; Kovacic ve diğ, 2020; Liu ve diğ, 2020, Navalon ve diğ, 2013; Shehzada ve diğ, 2018; Wagner ve diğ, 2020). Su-Metanol ikili sisteminde oluşabilecek organik yapılar Bölüm 1.1’de verilmiştir.

1.1 Fotokatalitik CO₂ Redüksiyonu

Karbondioksitin indirgenmesi (redüksiyonu) tüm tepkimeler gibi elektron alışverişi içeren, reaksiyon içerisindeki elektrokimyasal koşulların değişmesinden kaynaklı olarak oluşan bir tepkimedir. Fotokatalitik kısım ise ışık ile aktive olan/çekirdek etrafındaki elektron bulutu tetiklenen yarı iletken fotokatalizörlerin elektrokimyasal şartları değiştirmesidir (Kovacic ve diğ, 2020). Bu bölümde yapılan çalışmaya konu olan reaksiyon termodinamik, elektrokimyasal ve fotokatalitik perspektifte incelenecektir.

Karbondioksit, termodinamik olarak oldukça kararlı bir yapıdır. Bu kararlılığı dolayısıyla, doğada suyla veya organik bileşiklerle redoks reaksiyonu gözlenmez. Dönüşüm, ancak entalpi farkının pozitif olmasıyla mümkün olup bu sisteme dışarıdan

enerji verilmesi gerektiği anlamına gelmektedir. Diğer bir deyişle CO₂ dönüşümü için kullanılabilecek reaksiyonlar endotermik reaksiyonlardır, dışarıdan enerji gerekmektedir. Gibbs serbest enerji değişim denklemi denklem 1.1 ile verilmiştir. Burada ΔH entalpi değişimini, T sıcaklığı ve ΔS entropi değişimini ifade eder.

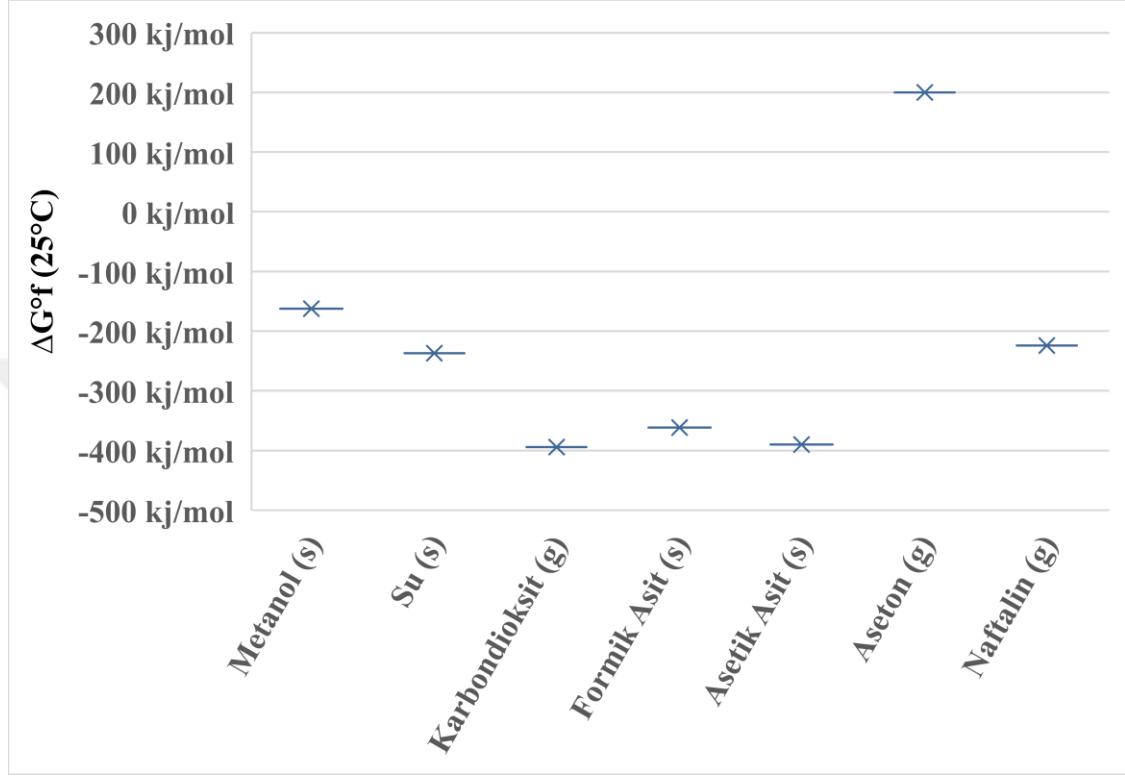
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.1)$$

Termodinamik olarak CO₂ dönüşümü, reaktanlar ve ürünler arasındaki Gibbs serbest enerji farkı ile sağlanır. Herhangi bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için, ürünlerin Gibbs serbest enerjisi reaktanların Gibbs serbest enerjisinden düşük olmalıdır. Ayrıca CO₂'nin reaksiyona gireceği diğer reaktanın Gibbs serbest enerjisi kendisinininkinden büyük ise reaksiyon o kadar kolay gerçekleşecektir. Ürünlerin Gibbs serbest enerjisi reaktanlardan büyük ise dışarıdan etki ile (sıcaklık, basınç, elektrokimyasal özelliklerin değişimi, ışık vs.) ürünlerin Gibbs serbest enerjisini düşük hale getirmek gerekir. Ancak karbon oksijen bağları nispeten güçlü olduğundan karbondioksiti karbon-hidrojen bağları içeren yeni bir ürüne dönüştürmek oldukça zor, reaksiyon kinetiği çok yavaştır. CO₂ dönüşümünü başlatmak için, reaktan yüksek enerji içeren hammaddeler kullanmak, düşük enerji seviyelerindeki ürünleri hedeflemek, kimyasal dengeyi ürünler tarafına kaydırmak ve sisteme ışık, elektrik, ısı gibi dışarıdan enerji vermek metodları kullanılabilir (Olajire, 2013). Çalışma için önem arz eden bileşiklerin 25°C'deki oluşum gibbs serbest enerji değişimleri Çizelge 1.1'de verilmiştir (Engineering ToolBox, 2017). Örnek verilecek olursa hedef ürün olarak naftalin en basit polisiklik aromatik hidrokarbondur ve hidrokarbon oluşumunu gözlemlemek için önemli bir indikatördür. Ancak CO₂ dönüşümünün formik asit gibi daha basit yapılara kayması, naftalin gibi daha büyük hidrokarbon zincirleri oluşturmaktan termodinamik olarak kolaydır.

Çizelge 1.1 : Gibbs enerjileri (Engineering ToolBox, 2017).

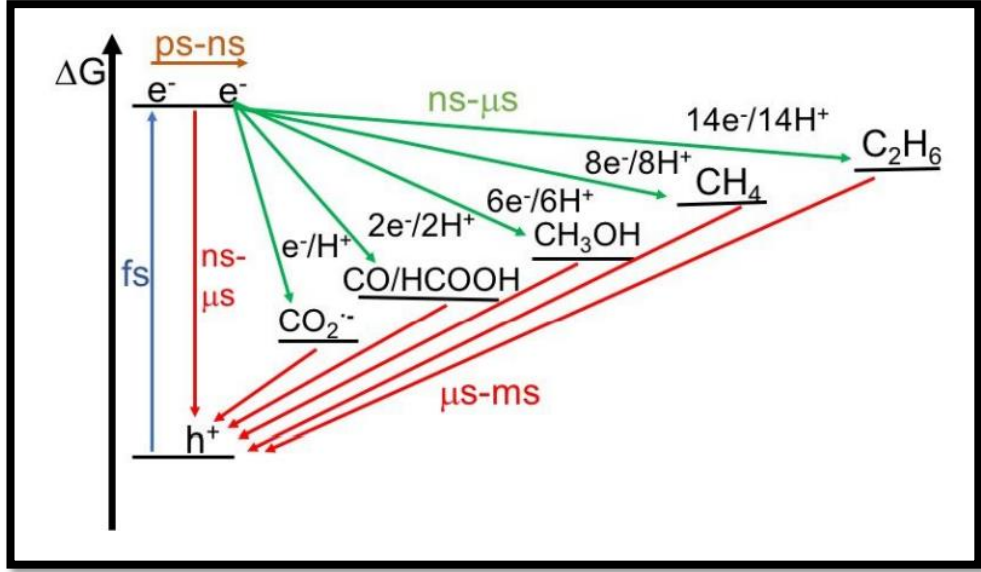
Madde	Formül	ΔG°_f (25°C)
Metanol (s)	CH ₄ O	-162.3 kJ.mol ⁻¹
Su (s)	H ₂ O	-237.13 kJ.mol ⁻¹
Karbondioksit (g)	CO ₂	-394.4 kJ.mol ⁻¹
Formik Asit (s)	CH ₂ O ₂	-361.4 kJ.mol ⁻¹
Asetik Asit (s)	C ₂ H ₄ O ₂	-389.9 kJ.mol ⁻¹
Aseton (g)	C ₃ H ₆ O	199.8 kJ.mol ⁻¹
Naftalin (g)	C ₁₀ H ₈	224 kJ.mol ⁻¹

Bu durum Çizelge 1.1 ve Şekil 1.3'te Gibbs serbest enerjileri kıyaslanarak görülmektedir. Ancak katalizör seçiciliği sayesinde reaktan olarak su yerine metanol kullanılması ile daha uzun hidrokarbon zincirlerine ulaşmak mümkündür. (Davies ve Ryan, 2020).



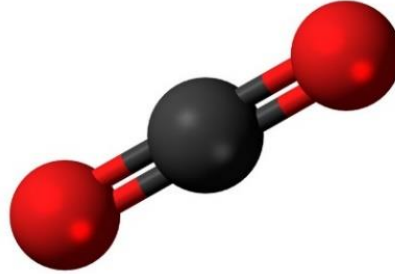
Şekil 1.3 : Bazı kimyasal yapıların oluşum serbest gibbs enerjileri (IPCC, 2018).

Bu noktada fotokataliz fenomeninde sistemdeki gibbs serbest enerjisi değişimi ışık enerjisiyle yapılmaktadır. Bu değişimi mümkün kılan, ışık enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren maddelere fotokatalitik madde denir. Maddenin fotokataliz yeteneği, ışığın madde ile etkileşerek madde yüzeyinden proton veya elektron koparma gücünün bir ölçüsü olarak algılanabilir. Gibbs serbest enerji değişimi arttıkça fotokatalizör yüzeyinden ortama elektron ve serbest kalan elektronlardan kalan enerji boşlukları dolayısıyla proton geçişi artar. Yüksek karbonlu hidrokarbon yapılarına ulaşmak için Gibbs serbest enerjisinde ulaşılması gereken fark, organik yapıları kıyaslayabilmek amacıyla Şekil 1.4'te verilmiştir.



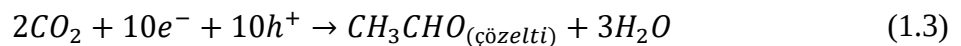
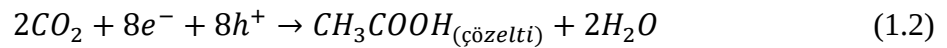
Şekil 1.4 : Hedef ürünler ve serbest gibbs enerjisi değişimleri, gerekli serbest elektron ve protonlar ile birlikte (Albero ve diğ, 2020).

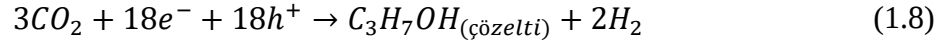
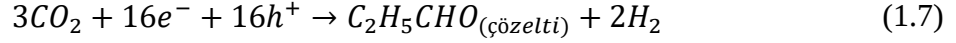
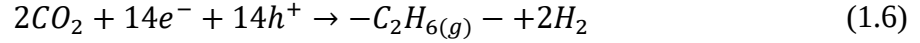
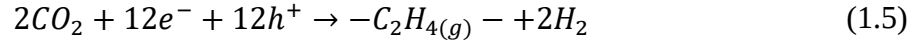
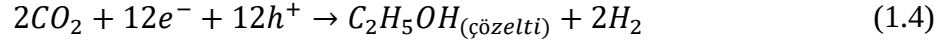
Önceki bölümlerde bahsedildiği üzere karbondioksit oldukça kararlı bir yapıdır. Bu kararlılık kırılması güçlü karbon – oksijen ikili bağlarından (Şekil 1.5) gelmektedir: bağ enerjisi 750 kJ/mol'dür (Xie ve diğ, 2020).



Şekil 1.5 : Karbondioksit modeli (Kırmızı: Oksijen, Siyah: Karbon).

Ortamda gerekli enerji ve gerekli e^- , h^+ yük konsantrasyonu sağlanırsa nihai ürün olarak aşağıdaki yapılara ulaşılabilir, bu kümülatif denklikler denklem 1.2'den 1.8'e kadar verilmiştir (Albero ve diğ, 2020). Hedef ürünlerdeki karbon sayısı arttıkça gerekli elektron ve proton konsantrasyonu artmaktadır. Bu durum katalizörün yük rekombinasyonu fenomeni açısından kritiktir. Rekombinasyon dolayısıyla ortamdaki yük konsantrasyonu azalacağından tepkimelerin gerçekleşmesi zorlaşmaktadır.



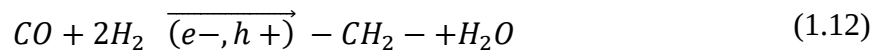
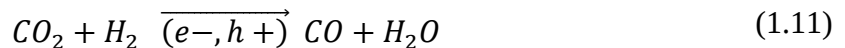


Katalizör etkisiyle ortamda oluşabilecek radikal formlar denklem 1.9 ve denklem 1.10'da gösterildiği gibi oluşabilir:



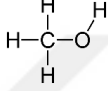
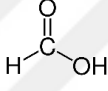
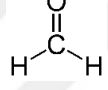
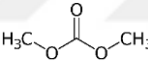
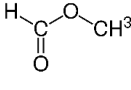
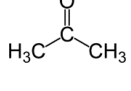
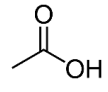
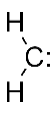
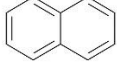
Ortamda pozitif yüklü bulunan karbon monoksit ve metil grubu katyonları ve serbest oksijen/hidroksi yapıları Şekil 1.6 ile gösterilen yapıların oluşmasına sebep olabilir (Kovacic ve diğ, 2020). Tek karbonlu yapılar ortamda bulunan negatif ve pozitif yüklü bölgeler dolayısıyla kararsız katyon ve anyon yapılarının birleşmesiyle oluşabilir veya karbon oksijen ikili bağlarından biri koparak yerine ortamda bulunan karbon hidrojen veya hidroksi bağlarına bırakabilir. Dolayısıyla metil, asit ve dehit yapıları oluşur. Formik asit formaldehit, metan gibi basit yapılar bu ürünler arasındadır. Oluşma ihtimali olan yapıların çizgi gösterimi Çizelge 1.2'de verilmiştir. İki veya daha fazla karbonun zincir yapıda gelmesiyle oluşan yapılar ise daha kompleks reaksiyon adımları izlerler ancak temel olarak hidrokarbonların sentezi karbon monoksitin hidrojenasyonu yoluyla elde edilir. Bu denklik denklem 1.11 ile ifade edilmiştir.

Karbon monoksit Fischer-Tropsch sentezindeki karbon monoksit gibi davranarak karbon zincirinin temeli olan CH_2 yapısını oluşturur (Olajire, 2013).



ulaşma ihtimali daha yüksek olacaktır (Olajire, 2013; Davies ve Ryan, 2020). Çizelge 1.2’de bu radikalik durumlardan oluşabilecek nihai olası ürünler çizgi gösterimleri, piyasa değerleri ve kullanım alanlarıyla birlikte verilmiştir. Karbondioksit, metanol ikili sisteminde reaksiyonun hangi organik ürüne doğru kayacağı fotokatalitik malzemelerin seçiciliği ile ilgili bir parametre olup bu mekanizmayı gözlemleyebilmek ve katalizör-ürün ilişkisi kurabilmek bu çalışmanın ana konusu olmuştur.

Çizelge 1.2 : Metanol ve hedef ürünlerin kimyasal yapıları, fiyat bilgileri, kullanım alanları (Albero ve diğ, 2020; Echemi, 2022).

Molekül İsmi	Yapı	Fiyat Bilgisi	Kullanım Alanları
Metanol		0.35\$/kg	Çözücü, boya ineltici, yakıt katkısı
Formik asit		0.38\$/kg	Antibakteriyel, koruyucu endüstriyel ürünler.
Formaldehit		0.188\$/kg	Formaldehit üretimi, yakıt katkısı
Dimetil Karbonat		0.80\$/kg	Farmosötik ve zirai ilaç üretimi polipropilen karbonat üretimi
Metil Format		4.5\$/kg	Endüstriyel çözücü
Aseton		0.84\$/kg	Kozmetik ve boya sektörü, çözücü
Asetik Asit		2.9\$/kg	Etil asetat ve n-bütül asetat çözücüleri, vinil asetat monomeri
CH2 Hidrokarbon		-	Temel hidro karbon zinciri
Naftalin		1.2\$/kg	Boya, eczacılık, tekstil koruyucu, pestisit üretimi

Fotokatalitik metodlar ışık radyasyonu eşliğinde katalizörün aktifleştirilmesi ve reaksiyonların başlatılması prensibine dayanan metotlardır. Dolayısıyla dışarıdan enerji girişi, yenilenebilir bir enerji kaynağı olan güneş tarafından sağlanabilir.

Metallerden farklı olarak yarı metaller elektron bulutları arasında enerji boşlukları bulundurulur. Dışarıdan gelecek olan foton, düşük enerji seviyesinde bulunan elektronları (valans bandı) uyararak üst enerji seviyesine (kondüktif bant) taşır. Kararsız haldeki üst enerji seviyesine geçen elektron valans bandında boşluk yaratır ve katalizör malzeme bir elektron alıcısı haline gelirken üst enerji seviyesine kayan kararsız elektron ortamdaki elektron alıcılarına kayar. Bu durum denklem 1.14'teki gibi basit bir şekilde özetlenebilir (Mills, 1997).

$$\overrightarrow{h\nu} + F.Katalizör \rightarrow e^{-} + h^{+} \quad (1.14)$$

$$E_g = E_k - E_v \quad (1.15)$$

Valans ve kondüktif bant (E_k , E_v) arasındaki farka bant genişliği (band gap) denir (denklem 1.15). Bant aralığı (E_g) büyükse sisteme dışarıdan girmesi gereken enerji miktarı o kadar fazla olur: elektronu uyarmak için gerekli enerji miktarı artar. Bant aralığı arttıkça katalizörün redoks reaksiyonu başlatma yeteneği artacaktır ancak sabit enerji koşullarında yüksek bant aralığında enerji talebi fazla olacağı için fotokatalitik verim azalacaktır. Dolayısıyla fotokataliz işlemi basitçe 3 adımda gerçekleşir (Kovacic ve diğ, 2020; Liu ve diğ, 2020; Das ve diğ 2014):

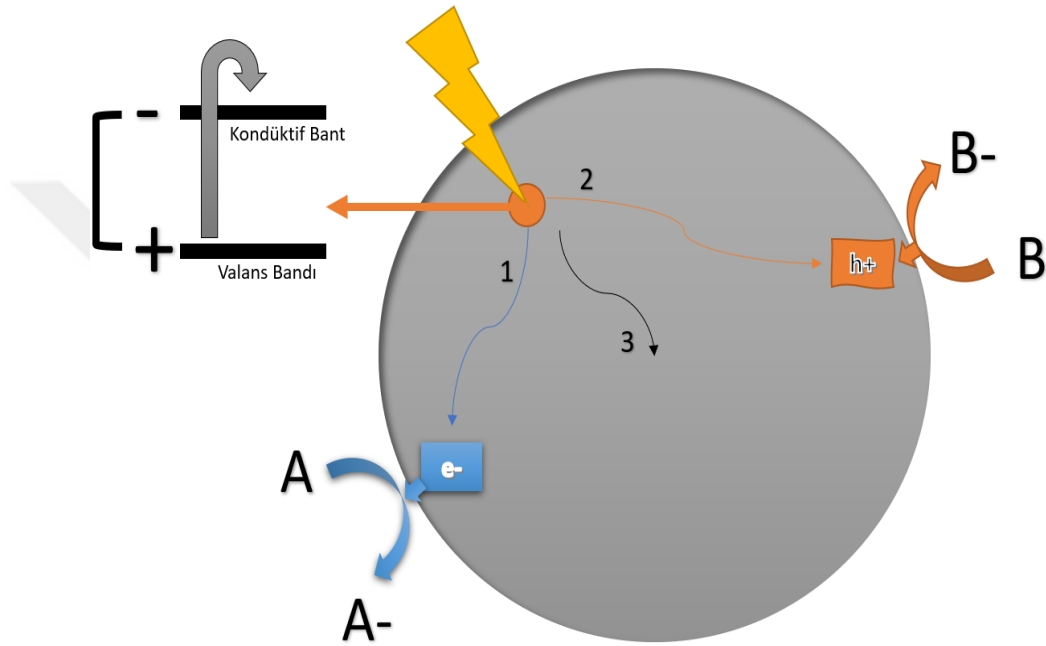
1. Işık enerjisiyle valans bandındaki elektronların uyarılması
2. Uyarılan elektronların kondüktif banda taşınarak eski enerji yörüngelerinden ayrılması,
3. Ayrılan elektronların (e^{-}) ve oluşan boşlukların (h^{+}) ortamdaki redoks tepkimelerine katılması

Bu yol ile ışıktan sonra katalizör yüzeyinde meydana gelebilecek hareketler aşağıdaki gibi özetlenmiştir, bu adımlar Şekil 1.7 üzerinde de gösterilmiştir:

1. Uyarılan ve kararsız haldeki elektronlar katalizör yüzeyinden ortamdaki alıcılara geçebilir. Katalizörün oksidasyon yeteneğidir.
2. Valans bandını terkeden elektron dolayısıyla yörüngede enerji boşluğu oluşur ve ortamdaki bir elektron donöründen katalizör yüzeyine elektron alınabilir. Katalizörün redüksiyon yeteneğidir.
3. Hacim içerisindeki enerji boşluğu veya elektron yüzeye taşınabilir. Veya elektron-boşluk çiftinin birbirini yok etmesi yani rekombinasyon meydana

gelebilir. Bu durum redoks reaksiyonu tetiklemeyeceği için istenmeyen bir durumdur.

Fotokatalizin temel amacı elektron-boşluk çifti birbirini yok etmeden yani rekombinasyon yaşanmadan serbest haldeki elektronu donör moleküle vermek veya boş yörüngenin uygun bir donörden elektron almasını sağlamaktır. Bahsedilen bu olaylar çok kısa sürelerde gerçekleştiği için etkili kütle transferi fotokatalitik süreç için son derece kritiktir.

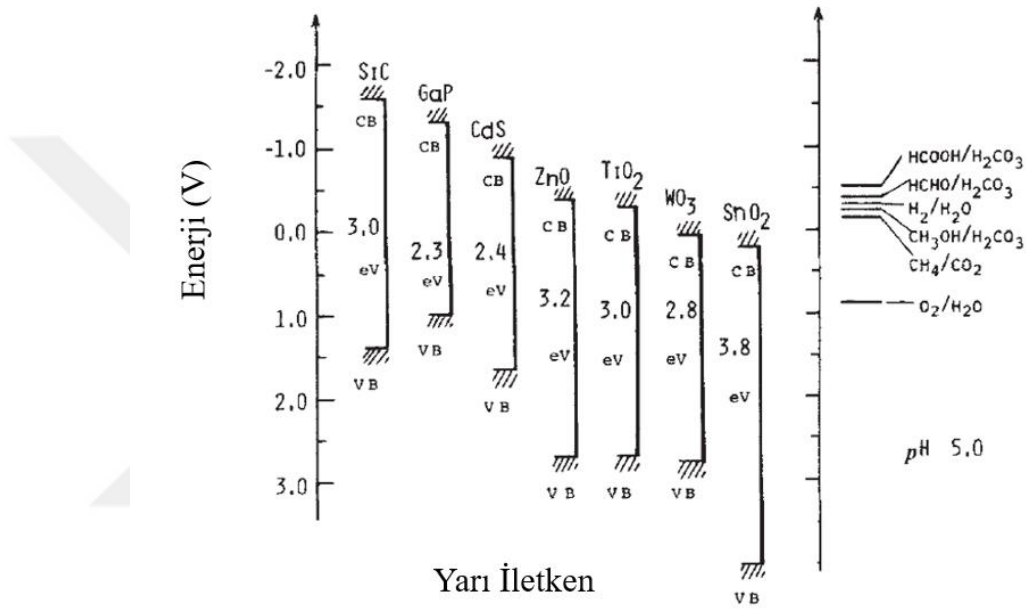


Şekil 1.7 : Katalizör yüzeyinde ve hacminde elektron hareketleri.

Fotokataliz alanında öncü çalışmalardan olan, Inoue ve diğ. (1979) yaptığı çalışmada kondüktif bant enerjisi ne kadar yüksekse o kadar başarılı indirgenme gerçekleştiği deneysel olarak görülmüştür. Dolayısıyla fotokatalitik özelliği yüksek ve enerji tüketimi düşük bir sistem için kondüktif bantın yüksek ve bant aralığının dar olduğu materyaller ile çalışılması gerektiği açıktır. Bu bakış açısıyla ZnO ve TiO₂ en çok kullanılan ve başarısı kanıtlanmış fotokatalitik materyallerdendir. Ancak bant aralığının fazla daralması katalizörün indirgeme/yükseltgeme özelliklerini azaltacağından karbondioksiti indirgemek gibi termodinamik olarak zor bir görevi daha zor hale getirecektir. Bazı yarı iletkenlerin bant aralıkları ve kondüktif bant seviyeleri Şekil 1.8’de verilmiştir (Inoue ve diğ, 1979).

Bu bakımdan kondüktif bant yüksekliği ve bant açıklığı, karbondioksit redüksiyonu için bir optimizasyon problemi olarak ele alınmalıdır. Kondüktif bantın yüksek olması

ve bant aralığının daraltılması, katalizör yüzeyine metal partikülleri doplanarak yapılabilir. Ana katalizörün bir metalle doplanması işlemi, yarı iletkenin optik ve elektrokimyasal özelliklerinin metal grubuna ait bir element ile modifiye edilmesidir. Yarı iletken yüzeyine doplanacak metal partikülleri ile ışın uyarımı yoluyla kondüktif banda ulaşmak kolaylaşabilir. Bunun sebebi katalizör yüzeyinde bulunan ve halihazırda dolu olan enerji yörüngelerinin yani elektron bulutları valans bandı gibi davranarak valans bandını yukarı çeker (yükseltir). Bu sayede bant genişliği düşer ve sabit enerjide aktive edilen katalizör miktarı artmış olur.



Şekil 1.8 : Yarı iletkenlerin bant seviyeleri (Inoue ve diğ, 1979).

Çalışma grubumuzun yaptığı ve bu çalışmada da kullanılan katalizörler için demir, gümüş ve bakır doplamalar ile çinko oksit temelli katalizörlerin bant aralıkları düşürülmüş ve sabit enerji koşulları için katalitik özelliklerinin arttığı görülmüştür (Gecim ve diğ, 2018). Ek olarak temel partikül üzerine yapılacak doplama işlemleriyle katalizörün seçiciliği geliştirilebilmektedir (Davies ve Ryan, 2019). Çalışmada kullanılan katalizörler ve karakterizasyon işlemleri Bölüm 2’de verilmiştir. Özet olarak katalizör seçiminde dikkat edilecek hususlar aşağıdaki gibi listenebilmektedir (Usubharatana ve diğ, 2006; Inoue ve diğ, 1979):

- Valans bandındaki elektron boşluklarının redoks potansiyeli pozitif olmalıdır
- Yüzeyden veya hacim içerisine elektron kabul edebilir olmalıdır.
- Kondüktif bandın redoks potansiyeli elektron verebilecek şekilde negatif olmalıdır.

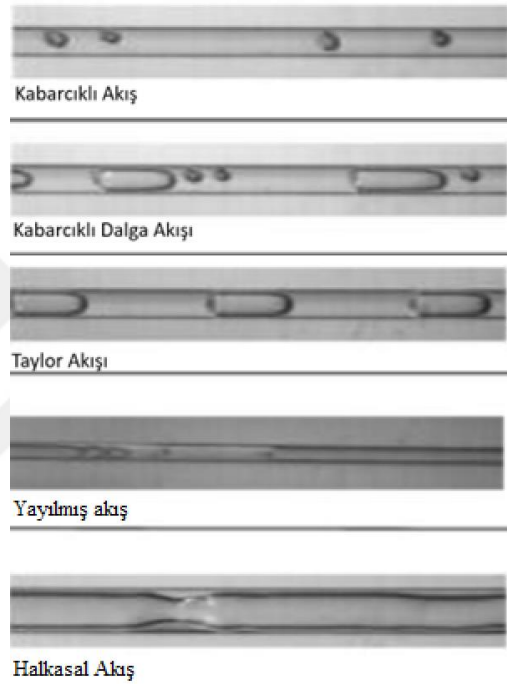
- Malzeme ışık korozyonuna dayanıklı olmalıdır.
- Malzeme ekonomik olarak sürdürülebilir olmalıdır.

1.2 Mini Kanalda Taylor Akışı

Mikro ve mini reaktörler birim hacim başına düşen yüzey alanı değerinin fazla olması dolayısıyla ısı transferi bakımından avantajlı olduğu gibi sistemin absorplayabildiği ışık bakımından da fotokatalitik proseslerde avantaj yaratmaktadır. Ek olarak kütle transferinde kanal genişliği kısa olduğu için difüzyon mesafesi çok kısadır. Dolayısıyla etkin bir kütle aktarımı mevcuttur (Haase ve diğ, 2016; Ganapathy ve diğ, 2016). Fizibilite çalışmaları tamamlanan mini akış sistemleri için genellikle mikroreaktörler gibi “scale-up” (reaktör boyutunu kapasitesini büyüterek üretimi arttırmak) yerine “number-up” (reaktör sayısını arttırarak üretimi arttırmak) metotları kullanılarak mevcut üretim arttırılabilmektedir. Konvansiyonel reaktörlere göre mini ve mikro akış reaktörleri: daha güvenli, daha az enerji tüketen ve daha sürdürülebilir sistemlerdir. Bilindiği gibi akış reaktörlerinde temel amaç reaktanların türbülent akış ile kütle transferine zorlanması yani karıştırılmasıdır. Ancak mini kanallarda akışın gerçekleştiği alanın çok dar olması sebebiyle türbülent akış modeline ulaşmak çok zordur (Yao, 2015).

Dolayısıyla mini kanallarda gaz ve sıvı faz arasında etkin olan kütle transferi moleküler difüzyon olduğu bilinse de mini kanallarda denenecek farklı akış modelleri kütle transfer katsayısı üzerinde etkili olmaktadır. Taylor akışı da burada avantaj yaratacak akış modellerinden biridir. Taylor akışı, bir kanalda bulunan iki fazlı bir akıştır. Taylor akışında sıvı sütunlarının içinde oluşan Taylor vorteksleri adı verilen dolaşimler mevcuttur. Bu vorteksler, sıvı sütunlarının içinde bulunan gaz kabarcıklarının oluşmasına (gaz fazdan difüzyon ile sıvı faza geçmiş gaz kapanımları) neden olur ve döngüler ısı ve kütle transferini artırarak sistemdeki verimliliği artırabilir. Özet olarak mini kanal içerisinde fazlar arasında pasif karıştırma sağlanmaktadır. Kanal çapının daha küçük olması; sıvı sütunlarının ve gaz kabarcıklarının bir yolu daha hızlı kat etmesini sağlar ve bu da daha hızlı bir tepki süresi ve daha verimli bir süreç sağlar. Bu da daha az reaktan ve ürün gerektirmektedir. Bu durum süreci daha az maliyetli kılmaktadır. Bu avantajlar, Taylor akışının mikrokanallarda ve minikanallarda kimyasal reaksiyonlar için kullanımı için oldukça cazip hale getirir (Abiev ve diğ, 2019).

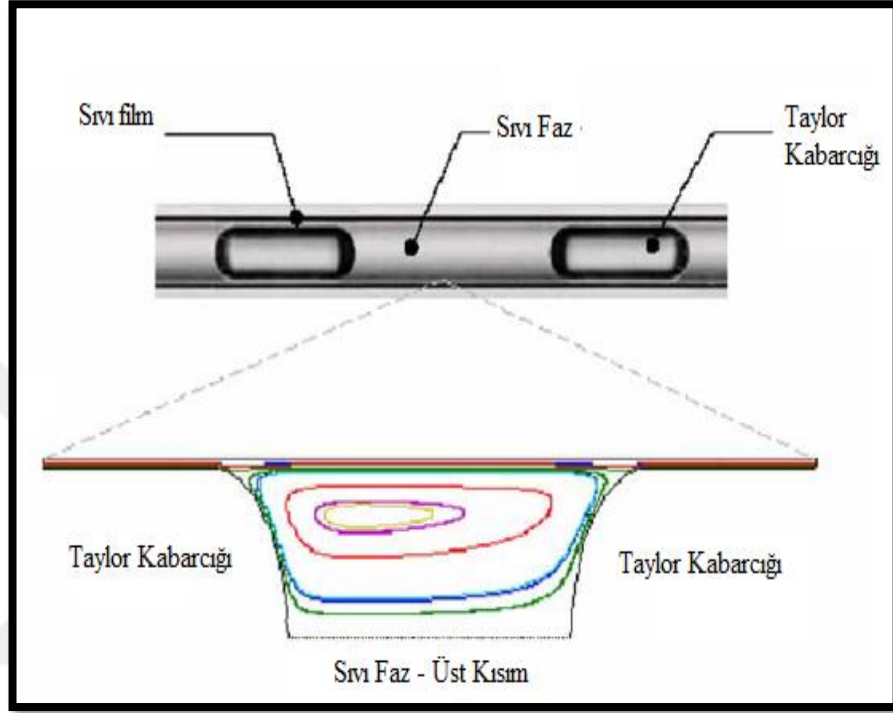
Liu ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada gösterildiği üzere gaz ve sıvı fazdan oluşan ikili sistemlerde Şekil 1.9'da akış modelleri görülebilir. Sıvı basıncının yüksek gaz basıncının düşük olduğu durumlarda kabarcıklı akış (bubbly flow), gaz basıncının artırıldığı ancak basınç dağılımının düzensiz olduğu durumlarda kabarcıklı dalga akışı (bubbly slug flow), gaz ve sıvı basınçlarının eşit olduğu veya yaklaştığı durumlarda ise çalışmanın ana konusu olan Taylor akışı oluşur. Şekil 1.9'da 4. ve 5. İmajlar ise gaz basıncı artırıldığında elde edilecek olan akış modelleri olup bu akışlar yayılmış akışı ve halkasal akış olarak isimlendirilir (Liu, 2005).



Şekil 1.9 : Gaz-Sıvı ikili sisteminde akışlar (Liu, 2005).

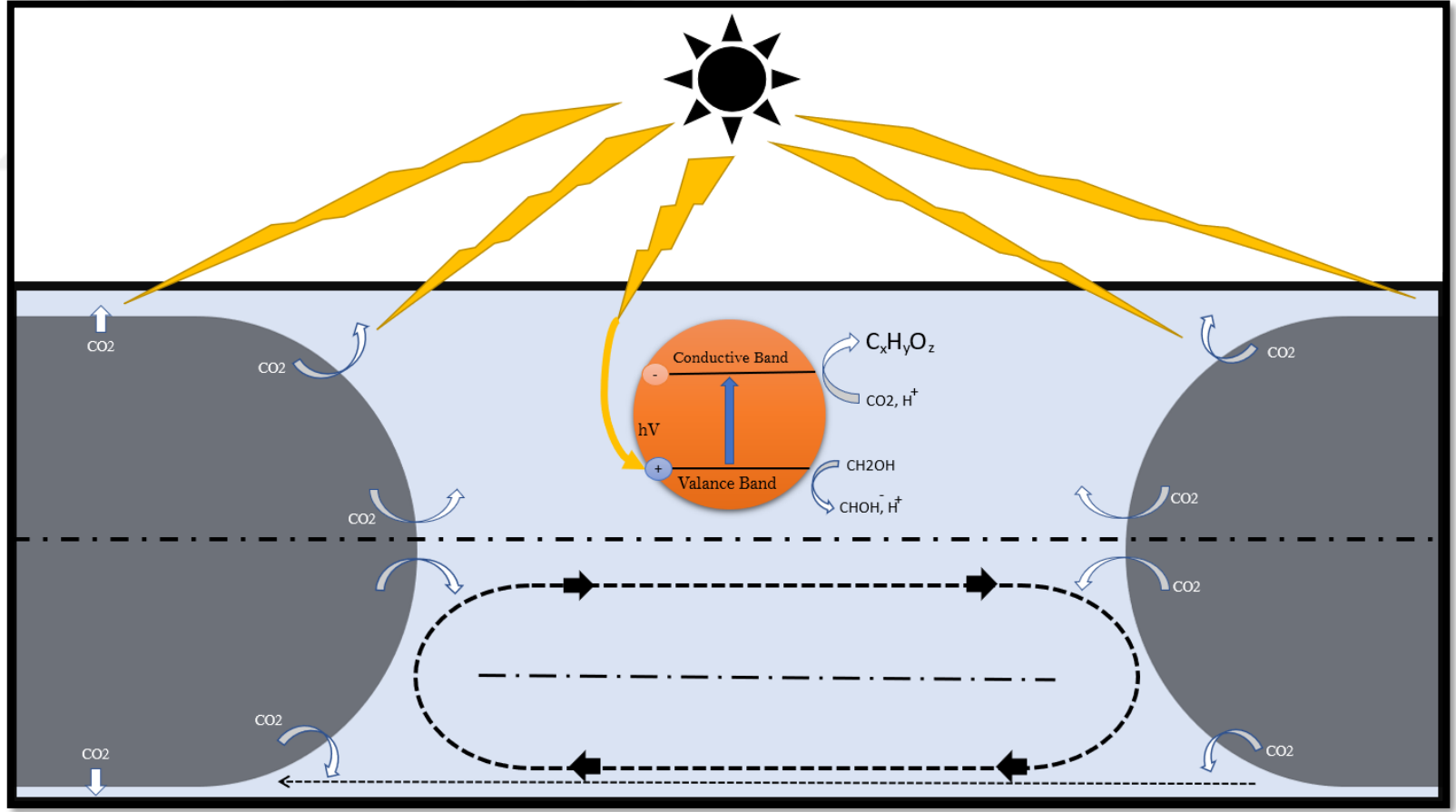
Taylor akış modelinde temel amaç akış içerisinde gaz ve sıvı hacimlerini birbirine yaklaştırmak, taylor kabarcığının önünde veya arkasında küçük gaz kapanımları yaratmamaktır. Kapiler kanal enine kesit alınıp kanal yarıçapı referans çizgisi olarak alınırsa alt ve üst bölgede iki ayrı döngü şeklinde akış olduğu görülür (Abiev 2019; Shao, 2010) Bu bölgeler şekil 1.10'da gösterilmiştir. Bu noktada Taylor akışının kütle transferine etkisi iki adımdan oluşmaktadır. İlk adımda gaz kabarcığını oluşturan gaz molekülleri moleküler difüzyon yoluyla sıvı içerisine difüze olur. Difüzyon kabarcığın ön ve arkasında bulunan gaz-sıvı sınır tabakasından ve kapiler boru dış çapında bulunan sıvı faz film yüzeyine doğru olur. Kapiler boru kütle transferi ve reaksiyon bakımından inerttir. Gaz moleküllerinin sıvı faz içerisine difüzyonundan sonra ise katalizör ve ışıkla etkileşeceği diğer faz olan pasif karışma fazı gerçekleşir. Burada

Şekil 1.10 ve Şekil 1.11’da görüleceği üzere sıvı fazın üst ve alt kısımlarında döngüsel akışlar gözlenir (Abiev ve diğ, 2019; Shao ve diğ, 2010). Bu döngüsel akışlar sayesinde sıvı faza difüze olan gaz molekülleri, sıvı faz içerisine heterojen olarak yerleştirilmiş olan katalizör parçacıkları ile karışarak kimyasal reaksiyona girer. Tüm bu olaylar Şekil 1.11 üzerinde gösterilmektedir.



Şekil 1.10 : Taylor akışında döngüler (Shao, 2010).

Sıvı faz içerisindeki döngü akışının frekansı toplam kütle transfer katsayısı ile doğru orantılıdır. Ek olarak yüksek frekanstaki döngü akışları sıvı faz içerisindeki gaz fazı homojen olarak dağıtmakta etkilidir (Abiev ve diğ., 2019). Gaz/sıvı (G/S) faz oranı arttıkça CO₂ absorpsiyonu azalmaktadır: Düşük G/S oranlarında sıvı fazın reaktörde kalma süresi uzadığından CO₂ transferi daha verimli hale gelmektedir (M. Huang ve diğ., 2021). Taylor akışında sıvı faz içerisindeki katalizör konsantrasyonunun etkisi düşük G/S besleme oranlarında etkisini göstermemekte olup bu oran büyüdükçe kütle transfer katsayısı üzerindeki etkisinin büyüdüğü görülmekle birlikte Sıvı fazdaki katalizör konsantrasyonu arttıkça CO₂ kütle transferi artmaktadır (M. Huang ve diğ., 2021).



Şekil 1.11 : Mini-kanalda taylor akışı şeması. Gri bölge gaz faz, mavi bölge sıvı fazı temsil etmektedir.

2. MATERYAL METOT

Bu bölümde çalışmada kullanılan kimyasalların ve cihazların listesi, kullanılan katalizörlerin üretimi, karakterizasyonu, kullanım aşamaları ve deney sisteminin kurgusu, deneylerin uygulanış biçimleri ve boyutsuz sayıların hesaplanması, deney sonucundaki çıktı numunelerin gaz kromatografisi ile analizi ile seçicilik, dönüşüm hesaplamaları açıklanmıştır.

2.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Çalışmada kullanılan kimyasallar Çizelge 2.1’de verilmiştir. Bu kimyasalların tedarik edildiği firma ve saflık oranları ilgili sütunlarda verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Çalışmada kullanılan kimyasallar.

Malzeme/Kimyasal İsmi	Kullanıldığı Yer/Rol	Marka	Kalite
Metanol	Reaktan/Redüktan	İsolab	99.80%
Karbondioksit	Reaktan/Oksidan	Linde	99.995%
Çinko Asetat	ZnO Partikül Üretimi	Tekkim	99.5%
Çinko Nitrat	ZnO Partikül Üretimi	Acros Organics	98%
Çinko Sülfat	ZnO Partikül Üretimi	Merck	99.5%
Sodyum Hidroksit	ZnO Partikül Üretimi	Tekkim	99.5%
Amonyum Hidroksit	ZnO, SiO ₂ Partikül Üretimi	Merck	99.5%
Potasyum Hidroksit	ZnO Partikül Üretimi	J.T. Baker	85%
Gümüş Nitrat	Gümüş Doplama	Sigma Aldrich	99.50%
Amonyum Seryum (IV) Nitrat	Seryum Doplama	Sigma Aldrich	98.00%
Titanyum (IV) Klorür	Titanyum Doplama	Acros Organics	99.90%
Alüminyum Nitrat	Al ₂ O ₃ Partikül Üretimi	Acros organics	95%
Amonyum Bikarbonat	Al ₂ O ₃ Partikül Üretimi	Sigma Aldrich	98%
Sodyum Bikarbonat	Al ₂ O ₃ Partikül Üretimi	Sigma Aldrich	99.7%
Tetraetilortosilikat	SiO ₂ Partikül Üretimi	Merck	99%
Etanol	SiO ₂ Partikül Üretimi	İsolab	99.90%
Titanyum isopropoksitin	TiO ₂ Partikül Üretimi	Sigma Aldrich	97%
TiO ₂ -P25	TiO ₂ Partikül Ticari	Nanografi	99.99%
Formik Asit	GC Kalibrasyonu	Merck	99.5%

Çalışmada kullanılan cihazların listesi Çizelge 2.2 ile verilmiştir. İlgili sütunlardaki cihazların işletimi ve kullanım metotları Bölüm 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Cihaz listesi.

Cihaz Türü	Cihaz İsmi (Marka/Model)
XRD difraktometresi	D8 Advance, Bruker Instrument Co., Ltd.
UV-Vis-NIR Spektrofotometresi	UV3800, Shimadzu
Porozimetre	Micromeritics Tristar II
Taramalı Elektron Mikroskobu	Zeiss Supra 50 VP
Peristaltik Pompa	Cole-Parmer Ismatec ISM947C IP-N
Gaz Akış Kontrolörü	Bronkhorst EL-FLOW FG110C
Lamba	SYLVANIA F40W T12 BL368 48
Gaz Kromatografisi	SHIMADZU GC-2014 ve
Kütle Spektroskopisi ve GC	AGILENT 5975-MSD/7890 GC
Gaz Kromatografisi Kolonu	RESTEK RTX-5

2.2 Kullanılan Katalizörlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Yapılan çalışmada sentez metodu farklı olan toplam 46 katalizör metanol fazı içerisinde kütlece %0.5 olarak kullanılmıştır. Kullanılan katalizörlerin tamamı Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Bu katalizörlerin büyük çoğunluğu çalışma grubumuzun önceki çalışmalarında üretilmiş olan yarı iletken dopsuz ve doplu partiküllerdir. Metal doplamaları ise birlikte çöktürme, ıslak emdirme ve kuru emdirme metotları kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Gecim ve diğ, 2018). Katalizör karakterizasyonu bölüm 2.2.5 içerisinde verilmiştir. Bu fotokatalizörlere ek olarak, bu çalışmada bir adet ticari fotokatalizör kullanılmıştır.

Farklı doplama oranlarına, sentez sıcaklıklarına ve üretim şartlarına ait katalizör karakterizasyonları için metot Bölüm 2.2.5 altında ve gerçekleştirilen karakterizasyon teknikleriyle elde edilen bulgular Bölüm 3.1 altında gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 : Denemelerde kullanılan katalizörler.

Deney Numarası	Katalizör Etiketi	Kütlece Katalizör%	Katalizör Ağırlığı (gram)
2	ZnO (1)	0.5264	0.3175
3	ZnO (2)	0.5094	0.16178
4	ZnO (3)	0.5056	0.16058
5	ZnO (4)	0.5132	0.16302
6	ZnO (5)	0.5202	0.08262
7	ZnO (6)	0.4993	0.07929
30	ZnO (8)	0.5082	0.0807
31	ZnO (9)	0.4989	0.07922
32	ZnO (10)	0.5013	0.0796
33	ZnO (11)	0.5246	0.08332
36	ZnO (12)	0.5094	0.0809
37	ZnO (13)	0.5093	0.08088
38	ZnO (14)	0.5099	0.08097
39	ZnO (15)	0.5111	0.08117
40	ZnO (16)	0.5	0.0794
42	ZnO (17)	0.5273	0.08375
43	ZnO (18)	0.5025	0.0798
44	ZnO (19)	0.5066	0.08045
45	ZnO (20)	0.5234	0.08314
46	ZnO (21)	0.5132	0.0815
47	ZnO (22)	0.5113	0.0812
27	Ag-ZnO (7)	0.5056	0.08029
21	Ti-ZnO (7.2)	0.5038	0.08
8	Ce-ZnO (1)	0.504	0.08004
9	Ce-ZnO (2)	0.5075	0.1612
10	Ce-ZnO (3)	0.5318	0.04224
34	Ce-ZnO (4)	0.5017	0.07967
35	Ce-ZnO (5)	0.5182	0.0823
19	TiO ₂ (1)	0.5119	0.0813
20	Zn-TiO ₂ (2)	0.5016	0.07965
22	TiO ₂ (4)	0.5167	0.08207
23	TiO ₂ (5) Ticari	0.5077	0.08062
24	Zn-TiO ₂ (6)	0.5141	0.08165
26	SiO ₂ (1)	0.5016	0.07965
28	SiO ₂ (2)	0.5145	0.08171
15	Ce-SiO ₂ (1)	0.5253	0.08344
16	Ce SiO ₂ (2)	0.5013	0.0796
17	Ce SiO ₂ (3)	0.5094	0.0809
18	Ce SiO ₂ (4)	0.3381	0.0268
25	Al ₂ O ₃ (1)	0.5381	0.08548
29	Al ₂ O ₃ (2)	0.5125	0.0814
11	Ce-Al ₂ O ₃ (1)	0.5094	0.0809
12	Ce-Al ₂ O ₃ (2)	0.5144	0.0817
13	Ce-Al ₂ O ₃ (3)	0.5093	0.16175
14	Ce-Al ₂ O ₃ (4)	0.5025	0.0798

2.2.1 ZnO katalizörlerinin üretimi

Çinko oksit katalizörleri çinko asetat ($\text{ZnAc}(\text{H}_2\text{O})_2$), çinko nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$) ve çinko sülfat ($\text{ZnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$) çinko kaynaklarının sodyum hidroksit (NaOH), amonyum Hidroksit (NH_4OH), potasyum hidroksit (KOH), kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ile çöktürülmesiyle elde edilmiştir. Farklı mol oranları ve farklı çöktürme sıcaklıkları kullanılmıştır. Üretilen ZnO partiküllerine amonyum seryum (IV) nitrat ile birlikte çöktürme yöntemiyle farklı oranlarda (kütlece) seryum doplanmıştır. Çinko oksit katalizörler Çizelge 2.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.4 : Çinko oksit temelli katalizörler.

Deney No	Katalizör	Hazırlanma Metodu
2	ZnO (1)	Oda Şartlarında ZnAc'nin NaOH ile çöktürülmesi (molce 1-1)
3	ZnO (2)	Oda Şartlarında ZnAc'nin NaOH ile çöktürülmesi (molce 1-1.5)
4	ZnO (3)	40 Derecede ZnAc'nin NaOH ile çöktürülmesi (molce 1-1.125)
5	ZnO (4)	60 Derecede ZnAc'nin NaOH ile çöktürülmesi (molce 1-1)
6	ZnO (5)	Oda Şartlarında ZnAc'nin NaOH ile çöktürülmesi (molce 1-2.5)
7	ZnO (6)	70 Derecede ZnAc'nin NaOH ile çöktürülmesi (molce 1-1)
30	ZnO (8)	70 Derecede ZnAc'nin NaOH ile çöktürülmesi (molce 1-1)
31	ZnO (9)	70 Derecede ZnAc'nin NaOH ile çöktürülmesi (molce 1-1)
32	ZnO (10)	70 Derecede ZnAc'nin NaOH ile çöktürülmesi (molce 1-1)
33	ZnO (11)	70 Derecede ZnAc'nin NaOH ile çöktürülmesi (molce 1-1)
36	ZnO (12)	Oda şartlarında $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 'nin KOH ile çöktürülmesi (molce 1-1)
37	ZnO (13)	Oda Şartlarında ZnAc'nin NaOH ile çöktürülmesi (molce 1-3)
38	ZnO (14)	Oda şartlarında ZnSO_4 'ün NaOH ile çöktürülmesi (molce 1-1)
39	ZnO (15)	Oda Şartlarında ZnAc'nin NaOH ile çöktürülmesi (molce 1-0.5)
40	ZnO (16)	Oda Şartlarında ZnAc'nin NaOH ile çöktürülmesi (molce 1-2)
42	ZnO (17)	Oda şartlarında $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 'nin NH_4OH ile çöktürülmesi (molce 1-1)
43	ZnO (18)	Oda şartlarında ZnSO_4 'ün NaOH ile çöktürülmesi (molce 1-1)
44	ZnO (19)	Oda şartlarında $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 'nin NH_4OH ile çöktürülmesi (molce 1-1)
45	ZnO (20)	Oda Şartlarında ZnSO_4 'ün CaOH ile çöktürülmesi (molce 1-1)
46	ZnO (21)	Oda şartlarında $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 'nin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile çöktürülmesi (molce 1-1)
27	Ag-ZnO (7)	Gümüş Doplu ZnO Kütlece %0.1 Gümüş
21	Ti-ZnO (7.2)	Oda Sıcaklığında Titanyum Doplu ZnO. (1-1 Ti)
8	Ce-ZnO (1)	Oda Sıcaklığında Seryum Doplu ZnO. (1-0.25 CE)
9	Ce-ZnO (2)	Oda Sıcaklığında Seryum Doplu ZnO. (1-0.5 CE)
10	Ce-ZnO (3)	Oda Sıcaklığında Seryum Doplu ZnO. (1-1 CE)
34	Ce-ZnO (4)	Oda Sıcaklığında Seryum Doplu ZnO. (Kütlece %0.05)
35	Ce-ZnO (5)	Oda Sıcaklığında Seryum Doplu ZnO. (Kütlece %0.5)

2.2.2 Al₂O₃ katalizörlerin üretimi

Alümina üretimi için alüminyum nitrat (Al(NO₃)₃.9H₂O, %95) ve amonyum bikarbonat (NH₄HCO₃, 98%) sulu çözeltileri kullanılmıştır (Yoshida, 2003). Alüminyum nitrat çözeltisi amonyum bikarbonat çözeltisine damla ile eklenerek alüminyum katyonları oluşturulması sağlanmıştır. Amonyum bikarbonat yerine sodyum bikarbonat'ın kullanıldığı denemeler de mevcuttur. 70°C sıcaklıkta gerçekleştirilen işlemde pH 7,5-8,5 aralığında tutulmuştur. Çöken kısım 3 saat yaşlandırma işleminden sonra filtrelenerek saf su ve etanol ile yıkanmıştır, oda sıcaklığında kurutularak 550°C 'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kalsinasyon şartları çeşitlendirilmiştir. Ce doplaması %0.1-%0.2-%0.3-%0.4 olacak şekilde kuru emdirme yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörler ve hazırlanma metodu detayları Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5 : Alümina katalizörler ve partikül hazırlama parametreleri.

Deney No	Katalizör	Hazırlama Metodu
25	Al ₂ O ₃ (1)	0.066 Alüminyum Nitrat çözeltisi 0.125 Sodyum Bikarbonata damla damla eklenmiştir. 400 ml distile su ile yıkandıktan sonra 550 Derecede 5 saat kalsine edilmiştir.
29	Al ₂ O ₃ (2)	0.066 Alüminyum Nitrat çözeltisi 0.125 Sodyum Bikarbonata damla damla eklenmiştir. 400 ml distile su ile yıkandıktan sonra 800 Derecede 4 saat kalsine edilmiştir.
14	Ce-Al ₂ O ₃ (4)	0.028 Alüminyum Nitrat çözeltisi 0.342M Amonyum Bikarbonata damla damla eklenmiştir. 175 ml distile su ile yıkandıktan sonra 580 Derecede 5 saat kalsine edilmiştir. Kuru Emdirme ile %0.4 CE doplaması yapılmıştır.
11	Ce-Al ₂ O ₃ (1)	0.0066 Alüminyum Nitrat çözeltisi 0.125M Amonyum Bikarbonata damla damla eklenmiştir. 400 ml distile su ile yıkandıktan sonra 550 Derecede 5 saat kalsine edilmiştir. Kuru Emdirme ile %0.1 CE doplaması yapılmıştır.
13	Ce-Al ₂ O ₃ (3)	0.066 Alüminyum Nitrat çözeltisi 0.125M Sodyum karbonata damla damla eklenmiştir. 400 ml distile su ile yıkandıktan sonra 800 Derecede 4 saat kalsine edilmiştir. Kuru Emdirme ile %0.3 CE doplaması yapılmıştır.
12	Ce-Al ₂ O ₃ (2)	0.066 Alüminyum Nitrat çözeltisi 0.125 Sodyum Bikarbonata damla damla eklenmiştir. 400 ml distile su ile yıkandıktan sonra 550 Derecede 5 saat kalsine edilmiştir. Kuru Emdirme ile %0.2 CE doplaması yapılmıştır.

2.2.3 SiO₂ katalizörlerin üretimi

Silika katalizörlerin üretimi için Stöber ve sol-jel metotları kullanılmıştır (Stöber, 1968). Tetraetilortosilikat ve etanol karışımına amonyum hidroksit (NH₄OH), saf Su ve Etanol eklenerek 6 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çözelti 45°C de buharlaştırılarak, 10°C/dk ile 1000°C de 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. Sol-jel metodunda ise TEOS, Etanol ve Su karışımının sıcaklığı 1°C/dk hızda arttırılarak 100°C’de beyaz sol elde edilmiştir. Jelleşme gözlendikten sonra filtrelenip kurutulan silikalar 500°C’de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Ce doplaması kuru emdirme metodu ile gerçekleştirilmiştir. Islak emdirme yöntemi ile yapılan doplama işleminde 1 gr SiO₂ katalizör partikülü ve doplanılmak istenilen oranda Ce içeren Ce(NO₃)₃ tuzunun 50ml hacimdeki sulu çözeltisi karıştırılarak ısıtılmıştır. Su tamamen buharlaştıktan sonra elde edilen doplu katalizör kurutularak 500°C’de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kuru emdirme yönteminde doplanmak istenilen malzemenin sulu çözeltisinin hacmi destek katalizörün por (gözenek) hacmini dolduracak ölçüde kullanılmıştır. Dopant malzemenin katalizörün kafes yapısına yerleşebilmesi için ısıtım işlem uygulanarak üretilen katalizörler 500°C’de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Katalizörler ve metot detayları Çizelge 2.6’da verilmiştir.

Çizelge 2.6 : SiO₂ temelli katalizörler.

Deney No	Katalizör	Hazırlama Metodu
15	Ce-SiO ₂ (1)	Stöber metoduyla çöktürme ile 0.09 mol TEOS. 0.5 MOL EtOH. 0.03 mol su karışımına 0.12 mol amonyum hidroksit eklenerek karıştırılmıştır. Islak Emdirme Yöntemiyle Seryum Doplanmıştır.
16	Ce-SiO ₂ (2)	Stöber metoduyla çöktürme ile 0.01 mol TEOS. 0.5 MOL EtOH. 0.03 mol su karışımına 0.72 mol amonyum hidroksit eklenerek karıştırılmıştır. Islak Emdirme Yöntemiyle Seryum Doplanmıştır.
17	Ce-SiO ₂ (3)	Stöber metoduyla çöktürme ile 0.04 mol TEOS. 0.5 MOL EtOH. 0.03 mol su karışımına 0.12 mol amonyum hidroksit eklenerek karıştırılmıştır. Islak Emdirme Yöntemiyle Seryum Doplanmıştır.
18	Ce-SiO ₂ (4)	Stöber metoduyla çöktürme ile 0.01 mol TEOS. 0.5 MOL EtOH. 0.03 mol su karışımına 0.36 mol amonyum hidroksit eklenerek karıştırılmıştır. Islak Emdirme Yöntemiyle Seryum Doplanmıştır.
26	SiO ₂ (1) (Sol-Jel)	Sol-jel metoduyla 100 ml TEOS. 200 ml EtOH. 0.03 mol su karışımına 120ml mol amonyum hidroksit eklenerek karıştırılmıştır.
28	SiO ₂ (2) (Çöktürme)	(Stöber, 1968) metodu kullanılmıştır.

2.2.4 TiO₂ katalizörlerinin üretimi

Titanyum dioksit partikülleri saf suya titanyum isopropoksitin (TTIP) (Sigma Aldrich) damla damla eklenmesi ile çöktürülmüştür. Alkoksit hidrolizi ile birlikte çöken sulu TiO₂ partikülleri santrifüj edildikten sonra saf su ve etanol ile yıkanarak, 80°C’de 12 saat boyunca kurutulmuştur. 400°C’de 2 saat boyunca kalsine edildi. Sol-jel prosesi ile elde edilen TiO₂ partikülleri ise asetik asit ve titanyum isopropoksitin karışımına (1/3) su eklenerek sıcaklığın 60°C ye artırılması ile elde edilmiştir. 110°C de kurutulan partiküller 550°C de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir (Buraso vd., 2018; Delekar vd.,2012). Zn doplaması %0.1 olacak şekilde ıslak emdirme ve kuru emdirme yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörler ve hazırlanma metodu detayları Çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.7 : TiO₂ temelli katalizörler.

Deney No	Katalizör	Hazırlama Metodu
19	TiO ₂ (1)	Sol-jel prosesi ile elde edilen TiO ₂ partikülleri ise asetik asit ve TTIP karışımına (1/3) su eklenerek sıcaklığın 60°C ye artırılması ile elde edilmiştir. 110°C de kurutulan partiküller 550°C de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. (Buraso vd. (2018), Delekar vd. (2012)).
20	Zn-TiO ₂ (2)	Zn doplaması %0.1 olacak şekilde ıslak emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Partiküller Sol Jel ile üretilmiştir.
22	TiO ₂ (4)	Titanyum dioksit partikülleri ise saf suya titanyum isopropoksitin (Sigma Aldrich) damla damla eklenmesi ile çöktürülmüştür. Alkoksit hidrolizi ile birlikte çöken sulu TiO ₂ partikülleri santrifüj edildikten sonra saf su ve etanol ile yıkanarak, 80°C’de 12 saat boyunca kurutulmuştur. 400°C’de 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. (Buraso vd. (2018), Delekar vd. (2012)).
23	TiO ₂ (5) (P25)	Ticari olarak satın alındı. TiO ₂ -P25 (Degussa)
24	Zn-TiO ₂ (6)	Zn doplaması %0.1 olacak şekilde ıslak emdirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Partiküller çöktürme ile üretilmiştir.

2.2.5 Katalizörlerin karakterizasyonu

Üretilen katalizörlerin karakterizasyonu, XRD, SEM ve UV-VIS-NIR analizleri ile yapılmıştır. Bu analizler ile faz içerikleri, kristal boyutları, kafes parametreleri, partikül boyutları ve bant aralıkları (band gap) hesaplanmıştır.

2.2.5.1 UV-VIS-NIR analizleri ve bant aralıkları

UV-VIS-NIR analizleri Shimadzu UV3800 cihazı ile yapılmıştır. Enerji bant aralıkları Kubelka-Munk fonksiyonuna göre hesaplanmıştır. Kubelka-Munk fonksiyonu düşük absorpsiyon yapan malzemelerin konsantrasyon bilgisini veren bir fonksiyondur. Kubelka-Munk fonksiyonu denklem 2.1’de verilmiştir, burada R reflektans verisidir (Tighe, 2013). Kubelka-Munk fonksiyonu ile bant aralıklarına geçiş denklem 2.2’de verilmiştir. Burada $h\nu$ foton enerjisini ifade ederken, çizilecek olan $(F(R) * h\nu)^2 - h\nu$ grafiğinin teğetsel eğimi bant aralığını verir. Bu denklem 2.2’de gösterilmiştir.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2 * R} \quad (2.1)$$

$$\frac{(F(R) * h\nu)^2}{h\nu} = \text{Bant Aralığı (eV)} \quad (2.2)$$

2.2.5.2 BET analizi

Katalizörlerin spesifik yüzey alanları ve por hacimleri BET cihazıyla belirlenmiştir. Partiküllerin küresel olduğu yaklaşımı ile partikül boyutları denklem 2.3’e göre hesaplanmıştır. ρ teorik yoğunluk (g/cm^3), SSA ise spesifik yüzey alanıdır (m^2/g).

$$DBET = 6 / (SSA * \rho) \quad (2.3)$$

2.2.5.3 XRD analizleri

Üretilen katalizörler için XRD spektrumlarına göre ortalama kristal boyutunu (d) ve kafes parametreleri (a ve c) hesaplanmıştır. Ortalama Kristal boyutu (d) Debye-Scherrer denklemine göre belirlenmiştir. Kafes parametreleri, a ve c ise 100 ve 002 standart kristallerine göre hesaplanmıştır (Cullity, 1978; Kelsall, 2005). Hesaplama kullanılan denklemler denklem 2.4 ile 2.6 aralığında verilmiştir. β maksimum yoğunluk değerine sahip pikin yarı yüksekliğindeki genişliği, K , 0.9 olarak alınan sabit, λ x-ray dalga boyu ve θ ise Bragg (maksimum pikin belirttiği açı) açısıdır.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2.4)$$

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (2.5)$$

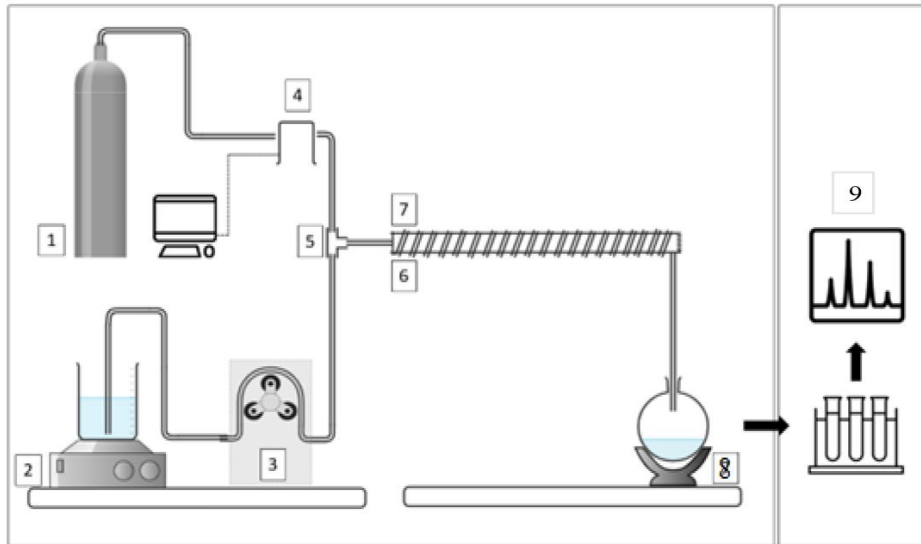
$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (2.6)$$

2.2.5.4 SEM Analizleri

Çinko Oksit partiküllerinde kalsinasyon öncesi ve sonrasında SEM analizi yapılmıştır. Partiküllerin morfolojileri ve yapı özellikleri Zeiss Supra 50 VP ile ikincil elektron görüntü (SEI) modunda analiz edilmiştir.

2.3 Deney Sistemi, Deneylerin Yapılışı ve Ürünlerin Analizi

Deney sistemi basit biçimde üç bölgeye ayrılabilir. Şekil 2.1’de besleme bölgesi (1,2,3,4 No’lu elemanlar), faz buluşması ve reaksiyon bölgesi (5,6,7 No’lu elemanlar) ve numune toplama/analiz bölgesi (8 No’lu eleman) bu üç bölgeyi göstermektedir. Bu üç bölge proses sırasıyla bölüm 2.3.1, 2.3.2 ve 2.3.3’te açıklanmıştır. Deneylerin tamamı oda sıcaklığında (20 °C) gerçekleştirilmiştir. Sisteme ışık haricinde herhangi bir enerji kaynağıyla enerji verilmemiştir.



Şekil 2.1 : 1) Karbondioksit tankı, 2) Karıştırıcı, 3) Peristaltik pompa, 4) Gaz faz akış regülatörü, 5) T-Junction elemanı, 6) 40W, 365nm UV-A Lamba, 7) UV-A geçirgen 1 mm iç çapa sahip minikanal, 8) Ürün toplama 9) GC-MS analiz cihazı.

2.3.1 Besleme bölgesi

Besleme bölgesi mini kanal içerisinde sıvı ve gaz fazı oluşturmayı amaçlayan ve bu fazların sisteme beslendiği araçları içeren bölgedir. Taylor akış modeli oluşturmak amaçlandığından buradaki konfigrasyonun hedefi kanal içerisindeki fazları yaklaşık hacimlerde olacak şekilde dağıtmaktır.

Gaz faz akışı Şekil 2.1’de 1 numara ile gösterilen karbondioksit tankından yaklaşık 1-1,5 bar gösterge basıncında sağlanmıştır. Gaz akışı, Şekil 2.1’de 4 numaralı eleman olan akış regülatörü Bronkhorst EL-FLOW FG-110C cihazı ile kontrol edilmektedir. 10 ml CO₂/dk hacimsel gaz beslemesi yapılmış olup cihaz kalibrasyonu hava ile yapıldığından 50 ml/dk hava beslemesi kullanılmıştır. Hava/CO₂ dönüşümü denklem 2.7’de gösterildiği gibi yapılmıştır. “F” ml/dk cinsinden besleme debisini, “sG” ise spesifik graviteyi ifade etmektedir. Havanın spesifik gravitesi 1 ve karbondioksitin spesifik gravitesi ise 1,57 olarak alınmıştır (Engineering ToolBox, 2003). Gaz beslemesi maksimum pompa beslemesi olan 10 ml/dk metanol debisi ile eşit olacak şekilde regüle edilmiştir. Akış, cihazın FLOW-BUS modülüyle regüle edilmiştir. Bronkhorst marka akış kontrolörü şekil 2.2’de gösterilmiştir.

$$F_{CO_2} = F_{hava} * \left(\frac{sG_{hava}}{sG_{CO_2}} \right)^2 = 25 * \left(\frac{1}{1,57} \right)^2 = 10,14 \text{ mlCO}_2/\text{dk} \quad (2.7)$$



Şekil 2.2 : Bronkhorst EL-FLOW FG110C (BronkhorstHigh-TechBV,2022).

Sıvı faz 30 W gücündeki Cole-Parmer Ismatec ISM947C peristaltik pompa ile sağlanmıştır. Şekil 2.1’de 2 numara ile gösterilen karıştırıcı ve beher sistemi üzerinde üzerinde metanol ve heterojen katalizör karışımı hazırlanmıştır. Heterojen katalizör çözeltisi 20 ml metanol için 0,07960-gram katalizör tartımlarıyla hazırlanmıştır. Bu hesaplama denklem 2.8’de ve denklem 2.10’da verilmiş olup bu denklemde M_{kat} katalizör kütlesini ifade eder. $V_{metanol}$ $M_{metanol}$ ve $\rho_{metanol}$ ifadeleri metanol hacmini, kütlesini ve yoğunluğu ifade etmektedir. Metanol yoğunluğu tedarikçi firmanın bilgi formundan alınmış olup 20°C’de 0,792 g/ml’ (Isolab.de).

$$\frac{M_{kat}}{M_{kat} + M_{metanol}} = \%0,5 \quad (2.8)$$

$$M_{kat} = \frac{M_{metanol} * 0,005}{1 - 0,005} = \frac{V_{metanol} * \rho_{metanol} * 0,005}{1 - 0,005} \quad (2.9)$$

$$M_{kat} = \left(20ml * \frac{0,792g}{ml} \right) * \frac{0,005}{0,995} = 0,07960g \quad (2.10)$$

İçerisinde fotokatalizör bulunan sıvı faz, Şekil 2.1’de 2 numara ile gösterilen karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sıvı fazda karıştırma işlemi devam ederken Şekil 2.1’de 3 numara ile gösterilen peristaltik pompa yardımıyla çekilerek sisteme beslenmiştir. Burada sıvı faz akış hızı olarak pompanın (Şekil 2.3) maksimum kapasitesi olan 10ml Metanol/dk hızında çalışılmıştır.



Şekil 2.3 : Cole-Parmer Ismatec ISM947C IP-N dijital peristaltik pompa.

2.3.2 Reaksiyon bölgesi

Besleme bölgesinden alınan sıvı ve gaz faz şekil 2.1’de 5 numara ile gösterilen T-junction aparatında buluşturulup mini kanal içerisinde Taylor akışı oluşturulmuştur. T junction aparatının çıkışındaki kanal UV-A geçirgen, 5500 mm uzunluğunda ve 1mm iç çapındaki minikanaldır. Toplam reaktör hacminin hesaplanması denklem 2.11 ile verilmiştir.

$$V_{reaktör} = \pi r_{iç}^2 * h = \pi * 0.5 * 5500 = 4319.7mm^3 = 4.3197ml \quad (2.11)$$

Burada $V_{reaktör}$ reaktör hacmini, $r_{iç}$ kanal yarıçapını ve h kanal uzunluğunu temsil etmektedir. Kanal ve akış özellikleri Çizelge 2.8’de verilmiştir.

Çizelge 2.8 : Reaktör özellikleri ve işletim parametreleri.

Deney Sistemi Özellikleri	
Kanal Uzunluğu (h)	5500mm
Kanal İç çapı ($r_{iç}$)	1 mm
Kanal Toplam Hacmi (V_r)	4.3197 ml
Metanol Besleme Hızı (F_m)	10 ml/dk
Karbondioksit Besleme Hızı (F_{CO_2})	10 ml/dk
Ortalama İlk Damla Süresi (t_d)	26 saniye

Kanal içerisindeki akış dinamiği hakkında yorum yapabilmek için her bir deney için Reynolds sayıları hesaplanmıştır. Reynolds sayısı akışkanın atalet kuvvetlerinin viskoz kuvvetlerine oranı olup akış içerisindeki dinamiği anlamamızda ve kütle transferi hakkında yorum yapabilmemize yardımcı olur (Abiev ve diğ., 2019). Reynolds sayısı denklem 2.12’de verilmiştir. Bu denklemde ρ ($\frac{kg}{m^3}$) akışkan yoğunluğunu, V (m/s) sıvı fazın çizgisel hızı, d spesifik uzunluğu (m) (daire kesit alanına sahip kanallar için çapa eşittir.) ve μ ($\frac{kg}{ms}$) dinamik viskoziteyi ifade etmektedir.

$$N_{re} = \frac{\rho V d}{\mu} \quad (2.12)$$

Reynolds sayısının hesaplanması için çizgisel hız parametresi 2 metot ile hesaplanmıştır. Bu metotların ilki sıvı faz hacimsel besleme hızının kanal kesitine

bölünmesidir. Sistem hakkında ortalama Reynolds sayısına ulaşmak için kullanılmıştır. Bu hesaplamalar denklem 2.13 ve 2.14’de verilmiştir. Burada yoğunluk ve dinamik viskozite değerleri tedarikçi firmadan alınmış olup oda sıcaklığındaki methanol için geçerlidir. 10 ml/dk hacimsel akış hızı m³/saniye birimine çevrilerek kullanılmıştır.

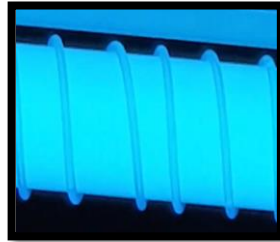
$$V = \frac{F_{metanol}}{A_{kanal}} = \frac{F_{metanol}}{\pi r_{iç}^2} = \frac{\frac{1 * 10^{-5} m^3}{60 saniye}}{7.8538 * 10^{-7} m^2} = 0.212 m/s \quad (2.13)$$

$$N_{re} = \frac{\frac{792 kg}{m^3} * \frac{0,212 m}{s} * 0,001 m}{544 * 10^{-6} Pa.s} = 308.647 \quad (2.14)$$

Diğer metot ise kanal uzunluğunun kalma süresine bölünmesiyle elde edilmiştir. Bu sebeple her deneme için sıvı fazın kanal içerisine girme ve çıkma zamanları kaydedilerek kalma süreleri hesaplanmıştır.. Bu yöntem denklem 2.15’te verilmiş olup L kanal uzunluğunu, Δt ise kalma süresini ifade etmektedir. 10 ml/dk gaz-sıvı beslemesi ile yapılan denemelerde ortalama kalma süresi veya ilk damlanın sistemden çıktığı süre ortalama 26,5 saniye ve ortalama Reynolds sayısının 303 olduğu görülmüştür. Veriler MİNİTAB® paket programıyla incelenmiştir ve veri dağılımların normal olduğu görülmüştür.

$$V = \frac{L}{\Delta t} \quad (2.15)$$

Akış reaktörü şekil 2.3’te gösterildiği gibi UV-A geçirgen mini-kanalın lamba etrafına aralıklı spiral biçiminde sarılarak oluşturulmuştur. Reaktör boyunca 40W gücündeki UV-A lamba ile (SYLVANIA F40W T12 BL368-48) 365 nm dalga boyuna sahip radyasyona maruz bırakılmıştır. Kullanılan mini kanal UV-A geçirgendir.



Şekil 2.4 : Radyasyon kaynağı lamba ve UV-A Geçirgen mini-kanal sarımı.

2.3.3 Numune toplama ve ürün analizi

Kanal içerisindeki akışı tamamlayan sıvı faz şekil 2.1’de 8 numara ile gösterilen balon içerisinde toplanmıştır. Deneyler tamamlandıktan sonra sıvı faz şırınga yardımıyla filtreden geçirilerek numune saklama tüplerine 2 örnek olarak alınmıştır. Filtre arkasında kalan katı fotokatalizörler ise yeniden kullanılmak üzere kurumaya bırakılmıştır.

Toplanan numuneler içerisindeki sıvı faz organik yapıları tayin edebilmek için gaz kromatografisi kullanılmıştır. Gaz kromatografisi organik yapıların uçuculuk farkından yararlanılarak spesifik sinyaller elde edilen bir analiz yöntemidir. Bu çalışmada analizler SHIMADZU marka GC-2014 (cihazın görüntüsü şekil 2.5’te verilmiştir.) ve AGİLENT marka 7890-GC/5975-MSD gaz kromatogramı ve entegre kütle spektroskopisi cihazı kullanılmıştır. SHIMADZU marka GC cihazı ile yapılan analizde pik alanlarıyla konsantrasyonlar hesaplanırken AGİLENT marka GC cihazı kütle spektroskopisi ile birlikte kullanılarak elde edilen piklerin teşhisi yapılmıştır.



Şekil 2.5 : SHIMADZU CG-2014.

Gaz kromatografisi hareketli faz ve kolon ve dedektör (FID) ile çalışır. Kolon, hareketli fazın üstünden hareket ettiği ve gaz fazın taşınmasını sağladığı inert bir yapıdır. Bu çalışmada iki kromatogramda da kolon olarak RESTEK marka RTX-5 model kolon kullanılmış olup kolon özellikleri Çizelge 2.9’de verilmiştir. Kolonun görüntüsü Şekil 2.6’da verilmiştir.

Çizelge 2.9 : GC kolon özellikleri.

GC Kolon Özellikleri	
Kolon İsmi	RTX-5
Kolon Uzunluğu	30 M
Kolon İç Çapı	0.25mm
Film Kalınlığı	0.25 µm

Hareketli faz ise sıcaklık etkisiyle gaz fazına geçmiş olan organik yapıyı kolon boyunca taşır ve dedektöre ulaştırır. Hareketli faz (Taşıyıcı faz) gaz inert bir gaz olup analiz edilen yapı ile tepkime vermez. Bu çalışmada taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmış olup taşıyıcı gaz özellikleri ve besleme bilgileri Çizelge 2.10’da verilmiştir.

Çizelge 2.10 : GC taşıyıcı gaz özellikleri.

Taşıyıcı Gaz Özellikleri	
Taşıyıcı Gaz	Helyum
Akış Kontrolü	Çizgisel Hız
Basınç	1.3 Bar
Toplam Hacimsel Akış	10 ml/dakika
Kolon Hacimsel Akış	2 ml/dakika
Çizgisel Hız	40.2 cm/sn
Giderme Akışı Hızı	3 ml/dk
Ayrırma Oranı	2.50

Kromatogram, kolon içerisindeki sıcaklığı belirli aralıklarla arttırarak numune içerisinde farklı uçuculuklara sahip organik yapıların taşıyıcı faz ile sürüklenmesine ve dedektöre ulaşmasını sağlar. Burada sıcaklık arttırılırken izlenen yola “Sıcaklık Metodu” denir. Kromatogram sıcaklık metodunda belirtilen hızda, hedef sıcaklığa geldiğinde tutma süresi boyunca bekler ve bu sürenin bitmesinin ardından sonraki hız

ile yeni sıcaklık hedefine ilerler. Bu çalışmada kullanılan metot Çizelge 2.11’de gösterilmiş ve Şekil 2.7’de görselleştirilmiş olan sıcaklık metodu kullanılmıştır. İkinci kromatogramda ise Şekil 2.8’de gösterilen metot kullanılmıştır.



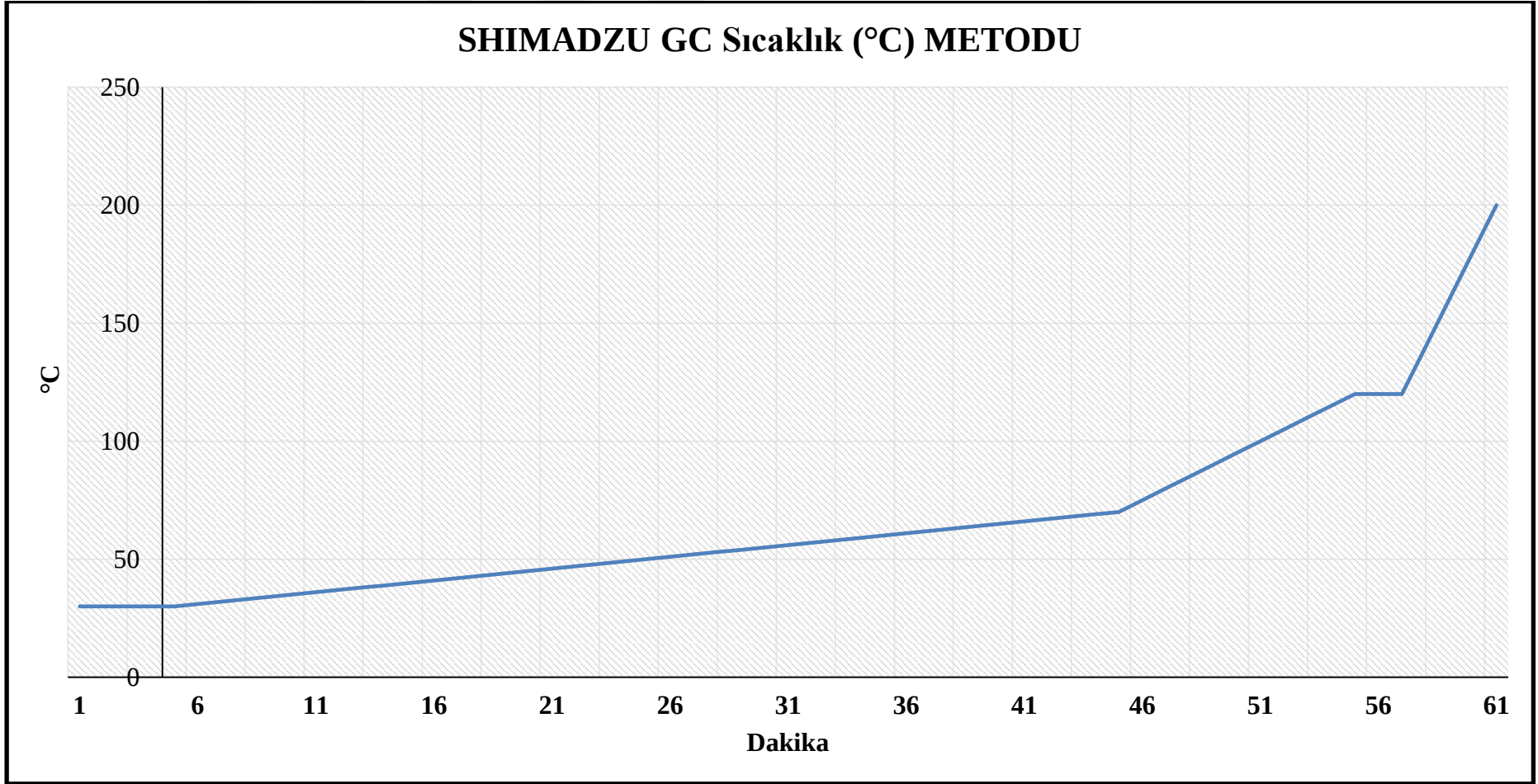
Şekil 2.6 : RESTEK RTX-5 kolonu.

Çizelge 2.11 : GC sıcaklık metodu.

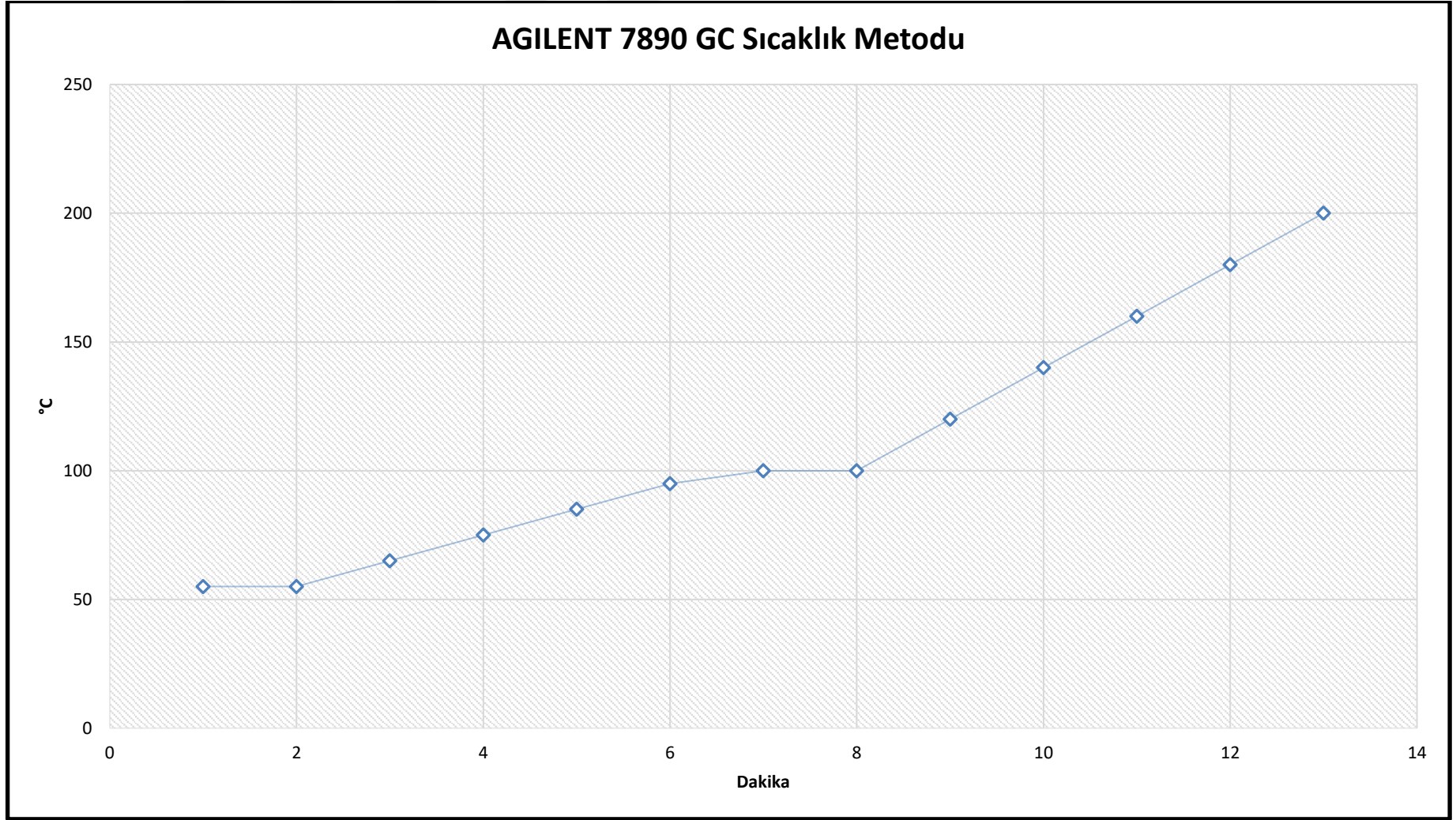
Hız (°C/dk)	Sıcaklık Hedef (°C)	Tutma Süresi (dakika)
-	30	5
1	70	0
5	120	2
20	200	0

Bu metotlar ile elde edilen kromatogram sonuçları, pik alanları ve inert faz üzerinden yorumlanmıştır. Sıvı fazdaki inert içeriği ve kromatogramda kaçınıcı dakikada pik verdiği bilindiğinden referans numuneye göre oluşacak yeni piklerin konsantrasyon değerleri bu yöntem ile hesaplanmıştır. Matematiksel olarak denklem 2.16 ‘daki gibi ifade edilmiştir. Burada C_x ve C_{inert} , herhangi bir x yapısının ve inert fazın konsantrasyonunu, A_{inert} ve A_x inert fazın ve herhangi bir x yapısının gözlenen pik alanını ifade eder.

$$C_x = C_{inert} * \frac{A_x}{A_{inert}} \quad (2.16)$$



Şekil 2.7 : SHIMADZU marka cihaz ile yapılan GC sıcaklık metodu.



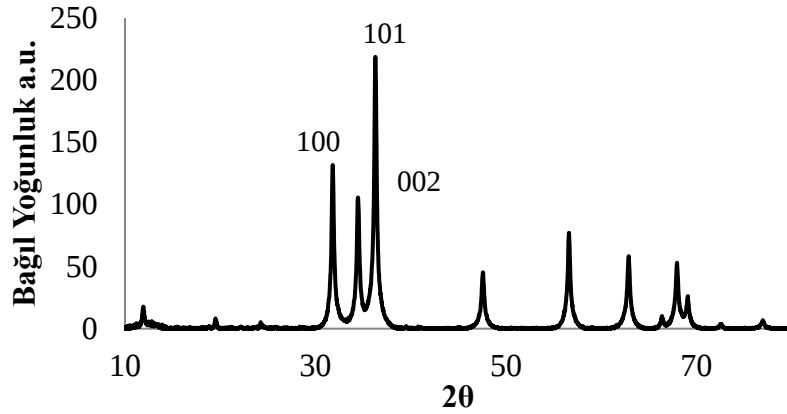
Şekil 2.8 : AGILENT marka cihaz ile yapılan GC sıcaklık metodu.

3. BULGULAR

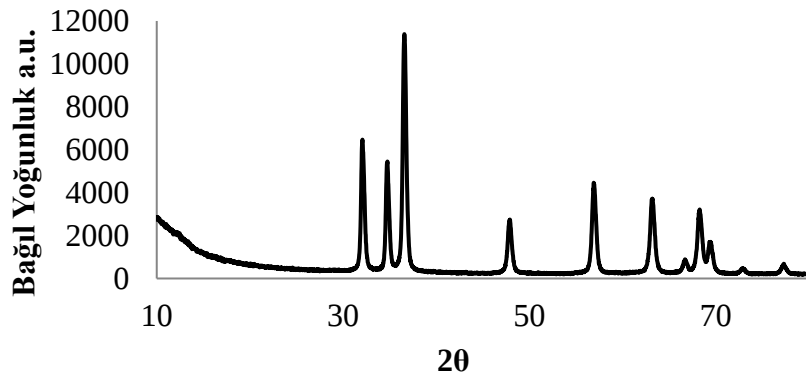
3.1 Karakterizasyon Bulguları

3.1.1 XRD

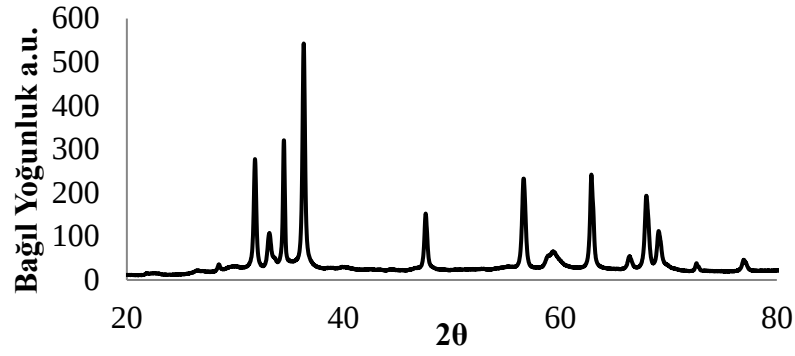
ZnO katalizörlerde, Üretilen partiküllerin XRD spektrumları standart (JCPDS: 36-1451) (Behnaz, 2017) ile karşılaştırıldığında ZnO için en kararlı faz olan hekzagonal wurtiz yapısında oldukları görülmektedir (Khan, 2017). Dopsuz ZnO için yapılan XRD difraktogramı Şekil 3.1 ve Şekil 3.3'te verilmiştir. 50°C sıcaklıkta sentezlenen partikül ZnO (8)'de 28.5° değerinde ekstra bir pik oluşmuştur. Şekil 3.2 ve 3.4'te ise Ce ve Ag doplu katalizörlerin analizleri verilmiştir.



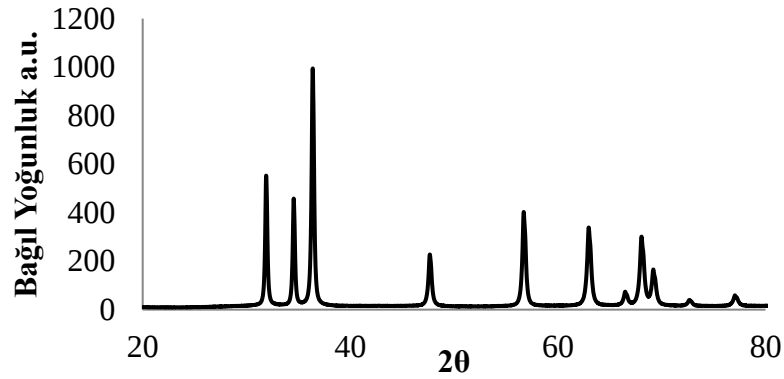
Şekil 3.1 : ZnO (1) için XRD difraktogramı.



Şekil 3.2 : Ce-ZnO (3) için XRD difraktogramı.



Şekil 3.3 : ZnO (8) için XRD difraktogramı.



Şekil 3.4 : Ag-ZnO (7) için XRD difraktogramı.

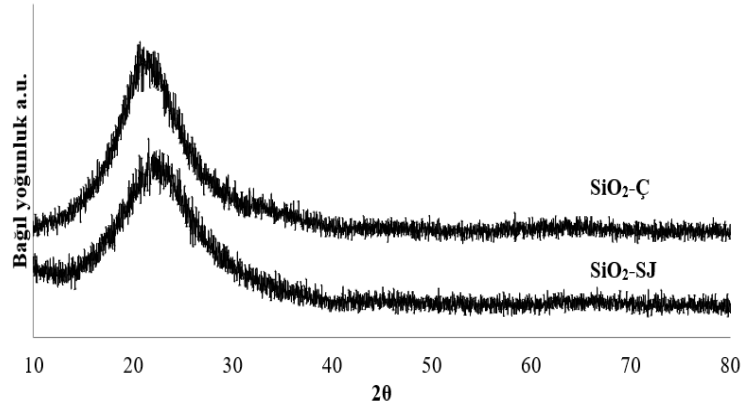
Çizelge 3.1, XRD difraktogramları verilen ZnO ve metal doplu ZnO katalizörlerinin kristal boyut ve kafes parametrelerini göstermektedir. Kafes parametrelerindeki herhangi bir değişim ZnO kafesine giren bir safsızlık veya dopant atom sebebiyle gerçekleşmektedir. Eğer doplanmak istenilen atomun iyonik çapı çinkodan küçük ise bu kafes parametrelerini düşürmekte, iyonik çapı çinkodan büyük ise kafes parametrelerini arttırmaktadır (Suwanboon, 2011). Ag, atomlarının iyonik çapı Zn atomundan büyük olduğu için kafes parametrelerinden c'nin arttığı gözlenmektedir. Ancak bu doplama etkisi a kafes parametresinin azalmasına sebep olmuştur.

Çizelge 3.1 : Kristal boyutu ve kafes parametreleri.

Katalizör	D (nm)	a (nm)	c (nm)
ZnO (5)	13.78	3.84	5.14
Ag-ZnO (7)	31.34	3.24	5.19
ZnO (1)	25.49	3.24	5.19

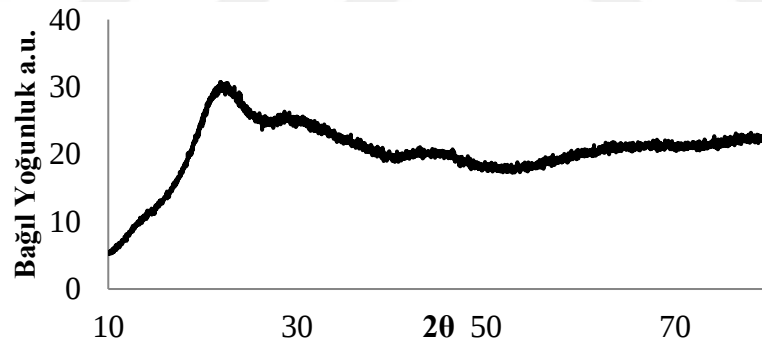
Sol Jel ve çöktürme metoduyla üretilen SiO₂ partiküllerin XRD difraktogramı şekil 3.5'te verilmiştir Her iki yöntemle üretilen silika XRD analizine bakıldığında $2\theta=21^\circ$

(SiO₂-Ç) ve $2\theta = 23^\circ$ (SiO₂-SJ) değerlerinde elde edilen uygulanan ısıtıl işleminden kaynaklı amorf pik görülmektedir (Musić, 2011).

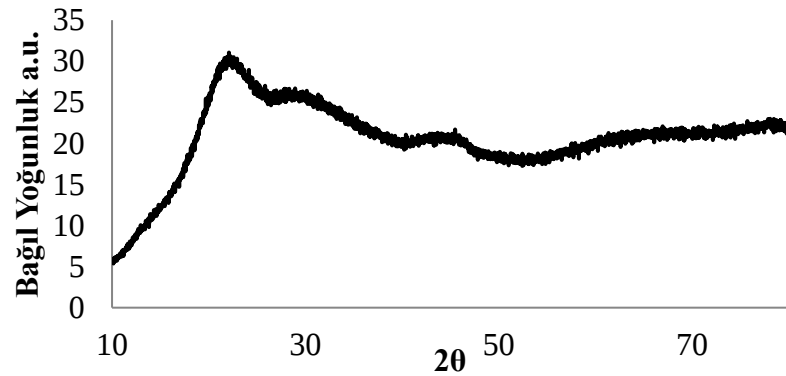


Şekil 3.5 : SiO₂ (1) – SJ, SiO₂ (2) – Ç XRD.

Keskin piklerin gözlenmemesi hazırlanan silika partiküllerinin düzenli bir kristalin yapısının olmadığını göstermektedir (Rida, 2014). Ce-SiO₂ katalizörlerinde de (Şekil 3.7) dopsuz silika XRD verilerine benzer veriler elde edilmiştir. $2\theta=28.5, 33.3, 47.5$ ve 56.4° 'te keskin piklerin oluşmaması CeO₂ varlığının olmadığını göstermektedir, bu durumda Ce atomu metal formunda doplanmıştır (Zhu ve diğ, 2013).



Şekil 3.6 : SiO₂ (1) XRD difraktogramı.



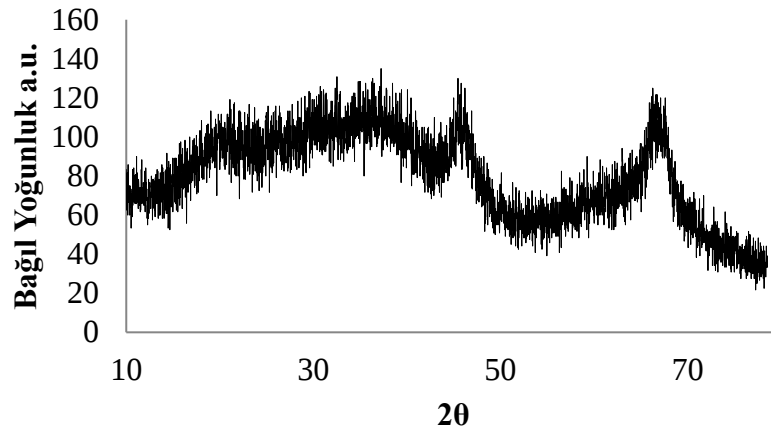
Şekil 3.7 : Ce-SiO₂ (4) XRD difraktogramı.

Çizelge 3.2’de ise SiO₂ ve Ce-SiO₂ katalizörlerinin kristal boyutları verilmektedir.

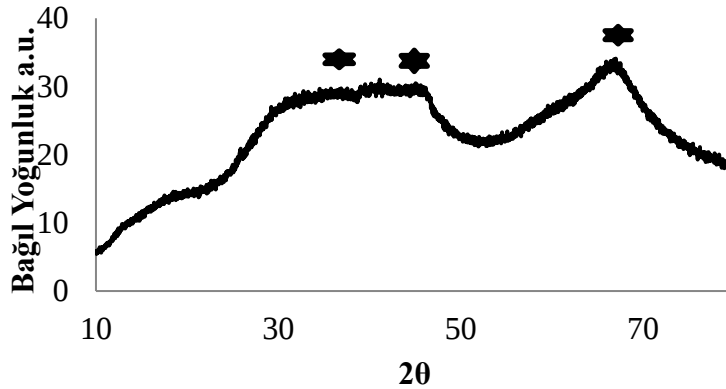
Çizelge 3.2 : SiO₂ XRD kristal boyları.

Katalizör	D (nm)
SiO ₂ -SJ	1.25
SiO ₂ -Ç	0.99
Ce-SiO ₂ (4)	0.57
Ce-SiO ₂ (1)	0.61

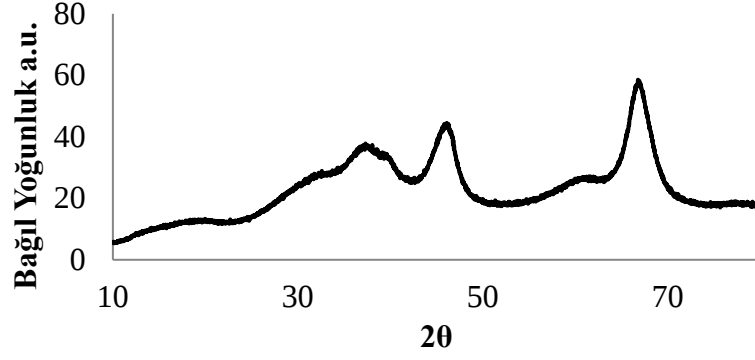
Al₂O₃ için literatürde yer alan JCPDS 29-63 standartına baktığımızda karakteristik piklerin $2\theta=36^\circ, 45^\circ$ ve 67° değerlerinde olması gerekmektedir (Hosseini, 2011). Şekil 3.8, 3.9, 3.10, 3.11’de Al₂O₃ ve metal doplu Al₂O₃ için pikler verilmiştir. Ce doplamasının varlığı $2\theta=28.5^\circ, 47.5^\circ$ ve 56.5° değerlerinde 3 çok zayıf pikin varlığı ile kanıtlanmaktadır. Sırasıyla bu pikler (1 1 1), (2 2 0) ve (3 1 1) düzlemlerinin kübik serianit yapısına ait olduğu bilinmektedir (JCPDS 34-0394).



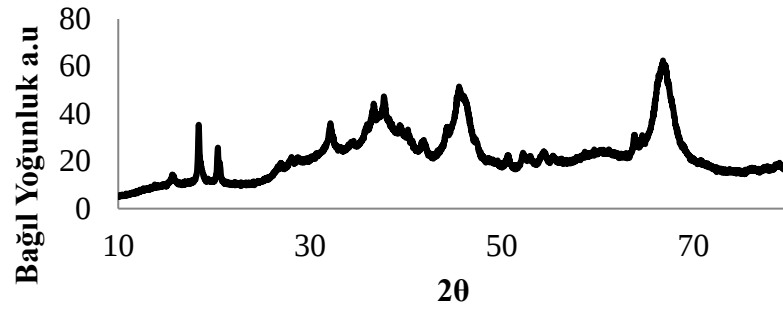
Şekil 3.8 : Al₂O₃ XRD difraktogramı.



Şekil 3.9 : Al₂O₃ (1) XRD difraktogramı.



Şekil 3.10 : Ce-Al₂O₃ (3) XRD difraktogramı.



Şekil 3.11 : Ce-Al₂O₃ (2) XRD difraktogramı.

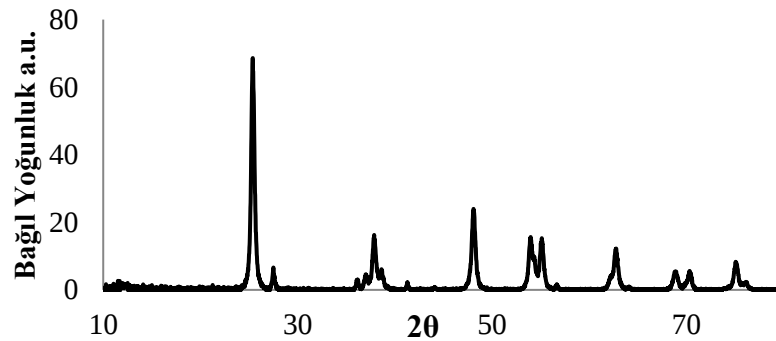
Çizelge 3.3'te ise alümina ve metal doplu alümina katalizörlerinin kristal boyutları gösterilmektedir. Bu katalizöre Ce doplaması yapıldığında alümina kristal boyutunun arttığı görülmüştür. Bunun sebebi aynı şekilde Ce iyonik çapının Al'un ($0.535\text{\AA}$) iyonik çapından büyük olmasıdır.

Çizelge 3.3 : Alümina katalizörleri için kristal boyları.

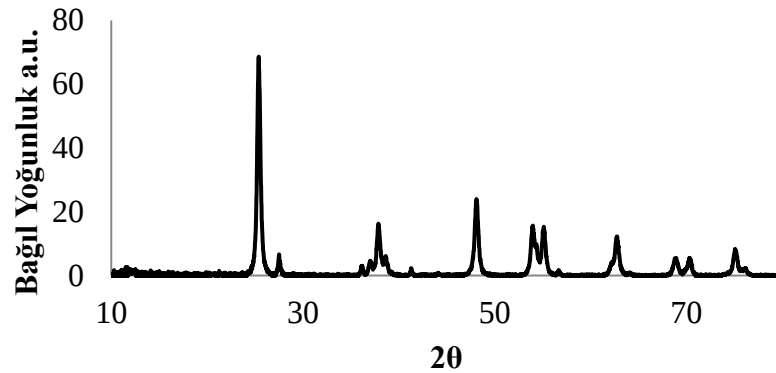
Katalizör	D (nm)
Al ₂ O ₃ -7	2.21
Ce-Al ₂ O ₃ -7-IWI	3.16
Ce- Al ₂ O ₃ -4	3.46

Titanyum dioksit partiküllerinin üretiminde titanyumun anataz fazının fotokatalitik aktivitesi rutil fazından daha yüksek olduğu için kalsinasyon sıcaklığının optimum seviyede belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu sebeple kalsinasyon sıcaklığı literatür çalışmaları da dikkate alınarak 400°C olarak belirlenmiştir. JCPDS 21-1272 ve JCPDS 21-1276 standart kart numaraları sırasıyla anataz ve rutil fazlarına aittir. Şekil 3.12 sol-jel yoluyla üretilen TiO₂ partiküllerini gösterirken, Şekil 3.13 çöktürme

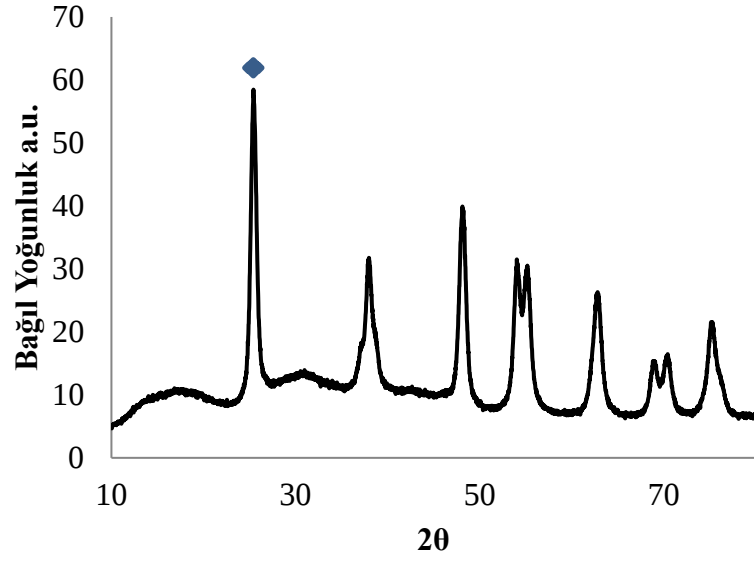
metodu ile üretilen partikülleri göstermektedir. Her iki metotta da 25.3° de gözlenen pik (101) anataz fazına aitken, sol-jel metodu ile üretilen partiküllerde gözlenen 27.4° (110) ve 36.5° (101) pikler yapıda az da olsa rutil faz bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca 25.3° (101) ve 48.1° (200) piklerinin şiddeti TiO_2 partiküllerinin kristalinitesi ile doğru orantılıdır ki sol-jel partiküllerinin kristalinitesinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Buraso, 2018). Şekil 3.14 ve 3.15’de ise Zn doplu çöktürme ve sol-jel metotları ile sentezlenen, TiO_2 katalizörlerine aittir. Zn doplaması kuru emdirme metodu ile yapılmıştır. Her iki metotta da 25.3° de gözlenen pik (101) anataz fazına aitken, sol-jel metodu ile üretilen partiküllerde gözlenen 27.4° (110) ve 36.5° (101) pikler yapıda az da olsa rutil faz bulunduğunu göstermektedir. 25.3° (101) ve 48.1° (200) piklerinin şiddeti TiO_2 partiküllerinin kristalinitesi ile doğru orantılıdır ki Zn doplu sol-jel TiO_2 partiküllerinin kristalinitesinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Buraso vd. 2018). Çizelge 3.7 ise TiO_2 katalizörlerinin kristal boyutlarını göstermektedir. ZnO ’ nun iyonik çapı ($0.74\text{\AA}$) Ti iyonik çapından ($0.605\text{\AA}$) yakın değerde olması sebebi ile Zn doplaması ile kristal boyut azalmıştır. Bu durum Zn atomunun TiO_2 kafes yapısına yerleştiğini göstermektedir.



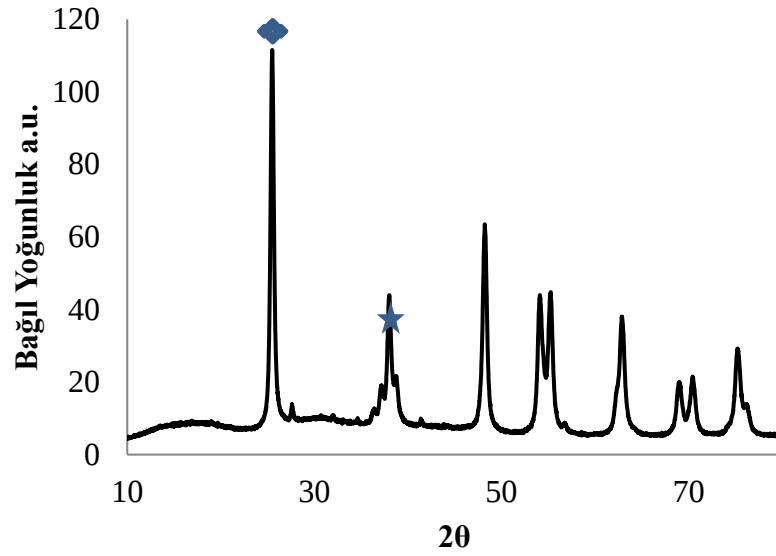
Şekil 3.12 : Sol – Jel metodu ile üretilmiş TiO_2 (1) difraktogramı.



Şekil 3.13 : Çöktürme metodu ile üretilmiş TiO_2 (4) difraktogramı.



Şekil 3.14 : Zn-TiO₂ (6) XRD difraktogramı.



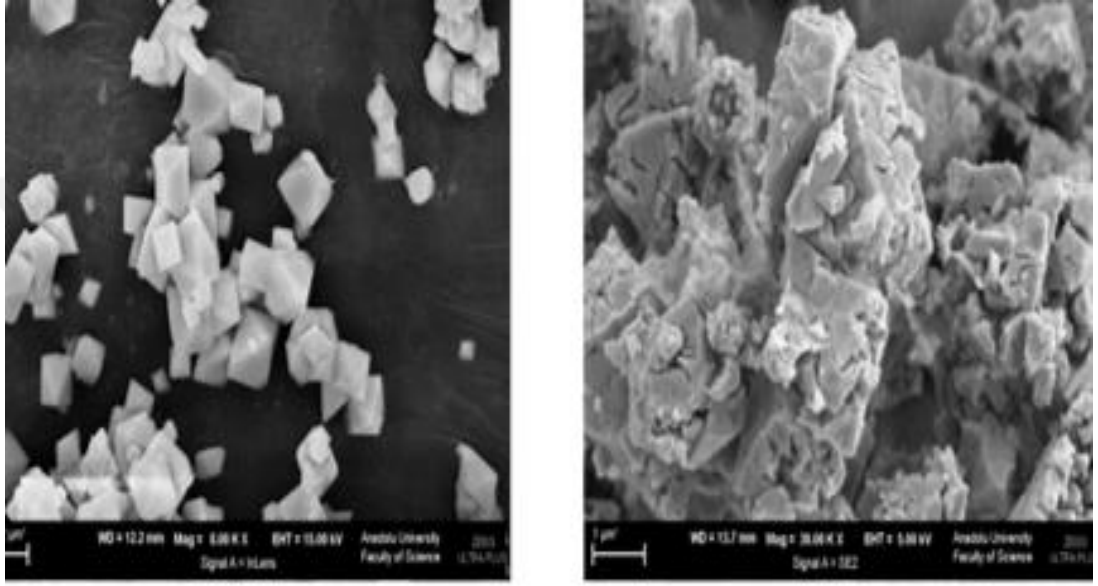
Şekil 3.15 : Zn-TiO₂ (2) XRD difraktogramı.

Çizelge 3.4 : TiO₂ katalizörlerin kristal boyları.

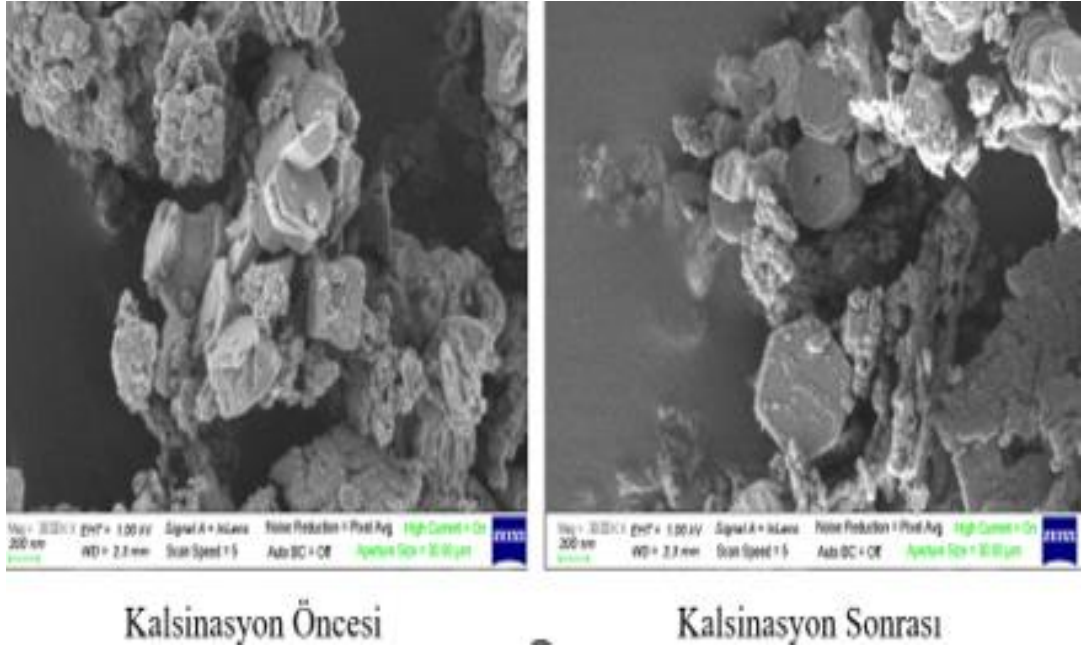
Katalizör	D (nm)
TiO ₂ (1) SJ	20.19
TiO ₂ (4) Ç	7.70
Zn-TiO ₂ (6) Ç	1.28
Zn-TiO ₂ (2) SJ	1.88

3.1.2 SEM

1/2 stokiyometrik oranlarda çöktürme metoduyla hazırlanmış çinko oksit katalizörler için kalsinasyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 3.16’da verilmiştir. Kalsinasyon sonrasında çinko oksit partikül boyutunun $2\mu\text{m}$ değerinden $1\mu\text{m}$ değerine düştüğü görülmüştür. 1/1 Stokiyometrik oranlarındaki ZnO katalizörler için SEM görüntüleri Şekil 3.17’de verilmiştir. Burada partikül boyutunun 200nm ve yapının hekzagonal olduğu görülmektedir.

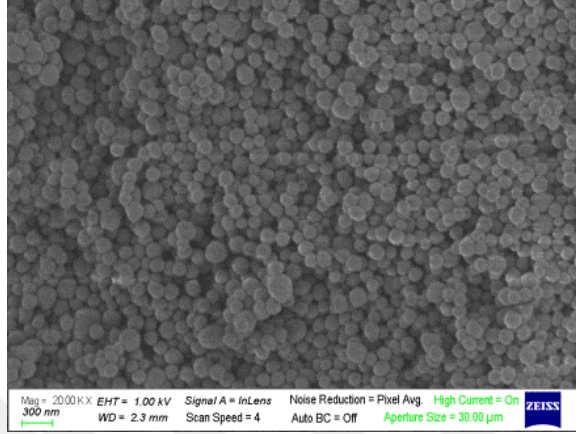


Şekil 3.16 : ZnO (16) SEM görüntüleri kalsinasyon öncesi (sol) ve sonrası (sağ)



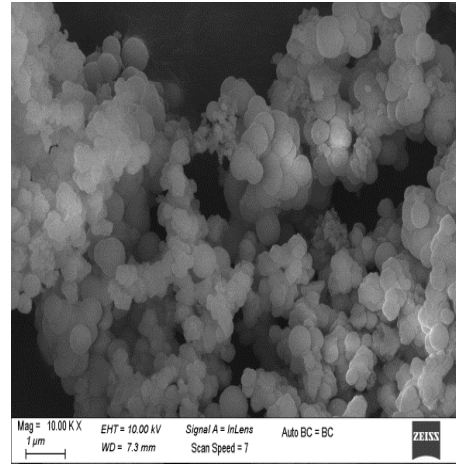
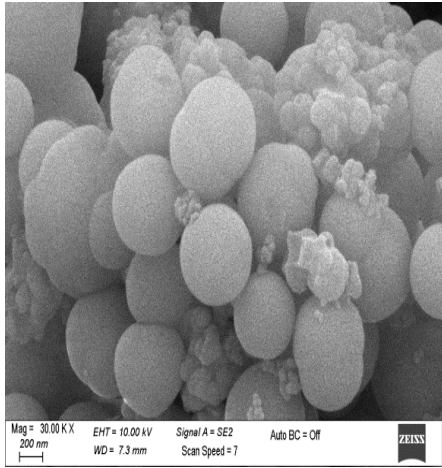
Şekil 3.17 : ZnO (1) SEM görüntüleri – kalsinasyon öncesi (sol) ve sonrası (sağ)

Şekil 3.18’de sol-jel metoduyla sentezlenen silika partiküllerinin SEM görüntüsü yer almaktadır. Elde edilen partiküllerin monodispers (eş dağılımlı) küresel partiküller oldukları görülmektedir. SEM analizlerine göre hem sol-jel hem de çöktürme metoduyla katalizörler $100\pm 5\text{nm}$ boyutlarında üretilmiştir. Partikül boyutunun amonyak, TEOS ve sıcaklık parametreleri ile kontrol edilmesi öngörülmüştür.



Şekil 3.18 : SiO₂ SEM görüntüsü.

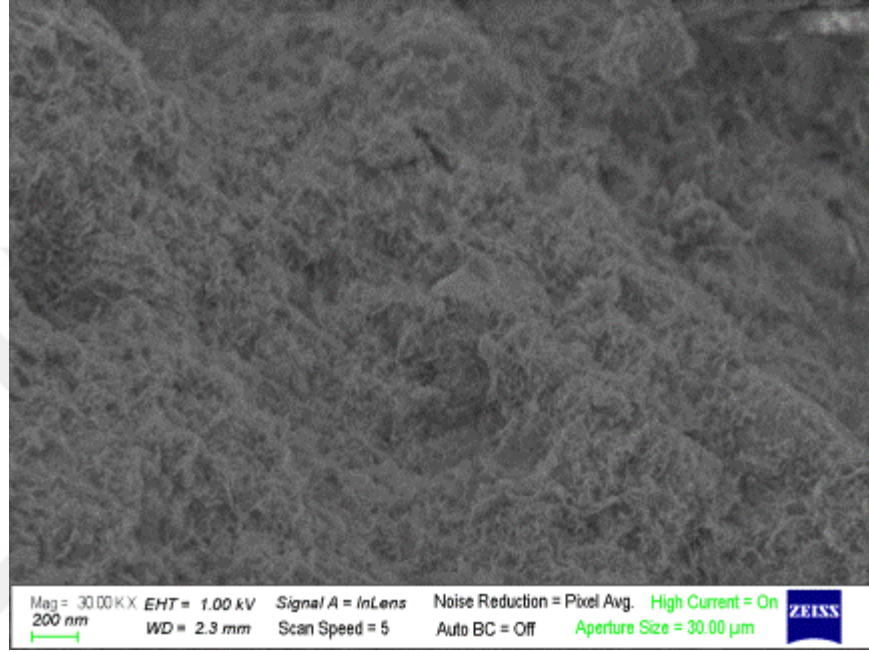
Şekil 3.19’da çöktürme metodu ile sentezlenen Ce doplu silika partiküllerinin SEM görüntüleri yer almaktadır. Her iki prosesle de elde edilen partiküllerin monodispers (eş dağılımlı) küresel partiküller oldukları görülmektedir. Morfoloji olarak bakıldığında ise elde edilen Ce doplu katalizörlerinde küresel yapısını koruduğu gözlenmektedir.



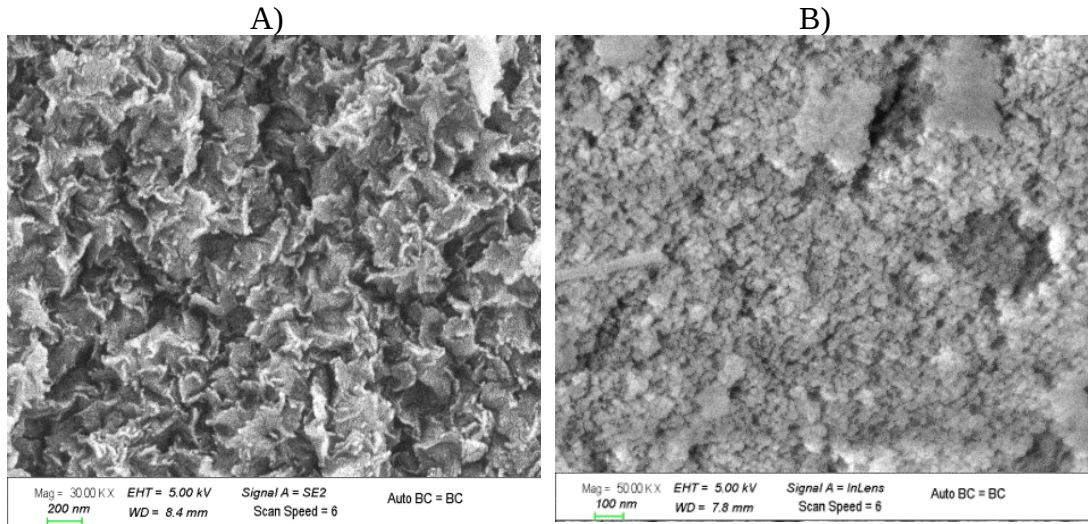
Şekil 3.19 : Ce-SiO₂ (4) katalizörünün SEM görüntüleri.

Alümina partikülünün SEM mikrografına bakıldığında partiküllerin güçlü bir şekilde aglomerasyon olduğu ve amorf bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir (şekil 3.20). Şekil 3.21’de ise Ce- Al₂O₃ (1) katalizörünün kalsinasyon öncesi ve sonrası

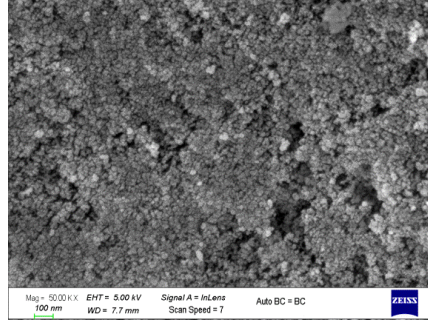
SEM görüntüsü yer almaktadır. Kalsinasyondan sonra katalizörün morfolojisinin değiştiği görülmektedir. Şekil 3.22 de Al_2O_3 (1) ve Al_2O_3 (2) aynı hammaddelerin kullanıldığı fakat farklı ısıtım sıcaklıklarının uygulandığı katalizörlerdir. Burada kalsinasyon sıcaklığının morfoloji üzerinde etkisi olmadığı ortaya çıkmaktadır. Partiküllerin boyutları 5-10nm boyutlarında olduğu için aglomerasyona meyilli yapıları vardır ve bu sebeple partikül boyutu ölçümünde farklı sonuçlar elde edilmiştir.



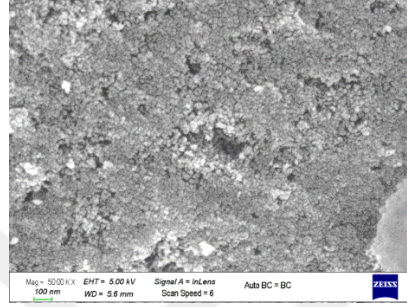
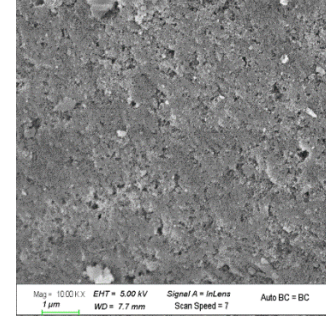
Şekil 3.20 : Alümina partikülü SEM görüntüsü.



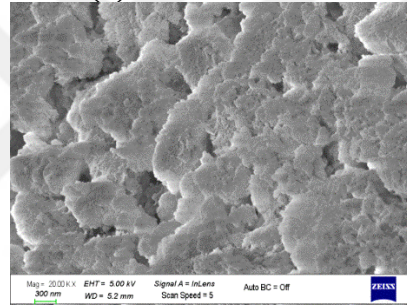
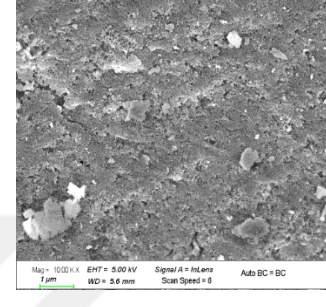
Şekil 3.21 : Alümina kalsinasyon öncesi (A) ve sonrası (B) SEM görüntüsü.



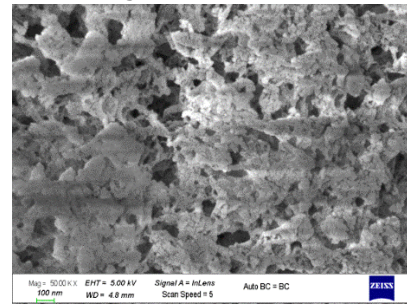
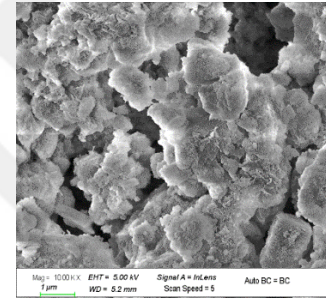
a) Al_2O_3 (1)



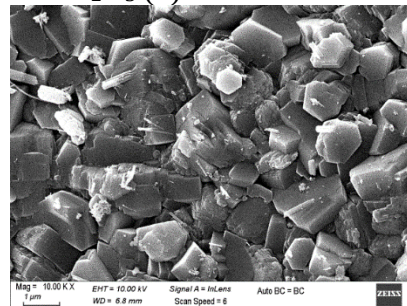
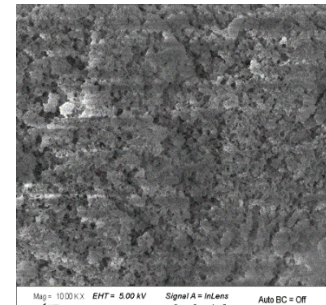
b) Al_2O_3 (2)



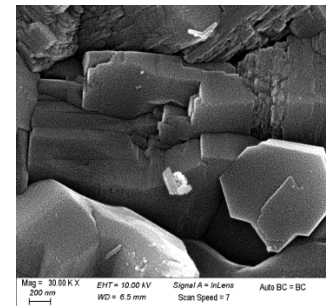
c) Ce- Al_2O_3 -IWI



d) Ce- Al_2O_3 (3)

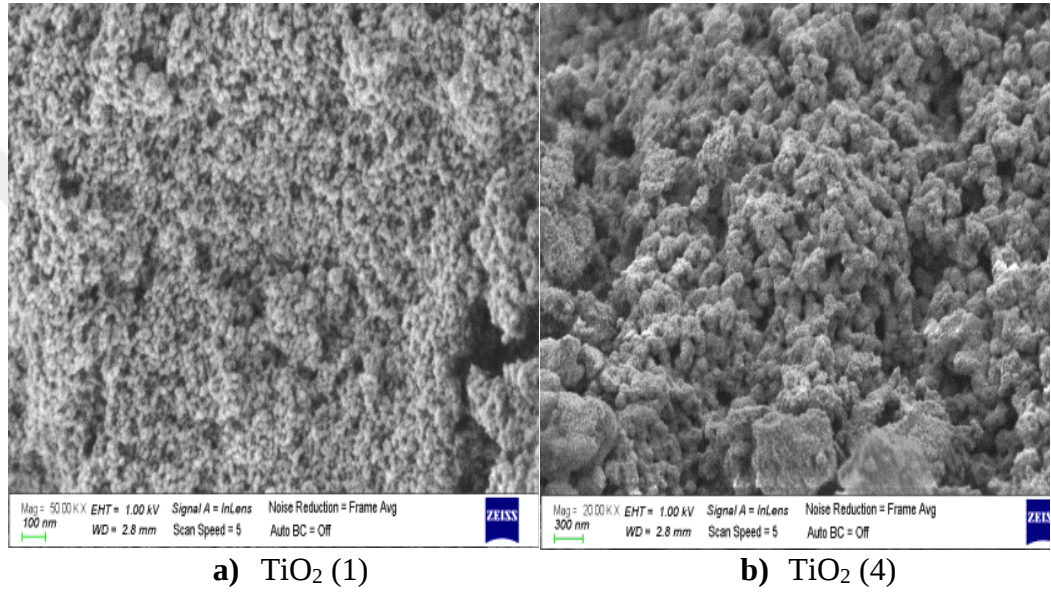


e) Ce- Al_2O_3 (2)



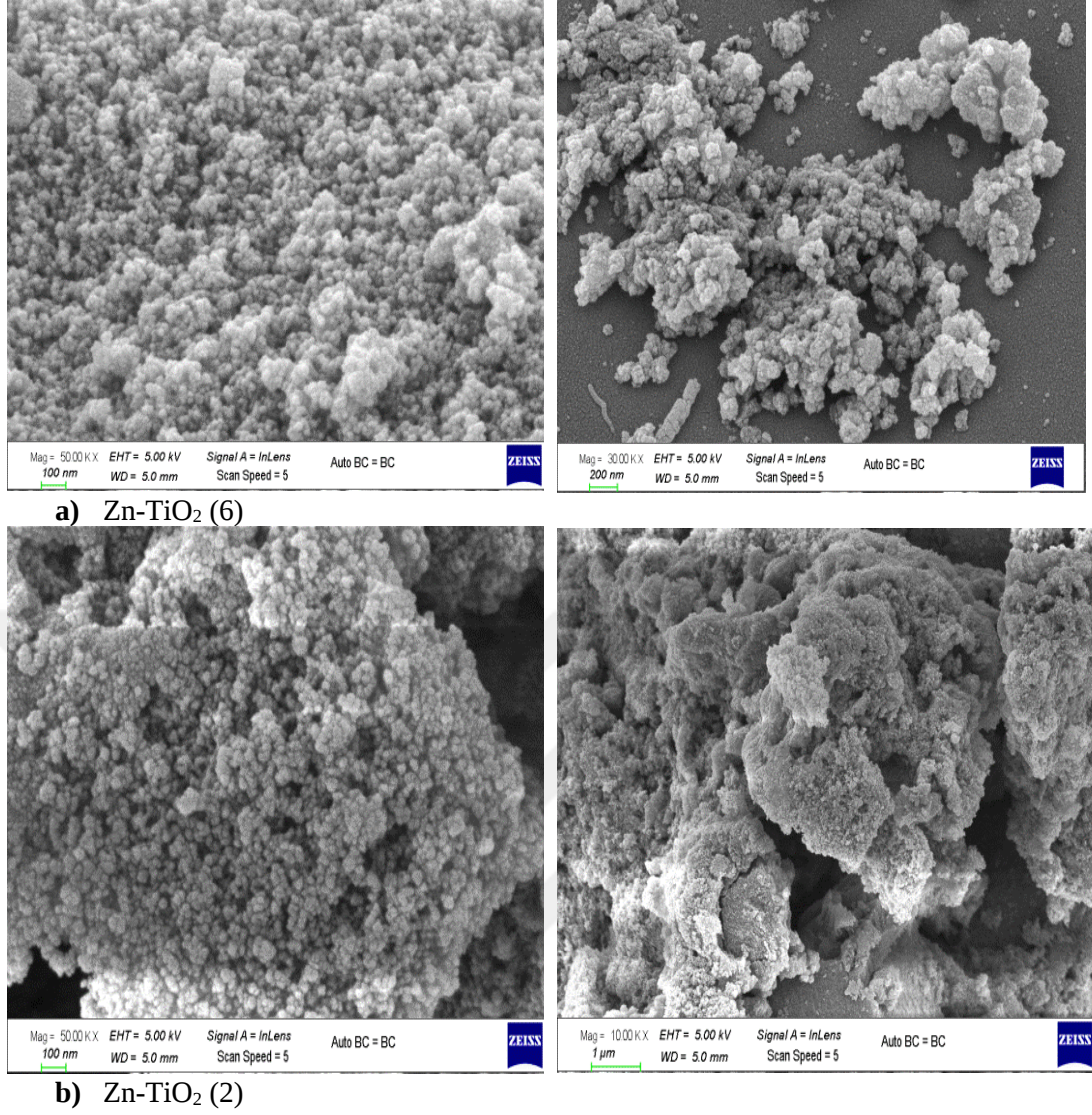
Şekil 3.22 : Alümina katalizörlerin SEM görüntüleri.

TiO₂ partiküllerinin yüzey morfolojisi SEM ile araştırılmıştır. Sol-jel ve çöktürme prosesi ile üretilen partiküllerin morfolojileri karşılaştırılmıştır (Şekil 3.23), her iki prosesle üretilen katalizörün de nano ölçekte olduğu görülmektedir. Sol-jel ile üretilen partiküllerin boyutları 100 nm altında olduğu gözlenirken çöktürme prosesi ile sentezlenen partikülleri 200-300 nm boyutlarındadır. Ayrıca partiküllerin birikme eğiliminde oldukları görülmektedir. Birikme eğiliminin partikül boyutu azaldıkça arttığı düşünüldüğünde sol-jel partiküllerin gözlemlenen morfolojisi anlamlı olmaktadır (Buraso vd. 2018).



Şekil 3.23 : Sol Jel ve çöktürme ile üretilen katalizörlerin SEM görüntüleri.

Zn doplu TiO₂ partiküllerinin yüzey morfolojisi SEM ile araştırılmıştır. Partiküllerin birikme eğiliminde oldukları görülmektedir. Birikme eğiliminin partikül boyutu azaldıkça arttığı görülmektedir (Buraso vd. 2018). Zn doplamasından sonra ise her iki prosesle sentezlenen TiO₂ partikülünün de boyutlarının 10-20nm civarlarında olduğu boyutlarında olduğu görülmektedir. Bu sebeple Zn-TiO₂-Ç ve Zn-TiO₂-SJ partiküllerinin boyutları daha küçük olduğu için birikme eğilimleri daha fazla olmuştur. Üretilen TiO₂ katalizörlerinin morfolojilerinin küresel ve benzer olduğu görülmektedir. Bu durumda TiO₂ katalizöründe morfoloji etkisinin ihmal edilebileceği, boyut, yüzey alanı ve UV absorbansı gibi özelliklerinin incelenmesi gerektiği ön görülmüştür. Çinko doplu titanyum katalizörler Şekil 3.24'te verilmiştir.



Şekil 3.24 : Çinko doplu titanyum oksit katalizörlerin SEM görüntüleri.

3.1.3 BET

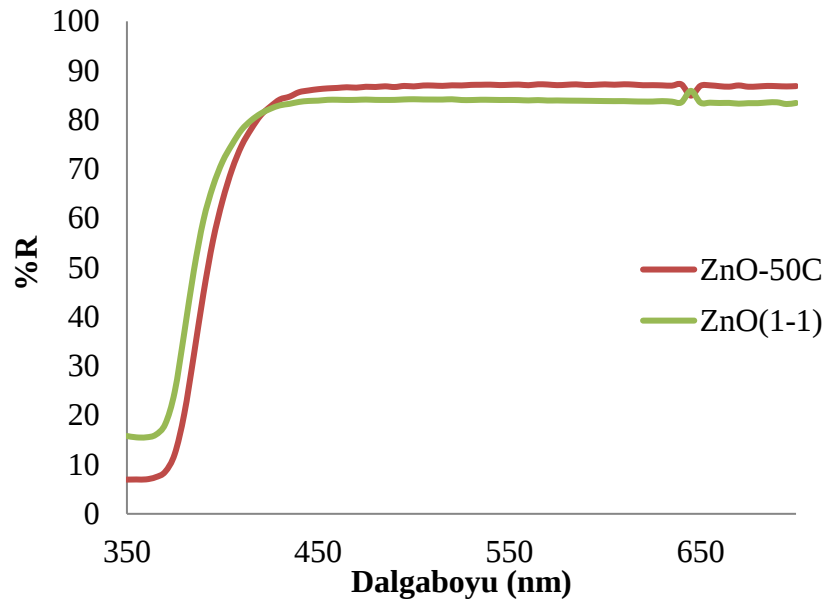
Çizelge 3.5'e göre metal doplaması ile çinko oksit katalizörlerinin yüzey alanlarının azaldığı görülmektedir ve bu durum literatür ile uyuşmaktadır (Karunakaran vd. 2010). Islak emdirme metodu ile hazırlanan Ce doplu silikalar ile çöktürme metodu ile hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı azalırken ($11.70\text{m}^2/\text{g}$), sol-jel ile hazırlanan silikaların yüzey alanı artmıştır. ($503.75\text{m}^2/\text{g}$). TiO₂'e Zn doplamasında da aynı durum söz konusudur. Alüminada ise Ce doplaması ile yüzey alanının arttığı gözlenmiştir. Tüm katalizörlerin için BET analizi (Brunauer–Emmett–Teller teorisi) sonuçları Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.5 : BET analizi sonuçları.

Katalizör	SSA (m ² /g)	Por Hacmi (cm ³ /g)	D _{BET} (nm)
ZnO (1)	36.45	0.0994	29.34
ZnO (16)	10.06	0.0864	106.25
Ce-ZnO (4)	3.88	0.0112	275.66
SiO ₂ (2)	23.60	0.168	105.98
SiO ₂ (1)	237.33	1.292	10.53
Ce-SiO ₂ (4)	11.70	0.135702	213.68
Al ₂ O ₃ -4	146.00	0.572820	10.56
Al ₂ O ₃ -8	133.75	0.781861	11.53
Ce-Al ₂ O ₃ (4)	306.35	1.037046	5.03
TiO ₂ (1)	28.36	0.0910	50.03
TiO ₂ (4)	129.62	0.294	10.94
Zn-TiO ₂ (2)	36.43	0.121110	38.94
Zn-TiO ₂ (6)	85.33	0.230971	16.62

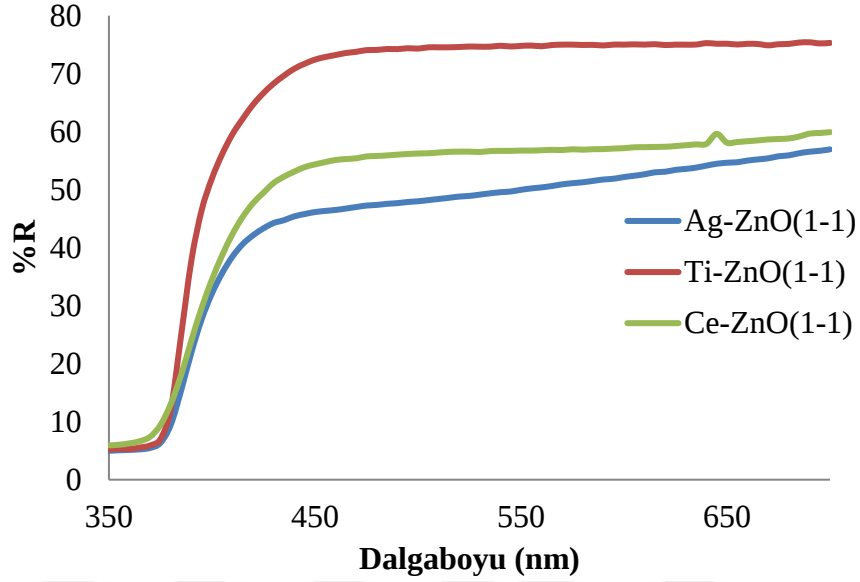
3.1.4 UV-VIS-NIR

50 °C (ZnO (16)) ve oda sıcaklığında molce bire bir çinko asetat ve sodyum hidroksit ile çöktürülen (ZnO (1)) fotokatalizörlerin dalga boyuna göre reflektans grafiği Şekil 3.25’de verilmiştir.

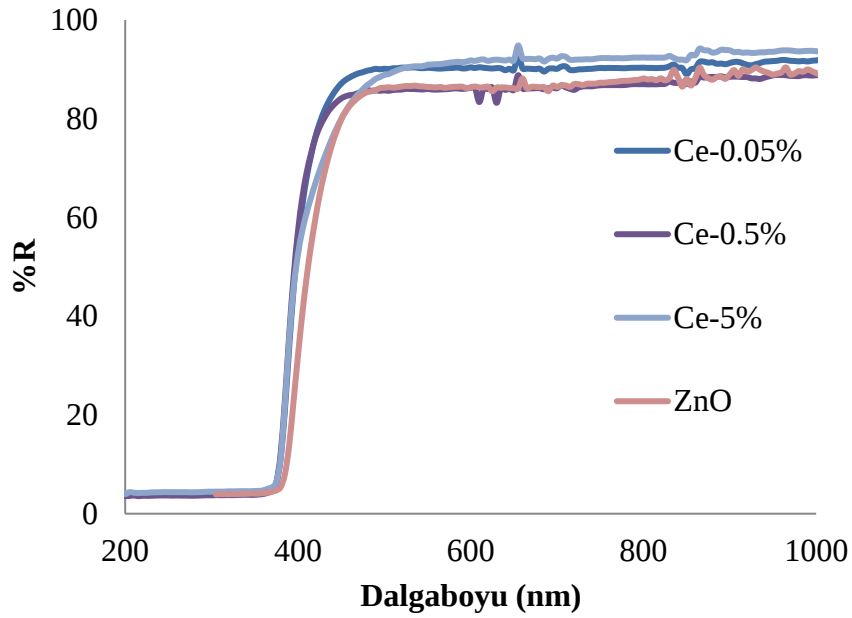


Şekil 3.25 : Çinko oksit katalizörlerin reflektans grafiği.

Şekil 3.26’da Ag, Ce ve Ti doplu ZnO (1/1) katalizörünün dalgaboyuna göre reflektans değerleri verilmektedir. Katalizörlerin hepsi görünür bölgede absorbands yaparken en çok Ag-ZnO katalizörünün absorbands yaptığı görülmektedir. Seryum doplu fotokatalizörlerin absorbands (1-R) grafikleri Şekil 3.27’da verilmiştir.



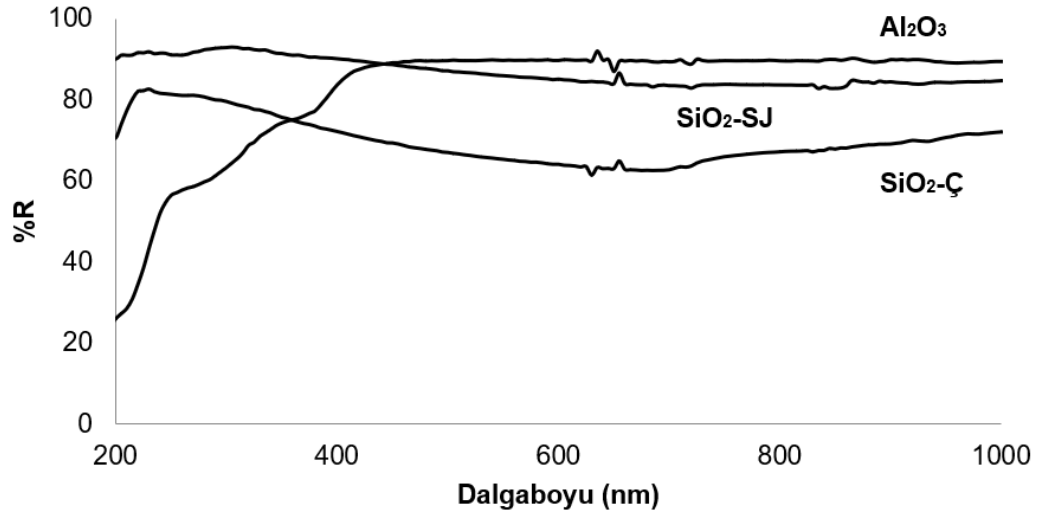
Şekil 3.26 : Doplu çinko oksit katalizörlerin reflektansı.



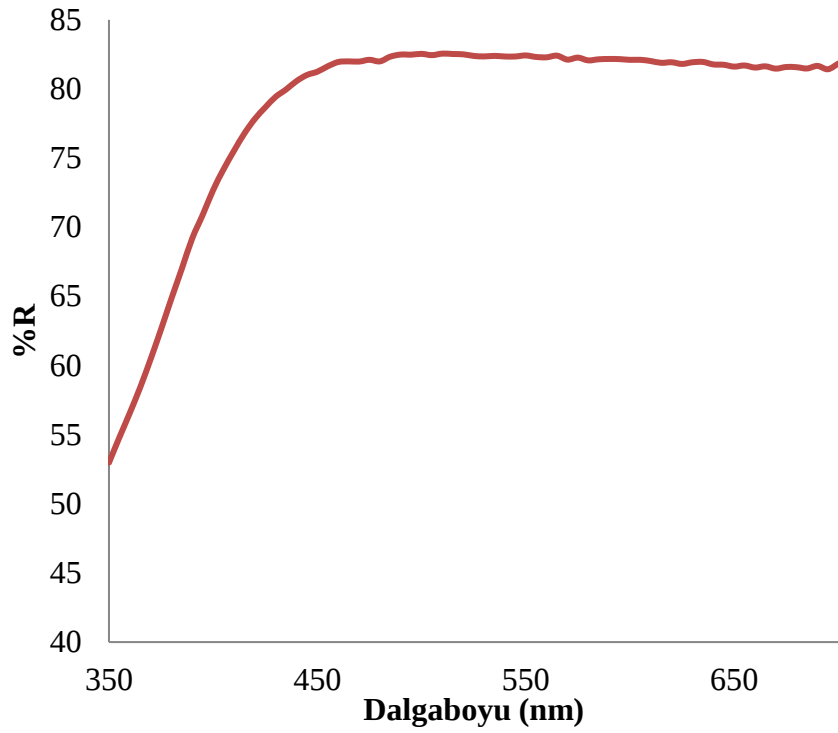
Şekil 3.27 : Ce-ZnO (2), Ce-ZnO (3), Ce-ZnO (5), ZnO (1) XRD

Şekil 3.28’de Silika ve Alümina partükülerinin UV absorpsiyon grafiklerine bakıldığında ise çinko oksit partüküllerine kıyasla UV absorbandslarının çok düşük

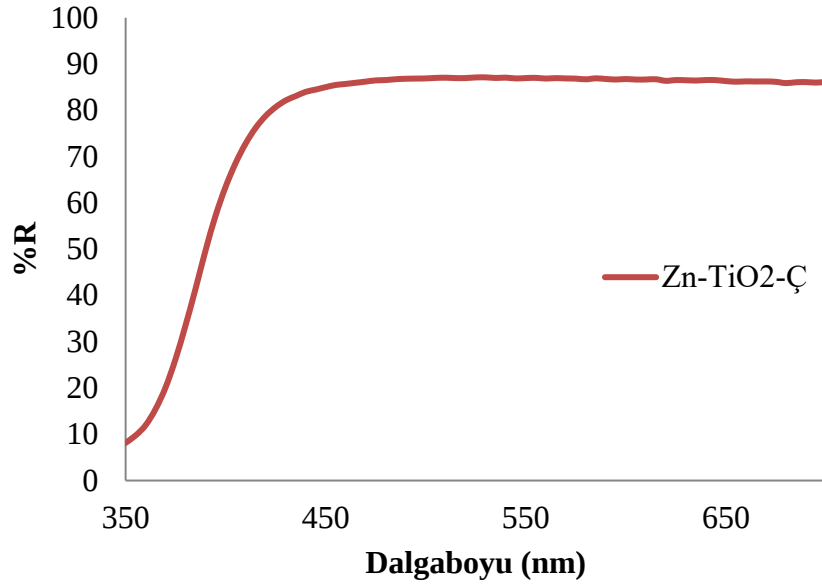
olduğu görülmektedir. Silika partikülleri görünür bölgede %20 lik bir absorpsiyon değeri verirken, alümina partiküllerinin UVA-UVC (260-400 nm) bölgelerinde absorpsiyon değerinin arttığı görülmektedir. Silika absorbans değerlerinde literatür ile uyumlu veriler elde edilmiştir (Kang, 2016). Seryum doplu alümina katalizörlerin absorbans değerleri Şekil 3.29’te verilmiştir.



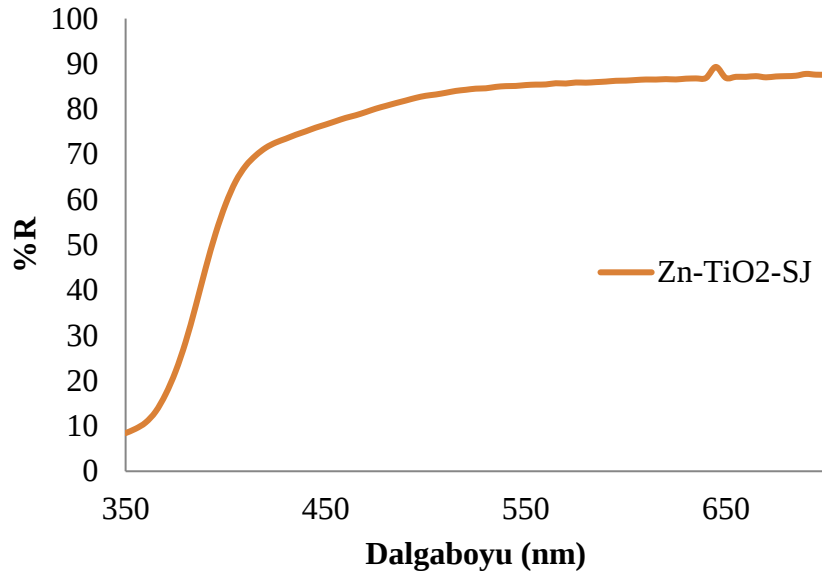
Şekil 3.28 : SiO₂ (1) ve SiO₂ (2) ve Al₂O₃ fotokatalizörler reflektansı.



Şekil 3.29 : Ce doplu Al₂O₃ katalizörlerin reflektansı.



Şekil 3.30 : Çöktürme ile üretilen Zn-TiO₂ fotokatalizörlerin reflektansı.



Şekil 3.31 : Sol Jel ile üretilen Zn-TiO₂ fotokatalizörlerin reflektansı

Çinko ve gümüş doğlu titanyum dioksit katalizörlerin absorbans grafiği Şekil 3.30 ve 3.31’de verilmiştir. Çöktürme ve sol jel metotlarıyla elde edilen fotokatalizörlerin 360 nm dolaylarındaki ışığı absorbe ettiği görölmektedir.

Hazırlanan Çinko oksit, alümina, silika ve titanyum dioksit partiküller, doplu partiküller için bant aralığı değerleri elde edilen UV absorpsiyonu verileriyle hesaplanmıştır. Çizelge 3.7’de göröldüğu üzere özellikle seryum doplu katalizörlerde doplama oranı arttıkça bant aralığının arttđı görölmüştür. Çinko oksit katalizörlerin bant aralıkları Çizelge 3.6 ve 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.6 : ZnO katalizörlerin bant aralıkları.

Katalizör	Bant Aralığı (eV)
ZnO (16)	3.20
ZnO (1)	3.19
Ag-ZnO(7)	3.18
Ce-ZnO (3)	3.15
Ti-ZnO(7.2)	3.21

Çizelge 3.7 : Doplu (kütlece) ZnO katalizörlerin bant aralıkları.

%Metal	Ce-ZnO Bant Aralığı (eV)
0	3.14
0.05	3.14
0.5	3.18

Silika ve Alümina katalizörlerinin ise reflektans grafiklerinden beklendiği üzere bant aralığı değerleri çinko oksite göre oldukça yüksektir, Çizelge 3.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.8 : Alümina ve silika katalizörlerin bant aralıkları.

Katalizör	Al₂O₃	SiO₂ (1)	SiO₂ (2)
Bant Aralığı (eV)	4.50	5.13	4.73

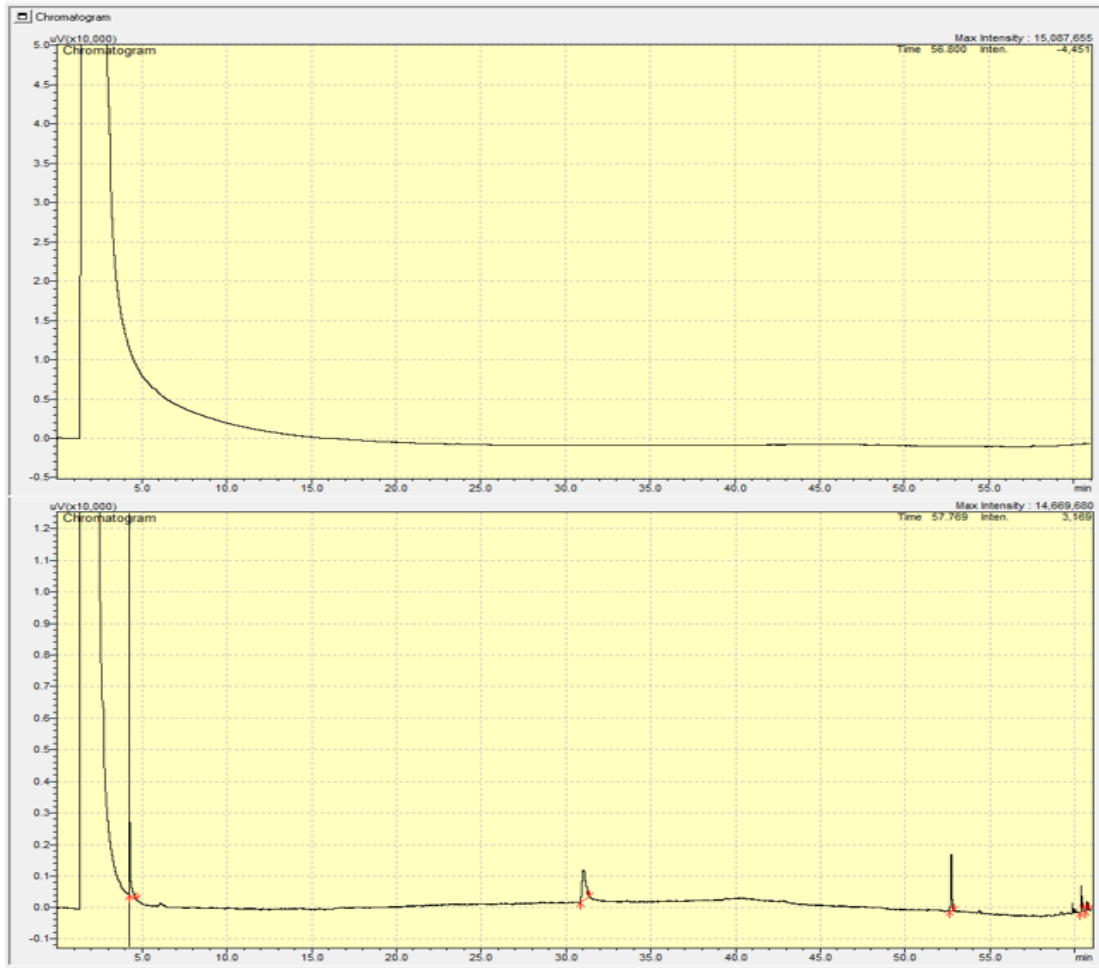
Çöktürme ve Sol Jel metotlarıyla üretilmiş titanyum dioksit partiküllerinin bant aralıklarının tica olarak alınan titanyum dioksitin bant aralığından yüksek olduğu görülmüştür. Aynı çinko oranlarıyla yapılan doplama işleminde sol jel metoduyla üretilen çinko doplu titanyum partiküllerin bant aralığı daha düşüktür. En düşük bant aralığı seryum doplu alüminaya ait olup yüksek katalitik performans beklenmektedir. Bu durum Çizelge 3.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 3.9 : Metal doplu SiO₂, Al₂O₃ ve TiO₂ katalizörlerin bant aralıkları.

Katalizör	Bant Aralığı (eV)
Ce-SiO ₂ (4)	2.71
TiO ₂ -P25	3.04
Zn-TiO ₂ (6)	3.24
Zn-TiO ₂ (2)	3.15
Ce-Al ₂ O ₃ (4)	2.60

3.2 Deney Bulguları

Yapılan çalışmada 46 adet deney gerçekleştirilmiştir. Bölüm 2.3.3'te bahsedildiği üzere gaz kromatografisi analizi yapılan numuneler, ışıksız ve katalizörsüz ortamda sisteme beslenmiş olan metanol fazındaki inert madde piklerine göre kıyaslanmıştır. Şekil 3.32-üst tarafta gösterilen analiz sonucunda ışıksız ve katalizörsüz ortamda sisteme beslenmiş olan metanol fazında 61. Dakika pikler elde edilmiştir. 61. Dakikadaki bu pik diğer numunelerin GC (SHIMADZU) sonuçlarında da mevcut olup metanol fazı içerisindeki konsantrasyonu bilindiğinden (Metanol safsızlık %0,02), diğer numunelerin analizlerinde görünen piklerin alanlarıyla kıyaslanarak (Şekil 3.32.alt üst) katalizörlerin toplam dönüşüme ve seçiciliklerine olan etkisinin incelenmesinde fayda sağlamıştır.



Şekil 3.32 : Referans numune ve ck14 numunesi (alt), 61. dakika inert faz (üst).

Yapılan analiz sonucunda: 5. dakika, 30. dakika, 48-54. dakikalarda farklı organik yapıların olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 3.10 ve Çizelge 3.11).

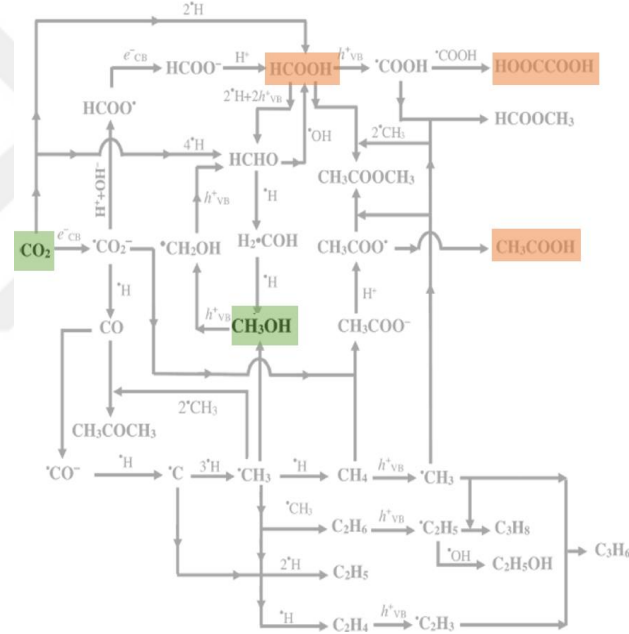
Çizelge 3.10 : Gaz kromatogram piklerinin alanları.

Kullanılan Katalizör	Deney No	4 - 4.4 Pik Alanı	5 - 5.9 Pik Alanı	30-33 Pik Alanı	48-49 Pik Alanı	52 - 54.45 Pik Alanı	60 (Safsızlık) Pik Alanı
ZnO (1)	2	60.6		6.2		4.9	28.4
ZnO (2)	3	61.2				5.3	33.4
ZnO (3)	4						100.0
ZnO (4)	5	36.1				49.2	14.8
ZnO (5)	6		55.1				44.9
ZnO (6)	7						100.0
ZnO (8)	30	78.0					22.0
ZnO (9)	31	52.4				27.4	20.3
ZnO (10)	32	31.4				28.8	39.8
ZnO (11)	33	18.9		17.3		30.3	33.5
ZnO (12)	36	60.1				18.4	21.5
ZnO (14)	38	51.0		14.0		23.1	11.8
ZnO (15)	39	44.2		14.8		23.3	17.7
ZnO (16)	40	63.0				20.1	16.9
ZnO (17)	42	70.0				14.1	15.8
ZnO (18)	43	74.1				11.9	14.0
ZnO (19)	44	70.3				17.4	12.3
ZnO (21)	46	53.8	12.8		5.9	16.1	11.5
ZnO- Ce Doplu (1)	8	84.4					15.6
ZnO- Ce Doplu (2)	9						100.0
ZnO- Ce Doplu (3)	10	73.7		11.7			14.6
ZnO- Ce Doplu (4)	34	48.1				22.9	28.9
ZnO- Ce Doplu (5)	35	55.3				18.7	26.0
Al ₂ O ₃ (1)	25					37.2	62.8
Al ₂ O ₃ (2)	29					78.4	21.6
Al ₂ O ₃ - Ce Doplu (1)	11	64.0		6.0		6.6	23.4
Al ₂ O ₃ - Ce Doplu (2)	12					62.3	37.7
Al ₂ O ₃ - Ce Doplu (3)	13	37.3				43.4	19.3
Al ₂ O ₃ - Ce Doplu (4)	14	27.7		37.5		23.7	11.1
SiO ₂ (1)	26	75.0					25.0
SiO ₂ (2)	28	56.4		14.2		9.7	19.6
SiO ₂ - Ce Doplu (1)	15						100.0
SiO ₂ - Ce Doplu (2)	16						100.0
SiO ₂ - Ce Doplu (3)	17		59.9				40.1
SiO ₂ - Ce Doplu (4)	18	71.4					28.6
TiO ₂ (1)	19	65.4				4.1	30.5
TiO ₂ (2)	20	62.6					37.4
TiO ₂ (3)	21	52.0				14.3	33.7
TiO ₂ (4)	22	69.6					30.4
TiO ₂ (6)	24	73.3					26.7
TiO ₂ (5)	23		31.1				68.9

Çizelge 3.11 : %0.02 inert faza göre hesaplanan dönüşümler.

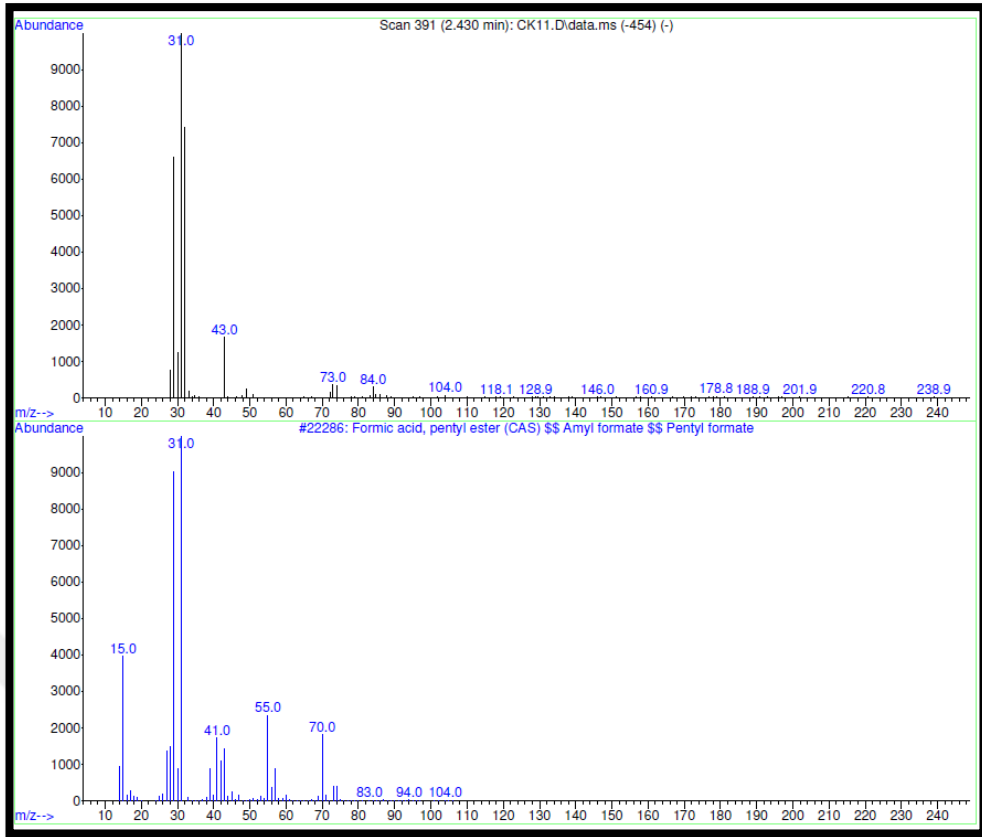
Kullanılan Katalizör	Deney No	4- 4.4 Dönüşümü	5- 5.9 Dönüşümü	30-33 Dönüşümü	48-49 Dönüşümü	52- 54.45 Dönüşümü	Toplam Dönüşüm
ZnO (1)	2	0.43%	0.00%	0.04%	0.00%	0.03%	0.51%
ZnO (2)	3	0.37%	0.00%	0.00%	0.00%	0.03%	0.40%
ZnO (3)	4	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
ZnO (4)	5	0.49%	0.00%	0.00%	0.00%	0.67%	1.15%
ZnO (5)	6	0.00%	0.25%	0.00%	0.00%	0.00%	0.25%
ZnO (6)	7	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
ZnO (8)	30	0.71%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.71%
ZnO (9)	31	0.52%	0.00%	0.00%	0.00%	0.27%	0.79%
ZnO (10)	32	0.16%	0.00%	0.00%	0.00%	0.14%	0.30%
ZnO (11)	33	0.11%	0.00%	0.10%	0.00%	0.18%	0.40%
ZnO (12)	36	0.56%	0.00%	0.00%	0.00%	0.17%	0.73%
ZnO (14)	38	0.86%	0.00%	0.24%	0.00%	0.39%	1.49%
ZnO (15)	39	0.50%	0.00%	0.17%	0.00%	0.26%	0.93%
ZnO (16)	40	0.75%	0.00%	0.00%	0.00%	0.24%	0.98%
ZnO (17)	42	0.88%	0.00%	0.00%	0.00%	0.18%	1.06%
ZnO (18)	43	1.06%	0.00%	0.00%	0.00%	0.17%	1.23%
ZnO (19)	44	1.14%	0.00%	0.00%	0.00%	0.28%	1.42%
ZnO (21)	46	0.93%	0.22%	0.00%	0.10%	0.28%	1.54%
ZnO- Ce Doplu (1)	8	1.08%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	1.08%
ZnO- Ce Doplu (2)	9	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
ZnO- Ce Doplu (3)	10	1.01%	0.00%	0.16%	0.00%	0.00%	1.17%
ZnO- Ce Doplu (4)	34	0.33%	0.00%	0.00%	0.00%	0.16%	0.49%
ZnO- Ce Doplu (5)	35	0.43%	0.00%	0.00%	0.00%	0.14%	0.57%
SiO ₂ (1)	26	0.60%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.60%
SiO ₂ (2)	28	0.57%	0.00%	0.14%	0.00%	0.10%	0.82%
SiO ₂ - Ce Doplu (1)	15	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
SiO ₂ - Ce Doplu (2)	16	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
SiO ₂ - Ce Doplu (3)	17	0.00%	0.30%	0.00%	0.00%	0.00%	0.30%
SiO ₂ - Ce Doplu (4)	18	0.50%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.50%
Al ₂ O ₃ (1)	25	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.12%	0.12%
Al ₂ O ₃ (2)	29	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.73%	0.73%
Al ₂ O ₃ - Ce Doplu (1)	11	0.55%	0.00%	0.05%	0.00%	0.06%	0.65%
Al ₂ O ₃ - Ce Doplu (2)	12	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.33%	0.33%
Al ₂ O ₃ - Ce Doplu (3)	13	0.39%	0.00%	0.00%	0.00%	0.45%	0.84%
Al ₂ O ₃ - Ce Doplu (4)	14	0.50%	0.00%	0.67%	0.00%	0.43%	1.60%
TiO ₂ (1)	19	0.43%	0.00%	0.00%	0.00%	0.03%	0.46%
Zn-TiO ₂ (2)	20	0.33%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.33%
TiO ₂ (3)	21	0.31%	0.00%	0.00%	0.00%	0.08%	0.39%
TiO ₂ (4)	22	0.46%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.46%
TiO ₂ (5)	23	0.00%	0.09%	0.00%	0.00%	0.00%	0.09%
Zn-TiO ₂ (6)	24	0.55%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.55%

Çizelge 3.10 ve çizelge 3.11’de paylaşılmış sonuçlardan görüldüğü üzere yapılan denemelerde 5., 30. ve 52. dakikalarda pik vermiş farklı organik yapılar mevcuttur. Olası ürünlerden formik asit – metanol çözeltisi ile yapılan kalibrasyon analizinde mevcut metotta formik asit piki 5. Dakika da gözlemlenmiştir. Ek olarak çizelge 3.10 ve 3.11’de görüleceği üzere analizlerde tek deneyde 4-4,4 ve 5-5,9 piklerinin yalnızca biri gözlemlendiği için bu piklerin aynı yapıya ait olduğu, kayma sonucu farklı ancak yakın zamanlarda çıktığı tahmin edilmektedir. Son durumda buradaki dönüşüm tek ürünü temsil edecek şekilde hesaplanmıştır. 30. ve 50. Dakikada gözlenen pikler için ise kalibrasyon analizi mevcut değildir ancak yapılan literatür taramasıyla birlikte bu piklerin asetik asit ve 1-hekzanol pikleri olduğu kütle spektroskopisi ile teşhis edilmiştir.

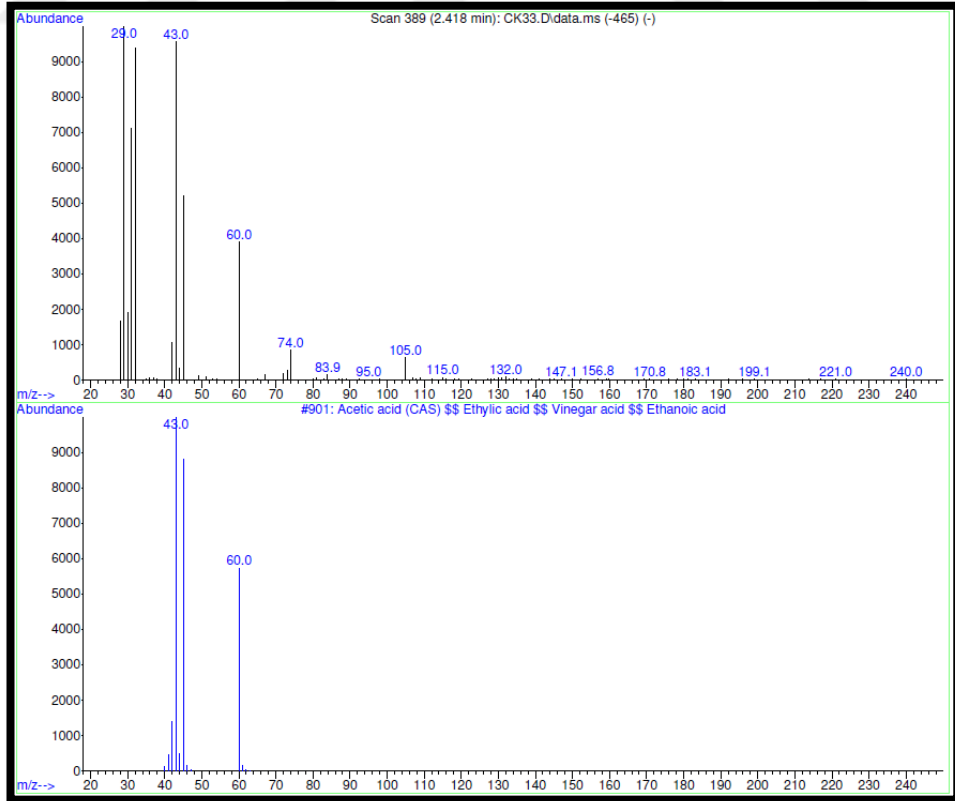


Şekil 3.33 : Karbondioksit redüksiyonu reaksiyon haritası (Kovacic ve diğ, 2020).

Nitekim Kovacic ve diğ. (2020) yaptıkları çalışmada, karbondioksit ve metanol varlığında gerçekleşebilecek redoks tepkimeleri haritalanmış ve bu harita Bölüm 1.1’de Şekil 1.6’da verilmiştir. Bu harita, üzerinde reaktanlar (yeşil) ve olası ürünler (turuncu) olarak işaretli biçimde Şekil 3.33’te sunulmuştur (Kovacic ve diğ, 2020). Bu haritada ürün olarak formik asitin kaynama noktasından daha yüksek kaynama noktasına sahip organik yapılar: oksalik asit ve asetik asittir. AGILENT marka cihaz ile yapılan GC-MS analizinde ise asetik asit genellikle formik asit ile birlikte 2.4 dakika ve 55-60 °C derecede gelmiştir. Formik asit ve asetik asit için alınan kütle spektroskopisi sonuçları şekil 3.34 ve 3.35’te gösterilmiştir.

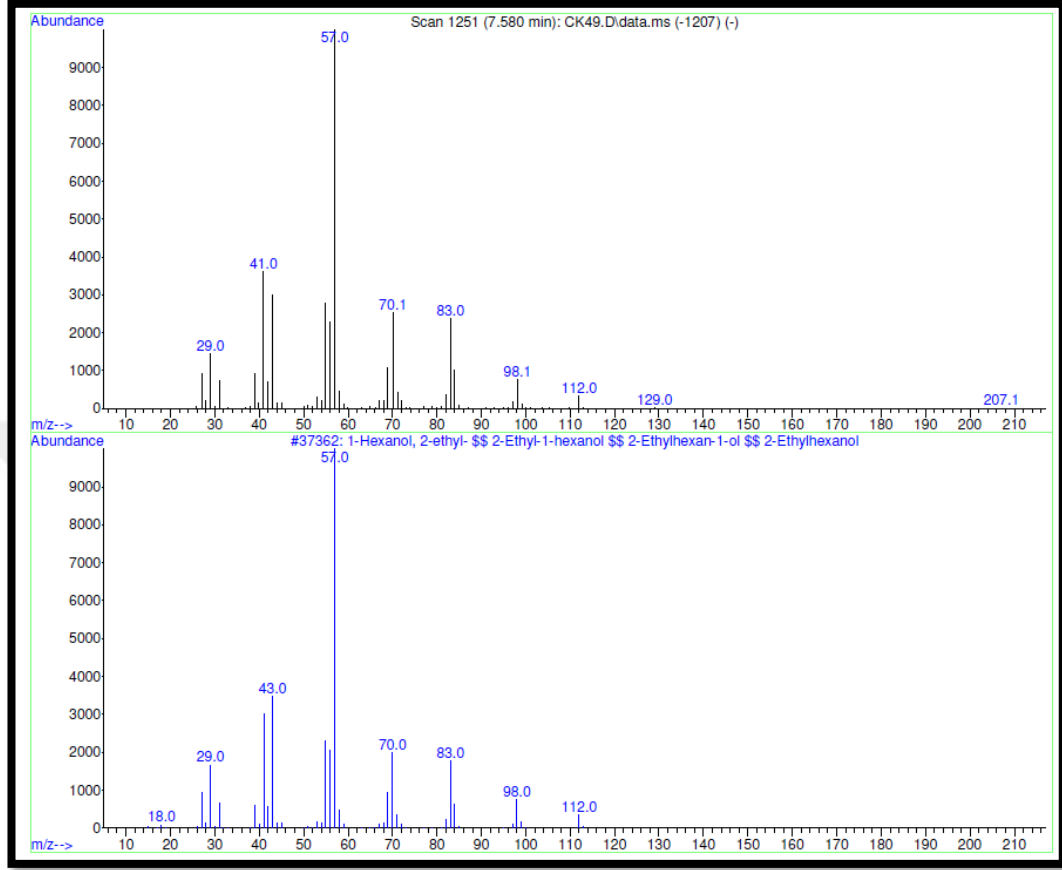


Şekil 3.34 : Formik asit kütle spektroskopisi sonucu (2.43 Dakika 60 °C).



Şekil 3.35 : Asetik asit kütle spektroskopisi sonucu (2.42 Dakika 60 °C).

kütle spektroskopisinde 1-hekzanol olarak tanımlanan ürünün, SHIMADZU marka cihazda 55. Dakikada 105 °C sıcaklığında ve AGILENT marka cihazda 7.5 dakikada 107 °C sıcaklıklarında geldiği tespit edilmiştir.



Şekil 3.36 : 1-Hekzanol kütle spektroskopisi sonucu (7 Dakika 107 °C).

Sonuç olarak yapılan çalışmada SHIMADZU marka GC cihazından alınan alanlar, AGILE marka GC-MS cihazından alınan organik yapı teşhisleriyle eşleştirilmiştir. Bu eşleşmeye göre tüm çalışmada 3 adet organik yapı bulunmuştur. Çizelge 3.11’de gösterilen:

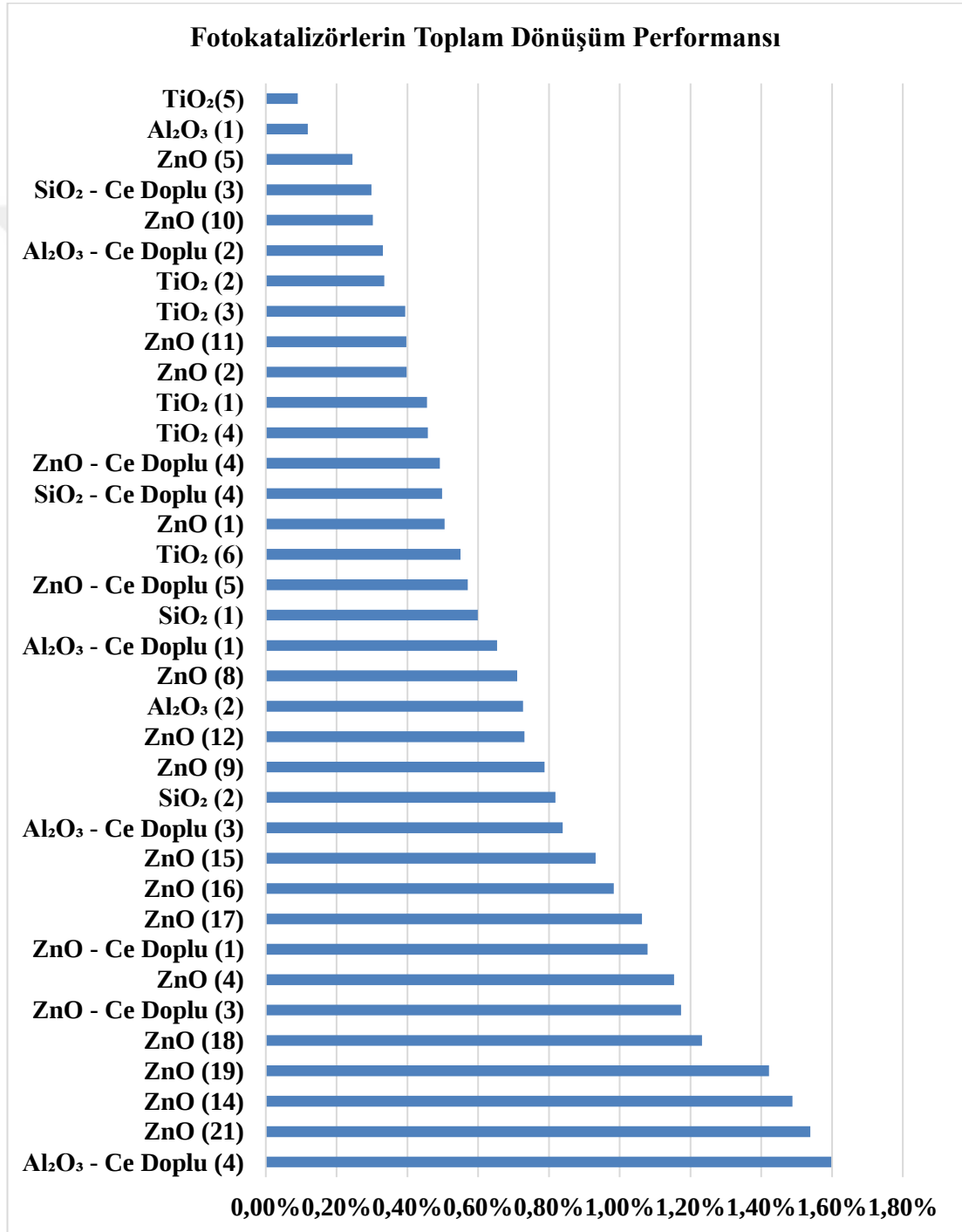
- 4.-6. Dakikalar arasındaki alanlar formik asit,
- 30.-33. Dakikalar arasındaki alanlar asetik asit,
- 48.-52. Dakikalar arasındaki alanlar 1-hekzanol,

ile eşleştirilmiştir.

Sera gazı etkisi yaratan karbondioksit emisyonlarının azaltılması ve diğer kimyasallara dönüştürülmesi olduğundan Çizelge 3.11’de verilen toplam dönüşüm değeri, katalizörün seçiciliğinin ikinci plana atıldığı durumlarda önemli bir veri haline gelmektedir. Şekil 3.37’de toplam dönüşümü en yüksek olan katalizörler

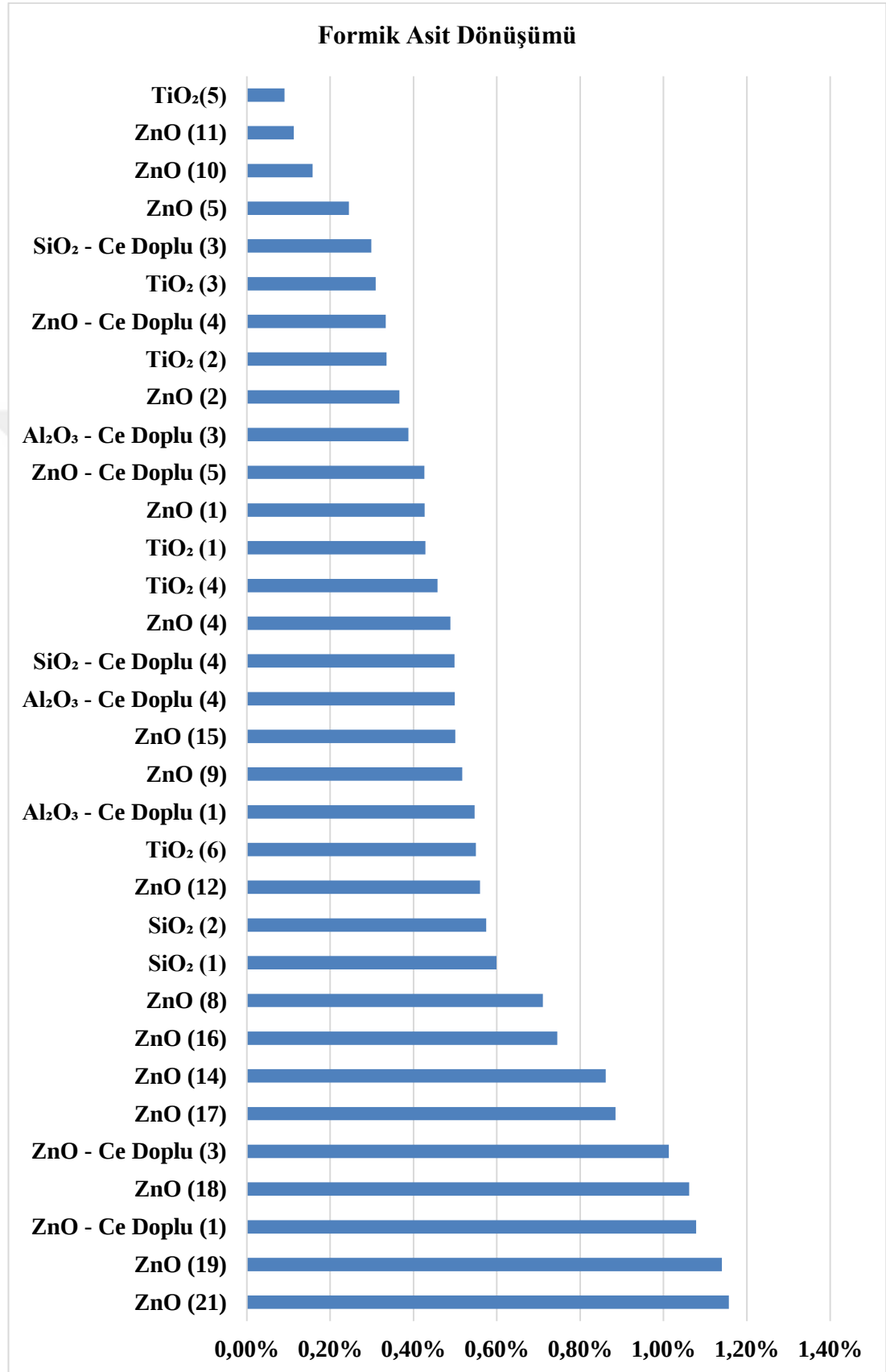
paylaşımıştır. Çalışmadaki maksimum dönüşüm %1,60 seviyelerindedir. Çalışmada en yüksek dönüşüm, bant aralığı en düşük olan seryum doplu alüminaya aittir

Bu ürünleri karbondioksit ve metanol sisteminden üretmeyi amaçlayacak çalışmalarda seçicilik ön planda olacağından gaz kromatografisi sonuçları bu perspektifle ilgili bölümlerin altında değerlendirilmiştir. Bu sebeple, yalnızca ilgili katalizör varlığında oluşan sonuçlar Şekil 3.39 ve Şekil 3.42’de paylaşımıştır.

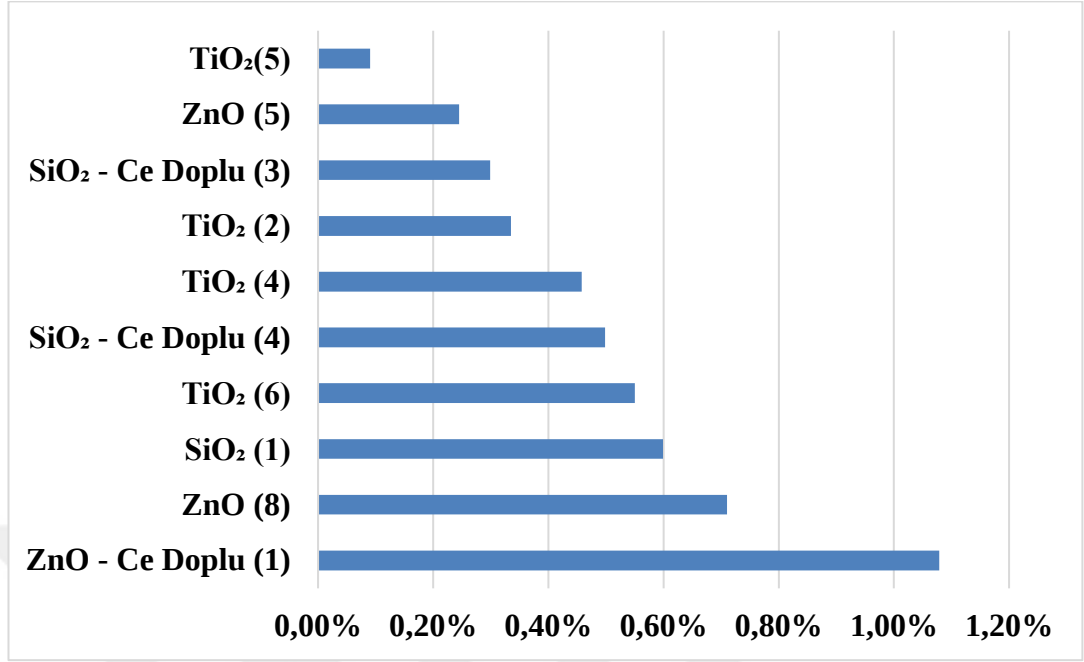


Şekil 3.37 : Fotokatalizörlerin toplam dönüşüm performansı.

Fotokatalizörlerin formik asite dönüşüm üzerindeki performanslarını şekil 3.38’de sıralanmıştır.



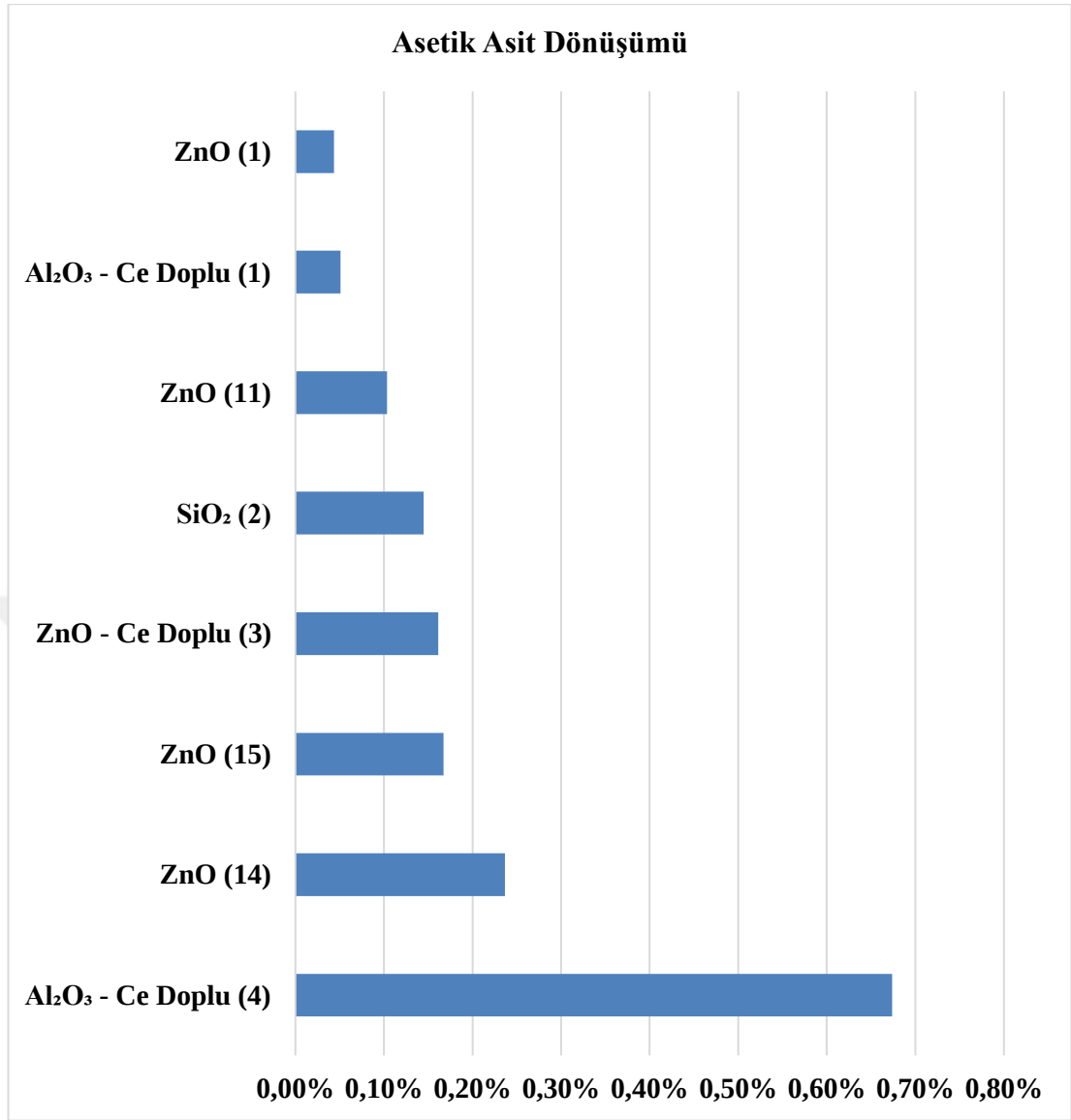
Şekil 3.38 : Fotokatalizörlerin formik asit dönüşümü performansı.



Şekil 3.39 : Yalnızca formik asit dönüşümü veren fotokatalizörler.

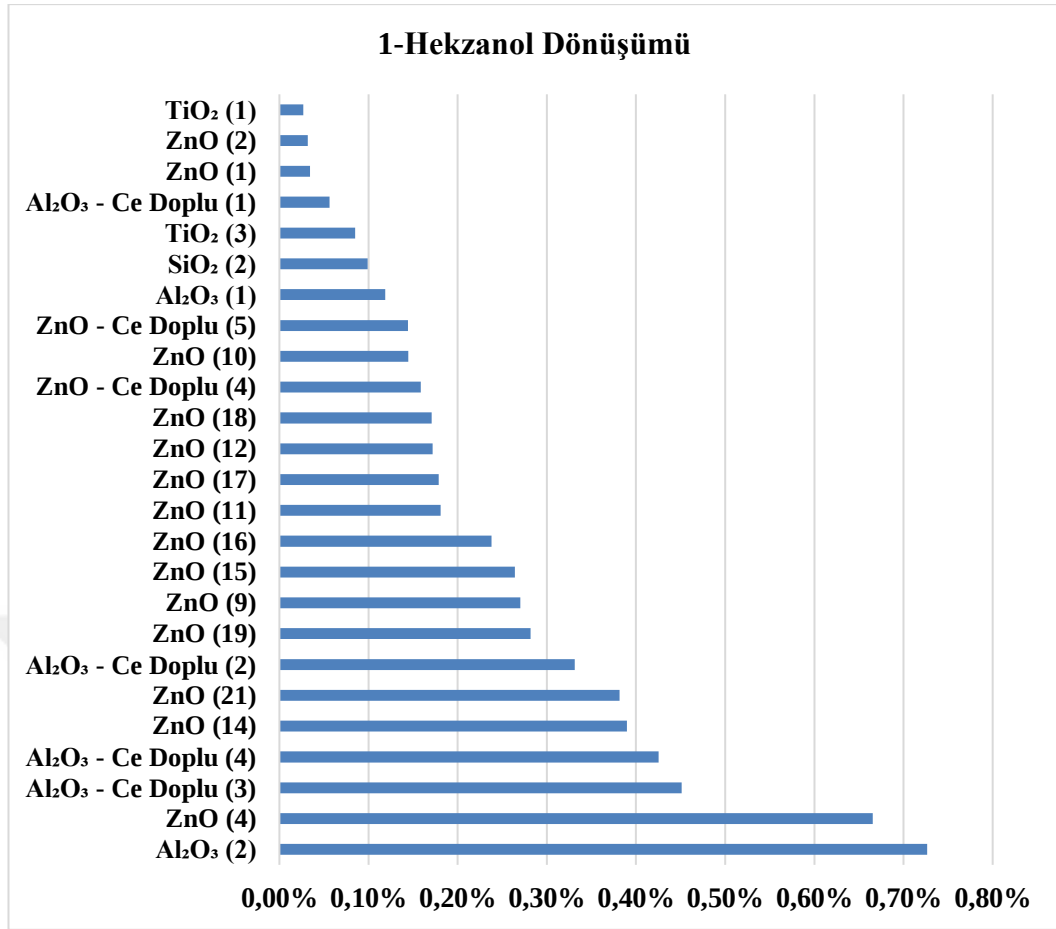
Formik asit en basit yapıdaki karboksili asitlerden biri olup temizlik ürünleri endüstrisi için önemli bir üründür. Piyasa değeri 0,38\$/kg (Echemi, 2022) olup metanole göre yaklaşık olarak %10 daha değerli bir üründür. Burada UV-A bölgedeki absorpsiyonu düşük olmasına rağmen sol jel metoduyla üretilmiş olan dopsuz silika fotokatalizörünün ayrıştığı görülmektedir. Bu duruma ek olarak SiO₂(1) partikülleri yalnızca formik asite dönüşüm vermiş olup analizi yapılan numunede başka bir organik yapı varlığı gözlemlenmemiştir. En yüksek dönüşüm performansları ise çinko oksit katalizörlerde gözlemlenmektedir ancak çinko oksit katalizörler formik asit dönüşümüyle birlikte başka organik yapılar da bulunduğundan seçiciliğin ön planda olduğu durumlar için dezavantaj yaratacaktır. Toplam dönüşümler şekil 3.38’te verilmiştir. Yapılan çalışma seçicilik boyutuyla incelendiğinde ise 4,5.– 5. Dakika aralığında görülen formik asite dönüşüm üzerinde çinko oksit katalizörlerin baskınlığı görülmektedir. Şekil 3.39’da yalnızca formik asit dönüşümü veren fotokatalizörler listelenmiştir. Burada en yüksek dönüşümün oda sıcaklığında üretilmiş partiküller üzerine molce 1/0,25 oranında seryum doplanan fotokatalizörde elde edildiği görülmektedir. Toplam dönüşümde zayıf performans sergileyen silika ve titanyum katalizörler, formik asite dönüşüm için tercih edilebilir niteliktedir.

Toplam asetik asit dönüşümleri şekil 3.40’ta sıralanmıştır.



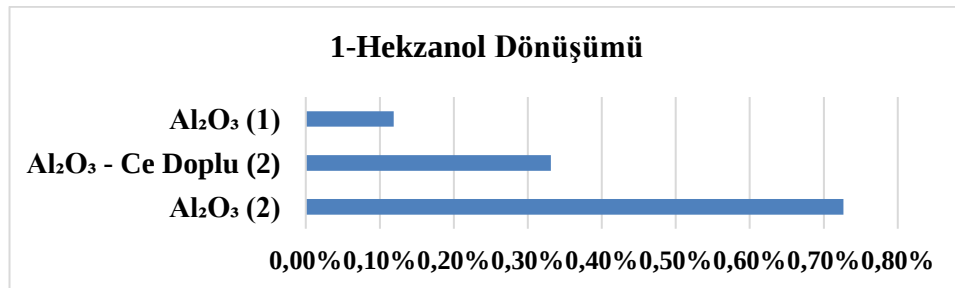
Şekil 3.40 : Fotokatalizörlerin asetik asit performansı.

Asetik asit endüstri de gıda katkısı, kimyasal hammadde, çözücü ve gıda sektöründe tampon olarak kullanılır. Piyasa değeri 2,9\$/kg olup (Echemi, 2022) karbondioksit ve metanol sisteminde dönüşüm oranları arttırılırsa ticari olarak avantajlı bir ürün olma potansiyeline sahiptir. Yapılan çalışmada seryum doplu alümina katalizörün en yüksek dönüşüme sahip olduğu görülmektedir. Aynı zamanda 4 numaralı, seryum doplu alümina katalizörü toplam dönüşüm değerlerinde en yüksek dönüşümün elde edildiği katalizördür. Bunun yanında dopsuz çinko oksitler, toplam asetik asit dönüşümü için doplu çinko oksit partiküllere göre daha iyi performans sergilemiştir. Asetik asit ürünü veren katalizörler Şekil 3.40'ta gösterilmiştir. Ancak çalışma sonucunda yalnızca asetik asite dönüşüm veren fotokatalizör mevcut değildir. Bu durum asetik asit seçiciliğine/saflığına önem veren prosesler için bir dezavantajdır.



Şekil 3.41 : Fotokatalizörlerin 1-Hekzanol dönüşümü performansı.

Şekil 3.41’de fotokatalizörlerin 1-hekzanol dönüşümü için performansları sıralanmıştır. Buna ek olarak en yüksek dönüşümün elde edildiği alümina temelli katalizörlerin 1-hekzanol seçiciliği de yüksektir. Bu direkt olarak naftalin sentezini amaçlayan fotokatalitik karbondioksit redüksiyonu çalışmalarına yol gösterici nitelikte bir bulgudur. Alümina katalizörlerin seçicilik performansı Şekil 3.42’de gösterilmiştir.



Şekil 3.42 : Yalnızca 1-Hekzanol dönüşümü veren katalizörler.

Hekzanol altı karbona sahip bir alkol yapısıdır. Boya endüstrisinde, eczacılık faaliyetlerinde, tekstil koruyucu malzemelerinde, pestisit üretiminde ve gıda sektöründe tatlandırıcı ajan kullanılan 1-hekzanol’ün piyasa değeri saflığına ve

hekzanol yapısına bağı metil gruplarına göre 14\$/kg ile 400 \$/kg arasında değişmektedir (Echemi, 2022). 1-hekzanol, 6 adet zincir karbon içerdüğinden karbondioksit redüksiyonuyla elde edilmesi zor olan bir yapıdır. Bu sebeple fotokatalitik karbondioksit redüksiyonu ile yüksek karbon sayılarına ulaşmayı amaçlayan bilimsel çalışmalar açısından önemlidir. En yüksek dönüşüm değerleri dopsuz ve seryum doplu alüminalarda gerçekleşmiştir. Seçicilik perspektifinde de alümina katalizörlerin en yüksek performansı göstermiştir. Bu durumda yüksek karbon sayısına sahip bileşikler hedeflendiğinde alümina fotokatalizörlerin hem dönüşüm hem seçicilik anlamında başarılı olduğu söylenebilir.

Bu sonuçlara ek olarak çalışmada eser miktarda heksandioik asit, metil stereat, fitalik asit, bütandiol, oktodekanoik asit gibi çok karbonlu yapılara rastlanmıştır. Reaktör şartları iyileştirildiğinde (kalma süresi artışı, sıcaklık artışı, farklı dalga boyları ve ışık akıları) çok karbonlu yapılara ulaşmak kolaylaşacaktır.

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Fotokatalitik karbondioksit redüksiyonu genellikle düşük toplam dönüşümler elde edilen bir alan olsa da endüstriyel boyuttaki proses atık gazları perspektifinde düşünüldüğünde %1'e yakın dönüşümler ton/gün seviyesinde üretimlere denk gelebilir niteliktedir. Örnek verilecek olursa doğal gaz ile çalışan 500 ton/gün kapasiteye sahip bir cam ergitme fırını saatte 7500 kg karbondioksit salımına sebep olur. Günlük 180 ton karbondioksit salımının bulunduğu bir ergitme prosesinde, atık gazlardan %1 dönüşüm ile elde edilecek ürün, karbondioksit emisyonunu azaltacağı gibi endüstriye kâr sağlayarak kazan kazan durumu oluşturacaktır.

Çalışmanın çıktıları toplam dönüşüm ve seçicilik kapsamında ele alınmıştır. Temel amaç karbondioksit bertarafı olduğunda toplam dönüşüm oranları önem arz ederken, spesifik bir kimyasalı üretmeyi amaçlayan ve fizibilite çalışmalarında seçiciliğin ön planda olduğu, ürün içerisinde başka bir kimyasalın istenmediği durumlarda seçicilik kavramı önem arz etmektedir. Çalışmada kalma süresi 30 saniyeye yakın olacak şekilde akış uygulanmış olup güneş ışığının UV-A bölgesindeki ışınlarını taklit eden düşük enerji tüketimli (40 W) ışık kaynağı dışında dışarıdan enerji girişi bulunmamaktadır. Dolayısıyla bu çalışma, düşük enerji tüketimi koşullarında katalizör performanslarını kıyaslamayı mümkün kıldığından, sonrasında yarı iletken metaller ile yapılacak olan reaktör optimizasyonu (kalma süresi, sıcaklık, ışık akısı vs.) çalışmalarına yol gösterici olmaktadır.

Toplam dönüşüm sonuçlarına bakıldığında dopsuz çinko oksit katalizörlerin UV-A bölgede daha iyi fotokatalitik performans gösterdiği görülmektedir. Bu durum katalizör karakterizasyonu bölümünde sunulmuş bulgular ile tutarlı bir sonuçtur: Dopsuz çinko oksit fotokatalizörlerin UV-A bölgedeki absorpsiyonu diğer katalizörlere göre fazladır. Bu sonuca ek olarak en yüksek dönüşüm, bant aralığı en düşük olan seryum doplu alüminaya aittir. Bant aralığı değeri düşük olduğu durumda katalizör yüzeyinde bulunan hareketli elektron sayısı artar. Ancak karbondioksit dönüşümü için düşük bant aralığında yeterli enerji boşluğu sağlanamayamaması durumunda kimyasal reaksiyon başlamayacaktır. Bu bakımdan bant aralığı kavramı fotokatalitik karbondioksit redüksiyonu için enerji frekansı ve toplam salınan enerji bakımından bir optimizasyon problemidir. Ancak güncel durumda seryum doplu alumina kullanılan denemelerdeki başarı, bant aralığının azalarak ışık enerjisinin daha

verimli kullanılması ve katalitik performansa pozitif yönde etkiyi gösterdiğinden son derece önemli bir çıktıdır.

Bulgularda sunulduğu üzere çalışma çok karbonlu organik bileşiklerin sentezi bakımından amacına ulaşmıştır. Termodinamik olarak oldukça kararlı bir yapı olan karbondioksitin çok karbonlu yapılara dönüşmesi, dışarıdan yüksek güç ile çalışan bir enerji kaynağı olmadan gerçekleştirilebilmesi, mini-kanalların fotokatalitik reaksiyon performanslarını kanıtlar niteliktedir. Yapılmış olan bu çalışmanın en önemli sonuçları aşağıdaki gibi listelenmiştir. Karbondioksit metanol sisteminde fotokatalitik karbondioksit redüksiyonu için:

1. Çinko Oksit partiküllerin toplam dönüşüm oranları yüksektir. Ancak seçicilik performansları düşüktür.
2. Formik asit dönüşümünde titanyum oksit ve silika fotokatalizörler daha seçicidir. Ancak hedef en yüksek dönüşüm çinko oksit katalizörler yüksek dönüşüm oranlarından dolayı tercih sebebidir.
3. 1-Hekzanol dönüşümünde en yüksek dönüşüm ve seçicilik performansı alümina temelli fotokatalizörlerdir.

Bu bulgular ışığında gelecekte çalışılacak olan fotokatalitik reaksiyonlarda katalizörlerin toplam dönüşüm performansları ve seçicilik performansları bilindiğinden reaktör şartlarının optimizasyonu diğer bir çalışma alanı olacaktır. Mini-kanalda gerçekleştirilen bu çalışmada hekzanol molekülünün fotokatalitik CO₂ ile elde edilmesi, daha büyük karbon zincirlerinin elde edilmesinin yolunu açacağından ek önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- Abiev, R.S., Butler, C., Cid, E., Lalanne, B., Billet, A.M.** (2019). Mass transfer characteristics and concentration field evolution for gas-liquid Taylor flow in milli channels, *Chemical Engineering Science*, 207, 1331–1340
- Ádámová, M., Oriňák, A., Halás, L.** (2005). Retention indices as identification tool in pyrolysis-capillary gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1087, 131-141
- Albero, J., Peng Y., Garcia, H.** (2020). Photocatalytic CO₂ Reduction To C₂+ Products, *ACS Catalysis*, 10, 5734-5749
- Behnaz, S., Mohammed, A.B.** (2017). Sol-gel synthesis of Ba-doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic activity in degrading Rhodamine B under UV-A irradiation, *Optics*, 147, 143-150.
- Bronkhorst High-Tech BV,** (2022). Erişim: 02.12.2022, EL-FLOWFG110C, <https://www.bronkhorst.com/int/products/gas-flow/el-flow-prestige/fg-110c/>
- Buraso, W., Lachom, V., Siriya, P., Laokul, P.** (2018). Synthesis of TiO₂ nanoparticles via a simple precipitation method and photocatalytic performance, *Materials Research Express*, 5, 115003.
- Carroll, J.J., Slupsky, J.D., Mather, A.E.** (1991). The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure, *Journal of Physical Chemistry Ref. Data*, 20, 6
- Chang, T., Rousseau, R.W.** (1985). Solubilities Of Carbon Dioxide In Methanol and Methanol-Water At High Pressures: Experimental Data and Modeling, *Fluid Phase Equilibria*, 23, 243-258
- Cullity, B. D.** (1978). Elements of X-ray Diffraction, Addison-Weseley, Philippines.
- Das S., Daud W.** (2014). A Review On Advances In Photocatalysts Towards CO₂ Conversion, *RSC Advances*, 4, 20856
- Dau, H., Limberg, C., Reier, T., Risch, M., Roggan, S., Strasser, P.** (2010). The Mechanism of Water Oxidation: From Electrolysis via Homogeneous to Biological Catalysis, *ChemCatChem*, 2, 724-761
- Davies, K., Ryan, D.** (2020). Selective Production Of Naphthalene From Methanol By Photocatalysis On Nanostructured Cobalt Particles, *Catalysis Today*, 350, 142-148
- Décultot, M., Ledoux, A., Salaün, M.C.F, Estel, L.** (2019) Solubility of CO₂ in methanol, ethanol, 1,2-propanediol and glycerol from 283.15 K to 373.15 K and up to 6.0 MPa, *Journal of Chemistry Thermodynamics*, 138, 67-77

- Delekar, S.D., Yadav, H. M., Achary, S.N., Meena, S.S., Pawar, S. H.** (2012). Structural refinement and photocatalytic activity of Fe-doped anatase TiO₂ nanoparticles, *Applied Surface Science*, 263, 536-545.
- Diamond, L.W., Akinfiev, N.N.** (2003). Solubility Of CO₂ In Water From –1.5 To 100 °C And From 0.1 To 100 Mpa: Evaluation Of Literature Data And Thermodynamic Modelling, *Fluid Phase Equilibria*, 208, 265-290
- Echemi,** (2022). Erişim 06.12.2022, Product Prices: <https://www.echemi.com/productsInformation>
- Engineering ToolBox, (2003).** Erişim 02.12.2022, Density vs. Specific Weight and Specific Gravity: https://www.engineeringtoolbox.com/density-specific-weight-gravity-d_290.html
- Engineering ToolBox, (2017).** Erişim 02.12.2022, Standard enthalpy of formation, Gibbs energy of formation, entropy and molar heat capacity of organic substances, https://www.engineeringtoolbox.com/standard-enthalpy-formation-value-Gibbs-free-energy-entropy-heat-capacity-organic-d_1979.html
- Ganapathy, H., Shooshtari, A., Dessiatoun, S., Alshehhi, M., Ohadi, M.** (2014). Fluid flow and mass transfer characteristics of enhanced CO₂ capture in a minichannel reactor, *Applied Energy*, 119, 43-56
- Gecim, G., Dönmez, S., Turkay, M., Aydınc, A., Erkoç, E.** (2018). Investigation Of Dopants On Band Gap Of Zinc Oxide Nanoparticles, *3rd International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC'18)*, September 17-19, Nevsehir, Turkey, 175-179
- GHG Emissions.** (2022). Erişim: 30 Kasım 2022, <https://ourworldindata.org/explorers/CO2>
- Haase S., Yu D., Salmi, T.M.** (2016). Review on hydrodynamics and mass transfer in minichannel wall reactors with gas–liquid Taylor flow, *Chemical Engineering Research and Design*, 113, 304-329
- Han, C., Yang, X., Gao, G., Wang, J., Lu, H., Liu, J., Tong, M., Liang, X.** (2014). Selective Oxidation of Methanol To Methyl Formate On Catalysts Of Au-Ag Alloy Nanoparticles Supported On Titania Under Uv Irradiation, *Green Chem*, 16, 3603-3615
- Huang, M., Zhu, C., Fu, T., Ma, Y.** (2021). Enhancement of gas-liquid mass transfer by nanofluids in a microchannel under Taylor flow regime, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 176, 121435.
- Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S., Honda, K.** (1979). Photoelectrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Suspensions of Semiconductor Powders, *Nature*, 277, 637-638
- IPCC.** (2018). Global Warming of 1.5 °C. Switzerland: IPCC Report

- Kang, J.S. Lim, J. Rho, W.Y. Kim, J. Moon, D.S. Jeong, J. Dongwook, J. Choi, J.W, Lee, J.K. Sung, Y.E.** (2016). "Wrinkled silica/titania nanoparticles with tunable interwrinkle distances for efficient utilization of photons in dye-sensitized solar cells", *Scientific reports*, 6, 30829.
- Karunakaran, C., Gomathisankar, P., Manikandan, G.** (2010). "Preparation and characterization of antimicrobial Ce-doped ZnO nanoparticles for photocatalytic detoxification of cyanide", *Materials Chemistry and Physics*, 123(2-3), 585-594.
- Kelsall, R., Hamley, I.W., Geoghegan, M.** (2005). Nanoscale science and technology. John Wiley & Sons. New York.
- Khan, S.A., Noreen, F., Kanwal, S., Hussain, G.** (2017). Comparative synthesis, characterization of Cu-doped ZnO nanoparticles and their antioxidant, antibacterial, antifungal and photocatalytic dye degradation activities, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 12, 877 – 889.
- Kočí, K., Obalová, L., Lacný, Z.** (2008). Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalysts, *Versita Chemical Papers*, 62, 1-9
- Kovačič, Ž., Likozar, B., Huš, M.** (2020). Photocatalytic CO₂ Reduction: A Review Of Ab Initio Mechanism, Kinetics, And Multiscale Modeling Simulations, *ACS Catalysis*, 10, 14984-15007
- Kyoto Protocol. (2005). United Nations Framework Convention On Climate Change, 16 Šubat 2005**
- Liu H., Vandu C.O., Krishna, R.** (2005). Hydrodynamics of Taylor Flow in Vertical Capillaries: Flow Regimes, Bubble Rise Velocity, Liquid Slug Length, and Pressure Drop, *Industrial & Engineering Chemistry Research. Res.*, 44, 4884-4897
- Liu, L., Wang, S., Huang, H., Zhang, Y., Ma, T.** (2020). Surface Sites Engineering on Semiconductors to Boost Photocatalytic CO₂ Reduction, *Nano Energy*, 75, 104959
- Mills, A., Hunte, S.** (1997). An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 108, 1-35
- Musić, S., Nada, F.V., Lavoslav, S.** (2011). Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties, *Brazilian journal of chemical engineering*, 28.1, 89-94.
- Navalon, S., Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Garcia, H.** (2013). Photocatalytic CO₂ Reduction Using Non-Titanium Metal Oxides and Sulfides, *Chemsuschem*, 0, 1-17
- Olajire, A.B.** (2013). Valorization of Green House Carbon Dioxide Emissions into Value-Added Products by Catalytic Processes, *Journal of CO₂ Utilization*, 3-4, 74-92

Paris Agreement. (2016). UNFCCC, 4 Kasım 2016

Qin, S., Xin, F., Liu, Y., Yin, X., Ma, W. (2011). Photocatalytic Reduction Of CO₂ In Methanol To Methyl Formate Over CuO-TiO₂ Composite Catalysts, *Journal of Colloid and Interface Science*, 356, 257-261

Rida, A., M., Harb, M.F (2014). “Synthesis and characterization of amorphous silica nanoparticles from aqueous silicates using cationic surfactants”, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 24, 37-42.

Tighe, C.J., Cabrera, R.Q., Gruar, R.I., Darr, J.A. (2013). “Scale up production of nanoparticles: continuous supercritical water synthesis of Ce-Zn oxides”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 5522–5528.

Schüler, N., Hecht, K., M. Kraut, M., Dittmeyer, R. (2012) On the Solubility of Carbon Dioxide in Binary Water–Methanol Mixtures, *Journal of Chemical Engineering Data*, 57, 2304-2308

Shao, N., A. Gavrilidis, A., P. Angeli, P. (2010). Mass transfer during Taylor flow in microchannels with and without chemical reaction, *Chemical Engineering Journal*, 160, 873-881

Shehzada, N., Tahirc, M., Joharia, K., Murugesana, T., Hussain, M. (2018). A Critical Review On TiO₂ Based Photocatalytic CO₂ Reduction System: Strategies To Improve Efficiency, *Journal Of CO₂ Utilization*, 26, 98-122

Stöber, W., Fink, A., Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica nanospheres in the micron size range, *Journal of Colloid Interface Science*, 26, 62-69.

Subrahmanyam, M., Kaneco, S., Vante N.S. (1999). A screening for the photo reduction of carbon dioxide supported on metal oxide catalysts for C1–C3 selectivity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, 169–174

United Nations D. of Economic, S. Affairs, P. Division. (2019). World Population Prospects 2019 Highlights. New York

Unnikrishnan, P., Darbha, S. (2016). Direct Synthesis Of Dimethyl Carbonate From CO₂ And Methanol Over CuO Catalysts Of Different Morphologies., *Journal of Chemical Sciences.*, 128, 957–965.

Usubharatana, P., McMartin, D., Veawab, A., Tontiwachwuthikul P. (2006). Photocatalytic Process For CO₂ Emission Reduction From Industrial Flue Gas Streams, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 2558-2568

Wagner, A., Constantin, D., Sahm, C.D, Reisner, E. (2020). Towards Molecular Understanding of Local Chemical Environment Effects in Electro- and Photocatalytic CO₂ Reduction nature Catalysis, *Nature Catalysis*, 3, 775-786

- World Meteorological Organization (WMO).** (2019). The State and the Variations of Greenhouse Gases in the Atmosphere. WMO Switzerland
- Xie S., Zhang, L., Liu, W., Wang, Y.** (2016) Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ Using Heterogeneous Catalysts with Controlled Nanostructures, *Chemical Communications*, 52, 35–59.
- Yao, X., Zhang, Y., Du, L., Liu, J., Yao, J.** (2015). Review of the applications of microreactors, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 47, 519-539
- Yoshida, H., Matsushita, N., Kato, Y. Hattori T.** (2003). Synergistic active sites on SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ photocatalysts for direct methane coupling *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 8355-8362.
- Yuliati, L., Itoh, H., Yoshida H.** (2006b). Modification of highly dispersed cerium oxides on silica with highly dispersed titanium oxides as a new photocatalyst design for nonoxidative direct methane coupling, *Chemistry Letters*, 35 (8), 932-933.
- Yuliati, L., Hamajima, T., Hattori, T., Yoshida H.** (2008a). Nonoxidative coupling of methane over supported ceria photocatalysts”, *Journal of Physical Chemistry C*, 112
- Zhu, J., Peng, X., Yao, L., Deng, X., Dong, H., Tong, D., Hu, C.** (2013). Synthesis gas production from CO₂ reforming of methane over Ni–Ce/SiO₂ catalyst: The effect of calcination ambience. *International journal of hydrogen energy*, 38(1), 117-126.