

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FİSCHER TROPSCH SENTEZİ İÇİN ALÜMİNA DESTEKLİ KOBALT
KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cemile ÇİÇEK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ahmet Alper AYDIN

EYLÜL 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FİSCHER TROPSCH SENTEZİ İÇİN ALÜMİNA DESTEKLİ KOBALT
KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Cemile ÇİÇEK
(506141003)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ahmet Alper AYDIN

EYLÜL 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506141003 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Cemile ÇİÇEK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "FİSCHER TROPSCH SENTEZİ İÇİN ALÜMİNA DESTEKLİ KOBALT KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Ahmet Alper AYDIN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Hasancan OKUTAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Alper SARIOĞLAN
Tübitak MAM

Teslim Tarihi : 11 Eylül 2017
Savunma Tarihi : 22 Eylül 2017





Değerli aileme,



ÖNSÖZ

Çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında ve yürütülmesinde ilgi ve desteğini esirgemeyen, yönlendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Ahmet Alper AYDIN'a ve Saygıdeğer Prof. Dr. Hasancan OKUTAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma sürecinin her aşamasında katalizörlerle ilgili bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, bana her fırsatta yardımcı olan Dr. Gamze BEHMENYAR, Y. Müh. Özlem ATAÇ, Dr. Alper SARIOĞLAN ve Dr. Yeliz Durak ÇETİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalar boyunca teknik yardımları ve arkadaşça yaklaşımları için tüm TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Gaz Teknolojileri Grubu'na saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca gereken tüm durumlarda yanımda olduklarını bana hissettiren ve bu zorlu süreçte motivasyonumu yüksek tutmamı sağlayan çok kıymetli arkadaşlarım Eda SARIBURUN, Gülnur KIZIL, Ayben Asena ÇÖL ve Atalay ATASOY'a en derin teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansa beraber başladığım ve tez hazırlama sürecimde hem teknik hem manevi olarak her türlü desteği benden esirgemeyen sevgili arkadaşım Gökür TÜRÜN'e teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Son olarak, hayatımın her evresinde, aldığım tüm kararlarda sonuna kadar yanımda olan, maddi manevi desteklerini hiç esirgemeyen sevgili aileme ve aynı zamanda meslektaşım olan ablama sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Eylül 2017

Cemile ÇİÇEK
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. FİSCHER TROPSCH PROSESİ.....	3
2.1 Fischer Tropsch Tarihçesi ve Gelişim Süreçleri.....	3
2.2 Sıvı Yakıt Üretim Prosesi.....	4
2.2.1 Sentez gazının üretilmesi.....	5
2.2.1.1. Buhar reformlama.....	5
2.2.1.2 Kısmi oksidasyon.....	6
2.2.1.3 Gazlaştırma.....	6
2.2.2 Gaz temizleme ve şartlandırma.....	7
2.2.3 Fischer Tropsch sentezi.....	7
2.3 Reaksiyon Mekanizması.....	8
2.4 Seçicilik.....	10
2.5 Fischer Tropsch Sentezi Ürünleri.....	12
2.5.1 Dizel.....	13
2.5.2 Benzin.....	13
2.5.3 Kimyasallar.....	14
2.6 Reaksiyon Koşullarının Etkisi.....	14
2.7 Fischer Tropsch Reaktörleri ve Çalışma Koşulları.....	15
2.7.1 Düşük sıcaklık FT sentezi ve kullanılan reaktörler.....	16
2.7.1.1 Çok tüplü sabit yataklı reaktör.....	16
2.7.1.2 Bulamaç tip reaktör.....	17
2.7.2 Yüksek sıcaklık FT sentezi ve kullanılan reaktörler.....	18
2.7.2.1 Dolaşımli akışkan yataklı reaktör.....	19
2.7.2.2 Sabit akışkan yataklı reaktör.....	20
3. FİSCHER TROPSCH KATALİZÖRLERİ.....	21
3.1 Katalizör Tipleri.....	21
3.1.2. Kobalt Katalizörler.....	22
3.2 Promotörler.....	26
3.2.1 Soy Metaller (Ru, Re, Pt ve Pd).....	27
3.2.2 Metal Oksitler.....	28
3.3 Destek Malzemeler.....	30
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
4.1 Kimyasallar.....	34

4.2 Kullanılan Cihazlar	35
4.3 Katalizör Sentezi	35
4.3.1 Alümina destekli kobalt katalizörlerin hazırlanması	35
4.3.2 Rutenyum promotörlü kobalt katalizörlerin hazırlanması	36
4.3.3 Sentezlenen Katalizörler	37
4.4 Karakterizasyon Çalışmaları	38
4.5 Katalizör Test Sistemi	40
4.6 Testlerin Yürütülmesi	45
4.7 Aktivite ve Seçicilik Hesapları	46
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	49
5.1 Katalizörlerin Karakterizasyonu	49
5.2 FT Sentezinde Katalizörlerin Aktivite Sonuçları	52
5.2.1 Promotörsüz Katalizörlerin Aktivite Sonuçları	55
5.2.1.1 Kobalt bileşimine göre aktivite sonuçları	55
5.2.1.2 Parçacık boyutuna göre aktivite sonuçları	58
5.2.2 Promotör içeren katalizörlerin aktivite sonuçları	60
5.2.2.1 %10Co/Al ₂ O ₃ için promotör etkisi	60
5.2.2.2 %20Co/Al ₂ O ₃ için promotör etkisi	61
5.3 Katalizörlerin Hidrokarbon Seçiciliği	62
5.4 Reaksiyon Koşullarının Aktiviteye Etkisi	65
5.4.1 Sıcaklık etkisi	65
5.4.2 H ₂ /CO Oranının Katalizör Performansına Etkisi	66
6. VARGILAR	69
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	79

KISALTMALAR

ASF	: Anderson-Schulz-Flory
BTL	: Biyokütleden elde edilen sıvı yakıt
CTL	: Kömürden elde edilen sıvı yakıt
DAY	: Dolaşımli akışkan yatak
ΔH	: Entalpi
DSFT	: Düşük sıcaklık Fischer Tropsch
FT	: Fischer Tropsch
GC	: Gaz kromatografisi
GTL	: Doğal gazdan elde edilen sıvı yakıt
GUI	: Grafik kullanıcı ara yüzü
ICP	: İndüktif eşleşmiş plazma
PLC	: Programlanabilir mantık denetleyici
SAY	: Sabit akışkan yatak
SGD	: Su gaz dönüşümü
TPR	: Sıcaklık programlı indirgeme
XRD	: X-ışını kırınımı
YSFT	: Yüksek sıcaklık Fischer Tropsch



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1 : Fischer Tropsch teknolojisinin gelişim süreçleri	4
Çizelge 2. 2 : FT ürünleri ve karbon aralıkları	13
Çizelge 2. 3 : Düşük ve yüksek sıcaklık FT reaksiyon karakteristiği	16
Çizelge 3. 1 : Ni, Fe, Co ve Ru bazlı FT katalizörlerinin başlıca özellikleri	21
Çizelge 3. 2 : FT kobalt katalizörleri için literatür araştırması verileri	25
Çizelge 3. 3 : FT kobalt katalizörleri için literatür araştırması verileri - devamı	26
Çizelge 3. 4 : Kullanılan başlıca promotörlerin Co esaslı FT katalizörlerinin katalitik davranışlarına etkisi.	30
Çizelge 4. 1 : Kullanılan kimyasallar ve özellikleri.	34
Çizelge 4. 2 : Kullanılan gazlar ve uygulama alanları.	34
Çizelge 4. 3 : Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar.	35
Çizelge 4. 4 : Sentezlenen katalizörler ve yapısal özellikleri.	37
Çizelge 5. 1 : Hedeflenen ve sentezlenen katalizörlerin kobalt bileşimleri.....	49
Çizelge 5. 2 : Sentezlenen katalizörlerin ve destek malzemelerinin yüzey alanı sonuçları.....	51



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 : Fischer Tropsch prosesi akış şeması	8
Şekil 2. 2 : FT karbid mekanizması.....	10
Şekil 2. 3 : Anderson – Schulz Flory ürün dağılımı	11
Şekil 2. 4 : Çok tüplü sabit yataklı reaktör	17
Şekil 2. 5 : Bulamaç tip reaktör	18
Şekil 2. 6 : Dolaşımli akışkan yataklı reaktör.....	19
Şekil 2. 7 : Sabit akışkan yataklı reaktör.....	20
Şekil 3. 1 : Uzun süre test edilen birCo/Al ₂ O ₃ katalizörün tipik aktivite profili... ..	24
Şekil 4. 1 : Sentezlenen promotörsüz katalizörler.....	36
Şekil 4. 2 : Sentezlenen rutenyum promotörlü katalizörler.	37
Şekil 4. 3 : FT sentezi için katalizör üretim süreçleri.	37
Şekil 4. 4 : Perkin Elmer Optima 120 DV.	39
Şekil 4. 5 : IGA03 Gravimetrik Analizer.	39
Şekil 4. 6 : Panalytical X’Pert Pro.....	40
Şekil 4. 7 : FT reaksiyonlarında kullanılan test sistemi.	41
Şekil 4. 8 : FT reaksiyonlarında kullanılan test sistemi akış diyagramı.	41
Şekil 4. 9 : Besleme gazlarının kütle akış kontrolörleri.	42
Şekil 4. 10 : Test sistemindeki reaktör bağlantıları.	43
Şekil 4. 11 : Üretilen vaks ve sıvı ürünler.....	43
Şekil 4. 12 : Sıvı ve vaks ürün toplama bölümü.	44
Şekil 4. 13 : Test sistemi kontrol ara yüzü.....	45
Şekil 5. 1 : %20Co/Al ₂ O ₃ (250-355µ) katalizörü için XRD sonuçları.....	52
Şekil 5. 2 : %20Co/Al ₂ O ₃ katalizörü için TPR sonuçları.	53
Şekil 5. 3 : %20Co/Al ₂ O ₃ katalizörü için TPR sonuçlarına promotör etkisi.	53
Şekil 5. 4 : 50-150 µ promotörsüz katalizörlerin CO dönüşümü.	56
Şekil 5. 5 : 150-250 µ promotörsüz katalizörlerin CO dönüşümü.	57
Şekil 5. 6 : 250-355 µ promotörsüz katalizörlerin CO dönüşümü.	58
Şekil 5. 7 : %10 Co/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin CO dönüşümü.....	58
Şekil 5. 8 : %15Co/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin CO dönüşümü.....	59
Şekil 5. 9 : %20Co/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin CO dönüşümü.....	60
Şekil 5. 10 : %10 Co/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin CO dönüşümü.....	61
Şekil 5. 11 : %20 Co/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin CO dönüşümü.....	62
Şekil 5. 12 : Co/Al ₂ O ₃ (250-355µ) için hidrokarbon dağılımı.	63
Şekil 5. 13 : Rutenyum içeren Co/Al ₂ O ₃ (250-355µ) için hidrokarbon dağılımı.....	64
Şekil 5. 14 : %20Co/Al ₂ O ₃ (250-355µ) katalizörü için sıcaklık etkisi.	66
Şekil 5. 15 : H ₂ /CO oranının katalizör aktivitesine etkisi.	67
Şekil 5. 16 : H ₂ /CO oranının hidrokarbon seçiciliğine etkisi.	67



FİSCHER TROPSCH SENTEZİ İÇİN ALÜMİNA DESTEKLİ KOBALT KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Petrol kaynaklarının tükenmekte olması, dışa bağımlılığın varlığı ve çevresel etkiler sebebiyle günümüzde ülkeler için güvenli, yeterli miktarda, ucuz ve temiz yakıt üretmek, ekonomik ve sosyal hayatın temel problemleri arasında yerini almıştır. Dolayısıyla günümüzde var olan enerji kaynaklarını verimli bir şekilde kullanmak, kullanılan teknolojileri geliştirmek tüm ülkelerin temel hedeflerinden biridir. 1920’lerde Almanya’da ortaya çıkan Fischer-Tropsch (FT) sentezi, karbon monoksit ve hidrojen gazlarından oluşan sentez gazının çeşitli hidrokarbonlara dönüştürülmesi şeklinde tanımlanan bir süreçtir ve benzin, dizel gibi sıvı yakıtların ve çeşitli kimyasalların üretimi için son yıllarda ham petrole alternatif olarak üzerinde çalışılan bir teknolojidir.

FT sentezi sonucu oluşan hidrokarbon ürünler petrol bazlı yakıtlarla kıyaslandığında, daha az kükürtlü ve azotlu kirletici bileşikler içeren, yanma sırasında az miktarda partiküler madde üreten, çevre açısından iyi hale getirilmiş yüksek kaliteli yakıtlardır. FT sentezi sonucunda oluşan ürünler; olefinler, parafinler ve oksijenlenmiş ürünler (asitler, alkoller, ketonlar ve aldehitler) olarak sıralanabilir. Oluşan ürünlerin dağılımı üzerinde etkin olan katalizör türü, promotör, sıcaklık, sentez gazı bileşimi ve basınç gibi birtakım faktörler mevcuttur.

FT sentezinde dikkate alınması gereken en önemli konuların başında uygun katalizör için uygun aktif metalin seçilmesi gelmektedir. Uygun aktif metalin seçilebilmesi; sentez gazı üretiminde kullanılan karbon kaynağı, katalizörün aktif metal maliyeti ve sentez sonucunda üretilmek istenen nihai ürünler olmak üzere bir dizi parametreye bağlıdır. Katalizörün yapısında aktif metale ek olarak katalizörün birtakım özelliklerini düzenlemek ve iyileştirmek amacıyla bulunan yardımcı malzemeler yer almaktadır. Bunlar promotörler ve destek malzemelerdir. Promotörler aktif metal parçacıklarının daha kolay indirgenmesi, metal dağılımının artırılması, katalizör deaktivasyonunun engellenmesi gibi sonuçlara sebep olarak FT sentezinde aktiviteyi arttırabilir ve ürün seçiciliğini düzenleyebilirler. Destek malzemeler ise katalizör üzerinde yüksek yüzey alanının sağlanması, mekanik dayanımın korunması ve FT reaksiyonları sırasında ısı ve kütle transferinin iyileştirilmesi gibi olumlu etkilere neden olmaktadır.

Tez çalışması kapsamında, rutenyum promotörlü ve promotör içermeyen alümina destekli kobalt katalizörler hazırlanmış ve hazırlanan katalizörlerin FT sentezindeki aktivitesini, hidrokarbon ürün seçiciliğini belirlemek amacıyla performans testleri yürütülmüştür. Performans testlerindeki amaç aktif metal bileşiminin, destek parçacık boyutunun, promotör yüklemesinin, sıcaklık ve sentez gazı bileşimi gibi reaksiyon koşullarının FT aktivitesi üzerindeki etkisinin incelenmesidir.

Yapılan deneylerde kullanılmak üzere; aktif metal olarak kobalt (Co), destek malzemesi olarak gama alüminyum oksit (γ - Al_2O_3) ve promotör olarak rutenyum (Ru) seçilmiştir ve katalizör sentezi Islaklığa Kadar Emdirme (Incipient Wetness Impregnation) yöntemiyle yapılmıştır. Öncelikle promotörsüz kobalt katalizörler için aktif metal (kobalt) bileşimi ve destek parçacık boyutunun katalizörün aktivite ve hidrokarbon seçiciliğine etkisinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla üç farklı parçacık boyutu ve üç farklı kobalt yüzdesine sahip promotörsüz katalizörler sentezlenmiştir. Daha sonra Fischer Tropsch sentezinde promotör etkisini incelemek amacıyla sentezlenen promotörsüz katalizörlere rutenyum promotörü ilave edilmiştir.

Sentez işlemlerinin ardından hazırlanan katalizörlere; sentez parametreleri ve promotör ilavesinin yüzey alanında meydana getirdiği etkinin tespit edilmesi için BET yüzey alanı analizi, aktif metal ve promotör bileşiminin tespit edilmesi için eşleşmiş çift plazma analizi (ICP), katalizörlerin kristal yapısını belirlemek amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) analizi ve katalizörlerin indirgenme profillerini tespit etmek amacıyla sıcaklı programlı indirgeme (TPR) analizi yapılmış, ardından FT performans testleri gerçekleştirilmiştir. Performans testleri esnasında ve sonrasında gaz kromatografi (GC) cihazı kullanılarak ürün analizleri yapılmış ve hidrokarbon dağılımları belirlenmiştir.

Katalizörlerin FT sentezindeki aktivitesinin kobalt ve rutenyum yüzdesinin arttırılmasıyla ve destek parçacık boyutunun değiştirilmesiyle birlikte değişiminin ne şekilde olduğunu tespit etmek amacıyla birtakım testler gerçekleştirilmiştir. Buna göre promotörsüz katalizörler arasında en yüksek CO dönüşüm aktivitesi %20 oranında kobalt içeren 250-355 μ boyutundaki Co/ Al_2O_3 katalizörü için elde edilmiştir. Promotörlü katalizörlerin aktivite sonucu incelendiğinde en yüksek dönüşümün yine aynı parçacık boyutundaki %0.9Ru20Co/ Al_2O_3 katalizöründe olduğu tespit edilmiştir.

Tez kapsamında FT aktivitesine ek olarak katalizörlerin hidrokarbon seçiciliğini incelemek için de testler yapılmıştır. Öncelikle promotör içermeyen katalizörlerde kobalt bileşiminin hidrokarbon seçiciliğini nasıl etkilediği gözlemlenmiştir. Bu amaçla aktivite test sonucu en iyi çıkan 250-355 μ Co/ Al_2O_3 katalizörü seçilmiştir. Yapılan analizler sonucunda kobalt bileşimi arttıkça C_{5+} seçiciliği artarken CH_4 ve C_2 - C_4 aralığındaki hafif hidrokarbon seçilicilerinin azaldığı belirlenmiştir. Kobalt bileşiminin yanı sıra Ru promotör ilavesinin katalizörlerin hidrokarbon seçiciliğini ne şekilde değiştirdiği de incelenmiştir. Bu amaçla yine 250-355 μ %20Co/ Al_2O_3 katalizörü seçilerek %0.3, 0.6 ve 0.9 Ru ilavesinin seçicilik üzerindeki etkisini gözlemlemek adına analizler yapılmıştır. Analizler sonucunda Ru yüzdesi artırıldıkça C_{5+} seçiciliğinin arttığı, CH_4 ve C_2 - C_4 aralığındaki hafif hidrokarbon seçilicilerinin azaldığı ortaya konmuştur.

Performans testleri sonucunda reaksiyon sıcaklığı arttıkça FT aktivitesinin arttığı sonucuna ulaşılmıştır. %0.9Ru20Co/ Al_2O_3 katalizörü için üç farklı sıcaklık değerinde gerçekleştirilen testlere göre en yüksek CO dönüşümü 240°C’de elde edilmiştir.

Tez kapsamında genel olarak aktivitesi en yüksek çıkan %0.9Ru20Co/ Al_2O_3 (250-355 μ) katalizörü baz alınarak H_2/CO oranının FT aktivitesine ve hidrokarbon seçiciliğine etkisi bu katalizör üzerinden incelenmiştir. Bu amaçla H_2/CO oranı 1.0, 1.5, 2.0 olmak üzere üç farklı değerde test edilmiştir. Testler sonucunda en istenen sonucu veren değer 2 olduğu ortaya konmuştur. H_2/CO oranı 2 olduğunda hem CO dönüşümü en yüksek değerde olmuş; hem de C_{5+} hidrokarbon seçiciliği maksimum değere ulaşmıştır.

DEVELOPMENT OF ALUMINA SUPPORTED COBALT CATALYSTS FOR FISCHER TROPSCH SYNTHESIS

SUMMARY

Due to the run out of petroleum resources, the existence of external dependence and environmental effects, producing safe and sufficient quantities of cheap and clean fuel is one of the main problems of economic and social life for all countries. Therefore, using today's energy resources efficiently and improving the technologies used is one of the basic goals of all countries. Fischer-Tropsch (FT) synthesis, which emerged in Germany in the 1920s, is a process defined as the conversion of a synthesis gas consisting of carbon monoxide and hydrogen gases into various hydrocarbons and as an alternative to crude oil in recent years for the production of various fuels such as gasoline.

Hydrocarbon products resulting from FT synthesis are high-quality fuels that are environmentally improved, producing less particulate matter during combustion, containing less sulfur and nitrogenous pollutants compared to petroleum-based fuels. Considering these reasons, FT synthesis is a very important application for non-oil resources to adapt to increasingly stringent environmental regulations and to convert valuable fuels or synthetic gas into valuable chemicals. Products resulting from FT synthesis, olefins, paraffins and oxygenated products (acids, alcohols, ketones and aldehydes). There are a number of factors such as the type of catalyst, promoter, temperature, synthesis gas composition and pressure that are effective on the distribution of the resulting products.

Commercially available FT reactors are classified into two categories, high temperature and low temperature reactors. FT synthesis carried out at low temperature is more suitable for the formation of long chain hydrocarbons (C_{10} - C_{18+}) and multi-tube fixed bed reactors and slurry type reactors are used as reactors. In the synthesis of high temperature FT, while hydrocarbons with gasoline and low carbon number are formed as products, fixed fluid bed reactor and circulating fluid bed reactor are preferred as the reactor. The tests carried out in the thesis study are in the fixed bed reactor and in the low temperature FT synthesis range.

One of the most important issues to consider in the synthesis of FT is selection of the suitable active metal for the appropriate catalyst. The choice of the suitable active metal depends on a number of parameters, including the carbon source used in the synthesis gas production, the active metal cost of the catalyst, and the final products desired to be synthesized. Cobalt and iron-based catalysts are considered to be the best catalysts for applications in industrial scale FT processes. Iron catalysts are preferred to form long chains of cobalt catalysts which are a more suitable alternative for the production of olefins. Iron catalysts have water gas shift reaction (WGS) activity, which is not observed in cobalt. Iron catalysts are suitable for use in low H_2/CO conversion (0.5-2.5) synthesis gas conversion from biomass or coal. Cobalt has better

catalytic performance at higher H_2/CO ratios (2 and higher) and is a more suitable catalyst for synthesis gas conversion, which is natural gas.

In addition to the active metal in the structure of the catalyst, auxiliary materials are present in order to regulate and improve certain properties of the catalyst. These are promoters and support materials. Promoters can increase activity in FT synthesis and regulate product selectivity by causing easier results such as easier reduction of active metal particles, increased metal distribution, inhibition of catalyst deactivation. Support materials provide positive effects such as high surface area on the catalyst, protection of mechanical strength, and improvement of heat and mass transfer during FT reactions.

In this thesis, ruthenium-promoted and promoter-free alumina-supported cobalt catalysts were prepared and performance tests were carried out to determine the activity of prepared catalysts in FT synthesis and hydrocarbon product selectivity. The objective of the performance tests is to examine the effect of the active metal composition on the FT activity of reaction conditions such as support particle size, promoter loading, temperature and synthesis gas composition.

Cobalt (Co) as the active metal, gamma aluminum oxide ($\gamma-Al_2O_3$) as the support material and ruthenium (Ru) as the promoter were selected to be used in experiments and catalyst synthesis was performed by impregnation method up to wetness. Firstly, it is aimed to determine the effect of the active metal (cobalt) composition and support particle size on the activity and selectivity of the catalyst for cobalt-free cobalt catalysts. For this purpose, non-promoter catalysts with three different particle sizes and three different cobalt percentages were synthesized. The ruthenium promoter was then added to the non-promoter-catalyzed synthesized to examine the promoter effect in Fischer Tropsch synthesis.

The catalysts prepared after the synthesis process include: BET surface area analysis was performed to determine the effect of synthesis parameters and promoter addition on the surface area, coupled double plasma analysis (ICP) to determine the active metal and promoter composition, X-ray diffraction (XRD) characterization studies to determine the crystal structure of the catalysts, followed by FT performance tests. Then FT performance tests were carried out. During and after the performance tests, product analyzes were carried out using gas chromatograph (GC) and hydrocarbon distributions were determined.

According to the results obtained, the activity of the catalysts in the FT synthesis was found to change with increasing cobalt and ruthenium percent and by changing the support particle size. Accordingly, the highest CO conversion activity among the non-promoter-free catalysts was obtained for the Co/Al_2O_3 catalyst of size 250-355 μ containing 20% cobalt. When the activity results of the promoter catalysts were examined, it was determined that the highest conversion was again at % 0.9Ru20Co/ Al_2O_3 catalyst in the same particle size.

Experiments were also carried out in order to determine the effect of certain working conditions on activity and selectivity. For this reason, activity tests were carried out in three different temperatures and three different synthesis gas compositions (H_2/CO ratio). As a result, it has been found that increasing the temperature increases CO conversion.

In addition to the FT activity, tests were also conducted to examine the hydrocarbon selectivity of the catalysts. Firstly, it has been observed how the cobalt composition influences hydrocarbon selectivity in catalysts without promoter. For this purpose, 250-355 μ Co/Al₂O₃ catalyst, the best result of the activity test, was chosen. As the cobalt composition increased, the selectivity of C₅₊ increased while the selectivities of CH₄ and C₂-C₄ light hydrocarbons decreased. It has also been examined how the addition of the Ru promoter, in addition to the cobalt compound, changes the hydrocarbon selectivity of the catalysts. For this purpose, 250-355 μ %20Co/Al₂O₃ catalyst was selected and analyzed to observe the effect of 0.3%, 0.6% and 0.9% Ru addition on selectivity. As a result of the analysis, it was revealed that as the percentage of Ru increased, the C₅₊ selectivity increased, while the light hydrocarbon selectivities in the CH₄ and C₂-C₄ range decreased.

As a result of the performance tests, as the reaction temperature increased, the result of FT activity increased. The highest CO conversion was obtained at 240°C compared to the tests carried out at three different temperatures for %0.9Ru20Co/Al₂O₃ catalyst.

The effect of H₂/CO ratio on FT activity and hydrocarbon selectivity was investigated on this catalyst based on the highest activity of %0.9Ru20Co/Al₂O₃ (250-355 μ) catalyst, which is generally the most active in the thesis. For this purpose, H₂/CO ratio was tested at three different values of 1.0, 1.5 and 2.0. As a result of the tests it is revealed that the value which gives the most desired result is 2. When the H₂/CO ratio was 2, both the CO conversion was the highest; and the C₅₊ hydrocarbon selectivity has reached its maximum value.



1. GİRİŞ

Dünya üzerinde enerjiye olan gereksinim sürekli olarak bir artış göstermekte ve bu duruma ek olarak petrol fiyatları da günden güne artmaya devam etmektedir. Dünya üzerindeki birçok ülke enerji ihtiyaçlarını karşılayabilmek için yeni teknoloji arayışına girmişlerdir. Bunun sonucunda Fischer Tropsch teknolojisiyle sıvı yakıt üretimine yönelik çalışmalar önem kazanmıştır.

Fischer Tropsch teknolojisi ilk olarak Almanya’da ortaya çıkmıştır ve bugüne kadar bu konuyla ilgili birçok araştırma gerçekleştirilmiş ve çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda genel amaç FT sentez aktivitesi yüksek, metan seçiciliği düşük ve istenen karbon aralıklarında ürünler üretmek amacıyla uygun katalizörlerin geliştirilmesidir [1]. Katalizör geliştirme aşamasında göz önüne alınması gereken uygun aktif metal, promotör ve destek malzemesinin seçilmesi gibi birtakım faktörler mevcuttur. FT teknolojisi üzerine yapılan çalışmalarda hedeflenen bir diğer konu ise katalizörlere uygulanan aktivite testleri için doğru operasyon koşullarının seçilmesidir. Bu hedefe yönelik olarak sıcaklık, basınç, sentez gazı debisi ve bileşimi, prosese uygun reaktörün seçimi gibi parametreler dikkate alınarak en uygun koşul belirlenmelidir.

FT sentez ürünleri, hidrokarbonların ve oksijenli ürünlerin bir karışımından oluşmaktadır. Ana ürünler lineer parafinler ve α -olefinlerdir. FT sentezi ile üretilen yakıtlar çok düşük aromatiklik derecesine sahiptir ve hemen hemen hiç kükürt içermemektedirler. Bu sebeplerden dolayı yüksek kaliteye sahiptirler. Elde edilen yakıtların yanma özellikleri oldukça iyidir ve FT teknolojisi emisyonların azalmasına neden olmaktadır [2].

Yapılan çalışmanın amacı, Fischer-Tropsch sentezi için alümina destekli kobalt katalizörlerin geliştirilmesidir. Bu amaca yönelik olarak tez kapsamında dokuz adet promotörsüz ve altı adet rutenyum promotörü içeren katalizör Islaklığa Kadar (Incipient Wetness Impregnation) yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin Fischer Tropsch aktivitesi üzerinde etkili olabileceği düşünülen birtakım

yapısal özelliğini belirlemek amacıyla karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir ve sabit yataklı reaktörler kullanılarak katalizör aktivite testleri yapılmıştır.

Aktivite test sonuçlarına bakılarak katalizörlerin FT sentezindeki performansları kendi içlerinde yorumlanmış ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Katalizör performanslarında meydana gelen değişimlerin hangi sebeplerle olduğu, aktivitesi düşük seviyelerde bulunan katalizörleri iyileştirmek amacıyla hangi operasyon koşullarında çalışmanın daha uygun olduğu tespit edilmiştir.



2. FİSCHER TROPSCH PROSESİ

2.1 Fischer Tropsch Tarihçesi ve Gelişim Süreçleri

Fischer Tropsch (FT) teknolojisinin kökeni 1902 yılında nikel katalizör kullanarak CO hidrojenasyonu ile metan üretimini başaran Sabatier ve Senderens adında iki bilim adamına dayanmaktadır [3]. 1920 yılında Almanya'nın Mülheim şehrinde Kaiser Wilhelm Enstitüsü'nde Franz Fischer ve Hans Tropsch sentez gazından hidrokarbon sentezini geliştirmeye başlamıştır. Fischer ve Tropsch'ın hedefi kömür hammaddesi kullanarak sentez gazının elde edilmesi ve sentez gazından çeşitli sıvı yakıt, hidrokarbon ve kimyasalları sentezlemektir. Sentez yöntemi ismini bu iki bilim adamından almıştır. Zamanla oluşan ürünlerin miktarını ve kalitesini arttırmak amacıyla başka bilim adamları tarafından birçok araştırma yapılmıştır [4]. Bu yeni prosesin patenti 1925 yılında alınmıştır [5]. FT teknolojisi 1936 yılında Almanya'da kömürden elde edilen sentez gazının kullanıldığı düşük sıcaklık FT teknolojisinin geliştirilmesi ile ticarileşmeye başlamıştır [6].

II. Dünya Savaşı'ndan sonra FT teknolojisinin geliştirilmesine olan ilgi artmıştır. Ruhrchemie ve Lurgi, demir bazlı katalizörler kullanarak sabit yataklı bir reaktör prosesi geliştirmişlerdir. ARGE adı verilen bu reaktörler 1955 yılında Güney Afrika'nın Sasolburg kentinde ilk kez kurulmuştur. ABD'de de FT teknolojisinin ticari gelişimiyle alakalı dikkate değer bir çaba ortaya konulmuştur. 1951-1957 yılları arasında Teksas'ta pilot bir FT tesisi çalıştırılmıştır.

1950'lerin ortalarında FT teknolojisinin o dönemde oldukça düşük petrol fiyatları düşünüldüğünde ekonomik olmadığı ortadaydı. 1970'lerdeki birinci petrol krizine kadar Güney Afrika haricinde hemen hemen tüm ülkelerde FT teknolojisindeki ilerlemeler durmuştur. Güney Afrika'nın o tarihlerde günlük üretim kapasitesi yaklaşık $3.18 \cdot 10^7$ litre civarındadır. Proses sırasında sentez gazı üretim kaynağı olarak kömür ve zamanla artan bir oranda doğalgaz kullanılmaktaydı [5]. İlerleyen yıllarda petrol fiyatlarındaki artış sebebiyle Sasol 2 (1980) ve Sasol 3 (1983) tesisleri devreye alınmıştır.

Kobalt katalizörü kullanarak FT sentezi yapan ilk ticari FT tesisi 1993 yılında Malezya’da üretime başlamıştır. 2006’da Katar’da yine kobalt katalizör eşliğinde düşük sıcaklık FT teknolojisini uygulandığı bir tesis daha kurulmuştur [7]. FT teknolojisini gelişim süreçleri Çizelge 2.1’de gösterildiği gibi beş aşamada değerlendirilebilir [8].

Çizelge 2. 1 : Fischer Tropsch teknolojisini gelişim süreçleri [8].

Tarih	Devir İsimleri	Gerçekleşen Olaylar
1902-1928	Keşif	- Sentez gazı dönüşümünde başarılı araştırma - Almanya’ da ilk patentlerin kayda geçişi
1929-1949	Kobalt katalizörün ilk dönemi	Almanya ve diğer ülkelerde kömür kaynaklı sentez gazıyla alakalı ticari gelişmeler
1950-1990	Demir katalizör devri	Kömür kaynaklı sentez gazı kullanılarak Güney Afrika’da Sasol ticari tesisinin kurulması
1990-2004	FT ticari döneminin başlangıcı	- Demir ve kobalt katalizörlerin her ikisinin de kullanılmasıyla araştırma geliştirme çalışmalarının hız kazanması - İki ticari tesisin kurulması: PetroSA (Mossel Bay, Güney Afrika) ve Shell GTL (Bintulu, Malezya)
2004-	Ticari yaygınlaşma	- İki büyük projenin onaylanması: ORYX GTL (Sasol) ve Pearl GTL (Shell), Katar - Daha birçok fikrin önerilmesi: Sasol Chevron (altı), ExxonMobil, Sentrol ve Statoil/PetroSA

2.2 Sıvı Yakıt Üretim Prosesi

FT prosesiyle sıvı yakıt ürünlerinin elde edilmesi sürecinde sentez gazı üretimi, gaz saflaştırma, FT sentezi ve ürün geliştirme olmak üzere dört temel işlem bulunmaktadır [9].

Sıvı yakıt üretim teknolojilerine bakıldığında, kullanılan hammaddeye bağlı olarak prosesler kömürden elde edilen sıvı yakıt (CTL), biyokütleden elde edilen sıvı yakıt

(BTL) ve doğal gazdan elde edilen sıvı yakıt (GTL) teknolojisi şeklinde sınıflandırılmıştır [10].

2.2.1 Sentez gazının üretilmesi

Hidrojen ve karbon monoksit karışımı olan sentez gazı kömür, petrol, biyokütle ve organik atıklardan üretilmektedir [11]. Herhangi bir karbon kaynağı potansiyel olarak sentez gazının üretilmesi amacıyla hammadde olarak kullanılabilir [1]. Sentez gazı üretiminde kullanılan en yaygın hammaddeler karbonca zengin kömür ve metan bakımından zengin doğal gazdır [4]. Bir FT prosesinde sentez gazının üretimi toplam sermayenin ve işletme maliyetlerinin % 60-70'ini oluşturmaktadır ve proses için oldukça önemli bir süreçtir [12].

Sentez gazından sentetik sıvı yakıt, metanol, amonyak, dimetil eter, sentetik metan gibi birçok ticari kimyasal üretilmektedir. Petrol rafinasyonu, demir cevherlerinin indirgenmesi gibi birçok ticari süreçte sentez gazı kullanılmaktadır. Sentez gazının H_2/CO oranı önemlidir ve endüstriyel süreçlerin ihtiyaçlarına göre bu oranın ayarlanması gerekmektedir. Fischer-Tropsch reaksiyonu ve metanol sentezi gibi reaksiyonlarda bu oranın optimum değeri 2'dir [13, 14].

Fischer Tropsch prosesi için sentez gazı üretiminde kullanılan teknolojiler gazlaştırma ve reformlama olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir. Reformlama gaz veya hafif sıvı hammaddeleri sentez gazına dönüştürmek için kullanırken, gazlaştırma katı veya ağır sıvı hammaddeleri sentez gazına dönüştürürken kullanılmaktadır [4].

2.2.1.1. Buhar reformlama

Buhar reformlama buhar kullanılarak nikel bazlı bir katalizör (Ni/Al_2O_3) üzerinde metanın hidrojen, karbon monoksit ve karbon dioksit gazlarına dönüşmesi işlemidir. Hammadde olarak doğal gaz, sıvılaştırılmış doğal gaz ve nafta gibi sıvı yakıtlar kullanılabilir. Ancak doğal gaz, reformlama işleminden önce kükürt gibi kirleticilerden arındırılmalıdır. Gerçekleşen reaksiyonlar endotermiktir. Termodinamik olarak yüksek sıcaklık, düşük basınç ve yüksek bir buhar metan oranı metanın sentez gazına dönüşümüne katkıda bulunmaktadır. Buhar reformlamayla hidrojen zengin bir sentez gazı üretilir ve $H_2:CO$ oranı 5:1' in oldukça üzerindedir. Bu oran Fischer Tropsch sentezinin gerektirdiği orandan çok daha yüksektir. $H_2:CO$ oranı eşitlik 2.3'te olduğu gibi CO_2 ' yi beraber besleyerek veya daha düşük bir buhar metan oranı kullanmak suretiyle azaltılabilir. Buhar reformlamada çalışma koşulları oldukça

ağırdır, fırın giriş sıcaklığı 540-580°C ve çıkış sıcaklığı 820-880°C' dir. İşlem basıncı genellikle 2.0-2.5 MPa civarındadır [1].

Buhar reformlamada gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerde verilmiştir [4].



2.2.1.2 Kısmi oksidasyon

Oksitleyici bir madde (hava veya oksijen) gaz halindeki beslemeyle (doğalgaz ve isteğe bağlı olarak buhar) karıştırılır. Gerçekleşen reaksiyon sonucu su ve karbondioksit elde edilir. Reaksiyon ekzotermiktir ve reaksiyon sıcaklığı 1300-1400°C civarındadır. Ortaya çıkan ısı reaksiyona girmeden kalan metan gazının yakılmasında kullanılır.

İşlem sırasında katalizör kullanılmamaktadır. H₂/CO oranı 1.6-1.9 arasındadır. Sistem basıncı 2.5-4.0 MPa arasındadır [1].

2.2.1.3 Gazlaştırma

Katı karbon kaynaklarının sentez gazına dönüşümü gazlaştırma ile gerçekleşmektedir [1]. Gazlaştırma, karbon kaynağının bir hidrojen kaynağı (genellikle buhar) ve/veya oksijen ile reaksiyona girerek hidrojen, karbon monoksit, karbon dioksit ve metan içeren bir gaz ürüne dönüştürülmesi işlemidir. Gaz ürünün içerisindeki bu gazların oranları kullanılan reaktanların oranına ve reaksiyon koşullarına bağlıdır [4]. Gazlaştırma için hammadde olarak kömür, petrol koku, ağır petrol kalıntıları, biyokütle, katı atıklar gibi çeşitli karbonlu malzemeler kullanılmaktadır [15]. Kömür, yüksek bir C/H₂ oranına sahiptir ve ısı değeri yüksektir, uçucu madde içeriği orta düzeydedir. Bu nedenlerden dolayı kömürün reaktivitesi orta olup orta sıcaklıklarda (900-1000°C) gazlaştırılabilir [16]. Yüksek kül içeren kömürlerin gazlaştırılması çeşitli işletme problemleri yaratabilir. Biyokütle; ağaçlar, bitkiler, çeşitli otsu ve odunsu türler, tarımsal atıklar vb. gibi biyolojik kökenli tüm organik maddeler için kullanılan bir terimdir. Yüksek nem ve düşük karbon içeriğinin bulunması nedeniyle, biyokütle ısı değerleri, kömür ve petrol kokusuyla karşılaştırıldığında düşüktür. Biyokütlenin gazlaştırılması daha düşük sıcaklıklarda (800-900°C) gerçekleşebilir

[13]. Gazlaştırma teknolojisi seçilirken kullanılan beslemenin karakteristiği, temiz gaz elde etmek için gerekenler, çevresel etmenler gibi konulara dikkat edilmelidir [4].

Gazlaştırma prosesleri aşağıdaki şekilde farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilebilir [1].

- Düşük sıcaklık gazlaştırma (425-650°C)
- Orta sıcaklık gazlaştırma (950-1050°C)
- Yüksek sıcaklık gazlaştırma (>1400°C)

2.2.2 Gaz temizleme ve şartlandırma

Gaz temizleme işlemiyle sentez gazının yapısında bulunan kirletici maddeler uzaklaştırılır ve temiz sentez gazı FT reaksiyonuna hazır hale getirilmiş olur. Sentez gazında bulunan kirletici maddeler kükürtlü bileşikler (H_2S , COS), azot içeren bileşikler (NH_3 , HCN), klorürler, piroliz ürünleri, hafif hidrokarbonlar, bromürler, katran, CO_2 ve birtakım katı parçacıklardan oluşmaktadır [9, 1].

Gaz temizleme işlemi özellikle sentez gazında bulunan ve FT katalizörleri için zehirli etkiye sahip bileşenlerin uzaklaştırılması için gereklidir [1].

FT katalizörleri çeşitli şekillerde aktivitelerini kaybedebilirler ve bazı durumlarda bunu önlemek kaçınılmaz olur. Bunun yanı sıra, kimyasal zehirlenme sonucu katalizörler deaktive olduğunda sentez gazındaki kirlilik seviyesinin kabul edilebilir bir düzeye indirilmesiyle deaktivasyon önlenebilmektedir [9].

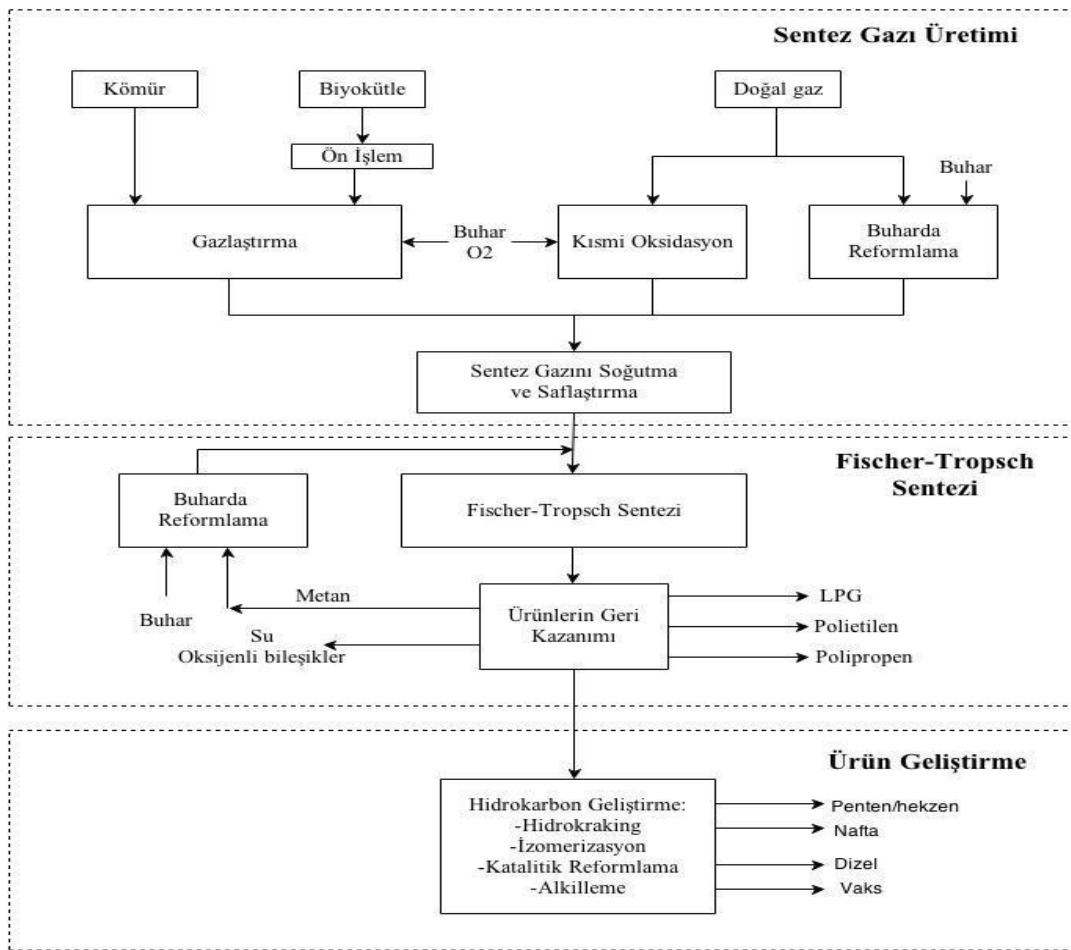
Gaz şartlandırma, FT sentezi için belirlenen H_2/CO oranının sağlanabilmesi amacıyla saf sentez gazı bileşiminde yapılan ayarlamaları belirtmek için kullanılan bir tanımdır. Şartlandırma su gaz dönüşüm reaksiyonu (SGD), metan reformlama ve FT sentezi sonrasında gazın geri kazanımı işlemlerinin yapılmasıyla gerçekleştirilebilir [1].

2.2.3 Fischer Tropsch sentezi

Fischer-Tropsch (FT) prosesi, CO ve H_2 gazlarından oluşan sentez gazının bir dizi hidrokarbona dönüştürülmesi şeklinde tanımlanan bir süreçtir. Benzin, dizel gibi sıvı yakıtların ve çeşitli kimyasalların üretimi için ham petrole alternatif olarak geliştirilmiştir. FT sentezi ile kömür, biyokütle ve doğalgaz kullanılarak elde edilen sentez gazından sıvı yakıtlar ve özel kimyasallar elde edilmektedir. Ürünlerin

çoğunluğu sıvı olarak elde edilmekle birlikte gaz ve katı (vaks) ürünler de elde edilmektedir [17].

FT prosesi sonucu oluşan hidrokarbon içeren ürünler petrol bazlı yakıtlarla kıyaslandığında, daha az kükürtlü ve azotlu kirletici bileşikler içeren, yanma sırasında az miktarda partikül madde üreten, çevre açısından iyi hale getirilmiş yüksek kaliteli yakıtlardır [18, 10]. Dolayısıyla FT sentezi; gittikçe sıkılaştan çevresel düzenlemelere uyum sağlayan, petrol dışı kaynakların temiz yakıtlara veya sentez gazının değerli kimyasallara dönüşmesi için oldukça önemli bir teknolojidir [18]. Fischer Tropsch prosesinin genel akış şeması Şekil 2.1’de ayrıntılı bir biçimde gösterilmektedir [19].

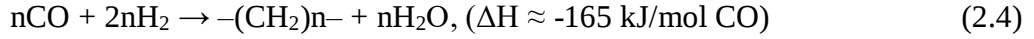


Şekil 2. 1 : Fischer Tropsch prosesi akış şeması [19].

2.3 Reaksiyon Mekanizması

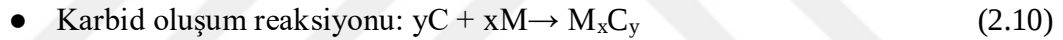
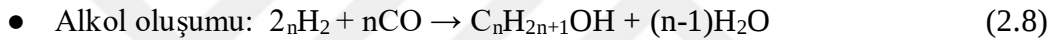
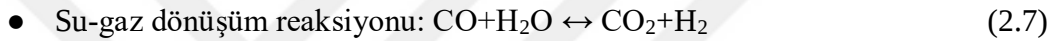
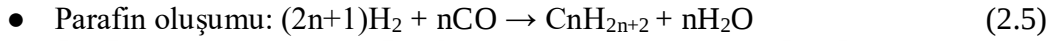
Fischer-Tropsch sentezi, önceki bölümlerde açıklandığı gibi hidrojen ve karbon monoksit içeren sentez gazından sıvı yakıt ve çeşitli kimyasalların üretilmesinde kullanılmaktadır.

Bu amaçla gerçekleştirilen genel FT reaksiyonu, aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir [19].

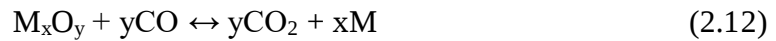


İfade edilen bu reaksiyon prosesin temelini göstermektedir fakat FT prosesi sırasında birçok reaksiyon meydana gelmektedir. Gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda olefin, parafin, alkol, keton ve çeşitli aromatikler ürün olarak elde edilmektedir. Besleme gazı bileşimi, proses sıcaklığı ve basıncı, katalizör tipi gibi birtakım parametreler reaksiyon sonucu oluşan ürün bileşimini etkilemektedirler [3].

FT sentezinde meydana gelen başlıca reaksiyonlar aşağıda verildiği gibidir [2].



- Katalizör yükseltgenme/indirgenme reaksiyonları:



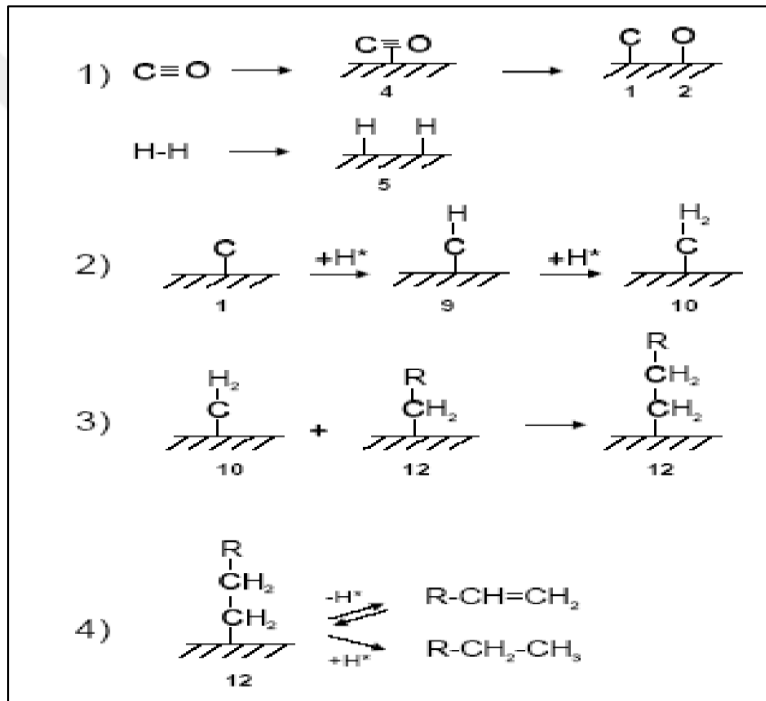
Reaksiyonlardaki M harfi katalizörde bulunan metal elementini göstermektedir. Su gaz dönüşüm reaksiyonu (SGD) yüksek miktarda hidrojen üretilmesine sebep olur ve böylece H_2/CO oranı üzerinde arttırıcı bir etki yapmaktadır. FT sentezinde kullanılan demir katalizörlerin SGD aktivitesi yüksekken kobalt veya rutenyum katalizörlerin düşük seviyelerdedir [2].

FT sentezi, aşağıdaki adımlarla bir polimerizasyon reaksiyonu olarak kabul edilmiştir [21, 22].

- Katalizör yüzeyinde CO ve H_2 gazlarının adsorpsiyonu
- Zincirin başlaması: CO 'nun ayrışması ve ardından hidrojenasyon.
- Zincir büyümesi: Ek CO moleküllerinin eklenmesi ve ardından hidrojenasyon.
- Zincirin sona ermesi

- FT prosesi sonucu oluşan hidrokarbon ürünlerin katalizör yüzeyinden ayrılması.

Fischer Tropsch prosesi için en geniş çapta kabul edilmiş olan mekanizma karbid mekanizmasıdır. Karbid mekanizmasında metilen (-CH₂-) monomer yapısıdır. CO ve H₂ reaktanları ayrışır ve katalizör yüzeyine adsorplanır. Böylece yüzeyde CH, CH₂ ve CH₃ gibi çeşitli yapılar oluşmuş olur. Zincir büyümesi, monomerin büyüyen bir alkil türüne ilavesi ile meydana gelir. Zincirin sona ermesi, zincirden hidrojenin ayrılması yoluyla olefin elde edilerek ya da bir CH₃ türünün veya hidrojenin parafin oluşturmak üzere zincire eklenmesiyle gerçekleşir [2]. Karbid mekanizması Şekil 2.2’de verilmektedir [2].



Şekil 2. 2 : FT karbid mekanizması [2].

Fischer Tropsch reaksiyonu karbid mekanizmasına ek olarak bir takım mekanizmalar da ortaya atılmıştır fakat bunların hiçbiri tam olarak kanıtlanmamıştır [2].

2.4 Seçicilik

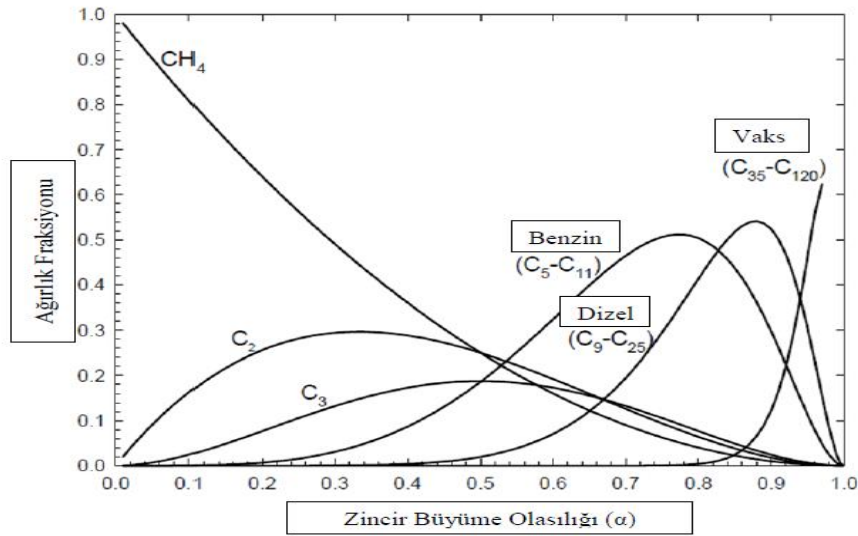
FT prosesi sonucunda oluşan ürünler; olefinler, parafinler ve oksijenlenmiş ürünler (asitler, alkoller, ketonlar ve aldehitler) olarak sıralanabilir. Oluşan ürünlerin dağılımı üzerinde etkin olan birtakım faktörler vardır. Bu faktörler katalizör türü, promotörler, sıcaklık, sentez gazı bileşimi ve basıncıdır [12]. FT prosesinde üretilen hidrokarbon dağılımı kinetik olarak kontrol edilebilmektedir. FT prosesinde ürün seçicilikleri,

reaksiyonlar sırasındaki polimerizasyon, zincir büyümesi ve zincir sonlandırma süreçlerindeki kinetiklere göre değişiklik göstermektedir. Dolayısıyla çeşitli hidrokarbonların seçicilikleri, zincir büyüme ihtimali ve karbon sayısı üzerinden hesaplanan basit istatistiksel dağılıma dayalı olarak tahmin edilebilir [9].

FT sentezi sonucu elde edilen ürünlerin dağılımı Anderson-Schulz-Flory (ASF) ürün dağılımı olarak bilinmektedir ve aşağıda verilen denklemle ifade edilmektedir [23].

$$W_n = n \cdot (1-\alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1} \quad (2.13)$$

Bu eşitlikte, α ise zincir büyüme olasılığını, n zincir uzunluğunu ve W_n ağırlık fraksiyonunu ifade etmektedir. Zincir uzunluğu α değerinin fonksiyonudur ve α değeri daha yüksek değerlere çıktığında ürünlerin ortalama karbon içeriği de artmaktadır. α değerinin 0 olması sadece metanın oluştuğunu ifade ederken ve α değeri 1'e yaklaşması elde edilen ürünlerdeki vaks miktarının arttığını göstermektedir. FT ürünlerinin ağırlık oranları zincir büyüme değerinin bir fonksiyonu olarak Şekil 2.3'te gösterilmektedir [9].



Şekil 2. 3 : Anderson – Schulz Flory ürün dağılımı [9].

FT sentezi sonucu elde edilen hidrokarbon ürünlere birtakım işlemler uygulanarak ürün seçiciliği istenilen yöne kaydırılabilmekte veya ürün kalitesi arttırılabilmektedir [12]. Uygulanan bu işlemler aşağıda sıralanmıştır [24, 12].

- Ekstraktif distilasyon
- Hidrojenle muamele
- Alkilasyon

- İzomerizasyon
- Reformlama
- Oligamerizasyon

2.5 Fischer Tropsch Sentezi Ürünleri

Fischer-Tropsch senteziyle elde edilen başlıca ürünler ana düz zincirli parafinler ile α -olefinlerdir. FT ürünleri çok geniş aralıktaki hidrokarbon ürünlerden meydana gelmektedir. Bu hidrokarbon ürünler aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- Metan (CH_4)
- Etan (C_2)
- LPG ($\text{C}_3\text{-C}_4$)
- Benzin ($\text{C}_5\text{-C}_{11}$),
- Dizel ($\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$),
- Vakslar ($>\text{C}_{19}$)

Bu ürünlerin yanında FT reaksiyonları sonucunda ketonlar, oksijenli bileşikler, aldehytler ve alkoller de elde edilmektedir. Ayrıca FT reaksiyonlarının birincil ürünlerinden bir diğeri sudur. Oluşan su, su gaz dönüşüm reaksiyonu sonucu karbondioksit ve hidrojene dönüşmektedir. FT sentezinde demir katalizör kullanıldığında su gaz dönüşüm reaksiyon aktivitesi oldukça yüksek olmaktadır. FT sentezinde oluşan ürünler sentez gazı bileşimine (H_2/CO oranı), proses sıcaklık ve basıncına, FT katalizörünün tipine bağlıdır. Düşük sıcaklık FT prosesinde daha çok uzun zincirli hidrokarbonlar ve az miktarda keton ve aromatik hidrokarbonlar oluşmaktadır. Yüksek sıcaklık FT prosesinde ise kısa zincirli olefin yapıdaki hidrokarbonlar ile yüksek miktarda keton ve aromatik hidrokarbonlar oluşmaktadır. FT reaksiyonları sonucunda elde edilen hidrokarbonlar ve vaks birtakım işlemlerle ticari ürünlere dönüştürülebilmektedir. Bu ürünler; dizel, benzin, nafta kerosen (jet yakıtı) ve çeşitli kimyasallardır [2, 4].

FT reaksiyonunun beslemesi olan sentez gazı sentezlendikten sonra saflaştırma ve gaz temizleme adımları gerçekleşmekte ve sonrasında reaksiyon başlamaktadır. Bu sebeple FT sentezi sonucunda oluşan ürünler petrol kaynaklı ürünlere göre daha az kirletici madde barındıran ve çevreye daha az zarar veren kimyasallardır. FT senteziyle elde edilen ürünlerin petrol kaynaklı ürünlere göre sahip olduğu avantajlar aşağıda sıralanmıştır:

- Petrol kaynaklı ürünlerin aromatik içeriği %32 iken FT ürünlerinin %2'dir.
- FT ürünlerinin hidrokarbon, CO, NO_x ve partikül emisyonları ise petrol kaynaklı ürünlere göre sırasıyla %56, %33, %28 ve %21 daha azdır.
- Kükürtlü bileşikler içermez.
- Ağır metaller içermez.

FT sentezi sonucu elde edilen ürünler ve karbon aralıkları Çizelge 2.2'de gösterilmektedir [2].

Çizelge 2. 2 : FT ürünleri ve karbon aralıkları [2].

Yakıt	Diğer adı	Karbon aralığı
Yakıt gazı	-	C ₁ -C ₂
LPG	Sıvılaştırılmış petrol gazı	C ₃ -C ₄
Benzin	-	C ₅ -C ₁₂
Nafta	-	C ₈ -C ₁₂
Kerosen	Jet yakıtı	C ₁₁ -C ₁₃
Dizel	Fuel oil	C ₁₃ -C ₁₇
Orta distilat	Hafif gaz yağı	C ₁₀ -C ₂₀
Yumuşak vaks	-	C ₁₉ -C ₂₃
Orta sertlikte vaks	-	C ₂₄ -C ₃₅
Sert vaks	-	C ₃₅ +

2.5.1 Dizel

Dizel, düşük sıcaklık FT prosesinden elde edilen ana üründür. Ürünlerin toplam miktarının % 18'ini düz zincirli ve yüksek setan sayısına (>75) sahip dizel, %51'ini ise vaks oluşturmaktadır. Vaks, hidrokraking işlemlerinden geçirilerek toplam miktarının %80'i kadar dizel daha üretilmiş olur. Üretilen bu ikincil dizelin setan sayısı 73'tür. Ticari olarak kullanılan dizel yakıt ise yaklaşık 40-50'dir. Bu nedenle FT dizeli, petrol kaynaklı düşük kaliteli dizele ilave edilerek kalitesini arttırmakta kullanılmaktadır [2, 25].

2.5.2 Benzin

Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen FT sentezinde, reaktördeki dönüşüm kapasitesi, benzin seçiciliği ve oktan sayısı daha fazla olduğundan; benzin üretimi yüksek sıcaklıkta daha iyi gerçekleşmektedir [17]. Maksimum benzin üretimi yaklaşık 340 °C sıcaklıkta demir katalizör kullanılarak çalıştırılan türbülanslı akışkan yataklı reaktörde görülmektedir. Oluşan bu ürünün yaklaşık %40'ı düşük oktan sayılı benzindir.

FT ürünlerinin %20'si propen ve bütendir. Bunlar oligomerizasyon ile dallı yapıda yüksek oktan sayılı benzine dönüştürülebilir. Düşük oktan sayılı benzin ise düz

zincirlidir ve düşük aromatik içeriklidir. C₅-C₆ aralığındakiler hidrojenasyon veya izomerizasyon ile, C₇-C₁₀ aralığındakiler ise reformlama ile oktan sayıları arttırılabilir. Benzin üretimi, gerçekleştirilen bu işlemlerden ötürü dizel üretiminden daha karmaşık olduğundan dizel üretimine göre daha az tercih edilmektedir [12].

2.5.3 Kimyasallar

FT prosesinde dizel, benzin, nafta ve kerosenin yanında ticari değeri olan eten, propen gibi başka kimyasallarda oluşmaktadır. Güney Afrika'daki Sasol Tesisleri, polietilen (PE), polivinilklorür (PVC), polipropilen (PP) gibi değerli maddelerin üretilmesinde kullanılan ve FT Sentezinde açığa çıkan etilen ve propenin sağlayıcısı durumundadır. Düz zincirli olefinler ise hidrojenleme işlemiyle parafinlere dönüştürülür. Nafta, dizel ve kerosen parafinlerden fraksiyonlarına ayrılarak elde edilebildiği gibi düşük sıcaklık FT proseslerinde oluşan vaksın işlenmesiyle de üretilmektedir. Yüksek sıcaklık FT sentezinde açığa çıkan C₁₂-C₁₄ karbon sayılı alkoller deterjan üretiminde kullanılmaktadır.

2.6 Reaksiyon Koşullarının Etkisi

Reaksiyon koşulları FT sentezinde ürün seçiciliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Reaksiyon koşullarının seçimi FT prosesinin belirleyici adımlarındandır ve ürünlerin kompozisyonunu belirlemektedir. Literatürde FT sentezindeki çeşitli reaksiyon koşulları hakkında incelemeler bulunmaktadır. Göz önüne alınması gereken başlıca reaksiyon koşulları; sıcaklık, basınç ve sentez gazının bileşimidir (H₂/CO oranı) [22].

Sıcaklık: Sıcaklık FT prosesinin verimliliğini etkileyen temel proses faktörlerindendir. Sıcaklık bir ürünün daha düşük sıcaklıkta ve diğerinin daha yüksek sıcaklıkta üstün olduğu reaksiyondaki ürün dağılımını kontrol etmek için kullanılmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı ayrıca katalizörlerin CO dönüşümü ve katalitik performansı üzerinde ciddi bir etkiye sahiptir. FT prosesinde meydana gelen reaksiyonlar ekzotermik olduğu için sıcaklığın belirlenmesi ve kontrol edilmesi ürün seçiciliğinde göz önünde tutulması gereken bir parametredir [22].

FT reaksiyonlarında düşük sıcaklıklar zincir büyümesi ve ağır hidrokarbonların üretimi için tercih edilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonlarda istenmeyen ürünler olan CH₄ ve CO₂'nin seçiciliklerinin yanı sıra büyük miktarlarda

kok oluşumu da meydana gelmektedir. C₂-C₄ hafif olefinlerin üretimi için FT reaksiyon sıcaklığı tercihen çok düşük veya çok yüksek olmamalıdır [22].

Basınç: FT proses basıncı reaksiyonun ilerlemesi ve ürün seçiciliği açısından etkili bir parametredir. FT reaksiyonunun üretilmek istenen ürünlere yönlendirilmesinde uygun basınçlar belirlenir ve reaksiyon koşulları ona göre ayarlanır. Basıncın düşük yada yüksek olması, atmosferik basınçta çalışılması FT katalizörü üzerinde etkilere sebep olur ve aktiviteyi de değiştirir [22]. Yapılan çalışmalar FT ürün seçiciliğinin reaksiyon basıncının artmasıyla daha ağır ürünlere ve oksijenli ürünlere gittiğini göstermektedir [2].

Sentez Gazı Bileşimi (H₂/CO Oranı): FT prosesinde beslenen sentez gazındaki H₂/CO oranının önemli bir parametre olduğu ve ürün seçiciliğini doğrudan etkilediği bilinmektedir [22]. Reaksiyonda H₂/CO oranının artması daha hafif hidrokarbonların oluşumuna ve elde edilen ürünlerde daha düşük olefin içeriğinin olmasına sebep olmaktadır [2].

2.7 Fischer Tropsch Reaktörleri ve Çalışma Koşulları

Ticari olarak kullanılan dört tip reaktör bulunmaktadır [2]. Bu reaktörler şunlardır;

- Çok tüplü sabit yataklı reaktör
- Bulamaç fazlı reaktör
- Türbülanslı akışkan yataklı reaktör
- Sirkülasyonlu akışkan yataklı reaktör

Ticari olarak kullanılan FT reaktörleri, yüksek sıcaklık (YSFT, 300-350°C) ve düşük sıcaklık (DSFT, 200-250°C) reaktörler olmak üzere iki kategoride sınıflandırılabilir. YSFT reaktörleri, reaktör içerisinde sıvı faz bulundurmeyen sabit akışkan yataklı reaktör ve dolaşımli akışkan yataklı reaktörleri içermektedir. Buna karşılık, çok tüplü sabit yataklı reaktör (Shell) ve bulamaç tip reaktörlerden (Sasol) oluşan DSFT reaktörlerinde katalizörün çevresinde bir sıvı faz bulunmaktadır [26].

DSFT reaktörleri ve YSFT reaktörleri karşılaştırıldığında aradaki en önemli fark sıvı fazın olup olmamasıdır. YSFT reaktörlerinde eğer bir sıvı faz oluşursa bu durum parçacık yığılmasına ve akışkanlığın kaybolmasına bağlı ciddi sorunlara neden olacaktır [4].

Düşük ve yüksek sıcaklık FT reaksiyonlarına birtakım karakteristik özellikler Çizelge 2.3'te verilmiştir [27].

Çizelge 2. 3 : Düşük ve yüksek sıcaklık FT reaksiyon karakteristiği [27].

Reaksiyon Parametreleri	Düşük Sıcaklık FT	Yüksek Sıcaklık FT
Sıcaklık	200-250 °C	300-350 °C
Katalizörler	Kobalt veya Demir	Demir
Reaktörler	Çok tüplü sabit yataklı reaktörler Bulamaç fazlı reaktörler	Akışkan yataklı reaktörler
Ürünler	Dizel ve vaks	Olefin ve benzin

2.7.1 Düşük sıcaklık FT sentezi ve kullanılan reaktörler

Çizelge 2.3'te gösterildiği gibi düşük sıcaklıktaki FT sentezinin gerçekleştiği sıcaklık aralığı 200-250°C aralığıdır. Düşük sıcaklık FT sentezi, uzun zincirli hidrokarbonların (C₁₀-C₁₈₊) oluşması için daha elverişlidir. Bunun sebebi sıcaklığın artmasının metan oluşumunu arttırması ve vaks seçiciliğini düşürmesidir.

Düşük sıcaklık FT sentezinde katalizör olarak demir ve kobalt katalizör kullanılabilmektedir. Elde edilmek istenen istenen ürünlere göre uygun katalizör seçimleri yapılmaktadır. Dizel ve vaks üretimi için kobalt katalizörler daha seçici davranmaktadır. Benzin ve düşük karbon sayılı hidrokarbonların üretilmesinde ise demir katalizör daha seçici bir özellik göstermektedir. Buna ek olarak yüksek sıcaklıklarda kobalt katalizörde aktivite kaybı olduğu için sadece düşük sıcaklık FT prosesi için uygunluk gösterirler. Düşük sıcaklık FT prosesinde reaktör olarak ise çok tüplü sabit yataklı reaktörler ve bulamaç tip reaktörler kullanılmaktadır [17].

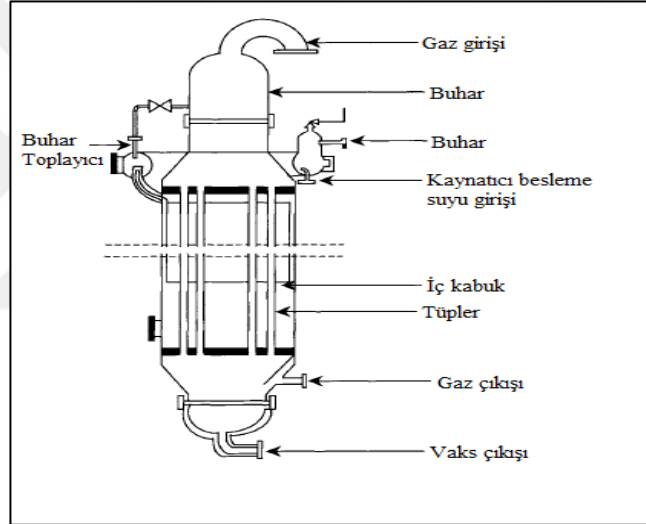
2.7.1.1 Çok tüplü sabit yataklı reaktör

En eski FTS reaktör tasarımlarından birisi sabit yataklı boru şeklindeki reaktördür. Uzun yıllar boyunca geliştirdikten sonra Ruhrchemie ve Lurgi, bu tasarımı ARGE yüksek kapasiteli FT reaktörü olarak nitelendirmişlerdir. Ve bu şekilde Sasol I' in başlangıcından beri kullanılmaktadır. Bu tipteki reaktörler, ısının uzaklaştırılması amacıyla bir su banyosunun içerisine daldırılmış Fe katalizörü ile dolu 2.000 adet tüp içerir. Reaktör içerisindeki su banyosunun sıcaklığı basıncın kontrol edilmesiyle muhafaza edilir. Sentez gazı reaktörün tepesinden girer, tüpler boyunca akar ve ürünler

reaktörün tabanından çıkarlar. Oluşan vaks miktarı toplam ürünlerin % 50'sini oluşturmaktadır. Çok tüplü sabit yataklı reaktörlerde dönüşüm verimliliği % 70 düzeyindedir. Reaktör 20-30 bar basınçta ve 220-260°C çalışma sıcaklıklarında çalıştırılır. Ek sıcaklık kontrolü, yüksek gaz hızları ve gaz geri dönüşümünü kullanarak elde edilmektedir. Geri kazanılmış gaz miktarı reaktöre verilen taze sentetik gazın 2,5 katı civarındadır. Katalizör ömrü yaklaşık olarak 70-100 gün arasındadır [9].

Çok tüplü reaktörler genellikle YSFT işlemleri için uygun değildir. Örneğin demir bazlı katalizörler için, karbon depolanması daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve bu durum katalizörün şişmesine ve reaktör tüplerinin tıkanmasına neden olmaktadır [4].

Çok tüplü sabit reaktörü şematik olarak Şekil 2.4'te gösterilmiştir [4].



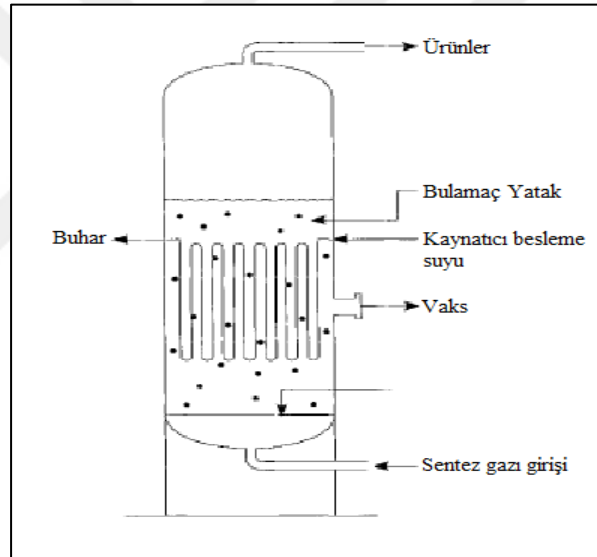
Şekil 2. 4 : Çok tüplü sabit yataklı reaktör [4].

2.7.1.2 Bulamaç tip reaktör

Düşük sıcaklık FT reaktörlerinin bir diğeri bulamaç tip reaktörlerdir. Bu 3 fazlı reaktörler, yüksek termal kapasiteli bir sıvı içerisinde dağılmış katı bir katalizörden oluşmaktadır. Sentez gazı sıvı faz boyunca kabarcıklar oluşturur ve sıvı içerisinde dağılmış halde bulunan katalizör ile iyi bir şekilde temas etmesi sağlanır. Bulamaç tip reaktörler FT prosesinde düşük metan üretimi ve yüksek vaks üretimini sağlayacak şekilde optimize edilmiştir. Bu reaktörlerdeki geliştirilmiş izotermal şartlar daha yüksek ortalama reaktör sıcaklıklarına izin vererek ürünlere daha yüksek dönüşüm sağlamaktadır. Bulamaç tip reaktör şematik olarak Şekil 2.5'te gösterilmiştir [4].

1950’lerde Sasolburg tesisinde, FT prosesiyle vaks üretimimçok tüplü sabit yataklı reaktörler kullanılmaktaydı. Bu reaktörlerden istenen verim alınıyor olmasına rağmen 1970’lerde bulamaç fazlı reaktörler için pilot bir tesis kurulmuş ve demir katalizör kullanılarak denenmesine karar verilmiştir. Bu denemelerde; ağır vaks seçiciliğinin ve sentez gazı dönüşüm yüzdesinin sabit yataklı reaktöre göre yüksek olduğu görülmüştür. Bunun yanında, reaktör yatırım maliyeti, kullanılan katalizör miktarı ve basınç düşüşü sabit yataklı reaktördekinin %25’i kadardır [2, 4].

Akışkan yataklı reaktörlerle kıyaslandığında, bulamaç reaktörler daha iyi sıcaklık kontrolü, katalizör yüklemesinin daha az yapılması ve özellikle katalizör yıpranma oranlarının az olması gibi avantajlar sunar. Sabit yataklı reaktörlerle karşılaştırma yapıldığında ise bulamaç reaktörler daha karmaşık yapıda olan çok tüplü sabit yataklı reaktörlere göre % 75 daha düşük maliyete sahiptir [9].



Şekil 2. 5 : Bulamaç tip reaktör [4].

2.7.2 Yüksek sıcaklık FT sentezi ve kullanılan reaktörler

Yüksek sıcaklık FT proseslerinde hafif alkenlerin veya benzinin üretilmesi için sabit yataklı veya bulamaç tip reaktörler kullanılmaz. İki fazlı akışkan yataklı reaktörler bu uygulamalar için tercih edilen düzeneklerdir. Bu reaktörler sabit akışkan yataklı reaktör ve dolaşımli akışkan yataklı reaktörlerdir [4].

Yüksek sıcaklık FT sentezi Çizelge 2.3’te görüldüğü gibi 300-350⁰C civarı sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Reaksiyon sıcaklığı yüksek olduğu durumda demir katalizörler tercih edilmektedir. Yüksek sıcaklık FT sentezinde benzin ve düşük karbon sayısına sahip hidrokarbonlar ürün olarak oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda

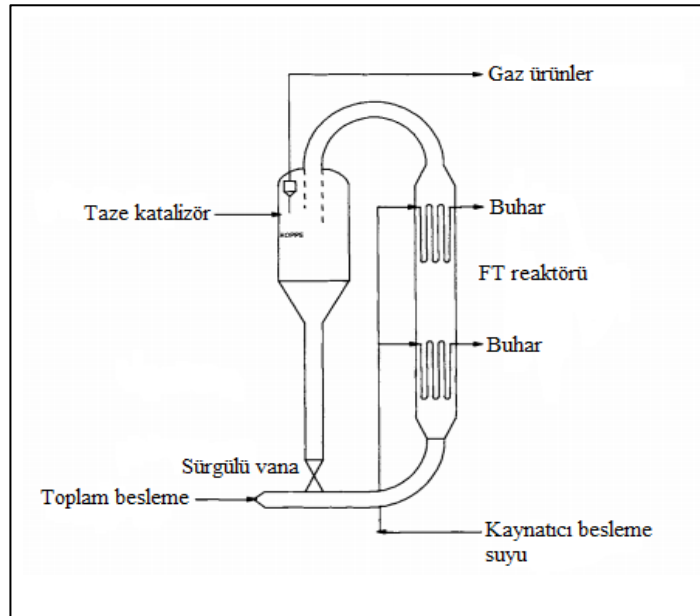
proseste kullanılan katalizörlerin aktivitesinde artış meydana geldiği için ürün çeşitliliği daha fazla olur [17].

2.7.2.1 Dolaşımli akışkan yataklı reaktör

Dolaşımli akışkan yataklı (DAY) reaktörler yüksek sıcaklıkta benzin ve hafif olefin üretimi için geliştirilmiştir [9].

Bu reaktörler, Sasolburg'ta 1950'lerde kullanılmaya başlanmış ve 30 sene boyunca başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Dolaşımli akışkan yataklı reaktörlerin adı Synthol reaktörü olarak değiştirilmiştir. Synthol reaktörleri Sasolburg tesislerinde demir katalizörü kullanılarak 340°C sıcaklıkta ve 2 MPa basınçta çalıştırılmıştır. Bu reaktörlerde katalizör denge borusundan aşağı inerek 200°C sıcaklıkta ön ısıtmaya tabi tutulmuş sentez gazı ile birlikte reaksiyon bölümüne sürüklenir. Daha sonra katalizör gaz üründen ayrılarak denge borusundan aşağıya doğru iner. Gazın içinde kalan katalizör partikülleri siklonlarda ayrılarak denge borusuna geri gönderilir. Reaksiyon sonucu açığa çıkan ısıнын %40'ı ısı değiştiriciler kullanılarak uzaklaştırılır. DAY reaktörleri dünyanın en büyük gazdan sıvı yakıt üretim tesisi olan Güney Afrika'daki Mossel Körfezi'ndeki proseslerde kullanılmaktadır [4].

Dolaşımli akışkan yataklı reaktör şematik olarak Şekil 2.6'te gösterilmiştir [4].



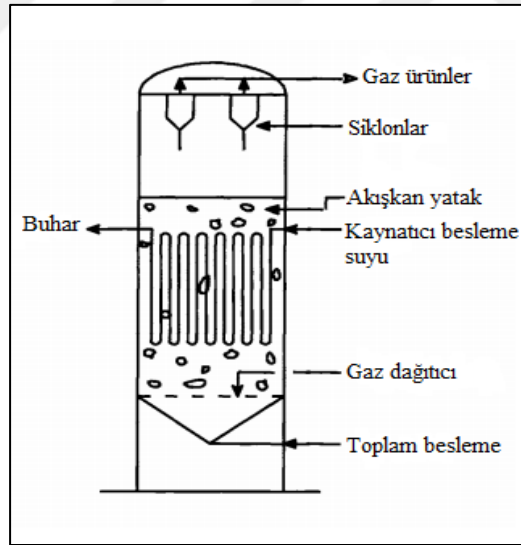
Şekil 2. 6 : Dolaşımli akışkan yataklı reaktör [4].

2.7.2.2 Sabit akışkan yataklı reaktör

Sabit akışkan yataklı (SAY) Sasol Gelişmiş Synthol reaktörü dolaşımli akışkan yataklı Synthol reaktörünün yerini almıştır. Sabit akışkan yataklı reaktörde gaz bir distribütör vasıtasıyla beslenir ve katalizör yatağı boyunca kabarcıklar oluşturur. Isı, katalizör yatağına batırılmış bir dahili ısı değıştirici ile uzaklaştırılır. SAY reaktörler aynı kapasitedeki için DAY reaktörlerin yarısı kadar maliyet ve boyuttadır. Ayrıca reaktör boyunca daha az sıcaklık değışimine ve daha düşük bir basınç düşüşüne sahip oldukları sebebiyle daha iyi termal verimliliğe sahiptirler. SAY reaktörlerindeki proses koşulları var olan DAY Synthol reaktörlerinde bulunan proses koşullarına benzerdir [9].

Sabit akışkan yataklı reaktörler ilk olarak 1950'lere kadar kullanılmıştır, ancak doğal gazdan sentez gazı üretimi maliyetlerinin belirgin bir şekilde artmasıyla 1980'lere kadar kullanımı durdurulmuştur.

SAY reaktörü, 1989'da Sasolburg'ta kullanılmaya başlanmıştır. Bu reaktörlerde, akışkan yataklardaki türbülans sayesinde ısı transferi çok yüksek olmaktadır. Sabit akışkan yataklı reaktör şematik olarak Şekil 2.7'de gösterilmiştir [4].



Şekil 2. 7 : Sabit akışkan yataklı reaktör [4].

3. FİSCHER TROPSCH KATALİZÖRLERİ

3.1 Katalizör Tipleri

FT prosesi sonucu oluşan ürün çeşitliliği oldukça fazladır. İstenen karbon aralığında ürünlerin oluşturulması için uygun katalizör ve reaktör seçimi, reaksiyon koşullarının optimum olması gibi faktörler oldukça önemlidir. Demir (Fe), Kobalt (Co), Nikel (Ni) ve Rutenyum (Ru) genellikle FT sentezinde kullanmak için en iyi katalitik malzemeler olarak kabul edilmektedir. Katalizör sentezinde kullanılacak olan aktif F-T metalinin seçimi; sentez gaz üretmek için kullanılan karbon kaynağı, metalin maliyetine ve proses sonucunda üretilmek istenen nihai ürünler olmak üzere bir dizi parametreye bağlıdır. Çizelge 3.1’de Ni, Fe, Co ve Ru bazlı FT katalizörlerinin başlıca özellikleri özetlenmiştir [21, 18, 28].

Çizelge 3. 1 : Ni, Fe, Co ve Ru bazlı FT katalizörlerinin başlıca özellikleri
[21, 18, 28].

Aktif Metal	Maliyet	FT Aktivitesi	Su-gaz Dönüşüm Aktivitesi	Hidrojenasyon Aktivitesi
Ni	++++	+	+/-	+++++
Fe	+	+	+++	+
Co	+++	+++	+/-	+++
Ru	+++++	+++++	+/-	+++

Rutenyum düşük reaksiyon sıcaklıklarında uzun zincirli hidrokarbonların üretildiği FT sentezi için herhangi bir promotöre ihtiyaç duymayan en etkin katalizörlerden biridir. Ancak çok pahalı ve bulunabilmesi dünyada sınırlı olan bir metaldir. Bu sebeple endüstriyel proseslerde kullanım için sürdürülebilir bir seçenek olarak görülmemektedir [19].

Nikel, FT prosesi için önerilen bir başka katalizör olmasına rağmen metan üretimine karşı istenmeyen yüksek seçiciliğe sahiptir. Bunun sebebi Ni katalizörü kullanıldığında karbon monoksitin oldukça kolay bir şekilde ayrışmasıyla çok yüksek

hidrojenasyon aktivitesinin oluşmasıdır. Ayrıca yüksek reaksiyon basıncında Ni katalizörü zehirli özellik gösteren nikel karbonil bileşikleri oluşturmaya eğilim göstermektedir [21].

Bu sebeplere bakıldığında kobalt ve demir endüstriyel ölçekli FT proseslerindeki uygulamalar için en iyi metaller olarak kabul edilmektedir ve karşılaştırıldıklarında FT prosesi için ikisinin birbirlerine göre birtakım avantaj ve dezavantajı bulunmaktadır. Demir bazlı katalizörler kobalt bazlı katalizörlerle kıyaslandıklarında, demir ekonomik açıdan daha çekici ve daha bol bulunabilen bir metal olmasına rağmen kobaltın FT aktivitesinin demirden yaklaşık üç fazla olduğu bilinmektedir. Demir katalizörler kobalt katalizörlerden daha hızlı deaktive olurlar, hızlı deaktivasyon önemli bir sorundur ve bu yüzden demir bazlı katalizörler aktivite ve seçiciliği arttırmak amacıyla daha fazla modifikasyon gerektirmektedir. Demir bazlı katalizörler parafinlere karşı çok düşük seçiciliğe sahiptir. Oksijen ve olefinlerin üretimini olumlu yönden desteklemektedir. Buna karşılık kobalt bazlı katalizörler parafinlere karşı iyi bir seçiciliğe, oksijen ve olefinlere karşı düşük seçiciliğe sahiptir. Dolayısıyla demir katalizörler olefinlerin üretimi için daha uygun bir seçimken kobalt katalizörler uzun zincir oluşturmak için tercih edilen bir seçenektir [21, 19, 22].

Demir katalizörler su gaz dönüşüm reaksiyonu (SGD) aktivitesine sahipken kobaltta bu durum gözlenmemektedir. Dolayısıyla kobalt katalizörlerinin kullanıldığı FT reaksiyonunda CO₂ üretimi meydana gelmez [22].

Demir ve kobalt arasında daha bilinçli bir seçim yapabilmek için sentez gazındaki karbon hammaddesinin hangi kaynaktan geldiği dikkate alınması gereken bir faktördür. Demir katalizörler biyokütle yada kömürden elde edilen H₂/CO oranı düşük (0.5-2.5) sentez gazı dönüşümleri için kullanıma elverişlidir. Kobalt ise yüksek H₂/CO oranlarında (2 ve daha yüksek) daha iyi katalitik performansla sahiptir ve karbon hammaddesi doğal gaz olan sentez gazı dönüşümlerinde daha iyi bir seçimdir [19].

Literatürde yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğunda kobalt esaslı katalizörlerin CO dönüşümü arttırmasıyla birlikte metan seçiciliğini düşürdüğü ve dolayısıyla C₅₊ seçiciliği arttırdığı sonucuna varılmıştır [4].

3.1.2. Kobalt Katalizörler

Kobalt katalizörler doğalgazdan sentez gazının (H₂/CO₂≈2.0-2.3) elde edildiği FT proseslerinde kullanılmaktadır. Kömür esaslı sentez gazında kullanılamamasının

nedeni kömürün içerdği çeşitli safsızlıklardan zehirlenme tehlikesinin olmasıdır. Yapılan çalışmalar neticesinde Co katalizörünün sadece düşük sıcaklık proseslerinde (200-240°C) kullanıldığı; yüksek sıcaklık proseslerinde kullanıldığında metan oluşumuna neden olduğu belirlenmiştir [12]

Co katalizör hidrojenasyonda yüksek aktiviteye sahip olduğundan lineer parafinlerin oluşmasını sağlar. Co esaslı katalizörler kullanıldığında daha uzun zincirli hidrokarbon ürünler elde edilmektedir. Bu da dizel ürün hedeflendiği zaman tercih sebebi olmalarını sağlamaktadır. Kobalt esaslı katalizörlerin su gaz dönüşüm aktivitelere çok düşüktür bu nedenle CO₂ seçicilikleri düşüktür bu nedenle de özellikle FT proseslerinde tercih edilen katalizör çeşididir. [29, 25]

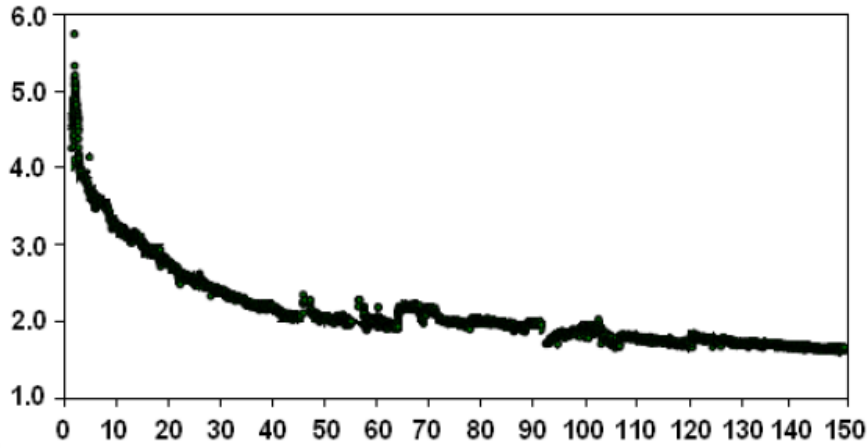
Ancak katalizör seçiminde malzemenin aktivitesi, seçiciliği gibi özellikleri yanında maliyeti de büyük önem taşımaktadır Kobalt katalizör, demir katalizörden çok daha pahalıdır. Bu nedenle kobalt katalizörler genel olarak Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ vb metal oksit destek malzemeleri ile birlikte kullanılır. Kullanılan en yaygın destekleyiciler silika (SiO₂), alümina (Al₂O₃), titanyum(II) oksit (TiO₂), çinko oksit (ZnO) ve bunların karışımlarıdır. Bu destekleyicilerin ortak özellikleri yüksek yüzey alanı sağlayabilmeleridir. Bu sayede Co katalizörü maliyetli olduğundan destekleyiciler ile yüklendiğinde ekonomik olarak prosesin yürütülmesine büyük yarar sağlamaktadır.

Ayrıca katalizör yüzeyinin temiz kalmasını sağlamak ve katalizörün kolay indirgenmesine yardımcı olması nedeniyle Pt, Ru, Re gibi soy metaller kobalt katalizöre promotör olarak az miktarda eklenmektedir [19, 28].

Destekli kobalt katalizörlerin hazırlanması literatürde kullanılan için en yaygın sentez yöntemi Islaklığa Kadar Emdirme (Incipient Wetness Impregnation) yöntemidir. İmpregnasyon sentez yöntemindeki işlem adımları sırasıyla kobalt nitrat tuzunun destek malzeme üzerine impregne edilmesi, kurutma, nitrat formların oksit forma getirilmesi için kalsinasyon işlemi ve son olarak da hidrojen ile indirgenerek kobalt metalik formunun elde edilmesidir [30].

Kobalt bazlı FT sentez katalizörleri birtakım sebepler sonucunda deaktive olmaktadır. Kobalt katalizörlerinin deaktivasyon sebepleri şu şekilde özetlenebilir: Kükürt, klorid ve nitratlı bileşiklerin kobalt zehirlenmesine sebep olması; aktif metal fazın sinterlenmesi; yüksek miktarda vaks oluşumu sonucu oluşan kirlenme. Literatüde

deneysel bir çalışmada test edilen Co/Al₂O₃ katalizörüne ait aktivite-zaman profili Şekil 3.1’de örnek olarak verilmektedir [30].



Şekil 3. 1 : Uzun süre test edilen bir Co/Al₂O₃ katalizörün tipik aktivite profili.

Wang vd. (1991) Co bileşiminin FT aktivitesi üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla yaptıkları çalışmada katalizördeki Co yüzdesini %1.5 ile %30 arasında değiştirerek bir seri halinde deneyler yapmışlardır. Deneylerde sentez yöntemi olarak Islaklığa Kadar Emdirme (Incipient Wetness Impregnation) yöntemi kullanılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde sadece %1.5 Co içeren katalizörün FT reaksiyonunda inaktif bir özellik gösterdiği, diğer katalizörlerin aktif yapıda olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak indirgenebilirliğin önemli ölçüde Co yüklemesine bağlı olduğu gözlemlenmiştir, Co yüklemesi arttırıldığında katalizörlerin indirgenme yüzdeleri artmış ve indirgenme sıcaklıkları düşük seviyelere kaymıştır. Seçiciliğe bakıldığında ise Co yüklemesi arttıkça C₅₊ seçiciliğinin arttığı; CH₄ seçiciliğinin ise azaldığı görülmektedir [31].

Tavasoli vd. (2007) alüminyum destekli kobalt katalizörün kullanıldığı FT sentezi üzerinde kapsamlı bir çalışma gerçekleştirmiştir. Ağırlıkça % 40'a kadar kobalt katalizörlere impregnasyon yöntemi ile ilave edilmiştir. Kobalt bileşiminin; kobalt oksit türlerinin indirgenebilirliği, kobaltın dağılımı, su-gaz dönüşüm (SGD) aktivitesi, FT reaksiyon aktivitesi ve seçiciliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kobalt ilavesinin arttırılması katalizörün indirgenebilirliği üzerinde olumlu etkilere sebep olmuştur. FT aktivitesinin maksimum değeri ağırlıkça %34 Co yüklemesi olduğunda başarılmıştır. Maksimum SGD aktivitesi ise %40 Co yüklemesinde ortaya çıkmıştır. Ayrıca seçiciliğe bakıldığında %40Co/Al₂O₃ katalizörünün C₅₊ seçiciliği %8Co/Al₂O₃ katalizöründen %60.8 daha yüksekken, %40Co/Al₂O₃ katalizöründe metan seçiciliği

%8Co/Al₂O₃ kobalt katalizörüne kıyasla yaklaşık %43.7 daha az meydana gelmiştir [32].

Tez kapsamında FT sentezinde kobalt bazlı katalizörlere ilave edilen promotörlerin etkilerini incelemek ve uygun promotörü seçmek amacıyla detaylı bir literatür araştırması yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'te özetlenmiştir [33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45].Yapılan literatür araştırmasında katalizör performansını etkileyen aktif metal yüzdesi, promotör tipi ve yüzdesi gibi çeşitli faktörlere de yer verilmiştir.

Çizelge 3. 2 : FT kobalt katalizörleri için literatür araştırması verileri [33, 34, 35, 36, 37, 38, 39].

Kaynak	Kobalt Yüzdesi	Promotör	Promotör Yüzdesi	Promotör Etkisi
[33]	%10	Rutenyum Platin Palladyum	%0.2	-Ru kobaltın indirgenabilirliğini önemli ölçüde arttırmıştır; Pt ve Pd ise kobaltın indirgenebilirliğine az bir etkide bulunmuştur. -Co metallerinin dağılımına baktığımızda Ru' nun dağılıma az bir etki yaptığını; Pt ve Pd' nin ise artırıcı yönde çok bir etki yaptığını söyleyebiliriz. -Pt ve Pd ilavesi CH ₄ seçiciliğini arttırmış; Ru ilavesi CH ₄ seçiciliğini değiştirmemiştir.
[34]	%15	Renyum	%0.2,0.5,1	-Re ilavesi CO dönüşümünü arttırmıştır. -Kobaltın indirgenme yüzdesini arttırmıştır. -CH ₄ , CO ₂ ve C ₅₊ hidrokarbon seçiciliği promotör ilavesiyle değişmemiştir.
[35]	%15	CeO ₂	Co/Ce = 0.28	-Az miktarda CeO ₂ ilave edilmesi Co ₃ O ₄ ' ün indirgenmesini engellemiş ve Co atomunun tanecik boyutunu ve elektron yoğunluğunu azaltmıştır. - CeO ₂ ; Co' nun dağılımını, H ₂ ' nin adsorpsiyon ve çözünümünü ve katalizör yüzeyindeki aktif bölge miktarını arttırmıştır.
[36]	%10	Altın	%0.2-5	-Katalizördeki Au içeriği arttığında Co dağılımı ve katalizör aktivitesi arttırmıştır. -Au yüklemesi %1' in üzerine çıkarıldığında katalizörün metan seçiciliği arttırmıştır.
[37]	%15	Platin	%0.1	-Pt ilavesi CO dönüşümünü arttırmıştır. -CH ₄ seiciliğini arttırmış, C ₅₊ hidrokarbon seçiciliğini azaltmıştır. -Kobaltın indirgenebilirliğini arttırmış ve katalizör performansına güçlü bir etki yapmıştır.
[38]	%20	Renyum	%0.5	-Re, katalizörün indirgenebilirliğini arttırmıştır. -Co dağılımını ve bu nedenle FT sentez aktivitesini arttırmıştır. -C ₅₊ seçiciliğini arttırmıştır.
[39]	%15	Bakır Gümüş Altın	Değişen yüzdelere	-Katalizöre az miktarda Cu eklenmesi CO dönüşümünü hafifçe azaltmış, eklenen Cu arttıkça dönüşümde daha fazla azalma gözlenmiştir. -Az miktarda Ag ve Au ilavesi hafif hidrokarbon seçiciliğini az miktarda azaltmış, C ₅₊ hidrokarbon seçiciliğini az miktarda arttırmıştır. Az miktarda Cu ilavesi ise CH ₄ seçiciliğini az miktarda arttırmış, C ₅₊ hidrokarbon seçiciliğini az miktarda azaltmıştır.

Çizelge 3. 3 : FT kobalt katalizörleri için literatür araştırması verileri - devamı [40, 41, 42, 43, 44, 45].

Kaynak	Kobalt Yüzdesi	Promotör	Promotör Yüzdesi	Promotör Etkisi
[40]	%10	Zirkonyum Potasyum	Zirkonyum (%1,5,15) Potasyum (0.05,0.1,5)	-Zr promotörü zayıf metal-metal ve metal-destek etkileşimlerine, katalizörün daha kolay indirgenmesine ve katalizörün özelliklerinin iyileşmesine sebep olmuştur. -Düşük K yüklemesi katalizörün aktivitesini arttırmıştır.Yüksek K yüklemesi güçlü metal-metal etkileşimlerine sebep olmuş ve katalizörün indirgenmesini zorlaştırmış, ikincil hidroenasyonları arttırmıştır. -Pt ve Ru kobaltın indirgenmesini önemli ölçüde arttırmıştır.
[41]	%10	Platin ve Rutenyum	%0.2	-Kobalt oksit türlerinin indirgenme sıcaklığını düşük sıcaklıklara kaydırmış ve katalizörün indirgenebilirliğini önemli ölçüde geliştirmişlerdir. -Pt ve Ru'un az miktarlarda ilavesi C ₅₊ hidrokarbon seçiciliğini arttırmıştır.
[42]	%25	Rutenyum Platin Palladyum Renyum	Rutenyum (%0.26) Platin (%0.) Palladyum (%0.27) Renyum (%0.48)	-Çalışmada ama Pd promotör aktivitesini Pt, Re ve Ru ile karşılaştırmaktır. -Pd ilavesi CH ₄ ve C ₂ - C ₄ hidrokarbon seçiciliğini arttırmıştır.. CH ₄ , CO ₂ ve C ₅₊ hidrokarbon seçiciliği promotör ilavesiyle değişmemiştir.
[43]	%25	Rutenyum Renyum Platin Palladyum	Promotör/Co atomik oranı =1/170	Re ve Ru promotörleri C ₅₊ hidrokarbon seçiciliğini arttırmış, CH ₄ seçiciliğini azaltmıştır. Pd ve Pt promotörlerinde ise tam tersi şekilde CH ₄ seçiciliği artarken C ₅₊ hidrokarbon seçiciliğininin azaldığı gözlemlenmiştir. -Pt ve Pd WGS aktivitesini çok az bir şekilde arttırmaktadır. Ru ve Re ise WGS aktivitesini hemen hemen hiç değiştirmemiştir.
[44]	%25	Platin Gümüş	Değişen yüzdelere	-Pt ilavesi CH ₄ ve CO ₂ seçiciliğini az miktarda arttırmış, C ₅₊ hidrokarbon seçiciliğini az miktarda azaltmıştır. -Ag ilavesi CH ₄ ve CO ₂ seçiciliğini azaltmış, C ₅₊ hidrokarbon seçiciliğini arttırmıştır.
[45]	%20	Mg,Ca,Si, Ba, Y,La,Ce,Ti ,V, Zn,Zr,Mo, Mn	%1	-V,Mn ve Mo ilave edilen Co/AlO ₃ ile edilmeyen Co/AlO ₃ karşılaştırıldığında dönüşüm frekansının (TOF) arttığı gözlemlenmiştir. -La ve V promotörleri işbirliği yaparak toplam katalizör aktivitesini, Co yüzey alanını ve dönüşüm frekansını (TOF) arttırmıştır.

3.2 Promotörler

Promotörler aktif fazın yapısında bir değişiklik meydana getirmek suretiyle yapısal bir etkiyle ya da elektronik etkileşim yoluyla aktif fazın elektriksel karakterini değiştirerek katalizörlerin aktivitesini arttırabilir ve seçiciliğini düzenleyebilirler. FT sentezinde Ru bazlı katalizörler ağır hidrokarbonların üretiminde promotörsüz olarak iyi bir şekilde görev alır, fakat Fe ve Co bazlı katalizörler genellikle optimum katalitik performansı elde edebilmek için alkali metal iyonları, soy metaller veya geçiş oksitleri gibi promotörlere ihtiyaç duyarlar [46].

FT sentezindeki promotörlerin işleyiş mekanizmaları ve etkilerinin tanımlanması istenilen seçicilikte ve aktiflikte FT katalizörlerin tasarımı açısından büyük bir önem teşkil etmektedir [18].

Co bazlı katalizörler için kullanılan tipik katalizörler soy metaller (Ru, Re, Pd ve Pt), ZrO_2 ve MnO_x gibi geçiş metali oksitleri ve bazı nadir bulunan toprak metal oksitleridir [18].

3.2.1 Soy Metaller (Ru, Re, Pt ve Pd)

Birçok çalışma soy metal (Ru, Rh, Pt ve Pd) ilavesinin kobalt türlerinin yapısı ve dağılımında, FT reaksiyon hızları ve seçiciliklerinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Promotör genellikle birlikte emdirme ya da art arda emdirme yöntemiyle ilave edilir. Soy metal promotör ilavesi kobalt oksit parçacıklarının daha kolay indirgenmesi, bimetalik parçacıkların ve alaşımların oluşumu, kobalt dağılımında artış, katalizör deaktivasyonunun engellenmesi gibi sonuçlara sebep olmaktadır [28].

Tsubaki vd. (2001) Co/SiO₂ katalizörüne eklenen farklı soy metallerin promotör etkileriyle ilgili ayrıntılı bir karşılaştırma yapmışlardır. CO hidrojenasyon hızının artış sırasını $Co/SiO_2 < Pt-Co/SiO_2 < Pd-Co/SiO_2 < Ru-Co/SiO_2$ olarak bulmuşlardır [18].

Yapılan birtakım çalışmalar Ru ve Re soy metal promotör ilavesinin Co metal tuzlarının FT sentezinde aktif faz olan Co⁰ kümelerine indirgenebilirliğini hızlandırdığını ve aynı zamanda Co⁰ dağılımını arttırdığını göstermektedir. Bir katalizörün yüzeyindeki Co yoğunluğu artışının sadece FT aktivitesini arttırmakla kalmayıp aynı zamanda C₅₊ hidrokarbon seçiciliğini arttırırken CH₄ seçiciliğini azalttığı Iglesia tarafından yapılan çalışmada öne sürülmüştür [18].

Borg vd. (2009) yaptıkları bir çalışmada %20Co/Al₂O₃ katalizörüne ağırlıkça %0.5 oranında Re ilave ederek promotör etkisini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar Re metalinin katalizörü ve katalitik performansı çeşitli şekillerde etkilediğini göstermiştir. Re katalizörün indirgenebilirliğini arttırmıştır. Ayrıca kobalt dağılımını ve böylece FT sentez aktivitesi arttırmıştır [38].

Zhang vd. (2011) tarafından gerçekleştirilen çalışmanın amacı karbon nanotüp destekli kobalt katalizöre birlikte impregnasyon yöntemiyle Ru ve Pt ilave ederek promotör etkisini gözlemlemektir. Katalizörlerdeki Co içeriği %10 iken promotör içeriği %0.2'dir. Çalışmadaki FT aktivite testleri sabit yataklı mikroreaktörde yapılmıştır.

Aktivite test sonuçlarında Pt ve Ru'un ilavesinin C₅₊ hidrokarbon seçiciliğini arttırdığı tespit edilmiştir. Teste ek olarak katalizörlere uygulanan TPR karakterizasyonu sonucunda kullanılan promotörlerin Kobalt oksit türlerinin indirgenme sıcaklığını düşük sıcaklıklara kaydırması ve katalizörün indirgenebilirliğini önemli ölçüde geliştirdiği ortaya konmuştur [41].

Ma vd. (2012) %25 Co içeren katalizör üzerine promotör/Co=1/170 oranında Ru, Re, Pt ve Pd ilave etmişlerdir. Re ve Ru promotörlerinin C₅₊ hidrokarbon seçiciliğini arttırdığı ve CH₄ seçiciliğini azalttığı rapor edilmiştir. Pd ve Pt promotörlerinde ise tam tersi şekilde CH₄ seçiciliği artarken C₅₊ hidrokarbon seçiciliğinin azaldığı gözlemlenmiştir. Pt ve Pd SGD aktivitesini çok az bir şekilde arttırmış, Ru ve Re ise WGS aktivitesini hemen hemen hiç değiştirmemiştir [43].

Das vd. . (2003) yaptıkları çalışmada Re promotörünün FT reaksiyonun etkisini incelemişlerdir. %15 Co içeren katalizöre değişik yüzdelerde Re (%0.2, 0.5, 1) eklenmiştir. Yapılan incelemelerle CO dönüşümünün ve kobaltın indirgenme yüzdesinin arttığı görülmüştür. CH₄, CO₂ ve C₅₊ hidrokarbon seçiciliği promotör ilavesiyle değişmemiştir [34].

Jacobs vd. . (2012) Pd promotör aktivitesini Pt, Re ve Ru ile karşılaştırmak amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Sonuçlara bakıldığında Pd ilavesinin CH₄ ve C₂-C₄ hidrokarbon seçiciliğini arttırdığı görülmektedir [42].

Song vd. (2008) farklı miktarlarda Ru içeren γ -Al₂O₃ ve SiO₂ destekli Co katalizörleri hazırlayarak FT prosesindeki aktivitelerini değerlendirmeyi amaçlamışlardır. Her iki katalizör için de Ru ilavesi Co dağılımını arttırmıştır fakat alüminyum destekli Co katalizörleri, silisyum destekli katalizörlere kıyasla daha yüksek dağılım göstermişlerdir. Ru ilavesinin promotörsüz katalizöre göre CO dönüşümünü arttırdığı da elde edilen bir diğer sonuçtur. Alümina destekli katalizörde Ru yüzdesi 0.42 olduğunda dönüşüm maksimum değere ulaşmıştır ve daha fazla ilave edildiğinde CO dönüşümü tekrardan düşmeye başlamıştır [47].

3.2.2 Metal Oksitler

Soy metallerin yanı sıra birçok metal oksitin Co katalizörünün yapısını ve katalitik davranışını düzenlediği bilinmektedir [18].

MgO, Al₂O₃ ve TiO₂ gibi metal oksit promotörlerin Co/SiO₂ katalizörünün katalitik performansını arttırdığı bilinmektedir [48, 49]. Co/SiO₂ katalizörüne MgO ilavesinin

CO dönüşümünü arttırdığı ve CO₂ seçiciliğini önemli ölçüde azalttığı bulunmuştur [48]. Buna ek olarak Co/SiO₂ katalizörü üzerine Al₂O₃ ya da TiO₂ ilavesi indirgenebilirliği biraz azaltmalarına rağmen Co türlerinin dağılımında artış sağlamaktadır [49, 50]. Bulamaç fazlı reaksiyonlarda CO hidrojenasyon aktivitesi Co/SiO₂'ye Al₂O₃ ya da TiO₂ ilavesiyle arttırılmaktadır. Al₂O₃ ilavesi durumunda CH₄ seçiciliği de az miktarda azaltılabilmektedir. Co/Al₂O₃'e küçük bir miktarda SiO₂ (kütlece %5-20) ilavesi CO dönüşümünü arttırıp CH₄ seçiciliğini azaltmaktadır [51].

Goodwin vd. (1996) ağırlıkça %20Co/SiO₂ katalizörü üzerine La₂O₃ ilave ederek (La/Co = 0-0.75) bir inceleme yapmışlardır. İnceleme sonucunda kobalt zaman veriminin arttığı, CH₄ ve C₂-C₄ hidrokarbon seçiciliklerinin azaldığı bulunmuştur [18].

Ernst vd. (1999) kütlece %25 Co/SiO₂ katalizörüne kütlece %4.5-38.2 aralığında CeO₂ ilave ederek FT prosesinde nasıl bir iyileşme göstereceğini belirlemek için bir araştırma yapmışlardır. Yapılan deneylerle CeO₂ ilavesinin CO dönüşümünü önemli bir şekilde değiştirmemesine rağmen ürün seçiciliğinde değişim meydana getirdiği bulunmuştur. CeO₂ ilavesinden sonra hidrokarbon dağılımında C₅₊ fraksiyonunda değişim olmuş, C₅-C₁₃ seçiciliği artmıştır. Fakat bununla beraber CeO₂ varlığında CH₄ ve C₂-C₄ hidrokarbon seçiciliğinde de önemli bir artış meydana gelmiştir [52].

Shen vd. (2001, 2006) emdirme yöntemiyle hazırlanan CeO_x-Co/SiO₂ (kütlece %10.5-15 Co ; Ce/Co=0.2-0.6) katalizörlerinde CeO₂'nin oldukça farklı düzenleyici etkilerini rapor etmişlerdir. Co/SiO₂ katalizörüne CeO₂ ilave edilmesi Co dönüşümünü ve ağır hidrokarbonların seçiciliğini arttırmıştır. CeO₂ varlığı benzin (C₅-C₁₀) yüzdesini azaltmıştır. Ayrıca CeO₂ kobalt türlerinin indirgenebilirliğini az oranda kısıtlamış fakat Co dağılımını arttırmıştır [18].

Kobalt bazlı katalizörlerde genellikle kullanılmakta olan promotörler ve sebep oldukları etkiler Çizelge 3.4'te özetlenmiştir [18].

Çizelge 3. 4 : Kullanılan başlıca promotörlerin Co esaslı FT katalizörlerinin katalitik davranışlarına etkisi [18].

Promotör	Bilinen Etkileri
Soy metaller (Ru, Re, Pt ve Pd)	• Ya Co prokürsörlerinin indirgenmesini arttırarak yada kalsinasyon veya indirgeme sırasında CoO_x veya Co^0 kümelenmesini engelleyerek Co türlerinin dağılımına olanak sağlayarak CO dönüşüm aktivitesinde artma. • Ru yada Re için, Co bölge yoğunluğundaki artış sayesinde C_{5+} seçiciliğinde artma ve CH_4' ünkinde azalma; Pt ve Pd için (yüksek hidrojenasyon yeteneğiyle) C_{5+} seçiciliğinde azalma • Köprü-kimyasal olarak soğurulmuş CO' da artma ve böylece CO çözülme yeteneğinde artma • Co^0 veya karbon tortusunun tekrar oksitlenmesini engelleyerek deaktivasyonu geciktirme • Güçsüz Co-ZrO₂ etkileşimleriyle kuvvetli metal-destek etkileşimlerinin yer değiştirmesi yoluyla Co indirgenebilirliğinin artmasıyla CO dönüşüm aktivitesinde artma • Co bölge yoğunluğundaki artış yada hidrojenasyon yeteneğindeki azalış sayesinde C_{5+} seçiciliğinde artma
ZrO ₂	• Azalmış olan hidrojenasyon yeteneği yüzünden olefin/paraffin oranında artma • SiO₂ veya Al₂O₃ destekli katalizörler üzerinde Co^0 ölçüsünde artma fakat AC-destekli katalizörler üzerinde Co^0 ölçüsünde azalma; AC-destekli katalizörler üzerinde CO çözülüm yeteneğinde artma • Aktif ara ürünlerin konsantrasyonunda artma fakat esas Co aktivitesinde değişiklik yapmama
MnO _x	• Muhtemelen Co türlerinin bazı $\text{Co}^{\delta+}$ formlarına elektronik modifikasyonu yoluyla hidrojenasyon yeteneğinde azalmayla C_{5+} seçiciliğinde artma ve CH_4' te azalma • Azalmış olan hidrojenasyon yeteneği yüzünden parafine olefin oranında artma • Eğer Mn içeriği düşükse CO dönüşüm aktivitesinde muhtemelen artma
Nadir toprak element oksitleri (La ₂ O ₃ ve CeO ₂)	• La₂O₃' ün Co-destek etkileşimleriyle modifiye edilmesi durumunda C_{5+} seçiciliğinde ve olefin/parafin oranında artma • CeO₂' nin ürün seçiciliğine etkisi karmaşıktır ve katalizör hazırlama tekniğine bağlıdır. Uygun bir hazırlama metodu ara distilatlar için yüksek seçiciliğe yol açabilir • Uygun bir içerik ve hazırlama tekniğiyle Co dönüşüm aktivitesinde artma

3.3 Destek Malzemeler

Katalizörlerin hem yapısı hem de performansı destekten etkilenmektedir. Destek malzemeler katalizördeki metal dağılımını, katalizörün morfolojik ve elektronik özelliklerini etkilemektedir. Katalizör yapısında bulunan destek malzemeler birçok işlevi yerine getirmektedir fakat en önemli görevleri aktif metal için yüksek yüzey alanının korunmasıdır. Katalizatör desteğinin bir diğer ana işlevi, kobaltın indirgeme işleminden sonra katalizör içerisinde stabil kobalt metal parçacıklarının üretilmesidir [22].

Destek malzemesi seçiminde göz önünde tutulması gereken faktörler aşağıda sıralanmıştır [19].

- Aktif metalin dağılım ve indirgenabilirlik özelliklerinin iyileştirilmesi
- Katalizörün mekanik dayanımının korunması
- Katalizörde yüksek yüzey alanının sağlanması
- Aktif fazların reaksiyon sırasında morfolojik değişime karşı stabilitelerinin korunması
- Ekzotermik olan FT reaksiyonu için ısı ve kütle transferinin geliştirilmesi

Aktif faz ile destek arasındaki kimyasal etkileşimin FT reaksiyonu sırasında son derece önemli olduğu belirlenmiştir. Güçlü bir etkileşim, aktif fazın indirgenme kolaylığını etkilerken, zayıf bir etkileşim aktif fazın zayıf dağılmasına yol açabilir [19].

Destek malzemeler fiziksel ve kimyasal etkilerin dışında aktif metalin elektronik durumunu da değiştirebilmektedir ve böylece CO ayrışma kabiliyetini etkilerler. Tüm bunlara ek olarak, desteğin gözenek yapısı önemli ölçüde indirge aktif fazın boyutunu ve indirgenebilirliğini değiştirmek suretiyle FT reaksiyonundaki katalitik performansı ve reaksiyon sonucunda oluşan ürün dağılımını değiştirebilir [18].

FT sentezi için kullanılan başlıca destekler arasında SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , aktif karbon ve zeolitler bulunmaktadır [53].



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada Fischer Tropsch sentezinde kullanmak amacıyla promotörsüz ve rutenyum (Ru) promotörlü olacak şekilde kobalt (Co) katalizörler sentezlenmiştir. Katalizör destek malzemesi olarak gama alüminyum oksit ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) kullanılmıştır. Öncelikle promotörsüz kobalt katalizörler için aktif metal (kobalt) bileşimi ve destek parçacık boyutunun katalizörün aktivite ve seçiciliğine etkisinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla üç farklı parçacık boyutu ve üç farklı kobalt yüzdesine sahip promotörsüz katalizörler sentezlenmiştir. Daha sonra Fischer Tropsch sentezinde promotör etkisini incelemek amacıyla sentezlenen promotörsüz katalizörlere rutenyum promotörü ilave edilmiştir. Sentez yöntemi olarak Islaklığa Kadar Emdirme (Incipient Wetness Impregnation) yöntemi seçilmiştir.

Sentez işlemlerinin ardından hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları yapılmış, FT performans testleri gerçekleştirilmiştir. Performans testleri esnasında ve sonrasında ürün analizleri yapılmış ve hidrokarbon dağılımları belirlenmiştir.

Bu bölümünde deneysel çalışmalarda kullanılan malzeme ve ekipmanlar özetlenmiş, katalizör test düzeneği tanıtılmış ve karakterizasyon çalışmalarında yapılan analizler ile ilgili bilgilere yer verilmiştir.

4.1 Kimyasallar

Deneyisel çalışmalar için kullanılan kimyasallar ve özellikleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 1 : Kullanılan kimyasallar ve özellikleri.

Kimyasal	Formül	Üretici Firma	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Cobalt(II) nitrat hekza hidrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	291.03
Rutenyum(III) nitrosil nitrat	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	Alfa Aesar	317.09
Gama-alümina oksit	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alfa Aesar	101.96
Su	H_2O	De- iyonize su	18

FT prosesi sırasında kalsinasyon, indirgeme ve reaksiyon işlemlerinde çeşitli gazlara gereksinim vardır. Kullanılan gazlar ve kullanım amaçları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4. 2 : Kullanılan gazlar ve uygulama alanları.

Gaz	Kullanılma Amacı
Kuru Hava	Kalsinasyon besleme gazı
Nitrojen	Reaksiyon için inert gaz
Karbon monoksit	Reaksiyonu besleme gazı
Hidrojen	İndirgeme ve reaksiyon besleme gazı

4.2 Kullanılan Cihazlar

Yapılan çalışmalar esnasında karakterizasyon işlemlerinde ve reaksiyon sonrası ürün analizlerinde birtakım laboratuvar cihazları kullanılmıştır. Cihazların modelleri ve bulundukları kuruma ait bilgiler Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 4. 3 : Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar.

Yapılan Analiz	Cihazın Markası/Modeli	Yer Aldığı Kurum
BET	IGA03	TÜBİTAK
Yüzey alanı	Gravimetrik Analizer	MAM Enerji Enstitüsü
ICP	Perkin Elmer Optima 2100 DV	TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü
Gaz ürün GC	Agilent Technologies 7890A	TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü
Sıvı ve vaks ürün GC	Agilent Technologies 7890A	TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü

4.3 Katalizör Sentezi

4.3.1 Alümina destekli kobalt katalizörlerin hazırlanması

Yapılan tez çalışması kapsamında γ -Al₂O₃ destekli kobalt katalizörler sentezlenmiştir. Katalizörler Islaklığa Kadar Emdirme (Incipient Wetness Impregnation) yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Kobalt kaynağı olarak kobalt nitrat hekza hidrat (Co(NO₃)₂.6H₂O) tuzu kullanılmıştır. Sentez öncesinde γ -Al₂O₃ destek malzemesi 1 saat süresince 500°C' de kalsine edilmiştir. Her sentez için kobalt nitrat tuzu belirlenen miktarlarda saf su içerisinde çözülerek çözelti hazırlanmıştır (x ml çözelti / x gr destek malzemesi). Hazırlanan çözelti yaklaşık 30 dk süresince ultrasonik banyoda tutularak homojenize edilmiştir. Bu işleme paralel olarak γ -Al₂O₃ ultrasonik banyoda vakum altında aynı süreyle tutulmuş, ortamdaki nem ve hava uzaklaştırılarak katalizör porlarının açılması sağlanmıştır. Hazırlanan çözelti peristaltik pompa yardımıyla akış hızı 0.5 ml/dk olacak şekilde destek malzemesinin üzerine ilave edilmiştir. İmpregnasyon işlemi sona erdiğinde katalizör ultrasonik banyoda 1.5 saat süreyle vakum altında bekletilmiştir. Sentez işlemi bittikten sonra katalizör 100°C' lik etüvde gece boyunca kurumaya bırakılmıştır.

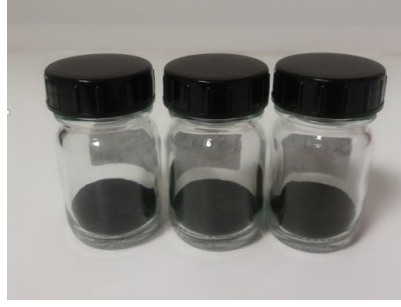
Üç farklı kobalt yüzdesi (%10, 15, 20) ve üç farklı destek parçacık boyutu (50-150 μ , 150-250 μ , 250-355 μ) için aynı yöntem kullanılarak katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen promotörsüz katalizör örnekleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4. 1 : Sentezlenen promotörsüz katalizörler.

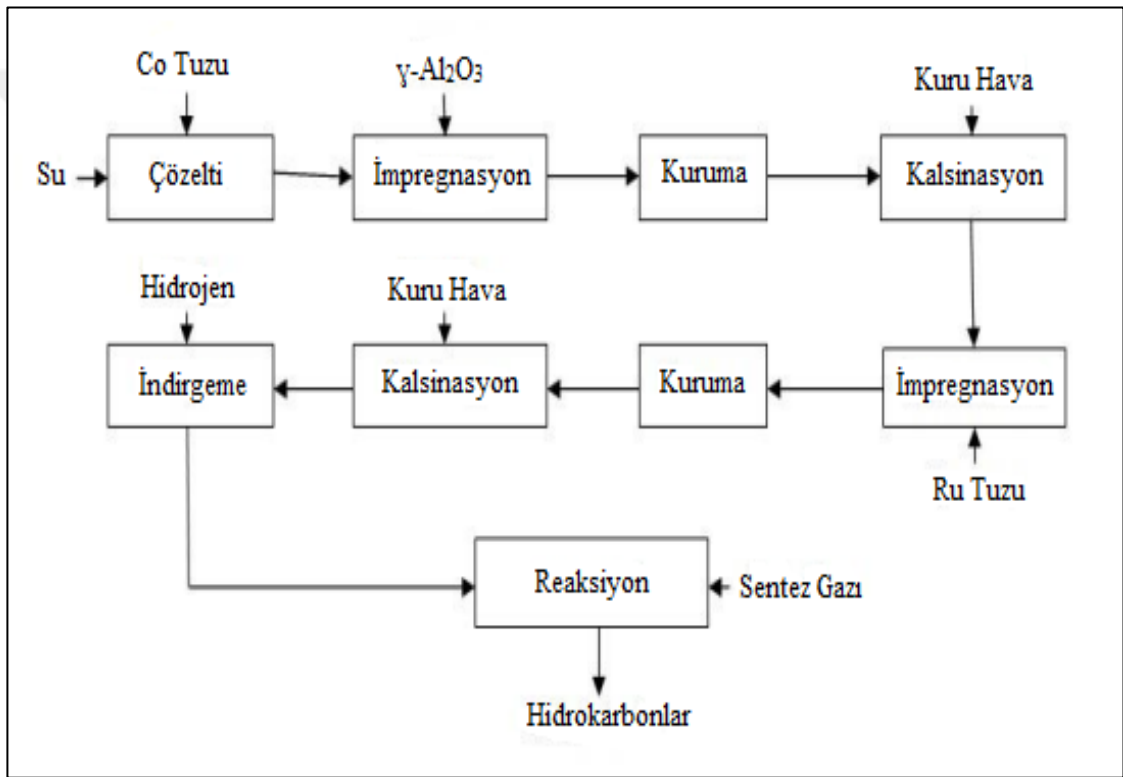
4.3.2 Rutenyum promotörlü kobalt katalizörlerin hazırlanması

Promotör olarak Rutenyum seçilmiş ve promotörsüz olarak en iyi aktiviteye sahip iki kobalt katalizörü belirlenerek bunlara ilave edilmiştir. Belirlenen iki katalizör ağırlıkça %10’luk Co/ γ -Al₂O₃ (50-150 μ) ve %20’lik Co/ γ -Al₂O₃ (250-355 μ) katalizörleridir. Rutenyum kaynağı olarak Rutenyum(III) nitrosil nitrat (Ru(NO)(NO₃)₃) tuzu kullanılmıştır. Rutenyum promotörlü katalizör sentezi için de Islaklığa Kadar Emdirme (Incipient Wetness Impregnation) yöntemi kullanılmıştır. Promotör ilave edilmeden önce Co/ γ -Al₂O₃ katalizörleri 4 saat süresince 400°C’ de kalsine edilmiştir. Promotörsüz katalizör sentezinde gerçekleştirilen işlemler sırasıyla tekrar edilmiştir. Öncelikle kalsine edilen Co/ γ -Al₂O₃ katalizörü 30 dk süreyle ultrasonik banyoda vakum altında tutulmuş ve hazırlanan rutenyum çözeltisi aynı debi (0.5 ml / dk) olacak şekilde peristaltik pompa yardımıyla Co/ γ -Al₂O₃ katalizörü üzerine empregnasyon edilmiştir. Sentezlenen Ru- Co/ γ -Al₂O₃ katalizörü 1.5 saat süreyle ultrasonik banyoda vakum altında bekletildikten sonra etüve alınarak gece boyunca 100°C’ de bekletilerek kuruması sağlanmıştır. Katalizöre rutenyum ilavesi üç farklı yüzdede (%0,3, 0,6 ve 0,9) yapılmıştır. Sentezlenen rutenyum promotörlü katalizörler Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4. 2 : Sentezlenen rutenyum promotörlü katalizörler.

Katalizörlerin sentezlenmesi ve test düzeneğine hazır hale getirilmesi amacıyla yapılan işlemler Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4. 3 : FT sentezi için katalizör üretim süreçleri.

4.3.3 Sentezlenen Katalizörler

Tez çalışması kapsamında daha önce de belirtildiği gibi sentezlenen promotörsüz katalizörler üç farklı parçacık boyutuna sahiptir ve her parçacık boyutu için üç farklı yüzdede kobalt içeren alümina destekli katalizör hazırlanmıştır. Daha sonra %10Co/Al₂O₃ ve %20Co/Al₂O₃ katalizörlerine farklı yüzdelerde rutenyum impregnasyonu yapılmıştır. Böylelikle elde edilen 15 adet katalizör ve bu katalizörlere ait destek parçacık boyutu, aktif metal ve promotör yüzdesi gibi temel yapısal özellikler Çizelge 4.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 4. 4 : Sentezlenen katalizörler ve yapısal özellikleri.

Katalizör Adı	Ağırlıkça Kobalt Bileşimi (%)	Ağırlıkça Rutenyum Bileşimi (%)	γ -Al ₂ O ₃ Parçacık Boyutu (μm)
%10Co/Al ₂ O ₃	10	-	50-150
%15Co/Al ₂ O ₃	15	-	50-150
%20Co/Al ₂ O ₃	20	-	50-150
%10Co/Al ₂ O ₃	10	-	150-250
%15Co/Al ₂ O ₃	15	-	150-250
%20Co/Al ₂ O ₃	20	-	150-250
%10Co/Al ₂ O ₃	10	-	250-355
%15Co/Al ₂ O ₃	15	-	250-355
%20Co/Al ₂ O ₃	20	-	250-355
%0.3Ru10Co/Al ₂ O ₃	10	0.3	50-150
%0.6Ru10Co/Al ₂ O ₃	10	0.6	50-150
%0.9Ru10Co/Al ₂ O ₃	10	0.9	50-150
%0.3Ru20Co/Al ₂ O ₃	20	0.3	250-355
%0.6Ru20Co/Al ₂ O ₃	20	0.6	250-355
%0.9Ru20Co/Al ₂ O ₃	20	0.9	250-355

4.4 Karakterizasyon Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlere uygulanan karakterizasyon işlemleri aşağıda açıklanmıştır.

İndüktif Eşleşmiş Plazma Analizi (ICP): Katalizörlerin içerdikleri aktif metal (kobalt) ve promotör (rutenyum) miktarlarının tespiti Perkin Elmer Optima 2100 DV cihazı kullanılarak yapılmıştır. Yapılan analizde Co ve Ru metalleri için uygun standart çözeltiler hazırlanarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Metal okumaları oluşturulan bu kalibrasyon eğrisine göre %99,5 doğruluk oranıyla yapılmıştır. ICP analizinde kullanılan cihaz Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. 4 : Perkin Elmer Optima 120 DV.

BET Yüzey Alanı: Hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı ölçümleri IGA03 Gaz Sorpsiyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için daha önceden kalsine edilen katalizör numuneleri yaklaşık 45 mg olarak tartılmış ve cihaza yükleme yapılmıştır. Numune 120°C de 12 saat boyunca degaze edilip daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sonrasında numune sıcaklığı sıvı azot eşliğinde -190°C'ye getirilerek yüzey alanı bu sıcaklıktaki azot adsorpsiyon isotherminden faydalanılarak bulunmuştur. BET analizinde kullanılan cihaz Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4. 5 : IGA03 Gravimetrik Analizer.

Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR): Katalizörlerin indirgenme sıcaklıklarını belirlemek için sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar IGA03 Gaz sorpsiyon cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TPR

analizinde kullanılan cihaz Şekil 4.5'te gösterilmiştir. TPR analizi yapılmadan önce katalizörler 4 saat süresince 400°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir. Analiz için 100 mg katalizör örneği tartılarak cihaza yüklenmiştir. Katalizörler vakum altında (10^{-6} torr) 5 °C/dk ısıtma hızıyla ortam sıcaklığından 120°C'ye ısıtılmış ve ağırlık kaybı sabitlenene kadar bu sıcaklıkta tutulmuştur. Daha sonra hacimce %10 H₂ içeren Argon+H₂ karışımı 50 ml/dk besleme hızıyla ortama beslenirken, numune sıcaklığı 5°C/dk ısıtma hızıyla 900°C'ye çıkarılmıştır. Bu sırada sisteme bağlı olan MS cihazı ile çıkan gazdaki H₂ ve H₂O konsantrasyonlarındaki değişim sinyaller halinde takip edilmiştir.

X-Işını Kırınımı (XRD): Tez kapsamında sentezlenen katalizörlerin kristal yapısını belirlemek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler İstanbul Teknik Üniversitesi'nde bulunan Panalytical X'Pert Pro marka XRD cihazında gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümleri için daha önce kalsine edilen katalizörler kullanılmıştır. Spektrumlar $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ arasında değişen 2θ açısıyla 3°/ dk tarama hızında Cu/K α radyasyonunda incelenmiştir. XRD analizinde kullanılan cihaz Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4. 6 : Panalytical X'Pert Pro.

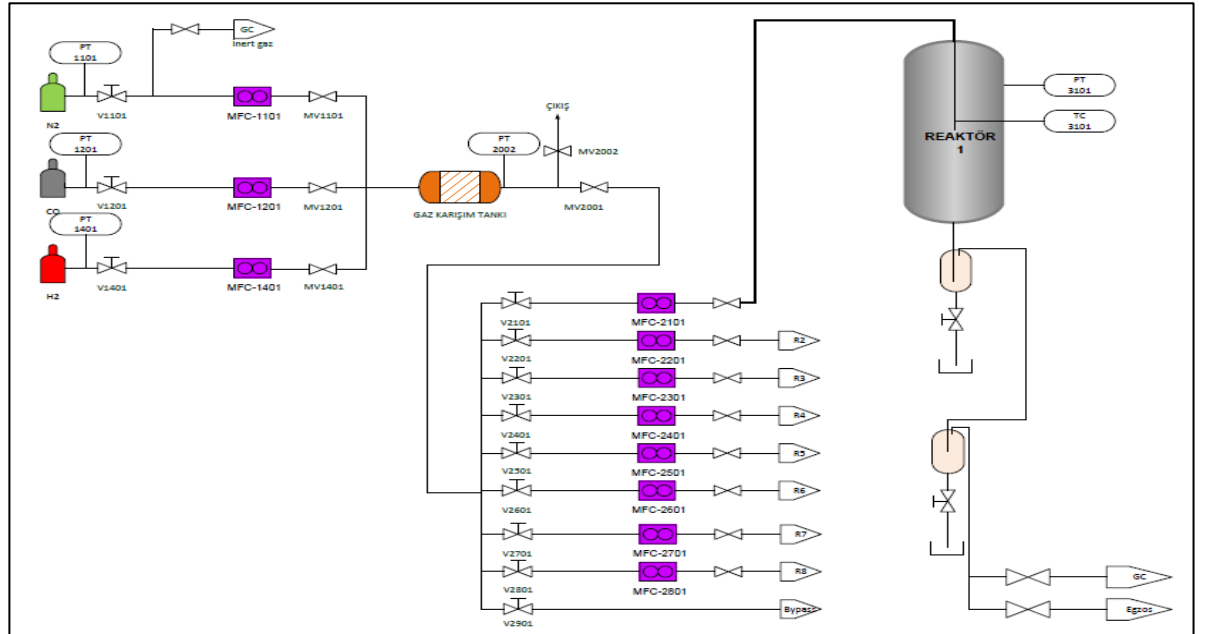
4.5 Katalizör Test Sistemi

Tüm katalizörlerin aktivite testi Amtech RS8 Paralel Sabit Yatak Reaktör Sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan test sistemi Şekil 4.7'de ve test sisteminin akış diyagramı Şekil 4.8'de resmedilmiştir. Sistem gaz besleme bölümü, sıvı besleme

bölümü, reaktörler, ürünlerin toplandığı bölüm ve kontrol sistemi olmak üzere çeşitli bölümlerden meydana gelmektedir.

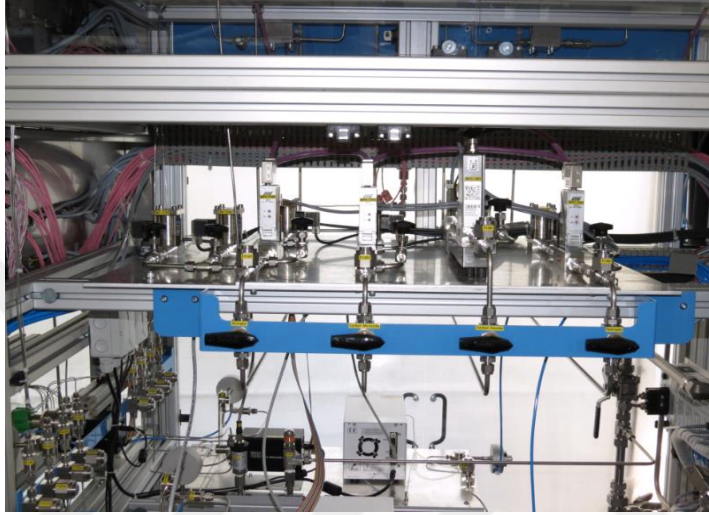


Şekil 4.7 : FT reaksiyonlarında kullanılan test sistemi.



Şekil 4.8 : FT reaksiyonlarında kullanılan test sistemi akış diyagramı.

Gaz besleme bölümü: Karbon monoksit, hidrojen, karbon dioksit ve azottan oluşan ana besleme gazları sisteme Şekil 4.9’da gösterilen kütle akış kontrolörleri aracılığıyla verilmektedir. Her gaz besleme hattında filtre, çek valf, kapatma vanası ve ince ayar valfli bir baypas bulunmaktadır. Reaktif gaz karışımını sekiz reaktöre birbirinden bağımsız olarak istenen debilerde beslemek amacıyla her reaktörün kendine ait kütle akış kontrolörü bulunmaktadır. Tüm reaktörlerde besleme gazları reaktöre verilmeden önce 200°C'ye kadar ön ısıtma işlemi gerçekleştirilmektedir.



Şekil 4.9 : Besleme gazlarının kütle akış kontrolörleri.

Reaktörler: Sistemde 550°C sıcaklığa ve 100 bar basınca kadar dayanıklı, sistematik bir şekilde katalizör testi yapmayı sağlayan sekiz adet reaktör bulunmaktadır ve SS316L paslanmaz çelikten üretilmiştir. Reaktörlerdeki katalizör yatak hacimleri en fazla 5 ml katalizör içerecek şekildedir ve kullanılan katalizör malzemesi toz halde veya çeşitli boyutlarda katı parçacıklar şeklinde olabilir. Katalizörler reaktör içerisine yerleştirilirken her biri için aynı yatak boyunun sağlanmasına önem verilerek alt ve üst kısımlarına seramik cam yünü yerleştirilmiştir. Her reaktörün bir ısıtma sistemi vardır ve sıcaklık her reaktör için farklı ayarlanabilmektedir. Sıcaklık, katalizör yatağına yerleştirilmiş bir termokupl kullanılarak her bir reaktör kanalı için ayrı ayrı ölçülebilir, ayarlanabilir ve kontrol edilebilir. Reaktör giriş ve çıkış hatları, herhangi bir hatta veya reaktör gövdesinde yoğunlaşmayı önlemek için ısıtılmaktadır. Basınç bütün reaktörlerde bağımsız olarak ölçülür. Her reaktör hattında bir basınç göstergesi ve sistem çıkışında bir geri basınç regülatörü bulunmaktadır ve her reaktör için basınç ayrı ayrı kontrol edilebilmektedir. Kullanılan reaktörler ve bağlantı kısımları Şekil 4.10’da resmedilmiştir.

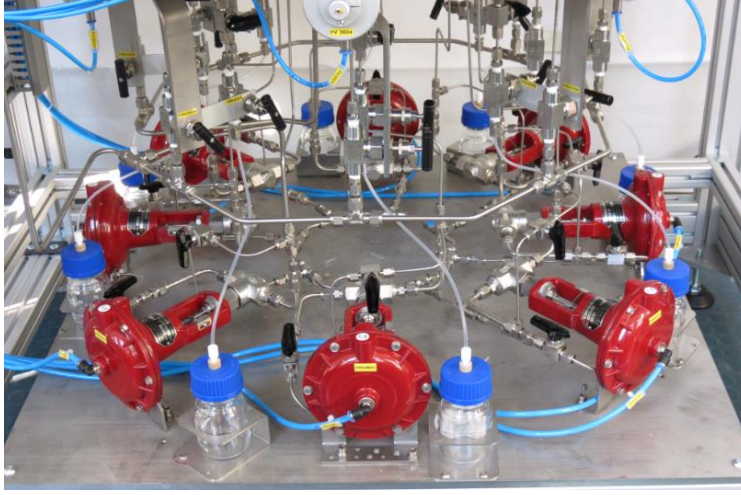


Şekil 4. 10 : Test sistemindeki reaktör bağlantıları.

Ürün toplama bölümü: FT reaksiyonu sonucunda gaz, sıvı ve vaks olmak üzere üç farklı fazda ürün elde edilmekte ve birbirinden ayrı hatlardan ilerleyerek ürün toplama kısmına ulaşmaktadırlar. Oluşan gaz ürünler sistem çıkışında bulunan geri basınç regülatöründen sistemi terk ederek egzozu veya analiz yapılmak üzere GC ye gönderilmektedir. Analiz işlemi için, her reaktör hattı gaz ürününü GC'ye vermek için ortak bir çok konumlu vanaya bağlanmıştır. Sistemdeki GC hattı basınç düşürücü, filtre, çek valf ve bir emniyet vanasından oluşmaktadır. Sistemdeki sıvı ve vaks ürün toplama kısmında sıcak ve soğuk kapanlar bulunmaktadır. Sıcak kapanlar 200°C' de sabit tutulmakta ve reaksiyon sonucu oluşan ağır hidrokarbonlardan oluşan vakslar burada toplanmaktadır. Soğuk kapanlar ise oluşan su ve sıvı haldeki hidrokarbonları toplamakta olup 5°C' de tutulmaktadır. FT prosesinde üretilen vaks ve sıvı ürünler Şekil 4.11'de ve ürün sistemin toplama bölümü Şekil 4.12'de gösterilmektedir.



Şekil 4. 11 : Üretilen vaks ve sıvı ürünler.



Şekil 4. 12 : Sıvı ve vaks ürün toplama bölümü.

Kontrol sistemi: Reaksiyon süresince gerekli olan sıcaklık, basınç, debi ve diğer tüm sistem parametrelerinin sağlanması, stabil durumda tutulması, değiştirilmesi ve verilerin kaydedilmesi bir kontrol sistemi vasıtasıyla yapılmaktadır. Tüm otomatik sistem elemanları, elektronik olarak programlanabilir mantık denetleyicileri (PLC) ile kontrol edilebilir ve bu da süreç kontrolü ve veri toplama yazılımını çalıştıran harici bir bilgisayar ile iletişim kurar. Gerçekleştirilecek olan sistem başlatma, reaksiyon gerçekleştirme ve sistem kapatma adımları bilgisayar üzerinden sıvı ve gaz akış oranları, ön ısıtma ve reaktörlerin sıcaklık ve basınçları gibi önceden belirlenmiş değerlerin seçimi ile programlanmaktadır. Sistem, gaz ve sıvının akışını kontrol etmek, basınç ve sıcaklıkları ayarlamak için proses parametreleri için bir grafik kullanıcı arayüzü (GUI) içermektedir. Gerçekleştirilen işlemler sırasındaki tüm proses parametreleri kayıt altına alınmaktadır. Test sisteminin kontrol arayüzü tüm akış oranlarını, basınçları ve sıcaklıkları, ekipman durumunu ve seçilen mevcut reaktörü gösteren basitleştirilmiş bir sistem akış sayfası şeklindedir. Sistemde kullanılan kontrol arayüzü ve tet sistemi akış diyagramı Şekil 4.13'te gösterilmiştir.



Şekil 4. 13 : Test sistemi kontrol ara yüzü.

4.6 Testlerin Yürütülmesi

FT aktivite testlerine başlanmadan önce katalizörlere bazı ön işlemler uygulanmıştır. Bu işlemlerin birincisi kalsinasyon işlemidir. Buradaki amaç destek malzemesi yüzeyinde hidroksit fazda bulunan metallerin indirgenabilir oksit fazlara dönüştürülmesidir. Ayrıca, kalsinasyon işlemi sırasında bir ara sıcaklık basamağı olan 250°C civarında impregnasyonda kullanılan metal tuzlarından gelen nitrat yapılarının uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Kalsinasyon işlemi sırasında reaktörler 90 dakikada 450°C'ye ısıtılmış ve 4 saat süresince bu sıcaklıkta sabit bir şekilde tutulmuştur. Besleme gazı olarak kuru hava kullanılmış ve kalsinasyon bitene kadar atmosferik basınçta sistemden 3 L/sa debide geçirilmiştir.

İkinci ön işlem katalizörlere uygulanan indirgeme işlemidir. İşlemin amacı katalizörlerdeki aktif olmayan kobalt oksit fazının aktif metalik kobalta dönüştürmektir. İndirgeme işlemi sırasında reaktörler 90 dakikada 400°C'ye ısıtılmış ve 12 saat süresince bu sıcaklıkta sabit bir şekilde tutulmuştur. İndirgeme boyunca 4.5 L/sa debisindeki hidrojen gazı atmosferik basınçta katalizörler üzerinden geçirilmiştir.

Ön hazırlık işlemleri bittikten sonra sistemin sıcaklığı reaksiyonun gerçekleştirileceği sıcaklığa düşürülmüştür. Katalizör performans testleri 200, 220 ve 240°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Tüm testler 20 bar basınçta gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon için besleme gazları CO, H₂ ve N₂ gazlarıdır. Bu gazlar belirlenen oranlarda

(%60H₂:%30CO:%10N₂, V/V/V) 25 barda tutulan bir ön tanka doldurulur, buradan da her bir reaktöre ait kütle akış kontrolörü ile 3L/sa besleme hızıyla reaktörlere beslenir. Sıcaklık ve basınç değerleri dengeye gelene kadar test düzeneği gözlem altında tutulmuştur. Her bir aktivite testi için ortalama reaksiyon süresi 120 saat civarındadır.

4.7 Aktivite ve Seçicilik Hesaplamaları

Test sisteminde bulunan iki adet kapandan sıcak olan 200 °C, soğuk kapana ise 5°C’de reaksiyon süresince sabit bir değerdedir. Daha önce de bahsedildiği gibi sıcak kapanda zincir uzunluğu C₁₈’in üzerinde olan hidrokarbonlar yoğunlaşırken soğuk kapanda C₄-C₁₈ arasındaki hidrokarbonlar yoğunlaşmaktadır. Yoğuşan bu katı ve sıvı ürünlerin analizleri sıvı GC aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. İkinci kapanda yoğunlaşmayan gaz ürünler (C₁-C₄ gazları) sistemi terk ederken gaz analizleri hat üzerinde bulunan GC ile yapılmaktadır.

Dönüşüm hesaplamaları, C₁-C₄ aralığındaki gaz ürünlerin bileşimi ve seçicilik değerleri reaksiyon sırasında yapılan GC analiz sonuçlarında göre hesaplanmıştır. Analizler periyodik olarak yapılmıştır ve GC analiz sonuçları üç ölçüm sonucunun ortalaması şeklinde verilmiştir. Dönüşüm hesaplamaları yapılırken reaksiyona giren ve çıkan gazların kütle denklikleri üzerinden gidilmiştir. Kütle denkliklerini çıkarmak amacıyla inert olduğu için reaktöre beslenen N₂ gazı hesaplamalarda temel olarak alınmıştır. CO ve H₂ dönüşümleri aşağıda verilen 4.1 ve 4.2 denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$X_{CO} = [F_{CO,g} - (y_{CO,\phi} \cdot F_{N_2} / y_{N_2,\phi})] / F_{CO,g} \quad (4.1)$$

$$X_{H_2} = [F_{H_2,g} - (y_{H_2,\phi} \cdot F_{N_2} / y_{N_2,\phi})] / F_{H_2} \quad (4.2)$$

Yukarıda verilen eşitlik 4.1 ve 4.2 için;

X_a: a bileşeninin dönüşümünü,

F_{ai}: a bileşeninin reaktör girişindeki molar akış hızını,

F_{ao}: a bileşeninin reaktör çıkışındaki molar akış hızını,

y_a: a bileşeninin oranını göstermektedir.

FT sentezi ile üretilen hidrokarbonların dağılımı vaks, sıvı ve gaz faz ürünlerin GC analizleri ile hesaplanmıştır. Hidrokarbonları toplam karbon içeriği oluşan CO₂ hariç dönüşen CO miktarına eşittir. Testler sırasında kobalt katalizörler kullanıldığı için

oluşan CO₂ miktarı ihmal edilebilecek kadar küçüktür ve hesaplamalarda herhangi bir etkisinin olmadığı söylenebilir. Hesaplamalar yapılırken öncelikle dönüşen CO miktarı hesaplanır, karbon içeriği bazında denklemler kurularak üretilen hidrokarbon miktarı bulunur ve son olarak oluşan gaz ürünlerin GC sonuçlarına bakılarak elde edilen gaz ürün miktarı hesaplanmış olur.

Örnek olarak karbon dioksit ve metanın seçicilikleri aşağıdaki görülen denklem 4.3 ve denklem 4.4'teki gibi hesaplanmıştır.

$$S_{CH_4} = n_C \cdot y_{CH_4, \phi} \cdot M_{N_2} / (y_{N_2, \phi} \cdot F_{CO} \cdot X_{CO}) \quad (4.3)$$

$$S_{CO_2} = n_C \cdot y_{CO_2, \phi} \cdot M_{N_2} / (y_{N_2, \phi} \cdot F_{CO} \cdot X_{CO}) \quad (4.4)$$

Yukarıda verilen eşitlik 4.3 ve 4.4 için;

S_a a bileşenin seçiciliği,

N_a karbon sayısını, ,

M_a a bileşenin molar debisi(mol/saat),

Denklem 4.5 görüldüğü gibi C₅+seçiciliği, gaz fazındaki komponentlerin (C₁-C₄) seçiciliklerinin birden çıkarılması ile elde edilmiştir.

$$S_{C_5+} = 1 - (S_{CO_2} + S_{C_1-C_4}) \quad (4.5)$$

Sıvı fazda toplanan sıvıların miktarı ölçülerek, kütle dengesinin sağlanması yapılmıştır.



5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 Katalizörlerin Karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında katalizörlere; sentez parametreleri ve promotör ilavesinin yüzey alanında meydana getirdiği etkinin tespit edilmesi için BET yüzey alanı analizi, aktif metal ve promotör bileşiminin tespit edilmesi için eşleşmiş çift plazma (ICP) analizi, katalizörlerin kristal yapısını belirlemek amacıyla X-ışını kırınımı (XRD) analizi ve katalizörlerin indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi için sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizi yapılmıştır.

Katalizörlerin kobalt ve rutenyum içerikleri ICP analizi yapılarak saptanmıştır. Sentez sırasında hedeflenen ve analiz sonucunda elde edilen metal içerikleri Çizelge 5.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 5. 1 : Hedeflenen ve sentezlenen katalizörlerin kobalt bileşimleri.

Hedeflenen Katalizör	Sentezlenen Katalizördeki ağırlıkça Co miktarları (%)
%10Co/Al ₂ O ₃ (50-150μ)	10.0
%15Co/Al ₂ O ₃ (50-150μ)	14.6
%20Co/Al ₂ O ₃ (50-150μ)	19.3
%0.3Ru10Co/Al ₂ O ₃ (50-150μ)	10.0Co0.28Ru
%0.6Ru10Co/Al ₂ O ₃ (50-150μ)	10.0Co0.57Ru
%0.9Ru10Co/Al ₂ O ₃ (50-150μ)	10.0Co0.88Ru
%10Co/Al ₂ O ₃ (150-250μ)	9.8
%15Co/Al ₂ O ₃ (150-250μ)	14.9
%20Co/Al ₂ O ₃ (150-250μ)	19.2
%10Co/Al ₂ O ₃ (250-355μ)	9.3
%15Co/Al ₂ O ₃ (250-355μ)	14.2
%20Co/Al ₂ O ₃ (250-355μ)	19.4
%0.3Ru20Co/Al ₂ O ₃ (250-355μ)	19.4Co0.27Ru
%0.6Ru20Co/Al ₂ O ₃ (250-355μ)	19.4Co0.58Ru
%0.9Ru20Co/Al ₂ O ₃ (250-355μ)	19.4Co0.86Ru

ICP analiz sonuçları incelendiğinde hedeflenen Co içeriklerine oldukça yakın miktarda yükleme yapıldığı tespit edilmiştir. Hedeflenen %10Co/Al₂O₃ katalizörleri için sentezlenen Co yüklemesinin %9.3, %9.8 ve %10 değerlerinde olduğu analiz sonucunda gözlemlenmiştir. Dolayısıyla sapma miktarının en fazla değeri %7 olmuştur. %15Co/Al₂O₃ katalizörleri için hedef %15 yükleme yapmak iken sonuçlar %14.2, %14.6 ve %14.9' dur ve sapma miktarı en fazla %5.3 civarındadır. Son olarak sentezlenmek istenen %20Co/Al₂O₃ katalizörlerindeki sonuç değerleri %19.2, %19.3 ve %19.4 değerlerinde elde edilmiştir. %20'lik katalizörleri için hedeften sapma miktarının maksimum değeri %4 olarak hesaplanmıştır.

Hazırlanan bütün katalizörlerin yüzey alanlarını ölçmek amacıyla IGA03 Gaz Sorpsiyon cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Analiz için önceden kalsine edilen 45 mg numune tartılarak yükleme yapılmış ve 12 saat süreyle 120°C'de degaz edilmiştir. Bu sürenin sonunda numune öncelikle su banyosuyla oda sıcaklığına soğutulup daha sonra sıvı azot beslenesi yapılarak -190°C'ye soğutulmuştur. Yüzey alanı ölçüm işlemi bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve azot adsorpsiyon izotermi üzerinden yüzey alanı hesap edilmiştir. Yüzey alanı ölçüm sonuçları Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Promotörsüz katalizörlerin analiz sonuçlarına bakıldığında katalizörün sentezinde kullanılan Al₂O₃ destek malzemesinin yüzey alanının her parçacık boyutunda kobalt içeren katalizörlerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Katalizörlere kobalt ilave edilmesiyle kobalt oksit parçacıkları alümina gözeneklerinin içerisinde bir yığın oluşturarak gözenekleri kapatmış ve yüzey alanını azaltmıştır.

Bununla birlikte rutenyum ilavesi yüzey alanını önemli ölçüde arttırmıştır. Bu duruma sebep olarak, rutenyum promotörünün kobalt katalizörlerine katılmasıyla birlikte kobalt dağılımında olumlu bir etkinin ortaya çıkması gösterilebilir [28]. Literatürde Parnian vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada da rutenyum ilavesinin Co/Al₂O₃ katalizörlerinin yüzey alanları üzerinde arttırıcı etki yaptığı gözlenmiş ve gerçekleştirilen tez çalışmasıyla uyumlu sonuçlar elde edilmiştir [5].

150-250µ katalizörler için; %10 oranında kobalt ilave edildiğinde yüzey alanı 242.75 m²'den 184.83 m²'ye düşmüştür fakat ilave edilen kobalt yüzdesi %20'ye kadar arttırıldığında yüzey alanının çok fazla değişmediği analiz sonuçlarında görülmektedir.

250-355 μ katalizörler için; alüminaya kobalt ilave edilmesinin yüzey alanı üzerindeki etkisi bu parçacık boyutunda etkisini oldukça fazla göstermiştir. Bu boyuttaki alumina yüzey alanı 264.84 iken sırasıyla %10, 15, 20 Co ilavesiyle 207.21, 196.98 ve 152.56 değerlerine düşmüştür.

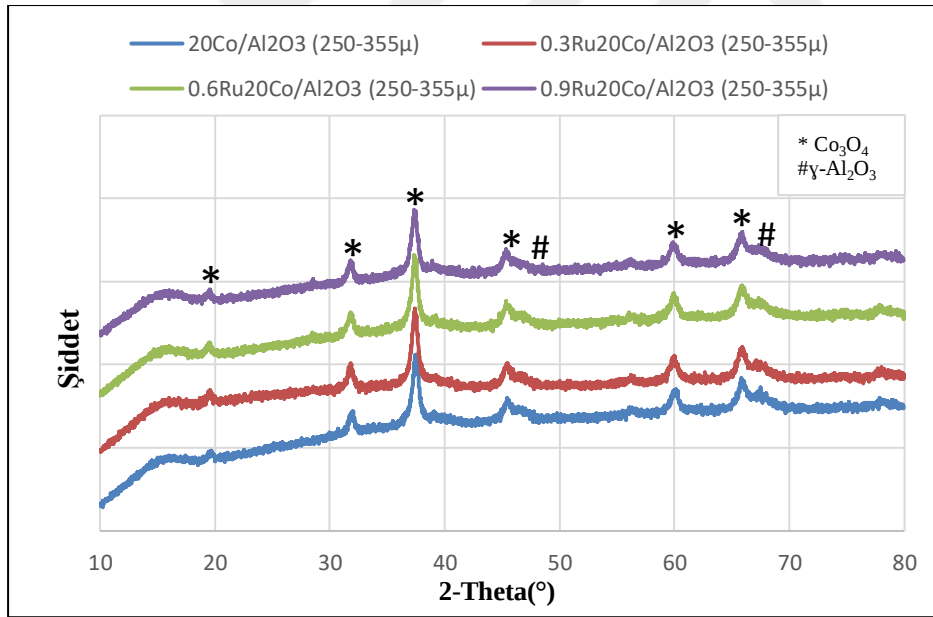
Çizelge 5. 2 : Sentezlenen katalizörlerin ve destek malzemelerinin yüzey alanı sonuçları.

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
50-150 μ alümina	257.28
%10Co/Al ₂ O ₃ (50-150 μ)	185.83
%0.3Ru10Co/Al ₂ O ₃ (50-150 μ)	209.55
%0.6Ru10Co/Al ₂ O ₃ (50-150 μ)	215.51
%0.9Ru10Co/Al ₂ O ₃ (50-150 μ)	229.62
%15Co/Al ₂ O ₃ (50-150 μ)	209.48
%20Co/Al ₂ O ₃ (50-150 μ)	194.87
150-250 μ alümina	242.75
%10Co/Al ₂ O ₃ (150-250 μ)	184.83
%15Co/Al ₂ O ₃ (150-250 μ)	194.00
%20Co/Al ₂ O ₃ (150-250 μ)	181.72
250-355 μ alümina	264.84
%10Co/Al ₂ O ₃ (250-355 μ)	207.21
%15Co/Al ₂ O ₃ (250-355 μ)	196.98
%20Co/Al ₂ O ₃ (250-355 μ)	152.56
%0.3Ru20Co/Al ₂ O ₃ (250-355 μ)	176.81
%0.6Ru20Co/Al ₂ O ₃ (250-355 μ)	152.27
%0.9Ru20Co/Al ₂ O ₃ (250-355 μ)	225.37

Şekil 5.1’de verilen XRD analiz sonuçları, %20Co/Al₂O₃ (250-355 μ) baz katalizörü ve baz katalizöre %0.3, 0.6, 0.9 Ru ilave edilen promotörlü katalizörlere aittir. Analiz öncesi katalizörler kalsine edilmiştir. XRD desenlerine bakıldığında, kobalt katalizörlerin hepsinin üzerinde γ -Al₂O₃ ve Co₃O₄ parçacıklarının karakteristik pikleri

görülmektedir. Herhangi bir katalizör numunesi için CoAl_2O_3 ve RuO_2 'nin XRD pikleri tespit edilmemiştir. Promotör içermeyen $\%20\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (250-355 μ) katalizörü ve promotör içeren katalizörlerin hepsi hemen hemen aynı XRD desenlerini sergilemiştir.

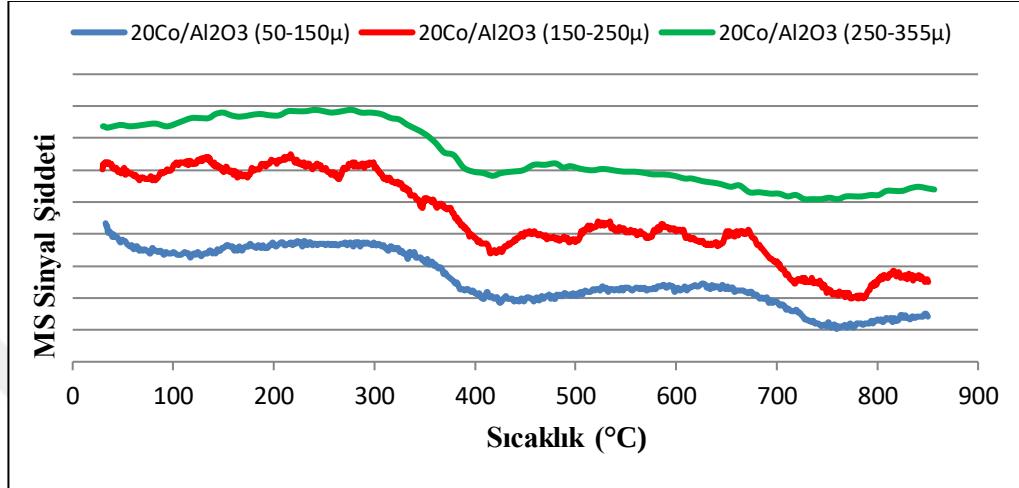
19.5°, 31.9°, 37.4°, 45.4°, 60.0° ve 65.9°'lik kırınım noktaları Co_3O_4 parçacıklarının farklı kristal düzlemlerine karşılık gelirken 46.6° ve 67.6°'lik kırınım noktaları ise $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ parçacıklarının farklı kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir. Katalizörlerdeki düşük içeriğinden dolayı Ru oksitlerinde dair hiçbir pik gözlemlenmemiştir [55]. Katalizörlerin XRD kırınım desenlerinde bakıldığında; destek olarak $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün varlığını doğrulamıştır. Ortaya çıkan pikler incelendiğinde kalsinasyon sonrasında katalizörde tespit edilebilir tek kristal kobalt türünün Co_3O_4 olduğu görülmektedir. Analiz sonuçlarında ortaya çıkan pik değerleri literatürle karşılaştırıldığında piklerin yerlerinin ve değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu ortaya çıkmıştır [56, 38, 37, 57, 55, 58, 59].



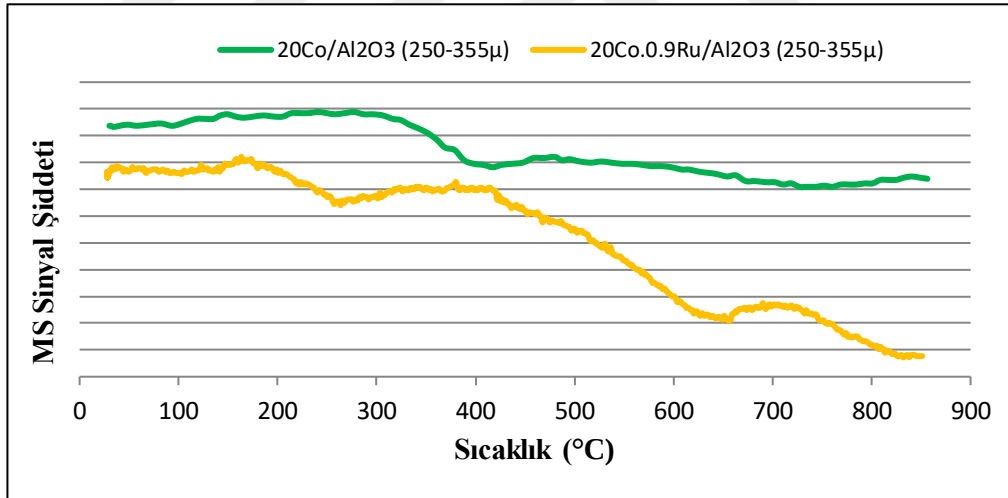
Şekil 5.1 : $\%20\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (250-355 μ) katalizörü için XRD sonuçları.

Hazırlanan katalizörlerdeki oksit fazların indirgenebilirliği TPR yöntemiyle çalışılmış, elde edilen indirgenme profilleri Şekil 5.2 ve 5.3'te gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde 410°C ve 750°C civarında 2 ana indirgenme piki olduğu görülmektedir. TPR profillerindeki birinci pikin Co_3O_4 türlerinin CoO 'ya indirgenmesini temsil ederken; ikinci pikin ise CoO türlerinin Co metaline indirgenmesini gösterdiği

düşünülmektedir [54]. Kobalt metalinin indirgenme kademeleri denklem 5.1 ve 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5. 2 : %20Co/Al₂O₃ katalizörü için TPR sonuçları.



Şekil 5. 3 : %20Co/Al₂O₃ katalizörü için TPR sonuçlarına promotör etkisi.

Şekil 5.2 incelendiğinde 3 farklı destek boyutuna sahip %20 Co/Al₂O₃ katalizörünün de TPR profillerinin birbirine oldukça yakın oldukları görülmektedir. Birinci indirgeme pikleri 50-150 μ, 150-250 μ ve 250-355 μ boyutu için sırasıyla 416, 413 ve 407°C civarındadır. İkinci indirgeme pikleri ise yine aynı sırayla 747, 746 ve 743°C’dir.

Şekil 5.3’te Ru promotörü ilavesinin katalizörün indirgenme davranışı üzerinde nasıl bir etkiye sahip olduğu ortaya konmuştur. Analiz sonucu elde edilen TPR profiline

bakıldığında katalizör üzerindeki Ru promotörünün varlığının indirgeme pik noktalarını daha düşük sıcaklıklara indirdiği görülmektedir. Ru ilavesi 250-355 μ destek boyutu için birinci indirgeme pik sıcaklığını 407°C'den 260°C'ye düşürürken ikinci indirgeme pik sıcaklığını 743°C'den 651°C'ye düşürmüştür.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde promotör ilavesinin katalizör indirgeme sıcaklığı üzerindeki etkisinin incelendiği birçok çalışma olduğu görülmektedir. Parnian vd. (2014) yaptıkları bir çalışmada Co/Al₂O₃ katalizörüne çeşitli yüzdelerde Ru ilave etmiş ve promotörün ve promotör miktarının indirgenme üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Rutenyumun ilave edilen katalizörlerde indirgenme sıcaklıklarının düştüğü görülmüştür [47]. Tavasoli vd. (2005) Co/Al₂O₃ katalizörüne % 0.5 Ru ilave ederek indirgenme pik sıcaklıklarının promotörsüz katalizöre kıyasla nasıl değiştiğini incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda Ru'nun kobalt katalizörüne eklenmesinin her iki TPR tepe noktasını da daha düşük sıcaklıklara kaydırıldığını ortaya çıkarmıştır. Co/Al₂O₃'e ağırlıkça% 0.5 Ru ilave edilmesi, birinci TPR pik sıcaklığını 440°C'den 382°C'ye ve ikinci pik sıcaklığını 640°C'den 629°C'ye düşürmüştür [58]. Analizler sonucu elde edilen TPR profili yorumlanıp literatürle karşılaştırıldığında sonuçların başka çalışmalarla da uyumlu olduğu görülmektedir [47,54,58].

5.2 FT Sentezinde Katalizörlerin Aktivite Sonuçları

Tez kapsamında sentezlenen Ru promotörlü ve promotör içermeyen alümina destekli kobalt katalizörlerin FT sentezindeki aktivitesini, hidrokarbon ürün seçiciliğini belirlemek amacıyla performans testleri yürütülmüştür. Performans testlerindeki amaç aktif metal bileşiminin, destek parçacık boyutunun, promotör yüklemesinin, sıcaklık ve sentez gazı bileşimi gibi reaksiyon koşullarının FT aktivitesi üzerindeki etkisinin incelenmesidir. Bu amaçla performans testleri 3 seri halinde yapılmıştır. Öncelikle promotör içermeyen alümina destekli kobalt katalizörler için FT performans testleri yürütülmüştür. Performans testindeki reaksiyon koşullarına bakıldığında sıcaklık=220°C, basınç=20 bar, H₂/CO=2,değerindedir ve tüm katalizörler aynı şartlarda test edilmiştir. Promotörsüz katalizörlerin aktivite sonuçları bölüm 5.2.1'de ayrıntılı olarak anlatılmıştır. İkinci seri testlerde Ru içeren katalizörlere de promotörsüz katalizörlerle aynı reaksiyon şartlarında olacak şekilde performans testleri uygulanmıştır. Promotörlü katalizörlerin aktivite sonuçları bölüm 5.2.2'de ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Son olarak reaksiyon koşullarının etkisini incelemek

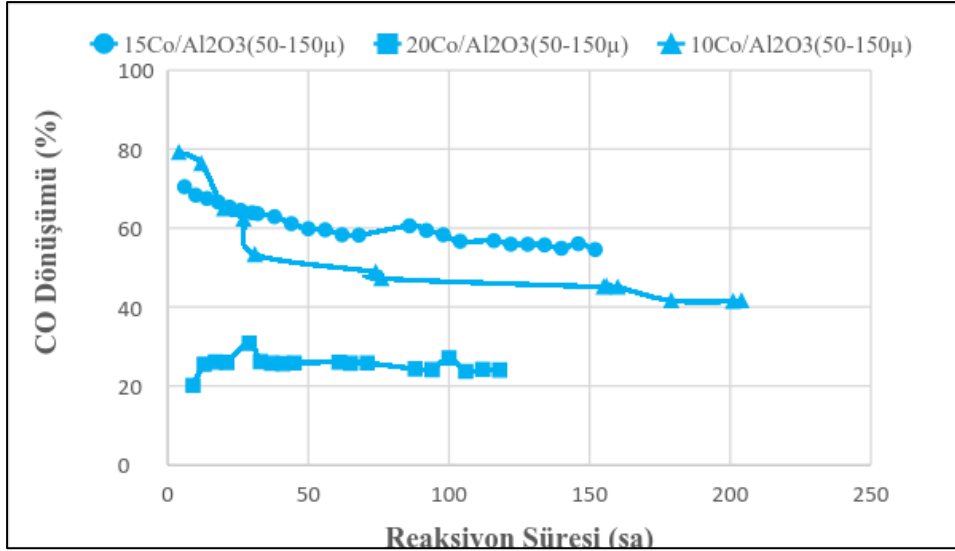
amacıyla en iyi aktiviteye sahip promotörlü katalizör seçilmiş ve operasyon koşullarının etkisi bu katalizör üzerinde gözlemlenmiştir. Reaksiyon koşullarının aktiviteye etkisi bölüm 5.3'te ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

5.2.1 Promotörsüz Katalizörlerin Aktivite Sonuçları

5.2.1.1 Kobalt bileşimine göre aktivite sonuçları

- **50-150 μ Co/Al₂O₃ katalizörler için CO dönüşümü**

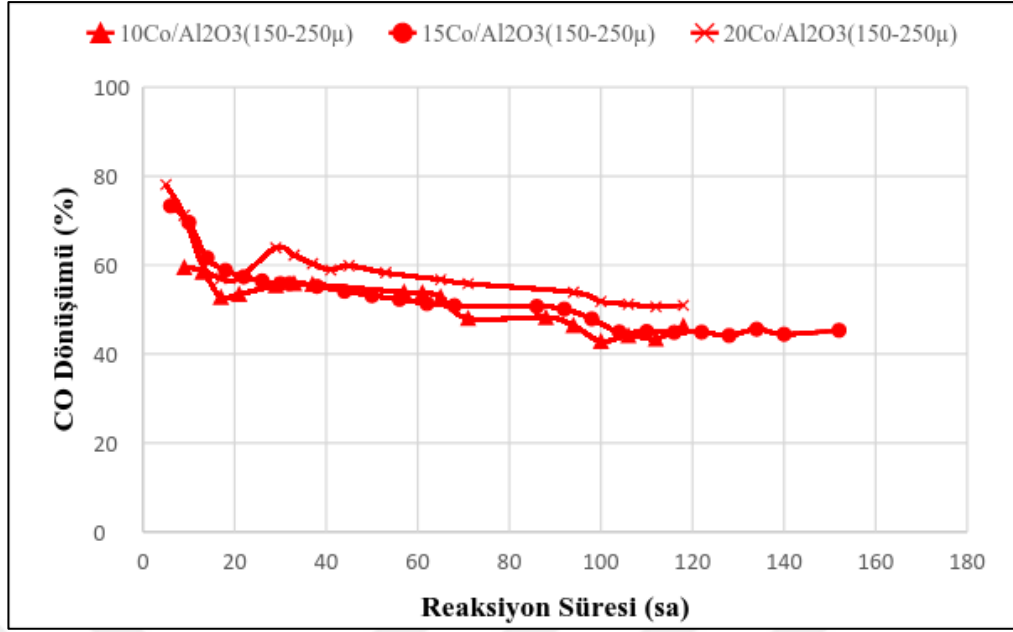
50-150 μ Co/Al₂O₃ katalizörler için CO dönüşümü incelendiğinde en yüksek CO dönüşümünün %15Co içeren katalizörde olduğu Şekil 5.1'de görülmektedir. Kobalt içeriği %10'dan %15'e çıkarıldığında dönüşüm oranında %10 civarında bir artış meydana gelirken, %15'ten %20'ye çıkarıldığında dönüşümde azalma gözlemlenmiştir. Dolayısıyla bu boyuttaki katalizörler için aktif metal yüzdesinde meydana gelen artışla katalizörün dönüşüm oranı arasında doğrusal bir orantıdan söz edememekteyiz. Katalizöre yüksek seviyelerde kobalt eklenmesi sonucunda kobalt destek malzemesin yüzeyinde iyi bir şekilde dispersiyon yapamamış ve topaklanarak aktiviteyi olumsuz etkilemiş olabilir. %20 kobalt içeren katalizörde dönüşümün oldukça az seviyelere inmesi bu şekilde açıklanabilir. %15Co/Al₂O₃ katalizöründe CO dönüşümü %70-%55 arasında bir davranış gösterirken; %20Co/Al₂O₃ katalizörde dönüşümler %30-%25 seviyelerindedir. %10Co/Al₂O₃ katalizörüne bakıldığında reaksiyon başlangıcında dönüşüm değeri oldukça yüksek olup %80 iken zamanla azalarak reaksiyon sonuna doğru neredeyse %50 bir azalma göstererek %41 civarında dengeye ulaşmıştır. %41' lik elde edilen bu dönüşümün Storsaeter vd. (2005) tarafından elde edilen %42,6 değeriyle hemen hemen aynı olduğu görülmektedir [60].



Şekil 5. 4 : 50-150 μ promotörsüz katalizörlerin CO dönüşümü.

- **150-250 μ Co/Al₂O₃ katalizörler için CO dönüşümü**

150-250 μ katalizörlerin Şekil 5.2'te gösterilen CO dönüşümü değerlerine bakıldığında üç kobalt yüklemesi için de değerlerin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Buna karşılık az miktar fark göstermesine rağmen bu partikül boyutundaki en yüksek dönüşüm oranının %20Co/Al₂O₃'te olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon başlangıcından itibaren yaklaşık 25 saatlik sürede %15 ve %20'lik katalizörlerin dönüşüm değerleri %10'lık katalizörün oldukça üstündeyken bu süreden sonra katalizörler arasındaki fark gitgide kapanmıştır. %20'lik katalizörün CO dönüşümü başlangıçta %80 olup reaksiyon sonlarında %50'lere düşerken; %10'luk katalizörde %59'dan %45 değerine ulaşmıştır. Bu boyuttaki katalizörlerin CO dönüşümlerinin birbirine yakın olması kobaltın destek içerisinde iyi bir şekilde dispersiyon yapması, topaklanma ve yığılma oluşturmaması gibi sebeplerle açıklanabilir.



Şekil 5. 5 : 150-250 μ promotörsüz katalizörlerin CO dönüşümü.

- **250-355 μ Co/Al₂O₃ katalizörler için CO dönüşümü**

250-355 μ parçacık boyutlu promotörsüz katalizörler için reaksiyon süresine karşılık çizilen CO dönüşüm grafiği Şekil 5.3'te verilmiştir. Grafiğe bakıldığında, kobalt bileşiminin artmasıyla orantılı olarak katalizörlerin CO dönüşümünün arttığı görülmektedir ve diğer iki parçacık boyutuyla kıyaslandığında bu boyut için kobalt metalinin artmasıyla katalizörün FT aktivitesinin artış gösterdiği net bir şekilde ortaya konmuştur. Diğer boyut aralıklarında bu sonucun net bir şekilde elde edilememesinin sebebi tanecik boyutunun artmasıyla kobaltın dispersiyon yeteneğinin iyileşmesi, topaklanmasının çok daha az olması, hatta hiç olmamasıdır. %10 kobalt içeren katalizörün başlangıç dönüşümü %60'a yakın bir değerdeyken reaksiyon sonuna doğru %37'lere düşmüş ve bu değerde sabitlenmiştir. %10 kobalt içeriğine sahip katalizörde dönüşüm oranı %37 civarındayken kobalt yüzdesi %15'e çıkarıldığında bu oran %54'lere ulaşmıştır. Elde edilen test sonuçları literatürle kıyaslandığında bulguların birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Jacobs vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada %15Co/Al₂O₃ katalizörünün CO dönüşümü incelenmiştir ve %48 oranında bir dönüşüm elde edilmiştir [17]. Tez kapsamında elde edilen dönüşüm sonuçlarının %12.5 oranında daha iyi olduğu tespit edilmiştir. En yüksek CO dönüşümü %20'lik katalizöre aittir ve başlangıçta %85 olan dönüşüm miktarı reaksiyon sonucunda minimum %70 değerinde dengeye gelmiştir.

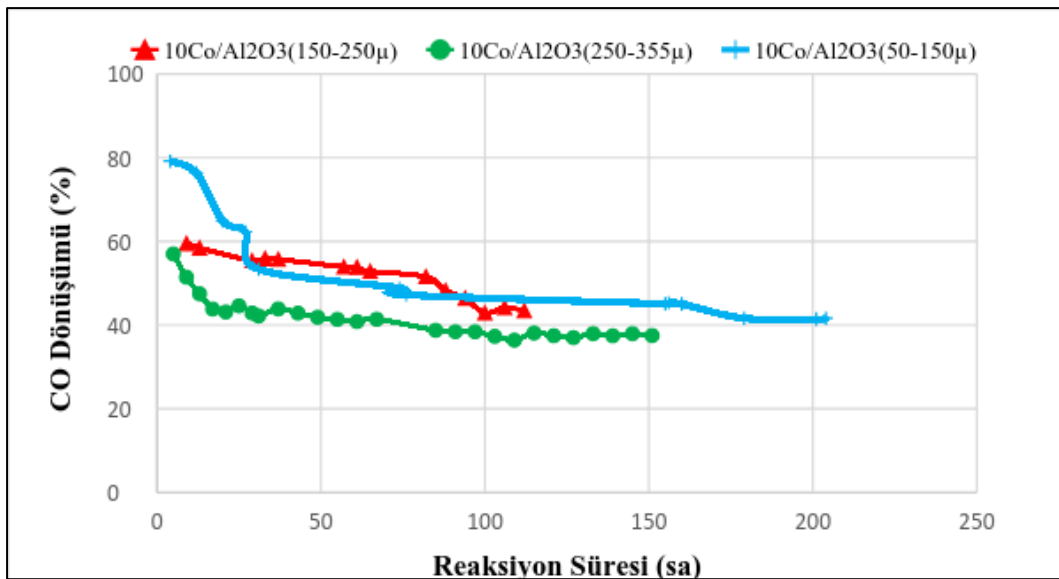


Şekil 5. 6 : 250-355 μ promotörsüz katalizörlerin CO dönüşümü.

5.2.1.2 Parçacık boyutuna göre aktivite sonuçları

- %10 Co/Al₂O₃ katalizörleri için CO dönüşümü

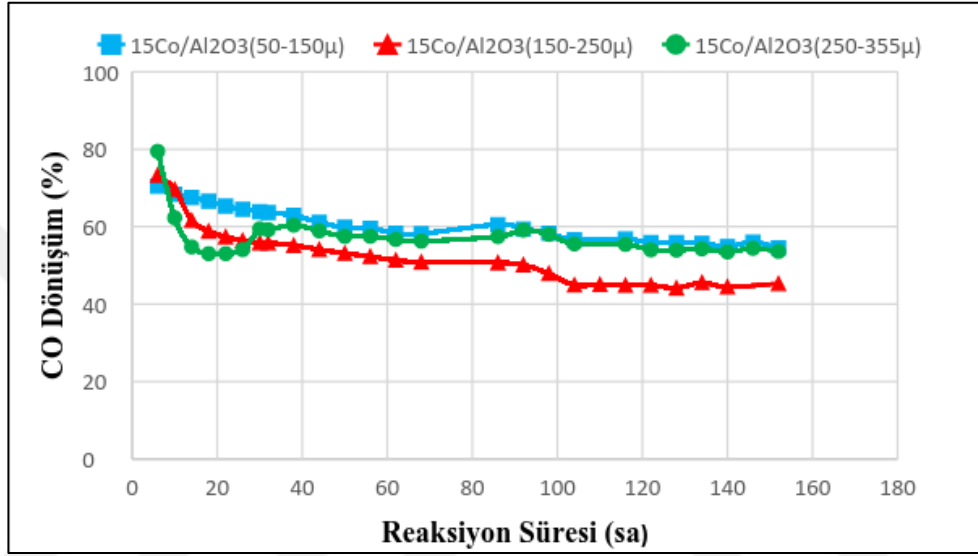
%10Co/Al₂O₃ katalizörü için parçacık boyutu etkisinde boyutun arttırılmasıyla katalizör dönüşümlerinde doğrusal bir değişim elde edilmemiştir. Genel olarak üç katalizörün dönüşüm davranışı karşılaştırıldığında aralarında çok büyük bir fark görülmektedir. En düşük CO dönüşümü parçacık boyutu en büyük olan 250-355 μ katalizörlerde elde edilmiştir ve %37 seviyesinde dengeye ulaşmıştır. 50-150 μ ve 150-250 μ katalizörlerde ise dönüşüm birbiriyle hemen hemen aynı seviyelerde seyretmiştir ve %45'te stabil hale gelmiştir.



Şekil 5. 7 : %10 Co/Al₂O₃ katalizörlerinin CO dönüşümü.

- **%15Co/Al₂O₃ katalizörleri için CO dönüşümü**

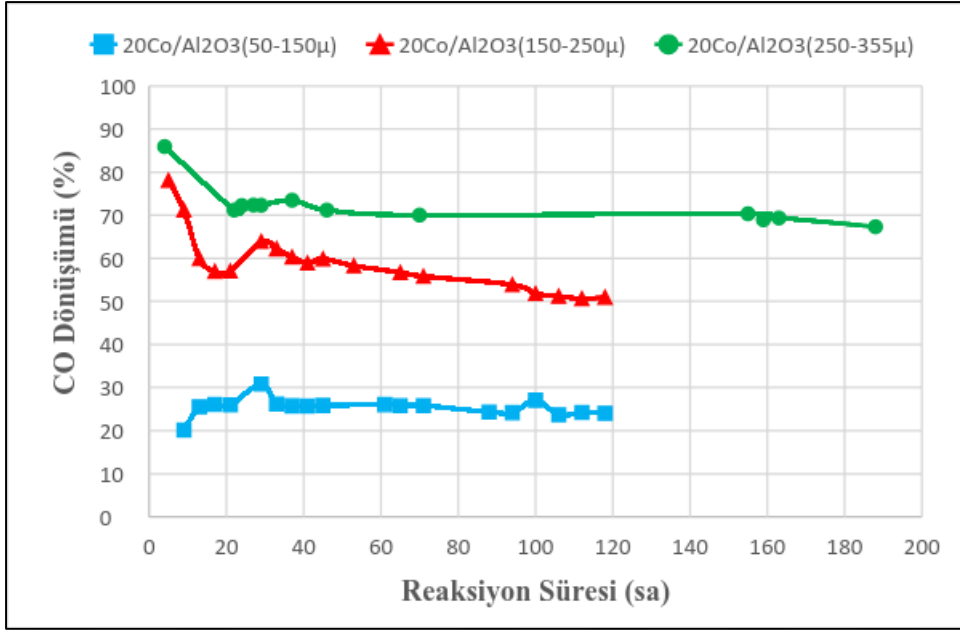
%15Co/Al₂O₃ katalizörlerinin CO dönüşümü için parçacık boyutu etkisi incelendiğinde 50-150 µ ve 250-355 µ aralıklarındaki dönüşüm değerleri hemen hemen aynı değerlerde seyretmiştir. 150-250 µ aralığında sentezlenen katalizörlerde ise dönüşüm daha düşüktür. Üç katalizör arasında başlangıç CO dönüşümünün çok farklı olmadığı, aradaki farkın reaksiyon sonlarına doğru artma eğilimi gösterdiği söylenebilir.



Şekil 5. 8 : %15Co/Al₂O₃ katalizörlerinin CO dönüşümü.

- **%20Co/Al₂O₃ katalizörleri için CO dönüşümü**

%20Co/Al₂O₃ katalizörlerinin CO dönüşümü için parçacık boyutu etkisi incelendiğinde en yüksek dönüşüm değerinin 250-355 µ aralığında olduğu Şekil 5.6'da görülmektedir. Elde edilen analiz sonuçlarıyla parçacık boyutuna göre dönüşüm sıralamasının 250-355 µ > 150-250 µ > 50-150 µ şeklinde olduğu açık bir şekilde ortaya konmuştur. Elde edilen bu sonuç FT aktivitesinde katalizörün etkinliğinin iyileştirilmesinde metal yüzdesinin artırılmasının yanı sıra; kullanılan desteğin fiziksel özelliklerinin, metalin destek içerisinde homojen bir şekilde dispersiyon yapabilmesinin ve parçacık boyutunun etkisini ortaya çıkarmıştır. 150-250 µ ve 250-355 µ katalizörlerde sırasıyla %51 ve %70 oranlarındaki CO dönüşümü katalizörde parçacık boyutunun 150 mikronun altına düşmesiyle kayda değer bir düşüş göstererek %26 civarında dengeye gelmiştir.

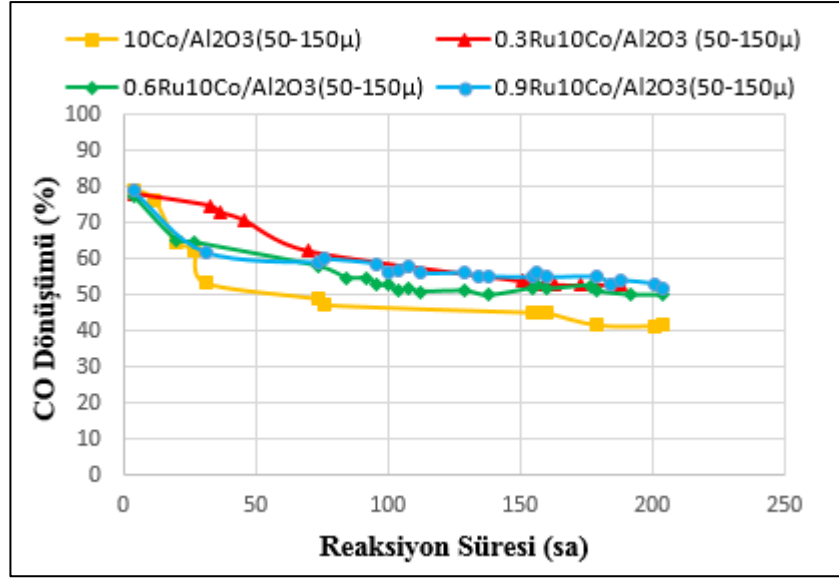


Şekil 5. 9 : %20Co/Al₂O₃ katalizörlerinin CO dönüşümü.

5.2.2 Promotör içeren katalizörlerin aktivite sonuçları

5.2.2.1 %10Co/Al₂O₃ için promotör etkisi

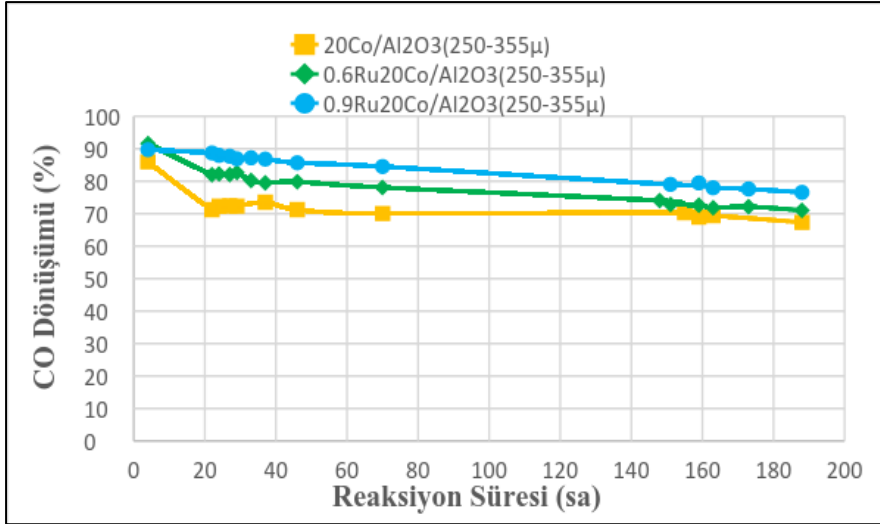
%10Co/Al₂O₃ için promotör etkisi test edildiğinde Ru ilavesinin promotörsüz katalizöre göre CO dönüşümünü arttırdığı fakat ilave edilen Ru yüzdesinin değiştirilmesinin çok büyük bir etki göstermediği tespit edilmiştir. Tüm katalizörlerin reaksiyon başlangıcındaki dönüşüm değerleri birbirine oldukça yakın ve %80 seviyelerindedir. Reaksiyonun devamındaki sayısal değerlere bakıldığında promotörsüz katalizörde dönüşüm değeri %40 civarında dengeye gelirken, 0.3-0.9 arasında ilave edilen üç katalizörde bu değer %52-54 aralığında sabitlenmiştir.



Şekil 5. 10 : %10 Co/Al₂O₃ katalizörlerinin CO dönüşümü.

5.2.2.2 %20Co/Al₂O₃ için promotör etkisi

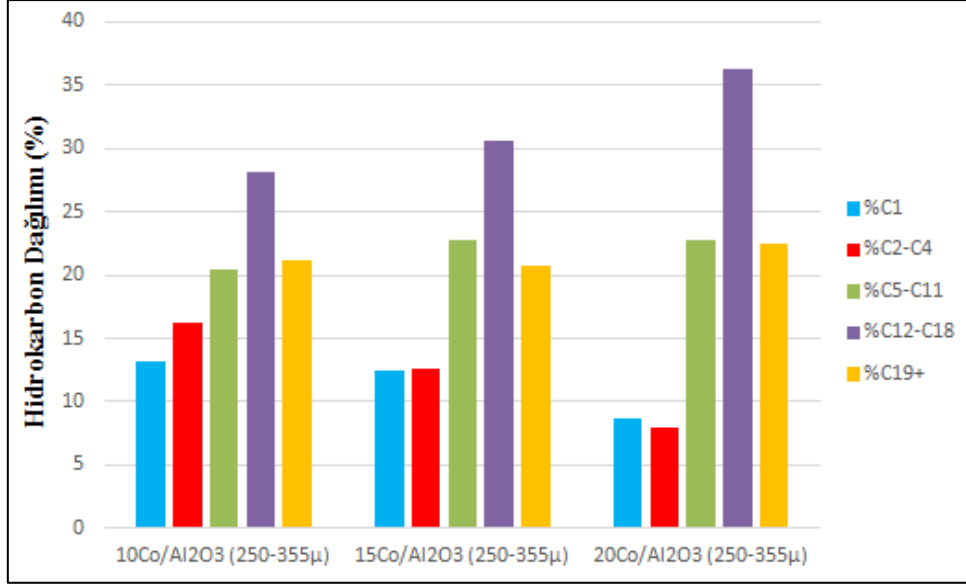
%20Co/Al₂O₃ katalizörü için promotör etkisi incelendiğinde Ru ilavesi arttıkça CO dönüşümünün arttığı belirlenmiştir. Promotörsüz ve promotörlü katalizörler karşılaştırıldığında reaksiyon başlangıcındaki dönüşüm değerleri birbirine yakın ve %86-89 aralığındadır. Reaksiyon devam ettikçe aradaki fark açılmaya başlamıştır. Reaksiyon sonlarına doğru promotörsüz katalizör ve %0.6 Ru ilave edilen katalizör dönüşümleri %70 civarında stabil hale gelmiştir. Maksimum Ru yüzdesi 0.9 olduğunda ulaşılırken bu değer %77’lerde dengeye gelmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırıldığında elde edilen bulguların uyum içinde olduğu belirlenmiştir [47, 43, 42]. Hosseini vd (2004) yaptıkları bir çalışmada %20Co/Al₂O₃ katalizörü için Ru promotörünün etkisini incelemişlerdir. Promotörsüz katalizörde %60 olarak elde edilen dönüşüm miktarı ağırlıkça %0,5 Ru ilave ederek %63’e çıkarılmıştır. Tez kapsamında sentezlenen %20Co/Al₂O₃ katalizörünün dönüşüm değeri Şekil 5.8’de görüldüğü gibi ağırlıkça %0.6 Ru ilavesiyle %67 değerinden %71’ çıkarılarak FT aktivitesinde iyileşme sağlanmıştır [57].



Şekil 5. 11 : %20 Co/Al₂O₃ katalizörlerinin CO dönüşümü.

5.3 Katalizörlerin Hidrokarbon Seçiciliği

Tez kapsamında gerçekleştirilen FT testleri sonucunda oluşan sıvı, wax ve gaz ürünler Agilent Technologies 7890A marka gaz kromatografisi cihazında analiz edilerek elde edilen ürünlerin hidrokarbon bileşimleri bulunmuştur. Sentezlenen katalizörlerin hidrokarbon seçiciliğinin incelenmesi amacıyla FT aktivite sonuçları en iyi çıkan 250-355 μ aralığındaki Co/Al₂O₃ katalizörü seçilmiştir. 250-355 μ aralığındaki Co/Al₂O₃ üzerinde hem kobalt yüzdesinin hem de Ru promotörü ilavesinin hidrokarbon seçiciliğinin ne şekilde değiştirdiği incelenmiştir. Tüm hidrokarbon seçilimlerinde denklem 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5 kullanılmak suretiyle hesaplamalar yapılmıştır. Analizler sonucunda elde edilen değerler Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de gösterilmiştir. Yapılan testlerde elde edilen ürünler karbon aralıklarına göre sınıflandırılmaktadır. Karbon aralıklarına bakıldığında C₁ metanı, C₂-C₄ karbon aralığı normal koşullarda gaz fazındaki hidrokarbonları, C₅-C₁₁ karbon aralığı benzini, C₁₂-C₁₈ karbon aralığı dizeli ve C₁₉+ karbon aralığı vaks tipi ağır hidrokarbonları göstermektedir. Sonuçlar incelenip birbiriyle karşılaştırıldığında katalizörlerin metal yüzdesinin ve promotör ilavesinin hidrokarbon ürün dağılımını etkilediği tespit edilmiştir.



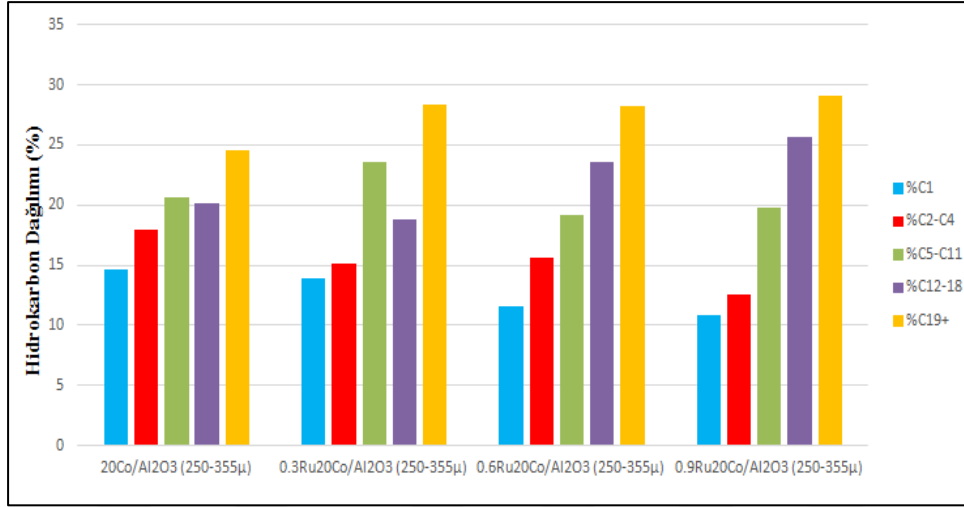
Şekil 5. 12 : Co/Al₂O₃ (250-355μ) için hidrokarbon dağılımı.

Şekil 5.10’da görüldüğü gibi %10Co/Al₂O₃ (250-355μ) katalizörünün hafif hidrokarbon ürünlere (C₂-C₄) karşı seçiciliği diğer katalizörlerden daha yüksektir. Katalizördeki Co yüzdesi arttırıldığında seçiciliğin özellikle dizel (C₁₂-C₁₈) gibi daha ağır hidrokarbonlara kaydığı görülmektedir. Katalizördeki Co yüzdesinin artmasıyla C₁₂-C₁₈ aralığındaki hidrokarbon seçiciliği önemli ölçüde artmıştır. %10Co/Al₂O₃ (250-355μ) katalizörünün FT sentezi sonucu oluşturduğu ürünlerde %27 civarında seyreden C₁₂-C₁₈ seçiciliği %15 Co içeren katalizörde %32 ve %20 Co içeren katalizörde ise %36 seviyesine çıkmıştır. Katalizörlerin C₁₂-C₁₈ aralığındaki hidrokarbon seçicilikleri şu şekilde sıralanmaktadır: %20Co/Al₂O₃ (250-355μ) > %15Co/Al₂O₃ (250-355μ) > %10Co/Al₂O₃ (250-355μ).

Katalizörlerin benzin (C₅-C₁₁) aralığındaki hidrokarbon seçiciliklerine bakıldığında üç katalizör arasında önemli bir değişimden söz etmek mümkün değildir. Katalizörlerin hepsinin benzin ürün seçicilikleri hemen hemen eşit bir değerdedir. Analiz sonuçları incelendiğinde katalizörlerin hem C₅-C₁₁ hem de C₁₂-C₁₈ aralığındaki ürünlerin elde edilmesini destekledikleri ortaya çıkan bir sonuçtur. C₁₂-C₁₈ hidrokarbonlardaki artış çok daha fazladır. Kobalt yüzdesinin arttırılmasıyla, FT sentez ürünlerindeki C₁₂-C₁₈ hidrokarbonlarının oranı yaklaşık 1.18-1.33 kat artış göstermiştir.

Katalizörlerin metan seçicilikleri karşılaştırıldığında; Co yüzdesinin artmasıyla CH₄ ürün miktarının azaldığı belirlenmiştir. %10Co/Al₂O₃ (250-355μ) katalizörünün kullanıldığı FT sentez testinde ürünlerdeki CH₄ oranı %14 iken %15 Co içeren katalizörde %12 ve

%20 Co içeren katalizörde ise %8 seviyesine düşmüştür. Analiz sonuçlarına bakıldığında C₁₉₊ seçiciliği açısından katalizörler arasında gözle görülür bir fark görülmemiştir.



Şekil 5. 13 : Rutenyum içeren Co/Al₂O₃ (250-355μ) için hidrokarbon dağılımı.

Katalizörlerle gerçekleştirilen FT testleri sonucunda elde edilen hidrokarbon ürün dağılımları incelenirken Co yüzdesine ek olarak Ru promotör etkisi de ele alınmış ve Şekil 5.11’de sonuçlar gösterilmiştir. Hidrokarbon seçicilikleri genel olarak ele alınırsa Ru promotör ilavesinin CH₄ ve C₁-C₄ aralığındaki seçiciliğini azaltırken C₅+ hidrokarbon seçiciliğini arttırdığı gözlemlenmiştir. Buna ek olarak C₅+ ürünlerin karbon aralıklarına göre ayrı ayrı inceleme de yapılarak benzin, dizel ve vaks seçicilikleri detaylı bir şekilde ortaya konmuştur. Rutenyumun uzun zincirli hidrokarbon oluşumunu desteklediği bilinmektedir [21, 19, 28]. Analiz sonuçları bu durumu destekler niteliktedir.

%20Co/Al₂O₃ (250-355μ) katalizörüne %0.3Ru promotörü ilave edildiğinde C₁₂-C₁₈ aralığındaki ürün seçiciliği çok fazla bir değişim göstermezken; %0.6 ve %0.9 Ru ilavesiyle daha fazla bir artış meydana gelmiştir. %20Co/Al₂O₃ (250-355μ) katalizörünün C₁₂-C₁₈ aralığındaki hidrokarbon seçiciliği %19 civarındayken %0.9 oranında promotör içeren katalizörde seçicilik %26 seviyesine çıkmıştır. Dizel aralığındaki bu artış yaklaşık %36’lık bir artıştır. Promotörlerin ilave edilmesiyle C₅-C₁₁ aralığındaki benzin ürün seçiciliğinde sistematik bir değişimden söz edilememektedir. %20Co/Al₂O₃ (250-355μ) katalizöründe ve üç farklı yüzde Ru içeren katalizörlerde benzin seçiciliği %19-22 arasında çok küçük değişimler göstermiştir. Katalizörlerin C₁₉₊ hidrokarbon aralığındaki vaks ürün seçiciliği

%20Co/Al₂O₃ (250-355 μ) katalizörüne %0.3 Ru ilavesiyle artmış, fakat Ru yüzdesinin değiştirilmesiyle herhangi bir değişim göstermemiştir.

CH₄ ve C₅₊ ürün seçiciliği yönünden Ru promotörlü katalizörler incelendiğinde istenen şekilde en optimum sonuçlar veren katalizörün %0.9Ru20Co/Al₂O₃ (250-355 μ) olduğu belirlenmiştir.

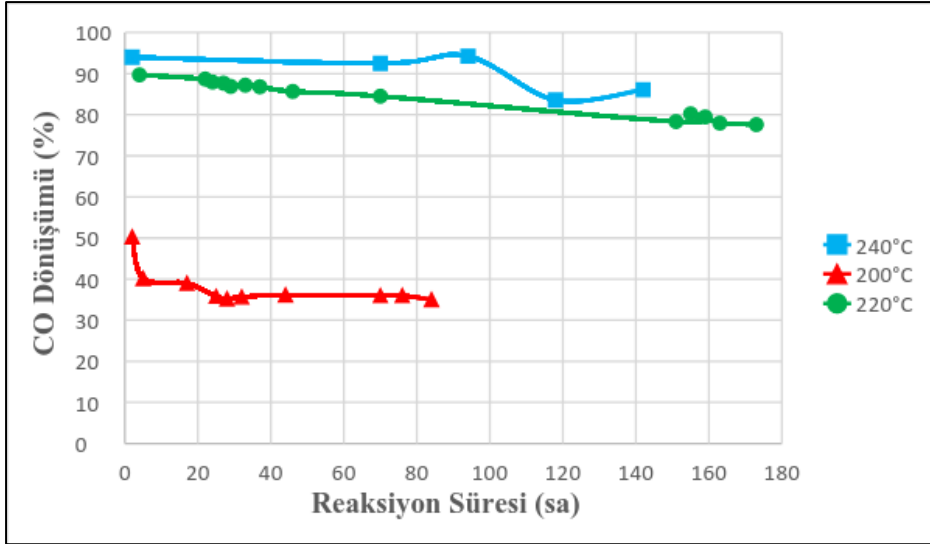
5.4 Reaksiyon Koşullarının Aktiviteye Etkisi

Çalışma kapsamında sıcaklık ve sentez gazı bileşiminin FT katalizörlerine etkisi incelenmiş ve sonuçlar detaylı bir şekilde sunulmuştur.

5.4.1 Sıcaklık etkisi

FT sentezinde reaksiyon sıcaklığında yapılan değişimler katalizör aktivitesi, CO dönüşümü ve ürün dağılımı üzerinde birtakım etkilere sebep olmaktadır. Sıcaklığın değiştirilmesiyle birlikte katalizörlerin çalışmasında ve FT prosesinde nasıl bir etkinin oluşacağını belirlemek amacıyla %20Co/Al₂O₃ (250-355 μ) seçilmiştir. Bu amaçla yapılan deneylerde 200°C, 220°C ve 240°C olmak üzere üç sıcaklık değeri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.9’da gösterilmiştir.

Sari vd. (2009) yapıtıkları bir çalışmada %1Ru15Co/Al₂O₃ katalizörü üzerinde sıcaklığın FT aktivitesini incelemişler ve CO dönüşümüne etkisini detaylı bir şekilde açıklamışlardır. Sıcaklık olarak 210°C, 220°C ve 230°C’nin etkisini incelemişlerdir. CO dönüşüm değerleri bu sıcaklık değerlerinde sırasıyla %65.5, %78.3 ve %84.6 olduğu sonucunu elde etmişlerdir [61]. Tez kapsamında yapılan %0.9Ru20Co/Al₂O₃ katalizörüne ait 200°C, 220°C ve 240°C sıcaklıklarında elde edilen sonuçlar ise %36.5, %77.6 ve %86.1 şeklindedir. Sonuçlar kıyaslandığında birbirine yakın olduğu görülmektedir. FT reaksiyonunda Ru promotörlü Co/Al₂O₃ için 210°C’ nin bir sınır değeri gibi davrandığı yorumu yapılabilir. Çünkü dönüşümler göz önüne alındığında sıcaklığın 200°C ve 210°C arasındaki 10°C’lik farktan oldukça etkilendiği fakat sıcaklığın daha da arttırılmasıyla dönüşümün çok miktarda değişmediği tespit edilmiştir.

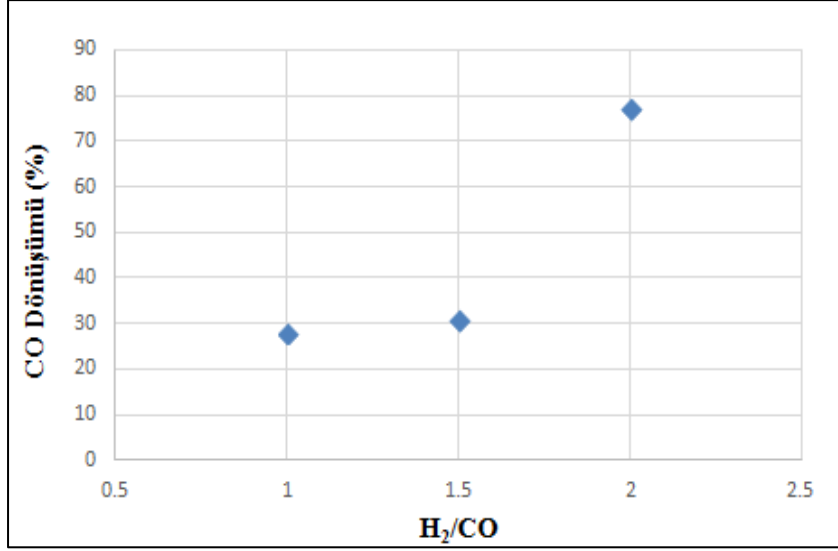


Şekil 5. 14 : %20Co/Al₂O₃(250-355µ) katalizörü için sıcaklık etkisi.

Şekilde görüldüğü gibi, sıcaklığın artmasıyla katalizörün CO dönüşüm yüzdesi olumlu bir değişim göstermiştir. 200°C, 220°C ve 240°C sıcaklık değerlerinde yapılan aktivite test sonuçları karşılaştırıldığında; 200°C’de %36 ile %50 aralığında olan dönüşümler, 220°C’de dikkate değer bir şekilde artarak %76-%89 aralığında dengeye gelmiştir. 240°C’de %94 civarında başlayan dönüşüm değerleri reaksiyonun 100. saatinden sonra bir miktar düşüş göstererek %86 civarına gelmiştir.

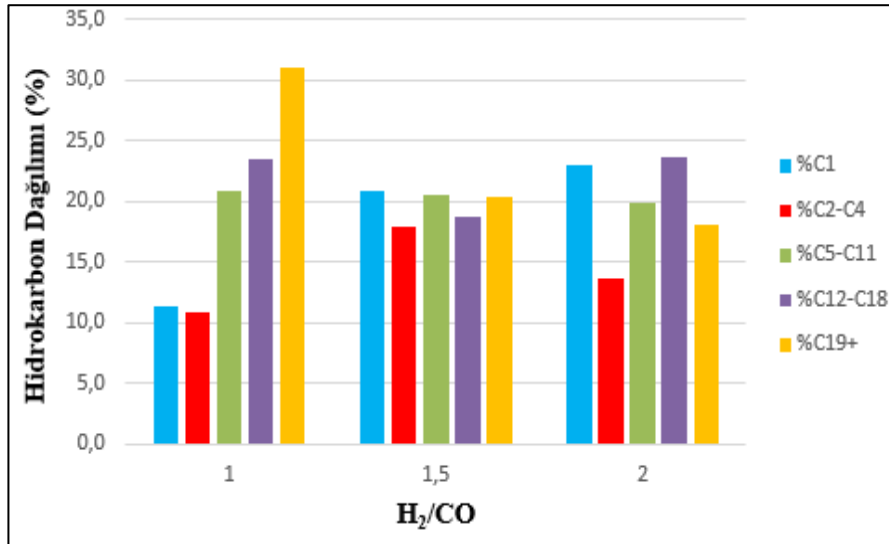
5.4.2 H₂/CO Oranının Katalizör Performansına Etkisi

FT sentezinde kullanılan sentez gazı değişik kaynaklardan elde edilebildiği için içerisindeki H₂ ve CO miktarları değişebilmektedir. Bunun sonucunda reaksiyona giren H₂/CO oranları da değişiklik göstermektedir. H₂/CO oranı kömürden elde edilen sentez gazında düşük seviyelerde iken doğalgazdan elde edilen sentez gazında yüksek değerlerdedir. Tez kapsamında genel olarak aktivitesi en yüksek çıkan %0.9Ru20Co/Al₂O₃ (250-355µ) katalizörü baz alınarak H₂/CO oranının FT performansına etkisi bu katalizör üzerinden incelenerek yorumlanmıştır. Bu etki incelenirken H₂/CO oranı üç farklı değerde test edilmiştir; 1.0, 1.5, 2.0. Testler sonucunda elde edilen değişimler Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’te gösterilmiştir.



Şekil 5. 15 : H₂/CO oranının katalizör aktivitesine etkisi.

H₂/CO oranının katalizör aktivitesine etkisi Şekil 5.13'te gösterilmektedir. Değerlere bakıldığında CO dönüşümünün H₂/CO oranı 1'den 1.5'e çıkarılmasıyla çok değişmediği fakat 2'ye çıkarıldığında oldukça fazla bir şekilde arttığı ortaya konmuştur. H₂/CO oranı arttıkça CO dönüşümünün artmasına sebep olarak, karbonmonoksitin ortamda reaksiyona girecek daha fazla hidrojen bulmasından kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca sentez gazı bileşiminin değişmesi katalizör yüzeyindeki H₂/CO oranını değiştirerek H₂ ve CO arasındaki difüzivite ve çözünürlük gibi parametreleri farklılaştırmaktadır [62].



Şekil 5. 16 : H₂/CO oranının hidrokarbon seçiciliğine etkisi.

Şekil 5.14'e bakıldığında düşük H_2/CO oranının vaks tipindeki ağır hidrokarbonların (C_{19+}) seçiciliğini arttırdığını ve CH_4 seçiciliğini azalttığını göstermektedir. Tam tersi olarak, H_2/CO oranı arttıkça vaks seçiciliği azalmış, benzin (C_5-C_{11}) ve dizel (C_{12-18}) seçiciliği optimum değerlere ulaşmıştır. H_2/CO oranı 1'den 1.5 değerine çıkarıldığında istenmeyen CH_4 seçiciliği artmasına rağmen ağır hidrokarbon seçiciliği azalmıştır. Oran 2 olduğunda ise CH_4 miktarı pek bir değişim göstermezken dizel seçiciliği artış göstermiştir. Tez çalışmasında kobalt katalizörü kullanıldığı için bu istenen bir sonuçtur. Üç farklı oranda kullanılan sentez gazının etkisi kıyaslandığında en istenen sonucu veren değerin 2 olduğu ortaya konmuştur.

Literatürde de H_2/CO oranının FT sentezinde kullanılan katalizörlere etkisinin incelendiği çalışmalar yapılmıştır. Sari v. (2009) yaptıkları çalışmada H_2/CO oranını 1-2.5 arasında değiştirerek $RuCo/Al_2O_3$ katalizörü üzerinde nasıl bir etkisinin olduğunu bulmaya çalışmışlardır. Sonuçlar beslemedeki düşük H_2/CO oranının vaks tipindeki ağır hidrokarbonların (C_{19+}) seçiciliğini arttırdığını, yüksek H_2/CO oranında ise benzin (C_5-C_{11}) ve dizel (C_{12-18}) seçiciliği üzerinde arttırıcı bir etki yaptığını göstermektedir [63]. Buna ek olarak detaylı literatür incelemesi yapıldığında bulunan sonuçların tez sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmektedir [54, 37, 62, 64, 65, 66].

6. VARGILAR

Tez kapsamında hazırlanan tüm katalizörler Islaklığa Kadar Emdirme (Incipient Wetness Impregnation) yöntemiyle sentezlenmiştir ve katalizörlere uygulanan performans testleriyle aktif metal bileşiminin, destek parçacık boyutunun, promotör yüklemesinin, sıcaklık ve sentez gazı bileşimi gibi reaksiyon koşullarının FT aktivitesi ve hidrokarbon seçiciliği üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Elde edilen vargılar aşağıda sıralanmıştır:

- Performans testleri sonucunda promotörsüz katalizörlerde kobalt bileşiminin aktiviteyi etkilediği belirlenmiştir. FT reaksiyonlarında elde edilen CO dönüşüm sonuçları her parçacık boyutu için ayrı ayrı incelenmiştir. 50-150 μ aralığındaki katalizörler için CO dönüşümleri %15 Co/Al₂O₃ > %10 Co/Al₂O₃ > %20 Co/Al₂O₃ şeklindedir.
- 150-250 μ katalizörlerin CO dönüşümü değerlerine bakıldığında üç kobalt yüklemesi için de değerlerin birbirine oldukça yakın olduğu sonucu elde edilmiştir. Buna karşılık az miktar fark göstermesine rağmen bu partikül boyutundaki en yüksek dönüşüm oranının %20Co/Al₂O₃'te olduğu tespit edilmiştir.
- 250-355 μ parçacık boyutlu promotörsüz katalizörler için CO dönüşümüne bakıldığında, kobalt bileşiminin artmasıyla orantılı olarak katalizörlerin CO dönüşümünün arttığı belirlenmiştir ve diğer iki parçacık boyutuyla kıyaslandığında bu boyut için kobalt metalinin artmasıyla katalizörün FT aktivitesinin artış gösterdiği net bir şekilde ortaya konmuştur. Bu partikül boyutundaki dönüşüm sıralaması %20Co/Al₂O₃ > %15 Co/Al₂O₃ > %10 Co/Al₂O₃ şeklindedir.
- Performans testleri sonucunda promotörsüz katalizörlerde parçacık boyutunun aktiviteyi etkilediği belirlenmiştir. FT reaksiyonlarında elde edilen CO dönüşüm sonuçları her kobalt bileşimi için ayrı ayrı incelenmiştir. %10 Co/Al₂O₃ katalizörü için parçacık boyutu etkisinde boyutun artırılmasıyla

katalizör dönüşümlerinde net bir değişim elde edilmemiştir. Genel olarak üç katalizörün dönüşüm davranışı karşılaştırıldığında aralarında çok büyük bir fark görülmemektedir.

- %15Co/Al₂O₃ katalizörlerinin CO dönüşümü için parçacık boyutu etkisi incelendiğinde 50-150 μ ve 250-355 μ aralıklarındaki dönüşüm değerleri hemen hemen aynı değerlerde seyretmektedir. 150-250 μ aralığında sentezlenen katalizörlerde ise dönüşümün daha düşük olduğu bulunmuştur.
- Elde edilen analiz sonuçlarıyla parçacık boyutuna göre dönüşüm sıralamasının 250-355 μ > 150-250 μ > 50-150 μ şeklinde olduğu açık bir şekilde ortaya konmuştur.
- Test edilen tüm promotörsüz katalizörler arasında en yüksek CO dönüşümü gösteren katalizörün 250-355 μ %20Co/Al₂O₃ katalizörü olduğu tespit edilmiştir.
- Performans testleri sonucunda Ru promotörünün aktiviteyi etkilediği belirlenmiştir. Promotör etkisini incelemek amacıyla %10Co/Al₂O₃ ve %20Co/Al₂O₃ katalizörleri seçilmiş ve katalizörlere üç farklı oranda Ru ilavesi yapılmıştır.
- %10Co/Al₂O₃ için promotör etkisi test edildiğinde Ru ilavesinin promotörsüz katalizöre göre CO dönüşümünü arttırdığı fakat ilave edilen Ru yüzdesinin değiştirilmesinin çok büyük bir etki göstermediği tespit edilmiştir. Tüm katalizörlerin reaksiyon başlangıcındaki dönüşüm değerleri birbirine oldukça yakın ve %80 seviyelerindedir.
- %20Co/Al₂O₃ katalizörü için promotör etkisi incelendiğinde Ru ilavesi arttıkça CO dönüşümünün arttığı belirlenmiştir. CO dönüşüm sıralaması %0.9Ru20Co/Al₂O₃ > %0.6Ru20Co/Al₂O₃ > %20Co/Al₂O₃ şeklindedir.
- Yapılan testlere göre tüm promotörlü katalizörler arasında en yüksek CO dönüşümü gösteren katalizörün 250-355 μ %0.9Ru20Co/Al₂O₃ katalizörü olduğu belirlenmiştir.
- Katalizörlerin hidrokarbon seçiciliğini incelemek için öncelikle promotör içermeyen katalizörlerde kobalt bileşiminin hidrokarbon seçiciliğini nasıl etkilediği gözlemlenmiştir. Bu amaçla aktivite test sonucu en iyi çıkan 250-355 μ %20Co/Al₂O₃ katalizörü seçilmiştir. Yapılan analizler sonucunda kobalt

bileşimi arttıkça C_{5+} seçiciliği artarken CH_4 ve C_2-C_4 aralığındaki hafif hidrokarbon seçiciliklerinin azaldığı belirlenmiştir.

- Kobalt bileşimine ek olarak Ru promotör ilavesinin katalizörlerin hidrokarbon seçiciliğini ne şekilde değiştirdiği incelenmiştir. Bu amaçla yine 250-355 μ %20Co/Al₂O₃ katalizörü seçilerek %0.3, 0.6 ve 0.9 Ru ilavesinin seçicilik üzerindeki etkisini gözlemlemek adına analizler yapılmıştır. Analizler sonucunda Ru yüzdesi artırıldıkça C_{5+} seçiciliğinin arttığı, CH_4 ve C_2-C_4 aralığındaki hafif hidrokarbon seçiciliklerinin azaldığı ortaya konmuştur.
- Performans testleri sonucunda reaksiyon sıcaklığı arttıkça FT aktivitesinin arttığı sonucuna ulaşılmıştır. %0.9Ru20Co/Al₂O₃ katalizörü için üç farklı sıcaklık değerinde gerçekleştirilen testlere göre en yüksek CO dönüşümü 240°C’de elde edilmiştir.
- Tez kapsamında genel olarak aktivitesi en yüksek çıkan %0.9Ru20Co/Al₂O₃ (250-355 μ) katalizörü baz alınarak H₂/CO oranının FT aktivitesine ve hidrokarbon seçiciliğine etkisi bu katalizör üzerinden incelenmiştir. Bu amaçla H₂/CO oranı 1.0, 1.5, 2.0 olmak üzere üç farklı değerde test edilmiştir. Testler sonucunda en istenen sonucu veren değer 2 olduğu ortaya konmuştur. H₂/CO oranı 2 olduğunda hem CO dönüşümü en yüksek değerde olmuş; hem de C_{5+} hidrokarbon seçiciliği maksimum değere ulaşmıştır.



KAYNAKLAR

- [1] **Klerk, A. d., & Wiley InterScience (Online service).** (2011). Fischer-Tropsch refining. Weinheim: Wiley-VCH.
- [2] **Van Der Laan, G. P., & Beenackers, A. A. C. M.** (1999). Kinetics and selectivity of the Fischer–Tropsch synthesis: a literature review. *Catalysis Reviews*, 41, 255-318.
- [3] **Maitlis, P. M., & Zanotti, V.** (2009). The role of electrophilic species in the Fischer–Tropsch reaction. *Chemical Communications*, 1619-1634.
- [4] **Dry, M. ve Steynberg, A.** (2004). Fischer-Tropsch Technology.
- [5] **Guettel, R., Kunz, U., & Turek, T.** (2008). Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis. *Chemical Engineering & Technology*, 31, 746-754.
- [6] **Luque, R., de la Osa, A. R., Campelo, J. M., Romero, A. A., Valverde, J. L., & Sanchez, P.** (2012). Design and development of catalysts for Biomass-To-Liquid-Fischer–Tropsch (BTL-FT) processes for biofuels production. *Energy & Environmental Science*, 5, 5186-5202.
- [7] **Leckel, D.** (2009). Diesel production from Fischer–Tropsch: the past, the present, and new concepts. *Energy & Fuels*, 23, 2342-2358.
- [8] **Dancuart, L. P., & Steynberg, A. P.** (2007). Fischer-Tropsch based GTL technology: A new process?. *Studies in surface science and catalysis*, 163, 379-399.
- [9] **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, 90-110.
- [10] **Bao, B., El-Halwagi, M. M., & Elbashir, N. O.** (2010). Simulation, integration, and economic analysis of gas-to-liquid processes. *Fuel Processing Technology*, 91, 703-713.
- [11] **Wender, I.** (1996). Reactions of synthesis gas. *Fuel processing technology*, 48, 189-297.
- [12] **Dry, M. E.** (2002). The fischer–tropsch process: 1950–2000. *Catalysis today*, 71, 227-241.
- [13] **Mondal, P., Dang, G. S., & Garg, M. O.** (2011). Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications—Recent developments. *Fuel Processing Technology*, 92, 1395-1410.
- [14] **Raju, A. S., Park, C. S., & Norbeck, J. M.** (2009). Synthesis gas production using steam hydrogasification and steam reforming. *Fuel Processing Technology*, 90, 330-336.
- [15] **Furimsky, E.** (1999). Gasification in petroleum refinery of 21st century. *Oil & Gas Science and Technology*, 54, 597-618.

- [16] **Wang, J., Jiang, M., Yao, Y., Zhang, Y., & Cao, J.** (2009). Steam gasification of coal char catalyzed by K_2CO_3 for enhanced production of hydrogen without formation of methane. *Fuel*, 88, 1572-1579.
- [17] **Dry, M. E.** (1999). Fischer–Tropsch reactions and the environment. *Applied Catalysis A: General*, 189, 185-190.
- [18] **Zhang, Q., Kang, J., & Wang, Y.** (2010). Development of novel catalysts for Fischer–Tropsch synthesis: tuning the product selectivity. *ChemCatChem*, 2, 1030-1058.
- [19] **Jahangiri, H., Bennett, J., Mahjoubi, P., Wilson, K., & Gu, S.** (2014). A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas. *Catalysis Science & Technology*, 4, 2210-2229.
- [20] **Kim, Y. H., Jun, K. W., Joo, H., Han, C., & Song, I. K.** (2009). A simulation study on gas-to-liquid (natural gas to Fischer–Tropsch synthetic fuel) process optimization. *Chemical Engineering Journal*, 155, 427-432.
- [21] **Morales, F., & Weckhuysen, B. M.** (2006). Promotion effects in Co-based Fischer-Tropsch catalysis. *Catalysis*, 19, 1-40.
- [22] **Mirzaei, A. A., Arsalanfar, M., Bozorgzadeh, H. R., & Samimi, A.** (2014). A review of Fischer-Tropsch synthesis on the cobalt based catalysts. *Physical Chemistry Research*, 2, 179-201.
- [23] **De Deugd, R. M.** (2004). Fischer-Tropsch synthesis revisited; efficiency and selectivity benefits from imposing temporal and/or spatial structure in the reactor, Doctoral Thesis.
- [24] **Liu, G., Larson, E. D., Williams, R. H., Kreutz, T. G., & Guo, X.** (2011). Making Fischer–Tropsch fuels and electricity from coal and biomass: performance and cost analysis. *Energy & Fuels*, 25, 415-437.
- [25] **Borg, Q.** (2007). Role of Alumina Support in Cobalt Fischer-Tropsch Synthesis (*Doctoral Thesis*). Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Chemical Engineering.
- [26] **Arzamendi, G., Diéguez, P. M., Montes, M., Odriozola, J. A., Sousa-Aguiar, E. F., & Gandía, L. M.** (2010). Computational fluid dynamics study of heat transfer in a microchannel reactor for low-temperature Fischer–Tropsch synthesis. *Chemical Engineering Journal*, 160, 915-922.
- [27] **Pondini, M., & Ebert, M.** (2013). Process synthesis and design of low temperature Fischer-Tropsch crude production from biomass derived syngas (Master's thesis), Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.
- [28] **Khodakov, A. Y., Chu, W., & Fongarland, P.** (2007). Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chemical reviews*, 107, 1692-1744.
- [29] **Far, A.S.** (2012). Alumina Supported Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis (*Master Thesis*). Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Chemical Engineering.
- [30] **Moodley, D. J.** (2008). On the deactivation of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts (*Doctoral Thesis*). Eindhoven University of Technology.

- [31] **Wang, W. J., & Chen, Y. W.** (1991). Influence of metal loading on the reducibility and hydrogenation activity of cobalt/alumina catalysts. *Applied catalysis*, 77, 223-233.
- [32] **Tavasoli, A., Sadaghiani, K., Nakhaeipour, A., & Ahangari, M.** (2007). Cobalt loading effects on the structure and activity for Fischer-Tropsch and water-gas shift reactions of Co/Al₂O₃ catalysts. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 26, 9-16.
- [33] **Tsubaki, N., Sun, S., & Fujimoto, K.** (2001). Different functions of the noble metals added to cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis*, 199, 236-246.
- [34] **Das, T. K., Jacobs, G., Patterson, P. M., Conner, W. A., Li, J., & Davis, B. H.** (2003). Fischer-Tropsch synthesis: characterization and catalytic properties of rhenium promoted cobalt alumina catalysts. *Fuel*, 82, 805-815.
- [35] **Xiaoping, D. A. I., Changchun, Y. U., Ranjia, L. I., Haibo, S. H. I., & Shikong, S. H. E. N.** (2006). Role of CeO₂ promoter in Co/SiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Chinese Journal of Catalysis*, 27, 904-910.
- [36] **Jalama, K., Coville, N. J., Hildebrandt, D., Glasser, D., Jewell, L. L., Anderson, J. A., ... & Hutchings, G. J.** (2007). Effect of the addition of Au on Co/TiO₂ catalyst for the Fischer-Tropsch reaction. *Topics in Catalysis*, 44, 129-136.
- [37] **Chu, W., Chernavskii, P. A., Gengembre, L., Pankina, G. A., Fongarland, P., & Khodakov, A. Y.** (2007). Cobalt species in promoted cobalt alumina-supported Fischer-Tropsch catalysts. *Journal of Catalysis*, 252, 215-230.
- [38] **Borg, Ø., Hammer, N., Eri, S., Lindvåg, O. A., Myrstad, R., Blekkan, E. A., ... & Holmen, A.** (2009). Fischer-Tropsch synthesis over un-promoted and re-promoted γ -Al₂O₃ supported cobalt catalysts with different pore sizes. *Catalysis Today*, 142, 70-77.
- [39] **Jacobs, G., Ribeiro, M. C., Ma, W., Ji, Y., Khalid, S., Sumodjo, P. T., & Davis, B. H.** (2009). Group 11 (Cu, Ag, Au) promotion of 15% Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 361, 137-151.
- [40] **Ma, X., Sun, Q., Ying, W., & Fang, D.** (2009). Effects of promoters on catalytic performance of Fe-Co/SiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18, 354-358.
- [41] **Zhang, H., Chu, W., Zou, C., Huang, Z., Ye, Z., & Zhu, L.** (2011). Promotion effects of platinum and ruthenium on carbon nanotube supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis letters*, 141, 438-444.
- [42] **Jacobs, G., Ma, W., Gao, P., Todici, B., Bhatelia, T., Bukur, D. B., ... & Davis, B. H.** (2012). Fischer-Tropsch synthesis: differences observed in local atomic structure and selectivity with Pd compared to typical promoters (Pt, Re, Ru) of Co/Al₂O₃ catalysts. *Topics in Catalysis*, 55, 811-817.
- [43] **Ma, W., Jacobs, G., Keogh, R. A., Bukur, D. B., & Davis, B. H.** (2012). Fischer-Tropsch synthesis: effect of Pd, Pt, Re, and Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a 25% Co/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 437-438, 1-9.
- [44] **Jermwongratanachai, T., Jacobs, G., Ma, W., Shafer, W. D., Gnanamani, M. K., Gao, P., ... & Cronauer, D. C.** (2013). Fischer-Tropsch synthesis: Comparisons

between Pt and Ag promoted Co/Al₂O₃ catalysts for reducibility, local atomic structure, catalytic activity, and oxidation–reduction (OR) cycles. *Applied Catalysis A: General*, 464, 165-180.

[45] **Shimura, K., Miyazawa, T., Hanaoka, T., & Hirata, S.** (2015). Fischer–Tropsch synthesis over alumina supported cobalt catalyst: effect of promoter addition. *Applied Catalysis A: General*, 494, 1-11.

[46] **Schulz, H.** (1999). Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 186, 3-12.

[47] **Song, S. H., Lee, S. B., Bae, J. W., Prasad, P. S., & Jun, K. W.** (2008). Influence of Ru segregation on the activity of Ru–Co/γ-Al₂O₃ during FT synthesis: a comparison with that of Ru–Co/SiO₂ catalysts. *Catalysis Communications*, 9, 2282-2286.

[48] **Niemelä, M. K., Krause, A. O. I., Vaara, T., & Lahtinen, J.** (1995). Preparation and characterization of Co/SiO₂, Co-Mg/SiO₂ and Mg-Co/SiO₂ catalysts and their activity in CO hydrogenation. *Topics in Catalysis*, 2, 45-57.

[49] **Hinchiranan, S., Zhang, Y., Nagamori, S., Vitidsant, T., & Tsubaki, N.** (2008). TiO₂ promoted Co/SiO₂ catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Fuel processing technology*, 89, 455-459.

[50] **Zhang, Y., Nagamori, S., Hinchiranan, S., Vitidsant, T., & Tsubaki, N.** (2006). Promotional Effects of Al₂O₃ Addition to Co/SiO₂ Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis. *Energy & fuels*, 20, 417-421.

[51] **Sun, X., Zhang, X., Zhang, Y., & Tsubaki, N.** (2010). Reversible promotional effect of SiO₂ modification to Co/Al₂O₃ catalyst for Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 377, 134-139.

[52] **Ernst, B., Hilaire, L., & Kiennemann, A.** (1999). Effects of highly dispersed ceria addition on reducibility, activity and hydrocarbon chain growth of a Co/SiO₂ Fischer–Tropsch catalyst. *Catalysis Today*, 50, 413-427.

[53] **Zhang, J., Chen, J., Li, Y., & Sun, Y.** (2002). Recent technological developments in cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 11, 99-108.

[54] **Parnian, M. J., Najafabadi, A. T., Mortazavi, Y., Khodadadi, A. A., & Nazzari, I.** (2014). Ru promoted cobalt catalyst on γ-Al₂O₃: Influence of different catalyst preparation method and Ru loadings on Fischer–Tropsch reaction and kinetics. *Applied Surface Science*, 313, 183-195.

[55] **Xu, D., Li, W., Duan, H., Ge, Q., & Xu, H.** (2005). Reaction performance and characterization of Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalysts promoted with Pt, Pd and Ru. *Catalysis Letters*, 102, 229-235.

[56] **Storsæter, S., Tøtdal, B., Walmsley, J. C., Tanem, B. S., & Holmen, A.** (2005). Characterization of alumina-, silica-, and titania-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *Journal of catalysis*, 236, 139-152.

[57] **Hosseini, S. A., Taeb, A., Feyzi, F., & Yaripour, F.** (2004). Fischer–Tropsch synthesis over Ru promoted Co/γ-Al₂O₃ catalysts in a CSTR. *Catalysis Communications*, 5, 137-143.

[58] **Tavasoli, A., Mortazavi, Y., Khodadadi, A. A., Mousavian, M. A., Sadagiani, K., & Karimi, A.** (2005). Effects of different loadings of Ru and Re on physico-

chemical properties and performance of 15% Co/Al₂O₃ FTS catalysts. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 24, 9-17.

[59] **Xiong, H. F., Zhang, Y. H., Li, J. L., & Gu, Y. Y.** (2004). Effect of cobalt loading on reducibility, dispersion and crystallite size of Co/Al₂O₃ fischer-tropsch catalyst. *Journal of Central South University of Technology*, 11, 414-418.

[60] **Storsæter, S., Borg, Ø., Blekkan, E. A., & Holmen, A.** (2005). Study of the effect of water on Fischer–Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts. *Journal of Catalysis*, 231, 405-419.

[61] **Sari, A., Zamani, Y., & Taheri, S. A.** (2009). Intrinsic kinetics of Fischer–Tropsch reactions over an industrial Co–Ru/γ-Al₂O₃ catalyst in slurry phase reactor. *Fuel Processing Technology*, 90, 1305-1313.

[62] **Botes, F. G.** (2009). Influences of water and syngas partial pressure on the kinetics of a commercial alumina-supported cobalt Fischer-Tropsch catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 1859-1865.

[63] **Sari, A., Zamani, Y., & Taheri, S. A.** (2009). Intrinsic kinetics of Fischer-Tropsch reactions over an industrial Co–Ru/γ-Al₂O₃ catalyst in slurry phase reactor. *Fuel Processing Technology*, 90, 1305-1313.

[64] **Hosseini, S. A., Taeb, A., & Feyzi, F.** (2005). Evaluation of Ru-promoted Co/γ-Al₂O₃ catalysts in Fischer–Tropsch synthesis in a CSTR. *Catalysis Communications*, 6, 233-240.

[65] **Tavasoli, A., Karimi, A., Khodadadi, A. A., Mortazavi, Y., & Mousavian, M. A.** (2005). Accelerated deactivation and activity recovery studies of ruthenium and rhenium promoted cobalt catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 24, 25-36.

[66] **Sadeqzadeh, M., Chambrey, S., Hong, J., Fongarland, P., Luck, F., Curulla-Ferré, D., ... & Khodakov, A. Y.** (2014). Effect of Different Reaction Conditions on the Deactivation of Alumina-Supported Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts in a Milli-Fixed-Bed Reactor: Experiments and Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 6913-6922.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Cemile ÇİÇEK
Doğum Tarihi ve Yeri : 13.01.1992 / Sakarya
E-posta : cemilee.cicek@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM

- TÜBİTAK Yüksek Lisans Proje Bursiyerliği (2015-2017)