

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZİRKONYA DESTEKLİ DEMİR KATALİZÖRÜ İLE SENTEZ GAZINDAN
OLEFİN ÜRETİMİ

Cemile DUT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN

Eş Danışman

Dr. Abdullah Zahid TURAN

Temmuz, 2022

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ZİRKONYA DESTEKLİ DEMİR KATALİZÖRÜ İLE SENTEZ GAZINDAN
OLEFİN ÜRETİMİ

Cemile DUT tarafından hazırlanan tez çalışması 05.07.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Dr. Abdullah Zahid TURAN
TÜBİTAK-MAM
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Özlem Doğan AYDENİZ, Asıl Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Alper SARIOĞLAN, Asıl Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Halit Eren FİGEN ve eş danışmanım Dr. Abdullah Zahid TURAN sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “Zirkonya Destekli Demir Katalizörüyle Sentez Gazından Olefin Üretimi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Cemile DUT

İmza



Bu çalışma, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nin 217M105 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Beni bugünlere getiren, her zaman ve her koşulda yanımda olan, beni sevgileriyle destekleyen canım aileme,

Yüksek lisans tez çalışmalarına olan katkılarının yanında, derin bilgisi ve tecrübesiyle bana her konuda rehberlik eden ve her türlü desteği sağlayan saygıdeğer tez danışmanım Doç. Dr. Halit Eren FİGEN'e,

Yüksek lisans tez çalışmalarımı yönlendiren, tezin araştırılması ve yazılması için bana her zaman yardımcı olan ve sorduğum sorulara kapısı her zaman açık olan saygıdeğer eş danışmanım Dr. Abdullah Zahid TURAN'a,

Danışmanlarımın yanında, yüksek lisans tez çalışmam boyunca üzerimden desteğini ve bilgi birikimini eksik etmeyen, değerli zamanını oldukça verimli bir şekilde benimle paylaşan ve araştırmamın her adımında tavsiyeleriyle bana yol gösteren saygıdeğer proje yürütücüm Dr. Gamze BEMENYAR'a,

Çalışmalarımın TÜBİTAK-MAM Enerji Enstitüsü Gaz Teknolojileri bölümünde gerçekleştirilen kısmında gerek tez ile ilgili gerekse tez dışı konularda bana destek olan ve benden yardımlarını esirgemeyen Yük. Müh. Özlem ATAÇ ve Yük. Müh. Özgür Can KORKMAZ'a,

Tez çalışmamın deneysel ve test aşamalarında tüm imkanları sağlayan, proje içeriğinin belirlenmesi, nasıl bir yol izlenebileceği, ellerindeki cihazların kullanımı ve öğretilmesi konularında bana destek olan TÜBİTAK-MAM Enerji Enstitüsü çalışanlarına ve TPR testi aşamasında yardımlarını esirgemeyen Esra BALKANLI ÜNLÜ'ye,

İlk günden son güne kadar ellerinden gelen her şeyi yapan, bilgilerini paylaşan, bilmediklerimizi de beraber öğrendiğimiz ve beni destekleyen arkadaşlarıma,

“217M105-Temizlenmiş Sentez Gazından Hafif Olefin Üretimi için Katalizör ve Reaktör Geliştirme” projesi kapsamında gerçekleştirdiğim çalışmama mali ve teknik desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Cemile DUT

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvii
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı.....	4
1.3 Hipotez.....	4
2 OLEFİN VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ	6
2.1 Sentez Gazından Olefin Üretimi	9
2.1.1 Dolaylı Üretim Yöntemleri	9
2.1.2 Doğrudan Üretim yöntemleri	10
3 FISCHER-TROPSCH SENTEZİ	11
3.1 Fischer-Tropsch Sentezi ile Hafif Olefin Üretimi	11
3.2 Fischer-Tropsch Katalizörleri ve Reaksiyonları.....	12
3.3 Fischer-Tropsch Reaksiyonunu Etkileyen Parametreler.....	22
3.3.1 Reaksiyon Sıcaklığı	23
3.3.2 Reaksiyon Basıncı	24
3.3.3 Katalizöre Özgün Elementler	24
4 KATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ	32
4.1 Geleneksel Katalizör Üretim Yöntemleri	32
4.1.1 Emdirme/Birlikte Emdirme Yöntemi	32
4.1.2 Çöktürme/Birlikte Çöktürme Yöntemi.....	33
4.2 Aktivasyon Prosedürü	34
4.3 Karakterizasyon	35
5 LİTERATÜR TARAMASI	36
6 DENEYSEL ÇALIŞMA	44
6.1 Malzemeler.....	44
6.1.1 Kimyasallar	44

6.1.2	Gazlar	44
6.1.3	Destek Malzemeleri.....	45
6.2	Test ve Karakterizasyon Yöntemleri.....	46
6.2.1	Çoklu Katalizör Test Sistemi (HT).....	46
6.2.2	Reaktör	46
6.2.3	Bilgisayar Üzerinde AMTECH Kontrol Sistemi.....	47
6.2.4	Gaz Kromatografi Cihazı.....	48
6.2.5	Proses Akış Diyagramı.....	49
6.2.6	Fischer-Tropsch Test Sistemi (FT)	50
6.2.7	Karakterizasyon Testleri ve Kullanılan Sistemler	52
6.3	Katalizör Sentezi ve Reaksiyon	53
6.3.1	Zirkonya Destekli Katalizör Hazırlama	55
6.3.2	Hazırlanan Katalizörlerin Test Sistemine Yüklenmesi	61
6.4	Hesaplamalar	61
7	BULGULAR VE TARTIŞMA	66
7.1	Çözücü Etkisi.....	67
7.1.1	Karakterizasyon	67
7.1.2	Aktivite Testi.....	68
7.2	Kalsinasyon ve İndirgeme Sıcaklıklarının Yapıya Etkisi.....	68
7.2.1	Karakterizasyon Sonuçları.....	69
7.2.2	Aktivite Testleri.....	74
7.2.3	Sonuçlar.....	76
7.3	Reaksiyon Koşullarının ve H ₂ S Gazının Performansa Etkisi.....	76
7.4	Katkılı Desteklerin Performansa Etkisi	80
7.4.1	Karakterizasyon Sonuçları.....	80
7.4.2	Aktivite Testleri Sonuçları	83
7.5	Promotörlerin Performansa Etkisi.....	83
7.5.1	Promotörlü Katalizörler için Reaksiyon Koşul Çalışması.....	94
7.6	PVA Katkılı Zirkonya Bazlı Katalizör Geliştirme Çalışmaları	98
8	SONUÇ VE ÖNERİLER	105
	KAYNAKÇA	112
	TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	116

SİMGE LİSTESİ

E_a	Aktivasyon enerjisi
α	Anderson-Schulz-Flory sabiti
P	Basınç
dak	Dakika
ΔH	Entalpi enerjisi
ϵ	Epsilon
R	Gaz sabiti
$C_{2=4}$	Hafif olefinler
C_{2-4}	Hafif parafinler
T_{IN}	İndirgenme sıcaklığı (°C)
T_{KAL}	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)
g_{kat}	Katalizörün ağırlığı
kV	Kilovolt
χ	Küçük harf 'çi'
l	Litre
m^2	Metrekare
mA	Miliamper
ml	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
sa	Saat
sn	Saniye
°C	Santigrat
cm^3	Santimetreküp
$C_{sayı}$	Sayı=1,2,3,4,5,6; C=karbon
S	Seçicilik
T	Sıcaklık
θ	Teta
dS_T	Toplam üretilen ürün
M_n/n	Toplam ürünlerdeki ağırlık fraksiyonu
dp	Toplam ürünlerdeki istenen ürün miktarı
ϵ'	Üstsel Epsilon
C_x	X bileşeninin derişimi
R_p	Zincir büyüme hız sabiti
R_t	Zincir sonlandırma hız sabiti

KISALTMA LİSTESİ

A	Arhenius sabiti
AC	Aktif karbon
ASF	Anderson Schulz Flory
BET	Yüzey alanı ölçümü
CTZ	Serya katkılı zirkonya
ÇÖK	Çöktürme
DSFT	Düşük sıcaklıklı Fischer Tropsch
DTMO	Dimetilelerden olefine
EM	Emdirme
EDX	Enerji dağıtıcı x-ışını
FT	Fischer Tropsch
FTO	Fischer Tropsch olefin
FTS	Fischer Tropsch sentez
GC	Gaz kromatografisi
GHSV	Saatlik olarak gazın boşluktaki hızı
h-BN	Hexagonal boron nitrit
HT	Çoklu katalizör test sistemi
IGA	Entegre gravimetrik analiz
MCM-41	Hiyerarşik yapıli mezogözenekli $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{SiO}_5$
MTO	Metanolden olefine
MZ	Monoklinik zirkonya
m-ZrO ₂	Monoklinik zirkonya
MZV	Metal-Zaman verimi
MZx	X (5,6 veya 7) değeriine karşılık gelen kalsinasyon sıcaklığında kalsine edilen %10 Fe yüklü monoklinik zirkonya destekli katalizör
O/P	Olefinin parafine oranı
OB	Ortam basıncı
PEG	Polietilen glikol
PVA	Polivinil alkol
PVP	Polivinil prolidon
s	Aktif bölge
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TPR	Sıcaklık programlı indirgeme
TZ	Tetragonal zirkonya
t-ZrO ₂	Tetragonal zirkonya
TZx	X (5,6 veya 7) değeriine karşılık gelen kalsinasyon sıcaklığında kalsine edilen %10 Fe yüklü tetragonal zirkonya destekli katalizör

UZV	Uzay-zaman verimi
ÜV	Ürün verimi
XRD	X-ışını difraksiyon
YSFT	Yüksek sıcaklıklı Fischer Tropsch
YTZ	İtriya katkılı tetragonal zirkonya



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Hafif olefinlerin üretim prosesleri	7
Şekil 2.2 FT prosesinin ürünlerine olan talebin yıllara göre dağılımı [1].	8
Şekil 2.3 Hafif olefinlerin doğrudan ve dolaylı üretim yöntemleri [19].	9
Şekil 2.4 Fischer-Tropsch sentezinin girdileri.....	10
Şekil 3.1 Kömürden ve biyokütleden olefin ve parafin eldesi.....	12
Şekil 3.2 Desteksiz ve destekli katalizörler [2].....	13
Şekil 3.3 Reaksiyon sırasında gerekli olan enerji grafiği [23]	14
Şekil 3.4 Sinterleşme olayı [24].....	15
Şekil 3.5 Koklaşarak deaktive olmuş olan katalizörün son hali [3]	16
Şekil 3.6 FTO yüzey polimerizasyon reaksiyonunun aşamaları [4]	17
Şekil 3.7 Genel karbid mekanizması [4]	17
Şekil 3.8 Ayırışmayan CO ile su arasında meydana gelen reaksiyon mekanizması [4]	18
Şekil 3.9 Ayırışan CO ile su arasında meydana gelen reaksiyon mekanizması [4]	19
Şekil 3.10 Reaktantlar, ara ürünler ve ana ürünler [4]	20
Şekil 3.11 Olefinik bileşiklerin ikincil reaksiyonları [4]	21
Şekil 3.12 FT prosesinde gaz üründe bulunan bileşenlerin dağılımını modelleyen Anderson Schulz-Flory (ASF) modeli ve reaksiyon zinciri büyüme olasılığı (α) parametresidir [4].	21
Şekil 3.13 Katalitik sistemlerin yapısına göre reaksiyon öncesi ve sonrası oluşturduğu yapının simülasyonu	26
Şekil 3.14 Gözenek boyutlarına göre malzemeler [6]	27
Şekil 4.1 Geleneksel katalizör hazırlama yöntemi için olan süreç	32
Şekil 4.2 Aktif metalin tuzdan indirgeme sürecine kadar olan değişimi	35
Şekil 6.1 Çoklu Yüksek Basınç Katalizör Performans Test Sistemi.....	46
Şekil 6.2 Kullanılan boru tipi reaktör.....	47
Şekil 6.3 Reaktant olarak kullanılan gazın kontrol paneli.....	47
Şekil 6.4 HT sistemine ait sıcaklık ve basınç kontrol paneli	48
Şekil 6.5 GC cihazının kontrol paneli.....	48
Şekil 6.6 Gaz kromatografi cihazı	49
Şekil 6.7 Genel proses akış diyagramı.....	50

Şekil 6.8 Fischer-Tropsch Test Sistemi	51
Şekil 6.9 FT kontrol paneli.....	51
Şekil 6.10 FT prosesine ait GC sistemi	51
Şekil 6.11 TPR çalışması için kullanılan cihazlar	52
Şekil 6.12 BET yüzey alanı ölçümlerinde kullanılan IGA sistemi.....	53
Şekil 6.13 Emdirme çalışmasına ait ultrasonik banyoda kurumuş ve kalsine edilmiş katalizörler	55
Şekil 6.14 Çöktürme yöntemi ile hazırlanan ve su banyosunda karıştırma altında bekletilen çözelti.....	56
Şekil 6.15 PVA kullanılarak hazırlanan kalsine katalizör	58
Şekil 7.1 a-) t-ZrO ₂ desteğin ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen 10Fe/t-ZrO ₂ katalizörlerinin; b-) m-ZrO ₂ desteğin ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen 10Fe/m-ZrO ₂ katalizörlerinin XRD desenleri	70
Şekil 7.2 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen a-)Fe/t-ZrO ₂ katalizörlerinin b-) Fe/m-ZrO ₂ katalizörlerinin TPR profilleri.....	72
Şekil 7.3 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen a-)Fe/t-ZrO ₂ katalizörlerinin b-) Fe/m-ZrO ₂ katalizörlerinin SEM görüntüleri	73
Şekil 7.4 550 °C'de kalsine edilen a-) Fe/Yt-ZrO ₂ ; b-)Fe/Ct-ZrO ₂ katalizörlerinin XRD profilleri	81
Şekil 7.5 550 °C'de kalsine edilen a-) Fe/Yt-ZrO ₂ (YTZ5); b-) Fe/Ct-ZrO ₂ (CTZ5) katalizörlerinin TPR profilleri	82
Şekil 7.6 Birlikte emdirme ile hazırlanan promotör yüklü TZ destekli katalizörler	84
Şekil 7.7 FeCu/TZ katalizörüne K ve Ce etkisi	86
Şekil 7.8 FeCu/CTZ katalizörüne K, Mn ve Zn etkisi (10. saat).....	88
Şekil 7.9 FeCu-K/YTZ katalizörüne Zn, Ce ve Mn etkisi (16. Saat)	89
Şekil 7.10 FeZn-K/YTZ katalizörünün yapısına Zn, K ve Cu etkisi (31 saat)	93
Şekil 7.11 İttriya destekli olan katalizörlerin farklı reaksiyon koşullarındaki aktivitelerinin a-) FeZnK katalizörünün Zn ve Mn promotörlüsü ile karşılaştırılması, b-) FeMn-K katalizörünün Zn ve Cu promotörlüsü ile karşılaştırılması	95
Şekil 7.12 İttriya destekli olan katalizörlerin farklı reaksiyon koşullarındaki olefin seçiciliklerinin a-) FeZnK katalizörünün Zn ve Mn promotörlüsü ile karşılaştırılması, b-) FeMnK katalizörünün Zn ve Cu promotörlüsü ile karşılaştırılması.....	97
Şekil 7.13 İttriya destekli olan katalizörlerin farklı reaksiyon koşullarındaki O/P oranlarının a-) FeZnK katalizörünün Zn ve Mn promotörlüsü ile	

karşılaştırılması, b-) FeMnK katalizörünün Zn ve Cu promotörlüsü ile karşılaştırılması	98
Şekil 7.14 Farklı oranlarda PVA ve hazırlama yöntemleri kullanılarak hazırlanan serya katkılı tetragonal zirkonya destekli (CTZ) %10Fe yüklü katalizörlerin a-) %CO dönüşümleri, b-) % Olefin seçicilikleri ve c-) olefin/parafin oranları	101
Şekil 7.15 Farklı termal işlemler uygulanarak hazırlanan itriya katkılı tetragonal zirkonya destekli (YTZ) 10Fe2Zn-1K (PVA) katalizörlerin a-) %CO dönüşümleri, b-) % Olefin seçicilikleri ve c-) olefin/parafin oranları	103
Şekil 7.16 Kalsine 10Fe2Zn-1K(PVA)/YTZ katalizörünün XRD deseni	104



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Hafif olefinlerin fiziksel özellikleri [1].	6
Tablo 2.2	Dünya genelinde etilen ve propilen ürünlerine olan talebin milyon ton olarak yıllara göre dağılımı.	8
Tablo 3.1	FT prosesi ile elde edilebilen ürünler ve karbon sayıları [19']	11
Tablo 3.2	Fe katalizörlü FT prosesinde reaksiyon sıcaklığına göre oluşan ürünler ve α değerleri.	23
Tablo 3.3	Literatüre göre bazı promotörlerin katalitik reaksiyonlara etkisi	25
Tablo 3.4	Fe katalizörlerinde aynı anda bulunabilen Fe fazları ve isimleri [27].	30
Tablo 6.1	Deneyisel çalışmada kullanılan kimyasallar	44
Tablo 6.2	Deneyisel çalışma sürecinde kullanılan gazlar	45
Tablo 6.3	Destek malzemelerinin fiziksel özellikleri	45
Tablo 6.4	Katalizör sentezi sırasında belirlenen parametrelere göre sırası ile yapılan çalışmalar	54
Tablo 6.5	PVA katkılı Fe/CTZ katalizörleri için kullanılan hazırlama prosedürleri	57
Tablo 6.6	Hazırlanan katalizörler	59
Tablo 6.7	GC tarafından okunan gaz bileşenlerin formülü ve ismi	62
Tablo 6.8	Hesaplama sırasında kullanılan simgeler ve kısaltmalar	63
Tablo 7.1	Farklı çözücüler ile hazırlanan katalizörlere uygulanan aktivasyon ve FTO sentez koşulları	67
Tablo 7.2	Kalsine edilen destekli katalizörlerin BET yüzey alanları	67
Tablo 7.3	7Fe/ZrO ₂ katalizörüne çözücü etkisi	68
Tablo 7.4	Farklı kalsinasyon sıcaklıkları ile hazırlanan katalizörlere uygulanan aktivasyon ve FTO sentez koşulları	69
Tablo 7.5	Kalsine edilen destekli katalizörlerin BET yüzey alanları ve Scherrer eşitliğine göre Fe kristal boyutları	69
Tablo 7.6	400 °C indirgenen 10Fe/m-ZrO ₂ ve 10Fe/t-ZrO ₂ katalizörlerinin kalsinasyon sıcaklıklarına göre performansları	74
Tablo 7.7	500 °C indirgenen 10Fe/m-ZrO ₂ ve 10Fe/t-ZrO ₂ katalizörlerinin kalsinasyon sıcaklıklarına göre performansları	75
Tablo 7.8	İndirgeme sıcaklıklarına göre optimum sonuçları veren katalizörlerin karşılaştırılması	76
Tablo 7.9	FTO sentezi sırasında uygulanan reaksiyon koşulları ve sırası	77

Tablo 7.10	400 °C'de indirgenme yapıldığında 10Fe/m-ZrO ₂ (750 °C) katalizörü için reaksiyon koşullarına göre performans verileri	77
Tablo 7.11	400 °C'de indirgenme yapıldığında 10Fe/t-ZrO ₂ (550 °C) katalizörü için reaksiyon koşullarına göre performans verileri	78
Tablo 7.12	500 °C'de indirgenme yapıldığında 10Fe/m-ZrO ₂ (750 °C) katalizörü için reaksiyon koşullarına göre performans verileri	79
Tablo 7.13	500 °C'de indirgenme yapıldığında 10Fe/t-ZrO ₂ (550 °C) katalizörü için reaksiyon koşullarına göre performans verileri	79
Tablo 7.14	550 °C'de kalsine edilmiş katalizörler ile desteklerin BET yüzey alanları ve Scherrer eşitliğine göre Fe kristal boyutları.....	81
Tablo 7.15	%10 Fe yüklü zirkonya desteklerinin karşılaştırması (15. saat).....	83
Tablo 7.16	Birlikte emdirme ile hazırlanan promotör yüklü TZ destekli katalizörler (15. Saat)	84
Tablo 7.17	Farklı zirkonya destekleri ile hazırlanan Fe-K yüklü katalizörlerin FTO performansları (15. Saat).....	86
Tablo 7.18	FeCu/TZ katalizörüne K ve Ce etkisi (3. Saat)	87
Tablo 7.19	FeCu/CTZ katalizörüne K, Mn ve Zn etkisi (10. saat)	87
Tablo 7.20	FeCu-K/YTZ katalizörüne Zn, Ce ve Mn etkisi (16. Saat)	89
Tablo 7.21	FeMn-K/YTZ katalizörüne Cu ve Zn etkisi (31.saat)	90
Tablo 7.22	FeZn katalizörünün farklı destekler, promotörler ve yöntemler ile hazırlanmasının performansına etkisi (31. Saat)	91
Tablo 7.23	FeZn-K/YTZ katalizörünün performansına Cu ve Mn etkisi (31. saat)	92
Tablo 7.24	En iyi olefin seçiciliğini, aktifliği ve mekanik dayanıklılığı gösteren katalizörler.....	94
Tablo 7.25	Seçilen katalizörlere H ₂ /CO oranı 1 olan ortamda sırası ile uygulanan koşullar, saatler ve süreler	94
Tablo 7.26	PVA kullanılarak hazırlanan katalizörlere uygulanan prosedürler ve sonuçları	99
Tablo 7.27	Hazırlanan katalizörlere uygulanan ısı işlemler	100
Tablo 7.28	10Fe ₂ Zn-1K/YTZ katalizörüne uygulanan ısı işlemler ve süreler ..	102

Zirkonya Destekli Demir Bazlı Katalizör İle Sentez Gazından Olefin Üretimi

Cemile DUT

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Halit Eren FİGEN

Eş-Danışman: Dr. Abdullah Zahid TURAN

Bu çalışmada, sentez gazından hafif olefinlerin (etilen, propilen, bütilen) üretimine yönelik demir (Fe) bazlı katalizörlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında, farklı yapıda olan ve farklı içeriğe sahip zirkonya malzemeleri kullanılarak, destekli katalizörler hazırlanmış ve katalitik etkinlikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Katalizör destek malzemesi olarak, yüksek stabiliteye sahip ve yüksek sıcaklığa dayanıklı tetragonal ve monoklinik zirkonya (ZrO_2) malzemeleri kullanılmıştır. Buna ilave olarak, tetragonal yapının seryum (Ce) ve itriyum (Y) yüklü formları da incelenmiştir. Hazır olarak temin edilen destek malzemelerinin yapısına, aktif metal olarak %10 demir ve promotör olarak %1-2 oranında Cu, Mn, Zn, Na, Ce ve K, emdirme veya çöktürme yöntemi uygulanarak dahil edilmiştir. Bu sırada promotör, yüzey aktif madde ve çözücü gibi farklı parametrelerin etkileri de incelenmiştir. Katalizör hazırlık sürecinde uygulanan ısı işlemlerin etkisini belirlemek amacıyla katalizöre farklı kalsinasyon

(550 °C, 650 °C ve 750 °C) ve indirgeme (400 °C ve 500 °C) koşulları, reaksiyon koşullarının etkisini belirlemek için farklı reaksiyon basınçları (10 bar ve 20 bar) ve sıcaklıkları (300 °C ve 340 °C) uygulanmıştır. Kullanılan parametrelerin yapısal etkileri, gerçekleştirilen SEM, BET, XRD ve TPR karakterizasyonları ile incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda çözücü olarak su kullanılmasının, %10 Fe yüklü katalizörlerin hazırlanmasının, kalsinasyon sıcaklığının 550 °C olmasının, indirgeme sıcaklığının 400 °C olmasının, reaksiyon koşullarının 10 bar ve 340 °C olmasının performansı daha iyi etkilediği görülmüştür. Ayrıca destekler arasından itriya katkılı zirkonyanın koklaşma ve deaktivasyon açısından katalizörlerin dayanıklılığını ve performansını artırdığı, olefin:parafin oranlarına göre $10\text{Fe}_2\text{Mn}-1\text{K}-1\text{Zn}/\text{Yt}-\text{ZrO}_2 > 10\text{Fe}_2\text{Zn}-1\text{K}/\text{Yt}-\text{ZrO}_2 > 10\text{Fe}_2\text{Zn}-1\text{K}-1\text{Cu}/\text{Yt}-\text{ZrO}_2 > 10\text{Fe}_2\text{Mn}-1\text{K}/\text{Yt}-\text{ZrO}_2$ şeklinde sıralanan katalizörlerin en yüksek dayanımı ve performansı gösterdiği ve yüzey aktif madde olarak farklı oranlarda PVA kullanımının katalizör davranışı üzerinde farklı etkileri olabildiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Fischer-Tropsch sentezi, olefin üretimi, sentez gazı, zirkonya destekli katalizörler, monoklinik ve tetragonal zirkonya destekli katalizörler

Olefin Production From Synthesis Gas With Zirconia Supported Iron Catalyst

Cemile DUT

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Halit Eren FİGEN

Co-supervisor: Dr. Abdullah Zahid TURAN

In this study, it is aimed to develop supported iron-based catalysts for the production of light olefins from syngas. Within the scope of the study, zirconia-supported catalysts having different structures were prepared and their catalytic activities were investigated. The zirconia (ZrO_2) phases studied are tetragonal and monoclinic forms, which are highly stable and resistant to high temperatures. In addition, cerium (Ce) and yttrium (Y) loaded forms of the tetragonal structure were examined. Via impregnation and precipitation methods, commercial support materials were loaded with 10% iron as active metal and 1-2% Cu, Mn, Zn, Na, Ce and K as promoter. The effects of different parameters such as promoter, surfactant and solvent were investigated. In order to determine the effect of heat treatment applied during catalyst preparation, several catalysts were prepared at different calcination (550 °C, 650 °C and 750 °C) and reduction (400 °C and 500 °C) temperatures. Different reaction pressures (10 bar and 20 bar) and

temperatures (300 °C and 340 °C) were studied to examine the effect of reaction conditions on catalyst performance. The effects of the parameters on catalyst structure were investigated by performing SEM, BET, XRD and TPR characterizations. As a result of this study, it has been seen that the use of water as a solvent, the preparation of 10% Fe-loaded catalysts, the calcination temperature of 550 °C, the reduction temperature of 400 °C, the reaction conditions of 10 bar and 340 °C reveal a better catalytic performance. Moreover, it was observed that yttria-doped zirconia increased the durability and performance of the catalysts in terms of coking and deactivation. The best catalysts' performance in the decreasing order was: 10Fe2Mn-1K-1Zn/Yt-ZrO₂ > 10Fe2Zn-1K/Yt-ZrO₂ > 10Fe2Zn-1K-1Cu/Yt-ZrO₂ > 5 considering olefin: paraffin ratios in the products.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, olefin production, synthesis gas, zirconia supported catalysts, monoclinic and tetragonal zirconia supported catalyst

1.1 Literatür Özeti

Hidrokarbonlar ailesine ait olan ve yapısında en az bir çift bağ bulunan olefinler ağır ve hafif olefin olarak ayrılmaktadır. Ağır olefinler yakıt endüstrisinin ürünleri olarak kullanılırken hafif olefinler daha çok kimya endüstrisinin yapı taşları olarak kullanılmaktadır. Bu sebepten artan kimyasal tüketimi kimya endüstrisinin hafif olefinlere olan talebini her yıl daha da artırmaktadır. Diğer yandan olefinlerin en yaygın üretim kaynağı olan ve her geçen gün fiyatı daha da artan petrol endüstriyel bir problem haline gelmektedir [1]. Artan petrol fiyatları ve kimya endüstrisinin olefine olan talebi endüstrileri olefin üretimi için yeni hammadde arayışına sokmaktadır. Bu sebeple olefinin diğer üretim kaynakları olan kömür, doğalgaz ve biyokütle üzerine hammadde kaynağı olarak çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda gerek maliyet gerek CO₂ emisyonu açısından biyokütlenin gazlaştırılması veya pirolizi ile olefin üretiminin daha avantajlı olacağı belirtilmektedir. Kömürün veya biyokütlenin gazlaştırılması ile elde edilen sentez gazı ile olefin üretimi daha çevre dostu olduğu için, çalışmalar sentez gazı üzerinden ilerlemektedir. Sentez gazı ile olefin üretimi doğrudan ve dolaylı yoldan olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Son zamanlarda gerek maliyet gerek süreklilik açısından doğrudan üretim yöntemi olan Fischer-Tropsch (FT) sentezi ile olefin (FTO) üretimi üzerine ağırlık verilmiştir.

FT sentezi ile üretimin temelleri, düşük kalitede kömür rezervlerine sahip olan Almanya'da 2. Dünya Savaşı sırasında atılmıştır. FT sentezi temelde yüzey polimerizasyon reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Bu sebepten FT sentezi sırasında çeşitli hidrokarbon bileşikler ve oksijenli karmaşık çok bileşenli ürünler elde edilebilmektedir. Basınçlı kaplarda gerçekleşen FT sentezi katalitik bir prosestir. Bu sebepten FT sentezi ile yüksek oranda hafif olefin üretilebilmesi için kullanılan katalizörün hafif olefinlere yüksek seçicilik göstermesi istenmektedir [2]. Bu doğrultuda FT sentezi üzerine yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu yüksek hafif olefin seçiciliği ve aktivite gösteren katalizör geliştirme üzerine yönelmektedir.

FTO sentezi sırasında katalizörün gösterdiği katalitik performans aktivite, seçicilik ve kararlılık üzerinden değerlendirilmektedir. Katalizörün aktivitesini ve seçiciliğini kullanılan aktif metal, promotör, destek ve kullanılan malzemelerin özellikleri belirlemektedir. Katalizörün kimyasal, termal ve mekaniksel kararlılığını ise deaktivasyon süresi belirlemektedir. Deaktivasyon süreci karbon birikimi sinterlenme ve zehirlenme ile gerçekleşmektedir [3].

FT sentezi sırasında kullanılan katalizörün oluşan çeşitli ürünlere olan seçiciliği Bölüm 3'de detaylı olarak anlatılan Anderson Schulz Flory (ASF) eşitliği ile açıklanmaktadır. Kullanılan aktif bileşen davranışı ASF modelini etkileyebilmektedir. En yaygın kullanılan aktif bileşenler Fe, Co, Ni ve Mo metalleridir. Bunlar arasından gerek bulunabilirlik gerek maliyet açısından ve gerek olefin seçiciliği açısından en çok tercih edilen bileşen demirdir [4]. Fe yüklü katalizörlerin gösterdiği seçicilik, kararlılık ve aktivite katalizörü hazırlama koşulları ve süreci, reaksiyon koşulları, promotör, destek ve yüzey aktif madde varlığına göre değişiklik göstermektedir. Bu amaçla en yaygın kullanılan promotörler Cu, Zn, K ve Mn; katalizör hazırlama yöntemleri emdirme ve çöktürme yöntemi; yüzey aktif maddeler polivinil alkol (PVA), polivinil pirolidon (PVP) ve polietilen glikol (PEG); destekler AlO_2 , SiO_2 , aktif karbon (AC), hiyerarşik yapıli mezogözenekli SiO_2/Al_2SiO_5 (MCM-41) vb. malzemeleridir [5-7].

FT reaktörleri basınçli kaplar olarak bilinmektedir. FT reaksiyon koşulları 10 bar basınç ve 240 °C üzeri sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Destek kullanılarak hazırlanan katalizörlerin kararlılığı ve performansı daha yüksek olduğundan yapılan çalışmalar genelde farklı destekler kullanılarak hazırlanan katalizörler üzerine yoğunlaşmaktadır [8]. Bu destek malzemeleri arasında gerek termal dayanıklılığı gerek kükürde karşı gösterdiği dirençten dolayı ZrO_2 üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Ancak bu çalışmalar çok sınırlı kalmıştır [9].

Tüm yöntem ve işlemlerin etkileri ve sonuçları katalizörlere uygulanan karakterizasyon yöntemleri ile belirlenmektedir. Bu yöntemler taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi, enerji dağıtıcı x-ışını (EDX) analizi, yüzey alanı ölçüm (BET) analizi, X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi, gaz kromatografi (GC) analizi

ve sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizi gibi testlerden oluşmaktadır. Karakterizasyon yöntemleri ile katalizör yüzeyine dağılan demir parçacıklarının dağılım özellikleri, boyutları, demir içeriği, yüzey özellikleri, yüzey yapısı, içerdiği bileşenler ve aktivasyon sürecinde gösterdiği davranış belirlenmektedir [4].

Yapılan destek çalışmaları sonucunda zirkonya desteğinin alümina ile karşılaştırıldığında aktif fazın indirgenebilirliğini artırdığını ve alüminadan daha yüksek performans gösterdiğini belirlemişlerdir [10]. Yapılan başka bir çalışmada zirkonyanın 20 ppm kükürde kadar yüksek dayanım ve stabilite gösterdiği keşfedilmiştir [11]. Zirkonyanın kendi içinde 3 farklı fazı bulunmaktadır. Bu fazlar kübik, tetragonal ve monokliniktir. Üç faz üzerine de farklı çalışmalar yapılmıştır. Ancak genel çalışmalar kübik faz üzerine yoğunlaşmıştır. FT sentezi yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen bir sentez türüdür ve sıcaklık artışı bu fazlar arasında geçişler göstermektedir ve en son kübik faz olarak kalmaktadır. Bu nedenle bu fazlar arasında en kararsız olan tetragonal faz stabilitesinin artırılması için Y_2O_3 , Ce_2O_3 , SiO_2 veya Fe_2O_3 gibi bileşiklerle birlikte hazırlanarak kullanılmaktadır [12]. Ancak katkılı destek malzemesi olarak kullanıldığı fazla FTO çalışması bulunmamaktadır.

Katalizörün geliştirilmesinde kullanılan promotörlerden olan Zn bileşenin sinterleşmeyi azalttığı, oksit fazlarının yüzey alanını ve FT sentezinin hızını artırdığı görülmüştür. Hidrojenin ayrışmasını kolaylaştıran Cu bileşenin ise hematit formda olan demirin magnetit olarak indirgenmesinin hızını artırdığı keşfedilmiştir. K bileşenin ise indirgenmenin yeterli gerçekleştiği ortamda karbür oluşum miktarını artırdığını keşfetmişlerdir. Bu durum katalizörün aktivitesinde artışa sebep olmaktadır [13]. Mn, katalizörlerin stabilizesini artırdığı, demir dağılımını iyileştirdiği ve metan seçiciliğini artırabildiği keşfedilmiştir [13, 14]. Aynı zamanda Mn demirin sahip olduğu elektronların yapısını değiştirerek demir ve destek arasındaki etkileşimi minimuma indirmektedir [15]. Na promotörünün ise elektron yapısını etkilediğini keşfetmişlerdir [16]. Ce, katalizörün yüzey alanını, elektron dağılımını etkileyerek aktivitenin stabilitesini ve karbür oluşumunu artırabildiği ve buna karşılık katalizörün termal kararlılığını düşürebildiği bildirilmiştir [2, 17]. Kullanılan

yüzey aktif maddeler ise demir katalizörlerinin yapısal özelliklerini değiştirerek aktif metal ile destek arasındaki etkileşimi etkilediği ve malzemelerin boyutunu ve şeklini etkileyebildiği bildirilmiştir. Kullanılan yüzey aktif maddeler ile Fe arasında olefin seçiciliği açısından güçlü bir etkileşim olduğu bildirilmiştir [7]. Literatür çalışmaları genelde %10 Fe yüklenmiş destekler ile gerçekleştirilmektedir. Demir yüklü zirkonya destekleri ile hazırlanan katalizörlerin kalsinasyon ve indirgenme sıcaklıklarından önemli ölçüde etkilendiği ve performansının değişebildiği gözlenmiştir. Hazırlanan ZrO_2 destekli katalizörlerin yüzeyine dağılan demir parçacık boyutunun 7nm ve üzerinde olması olefin seçiciliğini olumlu etkileyebildiği bildirilmiştir [18]. FT çalışmalarında amaç yüksek aktivite, uzun ömür, %50'nin üzerinde olefin seçiciliği, düşük parafin seçiciliği ve yüksek FT verimi veren düşük maliyet gerektiren katalizörü ve reaksiyon koşullarını belirlemektir. Bu doğrultuda olan çalışmalar devam etmektedir.

Bu tez çalışmasının 2. Bölümünde olefinin önemi ve üretim yöntemleri, 3. Bölümünde Fischer-Tropsch ile sentez yönteminden, 4. Bölümde FT prosesi için katalizör hazırlama yönteminden, 5. Bölümde FT prosesi için yapılan katalizör geliştirme çalışmalarından, 6. Bölümde deneysel çalışmadan, 8. Bölümde bulgulardan ve 9. Bölümde çalışma sonucundan bahsedilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada amaç, FTO üretimine imkân verecek dönüşümü ve seçiciliği yüksek zirkonya destekli ve demir bazlı katalizör geliştirilmesidir. Gerçekleştirilen güncel literatür taraması sonucunda, söz konusu alandaki çalışmaların sınırlı olduğu görülmüş, bu doğrultuda yüksek ısıl dayanımı ve stabilitesi nedeniyle tercih edilen zirkonya destekli malzemeleri kullanarak yüksek performanslı katalizör geliştirilmesi ve geliştirilen katalizörlerde, zirkonya, aktif metal ve promotör arasındaki ilişkinin incelenmesi hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Literatürde FTO çalışmalarında destek olarak zirkonyanın kullanıldığı çok az çalışma bulunmakta ve bu çalışmalarda genel olarak, kübik fazındaki zirkonya

kullanılmıştır. Bu çalışmada ise destek malzemesi olarak tetragonal ve monoklinik zirkonyum dioksit kullanılmıştır. Bu çalışmaya motivasyon oluşturacak hipotez doğrultusunda ise, kükürde karşı dirençli olan tetragonal ve monoklinik zirkonya malzemelerinin, katkılı formlarının ve promotör ile desteklenmiş hallerinin FTO performansında, aktivite ve olefin seçiciliği açısından artması beklenmektedir.



2 OLEFİN VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Olefinler ya da diğer ismiyle alkenler organik bileşikler ailesine ait hidrokarbonlardır. Temelde doymamış Karbon (C) ve Hidrojen (H) elementlerinin farklı kombinasyonlarda bir araya gelmesiyle elde edilirler. Alken ailesine ait olduklarından molekülleri arasında en az bir adet çift bağ bulunur. Olefinler, içerdikleri karbon sayısına göre hafif (C_2-C_4) veya ağır olefinler (C_{5+}) olarak ayrılırlar. Hafif olefinler en az bir çift bağ içerdikleri için $C_{2=4}$ şeklinde gösterilebilirler. Mevcut kimya sanayisinde hafif olefin prosesinin ana ürünleri etilen ve propilen; yan ürünleri ise, hidrojen, C_4 karışımları, metan ve asetilendir [1]. Tablo 2.1’de hafif olefin prosesine ait olan 2-4 karbonlu bileşikler fiziksel özellikleri verilmiştir.

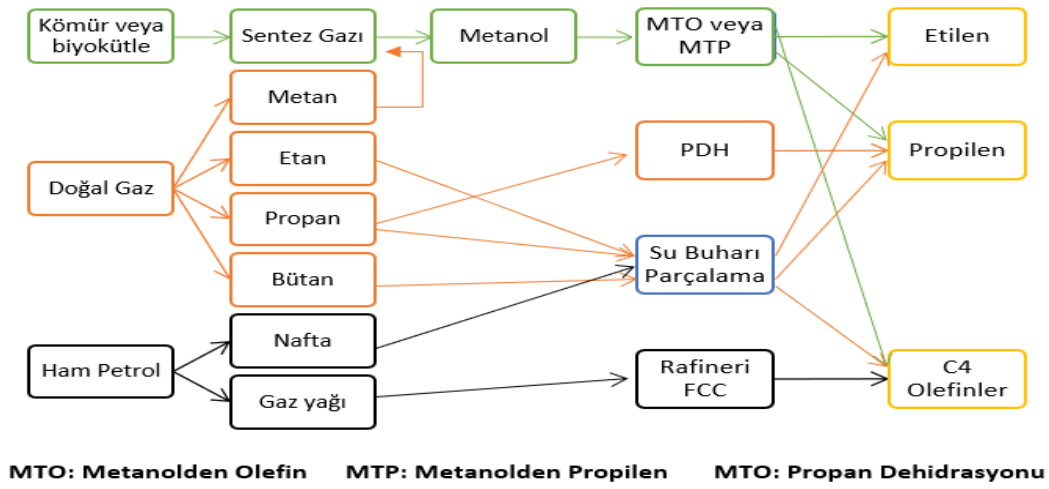
Tablo 2.1 Hafif olefinlerin fiziksel özellikleri [1].

Özellikler	Etilen, C_2H_4	Propilen, C_3H_6	1,3- Bütadien, C_4H_6	Büten-1, C_4H_8	Trans-2- büten, C_4H_8	İzobüten, C_4H_8	Cis-2- büten, C_4H_8
M_A (g/mol)	28,05	42,08	54,09	56,11	56,11	56,11	56,11
ρ (g/cm ³)	0,577	0,610	0,650	0,630	0,6	0,590	0,627
$T_{Kaynama}$ (°C)	-103,7	-47,6	-4,4	-6,3	1	-7	4
T_{Erime} (°C)	-169,1	-185,2	-108,9	-185,4	-105	-104	-139

Bu bileşikler içerisinde etilen (C_2H_4 , eten) en basit hidrokarbon iken renksiz ve özel bir kokusu olan propilen (C_3H_6 , propen), oda sıcaklığında ve basıncında gaz halinde olan etilenden sonra en basit alken molekülüdür. Bütadien ve bütenlerden oluşan C_4 alkenleri ise normal şartlarda gaz halinde, renksiz, kolay alevlenebilen bileşiklerdir [1].

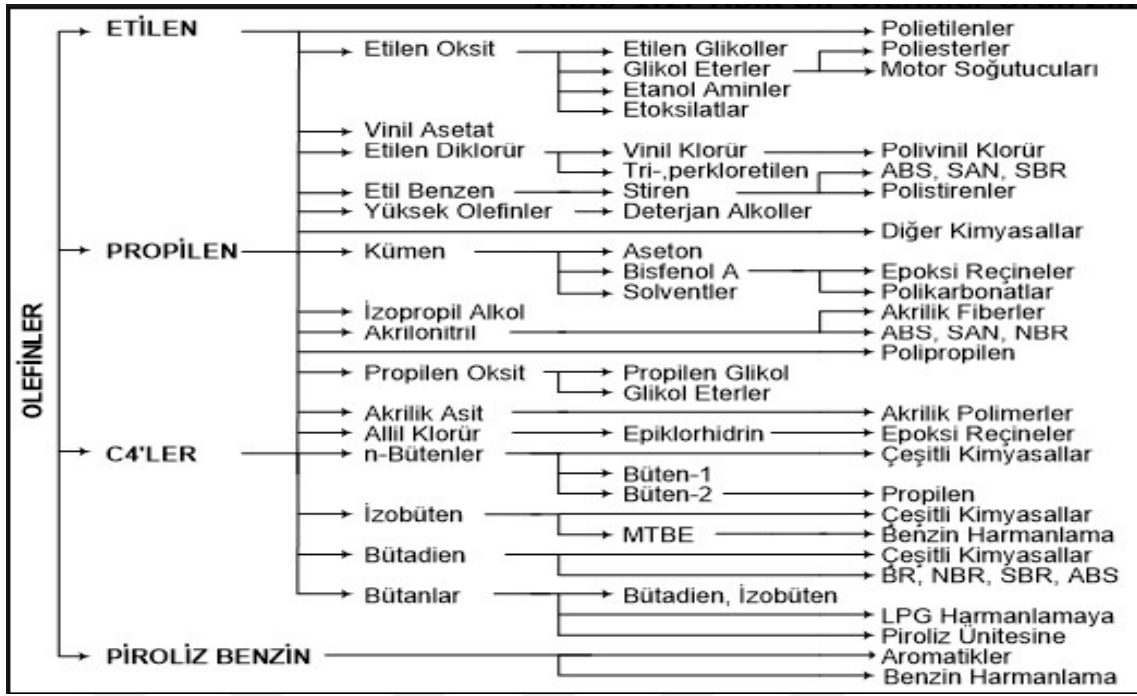
Hafif olefinler yaygın olarak petrolden, naftanın parçalanması ile elde edilmektedir. Bununla birlikte, doğalgaz, kömür ve biyokütle de diğer olefin

üretim kaynakları arasında sayılabilir. Petrokimyasal yöntemin hâkim olması sebebiyle olefin üretim tesisleri, petrol rafinerisi içinde ya da yakınında kurulurlar. Hafif olefin prosesleri, üretim yöntemine ve hammadde çeşidine göre çeşitlilik gösterirler. Hammadde kaynakları; nafta, etan, propan, bütan, gaz yağı gibi kaynaklardır. Olefin tesislerinin kapasiteleri genellikle, üretilen etilen miktarı üzerinde ifade edilir. Proses ürün dağılımı Şekil 2.1’de görüldüğü gibi kullanılan teknolojiye ve hammaddeye bağlıdır [1].



Şekil 2.1 Hafif olefinlerin üretim prosesleri

Şekil 2.2’de görüldüğü üzere, olefinden üretilen kimyasalların sayısı ve ticari önemi, olefin sektörünü kimya endüstrisi içerisinde kilit bir konuma yerleştirmektedir. Tablo 2.2’de görüldüğü üzere olefin ürünlerine olan talep her yıl daha da fazla artmaktadır. Etilen talebi başta polietilen ve polivinil gibi etilenden üretilen ürünlere olan talebe bağlıdır. Dünyada polietilen üreticileri 150’den fazla işletmeyle en büyük pazarı oluştururlar. Propilen talebi ise şu an ki sistemde üretim kapasitesinin üzerine çıkmıştır ve bu sistem talebi karşılayamayacak hale gelmiştir. Bu durum propilen fiyatlarında sürekli bir artışa neden olmaktadır [1].



Şekil 2.2 FT prosesinin ürünlerine olan talebin yıllara göre dağılımı [1].

Tablo 2.2 Dünya genelinde etilen ve propilen ürünlerine olan talebin milyon ton olarak yıllara göre dağılımı

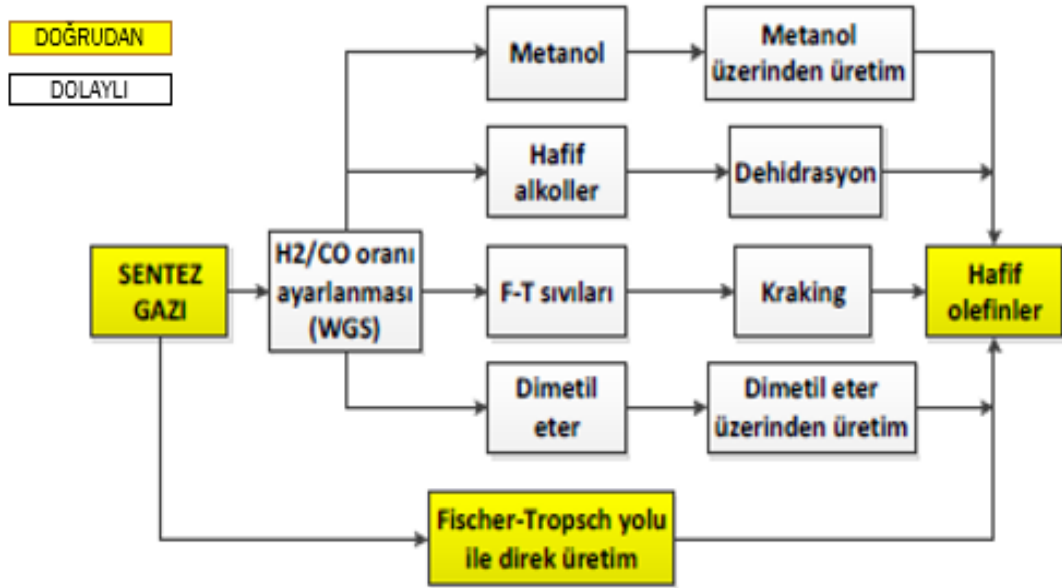
YIL	ETİLEN	PROPİLEN
2000	90	52
2005	120	67,5
2010	145	84
2015	183	96,5
2020	215	125

Olefine olan talep dünya ekonomisinde yaşanan gelişmeler ile doğru orantılıdır. Örneğin, 2008 ve 2009 yıllarında küresel ekonomik büyümede görülen yavaşlama etilene olan talebi de azaltmıştır. Bu sebepten olefin üretimi yapmak ülkeler açısından oldukça fazla önemlidir. Ancak hafif olefinlerin üretimi çoğunlukla her geçen gün pahalılaşan petrokimya endüstrisine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Artan maliyetler ülkeleri, hammadde olarak petrolden doğal gaz, kömür ve biyokütleyle doğru kaydırmaktadır. Fakat doğal gaz fiyatının da sürekli artması ülkeleri çok daha ucuz olan kömür ve biyokütle kullanımına yönlendirmektedir. Kömürden olefin üretimi ile ilgili yapılan uygulamalar piroliz ile olefin üretimi ya da gazlaştırma sonucu sentez gazından olefin üretimi şeklindedir. Yine gazlaştırma ya da piroliz sonucu biyokütleden üretilen olefin, çok daha düşük CO₂

emisyonu ve maliyet (vergi ve fiyat) gerektirdiğinden daha yararlı bir hammadde. Ancak transfer konusunda dezavantajları vardır [2].

2.1 Sentez Gazından Olefin Üretimi

Olefin üretiminde, petrole bağımlı üretim yöntemine alternatif olabilecek çevre-dostu önemli rotaların büyük çoğunluğu, sentez gazı üzerinden ilerlemektedir. Öncelikle sentez gazının elde edildiği bu yöntemler, hammadde kaynağı olarak kömür, doğalgaz ve biyokütle gibi alternatif kaynaklar üzerinden geliştirilmiştir. Hammaddenin gazlaştırılması ile elde edilen gaz ürün gerekli saflaştırma ve şartlandırma işlemlerine uğratarak uygun yöntemle kimyasal üretiminde kullanılmaktadır. Üretim yöntemleri Şekil 2.3’de görüldüğü gibi temelde ikiye ayrılmaktadır. Bunlar dolaylı üretim yöntemleri ve doğrudan üretim yöntemleri şeklindedir [19].



Şekil 2.3 Hafif olefinlerin doğrudan ve dolaylı üretim yöntemleri [19].

2.1.1 Dolaylı Üretim Yöntemleri

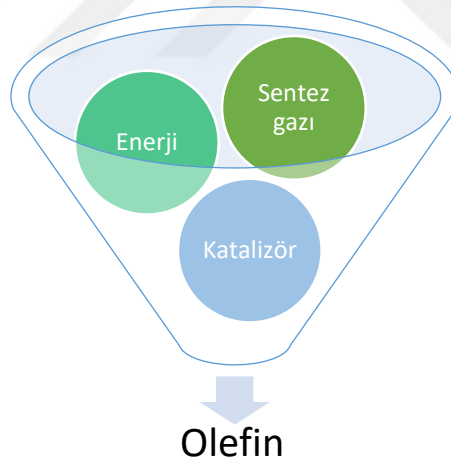
Dolaylı üretim yöntemleri ile olefin üretiminde kullanılan prosesler en az iki basamaklı ve kükürt gazına karşı hassas proseslerdir. Ayrıca yüksek H_2/CO oranına ihtiyaç duyarlar. Bu sebeplerden dolayı gazın kullanım öncesi ciddi bir temizleme işlemine ve (3.8) denkleminde gösterilen su-gaz dönüşüm ön işlemine ihtiyacı vardır. Bunun yanında endüstride etilen ve propilen seçiciliğinin yüksek

olması nedeniyle kullanılmakta olan proseslerdir. Bu prosese örnekler metanolden olefine (MTO) ve dimetileterden olefine (DTMO) üretim sağlayan proseslerdir.

2.1.2 Doğrudan Üretim yöntemleri

Doğrudan üretim yöntemi ile olefin üretiminde kullanılan proses, tek basamaklıdır. Bu proses, sentez gazını oluşturan CO ve H₂'nin, katalizör varlığında polimerizasyon reaksiyonu yoluyla gerçekleşen Fischer-Tropsch sentezine dayanmaktadır. Bu reaksiyonun sonucu olarak elde edilen ürünler birden fazla farklı bileşenden oluşur.

Bu bileşenler olefin, parafin, metan ve C₅₊ hidrokarbonlarından oluşmaktadır. Değişen H₂/CO oranına sahip olan sentez gazı varlığında kullanılan katalizöre ve uygulanan ısı işlemlere (Şekil 2.4) göre kullanılan katalizörün bu bileşenler arasından olefine olan seçiciliği değişiklik göstermektedir. Bu nedenle istenilen ürüne seçiciliği artırmak için Fischer-Tropsch sentezi ve uygun katalizör geliştirme üzerine birçok çalışma yapılmaktadır [2]. Bölüm 3'de ayrıntılı olarak Fischer-Tropsch sentezinden bahsedilmektedir.



Şekil 2.4 Fischer-Tropsch sentezinin girdileri

3.1 Fischer-Tropsch Sentezi ile Hafif Olefin Üretimi

Son yıllarda atıkları minimize etmeye ve değerlendirmeye çalışmak kömür kaynaklarını daha temiz kullanma çabaları olefin üretiminde Fischer-Tropsch ile üretimi ön plana çıkarmaktadır. FT teknolojisinin gelişmesi temelde yerel petrol kaynaklarında sıkıntı yaşayan ve düşük kaliteli kömür rezervleri açısından zengin olan Almanya ile başlamıştır. Almanya II. Dünya Savaşı sırasında artan yakıt ihtiyacını karşılamak için FT prosesini kullanmıştır. FT reaktörleri dünyanın en büyük basınçlı tanklarıdır [20].

Tablo 3.1 FT prosesi ile elde edilebilen ürünler ve karbon sayıları [19]

Ürünler	Karbon Sayısı
Yakıt Gazı	C ₁ -C ₂
LPG	C ₃ -C ₄
Benzin	C ₅ -C ₁₂
Nafta	C ₈ -C ₁₂
Kerosen	C ₁₁ -C ₁₃
Dizel	C ₁₃ -C ₁₇
Orta Distilat	C ₁₀ -C ₂₀
Yumuşak Vaks	C ₁₉ -C ₂₃
Orta Vaks	C ₂₄ -C ₃₅
Sert Vaks	C ₃₅ +

FT sentezi ile elde edilen ürünler, lineer ve dallanmış hidrokarbonlar ve oksijenli ürünlerin karmaşık çok bileşenli karışımından oluşmaktadır. Ana ürünler lineer parafinler ve α -olefinlerdir [4]. FT prosesi ile elde edilebilen hidrokarbon ürünler Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

1926’dan beri patentli olan Fischer-Tropsch (FT) prosesi üzerine hidrokarbon sentezleme ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır ve bu çalışmalar istenilen ürünlere

seçiciliklerin artırılması konusunda reaktör seçimi, katalizör geliştirilmesi ve operasyon koşullarının optimizasyonu gibi önemli noktalar üzerine yapılmıştır [2].

Türkiye’de aynı şekilde yetersiz petrol kaynaklarına ve yüksek kükürt içerikli düşük kaliteli kömür (17,5 milyar tonluk linyit gibi) rezervlerine sahip olan bir ülkedir. Bu sebeple hem ülke ekonomisini güçlendirme hem de evre sorunlarını minimize edebilme açısından linyit kömürlerinin gazlaştırılarak kullanılması büyük önem arz etmektedir [21]. Kömüre ek olarak biyokütleden elde edilen gaz ürünlerde bu proseste sıvı yakıtı dönüştürülebilmektedir [20]. şekil 3.1’de Fischer-Tropsch ile olefin (FTO) prosesi ile C_1 ve C_6 aralığında değişen olefin, metan ve parafin ürünlerinin elde aşamaları gösterilmiştir.



şekil 3.1 Kömürden ve biyokütleden olefin ve parafin eldesi

Fischer-Tropsch yöntemi ile hafif olefin eldesinin dolaylı yöntemlere göre birçok avantajı vardır. Bunlar üretim sonucunda oluşan hidrokarbon ürünlerinin sülfür, azot ya da ağır metal kirleticileri içermemesi ve düşük miktarda aromatik hidrokarbonlar içermesidir [2].

Fischer-Tropsch yöntemi, metal-karbon katalizörü kullanarak CO’nin hidrojenasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesi ile hidrokarbon zincirlerinin oluşmasının sağlanmasıdır. Reaksiyon, gazdan sıvıya yüzey polimerizasyon reaksiyonu şeklinde gerçekleşmektedir [22].

3.2 Fischer-Tropsch Katalizörleri ve Reaksiyonları

FT sentezi, katalizör varlığında gerçekleşen katalitik reaksiyonlar sonucunda CO ve H_2 ’den hidrokarbonların ve alkollerin üretilmesidir. FT proseslerinde olefin üretimi sırasında metal eğilimli katalizörler kullanılmaktadır. Katalizör, Ostwald tarafından kimyasal reaksiyonun hızını arttıran ancak reaksiyon tarafından

tüketilmeyen madde olarak tanımlanmıştır [2]. FT sentezi sırasında heterojen katalizör grubuna giren katı haldeki metal katalizörleri kullanılmaktadır. Bu katalizörler desteksiz ve destekli olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Şekil 3.2). Bu katalizörler gözenekli yapıda ve nano boyutta demir içeriğine sahiptir.

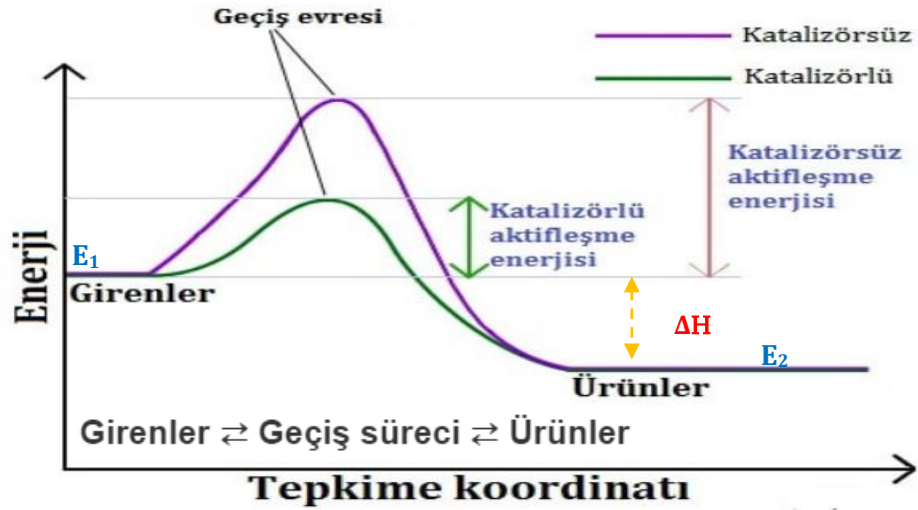


Şekil 3.2 Desteksiz ve destekli katalizörler [2]

Katalizörün yüzeyinde bulunan metal parçacıkları (aktif site) ile reaktantlar arasında tersinir metal-C, metal-H veya metal-O şeklinde fiziksel bağlar oluşmaktadır. Reaktantlar arasında reaksiyonun başlaması için ilk olarak E_1 enerji bariyerinin aşılması ve ardından oluşan kimyasalların birbiri ile tepkimeye girmesi için, eski bağların kopması ve yeni bağların kurulması gerekir. Çünkü ürünlerdeki bağlar ile tepkimeye girenlerin kimyasal bağları farklıdır. Bağların yeniden düzenlenmesindeki en yavaş adım, bir "geçiş süreci" olarak adlandırılan basamak meydana getirir. Geçiş durumunda ne girenlerden ne de ürünlerden sayılamayacak bir ara ürün evresi meydana gelir. Geçiş halini oluşturmak için enerji gereklidir. Bu enerjiye aktivasyon enerjisi (E_a) denir. Aktivasyon enerjisi Arrhenius denklemi (3.1) ile hesaplanmaktadır. E_2 enerji değerine ulaşılması ile reaksiyon sonlanmaktadır.

$$k = Ae^{E_a/(RT)} \quad (3.1)$$

Aktivasyon enerjisi (E_a), sistemdeki reaktanların belirli bir reaksiyon hızında (k) ve belirli reaksiyon koşullarında (evrensel gaz sabiti (R), Kelvin cinsinden mutlak sıcaklık (T)) reaksiyonun gerçekleşmesi için ihtiyaç duyduğu enerjidir. Arrhenius sabiti (A) ise sıcaklıktan bağımsız frekans faktörüdür. Arrhenius eşitliğinde de görüldüğü üzere aktivasyon enerjisi sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir [23].



Şekil 3.3 Reaksiyon sırasında gerekli olan enerji grafiği [23]

Katalizör varlığında ana ürünlerin oluşmasını sağlayan geçiş süreci için gerekli olan enerji değeri minimuma inmektedir. Böylece katalizörün olmadığı tepkimede tepkimenin oluşması için gereken aktivasyon enerji değeri çok daha büyük iken katalizör olduğunda bu aktivasyon enerjisi düşerek reaksiyonun daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlamaktadır (Şekil 3.3). Ancak asıl reaksiyonu gerçekleştiren $\Delta H = E_2 - E_1$ enerjisi değişmeden kalmaktadır. Bu sebeple katalitik reaksiyonun hızı normalden çok daha fazla olmaktadır [23].

FT sentezi sırasında katalizörün gösterdiği katalitik performans, aktivite, seçicilik ve kararlılık üzerinden değerlendirilmektedir. Aktivite genelde katalitik sistemlerde reaktanların ürünlere dönüşüm hızıdır ve katalizör varlığında reaktanların ürünlere dönüşme oranı üzerinden değerlendirilir. Aktivite katalizörün yüzey alanına, yüzeydeki veya aktif merkezdeki atomların dağılımına ve katalizörün kimyasal yapısına bağlıdır. Bir katalizörün aktivitesinin artması ya da azalması için belirli bir koşul yoktur. Optimum koşullar her bir katalizör için ayrı denemeler sonucu belirlenmektedir. Seçicilik ise katalizörün tercih edilen bir reaksiyonu katalizlemesine olan yeteneğidir. Katalizörün aranan ürünü çok yüksek, yan ürünleri ise en az düzeyde vermesi olayıdır. Son olarak kararlılık ise katalizörün ne kadar süre aktivitesini stabil olarak yerine getirdiğinin göstergesidir [3].

Özellikle katalizör aktivitesini ifade edebilmek için çeşitli terimler geliştirilmiştir. Geliştirilen terimler arasından ölçümü en kolay olan, dönüştürülen reaktan miktarını dikkate alan, uzay-zaman verimi (UZV) olarak da bilinen Metal zaman verimi (MZV) isimli terimdir. Birim zaman (saniye (s), dakika (dak) veya saat (sa)) başına kullanılan aktif metal miktarı (mol veya gram) başına ürünlere (mol veya gram) göre olan verimdir (3.2).

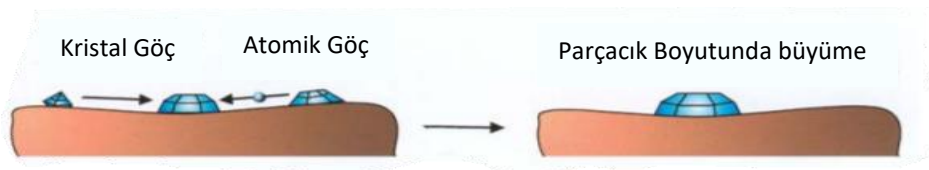
$$MZV = \frac{mol_{ürünler}}{mol_{metal} \times s} \quad (3.2)$$

Katalizde sadece aktivite değil, aynı zamanda istenen ürüne seçicilik (S) ve zaman içindeki stabilite de önemlidir. Seçicilik, katalitik reaksiyondan sonra toplam ürün içerisinde bulunan istenilen ürünün (dp) oluşan toplam ürüne (dS_T) oranı olarak tanımlanmaktadır (3.3) [23].

$$S(p) = \frac{dp}{dS_T} \quad (3.3)$$

Katalizörün kimyasal, termal ve mekaniksel kararlılığını deaktivasyon süreci belirlemektedir. Katalizörün deaktivasyonuna yol açan etmenler dört başlık altında toplanmaktadır. Bunlar sinterlenme, karbon birikimi (koklaşma), bileşenlerin buharlaşması sonucu katalizör kaybı ve kimyasal zehirlenme (kükürt, halidler, amonyak, NO_x, HCl vs.) olarak ayrılmaktadır [3].

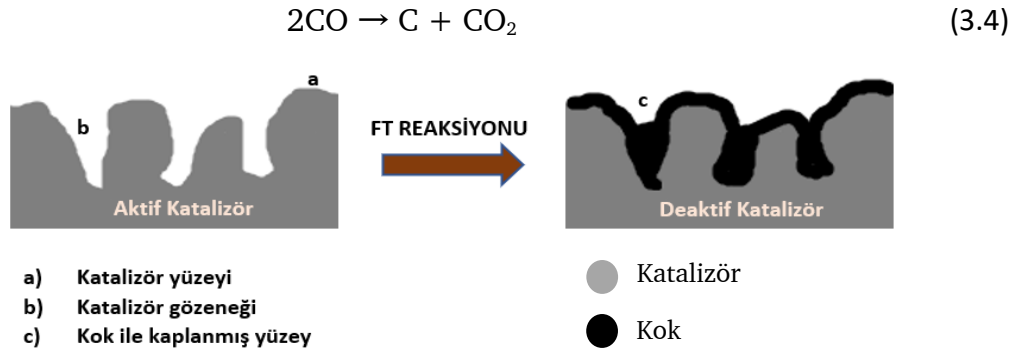
Sinterlenme, katalizörün yüksek sıcaklıklara maruz bırakılması ile yüzey alanlarında meydana gelen azalmadır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Sinterleşme olayı [24]

Karbon birikimi, Boundouard tepkimesinin (3.4) bir sonucu olarak katalizör yüzeyinde CO'nin katı karbona dönüşmesi ve katalizör yüzeyini kaplaması durumudur [3]. Böylece katalizör yüzeyinde bulunan aktif merkezler karbon ile kaplanarak işlemez hale gelmektedir (Şekil 3.5). Ayrıca tıkanan gözenekler ve

kaplanan yüzey alanı gaz akışını engelleyerek reaktörün tıkanmasına sebep olmaktadır.



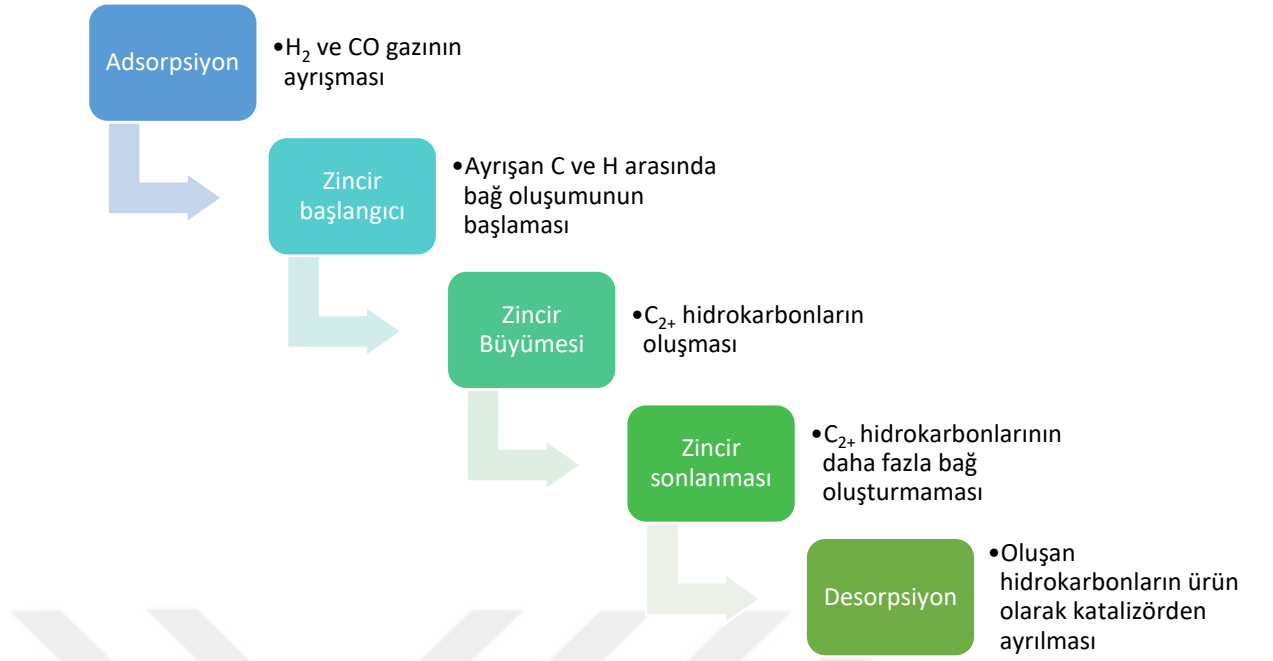
Şekil 3.5 Koklaşarak deaktive olmuş olan katalizörün son hali [3]

Zehirlenme ise besleme akımında bulunan safsızlıkların (kükürt vb.), aktif merkez üzerine tersinmez bir şekilde tutması olayıdır. Bu durum aktif bileşenlerin kaybına neden olarak reaksiyon sürecini sonlandırmaktadır. Tüm bu süreçler katalizör ömrünü kısaltmakta ve ekonomik yönden kullanılamaz olmaktadır [25].

Katalizörün deaktivasyon süreci aktif bileşenlerin kristal boyutuna, katalizör yüzeyinde dağılımına, katalizörün gözenek yapısına ve katalizörün yüzey asiditesine göre değişmektedir [19].

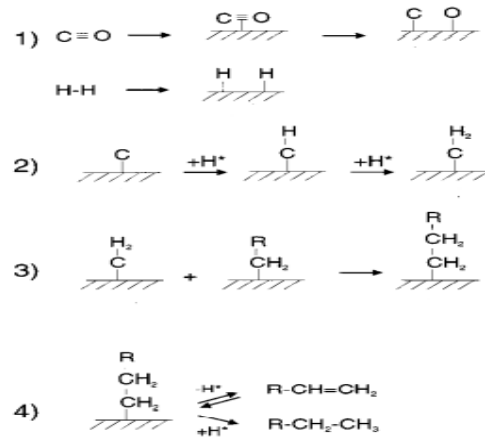
Katalizör için seçicilik, kararlılık ve aktivite faktörleri göz önüne alındığında (seçicilik>kararlılık>aktivite) sıralaması tercih edilmektedir [25]. Bu çalışmada da katalizör performansları bu ölçüte göre değerlendirilmiştir.

Katalitik reaksiyon yapısından dolayı yüzey polimerizasyon prosesine göre gerçekleşmektedir. Bundan dolayı da gaz ürün birçok bileşen içermektedir [4]. Metal katalizörü ile sentez gazı arasında meydana gelen hidrokarbonların ve oksitli bileşiklerin oluşmasını sağlayan yüzey polimerizasyon prosesinin aşamaları Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6 FTO yüzey polimerizasyon reaksiyonunun aşamaları [4]

Polimerizasyon reaksiyonun mekanizması tam olarak bilinmemekle beraber genel bir kabul vardır. Bu kabule göre reaksiyon süreci yüzey karbid (Fe-C bağları) mekanizması ile tanımlanmaktadır. Bu mekanizmanın adımları Şekil 3.7’de gösterilmiştir [4].



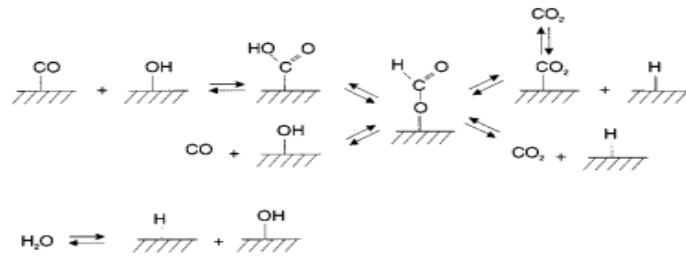
Şekil 3.7 Genel karbid mekanizması [4]

Şekil 3.7’de gösterilen karbid mekanizmasına göre ilk olarak katalizörlerin aktif siteleri (s) ile CO ve H₂ arasında, (3.5), (3.6), (3.7) denkleminde gösterildiği gibi ayrışmalı fiziksel adsorpsiyon olayı meydana gelmektedir. Bu reaksiyon denklemleri aşağıda gösterilmiştir.



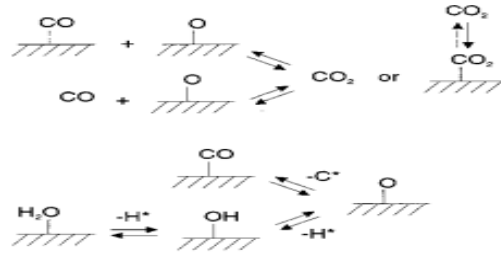
Metal yüzeyinde bulunan elektron dağılımları adsorbe edilen H_2 ve CO dağılımlarını belirlerken metal ve karbon bağının gücü CO veya H_2 'ye olan adsorpsiyon miktarını belirlemektedir. Metal-karbon bağı ne kadar güçlü olursa CO adsorpsiyonu bir o kadar fazla olmaktadır. Adsorpsiyon miktarları katalizörlerin ürünlere olan seçiciliklerini de etkilemektedir.

Diğer yandan FTO sentezi sırasında ortamda bulunan H_2 ve CO gazlarının oranları FT reaksiyonu için stokiyometrik olarak uygun olmadığında 250°C 'nin üzerinde meydana gelen Su-Gaz değişim reaksiyonu olan (3.8) denklemi ile gerekli stokiyometrik oranları sağlamaktadır. Katalizörün Su-Gaz değişim reaksiyonu üzerine gösterdiği aktiviteyi katalizör içerisinde bulunan çeşitli metal fazları belirlemektedir [4]. Su-Gaz değişim reaksiyonu ile ilgili birçok mekanizma ortaya konulmuştur. Bu mekanizmalardan birine göre ayrılmayan CO ile (3.9), (3.10), (3.11) aşamalarında oluşan su arasında bir reaksiyon meydana gelmektedir. Bu mekanizmanın oluşum aşamaları Şekil 3.8'de verilmiştir [4].



Şekil 3.8 Ayrılmayan CO ile su arasında meydana gelen reaksiyon mekanizması [4]

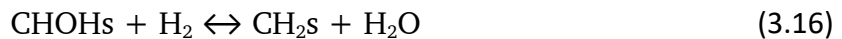
Diğer ortaya konulan mekanizma ise CO 'ın ayrışması sonucu ortaya çıkan oksijen ile ortamda bulunan CO gazının oksidasyonu ile oluşan CO_2 gazının (3.8) reaksiyonuna göre ortamda bulunan H_2 gazı ile reaksiyona girerek su ile CO oranlarını etkilemesi şeklindedir. Bu mekanizma aşamaları Şekil 3.9'da gösterilmiştir [4].



Şekil 3.9 Ayrışan CO ile su arasında meydana gelen reaksiyon mekanizması [4]



Yüzey karbid mekanizmasına göre FTO sentezinin monomeri metilendir (CH_2). Zincir başlatma reaksiyonu olan metilenin oluşum aşamaları (3.12), (3.13), (3.15) ve (3.16) denklemlerinde gösterilmiştir.

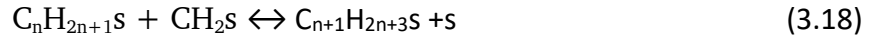


Metilenin oluşumu ile zincirleme reaksiyonların oluşumu başlamaktadır. Diğer yandan metilenin (3.14) denkleminde gösterildiği gibi H ile bağ oluşturması sonucu açığa çıkan metil grup (CH_3) fazı (3.17) denkleminde olduğu gibi metan oluşumunu etkilemektedir.

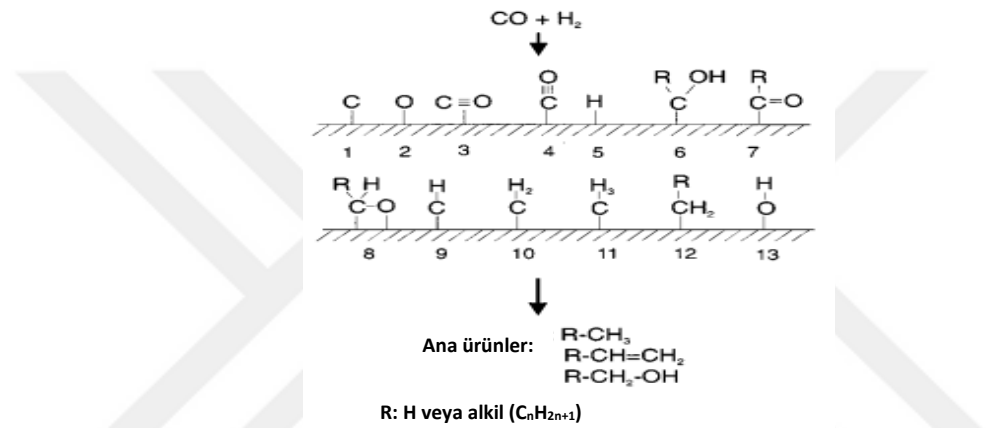


Zincir büyümesi (3.18) denkleminde göre monomerin büyüyen bir alkil ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) türüne eklenmesiyle gerçekleşmektedir. Sentez sırasında olefin ve parafin oluşum reaksiyonları sırası ile (3.19) ve (3.20) denklemlerine göre gerçekleşmektedir. Olefin oluşum reaksiyonu (3.19) denkleminde göre dehidrojenasyon reaksiyonu ile

oluşmaktadır [4]. Dehidrojenasyon reaksiyonların da görülen artış katalizörün aktif bileşeninin kristal boyutuna göre deaktivasyon süresini etkilemektedir [19].



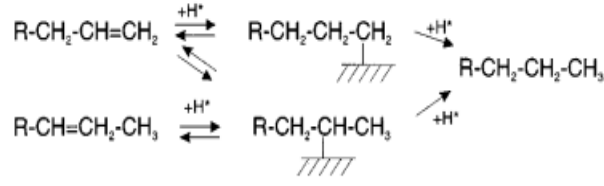
Zincir sonlanması ise olefin ya da metan oluşumunu sağlayacak hidrojenin veya parafin oluşumunu sağlayacak CH_3 bileşeninin veya bir hidrojenin hidrokarbon ile bağ oluşturması sonucunda gerçekleşmektedir [4].



Şekil 3.10 Reaktantlar, ara ürünler ve ana ürünler [4]

Şekil 3.10'da reaktantlar (1, 2, 3, 4 ve 5), oksijen içeren ara ürünler (6, 7 ve 8) ve hidrokarbon ara ürünleri (9, 10, 11 ve 12) ve bu ara ürünler sonucunda elde edilen ana ürünler gösterilmiştir. Reaksiyon basamaklarından anlaşıldığı üzere oluşan ara ürünler sürekli olarak aktif site değişimi yapmaktadırlar. Her bir aktif siteye farklı bir bileşik olarak geçiş yapan bileşikler birincil reaksiyon ara ürünlerini verdikten sonra desorbe olup başka bir siteye bağlandıkları zaman ikincil reaksiyonları meydana gelmekte bu sistem bu şekilde üçüncül vb. diye zincir sonlanması gerçekleşene kadar devam etmektedir [4].

FT sentezi sırasında birincil derece ürünler etilen, metilen ve bütlen gibi hafif olefinler iken ikincil reaksiyonlar ile olefin zincirlerinin uzunluğu artmaktadır (Şekil 3.11). İkincil reaksiyonlar hidrojenasyon, izomerizasyon, yeniden yerleştirme ve hidrojenoliz reaksiyonlarını kapsamaktadır. bu sebepten ikinci reaksiyonlar sırasında parafin üretimi artmaktadır.



Şekil 3.11 Olefinik bileşiklerin ikincil reaksiyonları [4]

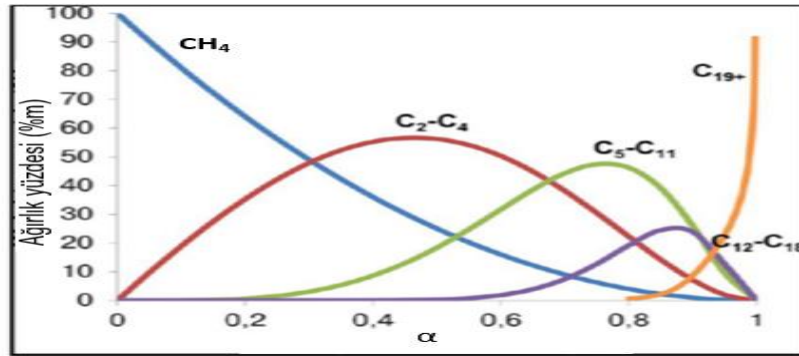
Reaksiyon koşulları ve seçilen katalizör, ürün dağılımını oldukça fazla etkilemektedir. Reaksiyon koşullarını ve katalizör tipini belirlemek için yapılan çalışmalar sonucunda istenilen hedeflere ulaşmak için gaz üründe bulunan bileşenlerin dağılımını modelleyen Anderson Schulz-Flory (ASF) modeli geliştirilmiştir. Bu modelde ana parametre “reaksiyon zinciri büyüme olasılığı (α)” parametresidir.

α parametresi (3.21) ve (3.22) denkleminde göre hesaplanmaktadır.

$$\frac{M_n}{n} = (1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1} \quad (3.21)$$

$$\alpha = \frac{R_p}{R_p + R_t} \quad (3.22)$$

M_n/n ürünün ağırlık fraksiyonu, R_p ve R_t ise sırasıyla zincir büyüme ve sonlandırma eylemlerinin hız sabitleridir.



Şekil 3.12 FT prosesinde gaz üründe bulunan bileşenlerin dağılımını modelleyen Anderson Schulz-Flory (ASF) modeli ve reaksiyon zinciri büyüme olasılığı (α) parametresidir [4].

Şekil 3.12’de görüldüğü üzere ana ürünlerimiz olan C_2 - C_4 karbonlarına en yüksek seçiciliğe zincir büyüme olasılığının (α) 0,4 ile 0,6 olduğu aralıkta ulaşılmaktadır. Anderson Schulz-Flory (ASF) modeline göre gerçekte çok bileşenli bir ürün

karışımı oluşturulmaktadır. Proses koşullarına ve katalizörlere bağlı olarak ana ürünlerin yanında farklı oranlarda oksijenli ürünler (örneğin alkoller, aldehytler), dallı hidrokarbonlar ve β -olefinler de oluşmaktadır [4].

Katalizör seçimi ve katalizörün yapısı ASF modelini birçok açıdan etkilemektedir. FTO katalizörlerinde kullanılan en aktif metaller; demir, kobalt, nikel, molibden ve rutenyumdur. Bunlar arasında kullanımı gerek ucuz olmasından gerek bulunabilirlik açısından en uygunları demir ve kobalttır. Rutenyum ise nadir ve pahalı bir metaldir. Nikel (Ni) çok aktif bir metal olmasına karşın diğer metallere göre daha fazla metan üretilmesine sebep olmaktadır. Mo metali H_2S varlığında yüksek bir aktivite gösterse de Fe'den daha az aktiftir [2]. Bu metallerin α aralıkları ise Ru, Co ve Fe için sırasıyla 0.85-0.95, 0.70-0.80 ve 0.50-0.70 şeklindedir [4].

Bunlara karşın FTO proseslerinde kullanılan katalizörlerin büyük çoğunluğunu Fe içeren katalizörler oluşturmaktadır. Bunun sebepleri Fe'in Co'dan daha ucuz olması, daha yüksek aktiviteli olması ve ürünlerinin, Fe'in ikincil hidrojenasyon reaksiyonlarına daha az duyarlı olmasından dolayı daha yüksek olefin içermesidir. Fe bu özellikleri ile α değerinin düşük olduğu yüksek sıcaklıklarda düşük metan seçiciliğine sahiptir. Aynı zamanda Fe, CO içeriği zengin olan gazları dönüştürmede kullanılır ve bunun anlamı su-gaz değişim reaksiyonlarının gerçekleştirildiği bir ön işlem gerektirmemesidir [26].

3.3 Fischer-Tropsch Reaksiyonunu Etkileyen Parametreler

FT reaksiyonu katalizör varlığında gerçekleşen tek adımlı bir yüzey polimerizasyon prosesidir. FTO ile olefin üretiminde başlıca hedefler maksimum seviyede hafif olefin seçiciliği sağlamak, en az metanı üretmek ve karbon dioksit üretiminden sakınmaktır

FTO reaksiyonunu etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Bu parametrelere reaksiyon basıncı ve sıcaklığı, promotör ve yüzey aktif madde varlığı, katalizör hazırlama yöntemi, katalizöre uygulanan ısı işlemler ve ortam koşulları ve desteğin varlığı ve tipi örnek verilebilir [26].

3.3.1 Reaksiyon Sıcaklığı

FT reaksiyonu sırasında uygulanan sıcaklık katalizörün seçiciliğini ve dönüşümünü etkilemektedir. Tablo 3.2’de FT prosesinin sıcaklığa göre gösterdiği değişim gösterilmiştir. FT reaksiyon sıcaklığı katalizöre bağlı olarak düşük ya da yüksek sıcaklıkta olabilmektedir. FT prosesleri bu sebeple sıcaklık aralığına göre yüksek sıcaklıklı FT reaktörü (YSFT) ve düşük sıcaklıklı FT reaktörü (DSFT) olarak ayrılmıştır. Düşük sıcaklıklı FT prosesinin çalışma sıcaklığı 180-250 °C arasında iken yüksek sıcaklık FT prosesleri 400 °C’ye kadar çıkmaktadır [26].

Tablo 3.2 Fe katalizörlü FT prosesinde reaksiyon sıcaklığına göre oluşan ürünler ve α değerleri

Ürünler	DSFT (240 °C, 20 bar)	YSFT (340 °C, 20 bar)
CH ₄	4	8
C ₂ -C ₄	2,5	6
C ₂ =C ₄	6	24
C ₅ +	7	16
α	0,95	0,7

Tablo 3.2’de görüldüğü üzere yüksek sıcaklıkta α değerini daha düşük olduğu belirlenmiştir. Buna bağlı olarak metan üretiminin daha düşük olduğu görülürken olefin üretiminin yaklaşık 3 kat daha yüksek olduğu görülmektedir [2]. Bunlara karşılık yapılan başka çalışmalarda artan sıcaklık olefin seçiciliğini ve dönüşümü artırırken olefin/parafin (O/P) oranını düşürmektedir. Kısacası artan sıcaklık (3.23) denkleminde gösterilen toplam FT sentezini artırırken ikincil reaksiyonlarının oluşumunu da artırmaktadır [8].



Yüksek sıcaklıklar metan oluşumunu arttırmanın yanı sıra katalizörün koklaşmasına, sinterleşmesine ve böylelikle deaktivasyonuna da sebep olmaktadır. Bu yüzden YSFT’de genellikle yüksek sıcaklıklar karbon birikimiyle sonuçlanmaktadır. Karbon birikimi katalizörün fiziksel özelliklerinden de etkilenmektedir [19].

3.3.2 Reaksiyon Basıncı

Reaksiyon sırasında toplam ortam basıncının artışı katalizörün aktivitesini artırmaktadır. Ama artan aktiviteye bağlı olarak olefin ve alkol seçiciliği azalmakta ve metan seçiciliği ise artmaktadır. Bu davranış katalizörlere göre değişiklik gösterse de genel bir kabuldür [4]. Örneğin başka bir çalışmada basınç artışı ile artan dönüşüme artan olefin seçiciliği de eşlik etmiştir [8]. Artan reaktant basıncı hidrojenasyonu azaltarak izomerizasyonu artırarak zincir büyümesini sabitlemektedir [27].

3.3.3 Katalizöre Özgün Elementler

3.3.3.1 Promotör Tipi

Promotörler, katalizöre aktiviteyi, seçiciliği ve karalılığı iyileştirmek için çoğunlukla küçük miktarlarda ikinci ya da üçüncü bir bileşen olarak eklenirler. Genellikle bunlar istenmeyen aktiviteyi ortadan kaldırmak ve koklaşma hızını azaltmak için eklenir [25].

Katalizör çalışmalarında katalizörlerin olefin seçiciliğini, aktifliğini ve mekanik gücünü artırmak için soy metaller (Au, Ag, Pt, Ru, Cs, Re ve Ir), alkali elementler (Na ve K) ve geçiş metalleri (Cu, Zn ve Mn) kullanılmaktadır [5].

Bu promotörler kendi için de elektronik ve yapısal olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Yapısal promotörler seçiciliği iyileştirirken, elektronik promotörler aktiviteyi artırmaktadır [28]. Geçiş metalleri yapısal promotörler iken, alkali elementler elektronik metallerdir.

Soy metaller ise aktif bileşenin yapısal özelliklerini etkileyebilen bileşenlerdir [19]. Alkali metaller katalizörün yüzeyinde dağılan elektronların demir tarafından alınmasını sağlayarak Fe-H bağını zayıflatır ve Fe-C bağını güçlendirirler. Bu durum da aktiviteyi etkiler. Yapısal promotörler ise Fe ile oluşturdukları özel bağlar ile demirin özelliklerini etkileyerek demirin kataliz özelliklerini iyileştirirler. Bunu nasıl sağladıkları henüz tam olarak belirlenememiştir [29]. Bazı promotörlerin katalitik etkileri Tablo 3.3'de gösterilmiştir.

Tablo 3.3 Literatüre göre bazı promotörlerin katalitik reaksiyonlara etkisi

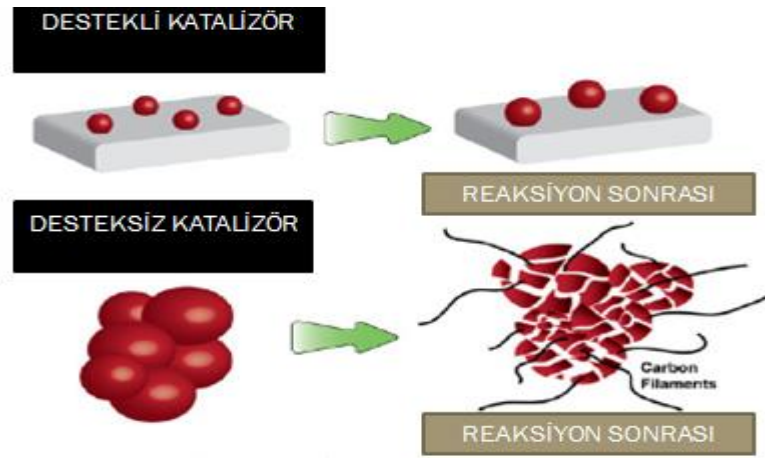
Promotör	Etkisi	Referans
Cu	CO dönüşümünü artırmaktadır	[15]
Na	CO dönüşümünü düşürürken olefin seçiciliğini artırmaktadır	[16]
Zn	hem CO dönüşümü hem de olefin seçiciliği artmaktadır	[29]
Mn	Hem dönüşümü hem de olefin seçiciliği artırabilmektedir	[30]
K	Hem CO dönüşümü hem de olefin seçiciliği artmaktadır	[31]
S	Olefin seçiciliğini artırmaktadır	[32]
Ce	CO adsorpsiyonunu artırarak CO dönüşümünü artırmaktadır	[33]

Bu sebepten katalizörler hazırlanırken farklı promotör kombinasyonları ile hazırlanmaktadır. Bu katalizörler hazırlanırken promotörler aktif metal üzerine farklı sıralamalar ve yöntemler ile eklenebilmektedir.

Kükürt kimyasal promotör olarak olefin seçiciliğini artırmakta kullanılsa da aynı zamanda kükürt FT katalizörleri için, özellikle Co eğilimli sistemler için bir zehir olarak bilinmektedir. Ancak yapılan çalışmalar sonucunda kükürtün bir promotör olarak kullanılması Fe katalizörlerinin olefinik seçiciliğini artırdığı ve metan oluşumunu azalttığı görülmüştür. Bunun yanında spesifik koşullar altında yalnızca düşük derişimlerinin katalitik aktiviteyi artırdığı da saptanmıştır. Kükürt promotörlü katalizörler H₂S içerikli sentez gazı ile temas ettirilerek zehirlendiğinde, katalizörün yüksek etilen ve propilen seçiciliği gösterdiği, düşük metan üretimini sağladığı ve düşük aktiflik gösterdiği görülmüştür [2].

3.3.3.2 Katalitik Sistem

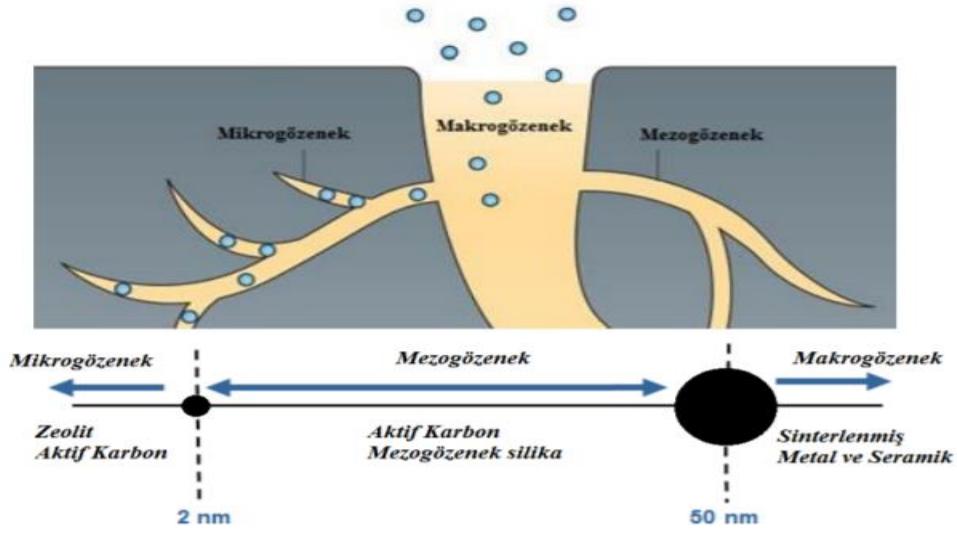
Katalitik sistemler iki gruba ayrılmaktadır: Desteksiz ve destekli katalizörlerdir.



Şekil 3.13 Katalitik sistemlerin yapısına göre reaksiyon öncesi ve sonrası oluşturduğu yapının simülasyonu

Desteksiz, oksit haldeki katalizörler hafif olefinlere karşı oldukça seçicidir. Ama stabiliteleri Şekil 3.13’de olduğu gibi düşüktür. Bu sebeple yapılarına SiO_2 , AlO_3 gibi yapısal promotörler eklenir. Ancak yapısal promotörler genelde olefin seçiciliğinde düşüşe neden olmaktadır. Bu sorunu çözmek için elektronik promotörler ile kullanılmaları önerilmektedir.

Destekli katalizörler, aktif fazın yüzey alanını maksimize etmek için kullanılan heterojen katalizörlerdir. Genelde kullanılan destek malzemesi geniş yüzey alanına sahip olan silika ya da gama alüminyum gibi malzemelerdir [34]. Destek malzemeleri gözenek boyutlarına göre farklı performanslar göstermektedir. Malzemeler gözenek çapına göre üçe ayrılmaktadır. Gözenek çapları 50 nm’den büyük olan malzemeler makro gözenekli, 50–2 nm arasında olan malzemeler mezogözenekli ve 2 nm’den küçük olan malzemeler mikro gözenekli olarak sınıflandırılmaktadır. Olefin seçiciliği açısından en yüksek değerleri veren malzemeler mezogözenekli malzemelerdir. Bunun sebebi makro gözeneklerin, mikro gözeneklere reaktanların adsorpsiyonunu hızlandırabilmesi ve aktif metal ile bu gözeneklerde bağ oluşturabilmesini kolaylaştırmasıdır (Şekil 3.14) [6].



Şekil 3.14 Gözenek boyutlarına göre malzemeler [6]

Seçilen destek malzemesinin yüksek yüzey alanına sahip olması istenir. Destek, aktif bileşen için katalizör içinde yüksek yüzey alanı sağlayarak taşıyıcılık görevi yapmaktadır. Destek malzemelerin yüzey alanı $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan büyük olduğunda yüksek yüzey alanlı sınıfına girmektedir. Reaksiyon ve reaktant veya ürünlerin difüzyon hızlarını gözenek yapısı ile gözenek hacmini göre kıyasladığında katalitik aktivite ve seçicilik, gözenek yapısından daha çok etkilenmektedir.

Seçilen destek malzemesinin amacı, katalizörün termal kararlılığını arttırarak, katalizörün içindeki aktif metal dağılımının değişmemesini sağlamaktır. Destek bileşenlerinin reaksiyon içinde yan reaksiyonlara sebep olabilecek şekilde aktif olmaması gerekir. Destekli katalizör, ısıtıldığı zaman sıcaklığa bağlı olarak sinterlenmeden dolayı gözenek yapısında değişme meydana gelir. Bu değişim artan ısı işlem ile paralel olarak azalan yüzey alanı ile sonuçlanır [35].

Bu çalışmada FTO prosesinde kullanılmak üzere zirkonyum dioksit destekli demir bazlı katalizörlerin geliştirilmesi için çeşitli parametrelerin incelenmesi yapılmıştır.

Destek malzemesi olarak kullanılan zirkonyum dioksit ya da diğer adıyla zirkonya, monoklinik, tetragonal ve kübik olmak üzere üç farklı kristal fazda bulunmaktadır. Zirkonya yüksek ergime noktası ($2680 \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$) ve termal dayanıma sahip bir malzeme olması yanında yüksek sıcaklıklara maruz bırakılması sonucunda kendi fazları arasında geçişler olmaktadır. Tetragonal zirkonya bu fazlar arasında en

kararsız fazdır. Bu yüzden kararlılığı artırmak amacıyla zirkonya yapısına katılan çeşitli bileşikler (SiO_2 , Y_2O_3 , Fe_2O_3 vb.) bulunmaktadır [12].

Zirkonyum dioksit tek başına ya da farklı malzemelerle birlikte katalizör olarak kullanılabilir. Ayrıca katalizörlere destek olarak ya da mevcut desteklere eklenerek bu malzemelerin yüzey alanını, yüksek sıcaklık kararlılığını, mekanik dayanımını, aktivitesini, seçiciliğini ve kükürt dayanımını gibi özelliklerini arttırabilirken termal genleşme katsayılarını düşürebilmektedir. Ayrıca aktif merkezlerin iyileşmesine ve asidite kontrolüne yardımcı olabilmektedir [9].

3.3.3.3 Yüzey Asitlik Derecesinin Etkisi

Yapılan çalışmalar katalizörün yüzey asitlik derecesinin artmasının, olefinik seçiciliğinin azalmasına neden olduğunu göstermiştir. Bu sebeple alkali metaller olefin üretiminde önemli bir yer tutmaktadır.

Alkali metaller Na ve K gibi metallerdir ve bu metaller üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Potasyum, demir katalizörlerde oldukça sık kullanılan bir promotördür. Yapılan çalışmalarda K'un, α değerini artırdığı ve olefinik hidrokarbon üretimini sağladığı keşfedilmiştir. Bunun yanında K, katalizörün gözenek boyutu, yüzey bölgesi ve indirgenme derecesi üzerinde de önemli etkilere sahiptir. Na'da K'a benzer özellikler göstermektedir. Bunlara karşın Na ve K'un bazı dezavantajları vardır. Bunlar reaksiyon sırasında büyük demir oksit kristalleri içinde karbon tortularının oluşması veya karbür oluşumu sırasında faz dönüşümlerinin meydana gelmesi ile katalizörün parçalanarak ve yıpranarak dayanıklılığını kısa sürede kaybetmesidir. Ürün seçiciliğini ve katalitik aktiviteyi oldukça etkileyen alkali promotörlerin verim üzerindeki etkisi eklenen promotör derişimine, katalizörü hazırlama metoduna ve reaksiyon koşullarına bağlıdır [34].

3.3.3.4 Demir parçacık boyutu ve Katalizör yüzey alanı

Aktif metalin parçacık boyutu ve katalizör yüzey alanı katalizörün seçiciliğini, aktivitesini ve kararlılığını etkilemektedir. Demir parçacık boyutu katalizörü hazırlarken uygulanan ısıl aktivasyon işlemlerine, hazırlama yöntemine ve koşullarına, kullanılan promotöre göre değişim göstermektedir. Hazırlama

sürecinde uygulanan ısı işlem artıkça demir kristal boyutu artmakta, yüzey alanı küçülmektedir [18]. Promotör kullanımı demir kristalinin sinterleşme özelliklerini değiştirerek kristal boyutunu aynı şekilde etkileyerek katalizörün deaktivasyon süresini uzatmaktadır [19]. Soy metallerin promotör olarak kullanılması metal kristal boyutlarını düşürmekte ve katalizörün deaktivasyon sürecini yavaşlatmaktadır [19, 36]. Hazırlama yöntemi metal parçacıklarının dağılımını etkileyerek kristal boyutunu etkilemektedir. Aynı zamanda katalizörü hazırlama sırasında kullanılan kimyasallar ve viskoziteleri de parçacık boyutunu ve seçiciliği etkilemektedir [37]. Destekli katalizörlerde destek ve demir arasındaki etkileşime göre parçacık boyutundaki davranış değişiklik göstermektedir [18]. Kullanılan yüzey aktif madde ve miktarı da parçacık boyutu üzerinde etkinliğe sahiptir [3]. Nano kristallerin oluşumu sırasında yüzey aktif madde ile kristal yüzey arasında güçlü bir etkileşim bulunmaktadır. Bu etkileşim yüzey aktif maddeleri, nanomalzemelerin (hem inorganik hem de organik) boyut ve şeklini kontrol edebilen güçlü ajanlar yapmaktadır [7].

Yüzey aktif maddenin bir diğer etkisi katalizörlerin gözenek boyutları üzerinedir. Katalizörün gözenek boyutu, reaktanların ve ürünlerin kütle transferleri, α -alkenin yeniden adsorpsiyonu ve H₂'nin yüzey aktif bölgelerdeki kemisorpsiyon oranı gibi faktörleri etkileyen önemli bir parametredir. Büyük gözenek boyutu ağır hidrokarbon oluşumunu artırırken daha küçük gözenek boyutları hafif hidrokarbon oluşumunu artırmaktadır [38].

3.3.3.5 Metalik Demir ve Demir Karbür Fazları Etkisi

Demir katalizörleri en son indirgenme işlemine tabi tutularak hazırlanmaktadır. İndirgenme sonucu katalizör içerisinde birbirinden farklı Fe fazları oluşmaktadır. Denklem (3.24), (3.25) ve (3.26)'da Fe fazlarının oluşumunu sağlayan sırası ile katalitik indirgenme, katalitik oksidasyon ve yığın karbid oluşumları gösterilmiştir.





Tablo 3.4 Fe katalizörlerinde aynı anda bulunabilen Fe fazları ve isimleri [27]

Fe fazı	İsmi
Fe^0	Metalik demir
Fe_2O_3	Hematit
Fe_3O_4	Magnetit
$\epsilon-Fe_{2,2}C$	Altıgen demir karbür
$\epsilon'-Fe_{2,2}C$	Psödohegzagonal demir karbür
Fe_7C_3	Eckstrom–Adcock demir karbür
$\chi-Fe_5C_2$	Hägg karbür
$\theta-Fe_3C$	Sementit

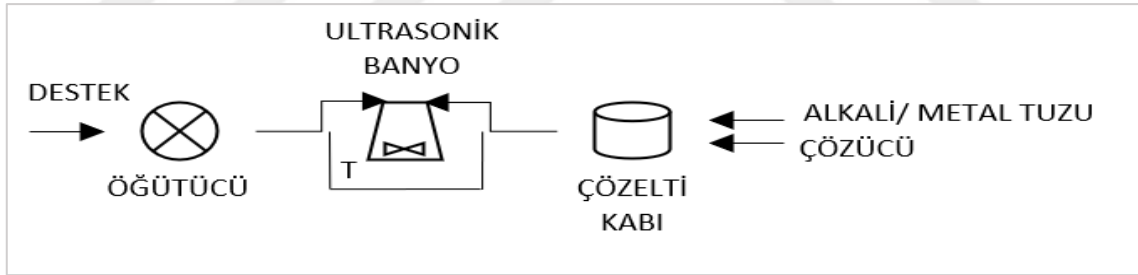
Hidrojen ile indirgenen katalizörlerde reaksiyon sırasında metalik demirin demir karbüre dönüşüm oranı ile FT aktivitesi arasında doğrusal bir ilişki olduğu iddia edilmektedir. Oluşan demir fazlarının varlığı ve dağılımı aktivasyon ve FT reaksiyon koşullarına ve kullanılan demir hammaddesine bağlıdır. Demir katalizör yapısında Fe^0/Fe_xC ve FeO_x olarak iki tip aktif faz bulunmaktadır. Bu fazlar Tablo 3.4’de gösterilmiştir.

Karbür fazı CO ayrışmasını sağlayarak parafinik/olefinik ürünler lehine FT ürün seçiciliği arttırdığını belirlenmiştir. Oksit fazının ise moleküler CO adsorpsiyonunu kolaylaştırarak aldehit ve alkol gibi oksijenli bileşiklerin eldesine olanak sağladığını belirtmektedirler. Magnetit (Fe_3O_4) fazının FT reaksiyonuna karşı aktivitesi ihmal edilebilir düzeyde iken, karbür fazının yüksek bir FT aktivitesine sahip olduğu ifade edilmektedir. Literatür çalışmalarında magnetit kristallerinin daha küçük karbür kristalitlerine dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bu kristalitler daha fazla karbon birikimine ve parçacıkların daha fazla ayrışmasına neden olmaktadır [4]. Tablo 3.4’de gösterilen demir fazları üzerine yapılan çalışmalar genelde $\chi-Fe_5C_2$, $\epsilon-Fe_2C$ ve $\theta-Fe_3C$ fazları ile sınırlıdır. Yapılan bu çalışmalara göre indirgenme sıcaklıkları oluşan karbür fazının miktarını etkilemektedir. 450 °C gibi yüksek sıcaklıklarda indirgenme yapıldığında yüksek miktarda sementit oluşurken

indirgenme 300 °C gibi daha düşük bir sıcaklıkta yapıldığında Hägg karbür oluşumu daha yüksek olmaktadır. Oluşan karbür fazı aynı zamanda reaksiyon sırasında katalizörün stabilitesini de etkilemektedir. Sementit miktarının daha fazla olması daha stabil CO dönüşümü gösterirken Hägg karbür miktarının daha fazla olduğu katalizörün aktivitesi bir süre sonra düşüşe geçmektedir. Buna karşılık Hägg karbür, benzer FT test koşulları altında sementit karbürden daha yüksek bir ilk CO dönüşümü sergilemektedir. Benzer CO dönüşümünde, sementite göre Hägg karbür, daha düşük C₅₊ seçiciliği ve daha yüksek metan seçiciliği göstermektedir. Her iki karbür fazı da oksitlenerek Fe₃O₄'e dönüşüm göstermektedir. Fe₃O₄ fazı su-gaz değişim reaksiyonunun aktif fazıdır. Bu yüzden sementit ve Hägg karbür bulunan siteler hem FT hem de su-gaz değişim reaksiyonları için aktif sitelerdir. Bunlara karşılık Hägg karbür miktarının daha fazla olduğu katalizör, daha yüksek olefin ve daha düşük parafin seçiciliği göstermektedir. Sementit başlangıçta yüksek olefin seçiciliği gösterse de zamanla olefin seçiciliği düşerek parafin seçiciliğini artırmaktadır [27]. ε-Fe₂C fazının Hägg karbür fazından daha aktif olduğu görülmüştür. Aynı zamanda altıgen demir karbür fazı CO₂ seçiciliğini azaltmaktadır. Ancak altıgen demir fazı 250 °C üzerindeki sıcaklıklarda Hägg karbür fazına dönüşüm göstermektedir. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda stabil olmayan bir fazdır. Grafen ile kullanılarak stabilitesi artırılabilir [39]. H₂ ile indirgenen katalizörlerde metalik demir daha çok altıgen karbide dönüşüm gösterirken CO ile indirgenme sırasında metalik demirin Hägg karbür oluşumuna daha çok yöneldiği görülmüştür [4].

4.1 Geleneksel Katalizör Üretim Yöntemleri

Hafif olefin üretiminde heterojen katalizörler kullanılmaktadır. Yüzey atomları aktif olan heterojen katalizörler kütle transferinde sorunlara sebep olduğundan gözenek yapısı ve yüzey genişliği konusunda önemli çalışmalar yapılmaktadır. Bunun yanında reaksiyon sırasında gösterdiği dayanım direnci de önemli diğer parametredir. Katalizörün zehirlenmemesi ve metal kristallerinde sinterleşme olmaması istenmektedir. Katalizör hazırlama yöntemleri incelenirken katalizörün uzun ömürlü olması, verim üzerinde olumlu etkiler göstermesi gibi parametreler ele alınmaktadır. Katalizör hazırlama da kullanılacak yöntem kullanılacak aktif bileşenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre değişmektedir. Katalizör hazırlamada birçok farklı yöntem vardır. Ama FT prosesi için genelde kullanılan yöntemler emdirme ve çöktürme yöntemidir. Geleneksel hazırlama yöntemi olan bu iki yöntemin genel prosedürü Şekil 4.1



Şekil 4.1 Geleneksel katalizör hazırlama yöntemi için olan süreç

4.1.1 Emdirme/Birlikte Emdirme Yöntemi

İki aktif bileşenin ya da destek üzerindeki bileşenlerin gözeneklerini yeterli konsantrasyonda olan metal tuz çözeltisi ile doldurmaktır. Üç aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak bileşen ya da destek belli bir süre emdirme yani metal tuz çözeltisiyle muamele edilir. İkinci olarak emilen sıvıyı uzaklaştırmak için kurutma işlemi yapılmaktadır. Üçüncü olarak kalsinasyon ile katalizör aktifleştirilir. Kolay bir katalizör hazırlama yöntemidir. Aktif bileşenin ya da destek üzerine

emdirilecek diğ er bileş enlerin çözücüdeki konsantrasyonu, çözücünün viskozitesi ve desteğ in gözenek yapısı bu bileş enlerin dağılımını etkilemektedir. Çözeltinin metal derişimi aktif bileş enin ardı ardına emdirme işlemine tabi tutulması ile artırılabilir. Bu işlem buharlaşma işlemi gerçekleşirken metal kristalleri oluştuktan sonra emdirilecek çözeltinin tekrar eklenmesi ile sağlanmaktadır [19]. Aynı zamanda emdirme yönteminde kullanılan çözücünün viskozitesi veya derişimi demir parçacık boyutunu ve dağılımını belirlemektedir.

Emdirilen sıvının buharlaşması anlık değildir. Destek kenarında anında başlayıp, büyük gözeneklere doğru gitmektedir. Buharlaşma sırasında küçük gözeneklerden buharlaşan sıvı büyük gözeneklerden gelen sıvı ile yer değiştirmektedir. Bu sebeple düzgün olmayan metal dağılımı elde edilebilmektedir. Başlangıçta çok seyreltik metal tuz çözeltisi kullanılırsa, kristalleşmenin başladığı sırada bazı gözeneklerde hiç metal tuz çözeltisi olmayacaktır. Bu durumda metal kristallerinin sayısı destekteki gözenek sayısından daha az olacaktır. Emdirme yönteminde kullanılan çözeltinin derişimi arttırıldığı zaman kristal içeren gözeneklerin sayısı da artacaktır [3]. Diğ er yönden farklı viskozitesi olan çözücüler kullanılarakta kurutma sırasında gözenekler arası yer değiştiren sıvı kontrol altına alınabilmektedir. Örneğın viskozitesi az olan çözücüler kullanıldığı zaman akışa karşı daha az dirençli olmalarından dolayı akış sırasında metal parçacıklarının temas olasılığı artabildiği için genelde daha büyük metal parçacık boyutlarının oluşmasına sebep olabilmektedir [37].

4.1.2   kt rme/Birlikte   kt rme Yöntemi

 ki veya daha fazla çözelti karışımının karıştırılması ile elde edilen metal iyonu içeren çözeltinin alkali bir çözelti ile çöktürülmesine dayanır.   kt rme yöntemi ile ilk olarak metal tuzu, uygun miktarda bir çözücü ile   zd r lmektedir. Demir oksittin indirgenmesini iyileştirmek için uygun bir alkali promotör çözeltisi çözeltiye ilave edilebilmektedir.  ki veya daha fazla promotörlü katalizör hazırlanmak istendiğinde promotör çözeltilerinin birbiri ile reaksiyon verme durumu varsa bu işlem ayrı ayrı çöktürme ile yapılmaktadır. Bu tür bir soruna sebep olabilecek kimyasallarla  alışılmadığında ise birleşik çöktürme

(coprecipitation) yöntemi uygulanabilmektedir. Reaksiyon gibi bir durum söz konusu değilse birleşik çöktürme işlemi yapılmaktadır. Örneğin demirin indirgenmesini iyileştiren bakır tuzu çözeltiye eklendiğinde demir ile herhangi bir reaksiyon vermemektedir. Ancak K eklemesi için K_2CO_3 gibi bir tuz kullanıldığında diğer bileşenler ile bir reaksiyon vererek çökelti oluşturabilmektedir

Uygun tuzların kullanılması ile hazırlanan çözeltinin çöktürülmesi işlemi sodyum karbonat veya amonyak gibi bazik olan bir çözeltinin eklenmesi ile sağlanmaktadır. Oluşan çökelti için daha sonraki adımlar süzme, yıkama, kurutma ve son olarak reaktör için uygun bir şekil vermekten oluşmaktadır.

Destek üzerine çöktürme yapmak için metal tuz çözeltisi, toz ya da parçacık şeklinde olan destek üzerine bazik çözelti eklenmesi ile çöktürülerek gerçekleştirilir.

Çökeltmenin tamamen gerçekleşmesi eklenen çözeltinin miktarı ile alakalıdır. Oluşan katalizörün bileşimi metal tuz çözeltisinin bileşimi ile bağlantılıdır. Çökeltinin özelliği ve oluşan kristal yapı çözeltinin konsantrasyonuna, pH'ına, sıcaklığına ve çöktürme süresi gibi özelliklerine bağlıdır [19].

4.2 Aktivasyon Prosedürü

Genel olarak aktivite, belirli koşullarda katalizörün birim ağırlık, hacim ya da alanındaki dönüşüm oranı olarak adlandırılmaktadır. Aktivite, reaksiyon için gerekli olan yüzey alana, yüzeydeki veya aktif merkezdeki atomların konfigürasyonuna ve katalizörün kimyasal yapısına bağlıdır. Aktiviteyi belirleyen en önemli prosedür aktivasyon sürecinde uygulanan ısı işlemlerdir. Aktivasyon prosedürü hazırlanan katalizöre reaktörde reaksiyona uğratılmadan önce uygulanmaktadır. Aktivasyon sırasında uygulanan ısı işlemler katalizörün tüm bu karakteristik özelliklerini belirlemektedir. Örneğin artan ısı işlem sıcaklığı demir parçacıklarının boyutunu artırmakta ve katalizörün yüzey alanını düşürmektedir. Uygulanan ısı işlem ile değişen özelliklerin katalizörün aktivitesini artırmasının ya da azaltmasının belirli bir koşulu yoktur. Aktivite her bir katalizör için ayrı denemeler sonucu ortaya konmaktadır [25].

Aktif bileşen olan Fe^0 'in aktivasyon prosesi Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Aktivasyon prosedürlerinden olan kalsinasyon ve indirgeme adımları $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Kalsinasyon sırasında ortama hava ya da azot verilirken indirgeme sırasında azot içeren ya da içermeyen hidrojen ya da sentez gazı verilmektedir. Sentez gazı ile indirgenme emdirme yöntemi için tercih edilmezken, çöktürme yöntemi için tercih edilmektedir. Ama ekonomik açıdan hidrojen ile aktivasyon daha ucuz olduğundan endüstride hidrojen gazı tercih edilmektedir [19].



Şekil 4.2 Aktif metalin tuzdan indirgeme sürecine kadar olan değişimi

4.3 Karakterizasyon

Heterojen katalizörlerin karakterizasyon yüzey şekli, gözenek yapısı, katalizörün kimyasal kompozisyonu ve atomik ölçekteki yapısı ile bağlantılıdır. Endüstriyel açıdan bakıldığında aktivite, seçicilik ve mekanik dayanıklılık en önemli parametrelerdir. Bu amaçla birçok test yapılarak katalizörün hem geliştirilmesine olanak sağlanmakta hem de endüstriyel açıdan uygunluğu ortaya konulmaktadır.

Çalışma kapsamında kullanılan karakterizasyon metodları, gaz içindeki bileşenlerin kantitatif ve kalitatif analizlerini yapan gaz kromatografisi (GC), iç yapıyı ölçme ve parçacık boyutunu belirlemede kullanılan XRD desenleri, bileşenlerin yerleşimi ve boyut dağılımının belirlenmesinde kullanılan elektron mikroskopisi (SEM) ve yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanılan BET yöntemlerinden oluşmaktadır [4].

Gu ve ark. (2019), monoklinik (m-ZrO₂) ve tetragonal (t-ZrO₂) zirkonya desteği kullanarak farklı oranlarda demir yüklenen katalizörlerin FT sentezi ile CO₂ hidrojenasyonu için performanslarını incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda 10Fe1K/m-ZrO₂'nin yüzey demir oranı, 10Fe1K/t-ZrO₂'den daha yüksek çıkmıştır. En iyi performansı CO₂ dönüşümünün ve CO seçiciliğinin sırasıyla %50 ve %86,91 olan ağırlıkça %10 Fe yüklenen Fe1K/m-ZrO₂ katalizörü göstermiştir. Ağırlıkça %10'un üzerinde Fe yüklemesi ile CO₂ dönüşümünde ve hafif olefin seçiciliğinde düşüş olmuştur. Bu durum ZrO₂ yüzeyinin fazla Fe ile kaplanmasına atfedilmiştir. Bu çalışma sonuçlarına göre ZrO₂ hem destek hem de yardımcı katalizör görevi görebilmektedir [40].

Zhang ve ark. (2016), CeO₂ katkılı ZrO₂ destekli Co katalizörünün FT aktivitesini belirlemek için çalışmalar yapmışlardır. Hidrotermal yöntem ile hazırladıkları ZrO₂ desteğinin yüzey alanı 92,9 m²/g ve gözenek hacmi 0,38 cm³/g'dır. Bu çalışmada CeO₂'nin kobalt türleri ile destek arasındaki etkileşimi azaltabildiğini, katalizörün indirgenmesini ve dağılımını iyileştirebildiğini ve kobalt aktif alanların artmasına yol açabildiğini bildirmişlerdir. Co/ZrO₂-5CeO₂ katalizörü, FT reaksiyonunda yüksek bir katalitik aktivite sergilerken, Co/ZrO₂-10CeO₂ katalizörü düşük bir aktivite sergilemiştir. Aynı zamanda, CeO₂ katkısının reaksiyon sırasında kobalt metalinin toplanmasını bastırabildiği ve kobalt kristallerinin boyutunu arttırdığı gözlenmiştir. Daha büyük kobalt kristallerinin su varlığında oksitlenmekte zorlanması nedeniyle bunu performansı iyileştiren bir gelişme olarak kaydetmişlerdir [41].

Reddy ve ark. (2018), itriyum katkılı ZrO₂ ve saf ZrO₂ destekli katalizörler hazırlayarak katalizör performansını incelediler. Bu çalışmaya göre katkılı numunenin kristal boyutunun katkısız olandan daha küçük olduğunu ve daha küçük kristal boyutunun yüzeyde ve tane sınırlarında oksijen boşluklarının varlığına işaret ettiğini belirtmişlerdir. İtriyum katkılı ZrO₂'nin, itriyum

iyonlarından dolayı katkısız ZrO_2 'den ($108,6 \text{ m}^2/\text{g}$) daha büyük yüzey alanı ($194,5 \text{ m}^2/\text{g}$) gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak, itriyum katkısının daha küçük kristal boyutuna daha büyük yüzey alanına sebep olduğunu keşfetmişlerdir [42].

Al-Dossary ve ark. (2015), yüksek sıcaklıklarda faz değişimine uğrayan zirkonyanın indirgenmesi sırasında sıcaklığa göre olan faz değişimini incelemişlerdir. Hidrojen ortamında 600 ile 930 °C arasında değişen farklı indirgeme sıcaklıklarında, emdirme yöntemi ile hazırladıkları Fe/ZrO_2 katalizörlerine ön işlem uygulamışlardır. Farklı indirgeme sıcaklıklarına maruz bırakılan Fe/ZrO_2 katalizörlerinin FT performansını, sentez gazı ($\text{H}_2/\text{CO} = 2$) ve $\text{GHSV} = 0,0021 \text{ L/g}_{\text{kat}}$ altında 300 °C ve 20 barda sabit yataklı bir reaktörde gözlemlemişlerdir. Hidrojen ortamında indirgeme sıcaklığının 900 °C'ye çıkması ile partikül boyutunda ve CO dönüşümünde artış olduğunu, ısı işlem süresinin artması ile CO dönüşümünde düşüş olduğunu, bu sıcaklıklarda faz yapısının kübik yapıda olduğunu, sıcaklığın 900 °C üzerine çıkması ile metan seçiciliğinde azalma ve C_{5+} seçiciliğinde yükselme olduğunu gözlemlemişlerdir. Bunun yanında, H_2 indirgeme sıcaklığının hafif zincir hidrokarbon seçiciliği ($\text{C}_2\text{-C}_4$) üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını, buna karşılık $\text{C}_2\text{-C}_4$ seçiciliği üzerindeki en büyük etkinin partikül boyutundan kaynaklandığını gözlemlemişlerdir. FTS sırasındaki CO dönüşüm oranının ise partikül büyüklüğündeki artışın bir fonksiyonu olarak arttığını ve ortalama Fe partikül boyutunun yaklaşık 7 nm olduğunda maksimum değerlere ulaştığını gözlemlemişlerdir [18].

Gu ve ark. (2019), monoklinik (m-ZrO_2) ve tetragonal (t-ZrO_2) zirkonya desteği kullanarak hazırlanan demir katalizörlerin ısı işlem sonucunda faz değişimlerini incelemişlerdir. Bu çalışmada t-ZrO_2 , 500 °C'deki kalsinasyon işleminden, 450 °C'deki indirgemeden ve 260-350 °C'deki reaksiyondan sonra m-ZrO_2 'ye dönüşmediği görülmüştür. Ancak t-ZrO_2 'nin, 700 °C'nin üzerindeki ısı işlem sürecinde m-ZrO_2 'ye dönüşme eğiliminde olduğu da gözlenmiştir. Yapılan testler sırasında sıcaklık arttıkça faz dönüşümünün azaltıldığı, faz dönüşümünün büyük kısmının soğutma sırasında gerçekleştiğini ve oda sıcaklığında bile su buharı varlığında tetragonalden monokliniğe dönüşüm oranının daha hızlı bir şekilde olabildiğini belirtmişlerdir. Bunlara karşılık CO_2 hidrejenasyonları incelendiğinde

hem 10Fe1K/m-ZrO₂ hem de 10Fe1K/t-ZrO₂ katalizörlerinin, büyük bir katalitik performans stabilitesi sergiledikleri görülmüştür [40].

Kogler ve ark. (2020), tetragonal ZrO₂ fazını oda sıcaklığı ile 420 °C arasındaki sıcaklık aralığında ve nemli koşullar altında kararlılığı açısından test etmişlerdir. Bu deneyler için tetragonal ZrO₂ fazını, kuru oksijen içinde 420 °C'ye kadar tavlayarak kristal hale getirdiler, oda sıcaklığına kadar yeniden soğutup, son olarak yüksek sıcaklık aralığının da 1 saat süreyle nemli He içinde işlediler. Son olarak tüm numuneleri tavlayıp, nemli He içinde yeniden soğuttular. Böylece He gazının ortamda olmasından dolayı nemli koşullara rağmen sadece tetragonal ZrO₂'nin mevcut olduğunu ve monoklinik faza hiçbir dönüşümün olmadığını gözlemlemişlerdir [43].

Gong ve ark. (2020), çöktürme yöntemi ile hazırladıkları SiO₂ destekli FeMn katalizörün üzerine farklı oranlarda Cu promotörünü emdirme yöntemi ile ekleyerek Cu'nın katalizör üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Bu çalışma sonunda Cu'nın katalizörün gözenek hacmini etkilemediğini, CO dönüşümünü ve stabilizeyi artırdığını gözlemlemişlerdir. Aynı zamanda Cu miktarındaki artışın O/P oranını artırdığını ve C₅₊ seçiciliğini düşürdüğü görülmüştür. Bu çalışmada Cu promotörünün en önemli etkisi destek ve aktif metal arasındaki etkileşimi azaltarak aktif metal indirgenabilirliğini iyileştirmesi ve CO adsorpsiyonunu kolaylaştırması olmuştur. Diğer yandan Cu promotör olarak katalizöre eklendiğinde indirgeme sırasındaki katalizör yüzey asiditesini düşürerek polimerizasyon sırasındaki zincir büyümesinde ve C₅₊ gibi yüksek karbonlu zincir oluşumlarında azalmaya sebep olmaktadır. Aynı zamanda Su-Gaz değişim reaksiyonunun oluşum miktarını da azaltmaktadır [44].

Enache ve ark. (2004), üç farklı destek kullanarak destekli kobalt katalizörleri hazırlamışlardır. Destek olarak γ -Al₂O₃ ve t-ZrO₂-m-ZrO₂ karışımı kullanmışlardır. FT testlerini sabit yataklı mikro-reaktörde sentez gazı oranının 2, GHSV değerinin 1500 sa⁻¹, basıncın 20 bar ve sıcaklığın 200-215 °C olduğu koşullarda gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışma sonucunda her iki katalizör için en yüksek aktiviteye 215 °C'de ulaşmışlardır. Zirkonyanın, alümina ile karşılaştırıldığında

aktif fazın indirgenebilirliğini daha çok artırdığını ve düşük basınçta daha yüksek performans gösterdiğini keşfetmişlerdir. Aynı zamanda ortam basıncında yaptıkları testler ile sonuçları karşılaştırdıklarında basınç artmasının α değerini artırdığını ve zirkonyanın kristal yapısının katalizör performansını etkilemediğini belirtmişlerdir [10].

Yang ve ark. (2019), FeZn-Na katalizörlerinin liner α -olefinlerine gösterdiği seçiciliği incelemek için katalizörleri farklı sıcaklıklarda (350, 400, 500, 600, 700 °C) kalsine etmişlerdir. Bu amaçla FeZn katalizörünü 80 °C, Na₂CO₃ çöktürücü ajanı kullanarak ve pH değerinin 5 olduğu ortamda birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlayıp, farklı sıcaklıklarda kalsine ettikten sonra Na₂CO₃ tuzu ile Na emdirmesi yaparak hazırlamışlardır. Hazırlanan katalizörleri 350 °C ve %5'lik H₂ ile indirgemişlerdir. Reaksiyonu 340 °C, 20 bar ve 64 H₂/24 CO oranında gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışma sonucunda artan kalsinasyon sıcaklığı ile karbürlerin kristal boyutunun da arttığı gözlenmiştir. Normalde artan kalsinasyon sıcaklığı FeZn'nun indirgenebilirliğini ve Fe₅C₂'nin parçacık boyutunu olumsuz etkilerken ve eklenen Na ile indirgenebilirliği kısıtlansada Fe₅C₂ oluşumu artmaktadır. Böylece artan parçacık boyutu ile artan Fe₅C₂ fazı olefin seçiciliğini olumlu etkilemektedir. Bu sebeple maksimum aktiviteye 400 °C'de ulaşırken maksimum olefin seçiciliğine 700 °C'de ulaşılmıştır [45].

Wang ve ark. (2010), Zn, Mn ve Cr yüklü demir katalizörünün FTS reaksiyonu üzerindeki etkisini belirlemek için 15 bar, 260 °C'de ve sentez gazı oranının 2 olduğu ortamda katalizörleri test etmişlerdir. Bu çalışma sonuçlarına göre Zn yüklü Fe katalizörlerinde oluşan ZnFe₂O₄ bileşiği aktif sitelerin dağılımını artırarak katalizörün aktivitesinin hem daha yüksek olmasını hem de daha stabil olmasını sağlarken Cr ve Mn yüklü Fe katalizörlerinde oluşan FeMn ve FeCr yapıları aktif metalin indirgenmesini kısıtlayarak sadece katalitik aktivitenin stabilitesini artırmaktadır. Mn ve Cr bileşenlerinin bir diğer etkisi katalizörün bazikliğini daha fazla artırarak katalizörün metan seçiciliğini düşürüp, olefin seçiciliklerini artırmaktadırlar [46].

Li ve ark. (2001), Zn, K ve Cu bileşenlerinin katalizör üzerindeki etkisini incelemek için çöktürme yöntemi ile hazırladıkları katalizörlerin testlerini yapmışlardır. Bu çalışma sonucunda Zn bileşeninin ZnFe_2O_4 fazına dönüştüğünü ve bu oluşumun oksit fazların yüzey alanını artırdığını, ısıtılmalardan kaynaklı sinterlenmeyi engellediğini keşfetmişlerdir. Bu bileşen indirgenmemesine rağmen aktif bileşen kaybına neden olmamaktadır. Promotörlerin etkisi genel olarak incelendiğinde Zn fazının FT sentezinin hızını artırdığını, Cu promotörünün Fe_2O_3 bileşeninin Fe_3O_4 bileşenine indirgenme hızını artırdığını ve K promotörünün Fe_3O_4 bileşeninin hem karbonizasyon hızını hem de CO gazının aktivasyon hızını artırdığını gözlemlemişlerdir. Kullanılan K ve Cu promotörlerinin gösterdiği etkinin sebebi indirgenme sırasında kararsız yapıda (oksijen eksikliğinden dolayı) olan FeO_x bileşiğinin çekirdeklenmesini sağlayarak oluşan Fe oksitlerin ve demir karbürlerin boyutunun küçülmesini sağlamasıdır. Bu sebepten Fe-Zn katalizörü üzerine eklenen K ya da Cu promotörü ile daha yüksek FT sentez hızları elde edilmektedir. Cu promotörü metan ve parafin oluşumunu artırırken K, asidik bölgeler ve hidrojenasyonun gerçekleştiği bölgeler üzerinde olumlu bir etki oluşturarak hem olefin içeriğini hem de FT ürünlerinin moleküler ağırlığını artırmaktadır. K, su-gaz değişim reaksiyonunu artırarak katalizörün CO_2 seçiciliğini etkilerken , Cu ayırışan CO molekülünden oksijeni uzaklaştırırken su yerine CO_2 olarak uzaklaşmasını sağlayarak CO_2 seçiciliğini etkilemektedir [13].

Huang ve ark. (2020), Mn promotörünün destekli FeCu katalizörü üzerindeki etkisini incelemek için birlikte emdirme yöntemi ile hazırladığı katalizörlere farklı oranlarda (0, 9, 27, 55) Mn promotörü yüklemesi yaparak 270 °C, 10 bar ve sentez gazı oranının 1 olduğu ortamda testlerini yapmışlardır. Bu çalışma sonucunda en yüksek performansı 9 oranında Mn yüklenen katalizör göstermiştir. Mn, FeMn etkileşiminden dolayı FeC_x oluşumunu ve demirin indirgenebilirliğini azaltmakta ve CO dönüşümünü düşürmektedir. Buna karşılık C_{5+} hidrokarbonlarına olan seçiciliğini artırmakta ve artan Mn içeriği ile O/P oranını da artırmaktadır [47].

Wang ve ark. (2020), Fe/ h-BN katalizörü üzerindeki Cu ve Mn etkisini incelemek için FeMnCu/h-BN, FeMn/h-BN ve FeCu/h-BN katalizörleri hazırlayıp 280 °C, 20 bar ve sentez gazı oranının 2 olduğu ortamda testlerini yapmışlardır. Bu çalışma

sonuncuda H_2 bileşeninin daha fazla ayrışmasını sağlayabilen Cu varlığının indirgenebilirliği ya da karbür oluşumunu da artırabilmesinden dolayı destek ve demir arasında etkileşimi bir miktar düşürebilirken Mn demirin sahip olduğu elektronların yapısını değiştirebildiği için destek ve demir arasındaki etkileşimi minimuma düşürebilmektedir. Bu sebepten en yüksek aktiviteye FeMnCu/h-BN katalizörü ile ulaşılmıştır [15].

Badoga ve ark. (2020), destekli FeCuK katalizörünü Mn, Mg, Co ve Ni promotörleri ile geliştirmek için 270 °C, 20 bar ve H_2/CO oranının 1,25 olduğu ortamda testlerini yapmışlardır. Ni promotörlü katalizörler en yüksek metan seçiciliğini gösterirken Co promotörlü katalizörler en düşük O/P oranını göstermiştir. Mg promotörü benzer ama daha iyi bir sonuç gösterirken en yüksek performansı Mn promotörlü katalizör göstermiştir. Bunun sebebi Mn promotörünün demir dağılımını iyileştirmesi ve indirgenebilirliği artırması ile alakalıdır [14].

Zhang ve ark. (2020), FeMn katalizörü üzerindeki Na promotör etkisini incelemek için $NaCO_3$ tuzu kullanılarak hazırlanan katalizörlerin 320 °C, 15 bar ve H_2/CO oranının 1 olduğu ortamda testlerini yapmışlardır. CO'nin kemisorpsiyon özelliğini artıran Mn promotörü hafif olefinlere olan seçiciliği artırmaktadır. Na ise katalizör yüzeyinde bulunan elektron yapısını etkileyerek FT aktivitesi ve O/P oranını artırmaktadır [16].

Pérez-Alonso ve ark. (2006), Fe-Ce katalizörünü emdirme yöntemi ile hazırlayarak Ce promotörünün katalizör üzerindeki etkisini incelemek için 300 °C, 10 bar ve sentez gazı oranının 2 olduğu ortamda test yapmışlardır. Çalışma sonucunda Ce yüklü katalizörlerin yüzey alanlarının daha yüksek olduğunu, aktivitenin daha stabil olduğunu ve χ -Fe_{2,5}C fazının oluşumunu kolaylaştırdığı keşfedilmiştir. Başlangıçta meydana gelen aktivite düşüşü sonrası görülen aktivite artışları Fe₃C fazının χ -Fe_{2,5}C fazına dönüşmesi ile alakalıdır [17]. Aynı zamanda başka bir çalışmada seryum varlığının katalizörün redoks özelliklerine ve yüksek oksijen depolama kapasitesine katkıda bulunduğunu ancak termal kararlılığı düşürdüğü keşfedilmiştir [3].

Nie ve ark. (2019), birlikte çöktürme yöntemi ile hazırladıkları FeCu katalizörleri üzerindeki Ce promotörlerinin etkisini incelemek için 325 °C, 10 bar ve sentez gazı oranının 2 olduğu ortamda testlerini yapılmıştır. Çalışma sonucunda seryumun katalizörün yüzey alanını artırdığını gözlemlemişlerdir. Aynı zamanda CO adsorpsiyonu ve karbür oluşumunu iyileştirdiklerini gözlemlemişlerdir [30].

Ma ve ark. (2015), yüzey aktif maddesi olan polivinil pirolidon (PVP), polivinil alkol (PVA) veya polietilen glikol (PEG) kullanarak hazırladıkları FeCu katalizörlerinin FT performanslarını incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda en yüksek FT aktivitesini PVA ile hazırlanan katalizör göstermiştir. Yüzey aktif maddeler demir katalizörünün morforlojisini kontrol altına alabilir. Yüzey aktif maddeler aktif madde ile kristal yüzeyler arasındaki etkileşimi etkilediği için nanomalzemelerin boyut ve şeklini kontrol altına alabilmektedir [7].

Kılıçarslan ve ark. (2014), yüzey aktif madde kullanarak emdirme yöntemi ile MCM-41 malzemesi hazırlamışlardır. Bunun için ilk olarak yüzey aktif madde deiyonize su içerisinde 30 °C'de tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcı altında karıştırılıyor. Ardından bu karışıma sodyum silikat çözeltisi damla damla damlatılarak ekleniyor. Daha sonra bu karışım 120 °C'de 4 gün bekletilip yıkama işlemine tabi tutuluyor ve ardından kurutulup kalsine edilerek hazırlanıyor [48].

Ma ve ark. (2017), FT sentezi için yüzey aktif madde olarak farklı oranlarda (%0,5, 10, 15, 20) PVA kullanılarak hazırlanan katalizörlerin performansını incelemek katalizörleri 230-310 °C sıcaklıklarında, 15 bar ve sentez gazı oranının 2 olduğu ortamda test etmişlerdir. Bu çalışma sonucunda katalizörün yapısı ile ilgili olarak PVA ve Fe arasında güçlü bir etkileşim olduğunu keşfetmişlerdir. En yüksek performansa %15 PVA kullanarak hazırladıkları katalizör ile ulaşmışlardır [38].

Al-Dossary ve ark (2015) 600, 700, 900 ve 930 °C'de hazırladığı katalizörleri hidrojen ile muamele ederek aktivasyon sıcaklığının aktivite, demir kristalit boyutu ve katalizör yüzey alanı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda demir kristalit boyutunun sıcaklık ile arttığını ve artan kristal boyutunun aktiviteyi de artırdığını keşfetmişlerdir. Demir kristal boyutu 7 nm'den

büyük olduğunda Fe/ZrO₂ katalizörü ile optimum performansın elde edildiğini keşfetmişlerdir. Boyut olarak 7 nm'den küçük demir kümeleri, metal destek etkileşiminin çok güçlü olması nedeniyle düşük CO dönüşümü gösterirken, bu durumun demir oksit öncüsünün indirgeme ve karbonlama derecesinin azalmasına yol açtığını keşfetmişlerdi. Bunun anlamı destekli katalizörün bir kısmında demir metalik ve karbür fazlarda iken, bir kısmında ise hala oksit formunda kaldığı anlamına gelmektedir. Ayrıca, yüksek yüzey alanına sahip daha küçük demir parçacıkları, FT reaksiyonu sırasında üretilen su tarafından oksitlenmeye ve bu nedenle sonunda bu aktif bölgeleri kaybetmeye yatkın olduğunu da belirtmişlerdir [18].



Çalışma kapsamında katalizör geliştirmeye yönelik gerçekleştirilen deneysel çalışmalar; sentez yöntemleri, karakterizasyon ve performans test çalışmaları dahilinde açıklanmaktadır.

6.1 Malzemeler

6.1.1 Kimyasallar

Katalizör sentezlerinde kullanılan kimyasal maddeler ve bunların özellikleri Tablo 6.1’de verilmiştir.

Tablo 6.1 Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar

Kimyasallar	Formül	Safılık (%)	Kaynak
Demir (III) Nitrat Nanohidrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98-101	Alfa Aesar
Bakır (II) Nitrat Hemi-Penta-Hidrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	98-102	Sigma Aldrich
Mangan (II) Nitrat	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99,90	Alfa Aesar
Çinko (II) Nitrat Hekza hidrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,90	Alfa Aesar
Potasyum Karbonat	K_2CO_3	99,00	Alfa Aesar
Seryum (II) Nitrat Hekza Hidrat	$\text{CeN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,98	Alfa Aesar
Distile Su	H_2O	98-99	
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99	Alfa Aesar
Polivinil Alkol(PVA)	$[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-]_n$	98-99 hidroliz	Alfa Aesar
Sodyum sitrat	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99	Alfa Aesar

6.1.2 Gazlar

Katalizör sentezlerinde ve testlerinde kullanılan gazlar ve bunların özellikleri Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.2 Deneysel çalışma sürecinde kullanılan gazlar

Gazlar	Saflık	Uygulama
Azot	99,9	Kalsinasyon-İnert ortam
Hidrojen	99,9	Reaktant
Karbon monoksit	95,0	Reaktant
H ₂ S+N ₂ gazı	10 ppm H ₂ S	Kükürt testi

6.1.3 Destek Malzemeleri

Bu çalışmada destek malzemesi olarak monoklinik zirkonyum dioksit ve üç farklı formda tetragonal zirkonya kullanılmaktadır. Monoklinik zirkonya sadece Si ile stabilize edilerek endüstride kullanılsa da tetragonal zirkonya farklı stabilize edilmiş formları halinde kullanılabilmektedir. Bu amaçla piyasada hazır bulunan destek malzemeleri kullanılmıştır. Zirkonya destek malzemeleri Saint Gobain NorPro firmasından satın alınmıştır. 3 mm'lik peletler olarak satın alınan destekler Retsch PM100 cihazı ile öğütülerek toz haline getirilmiştir. Retsch AS200 cihazı ile μm cinsinden boyutsal aralıkları belirlenmiştir. FTO katalizöründe kullanılabilmesi için literatür çalışmaları referans alınarak partikül boyutları 140-180 μm aralığına ayarlanmıştır. Katalizör hazırlarken kullanılan toz desteklerin fiziksel özellikleri Tablo 6.3'de gösterilmiştir.

Tablo 6.3 Destek malzemelerinin fiziksel özellikleri

Destek	İçeriği (%)	Gözenek Hacmi
Monoklinik Zirkonya (MZ) (SZ 31163)	< 0.1 SiO ₂	0,75
Tetragonal Zirkonya (TZ) (SZ 61152)	3.3 SiO ₂	0,69
İtriya Katkılı Tetragonal Zirkonya (YTZ) (SZ 61157)	8 Y	0,73
Serya Katkılı Tetragonal Zirkonya (CTZ) (SZ 61191)	18 Ce	0,75

6.2 Test ve Karakterizasyon Yöntemleri

Test sistemleri HT ve FT olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Her iki sisteme bağılı iki farklı GC ve kontrol sistemi bulunmaktadır. Karakterizasyon test sistemleri TPR, XRD, SEM ve BET olmak üzere beşe ayrılmaktadır.

6.2.1 Çoklu Katalizör Test Sistemi (HT)

HT sistemi TÜBİTAK-MAM Enerji Enstitü, Gaz Teknolojileri bölümünde bulunan ve aynı anda sekiz katalizörün performans testlerini yapmak için kullanılabilen bir test sistemidir. Katalizörler ilk olarak bu sistemde indirgenmekte daha sonra testleri yapılmaktadır. Sistem bir gaz karışım tankı, her bir reaktör için; gaz besleme hattı, vaks ürün kapanı, sıvı ürün kapanı, GC hattı ve kontrol sisteminden oluşmaktadır (Şekil 6.1). Her reaktör için ayrı bir ısıtma ve basınçlandırma sistemi vardır. Bu yüzden reaktörler birbirinden farklı koşullarda çalışabilmektedir.



Şekil 6.1 Çoklu Yüksek Basınç Katalizör Performans Test Sistemi

6.2.2 Reaktör

Aynı anda test sistemine yüklenebilen 8 adet reaktör bulunmaktadır. Reaktörler, toz ya da pelet formunda olan katalizörlerin yüklenmesi için uygundur. Aynı

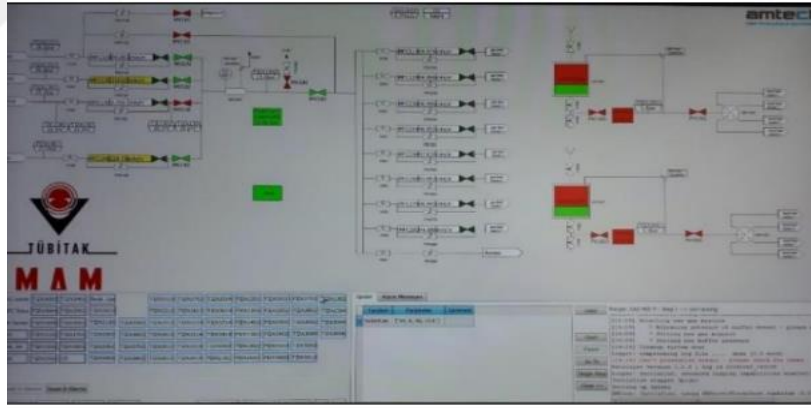
zamanda 500 °C sıcaklığa ve 100 bar basınca kadar dayanıklı, çapı 7 mm, SS316L paslanmaz çelikten yapılmış ve 5 ml hacimlidir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2 Kullanılan boru tipi reaktör

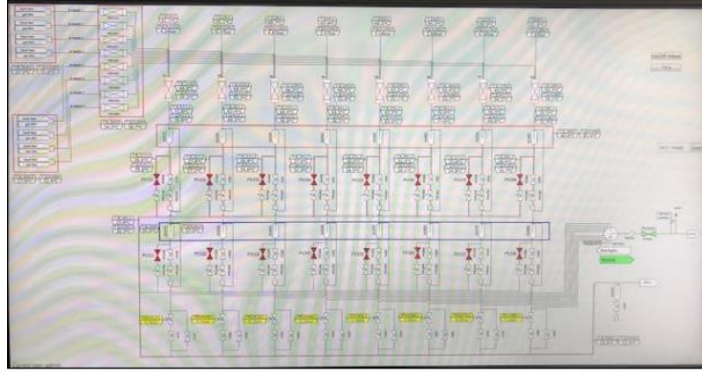
6.2.3 Bilgisayar Üzerinde AMTECH Kontrol Sistemi

Şekil 6.3’de gösterilen kontrol paneli ile gaz karışım oranları, gaz akış hızları ve gaz karışım tankının basıncı kontrol edilmektedir.



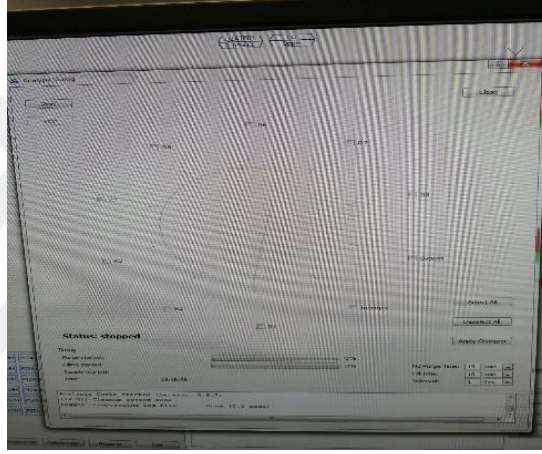
Şekil 6.3 Reaktant olarak kullanılan gazın kontrol paneli

Şekil 6.4’de gösterilen kontrol paneli ile reaktör yatağının sıcaklıkları, reaktör çıkış hatlarının sıcaklıkları, reaktör basınçları, sıcak ve soğuk kapan hatlarının sıcaklıkları hatlar etrafına yerleştirilmiş ısıtıcılar ve sensörler ile ayrı ayrı kontrol edilmektedir.



Şekil 6.4 HT sistemine ait sıcaklık ve basınç kontrol paneli

Şekil 6.5'te GC sisteminin kontrolünü sağlayan panel gösterilmektedir. Bu panel ile GC, sırası ile istenilen hatlardan örnek alarak analiz yapabilmektedir.



Şekil 6.5 GC cihazının kontrol paneli

6.2.4 Gaz Kromatografi Cihazı

Gaz ürünlerin bileşiminde yer alan bir-beş karbonlu hidrokarbon ürünler ve karbon monoksit, hidrojen, oksijen, azot, karbondioksit gibi gazlar, üzerinde iki adet termal iletkenlik detektörü ve bir adet alev iyonizasyon detektörü bulunan 7890 model Agilent marka gaz kromatografi cihazında (Şekil 6.6) analiz edilmektedir. Karbon monoksit ve hidrojen gazı dönüşümlerinin doğru bir şekilde hesaplanabilmesi için belirli periyotlar ile bypass akımı da analiz edilmektedir. GC analiz sonuçları kullanılarak katalizör performansında belirleyici olan dönüşüm, seçicilik, ürün verimi vb. hesaplamalar yapılmaktadır.

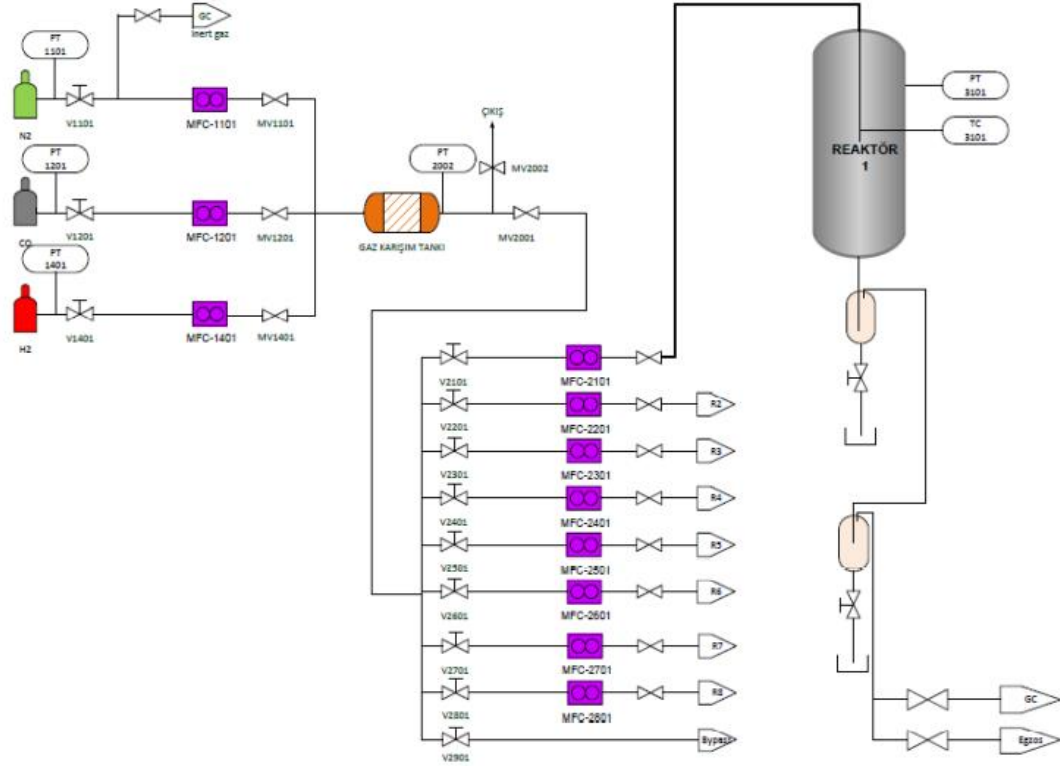


Şekil 6.6 Gaz kromatografi cihazı

Çıkış gazları, 5 valf, 4 kolon ve 3 detektör ile donatılmış gaz kromatografi (Agilent, Model 7890 Series II) cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Alev iyonizasyon detektör kanalında, HP-PLOT Al_2O_3 kolonu üzerinde C_1 ila C_6 hidrokarbon bileşikleri analiz edilmektedir. HP-PLOT Q / Molsieve kolonlarını içeren birinci termal iletkenlik detektör kanalında CO_2 , CO , O_2 ve N_2 bileşikleri ve HP-PLOT Q içeren ikinci termal iletkenlik detektör kanalında H_2 bileşiği ölçülmektedir. Dedektör sıcaklıkları $250\text{ }^\circ\text{C}$ ve toplam analiz süresi 7 dakikadır. N_2 ve H_2 gazları taşıyıcı gazlar olarak kullanılmaktadır. Gaz kromatografisi, her çalışmadan önce bilinen bileşimlerin standart gaz numuneleri kullanılarak kalibre edilmektedir.

6.2.5 Proses Akış Diyagramı

Test sistemi proses akış diyagramı Şekil 6.7'de gösterilmektedir. H_2 , N_2 ve CO , gaz karışım tankında karıştırılmakta ve istenen oranda sentez gazı elde edilmektedir. Sentez gazı, kütle akış kontrol sistemi ve vanaları (MFC) ile reaktörlere beslenmektedir. Ürünler ilk olarak vaks ürünlerin toplandığı sıcak kapana gelmektedir. Sıcak kapanda reaksiyon ürünü vaksların toplanması beklenmektedir. Vakslardan arındırılan reaksiyon ürünleri peşi sıra soğuk kapandan geçmektedir. Soğuk kapanda sıvı ürünler toplanmaktadır. Kalan gaz ürünler analiz edilmek üzere gaz kromatografi cihazına (GC) beslenmektedir.



Şekil 6.7 Genel proses akış diyagramı

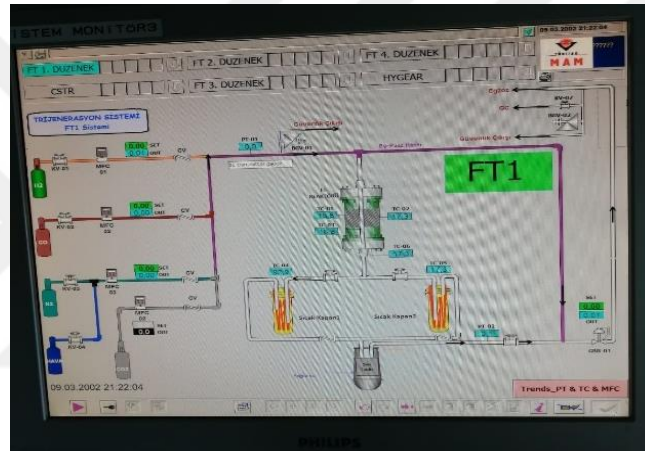
6.2.6 Fischer-Tropsch Test Sistemi (FT)

FT sistemi TÜBİTAK-MAM Enerji Enstitü, Gaz Teknolojileri bölümünde bulunan ve tek seferde tek bir katalizörün performans testlerini yapmak için kullanılabilen test sistemidir. Katalizörler ilk olarak bu sistemde indirgenmekte daha sonra testleri yapılmaktadır. Sistem her gaz reaktantı için bir besleme hattı, bir adet boru tipi reaktör, vaks ürün kapağı, sıvı ürün kapağı, GC hattı ve kontrol sisteminden oluşmaktadır (Şekil 6.8).

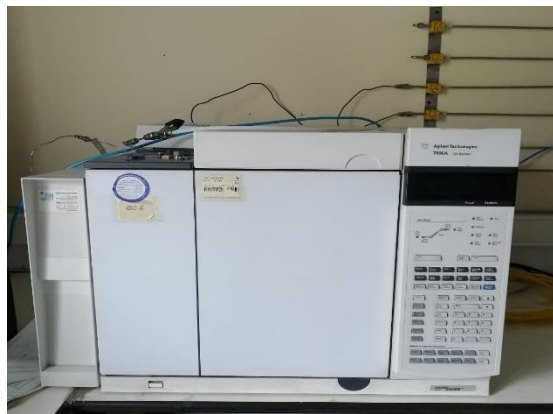
Reaktörün ısıtıcısı manuel olarak ayarlanırken basınçlandırması ve debi ayarları kontrol paneli üzerinden yapılmaktadır (Şekil 6.9). Ayrıca FT test sisteminin kendine ait GC sistemi bulunmaktadır (Şekil 6.10).



Şekil 6.8 Fischer-Tropsch Test Sistemi



Şekil 6.9 FT kontrol paneli



Şekil 6.10 FT prosesine ait GC sistemi

6.2.7 Karakterizasyon Testleri ve Kullanılan Sistemler

6.2.7.1 TPR

Katalizörlerin ve desteklerin indirgenme özelliklerini incelemek için sıcaklık programlı indirgenme (TPR: Temperature Programed Reduction) sistemi kullanılmıştır. TPR sistemi Yıldız Teknik Üniversitesi (YTÜ), Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, KMD 309, Enerji ve Malzeme Laboratuvarı kısmında yer almaktadır. TPR sistemi bir boru reaktörden ve reaktörden çıkan hidrojen miktarını ölçebilen bir sistemden ve ısıtıcıdan oluşmaktadır (Şekil 6.11). İndirgenme programı kullanılan desteğe göre farklılık içermektedir. TZ destekli katalizörler 50 ml/dak'lık ve %10'luk H_2/N_2 gazı ile 5 °C/dak ısıtma hızlı program ile test edilirken MZ destekli katalizörler çok hızlı indirgendiği için 2°C/dak ısıtma hızlı program ile test edilmiştir. Reaktörden çıkan hidrojen gazı kütle spektrometresi ile tayin edilmiştir.



Şekil 6.11 TPR çalışması için kullanılan cihazlar

6.2.7.2 XRD

Katalizörlerin ve destek malzemelerinin kristal yapısını tanımlamak için X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan XRD cihazı, Cu-K α olan X ışın kaynağı (1.54 Å dalga boyu), 40 kV ve 15 mA'lık çalışma parametrelerini kullanan Rigaku firmasına ait Miniflex 600'dür. Ayrıca tanımlanan XRD pikleri ile Scherrer eşitliği kullanılarak metal oksit bileşiklerin kristal boyutları belirlenmiştir [49].

6.2.7.3 BET

Kalsine katalizörlerin ve destek malzemelerinin BET yüzey alanları Hiden Isochema'nın IGA (entegre gravimetrik analiz) cihazı kullanılarak gravimetrik sorpsiyon ölçümü ile belirlenmiştir (Şekil 6.12). IGA birleşik basınç ve akış kontrolü ile birden fazla kontrol edilebilir giriş ve entegre kütle spektrometrisi içeren dinamik bir gaz sorpsiyon analizörüdür. Katalizörlerin, 1 bar ve 300 °C'deki sıvı azot ortamında, azot (N₂) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak BET yüzey alanlarının ölçümü yapılmıştır.



Şekil 6.12 BET yüzey alanı ölçümlerinde kullanılan IGA sistemi

6.2.7.4 SEM/EDX

Katalizörlerin yüzey topografyasını belirlemek için SEM ve elementel bileşimlerini belirlemek için EDX testleri yapılmıştır. Bu amaçla YTÜ, merkez laboratuvarında bulunan Zeiss ailesine ait EVO 10 isimli SEM cihazı ve Ametek EDAX ailesine ait EDX dedektörü kullanılmıştır.

6.3 Katalizör Sentezi ve Reaksiyon

FTO katalizörleri hazırlanırken aktif metal olarak Fe kullanılmıştır. Zirkonyum destekli Fe katalizör sentezleri yapılırken birçok parametre dikkate alınmıştır. Bu parametreler Tablo 6.4'de gösterilmiştir.

Tablo 6.4 Katalizör sentezi sırasında belirlenen parametrelere göre sırası ile yapılan çalışmalar

Çalışma No	İncelenen Parametreler	Değişkenler
1	Çözücü Etkisi	Su Etanol
2	Kalsinasyon Sıcaklığının etkisi	550 °C 650°C 750 °C
3	İndirgeme Sıcaklığının etkisi	400 °C 500 °C
4	Reaksiyon koşullarının etkisi	340 °C 10 bar 340 °C 20 bar 300 °C 20 bar
5	H ₂ S gazının etkisi	45H ₂ /45CO/10N ₂ + 10 ppm H ₂ S
6	Promotör etkisi	İki promotörlüler: FeZn-K FeZn-Na FeMn-K FeCu-K Üçüncü promotörler: Mn, Zn, Cu veya Ce
7	Hazırlama Yöntemi etkisi	Birlikte Emdirme Birlikte Çöktürme
8	PVA etkisi	Hazırlama Yöntemi: Emdirme Çöktürme PVA oranı: %5 %10

6.3.1 Zirkonya Destekli Katalizör Hazırlama

Çalışma kapsamında ilk etapta, emdirme yöntemi ile katalizörler hazırlanmıştır. Sonraki çalışmalar en yüksek performansı gösteren destek veya katalizörler üzerinden sürdürülmüştür.

Promotör çalışmaları sırasında iki veya üç adımlı emdirme yöntemleri izlenmiştir. Her emdirme yöntemi sonrası kurutulan katalizörler farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek bir sonraki emdirme yöntemin de kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

Katalizörler emdirme yöntemi ile hazırlanırken desteklerin gözenek hacmi kadar çözücü kullanılarak metal çözeltileri hazırlanmıştır. Fe veya Fe-metal öncülleri çözücü içerisinde çözdürüldükten sonra ultrasonik banyo içerisinde destek üzerine damla damla emdirilerek yüklenmişlerdir. Daha sonra 60 °C'lik ultrasonik banyo içerisinde kuruyana kadar aralıklı karıştırma altında bekletilmiştir. Kuruyan toz katalizör kalan nemini de kaybetmesi için 2 saat etüvde 70 °C'de bekletilmiştir. Tamamen kuruyan katalizörler 550, 650 veya 750 °C'de kalsine edilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir (Şekil 6.13). Uygulanan ilk kalsinasyon sıcaklıklarına göre sadece demir yüklü olan katalizörler desteklerine göre MZx (monoklinik zirkonya) ve TZx (tetragonal zirkonya) şeklinde isimlendirilmiştir. “x” (5, 6 ve 7) olarak gösterilen değer kalsinasyon sıcaklıklarının yüzler basamağındaki rakamıdır.



Şekil 6.13 Emdirme çalışmasına ait ultrasonik banyoda kurumuş ve kalsine edilmiş katalizörler

FeZn katalizörü birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanırken %2'lik destek ve 0,5 M'lık FeZn çözeltisi kullanılmaktadır. Destek çözeltisi 70 °C'ye ısınana kadar manyetik karıştırıcı altında bekletilmektedir. Bu sırada pH değeri 6,3 iken metal çözeltisi damla damla eklenmektedir. Metal çözeltisinin eklenmesi sonrası çözelti pH değeri 1,5'a düşmektedir. Çöktürücü ajan olarak 0,5 M'lık Na₂CO₃ çözeltisi kullanılmaktadır. Na₂CO₃ çözeltisi damla damla karışım içine çözeltinin pH değeri 7 olana kadar eklenmektedir. Şekil 6.14'de gösterilen karışım 2 saat manyetik karıştırıcı altında 70 °C'de bekletildikten sonra soğutulup, süzülüp yıkanmaktadır. Çökeleği 50 °C'lik etüvde tüm gece bekleterek kurutulduktan sonra 550 °C'de kalsine edilmektedir. Bu aşamaya kadar hazırlanan katalizörler HT sisteminde test edilmiştir



Şekil 6.14 Çöktürme yöntemi ile hazırlanan ve su banyosunda karıştırma altında bekletilen çözelti

PVA üzerine çok fazla çalışma olmaması ve yapılan çalışmalarda net bir bilgi verilmemiş olmasından dolayı ilk olarak hazırlama prosedürünü belirlemek için çalışmalar yapılmıştır. Daha sonra hazırlama yöntemini belirlemek için hem emdirme hem de çöktürme yöntemi ile katalizörler hazırlanmıştır. En son ise HT test sisteminde test edilen katalizörler arasında en yüksek performansı gösteren demir+promotör kombinasyonu ile belirlenen oranda olan PVA çözeltisi

kullanılarak katalizör hazırlanmıştır. Toplamda üç farklı çalışma yapılmıştır. PVA çalışmasının tamamı FT sistemi kullanılarak test edilmiştir.

Bu amaçla ilk olarak CTZ desteği kullanarak ağırlıkça hem %5'lik hem de %10'luk PVA çözeltileri kullanılarak %10 Fe yüklü katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlama aşamasında Tablo 6.5'de verilen prosedürler sırasına göre hazırlanan karışımlara ağırlıkça %2 oranında destek eklenmekte, hazırlanan çözeltilere PVA eklemesi yapıldıktan sonra PVA iyice çözünene kadar güçlü bir manyetik karıştırıcı altında 70 °C'de bekletilmekte ve 70 °C'de olan çözelti üzerine 0,5 M'lık metal çözeltisi damla damla eklenmektedir.

Tablo 6.5 PVA katkılı Fe/CTZ katalizörleri için kullanılan hazırlama prosedürleri

Çalışma No	Kullanılan Prosedür
1-a	PVA çözeltisi üzerine demir çözeltisi eklenmesi daha sonra destek eklenmesi
2-b	PVA çözeltisi üzerine destek eklenmesi daha sonra demir eklenmesi
3-c	PVA+Destek karışımı ile çözelti hazırlanması ve üzerine demir çözeltisi eklenmesi

Birinci çalışma sonunda 3-c prosedürü ile çalışmaya devam edilmiştir. 3-c prosedürü ikinci çalışmada hem çöktürme (ÇÖK) hem de emdirme (EM) yöntemi için kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilere çöktürme yapılacaksa birlikte çöktürme ile aynı prosedür uygulanırken emdirme yöntemi ile devam edilen çözeltiyi 70 °C'de suyu buharlaşana kadar bekletmekteyiz. Daha sonra hazır olan çökelek veya

bulamaç 2 saat etüvde 80 °C'de bekletilmektedir. Kurutulan katalizörler 550 °C'de kalsine edilerek kullanıma hazır hale getirilmektedir (Şekil 6.15).

Son çalışma da ise 10Fe2Zn-1K/YTZ katalizörü ağırlıkça %5 PVA kullanılarak 3-c prosedürü ile emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 6.15 PVA kullanılarak hazırlanan kalsine katalizör

550 °C, 650 °C veya 750 °C'de kalsine edilen katalizörlere promotör yüklemesi yapılacağı zaman emdirme yöntemi kullanılarak aynı prosedür ile önce K veya Na yüklemesi yapılmakta ve daha sonra 350 °C'de kalsine edilmektedir.

Üçüncü promotör etkisini incelemek için kalsine edilen K yüklü katalizörler üzerine Mn, Zn, Cu veya Ce yüklemesi yapılarak etkileri incelenmektedir. Her ayrı ayrı emdirme yöntemi sonrası katalizörler 350 °C'de kalsine edilerek kullanıma hazır hale getirilmektedir. Tablo 6.6'da yapılan sentezler sonucunda hazırlanan katalizörler ve kullanıldığı çalışmalar gösterilmektedir.

Tablo 6.6 Hazırlanan katalizörler

Kullanıldığı Çalışma	Katalizör Formülü	Hazırlama Yöntemi
Çözücü etkisi ve destek etkisi	7Fe/t-ZrO ₂	Su ile kuru emdirme
	7Fe/m-ZrO ₂	
	7Fe/Yt-ZrO ₂	
	7Fe/Ct-ZrO ₂	Etanol ile kuru emdirme
	7Fe/t-ZrO ₂	
	7Fe/m-ZrO ₂	
	7Fe/Yt-ZrO ₂	
Kalsinasyon ve İndirgenme etkisi	10Fe/m-ZrO ₂	Su ile kuru emdirme
	10Fe/t-ZrO ₂	
Destek etkisi	10Fe/YTZ	Su ile kuru emdirme
	10Fe/CTZ	
Birlikte emdirme ile hazırlanan katalizörler ve gösterimi	10Fe ₂ Cu/TZ	Birlikte emdirme
	10Fe ₂ Mn/TZ	
	10Fe ₂ Zn/TZ	
Ayrı ayrı emdirme ile hazırlanan katalizörler ve gösterimi	10Fe-1K/TZ	Sıralı emdirme
	10Fe-1K/YTZ	
	10Fe-1K/CTZ	
FeCu-K katalizörü üzerine destek ve promotör etkisi	10Fe ₂ Cu-1K/TZ	Birlikte + Sıralı emdirme
	10Fe ₂ Cu-1K-1Ce/TZ	
	10Fe ₂ Cu-1K/CTZ	
	10Fe ₂ Cu-1K-1Mn/CTZ	
	10Fe ₂ Cu-1K-1Zn/CTZ	
	10Fe ₂ Cu-1K/YTZ	
	10Fe ₂ Cu-1K-1Zn/YTZ	
	10Fe ₂ Cu-1K-1Ce/YTZ	
	10Fe ₂ Cu-1K-1Mn/YTZ	

Tablo 6.6 Hazırlanan katalizörler (devamı)

FeMn-K üzerine promotör etkisi	10Fe2Mn-1K/YTZ	Birlikte + sıralı emdirme
	10Fe2Mn-1K-1Cu/YTZ	
	10Fe2Mn-1K-1Zn/YTZ	
FeZn-K katalizörü üzerine promotör ve hazırlama yöntemi etkisi	10Fe2Zn-1K (çök.)/YTZ	Birlikte çöktürme + Sıralı emdirme
	10Fe2Zn-1K/MZ5	Birlikte + sıralı emdirme
	10Fe2Zn-1K/TZ	
	10Fe2Zn-1K/YTZ	
	10Fe2Zn-1Na/YTZ	
	10Fe2Zn-1K-1Cu/YTZ	
	10Fe2Zn-1K-1Mn/YTZ	
	10Fe (10PVA)/CTZ- Çök.	Çöktürme
PVA oranının, hazırlama yönteminin ve reaksiyon koşulunun etkisi	10Fe (5PVA)/CTZ-Çök	Emdirme
	10Fe (10PVA)/CTZ-Em	
	10Fe (5PVA)/CTZ-Em	
	10Fe2Zn-1K (PVA)/YTZ (YTZ4)	Birlikte + sıralı emdirme
	10Fe2Zn-1K (PVA)/YTZ (YTZ18-10)	
	10Fe2Zn-1K (PVA)/YTZ (YTZ18-20)	

6.3.2 Hazırlanan Katalizörlerin Test Sistemine Yüklenmesi

Hazırlanan kalsine katalizörler test edilmek üzere 8 reaktörlü test sistemine yüklenmiştir. FT reaksiyonunun ekzotermik bir reaksiyon olmasından dolayı katalizör yüzeyinde sıcak noktalar oluşabilmektedir. Bunu engellemek ve ısı transferinin homojen olmasını sağlamak için katalizör hacimce 1:1 oranında kuvars tozu ile seyreltilmektedir. Yükleme işlemi için her katalizörden 1 g örnek alınarak kuvars ile karıştırılmıştır. Katalizör yüklerken ilk olarak reaktörün ortasına cam yünü yerleştirilmekte ve katalizörün reaktör içinde sabit olarak kalması sağlanmaktadır. Seyreltilen katalizörler boru tipi reaktörlere yüklenip yatak boyları ölçülmüştür. Reaktörlere yüklenen katalizörler reaksiyon öncesinde indirgeme işlemine tabi tutulmaktadır. Hazırlanan katalizörlere farklı indirgenme prosedürleri uygulanmıştır. Katalizörler 50 mL/dk'lık seyreltilmiş hidrojen gazı (%20 H₂/N₂) veya 2'lik H₂/CO altında 400 veya 500 °C ile tüm gece (18 saat) veya 4 saat indirgenmiştir. Tüm gece yapılan indirgemeler sonunda reaktörlerin sıcaklığı aynı gaz ortamında reaksiyon sıcaklığına kadar düşürülüp sistem reaksiyon koşullarına getirilirken 4 saat yapılan indirgenmeler sonunda sistem soğutulup daha sonra reaksiyon koşullarına getirilmektedir. Dossary (2019), Berg, (2003), Gu (2019) ve ark. tarafından yapılan çalışmalar ve ön denemeler sonucunda istenen katalitik aktivite ve ürün dağılımını elde etmek üzere bu çalışmada farklı reaksiyon koşulları kullanılarak testler yapılmıştır [8, 18, 40]. Her çalışma için kullanılan reaksiyon koşulu sonuçların yorumlanması sırasında belirtilmiştir.

6.4 Hesaplamalar

GC analiz verileri kullanılarak dönüşüm ve seçicilikler çeşitli denklemler kullanılarak hesaplanmıştır. GC tarafından okunan bileşenler Tablo 6.7'de gösterilmiştir. GC gaz üründeki tüm değerleri yüzde olarak okumaktadır.

Tablo 6.7 GC tarafından okunan gaz bileşenlerin formülü ve ismi

Formül	İsmi
C ₆ H ₁₄	n-Hekzan
CH ₄	Metan
H ₂	Hidrojen
C ₂ H ₆	Etan
C ₂ H ₄	Etilen
C ₃ H ₈	Propan
C ₃ H ₆	Propilen
N ₂	Azot
İC ₄ H ₁₀	İzobütan
NC ₄ H ₁₀	n-bütan
C ₄ H ₈	1-büten
CO ₂	Karbon monoksit
TC ₄ H ₈	Trans-2-büten
İC ₄ H ₈	iso-büten
CC ₄ H ₈	Cis-2-büten
İC ₅ H ₁₂	i-pentan
NC ₅ H ₁₂	n-pentan
MC ₃ H ₄	metil asetilen (propin)
CO	Karbon monoksit.
C ₅ H ₁₀	Cis-2-pentene
C ₄ H ₆	1,3 Bütadien

Gaz akış hızı 2000 sa⁻¹ GHSV'ye göre hesaplanmaktadır. Ürün dönüşümleri toplam gaz üründe bulunan her katalizörün kütlesi, demir içeriği ve gönderilen gazın akış hızı referans alınarak hesaplanmaktadır. Tablo 6.8'de hesaplamada kullanılan simgeler ve kısaltmalar gösterilmiştir.

Tablo 6.8 Hesaplama sırasında kullanılan simgeler ve kısaltmalar

Simge	Açıklama	Birim
F_{Gml}	Giren gazın akış hızı	ml/mg
F_{GLitre}	Giren gazın akış hızı	L/sa
F_{Gmol}	Giren gazın akış hızı	mol/sa
$F_{\dot{C}}$	Çıkan gazın akış hızı	mol/sa
C_{COG}, C_G	Giren CO gaz derişimi	mol/sa
$C_{CO\dot{C}}, C_{\dot{C}}$	Çıkan CO gaz derişimi	mol/sa
$\ddot{U}V$	Saniyede 1 g Fe başına olefine dönüşen CO miktarı	g C/ g Fe.s
V_{kat}	Kullanılan katalizörün hacmi	ml
C_X	Çıkan gazdaki X bileşeninin derişimi	mol C/sa
GHSV	Gazın saatlik olarak boşluktaki hızı	sa ⁻¹
S_X	Ürün seçiciliği	%
m_X	X miktarı	g
X_G	GC'nin okuduğu giren X bileşeninin yüzdesi	%X
$X_{\dot{C}}$	GC'nin okuduğu çıkan X bileşeninin yüzdesi	%X
n_X	X'in dönüşüm miktarı	mol C/sa

* Normal koşullarda (1 atm basınç, 0 °C sıcaklık) bir mol gaz 22,4 L hacim kaplar.

Aşağıda gösterilen (6.1), (6.2), (6.3) ve (6.4) denklemleri ile giren ve çıkan gazın akış hızı belirlenmektedir.

$$F_{Gml} = V_{kat} \times \frac{GHSV}{60} \quad (6.1)$$

$$F_{GLitre} = \frac{F_{Gml}}{1000} \times 60 \quad (6.2)$$

$$F_{Gmol} = \frac{F_{GLitre}}{22,4} \quad (6.3)$$

$$F_{\dot{C}} = \frac{F_{Gmol} \times N_{2G}}{N_{2\dot{C}}} \quad (6.4)$$

Akış hızı belirlenen gazların CO içerikleri (6.5) ve (6.6) denklemleri ile belirlenerek %CO dönüşümü (6.7) denklemi ile belirlenmektedir.

$$C_{COG} = \frac{F_{Gmol} \times CO_G}{100} \quad (6.5)$$

$$C_{CO_2} = \frac{F_C \times CO_2}{100} \quad (6.6)$$

$$\%CO = \frac{(C_G - C_C) \times 100}{C_G} \quad (6.7)$$

Dönüşüm yüzdesi, aktivitesi belirlenen toplam ürünün hidrokarbon derişimleri (6.8) denklemi ile belirleniyor. Daha sonra toplam ürün içerisinde bulunan olefinlerin aktif metale göre birim saniyedeki üretim miktarı (6.9) denklemi ile belirlenmektedir.

$$C_X = \frac{\text{karbon mol sayısı} \times F_C \times X_C}{100} \quad (6.8)$$

$$\dot{U}V = \frac{C_{C_2H_4} \times 12 + (C_{C_3H_6} + C_{C_3H_4}) \times 12 + (C_{TC_4H_8} + C_{IC_4H_8} + C_{CC_4H_8} + C_{C_4H_8}) \times 12}{m_{Fe} \times 3600} \quad (6.9)$$

Ürün seçiciliklerini belirlemek için dönüşen CO miktarı (6.10) denklemi ile hesaplandıktan sonra (6.11) ve (6.12) denklemleri ile CO₂ ve diğer bileşenlerin CO₂'siz seçicilikleri hesaplanmaktadır.

$$n_{\text{dönüşen}} = C_G - C_C \quad (6.10)$$

$$\%S_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}}{n_{\text{dönüşen}}} \times 100 \quad (6.11)$$

$$\%S_{\text{Toplam ürünlerdeki bileşen, CO2Siz}} = \frac{C_{\text{bileşen}}}{n_{\text{dönüşen}} - C_{CO_2}} \times 100 \quad (6.12)$$

Seçicilikleri belirlenen bileşenler hafif olefinler, hafif parafinler ve C₅₊ karışımları olarak (6.13), (6.14) ve (6.15) denklemleri ile hesaplanmaktadır.

$$\%S_{C_{2=4} \text{ olefini}} = \%S_{C_2H_4, CO_2Siz} + \%S_{C_3H_4, CO_2Siz} + \%S_{C_4H_6, CO_2Siz} + \%S_{C_4H_8, CO_2Siz} + \%S_{TC_4H_8, CO_2Siz} + \%S_{IC_4H_8, CO_2Siz} + \%S_{CC_4H_8, CO_2Siz} \quad (6.13)$$

$$\%S_{C_{2-4} \text{ parafini}} = \%S_{C_2H_6, CO_2Siz} + \%S_{C_3H_8, CO_2Siz} + \%S_{IC_4H_{10}, CO_2Siz} + \%S_{nC_4H_{10}, CO_2Siz} \quad (6.14)$$

$$\%S_{C_{5+} \text{ parafini}} = \%S_{\text{gaz ürün, CO2Siz}} - \%S_{\text{Metil asetilen, CO2Siz}} - \%S_{C_2=C_4 \text{ olefini}} - \%S_{C_2-C_4 \text{ parafini}} - \%S_{CH_4, CO_2Siz} \quad (6.15)$$

Hesaplanan tüm seçiciliklerin toplamı (6.16) denklemi ile hesaplandıktan sonra (6.17) denklemi ile sadece gaz ürünün içerdiği her bileşene ait asıl seçicilik hesaplanmaktadır.

$$\%S_{\text{gaz ürün,CO2süz}} = \sum_1^{\infty} \%S_{\text{bileşen,CO2süz}} \quad (6.16)$$

$$\%S_{\text{Gazdaki bileşen}} = \frac{\%S_{\text{bileşen,CO2süz}}}{\%S_{\text{gaz ürün,CO2süz}}} \times 100 \quad (6.17)$$

Hafif olefin miktarının hafif parafine olan oranı (6.18) denklemi ile hesaplanmaktadır.

$$\frac{O}{P} = \frac{\%S_{C_2=4} \text{ olefini}}{\%S_{C_2-4} \text{ parafini}} \quad (6.18)$$

Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin kalsinasyon sıcaklığına (T_{KAL} : 550 °C, 650 °C ve 750 °C), indirgenme sıcaklığına (T_{IN} : 400 °C ve 500 °C), promotör, yüzey aktif madde ve çözücü etkisine göre karakterizasyonları ve Fischer-Tropsch-Olefin (FTO) reaksiyonunda göstermiş oldukları performansları incelenmiştir.

FTO reaksiyonu için destek malzemesi olarak tetragonal zirkonya, monoklinik zirkonya, seryum katkılı zirkonya ve itriya katkılı zirkonya kullanılmıştır. Desteğin, yüzeyde oluşan reaksiyon ara maddelerinin kütle transferi üzerindeki etkisini ve bunun ürün seçiciliği ile ilişkisini anlamak amacıyla, zirkonya destekli demir katalizörler çeşitli FTO koşullarında test edilmiştir. Hazırlanan katalizörler test sistemine yüklenmeden önce XRD, SEM ve TPR testleri yapılarak karakterize edilmiştir. Promotörsüz katalizörlerin olefin seçiciliğini iyileştirmek için Cu, Zn, Mn, K, Na ve Ce promotörleri kullanılmıştır. Kükürt etkisini incelemek için H_2S içeren sentez gazı kullanılmıştır. Hazırlama yönteminin olefin seçiciliği üzerindeki etkisini belirlemek için farklı katalizör hazırlama yöntemleri kullanılmıştır. FTO testleri 340°C, 10 bar ve $H_2/CO=1$; 340 °C, 20 bar ve $H_2/CO=1$; 300 °C, 20 bar ve $H_2/CO=1$ ve 300 °C, 20 bar, $H_2/CO=1$, 10 ppm'lik H_2S/N_2 gazı ile gerçekleştirilmiştir. Reaktörlere yüklenen katalizörler reaksiyon öncesinde indirgeme işlemine tabi tutulmaktadır. Hazırlanan katalizörlere farklı indirgenme prosedürleri uygulanmıştır. Her çalışma, reaksiyon sonuçlarının ortak olarak stabil olduğu saat üzerinden yorumlanmıştır. Referans alınan saat değeri sonuçların gösterildiği tablo açıklamalarının yanında belirtilmiştir. Her çalışma için kullanılan kalsinasyon, indirgenme ve reaksiyon koşulu sonuçların yorumlanması sırasında belirtilmiştir.

7.1 Çözücü Etkisi

Uygun çözücü seçimi sırasında en önemli parametre çözücünün viskozitesidir. Bu amaçla çözücü olarak iki farklı viskozitede olan etanol ve su kullanılarak MZ, TZ, YTZ ve CTZ destekli %7Fe yüklü katalizörler hazırlanıp Tablo 7.1’de gösterilen koşullarda kalsine ve test edilmişlerdir.

Tablo 7.1 Farklı çözücüler ile hazırlanan katalizörlere uygulanan aktivasyon ve FTO sentez koşulları

İşlemler	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Ortam	Akış hızı	Süre (saat)
Kalsinasyon	450	OB*	N ₂	0,2 l/sa	4
İndirgeme	400	1	H ₂ /CO:2	0,3 l/sa	4
Reaksiyon	340	10	H ₂ /CO:1	V _{kat} x 2000 sa ⁻¹	40

*OB: Ortam basıncı

7.1.1 Karakterizasyon

Tablo 7.2’de farklı çözücüler (su ve etanol) ile sentezlenen ve farklı özelliklerde olan destekler ile hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonları gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre diğer desteklere karşısında t-ZrO₂ (TZ) ve m-ZrO₂ (MZ) desteği ile hazırlanan katalizörler çözücünden çok etkilenmezken, yüklenen demir ve uygulanan ısı işlemlerden dolayı BET yüzey alanlarında düşüşler meydana gelmiştir. Bunun yanında serya ve itriya yüklü destekler ile hazırlanan katalizörlerde daha farklı bir durum görülmüştür. İtriya yüklü destek ile hazırlanan katalizörün BET yüzey alanı çok daha fazla düşerek en fazla düşüşü su ile hazırlanan katalizörde göstermiştir. Serya yüklü destek ile hazırlanan katalizör ise en fazla düşüşü etanol ile hazırlanan katalizör ile göstermiştir.

Tablo 7.2 Kalsine edilen destekli katalizörlerin BET yüzey alanları

Katalizör	BET yüzey alanı (m ² /g)		
	Saf destek	Su	Etanol
7Fe/t-ZrO ₂	132,36	112,09	111,09
7Fe/m-ZrO ₂	59,49	55,47	52,21
7Fe/Yt-ZrO ₂	150,28	94,59	101,81
7Fe/Ct-ZrO ₂	101,95	77,69	67,29

7.1.2 Aktivite Testi

FTO reaksiyonunun katalitik performansı katalizörün fiziksel özelliklerinden oldukça fazla etkilenmektedir. Tablo 7.3’de desteğin gözenek yapısına göre çözücünün viskozitesinin nasıl bir etki oluşturduğu gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre genel olarak bakıldığında su ile hazırlanan katalizörler daha yüksek performans göstermiştir. Bu farklılıklar çözücü kaynaklı aktif metalin desteğe göre farklı dağılım ve demir parçacık boyutu halinde olabilmesinden kaynaklanıyor olabilir. Tetragonal zirkonya (TZ) için bakıldığında ise etanol daha yüksek performans göstermiş olsa da sonuçlar birbirine yakın olduğu için sonraki çalışmalarda çözücü olarak su kullanılmıştır.

Tablo 7.3 7Fe/ZrO₂ katalizörüne çözücü etkisi

Çözücü	%CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₌₄	C ₅₊	O/P	ÜV (10 ⁻⁵)
7Fe/t-ZrO ₂							
Etanol	9,02	20,44	44,85	26,13	5,83	1,19	2,28
Su	6,15	20,21	44,22	24,87	8,81	1,20	1,46
7Fe/Yt-ZrO ₂							
Etanol	7,51	21,83	46,89	31,97	7,87	2,46	2,15
Su	8,43	25,59	45,51	30,64	7,08	1,84	2,3
7Fe/t-ZrO ₂							
Etanol	9,52	25,73	30,20	19,59	36,63	1,46	6,80
Su	9,73	23,11	27,73	18,95	39,68	1,41	6,11
7Fe/Ct-ZrO ₂							
Etanol	9,31	26,55	33,04	20,45	30,90	1,33	6,84
Su	11,46	24,52	28,69	16,87	39,86	1,17	7,17

7.2 Kalsinasyon ve İndirgeme Sıcaklıklarının Yapıya Etkisi

Bu çalışmada 3 farklı kalsinasyon sıcaklığının (550 °C, 650 °C ve 750 °C) ve iki farklı indirgeme sıcaklığının (400 °C ve 500 °C) katalizör performansına etkisi incelenmiştir. Katalizörlere uygulanan tüm aktivasyon ve reaksiyon koşulları Tablo 7.4’de gösterilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının, katalizör yapısına ve kataliz performansına etkisinin tespit edilebilmesi amacıyla, farklı sıcaklıklarda kalsine edilen katalizörlerin BET, XRD ve SEM testleri yapılmıştır.

Tablo 7.4 Farklı kalsinasyon sıcaklıkları ile hazırlanan katalizörlere uygulanan aktivasyon ve FTO sentez koşulları

İşlemler	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Ortam	Akış hızı	Süre (saat)
Kalsinasyon	550, 650 veya 750	OB	N ₂	0,2 l/sa	5
İndirgeme	400 veya 500	1	%20 H ₂ /N ₂	0,3 l/sa	18
Reaksiyon	340	10	H ₂ /CO:1	V _{kat} x 2000 sa ⁻¹	40

7.2.1 Karakterizasyon Sonuçları

7.2.1.1 Fiziksel Özellikleri

Tablo 7.5’de görüldüğü üzere artan kalsinasyon sıcaklığı ile Fe kristallerinin boyutu artarken BET yüzey alanları azalmaktadır. Bununla birlikte, farklı çalışmalarda da belirtildiği üzere [18, 45] kristal boyutu, destek-katalizör etkileşimi ve katalitik aktivite birbiriyle oldukça etkileşimli kavramlardır. Dossary ve ark. (2015) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, tanecik boyutunun artmasıyla birlikte katalitik aktivite artmakta, 7 nm’de optimum sonucu vermektedir [18].

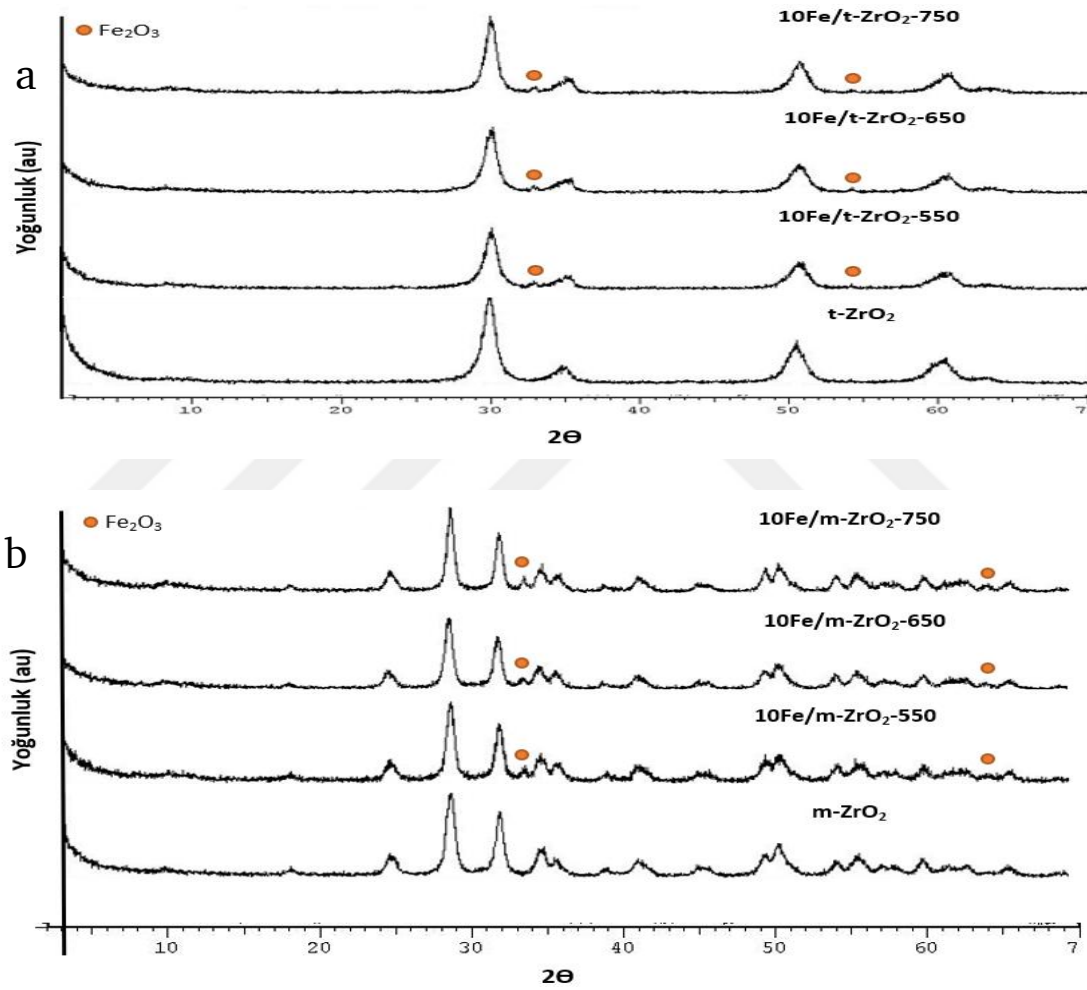
Tablo 7.5 Kalsine edilen destekli katalizörlerin BET yüzey alanları ve Scherrer eşitliğine göre Fe kristal boyutları

Katalizör	Bet Yüzey Alanı (m ² /g)	Fe kristal boyutu (nm)
m-ZrO ₂	59,49	-
MZ5	51,97	9,84
MZ6	44,034	10,69
MZ7	32,86	10,83
t-ZrO ₂	132,36	-
TZ5	109,151	9,21
TZ6	94,02	10,83
TZ7	63,26	12,03

7.2.1.2 XRD Sonuçları

XRD ile katalizörün kristal yapısı incelenmiştir. Ayrıca saf ZrO₂ desteğinin de XRD desenleri incelenmiştir. Böylece desteklerin her birine özgün XRD desenleri oluşturulmuştur.

Şekil 7.1’de tetragonal ve monoklinik zirkonya destekli katalizörlere uygulanan farklı kalsinasyon sıcaklıkları sonucunda katalizörlerde herhangi bir faz değişimi gerçekleşmediği görülmüştür. Yüklenen Fe öncüllerinin (demir nitrat) Fe_2O_3 ’e dönüştüğü görülmüştür. Fe_2O_3 piklerinin büyük bir kısmı ZrO_2 pikleri tarafından örtüldüğü için Fe_2O_3 ’ün sadece iki piki gözlenmiştir. Bu sonuçlar literatür ile uyumludur [40, 50]. Ma ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmaya göre katalizöre yüklenen demir miktarı artığında demir oksit piklerinin görünürlüğü artmaktadır [50].

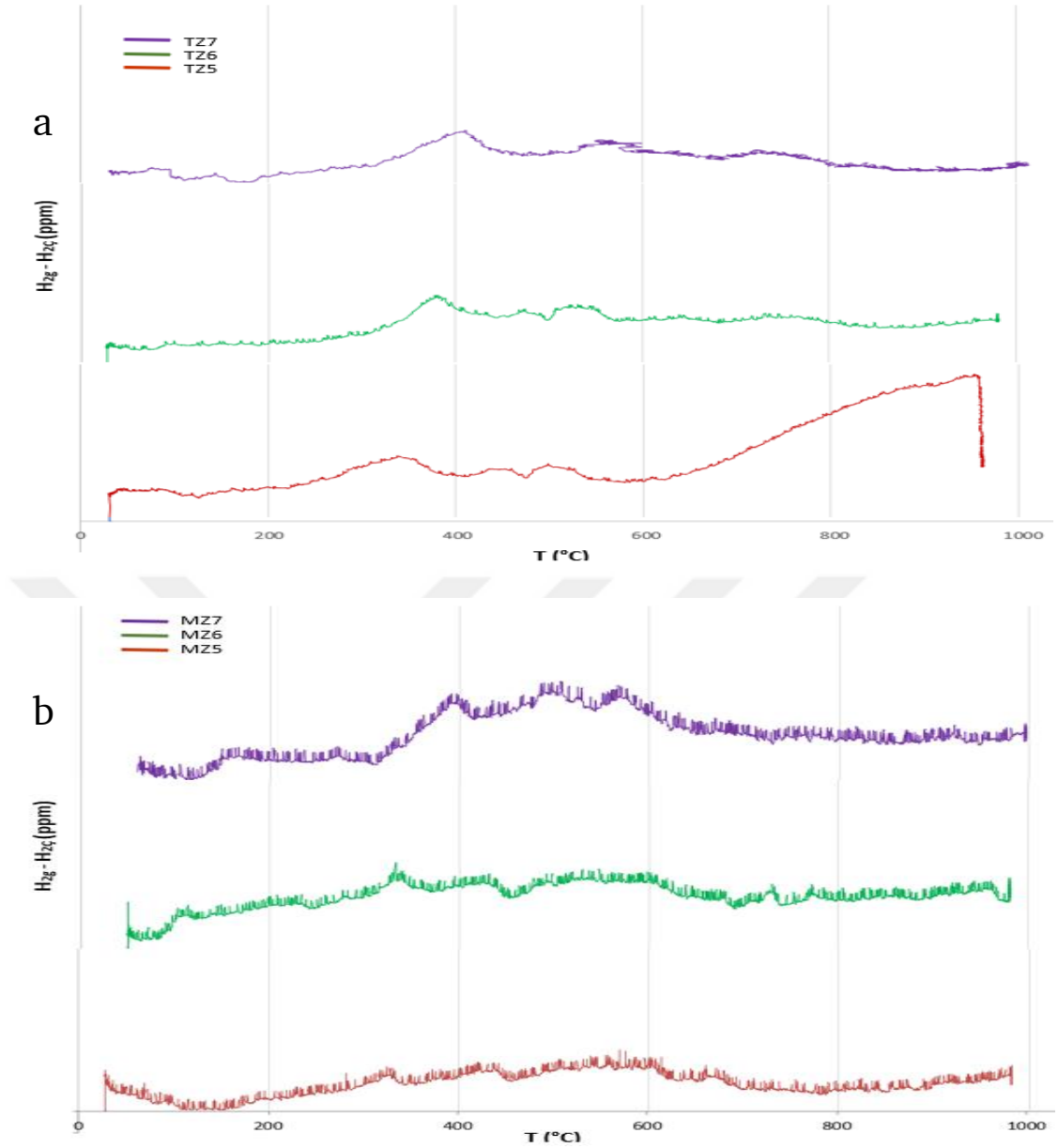


Şekil 7.1 a-) t-ZrO₂ desteğin ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen 10Fe/t-ZrO₂ katalizörlerinin; b-) m-ZrO₂ desteğin ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen 10Fe/m-ZrO₂ katalizörlerinin XRD desenleri

7.2.1.3 TPR sonuçları

Oksitli bileşiklerin indirgenme davranışı, metal oksit ve destek arasındaki etkileşim hakkında bilgi vermektedir. Şekil 7.2a ve Şekil 7.2b, farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Fe/t-ZrO₂ ve Fe/m-ZrO₂ katalizörlerinin hidrojen tüketim profillerini göstermektedir. Her iki katalizör grubu üç adımlı hidrojen tüketim profili sergilemiştir.

İlk indirgenme adımı 300-400 °C arasında gerçekleşmektedir. Burada Fe₂O₃, Fe₃O₄'e indirgenmektedir. İlk tüketim profili literatür çalışmalarına yakındır [50]. TZ ve MZ çalışmalarının her ikisinde de kalsinasyon sıcaklığın artması ile ilk indirgeme pikinin konumunun sağa doğru kaydığı görülmüştür. Bu durum, kalsinasyon sıcaklığı ile metal oksit ve destek arasındaki etkileşimin artmasına, dolayısıyla indirgenmenin güçleşmesine bağlanmaktadır. İkinci indirgenme piki literatür çalışmalarına göre, Fe₃O₄ fazının bir kısmının FeO fazına dönüşmesini göstermektedir. FeO fazı stabil olmayan bir fazdır. Bu yüzden FeO fazının bir kısmı Fe₃O₄ fazına dönüşebilirken bir kısmı metalik demir (Fe⁰) fazına dönüşebilmektedir. Üçüncü indirgenme piki ise karışık halde bulunan Fe₃O₄ ve FeO fazlarının metalik demire dönüşmesine işaret etmektedir [50]. Berg ve ark. (2003) tarafından yapılan çalışmaya göre Fe³⁺ (Fe₂O₃) fazının Fe²⁺ (Fe₃O₄) fazına indirgenmesi sırasında iki farklı Fe²⁺ katyonu oluşmaktadır. Bu değerlikteki demirlerden biri doğrudan metalik demire indirgenebilen yüzey maddesi olan Fe²⁺(I) ve diğeri destek ile etkileşim de olan ve bundan dolayı çok daha yavaş indirgenen Fe²⁺(II) bileşenidir. Metalik demirin miktarını en belirleyici bileşen Fe²⁺(I) katyonudur. Bunun sonucu olarak ikinci indirgenme piki Fe²⁺(I) katyonunun ve üçüncü pik Fe²⁺(II) katyonunun metalik demire indirgenmesine işaret edebilmektedir [8]. Dossary ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmaya göre TZ5 profilinde gözlenen 800-900 °C'deki pik kalsine katalizörde bulunabilen Fe_{1-x}ZrO₃ ve Fe_{2-x}Zr₂O₇ oksitlerden kaynaklı olabilmektedir [18]. TZ7, TZ6, MZ5, MZ6 ve MZ7 profillerinde bu pik daha yüksek sıcaklıklara kaydığı düşünülmektedir.

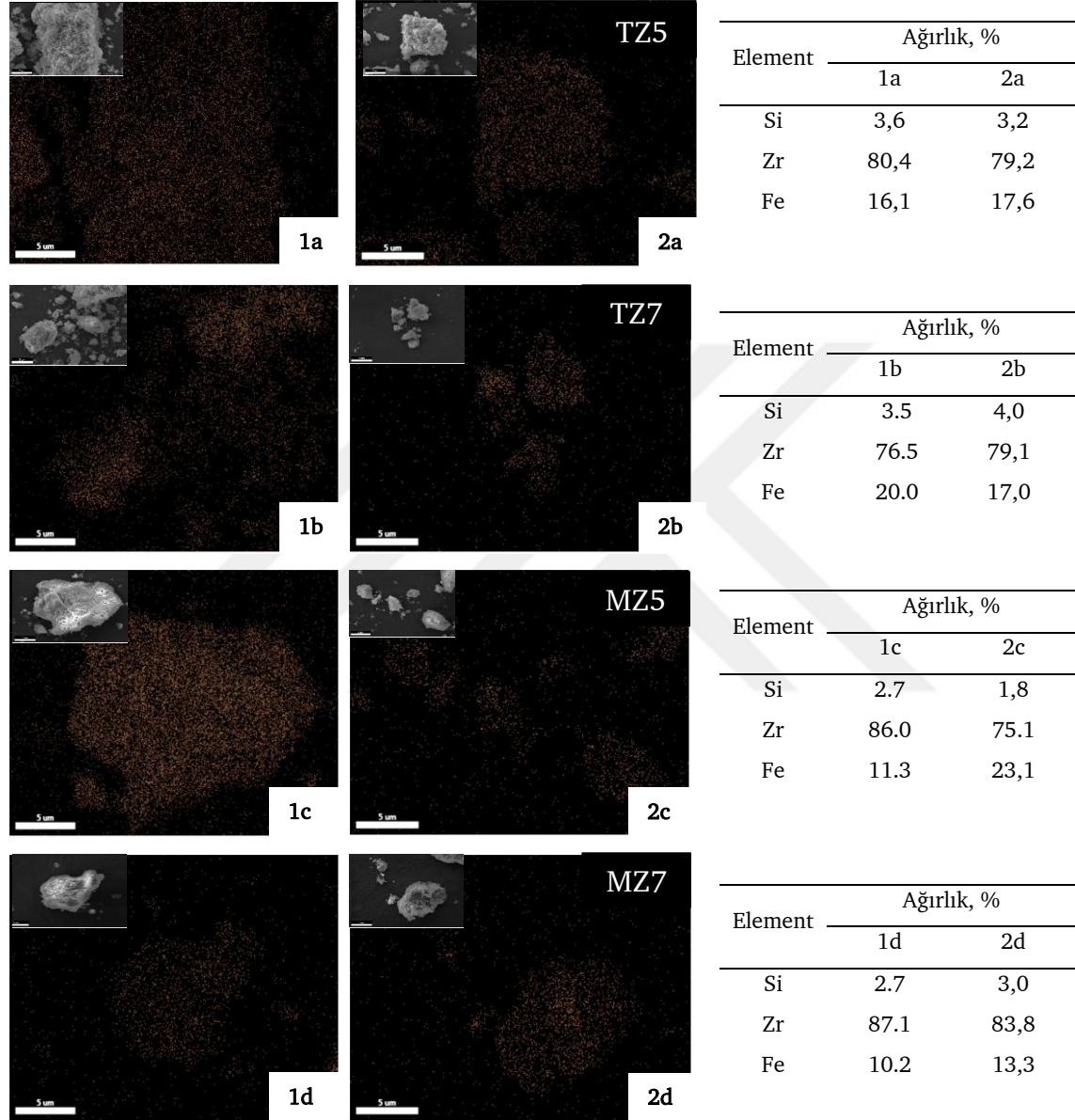


Şekil 7.2 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen a-)Fe/t-ZrO₂ katalizörlerinin b-) Fe/m-ZrO₂ katalizörlerinin TPR profilleri

7.2.1.4 SEM Sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin morfolojisini araştırmak için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Şekil 7.3, TZ5, TZ7, MZ5 ve MZ7 için SEM görüntülerini, haritalama analizlerini ve metal dağılım oranlarını göstermektedir. EDX sonuçları incelendiğinde, Zr/Si oranlarının fazla değişmediği görülmektedir. Bu durum, destek malzemesinin homojen bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, Fe oranları, genel olarak katalizör hazırlama

sürecinde hesaplanan değerlere yakınlık gösterse de bazı katalizör için bu oranlarda sapma görülmektedir. Bu durum, demir dağılımının kısmen heterojen olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca MZ ve TZ destekli katalizörlerin morfolojik özelliklerinin birbirinden farklı olduğu görülmüştür.



Şekil 7.3 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen a-)Fe/t-ZrO₂ katalizörlerinin b-) Fe/m-ZrO₂ katalizörlerinin SEM görüntüleri

7.2.2 Aktivite Testleri

İndirgemenin 400 °C’de yapıldığı durumda kalsinasyon sıcaklığının performansa etkisi Tablo 7.6’da gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre MZ (m-ZrO₂) ve TZ (t-ZrO₂) destekli demir katalizörleri için farklı FTO sonuçları elde edilmiştir. MZ destekli demir katalizörleri aktivitelerine göre MZ7>MZ5>MZ6 şeklinde sıralanabilmektedir. Aynı şekilde TZ destekli demir katalizörleri de aktivitelerine göre TZ5>TZ6>TZ7 şeklinde sıralanmaktadır. Kalsinasyon sıcaklığının artışı ile MZ destekli katalizörlerde artan performansın ve olefin seçiciliğinin, MZ7 katalizörünün Tablo 7.5’de gösterilen en yüksek demir kristal boyutuna ve Şekil 7.2b’de gösterilen en yüksek hidrojen tüketim miktarına sahip olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Bu katalizörlerden MZ6, MZ5, TZ7 ve TZ6 katalizörlerinin bulunduğu reaktörler 140. saat civarında muhtemel kok oluşumuna ve sinterleşmeye bağlı olarak tıkanmıştır.

Tablo 7.6 400 °C indirgenen 10Fe/m-ZrO₂ ve 10Fe/t-ZrO₂ katalizörlerinin kalsinasyon sıcaklıklarına göre performansları

T _{KAL} , °C	%CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₋₄	C ₅₊	O/P	ÜV(10 ⁻⁵)
10Fe/m-ZrO ₂							
550	4,09	22,37	66,14	20,87	6,11	3,22	0,49
650	3,55	23,04	65,76	23,7	5,12	4,36	0,5
750	5,98	20,69	58,92	27,63	4,76	3,3	0,85
10Fe/t-ZrO ₂							
550	36,67	19,03	39,97	25,93	6,03	0,93	4,62
650	36,01	18,38	39,17	28	6,18	1,05	4,84
750	31,43	17,95	38,47	29,75	6,7	1,2	4,78

İndirgemenin 500 °C’de yapıldığı durumda kalsinasyon sıcaklığının performansa etkisi Tablo 7.7’de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre MZ (m-ZrO₂) ve TZ (t-ZrO₂) için farklı FTO sonuçları elde edilmiştir. MZ destekli demir katalizörleri aktivitelerine göre MZ7>MZ5>MZ6 şeklinde sıralanabilmektedir. Aynı şekilde TZ destekli demir katalizörleri de aktivitelerine göre TZ7>TZ6>TZ5 şeklinde sıralanmaktadır. Bu katalizörlerden TZ5 ve MZ7 katalizörlerinin bulunduğu reaktörler dışındaki tüm reaktörler 50. saat civarında tıkanmıştır.

Tablo 7.7 500 °C indirgenen 10Fe/m-ZrO₂ ve 10Fe/t-ZrO₂ katalizörlerinin kalsinasyon sıcaklıklarına göre performansları

T _{KAL} , °C	%CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₋₄	C ₅₊	O/P	ÜV(10 ⁻⁵)
10Fe/m-ZrO ₂							
550	4,79	17,95	68,16	19,16	4,71	2,40	0,4
650	4,05	19,05	67,63	22,76	4,62	4,56	0,42
750	5,89	19,26	59,63	27,05	4,82	3,36	0,68
10Fe/t-ZrO ₂							
550	23,31	38,2	41,34	28,5	5,28	1,22	3,56
650	31,95	22	39,82	28,12	5,57	1,13	4,6
750	32,37	36,62	39,46	28,34	5,64	1,14	4,65

İndirgeme ve kalsinasyon çalışmasında, sonuçları değerlendirirken dikkate alınan diğer parametreler katalizörlerin H₂S gazına karşı olan dirençleri ve koklaşma eğilimleridir. Reaksiyon sırasında reaktörlerin bazıları tıkanmıştır. Deney sonrası, kullanılmış katalizör üzerinde yapılan incelemeler neticesinde, reaktörlerin kok oluşumundan dolayı tıkanmış olduğu görülmüştür. 500 °C'de indirgenen katalizörler 400 °C'de indirgenen katalizörlerden daha hızlı tıkanmıştır. İndirgenme ve kalsinasyon sıcaklığının katalizörün kok oluşumu üzerinde de önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. İncelenen sonuçlara göre indirgenme sıcaklığından bağımsız olarak kalsinasyon sıcaklığının artışı ile MZ destekli katalizörlerde artan performans ve olefin seçiciliği, Tablo 7.5'te görüldüğü gibi demir kristal boyutunun artışı ile doğru orantılı olarak değişim göstermektedir.

TZ destekli katalizörler ise indirgenme sıcaklığından etkilenecek 400 °C'de gerçekleştirilen indirgenme sonucunda en yüksek performansı 550 °C'de kalsine edilen katalizörde gösterirken en düşük performansı 750 °C'de kalsine edilen katalizör göstermiştir. 500 °C'de gerçekleştirilen indirgenme sonucunda en yüksek performansı 750 °C'de gösterirken en düşük performansı 550 °C'de göstermiştir. TZ destekli katalizörler ile elde edilen sonuçlar Yang ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmanın sonuçları ile uyumluyken MZ destekli katalizörler için elde edilen sonuçlar Dossary ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışma ile uyumludur. Dossary ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada sıcaklıkla birlikte artan

parçacık boyutunun performansı olumlu etkilediği keşfedilirken Yang ve ark (2019) tarafından yapılan çalışmada artan sıcaklıkla birlikte azalan yüzey alanının aktiviteyi düşürdüğü keşfedilmiştir [18, 45].

Sonuç olarak yapılan çalışmalarda da görüldüğü üzere kristal boyutu, destek-katalizör etkileşimi ve katalitik aktivite birbiriyle oldukça etkileşimli kavramlardır. Aynı destek tipinin farklı fazları farklı sonuçlar gösterebilmektedir.

7.2.3 Sonuçlar

İndirgeme ve kalsinasyon çalışmasında dikkate alınan diğer parametreler katalizörlerin kükürtte karşı olan dayanıklılıkları ve koklaşma eğilimleridir. Katalizörün performansının ve kristal boyutunun koklaşma süreci üzerinde etkisi olabilmektedir. Bu çalışmada koklaşma sonucu tıkanan katalizörlerin performansları yer almamaktadır. Tablo 7.8’de 40. saat sonun da H₂S gazına karşı yüksek dayanımlı olan ve koklaşarak tıkanmayan MZ7 ve TZ5 için indirgeme sıcaklıklarına göre karşılaştırma yapılmıştır. Bu karşılaştırma sonuçlarına göre 400 °C’de indirgenen MZ7 ve TZ5 katalizörü daha yüksek aktivite göstermiştir.

Tablo 7.8 İndirgeme sıcaklıklarına göre optimum sonuçları veren katalizörlerin karşılaştırılması

T _{İN} , °C	%CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₋₄	C ₅₊	O/P	ÜV (10 ⁻⁵)
MZ7							
400	5,98	20,69	58,92	27,63	4,76	3,3	0,85
500	5,89	19,26	59,63	27,05	4,82	3,36	0,68
TZ5							
400	36,67	19,03	39,97	25,93	6,03	0,93	4,62
500	23,31	38,2	41,34	28,5	5,28	1,22	3,56

7.3 Reaksiyon Koşullarının ve H₂S Gazının Performansa Etkisi

Reaksiyon sırasında değişen reaksiyon koşulları katalizör performansını oldukça fazla etkilemiştir. Tablo 7.9’da belli sıcaklıklarda indirgenen katalizörlere uygulanan reaksiyon koşulları ve bunların sırası gösterilmiştir.

Tablo 7.9 FTO sentezi sırasında uygulanan reaksiyon koşulları ve sırası

İşlem sırası	Kod	T, °C	P, bar	Ortam Sentez Gazı (%)	Test Süresi (saat)	Okuma saati
1	T34P10	340	10	45CO/45H ₂ /10N ₂	25	20
2	T34P20	340	20	45CO/45H ₂ /10N ₂	50	50
3	T30P20	300	20	45CO/45H ₂ /10N ₂	60	100
4	T30P20S	300	20	45CO/45H ₂ /10N ₂ /10 ⁻³ H ₂ S	40	180

400 °C’de indirgenen monoklinik zirkonya destekli demir katalizörü için reaksiyon koşullarına göre sonuçlar Tablo 7.10’da verilmiştir. Bu sonuçlara göre artan basınç CO dönüşümü %913 artırmıştır. Bunun sebebi daha küçük gözenek boyutuna sahip olan monoklinik zirkonyanın yüzeyinde artan basınç ile artan adsorpsiyonudur. Aynı şekilde 340 °C’den 300 °C’ye düşen sıcaklık ile dönüşüm %54,6 artmıştır. H₂S gazının verilmesi ile de demirin bir kısmı deaktive olduğu için dönüşüm %3,27 düşmüştür. Bu düşüş demir ve zirkonya arasındaki etkileşim ile alakalıdır. Olefin seçiciliği açısından incelendiğinde basıncın artışına bağlı olarak dönüşümün artması ile birlikte olefin seçiciliğinde %3,95’lik bir düşüş olmuştur. Sıcaklığın düşmesi ile seçicilikte görülen artış H₂S gazının verilmesi ile toplamda %38’lik artış ile %36,65 değerine ulaşmıştır. H₂S beslemesi sonrası artan olefin seçiciliği, dönüşümün düşmesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 7.10 400 °C’de indirgenme yapıldığında 10Fe/m-ZrO₂ (750 °C) katalizörü için reaksiyon koşullarına göre performans verileri

MZ7	T34P10	T34P20	T30P20	T30P20S
%CO	5,98	60,58	93,65	90,59
CO ₂	20,69	18,89	26,91	26,97
CH ₄	58,92	37,35	23,73	18,94
C ₂₌₄	27,63	26,54	33	36,65
C ₅₊	4,76	6,55	6,94	15,38
O/P	3,3	0,94	0,92	1,27
ÜV (10 ⁻⁵)	0,85	6,15	8,74	12

400 °C’de indirgenen tetragonal zirkonya destekli demir katalizörü için reaksiyon koşullarına göre sonuçlar Tablo 7.11’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre artan basınç CO dönüşümünü %150,34’lük artış ile %91,80 değerine ulaştırmıştır. Buna karşılık 300 °C’ye düşen sıcaklık ile dönüşüm %24,7’lik düşüş ile %69,14 değerine ulaşmıştır. H₂S gazının verilmesi ile demir ve zirkonya etkileşiminden dolayı dönüşüm %3,49’luk düşüş göstererek %66,73 değerine ulaşmıştır. Olefin seçiciliği açısından incelendiğinde basıncın artışına bağlı olarak dönüşümün artması ile birlikte olefin seçiciliğinde %47,2’lik bir düşüş olmuştur. Daha sonra sıcaklığın düşmesi ile seçicilikte görülen artış H₂S gazının beslenmesi ile toplamda %152,2’lik bir artış ile %34,5 değerine ulaşmıştır.

Tablo 7.11 400 °C’de indirgenme yapıldığında 10Fe/t-ZrO₂ (550 °C) katalizörü için reaksiyon koşullarına göre performans verileri

TZ5	T34P10	T34P20	T30P20	T30P20S
%CO	36,67	91,80	69,14	66,73
CO ₂	19,03	23,42	21,97	21,80
CH ₄	39,97	38,25	23,99	25,54
C ₂₌₄	25,93	13,68	31,89	34,5
C ₅₊	6,03	4,92	10,69	10,08
O/P	0,93	0,32	0,99	1,17
ÜV(10 ⁻⁵)	4,62	5	7,91	8,5

500 °C’de indirgenen monoklinik zirkonya destekli demir katalizörü için reaksiyon koşullarına göre sonuçlar Tablo 7.12’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre artan basınç CO dönüşümünü %1319,2 artırmıştır. Aynı şekilde düşen sıcaklık ile dönüşümü %16,5 daha artmıştır. H₂S gazının verilmesi ile demirin bir kısmı deaktive olduğu için dönüşümde %49,5’luk bir düşüş olmuştur. Olefin seçiciliği açısından incelendiğinde basıncın artışına bağlı olarak dönüşümün artması ile birlikte olefin seçiciliğinde %15,7’lik bir düşüş olmuştur. Sıcaklığın düşmesi ile seçicilikte görülen %83,73’lük artış H₂S gazının verilmesi %10,22 düşerek %37,14 değerine ulaşmıştır.

Tablo 7.12 500 °C’de indirgenme yapıldığında 10Fe/m-ZrO₂ (750 °C) katalizörü için reaksiyon koşullarına göre performans verileri

MZ7	T34P10	T34P20	T30P20	T30P20S
%CO.	5,89	83,59	97,38	49,20
CO ₂	19,26	31,66	31,05	18,48
CH ₄	59,63	37,98	20,39	17,34
C ₂₌₄	27,05	22,80	41,89	37,61
C ₅₊	4,82	4,56	7,16	22,97
O/P	3,36	0,66	1,60	1,75
ÜV(10 ⁻⁵)	0,68	6,8	11	7,23

500 °C’de indirgenen tetragonal zirkonya destekli demir katalizörü için reaksiyon koşullarına göre sonuçlar Tablo 7.13’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre artan basınç CO dönüşümünü %215,2 artırmıştır. Buna karşılık düşen sıcaklık ile dönüşüm %15,92 düşüş göstermiştir. H₂S gazının verilmesi ile demir ve zirkonya etkileşiminden dolayı dönüşümde tekrardan %13,13’lük düşüş olmuştur. Olefin seçiciliği açısından incelendiğinde basıncın artışına bağlı olarak dönüşümün artması ile birlikte olefin seçiciliğinde %42,35’lik bir düşüş olmuştur. Sıcaklığın düşmesi ile seçicilikte görülen artış kükürtün verilmesi ile toplamda %122,7’lik artarak %36,59 değerine ulaşmıştır.

Tablo 7.13 500 °C’de indirgenme yapıldığında 10Fe/t-ZrO₂ (550 °C) katalizörü için reaksiyon koşullarına göre performans verileri

TZ5	T34P10	T34P20	T30P20	T30P20S
%CO	23,31	73,48	61,78	53,67
CO ₂	38,42	25,36	25,61	27,54
CH ₄	41,34	40,49	23,32	24,4
C ₂₌₄	28,50	16,43	34,99	36,59
C ₅₊	5,28	4,85	9,01	8,20
O/P	1,22	0,43	1,08	1,27
ÜV (10 ⁻⁵)	3,56	5,29	8,58	7,87

İndirgenme sıcaklığına bağlı olarak katalizörlerin performansı değişiklik göstermektedir. İndirgenme sıcaklığının artışı katalizörlerin performansını

düşürürken kükürt dirençlerini de düşürmektedir. Buna karşılık genel olarak her iki indirgenme sıcaklığında da ZrO_2 destekli katalizörlerin kükürde karşı gösterdiği direnç yüksek bulunmuştur. Ayrıca, Charquet (2002) tarafından yapılan çalışmaya göre zirkonyum 20 ppm kükürde kadar yüksek direnç gösterebilmektedir [11].

Zirkonya destekli demir katalizörler ile yapılmış olan, yukarıda bahsedilen çalışmalar sonucunda emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörler için; çözücü olarak su kullanılmasına, %10 Fe yüklü katalizörlerin hazırlanmasına, tetragonal destekli katalizörlerin daha yüksek aktivite göstermesinden dolayı sonraki çalışmalara ağırlıklı olarak tetragonal destekli katalizörler üzerinden devam edilmesine, kalsinasyon sıcaklığının 550 °C olmasına,, indirgeme sıcaklığının 400 °C olmasına, reaksiyon koşullarının 10 bar ve 340 °C olmasına karar verilmiştir. Bu noktadan sonra hazırlanan katalizörler, bu yaklaşımla geliştirilmiştir.

7.4 Katkılı Desteklerin Performansa Etkisi

Bu çalışma kapsamında itriya ve serya yüklü destekler ile %10 Fe yüklü katalizörler hazırlanarak, yukarıda bahsedilen MZ5 ve TZ5 kodlu katalizörler ile karşılaştırması yapılmıştır.

7.4.1 Karakterizasyon Sonuçları

7.4.1.1 BET yüzey alanı

FTO reaksiyonunun katalitik performansı katalizörün fiziksel özelliklerinden çok fazla etkilenmektedir. 550 °C'de kalsine edilen %10 Fe yüklü $Yt-ZrO_2$ ve $Ct-ZrO_2$ destekli katalizörler sırası ile YTZ5 ve CTZ5 olarak isimlendirilmiştir.

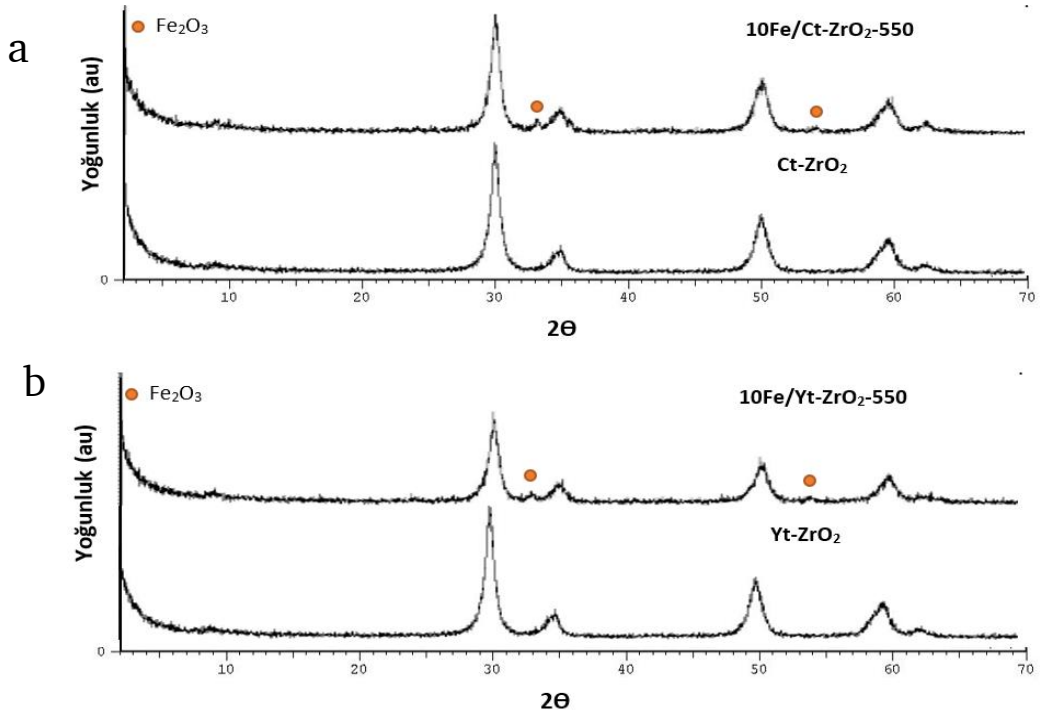
Tablo 7.14'de desteklerin içerdiği katkı maddelerinin katalizörlerin fiziksel özelliklerini nasıl etkilediği gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre %8Y katkılı desteğin yüzey alanı diğer katkılı desteklere göre daha yüksektir. Ayrıca Si katkısından farklı olarak Y ve Ce katkısının demir kristal boyutu üzerinde de önemli bir etkisi olduğu görülmektedir (Tablo 7.5).

Tablo 7.14 550 °C’de kalsine edilmiş katalizörler ile desteklerin BET yüzey alanları ve Scherrer eşitliğine göre Fe kristal boyutları

Katalizör	Bet Yüzey Alanı (m ² /g)	Fe kristal boyutu (nm)
Yt-ZrO ₂	150,28	-
YTZ5	83,76	7,10
Ct-ZrO ₂	101,95	-
CTZ5	69,80	7,47

7.4.1.2 XRD

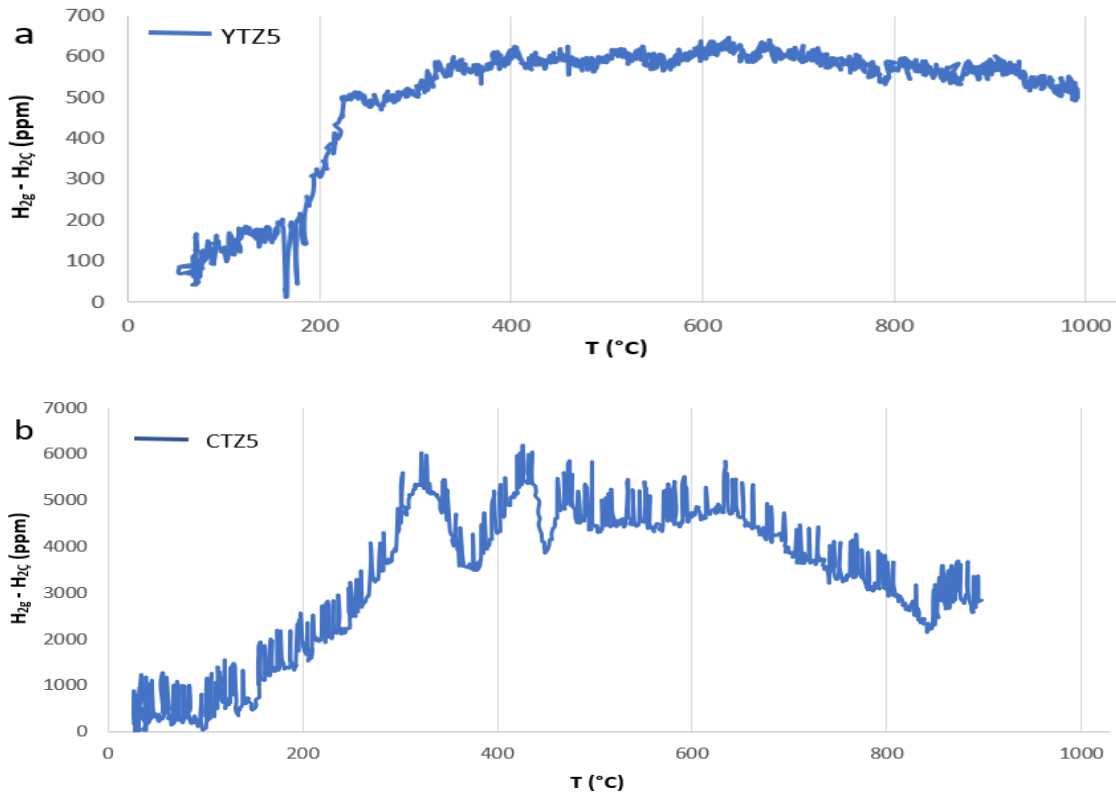
Şekil 7.4’te gösterilen XRD profillerine göre serya veya itriya yüklü tetragonal zirkonya destekli katalizörlere uygulanan farklı kalsinasyon sıcaklıkları sonucunda katalizörler de herhangi bir faz değişimi gerçekleşmemiştir. Yüklenen Fe öncüllerinin Fe₂O₃’e dönüştüğü görülmüş ve Fe₂O₃ piklerinin büyük bir kısmı ZrO₂ pikleri tarafından örtüldüğü için Fe₂O₃’ün sadece iki piki gözlenmiştir. Bunun yanında itriya ve serya pikleri de görülememiştir. Bu sonuçlar literatür ile uyumludur. İtriya desteğinin XRD profili Reddy N. ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışma ile uyumludur [42].



Şekil 7.4 550 °C’de kalsine edilen a-) Fe/Yt-ZrO₂; b-)Fe/Ct-ZrO₂ katalizörlerinin XRD profilleri

7.4.1.3 TPR

Oksitli birleşiklerin indirgenme davranışı metal oksit ve destek arasındaki etkileşim hakkında bilgi vermektedir. Şekil 7.5a ve Şekil 7.5b, 550 °C'de kalsine edilen Fe/Ct-ZrO₂ ve Fe/Yt-ZrO₂ katalizörlerinin hidrojen tüketim profillerini göstermektedir. CTZ5 üç adımlı bir hidrojen tüketim profili sergilerken YTZ5 belli bir noktadan sonra sabit bir hidrojen tüketim profili sergilemiştir. CTZ5 yaklaşık olarak ilk pikini 360 °C'de gösterirken YTZ5 ilk pikini 210 °C'de göstermektedir. Ama ısıtma hızından kaynaklı olarak ilk indirgenme bitmeden farklı indirgenmeler gerçekleştiği için düz bir çizgi ile indirgenmesine devam etmektedir. CTZ5 katalizörünün tükettiği hidrojen miktarı, YTZ5 katalizörünün tükettiği hidrojenin 10 katıdır.



Şekil 7.5 550 °C'de kalsine edilen a-) Fe/Yt-ZrO₂ (YTZ5); b-) Fe/Ct-ZrO₂ (CTZ5) katalizörlerinin TPR profilleri

Yapılan TPR çalışmaları incelendiğinde Y fazının, Ce ve Si gibi katkı maddelerinden farklı bir şekilde katalizörü etkilediği görülmüştür. Bu durumun Y,

Zr ve Fe arasındaki etkileşimden kaynaklandığı söylenebilir. CTZ5 katalizöründe ilk indirgenme piki Fe_2O_3 fazının Fe_3O_4 fazına indirgendiğini gösterirken 410 °C ve 430 °C civarında oluşan pikler metalik demir oluşum sürecini göstermektedir. CTZ5 profili TZ5 ile karşılaştırıldığında Ce katkısının indirgenme hızını artırdığı görülmektedir. Ce katkılı destek ile hazırlanan katalizörün TPR profili Zhang ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışma ile uyumlu iken itriya katkılı destek ile hazırlanan katalizör hakkında literatür çalışması bulunamamıştır [41].

7.4.2 Aktivite Testleri Sonuçları

Tablo 7.15’de gösterilen ağırlıkça %10 Fe yüklü olan farklı zirkonya desteklerinin FTO sentezi sırasındaki performansları gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek aktiviteyi tetragonal zirkonya destekli demir katalizörü (10Fe/TZ) ve en düşük aktiviteyi ise monoklinik zirkonya destekli demir katalizörü (10Fe/MZ) göstermiştir. Bu sebepten sonraki testler için destek olarak tetragonal zirkonya kullanılmıştır.

İtriya ve serya yüklü tetragonal destekler ile hazırlanan katalizörler incelendiğinde sonuçların birbirine yakın olduğu ama serya yüklü destek ile hazırlanan katalizörün (10Fe/CTZ) daha yüksek bir performans ve itriya yüklü destek ile hazırlanan katalizörün (10Fe/YTZ) daha düşük CO_2 seçiciliği gösterdiği görülmüştür.

Tablo 7.15 %10 Fe yüklü zirkonya desteklerinin karşılaştırması (15. saat)

Katalizör	%CO	CO_2	CH_4	$\text{C}_{2=4}$	C_{5+}	O/P	ÜV(10^{-5})
10Fe/MZ	4,09	22,37	66,14	20,87	6,11	3,22	0,49
10Fe/TZ	36,67	19,03	39,97	25,93	6,03	0,93	4,62
10Fe/YTZ	18,82	19,72	45,03	31,41	6,47	1,98	2,92
10Fe/CTZ	33,37	15,65	44,23	30,70	5,89	1,73	4,6

7.5 Promotörlerin Performansa Etkisi

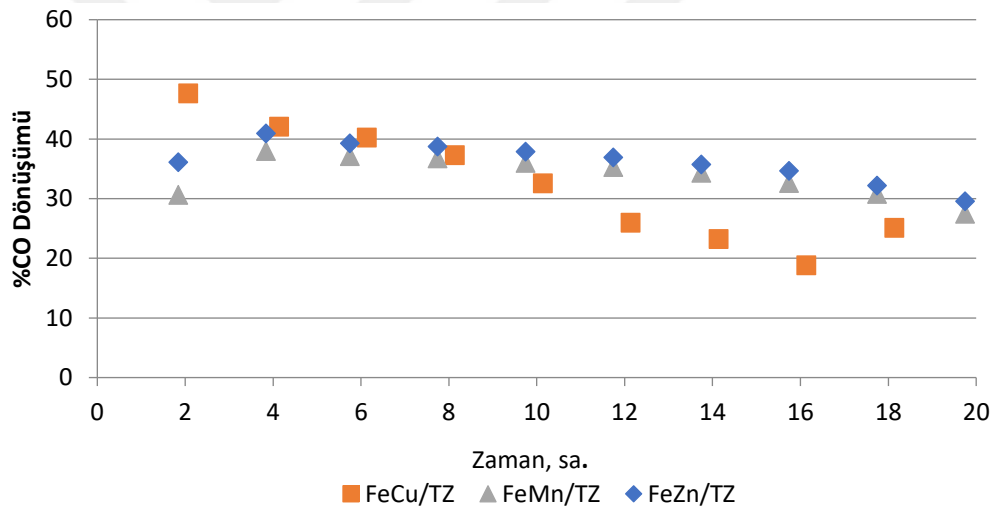
Bu çalışmada tetragonal zirkonya destekli Fe katalizörlerinin indirgenme, kararlılık ve seçicilik özelliklerini iyileştirmek için Mn, Cu, Zn, K, Ce ve Na promotörleri kullanılmıştır.

Tablo 7.16'da tetragonal destek kullanılarak birlikte emdirme yöntemi ile hazırlanan promotör yüklü demir katalizörlerinin olefin ürün verimleri (ÜV) yüksekten düşüğe doğru sıralandığında FeZn > FeMn > FeCu şeklinde olmaktadır.

Tablo 7.16 Birlikte emdirme ile hazırlanan promotör yüklü TZ destekli katalizörler (15. Saat)

Katalizör	%CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₌₄	C ₅₊	O/P	ÜV(10 ⁻⁵)
10Fe/TZ	36,67	19,03	39,97	25,93	6,03	0,93	4,62
10Fe2Cu/TZ	18,85	18,62	39,52	33,32	13,43	2,65	2,7
10Fe2Mn/TZ	32,62	13,03	39,23	30,52	6,77	1,40	5,17
10Fe2Zn/TZ	34,67	13,79	39,20	31,37	5,93	1,44	5,68

Her üç katalizörün bulunduğu reaktör yaklaşık 10 saat sonunda koklaşma sonucu aktif faz kaybı da yaşayarak tıkanmıştır (Şekil 7.6).



Şekil 7.6 Birlikte emdirme ile hazırlanan promotör yüklü TZ destekli katalizörler Promotörsüz olan katalizör ile sonuçlar karşılaştırıldığında dönüşüm en çok Zn promotörlü olan katalizörde artış gösterirken Mn promotörlü olanın Zn promotörlü ile yakın olduğu görülmüştür. Bunlara karşılık Zn promotörünün eklendiği katalizörün, promotörsüz olana yakın %CO dönüşümü gösterdiği görülmüştür. Li ve ark. (2001) FeZn katalizörünü FeCu katalizörü ile karşılaştırarak FTO performanslarını incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda Zn promotörünün ZnFe₂O₄ bileşiğine dönüştüğünü ve bu bileşiğin aktif faz kaybına

sebeup olmadan FT sentezinin hızını artırdığını keşfetmişlerdir [13]. Wang ve ark. (2020) FeCu ve FeMn katalizörlerini incelemişlerdir. Bu çalışmanın sonucuna göre Cu promotörü H_2 ve CO ayrışmasını sağlayarak karbür oluşumunu artırabilmesinden dolayı destek ve demir arasındaki etkileşimi azaltabilirken Mn promotörü demirin sahip olduğu elektronların yapısını etkileyerek destek ve demir arasındaki etkileşimi minimuma indirmekte ve katalizörün indirgenmesini kolaylaştıran elektronca zengin Fe oluşumunu sağlamaktadır.

K promotörünün tek başına Fe yüklü zirkonya destekleri üzerinde nasıl bir etkinliğe sahip olduğunu incelemek için ayrı ayrı emdirme yöntemi kullanılarak Tablo 7.17’de gösterilen katalizörler hazırlanmıştır. Katalizörler aktivitelerine göre sıralandığında $Fe-K/YTZ > Fe-K/TZ > Fe-K/CTZ$ şeklinde sıralanmaktadır. Y yüklü destek ile hazırlanan katalizör, K eklenmesi ile en yüksek olefin seçiciliğini de göstermiştir. K promotörlü katalizörler ile promotörsüzler karşılaştırıldığında dönüşümlerin düştüğü ve seçiciliklerin C_{5+} hidrokarbonlarına kaydığı görülmektedir. Aynı zamanda düşen dönüşümlere bağlı olarak O/P oranında da artış olduğu görülmektedir.

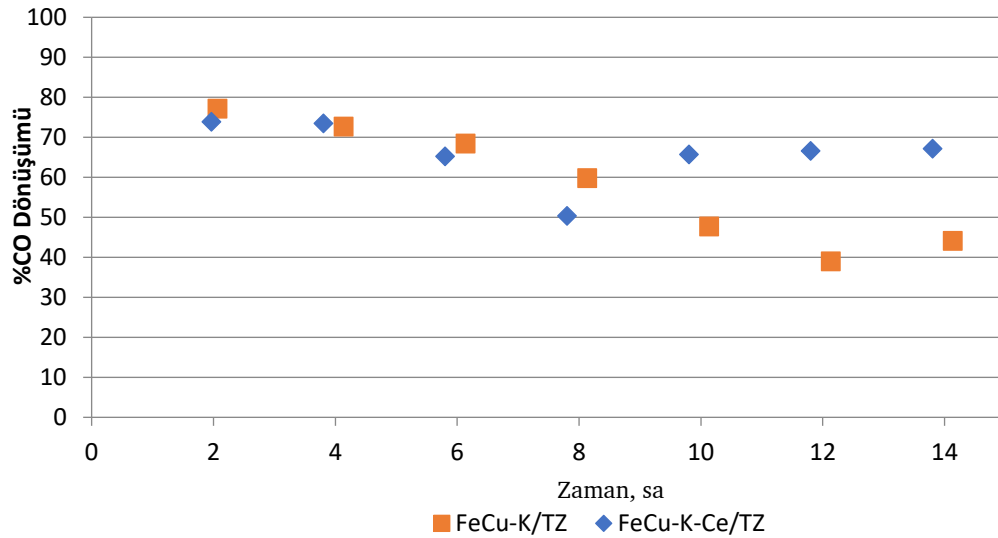
Berg ve ark. (2003) Fe/ZrO_2 ve $Fe-K/ZrO_2$ katalizörünün performansını incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda promotörsüz katalizörün dönüşümü %10 iken promotörlü katalizörün dönüşümünü %2,4 olarak bulmuşlardır. Aynı zamanda K promotörünün metan seçiciliği artırıp olefin seçiciliğini düşürdüğünü keşfetmişlerdir. Bu durumun potasyum oksit fazının aktif metallerin üzerini kapatmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir [8].

Y katkılı destek ile hazırlanan katalizörün dönüşümü diğer katalizörlere göre oldukça az miktarda düşüş göstermiştir. Reddy ve ark. (2018) Y katkılı ve Y katkısız olan ZrO_2 malzemesini incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda itriya katkılı desteğin daha büyük yüzey alanına ve daha küçük ZrO_2 kristal boyutuna sebep olduğunu keşfetmişlerdir [42]. Düşen Fe kristal boyutundan dolayı itriya katkılı destek ile hazırlanan katalizörde bulunan demirin potasyum oksit tarafından daha az kaplandığı ve daha az aktif site kaybına neden olduğu söylenebilir.

Tablo 7.17 Farklı zirkonya destekleri ile hazırlanan Fe-K yüklü katalizörlerin FTO performansları (15. Saat)

Katalizör	%CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₌₄	C ₅₊	O/P	ÜV(10 ⁻⁵)
10Fe-1K/TZ	10,47	16,60	41,75	21,10	30,41	3,49	5,75
10Fe-1K/YTZ	12,20	17,26	55,25	23,86	13,34	3,16	5,25
10Fe-1K/CTZ	8,90	15,81	51,96	21,57	20,40	3,55	0,31

FeCu katalizörünün performansını iyileştirmek için ayrı ayrı emdirme yöntemi ile K ve Ce promotörlü katalizörler Tablo 7.18’de görüldüğü gibi hazırlanmıştır. FeCu katalizörünün üzerine K ve Ce eklenmesi ile dönüşümde ve olefin seçiciliğinde artış olduğu görülmüştür. Ce katkısı ile en yüksek değerlere ulaşılmıştır. Li ve ark. (2001) Cu promotörlü Fe katalizörü üzerine K yükleyerek katalizörün performansını incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda K promotörünün asidik bölgeler ve hidrojenasyonun gerçekleştiği bölgeler üzerinde olumlu bir etki oluşturarak hem olefin içeriğini hem de FT ürünlerinin moleküler ağırlığını artırdığını belirlerken, Nie ve ark. (2019) Ce promotörünün CO ayrışımını artırarak CO dönüşümünü artırdığını belirlemişlerdir [13, 33]. Tablo 7.18’de gösterilen sonuçlar da literatür ile uyumludur.



Şekil 7.7 FeCu/TZ katalizörüne K ve Ce etkisi

Ancak Tablo 7.18’de gösterilen katalizörler artan performans ile doğru orantılı olarak hızlıca koklaşarak deaktive olmuşlardır (Şekil 7.7). FeCu-K-Ce/TZ katalizörü 3 saat sonunda deaktive olmuştur. Bu sebepten daha fazla Si katkılı tetragonal destek ile katalizör hazırlanmamıştır.

Tablo 7.18 FeCu/TZ katalizörüne K ve Ce etkisi (3. Saat)

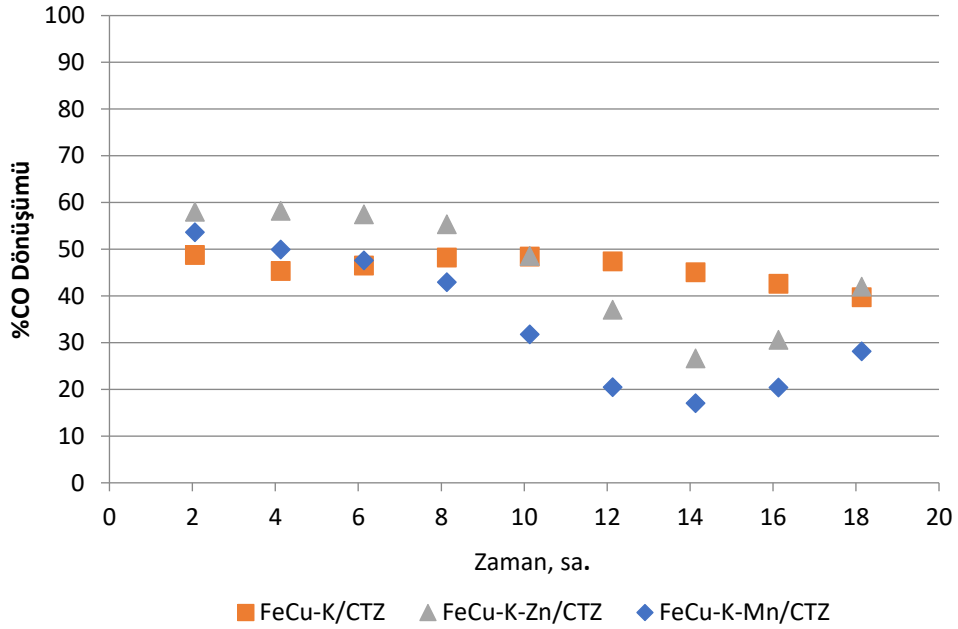
Katalizör	%CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₌₄	C ₅₊	O/P	ÜV(10 ⁻⁵)
10Fe2Cu/TZ	32,60	18,71	42	28,90	9,21	1,57	3,99
FeCu-K/TZ	47,69	22,25	32,29	34,45	16,70	2,35	6,77
FeCu-K-Ce/TZ	73,43	24,97	35,84	34,13	9,14	1,77	9,37

Seryum yüklü destek (CTZ) ile hazırlanan promotörlü katalizörler Tablo 7.19’da gösterilmektedir. Bu sonuçlara göre yüksekten düşüğe aktivite sıralaması yapıldığında FeCu-K-Ce > FeCu-K > FeCu-K-Mn şeklinde olmaktadır. Bunlara göre Zn promotörü dönüşümü ve verimi artırırken Mn promotörü daha çok olefin seçiciliğini artırarak en yüksek O/P oranını vermektedir. Mn katalizörün bazikliği artırabildiği için metan seçiciliği azaltarak olefin seçiciliğini artırabilirken Zn, demirin kendisi ile oluşturduğu bileşikler sayesinde demirin kaybedilmesini engelleyerek seçicilikleri olefine kaydırabilmektedir [46]

Tablo 7.19 FeCu/CTZ katalizörüne K, Mn ve Zn etkisi (10. saat)

Katalizör	%CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₌₄	C ₅₊	O/P	ÜV(10 ⁻⁵)
10Fe/CTZ	33,37	15,65	44,23	30,70	5,89	1,73	4,6
FeCu-K/CTZ	48,43	23,23	33,06	43,68	12,81	4,48	7,5
FeCu-K-Mn/CTZ	42,92	22,51	29,99	45,35	15,70	5,41	6,49
FeCu-K-Zn/CTZ	48,57	23,38	30,97	44,09	14,73	4,67	7,36

Tüm bunların yanında 10Fe/CTZ katalizörü üzerine eklenen promotörler katalizörün kısa sürede koklaşmasına neden olarak üç promotörlü katalizörler 6 saat sonunda deaktive olmuştur (Şekil 7.8). Bu sebepten daha fazla seryum yüklü tetragonal destekli katalizör hazırlanmamıştır.



Şekil 7.8 FeCu/CTZ katalizörüne K, Mn ve Zn etkisi (10. saat)

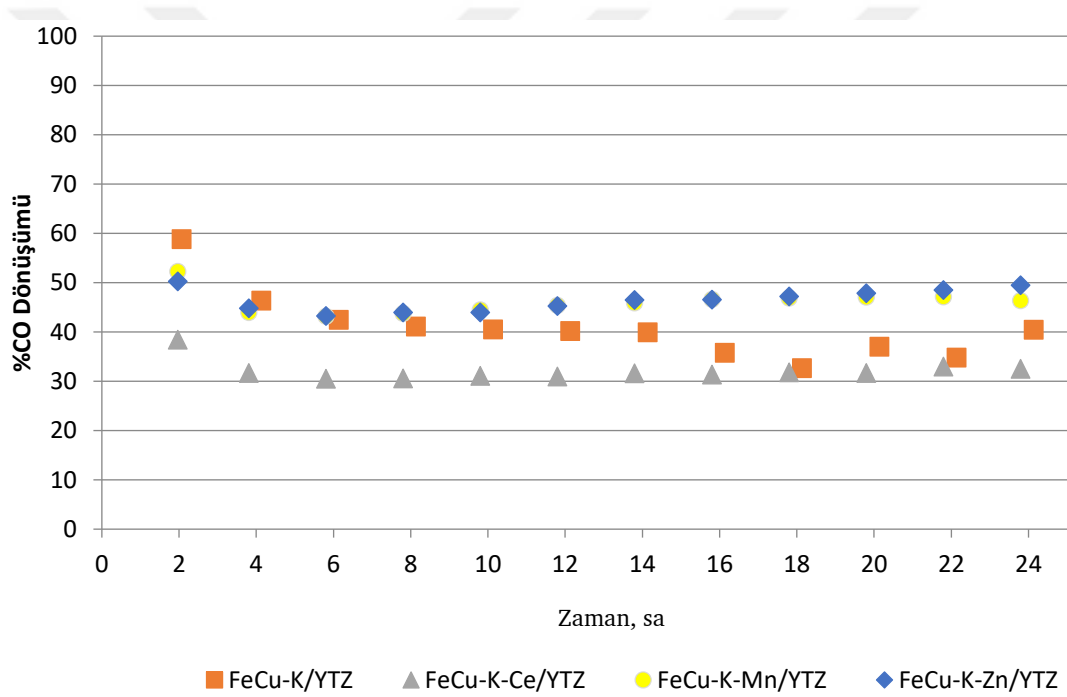
İtriya yüklü destek ile hazırlanan FeCu-K katalizörüne Zn, Ce ve Mn promotörlerinin etkisi Tablo 7.20’de gösterilmiştir. Bu sonuçları en yüksek aktiviteden en düşük aktiviteye göre sıraladığımızda FeCu-K-Zn > FeCu-K-Mn > FeCu-K > FeCu-K-Ce şeklinde olmaktadır.

Bu sonuçlara göre itriya ve serya yüklü destekler ile hazırlanan katalizörlere üçüncül promotör olarak Zn eklendiği zaman en yüksek dönüşüm ve verim elde edilebilmektedir. Aynı zamanda üçüncül promotör olarak Mn eklendiği zaman dönüşüme paralel olarak hem olefin seçiciliğinde hem de O/P oranında artış olabildiği görülmektedir.

Tablo 7.20 FeCu-K/YTZ katalizörüne Zn, Ce ve Mn etkisi (16. Saat)

Katalizör	%CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₌₄	C ₅₊	O/P	ÜV(10 ⁻⁵)
FeCu-K/YTZ*	39,92	22,45	34,43	41,55	13,07	4,11	5,74
FeCu-K-Zn/YTZ	50,39	24,10	33,92	42,12	12,09	3,87	7,91
FeCu-K-Ce/YTZ	33,49	21,15	32,20	44,35	14,41	5,26	5,67
FeCu-K-Mn/YTZ	47,09	21,35	31,33	43,62	15,28	4,82	6,54

*14.saat verisi

**Şekil 7.9** FeCu-K/YTZ katalizörüne Zn, Ce ve Mn etkisi (16. Saat)

İtriya destekli olarak hazırlanan FeCu-K/YTZ katalizörü dışındaki katalizörler 300 saatten fazla çalışabilmektedir (Şekil 7.9). İtriya destekli katalizörler daha uzun ömürlü olabildikleri için sonraki çalışmalara bu destek üzerinden devam edilmiştir.

İttriya yüklü destek ile hazırlanan FeMn-K katalizörüne Cu ve Zn promotörlerinin etkisi Tablo 7.21’de gösterilmiştir. Cu, ayrı emdirme yöntemi ile katalizöre yüklendiğinde katalizörün performansını daha fazla artırmaktadır. Katalizörleri yüksek aktiviteli olandan düşük aktiviteliye göre sıraladığımızda FeMn-K-Cu/YTZ > FeMn-K/YTZ > FeMn-K-Zn/YTZ şeklinde olmaktadır. Zn promotörlü katalizör en yüksek olefin seçiciliğini gösterirken FeMn-K katalizörü en yüksek ürün verimini göstermektedir.

Tablo 7.21 FeMn-K/YTZ katalizörüne Cu ve Zn etkisi (31.saat)

Katalizör	%CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₌₄	C ₅₊	O/P	ÜV(10 ⁻⁵)
FeMn-K/YTZ	45,34	21,80	22,76	50,57	14,50	5	9,1
FeMn-K-Cu/YTZ*	53,04	27,77	21,50	31,34	38,73	4,06	8,36
FeMn-K-Zn/YTZ	38,11	28,09	14,04	37,70	41,58	6,58	7,4

*17. Saat verisi

Farklı yapıdaki zirkonya destekli FeZn katalizörleri Tablo 7.22’de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre FeZn katalizörü hem olefin seçiciliği hem de O/P oranı için en iyi performansı göstermiştir. Bu sebepten dolayı hazırlama yönteminin etkisini belirlemek için FeZn katalizörü çöktürme yöntemi ile hazırlanarak test edilmiştir.

Tetragonal destekli katalizörler kendi aralarında yüklü ve yüksüz olarak karşılaştırıldığında aktivitelerine göre FeZn-K/TZ > FeZn-K/YTZ şeklinde sıralanmaktadır. Ancak tetragonal zirkonya destekli katalizör hızlı bir şekilde koklaşarak deaktive olduğu için sonraki çalışmalar itriya yüklü tetragonal zirkonya ile hazırlanan katalizörler üzerinden devam etmiştir. Farklı yapıdaki zirkonya desteği kullanılarak hazırlanan katalizörler birbiri ile karşılaştırıldığında FeZn-K/YTZ > FeZn-K/MZ5 şeklinde aktivitelerine göre sıralanmaktadır. Bu sonuç monoklinik zirkonyanın yüzey alanının küçük olmasından kaynaklanıyor olabilir. Monoklinik zirkonya destekli katalizörün aktivitesi düşük olmasına rağmen O/P oranı en yüksek olan katalizör olmuştur. Aktivitesi ve kararlılığı daha yüksek olduğu için sonraki testlere itriya yüklü destek kullanılarak hazırlanan katalizörler

üzerinden devam edilmiştir. Na ve K promotörlerinin karşılaştırılması yapıldığında aktivitelere göre $\text{FeZn-K/YTZ} > \text{FeZn-Na/YTZ}$ şeklinde sıralandığı görülmektedir. Aynı şekilde hazırlama yöntemleri karşılaştırıldığında aktivitelere göre $\text{FeZn-K/YTZ} > \text{FeZn-K (çök.)/YTZ}$ şeklinde sıralanmaktadır. Tüm katalizörler arasında FeZn-K/MZ5 katalizörü en yüksek O/P oranına sahip olan katalizördür. Tüm çalışmalar sonunda yüksek aktivitesi düşük CO_2 seçiciliğinden ve stabil yapısından dolayı sonraki çalışmalara FeZn-K/YTZ katalizörü ile devam edilmiştir.

Tablo 7.22 FeZn katalizörünün farklı destekler, promotörler ve yöntemler ile hazırlanmasının performansına etkisi (31. Saat)

Katalizör	%CO	CO_2	CH_4	$\text{C}_{2=4}$	C_{5+}	O/P	ÜV(10^{-5})
FeZn-K/TZ	66,06	22,07	26,83	41,69	10,10	2,28	12,31
FeZn-K/MZ5	8,28	25,41	38,17	27,86	31,26	11,0	1,1
FeZn-K/YTZ	38,49	21,44	23,30	52,61	14,46	6,16	6,65
FeZn-Na/YTZ	18,39	25,19	21,82	37,02	33,43	5,68	4,06
FeZn-K (ÇÖK.)/YTZ *	11,05	22,75	15,06	19,51	62,25	7,33	2,21

*6. Saat verisi

FeZn-K/YTZ katalizörünün performansını daha da iyileştirmek için Cu ve Mn promotörleri yüklenerek performansları incelenmiştir (Tablo 7.23). Bunun sonucunda katalizörler aktivitelere göre sıralandığında $\text{FeZn-K-Mn/YTZ} > \text{FeZn-K/YTZ} > \text{FeZn-K-Cu/YTZ}$ şeklinde sıralanmaktadır. Cu olefin seçiciliğini artırsa da O/P oranını düşürmektedir. Mn promotörlü katalizör en yüksek aktiviteye ve olefin seçiciliğine sahip olsa da O/P oranı en düşük olan katalizör olmuştur. Tüm çalışmalar sonucunda en optimum sonuçları FeZn-K/YTZ katalizörü vermiştir.

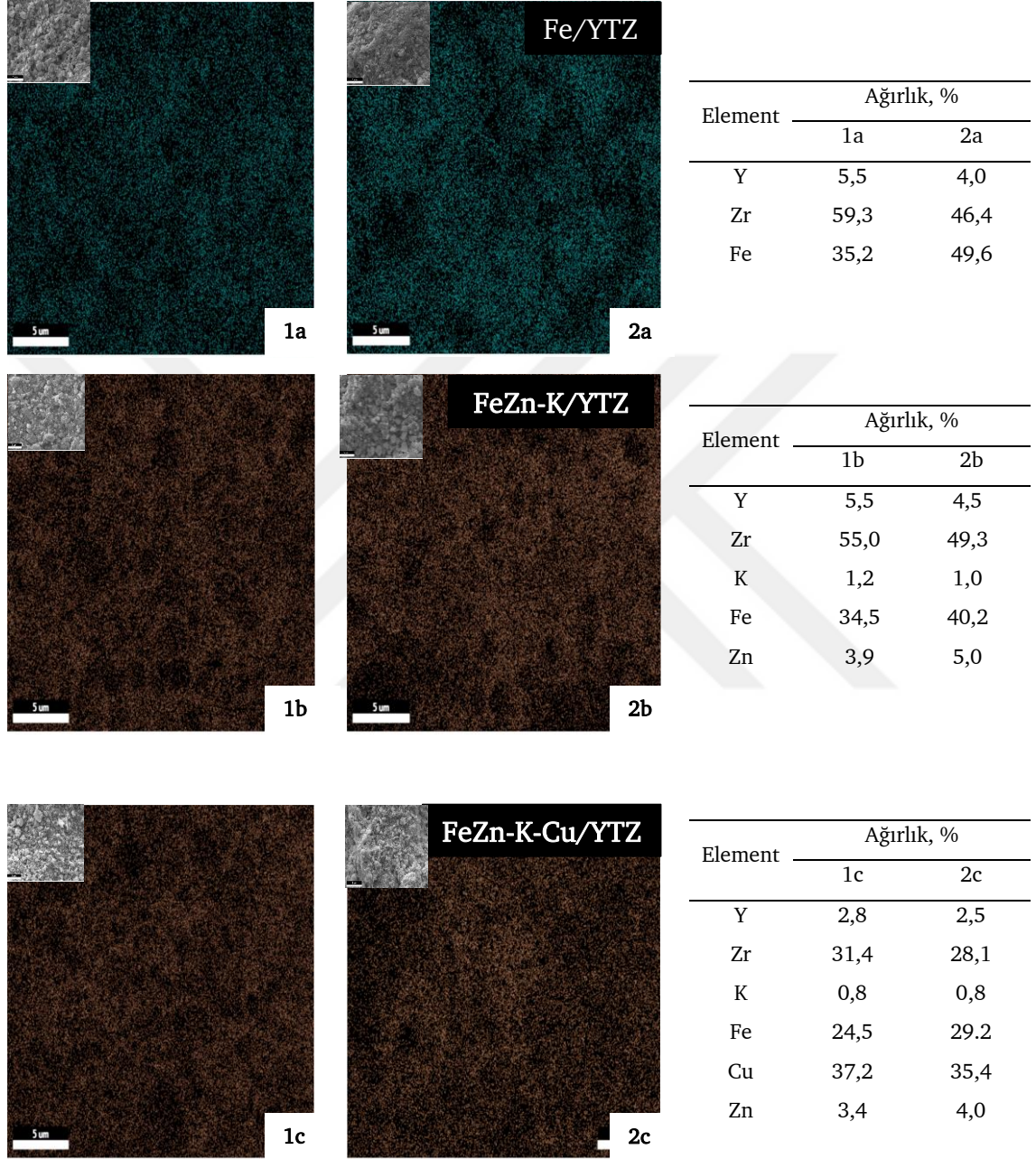
Tablo 7.23 FeZn-K/YTZ katalizörünün performansına Cu ve Mn etkisi (31. saat)

Katalizör	%CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₌₄	C ₅₊	O/P	ÜV(10 ⁻⁵)
FeZn-K/YTZ	38,49	21,44	23,30	52,61	14,46	6,16	6,65
FeZn-K-Cu/YTZ	30,33	26,91	26,14	33,69	33,61	5,46	5,12
FeZn-K-Mn/YTZ	57,72	30,99	16,69	38,71	34,56	4,47	10,4

Hazırlanan katalizörlerin morfolojisini araştırmak için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Şekil 7.10'da Fe/YTZ, FeZn-K/YTZ ve FeZn-K-Cu/YTZ için SEM görüntüleri, haritalama analizleri ve metal dağılım oranları gösterilmektedir. SEM ve EDX sonuçları incelendiğinde, Zr/Y oranlarının fazla değişmediği görülmektedir. Bu durum, destek malzemesinin homojen bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Bununla birlikte, Fe oranları, genel olarak katalizör hazırlama sürecinde hesaplanan değerlere yakınlık gösterse de bazı katalizör için bu oranlarda sapma görülmektedir. Bu durum, demir dağılımının kısmen heterojen olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca MZ ve TZ destekli katalizörlerin morfolojik özelliklerinin birbirinden farklı olduğu görülmüştür.

Promotör çalışmasında gösterilen tüm sonuçlar 10 bar ve 340 °C koşulları için değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmeye göre eklenen promotöre göre en iyi olefin seçiciliğini, aktifliği ve mekanik dayanıklılığı gösteren katalizörler Tablo 7.24'de gösterilmiştir. Sonuçlar %30'un üzerinde dönüşüm olması ve O/P oranının yüksek (>5) olmasına göre değerlendirilmiştir.



Şekil 7.10 FeZn-K/YTZ katalizörünün yapısına Zn, K ve Cu etkisi (31 saat)

Tablo 7.24 En iyi olefin seçiciliğini, aktifliği ve mekanik dayanıklılığı gösteren katalizörler

Katalizör	%CO	CO ₂	%S _{TK*}	CH ₄	C ₂₌₄	C ₂₋₄	C ₅₊	O/P	ÜV (x10 ⁻⁵)	FT Verimi**
FeZn-K/YTZ	38,49	21,44	78,56	23,30	52,61	8,51	14,46	6,16	6,65	2,81
FeZn-K-Cu/YTZ	30,33	26,91	73,09	26,14	33,69	6,19	33,61	5,46	5,12	2,12
FeMn-K-Zn/YTZ	38,11	28,09	71,91	14,04	37,70	6,14	41,58	6,58	7,4	2,60
FeMn-K/YTZ	45,34	21,80	72,80	22,76	50,57	10,11	14,50	5	9,1	3,75

*TK:Toplam karbon ürün

**FT verim: (dönüşen mol CO /g Fe s) (x10⁻⁵)

7.5.1 Promotörlü Katalizörler için Reaksiyon Koşul Çalışması

Bu çalışmada en iyi olefin seçiciliğini, aktifliği ve mekanik dayanıklılığı gösteren katalizörlerin kendi içinde reaksiyon koşullarına göre karşılaştırılması yapılmıştır. Tablo 7.25’de uygulanan reaksiyon koşulları ve süreleri verilmiştir.

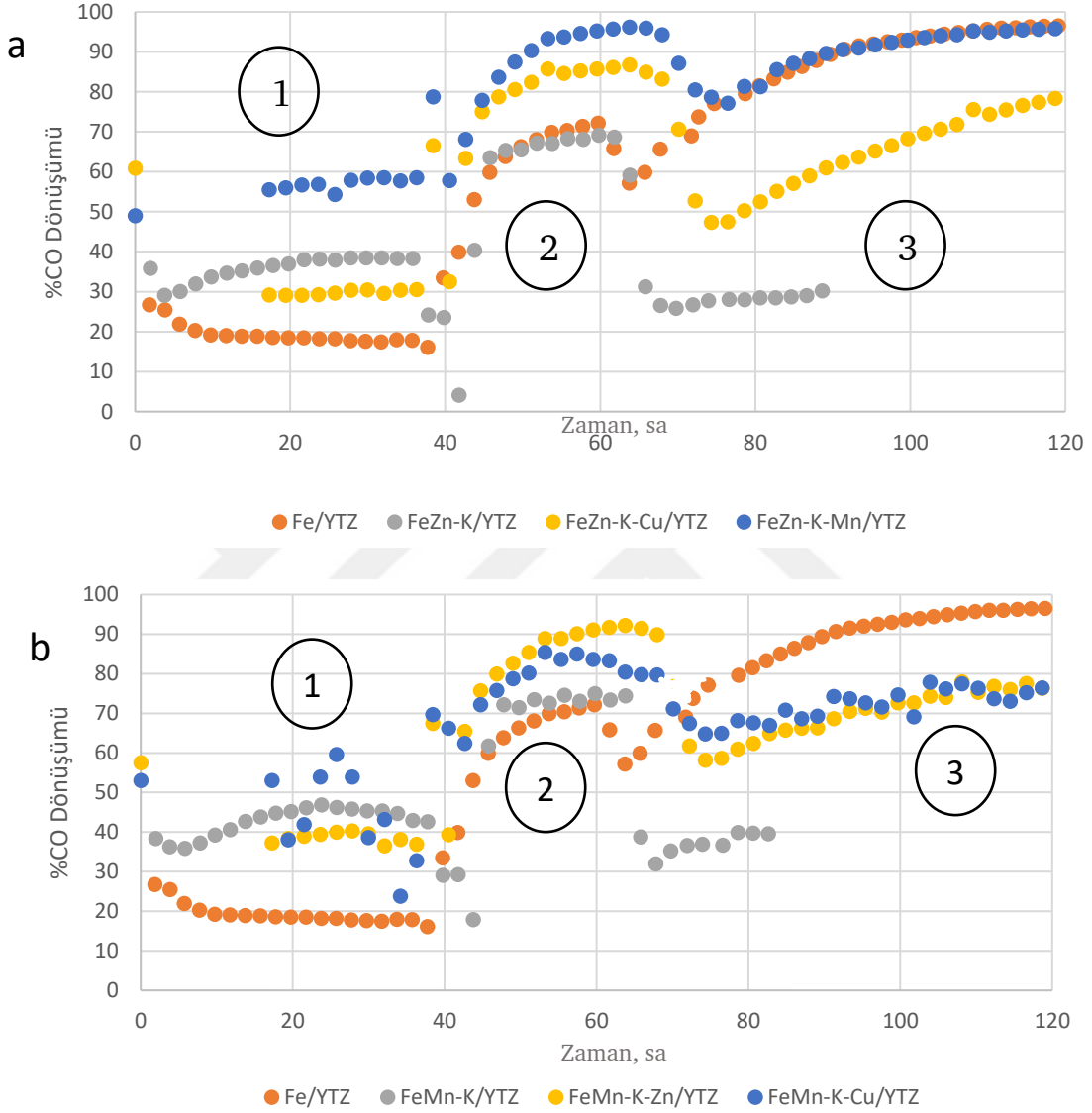
Tablo 7.25 Seçilen katalizörlere H₂/CO oranı 1 olan ortamda sırası ile uygulanan koşullar, saatler ve süreler

Reaksiyon	1. Koşul	2. Koşul	3. Koşul
Süresi (sa)	0-40	40-68	68-120
Koşulu	340 °C 10 bar	340 °C 20 bar	300 °C 20 bar

Şekil 7.11’de seçilen itriya destekli katalizörlerin farklı reaksiyon koşullarındaki %CO dönüşümleri gösterilmiştir. Bu sonuca göre reaksiyon koşulları her katalizörü farklı şekilde etkileyebilmektedir. Genel olarak bakıldığında basıncın artışı CO adsorpsiyonunu ve doğal olarakta dönüşümü artırmaktadır. FeZn-K/YTZ ve FeMn-K/YTZ katalizörleri diğer katalizörlerden farklı olarak sıcaklığın 300 °C’ye düşürülmesi ile en düşük dönüşümleri göstermiştir. En yüksek dönüşümü 3. koşulda FeZn-K-Mn/YTZ katalizörü gösterirken 2. koşulda en yüksek dönüşümü FeMn-K-Zn/YTZ ve FeZn-K-Mn/YTZ katalizörleri göstermiştir.

Bunun sonucunda promotör ekleme sırasından bağımsız olarak karşılaştırma yapıldığında Mn ilavesinin dönüşümü artırabileceği görülmüştür. Bunlara karşın

Şekil 7.11a ve Şekil 7.11b grafiklerinde görüldüğü üzere Cu promotörlü katalizörlerin dönüşümleri 10 bar ile karşılaştırıldığında 20 bar basınçta çok daha yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Bunun yanında 20. saatten sonra FeMn-K-Cu/YTZ katalizöründe koklaşma başladığı için bazı sonuçlar dalgalanmaktadır.



Şekil 7.11 İttriya destekli olan katalizörlerin farklı reaksiyon koşullarındaki aktivitelerinin a-) FeZnK katalizörünün Zn ve Mn promotörlüsü ile karşılaştırılması, b-) FeMn-K katalizörünün Zn ve Cu promotörlüsü ile karşılaştırılması

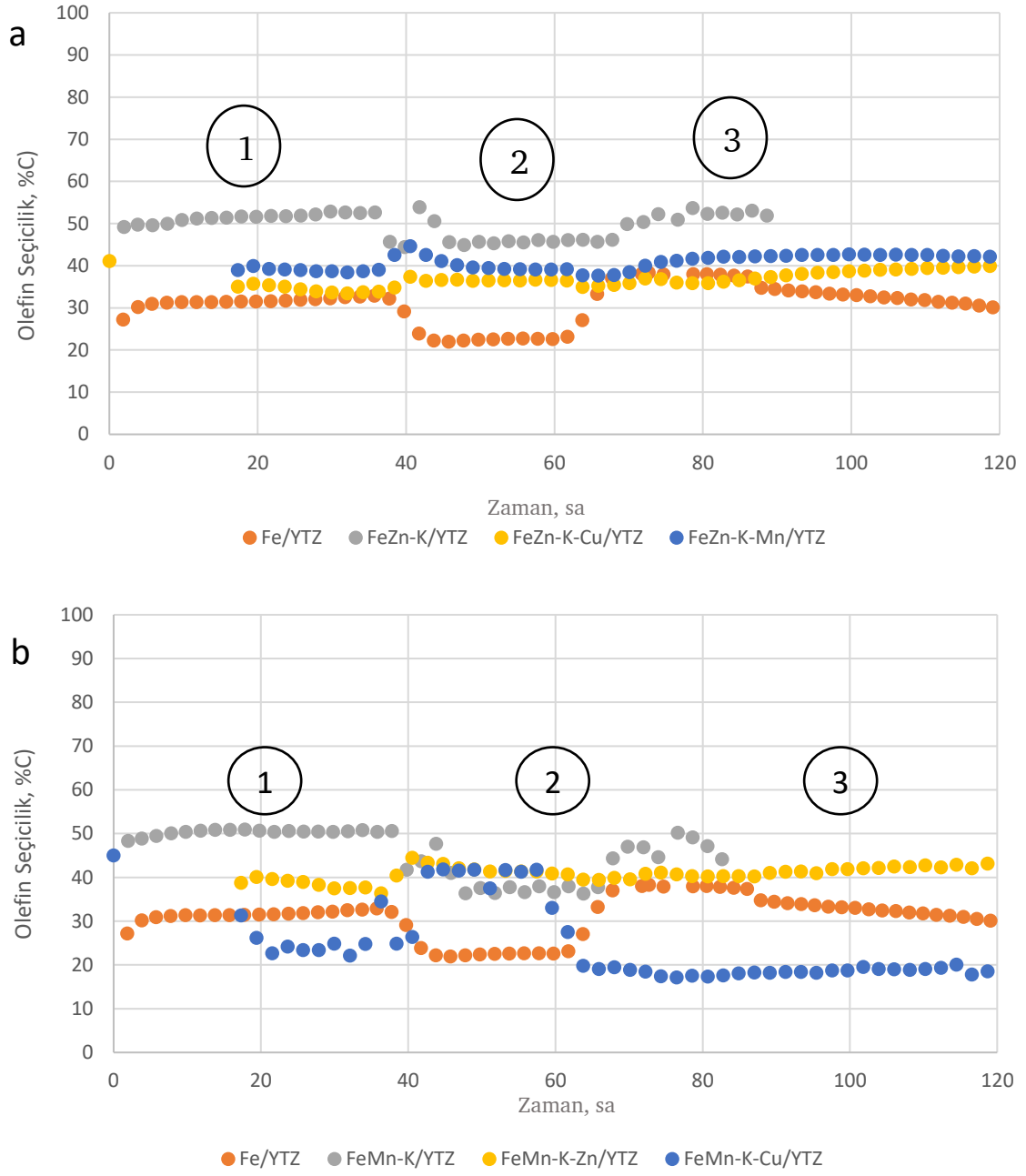
Şekil 7.12'de seçilen itriya destekli katalizörlerin farklı reaksiyon koşullarındaki olefin seçicilikleri gösterilmiştir. Genel olarak bakıldığında basıncın artışı sonuçları dönüşümde olan artışlar gibi etkileyememiştir. FeZn-K/YTZ ve FeMn-

K/YTZ katalizörleri diğer katalizörlerden farklı olarak basınçlarının 20 bar basınca yükselmesi ile olefin seçiciliklerinde düşüşler meydana gelmiştir. Sıcaklığın 300 °C'ye düşmesi ile olefin seçicilikleri tekrar yükselmiştir. FeMn-K/YTZ katalizörünün sonuçları kok oluşumundan dolayı dalgalanmaktadır. En yüksek olefin seçiciliğini 1., 2. ve 3. koşulda FeZn-K/YTZ katalizörü gösterirken FeZn-K-Cu/YTZ ve FeZn-K-Mn/YTZ katalizörlerinin olefin seçicilikleri her üç koşulda da aynı eğilimi izlemiştir.

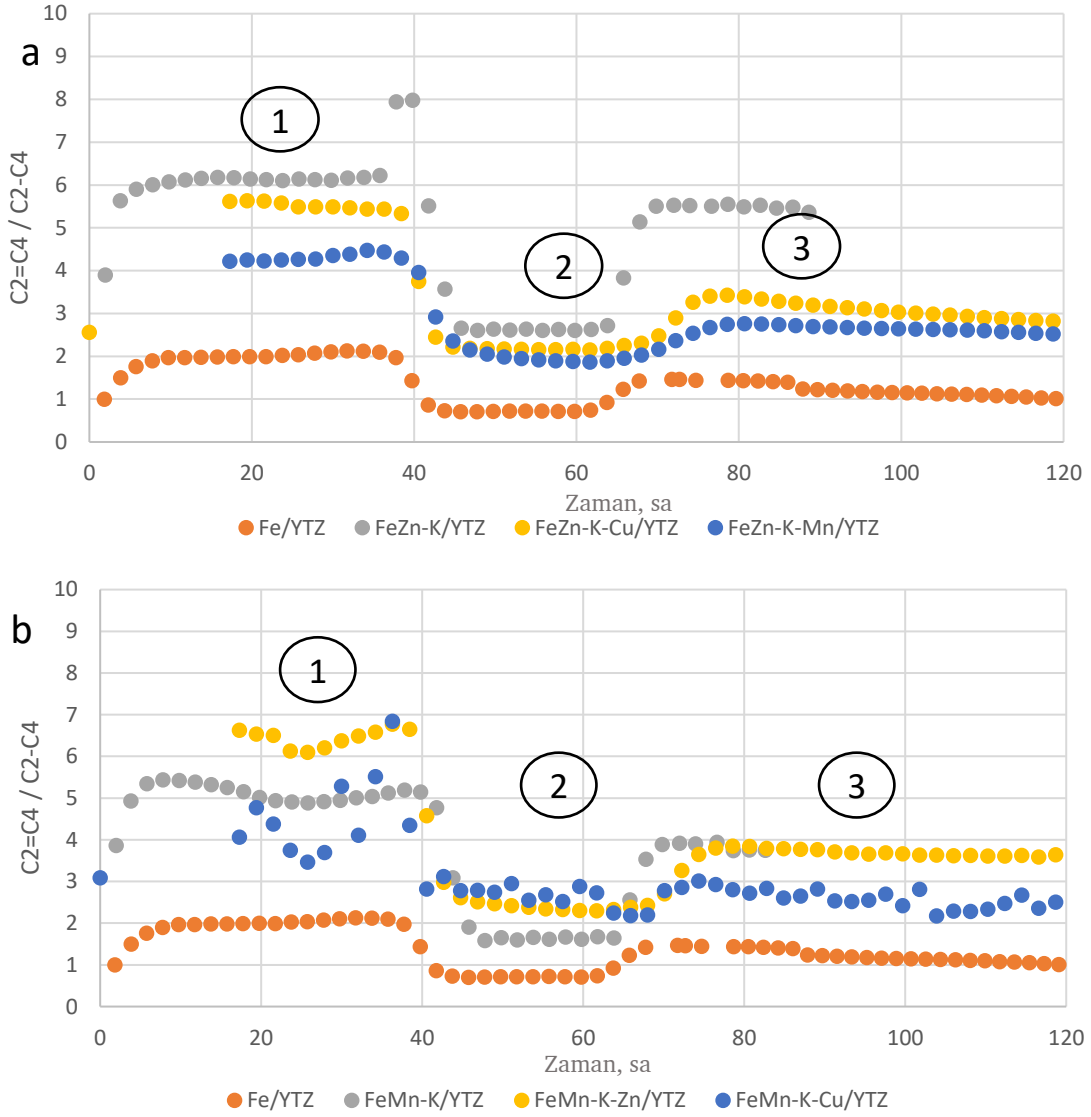
FeMn-K-Zn/YTZ katalizörü FeMn katalizörleri arasında en stabil ve dayanıklı katalizör olmuştur. Bunun sonucunda promotör ekleme sırasından bağımsız olarak Mn varlığının dönüşüm yanında olefin seçiciliğini de artırabileceği görülmüştür. Promotör ekleme sırasına göre baktığımızda Mn'ın üçüncü promotör olarak eklenmesi ile hazırlanan katalizör daha yüksek dönüşüm gösterirken olefin seçiciliklerinin etkilenmediğini görülmüştür.

Bunlara karşın Mn-Cu ve Mn promotörlü katalizörlerin kok oluşumuna daha meyilli olduğu bu sebepten Mn promotörlü katalizörün 40. saatten sonra Mn-Cu promotörlü katalizörün 20. saatten itibaren kok kaynaklı tıkanmaya bağlı verilerinde dalgalanma olduğu görülmektedir. Zn-Cu promotörlü katalizör ise stabilitesini korumuştur. İttriya katkılı zirkonya destekli katalizörlerde Zn promotörünün kok oluşumunu geciktirdiği görülmüştür.

Şekil 7.13'de seçilen itriya destekli katalizörlerin farklı reaksiyon koşullarındaki olefin seçicilikleri gösterilmiştir. Genel olarak bakıldığında basıncın artışı sonuçları çok farklı etkilemektedir. Tüm katalizörler en yüksek O/P oranını 1. koşulda göstermiştir. En düşük O/P oranları 2. koşulda görülmüştür.



Şekil 7.12 İttriya destekli olan katalizörlerin farklı reaksiyon koşullarındaki olefin seçiciliklerinin a-) FeZnK katalizörünün Zn ve Mn promotörlüsü ile karşılaştırılması, b-) FeMnK katalizörünün Zn ve Cu promotörlüsü ile karşılaştırılması



Şekil 7.13 İttriya destekli olan katalizörlerin farklı reaksiyon koşullarındaki O/P oranlarının a-) FeZnK katalizörünün Zn ve Mn promotörlüsü ile karşılaştırılması, b-) FeMnK katalizörünün Zn ve Cu promotörlüsü ile karşılaştırılması

7.6 PVA Katkılı Zirkonya Bazlı Katalizör Geliştirme Çalışmaları

Katalizörün karakteristik özelliklerinde değişiklik yaparak performansını iyileştirmek için Ma ve ark (2015) tarafından yapılan benzer çalışmada kullanılan PVA ile katalizörler hazırlanmıştır [7].

PVA kullanılarak FT katalizörü hazırlama üzerine çok fazla çalışma olmaması nedeniyle birkaç adımlı bir çalışma yapılmıştır. İlk olarak hem çöktürme (ÇÖK) hem de emdirme (EM) yöntemi için uygun hazırlama prosedürü belirlenmiştir. Kullanılan hazırlama prosedürleri, yöntemleri ve elde edilen sonuçlar Tablo

7.26’da gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre PVA oranının ve eklenme sırasının çözeltinin viskozitesini etkilediği görülmüştür. Katalizörün hazırlanabilmesi ve homojen bir dağılım elde edilebilmesi için en düşük viskoziteli karışım hazırlanmasını sağlayan prosedür tercih edilmiştir. Buna göre PVA ve destek karışımı kullanılarak hazırlanan katalizörler daha homojen ve daha az viskoz bir yapı sergiledikleri için sonraki çalışmalar da kullanılacak katalizörler 3-c prosedürüne göre hazırlanmıştır. 3-c prosedürü ile hazırlanan katalizörler çöktürme yapılarak hazırlandığında çöktürücü ajanın karışım üzerine eklenmesi ile %5’lik PVA (5PVA) çözeltisinde viskozite değişimi olmazken %10’luk PVA (10PVA) çözeltisi katı bir jel yapısına dönüşmüştür. Bu sebepten %10’luk PVA ile hazırlanan demir+destek karışımı, %5’lik PVA çözeltisine eklenen miktarda çöktürücü ajan eklenerek ve sadece yüzeysel yıkama yapılarak hazırlanmıştır.

Tablo 7.26 PVA kullanılarak hazırlanan katalizörlere uygulanan prosedürler ve sonuçları

Çalışma sırası ve kodu	Kullanılan Prosedür	Sonuç
1-a	PVA çözeltisi üzerine demir çözeltisi eklenmesi daha sonra destek eklenmesi	%5’lik ve %10’luk PVA üzerine demir çözeltisi eklenmesi ile katı bir jel yapısı oluşmaktadır. Bu sebepten destek eklenememektedir PVA oranının artışına bağlı olarak oluşan jel yapısının sertlik derecesi de artmaktadır.
2-b	PVA çözeltisi üzerine destek eklenmesi daha sonra demir eklenmesi	%5’lik ve %10’luk PVA üzerine destek eklenmesi sonrası demir çözeltisinin eklenmesi homojen ama viskozitesi yüksek bir karışım oluşmasına sebep olmaktadır. PVA oranının artışına bağlı olarak çözeltinin viskozitesi artsa da çözeltiler homojen olmuştur.
3-c	PVA+Destek karışımı ile çözelti hazırlanması ve üzerine demir çözeltisi eklenmesi	%5’lik ve %10’luk PVA çözeltisi destek ile hazırlandıktan sonra üzerine demir çözeltisinin eklenmesi daha az viskoz bir çözelti oluşumuna sebep olmuştur. %5’lik PVA ile hazırlanan çözeltinin viskozitesinde demir eklenmesi ile önemli bir değişim olmamıştır.

Tablo 7.27 Hazırlanan katalizörlere uygulanan ısı işlemler

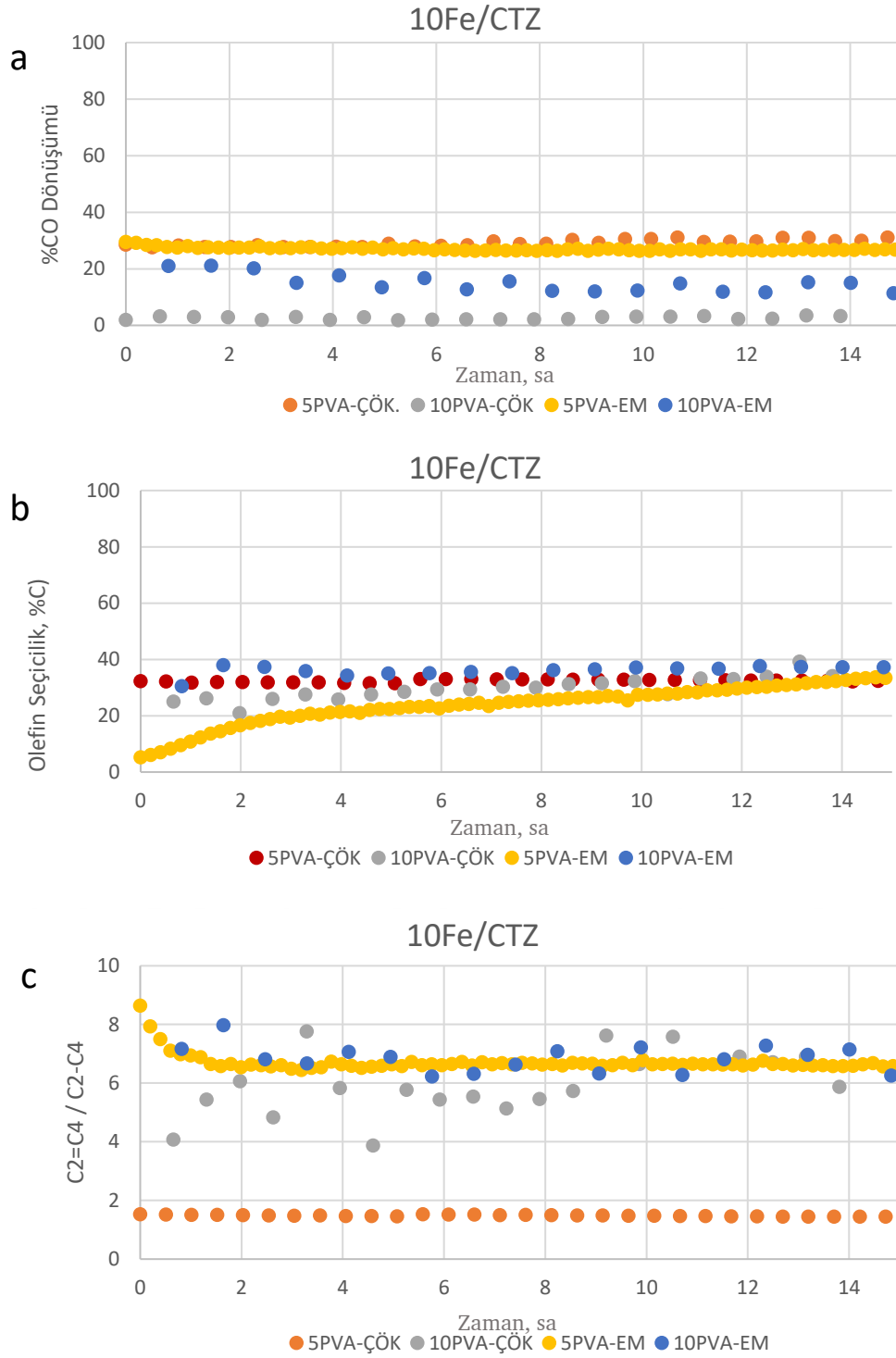
İşlemler	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Ortam	Akış hızı	Süre (saat)
Kalsinasyon	550	OB	N ₂	0,2 l/sa	5
İndirgeme	400	1	%10 H ₂ /N ₂	0,3 l/sa	4
Reaksiyon	340	10	H ₂ /CO:1	V _{kat} x 2000 sa ⁻¹	15

%5'lik ve %10'luk PVA çözeltisi kullanılarak hem emdirme hem de çöktürme yöntemi ile iki grup katalizör hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlere uygulanan ısı işlemler ve reaksiyon koşulları Tablo 7.27'de gösterilmiştir.

Farklı oranlarda PVA ve hazırlama yöntemleri kullanılarak hazırlanan katalizörlerin performansı Şekil 7.14'te gösterilmiştir. %5 PVA kullanılarak hazırlanan katalizörlerin (5PVA-ÇÖK ve 5PVA-EM) %CO dönüşümleri %30 civarında iken %10 PVA kullanılarak hazırlanan katalizörlerin (10PVA-ÇÖK ve 10PVA-EM) %CO dönüşümleri %20'nin altında kalmıştır (Şekil 7.14a).

Bununla birlikte %10 PVA kullanılarak çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörün (10PVA-ÇÖK) %CO dönüşümü %3 dönüşüm ile en düşük değeri göstermiştir. Bu durum 10PVA-ÇÖK katalizörünün tam olarak yıkanamamasından kaynaklanıyor olabilir. Şekil 7.14b'de katalizörlerin olefin seçiciliklerinin birbirine yakın olduğu ve PVA oranında etkilenmediği görülmüştür. Şekil 7.14c'de ise PVA oranının parafine olan seçiciliği etkilediği görülmüştür.

%5 PVA kullanılarak çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörün (5PVA-ÇÖK) yüksek CO dönüşümüne karşın parafine de yüksek seçicilik gösterdiği görülürken %5 PVA kullanılarak emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörün (5PVA-EM) ise yüksek CO dönüşümüne paralel olarak yüksek parafin seçiciliği gösterdiği görülmüştür. %10 PVA kullanılarak hazırlanan katalizörlerin ise stabil olmayan ve 5PVA-EM katalizörü ile yakın değerler gösterdiği görülmüştür.



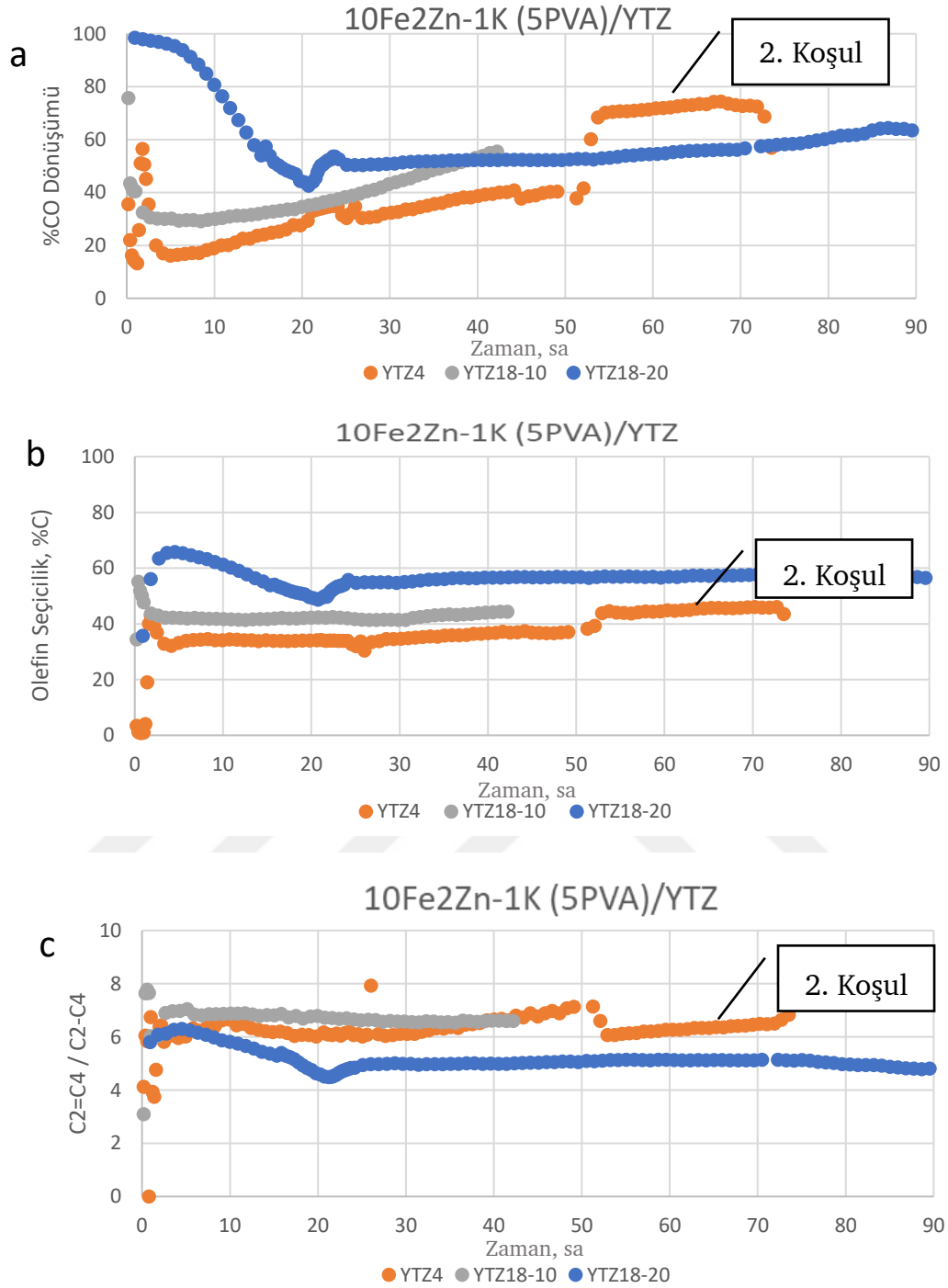
Şekil 7.14 Farklı oranlarda PVA ve hazırlama yöntemleri kullanılarak hazırlanan serya katkılı tetragonal zirkonya destekli (CTZ) %10Fe yüklü katalizörlerin a-) %CO dönüşümleri, b-) % Olefin seçicilikleri ve c-) olefin/parafin oranları

Önceki çalışmalarda 10Fe2Zn-1K/YTZ katalizörü en yüksek olefin seçiciliğin ve O/P oranını gösterdiği için performans iyileştirme çalışması bu katalizöre de uygulanmıştır. Bu amaçla %5 PVA kullanılarak 3-c prosedürü ile emdirme yöntemi kullanılarak tekrar hazırlanan katalizöre Tablo 7.27’de gösterilen indirgenme hariç farklı ısı işlemleri ve ısı işlem süreleri uygulanarak Tablo 7.28’de gösterilen reaksiyon koşulları altında incelemesi yapılmıştır.

Tablo 7.28 10Fe2Zn-1K/YTZ katalizörüne uygulanan ısı işlemleri ve süreleri

Katalizör Kodu	YTZ4		YTZ18-10	YTZ18-20
İndirgenme Süresi (saat)	4		18	18
	<u>1. Koşul</u>	<u>2. Koşul</u>		
Reaksiyon Basıncı (bar)	10	20	10	20
Uygulanan reaksiyon süresi (saat)	50	50-70	40	90

Farklı ısı işlemleri uygulanarak performansları incelenen katalizörler Şekil 7.15’de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre uygulanan indirgenme sıcaklığının süresi dönüşümü artırmaktadır (Şekil 7.15a). Bunun yanında uygulanan reaksiyon basıncının hem stabiliteyi hem de dönüşümü etkilediği görülmüştür. İki farklı indirgenme süresi uygulanan YTZ4 ve YTZ18-10 katalizörlerinin %CO dönüşümlerinin 10 bar basınçta gerçekleştirilen testleri sırasında stabil olmadıkları ve sürekli yükseliş halinde olduğu görülmüştür. YTZ4 katalizörü 70. saatinden sonra tıkanıp için testi sonlandırılmıştır. Buna karşın indirgenme süresinin uzamasının YTZ18-10 katalizörünün 40. saatten sonra tıkanmasına sebep olduğu görülmüştür. 10 barda gerçekleştirilen testlerin ve indirgenme sürelerinin kok oluşumunu negatif etkileyebildiği görülmüştür. 20 bar basınç altında testi yapılan YTZ18-20 katalizöründe ise tıkanma meydana gelmemiştir.

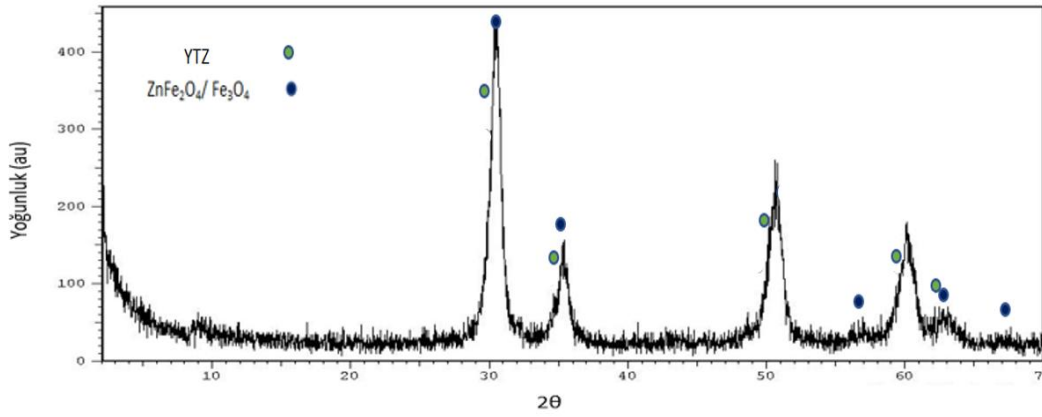


Şekil 7.15 Farklı termal işlemler uygulanarak hazırlanan itriya katkılı tetragonal zirkonya destekli (YTZ) 10Fe2Zn-1K (PVA) katalizörlerin a-) %CO dönüşümleri, b-) % Olefin seçicilikleri ve c-) olefin/parafin oranları

Bu sonuçlara göre basınç artışı kok oluşumunu engelleyemese de reaksiyonun başlangıç basıncının kok oluşumunu geciktirebildiği söylenebilmektedir. 10 bar basınçta testleri yapılan katalizörlerin olefin seçicilikleri daha düşük olurken

(Şekil 7.15b) olefin/parafın oranlarının daha yüksek olduğu (Şekil 7.15c) görölmüştür. İndirgenme süresinin ve reaksiyon basıncının artışının olefin seçiciliğini artırdığı ve O/P oranını azalttığı görölmüştür. Aynı zaman da reaksiyon sırasında reaksiyon basıncının artmasının olefin seçiciliğini artırdığı ve O/P oranını başta düşürse de daha sonra tekrar artırarak eski değerine ulaştırabildiğı görölmüştür. Bu durumun PVA varlığından kaynaklandığı düşünölmektedir.

Şekil 7.16'da FeZn-K(PVA)/YTZ kalsine katalizörünün kristal yapısı ve fazlarının saflığı XRD desenleri ile gösterilmiştir. Katalizör içerisinde YTZ ve $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ olmak üzere iki farklı faz gözlenmiştir. ZnFe_2O_4 fazı ile Fe_3O_4 pikleri birbiri ile çakıştığı için ikisinin de bulunma olasılığı ele alınmıştır.



Şekil 7.16 Kalsine 10Fe2Zn-1K(PVA)/YTZ katalizörünün XRD deseni

Bu çalışmada, Fischer-Tropsch reaksiyonu üzerinden olefin üretimine imkân verecek dönüşümü ve seçiciliği yüksek zirkonya destekli demiz bazlı katalizör geliştirilmiştir. Yüksek ısıl dayanımı ve stabilitesi nedeniyle tercih edilen zirkonya destekli malzemeleri kullanarak yüksek performanslı katalizör geliştirilmiş ve geliştirilen katalizörlerde, zirkonya, aktif metal ve promotör arasındaki ilişki, çeşitli karakterizasyon ve aktivite test çalışmaları yardımıyla incelenmiştir. Geliştirilen katalizörlerde yüksek termal kararlılık, kükürde karşı yüksek direnç, reaksiyon sırasında kararlılık, yüksek aktivite ve olefin seçiciliği aranmıştır.

Katalizör hazırlama sırasında aktif metal olarak Fe ve aktif metalin kararlılığını ve kükürde karşı direncini artırmak için destek malzemesi olarak kükürde ve termal işlemlere yüksek dayanım gösteren hazır olarak temin edilen Si katkılı tetragonal ve monoklinik zirkonya, Y katkılı tetragonal zirkonya ve Ce katkılı tetragonal zirkonya kullanılmıştır.

Katalizör çalışması sırasında; katalizörün yapısal özelliklerine etki eden hazırlama yöntemi, promotör içeriği/miktarı, yüzey aktif madde kullanımı ve reaksiyon sürecini etkileyen ısıl işlemler değerlendirilmiştir. Bu kapsamda; hazırlama sırasında kullanılan çözücünün, kalsinasyon sıcaklığının, indirgenme sıcaklığının, Cu, Zn, Mn, K, Na ve Ce promotörlerinin, PVA kullanımının ve reaksiyon koşullarının katalizörün performansına etkisi incelenmiştir. Hazırlanan katalizörlere çeşitli karakterizasyon testleri (TPR, SEM, XRD ve BET yüzey alanı ölçümü) yapılarak seçilen parametrelerin etkileri incelenmiştir.

İlk olarak katalizör hazırlama sırasında kullanılan su ve etanol çözücülerinin katalizör yapısına ve performansa etkisi karşılaştırılmıştır. Sonuçlar genel olarak incelendiğinde su ile hazırlanan katalizörler daha büyük BET yüzey alanı (Tablo 7.2) ve daha yüksek performans (Tablo 7.3) göstermiştir. Katalizör hazırlama sırasında kullanılan çözücünün katalizörün Fe dağılımı ve boyutu üzerinde etkisi olabileceği bilinmektedir. Bu sebepten farklı çözücüler ile hazırlanan katalizörler

farklı aktiviteler gösterebilmektedir. Su kullanılarak sentezlenen katalizörler genel olarak daha iyi performans göstermiş olsa da çözücünün önemli bir etkisi olmadığı da görülmüştür. Bu sebepten sonraki çalışmalarda çözücü olarak su kullanılmıştır.

Kalsinasyon ve indirgeme sıcaklığının 10Fe/MZ ve 10Fe/TZ katalizörlerinin performansına etkisini incelemek için 3 farklı kalsinasyon sıcaklığı (550 °C, 650 °C ve 750 °C) ve iki farklı indirgeme sıcaklığı (400 °C ve 500 °C) kullanılmıştır. Bu sonuçlara göre MZ (m-ZrO₂) ve TZ (t-ZrO₂) destekli demir katalizörleri için farklı FTO sonuçları elde edilmiştir. Öncelikle farklı kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edilen katalizörlerin indirgenme davranışını belirlemek için TPR, faz içeriklerini belirlemek için XRD ve yüzey alanını belirlemek için BET çalışmaları yapılmıştır. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile BET yüzey alanlarının küçüldüğü, Fe kristal boyutunda artış olduğu (Tablo 7.5), indirgenmenin başlaması için gerekli aktivasyon enerjisinin yükseldiği (Şekil 7.2) ve tüm katalizörlerde kalsinasyon sonrası FeNO₃ öncülünün Fe₂O₃'e dönüşmüş olduğu (Tablo 7.1) görülmüştür. Kalsinasyon sıcaklığının farklı indirgenme sıcaklıklarında performansa etkisini incelediğimizde 400 °C'de indirgenen MZ destekli demir katalizörleri aktivitelerine göre MZ7>MZ5>MZ6, TZ destekli demir katalizörleri de aktivitelerine göre TZ5>TZ6>TZ7 şeklinde (Tablo 7.6) sıralanabilirken 500 °C'de indirgenen MZ destekli demir katalizörleri aktivitelerine göre MZ7> MZ5>MZ6, TZ destekli demir katalizörleri de aktivitelerine göre TZ7>TZ6>TZ5 şeklinde (Tablo 7.7) sıralanmıştır. Bu sonuçlara göre MZ destekli katalizörler için artan Fe kristal boyutu ve artan kalsinasyon sıcaklığı indirgenme sıcaklığından bağımsız olarak performansı artırabilirken, TZ destekli katalizörler indirgenme sıcaklığına bağlı olarak zıt davranışlar sergilese de 400 °C'de indirgendiğinde ve 550 °C'de kalsine edildiğinde daha yüksek performans göstermiştir (Tablo 7.8). Kalsinasyon sıcaklığının artışına bağlı olarak katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimler sonuçları etkilemektedir.

Farklı kalsinasyon sıcaklığında kalsine edilen 10Fe/MZ ve 10Fe/TZ katalizörleri arasında en yüksek performansı gösteren MZ7 ve TZ5 katalizörlerine farklı reaksiyon koşullarının etkisi, her iki indirgenme sıcaklığı için de incelenmiştir (Tablo 7.9). Sonuçlar genel olarak incelendiğinde artan basınç (T34P20) MZ

destekli katalizörler için dönüşümü %900'den fazla artırırken TZ destekli katalizörler için CO dönüşümünü %150'den fazla artırabilmektedir. Düşen sıcaklık (T30P20) ise MZ destekli katalizör için dönüşümü %15'ten fazla artırırken TZ destekli katalizörler için %15'ten daha fazla düşürebilmektedir.

10 ppm'lik H₂S gazının beslenmesi ile (T30P20S) 500 °C'de indirgenen katalizörde MZ7 ve TZ5 için sırası ile %49 ve %13'lük bir deaktivasyon gözlenirken 400 °C'de indirgenen her iki katalizör için yaklaşık %3'lük bir deaktivasyon gözlenmiştir. Ancak dönüşümlerdeki düşüşün seviyesinin çok yüksek olmadığı ve indirgenme sıcaklığının kükürt toleransı ile bir ilişkisi olabildiği görülmüştür. Yüksek deaktivasyon gözlenmemesi demir ve zirkonya arasındaki etkileşimle ilişkilendirilmiştir. Her iki indirgenme sıcaklığında da basıncın artışına bağlı olarak dönüşümün artmasıyla birlikte TZ5 ve MZ7 katalizörleri için sırası ile olefin seçiciliği yaklaşık olarak %40 ve %10'luk bir düşüş göstermiştir ve sıcaklığın düşmesi ile olefin seçiciliğinde görülen artış H₂S beslenmesi ile daha da artarak her iki katalizör için de yaklaşık %34-37 seviyesine ulaşmıştır. Farklı reaksiyon koşulları ile yapılan çalışmalar sonucunda en yüksek O/P oranları MZ7 için sadece 10 bar basınçta (T34P10) görülürken TZ5 için önemli bir değişim olmadığı görülmüştür (Tablo 7.10, Tablo 7.11, Tablo 7.12 ve Tablo 7.13). Tüm sonuçlar karşılaştırıldığında kükürt karşısında en yüksek dayanımı gösteren 400 °C'de indirgenen katalizörler arasında 10 barda (T34P10) en yüksek performansı TZ5 katalizörü göstermiştir. Katalizörlerin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak kok oluşumu değişebilmektedir. Bu katalizörler arasında MZ7 ve TZ5 kükürde karşı yüksek dayanımlı olması yanında en az kok içeren katalizörler olduğu da gözlenmiştir. Bunun yanında zirkonya destekli katalizörlerin performansı kükürttten çok fazla etkilenmediği için promotör çalışmalarında katalizörlerin kükürt toleransı incelenmemiştir.

400 °C'de indirgenerek hazırlanan katalizörler arasında yüksek performans gösteren TZ5 ve MZ5 ile aynı koşullarda işlem gören %10 Fe yüklü olan Ce ve Y katkılı zirkonya destekli katalizörlerin birbiriyle karşılaştırılması yapılmıştır (Tablo 7.15). Bu çalışma sonucunda katalizörler aktivitelerine göre 10Fe/TZ > 10Fe/CTZ > 10Fe/YTZ > 10Fe/MZ şeklinde sıralanmaktadır. Bu

sonuçlara göre yüzey alanı daha büyük olan ve daha kolay indirgenen katalizörler daha yüksek aktivite göstermiştir. (Tablo 7.2, Tablo 7.5, Tablo 7.14, Şekil 7.2 ve Şekil 7.5). Olefin seçiciliği açısından incelendiğinde ise seçiciliğine göre katalizörler $10\text{Fe}/\text{YTZ} > 10\text{Fe}/\text{CTZ} > 10\text{Fe}/\text{TZ} > 10\text{Fe}/\text{MZ}$ şeklinde sıralanmaktadır. Bu sonuca göre olefin seçiciliği Fe kristal boyutu küçüldükçe artmaktadır (Tablo 7.5 ve Tablo 7.14).

Farklı özelliklerde olan tetragonal zirkonya destekleri kullanılarak hazırlanan Fe katalizörlerinin indirgenme, kararlılık ve seçicilik özelliklerini iyileştirmek için Mn, Cu, Zn, K ve Na promotörleri kullanılmıştır. Yöntem olarak ise; emdirme, çöktürme ve PVA varlığında hazırlama teknikleri uygulanmıştır. İlk olarak Fe-metal (Cu, Zn ve Mn) çiftini hazırlarken birlikte emdirme yöntemi ya da birlikte çöktürme yöntemi kullanılmış ve promotör olarak eklenecek metal miktarı ağırlıkça %2 oranına göre belirlenmiştir. Daha sonra üzerlerine ayrı ayrı (sequential) emdirme ile ağırlıkça %1 oranında promotör (Cu, Zn, Mn, Cu ve Ce) yüklemeleri yapılmıştır.

Performansın ve olefin seçiciliğinin iyileştirilmesi için, en yüksek performansı gösteren tetragonal destekleri kullanılarak, farklı etkinlikleri olan promotörler yardımı ile çeşitli katalizör kombinasyonları hazırlanmıştır. İlk olarak Cu, Zn ve Mn promotörleri sırası ile indirgenme, sinterleşme ve karbür oluşum hızını artırmak için birinci promotör olarak kullanılmıştır [13, 46]. Bu çalışma sonucunda hazırlanan katalizörler performansına göre $10\text{Fe}/\text{TZ} > 10\text{Fe}_2\text{Zn}/\text{TZ} > 10\text{Fe}_2\text{Mn}/\text{TZ} > 10\text{Fe}_2\text{Cu}/\text{TZ}$ ve olefin seçiciliğine göre $10\text{Fe}_2\text{Cu}/\text{TZ} > 10\text{Fe}_2\text{Zn}/\text{TZ} > 10\text{Fe}_2\text{Mn}/\text{TZ} > 10\text{Fe}/\text{TZ}$ şeklinde sıralanmaktadır. Bu sonuçlar incelendiğinde, indirgenmeyen ve aktif metal kaybına sebep olmayan ZnFe_2O_4 fazının Mn ve Cu ile karşılaştırıldığında daha yüksek aktivite göstermesine katkı sağladığı düşünülmektedir. Aynı zamanda, Mn promotörünün Fe ve destek arasındaki etkileşimi azaltmasının, Zn yüklü katalizör ile yakın performans göstermesine katkı sağladığı görülmüştür [15]. Kullanılan promotörler arasında K promotörü katalizöre birinci veya ikinci promotör olarak eklenmektedir. Buradaki gerekçe, indirgenme özelliklerini ve Fe kristal boyutunu etkileyen sürecin performans üzerindeki etkisinin karşılaştırmasını yapmaktır. Potasyum birinci

promotör olarak eklendiğinde, zirkonyanın ve katalizörün yüzey özelliklerinden dolayı aktivitede düşüşlere sebep olduğu görülmüştür (Tablo 7.17). Bu nedenle, sonraki çalışmalarda ikinci promotör olarak eklenmiştir. K ikinci promotör olarak eklendiğinde katalizörün olefin seçiciliğini artıran karbür oluşumunu iyileştirdiği ve bu sebepten destek ile etkileşimi azalan ve indirgenmesi iyileşen katalizörlerde aktiviteyi de artırabildiği belirlenmiştir. K yerine yine alkali bir element olan Na katalizöre ikinci promotör olarak eklendiğinde aktivite üzerinde bir etkinliği olmadığı görülmüştür. Demir ve destek arasındaki etkileşimi minimuma indirmek için ayrıca katalizörlere üçüncü promotör olarak Mn, Zn, Ce ve Cu eklenmiştir [14].

Farklı destekler kullanılarak hazırlanan katalizörler üzerinde yapılan diğer incelemeler sonucunda destek yapısının ve içeriğinin katalizörün kok içeriği ve performansı üzerinde önemli bir etkisi olduğu da görülmüştür. Si katkılı tetragonal destek ile hazırlanan katalizörlerin çok hızlı koklaştığı ve parafin seçiciliklerinin çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Serya katkılı tetragonal destek (CTZ) ve itriya katkılı tetragonal destek (YTZ) ile hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinin ve olefine olan seçiciliklerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Ancak serya katkılı tetragonal destek ile hazırlanan katalizörün yaklaşık 15 saat sonra dönüşümleri kademeli olarak düşmeye başlamıştır. İtriya katkılı tetragonal destek ile hazırlanan katalizörler ise kararlılıklarını korumuşlardır. Bu sebepten promotör çalışmalarının çoğu YTZ desteği kullanılarak yapılmıştır.

Promotör çalışmaları sonucunda Cu, Zn, Mn ve Ce promotörleri kullanılarak hazırlanan farklı kombinasyonda olan itriya destekli katalizörler farklı ama yakın aktivite, seçicilik ve O/P oranları göstermiştir. Cu, katalizörün ömrünü düşürürken Mn, Zn'ya göre, kok oluşumunu artırmakta Ce dönüşümü bir miktar düşürerek seçiciliği olefine kaydırmakta ve Zn ise katalizörün ömrünü uzatırken seçiciliği de olefine kaydırarak en yüksek olefin seçiciliğini göstermektedir. Bu sebepten sonraki çalışmaların çoğu Zn promotörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Katalizörlerin sentez yöntemine göre karşılaştırılması sonucunda çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörün O/P oranı daha yüksek olurken, aktivitesi tüm tetragonal destekli katalizörler arasından en düşük değere ulaşmıştır.

Tüm çalışmalar incelendiğinde; promotör yüklenmesinin olefin seçiciliklerini olumlu etkilediği, destekler arasından itriya katkılı zirkonyanın koklaşma ve deaktivasyon açısından katalizörlerin dayanıklılığını ve performansını artırdığı görülmüştür. Cu promotörü dönüşümleri artırabilirken reaksiyon ürünlerini daha çok parafine kaydırmaktadır. Mn promotörü hem dönüşümü hem de olefin seçiciliğini artırırken koklaşma sürecini hızlandırabilmektedir. Zn promotörü ise dayanıklılık, performans ve olefin seçiciliği açısından istenen değerlere en yakın sonuçları göstermiştir. Na, K promotöründen daha yüksek O/P oranı göstermesine rağmen aktivite üzerinde hiçbir etkisi olmamıştır. Ce beklenen performansa ulaşamamıştır ve koklaşma sürecini hızlandırmıştır. Çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörün dönüşümü düşerken O/P oranı artmıştır. Çöktürme yöntemi ile hazırlanan zirkonya destekli katalizörlerin, hazırlanma sırasında kullanılan farklı çöktürme koşulları ile performansları iyileştirilebilmektedir.

Testleri yapılan tüm katalizörler, %30'un üzerinde dönüşüm olup olmasına göre ve O/P oranının yüksek olup olmasına göre değerlendirilmiştir. Bu doğrultuda, yüksek performansla birlikte yüksek kararlılık gösteren katalizörler dikkate alınmıştır. Bu katalizörler O/P oranlarına göre $10\text{Fe}_2\text{Mn}-1\text{K}-1\text{Zn}/\text{Yt}-\text{ZrO}_2 > 10\text{Fe}_2\text{Zn}-1\text{K}/\text{Yt}-\text{ZrO}_2 > 10\text{Fe}_2\text{Zn}-1\text{K}-1\text{Cu}/\text{Yt}-\text{ZrO}_2 > 10\text{Fe}_2\text{Mn}-1\text{K}/\text{Yt}-\text{ZrO}_2$ şeklinde sıralanmaktadır.

Promotör yüklü katalizörlerin 3 farklı reaksiyon koşulu altındaki davranışları da test edilmiştir. Bu koşullar sırası ile: 1. koşul = 340 °C, 10 bar; 2. koşul = 340 °C, 20 bar ve 3. koşul = 300 °C, 20 bar şeklindedir. Değişen reaksiyon koşulları en çok katalizörlerin parafine olan seçiciliği ile %CO dönüşümünü etkilediği görülmüştür. Artan basınç dönüşümle paralel olarak parafine seçiciliği artırırken düşen sıcaklık parafine olan seçiciliği bir miktar düşürmektedir. Ancak en yüksek O/P oranına 1. koşulda ulaşılmıştır.

Promotör kullanılarak hazırlanan katalizörlere sıralı bir şekilde uygulanan farklı reaksiyon koşulları ürün dağılımlarını ve dönüşümleri farklı etkilemiştir. Yüksek basınçta gerçekleştirilen testler de seçicilik parafine kaydığı için düşük O/P değerlerine ulaşılmıştır. O/P ve dönüşüm açısından en yüksek performansa 10 bar ve 340 °C'de ulaşılmıştır.

Katalizörün morfolojisini değiştirerek, reaksiyon koşulları üzerindeki etkisini incelemek için farklı oranlarda PVA kullanılmış, bu amaçla farklı hazırlama yöntemleri ve prosedürleri kullanılarak uygun olan PVA oranı, hazırlama prosedürü ve yöntemi belirlenmiştir. Bu doğrultuda %5 oranında PVA kullanılarak emdirme yöntemi ile hazırlanan FeZn-K/YTZ katalizörü farklı indirgenme ve reaksiyon koşulları altında test edilerek incelenmiştir. Bu inceleme sırasında FT test sistemi kullanılmıştır. Bu inceleme sonucunda katalizörlerin, her bir reaksiyon koşulu için farklı bir aktivite, olefin seçiciliği ve kararlılık gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre reaksiyon basıncına bağlı olarak artan aktivite ile olefin seçiciliği artmakta ve O/P oranı değişmeden kalmaktadır. İndirgenme süresinin artışının aktiviteyi ve olefin seçiciliğini artırdığı ve reaksiyon başlangıcında uygulanan reaksiyon basıncının katalizörün deaktivasyon sürecini etkilediği keşfedilmiştir. Buna göre reaksiyon basıncının yüksek olması koklaşmadan kaynaklı deaktivasyon sürecini yavaşlatmaktadır (Şekil 7.15).

Kükürde karşı yüksek direnci olan zirkonya destekli katalizörlerin; farklı oranlarda Fe ve promotör yüklemeleri yaparak, farklı termal işlemler ve hazırlama yöntemleri kullanarak geliştirilebileceği bu çalışmada gösterilmiştir. Aynı zamanda, geliştirilen söz konusu katalizörlerin FTO prosesi sırasındaki operasyon parametreleri, maksimum olefin verimini sağlayacak şekilde, bu çalışma dahilinde, optimize edilmiştir. Bununla birlikte, katalizör desteğinin yapısının ve içeriğinin de seçicilik, dönüşüm ve katalizör ömrü üzerinde önemli bir etkisi olduğu gösterilmiştir. İttriyanın olefin seçiciliği ve katalizör ömrü üzerinde gösterdiği davranış daha da geliştirilmelidir.

-
- [1] Beşergil, B. (2007), “Hampetrolden Petrokimyasallara, El Kitabı”, Tükelmat Yayıncılık.
- [2] Torres Galvis, H., & de Jong, K. (2013) “Catalysts for Production of Lower Olefins from Synthesis Gas: A Review”, ACS Catalysis, 3(9), 2130-2149.
- [3] Mercan, D. (2012), “Manganoksit, kobaltoksit, gümüş ve nikel içeren farklı destekli katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonu”, Gazi Üniversitesi
- [4] VAN DER LAAN, G., & BEENACKERS, A. (1999), “Kinetics and Selectivity of the Fischer–Tropsch Synthesis: A Literature Review”, Catalysis Reviews, 41(3-4), 255-318.
- [5] Abbas, M. (2020), “Hierarchical Porous Spinel MFe₂O₄ (M: ¼Fe, Zn, Ni And Co) Nanoparticles: Facile Synthesis Approach And Their Superb Stability And Catalytic Performance In Fischer-Tropsch Synthesis”, State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Tayvan
- [6] Kırıcı, E. (2017), “İzobütan dehidrojenasyonu için katalizör sentezi ve karakterizasyonu”, Gazi Üniversitesi.
- [7] Ma, C., Chen, Y., & Chen, J. (2015), “Surfactant-Assisted Preparation of FeCu Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis”, Journal Of The Brazilian Chemical Society.
- [8] Van den Berg, F., Crajé, M., van der Kraan, A., & Geus, J. (2003), “Reduction behaviour of Fe/ZrO₂ and Fe/K/ZrO₂ Fischer–Tropsch catalysts”, Applied Catalysis A: General, 242(2), 403-416.
- [9] Akinbingöl, H. B. (2011), “Seçici karbon monoksit oksidasyonu kinetiğinin gümüş, kobaltoksit, manganoksit katkılı seryum oksit / zirkonyum oksit içeren katalizörler üzerinden incelenmesi”, Gazi Üniversitesi.
- [10] Enache, D. (2004), “Differences in the characteristics and catalytic properties of cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts supported on zirconia and alumina”, Applied Catalysis A: General, 268(1-2), 51-60.
- [11] Charquet, D. (2002), “Phase constitution and steam corrosion resistance of binary Zr–S alloys”, Journal Of Nuclear Materials, 304(2-3), 246-248.
- [12] Türkoglu, P. (2017), “Zirkonyanın dayanımı ve yüzey özellikleri”, Journal of Medical Sciences.
- [13] Li, S., Li, A., Krishnamoorthy, S., & Iglesia, E. (2001), “Effects of Zn, Cu, and K promoters on the structure and on the reduction, carburization, and catalytic behavior of iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts”, Catalysis Letters Vol. 77, No. 4, 200.

- [14] Badoga, S., Kamath, G., & Dalai, A. (2020), "Effects of promoters (Mn, Mg, Co and Ni) on the Fischer-Tropsch activity and selectivity of KCuFe/mesoporous-alumina catalyst", *Applied Catalysis A: General*, 607, 117861.
- [15] Wang, X., Zhang, C., Chang, Q., Wang, L., Lv, B., & Xu, J. et al. (2020), "Enhanced Fischer-Tropsch synthesis performances of Fe/h-BN catalysts by Cu and Mn", *Catalysis Today*, 343, 91-100.
- [16] Zhang, H., Zhang, H., Qian, W., Wu, X., Ma, H., Sun, Q., & Ying, W. (2020), "Sodium modified Fe-Mn microsphere catalyst for Fischer-Tropsch synthesis of light olefins", *Catalysis Today*, 388-389, 199-207.
- [17] Pérez-Alonso, F., Herranz, T., Rojas, S., Ojeda, M., López Granados, M., & Terreros, P. et al. (2007), "Evolution of the bulk structure and surface species on Fe-Ce catalysts during the Fischer-Tropsch synthesis", *Green Chem.*, 9(6), 663-670.
- [18] Al-Dossary, M., & Fierro, J. (2015), "Effect of high-temperature pre-reduction in Fischer-Tropsch synthesis on Fe/ZrO₂ catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 499, 109-117.
- [19] Gürünlü, B. (2012), "Fischer Tropsch Sentezi İçin Zeolit Destekli Demir Katalizörlerin Geliştirilmesi", İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, İstanbul
- [20] Hou, Y., Li, J., Qing, M., Liu, C., & Dong, W. (2020), "Direct synthesis of lower olefins from syngas via Fischer-Tropsch synthesis catalyzed by a dual-bed catalyst", *Molecular Catalysis*, 485, 110824.
- [21] Tamzok, N. (2019), "Türkiye'nin enerji görünümü".
- [22] Perry, R., & Hays, M. (1999), "Perry's chemical engineers' handbook", McGraw-Hill.
- [23] Sandy, M. Sc. & Lama, M. G. (2018), "Functionalization of Porous Carbon Materials with Heteroatoms and Application as Supports in Industrial Heterogeneous Catalysis".
- [24] Lassi, U. (2003), "Deactivation correlations of pd/rh three-way catalysts designed for euro iv emission limits", Department of Process and Environmental Engineering, University of Oulu.
- [25] Şenol, N. (2010), "Doğal gazdan hidrojen üretimi için katalizör geliştirilmesi", Ankara Üniversitesi.
- [26] Wang, C., Xu, L., & Wang, Q. J. (2003), "Review of Directly Producing Light Olefins via CO Hydrogenation", *Journal of natural gas chemistry*, 12(1), 10-16.
- [27] Davis, B., & Ocelli, M. (2016), "Fischer-Tropsch synthesis, catalysts, and catalysis".
- [28] Usluoğlu, A. (2006), "Katı asit katalizörlerin yüzey asitlik özelliklerinin belirlenmesi", İstanbul Üniversitesi

- [29] Burgun, U. (2019), "Potasyum ve çinko metallerinin TiO₂ destekli demir katalizörüne eklenmesinin fischer tropsch sentezi ile hafif olefin üretimine etkilerinin araştırılması", İstanbul Teknik Üniversitesi
- [30] Wu, X., Qian, W., Ma, H., Zhang, H., Liu, D., Sun, Q., & Ying, W. (2019), "Li-decorated Fe-Mn nanocatalyst for high-temperature Fischer–Tropsch synthesis of light olefins", *Fuel*, 257, 116101.
- [31] Gu, B., He, S., Peron, D., Strossi Pedrollo, D., Moldovan, S., & Ribeiro, M. et al. (2019), "Synergy of nanoconfinement and promotion in the design of efficient supported iron catalysts for direct olefin synthesis from syngas", *Journal Of Catalysis*, 376, 1-16.
- [32] Davidson, A., Gibson, E., Cibir, G., van Rensburg, H., Parker, S., Webb, P., & Lennon, D. (2020), "The application of inelastic neutron scattering to investigate iron-based Fischer-Tropsch to olefins catalysis", *Journal Of Catalysis*, 392, 197-208.
- [33] Nie, C., Zhang, H., Ma, H., Qian, W., Sun, Q., & Ying, W. (2019), "Effects of Ce Addition on Fe–Cu Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis", *Catalysis Letters*, 149(5), 1375-1382.
- [34] Baranak, M. (2014), "Development Of Alternative Fischer-Tropsch Catalysts for Conversion Of Synthesis Gas Into Liquid Fuels", İstanbul Üniversitesi.
- [35] Fratalocchi, L. (2020), "Adoption of 3D printed highly conductive periodic open cellular structures as an effective solution to enhance the heat transfer performances of compact Fischer-Tropsch fixed-bed reactors", Politecnico di Milano, Dipartimento di Energia, Italya.
- [36] Wang, H., & Lu, J. (2020), "A Review on Particle Size Effect in Metal-Catalyzed Heterogeneous Reactions", *Chinese Journal Of Chemistry*, 38(11), 1422-1444.
- [37] Masudi, A., Jusoh, N., & Muraza, O. (2020), "Opportunities for less-explored zeolitic materials in the syngas-to-olefins pathway over nanoarchitected catalysts: a mini review", *Catalysis Science & Technology*, 10(6), 1582-1596.
- [38] Ma, C., Dong, G., & Chen, J. (2017), "Effect of PVA Concentration on Structure and Performance of Precipitated Iron-Based Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis", *Journal Of The Brazilian Chemical Society*.
- [39] Lyu, S., Wang, L., Li, Z., Yin, S., Chen, J., & Zhang, Y. et al. (2020), "Stabilization of ε-iron carbide as high-temperature catalyst under realistic Fischer–Tropsch synthesis conditions", *Nature Communications*, 11(1).
- [40] Gu, H., Ding, J., Zhong, Q., Zeng, Y., & Song, F. (2019), "Promotion of surface oxygen vacancies on the light olefins synthesis from catalytic CO₂ hydrogenation over Fe K/ZrO₂ catalysts", *International Journal Of Hydrogen Energy*, 44(23), 11808-11816.

- [41] Zhang, X., Su, H., Zhang, Y., & Gu, X. (2016), "Effect of CeO₂ promotion on the catalytic performance of Co/ZrO₂ catalysts for Fischer–Tropsch synthesis", *Fuel*, 184, 162-168.
- [42] Reddy, C., Reddy, I., Shim, J., Kim, D., & Yoo, K. (2018), "Synthesis and structural, optical, photocatalytic, and electrochemical properties of undoped and yttrium-doped tetragonal ZrO₂ nanoparticles", *Ceramics International*, 44(11), 12329-12339.
- [43] Kogler, M., Köck, E. M., Vanicek, S., Schmidmair, D., Götsch, T., Stöger-Pollach, M., Hejny, C., Klötzer, B., & Penner, S. (2020), "Enhanced Kinetic Stability of Pure and Y-Doped Tetragonal ZrO₂", *Innsbruck Üniversitesi*.
- [44] Gong, W., Ye, R., Ding, J., Wang, T., Shi, X., & Russell, C. et al. (2020), "Effect of copper on highly effective Fe-Mn based catalysts during production of light olefins via Fischer-Tropsch process with low CO₂ emission", *Applied Catalysis B: Environmental*, 278, 119302.
- [45] Yang, S., Lee, S., Kang, S., Han, S., Jun, K., Lee, K., & Kim, Y. (2019), "Linear α -olefin production with Na-promoted Fe–Zn catalysts via Fischer–Tropsch synthesis", *RSC Advances*, 9(25), 14176-14187.
- [46] Wang, H., Yang, Y., Xu, J., Wang, H., Ding, M., & Li, Y. (2010), "Study of bimetallic interactions and promoter effects of FeZn, FeMn and FeCr Fischer–Tropsch synthesis catalysts", *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 326(1-2), 29-40. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.04.009>
- [47] Huang, S., Liu, C., Chen, Y., Hong, J., Zhao, Y., Zhang, Y., & Li, J. (2020), "The effect of Mn on the performance of MCF-supported highly dispersed iron catalysts for Fischer–Tropsch synthesis", *Catalysis Science & Technology*, 10(2), 502-509.
- [48] Kılıçarslan, Ç. S., Doğan, M., & Doğu, T. (2014), "İzobütan Dehidrojenasyonu İçin Ca-Cr-Mcm-41 Katalizörlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu", *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 29(3).
- [49] Hargreaves, J., (2016), "Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts", *Catalysis, Structure & Reactivity*, vol. 2, no. 1-4, pp. 33-37.
- [50] Ma, Z., Zhou, C., Wang, D., Wang, Y., He, W., Tan, Y., & Liu, Q. (2019), "Co-precipitated Fe-Zr catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of lower olefins (C₂O ~ C₄O): Synergistic effects of Fe and Zr", *Journal Of Catalysis*, 378, 209-219.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirisi

1. İleri Kimya Dünya Kongresi (2nd Advanced Chemistry World Congress)/Online Sunum

Proje

1. TÜBİTAK destekli, 217M105 numaralı “Temizlenmiş Sentez Gazından Hafif Olefin Üretimine Yönelik Katalizör ve Proses Geliştirilmesi” projesi

