



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



Yüksek Lisans Tezi

**SENTEZ GAZINDAN METANOL ÜRETİMİ İÇİN BAKIR ESASLI
KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Denizce ŞENSES

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Hasan ÖZDEMİR**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı, Tezli Yüksek Lisans Programı

Nisan, 2024

Bu yazdığım tezimi öncelikle bana yaşam şansı veren anneme ve babama, sonrasında yetişkinlik yıllarım boyunca her konuda bana güvenen can dostum babuşuma, en son olarak beni daimi olarak destekleyen ve her şeyi yapabileceğime güvenen kız arkadaşşıma ithaf ediyorum...

BÜTÇE DESTEKLERİ

SENTEZ GAZINDAN METANOL ÜRETİMİ İÇİN BAKIR ESASLI KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK)
218M396 numaralı projesi ile desteklenmiştir.



TEŞEKKÜR

Bu tezin yazımında öncelikle yüksek lisans eğitimine başvurmama vesile olan değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Ali Faruk ÖKSÜZÖMER ve ekibine sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Eğitimim boyunca bana sayısız destek veren, projesinde bana bursiyer olarak çalışma fırsatı sunan ve gelecekte sabırsızlıkla çalışmak istediğim bir insan olan tez danışmanım, değerli hocam Doç. Dr. Hasan ÖZDEMİR'e çok teşekkür ediyorum.

Akademik hayata adaptasyonumu hızlandıran, hayata bakışıma çok farklı perspektiflerle destek olan değerli hocam Doç. Dr. Vedat SARIBOĞA'ya çok içten teşekkürlerimi borç bilirim.

Laboratuvar yaşamında samimi ve eğlenceli bir ortam sunan değerli hocalarım Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ'e, Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI'ya, Arş. Gör. Dilara GÜÇTAŞ GÜREL'e teşekkür ediyorum.

Proje hayatımda birlikte çalışmaktan çok keyif aldığım sevgili arkadaşım Ahmed KENCO'ya çok teşekkür ediyorum.

Hayatım boyunca bana her türlü desteği veren annem Muhterem ARSLAN'a, her zaman bana inanan babam Hakan ŞENSES'e, ne olursa olsun birlikte olacağımız kardeşim Boran ŞENSES'e çok teşekkür ediyorum.

Üniversite hayatımın başında tanışma şansı bulduğum, her konuda ne olursa olsun arkamda duran, her zorluğumu hafifleten, can dostum, babuşum Mehmet Berk KAYNAK'a, tezimi yazarken bana destek ve motivasyon olan, inancım sarsılsa da onun inancını sürekli yüreğimde hissettiğim, çok sevdiğim kız arkadaşım Özben Yıldız AKIN'a tüm kalbimle teşekkür ediyorum.

Ocak 2024

Denizce ŞENSES

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

BÜTÇE DESTEKLERİ.....	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Metanolün Yakıt, Enerji ve Kimyasal Sektörüne Etkisi.....	2
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	6
2.1. Metanol Üretim Prosesleri	6
2.2. Sentez Gazından Metanol Eldesi Reaktörleri	11
2.3. Sentez Gazından Metanol Eldesi Katalizörlerinin Hazırlanması.....	11
3. YÖNTEM.....	13
3.1. Metanol Katalizörlerinin Hazırlanması	13
3.2. Dört Komponentli Metanol Katalizörlerinin Hazırlanması	13
3.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu	14
3.4. Metanol Sentezi için Aktivite, Seçimlilik ve Kararlılık Testlerinin Gerçekleştirilmesi	16
4. BULGULAR	20
4.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan Katalizörlere Ait Karakterizasyon Sonuçları	20
4.2. 4 Bileşenli Katalizörlere ait Karakterizasyon Sonuçları	52
4.3. Metanol Sentez Reaksiyonu Sonuçları	60
5. TARTIŞMA.....	73
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	80
KAYNAKLAR.....	82
KURUM İZNİ YAZILARI	89

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1: Dünya Ham Petrol Kullanımı (2002)	1
Şekil 1.2: Metanolün üretimi ve dönüşümü (Bertau vd., 2014)	4
Şekil 2.1: Çinko esaslı katalizörün katalitik döngüsü (Dalena vd., 2018).....	7
Şekil 2.2: Bakır esaslı katalizörün model mekanizması (Dalena vd., 2018)	8
Şekil 2.3: Birlikte çöktürme yöntemi ile katalizör hazırlanma prosesi	12
Şekil 3.1. Yüksek basınç piston akışlı katalitik reaksiyon test sistemi-gaz kromatografisi.....	17
Şekil 4.1. Kurutma sonrası CZA-1 katalizörüne ait TG/DTA sonuçları	20
Şekil 4.2. Kurutma sonrası CZM-1 katalizörüne ait TG/DTA sonuçları	21
Şekil 4.3. Kurutma sonrası CZCa-1 katalizörüne ait TG/DTA sonuçları	21
Şekil 4.4. Kurutma sonrası CZZ-1 katalizörüne ait TG/DTA sonuçları	22
Şekil 4.5. Kurutma sonrası CZT-1 katalizörüne ait TG/DTA sonuçları	22
Şekil 4.6. Kurutma sonrası CZL-1 katalizörüne ait TG/DTA sonuçları	23
Şekil 4.7. Kurutma sonrası CZCe-1 katalizörüne ait TG/DTA sonuçları	23
Şekil 4.8. Kurutma sonrası CZS-1 katalizörüne ait TG/DTA sonuçları.....	24
Şekil 4.9. Farklı Al^{3+} oranına sahip 350°C’de kalsine CZA katalizörlerinin XRD analiz sonuçları	24
Şekil 4.10. Farklı Mg^{2+} oranına sahip 350°C’de kalsine CZM katalizörlerinin XRD analiz sonuçları	25
Şekil 4.11. Farklı Ce^{4+} oranına sahip 350°C’de kalsine CZCe katalizörlerinin XRD analiz sonuçları	25
Şekil 4.12. Farklı Ca^{2+} oranına sahip 500°C’de kalsine CZCa katalizörlerinin XRD analiz sonuçları	26
Şekil 4.13. Farklı La^{3+} oranına sahip 500°C’de kalsine CZL katalizörlerinin XRD analiz sonuçları	26
Şekil 4.14. Farklı Sm^{3+} oranına sahip 500°C’de kalsine CZS katalizörlerinin XRD analiz sonuçları	27
Şekil 4.15. Farklı Ti^{4+} oranına sahip 500°C’de kalsine CZT katalizörlerinin XRD analiz sonuçları	27
Şekil 4.16. Farklı Zr^{4+} oranına sahip 500°C’de kalsine CZZ katalizörlerinin XRD analiz sonuçları	28
Şekil 4.17. CZA-1 katalizörüne ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek-çap dağılımı	28
Şekil 4.18. Farklı Al^{3+} oranına sahip CZA katalizörlerinin TPR spektrumları.....	30
Şekil 4.19. Farklı Ca^{2+} oranına sahip CZCa katalizörlerinin TPR spektrumları.....	30
Şekil 4.20. Farklı Ce^{4+} oranına sahip CZCe katalizörlerinin TPR spektrumları.....	31

Şekil 4.21. Farklı La ³⁺ oranına sahip CZL katalizörlerinin TPR spektrumları	31
Şekil 4.22. Farklı Mg ²⁺ oranına sahip CZM katalizörlerinin TPR spektrumları	32
Şekil 4.23. Farklı Sm ³⁺ oranına sahip CZS katalizörlerinin TPR spektrumları	32
Şekil 4.24. Farklı Ti ⁴⁺ oranına sahip CZT katalizörlerinin TPR spektrumları.....	33
Şekil 4.25. Farklı Zr ⁴⁺ oranına sahip CZZ katalizörlerinin TPR spektrumları	33
Şekil 4.26. CZA-0,5 katalizörüne ait TEM görüntüsü ve parçacık dağılımı grafiği	35
Şekil 4.27. CZA-1 katalizörüne ait TEM görüntüsü ve parçacık dağılımı grafiği	36
Şekil 4.28. CZA-1,5 katalizörüne ait TEM görüntüsü ve parçacık dağılımı grafiği	36
Şekil 4.29. CZM-0,5 katalizörüne ait TEM görüntüsü ve parçacık dağılımı grafiği	36
Şekil 4.30. İndirgenmiş CZA katalizörlerine ait XRD difraktogramları.....	37
Şekil 4.31. İndirgenmiş CZM katalizörlerine ait XRD difraktogramları	38
Şekil 4.32. İndirgenmiş CZCe katalizörlerine ait XRD difraktogramları	38
Şekil 4.33. İndirgenmiş CZCa katalizörlerine ait XRD difraktogramları	39
Şekil 4.34. İndirgenmiş CZL katalizörlerine ait XRD difraktogramları	39
Şekil 4.35. İndirgenmiş CZS katalizörlerine ait XRD difraktogramları.....	40
Şekil 4.36. İndirgenmiş CZT katalizörlerine ait XRD difraktogramları	40
Şekil 4.37. İndirgenmiş CZZ katalizörlerine ait XRD difraktogramları	41
Şekil 4.38. CZA katalizörlerine ait CO ₂ -TPD sonuçları.....	42
Şekil 4.39. CZCa katalizörlerine ait CO ₂ -TPD sonuçları	42
Şekil 4.40. CZCe katalizörlerine ait CO ₂ -TPD sonuçları	43
Şekil 4.41. CZL katalizörlerine ait CO ₂ -TPD sonuçları	43
Şekil 4.42. CZM katalizörlerine ait CO ₂ -TPD sonuçları	44
Şekil 4.43. CZS katalizörlerine ait CO ₂ -TPD sonuçları	44
Şekil 4.44. CZT katalizörlerine ait CO ₂ -TPD sonuçları	45
Şekil 4.45. CZZ katalizörlerine ait CO ₂ -TPD sonuçları	45
Şekil 4.46. CZA katalizörlerine ait NH ₃ -TPD sonuçları	46
Şekil 4.47. CZCa katalizörlerine ait NH ₃ -TPD sonuçları.....	46
Şekil 4.48. CZCe katalizörlerine ait NH ₃ -TPD sonuçları	47
Şekil 4.49. CZL katalizörlerine ait NH ₃ -TPD sonuçları	47
Şekil 4.50. CZM katalizörlerine ait NH ₃ -TPD sonuçları.....	48
Şekil 4.51. CZS katalizörlerine ait NH ₃ -TPD sonuçları	48
Şekil 4.52. CZT katalizörlerine ait NH ₃ -TPD sonuçları	49
Şekil 4.53. CZZ katalizörlerine ait NH ₃ -TPD sonuçları	49
Şekil 4.54. CZA-0,5 katalizörüne ait FTIR-piridin adsorpsiyon sonuçları	51

Şekil 4.55. CZM-0,5 katalizörüne ait FTIR-piridin adsorpsiyon sonuçları.....	51
Şekil 4.56. CZZ-0,5 katalizörüne ait FTIR-piridin adsorpsiyon sonuçları.....	52
Şekil 4.57. CZAM-0,5 katalizörlerine ait TPR sonuçları	53
Şekil 4.58. CZAM-1 katalizörlerine ait TPR sonuçları	53
Şekil 4.59. CZAM-1,5 katalizörlerine ait TPR sonuçları	54
Şekil 4.60. CZAM-0,5 katalizörlerine ait CO ₂ -TPD sonuçları	54
Şekil 4.61. CZAM-1 katalizörlerine ait CO ₂ -TPD sonuçları	55
Şekil 4.62. CZAM-1,5 katalizörlerine ait CO ₂ -TPD sonuçları	55
Şekil 4.63. CZAM-0,5 katalizörlerine ait NH ₃ -TPD sonuçları.....	56
Şekil 4.64. CZAM-1 katalizörlerine ait NH ₃ -TPD sonuçları.....	56
Şekil 4.65. CZAM-1,5 katalizörlerine ait NH ₃ -TPD sonuçları.....	57
Şekil 4.66. Kalsine edilmiş ve indirgenmiş CZAM-0,5-0,5 katalizörüne ait XRD difraktogramı	57
Şekil 4.67. CZAM-0,5-0,5 katalizörüne ait FTIR-DRIFT analizi sonuçları (1300-1700 cm ⁻¹)	58
Şekil 4.68. CZAM-0,5-0,5 katalizörüne ait TEM analizi sonuçları	59
Şekil 4.69. CZA katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H ₂ /N ₂ : 31,6/63,2/5 b) CO ₂ /H ₂ /N ₂ : 23,7/71,2/5	60
Şekil 4.70. CZCa katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H ₂ /N ₂ : 31,6/63,2/5 b) CO ₂ /H ₂ /N ₂ : 23,7/71,2/5	61
Şekil 4.71. CZCe katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H ₂ /N ₂ : 31,6/63,2/5 b) CO ₂ /H ₂ /N ₂ : 23,7/71,2/5	61
Şekil 4.72. CZL katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H ₂ /N ₂ : 31,6/63,2/5 b) CO ₂ /H ₂ /N ₂ : 23,7/71,2/5	62
Şekil 4.73. CZM katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H ₂ /N ₂ : 31,6/63,2/5 b) CO ₂ /H ₂ /N ₂ : 23,7/71,2/5	63
Şekil 4.74. CZS katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H ₂ /N ₂ : 31,6/63,2/5 b) CO ₂ /H ₂ /N ₂ : 23,7/71,2/5	64
Şekil 4.75. CZT katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H ₂ /N ₂ : 31,6/63,2/5 b) CO ₂ /H ₂ /N ₂ : 23,7/71,2/5	65
Şekil 4.76. CZZ katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H ₂ /N ₂ : 31,6/63,2/5 b) CO ₂ /H ₂ /N ₂ : 23,7/71,2/5	66
Şekil 4.77. Endüstriyel metanol katalizörüne (Alfa Aesar-45776) ait reaksiyon performansları a) CO/H ₂ /N ₂ : 31,6/63,2/5 b) CO ₂ /H ₂ /N ₂ : 23,7/71,2/5	66
Şekil 4.78. CZA-0,5 katalizörünün farklı besleme oranları altında reaksiyon performansları	67
Şekil 4.79. CZM-0,5 katalizörünün farklı besleme oranları altında reaksiyon performansları	68
Şekil 4.80. CZZ-0,5 katalizörünün farklı besleme oranları altında reaksiyon performansları	69
Şekil 4.81. Endüstriyel katalizörün farklı besleme oranları altında reaksiyon performansları	70

Şekil 4.82. CZAM-0,5 katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H ₂ /N ₂ : 31,6/63,2/5 b) CO ₂ /H ₂ /N ₂ : 23,7/71,2/5.....	71
Şekil 4.83. CZAM-1 katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H ₂ /N ₂ : 31,6/63,2/5 b) CO ₂ /H ₂ /N ₂ : 23,7/71,2/5	71
Şekil 4.84. CZAM-1,5 katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H ₂ /N ₂ : 31,6/63,2/5 b) CO ₂ /H ₂ /N ₂ : 23,7/71,2/5.....	72



TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1: Metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri	3
Tablo 4.1: Metanol sentez katalizörlerine ait BET yüzey alanı, ortalama gözenek boyutu ve gözenek hacmi sonuçları	29
Tablo 4.2. Katalizörlere ait Cu dispersiyon, yüzey alanı ve partikül boyutu sonuçları	34
Tablo 4.3. Katalizörlere ait yüzey asidite ve bazisite miktarları	50
Tablo 4.4. CZAM katalizörlerine ait BET yüzey alanı, dispersiyon, Cu yüzey alanı ve partikül boyutu sonuçları	58
Tablo 4.5. 4 bileşenli katalizörlere ait asidite ve bazisite miktarları	59
Tablo 5.1: Tüm katalizörler için metanol sentez sonuçları	77
Tablo 5.2: 4 komponentli katalizörlere ait metanol sentez sonuçları	77
Tablo 5.3: 3 komponentli katalizörlere ait farklı besleme oranlarının etkisi	78

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
X_{CO}	: Karbon monoksit dönüşümü
X_{CO_2}	: Karbon dioksit dönüşümü
S_{CH_3OH}	: Metanol seçimliliği
Y_{CH_3OH}	: Metanol verimi
X_{CO_x}	: Karbonik asit dönüşümü
SiC	: Silisyum Karbür
kV	: kilo volt
KBr	: FTIR için potasyum bromür
d_{cu}	: Cu parçacıklarının küresel olduğu varsayılarak elde edilen parçacık boyutu (nm)
C_M	: Birim alan başına Cu atomu sayısı ($1,46 \times 10^{19}$ atom/m ²)
N_A	: Avagadro sayısı
Y	: 2. TPR analizi ile elde edilen H ₂ tüketim miktarı (mol/g katalizör)
D	: % dispersiyon
Å	: Angström
K α	: Cu radyasyonu (1,542 Å)

Kısaltmalar	Açıklama
PW	: Petawatt
nm	: Nanometre
DMFC	: Doğrudan metanol yakıt hücresi
MTG	: Metanolden gaza
MTO	: Metanolden olefinlere
MTP	: Metanolden propilene
MMA	: Metil Metakrilat
PMMA	: Poli-Metil Metakrilat
MTBE	: Metil tert bütıl eter
DMT	: Dimetil Terafitalat
DMS	: Dimetil Sülfat

DMSO	: Dimetil Sülfoksit
CZA	: Bakır/Çinko/Alümina
CZM	: Bakır/Çinko/Mangan
CZCa	: Bakır/Çinko/Kalsiyum
CZT	: Bakır/Çinko/Titanyum
CZZ	: Bakır/Çinko/Zirkonya
CZL	: Bakır/Çinko/Lantan
CZS	: Bakır/Çinko/Samaryum
CZCe	: Bakır/Çinko/Serya
TGA/DTA	: Termogravimetrik Analiz/Diferansiyel Termal Analiz
CZAM	: Bakır/Çinko/Alümina/Mangan
XRD	: X-ışını Kristalografisi
BET	: Brunauer–Emmett–Teller yüzey alanı analizi
TPR	: Sıcaklık Programlı İndigeme
NH₃-TPD	: Sıcaklık Programlı Amonyak Desorpsiyonu
CO₂-TPD	: Sıcaklık Programlı Karbon dioksit Desorpsiyonu
MS	: Kütle Spektrometrisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
GC	: Gaz Kromatografisi
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi

ÖZET

[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

SENTEZ GAZINDAN METANOL ÜRETİMİ İÇİN BAKIR ESASLI KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

[Denizce ŞENSES]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı, Tezli Yüksek Lisans Programı

[Danışman : Doç. Dr. Hasan Özdemir]

Bu tezde sentez gazından metanol sentez prosesi için Cu/ZnO esaslı katalizörlere destek metalleri katkılama işlemiyle çeşitli katalizörler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörler Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA), X-ışını kırınımı (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı, geçirimli elektron mikroskobu (TEM), sıcaklık programlamalı desorpsiyon ve redüksiyon (CO₂-NH₃-TPD, TPR), indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Aktivite ve seçicilik testleri için ise Yüksek Basınç Piston Akışlı Reaktör (PFR)-Gaz Kromatografisi (GC) sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

Cu/ZnO esaslı yapıya farklı oranlarda olmak üzere Cu/ZnO/MgO (CZM), Cu/ZnO/CaO (CZCa), Cu/ZnO/Al₂O₃ (CZA), Cu/ZnO/TiO₂ (CZT), Cu/ZnO/ZrO₂ (CZZ), Cu/ZnO/La₂O₃ (CZL), Cu/ZnO/Sm₂O₃ (CZS), Cu/ZnO/CeO₂ (CZCe) katalizörleri birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış ve karakterize edilmişlerdir. Aktivite ve seçicilik testlerinde tüm sentez gazı içerik kompozisyonlarında bakır yüzey alanı ve BET yüzey alanının verim için en önemli parametreler olduğu tespit edilmiştir. Yalnızca CO₂ içeren sentez gazı reaksiyonunda yüzey

alanların yanı sıra orta-kuvvette ve belirli miktarda yüzey bazik sitelerin varlığının verimi artırdığı gözlemlenmiştir. Tüm denemeler için en iyi katkıların düşük oranda (molce %5) Al, Mg ve Zr olduğu belirlenmiştir. Yalnızca CO içerikli sentez gazı reaksiyonunda en yüksek verimi CZM-0,5 (%8) katalizörü verirken, yalnızca CO₂ beslemesi durumunda CZZ-0,5 (%7,5) en yüksek verimi göstermiştir. 4 komponentli katalizör denemelerinde ise en yüksek verimi CZAM-0,5-0,5 katalizörü göstermiştir. Farklı sentez gazı kompozisyonları altında yapılan denemeler sonucunda CZM-0,5 katalizörünün endüstriyel olarak halihazırda kullanılan CZA katalizörüne rakip olabilecek bir verim verdiği gözlemlenmiştir. |

Ocak 2024 , |109| sayfa.

Anahtar kelimeler: | metanol üretimi, bakır çinko katalizörü, sentez gazı, bakır yüzey alanı, katalizör, metal katkısı, birlikte çöktürme |

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

PREPERATION AND CHARACTERIZATION OF COPPER-BASED CATALYSTS FOR THE PRODUCTION OF METHANOL FROM SYNTHESIS GAS

Denizce ŞENSES

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Process and Reactor Design Department

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Hasan ÖZDEMİR

In this thesis, various catalysts were synthesized and characterized for the methanol synthesis process from synthesis gas by doping support metals into Cu/ZnO-based catalysts. The catalysts prepared using the co-precipitation method were characterized using Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis (TGA/DTA), X-ray Diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis, Transmission Electron Microscopy (TEM), Temperature-Programmed Desorption and Reduction (CO₂-NH₃-TPD, TPR), and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy (ICP-MS) methods. Activity and selectivity tests were conducted using a High-Pressure Piston Flow Reactor (PFR)-Gas Chromatography (GC) system.

Cu/ZnO-based catalysts with different ratios of Cu/ZnO/MgO (CZM), Cu/ZnO/CaO (CZCa), Cu/ZnO/Al₂O₃ (CZA), Cu/ZnO/TiO₂ (CZT), Cu/ZnO/ZrO₂ (CZZ), Cu/ZnO/La₂O₃ (CZL), Cu/ZnO/Sm₂O₃ (CZS), Cu/ZnO/CeO₂ (CZCe) were prepared using the co-precipitation method and characterized. In activity and selectivity tests, it was determined that copper surface area and BET surface area were the most crucial parameters for efficiency in all synthesis gas

composition scenarios. In the reaction with only CO₂-containing synthesis gas, the presence of both surface areas and a certain amount of medium-strength surface basic sites was observed to enhance efficiency. The best contributions for all experiments were determined to be at a low level (mol %5) of Al, Mg, and Zr. While the CZM-0.5 (%8) catalyst exhibited the highest efficiency in the reaction with only CO-containing synthesis gas, CZZ-0.5 (%7.5) showed the highest efficiency in the case of CO₂ feed only. In the experiments with 4-component catalysts, the CZAM-0.5-0.5 catalyst demonstrated the highest efficiency. Based on experiments conducted under different synthesis gas compositions, it was observed that the CZM-0.5 catalyst could provide efficiency comparable to the industrially used CZA catalyst. |

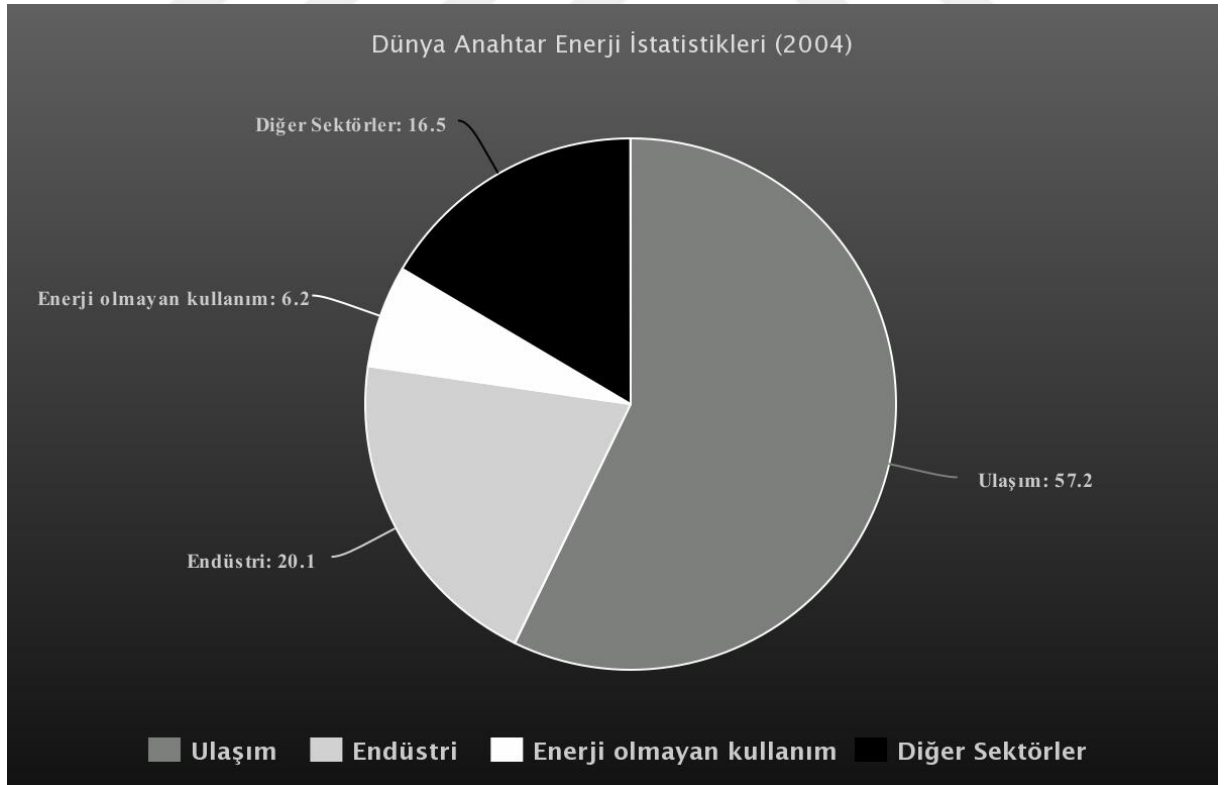
January 2024, |109| pages.

Keywords: |methanol synthesis, copper zinc catalyst, syngas, cu surface area, catalysts, metal dope, co-precipitation|

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun yaşamını konforlu bir şekilde devam ettirebilmesi için daimi olarak yüksek enerji ve yakıt kaynaklarına ihtiyacı vardır. Enerji Bilgisi İdaresi'nin 2005'te yayınladığı bir raporda dünyanın birincil enerji tüketimi 1970'te 61 Petawatt/saat (10^{15} Watt/saat) iken, 2002'de 121 PW/saat'e yükselmiştir (Olah, 2005). Aynı raporda dünya nüfusunun çok hızlı bir şekilde artması sonucunda, 2025 tarihinde bu tüketimin 189 PW/saat'e yükseleceği öngörülmektedir.

2005 senesinde dünyanın kullandığı ham petrol (crude oil) miktarı günde 82 milyon varile ulaşmıştır (Olah, 2005). 2004'te yayınlanan bir rapora göre bu ham petrolün yaklaşık %60'ı ulaşım, %20'si başka kimyasallara dönüştürülmek üzere endüstriye kullanılmaktadır. Bu yüksek ihtiyacı karşılamak için dünyada bulunan ham petrol rezervlerinin kullanımı teorik olarak yeterliyen politik stratejiler sebebiyle rezervler beklenildiği gibi kullanılamamaktadır.



Şekil 1.1: Dünya Ham Petrol Kullanımı (2002)

Dünya enerji ve yakıt sektörünün bu denli karışık olduğu dönemde daimi olarak alternatif bir kaynağa ihtiyaç duyulmuştur. Bunun en önemli örneklerinden biri olan Fischer-Tropsch prosesi, II. Dünya Savaşında çok şiddetli ambargoya uğrayan Almanya'nın yakıt (benzin, dizel vb.) ihtiyacını karşılamak için oluşturulmuştur. Sentez gazı ($\text{CO-H}_2\text{-CO}_2$) kullanılarak, demir katalizörü üzerinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda fraksiyonlarına ayrılabilen bir alkan zinciri elde edilerek sonuçlanan bu proseste hammadde olarak ham petrol yerine kömür kullanılmaktadır (Anderson, 1984).

Yakıt, enerji ve kimyasal sektörü için hammadde (raw materials) olarak ham petrol ve kömür gibi fosil kaynakların kullanılması bu sektörlerin sürdürülebilirlik anlamında sıkıntıya gireceğini göstermektedir. Bu sebeple Fischer-Tropsch prosesinin yanı sıra hammadde olarak sentez gazı kullanılarak yakıt ve enerji sağlamaya çalışılan proseslerin çalışmaları hızlanmıştır (West vd., 2011).

Sentez gazı kullanılarak gerçekleştirilen proseslerde en çok dikkat çeken kimyasallardan birinin metanol olduğu görülmektedir. Bir sonraki başlıkta metanolden ve metanolün öneminden bahsedilmektedir.

1.1. Metanolün Yakıt, Enerji ve Kimyasal Sektörüne Etkisi

Metanol ya da diğer adıyla metil alkol, renksiz, suda çözünebilen ve hafif alkol kokusu olan bir sıvıdır. Donma sıcaklığı $-97,6^\circ\text{C}$ 'dir ve $64,6^\circ\text{C}$ 'de kaynar. 20°C 'de yoğunluğu $0,791\text{ g/l}$ 'dir. Metanol ilk olarak şimşirin (boxwood) destilasyonundan üretilmiştir ve bu sebeple Robert Boyle metanole 'odun ruhu' (spirit of the box) ismini koymuştur (Olah, 2005).

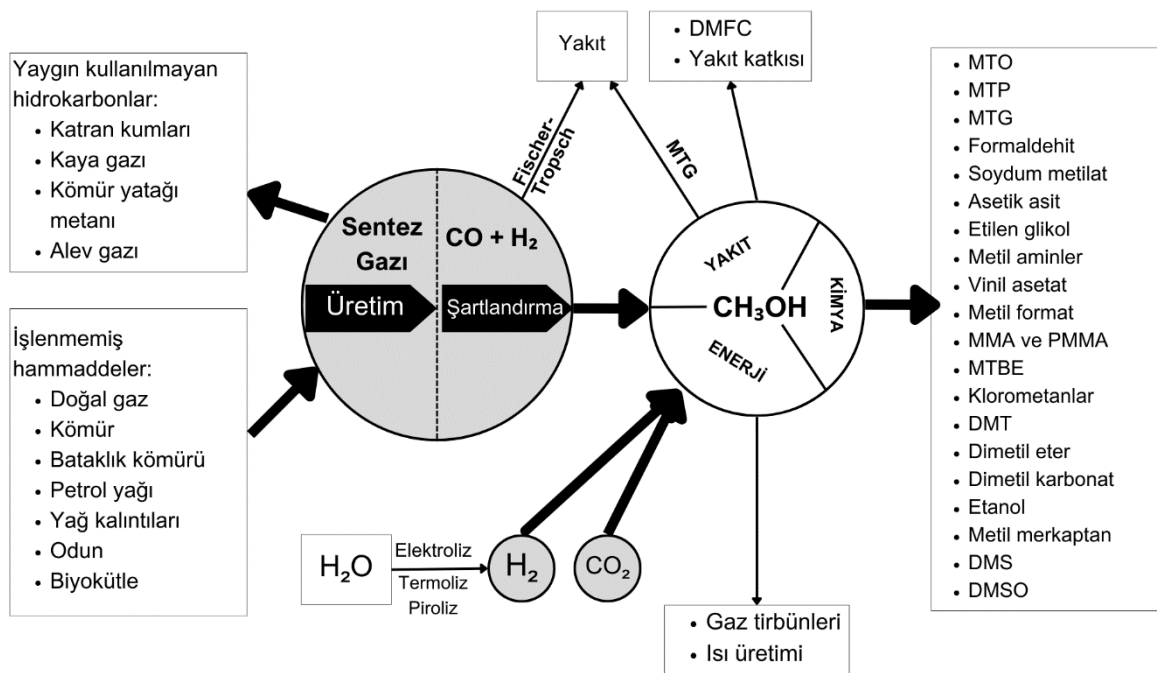
Metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdaki Tablo 1.1'de belirtilmiştir.

Tablo 1.1: Metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Diğer isimleri	Metil alkol, odun alkolü, odun ruhu
Kimyasal formülü	CH ₃ OH
Molekül ağırlığı	32,04 g mol ⁻¹
Kimyasal kompozisyonu (%)	
Karbon	37,5
Hidrojen	12,5
Oksijen	50,0
Erime noktası	-97,6°C
Kaynama noktası	64,6°C
20°C'deki yoğunluğu	791 kg m ⁻³
Enerji içeriği	5420 kcal kg ⁻¹ 173,6 kcal mol ⁻¹
Buharlaşma enerjisi	9,2 kcal mol ⁻¹
Parlama noktası	11°C
Otomatik ateşlenme sıcaklığı	455°C
Havadaki patlama limitleri	%7-36

Metanol organik kimya endüstrisi için çok kullanışlı ve gerekli bir kimyasaldır. Tarih boyunca metanol gibi maddelerin organik kimya dışındaki endüstrilere hammadde olup olmayacağı fazlaca tartışılmıştır. Bu konuda en çok demeci ve yayını olan Friedrich Asinger olmuştur. 1900'lü yılların ortalarında aktif bir şekilde çalışmalar yapan Asinger, günümüz metanol dünyasına da önyak olmaktadır.

Friedrich Asinger'ın emekliliğinden sonra 1970'li yıllarda bir röportajda; 'Hammadde kaynakları (doğal şekilde, dönüşümsüz) giderek azaldığında, pahalılaştığında ya da daha kötüsü tamamen tükendiğinde, geriye biyokütle dışında kimyasal endüstrisi için hammadde kaynağı olarak yalnızca karbonik asit (H_2CO_3) kalır.' (Kuhlmann vd., 1976) diyerek kimya endüstrisi için daha kolay ulaşılabilir ve birden fazla prosese hammadde olabilecek kimyasallara yönelmenin gerekliliğini vurgulamıştır. Metanolün kolay ulaşılabilir/üretilebilir olması ve birçok farklı kimyasala dönüştürülebiliyor olması sebebiyle bu alanda kullanımı yaygınlaşmaktadır.



Şekil 1.2: Metanolün üretimi ve dönüşümü (Bertau vd., 2014)

Şekil 1-2'de sentez gazından ve elektrolizden yola çıkıp üretilen bir metanolün hammadde süreci anlatılmıştır. Asinger'ın karbonik asit demecini verirken demeye çalıştığını metanol üzerinden Bertau vd. çok detaylı bir şekilde göstermektedir.

Ülkemizin giderek artan enerji ihtiyacının sorunsuz ve kesintisiz bir şekilde sürdürülebilmesi için, mevcut yer altı ve yer üstü kaynakların verimli bir şekilde değerlendirilmesi oldukça önem arz etmektedir. Bu amaçla, ülkemizin özellikle kül ve nem içeriği yüksek, ısı değeri düşük kömür rezervlerinin ve/veya biyokütle kaynaklarının değerli ürün veya yakıtlara dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu kaynaklardan ana ve ara ürün olarak kullanılabilecek en değerli komponentlerden biri ise metanoldür.

Metanol sentezi için yapılan teorik ve deneysel araştırmalar sonucunda CO içeriği zengin sentez gazı kullanımı için Cu-ZnO-Al₂O₃ (CZA) yapısından daha üstün bir katalizör bulunamamıştır (Venvik ve Yang, 2017). Bu nedenle, gerçekleştirilen alışmalar CZA katalizörünün performansını iyileştirmek için Al₂O₃ yerine farklı desteklerin kullanılması, çeşitli katkılamaların gerçekleştirilmesi ve farklı yöntemler ile sentezi üzerine olmuştur (Saravanan vd., 2017).

Önerilen tez kapsamında farklı oranlarda katkı içeren Cu/ZnO/MgO (CZM), Cu/ZnO/CaO (CZC), Cu/ZnO/Al₂O₃ (CZA), Cu/ZnO/TiO₂ (CZT), Cu/ZnO/ZrO₂ (CZZ), Cu/ZnO/La₂O₃ (CZL), Cu/ZnO/Sm₂O₃ (CZS), Cu/ZnO/CeO₂ (CZCe) katalizörleri hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin performansı yüksek basınçlı reaktörde gerçekleştirilecek reaksiyonla incelenmiştir. Elde edilen sonuçların endüstriyel katalizörün (CZA) performansıyla (karbon dönüşümü, metanol seçimliliği) kıyaslanarak daha üstün bir katalizör katkısının sağlanması amaçlanmıştır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

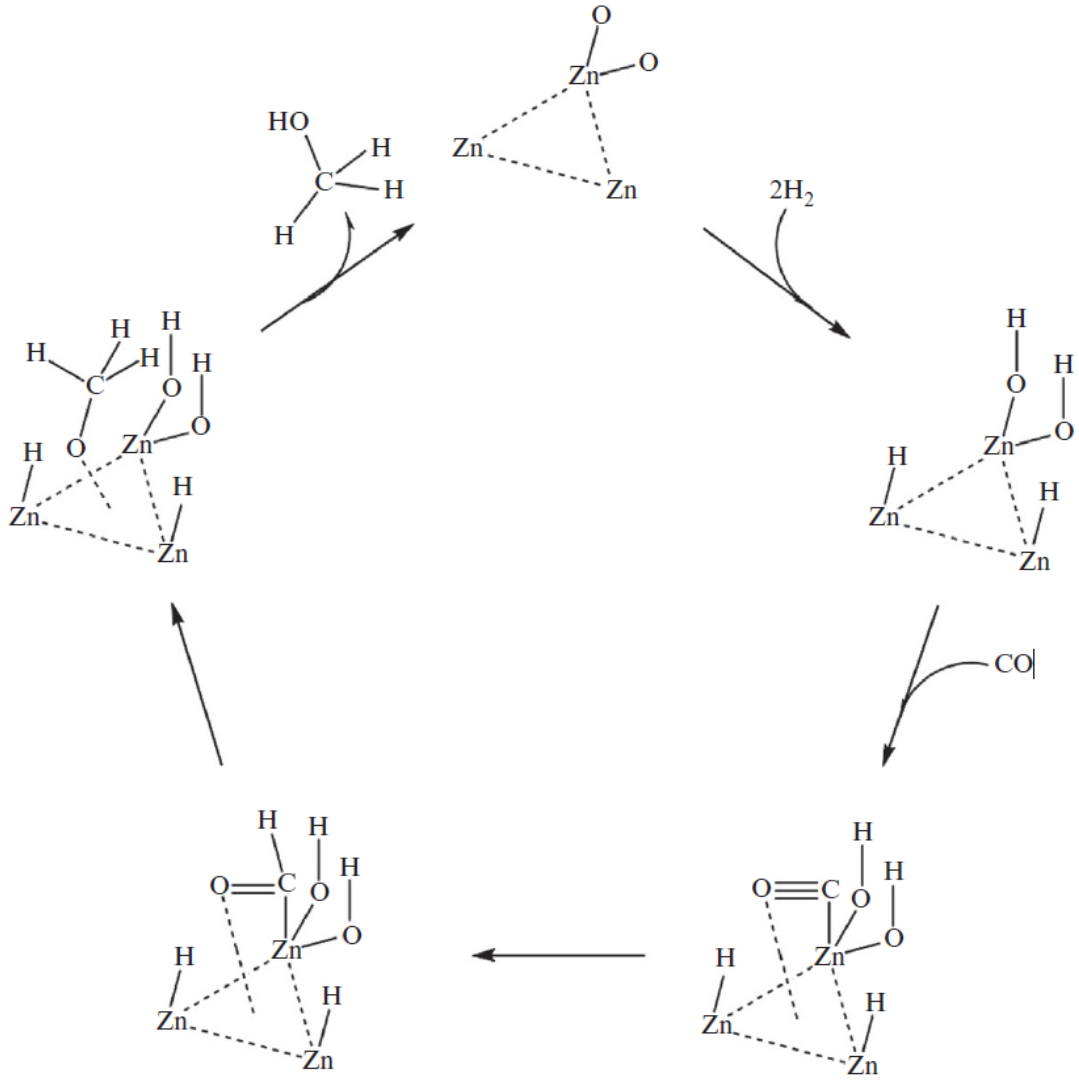
2.1. Metanol Üretim Prosesleri

Metanolün üretimi ilk olarak Robert Boyle tarafından basit bir ekstraksiyon-destilasyon işlemiyle gerçekleştirilmiştir. Ancak şu an endüstriyel anlamda metanol üç ana proses ile üretilmektedir. Bu prosesler kullanılan hammaddelerin (doğal gaz, kömür, biyokütle, karbondioksit) karbon içeriğine göre değişiklik göstermektedir (Dalena vd., 2018).

Günümüzde metanol üretiminin %90'ı doğal gazdan metanol eldesi prosesleriyle gerçekleştirilmektedir (Blug vd., 2014). En basit alkol olan metil alkolün üretimi çok basit bir şekilde üç aşamadan oluşmaktadır (Tijm vd., 2001);

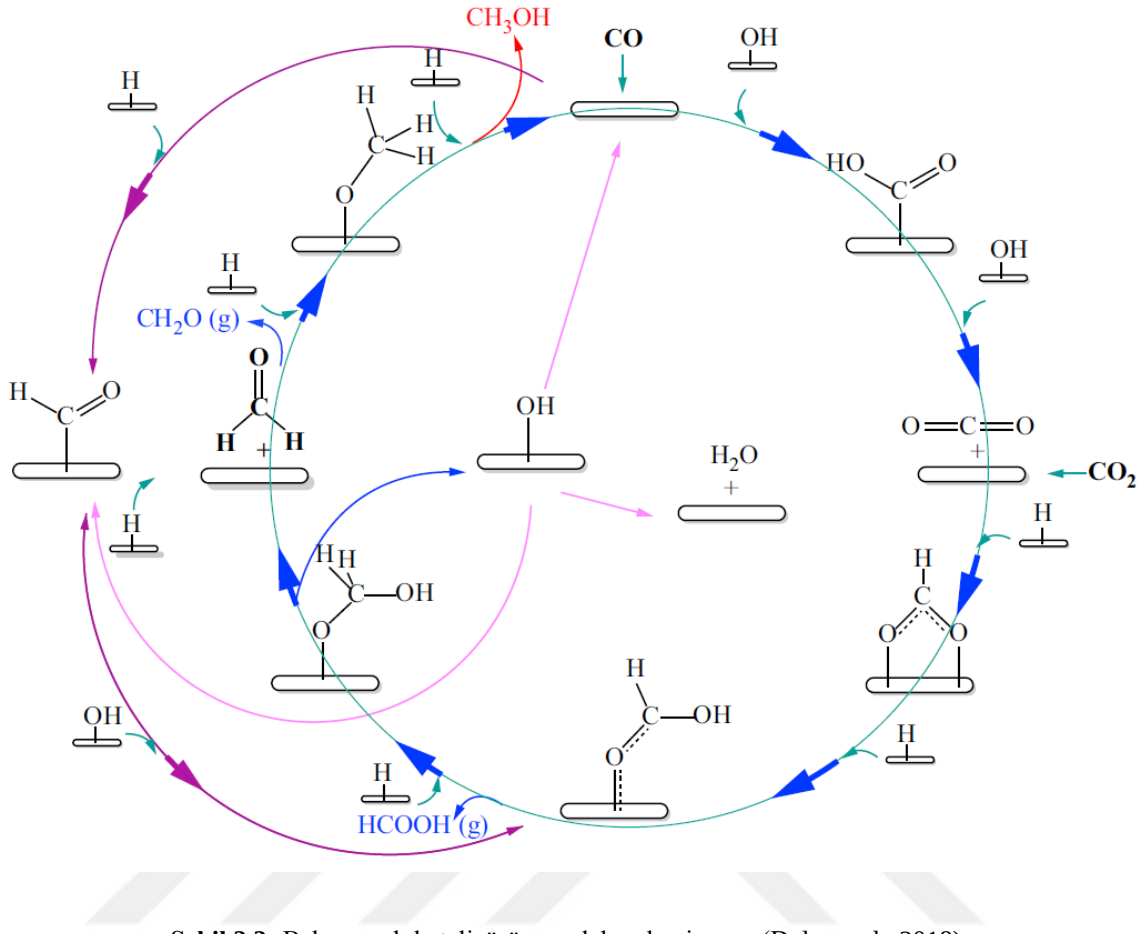
- Sentez gazı üretimi (Roan vd., 2004);
- Sentez gazından ham metanol eldesi (Ott vd., 2005; Spath ve Dayton, 2003);
- Ham metanolün destilasyon ile saflaştırılması.

Bu adımlar her ne kadar basit de olsa fizibilite olarak en optimal hali sağlamak amacıyla farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu geliştirmelerin nihai amacı maliyeti düşürerek saflığı artırmaktır. Yüksek basınç ve yüksek sıcaklık gibi maliyeti yükselten üretim yöntemlerinin yerine geliştirilen katalizör ile düşük basınç ve düşük sıcaklıkta daha verimli bir proses geçirmek üretim sektörünün günümüzün odak konusudur.



Şekil 2.1: Çinko esaslı katalizörün katalitik döngüsü (Dalena vd., 2018)

Sentez gazından metanol üretimi için öncelikle bakır esaslı katalizör, sonrasında çinko esaslı katalizör ve son olarak da bakır-çinko esaslı alümina katkılı katalizörler kullanılmaya başlanmıştır (Van Bennekom vd., 2013; Matsumura ve Ishibe, 2009). Katalizör kullanımının bu şekilde kademeli olmasının en büyük sebebi, katalizörlerin istenilen etkiyi vermesine rağmen istenmeyen bir yan etkisinin ortaya çıkması olmuştur. Bakır/çinko katalizörlerinin verimi ve seçiciliği yüksek olsa da kullanım ömrü katalizörlerin zehirlenmesine bağlı olarak çok zayıf kalmıştır ve endüstriyel hale gelememiştir. Alümina katkısıyla hem verimlilik artmış hem de kullanım ömrü endüstriyel olarak kullanılmasına olanak sağlayacak kadar artmıştır (Ganesh, 2014).



Şekil 2.2: Bakır esaslı katalizörün model mekanizması (Dalena vd., 2018)

Bakır/çinko/alümina ($\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) katalizörünün mekanizması literatürdeki çalışmalara rağmen hala net bir şekilde anlaşılamamıştır (Dalena vd., 2018). Birçok çalışmanın ortak paydada bulunduğu konu bakır sitelerinin aktif katalizör merkezleri olduğu olmuştur. Bunun yanında çinko katalizöründeki oksijen boşluğunun daha iyi adsorpsiyon sonucunu verdiği de diğer ortak konu olmuştur. Bir diğer yandan çinko oksitlerin (ZnO_x) bakır sitelerine göçü sonucu oluşan oksitlenmiş Cu^+ sitelerinin de aktif katalitik bölge olduğu anlaşılmıştır. Dolayısıyla hem Cu hem de Cu^+ bölgelerinin metanol dönüşümünde önemli rol oynadığı belirlenmiştir (Kanai vd., 1994; Saito vd., 1994; Kanai vd., 1996; Nakamura vd., 2003).

Doğalgazdan metanol eldesinin yanı sıra diğer önemli metanol üretim prosesleri şu şekildedir;

- Kömür ve biyokütleden metanol eldesi;
- Karbondioksitin katalitik hidrojenasyonu ile metanol eldesi.

Karbon monoksit içeriği yüksek olan sentez gazından metanol sentezi için yapılan araştırmalar sonucunda Cu-ZnO-Al₂O₃ (CZA) birleşiminden daha yüksek performanslı bir katalizör bulunmamıştır (Venvik ve Yang, 2017). Bu bilgiye nazaran bu tezde gerçekleştirilen çalışmaların temel amacı CZA katalizörünün performansını Al₂O₃ yerine farklı katkılamalar kullanarak artırmaktır.

Sentez gazından metanol sentezi için kullanılan katalizörlerin özellikleri genel anlamda bilinse de reaksiyon mekanizması, katalizör aktif siteleri, tam olarak anlaşılamamıştır. Araştırmacılar tarafından ortak kabul edilen bazı konular bulunmaktadır;

- CO koordinasyonu, kimyasal adsorpsiyonu ve aktivasyonu ile hidrojenin homojen ayrışmasının Cu⁰ veya Cu⁺ üzerinde gerçekleştiği,
- H⁺ ve H⁻ heterojen ayrışmasının ise ZnO üzerinde meydana geldiği şeklinde olmuştur.

Bununla birlikte, bakır yapısı ve değerliliği hakkında farklı bakış açıları hala mevcuttur (Liu vd., 2003). Endüstriyel katalizörler molce %50'den daha fazla Cu içerirken, partikül boyutları genellikle 10 nm civarında olmakta ve bakır yüzey alanı 40 m²/g'a kadar ulaşabilmektedir. Behrens ve ark., metanol sentezinin yapısal hassasiyete sahip olduğunu ve aktivitenin site başına 1,3x10⁻⁶ ile 6,0x10⁻³ arasında değişebildiğini, tekli kristal çalışmaları ile ortaya koymuştur (Behrens vd., 2012). Kararlaştırılan bir başka genel olgu da bakır yüzeyinde basamakların var olmasının yüksek aktivite sağladığı olmuştur ve bu basamaklarda Zn^{δ+} türlerinin bulunması gerektiği ifade edilmiştir. Bakır yüzeyindeki basamaklarda, ara ürünlerin daha kuvvetli bir şekilde bağlandığı ve ZnO_x'in bu bağlanmayı arttırdığı, bu sayede aktiviteyi artırdığı belirtilmiştir. Benzer şekilde, ZnO'nun varlığına bakılmaksızın, Cu partikül boyutunun 8 nm'den 2 nm'nin altına düşmesiyle katalitik aktivitenin üç kat düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durumun, bakır yüzeyindeki basamaklı yapının azalması sonucunda ortaya çıktığı ifade edilmiştir (Van Den Berg vd., 2016). 8 nm'nin üzerindeki boyutlarda ise katalitik aktivitenin neredeyse değişmediği gözlemlenmiştir. Ayrıca, ZnO içeren katalizör yapısının sadece Cu içeren yapının 10 katı, ZnO-SiO₂ yapısının ise 5 katı daha aktif olduğu belirtilmiştir.

Metanol aktivitesi için bakır ile birlikte kullanılan destek yapıları incelendiğinde, aktivitenin ZnO>ZrO₂>SiO₂ şeklinde değiştiği gözlemlenmiştir (Bartley ve Burch, 1988). Katkıların hangi şartlarda ve niye kullanıldığı incelendiğinde +3 değerlikli metal oksitlerin (Al₂O₃ gibi) performansa pozitif katkı yaptığı tespit edilmiştir. Al₂O₃ ve ZnAl₂O₄ gibi oluşumlar aktif

sitelerin bozulmasını önlerken bir yandan da karbon monoksit adsorpsiyonunu ve aktivasyonunu hızlandırmaktadır. Bunun yanında homojen disperse olmuş bakır çinko yapısını da daha kararlı hale getirdiği belirtilmiştir (Liu vd., 2003). Yalnızca Al_2O_3 değil, Zirkonyum, Galyum, Kobalt ve Magnezyum gibi elementlerin katkılarının da metanol sentez performansını artırdığı gözlemlenmiştir. CO_2 içeren reaktanların kullanıldığı koşullarda ZrO_2 ve Ga_2O_3 katkılarının katalitik performansı olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Bu nedenle, CO_2 zengin ortamlarda çalışan katalizör sistemlerinde ZrO_2 ve Ga_2O_3 gibi katkı maddelerinin kullanımının metanol sentezi verimliliğini ve katalizörün kararlılığını artırabileceği düşünülmektedir. (Saito vd., 1995). Cu-ZnO- ZrO_2 'ye (CZZ) yapılan CeO_2 ve La_2O_3 katkılarının da metanol üretimini desteklediği belirlenmiştir (Ban vd., 2014).

Bakırın termal sinterleşmeye yatkın olması metanol sentezi katalizörlerinin en önemli dezavantajıdır. Bunun en temel sebebi bakırın diğer katalitik metaller ile kıyaslandığında gümüş ile en düşük termal kararlılığa sahip olmasıdır. Bakır yüzeyindeki atomların hareketli hale geldiği Hüttig sıcaklığı $179^\circ C$ iken, bakır parçacıklarının hareketli hale geldiği Tammann sıcaklığı $405^\circ C$ 'dir. Bu nedenle, genellikle Cu içeren katalizörler, kullanım için sıcaklıkları $300^\circ C$ 'nin altına olan koşullarda tercih edilmektedir. Ancak şartların bu kadar iyimser olduğu durumlarda metanol sentez verimi düşmektedir, bu sebeple $300^\circ C$ sıcaklık ve yüksek basınçta çalışılmaktadır. Bu reaksiyon şartlarında da katalizör sinterleşmeye çok yatkın olup deaktivasyonu ilk aşamalarda ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple bakır/çinko yapısına yapılacak destek katkısının kararlılığı artırması gerekmektedir. Al_2O_3 'ün desteğiyle aktivite ve kararlılığın arttığı bilinmektedir ama nihai olarak aktivite kaybını önleyememektedir. Tüm bunların yanı sıra CO_2 bakımından zengin sentez gazı karışımı kullanıldığında, Al_2O_3 destekli katalizörün ters su buhar-gaz değişimi reaksiyonunu hızlandırdığı ve sonucunda oluşan suyla birlikte aktivite kaybının hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve sinterleşmenin yaşandığı gözlemlenmiştir (Arena vd., 2007).

Elde edilen sonuçlara göre, yüksek aktivite ve kararlılık gösteren bir metanol sentez katalizörü elde etmek için şu özelliklere ihtiyaç vardır:

- 1- Cu partikül boyutlarının yaklaşık 10 nm civarında olması.
- 2- Cu metal yüzey alanının mümkün olduğunca yüksek olması.

- 3- ZnO veya alternatif destek yapıları ile modifikasyon sonucunda Cu yüzeyinde yüksek miktarda basamaklı sitelerin bulunması ve Cu'nun termal kararlılığının artırılması.
- 4- Al₂O₃, ZrO₂, MgO, Ga₂O₃ gibi metal oksitler ile yapılacak katkılarla yapının kararlı olması ve aktivitenin artırılması.

Bu özelliklere sahip bir katalizörün sentezi ise kullanılacak komponentlere, hazırlama yöntemine ve koşullarına bağlı olarak değişecektir.

2.2. Sentez Gazından Metanol Eldesi Reaktörleri

Pilot ölçekli laboratuvar çalışmaları için en yaygın kullanılan reaktörler, düşük maliyet ve kolay kurulumu sebebiyle sabit yataklı reaktörler olmuştur (Tavan vd., 2013). Basit tasarım ve düşük maliyetinin karşılığı olarak da metanol üretimi için sıcaklık kontrolünün zor olması belirtilmektedir. Sıcaklık kontrolünün yeterince iyi sağlanmadığı durumlarda bakırın düşük erime sıcaklığından kaynaklı sinterleşme meydana gelmektedir ve katalizörün aktivite ve stabilitesinde ciddi bir düşüşe bağlı reaksiyonun verimi ciddi seviyede düşmektedir.

Sıcaklık kontrolü ve ısı dağılımını çözmek adına üç fazlı (slurry) reaktörler başarılı bir alternatif sunmaktadırlar. Bu çözümün yanında kütle transferinde gerçekleşen sınırlamalar ve katalizörün geri kazanılamaması en önemli dezavantaj olarak düşünülmektedir (Wang vd., 2001).

Kullanımları henüz sınırlı olan akışkan yataklı reaktörler tüm bu sorunları teorik olarak çözmektedir ancak kullanılmaları için henüz yeterli çalışma bulunmamaktadır.

Bu sorunların çözümü için membran reaktörler aklı gelmektedir ancak literatürde bahsi geçen tüm reaktörlerin birbirine karşı avantaj ve dezavantajı bulunmaktadır. En uygun reaktör tasarımı ve kullanımı için çalışmalar devam etmektedir.

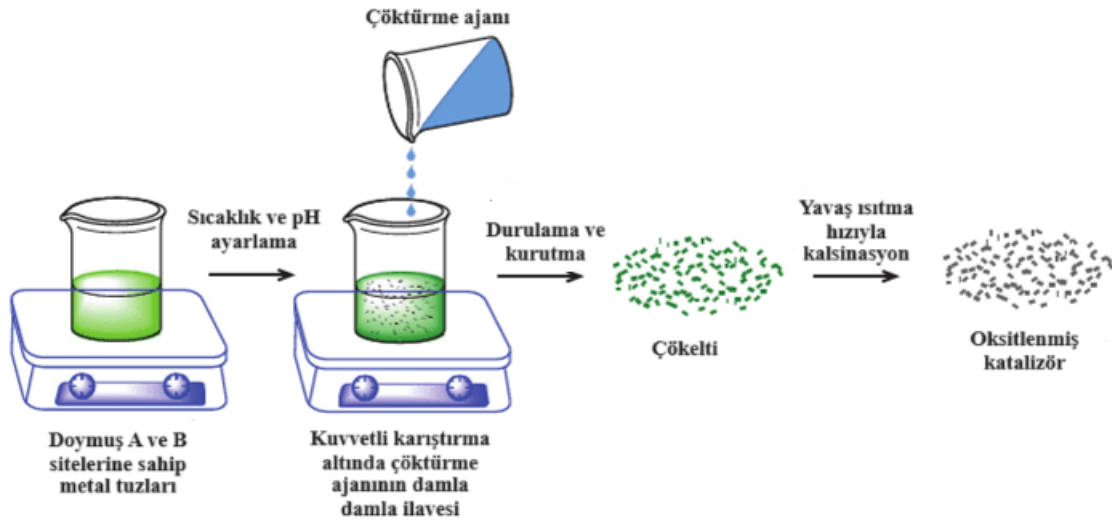
2.3. Sentez Gazından Metanol Eldesi Katalizörlerinin Hazırlanması

Sentez gazından metanol eldesi için kullanılacak katalizörlerin hazırlanması için en iyi yöntemin birlikte çöktürme yöntemi olduğu farklı çalışmalarda gösterilmektedir (Mirzaei vd., 2003; Waller vd., 1989). Katalizörlerin bu yöntem ile hazırlanmasının en önemli boyutu bakır ve çinko sitelerinin çok daha sağlıklı bir şekilde kullanılabilir olması olmuştur. Bir önceki bölümde belirtildiği gibi bakır ve çinko sitelerinin birbirleriyle olan etkileşimlerinden kaynaklı

Cu^+ siteleri olmaktadır ve bu sitelerin metanol dönüşümüne etkisi çok yüksektir. Bu sitelerin en sağlıklı şekilde oluştuğu ve zehirlenmenin en az olduğu katalizör üretim yönteminin birlikte çöktürme olduğu çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir (Li vd., 2015).

Birlikte çöktürme yöntemiyle başarılı sonuçlar elde edildiği için, literatürde farklı katalizör sentez yöntemleri üzerine çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu inceleme kapsamında, ıslak emdirme (Burch ve Chappell, 1988), sol-jel (Shi vd., 2012), oksalat-jel çöktürme (Jingfa vd., 1996) ve üre-hidroliz (Fan vd., 2017) gibi yöntemler üzerinde durulmuştur.

Bu yöntemler arasında en belirgin kıyaslama üre-hidroliz yöntemiyle birlikte çöktürme (%33 CO dönüşümü, %97,3 seçimlilik) arasında yapılmaktadır. Üre-hidroliz yöntemi ile 170°C gibi düşük sıcaklıklarda çok daha yüksek karbon dönüşümü (%45 CO dönüşümü, %98 seçimlilik) göstermiştir. Bu bilgiye nazaran farklı yöntemler ile farklı şartlarda kullanılabilecek katalizörler elde etmenin mümkün olduğu sonucu çıkarılmaktadır.



Şekil 2.3: Birlikte çöktürme yöntemi ile katalizör hazırlanma prosesi

3. YÖNTEM

3.1. Metanol Katalizörlerinin Hazırlanması

Cu/ZnO/MgO (CZM), Cu/ZnO/CaO (CZCa), Cu/ZnO/Al₂O₃ (CZA), Cu/ZnO/TiO₂ (CZT), Cu/ZnO/ZrO₂ (CZZ), Cu/ZnO/La₂O₃ (CZL), Cu/ZnO/Sm₂O₃ (CZS), Cu/ZnO/CeO₂ (CZCe) katalizörleri Cu/ZnO/M (M=Metall) mol oranı 6/3/0,5-1-1,5 olacak şekilde birlikte çöktürme ile hazırlanmışlardır. İstenilen miktarda bakır/çinko/metal oksit elde etmek için Cu(NO₃)₂.2,5H₂O (0,6 M), Zn(NO₃)₂ (0,3 M) ve Me(NO₃)_y.xH₂O (TiO₂ için TiCl₃, ZrO₂ için ZrO(NO₃).xH₂O) (0,05-0,1-0,15 M) sulu çözelti karışımı kullanılmıştır. Sulu çözeltinin toplam molaritesi kadar sodyum karbonat (Na₂CO₃) 70°C’de kuvvetle karıştırılmakta olan bir miktar deiyonize suya damla damla eklenmiştir. Çözeltinin pH’sini nötrde (pH=7) tutabilmek için devamlı beslenmiştir. Sonrasında nitrat tuzu çözeltileri beslenmiştir ve çözeltinin pH’si nötrde 1 saat boyunca sabit tutarak yaşlandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Hemen ardından oda sıcaklığında soğutulduktan sonra fazlaca saf su ile durulayarak süzölmüş ve 12 saat boyunca 80°C’de kurutulmuştur. Kurutulan katalizörler öğütölerek kalsinasyon işlemine geçilmiştir. TGA/DTA analizi sonuçları dikkate alınarak safsızlık oluşmaması adına CZA, CZM ve CZCe katalizörleri 350°C’de (2°C/dk hızla), CZCa, CZT, CZZ, CZL ve CZS katalizörleri ise 500°C’de (2°C/dk hızla) 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. İsimlendirmeler yukarıda parantez içinde belirtilen kısaltmaların sonuna metal katkı oranlarının eklenmesi ile yapılmıştır.

3.2. Dört Komponentli Metanol Katalizörlerinin Hazırlanması

Yapılan çalışmalar sonucunda katalizörlerin istenilen performansı verememeleri sonucunda (CO₂ varlığında düşük verim göstermelerinden) CO ve CO₂ varlığında nispeten iyi performans gösteren CZM katalizörüne Al eklemesi gerçekleştirilmiştir. Her iki metal oksit içeriği de (hem Mg hem de Al) 0,5/1/1,5 olacağı şekilde toplam 9 oranlı CZAM katalizörü hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizör 80°C’de çamur haline gelene kadar karıştırılmıştır. Akabinde elde edilen toz katalizörler 350°C’de dakikada 2°C ısıtma hızıyla 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. İsimlendirmeler önce Al³⁺ sonra Mg²⁺ oranını belirtecek şekilde yapılmıştır.

3.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Katalizörlerin, kalsinasyon işlemine tabi tutulmadan önce optimum kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi gerekmektedir. Bu tayin TG/DTA cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bahsi geçen cihazın markası SEIKO Extasar 6300 olup işlem 25°C'den 750°C'ye kadar dakika başına 20°C'lik ısıtma hızıyla kuru hava akımı altında (50 ml/dk) gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan tüm katalizörler, yapılarını belirlemek amacıyla XRD analizine tabi tutulmuştur. Bu analiz Bu analiz Rigaku D/Max-2200 marka XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerde 1,54 Å dalga boyuna sahip Cu/K α ışını kullanılmıştır. Tüm çekimler 2 teta 10-90° arasında yapılmıştır.

Katalizörlerin tamamının BET yüzey alanları ve gözenek çapı ölçümleri, Quantachrome marka Nova 3200e Model otomatik yüzey alanı ve gözenek boyutu analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde adsorbat olarak N₂ gazı kullanılmış olup, ölçümler -196°C'de sıvı azot ile yapılmıştır. Analizler, 0-1 relatif kısmi basınç aralığında 40 farklı adsorpsiyon ve 24 farklı desorpsiyon noktasında gerçekleştirilmiştir. Katalizörler, analizlere başlamadan önce vakum altında 200°C'de 3 saat boyunca kurutulmuştur.

Yapılan TPR (sıcaklık programlamalı indirgeme) analizi sonucunda metanol katalizörlerinin indirgenme sıcaklıkları ve bakır dağılımları incelenmiştir. Sonrasında N₂O kemisorpsiyonu uygulanmış ve analizlere daha sağlıklı devam edebilmek adına tekrar indirgenmişlerdir. TPR analizi için 30 mg katalizör kullanılmıştır. Daha doğru sonuç alabilmek için 120°C'de 30 dk boyunca 60 ml/dk N₂ akışı ile temizlenmiş ardından oda sıcaklığına soğutulmuştur. Ardından TPR analizi için 50 ml/dk akış hızı ile %5 H₂/N₂ karışımı gönderilerek 350°C'ye kadar 20°C/dk hızla besleme yapılmıştır. Hiden QIC-20 MS cihazı ile hidrojen tüketimi ve su oluşumu sürekli olarak takip edilmiştir. İndirgeme hızının en yüksek olduğu sıcaklıkta TPR analizinin bitmesi sonrasında da indirgemeye 1 saat boyunca devam edilmiştir. İnert akışta katalizör yüzeyi temizlendikten sonra 60°C'ye düşürülen şartlarda %10 N₂O/N₂ karışımı ile (50 ml/dk) 1 saat boyunca N₂O kemisorpsiyonu uygulanmıştır. Akabinde katalizör yüzeyi tekrar inert akış ile temizlenmiş ve 2. TPR analizi gerçekleştirilmiştir. Bu sayede yüzeydeki aktif Cu yüzey alanı ve dispersiyonu tayin edilmiştir. TPR analizi ile ilgili hesaplamalar ve formüller aşağıda belirtilmiştir (Arena vd., 2008; Liang vd., 2012).

$$\text{Dispersiyon (\%)} (D) = \frac{2A_2}{A_1} \quad (1)$$

$$\text{Cu yüzey alanı (m}^2\text{/g katalizör)} = \frac{2xYxN_A}{C_M} \quad (2)$$

$$d_{\text{Cu}} \text{ (nm)} = \frac{104}{D \text{ (\%)}} \quad (3)$$

Burada;

A_1 = Katalizörün ilk defa indirgenmesi sonucunda TPR analizi ile elde edilen H_2 tüketim alanı

A_2 = 1. TPR analizi sonrasında N_2O kemisorpsiyonu uygulandıktan sonra elde edilen H_2 tüketim alanı

Y = 2. TPR analizi ile elde edilen H_2 tüketim miktarı (mol/g katalizör)

N_A = Avogadro sayısı (6,023x10²³ atom/mol)

C_M = Birim alan başına Cu atomu sayısı (1,46x10¹⁹ atom/m²)

d_{Cu} = Cu parçacıklarının küresel olduğu varsayılarak elde edilen parçacık boyutu (nm)

Katalizörlerin yüzey asiditesi ve bazisitesinin belirlenmesi için NH_3 -TPD ve CO_2 -TPD analizleri kullanılmıştır. Bu analizler için uygun miktar katalizör numunesi (metanol katalizörleri için 50 mg) mikroreaktör sistemine yerleştirilerek önce TPR analizi ile belirlenen maksimum indirgenme sıcaklığında 2 saat boyunca %10 H_2/N_2 (50 ml/dk) karışımı ile indirgenmiştir. Örnek oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, %10 CO_2/He veya %10 NH_3/He (50 ml/dk) karışımı ile bir saat boyunca muamele edilmiştir. Ardından 60 ml/dk He akımı altında MS sinyallerinde CO_2 veya NH_3 kısmi basınçlarında değişim görülmeğe dek temizleme

işlemi uygulanmıştır. Takiben sıcaklık 20°C/dk ile 600°C'ye yükseltilmiş ve elde edilen spektrum, desorbe olan CO₂ veya NH₃ türlerinin ve miktarlarının tespiti için incelenmiştir.

Bazı metanol katalizörleri ve dehidrasyon katalizörlerinin yüzey asit türlerinin tespiti için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler Perkin Elmer Frontier marka FTIR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar yüksek sıcaklık DRIFT aksesuarı (Pike) ve yüksek çözünürlüklü MCT dedektörü kullanılarak alınmıştır. Bunun için oda sıcaklığında nemden arındırılmış KBr'nin ölçümü referans olarak alınmış ve akabinde 20 mg katalizör+80 mg KBr olacak şekilde hazırlanan numune Al kroze içerisine yerleştirilerek öncelikle 300°C'ye kadar safsızlıklar ve nemden arındırılması için 50 ml/dk N₂ akımı altında 30 dakika boyunca temizlenmiştir. Sonrasında 300°C, 250°C, 200°C, 150°C ve 120°C'de boş ölçümler alınmıştır. Akabinde 10°C'de su banyosu içerisinde bulunan piridin kabından 50 ml/dk N₂ geçirilmek suretiyle 30 dk boyunca piridin buharı katalizör numunesine gönderilmiştir. Ardından akım yine saf N₂'ye çevrilerek fiziksel adsorblanan piridin yüzeyden temizleninceye kadar 120°C'de bekletilmiştir. Artık FTIR analizi sonucunda değişim gözlemlenmediği durumda 120°C, 150°C, 200°C, 250°C ve 300°C'de ölçümler alınmıştır. Bu ölçümlerden benzer sıcaklıkta alınan boş ölçümler çıkarılmış ve sonuç olarak yüzeyde bulunan asidik türler ve oranları belirlenmiştir.

Bazı metanol katalizörlerin parçacık boyutlarının tespiti için TEM (Geçirimli elektron mikroskobu) analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler FEI Tecnai G2 F30 marka TEM cihazı ile 300 kV akım altında gerçekleştirilmiştir. Örnekler aseton içerisinde dağıtıldıktan sonra bakır tel (300 mesh) numune tutucuya damlatıldıktan sonra oda sıcaklığında kurutularak hazırlanmıştır.

3.4. Metanol Sentezi için Aktivite, Seçimlilik ve Kararlılık Testlerinin Gerçekleştirilmesi

Katalizör test sisteminde reaktör paslanmaz çelik olup 59 cm civarında bir uzunluğa sahiptir. K-tipi bir termokupl reaktör içerisine paslanmaz çelik bir yuva içerisinde daldırılmaktadır. Reaktör çıkışı, ürünlerin yoğunlaşmadan GC'ye gönderilebilmesi için 150°C'de tutulmaktadır. Sistemde (Şekil 3.1) basınç artışı bir geri-basınç düzenleyici ile sağlanmaktadır.



Şekil 3.1. Yüksek basınç piston akışlı katalitik reaksiyon test sistemi-gaz kromatografisi

Metanol sentez denemeleri 1,5 gr katalizör kullanılarak reaktöre, alt kısmına inert SiC, kuvars yün, katalizör, kuvars yün ve SiC sıralaması ile yerleştirilmiştir. Termokupl yuvası katalizörün üst kısmına gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Reaksiyonlar 230°C’de CO/H₂/N₂ oranı 31,6/63,2/5 ve CO₂/H₂/N₂ oranı 23,7/71,2/5 olacak şekilde 4000 L/(kgsa) besleme hızı altında 3’er saat boyunca gerçekleştirilmiştir.

Takiben elde edilen sonuçlar değerlendirilerek iki oranda da diğerlerinden daha yüksek metanol verimi sağlayan katalizörlere, farklı oranların etkisini incelemek ve yukarıda bahsi geçen önermenin de geçerliliğini teyit etmek amacıyla denemeler planlandığı üzere H₂/CO/CO₂/N₂ oranları 63,2/31,6/0/5, 47,5/47,5/0/5, 68/17/11,3/5, 68/13,6/13,6/5, 68/10,9/16,3/5, 68/6,8/20,4/5, 63,2/0/31,6/5 ve 71,2/0/23,7/5 olacak şekilde 2’şer saat aralıklar ile (yapılan ilk denemelerde reaksiyonun kararlı hale gelmesi için 2 saatin yeterli olduğu belirlenmiştir) gerçekleştirilmiştir.

Yine farklı oranların etkisi metanol sentezinde olduğu gibi en yüksek performans gösteren bi-fonksiyonel katalizörlere uygulanmıştır. Dönüşüm, seçimlilik ve verimler beslemede sadece CO, CO₂ veya her ikisi olması durumunda aşağıdaki formüller ile hesaplanmıştır.

Sadece CO olması durumunda;

$$X_{CO}(\%) = \frac{n_{CO_i} - n_{CO_0}}{n_{CO_i}} \times 100 \quad (4)$$

$$S_{CH_3OH}(\%) = \frac{n_{CH_3OH}}{n_{CO_i} \times X_{CO}} \times 100 \quad (5)$$

$$Y_{CH_3OH}(\%) = X_{CO} \times S_{CH_3OH} \times 100 \quad (6)$$

Sadece CO₂ olması durumunda;

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{n_{CO_2_i} - n_{CO_2_0}}{n_{CO_2_i}} \times 100 \quad (7)$$

$$S_{CH_3OH}(\%) = \frac{n_{CH_3OH}}{n_{CO_2_i} \times X_{CO_2}} \times 100 \quad (8)$$

$$Y_{CH_3OH}(\%) = X_{CO_2} \times S_{CH_3OH} \times 100 \quad (9)$$

Hem CO hem de CO₂ olması durumunda;

$$X_{CO_x}(\%) = \frac{n_{CO_i} - n_{CO_i} + n_{CO_2_i} - n_{CO_2_0}}{n_{CO_i} + n_{CO_2_i}} \times 100 \quad (10)$$

$$S_{CH_3OH}(\%) = \frac{n_{CH_3OH}}{(n_{CO_i} + n_{CO_2_i}) \times X_{CO_x}} \times 100 \quad (11)$$

$$Y_{CH_3OH}(\%) = X_{CO_x} \times S_{CH_3OH} \times 100 \quad (12)$$

Burada;

X_{CO} = CO dönüşümü

X_{CO_2} = CO₂ dönüşümü

X_{CO_x} = CO_x dönüşümü

S_{CH_3OH} = Metanol seçimliliği

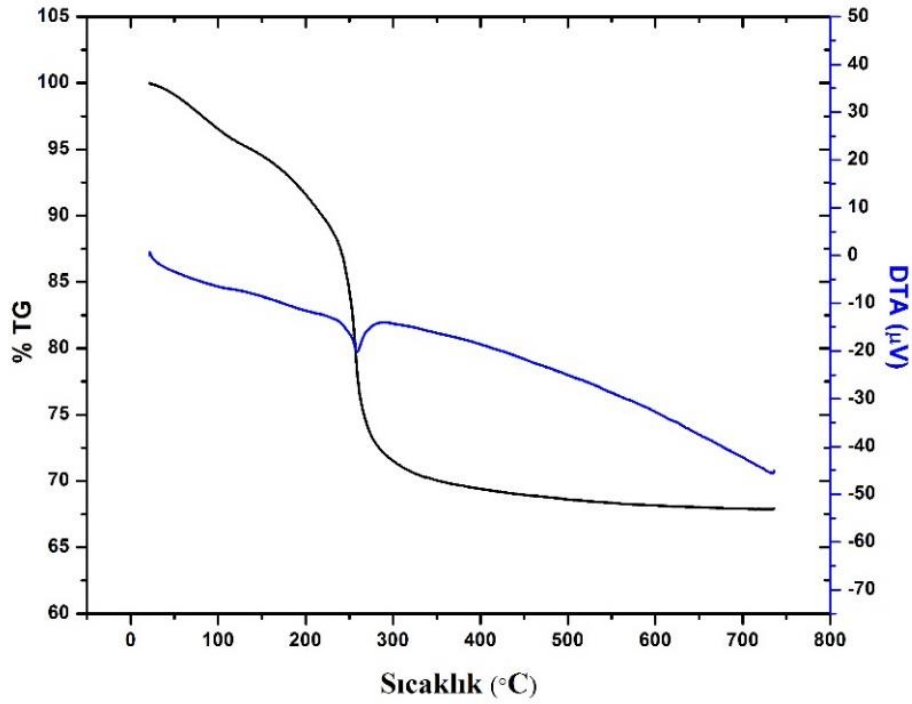
Y_{CH_3OH} = Metanol verimi



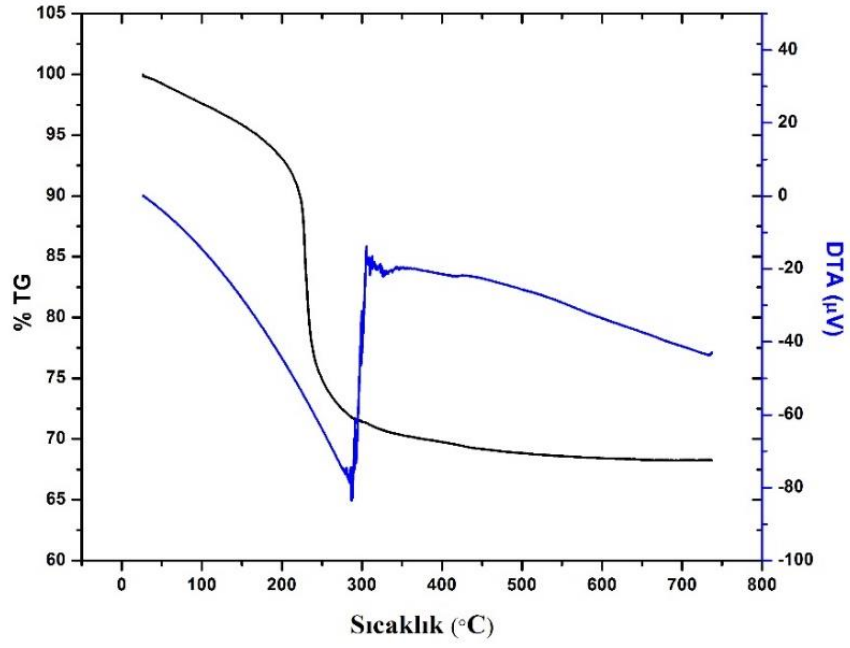
4. BULGULAR

4.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanan Katalizörlere Ait Karakterizasyon Sonuçları

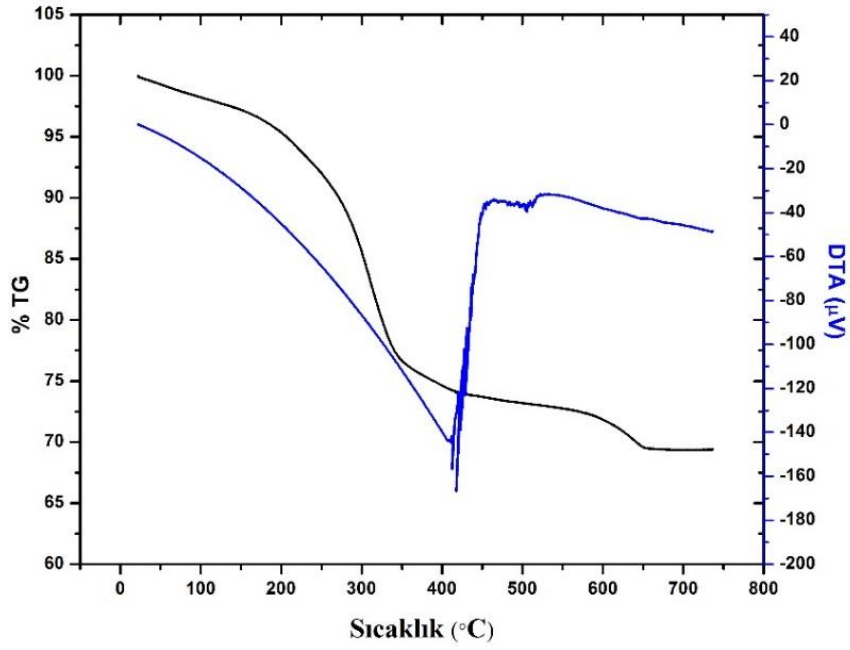
Yapı tayini için gerçekleştirilen XRD analizi sonuçlarında bazı katalizörlerde istenmeyen fazlar tespit edilmiştir. Bu sebeple katalizörleri kalsine etmeden önce TGA/DTA analizi yapılmıştır (Şekil 4.1-4.8). Bu sayede katalizörlerde 500°C'ye kadar kütle kayıplarının olduğu görülmüştür.



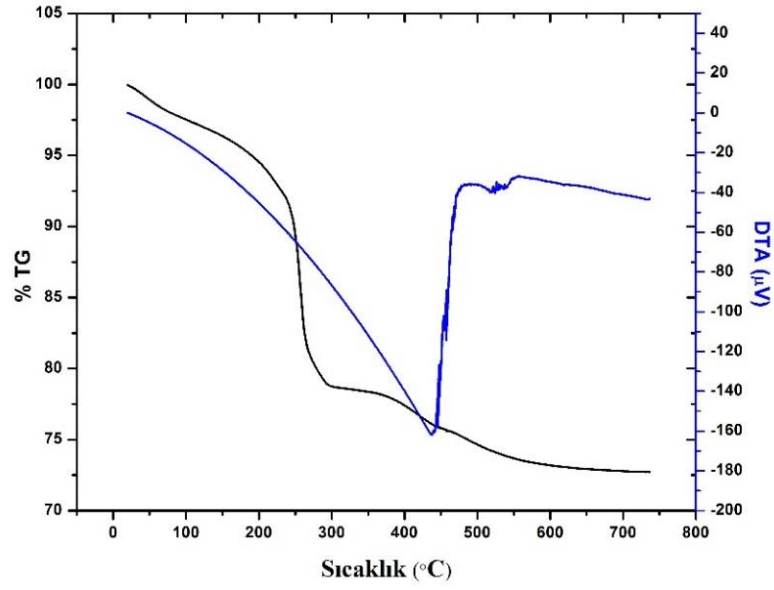
Şekil 4.1. Kurutma sonrası CZA-1 katalizörüne ait TG/DTA sonuçları



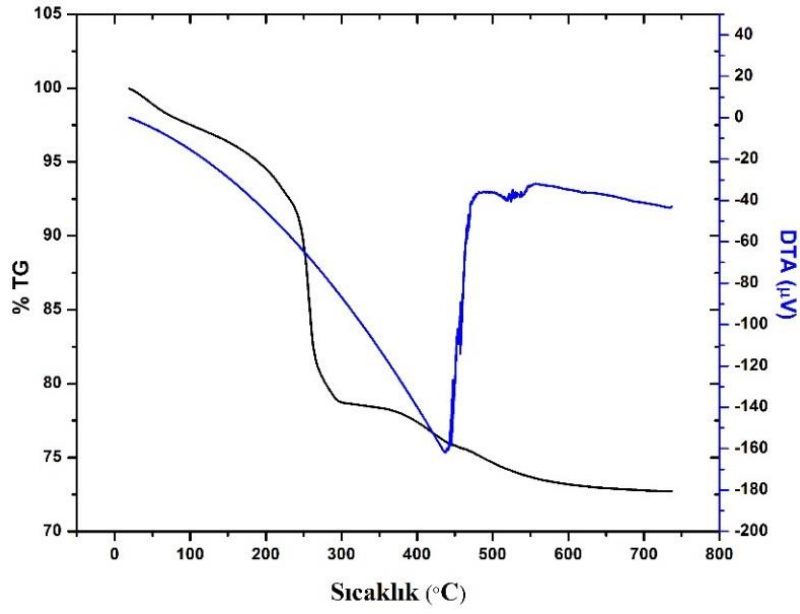
Şekil 4.2. Kurutma sonrası CZM-1 katalizörüne ait TG/DTA sonuçları



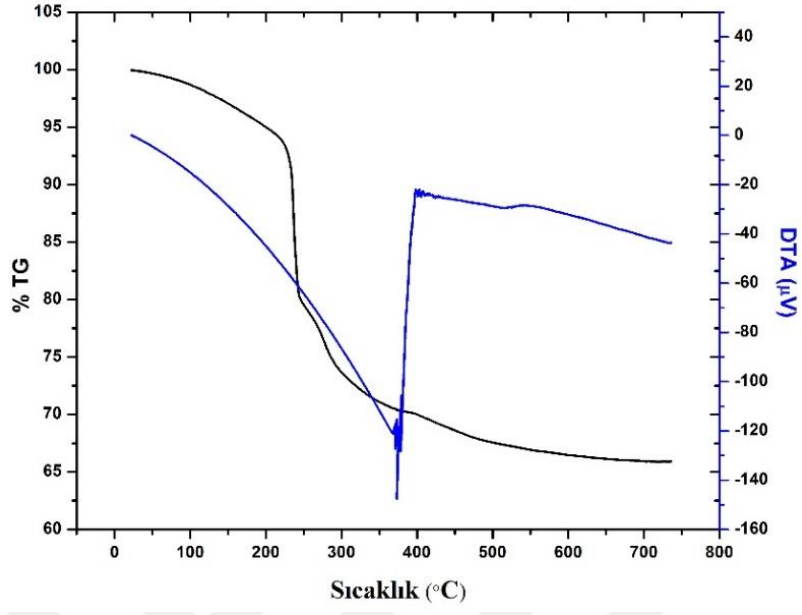
Şekil 4.3. Kurutma sonrası CZCa-1 katalizörüne ait TG/DTA sonuçları



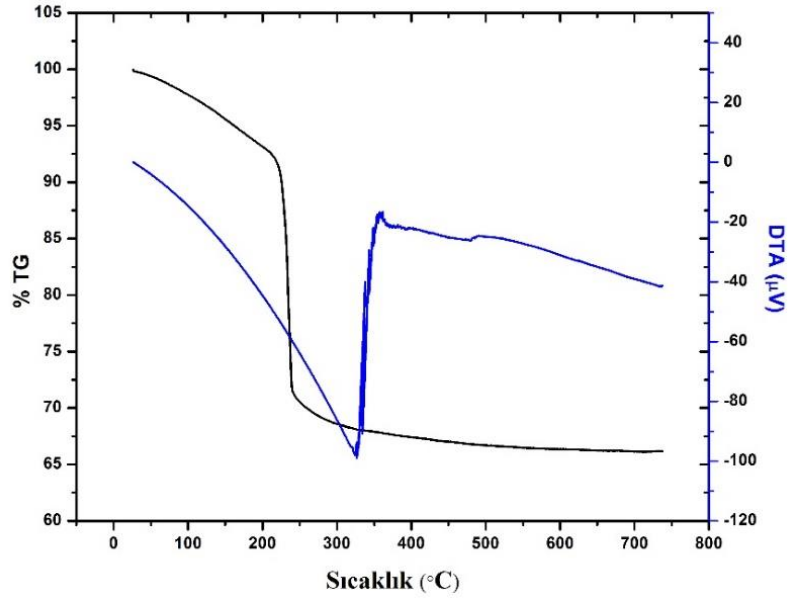
Şekil 4.4. Kurutma sonrası CZZ-1 katalizörüne ait TG/DTA sonuçları



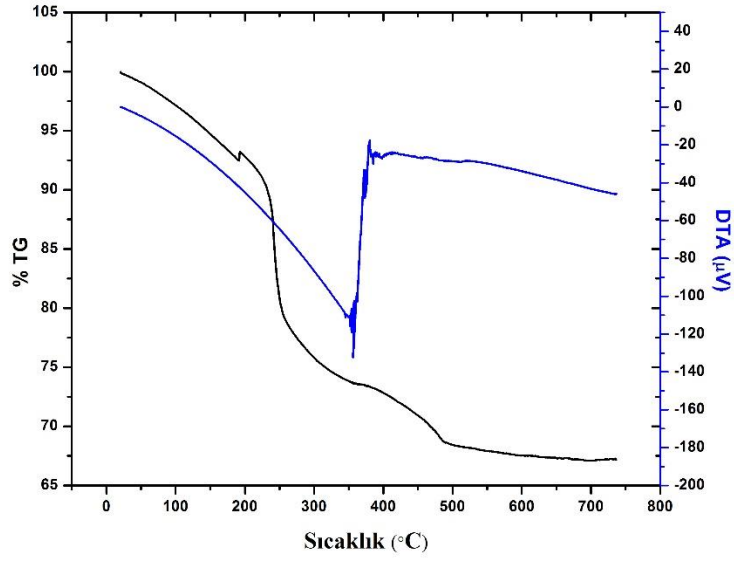
Şekil 4.5. Kurutma sonrası CZT-1 katalizörüne ait TG/DTA sonuçları



Şekil 4.6. Kurutma sonrası CZL-1 katalizörüne ait TG/DTA sonuçları



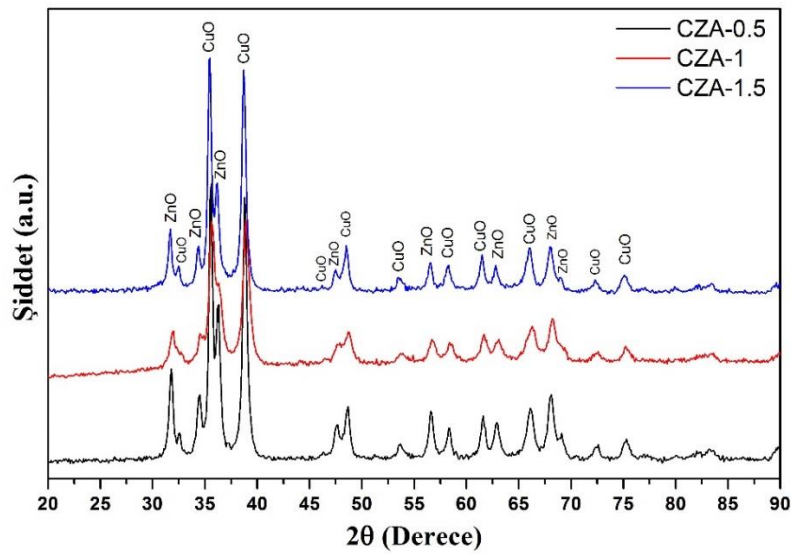
Şekil 4.7. Kurutma sonrası CZCe-1 katalizörüne ait TG/DTA sonuçları



Şekil 4.8. Kurutma sonrası CZS-1 katalizörüne ait TG/DTA sonuçları

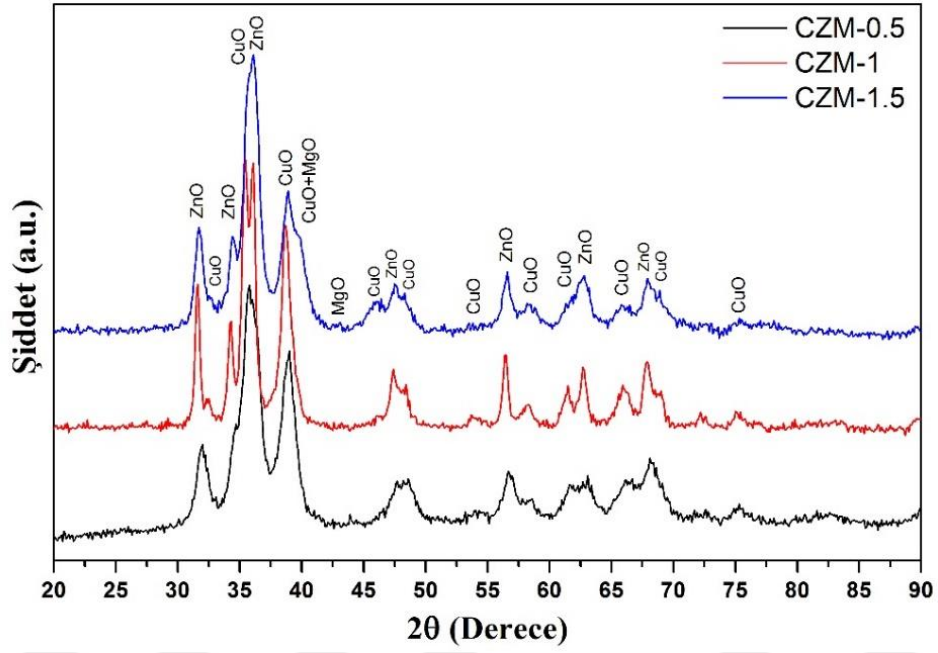
CZT ve CZZ katalizörlerinde gerçekleştirilen XRD analizinde herhangi bir safsızlık gözlenmemesine rağmen TGA/DTA sonuçlarına göre bu katalizörlerin daha yüksek sıcaklıkta (500°C’de 3 saat) kalsine edilmesine karar verilmiştir (Diğer tüm katalizörler 350°C’de 3 saat).

Hazırlanan katalizörlerin XRD analizi ile kristal yapıları ve kırınım desenleri Şekil 4.9-4.16 arasında sunulmuştur.

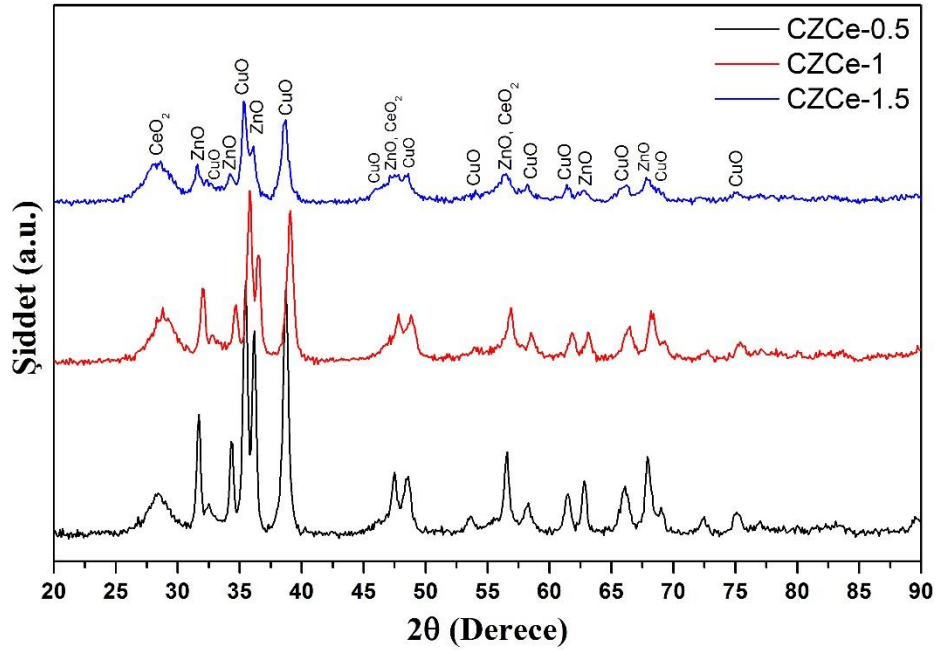


Şekil 4.9. Farklı Al^{3+} oranına sahip 350°C’de kalsine CZA katalizörlerinin XRD analiz sonuçları

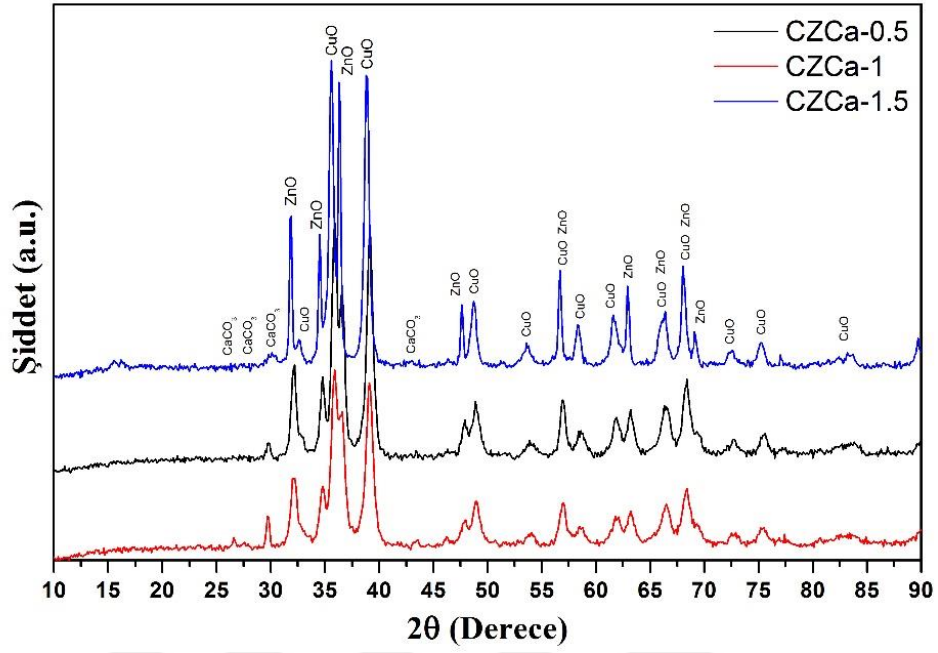
CZA katalizörlerinin XRD analiz sonuçlarına bakıldığında, beklenildiği gibi başlıca CuO (JCPDS 45-0937) ve ZnO (76-0704) fazlarını içerdiği gözlemlenmiştir. Amorf yapıda olduğundan ve iyi dağılmış olduğundan dolayı Al₂O₃ gözlemlenmemiştir.



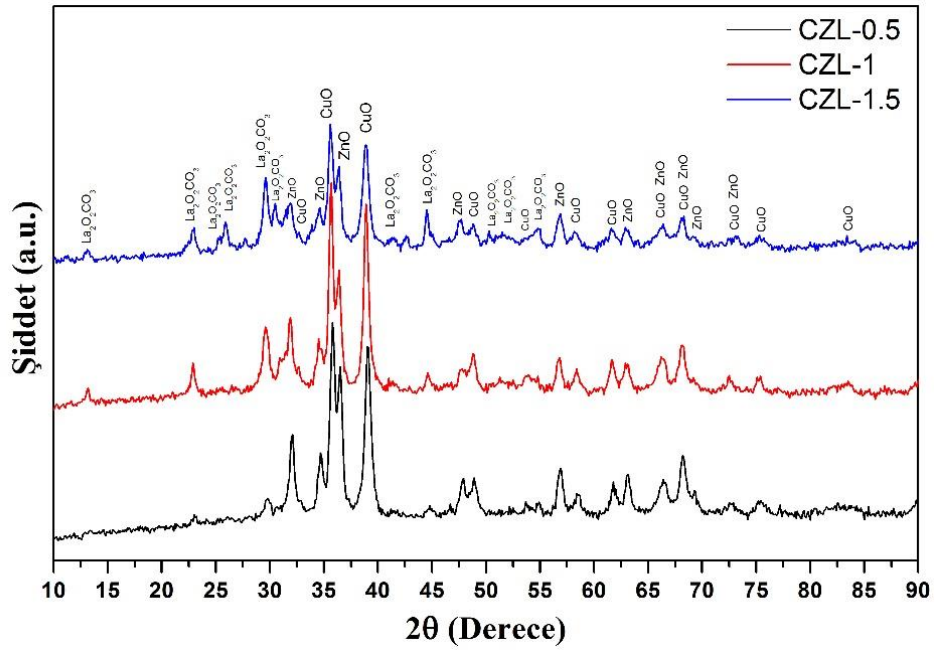
Şekil 4.10. Farklı Mg²⁺ oranına sahip 350°C’de kalsine CZM katalizörlerinin XRD analiz sonuçları



Şekil 4.11. Farklı Ce⁴⁺ oranına sahip 350°C’de kalsine CZCe katalizörlerinin XRD analiz sonuçları

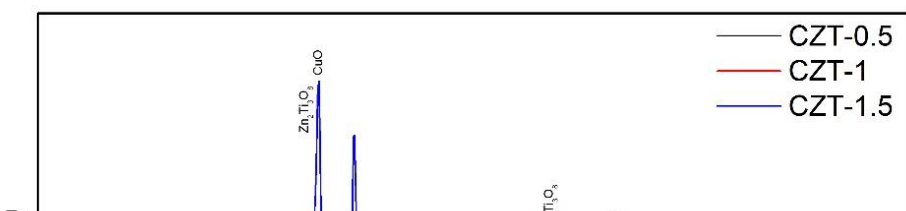


Şekil 4.12. Farklı Ca^{2+} oranına sahip 500°C 'de kalsine CZCa katalizörlerinin XRD analiz sonuçları

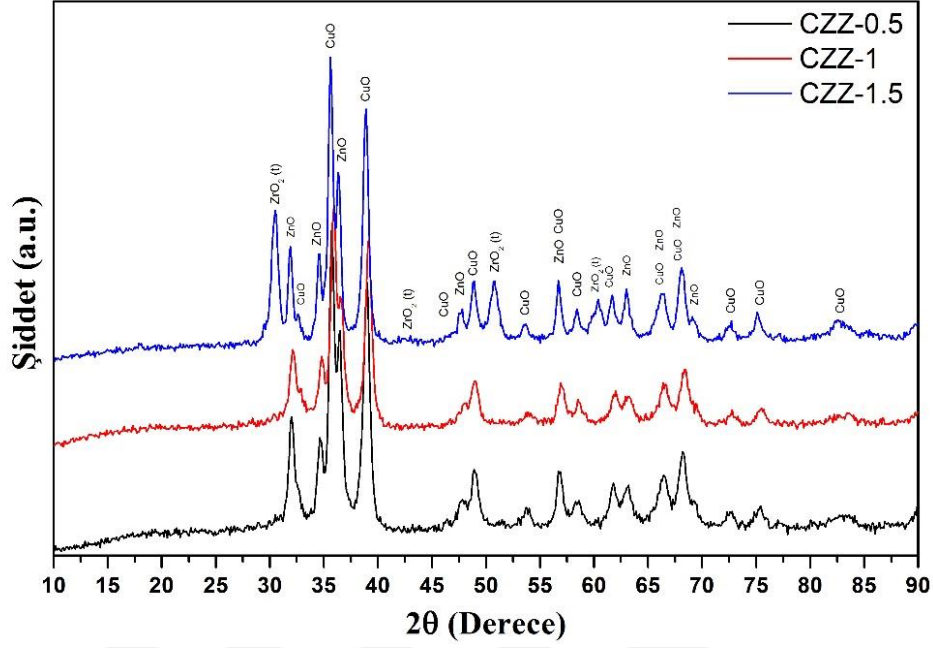


Şekil 4.13. Farklı La^{3+} oranına sahip 500°C 'de kalsine CZL katalizörlerinin XRD analiz sonuçları

14. Farklı Sm³⁺ oranına sahip 500°C’de kalsine CZS katalizörlerinin XRD analiz so

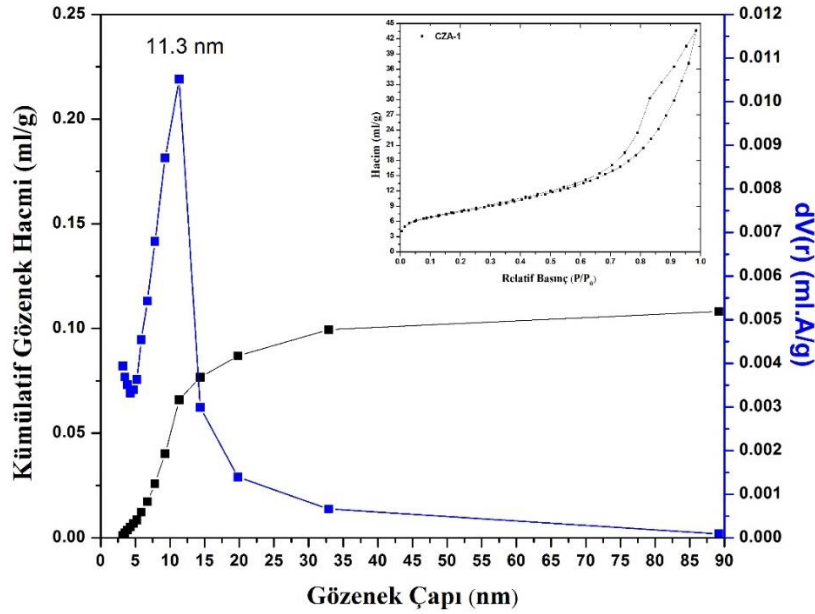


Şekil 4.15. Farklı Ti⁴⁺ oranına sahip 500°C’de kalsine CZT katalizörlerinin XRD analiz sonuçları



Şekil 4.16. Farklı Zr⁴⁺ oranına sahip 500°C’de kalsine CZZ katalizörlerinin XRD analiz sonuçları

Gerçekleştirilen XRD analiz sonuçlarına göre tüm katalizörlerde CuO ve ZnO fazları gözlemlenmiştir. Bunun yanında katkı yapılan metallerin etkisiyle birlikte metal oksit fazlarının varlığı belirlenmiştir. Bazı katalizörler Cu ve Zn fazlarına pozitif etki ederken bazı metallerin varlığı bu fazları baskılayıcı şekilde etki göstermiştir.



Şekil 4.17. CZA-1 katalizörüne ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek-çap dağılımı

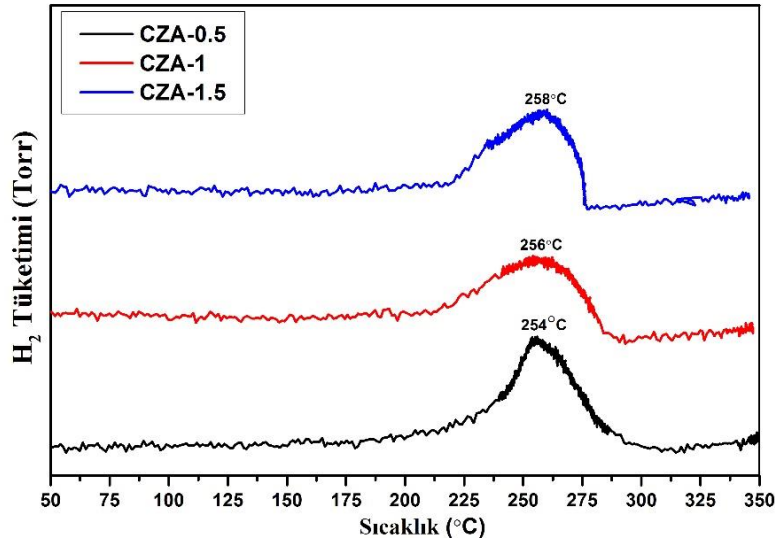
Sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanları ve gözenek-çap boyutu ölçümleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Örnek olması açısından CZA-1 katalizörüne ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi sunulmuştur (Şekil 4.17). Tüm katalizörler mezo-gözenekli yapılara ait Tip 4 izoterm sergilemişlerdir.

Tablo 4.1: Metanol sentez katalizörlerine ait BET yüzey alanı, ortalama gözenek boyutu ve gözenek hacmi sonuçları

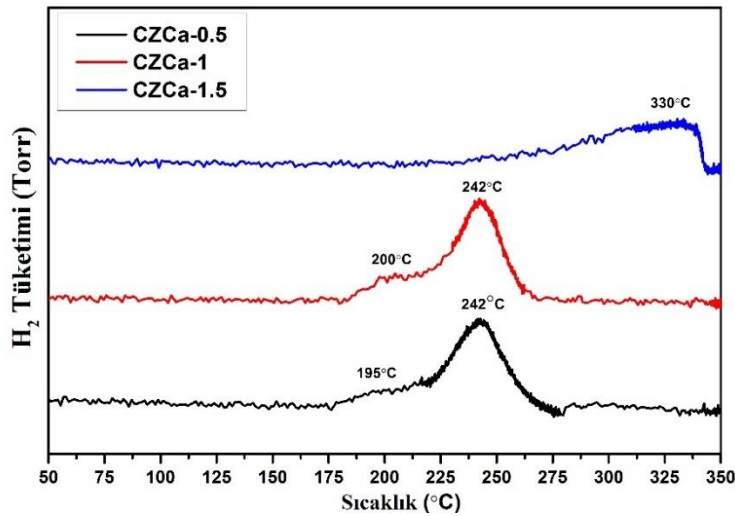
Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Boyutu (nm)	Gözenek Hacmi (ml/g)
CZA-0,5	52,2	3,2	0,081
CZA-1	47	11,3	0,108
CZA-1,5	55,6	11,3	0,126
CZZ-0,5	29	33,9	0,208
CZZ-1	47,7	20	0,277
CZZ-1,5	24,4	33,7	0,172
CZM-0,5	56,2	3,2	0,185
CZM-1	27,1	3,2	0,054
CZM-1,5	31,6	3,2	0,054
CZCa-0,5	24,2	33,8	0,188
CZCa-1	28,2	32,5	0,2
CZCa-1,5	27,1	33,8	0,142
CZT-0,5	24,2	33,6	0,71
CZT-1	31,9	33,8	0,196
CZT-1,5	30,5	3,8	0,153
CZL-0,5	22	3,5	0,114
CZL-1	15,8	3,2	0,077
CZL-1,5	22	3,9	0,061
CZCe-0,5	21,9	3,5	0,04
CZCe-1	29,3	3,9	0,054
CZCe-1,5	47	4,3	0,073
CZS-0,5	30,4	3,5	0,099
CZS-1	24,5	33,8	0,19
CZS-1,5	22,7	33,8	0,191

Katalizörlerin ortalama gözenek çapları değişkenlik gösterirken, en yüksek BET yüzey alanı CZM-0,5 (56,2 m²/g) katalizöründe, en düşük BET yüzey alanı ise CZL-1 (15,8 m²/g) katalizöründe gözlemlenmiştir.

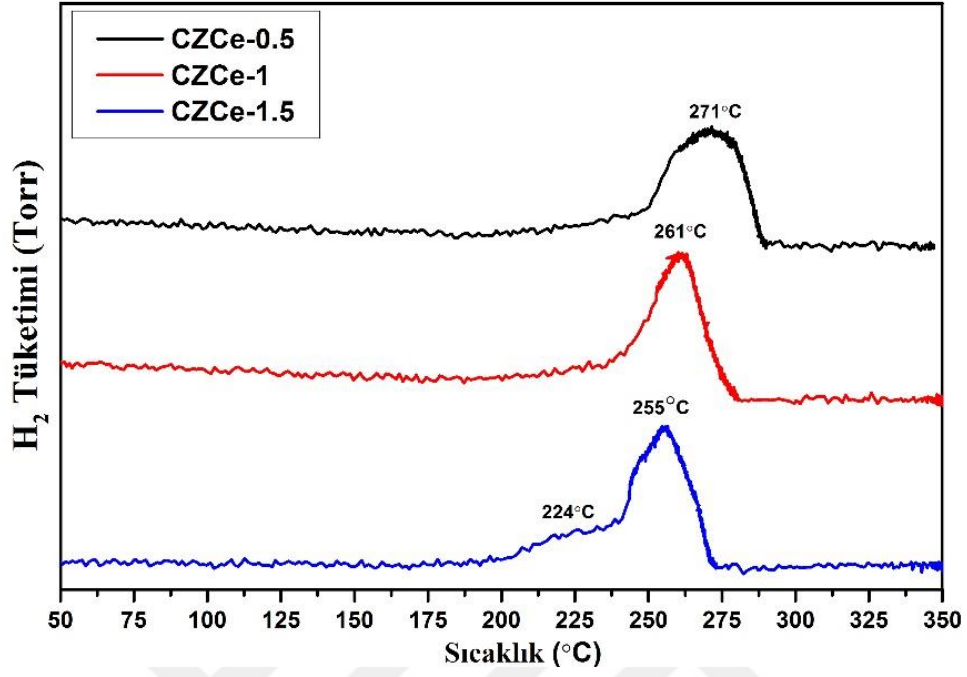
Katalizörlerin indirgeme sıcaklıklarının tespiti ve bakır dağılımlarının incelenmesi için ilk aşamada TPR analizi yapılmıştır. Akabinde N₂O kemisorpsiyonu uygulanmış ve diğer analizlerin sağlığı açısından tekrar indirgemeye tabi tutulmuşlardır. Katalizörlere ait TPR spektrumları Şekil 4.18-4.25 arasında sunulmuştur.



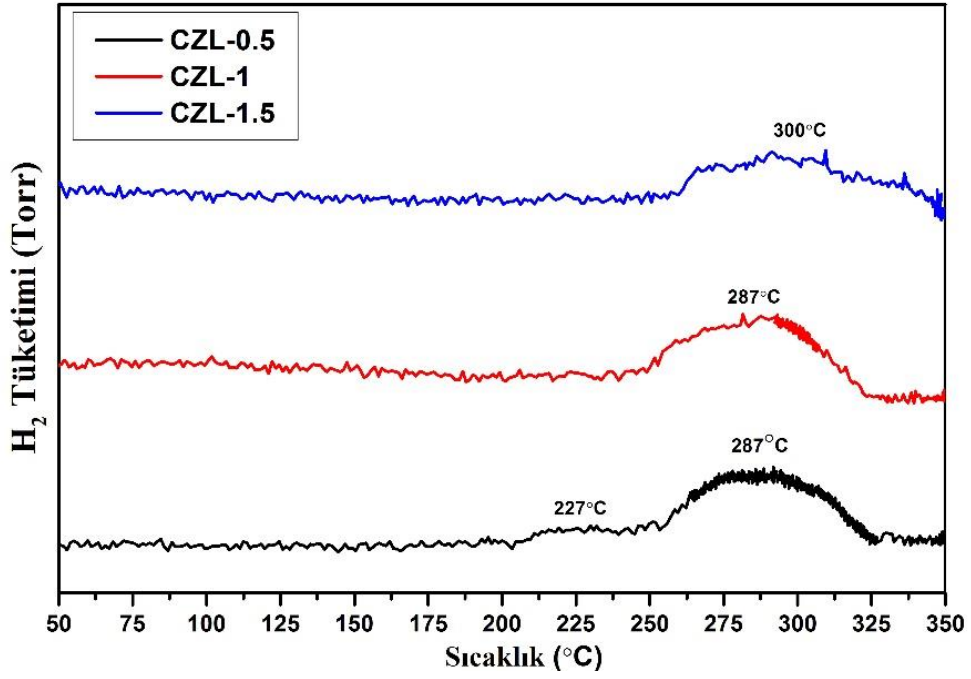
Şekil 4.18. Farklı Al³⁺ oranına sahip CZA katalizörlerinin TPR spektrumları



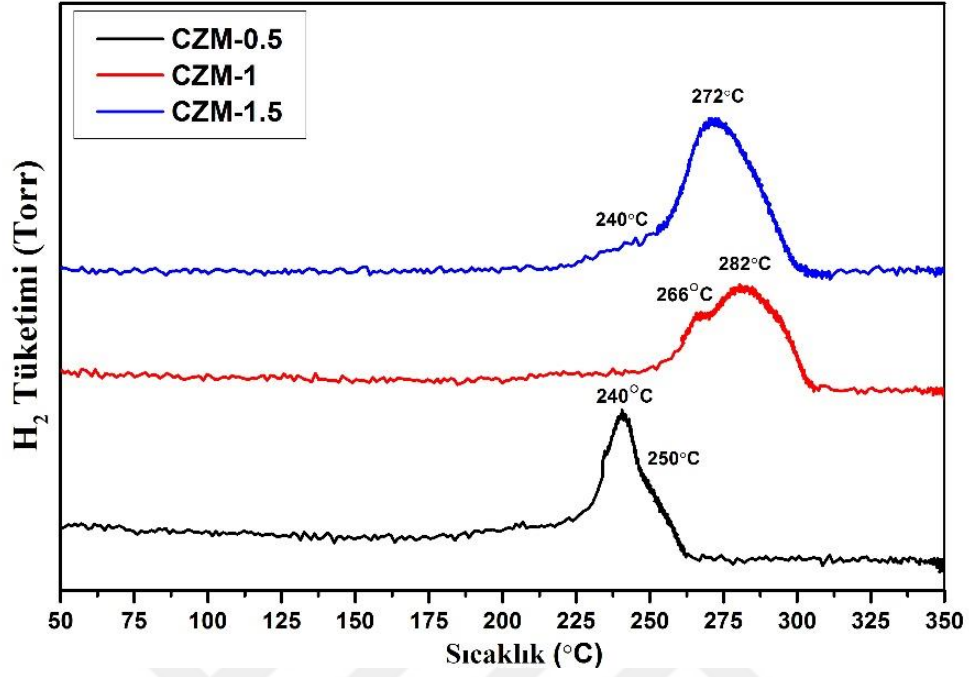
Şekil 4.19. Farklı Ca²⁺ oranına sahip CZCa katalizörlerinin TPR spektrumları



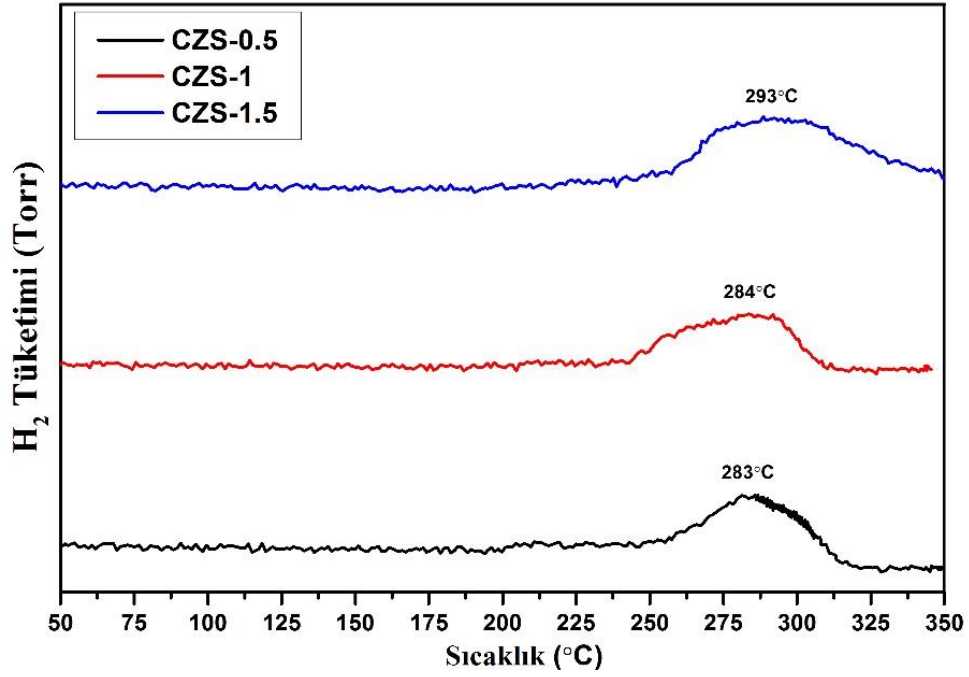
Şekil 4.20. Farklı Ce⁴⁺ oranına sahip CZCe katalizörlerinin TPR spektrumları



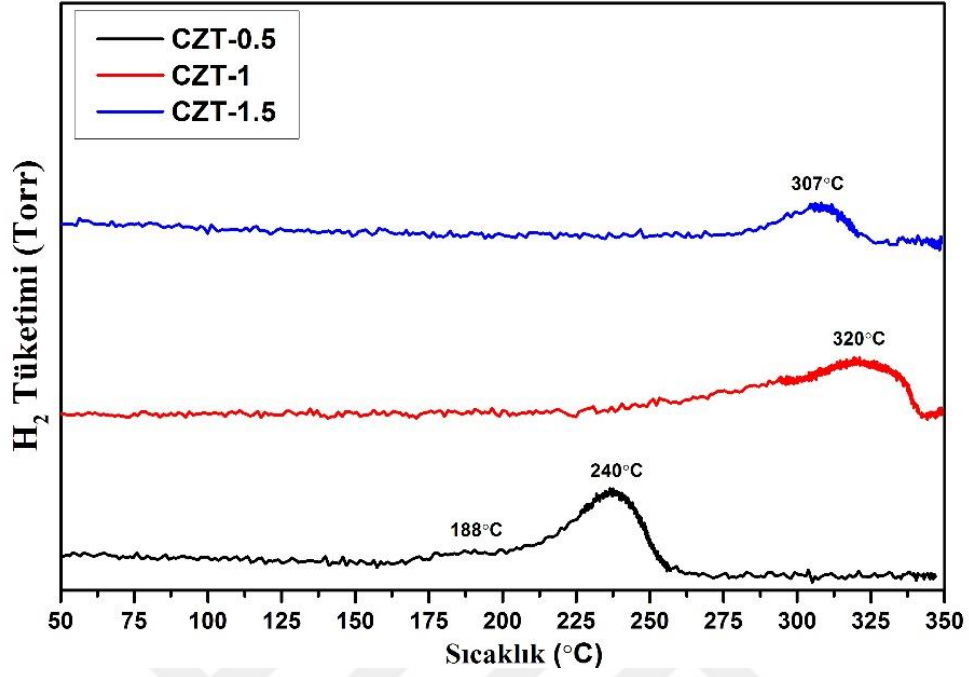
Şekil 4.21. Farklı La³⁺ oranına sahip CZL katalizörlerinin TPR spektrumları



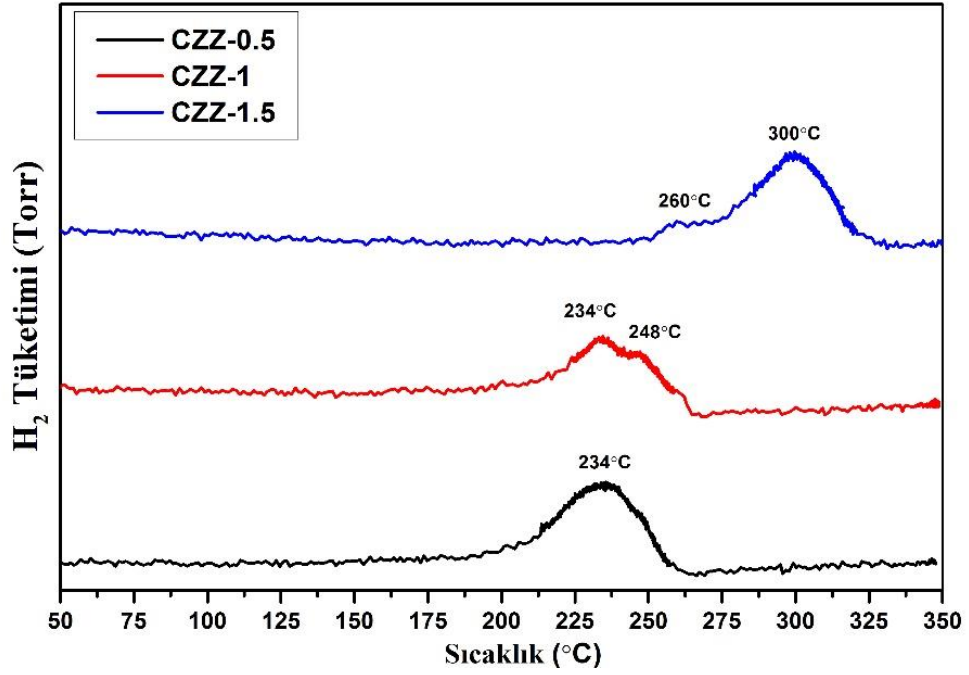
Şekil 4.22. Farklı Mg²⁺ oranına sahip CZM katalizörlerinin TPR spektrumları



Şekil 4.23. Farklı Sm³⁺ oranına sahip CZS katalizörlerinin TPR spektrumları



Şekil 4.24. Farklı Ti⁴⁺ oranına sahip CZT katalizörlerinin TPR spektrumları



Şekil 4.25. Farklı Zr⁴⁺ oranına sahip CZZ katalizörlerinin TPR spektrumları

Katalizörlerin TPR sonuçları incelendiğinde indirgenme sıcaklıklarının genellikle 200°C ile 300°C arasında değiştiği belirlenmiştir. Ancak CZCa-1,5, CZT-1 ve CZT-1,5 katalizörlerinde 300°C'den sonra da indirgenme olduğu gözlemlenmiştir. Literatürde 300°C'nin altında gerçekleşen indirgenme sıcaklıkları yüksek dispersiyona sahip CuO parçacıklarına atfedilirken, 300°C'nin üstündeki sıcaklıkların oldukça büyük ya da destekle yüksek etkileşime sahip CuO parçacıklarına ait olduğu ifade edilmiştir (Słoczyński vd., 2003; Zhou vd., 1999).

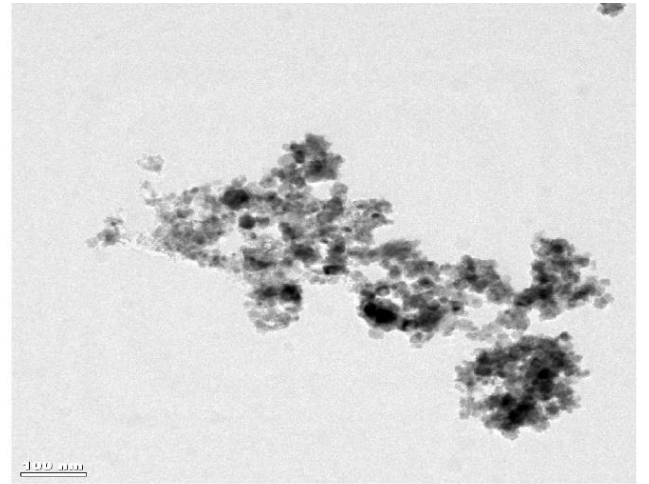
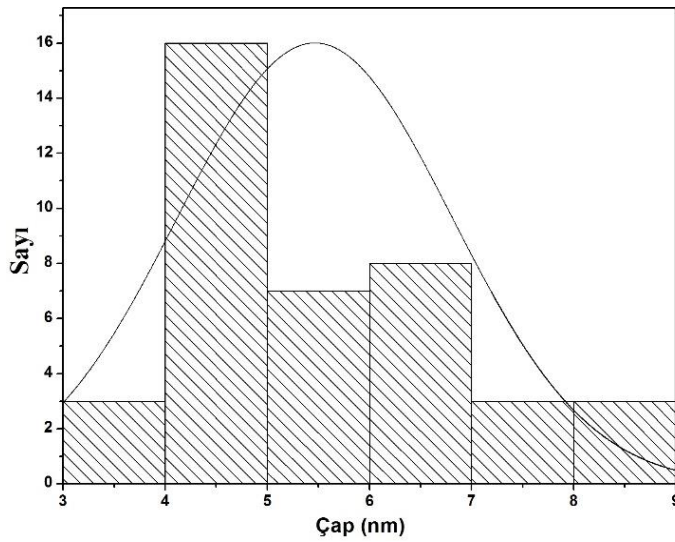
Önce N₂O ile yükseltgeme akabinde indirgeme ile elde edilen Cu parçacık boyutu, Cu yüzey alanı ve Cu dispersiyonuna ait sonuçlar Tablo 4.2'de sunulmuştur.

En yüksek dispersiyon ve Cu yüzey alanı CZS-1,5 katalizöründe elde edilmiştir. CZA ve CZM katalizörlerinin de yüksek Cu yüzey alanına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bazı katalizörlerde Cu yüzey alanı BET yüzey alanından yüksek bulunmuştur. Benzer sonuçlara literatürde de rastlanmaktadır (Fan vd., 2017). Bunun nedeninin de katı çözelti oluşumu (CZM gibi) veya yüksek oksijen boşluğuna sahip nadir toprak metal oksitlerinin varlığı olabileceği (CZCe, CZS gibi) düşünülmüştür.

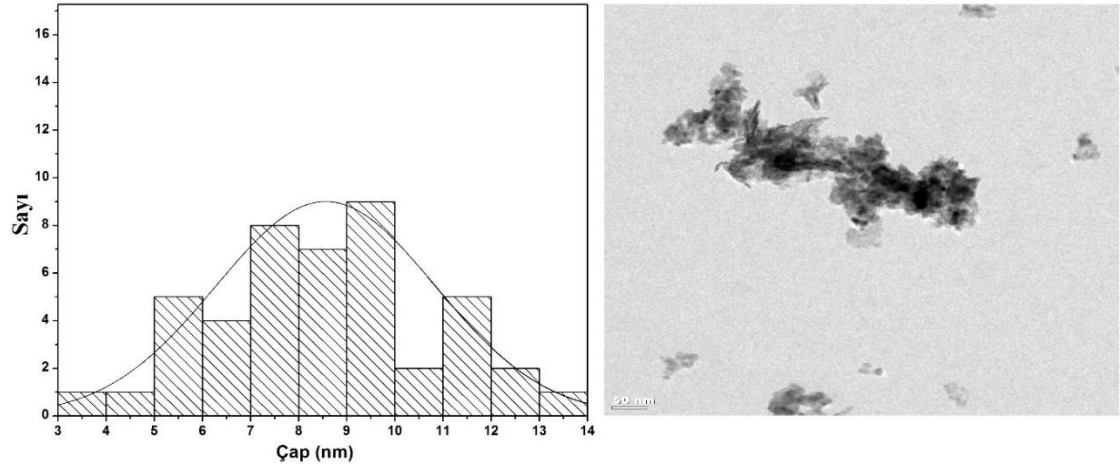
Tablo 4.2. Katalizörlere ait Cu dispersiyon, yüzey alanı ve partikül boyutu sonuçları

Katalizör	Dispersiyon (D) (%)	Cu yüzey alanı (CYA) (m ² /g kat.)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Cu partikül boyutu (TPR) (d _{cu})(nm)	Cu partikül boyutu (TEM) (d _{cu})(nm)	Cu kristalit boyutu (XRD) (d _{cu})(nm)
CZA-0,5	21,5	34	52,2	4,8	5,4	22
,CZA-1	12,9	25,9	47	8,1	8,4	36,3
CZA-1,5	4,8	10,3	55,6	21,5	12	44,6
Endüstriyel	18	32,2	97,3	5,8	-	-
CZZ-0,5	5	14,5	29	21	-	26,7
CZZ-1	9,4	23,7	47,7	11,1	-	22,7
CZZ-1,5	2,2	8,9	24,4	47,5	-	24
CZM-0,5	15,7	45	56,2	6,6	7,4	26,4
CZM-1	7,9	39,8	27,1	13,2	-	24,8

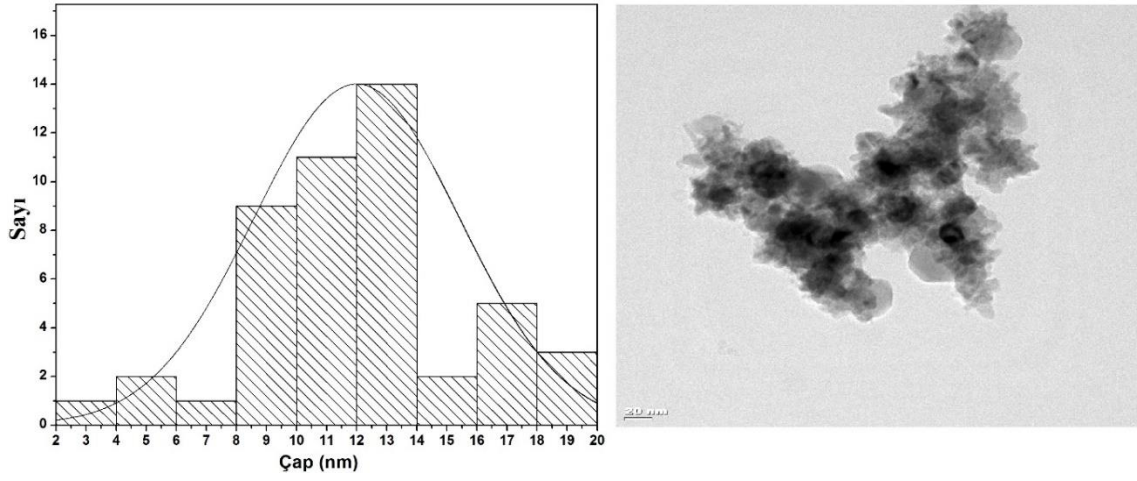
CZM-1,5	8,8	55,5	31,6	11,9	-	30,9
CZCa-0,5	3,9	15,1	24,2	26,4	-	29,5
CZCa-1	9,5	24,8	28,2	10,9	-	22,4
CZCa-1,5	-	-	27,1	-	-	43,3
CZT-0,5	10,6	22,3	24,2	9,8	-	26,2
CZT-1	-	-	31,9	-	-	-
CZT-1,5	-	-	30,5	-	-	-
CZL-0,5	3,8	16,5	22	27,1	-	20
CZL-1	3,6	9,7	15,8	29,3	-	28,2
CZL-1,5	17	18,9	22	6,1	-	30,8
CZCe-0,5	6,5	23,9	21,9	15,9	-	41,5
CZCe-1	8,2	28,7	29,3	12,7	-	38,6
CZCe-1,5	9,2	26,4	47	11,3	-	34,5
CZS-0,5	16,5	35,9	30,4	6,3	-	17,9
CZS-1	19	17,4	24,5	5,5	-	25,5
CZS-1,5	64,5	74,2	22,7	1,6	-	35,3



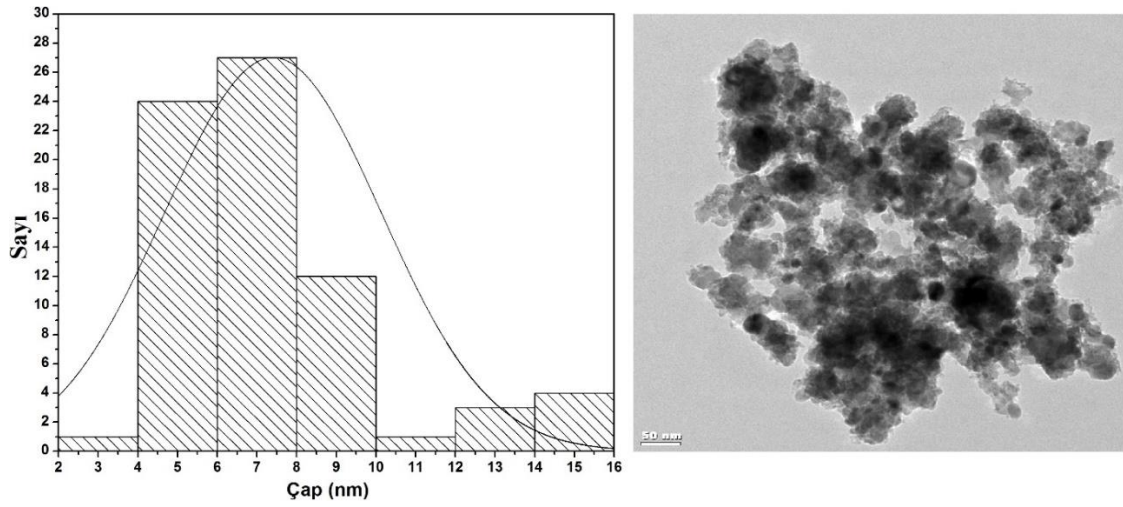
Şekil 4.26. CZA-0,5 katalizörüne ait TEM görüntüsü ve parçacık dağılımı grafiği



Şekil 4.27. CZA-1 katalizörüne ait TEM görüntüsü ve parçacık dağılımı grafiği



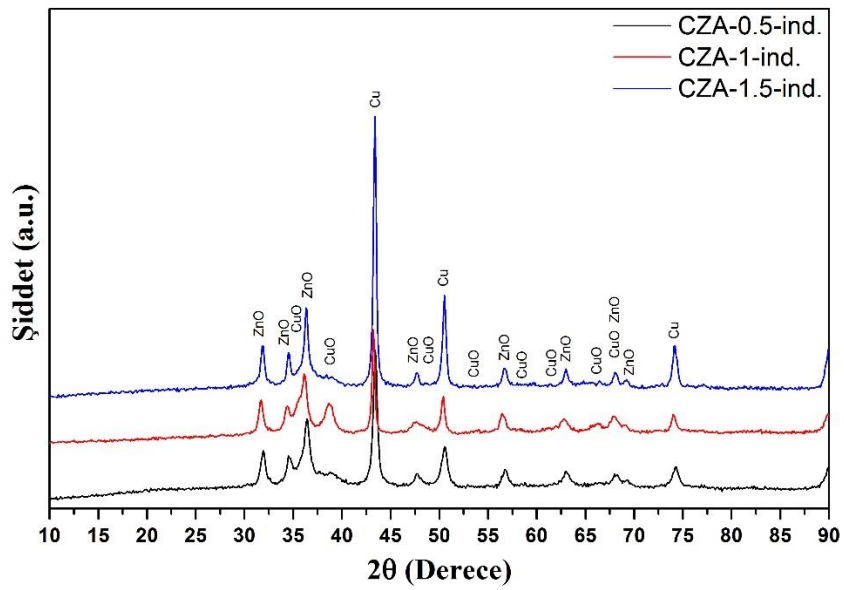
Şekil 4.28. CZA-1,5 katalizörüne ait TEM görüntüsü ve parçacık dağılımı grafiği



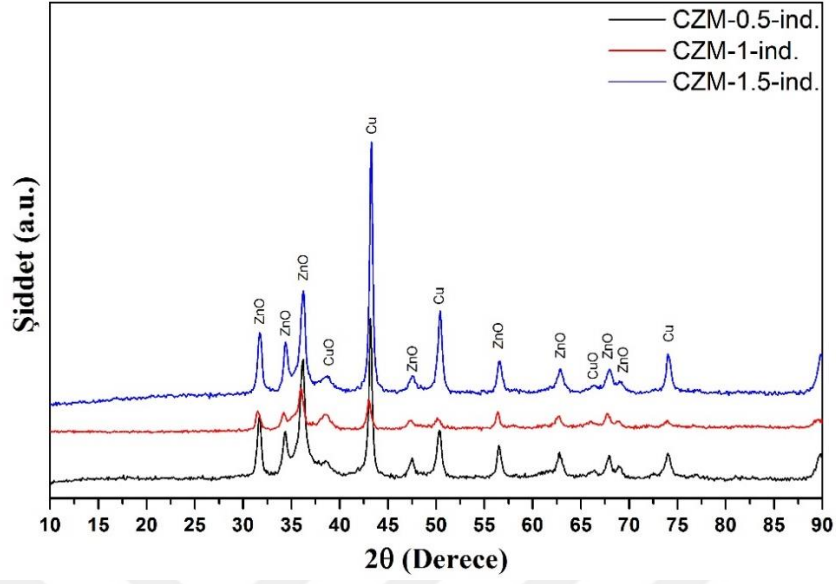
Şekil 4.29. CZM-0,5 katalizörüne ait TEM görüntüsü ve parçacık dağılımı grafiği

Bazı iyi performans gösteren katalizörlere ait TEM görüntüleri Şekil 4.26-4.29 arasında sunulmuş ve elde edilen ortalama parçacık boyutları (nm) Tablo 3'te verilmiştir. Sonuçlardan görüleceği üzere özellikle düşük metal katkılamalarında N_2O kemisorpsiyonu ile elde edilen Cu parçacık boyutlarına yakın sonuçlar elde edilirken metal katkılama oranının 1,5 olduğu durumlarda ciddi farklılıklar gözlemlenmiştir. Ayrıca yer yer aglomerasyonların da var olduğu belirlenmiştir.

Katalizörlerin indirgenme hızlarının maksimum olduğu sıcaklıklarda 2 saat boyunca indirgenmesi sonrasında elde edilen XRD sonuçları Şekil 4.30-4.37 arasında verilmiştir.



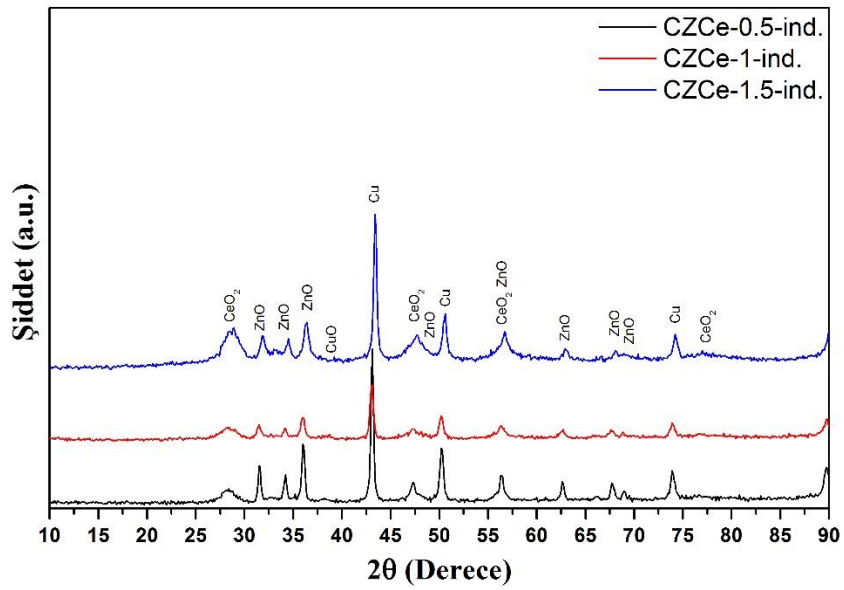
Şekil 4.30. İndirgenmiş CZA katalizörlerine ait XRD difraktogramları



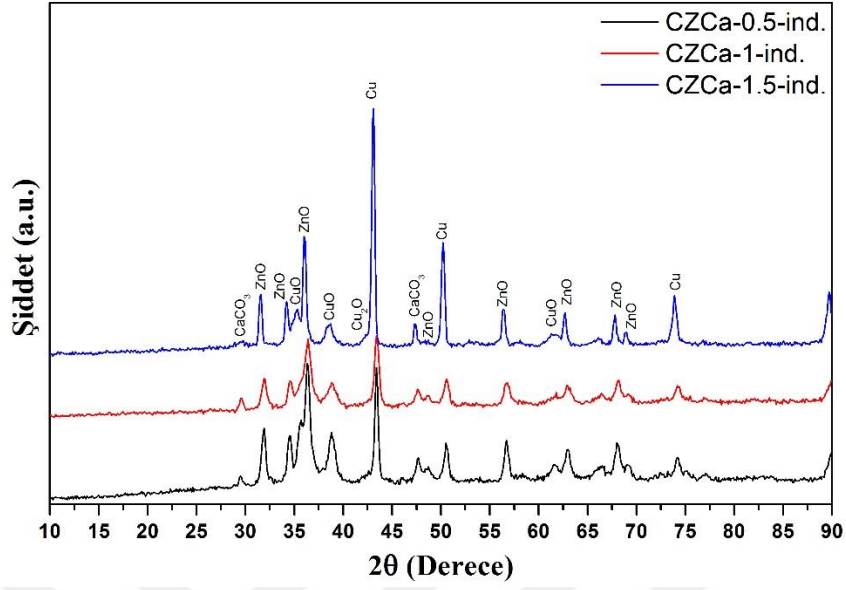
Şekil 4.31. İndirgenmiş CZM katalizörlerine ait XRD difragtogramları

Sonuçlar incelendiğinde CuO fazının çoğunun indirgendiği ancak bir miktar indirgenmeden kalan CuO yapısının var olduğu belirlenmiştir. Pik şiddetleri karşılaştırıldığında CZA-1 katalizörünün indirgenme düzeyinin diğer katalizörlere göre daha düşük olduğu görülmüştür.

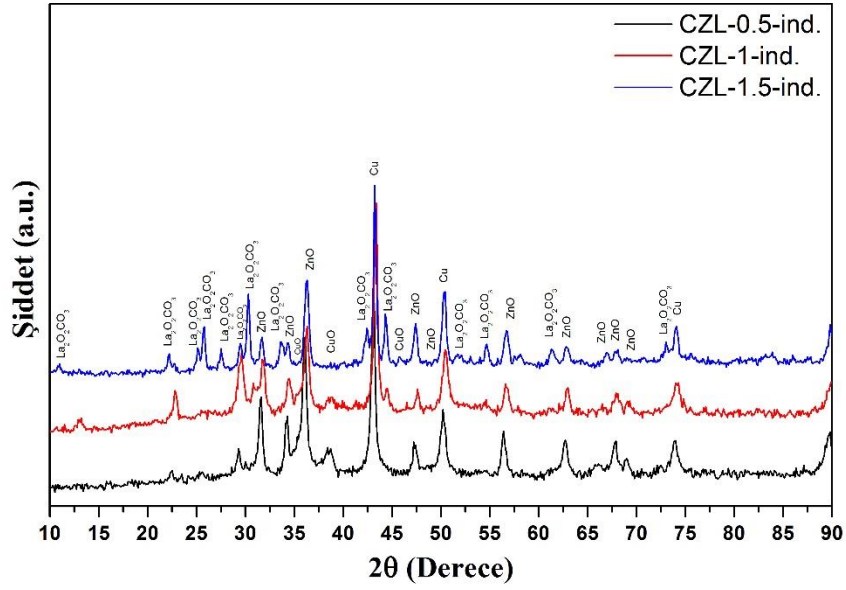
CZM katalizörlerinde de CZA katalizörlerine benzer şekilde CuO'nun önemli bir kısmının indirgenmediği ancak indirgenmeden kalan CuO fazının da var olduğu belirlenmiştir.



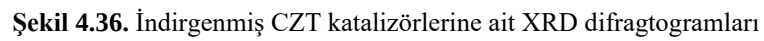
Şekil 4.32. İndirgenmiş CZCe katalizörlerine ait XRD difragtogramları

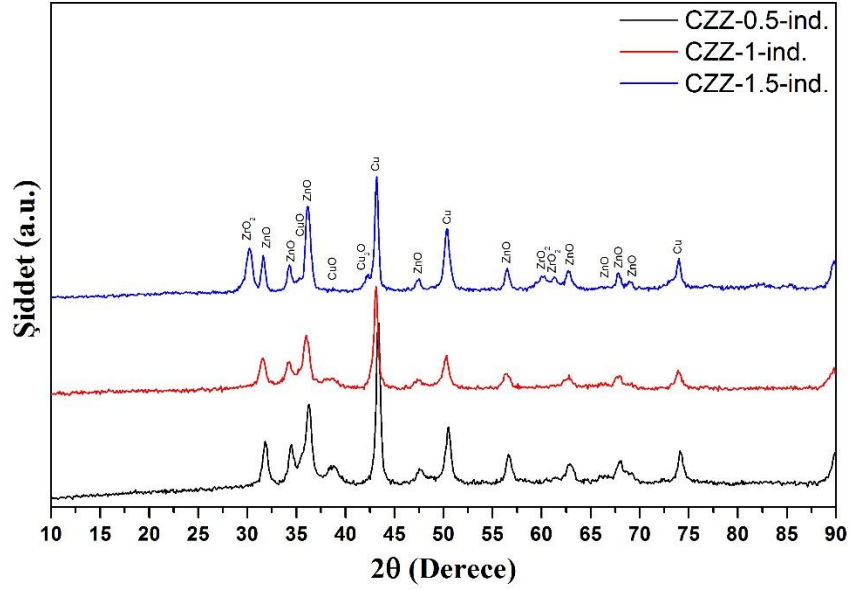


Şekil 4.33. İndirgenmiş CZCa katalizörlerine ait XRD difraktogramları



Şekil 4.34. İndirgenmiş CZL katalizörlerine ait XRD difraktogramları



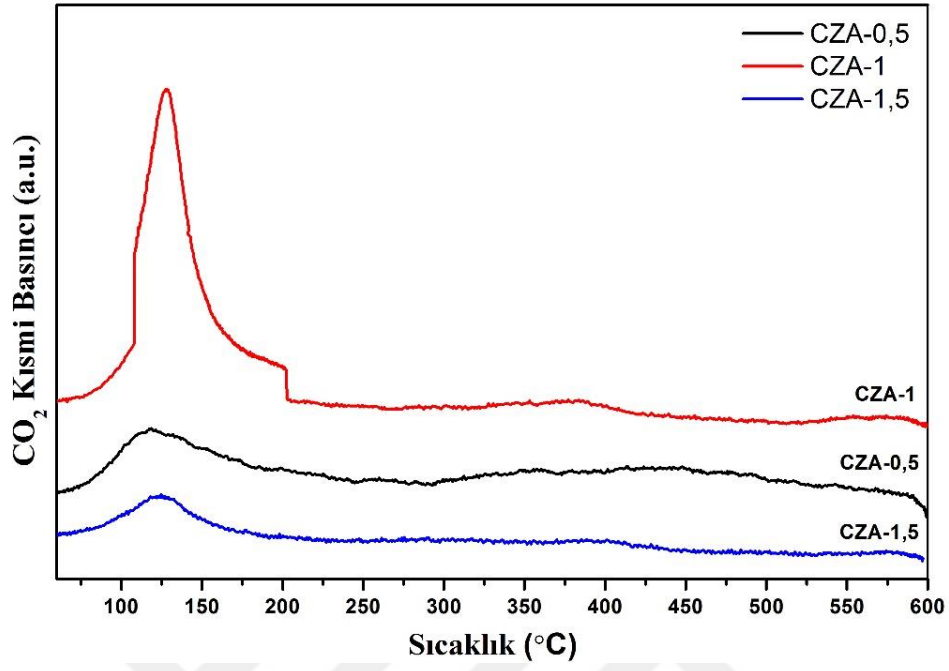


Şekil 4.37. İndirgenmiş CZZ katalizörlerine ait XRD difragtogramları

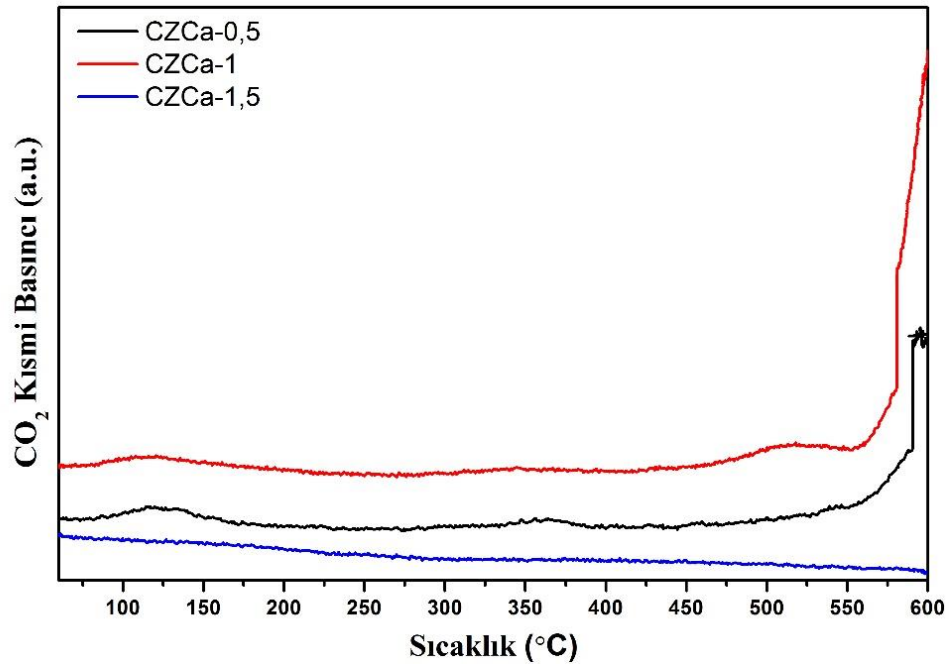
CZZ katalizörlerinde ise Zr içeriği arttıkça indirgenebilirliğin arttığı, çok miktarda CuO'nun indirgenmediği ve CuO fazının neredeyse kaybolduğu gözlemlenmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin katalizörlerin yüzey bazisitesi ve asiditesinin belirlenmesi için CO₂-TPD ve NH₃-TPD analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.38-4.53 arasında sunulmuştur. Literatürde Cu içerikli metanol katalizörleri için CO₂-TPD sonuçları yorumlanırken 150-300°C arası zayıf, 300-600°C arası orta ve 600°C üstündeki CO₂ desorpsiyon pikleri ise kuvvetli bazik siteler olarak gösterilmiştir (Hajduk vd., 2017). Yine benzer şekilde NH₃ desorpsiyonu için 150-300°C arası zayıf, 300-600°C arası orta ve 600°C üstündeki NH₃ desorpsiyon pikleri ise kuvvetli asidik siteler olarak ifade edilmiştir.

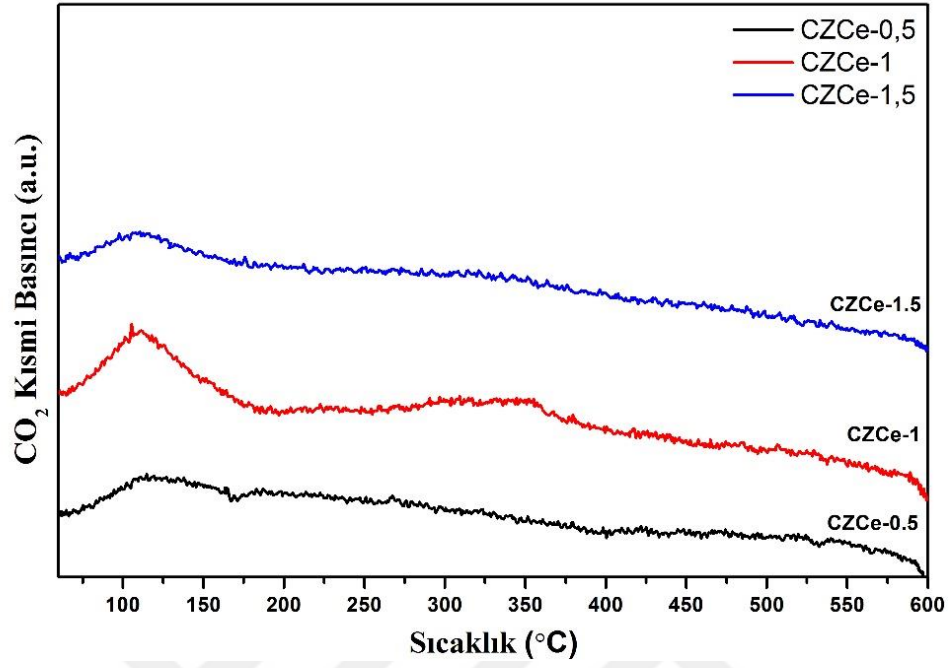
Tüm sonuçlar incelendiğinde katalizörlerin zayıf ve orta kuvvette asidik ve bazik sitelere sahip olduğu görülmektedir. CZCa, CZT-0,5 ve CZS-1,5 katalizörlerinde kuvvetli bazik sitelere ait pik oluşumlarının mevcut olduğu görülmüştür. Bu asidik ve bazik sitelerin miktarları Tablo 4'te sunulmuştur. Sonuçlardan görülebileceği üzere CZA, CZZ ve CZM katalizörlerinin toplam asiditeleri diğer katalizörlere nazaran daha yüksek olurken, CZM ve CZZ katalizörlerinin bazisiteleri diğer katalizörlere nazaran daha yüksek bulunmuştur.



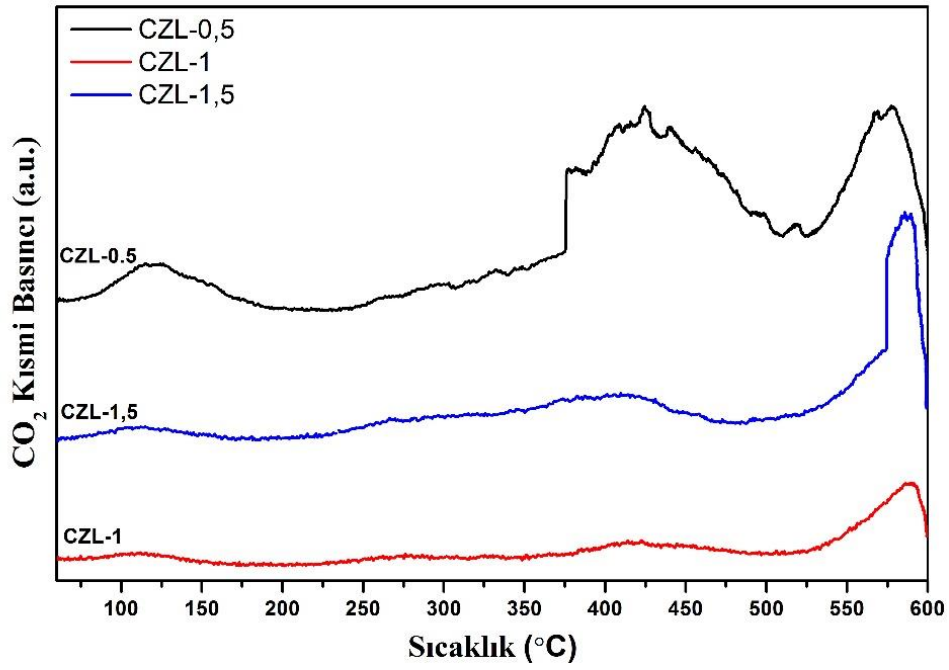
Şekil 4.38. CZA katalizörlerine ait CO₂-TPD sonuçları



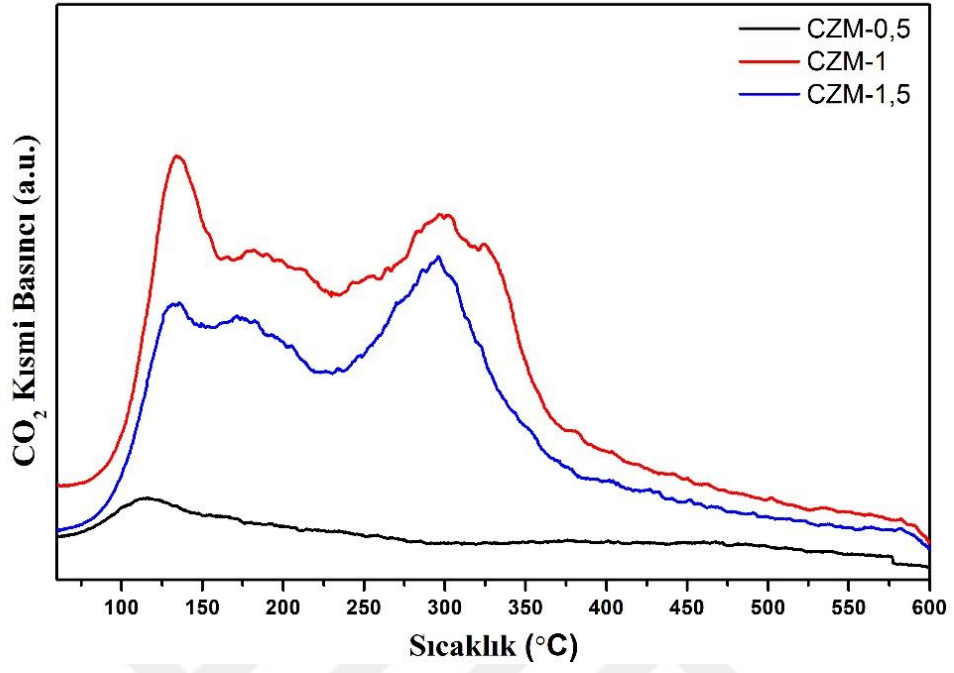
Şekil 4.39. CZCa katalizörlerine ait CO₂-TPD sonuçları



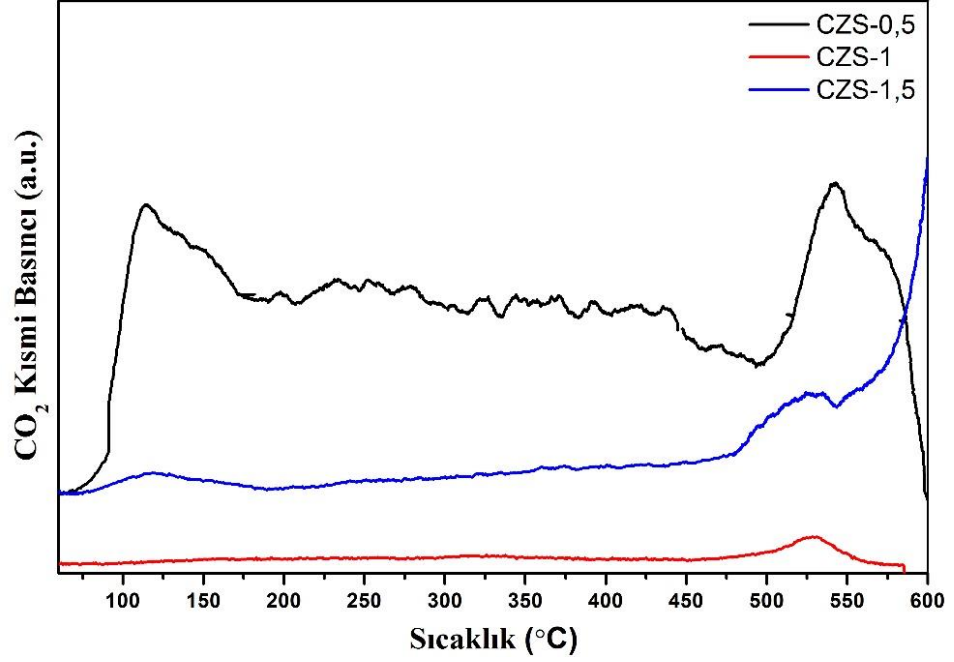
Şekil 4.40. CZCe katalizörlerine ait CO₂-TPD sonuçları



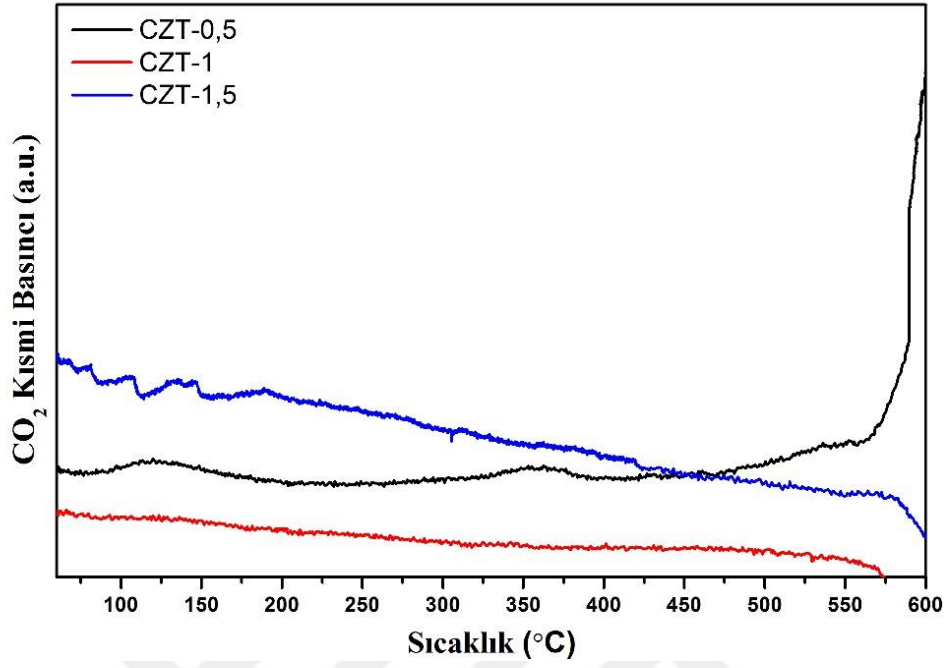
Şekil 4.41. CZL katalizörlerine ait CO₂-TPD sonuçları



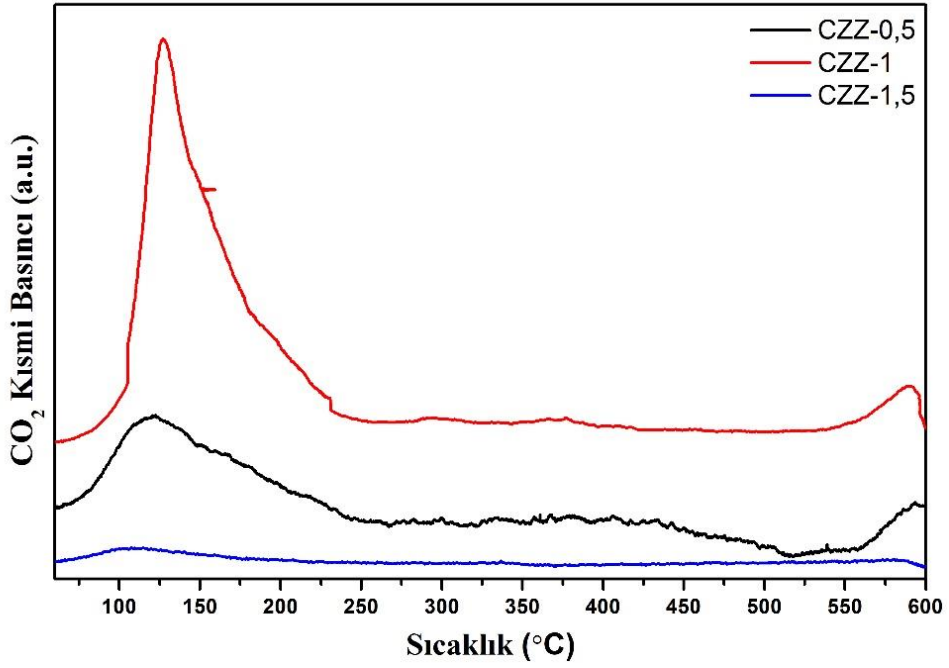
Şekil 4.42. CZM katalizörlerine ait CO₂-TPD sonuçları



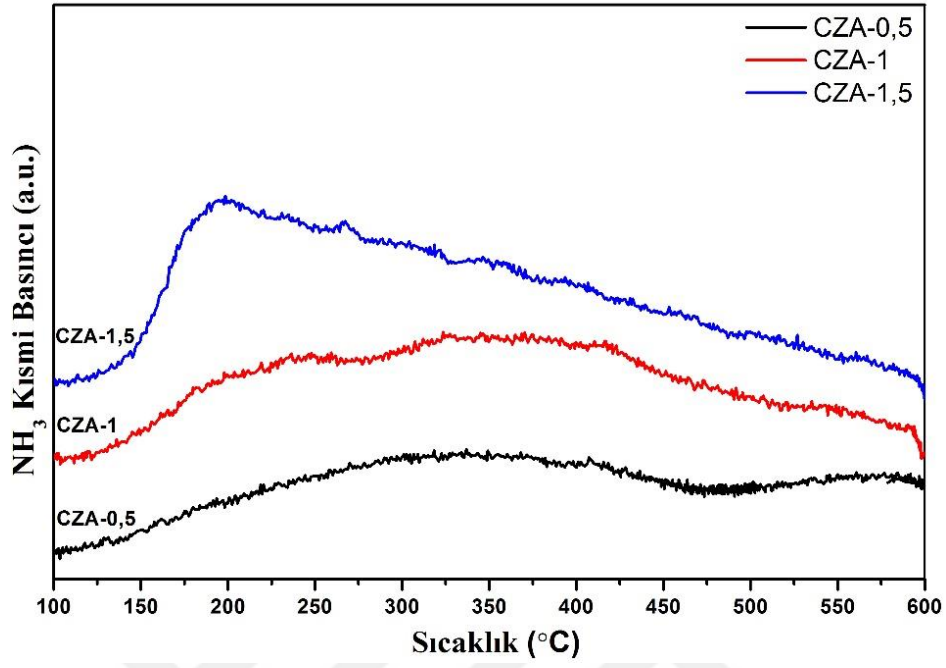
Şekil 4.43. CZS katalizörlerine ait CO₂-TPD sonuçları



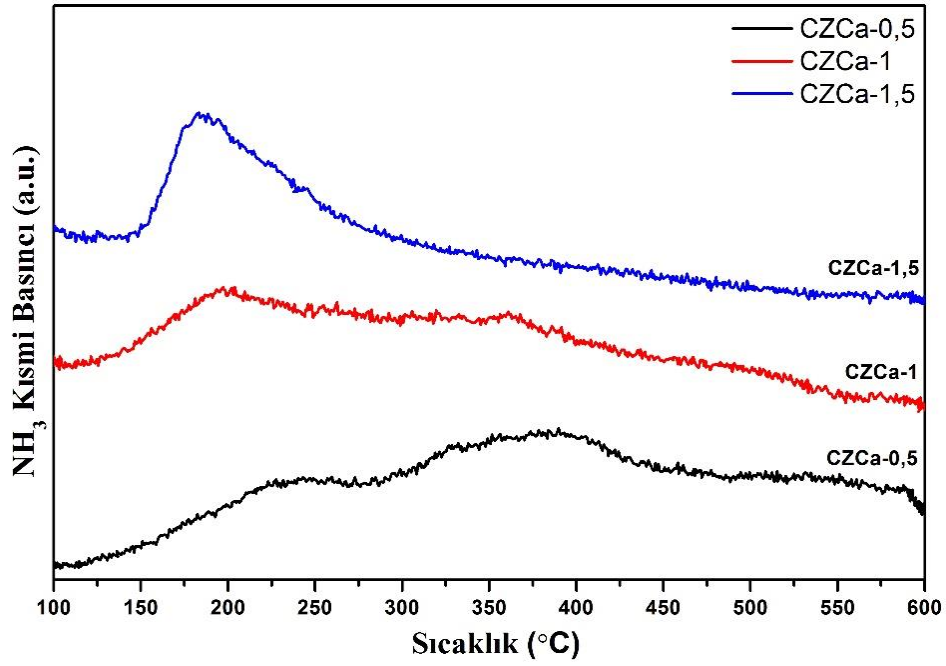
Şekil 4.44. CZT katalizörlerine ait CO₂-TPD sonuçları



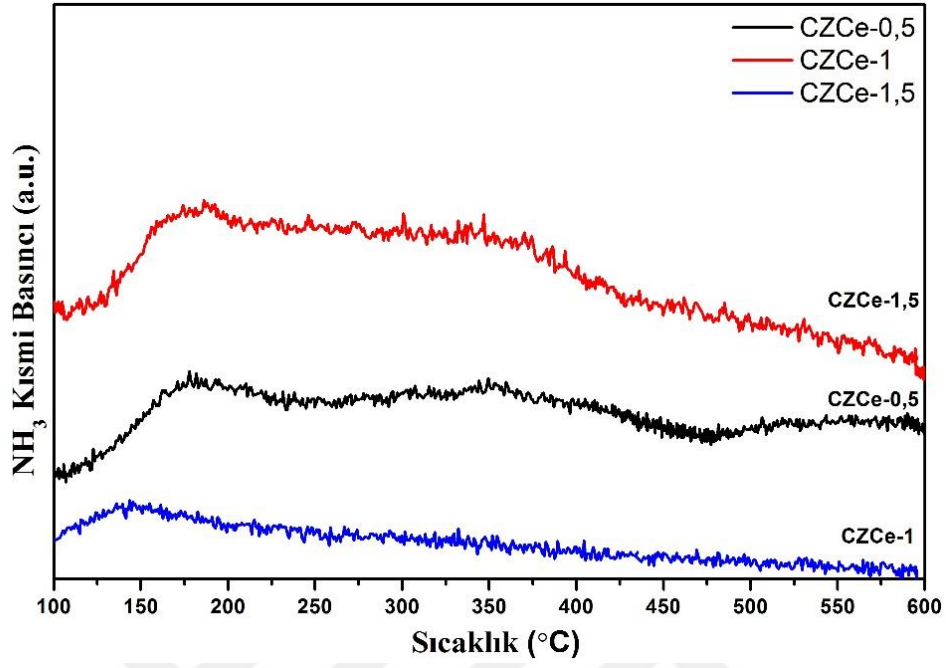
Şekil 4.45. CZZ katalizörlerine ait CO₂-TPD sonuçları



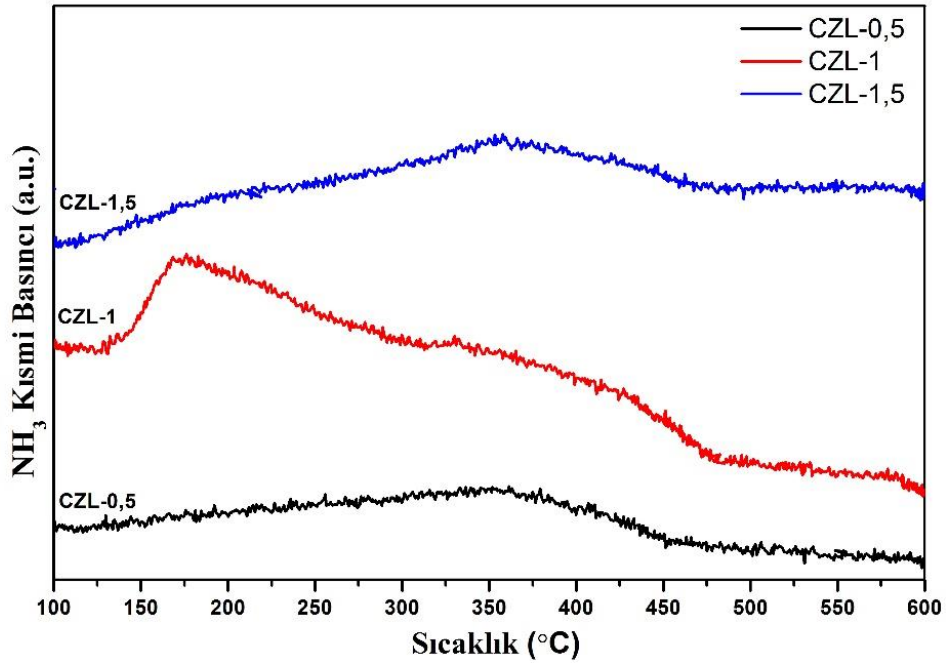
Şekil 4.46. CZA katalizörlerine ait NH₃-TPD sonuçları



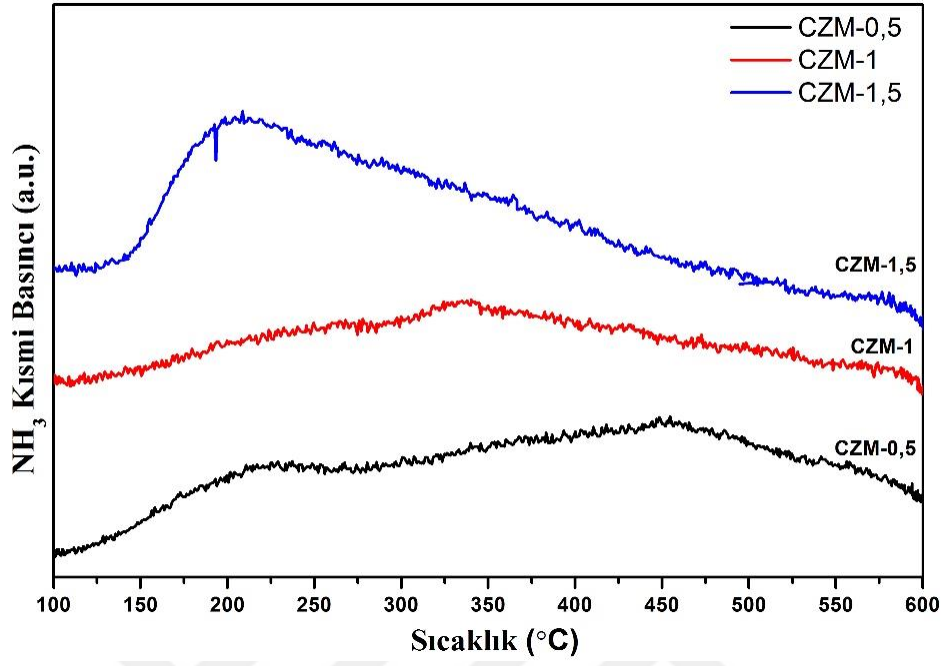
Şekil 4.47. CZCa katalizörlerine ait NH₃-TPD sonuçları



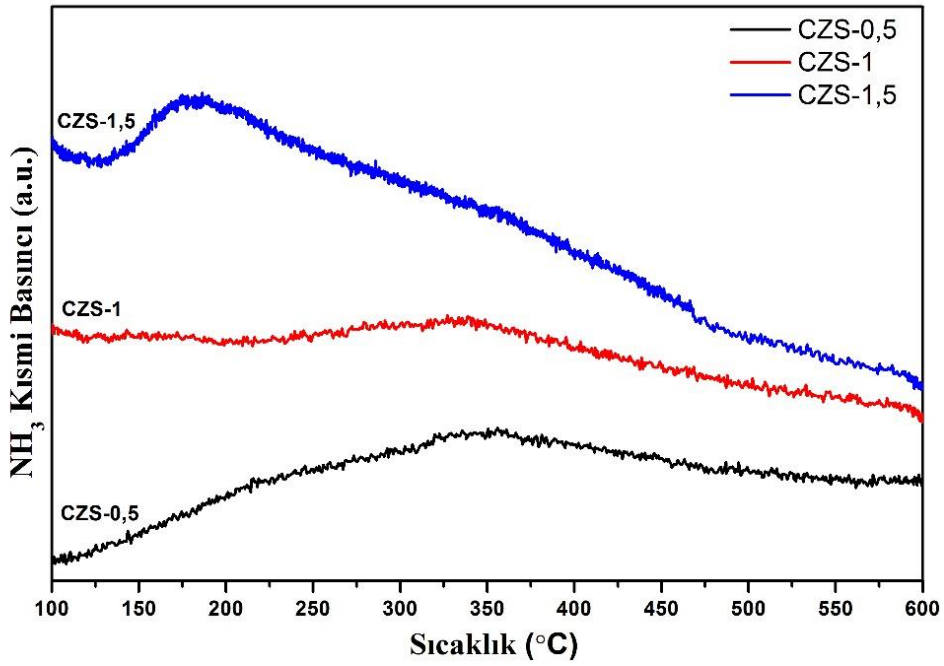
Şekil 4.48. CZCe katalizörlerine ait NH₃-TPD sonuçları



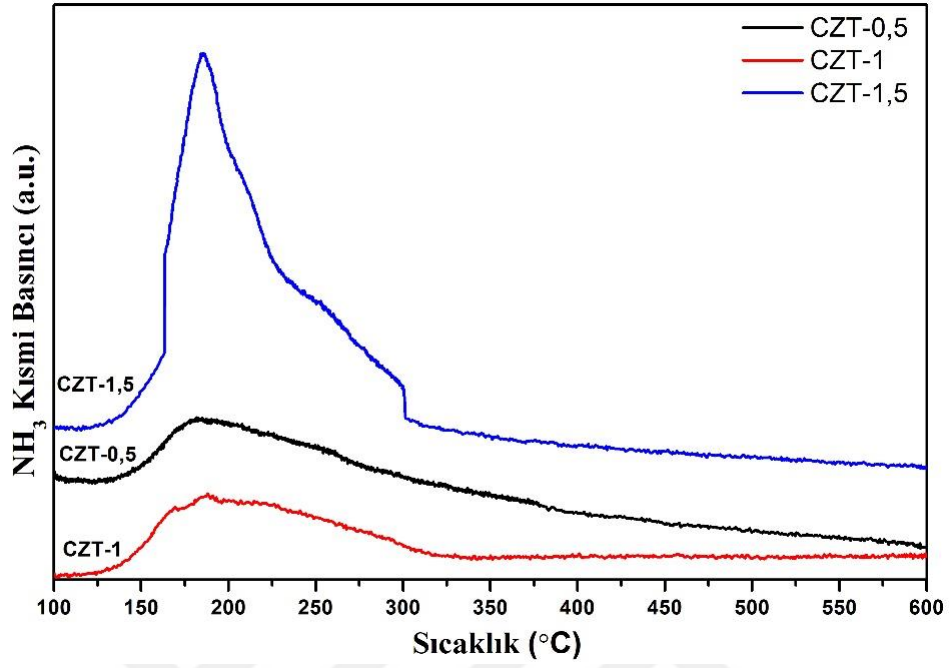
Şekil 4.49. CZL katalizörlerine ait NH₃-TPD sonuçları



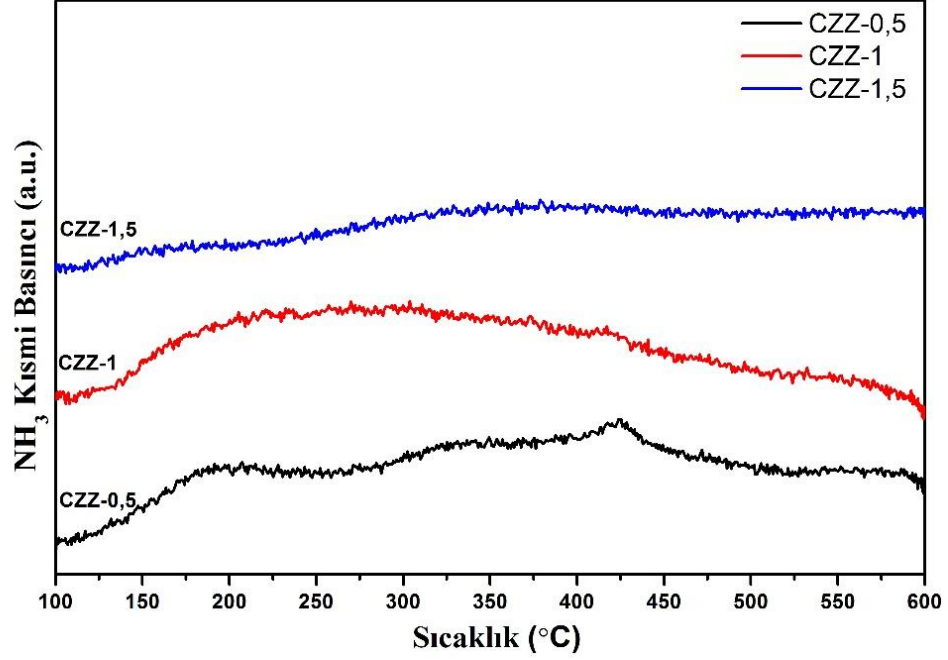
Şekil 4.50. CZM katalizörlerine ait NH₃-TPD sonuçları



Şekil 4.51. CZS katalizörlerine ait NH₃-TPD sonuçları



Şekil 4.52. CZT katalizörlerine ait NH₃-TPD sonuçları



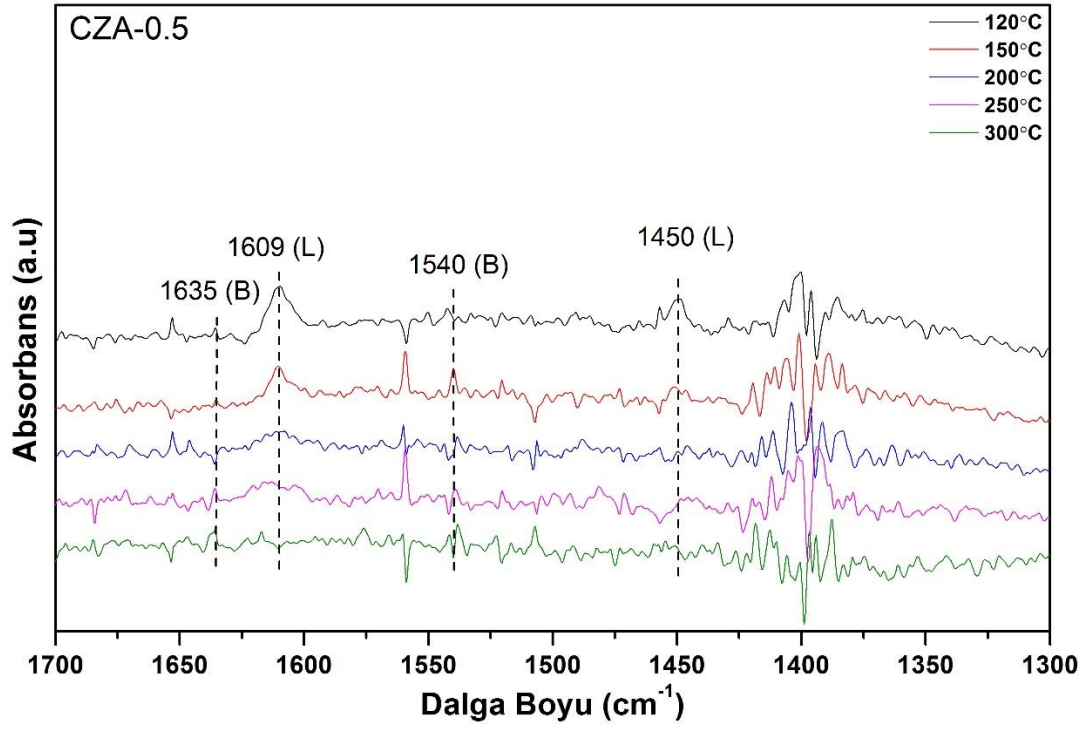
Şekil 4.53. CZZ katalizörlerine ait NH₃-TPD sonuçları

Tablo 4.3. Katalizörlere ait yüzey asidite ve bazisite miktarları

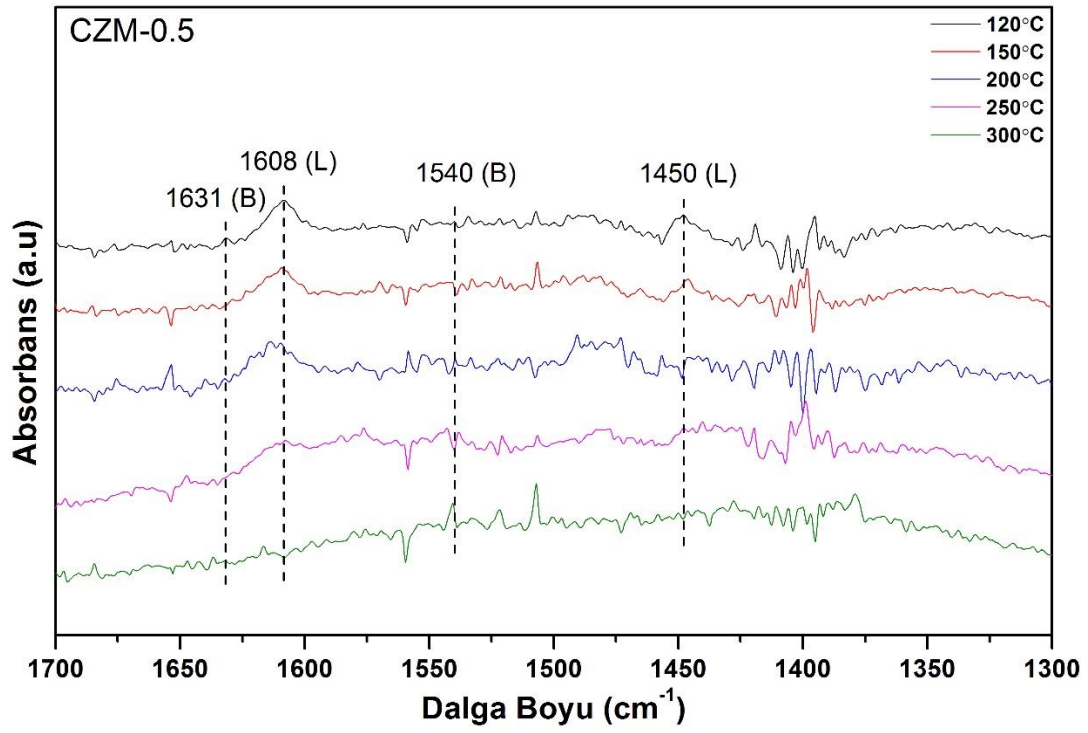
Katalizör	Asidite ($\mu\text{mol/gr}$) ($\text{NH}_3\text{-TPD}$)			Bazisite ($\mu\text{mol/gr}$) ($\text{CO}_2\text{-TPD}$)		
	Zayıf	Orta	Toplam	Zayıf	Orta	Toplam
	(100-300°C)	(300-600°C)		(100-300°C)	(300-600°C)	
CZA-0,5	39,6	37,3	76,9	38,3	30,4	68,6
CZA-1	54,5	136	190	79,4	6,7	86,1
CZA-1,5	96,5	124	221	12,9	7,3	20,2
CZZ-0,5	36,8	54,3	91,1	88,7	62,9	152
CZZ-1	62,1	57	119,1	243	18,3	261
CZZ-1,5	2,8	28,3	31,1	11,5	8,71	20,2
CZM-0,5	57,2	19,6	76,8	74,9	45,9	121
CZM-1	31,5	66,3	97,8	820	1020	1840
CZM-1,5	90,4	73,9	164	390	835	1220
CZCa-0,5	37,1	83,1	120	4,3	2,8	7,1*
CZCa-1	45,5	45,7	91,2	4,6	6,3	10,9*
CZCa-1,5	41,4	0	41,4	1,1	5	6,1*
CZT-0,5	87,2	0	87,2	2,8	3,5	6,3*
CZT-1	89,7	0	89,7	-	-	-
CZT-1,5	171	0	171	-	-	-
CZL-0,5	15,8	23,5	39,3	13	146	159
CZL-1	44,4	38,2	82,6	3	17,3	20,3
CZL-1,5	27,1	22,8	49,9	4	67,2	71,2
CZCe-0,5	41,2	14,7	55,9	17,1	12,9	30
CZCe-1	42,2	51	93,3	17	10,6	27,6
CZCe-1,5	20,9	2,5	23,4	9,2	13,2	22,4
CZS-0,5	38,7	51,1	89,8	339	421	760
CZS-1	10,3	28,7	39	7	21	28
CZS-1,5	40,5	43,2	83,7	8,4	-	8,4*

* 600°C'nin üstünde kuvvetli bazik sitelere ait pik oluşumları mevcuttur, analiz edilememiştir.

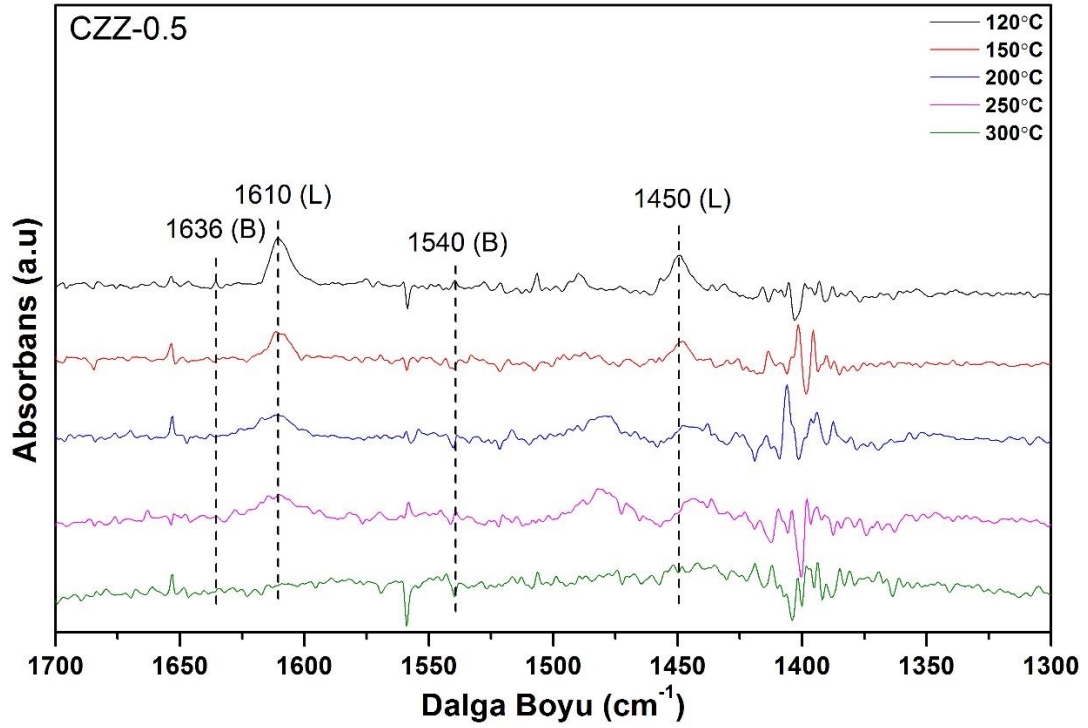
Son olarak bazı katalizörlerin FTIR cihazı ile analiz edilen piridin adsorpsiyon sonuçları Şekil 4.54-4.56 arasında sunulmuştur.



Şekil 4.54. CZA-0,5 katalizörüne ait FTIR-piridin adsorpsiyon sonuçları



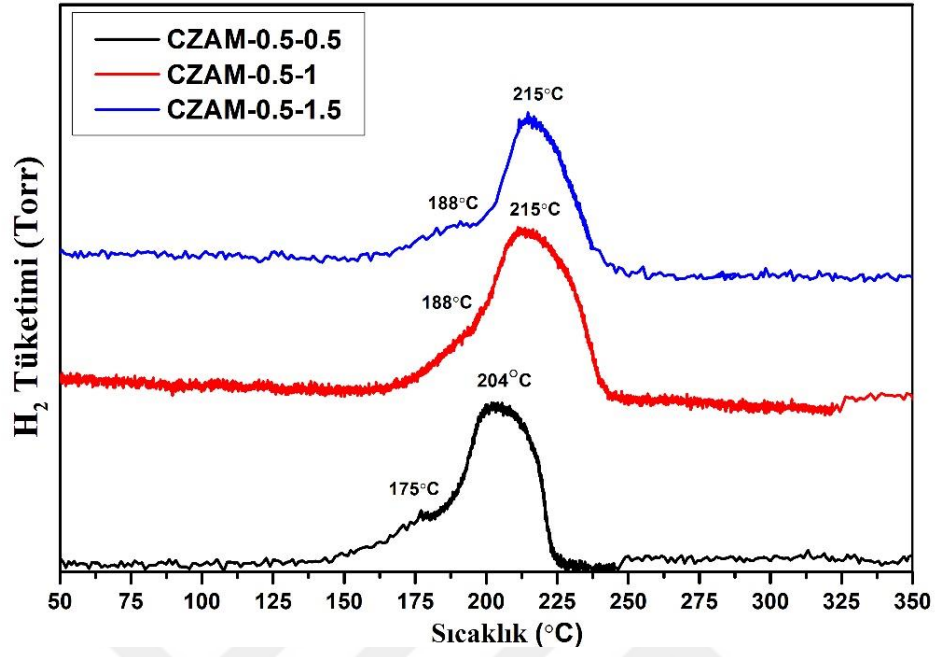
Şekil 4.55. CZM-0,5 katalizörüne ait FTIR-piridin adsorpsiyon sonuçları



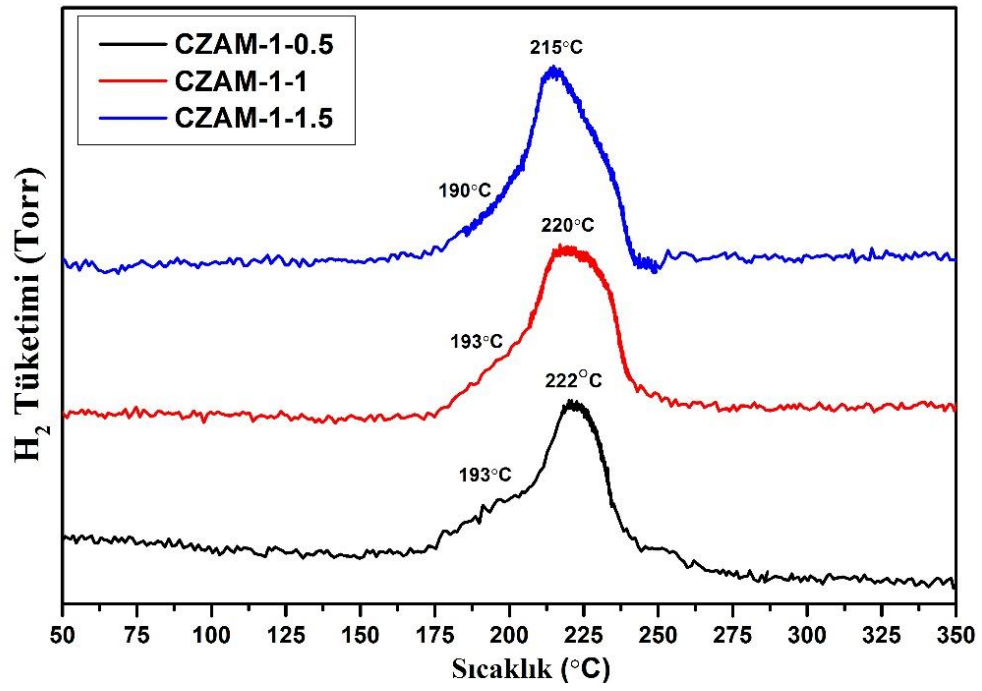
Şekil 4.56. CZZ-0,5 katalizörüne ait FTIR-piridin adsorpsiyon sonuçları

4.2. 4 Bileşenli Katalizörlere ait Karakterizasyon Sonuçları

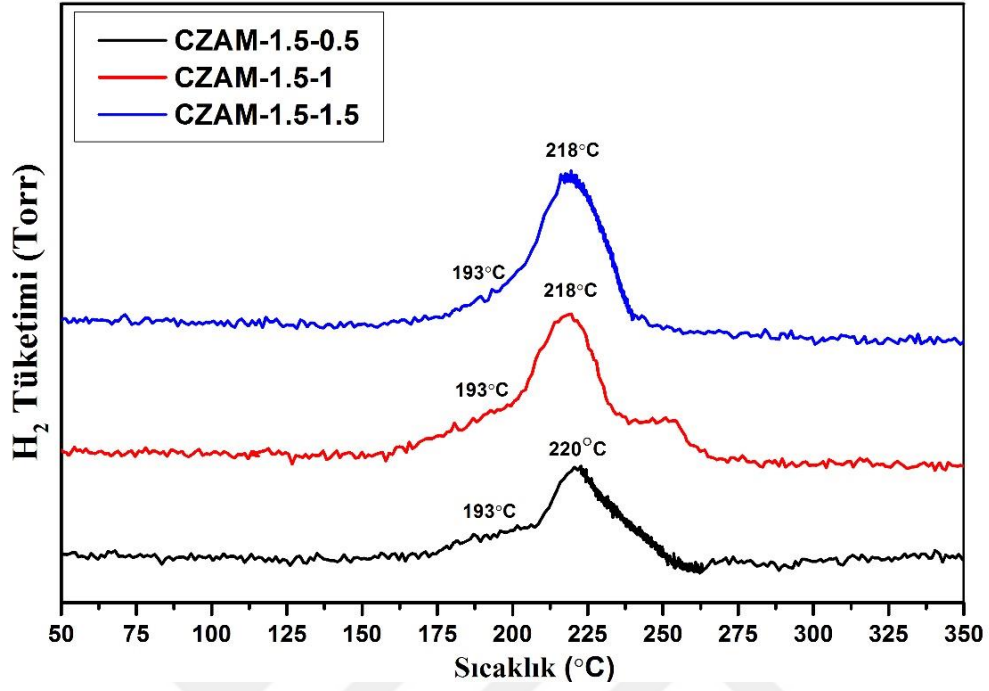
Üç bileşenli katalizörlerin arzu edilen performansı gösterememeleri neticesinde (CO₂ verimleri nispeten düşük olduğundan) hem sadece CO hem de sadece CO₂ altında iyi performans gösteren CZM katalizörüne farklı oranlarda Al eklenmesi ve incelenmesi kararlaştırılmıştır. Bu nedenle her iki metal oksit içeriği 0,5/1/1,5 olacağı durumlarda 9 farklı katalizör sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörlere ait TPR ve TPD sonuçları Şekil 4.57-4.65'te sunulmuştur. İsimlendirmeler önce Al³⁺ sonra Mg²⁺ oranını belirtecek şekilde verilmiştir. Sonuçlar Al³⁺ içeriğinin sabit, Mg²⁺ oranının değiştiği şekilde verilmiştir. Asidite ve bazisite miktarları ise Tablo 6'da sunulmuştur.



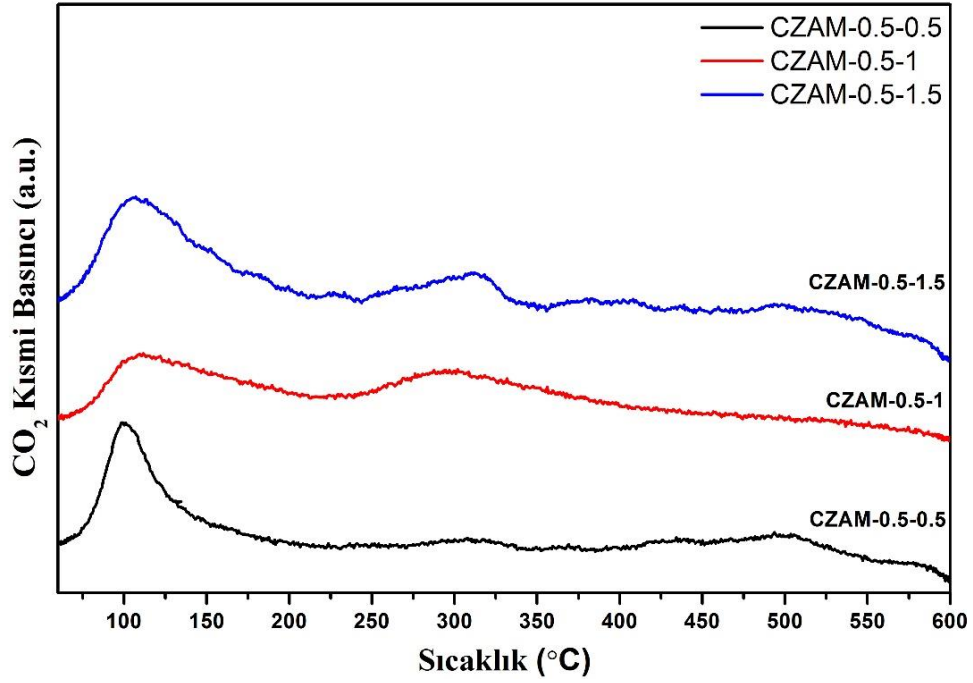
Şekil 4.57. CZAM-0,5 katalizörlerine ait TPR sonuçları



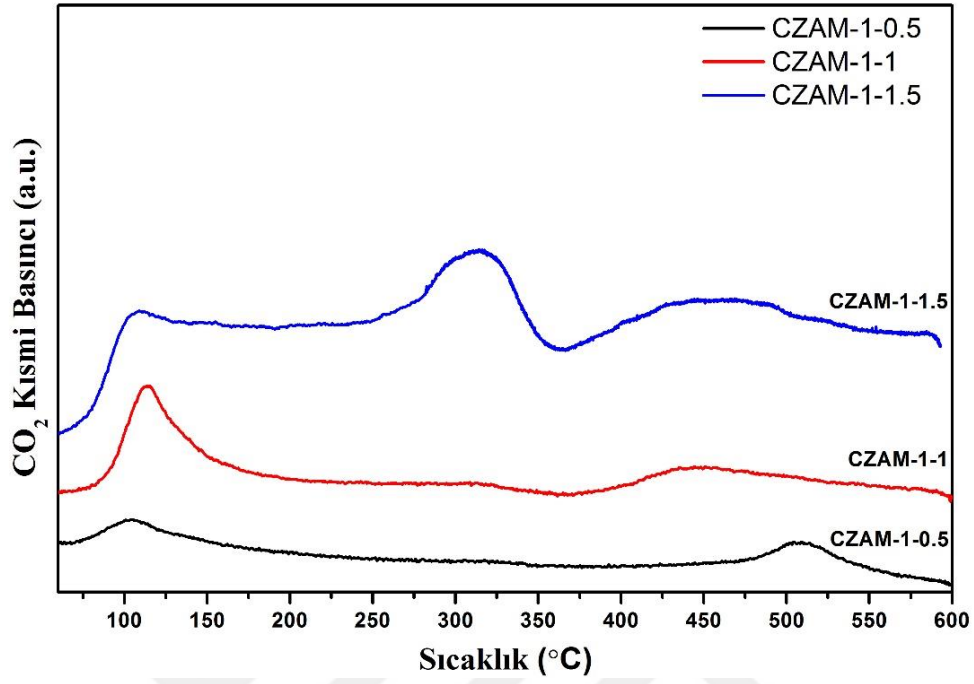
Şekil 4.58. CZAM-1 katalizörlerine ait TPR sonuçları



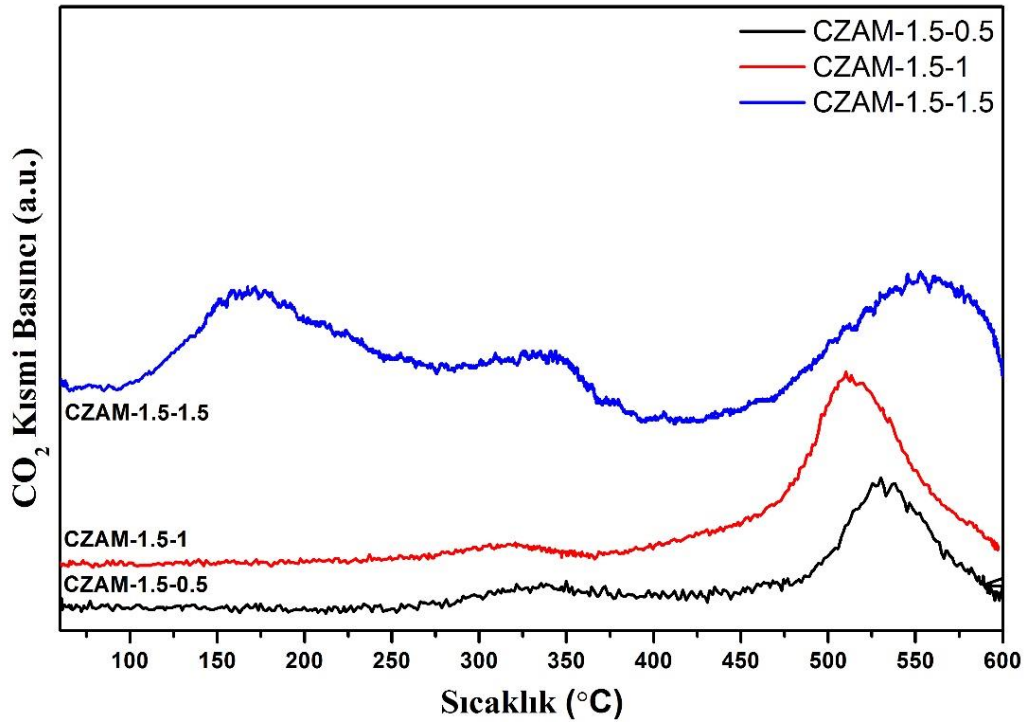
Şekil 4.59. CZAM-1,5 katalizörlerine ait TPR sonuçları



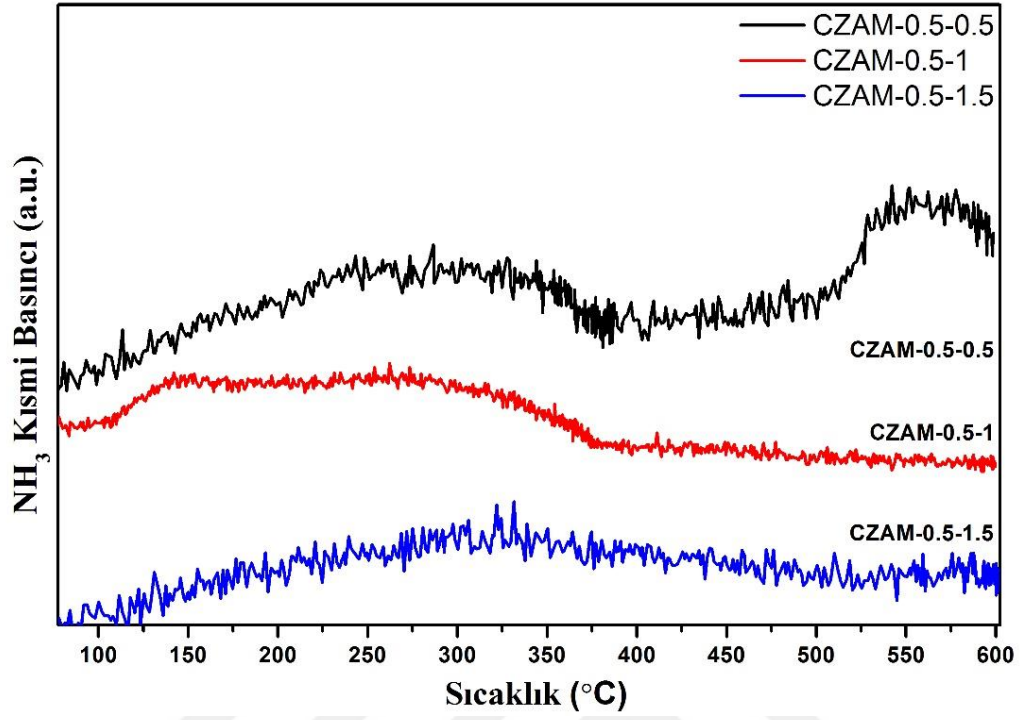
Şekil 4.60. CZAM-0,5 katalizörlerine ait CO₂-TPD sonuçları



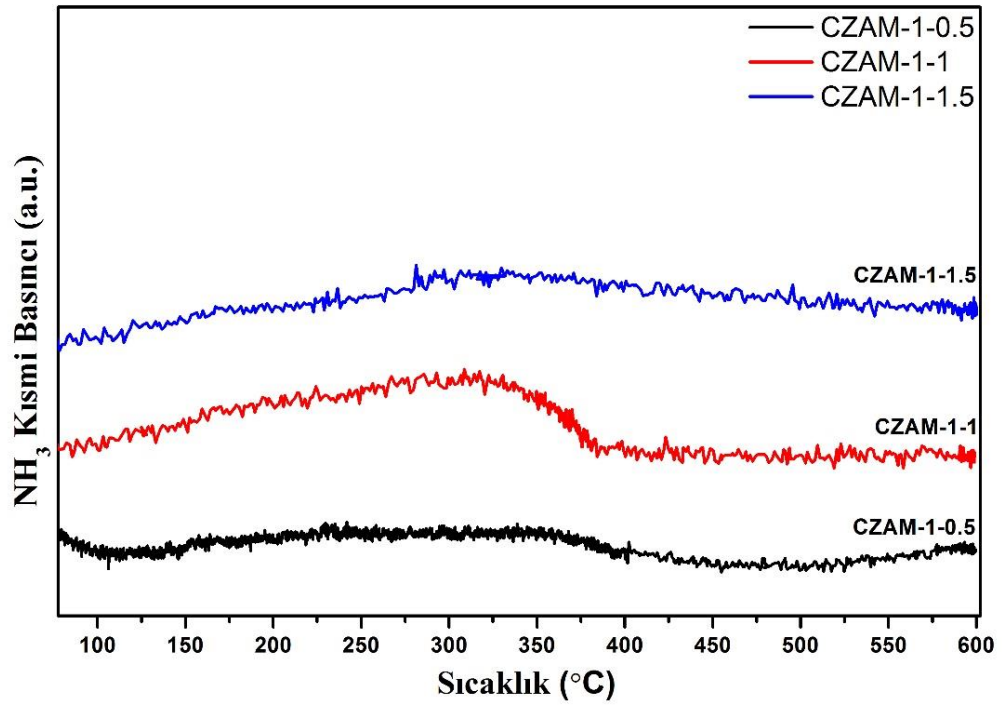
Şekil 4.61. CZAM-1 katalizörlerine ait CO₂-TPD sonuçları



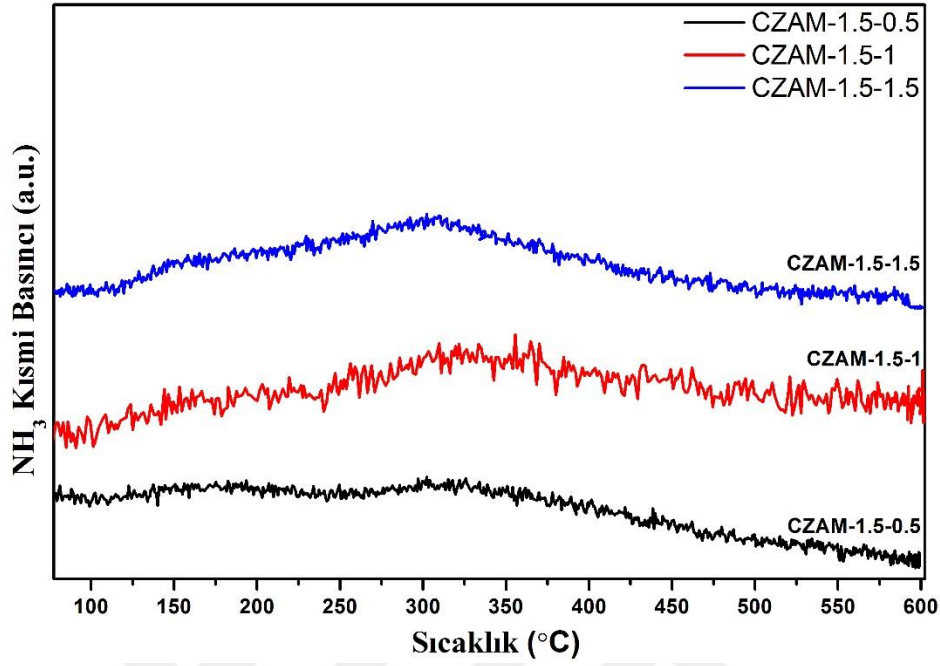
Şekil 4.62. CZAM-1,5 katalizörlerine ait CO₂-TPD sonuçları



Şekil 4.63. CZAM-0,5 katalizörlerine ait NH₃-TPD sonuçları

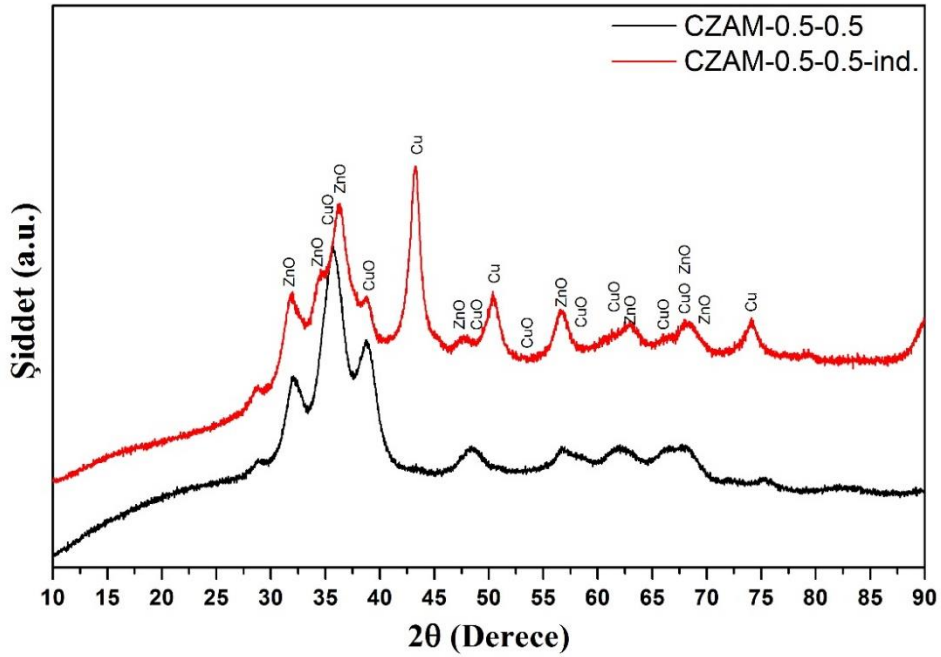


Şekil 4.64. CZAM-1 katalizörlerine ait NH₃-TPD sonuçları

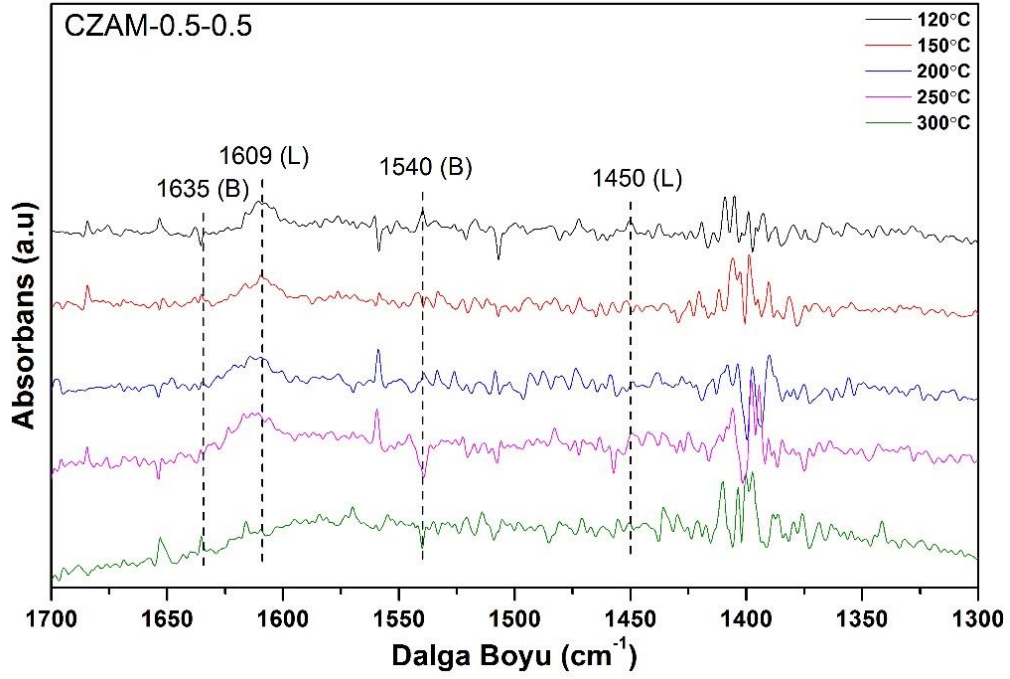


Şekil 4.65. CZAM-1,5 katalizörlerine ait NH₃-TPD sonuçları

Bu katalizörler içerisinde en iyi performansı CZAM-0,5-0,5 katalizörü gösterdiğinden sadece bu katalizörün XRD, BET, FTIR ve TEM analizi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.66-4.68’de sunulmuştur.



Şekil 4.66. Kalsine edilmiş ve indirgenmiş CZAM-0,5-0,5 katalizörüne ait XRD difraktogramı



Şekil 4.67. CZAM-0,5-0,5 katalizörüne ait FTIR-DRIFT analizi sonuçları (1300-1700 cm⁻¹)

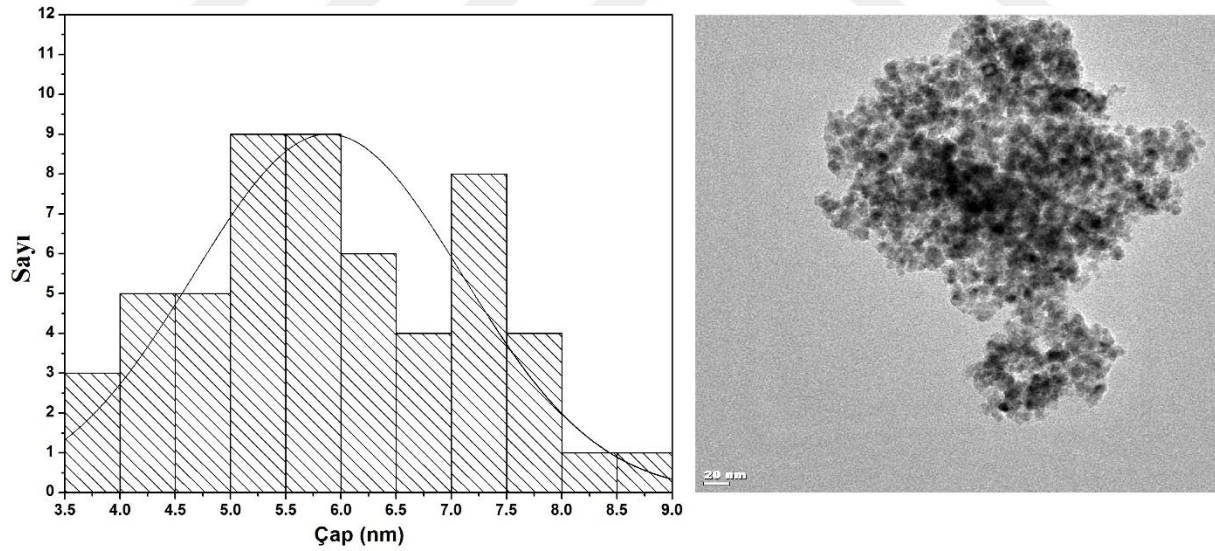
Tablo 4.4. CZAM katalizörlerine ait BET yüzey alanı, dispersiyon, Cu yüzey alanı ve partikül boyutu sonuçları

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Boyutu (nm)	Gözenek Hacmi (ml/g)	Dispersiyon (D) (%)	Cu yüzey alanı (CYA) (m ² /g kat.)	Cu partikül boyutu (TPR) (d _{cu})(nm)	Cu partikül boyutu (TEM) (d _{cu})(nm)	Cu kristalit boyutu (XRD) (d _{cu})(nm)
CZAM-0,5-0,5	86,3	9,3	0,232	10,5	34,7	9,9	5,9	9,4
CZAM-0,5-1	-	-	-	15	35,6	7	-	-
CZAM-0,5-1,5	-	-	-	5,2	7,8	20,2	-	-
CZAM-1-0,5	-	-	-	7,4	8,8	14	-	-
CZAM-1-1	-	-	-	3,9	7,3	26,6	-	-
CZAM-1-1,5	-	-	-	7,5	29,9	13,9	-	-
CZAM-1,5-0,5	-	-	-	4,9	8,3	21	-	-
CZAM-1,5-1	-	-	-	3,2	4,1	32,2	-	-
CZAM-1,5-1,5	-	-	-	3,6	5,4	29,2	-	-

Tablo 4.5. 4 bileşenli katalizörlere ait asidite ve bazisite miktarları

Katalizör	Asidite ($\mu\text{mol/gr}$) ($\text{NH}_3\text{-TPD}$)			Bazisite ($\mu\text{mol/gr}$) ($\text{CO}_2\text{-TPD}$)		
	Zayıf	Orta	Toplam	Zayıf	Orta	Toplam
	(100-300°C)	(300-600°C)		(100-300°C)	(300-600°C)	
CZAM-0,5-0,5	15,2	3,5	18,7	17,6	12,2	29,8
CZAM-0,5-1	29,5	0	29,5	29,3	2,3	31,6
CZAM-0,5-1,5	8	12,4	20,4	26,4	7,3	33,7
CZAM-1-0,5	54,7	20,3	75	9,2	17	26,2
CZAM-1-1	23,4	0	23,4	41,6	21,1	62,7
CZAM-1-1,5	10	10,5	20,5	101	38,1	139,1
CZAM-1,5-0,5	5,1	22	27,1	0	19,8	19,8
CZAM-1,5-1	2,8	14,5	17,3	0	30,7	30,7
CZAM-1,5-1,5	32,9	8	40,9	102	48,2	150,2

* 600°C'nin üstünde kuvvetli bazik sitelere ait pik oluşumları mevcuttur, analiz edilememiştir.



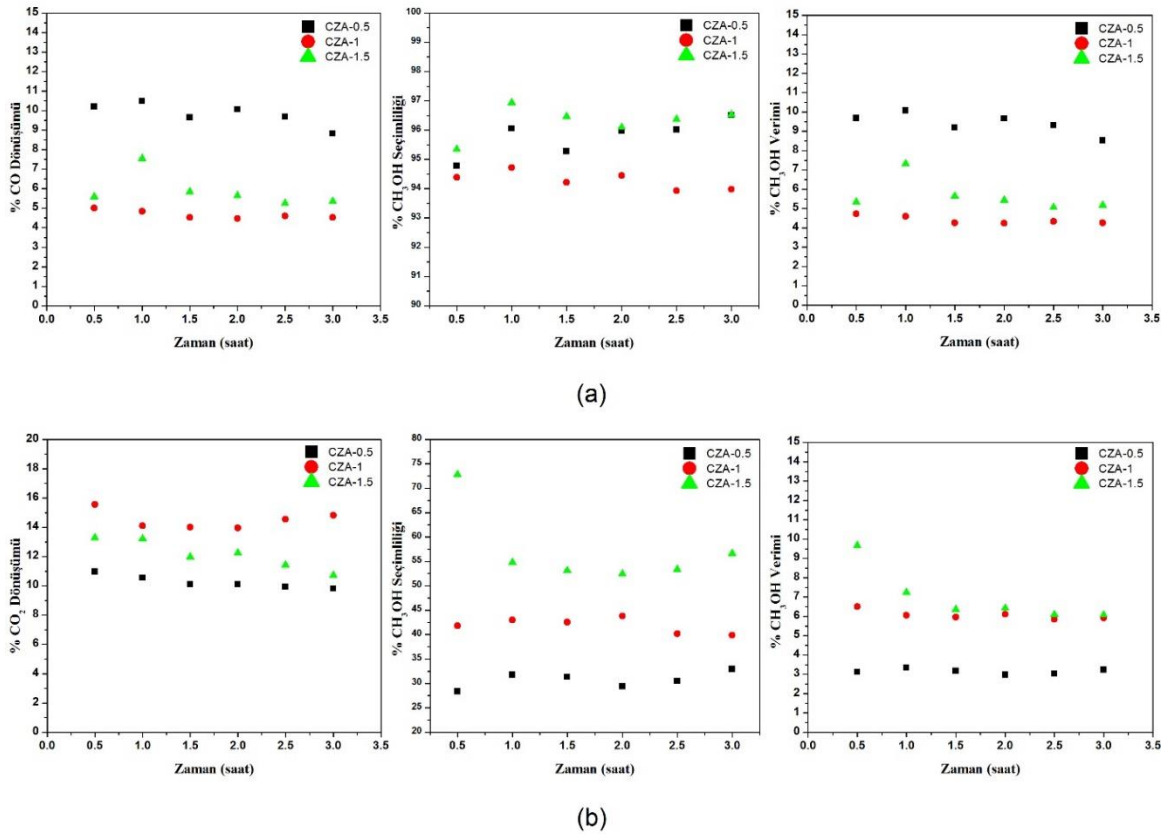
Şekil 4.68. CZAM-0,5-0,5 katalizörüne ait TEM analizi sonuçları

Elde edilen veriler, CZAM-0,5-0,5 ve CZAM-0,5-1 katalizörlerinde en yüksek dispersiyon ve Cu yüzey alanının elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca, Mg katkısıyla birlikte yüzey asidite ve yüzey bazisite değerlerinin CZA-0,5'e kıyasla azaldığını ortaya koymuştur. İçeriğin Al

artışıyla birlikte yüzey asiditesinin genel olarak arttığı ancak bazisitenin azaldığı, Mg içeriğinin artmasıyla ise tam tersi bir etki gözlemlendiği görülmüştür.

4.3. Metanol Sentez Reaksiyonu Sonuçları

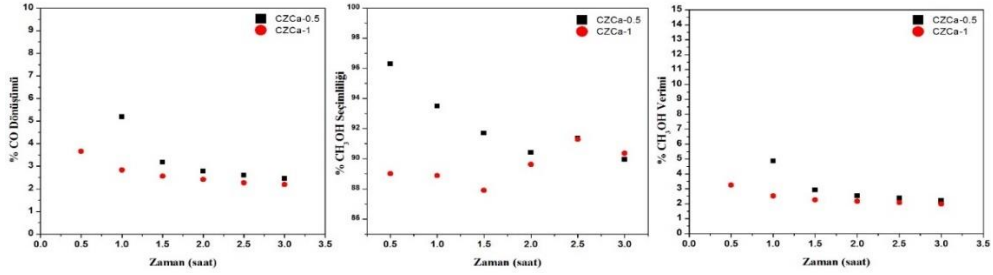
Reaksiyon sonuçları aşağıda Şekil 4.69-4.77 arasında sunulmuştur.



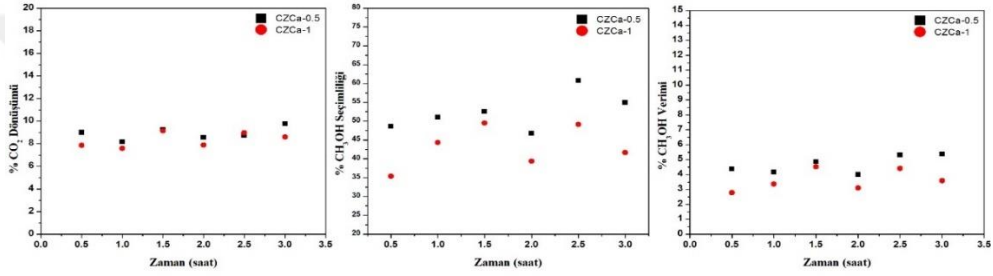
Şekil 4.69. CZA katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H₂/N₂: 31,6/63,2/5 b) CO₂/H₂/N₂: 23,7/71,2/5

CZA katalizörlerinin performanslarına yönelik yapılan incelemelerde, sadece CO beslemesi durumunda dönüşümün CZA-0,5>CZA-1,5>CZA-1 şeklinde olduğu belirlenmiştir. Metanol seçicilikleri ise nispeten benzer bulunmuştur. Bu nedenle, metanol verimleri de dönüşümle doğru orantılı olarak değişmiştir. CZA-0,5 ile elde edilen metanol verimi yaklaşık %8,5 düzeyindedir. Sadece CO₂ kullanımı durumunda ise dönüşümün CZA-1>CZA-1,5>CZA-0,5 sıralamasıyla azaldığı gözlemlenmiştir. Metanol seçiciliği ise CZA-1,5>CZA-1>CZA-0,5 olarak belirlenmiştir. Üç saatlik süreç sonunda, CZA-1 ve CZA-1,5'in metanol verimleri

birbirine oldukça yakinken, CZA-0,5'in metanol verimi daha düşük olmuştur ve en yüksek metanol veriminin yaklaşık %6 civarında olduğu saptanmıştır.

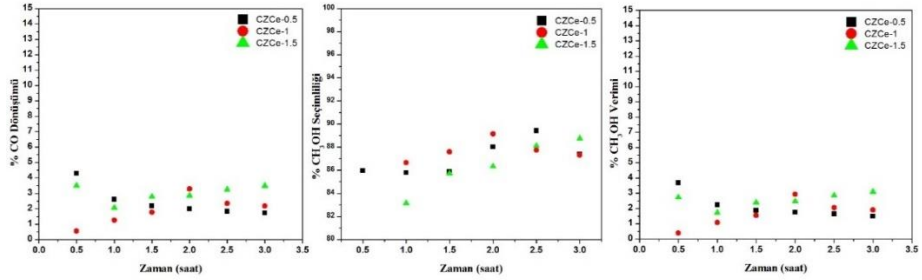


(a)

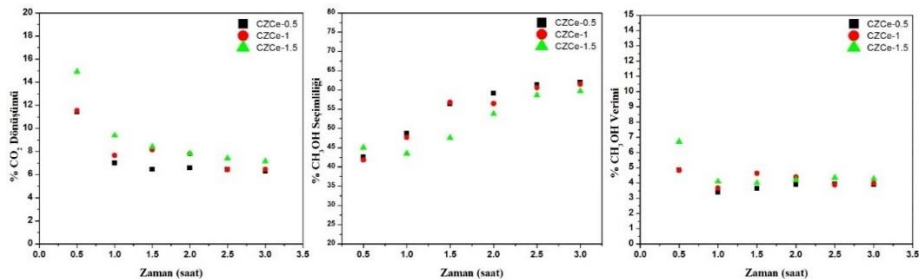


(b)

Şekil 4.70. CZCa katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H₂/N₂: 31,6/63,2/5 b) CO₂/H₂/N₂: 23,7/71,2/5



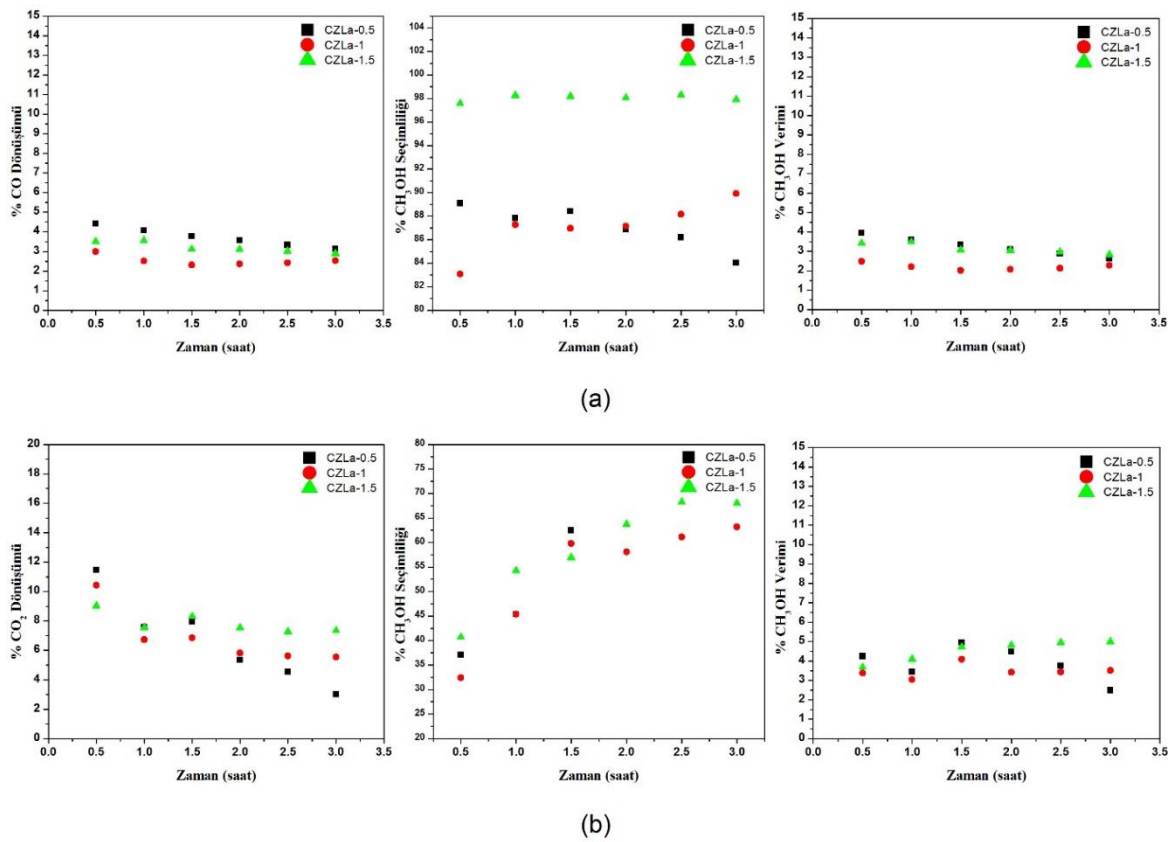
(a)



(b)

Şekil 4.71. CZCe katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H₂/N₂: 31,6/63,2/5 b) CO₂/H₂/N₂: 23,7/71,2/5

CZCa katalizörlerinin performanslarının değerlendirilmesi sonucunda, CZCa-0,5 ve CZCa-1 katalizörlerinin 3 saat sonunda birbirlerine yakın performans sergilediği, ancak CZCa-1,5'in reaksiyon için aktivite göstermediği belirlenmiştir. CO kullanımı durumunda maksimum metanol verimi yaklaşık %2,2 seviyesindeyken, CO₂ kullanımı durumunda bu değer %5,3'lere kadar yükselmiştir.

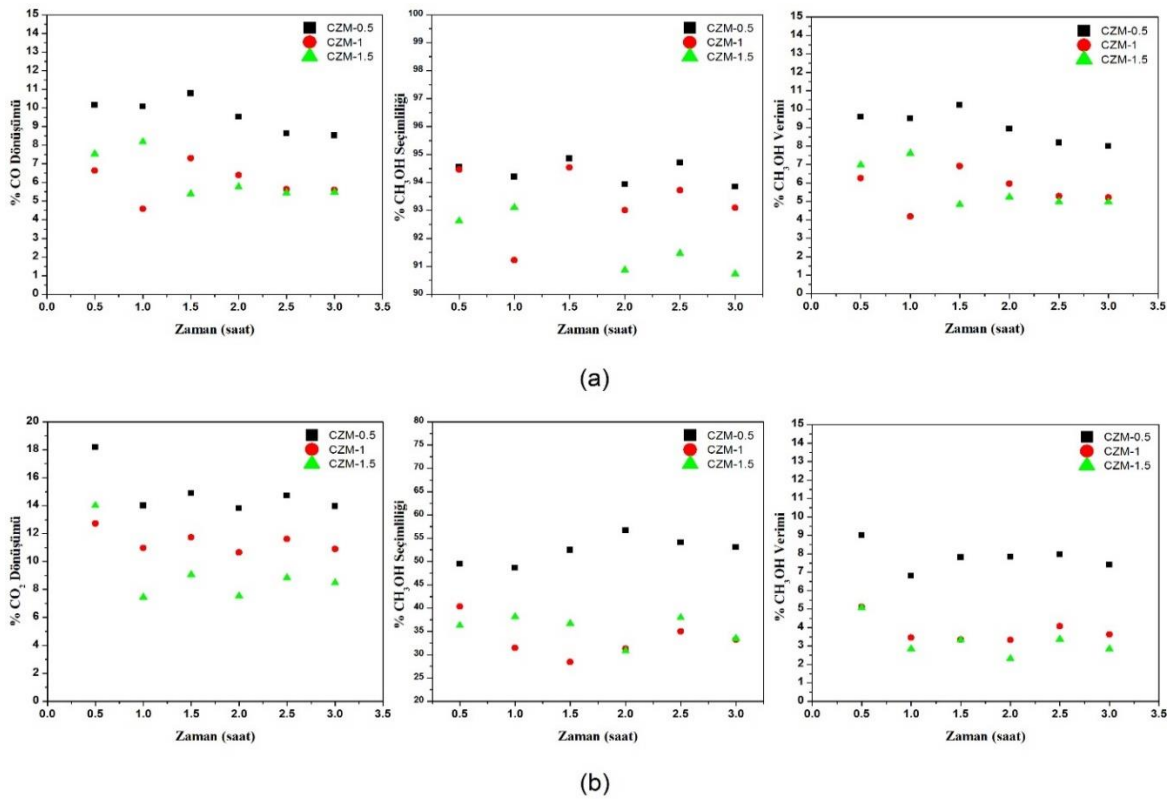


Şekil 4.72. CZL katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H₂/N₂: 31,6/63,2/5 b) CO₂/H₂/N₂: 23,7/71,2/5

CZCe katalizörleri üzerinde yapılan incelemeler, katalizör performanslarının artan seryum oksit içeriğiyle birlikte CO kullanımı durumunda hafif bir artış gösterdiğini, ancak CO₂ kullanımı durumunda ise bu artışın çok belirgin olmadığını göstermiştir. Üç saat sonunda, maksimum

metanol verimi CO kullanımıyla %3 civarında iken, CO₂ kullanımı durumunda bu değer %4,2 civarında bulunmuştur.

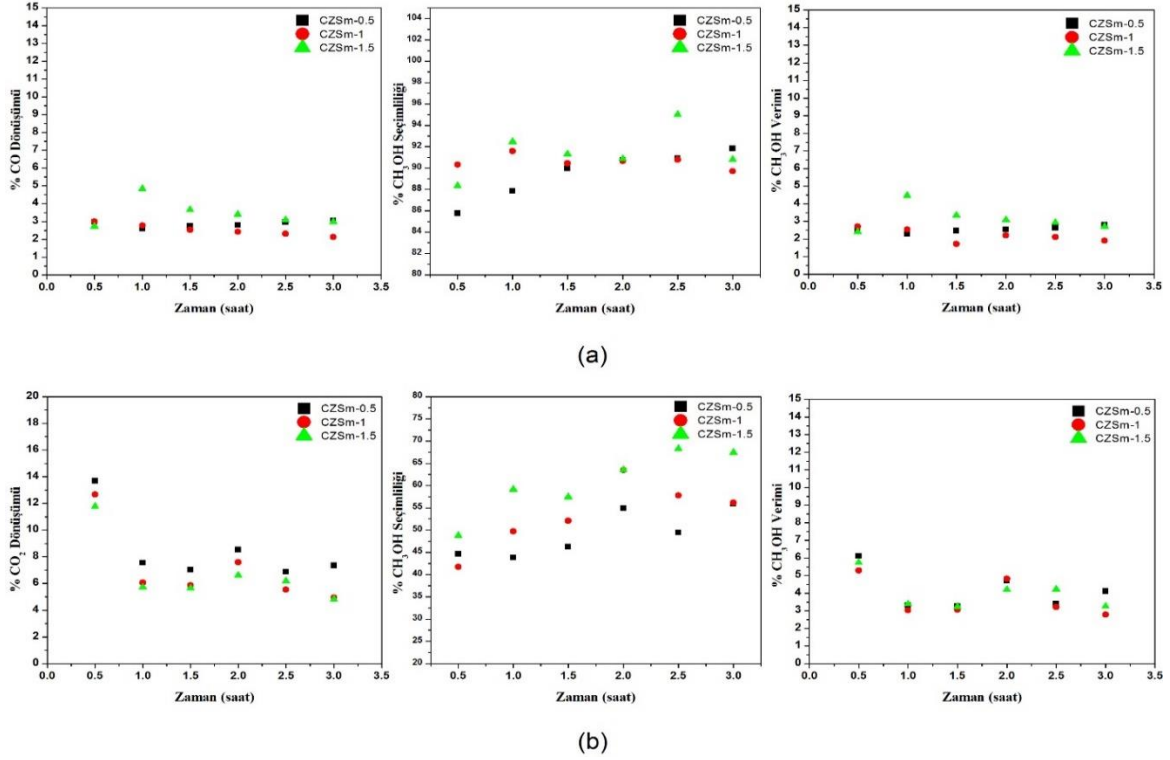
CZL katalizörleri üzerinde yapılan performans incelemelerinde ise CO dönüşümlerinin zamanla birbirine yaklaştığı, metanol seçiciliklerinin ise artan lantan oksit oranıyla arttığı gözlemlenmiştir. Metanol verimlerinin ise nispeten yakın olduğu ve %2,5 ile %3 arasında değiştiği belirlenmiştir.



Şekil 4.73. CZM katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H₂/N₂: 31,6/63,2/5 b) CO₂/H₂/N₂: 23,7/71,2/5

CZM katalizörleri üzerinde yapılan incelemelerde, artan magnezyum oksit içeriği ile CO dönüşümünün azaldığı ve CZM-1 ile CZM-1,5 için benzer performans gösterdiği belirlenmiştir. Metanol seçiciliklerinin de bu duruma bağlı olarak 1,5 mol oranında azaldığı tespit edilmiştir. Artan magnezyum oksit içeriğiyle birlikte metanol verimlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. CO₂ kullanımı durumunda ise dönüşüm ve seçiciliklerin azaldığı, bu nedenle metanol veriminin

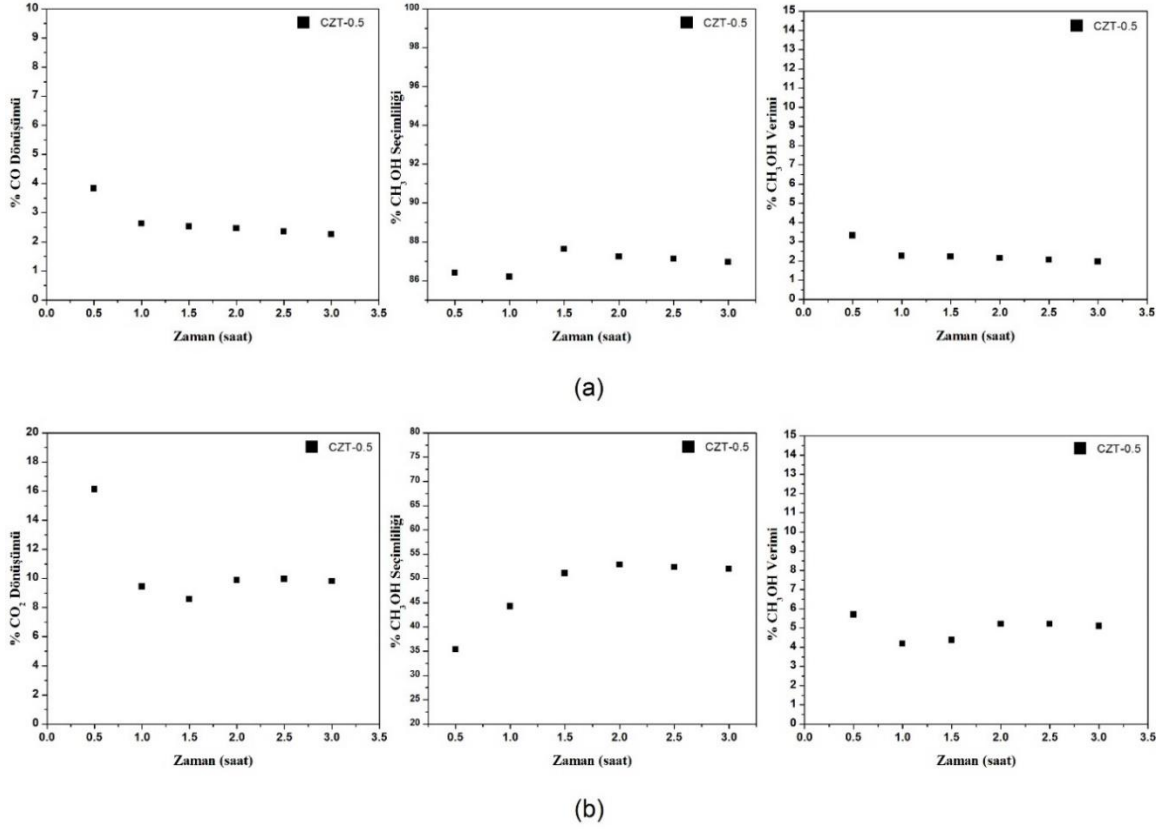
düştüğü belirlenmiştir. CO kullanımı durumunda maksimum metanol verimi %8 civarında iken, CO₂ kullanımı durumunda bu değer %7,4 civarında bulunmuştur.



Şekil 4.74. CZS katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H₂/N₂: 31,6/63,2/5 b) CO₂/H₂/N₂: 23,7/71,2/5

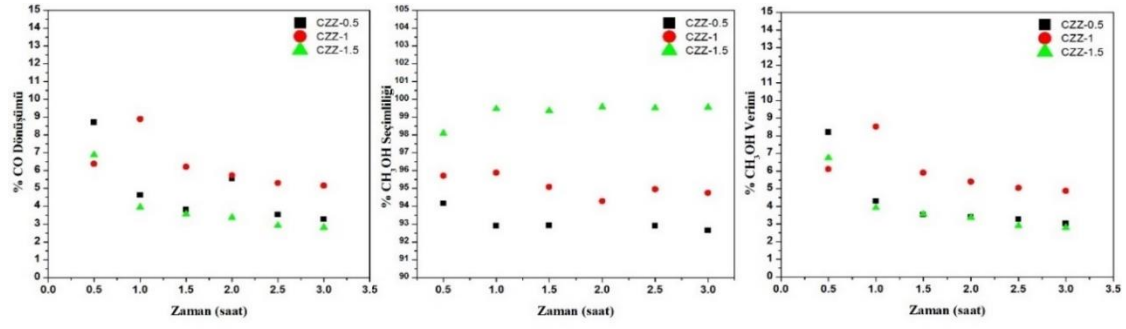
CZS katalizörleri üzerinde yapılan incelemelerde, CZS-0,5 ve CZS-1,5 katalizörlerinin performanslarının birbirine yakın olduğu, ancak CZS-1'in biraz daha düşük performans sergilediği gözlemlenmiştir. CO kullanımı durumunda maksimum metanol verimi %2,8 civarında iken, CO₂ kullanımı durumunda bu değer %4,1 civarında bulunmuştur.

CZT katalizörleri incelendiğinde ise CZT-0,5'in reaksiyon gösterdiği ancak artan oranlarda reaksiyonun gözlemlenmediği belirlenmiştir. CO kullanımıyla maksimum verim %2 civarında iken, CO₂ kullanımı durumunda bu değer %5,1 seviyesindedir.

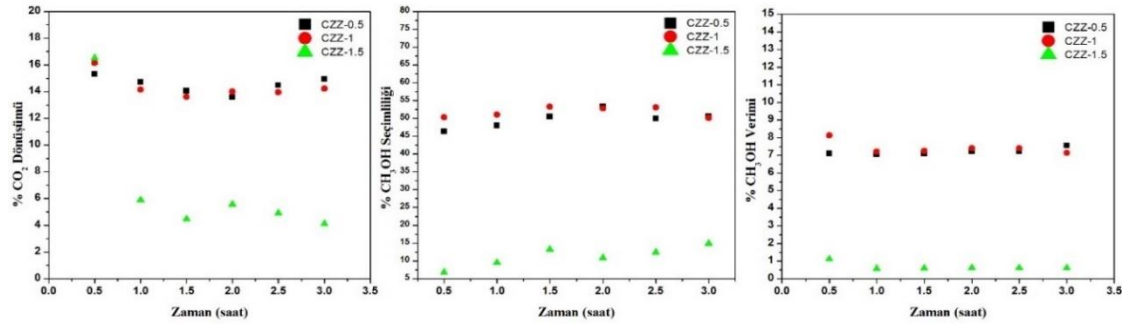


Şekil 4.75. CZT katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H₂/N₂: 31,6/63,2/5 b) CO₂/H₂/N₂: 23,7/71,2/5

CZZ katalizörleri üzerinde yapılan incelemelerde, metan dönüşümlerinin hem CO hem de CO₂ kullanımı durumunda birbirine çok yakın olduğu belirlenmiştir. Seçimliliklerin ise CO kullanımında arttığı, CO₂ kullanımında ise molar oran 1,5 olduğu durumda oldukça düştüğü gözlemlenmiştir. CO kullanımıyla CZZ-1 katalizörü en yüksek metanol verimini (%4,9) gösterirken, CO₂ kullanımıyla en yüksek metanol verimi CZZ-0,5 ile yaklaşık %7,5 olarak belirlenmiştir.

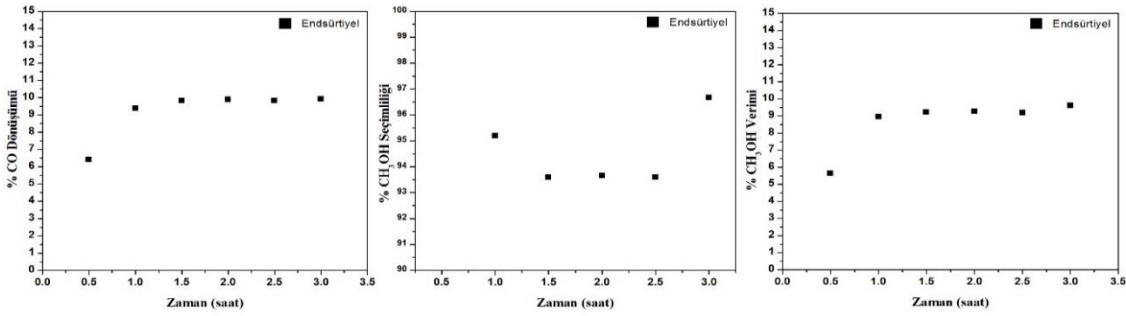


(a)

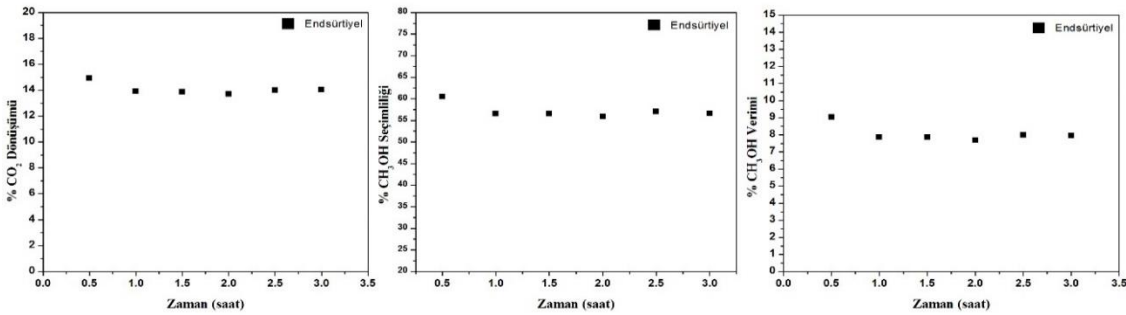


(b)

Şekil 4.76. CZZ katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H₂/N₂: 31,6/63,2/5 b) CO₂/H₂/N₂: 23,7/71,2/5



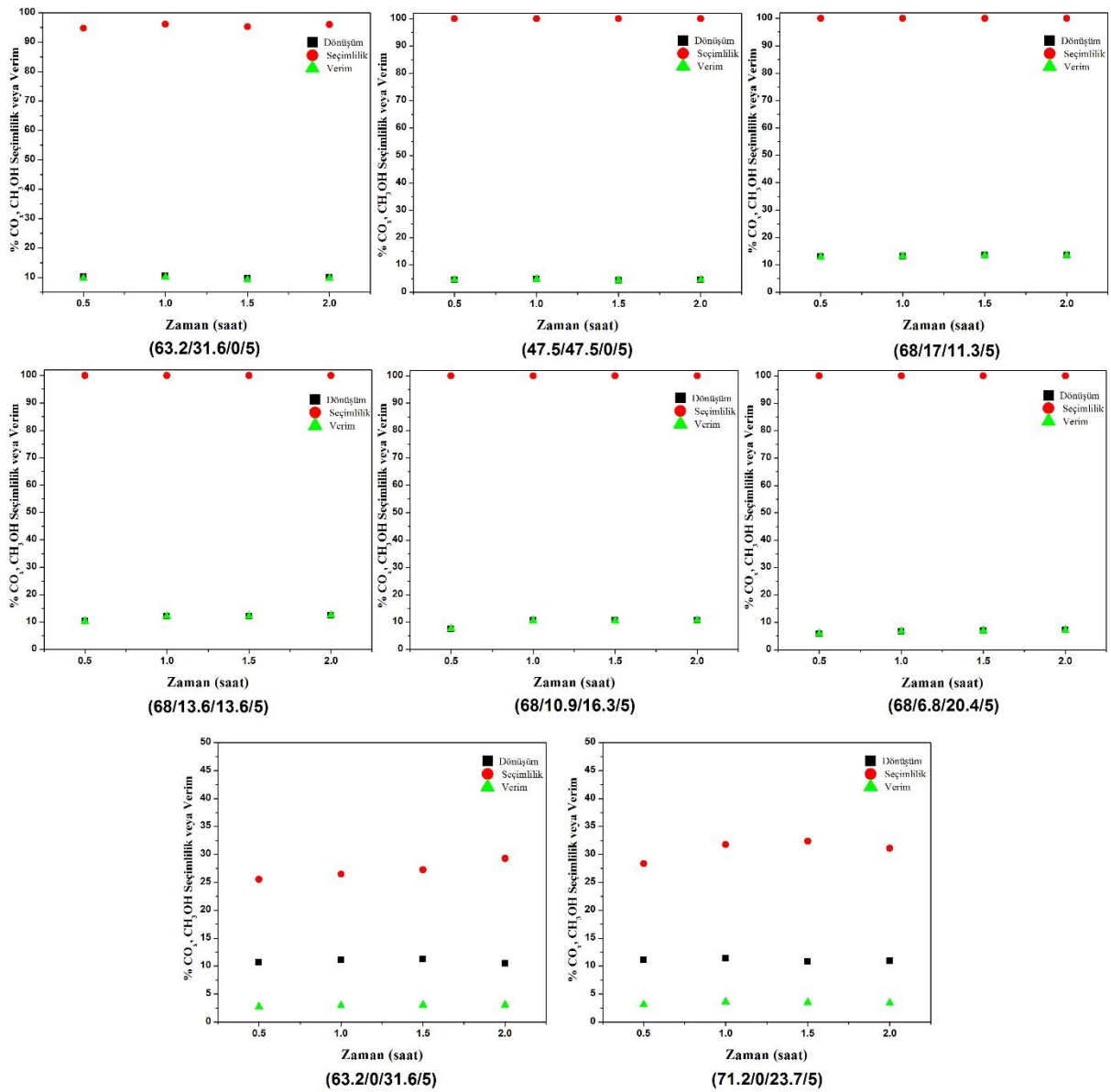
(a)



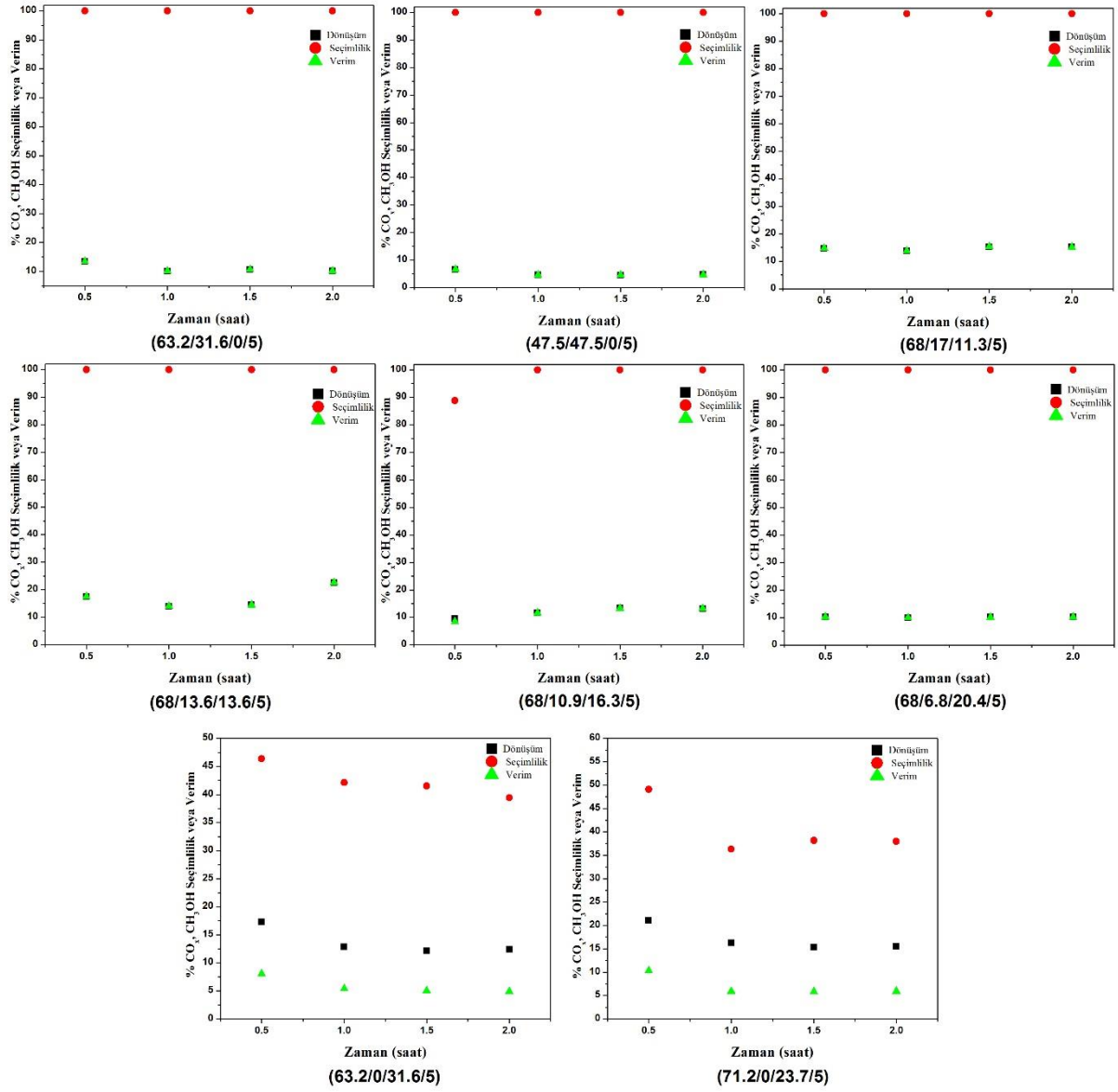
(b)

Şekil 4.77. Endüstriyel metanol katalizörüne (Alfa Aesar-45776) ait reaksiyon performansları a) CO/H₂/N₂: 31,6/63,2/5 b) CO₂/H₂/N₂: 23,7/71,2/5

Karşılaştırma amaçlı olarak değerlendirilen endüstriyel katalizöre ait performans sonuçları göz önüne alındığında, CO dönüşümlerinin yaklaşık %10, CO₂ dönüşümlerinin ise %14 seviyelerinde olduğu belirlenmiştir. Metanol seçimliliği, CO kullanımı durumunda yaklaşık %97, CO₂ kullanımında ise yaklaşık %57 civarındadır. Maksimum metanol verimi CO ile elde edilen %9,6 seviyesindedir, CO₂ kullanımı durumunda ise bu değer yaklaşık %8 civarındadır.



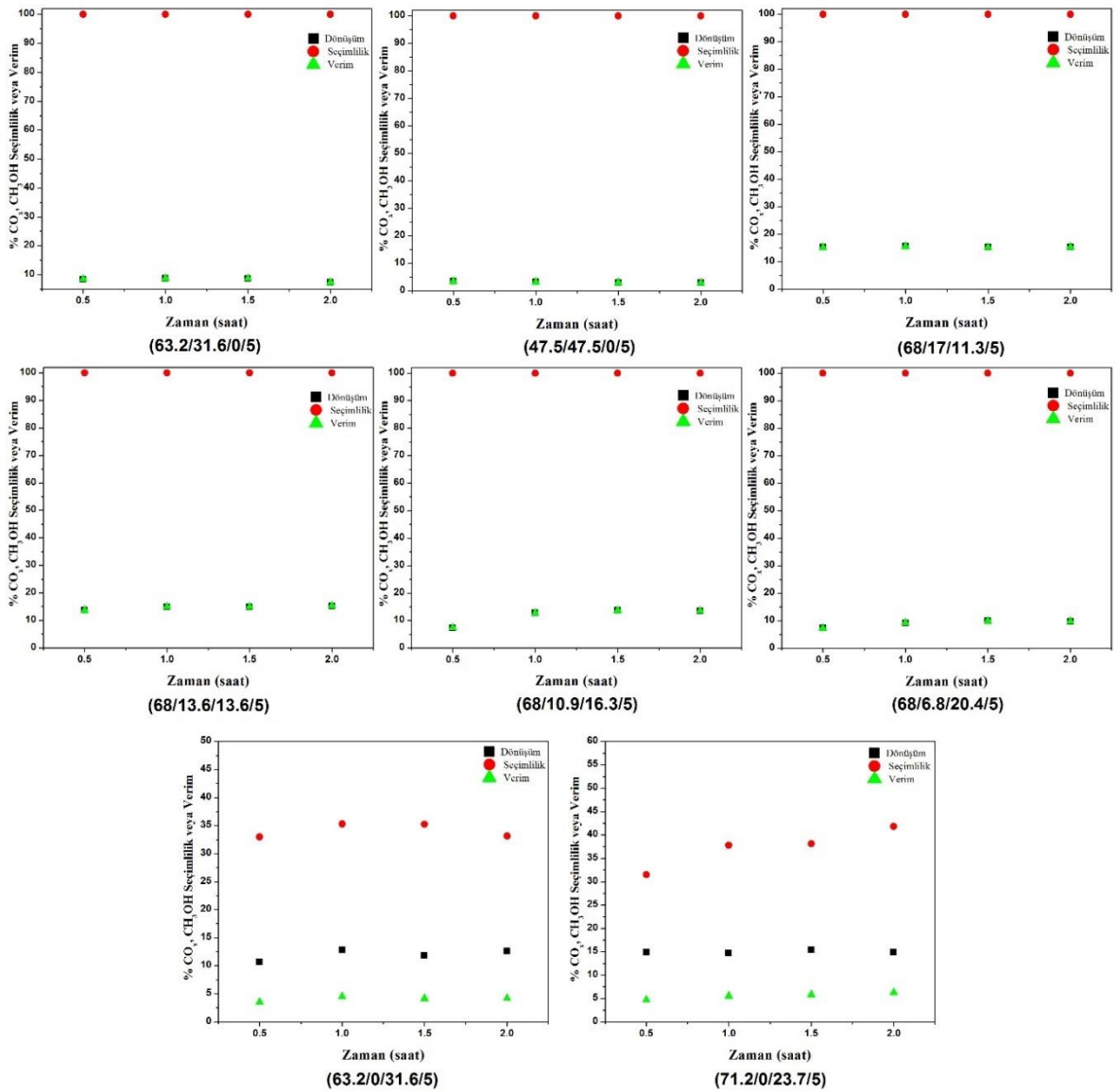
Şekil 4.78. CZA-0,5 katalizörünün farklı besleme oranları altında reaksiyon performansları



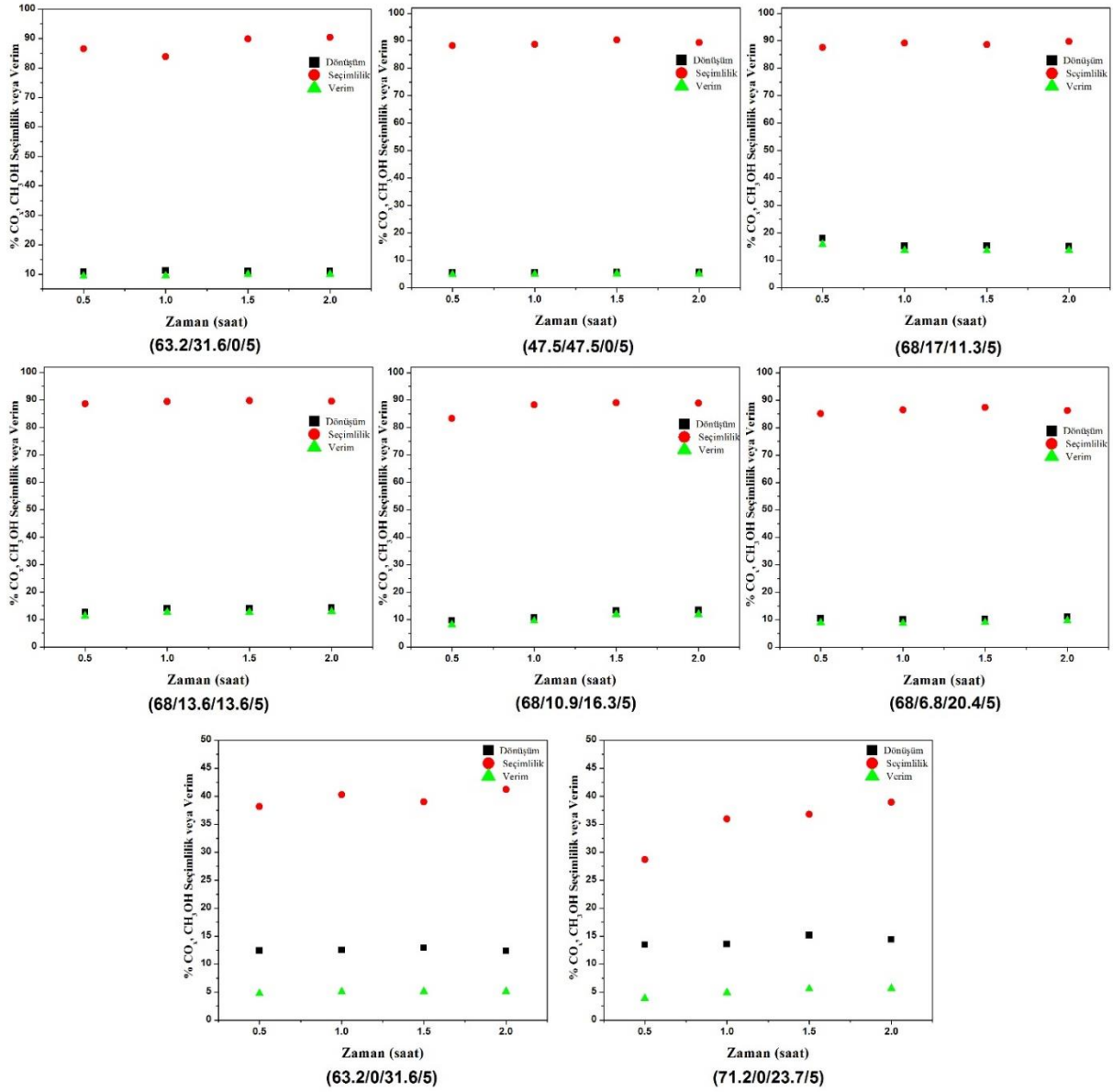
Şekil 4.79. CZM-0,5 katalizörünün farklı besleme oranları altında reaksiyon performansları

CO ve CO₂ ile gerçekleştirilen her iki reaksiyonda da CZM-0.5 katalizörünün en yüksek metanol verimini gösterdiği belirlenmiştir (%8 ve %7,4 sırasıyla). Endüstriyel katalizörle kıyaslandığında, CZM-0.5 katalizörünün CO-H₂ karışımı kullanıldığında %1,6 daha düşük metanol verimi sağladığı, CO₂-H₂ karışımı kullanıldığında ise yalnızca %0,6 daha düşük metanol verimi elde ettiği görülmüştür. Ayrıca, CZM-0.5 katalizörünün CO ve CO₂ reaksiyonlarında sırasıyla %95 ve %56 metanol seçimliliği ile endüstriyel katalizöre (%96 ve %58) en çok yaklaşan katalizör olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen tüm reaksiyon performans sonuçları incelendiğinde, metanol sentezinde kullanılabilecek en iyi üç komponentli katalizörün CZA-0,5, CZM-0,5 ve CZZ-0,5 olduğu belirlenmiştir. Bahsi geçen katalizörlerin farklı CO/CO₂ içeriklerindeki reaksiyon performanslarını incelemek ve sadece CO veya sadece CO₂ kullanımı durumunda iyi performans gösteren üç komponentli katalizörlerin CO ve CO₂ karışımı durumunda da benzer performansları gösterebileceğini kanıtlamak için 8 farklı besleme oranında katalitik aktivite testleri yapılmış ve bu sonuçlar Şekil 4.78-4.80 arasında sunulmuştur. Ayrıca, karşılaştırma amacıyla aynı denemeler endüstriyel katalizöre de (Şekil 4.81) uygulanmıştır.



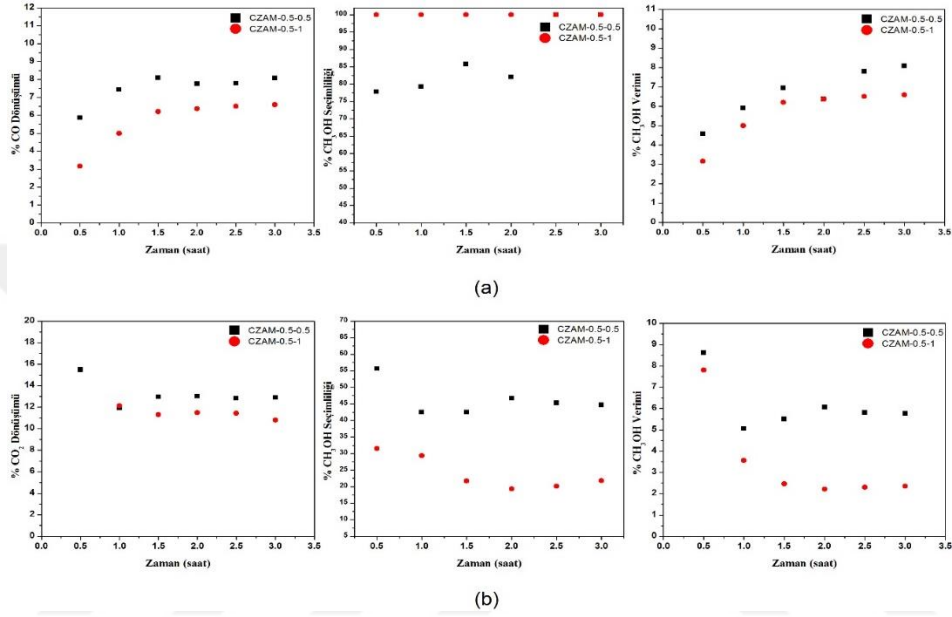
Şekil 4.80. CZZ-0,5 katalizörünün farklı besleme oranları altında reaksiyon performansları



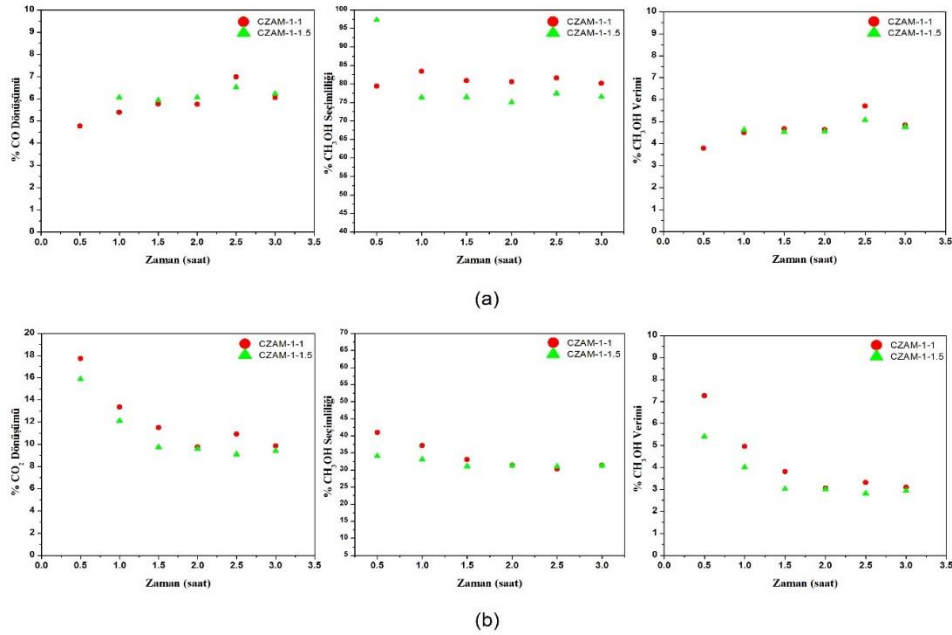
Şekil 4.81. Endüstriyel katalizörün farklı besleme oranları altında reaksiyon performansları

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde beklendiği üzere sadece CO ve CO_2 içeren besleme durumlarında yüksek performans gösteren katalizörlerin ara oranlarda da yüksek performans gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu testlerden elde edilen sonuçlar esas alınarak CO ve CO_2 karışımlarında en yüksek performansı, sadece CO ve sadece CO_2 besleme durumunda en yüksek performanslardan birini gösteren CZM-0,5 katalizörü göstermiştir. Bu nedenle arzu edilen nihai hedefe ulaşabilmek için en iyi performans gösteren CZA ve CZM katalizörleri esas

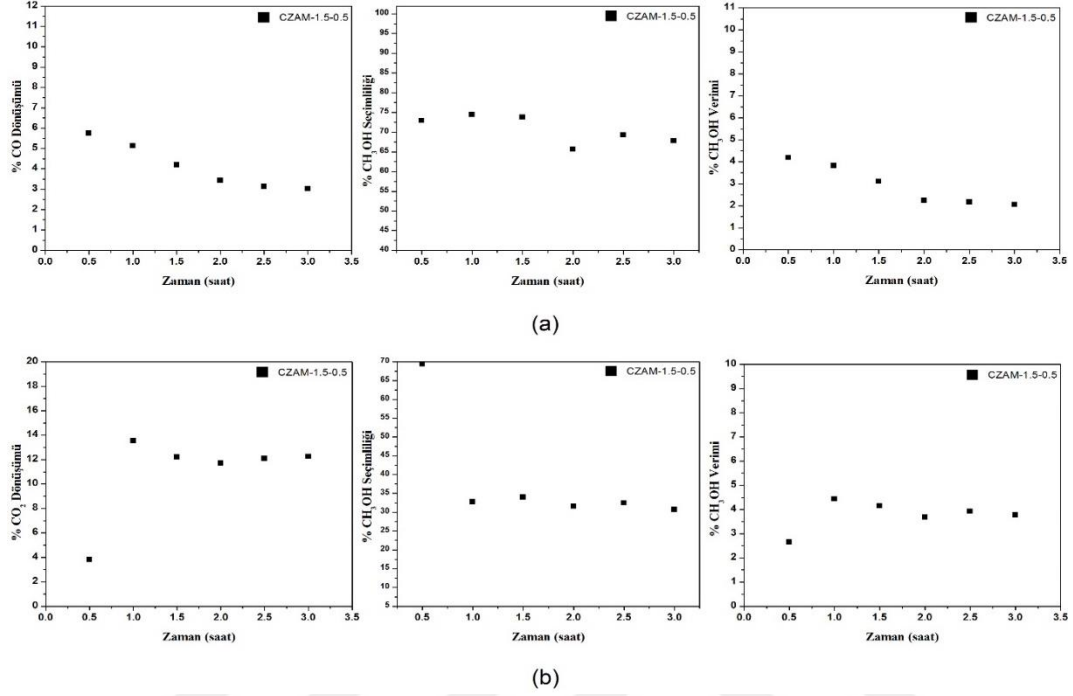
alınarak farklı oranlarda Al ve Mg içeren (0,5-1 veya 1,5) CZAM katalizörlerinin hazırlanmasına karar verilmiş ve reaksiyon sonuçları Şekil 4.82-4.84'te sunulmuştur. CZAM-0,5-1,5, CZAM-1-0,5, CZAM-1,5-1 ve CZAM-1,5-1,5 katalizörlerinin kararlı olmaması veya reaksiyon vermemesi neticesinde sonuçları verilmemiştir.



Şekil 4.82. CZAM-0,5 katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H₂/N₂: 31,6/63,2/5 b) CO₂/H₂/N₂: 23,7/71,2/5



Şekil 4.83. CZAM-1 katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H₂/N₂: 31,6/63,2/5 b) CO₂/H₂/N₂: 23,7/71,2/5



Şekil 4.84. CZAM-1,5 katalizörlerine ait reaksiyon performansları a) CO/H₂/N₂: 31,6/63,2/5 b) CO₂/H₂/N₂: 23,7/71,2/5

CZAM katalizörlerine ait sonuçlar incelendiğinde en yüksek verimin CZAM-0,5-0,5 ile elde edildiği (CO için %8,5 civarı, CO₂ için %5,5 civarı) belirlenmiştir.

5. TARTIŞMA

Hidrokarbonların ve biyokütlelerin sentez gazına ve daha değerli ürünlere dönüştürülmesi, günümüzde hala en çok araştırılan konulardan biridir. Petrol ve doğalgaz fiyatlarının dalgalanması, arz ve talep dengesizlikleri, alternatif kaynakların önemini artırmıştır. Bu bağlamda, kömür ve biyokütlelerden sentez gazı karışımı ($\text{CO}+\text{CO}_2+\text{H}_2$) elde etme ve bu karışımdan metanol gibi değerli ürünler elde etme çalışmaları önemli bir araştırma alanını oluşturmaktadır. Bu tez kapsamında, kömür ve biyokütlelerden elde edilebilecek sentez gazı karışımları oranları kullanılarak metanol üretimi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla yüksek aktivite ve seçicilik gösteren metanol sentez katalizörlerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu bağlamda öncelikle literatürde yüksek aktivite ve seçicilik gösterdiği bilinen Cu ve ZnO temelli katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yine aktif komponentler Cu ve ZnO olacak şekilde farklı katkıların etkisinin incelenmesi (MgO , CaO , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , CeO_2) için katalizörler farklı oranlarda (0,5-1-1,5) katkı içerecek şekilde birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmışlardır.

Birlikte çöktürme ile hazırlanan katalizörlerin safsızlık içermediğinden emin olmak için çöktürme ve kurutma işleminden sonra katalizörler TG/DTA analizine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen sonuçlar bazı katalizörlerin 350°C 'de bazılarının ise 500°C 'de kalsine edilmesi gerekliliğini ortaya koymuştur. Bu nedenle CZA, CZM ve CZCe katalizörleri 350°C 'de 3 saat, CZCa, CZS, CZL, CZT ve CZZ ise 500°C 'de 3 saat kalsine edilerek hazırlanmışlardır.

Yapılan XRD analizleri sonucunda, tüm katalizörlerin başarıyla sentezlendiği gözlemlenmiştir. Ardından, katalizörlerin indirgenebilirlikleri TPR analizleri ile belirlenmiştir. Katalizörlerin $190\text{-}340^\circ\text{C}$ arasında bir veya iki pik maksimumu gösterdiği gözlemlenmiştir. Literatürde 300°C 'nin altında gerçekleşen indirgenme sıcaklıkları yüksek dispersiyona sahip CuO parçacıklarına atfedilirken, 300°C 'nin üstündeki sıcaklıkların oldukça büyük ya da destekle yüksek etkileşime sahip CuO parçacıklarına ait olduğu ifade edilmiştir (Słoczyński vd., 2003; Zhou vd., 1999).

TPR analizleri sonrasında gerçekleştirilen N_2O kemisorpsiyonu ve yine TPR analizi sonucunda katalizörlerin Cu metal dispersiyonu, yüzey alanı ve ortalama Cu parçacık boyutu belirlenmiştir (Tablo 4.2). Sonuçlar değerlendirildiğinde, katkı oranının 1'in üstünde olması durumunda dispersiyonun genel olarak azaldığı, $300^{\circ}C$ ve üstünde indirgenme piki gösteren katalizörlerde dispersiyonun genellikle daha düşük olduğu ve Cu yüzey alanının da daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Literatürde $300^{\circ}C$ 'nin altında gerçekleşen indirgenme sıcaklıkları yüksek dispersiyona sahip CuO parçacıklarına atfedilirken, $300^{\circ}C$ 'nin üstündeki sıcaklıkların oldukça büyük ya da destekle yüksek etkileşime sahip CuO parçacıklarına ait olduğu ifade edilmiştir (Słoczyński vd., 2003; Zhou vd., 1999). Elde edilen sonuçlar literatürle uyumlu olmuştur. İndirgenmiş katalizörlerin XRD sonuçları incelendiğinde ise CZCe katalizörü hariç yapılarında CuO fazının varlığı görülmüştür. Nano boyuttaki Cu'nun atmosferik koşullarda bekledikçe oksidasyona uğradığı bilinmektedir (Wen vd., 2012). Bu nedenle katalizörlerin yüzeyindeki bazı Cu partiküllerinin, analizler öncesinde bekledikçe oksidasyona uğraması neticesinde bu yapıların oluştuğu düşünülmüştür.

TEM analizleri sonucunda elde edilen parçacık boyutları incelendiğinde, düşük katkılama oranlarında kemisorpsiyon ile hesaplanan Cu parçacık boyutuna yakın sonuçların elde edildiği ancak oranın 1,5 olması durumunda farkın yüksek olduğu görülmüştür.

Sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanları ve gözenek-çap boyutu ölçümleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Tüm katalizörlerin mezo-gözenekli yapılara ait Tip 4 izotermi sergiledikleri görülmüştür. En yüksek yüzey alanı CZM-0,5 katalizörlerine ait olmuştur.

Katalizörlerin yüzey asidite ve bazisite sonuçları incelendiğinde, zayıf ve orta-kuvvette asidik ve bazik sitelerin mevcut olduğu, en yüksek asiditenin CZA-1,5, en yüksek bazisitenin ise CZM-1 katalizöründe olduğu gözlemlenmiştir. Al_2O_3 'ün asidik, MgO'nun ise bazik karakterde metal oksitler olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla, elde edilen sonuçlar katkıların miktarları ve karakteri ile doğru orantılı olmuştur.

Ayrıca, CaO içerikli katalizörlerde $600^{\circ}C$ üzerinde pik oluşumlarının başladığı gözlemlenmiş ve bu durum, $CaCO_3$ oluşumuyla ilişkilidir. CZT-0,5 ve CZS-1,5 katalizörlerinde de benzer oluşumlar gözlenmiş ve yapılarında kuvvetli asidik sitelerin varlığına işaret etmiştir.

Seçilen bazı katalizörlerin yüzey asidik türlerinin belirlenmesi amacıyla FTIR-piridin adsorpsiyonu analizi gerçekleştirilmiştir. Bilindiğı üzere literatürde, metal oksit yüzeyinin piridinle etkileşimi sonucunda 1445 cm^{-1} ve 1610 cm^{-1} civarlarında oluşan bantlar (veya pikler) Lewis asit sitelerine, 1545 cm^{-1} ve 1638 cm^{-1} civarlarında oluşan bantlar ise Bronsted asit sitelerine atfedilmiştir (Tamura vd., 2012). Bu bağlamda yapılan analizler neticesinde, incelenen katalizörlerin yüzeyinde öncelikle Lewis asit sitelerinin mevcut olduğu belirlenmiştir.

İyi performans gösteren katalizörlerin performanslarının iyileştirilmesi amacıyla CO beslemesi durumunda iyi performans gösteren CZA ve CO₂ beslemesi durumunda iyi performans gösteren CZM'nin özelliklerini birleştirmek amacıyla farklı katkı oranlarında Mg ve Al içeren CZAM katalizörleri hazırlanmış ve karakterize edilmişlerdir.

CZAM katalizörlerinin indirgenme profilleri incelendiğinde tüm CZAM katalizörlerinde CuO'nun indirgenme sıcaklıklarının hem CZA hem de CZM'ye göre düştüğü görülmüştür. CZAM-0,5-0,5 ve CZAM-0,5-1 için Cu yüzey alanları CZA-0,5'e yakın olarak bulunmuştur. Yapılan TEM analizleri sonucunda CZAM-0,5-0,5 için parçacık boyutu 5,9 nm olmuştur. XRD ile hesaplanan kristalit boyutları da bu değere yakın bulunmuştur.

TPD sonuçları incelendiğinde CZAM katalizörlerinde Mg katkılanması ile hem yüzey asidite hem de yüzey bazisite değereğerlerinin CZA-0,5'e kıyasla azaldığını göstermiştir. İçerikte Al artışı ile yüzey asiditesi genel olarak artarken bazisitenin azaldığı, Mg içeriğinin artması ile de tam tersi olduğu görülmüştür.

Yapılan FTIR-piridin adsorpsiyonu sonucunda CZAM-0,5-0,5 katalizöründe Lewis asidik türlerine ait bantların şiddetlerinde CZA-0,5 ve CZM-0,5'e göre azalma gözlemlenmiş ve dolayısı ile yüzey Lewis asidik sitelerinin miktarlarında azalma olabileceğı düşünölmüştür.

Metanol sentez reaksiyon sonuçlarının detaylı bir şekilde incelenebilmesi için tüm katalizörler ile 3'er saat sonunda elde edilen sonuçlar Tablo 5.1, 5.2 ve 5.3'te sunulmuştur.

Sadece CO içeren sentez gazı karışımı kullanıldığında, birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin performansları incelendiğinde, sırasıyla Endüstriyel, CZA-0,5, CZM-0,5, CZZ-1, CZCe-1,5, CZS-0,5, CZL-1,5, CZCa-0,5, CZT-0,5 katalizörlerinin en yüksek verimi gösterdiği görülmüştür. Bu katalizörlerin fiziksel özellikleri analiz edildiğinde, söz konusu

katalizörlerin BET yüzey alanları ve Cu yüzey alanları, kendi serileri içinde en yüksek değerlere sahip olanlardır. Literatürde de Cu yüzey alanı ve BET yüzey alanının aktivite ve verim üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu ve yüksek olmalarının performansı arttırdığına dair çalışmalar bulunmaktadır (Behrens ve Schlögl, 2013; Behrens vd., 2012; Venugopal vd., 2009). Ancak, CZCa ve CZT katalizörleri bu genel eğilimden farklılık göstermektedir. Bu katalizörlerin TPD sonuçlarına göre, katkılama oranı arttıkça kuvvetli bazik sitelerin varlığı gözlemlenmiştir. Klier ve ark. (Klier vd., 1982) tarafından yapılan bir çalışmada, CO ve H₂ kullanılarak gerçekleştirilen metanol sentezi sırasında yüzeye kuvvetli tutunan CO₂'nin reaksiyonu yavaşlatabileceği ve geciktirebileceği belirtilmiştir. Bu durum, reaksiyon esnasında oluşan CO₂'nin aktif yüzeyleri bloke edebileceğini ve bu katalizörlerin neden düşük performans gösterdiğini açıklamaktadır.

Sadece CO₂ içeren sentez gazı kullanıldığında, metanol verimleri birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörler için şu sırayı izlemiştir: Endüstriyel > CZM-0,5 $\approx$ CZZ-0,5 > CZA-1,5 > CZCa-0,5 > CZT-0,5 $\approx$ CZL-1,5 > CZCe-1,5 > CZS-0,5. Fiziksel özellikler incelendiğinde, sıralamanın Cu yüzey alanı veya BET yüzey alanını takip etmediği gözlemlenmiştir. Ancak, yine de iyi performans gösteren katalizörlerin kendi içlerinde yüksek BET yüzey alanı ve Cu metal yüzey alanına sahip oldukları belirlenmiştir. TPD sonuçları incelendiğinde ise genellikle orta kuvvette bazik sitelere sahip olan ve <100 μ mol/g bazisiteye sahip olan katalizörlerin en yüksek verimi verdiği görülmüştür. Kuvvetli bazik sitelere sahip olan katalizörlerde bu durumun reaksiyonu engellemediği gözlemlenmiştir. Guo ve ark. (Guo vd., 2022) yaptıkları çalışmalarda, yüzey bazisitesinin CO ve CO₂ adsorpsiyonunu arttırdığı ve metanolün CO'ya dönüşümünü azalttığını ortaya koymuştur. Xiao ve ark. (Xiao vd., 2015) zayıf bazik sitelerin daha yüksek aktivite ve seçicilikten sorumlu olduğunu ifade ederken, Guo ve ark. (Guo vd., 2011) orta kuvvetli bazik sitelerin sorumlu olduklarını belirtmişlerdir. Bu çalışmada da orta kuvvette bazik sitelerin etkin olduğu görülmüştür.

Tablo 5.1: Tüm katalizörler için metanol sentez sonuçları

Katalizör	H ₂ /CO/N ₂ =63,2/31,6/5, 230°C, 40 Bar			H ₂ /CO ₂ /N ₂ =71,2/23,7/5, 230°C, 40 Bar		
	X _{CO} (%)	S _{CH₃OH} (%)	Y _{CH₃OH} (%)	X _{CO₂} (%)	S _{CH₃OH} (%)	Y _{CH₃OH} (%)
Endüstriyel	9,9	96,7	9,6	14,1	56,6	8
CZA-0,5	8,8	96,5	8,5	9,8	32,9	3,2
CZA-1	4,5	94	4,3	14,8	39,9	5,9
CZA-1,5	5,3	96,5	5,2	10,7	56,6	6,1
CZZ-0,5	3,3	92,6	3	14,9	50,5	7,5
CZZ-1	5,2	94,7	4,9	14,2	50,1	7,1
CZZ-1,5	2,8	99,5	2,8	4,1	14,8	0,6
CZM-0,5	8,5	93,8	8	13,9	53	7,4
CZM-1	5,6	93,1	5,2	10,9	33,2	3,6
CZM-1,5	5,5	90,7	5	8,5	33,5	2,8
CZCa-0,5	2,4	89,9	2,2	9,8	54,9	5,4
CZCa-1	2,2	90,4	2	8,6	41,7	3,6
CZT-0,5	2,3	87	2	9,8	52	5,1
CZL-0,5	3,1	84	2,6	3	82,9	2,5
CZL-1	2,5	89,9	2,3	5,6	63,2	3,5
CZL-1,5	2,9	97,9	2,8	7,3	68	5
CZS-0,5	3	91,8	2,8	7,3	55,9	4,1
CZS-1	2,1	89,7	1,9	5	56,2	2,8
CZS-1,5	3	90,8	2,7	4,8	67,4	3,3

Tablo 5.2: 4 komponentli katalizörlere ait metanol sentez sonuçları

Katalizör	H ₂ /CO/N ₂ =63,2/31,6/5, 230°C, 40 Bar			H ₂ /CO ₂ /N ₂ =71,2/23,7/5, 230°C, 40 Bar		
	X _{CO} (%)	S _{CH₃OH} (%)	Y _{CH₃OH} (%)	X _{CO₂} (%)	S _{CH₃OH} (%)	Y _{CH₃OH} (%)
CZAM-0,5-0,5	8,1	99,9	8,1	12,9	44,7	5,8
CZAM-0,5-1	6,6	99,9	6,6	10,8	21,8	2,4
CZAM-0,5-1,5	-	-	-	-	-	-
CZAM-1-0,5	-	-	-	-	-	-
CZAM-1-1	6	80,1	4,8	9,9	31,4	3,1
CZAM-1-1,5	6,2	76,5	4,8	9,4	31,3	2,9

CZAM-1,5-0,5	3	67,8	2,1	12,3	30,7	3,8
CZAM-1,5-1	-	-	-	-	-	-
CZAM-1,5-1,5	-	-	-	-	-	-

4 komponentli katalizörlerin metanol sentez performansları değerlendirildiğinde, CO ile en yüksek verim CZAM-0,5-0,5>CZAM-0,5-1>>CZAM-1-1,5 sıralaması oluşurken, CO₂ ile CZAM-0,5-0,5>CZAM-1,5-0,5>CZAM-0,5-1 sıralamasını izlemiştir. Fiziksel karakterizasyon sonuçları, beklendiği gibi yüksek BET yüzey alanı ve Cu yüzey alanına sahip katalizörlerin CO ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda daha yüksek performans gösterdiğini ortaya koymuştur. Ancak, CO₂ ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda orta kuvvetteki yüzey bazik sitelerin varlığının tek başına yeterli olmadığını, orta kuvvette asidik sitelerin de var olması gerektiğini açıkça ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, CO₂ ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda orta kuvvette asit-baz çiftlerinin reaksiyonda aktif rol oynadığını göstermiştir. Lewis asit-baz çiftlerinin reaksiyonda önemli olduğu ve reaksiyonu desteklediği, Ye ve ark. (Ye ve Johnson, 2016) tarafından gerçekleştirilen DFT hesaplamalarında gösterilmiştir.

Tablo 5.3: 3 komponentli katalizörlere ait farklı besleme oranlarının etkisi

Besleme	CZA-0,5			CZM-0,5			CZZ-0,5		
	X _{COx} (%)	S _{Met} (%)	Y _{Met} (%)	X _{COx} (%)	S _{Met} (%)	Y _{Met} (%)	X _{COx} (%)	S _{Met} (%)	Y _{Met} (%)
63,2/31,6/0/5	10	96	9,6	10,2	99,9	10,2	7,4	99,9	7,4
47,5/47,5/0/5	4,7	99,9	4,7	4,7	99,9	4,7	2,9	99,9	2,9
68/17/11,3/5	13,5	99,9	13,5	15,2	99,9	15,2	15,3	99,9	15,3
68/13,6/13,6/5	12,4	99,9	12,4	22,6	99,9	22,6	13,4	99,9	13,4
68/10,9/16,3/5	10,7	99,9	10,7	13,2	99,9	13,2	9,8	99,9	9,8
68/6,8/20,4/5	7,2	99,9	7,2	10,2	99,9	10,2	12,6	99,9	12,6
63,2/0/31,6/5	10,5	29,3	3,1	12,4	39,4	4,9	12,6	33,1	4,2
71,2/0/23,7/5	10,9	31,1	3,4	15,6	38	5,9	15	41,8	6,3

Farklı besleme oranlarının etkisi incelendiği durumda, 4 farklı düşük katkı oranlı yüksek performans gösteren katalizör kullanılmış ve beslemelerde stokiometrik H₂/CO_x oranının

azaltılması durumunda metanol veriminin de azaldığı belirlenmiştir. Zira reaksiyon hızlarının H_2/CO_x oranındaki azalma ile düştüğü bilinmektedir (Chanchlani vd., 1992). Sentez gazı karışımı içerisinde CO_2 oranının artırılması ile başlangıçta verim, artış gösterirken sonrasında düşmüştür. Yine literatürde yapılan araştırmalar az miktarda CO_2 ilavesi ile reaksiyon hızının ve dolayısı ile verimin arttığını belirtmiştir (Chanchlani vd., 1992).

Gerçekleştirilen tüm reaksiyon sonuçları incelendiğinde endüstriyel olarak halihazırda kullanılan katalizör ile yalnızca CO varlığında rekabet edecek bir katalizör çalışması gerçekleştirilememiştir. Ancak yalnızca CO_2 varlığında CZM-0,5 katalizörünün daha kapsamlı bir şekilde hazırlandığı takdirde endüstriyel katalizöre rakip olabileceği görülmüştür.

Literatürden görülebileceği üzere indirekt dimetil eter (DME) sentezi için iki farklı katalizör kullanımı durumunda dehidrasyon katalizörlerinin de etkisini farklı olacağını göstermiştir. Literatürde CZA-ZSM-5 katalizörü ile yapılan bir çalışmada, metanol dehidrasyonunun yüksek oranda kuvvetli Bronsted asiditesinden etkilendiğini, varsa kuvvetli Lewis asiditesinin de etkili olduğunu göstermiştir (Andrés García-Trenco ve Martínez, 2012). Bu bağlamda sonuçlar incelendiğinde yalnızca metanol üretimi için endüstriyel katalizörün daha yüksek performans verdiği görülmektedir. Endüstride enerji/yakıt alternatifi olarak kullanılan DME sentezi içinse CZM-0,5 katalizörünün dehidrasyon katalizörü ile birleşiminin çok daha yüksek performans verebileceği düşünülmektedir.

Aspen Plus V11 ile yapılan termodinamik hesaplamalarda denge durumunda ilk oran için verim %33,3, ikinci oran için %43,1 ve son oran için %48,8 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla ilk oran için termodinamik dengenin %79,9, ikinci oran için %83,3 ve son oran için %85,9'una ulaşılabilmiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında sabit CO içerikli sentez gazı (63,2/31,6/0/5) ile gerçekleştirilen reaksiyonda CZM-0,5 katalizörünün (%8 dönüşüm) endüstriyel katalizöre (%9,6) yakın bir performans verdiği, CO₂ içerikli sentez gazı (71,2/0/23,7/5) ile gerçekleştirilen reaksiyonda ise yine CZZ-0,5 katalizörünün (%7,5) endüstriyel katalizöre (%8) yakın bir performans verdiği gözlemlenmiştir. Kullanılacak sentez gazı bileşiminin kesin olmayacağı durumlar için de farklı sentez gazı bileşimlerinde denenen sonuçlara göre ise (Tablo 5.3) CZM katalizörünün hem yalnızca CO içeriği hem de CO ve CO₂'nin birlikte kullanıldığı durumlarda en yüksek performansı verdiği gözlemlenmiştir.

- 1- Birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanana metanol sentez katalizörlerinden CZM-0,5 ve CZZ-0,5'in endüstriyel katalizör ile kıyaslanabilir bir performans gösterdiği görülmüştür.
- 2- Yapılan katkılamlar içerisinde Al, Mg ve Zr dışında kullanılan diğer nadir metal oksitler beklenen etkiyi sağlamamış, aksine verimi düşürdükleri gözlemlenmiştir.
- 3- 4 komponentli katalizörler için en ideal bileşim CZAM-0,5-0,5 olmuştur.
- 4- Sentez gazı içeriğinde yalnızca karbon monoksit olan reaksiyonda metanol veriminin yüksek olması Cu yüzey alanı ve BET yüzey alanıyla doğru orantılı olmuştur. Kuvvetli bazik sitelerin varlığı reaksiyon performansını düşürmektedir.
- 5- Sentez gazı içeriğinde yalnızca karbon dioksit olan reaksiyonda ise metanol veriminin yüksek olmasının Cu ve BET yüzey alanlarının yanı sıra orta kuvvette yüzey bazisitesine sahip olmasına bağlı olduğu görülmüştür.

Bu veriler ışığında, katalizörlerin Cu ve BET yüzey alanının olabildiğince yüksek olması, iyi bir Cu dispersiyonuna sahip olması gerekliliğinden dolayı katalizör hazırlama yönteminin optimize edilmesi gerekmektedir.

Sentez gazından metanol eldesi için öncelikle sentez gazı bileşiminin bilinmesi ve bu bilgi üzerine katalizör seçimi gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Farklı CO/CO₂ bileşimine sahip

sentez gazı reaksiyonlarında katalizörlerin performansı ciddi şekilde değişmektedir (Tablo 5.3). Bu da Mg ve Zr arasındaki rekabetin daha detaylı bir şekilde incelenmesini gerektirmektedir.

Reaksiyon şartları yüksek basınç gerektirdiği için seçilen reaktörün malzeme kalitesinin önemi hayli yüksektir. Bu şartlarda stabil bir reaksiyon gerçekleştirmek için daha üstün kaliteli bir malzeme ile üretilen reaktörde, farklı sentez gazı oranları kullanılarak Mg ve Zr katkılarının performanslarını daha uzun sürede (100 saat gibi) denemek çok kıymetli olacaktır.



KAYNAKLAR

Arena, F., Italiano, G., Barbera, K., Bordiga, S., Bonura, G., Spadaro, L., & Frusteri, F. (2008). Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the CO₂ hydrogenation to CH₃OH. *Applied Catalysis A: General*, 350(1), 16-23.

Arena, F., Barbera, K., Italiano, G., Bonura, G., Spadaro, L., Frusteri, F. 2007. "Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol". *Journal of Catalysis*, 249(2), 185–194.

Ban, H., Li, C., Asami, K., Fujimoto, K. 2014. "Influence of rare-earth elements (La, Ce, Nd and Pr) on the performance of Cu/Zn/Zr catalyst for CH₃OH synthesis from CO₂". *Catalysis Communications*, 54, 50–54.

Bartley, G. J. J., Burch, R. 1988. "Support and morphological effects in the synthesis of methanol over Cu/ZnO, Cu/ZrO₂ and Cu/SiO₂ catalysts". *Applied Catalysis*, 43(1), 141–153.

Behrens, M., & Schlögl, R. (2013). How to prepare a good Cu/ZnO catalyst or the role of solid state chemistry for the synthesis of nanostructured catalysts. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 639(15), 2683-2695.

Behrens, M. (2012). *Methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃: the active site in industrial catalysis* (No. SLAC-PUB-14662). SLAC National Accelerator Lab., Menlo Park, CA (United States).

Behrens, M., Studt, F., Kasatkin, I., Kühl, S., Hävecker, M., Abild-Pedersen, F., ... Schlögl, R. 2012. "The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts". *Science*, 336(6083), 893–897.

Bertau, M., Offermanns, H., Plass, L., Schmidt, F., & Wernicke, H. J. (Eds.). (2014). *Methanol: the basic chemical and energy feedstock of the future* (Vol. 1). Heidelberg: Springer.

Blug, M., Leker, J., Plass, L., & Günther, A. (2014). Methanol generation economics. In *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future: Asinger's Vision Today* (pp. 603-618). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Burch, R., Chappell, R. J. 1988. "Support and additive effects in the synthesis of methanol over copper catalysts". *Applied Catalysis*, 45(1), 131–150.

Chanchlani, K. G., Hudgins, R. R., & Silveston, P. L. (1992). Activation of Cu/ZnO methanol catalysts by periodic composition switching. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 73, pp. 331-333). Elsevier.

Dalena, F., Senatore, A., Marino, A., Gordano, A., Basile, M., & Basile, A. (2018). Methanol production and applications: an overview. *Methanol*, 3-28.

Fan, R., Kyodo, M., Tan, L., Peng, X., Yang, G., Yoneyama, Y., ... & Tsubaki, N. (2017). Preparation and application of Cu/ZnO catalyst by urea hydrolysis method for low-temperature methanol synthesis from syngas. *Fuel Processing Technology*, 167, 69-77.

Ganesh, I. (2014). Conversion of carbon dioxide into methanol—a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 221-257.

García-Trenco, A., Vidal-Moya, A., Martínez, A. 2012. "Study of the interaction between components in hybrid CuZnAl/HZSM-5 catalysts and its impact in the syngas-to-DME reaction". *Catalysis Today*, 179(1), 43–51.

Guo, T., Guo, Q., Li, S., Hu, Y., Yun, S., & Qian, Y. (2022). Effect of surface basicity over the supported Cu-ZnO catalysts on hydrogenation of CO₂ to methanol. *Journal of Catalysis*, 407, 312-321.

Guo, X., Mao, D., Lu, G., Wang, S., & Wu, G. (2011). The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 345(1-2), 60-68.

Hajduk, Š., Dasireddy, V. D., Likozar, B., Dražić, G., & Orel, Z. C. (2017). CO_x-free hydrogen production via decomposition of ammonia over Cu–Zn-based heterogeneous catalysts and their activity/stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 211, 57-67.

Jali, S., Friedrich, H. B., & Julius, G. R. (2011). The effect of Mo (CO)₆ as a co-catalyst in the carbonylation of methanol to methyl formate catalyzed by potassium methoxide under CO,

syngas and H₂ atmospheres. HP-IR observation of the methoxycarbonyl intermediate of Mo (CO) 6. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 348(1-2), 63-69.

Jingfa, D., Qi, S., Yulong, Z., Songying, C., Dong, W. 1996. "A novel process for preparation of a Cu/ZnO/Al₂O₃ ultrafine catalyst for methanol synthesis from CO₂ + H₂: Comparison of various preparation methods". *Applied Catalysis A: General*, 139(1-2), 75-85.

Kanai, Y., Watanabe, T., Fujitani, T., Uchijima, T., & Nakamura, J. (1996). The synergy between Cu and ZnO in methanol synthesis catalysts. *Catalysis letters*, 38, 157-163.

Kanai, Y., Watanabe, T., Fujitani, T., Saito, M., Nakamura, J., & Uchijima, T. (1994). Evidence for the migration of ZnO x in a Cu/ZnO methanol synthesis catalyst. *Catalysis letters*, 27, 67-78.

Klier, K., Chatikavanij, V., Herman, R. G., & Simmons, G. W. (1982). Catalytic synthesis of methanol from COH₂: IV. The effects of carbon dioxide. *Journal of Catalysis*, 74(2), 343-360.

Kuhlmann, A., May, H., & Pischinger, F. (1976). *Methanol und Wasserstoff: Automobil-Kraftstoffe der Zukunft;* Automobilkraftstoffe*. Verlag TÜV Rheinl..Anderson, R. B. (1984). Fischer-Tropsch Synthesis.

Li, L., Mao, D., Yu, J., & Guo, X. (2015). Highly selective hydrogenation of CO₂ to methanol over CuO–ZnO–ZrO₂ catalysts prepared by a surfactant-assisted co-precipitation method. *Journal of Power Sources*, 279, 394-404.

Liang, C., Li, X., Qu, Z., Tade, M., & Liu, S. (2012). The role of copper species on Cu/γ-Al₂O₃ catalysts for NH₃–SCO reaction. *Applied surface science*, 258(8), 3738-3743.

Liu, X. M., Lu, G. Q., Yan, Z. F., Beltramini, J. 2003. "Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO₂". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(25), 6518–6530.

Matsumura, Y., & Ishibe, H. (2009). High temperature steam reforming of methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(1-2), 524-532.

Mirzaei, A. A., Shaterian, H. R., Taylor, S. H., & Hutchings, G. J. (2003). Co-precipitated copper zinc oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation: effect of precipitate aging atmosphere on catalyst activity. *Catalysis letters*, 87, 103-108.

Nakamura, J., Choi, Y., & Fujitani, T. (2003). On the issue of the active site and the role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. *Topics in catalysis*, 22, 277-285.

Olah, G. A. (2005). Beyond oil and gas: the methanol economy. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(18), 2636-2639.

Ott, J., Gronemann, V., Pontzen, F., Fiedler, E., Grossmann, G., Kersebohm, D. B., ... & Witte, C. (2000). Methanol. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*.

Roan, V., Betts, D., Twining, A., Dinh, K., Wassink, P., & Simmons, T. (2004). An investigation of the feasibility of coal-based methanol for application in transportation fuel cell systems. *Report. USA: University of Florida*.

Saito, M., Fujitani, T., Takeuchi, M., & Watanabe, T. (1996). Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, 138(2), 311-318.

Saravanan, K., Ham, H., Tsubaki, N., Bae, J. W. 2017. "Recent progress for direct synthesis of dimethyl ether from syngas on the heterogeneous bifunctional hybrid catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*, 217, 494–522.

Shi, L., Zeng, C., Jin, Y., Wang, T., Tsubaki, N. 2012. "A sol-gel auto-combustion method to prepare Cu/ZnO catalysts for low-temperature methanol synthesis". *Catalysis Science and Technology*, 2(12), 2569–2577.

Słoczyński, J., Grabowski, R., Kozłowska, A., Olszewski, P. K., & Stoch, J. (2003). Reduction kinetics of CuO in CuO/ZnO/ZrO₂ systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(20), 4631-4640.

Spath, P. L., & Dayton, D. C. (2003). *Preliminary screening--technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas* (No. NREL/TP-510-34929). National Renewable Energy Lab., Golden, CO.(US).

Tavan, Y., Hosseini, S. H., Ghavipour, M., Nikou, M. R. K., & Shariati, A. (2013). From laboratory experiments to simulation studies of methanol dehydration to produce dimethyl ether—Part I: Reaction kinetic study. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 73, 144-150.

Tijm, P. J. A., Waller, F. J., & Brown, D. M. (2001). Methanol technology developments for the new millennium. *Applied Catalysis A: General*, 221(1-2), 275-282.

Van Bennekom, J. G., Venderbosch, R. H., Winkelman, J. G. M., Wilbers, E., Assink, D., Lemmens, K. P. J., & Heeres, H. J. (2013). Methanol synthesis beyond chemical equilibrium. *Chemical engineering science*, 87, 204-208.

Van Den Berg, R., Prieto, G., Korpershoek, G., Van Der Wal, L. I., Van Bunningen, A. J., Lægsgaard-Jørgensen, S., ... De Jong, K. P. 2016. "Structure sensitivity of Cu and CuZn catalysts relevant to industrial methanol synthesis". *Nature Communications*, 7.

Venugopal, A., Palgunadi, J., Deog, J. K., Joo, O. S., & Shin, C. H. (2009). Dimethyl ether synthesis on the admixed catalysts of Cu-Zn-Al-M (M= Ga, La, Y, Zr) and γ -Al₂O₃: the role of modifier. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 302(1-2), 20-27.

Venvik, H. J., Yang, J. 2017. "Catalysis in microstructured reactors: Short review on small-scale syngas production and further conversion into methanol, DME and Fischer-Tropsch products". *Catalysis Today*, 285, 135–146.

Waller, D., Stirling, D., Stone, F. S., & Spencer, M. S. (1989). Copper–zinc oxide catalysts. Activity in relation to precursor structure and morphology. *Faraday discussions of the Chemical Society*, 87, 107-120.

Wang, Z., Wang, J., Diao, J., & Jin, Y. (2001). The synergy effect of process coupling for dimethyl ether synthesis in slurry reactors. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 24(5), 507-511.

Wen, Y., Huang, W., Wang, B., Fan, J., Gao, Z., & Yin, L. (2012). Synthesis of Cu nanoparticles for large-scale preparation. *Materials Science and Engineering: B*, 177(8), 619-624.

West, N. M., Miller, A. J., Labinger, J. A., & Bercaw, J. E. (2011). Homogeneous syngas conversion. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(7-8), 881-898.

Xiao, J., Mao, D., Guo, X., & Yu, J. (2015). Effect of TiO₂, ZrO₂, and TiO₂-ZrO₂ on the performance of CuO-ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Surface Science*, 338, 146-153.

Ye, J., & Johnson, J. K. (2016). Catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol in a Lewis pair functionalized MOF. *Catalysis Science & Technology*, 6(24), 8392-8405.

Zhou, R. X., Yu, T. M., Jiang, X. Y., Chen, F., & Zheng, X. M. (1999). Temperature-programmed reduction and temperature-programmed desorption studies of CuO/ZrO₂ catalysts. *Applied Surface Science*, 148(3-4), 263-27

Denizce Şenses Yüksek Lisans Tezi

Yazar Oğuz YÜCEL

Gönderim Tarihi: 05-Nis-2024 01:12PM (UTC+0300)

Gönderim Numarası: 2266094063

Dosya adı: Denizce_ŞENSES_YL_Tezi.pdf (7.15M)

Kelime sayısı: 14769

Karakter sayısı: 94732

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

- ☐ Kurum izni gerekmektedir.
- ☒ Kurum izni gerekmemektedir.

Denizce Şenses
(İmza)



