

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**FİSCHER-TROPSCH İLE HAFİF OLEFİN ÜRETİMİ PROSESİ İÇİN
KİNETİK MODELLEME VE OPTİMİZASYON ÇALIŞMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selin ERTUNAN GÜMÜŞBOĞA

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2023

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**FİSCHER-TROPSCH İLE HAFİF OLEFİN ÜRETİMİ PROSESİ İÇİN
KİNETİK MODELLEME VE OPTİMİZASYON ÇALIŞMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Selin ERTUNAN GÜMÜŞBOĞA
(506191024)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Gamze GÜMÜŞLÜ GÜR

HAZİRAN 2023

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506191024 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Selin ERTUNAN GÜMÜŞBOĞA, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “FİSCHER-TROPSCH İLE HAFİF OLEFİN ÜRETİMİ PROSESİ İÇİN KİNETİK MODELLEME VE OPTİMİZASYON ÇALIŞMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi Gamze GÜMÜŞLÜ GÜR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Alper SARIOĞLAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Abdullah Zahid TURAN
TÜBİTAK MAM

Teslim Tarihi : 01 Mayıs 2023
Savunma Tarihi : 12 Haziran 2023





Güzel günler göreceğiz güneşli günler,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında değerli bilgi ve tecrübeleri ile bana rehberlik eden, saygıdeğer tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Gamze GÜMÜŞLÜ GÜR’e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca ihtiyaç duyduğum yardımları ve değerli arkadaşlıklarını benden esirgemeyen Yük. Müh. Melike Kamuran ONAT, Yük. Müh. Pınar ŞAKOĞLU, Yük. Müh. Utku BURGUN, Yük. Müh. Berna TOPRAK, Yük. Müh. Yasaman FALLAHİ, Yük. Müh. Deniz BİLGİN, Yük. Müh. Kerem BÜLBÜL ve Yük. Müh. Serhat SEZER’e içten teşekkürlerimi sunarım.

Benden desteğini esirgemeyen, attığım her adımda yanımda olan aileme, yol arkadaşım Bora’ya ve değerli dostlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2023

Selin ERTUNAN GÜMÜŞBOĞA
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR.....	5
2.1 Fischer Tropsch (FT) Prosesi	5
2.2 Fischer-Tropsch ile Olefin (FTO) Sentezi.....	8
2.3 Fischer-Tropsch Katalizörleri	9
2.3.1 Aktif bileşenler.....	10
2.3.2 Katalizör desteği	12
2.3.3 Katalizör promotörü.....	13
2.3.4 15Fe0.3Mn0.5K/αAl ₂ O ₃ -NP katalizörü	14
2.4 Fischer-Tropsch Proses Parametreleri.....	16
2.4.1 Reaksiyon sıcaklığı	16
2.4.2 Reaksiyon basıncı	17
2.4.3 H ₂ , CO, H ₂ O, CO ₂ kısmi basınçları	17
2.4.4 Boşluk hızı	18
2.4.5 Akış süresi.....	19
2.4.6 Katalizörün indirgenmesi	19
2.5 Fischer Tropsch Sentezi (FTS) Mekanizmaları	20
2.5.1 Karbür mekanizması	22
2.5.2 Alkil mekanizması	23
2.5.3 Alkenil mekanizması.....	25
2.5.4 Enol (oksijenat) mekanizması.....	26
2.5.5 CO ekleme mekanizması	27
2.6 Sugazı Oluşma Tepkimesi (WGS) Mekanizmaları	29
2.7 FTS Kinetiği.....	30
2.7.1 Toplam sentez gazı dönüşümü.....	33
2.7.2 WGS kinetiği.....	39
2.7.3 Hidrokarbon oluşum hızları	42
2.8 Optimizasyon Yöntemleri	45
3. DENEYSEL VE HESAPLAMALI ÇALIŞMALAR	49
3.1 Kullanılan Malzemeler	49
3.2 Katalizörün Hazırlanması.....	49
3.3 Yüksek Basıncılı Katalizör Performans Analiz Sistemi.....	50

3.4 Hesaplamalar	53
3.5 Kinetik Modelleme	55
3.6 Sistem Optimizasyonu.....	62
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	67
4.1 Proses Parametrelerinin Ürün Dağılımı Üzerine Etkileri	67
4.1.1 Sıcaklık etkisi	67
4.1.2 Basınç etkisi	75
4.1.3 GHSV etkisi	82
4.2 Kinetik Modelleme ve Optimizasyon Analizi	84
5. VARGILAR	99
KAYNAKLAR.....	101
ÖZGEÇMİŞ.....	107



KISALTMALAR

ASF	: Anderson Schulz Flory
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
CFB	: Circulating fluidized bed (Sirkülasyonlu akışkan yatak)
ER	: Eley-Rideal
FT	: Fischer Tropsch
FTO	: Fischer Tropsch ile olefin sentezi
FTS	: Fischer Tropsch synthesis (Fischer Tropsch sentezi)
GHSV	: Gas hourly space velocity (gaz boşluk hızı, sa^{-1})
HC	: Hydrocarbon (hidrokarbon)
HTFT	: High-temperature Fischer Tropsch (Yüksek sıcaklıkta Fischer Tropsch)
LHHW	: Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
LTFT	: Low-temperature Fischer Tropsch (Düşük sıcaklıkta Fischer Tropsch)
MSI	: Metal support interaction (Metal destek etkileşimi)
NP	: N-pentan
RDS	: Rate determining step (Hız belirleyici basamak)
SEM	: Scanning electron microscope (Taramalı elektron mikroskop)
TOS	: Time on stream (Akış süresi)
TPR	: Temperature-programmed reduction (Sıcaklık programlı indirgeme)
WGS	: Water gas shift (Sugazı oluşma tepkimesi)
XRD	: X-ray diffraction (X-ışını kırınımı/difraktometresi)



SEMBOLLER

α	: Zincir büyüme olasılığı
n	: Karbon mol katsayısı
m	: Hidrojen mol katsayısı
W_n/n	: n karbon sayılı ürünün ağırlık fraksiyonu
T	: Sıcaklık
P	: Basınç
V_{cat}	: Katalizör yatağı hacmi
Q	: Volumetrik akış hızı
N	: Molar akış hızı
k_i	: Alkil mekanizması için başlatma hız sabiti
k_{i2}	: Alkenil mekanizması için başlatma hız sabiti
k_p	: Alkil mekanizması için ilerleme hız sabiti
k_{p2}	: Alkenil mekanizması için ilerleme hız sabiti
k_{par}	: Parafin oluşumu için sonlandırma hız sabiti
k_{olf}	: Alkil mekanizması ile olefin oluşumu için sonlandırma hız sabiti
k_{olf2}	: Alkenil mekanizması ile olefin oluşumu için sonlandırma hız sabiti
k_f	: FTS reaksiyonu hız sabiti
k_w	: WGS reaksiyonu hız sabiti
k_b	: Koklaşma reaksiyonu hız sabiti
a	: Su inhibisyonu katsayısı
b	: Karbondioksit inhibisyonu katsayısı
K_{WGS}	: WGS reaksiyonu denge hız sabiti
R_f	: Hidrokarbonların oluşumu için genel FT reaksiyon hızı
R_w	: WGS reaksiyon hızı
R_b	: Koklaşma reaksiyon hızı
R_o	: Olefin oluşum hızı
R_p	: Parafin oluşum hızı
E_A	: Aktivasyon enerjisi
ΔH_α	: Adsorpsiyon entalpisi

Mn	: Manganez
Fe	: Demir
NO₃	: Nitrat
H₂O	: Hidrat
α-Al₂O₃	: Alfa Alümina
C₅H₁₂	: N-pentan
He	: Helyum
Ar	: Argon
K	: Potasyum
CO₂	: Karbondioksit
CO	: Karbonmonoksit
•	: Yüzey bileşeni
↑	: Artan değer
↓	: Azalan değer

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Farklı promotörlerin demir-mangan katalizörünün katalitik performansı üzerindeki etkileri	14
Çizelge 2.2 : Proses koşulları ve katalizör modifikasyonları ile Fischer Tropsch sentezinde seçicilik kontrolü.....	16
Çizelge 2.3 : Sentez gazından (CO ve H ₂) hidrokarbon sentezi için önerilen mekanizmalar.....	22
Çizelge 2.4 : Toplam sentez gazı tüketimi için önerilen FT reaksiyon hız denklemleri	33
Çizelge 2.5 : Demir katalizörleri üzerine yapılan FT kinetik çalışmaları.....	35
Çizelge 2.6 : Demir bazlı katalizörlerin kullanıldığı FTS çalışmalarına ait kinetik modeller	36
Çizelge 2.7 : WGS için önerilen genel reaksiyon hızı denklemleri.....	40
Çizelge 3.1 : Kullanılan kimyasallar, çözücüler ve gazlar	49
Çizelge 3.2 : Operasyon koşulları.....	52
Çizelge 3.3 : Hesaplanan kinetik parametreler	62
Çizelge 4.1 : 15Fe0.3Mn0.5K/ α -Al ₂ O ₃ -NP Katalizörü için FT performans testi sonuçları.....	68



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Fischer-Tropsch sentezinin genel dönüşüm prosesi.....	1
Şekil 2.1 : FTS aşamaları.....	6
Şekil 2.2 : ASF dağılım modeli.....	7
Şekil 2.3 : Sentez gazının hafif olefinlere dönüştürülmesine örnek prosesler.....	9
Şekil 2.4 : FTO katalizörü tasarımı.....	10
Şekil 2.5 : Petrol dışı karbon kaynaklarının sentez gazı yoluyla sıvı yakıtlara ve kimyasallara dönüştürülmesi.....	11
Şekil 2.6 : Reaksiyon öncesi (1) ve reaksiyon sonrası (2) 15Fe0,3Mn0,5K/ α -Al ₂ O ₃ -NP katalizörünün SEM görüntüleri.....	15
Şekil 2.7 : Kalış süresinin metan, C ₅ +, n-bütan ve 1-büten seçiciliği üzerindeki etkisi. (Katalizör:Co/TiO ₂ . T=473 K. P=2,0 MPa. H ₂ /CO=2,1. COdönüşümü:%9,5-72.).....	19
Şekil 2.8 : İndirgenme koşullarının Fe/Cu/K/SiO ₂ katalizörü üzerinden hidrokarbon ürün seçiciliklerindeki etkileri. T=250°C. P=1.,8 MPa. H ₂ /CO=0,67. $5,5 \times 10^{-4}$ N.m ³ .kg _{cat} ⁻¹ .s ⁻¹	20
Şekil 2.9 : Karbür mekanizmasının şematiği.....	23
Şekil 2.10 : Alkil mekanizmasına göre FTS hidrokarbon zincirlerinin başlatma ve ilerleme basamakları (a) yüzey metilen oluşumu, (b) başlatma basamağı, (c) başlatılan zincirin büyümesi, (d) ilerleme basamağı.	24
Şekil 2.11 : Alkil mekanizmasına göre FTS hidrokarbon zincirlerinin sonlandırılma basamağı (a) n-parafin ile sonuçlanan yüzey hidrür sonlandırma, (b) α -olefinler ile sonuçlanan β -hidrür eliminasyonu.....	25
Şekil 2.12 : Alkenil mekanizmasına göre Fischer-Tropsch sentezindeki reaksiyon basamakları (a) başlatma basamağı, (b) metilen eklenmesi ve izomerizasyon da dahil olmak üzere başlatılan zincirin büyümesi, (c) ilerleme basamağı/hidrokarbon zincirlerinin yayılması.....	26
Şekil 2.13 : Fischer-Tropsch sentezi enol mekanizması.....	27
Şekil 2.14 : Fischer-Tropsch sentezi CO ekleme mekanizması	28
Şekil 2.15 : Format türlerine dayanan WGS reaksiyon mekanizması	29
Şekil 2.16 : Doğrudan oksidasyon yoluyla WGS reaksiyon mekanizması	30
Şekil 3.1 : Katalizör hazırlama aşamaları	50
Şekil 3.2 : Yüksek basınçlı katalizör performans analiz sistemi	51
Şekil 3.3 : Kinetik modelin geliştirilme aşamaları	64
Şekil 3.4 : Toplam dönüşüm modeli.....	64
Şekil 3.5 : Ürün dağılımı modeli	65
Şekil 4.1 : GHSV=2250 sa ⁻¹ ve P=0,5/1,00 reaksiyon koşullarında, sıcaklığın (K) ürün dağılımı (mol/sa) üzerindeki etkisi	70
Şekil 4.2 : GHSV=2250 sa ⁻¹ ve P=0,5/1,00 reaksiyon koşullarında, sıcaklığın (K) ürün seçiciliği (%C) ve O/P oranları (C ₂₋₄) üzerindeki etkisi.....	72
Şekil 4.3 : Sıcaklığın (K); H ₂ ve CO dönüşümleri (%), FT (mol-HC/s.g-Fe) ve olefin (g-olefin-C/s.g-Fe) verimleri üzerindeki etkisi (@GHSV=2250 sa ⁻¹)	74

Şekil 4.4 : T=583.15 K, GHSV=1550/2250/3000 sa ⁻¹ reaksiyon koşullarında, basıncın (MPa) ürün dağılımları (mol/sa) üzerindeki etkisi.....	77
Şekil 4.5 : Basıncın (MPa), karbon bazında ürün seçicilikleri (%C) ve O/P oranları üzerindeki etkisi (@T=583.15 K)	79
Şekil 4.6 : Basıncın (MPa); reaktant dönüşümleri, FT (mol-HC/s.g-Fe) ve olefin (g-olefin-C/s.g-Fe) verimleri üzerindeki etkisi (@T=583.15 K)	81
Şekil 4.7 : GHSV'nin (sa ⁻¹); ürün dağılımı (mol/sa), reaktant dönüşümleri (%), ürün seçiciliği (%C), O/P oranları, FT (mol-HC/s.g-Fe) ve olefin (g-olefin-C/s.g-Fe) verimleri üzerindeki etkisi (@T=583.15 K).....	83
Şekil 4.8 : CO, H ₂ ve CO ₂ için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil modeli).....	84
Şekil 4.9 : H ₂ O, CH ₄ ve C ₅₊ ürünleri için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil modeli)	85
Şekil 4.10 : C ₂ ⁻ – C ₄ ⁻ olefin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil modeli)	85
Şekil 4.11 : C ₂ ⁻ – C ₄ ⁻ parafin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil modeli)	86
Şekil 4.12 : CO, H ₂ ve CO ₂ için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Dehidrejenasyon modeli)	86
Şekil 4.13 : H ₂ O, CH ₄ ve C ₅₊ ürünleri için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Dehidrejenasyon modeli)	87
Şekil 4.14 : C ₂ ⁻ – C ₄ ⁻ olefin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Dehidrejenasyon modeli)	87
Şekil 4.15 : C ₂ ⁻ – C ₄ ⁻ parafin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Dehidrejenasyon modeli)	88
Şekil 4.16 : CO, H ₂ ve CO ₂ için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil ve alkenil modeli).....	88
Şekil 4.17 : H ₂ O, CH ₄ ve C ₅₊ ürünleri için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil ve alkenil modeli)	89
Şekil 4.18 : C ₂ ⁻ – C ₄ ⁻ olefin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil ve alkenil modeli)	90
Şekil 4.19 : C ₂ ⁻ – C ₄ ⁻ parafin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil ve alkenil modeli)	90
Şekil 4.20 : CO, H ₂ ve CO ₂ için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Toplam karbon alkil ve alkenil modeli).....	91
Şekil 4.21 : H ₂ O, CH ₄ ve C ₅₊ için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Toplam karbon alkil ve alkenil modeli).....	91
Şekil 4.22 : C ₂ ⁻ – C ₄ ⁻ olefin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Toplam karbon alkil ve alkenil modeli).....	92
Şekil 4.23 : C ₂ ⁻ – C ₄ ⁻ parafin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Toplam karbon alkil ve alkenil modeli).....	92
Şekil 4.24 : CO, H ₂ ve CO ₂ için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Koklaşma modeli)	93
Şekil 4.25 : CH ₄ ve C ₅₊ ürünleri için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Koklaşma modeli)	94
Şekil 4.26 : C ₂ ⁻ – C ₄ ⁻ olefin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Koklaşma modeli)	94
Şekil 4.27 : C ₂ ⁻ – C ₄ ⁻ parafin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Koklaşma modeli)	95

Şekil 4.28 : CO, H ₂ ve CO ₂ için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil ve alkenil mekanizmaları üzerinden toplam karbon koklaşma modeli)	95
Şekil 4.29 : CH ₄ ve C ₅₊ ürünleri için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil ve alkenil mekanizmaları üzerinden toplam karbon koklaşma modeli)..	96
Şekil 4.30 : C ₂ ⁻ – C ₄ ⁻ olefin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil ve alkenil mekanizmaları üzerinden toplam karbon koklaşma modeli)	96
Şekil 4.31 : C ₂ ⁻ – C ₄ ⁻ parafin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil ve alkenil mekanizmaları üzerinden toplam karbon koklaşma modeli)	97





FİSCHER-TROPSCH İLE HAFİF OLEFİN ÜRETİMİ PROSESİ İÇİN KİNETİK MODELLEME VE OPTİMİZASYON ÇALIŞMASI

ÖZET

Fischer Tropsch Sentezi (FTS), sentez gazını (CO ve H_2 karışımını) yüksek katma değerli kimyasallara veya temiz yakıtlara dönüştüren katalitik bir reaksiyondur. Petrol rezervlerinin giderek azalması ve alternatif enerji kaynaklarına olan talebin artması sebebiyle FTS; doğal gaz, kömür ve biyokütle gibi kaynaklardan sıvı yakıt üretmek için kullanılan yaygın bir proses haline gelmiştir. FT sentezinde atık ve biyokütleden elde edilen sentez gazı kullanıldığında, hem karbon döngüsüne hem de proses sürdürülebilirliğine katkı sağlanmaktadır. Günlük hayatımızda kullanılan birçok farklı ürün için hammadde olarak kullanılan hafif olefinler başta olmak üzere, yüksek katma değerli kimyasalların üretimi için CO_2 'yi bir karbon kaynağı olarak kullanmak, sanayi sektöründe CO_2 emisyonunun azaltılması adına umut verici yollardan biridir. Diğer yandan, Fischer-Tropsch ile olefin (FTO) sentezini ekonomik açıdan uygulanabilir kılmak için ürün seçiciliğini en üst düzeye çıkarabilecek verimli katalizörler ve ürün dağılımını açıklayabilen kapsamlı bir kinetik çalışma gerekmektedir. Bununla birlikte, geniş ürün yelpazesi ve farklı reaksiyon mekanizmalarına sahip olması FT reaksiyonu için uygun kinetik modelin tanımlanmasını sınırlandırmaktadır.

Bu tez çalışmasında “1003-Temizlenmiş Sentez Gazından Hafif Olefin Üretimine Yönelik Katalizör ve Proses Geliştirilmesi” başlıklı proje kapsamında ITU SENTEK Kataliz Laboratuvar’ında geliştirilen Al_2O_3 destekli FeMnK katalizörünün farklı koşullar altındaki FT reaksiyonu performansı ölçülmüştür. Elde edilen deneysel veriler MATLAB ortamında geliştirilen bir algoritmada kullanılarak kinetik modelleme ve optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Katalitik performans ölçümü için deneylerde yüksek basınç koşullarına dayanıklı sabit yataklı dikey boru tipi rektör kullanılmıştır. Yapılan deneylerde H_2/CO oranı yaklaşık olarak 2 civarında sabit tutulup farklı sıcaklık ($290\text{-}300\text{-}310\text{-}320^\circ\text{C}$), basınç ($5\text{-}10\text{-}15$ bar) ve debi ($3,10\text{-}3,59\text{-}4,08\text{-}4,50\text{-}6,00$ L/sa) koşullarında çalışılmıştır. GC analiz sistemi yardımı ile %CO dönüşümü, karbon bazlı seçicilik, olefin/parafin seçiciliği gibi parametrelerdeki değişim incelenmiştir. Yapılan kinetik çalışmalarda CO dönüşümünün yükselen basınç ve sıcaklıkla doğru orantılı, debi ile ters orantılı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Olefin/parafin seçicilik değerlerinin davranışları ise sugazı oluşma tepkimelerinden dolayı daha karmaşıktır.

MATLAB üzerinde belirlenen uygun iterasyon sayısı ve tolerans aralıklarında ode45 ve ode23 fonksiyonları kullanılarak çıkan akımdaki bileşenlerin mol/sa cinsinden hesaplandığı bir kinetik modelleme yapılmıştır. Bu model, hesaplanan veriler ile deneysel veriler arasındaki toplam hatayı minimuma indirmeye çalışan bir amaç fonksiyonu ile kombine edilmiştir. Kinetik modelde alkil ve alkenil mekanizmalarını takip ettiği varsayılan FT reaksiyonlarının yanı sıra, demir bazlı katalizör kullanılması sebebiyle sugazı oluşma tepkimesi de dikkate alınmıştır. Modellemenin ilk adımında, hidrokarbon ürün dağılımı dikkate alınmadan tek bir sıcaklık değerinde hesaplama

yapılmıştır. CO dönüşümü ve CO₂ oluşumunun hesaplanmasından sonra elde edilen karbon fazlası toplam hidrokarbonlara eşitlenmiştir. Optimizasyon aşamasında yine MATLAB üzerinde sırasıyla “gamultiobj” ve “fmincon” fonksiyonları aracılığıyla çok amaçlı genetik algoritma (Multiobjective genetic algorithm-MGA) ve kısıtlı doğrusal olmayan optimizasyon (Constrained nonlinear optimization-CNO) yöntemleri kullanılmıştır. MGA, doğrusal olmayan çok değişkenli amaç fonksiyonları için global optimum sonuca ulaşılabilmesinin yanı sıra, değişkenlere başlangıç değeri atanabilmesine de olanak sağlamaktadır. CNO ise, sınırlı değişkenler kümesi üzerindeki kısıtlamalara bağlı olarak doğrusal olmayan bir fonksiyonun en aza indirgenmesini sağlamaktadır. MGA ile kıyaslandığında daha düşük fonksiyon değeri vermektedir ancak başlangıç noktasına göre yerel minimumda takılma riski söz konusudur. Bu sebeple en doğru sonuca ulaşmak için Turan A.Z. ve ark. (2021) çalışmalarında da olduğu üzere, iki algoritmanın da kullanıldığı entegre bir yöntem uygulanmıştır. Değişkenlerin başlangıç değerleri yerel optimumdan kaçınmak için MGA ile belirlenmiş ve amaç fonksiyonunu en düşük hata değerine ulaştırabilmek için CNO ile minimize edilmiştir. Bu yöntem öncelikle tek bir sıcaklıktaki (583,15 K) deneysel ve hesaplanan verilerle hız sabitlerini (k) bulmak için kullanılmıştır. Bir sonraki adımda bu değerler başlangıç değerleri olarak kabul edilip tüm deney verileri için farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri hesaplanmıştır. Aynı adımlar tüm bileşenlerin aktivasyon enerjilerini hesaplamak için tekrar edilmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada, Gümüşlü Gür G. ve Atik Ö.’nün (2021) önceki çalışmalarında FTO performansı açısından verimli bulunan 15Fe0.3Mn0.5K/ α -Al₂O₃-NP katalizörü ile FT proses koşullarında yapılacak deneyler için uygun reaksiyon yollarını öngörebilecek ve böylece doğru kinetik modelin oluşturulmasına katkı sağlayabilecek bir model geliştirilmiştir. MATLAB üzerinde oluşturulan bu model, Turan A.Z. ve ark. (2021) çalışmalarında sunulan hibrit bir yöntem kullanılarak optimize edilmiş ve böylece her bir bileşenin spesifik hız sabitlerini (k) ve aktivasyon enerjilerini (Ea) tespit etme olanağı sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler : Fischer-Tropsch, hafif olefinler, ürün dağılımı, seçicilik, MGA, CNO, kinetik modelleme, optimizasyon

KINETIC MODELING AND OPTIMIZATION STUDY FOR LIGHT OLEFIN PRODUCTION PROCESS WITH FISCHER-TROPSCH

SUMMARY

The Fischer Tropsch Synthesis (FTS) is a catalytic reaction that converts synthesis gas (CO and H₂ mixture) into high-value-added chemicals or clean fuels. It involves converting synthesis gas, a mixture of carbon monoxide and hydrogen, into various hydrocarbon products using a catalyst. Due to a steady decline in oil reserves and increasing demand for alternative energy sources, the FTS has become a common process for producing liquid fuel from natural gas, coal, and biomass sources. When using synthesis gas derived from waste and biomass in FT synthesis, contributions are made to both the carbon cycle and process sustainability. It remains important today because of its potential to propose alternative production routes for industrially important chemicals such as light olefins. FTS products are used as raw materials in fiber, rubber, plastic, surfactant, detergent, lubricating oil, etc. manufacturing processes. Using CO₂ as a carbon source for the production of high-value-added chemicals, particularly light olefins used as raw materials for many different products in our daily lives, is one of the promising ways to reduce CO₂ emissions in the industrial sector. On the other hand, efficient catalysts that can maximize product selectivity, and a comprehensive kinetic study that can explain product distribution are required to make olefin (FTO) synthesis with Fischer-Tropsch economically viable.

The kinetic study of the FTS reaction is a significant step in designing, optimizing, and numerical simulation of industrial-scale processes. The fact that the FT has various reaction mechanisms and the production of numerous species simultaneously during the process causes complexity in identifying the correct kinetic model for the FT reaction. Therefore, many mechanisms for the formation of hydrocarbons on the surface of the FT catalyst have been proposed but no general judgment has been made on the mechanism of the FTS. The distribution of FTS products generally follows the Anderson-Schulz-Flory (ASF) model due to its polymerization mechanism. The ASF model benefits in predicting the distribution of products and identifying catalyst design. However, it cannot provide adequate prediction because of its limitations when it comes to studies targeting high olefin selectivity. On the other hand, emerging technologies and methods enable more detailed research and consequently the creation of more specific models. Due to these specs, it was assumed that explaining the FTS product distribution with the ASF model alone was not sufficient. Due to the fact that experimental method, operation conditions, reactor type and dimensions, reaction kinetics and thermodynamic limitations, and also physical properties such as molecular size, surface area, and porosity trigger complex reactions, all these parameters need to be considered in order to achieve high performance in FTS modeling.

This thesis study measured the FT reaction performance under different conditions of the FeMnK catalyst with Al₂O₃ support developed at the ITU SENTEK Catalysis

Laboratory as part of a project titled "1003-Developing the Catalyst and Process for the Production of Light Olefin from Cleaned Synthesis Gas". The experimental data obtained was kinetic modeling and optimization of the data using an algorithm developed in MATLAB environment. Experiments used a vertical pipe-type reactor with a fixed bed that relies on high-pressure conditions for catalytic performance measurement. In all experiments, the H_2/CO ratio was kept constant at approximately 2 and studied variations of different temperatures (290-300-310-320°C), pressures (5-10-15 bar), and flow rates (3.10-3.59-4.08-4.50-6.00 L/hr). With the help of the GC analysis system, parameters such as %CO conversion, carbon-based selectivity, and olefin/paraffin selectivity have been examined.

Kinetic studies have shown that CO conversion changes in proportion to rising pressure and temperature, in reverse proportion to the debit. The behavior of olefin/paraffin selectivity values is more complex due to water-gas shift reactions. In general, the effects of the WGS reaction are thought to be more pronounced due to less conversion at low pressure. In the case of only FTS reactions, the change in H_2 molar flow rate is expected to be approximately twice that of CO, considering the stoichiometric coefficients, while this difference decreases due to WGS reactions and it is observed that the molar changes of CO and H_2 are almost the same. Experimental data support the knowledge that product selectivity shifts to heavier hydrocarbons with increasing pressure in FT processes. In addition, in line with these data, it is seen that CO and H_2 values are inversely proportional to GHSV. This inference supports the hypothesis that with increasing GHSV value, the retention time will decrease, thus reducing the reactant transformations.

Kinetic modeling has been done where the components in the current generated using the ode45 and ode23 functions in the appropriate iteration count and tolerance intervals are calculated in terms of mol/h. This model is combined with an objective function that attempts to minimize the error by the correlation between calculated data and experimental data. Besides the chain growth reactions, which are assumed to follow the alkyl and alkenyl mechanisms, the water-gas shift reaction is also taken into account due to the use of iron-based catalysts. In the first step of modeling, a single temperature value of the hydrocarbon product was calculated to minimize the error without considering the distribution. The carbon surplus obtained after calculating CO conversion and CO_2 formation is equivalent to the total hydrocarbons.

In the optimization stage, the multiobjective genetic algorithm (MGA) and constrained nonlinear optimization (CNO) methods were used respectively on MATLAB through the "gamultiobj" and "fmincon" functions. MGA allows the global optimum results for nonlinear multivariate objective functions and the ability to assign initial values to variables. Thus, revisions made on the model can be tested more quickly and flexibly. CNO, however, allows a nonlinear function to be minimized based on constraints on a limited set of variables. It has a lower function value compared to the MGA, but there is a risk of a local minimal hang relative to the starting point. For this reason, an integrated method of using both algorithms was applied to achieve the most accurate results. The initial values of the variables are determined by the MGA to avoid the local optimum, and the objective function is minimized by the CNO to achieve the lowest error value. This method was primarily used to find rate constants (k) with experimental and calculated data at a single temperature (583.15 K). In the next step, these values are considered initial values, and all rate constants at different temperatures are calculated for all experimental data. The same steps have been repeated to calculate the activation energies of all components as well.

The most appropriate FTS (Rf) and WGS (Rw) reaction rate expressions were determined on the total carbon model using the above-mentioned hybrid method. In the first experiment, it was assumed that the FT product distribution reactions follow the alkyl mechanism. Although a successful pattern was obtained among the experimental data calculated for H₂, CO, and C₁-C₄ paraffin concentrations, the same success was not achieved for CO₂, H₂O, C₅H₁₂, C₆H₁₄, and olefin groups. In order to increase the calculated olefin values, the assumption is made that the alkyl and alkenyl mechanisms occur together. With this assumption, a significant improvement was observed in C₂⁻ – C₄⁻ paraffin group and C₂H₄ values, while no significant improvement was observed in C₃H₆, C₄H₈, C₅H₁₂, and C₆H₁₄ values.

Important secondary formation reactions of olefins, such as dehydrogenation, were tried to be integrated into the developed kinetic model. However, when the dehydration equations were added to the model, a serious deterioration was observed in the calculated data and it was concluded that it was not compatible with the system. Serious coke formation is observed in FTO synthesis studies with 15Fe0.3Mn0.5K/αAl₂O₃-NP catalyst. For this reason, considering that the Boudouard reaction integration as a secondary reaction will better reflect the model, the R_b coke formation rate equation has been added. Assuming that CO₂ is formed by the Boudouard reaction, data that are almost completely compatible with the experimental CO₂ data was obtained. However, in addition to the high improvement in CO₂; Deteriorations were observed in hydrocarbon products, especially in olefin values.

An error function was defined which tries to optimize the difference between the actual remaining carbon values calculated on the total carbon balance. This function is separately integrated into each of the coking and alkyl-alkenyl models. A general improvement and a more balanced distribution were observed in the calculated component data of both models. When the total carbon balance is added to the alkyl and alkenyl model; A slight improvement was observed in CO, CO₂, H₂O, CH₄, C₅⁺, and C₃H₆, C₄H₈, C₂H₆ values. However, a significant improvement was obtained in the calculated molar flow data of the C₂H₄, C₃H₈, and C₄H₁₀ components.

Finally, the coking rate expression (R_b) was integrated into the model that includes the alkyl and alkenyl mechanisms together with the total carbon error function. Although the CO₂ predictions are slightly far from the experimental data compared to the coking model, when considered together with the CO values, the most balanced distribution was obtained in this model. Especially for the experimental groups at 583 K; a significant improvement was observed in the calculated molar flow data of the olefins, including C₃H₆ and C₄H₈, and the C₂- – C₄- paraffin group. However, the same success was not achieved at other temperatures. Considering that the temperature-dependent variation equations of rate constants depend on the Ea parameters, it is thought that further improvements in the Ea values can resolve this problem.

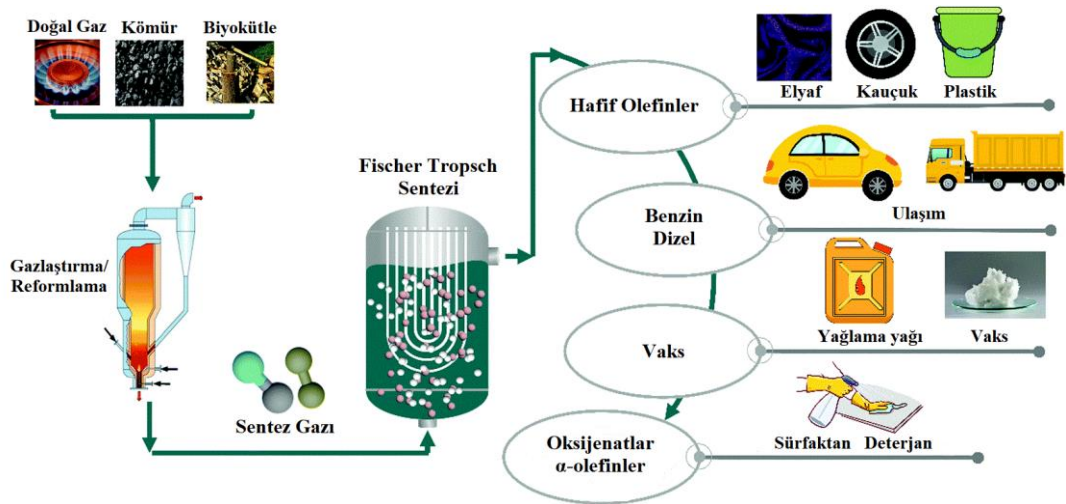
To sum up briefly, in this study, have been developed a special model that can predict appropriate reaction pathways for the FTO process experiments with 15Fe0.3Mn0.5K/αAl₂O₃-NP catalyst that was determined FTO performance-efficient from previous studies of Gumuslu Gur G. and Atik O. (2021), and that have been contribute to the creation of the suitable kinetic model. This model have been created on MATLAB was found to be compatible with experimental data in terms of product distribution and reactant conversion rates. It also has offered the ability to determine specific rate coefficients (k) and activation energies (Ea) for each component.

Key Words: Fischer-Tropsch, light olefins, product distribution, selectivity, MGA, CNO, kinetic modeling, optimization.



1. GİRİŞ

Fischer-Tropsch sentezi (FTS), 1920'lerde Franz Fischer ve Hans Tropsch tarafından geliştirilen ve sentez gazını (karbon monoksit ve hidrojen karışımı) sıvı hidrokarbonlara dönüştüren katalitik bir prosestir. Yüksek petrol fiyatları, doğal gaz arz ve talebini dengeleme çalışmaları gibi etkenler sebebiyle yeniden ilgi kazanmıştır (Zennaro, 2013). Fischer-Tropsch (FT) prosesi doğal gaz, kömür ve biyokütle gibi kaynaklardan sıvı yakıt üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Atık ve biyokütleden elde edilen sentez gazı kullanıldığı zaman hem karbon döngüsüne hem de proses sürdürülebilirliğine katkı sağlanmaktadır. Bu nedenle FTS, petrol dışı kaynaklardan elde edilen sentez gazlarından temiz yakıtlar üretmek için değerli bir süreç olarak görülmektedir. Bununla birlikte, hafif olefinler gibi endüstriyel açıdan önemli kimyasalların alternatif üretim yollarını önerme potansiyeli nedeniyle günümüzde hala önemini korumaktadır. Şekil 1.1'de Fischer-Tropsch sentezinin genel dönüşüm prosesi gösterilmektedir. FTS prosesinde reaktant olarak kullanılan sentez gazı gazlaştırma veya reformlama yoluyla elde edilebilmektedir. Sentez gazının FT koşullarında dönüştürülmesiyle elde edilen ürünler; elyaf, kauçuk, plastik, sürfaktan, deterjan v.b üretim proseslerinde hammadde olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 : Fischer-Tropsch sentezinin genel dönüşüm prosesi (Chen Yanping, 2021).

FT prosesinde ideal performansı elde edebilmek için, ürün dağılımını açıklayabilen kapsamlı bir kinetik çalışma yapılması gerekmektedir (Teimouri Z, Abatzoglou N, Dalai A, 2021). FTS reaksiyonunun kinetik çalışması, endüstriyel ölçekli süreçlerin tasarımı, optimizasyonu ve sayısal simülasyonunda önemli bir adımdır. Bununla birlikte FT'nin çeşitli reaksiyon mekanizmalarına sahip olması ve proses boyunca aynı anda çok sayıda kimyasal türün üretilmesi, FT reaksiyonu için doğru kinetik modeli tanımlamada karmaşıklığa sebep olmaktadır. Bu sebeple, FT katalizörü yüzeyinde hidrokarbon oluşumu için pek çok mekanizma önerilmiş ancak FTS'nin mekanizması hakkında genel bir yargıya varılamamıştır (Mousavi S, 2015). FTS'in olası reaksiyon yollarını öneren bu mekanizmaların çoğu üç ana basamaktan oluşmaktadır:

1. Başlatma basamağı (zincir oluşumu)
2. İlerleme basamağı (zincir büyümesi)
3. Sonlandırma basamağı (ürün oluşumu)

Bu basamaklar çerçevesinde geliştirilen şemalar arasında alkil, alkenil, karbür, enol ve CO ekleme mekanizmaları yaygın olarak kullanılmaktadır. FTS ürünlerinin dağılımı polimerizasyon mekanizması nedeniyle genel olarak Anderson-Schulz-Flory (ASF) modelini takip etmektedir (Blanchard J. ve Abatzoglou N., 2014). ASF modeli, ürünlerin dağılımını öngörmede ve katalizör tasarımının tanımlanmasında fayda sağlamaktadır. Ancak yüksek olefin seçiciliği hedeflenen çalışmalar söz konusu olduğunda yeterli öngörüü sağlayamamaktadır. Diğer yandan gelişen teknoloji ve yöntemler daha detaylı araştırmalara ve dolayısıyla daha özgül modellerin oluşturulmasına olanak sağlamaktadır. Bu sebeplerden dolayı sadece ASF modeliyle FTS ürün dağılımını açıklamanın yeterli olmadığı kanısına varılmıştır (Yao, 2011). Katalizörün bileşimi, operasyon koşulları, reaktör tipi ve boyutlarına göre değişiklik gösteren kinetik ve termodinamik parametreler karmaşık reaksiyonları tetiklemektedir. Bu sebeple FTS modellemelerinde yüksek performans elde edebilmek için tüm bu parametrelerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

Bu çalışmanın literatür bölümünde; Fischer Tropsch (FT) prosesi, Fischer-Tropsch ile Olefin (FTO) sentezi, ürün dağılımı ve reaksiyon kinetiğinde oldukça önem arz eden FT katalizörleri ve deneysel çalışmalarda kullanılan $15\text{Fe}0.3\text{Mn}0.5\text{K}/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NP}$ katalizörü hakkındaki bilgiler derlenmiştir. Ayrıca, deneysel çalışma için önem arz eden sıcaklık, basınç, debi, sentez gazı bileşimindeki H_2/CO oranı gibi proses

parametreleri ve; kinetik modelleme aşaması için kritik rol oynayan FTS reaksiyon mekanizmaları ve kinetiği ile ilgili literatür araştırması yapılmıştır. Deneysel çalışma bölümünde, ITU SENTEK Kataliz Laboratuvar'ında geliştirilen ve Fischer-Tropsch ile olefin (FTO) sentezinde oldukça verimli bulunan Al_2O_3 destekli FeMnK katalizörünün farklı sıcaklık (290-300-310-320°C), basınç (5-10-15 bar) ve debi (3,10-3,59-4,08-4,50-6,00 L/sa) koşulları altındaki performansı incelenmiştir.

Bu tez çalışmasının geliştirme bölümünde, üretilen deneysel verileri kullanarak $15Fe0.3Mn0.5K/\alpha-Al_2O_3-NP$ katalizörü ile hafif olefin sentezi için uygun FT kinetik modelinin geliştirilip optimize edilmesi ve böylece katalizörün kinetik parametrelerinin hesaplanması hedeflenmektedir. Geliştirilen modelde alkil ve alkenil mekanizmalarını takip ettiği varsayılan FT zincir büyüme reaksiyonlarının yanı sıra, demir bazlı katalizör kullanılması sebebiyle sugazı oluşma tepkimesi (WGS) de dikkate alınmıştır. Optimizasyon aşamasında Turan A.Z ve ark. (2021) çalışmalarından ilham alınarak, çok amaçlı genetik algoritma (Multiobjective genetic algorithm-MGA) ve kısıtlı doğrusal olmayan optimizasyon (Constrained nonlinear optimization-CNO) yöntemleri birlikte kullanılmıştır. Oluşturulan kinetik model C_1-C_3 karbon sayılı ürün dağılımları, CO ve H_2 dönüşümleri açısından deneysel veriler ile yüksek uyum gösterirken C_4-C_6 hidrokarbon ürünleri için aynı uyumu sağlamakta daha az başarı sağlamıştır. Bu hibrit yaklaşım öncelikle, en uygun FT modelini tanımlamak için tek bir sıcaklık değerinde ve hidrokarbon ürün dağılımı dikkate alınmadan uygulanmıştır. Uygun model tanımlandıktan sonra, ürün dağılımını tespit edebilmek için bileşenlerin hız ifadeleri (r_i) eklenmiş ve hız sabitleri (k_i) hesaplanmıştır. Daha sonra, hesaplanan k değerleri başlangıç değeri olarak kabul edilmiş ve sıcaklığa bağlı değişim fonksiyonları ile birlikte farklı sıcaklıklardaki deney verileri denkleme dahil edilerek tüm bileşenler için nihai hız sabitleri ve görünür aktivasyon enerjileri (E_{ai}) hesaplanmıştır. Bu entegre yöntem, bir yandan MGA ile değişkenlere başlangıç değeri atanmasını ve yerel minimumlardan kaçınmayı sağlarken; diğer yandan CNO ile amaç fonksiyonunu minimize ederek en düşük hata değerine ulaşma olanağı sağlamıştır. Bu çalışmanın, endüstriyel uygulama için önemli bir potansiyele sahip olduğu ve aynı zamanda sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak FT sentezini araştıran araştırmacılara fayda sağlayacağı düşünülmektedir.



2. LİTERATÜR

2.1 Fischer Tropsch (FT) Prosesi

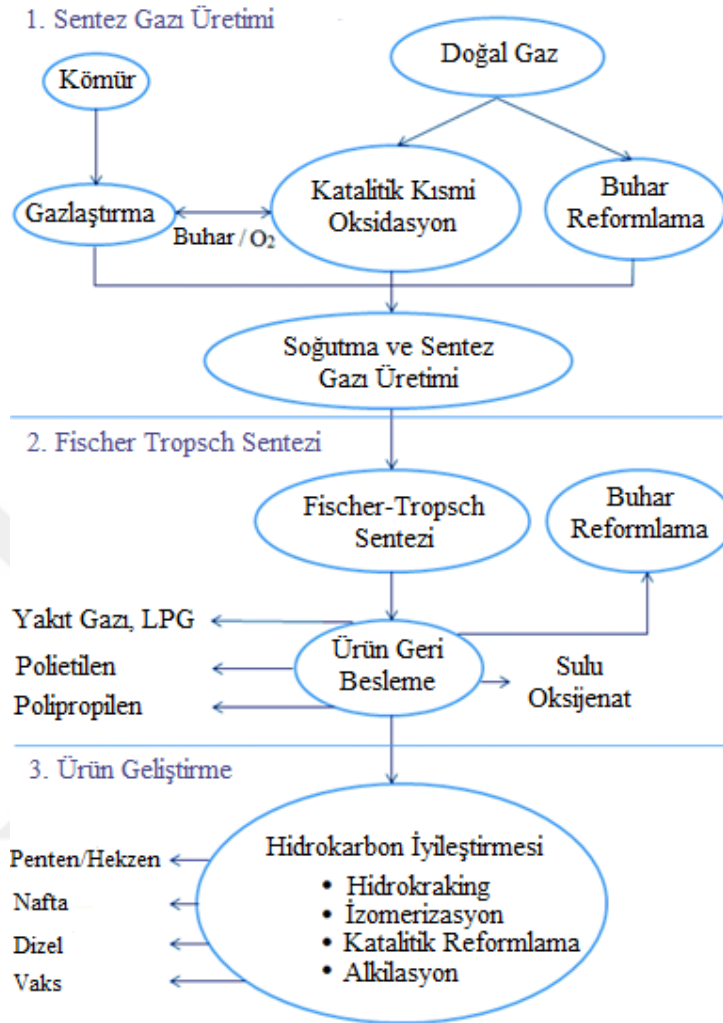
Fischer Tropsch (FT) Prosesi 1923'te Franz Fischer ve Hans Tropsch tarafından Almanya'da bulunan Kaiser Wilhelm Enstitüsü'nde keşfedilmiştir (Fischer, 1923). Fischer Tropsch Sentezi (FTS), kömür, biyokütle veya doğal gazdan elde edilen sentez gazını (CO ve H_2 karışımını) katma değerli kimyasallara veya temiz yakıtlara dönüştüren katalitik bir reaksiyondur (Otun, 2020). Gazdan sıvıya (GTL), kömürden sıvıya (CTL) ve biyokütleden sıvıya (BTL) dönüşüm teknolojileri dahil olmak üzere çeşitli hammaddelerin sıvı ürünlere dönüştürülmesine olanak sağlamaktadır. Şekil 2.1'de FTS üç temel aşama ile özetlenmiştir.

İlk aşama olarak belirtilen sentez gazı üretiminde, katı yakıtların direkt gazlaştırılmasının yanı sıra, gaz yakıtların katalitik kısmi oksidasyonu veya buhar reformlaması gibi süreçler de kullanılmaktadır. Sentez gazı FT prosesi ile LPG, polietilen, polipropilen, sulu oksijenat gibi ürünlere dönüştürülebilmektedir. Ayrıca, farklı hidrokarbonlar özgül FT katalizörleri kullanılarak doğrudan sentez gazından üretilmektedir. Bu ürünler, hidrokraking, izomerizasyon, katalitik reformlama ve alkilasyon gibi yöntemler ile geliştirilerek nafta, dizel, vaks ve aromatik hidrokarbonlara dönüştürülebilmektedir (Hessam Jahangiri, 2014).

Kullanılan katalizör, reaktör tipi ve proses parametreleri CO dönüşümü ve ürün dağılımı üzerinde önemli etkileri olan ana etkenlerdir. Katalizörün verimi; katalizörde kullanılan aktif metallerin türü, yapısı (metal, oksit veya karbür), boyutu, gözenekli destek bileşeni içerisindeki dağılımı ve ayrıca bu desteğin türü (gözenekli silika, zeolit, veya metal oksit) ve gözenek yapısı gibi farklı parametrelere göre değişmektedir.

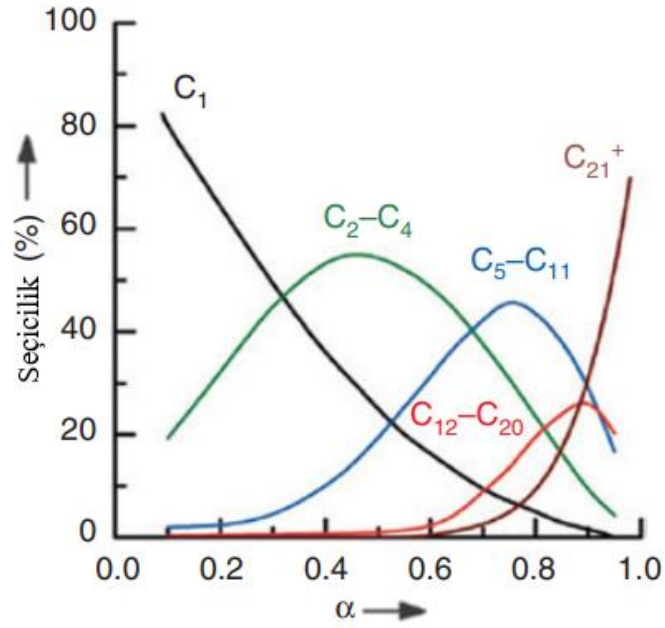
Yüzey polimerizasyon reaksiyonları olarak da tanımlayabileceğimiz FTS mekanizmaları, üç temel basamakta gerçekleşmektedir: zincir başlatma basamağı, ilerleme basamağı ve zincir sonlandırma basamağı (yani ürün oluşumu). İlerleme basamağında oluşan farklı karbon sayılarına sahip C_nH_m ara türleri daha sonra nihai

ürünler olarak parafin veya olefin üretmek için hidrojenasyona veya dehidrojenasyona uğrayabilmektedir. Buradaki en önemli zorluklardan biri seçiciliği kontrol etmektir.



Şekil 2.1 : FTS aşamaları (Hessam Jahangiri, 2014).

FTS ürünleri, polimerizasyon mekanizması nedeniyle genel olarak Anderson-Schulz-Flory (ASF) dağılımını takip etmektedir (Blanchard J. ve Abatzoglou N., 2014). ASF modeli (Şekil 2.2) ürünlerin dağılımını öngörebilmekte ve katalizör tasarımının tanımlanmasına yardımcı olabilmektedir. Bu modelde, ürünlerin dağılımı zincir büyüme olasılığını ifade eden α değeri ile belirlenmektedir. FTS'teki ürün seçiciliği, belirli bir ürün yelpazesinin karbon bazında molar yüzdesi ve zincir büyüme olasılığının (α) bir fonksiyonu olarak Şekil 2.2'de ifade edilmiştir. 0 ila 0.5 alfa değeri aralığı ($\alpha < 0.5$) incelendiğinde, C₂–C₄ seçiciliğinin yaklaşık olarak %20'den %55'e yükseldiği ve artan C₂–C₄ seçiciliği ile ters orantılı olarak metan seçiciliğinin de yaklaşık olarak %80'den %25 civarına düştüğü görülmektedir.



Şekil 2.2 : ASF dağılım modeli (Zhang Q C. K., 2014).

Ağır hidrokarbonların (C₂₁⁺) daha yüksek seçicilik değerlerine ise, daha büyük bir α değerinde ulaşılabileceği ve bu noktada hem metan hem de C₂-C₄ seçiciliğinin inhibe edilebileceği sonucu çıkarılabilmektedir. ASF dağılım modeli teorik olarak aşağıdaki denklemler ile (2.1 ve 2.2) formülize edilmiştir.

$$W_n / n = (1 - \alpha)^2 \times \alpha^{(n-1)} \quad (2.1)$$

$$\alpha = r_p / (r_p + r_t) \quad (2.2)$$

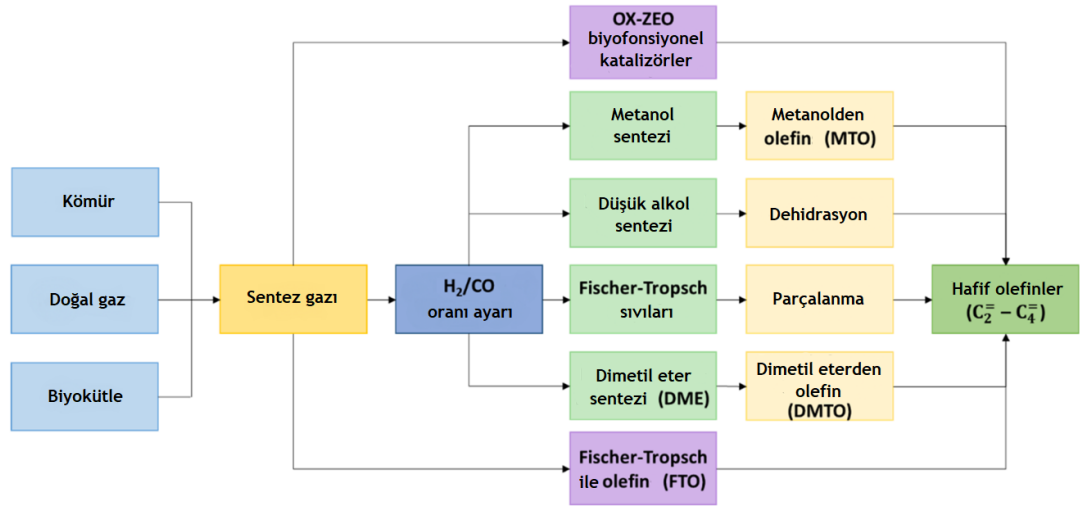
Burada W_n / n n karbon sayılı ürünün ağırlık fraksiyonunu, α zincir ilerleme olasılığını, r_p ve r_t ise sırasıyla ilerleme ve sonlandırma hız sabitlerini ifade etmektedir. Bu denklemler zincir ilerleme olasılığının, FTS reaksiyonundaki tek bir ürünün ağırlık fraksiyonunu tanımladığını ve bunların zincir ilerleme ve sonlandırma oranlarıyla ilişkili olduğunu göstermektedir (Zahra Gholami N. A., 2017). Kullanılan katalizörün bileşimi, proses koşulları gibi zincir ilerleme parametresini (α) etkileyen farklı etkenler bulunmaktadır (Pawelec B., 2021).

Diğer yandan Şekil 2.2'de görüldüğü üzere, en yüksek C₂-C₄ seçiciliği 0,4 ila 0,5 α değeri aralığında sağlanmaktadır. ASF modeline göre, C₂-C₄ hidrokarbonlarına yönelik maksimum seçicilik yaklaşık %56,7 iken istenmeyen metana yönelik maksimum seçicilik yaklaşık %29,2'dir. ASF modelinde 0,3'ün altındaki α değerleri için aşırı metan üretimi öngörülmektedir. Bu sınırlayıcı değerin bir sonucu olarak,

Fischer-Tropsch ile olefin (FTO) üretimi prosesinde kullanılan katalizörlerin olefin seçiciliği genellikle %60'ın altında kalmaktadır. Bu sınırlamalar, sentez gazının FTS ile hafif olefinlere dönüştürülmesine yönelik ticari uygulamalar için önemli bir engel olarak kabul edilmektedir (Pawelec B., 2021). Dolayısıyla ASF modeli, yüksek olefin seçiciliğinin hedeflendiği ürün dağılımlarını açıklamada yetersiz kalmaktadır. Gelişen teknoloji ve yöntemler daha özgül modellerin tanımlanmasına olanak sağlamaktadır ve sadece ASF modeliyle FTS ürün dağılımını açıklamanın yeterli olmadığı kanısına varılmıştır (Yao, 2011). Katalizörün bileşimi ve moleküler boyut, yüzey alanı, gözeneklilik gibi fiziksel özellikleri, operasyon koşulları, kullanılan reaktör tipi ve boyutları, reaksiyon kinetiğini ve mekanizmalarını etkilemektedir. Bunların yanı sıra, kinetik ve termodinamik sınırlamaların karmaşık reaksiyonları tetiklemesinden dolayı, FTS modellemelerinde yüksek performans elde etmek için tüm bu parametlerin göz önünde bulundurulması tavsiye edilmektedir.

2.2 Fischer-Tropsch ile Olefin (FTO) Sentezi

Kimya endüstrisinin yapı taşları diyebileceğimiz iki ila dört karbon atomu ($C_2^- - C_4^-$) içeren hafif olefinler (etilen, propilen, bütlenler ve bütadien) genellikle naftanın katalitik olarak sıvıyla veya buharla parçalanması yoluyla veya petrol rafinasyonu ile üretilmektedir (Zahra Gholami F. G., 2022). Hafif olefinler, petrokimya endüstrisinde plastik, solvent ve yakıt gibi birçok ürünün üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır (Thanapha Numpilai, 2021). Sentez gazından hafif olefin üretimi, dolaylı ve doğrudan olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Şekil 2.3'te verilen şemada görüldüğü üzere, sentez gazı Fischer-Tropsch sentezi (FTS) veya OX-ZEO prosesi yoluyla doğrudan hafif olefinlere dönüştürülebilirken; dolaylı proseslerde önce alkol, Fischer-Tropsch sıvıları veya dimetil eter (DME) gibi bir ara ürüne dönüştürülüp ardından yine ara ürün olan metanolden olefinlere (MTO), etanolden olefinlere (ETO), dimetil eterden olefinlere (DMTO) veya dehidrasyon gibi diğer işlemler yoluyla hafif olefinlere dönüştürülebilmektedir.



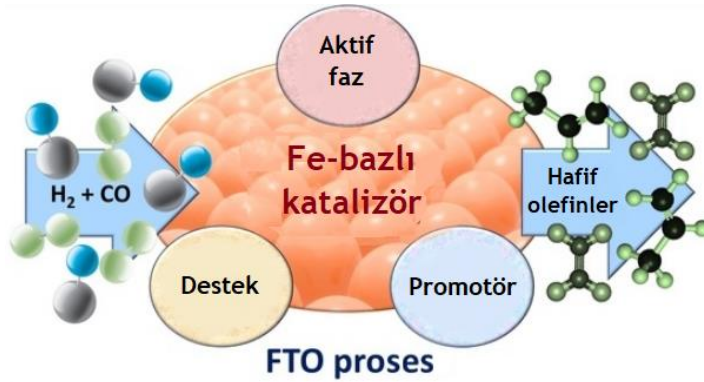
Şekil 2.3 : Sentez gazının hafif olefinlere dönüştürülmesine örnek prosesler (Zahra Gholami F. G., 2022).

Bu prosesler içerisinde Fischer-Tropsch sentezi, kullanılan katalizöre bağlı olarak yüksek seçicilikte hafif olefin üretimine olanak sağladığı için yaygın olarak tercih edilmektedir. Örneğin; Güney Afrika’da Petro SA & Sasol, yüksek sıcaklıkta Fischer Tropsch (HTFT) prosesinin kullanıldığı sirkülasyonlu akışkan yatak (CFB) ve sabit akışkan yatak reaktörlerinde demir katalizörü kullanarak olefin ve sıvı yakıt üretmektedir (Fedou S, 2008). Fischer Tropsch ile olefin (FTO) üretim prosesi reaksiyon koşulları bakımından OX-ZEO prosesi ile karşılaştırıldığında daha düşük reaksiyon koşullarına sahiptir. Diğer proseslere nazaran daha düşük basınç ve sıcaklıklarda gerçekleştirilebildiği için enerji maliyeti açısından daha uygun bir yol sunmaktadır (Zahra Gholami F. G., 2022). Yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı FTO, hem endüstriyel hem de akademik olarak daha fazla ilgi çekmektedir. FTO prosesi, hafif olefin üretimini en üst düzeye çıkarmayı, metan seçiciliğini azaltmayı ve fazladan CO₂ üretimini önlemeyi amaçlamaktadır.

2.3 Fischer-Tropsch Katalizörleri

Fischer-Tropsch sentezinde kullanılan geleneksel katalizörlerin çoğu katalitik performanslarını sınırlandıran sinterleme, faz değişiklikleri ve oksidasyon ile tetiklenen yüksek deaktivasyon hızı gibi sorunlarla karşı karşıyadır (Otun, 2020). Genel proses verimliliğinde yüksek dönüşüme ve ürün seçiciliğine sahip katalizörler önem arz etmektedir (Enrique Iglesia, 1992). Şekil 2.4’te, FTO prosesi için geliştirilen demir bazlı bir katalizörün bileşimi şematize edilmiştir. Aktif faz yani metal kısım,

çeşitli destek ve promotör bileşenleri ile kombine edilerek hedeflenen seçicilikte özgül katalizörler elde etmek mümkündür.

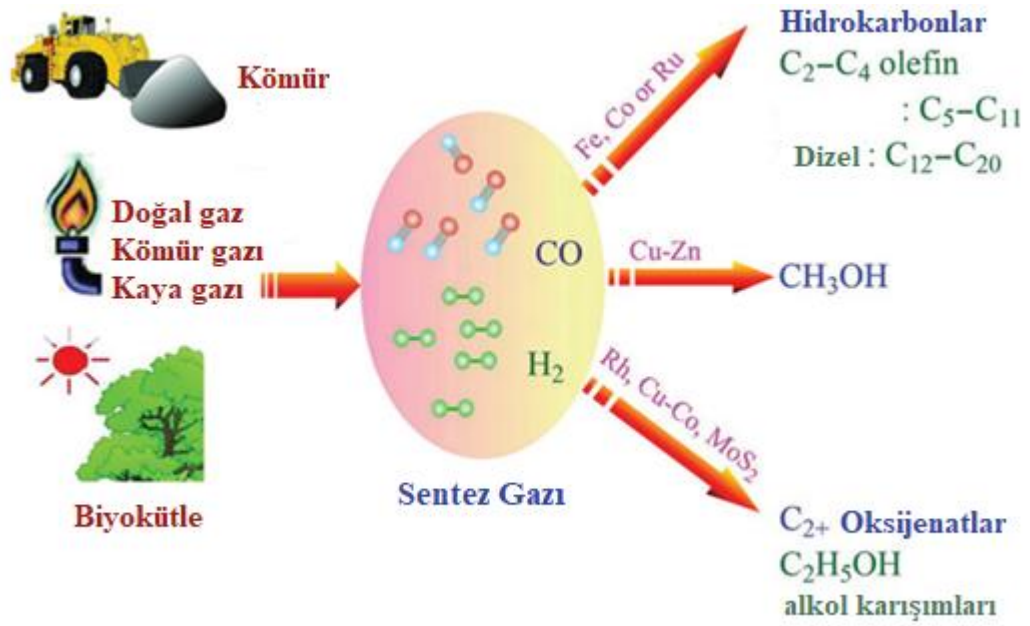


Şekil 2.4 : FTO katalizörü tasarımı.

FT prosesinde kullanılan katalizörler temel olarak CO'nun ayrışmasını sağlamaktadır. FT katalizörlerinin katalitik davranışları; bileşimindeki aktif metallerin türü, kimyasal durumu (metal, oksit veya karbür), boyutu, gözenekli destek içerisindeki dağılımı; kullanılan destek türü ve desteğin gözenek yapısı gibi birçok farklı parametre tarafından etkilenebilmektedir. Gözenekli silika, zeolit, karbon malzemeler, SiC veya metal oksit yaygın olarak kullanılan destek malzemeleri arasındadır (Zahra Gholami N. A., 2017).

2.3.1 Aktif bileşenler

Sentez gazından hidrokarbon üretilmesi için katalizörün C–O bağı aktif hale getirebilmesi ve oksijen atomlarının su veya karbondioksit oluşturarak yüzeyden uzaklaştırılması gerekmektedir (Rauch R, 2013). Ticari uygulamalar için Ni, Co, Fe ve Ru hidrokarbon oluşumu için yeterli aktiviteye sahip metaller olarak bilinmektedir. Bu metaller arasında demir, düşük maliyeti ve bulunabilirliği nedeniyle FT katalizörleri için yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.5'te görüldüğü gibi katalizörde kullanılan aktif metal kısım içeriği direkt olarak son ürün seçiciliğinde etkili olmaktadır. Kullanılan katalizöre bağlı olarak, sentez gazından genellikle hidrokarbonlar (örn. benzin, dizel ve hafif olefinler) ve organik oksijenatlar (ör. metanol, etanol ve karışık yüksek alkoller) elde edilmektedir.



Şekil 2.5 : Petrol dışı karbon kaynaklarının sentez gazı yoluyla sıvı yakıtlara ve kimyasallara dönüştürülmesi (Qinghong Zhang, 2013).

Demir bazlı katalizörler, FTS reaksiyon koşullarında aktivite kaybı olmadan ve bozunmadan kullanılabilir (Sarkari M, 2014). FTS prosesinde hammadde olarak kullanılan sentez gazının bileşimindeki H_2/CO oranının ürün seçiciliğinde önemli rol oynadığı bilinmektedir. Demir katalizörleri, sugazı oluşma (WGS) reaksiyonlarındaki yüksek aktiviteleri nedeniyle H_2/CO oranı 2'den düşük olan FTS reaksiyonları için oldukça verimlidir. Bununla birlikte, kömür veya biyokütleden elde edilen düşük H_2/CO oranlarına sahip sentez gazları da dahil olmak üzere, oldukça geniş bir H_2/CO oranı aralığında diğer metallerden daha yüksek tolerans gösterdiği bildirilmiştir (Davis BH, 2006). Demir katalizörleri C_{5+} hidrokarbonlara ve olefinlere karşı daha yüksek seçiciliğe sahipken CH_4 'e karşı daha düşük seçiciliğe sahiptir. FTS'te kullanılan demir katalizörleri reaksiyon boyunca oksitler ve karbürler gibi farklı fazlar oluşturma eğilimindeyken; Co, Ni ve Ru gibi diğer metaller metalik formlarını koruma eğilimindedirler (Zahra Gholami N. A., 2017).

Fiyatı demirden yaklaşık 50.000 kat daha yüksek olan rutenyum, demire kıyasla daha yüksek aktiviteye sahip olmasına karşın oldukça pahalı bir katalizör olması sebebiyle daha az tercih edilmektedir (Rauch R, 2013). Rutenyum ve kobalt katalizörlerinin ürün seçiciliği, sadece FTS reaksiyonundaki aktivitelerine bağlıyken; demir bazlı katalizörlerin ürün seçiciliği, hem FTS hem de WGS reaksiyonlarındaki aktivitelerinden etkilenmektedir. Bu sebeple, kobalt ve rutenyum katalizörleri için ürün dağılımları oldukça benzerlik göstermektedir. Ancak demir katalizörün ürün

dağılımı söz konusu olduğunda, artan karbon monoksit dönüşümü ile birlikte farklı ürün seçicilikleri gözlenmektedir (Davis BH, 2006). C-C bağı kırma ve hidrojenasyon bakımından çok aktif olan nikel ise, daha yüksek metan oluşumuna yol açmaktadır (Rauch R, 2013). Bunların dışında rodyum, iridyum, platin ve paladyum FTS reaksiyonu için daha düşük aktivite göstermektedir (Dasgupta D, 2011).

2.3.2 Katalizör desteği

Kimyasal bileşim, fiziksel özellikler ve yüksek yüzey alanı gibi katalizörlerin aktivitelerini tanımlayan farklı parametreler bulunmaktadır. Katalizör bileşiminde kullanılan destek malzemeleri, gözenekli yapıları ile metal kristalitlerin boyutlarını kontrol etmektedir. Ayrıca, metal parçacıkların yapısını ve elektronik özelliklerini de etkileyebilmektedirler. Destek malzemesinin temel işlevlerinden biri, küçük kristalit boyutlarına sahip metal fazlar elde etmek için aktif metal fazlarını dağıtmak ve indirgmeden sonra katalizörlerde kararlı metal partikülleri üretmektir.

Endüstriyel uygulamalarda genellikle yığın metal veya destekli metal katalizörler kullanılmaktadır. Desteklenen geçiş metallerinin yığın katalizörlere göre daha iyi katalitik aktivite gösterdiği gözlemlenmektedir (Cramer CJ, 2009). Aktif fazın yüzey alanının artırılmasının çeşitli avantajları mevcuttur. Bu avantajlardan bazıları:

- Aktif metallerin yüzeyde dağılımını kolaylaştırmak,
- Reaksiyon boyunca sinterlemeden kaynaklanabilecek yüzey alanı kaybına karşı katalizörün stabilizasyonunu iyileştirmek,
- Katalizörün mekanik mukavemetini korumak,
- Ekzotermik reaksiyonda ısı veya kütle transferini artırmaktır (Zhang Q K. J., 2010).

Katalitik performans, destek ve aktif faz arasındaki kimyasal etkileşimlerden önemli ölçüde etkilenebilmektedir. Bu sebeple katalizör desteği aktif metaller için sadece bir taşıyıcı olarak düşünülmemeli, kullanılan aktif metale uygun olan destek akılcıca seçilmelidir (Hagen, 2006). Metal-destek bileşiminde iyi bir dağılım elde edebilmek için güçlü metal-destek etkileşimi (MSI-metal support interaction) gerekmektedir. Güçlü metal-destek etkileşimi ise yüksek sıcaklıkta metal oksit indirgemesi ile oluşmaktadır (Zhang Q C. K., 2014). Tüm geleneksel destek malzemeleri arasında silika ve alüminanın güçlü MSI'lara sahip olduğu bilinmektedir. Alümina, yüksek

termal kararlılığı ve aşınmaya karşı güçlü direnci nedeniyle, FTS katalizörleri için yaygın olarak tercih edilen destek malzemelerinden biridir (Jahangiri H, 2002).

2.3.3 Katalizör promotörü

Katalizöre dahil edilip reaksiyona katılması gerekmeksizin katalizörün özelliklerini değiştiren diğer metaller, promotörler olarak adlandırılmaktadır. FT katalizörlerine promotörlerin eklenmesi, karbonmonoksit hidrojenasyonunun arttırılması ve ürün dağılımının iyileştirilmesi amacıyla kullanılan bir diğer yöntemdir (Wang C, 2003).

Demir katalizörlerde birincil alkali metal grubu elementlerinin promotör olarak kullanılmasının, ürün seçicilikleri üzerinde, alkali metallerin bazikliğinden kaynaklanabilecek önemli etkilere sahip olduğu görülmektedir. Alkali metalin katalizörün bazikliğini artırması ile birlikte demir, elektronlarını kolayca bağışlayabilmektedir. Bu durumun, karbon monoksit demirden elektron alma eğiliminde olduğu için Fe-C bağına güçlendirdiği ve dolaylı olarak CO kemisorpsiyonunu da kolaylaştırdığı düşünülmektedir (Li J, 2013).

Potasyumun (K) demir bazlı katalizöre promotör olarak eklenmesi, daha uzun zincirli hidrokarbonların oluşmasına ve olefin seçiciliğinin artmasına neden olmaktadır. Eklenen potasyum miktarındaki artışın bir noktaya kadar metan üretiminin hafifçe artmasına ve sonrasında tekrar azalmasına sebep olduğu tespit edilmiştir (Yang J, 2014).

FTS reaksiyonu için, demir-mangan (Fe-Mn) katalizörüne farklı promotör türleri eklenmesinin katalitik aktivite üzerindeki etkisi Feyzi ve ark. (2011) tarafından incelenmiştir. Çizelge 2.2’de $H_2/CO = 2/1$, $GHSV = 1200 \text{ sa}^{-1}$, $P = 1 \text{ atm}$ ve 250°C reaksiyon koşullarında, Fe-Mn katalizörü için promotör olarak kullanılan K, Cs, Zn, Ce ve Rb gibi farklı elementlerin ağırlıkça %2’lik etkisinin sonuçları özetlenmiştir. Sentez gazının hafif olefinlere ($C_2^- - C_4^-$) dönüştürülmesinde K destekli katalizörün en iyi katalitik aktiviteyi sağladığı bulunmuştur (Feyzi M, 2011). Ayrıca, K promotörünün daha yüksek demir indirgemesi ve oksit fazı stabilizasyonu sağlayan Fe-Mn etkileşimini geliştirdiği bilinmektedir (Tao Z, 2007).

Çizelge 2.1 : Farklı promotörlerin demir-mangan katalizörünün katalitik performansı üzerindeki etkileri (Feyzi M, 2011).

Promotör	K	Cs	Zn	Ce	Rb
CO dönüşümü (%)	43.8	38.4	34.1	32.5	28.7
Ürün	Ürün seçiciliği (%)				
CH ₄	16.4	21.1	22.3	25.1	24.5
C ₂ H ₆	8.3	7.4	8.8	4.8	6.7
C ₂ H ₄	10.8	9.4	9.4	6.3	7.4
C ₃ H ₈	6.3	5.2	6.4	7.3	4.5
C ₃ H ₆	8.9	6.3	7.7	8.3	3.8
C ₄ H ₁₀	7.3	6.1	6.3	4.6	5.3
C ₄ H ₈	10.1	7.1	7.4	5.9	5.1
CO ₂	8.3	10.1	10.8	11.4	12.2
C ₅ -C ₉	14.4	15.4	14.4	18.1	21.1
C ₁₀ +	9.2	11.7	6.5	8.2	9.4
Olefin/parafin	1.36	1.21	1.14	1.23	0.99

Reaksiyon koşulları: H₂/CO = 2/1, GHSV = 1200 sa⁻¹, P = 1 atm ve 250°C

Yapılan bir diğer çalışmada, mikrodalga radyasyonunun K promotörlü demir-silika FT katalizörleri üzerindeki etkisi incelenmiş ve; K promotörünün, katalizörün CO adsorpsiyon özellikleri üzerinde önemli etkileri olduğu tespit edilmiştir (Dlamini MW, 2016).

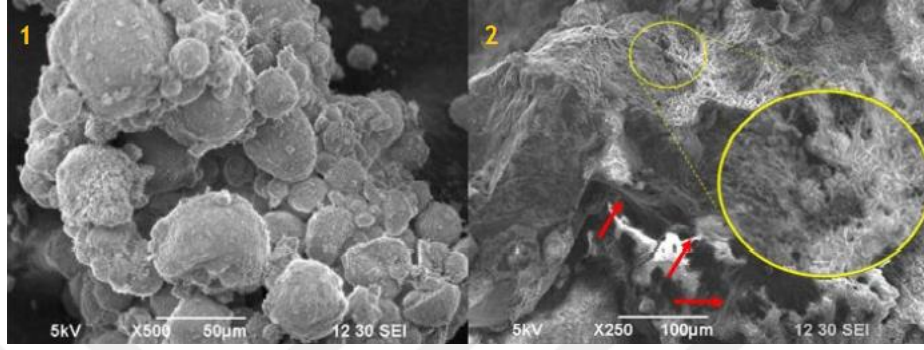
2.3.4 15Fe0.3Mn0.5K/ α -Al₂O₃-NP katalizörü

ITU SENTEK ve TUBITAK işbirliğinde yapılan çalışmaya göre (Gümüslü Gür G. ve Atik Ö., 2021), tüm Mn bileşimleri için, n-pentan destekli emdirme ile hazırlanan katalizörlerin diğer numunelere kıyasla en yüksek hafif olefin seçiciliğine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışmadaki yüksek CO dönüşümü veren katalizör türleri içerisinde, ağırlıkça %0,3 Mn düşük metan seçiciliği ve yüksek olefin seçiciliğine göre en iyi promotör oranı olarak seçilmiştir (Gümüslü Gür G. ve Atik Ö., 2021). İkincil promotörler incelendiğinde ise NP çözücü ile hazırlanan %0,5 K'nın en yüksek CO dönüşümüne (%13,25) sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Katalizörlerin dokusal davranışını anlamaya yarayan BET (Brunauer-Emmett-Teller) yöntemi kullanılarak, kalsine edilmiş 15Fe0,3Mn0,5K/ α -Al₂O₃-NP katalizörünün

yüzey alanı ($8,92 \text{ m}^2/\text{g}$), gözenek hacmi ($3,72 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$) ve gözenek çapı (16.69 nm) ölçülmüştür (Gümüşlü Gür G. ve Atik Ö., 2021).

Şekil 2.6’da reaksiyon öncesi ve sonrası $15\text{Fe}0,3\text{Mn}0,5\text{K}/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NP}$ katalizörünün SEM görüntüleri yer almaktadır. Bir numaralı görsel (sol taraf) reaksiyon öncesi, iki numaralı görsel (sağ taraf) ise reaksiyon sonrası katalizöre aittir.



Şekil 2.6 : Reaksiyon öncesi (1) ve reaksiyon sonrası (2) $15\text{Fe}0,3\text{Mn}0,5\text{K}/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NP}$ katalizörünün SEM görüntüleri (Gümüşlü Gür G. ve Atik Ö., 2021).

Katalizörün FT reaksiyonundan önceki ve sonraki yüzey yapılarını ve morfolojisini anlamak için yapılan SEM analizinde, n-pentan çözücü ile hazırlanmış katalizörde fibriler yapının belirgin bir şekilde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Katalizörün sıcaklık programlı indirgeme (TPR- temperature programmed reduction) profilleri incelendiğinde, destek ve aktif metal arasındaki etkileşim sebebiyle belirgin piklere sahip olduğu ve indirgeme tepe sıcaklığının diğer katalizörlere kıyasla daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. İndirgeme piklerindeki azalmanın ise yüzeydeki H_2 adsorpsiyonunun azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Katalizörün fazlarını ve kristal yapısını daha iyi anlamak için yapılan X-ışını kırınımı (XRD/X-ray diffraction) analizinde, pentanın demir metalinin karbürleşmesini artırdığı ve belirgin bir şekilde Fe_3C fazına sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Gümüşlü Gür G. ve Atik Ö., 2021).

Gümüşlü Gür G ve Atik Ö (2021) çalışmasına göre K destekli katalizör FTS için düşük aktiviteye sahip olmasına rağmen en yüksek (%50) hafif olefin seçiciliğini göstermiştir. Potasyum, ürünleri olefine doğru kaydırıp parafin seçiciliğini azaltmakta ve bunun sonucunda olefin/parafin oranını arttırmaktadır. Gümüşlü Gür G ve Atik Ö (2021)’nın kapsamlı analizleri göz önünde bulundurularak $15\text{Fe}0.3\text{Mn}0.5\text{K}/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NP}$ katalizörü; yüksek hafif olefin ve düşük metan seçiciliği, yüksek CO dönüşümü,

yüksek olefin/parafin oranı ve düşük maliyet gibi avantajlarından dolayı bu çalışmada kullanılmak üzere seçilmiştir.

2.4 Fischer-Tropsch Proses Parametreleri

Katalitik faktörlerin yanı sıra proses koşulları ve reaktör tasarımı gibi mühendislik faktörleri de reaksiyonun ürün seçiciliği üzerinde etkili olmaktadır. Bu parametreler arasında proses koşulları, FT ürün seçiciliğinin ve CO dönüşümünün ayarlanmasında oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Bu bölümdeki alt başlıklarda kısaca sıcaklığın, H₂ ve CO kısmi basınçlarının, akış süresinin, bileşimin ve katalizörün indirgenmesinin ürün dağılımına etkileri anlatılmaktadır. Çizelge 2.2, farklı parametrelerin seçicilik üzerindeki genel etkisini göstermektedir.

Çizelge 2.2 : Proses koşulları ve katalizör modifikasyonları ile Fischer Tropsch sentezinde seçicilik kontrolü (Van Der Laan ve Beenackers, 1999).

Parametre	Zincir uzunluğu	Zincir dallanması	Olefin seçiciliği	Alkol seçiciliği	Karbit/Kok oluşumu	Metan seçiciliği
Sıcaklık	↓	↑	*	↓	↑	↑
Basınç	↑	↓	*	↑	*	↓
H ₂ /CO	↓	↑	↓	↓	↓	↑
Dönüşüm	*	*	↓	↓	↑	↑
Boşluk hızı	*	*	↑	↑	*	↓
Alkali içerikli Fe katalizör	↑	↓	↑	↑	↑	↓

Not: Artan parametre ile birlikte artış: ↑. Artan parametre ile birlikte azalış: ↓. Karmaşık ilişki: *.

Yukarıda bahsedilen parametrelerin yanı sıra H₂/CO oranı da zincir uzunluğu üzerinde etkilidir. Sentez gazı dönüşümünün ve işlem koşullarının ürün seçiciliği üzerindeki etkileri ise güçlü bir şekilde ilişkilidir (Van Der Laan ve Beenackers, 1999).

2.4.1 Reaksiyon sıcaklığı

Sıcaklık, FT ürünlerinin seçiciliğini kontrol edebilen birincil işlem parametrelerinden biridir. FT prosesleri sıcaklık çalışma koşullarına göre 300–350°C aralığında gerçekleştirilen yüksek sıcaklıkta FT (High temperature Fischer Tropsch-HTFT) ve 200–240°C aralığında gerçekleştirilen düşük sıcaklıkta FT (Low temperature Fischer Tropsch-LTFT) olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadır. Demir, rutenyum ve kobalt katalizörlerinin kullanıldığı FTS reaksiyonlarında, sıcaklıktaki artış ile birlikte

ürünlerin de daha düşük karbon sayılı türlere doğru kaydığı belirtilmiştir (Donnelly ve Satterfield, 1989). Dictor ve Bell (1986) ve Anderson (1956) çalışmalarında, potasyumla desteklenen demir katalizörlerinin kullanıldığı proseslerde artan sıcaklıkla doğru orantılı olarak olefin/parafin oranında artış gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, Dictor ve Bell (1986), alkali metaller ile desteklenmemiş demir katalizörleri kullanıldığında sıcaklığın artmasıyla birlikte olefin seçiciliğinde azalma olduğunu bildirmiştir.

Yapılan bir araştırmada, azalan sıcaklık ve artan basıncın metan seçiciliğinde azalmaya, C_{5+} seçiciliğinde ise artışa sebep olduğu tespit edilmiştir (Niu C, 2020). Diğer bir araştırmada, sürekli karıştırmalı tank reaktöre (CSTR) farklı reaksiyon sıcaklıklarında su eklenmiş ve bunun sonucunda düşük sıcaklıkta ($230^{\circ}C$) beslenen suyun CO dönüşümünün azalmasına, daha yüksek sıcaklıkta ($270^{\circ}C$) beslenen suyun ise CO dönüşümünün artmasına neden olduğu gözlemlenmiştir (Pendyala ve ark., 2010).

2.4.2 Reaksiyon basıncı

Sentez gazının bileşimindeki değişimler ürünleri ve katalizörün deaktivasyonunu etkilerken, toplam reaksiyon basıncı direkt olarak üretkenliği etkilemektedir (de Klerk, Li, & Zennaro, 2013). Literatürdeki çoğu çalışma, ürün seçiciliğinin artan toplam basınçla birlikte daha ağır ürünlere ve daha fazla oksijene doğru kaydığını göstermektedir (Van Der Laan ve Beenackers, 1999). Yüksek basınç metan seçiciliğini azaltırken, CO dönüşümünü ve hidrokarbon zincir uzunluğunu arttırmaktadır. Ürün seçiciliği, artan toplam basınçla birlikte daha ağır ve daha fazla oksijenli ürünlere doğru yönelmektedir (Donnelly ve Satterfield, 1989). Co- Al_2O_3/SiO_2 katalizörü ile yapılan bir çalışmada 6 MPa'ya kadar artan toplam basıncın hem CO dönüşümü hem de C_{5+} seçiciliği üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu bildirilmiştir (Savost'Yanov, 2017).

2.4.3 H_2 , CO, H_2O , CO_2 kısmi basınçları

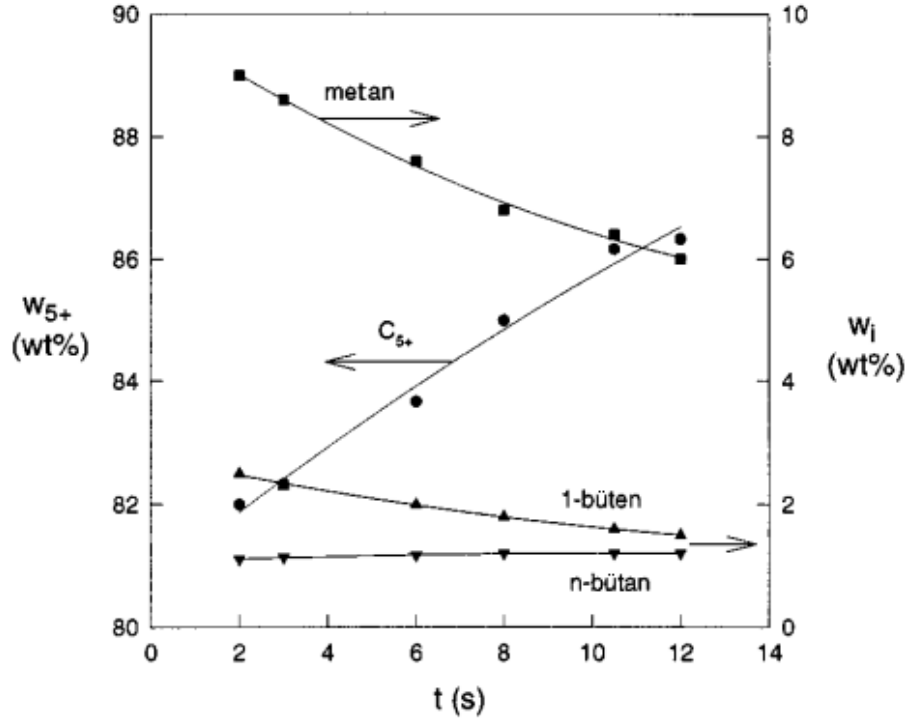
H_2 , CO, H_2O , CO_2 kısmi basınçları ürünlerin seçiciliğinde önemli olan diğer parametrelerdir. Sentez gazı bileşimindeki H_2/CO oranı artırılarak daha hafif hidrokarbonlar elde edilebilmektedir. Donnelly ve Satterfield (1989) yaptıkları bir çalışmada, H_2/CO oranını 0,3'ten 4'e çıkardıklarında olefin/parafin oranının 6'dan 1'e düştüğünü gözlemlemiştir.

Demir katalizörün kullanıldığı FTS proseslerinde suyun kısmi basıncı, demir katalizörün sugazı oluşma tepkimesine yönelik eğilimi nedeniyle artan akış süresiyle doğru orantılı olarak artmaktadır. Böylece oluşan fazla miktarda su, reaksiyon hızı ve ürünlerin seçiciliği üzerinde istenmeyen etkilere sebep olabilmektedir. Diğer yandan, su ve CO₂ varlığı demirin yeniden oksitlenmesine yol açabilmektedir (Saib A, 2002).

Dry (2004) akışkan yataklı reaktör ve alkali destekli demir katalizörleri kullanarak yaptığı çalışmada, metan seçiciliği ile $P_{H_2}^{1/2}/(P_{CO} + P_{CO_2})$ faktörü arasında bir ilişki olduğunu kanıtlamıştır. Bu, CO₂ kısmi basıncının da önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Artan CO₂ basıncı, metan seçiciliğinin azalmasına neden olmaktadır (Dry, 2004). CO₂'nin ürün seçiciliğindeki bu etkisi, CO₂ hidrojenasyon kabiliyetlerinden dolayı demir bazlı katalizörler için daha önemlidir. Ayrıca, CO₂ varlığında demir karbürün daha düşük stabilite göstermesiyle de ilişkili olduğu düşünülmektedir (Donnelly ve Satterfield, 1989).

2.4.4 Boşluk hızı

Bir diğer önemli parametre ise boşluk hızıdır. Bukur ve ark. (1990) destekli demir katalizörü (Fe/Cu/K/SiO₂) ile yaptıkları çalışmada artan boşluk hızı ile birlikte olefin/parafin oranında artış, toplam dönüşümde ise azalış olduğunu tespit etmiştir. Bukur ve ark. (1990) yaptıkları bu çalışmada boşluk hızının hidrokarbonların moleküler ağırlığı üzerinde hiçbir etkisini ölçmezken, Iglesia ve ark. (1991), TiO₂-destekli rutenyum katalizörü ile yaptıkları çalışmada boşluk hızının azalmasıyla birlikte ürünlerin ortalama moleküler ağırlığının arttığını gözlemlemiştir. Şekil 2.7, Co/TiO₂ katalizörünün kullanıldığı T=473 K, P=2,0 MPa ve H₂/CO=2,1 proses koşullarına sahip bir çalışmada, kalış süresinin metan, C₅+, n-bütan ve 1-büten seçiciliği üzerindeki etkisini göstermektedir. Düşük debilerde metan ve olefinlerin seçiciliği azalırken parafinlere yönelik seçiciliğin pek etkilenmediği görülmektedir.



Şekil 2.7 : Kalış süresinin metan, C₅₊, n-bütan ve 1-büten seçiciliği üzerindeki etkisi. (Katalizör:Co/TiO₂. T=473 K. P=2,0 MPa. H₂/CO=2,1. COdönüşümü:%9,5-72.) (Iglesia E, Reyes S.C, ve Madon R.J, 1991).

2.4.5 Akış süresi

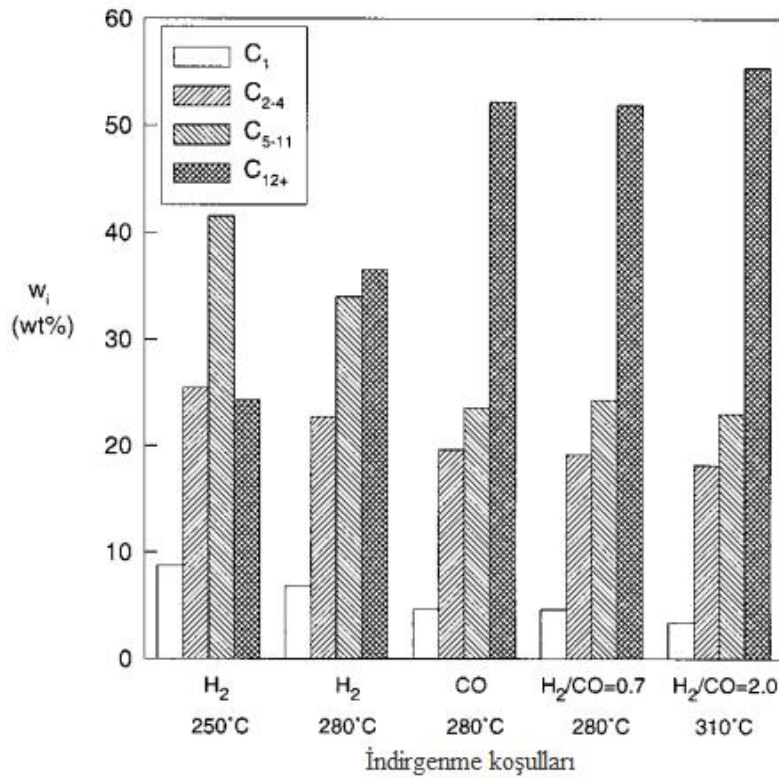
Akış süresi katalizörlerin deaktivasyonunu etkileyen önemli bir parametredir. FTS sırasında katalizörlerin deaktivasyonu, hidrokarbon ürünlerine olan aktiviteyi ve seçiciliği etkileyebilmektedir. Donnelly ve Satterfield (1989), çökeltilmiş destekli demir katalizör ile yaptığı çalışmada 1300 saatlik akış süreli bir periyottan sonra oksijenat seçiciliğinde artış tespit etmiştir. Demir katalizörlerde genellikle artan akış süresi ile doğru orantılı olarak metan seçiciliğinde ve düşük moleküler ağırlıklı ürünlerde artış gözlenmektedir. Seçicilikteki değişimin potasyum promotörlü bölgelerde zamanla gerçekleşen karbon birikiminden kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Van Der Laan ve Beenackers, 1999). Dry (1981), bu birikintilerin, 350°C'den yüksek sıcaklıklarda hidrojen uygulaması ile ergimiş demir katalizöründen uzaklaştırılabileceğini göstermiştir.

2.4.6 Katalizörün indirgenmesi

Katalizörün reaksiyon öncesinde indirgeme işlemine tabi tutulması ürün seçiciliğini etkileyen bir başka parametredir. Olefin seçiciliği söz konusu olduğunda, katalizörün

hidrojen gazı ile indirgenmesinin, CO veya sentez gazı ile indirgenmesine kıyasla daha etkili olduğu bilinmektedir (Van Der Laan ve Beenackers, 1999).

Bukur ve ark. (1995), destekli demir katalizörleri kullanarak yaptıkları çalışmalarda, indirgeme koşullarının hidrokarbon seçiciliği ve aktivitesi üzerindeki etkilerini incelemiştir. Bunun sonucunda, hidrokarbon seçiciliğinin katalizörün indirgenmesi ile güçlü bir şekilde ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Şekil 2.8’de, katalizör indirgenmesinin C_1 , C_{2-4} , C_{5-11} , C_{12+} hidrokarbonlarının seçiciliği üzerindeki etkileri gösterilmektedir. CO ve CO/H_2 ile yapılan indirgemelerin, metan ve C_2-C_4 hidrokarbonları için düşük seçiciliğe; dizel yakıt ve vaks (C_{12+}) ürünleri için ise yüksek seçiciliğe neden olduğu görülmektedir. Ayrıca, H_2 ile yapılan indirgemelerde, artan indirgeme sıcaklığı ile birlikte seçiciliğin daha yüksek karbon sayılı ürünlere doğru kaydığı görülmektedir.



Şekil 2.8 : İndirgeme koşullarının Fe/Cu/K/SiO₂ katalizörü üzerinden hidrokarbon ürün seçiciliklerindeki etkileri. T=250°C. P=1,8 MPa. $H_2/CO=0,67$. $5,5 \times 10^{-4}$ N.m³.kg_{cat}⁻¹.s⁻¹ (Bukur ve ark., 1995).

2.5 Fischer Tropsch Sentezi (FTS) Mekanizmaları

FTS katalitik bir yüzey polimerizasyon reaksiyonudur. Karmaşık ürün yelpazesi sebebiyle mekanizması hakkında genel bir yargıya varılamamasına rağmen,

hidrokarbon oluşumu için literatürde pek çok FTS mekanizması önerilmiştir (Mousavi S, 2015). FT ürün oluşum hızlarını ifade etmek için önerilen bu mekanizmalar aşağıdaki adımları izlemektedir:

- Reaktant adsorpsiyonu
- Başlatma basamağı (zincir başlatma)
- İlerleme basamağı (zincir büyümesi)
- Sonlandırma basamağı (zincir sonlandırma)
- Ürün desorpsiyonu
- Yüzeğe geri tutunma (readsorption) ve reaksiyonun devamı (further reaction)

Reaksiyonun mekanizmasını anlamak, FTS için etkili bir katalizör tasarlamada kritik rol oynamaktadır. Önerilen mekanizmalar, monomer ve zincir başlatıcı türlerin yapısında farklılık göstermekte ve başlıca iki hipoteze dayanmaktadır:

1. C-O bağlarının bölünmesi ve CH_x türlerinin oluşumu
2. Ana zincire CO eklenmesi ve RCH_xOH türlerinin oluşumu (Teimouri Z, Abatzoglou N, Dalai A, 2021)

Genel varsayım, katalizör yüzeyinde tek bir reaksiyon yolunun bulunmadığı; reaksiyonların farklı yollar ile paralel olarak ortaya çıktıkları yönündedir (Claeys M. ve Steen van E., 2004). Lineer hidrokarbonların oluşumu için önerilen temel reaksiyonlar Çizelge 2.3'te verilmiştir. Birincil ürünler bir bölgeden ayrılıp reaktörden ayrılmadan önce başka bir katalitik bölge ile etkileşime girdiğinde ikincil reaksiyonlar meydana gelmektedir. İkincil reaksiyonlar, hidrokarbon ürünlerin türünü ve moleküler ağırlığını etkileyebilmektedir (Van Der Laan ve Beenackers, 1999).

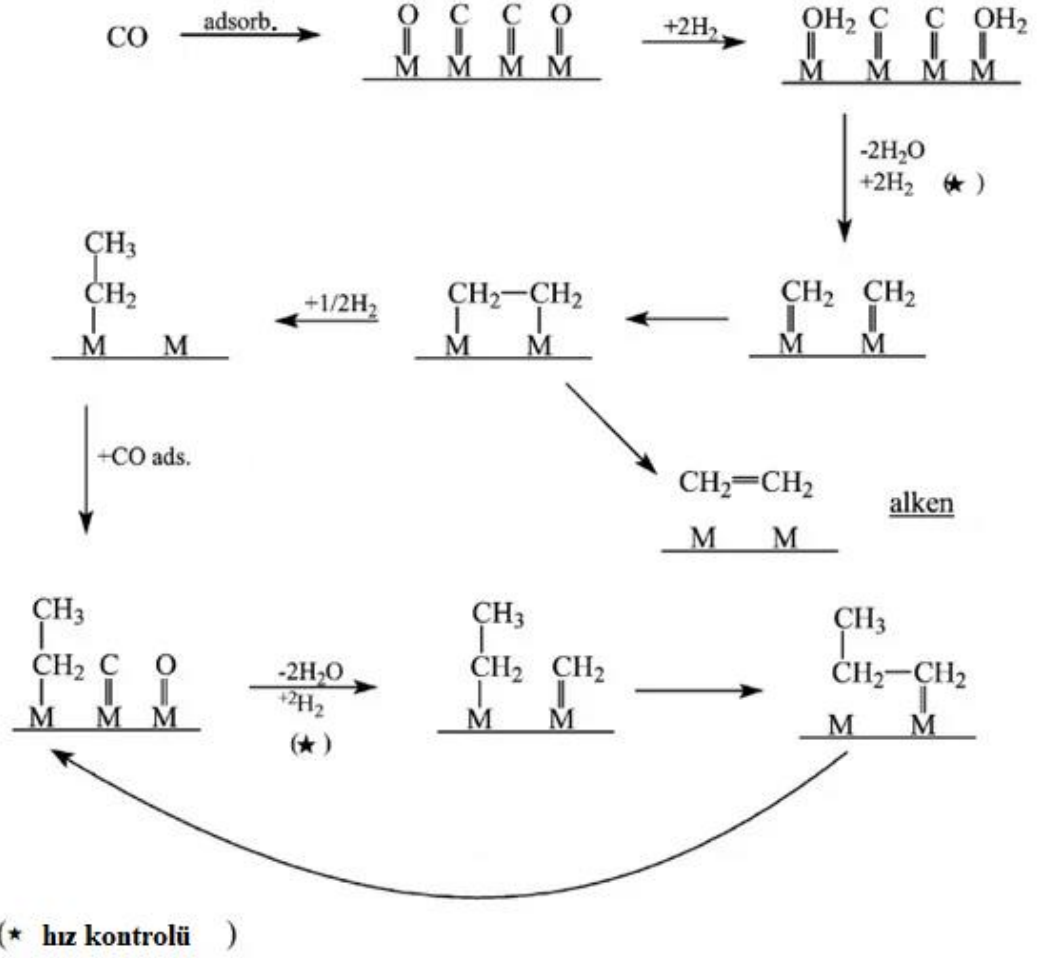
Çizelge 2.3 : Sentez gazından (CO ve H₂) hidrokarbon sentezi için önerilen mekanizmalar (Lox E.S ve Froment G.F, 1993).

Adsorpsiyon		$CO + s \leftrightarrow COs$
		$COs + s \leftrightarrow Cs + Os$
		$H_2 + 2s \leftrightarrow 2Hs$
Yüzey reaksiyonları	Su oluşumu	$Os + Hs \leftrightarrow HOs + s$
		$HOs + Hs \leftrightarrow H_2O + 2s$
		$Os + H_2 \leftrightarrow H_2O + s$
	Zincir başlatma	$Cs + Hs \leftrightarrow CHs + s$
		$CHs + Hs \leftrightarrow CH_2s + s$
		$CH_2s + Hs \leftrightarrow CH_3s + s$
		$COs + H_2 \leftrightarrow CHOhs$
		$CHOhs + H_2 \leftrightarrow CH_2s + H_2O$
	Metanlaşma	$CH_3s + Hs \leftrightarrow CH_4s + s$
	İlerleme basamağı	
Hidrojenasyon ile parafin oluşumu		$C_nH_{2n+1}s + Hs \leftrightarrow C_nH_{2n+2} + 2s$
B-Dehidrojenasyon ile olefin oluşumu		$C_nH_{2n+1}s \leftrightarrow C_nH_{2n} + Hs$

Yaygın olarak önerilen beş mekanizmanın içerisinde yer alan karbür, alkil, alkenil, enol ve CO ekleme modelleri aşağıdaki başlıklar altında detaylandırılmıştır.

2.5.1 Karbür mekanizması

Karbür mekanizması, Franz Fischer ve Hans Tropsch (1926) tarafından önerilen ilk mekanizmalardan biridir. Şekil 2.9'da gösterildiği üzere, katalizör yüzeyinde adsorbe edilen karbon monoksitin ayrışması ile açığa çıkan yüzey karbonuna hidrojen eklenmesiyle metal karbür (MC) ve CH₂ ara ürünleri oluşmaktadır. CH₂ ara ürünleri genellikle ilerleme basamağının monomerleri olarak davranmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonunun sonlandırma adımında, doymamış ara ürünlerin desorpsiyonu ile olefin oluşumu ya da CH₃ türlerinin veya hidrojenin eklenmesi ile parafin oluşumu meydana gelmektedir (Teimouri Z, Abatzoglou N, Dalai A, 2021). Karbür mekanizması, FTS sırasında önemli miktarda oksijen oluşmasından dolayı dallanmış izomerler ve alkol gibi oksijenli ürünlerin açıklanmasında yetersiz kalmaktadır. Öte yandan, bu mekanizmada yapılan varsayımların, FT reaksiyon koşulları altında karbürün hidrojenasyonunun termodinamik verileriyle uyumlu olmadığı kabul edilmektedir (Kummer JT, 1948).



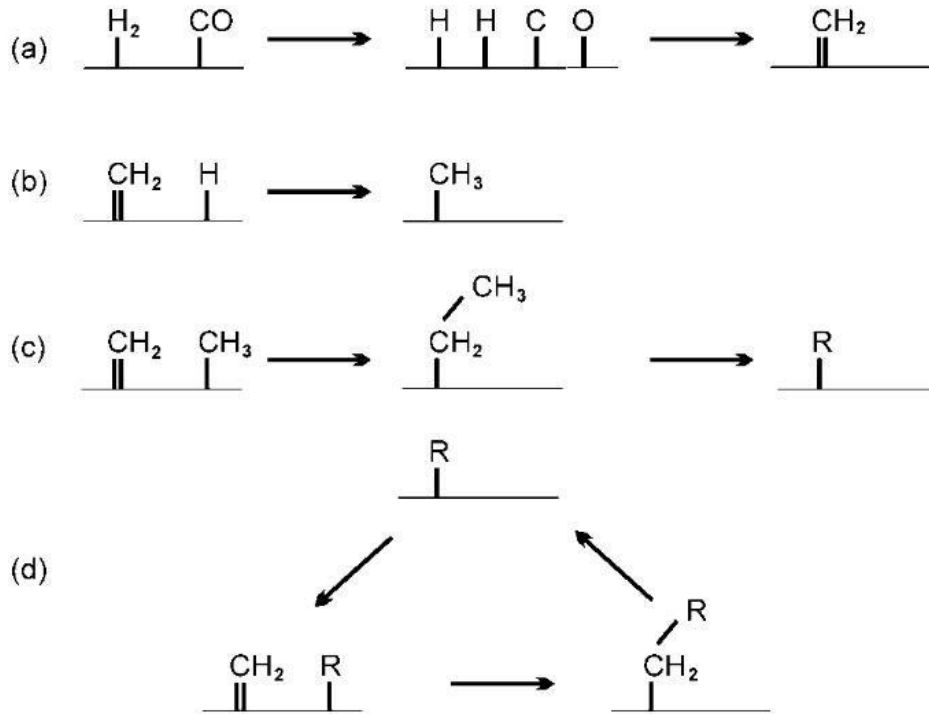
Şekil 2.9 : Karbür mekanizmasının şematığı (Davis, 2001).

Kummer ve ark. (1948) demir bazlı FT katalizörü kullanarak yaptıkları bir çalışmada metal karbürün doğrudan hidrojenasyonunu araştırmıştır. Bu çalışmadaki termodinamik verileri kullanarak, hidrokarbon oluşturmak üzere demir karbürü (Fe_3C) hidrojen eklenmesinin gerçek bir reaksiyon yolu olmadığını belirtmişlerdir. Deneysel veriler, CH_2 ara ürününün kendi kendine polimerizasyona uğramadığını, bununla birlikte ilerleme basamağının monomeri ve zincir başlatıcısı olarak işlev gören başka türlerin de olduğunu göstermiştir (Teimouri Z, Abatzoglou N, Dalai A, 2021). Bu varsayımlar, modifiye edilmiş karbür mekanizmasına dayanan alkil, alkenil ve alkiliden-hidrür-metilidin mekanizmaları gibi diğer mekanizmaların ileri sürülmesine yol açmıştır.

2.5.2 Alkil mekanizması

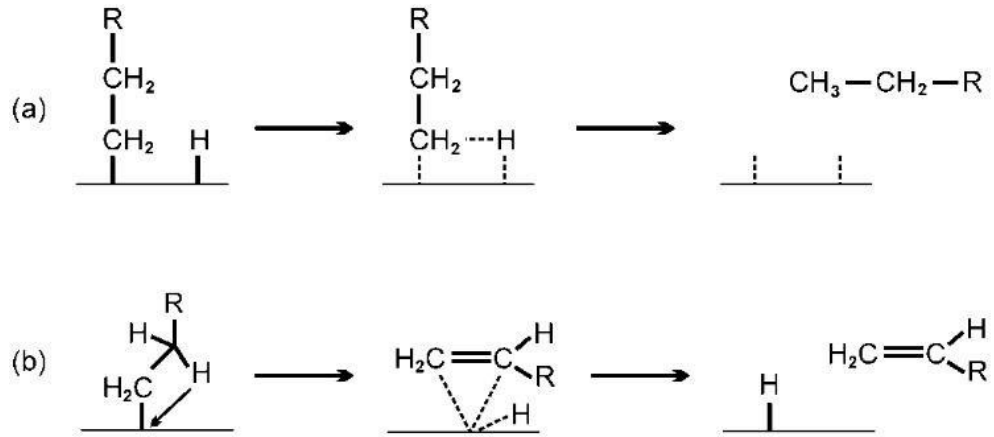
İlk olarak Brady ve Pettit (1980) tarafından önerilen alkil mekanizması, FT sentezinde ilerleme basamağı (zincir büyümesi) için en yaygın mekanizma olarak kabul

görmektedir. Şekil 2.10 ve 2.11, bu mekanizma için önerilen reaksiyon yollarını göstermektedir. Zincir başlatma basamağında CO gazı, kemisorpsiyon (kimyasal etkileşmeyle tek katmanlı ara bir bileşik oluşturarak metal yüzeyine tersinir biçimde tutunması) ile ayrılarak yüzey karbonunu (MC) ve yüzey oksijenini açığa çıkarmaktadır. Yüzey oksijeni adsorbe edilmiş hidrojen veya karbon monoksit ile reaksiyona girmesi sonuncu su veya CO₂ oluşturarak yüzeyden uzaklaşmaktadır. Yüzey karbonu ise hidrojenle bağ kurarak CH, CH₂ ve CH₃ yüzey gruplarını oluşturmaktadır (Claeys M. ve Steen van E., 2004). Şekil 2.10b’de görüldüğü üzere yüzey metilen grubu (CH₂) ve yüzey hidrojeni reaksiyona girerek yüzey metil grubunu (CH₃) oluşturmaktadır.



Şekil 2.10 : Alkil mekanizmasına göre FTS hidrokarbon zincirlerinin başlatma ve ilerleme basamakları (a) yüzey metilen oluşumu, (b) başlatma basamağı, (c) başlatılan zincirin büyümesi, (d) ilerleme basamağı (Fernandes, 2005).

Bu reaksiyon mekanizmasında yüzeyde bulunan CH₂ (yüzey metilen), karbür modelinde olduğu gibi monomer görevi görmekte veya daha sonra uzun zincirli hidrokarbonların oluşumu için farklı monomer türlerinin oluşumunda rol oynamaktadır. Ancak zincirin başlamasından adsorbe edilen CH₃'ün sorumlu olduğu varsayılmaktadır (Teimouri Z, Abatzoglou N, Dalai A, 2021; Fernandes, 2005). Şekil 2.10d’de, CH₂ yüzey monomerlerinin zincire art arda dahil edilmesiyle gerçekleşen ilerleme basamağı gösterilmiştir.



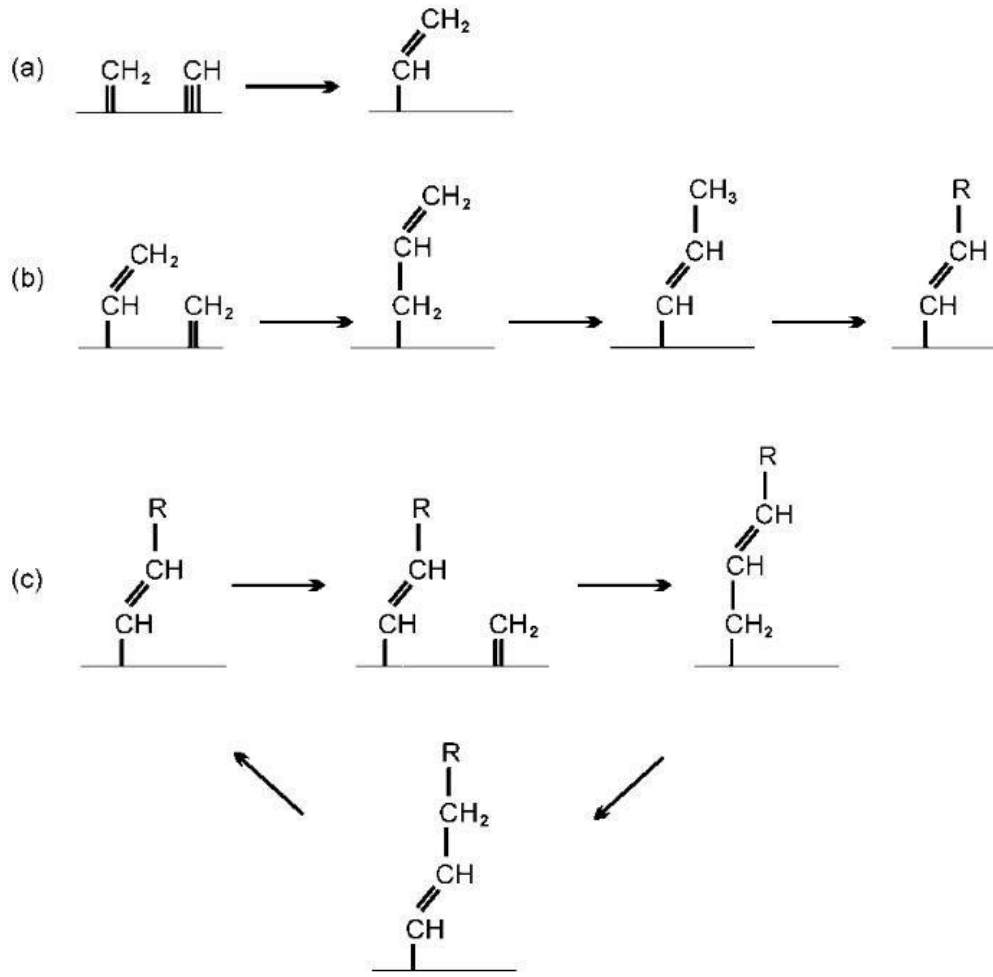
Şekil 2.11 : Alkil mekanizmasına göre FTS hidrokarbon zincirlerinin sonlandırılma basamağı (a) n-parafin ile sonuçlanan yüzey hidrür sonlandırma, (b) α -olefinler ile sonuçlanan β -hidrür eliminasyonu (Fernandes, 2005).

Zincir sonlandırma basamağı, yani ürün oluşumu, n-parafinler elde etmek için yüzey hidrür ilavesiyle (Şekil 2.11a) veya α -olefinler elde etmek için β -hidrür eliminasyonu (Şekil 2.11b) gerçekleşmektedir. Bu mekanizmada, ters reaksiyon olan hidrojenoliz CO tarafından güçlü bir şekilde inhibe edildiği için, ilerleme basamağının tersinmez olduğu kabul edilmektedir (Claeys M. ve Steen van E., 2004).

2.5.3 Alkenil mekanizması

Maitlis P.M (2004), alkenil mekanizmasıyla ilgili olarak adsorbe edilmiş vinilin ($\text{CH}_2 = \text{CH}$) zincir başlatıcı olarak hareket ettiğini (Şekil 2.12a) ve ilerleme basamağı monomerinden sorumlu olduğunu öne sürmüştür. Şekil 2.12b’de metilen eklenmesi ve izomerizasyon da dahil olmak üzere başlatılan zincirin büyümesi gösterilmektedir. İlerleme basamağı (Şekil 2.12c), yüzey alkenillere (viniller) yüzey alil grubu elde etmek üzere metilen eklenmesini içermektedir. Bunu, alkenil oluşturan alil-vinil izomerleşmesi takip etmektedir. Alkenil grubuna hidrojen eklenmesi ile ürün desorpsiyonu gerçekleşmekte ve bunun sonucunda α -olefin oluşmaktadır.

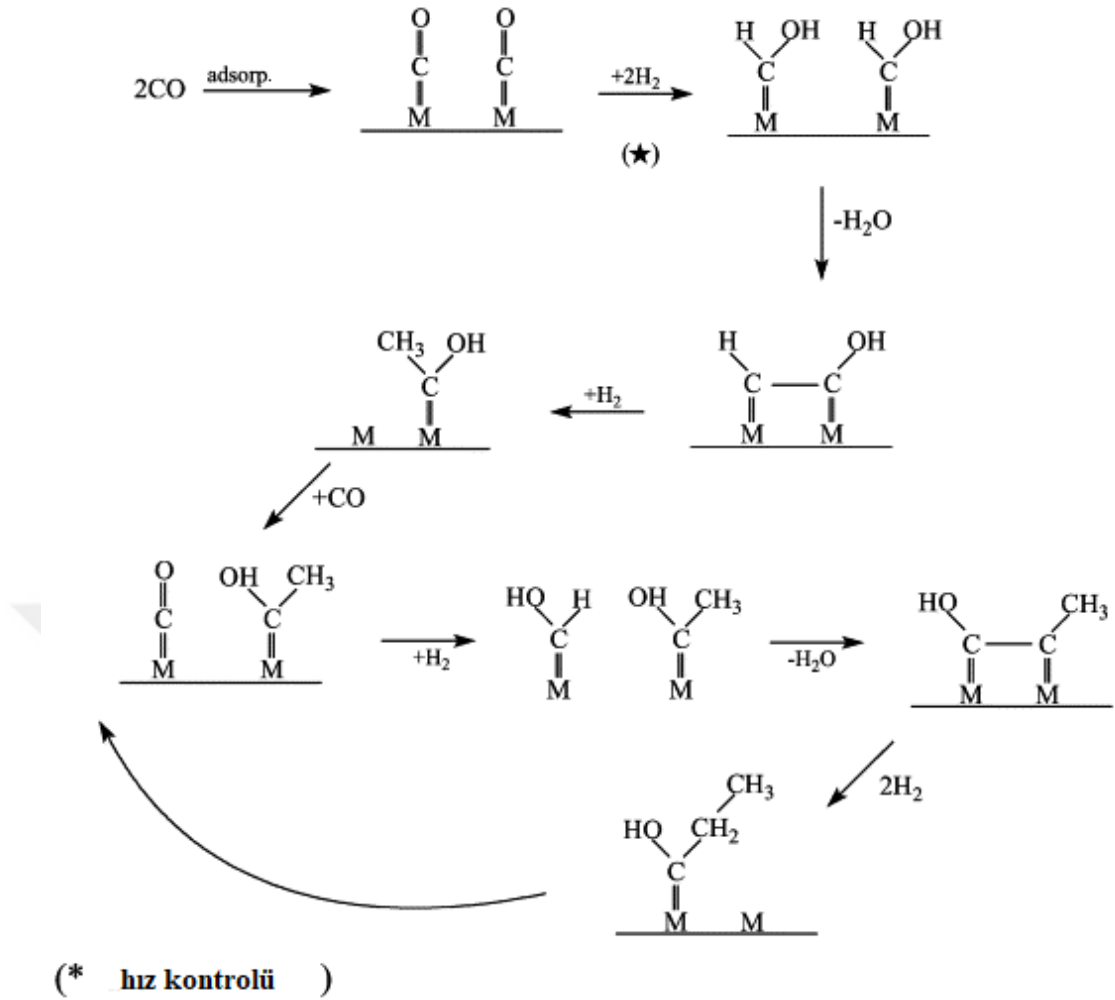
Alkenil mekanizması, n-parafinlerin birincil oluşumunu açıklamakta yetersiz olup, beraberinde alternatif bir zincir büyüme yoluna daha ihtiyaç duymaktadır. Bu reaksiyon şemasına göre, dallı ürün bileşiklerinin oluşumu, ara ürün olan $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHR}$ 'nin $\text{CHRCH}=\text{CH}_2$ 'ye izomerleştirilmesi yoluyla gerçekleşebilmektedir (Claeys M. ve Steen van E., 2004).



Şekil 2.12 : Alkenil mekanizmasına göre Fischer-Tropsch sentezindeki reaksiyon basamakları (a) başlatma basamağı, (b) metilen eklenmesi ve izomerizasyon da dahil olmak üzere başlatılan zincirin büyümesi, (c) ilerleme basamağı/hidrokarbon zincirlerinin yayılması (Fernandes, 2005).

2.5.4 Enol (oksijenat) mekanizması

1950'lerde maden bürosundaki (Bureau of Mines) işçiler tarafından karbür mekanizmasının sınırlamaları göz önünde bulundurularak, oksijenat (enol) yüzey türlerini içeren alternatif bir reaksiyon mekanizması önerilmiş ve yaygın bir şekilde kabul görmüştür (Storch H.H, 1951). Enol (oksijenat) mekanizması olarak adlandırılan bu mekanizmanın şeması Şekil 2.13'te verilmiştir. Başlatma basamağında yüzey karbonmonoksiti adsorbe edilmiş hidrojenle reaksiyona girerek kemisorpsiyona uğramaktadır. İlerleme basamağının suyun eliminasyonu altındaki enoller arasında oluşan yoğunlaşma reaksiyonu yoluyla, dallanmış hidrokarbon oluşumunun ise CHROH yüzey grubunun katılımı yoluyla gerçekleştiği düşünülmektedir.



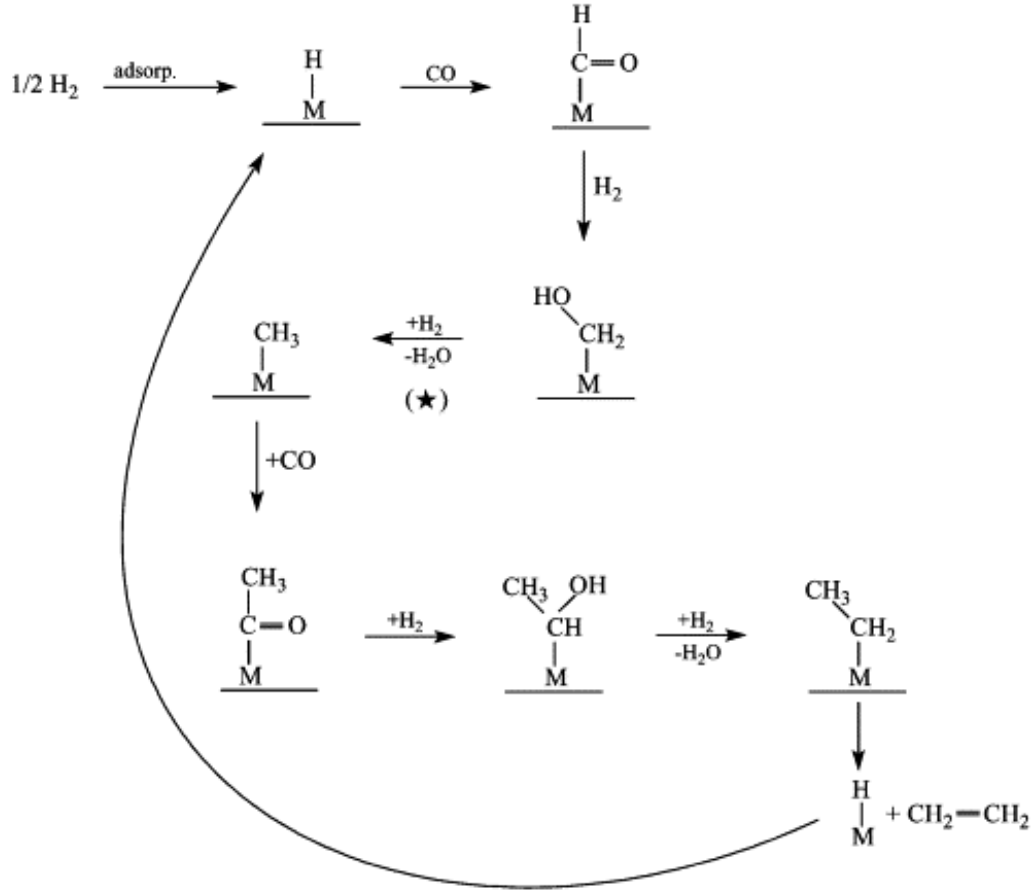
Şekil 2.13 : Fischer-Tropsch sentezi enol mekanizması (Davis, 2001).

İlerleme basamağının sona ermesi ile oksijenatlar (aldehitler ve alkoller) ve α -olefinler açığa çıkmaktadır. Bu reaksiyon mekanizmasına göre, n-parafinler birincil olarak oluşturulmuş olan olefinlerin hidrojenlenmesiyle ikincil olarak oluşturulmaktadır (Claeys M. ve Steen van E., 2004). Emmett ve ark. atmosferik basınçta yaptığı çalışmalarda sentez gazına ^{14}C etiketlenmiş alkol veya alken ekleyerek izotopik olarak etiketlenmiş ürünlerin dağılımını gözlemlemiştir. Bu çalışmalar doğrultusunda eklenen alken veya alkolün zincir büyümesini başlatmayı desteklediği tespit edilmiştir. Davis B.H (2001) tarafından yapılan başka bir çalışmada, aynı reaksiyon koşulları altında etanolün etenden 50-100 kat daha hızlı dönüştürüldüğü belirlenmiştir.

2.5.5 CO ekleme mekanizması

İlk olarak Steinberg, Wender ve Roginski tarafından önerilip sonrasında Pichler ve Schulz tarafından geliştirilmiş olan CO ekleme mekanizması, alkollerin oluşumunu başarılı bir şekilde açıklayan enol mekanizması ile kıyaslandığında daha basit bir yol

sunmaktadır (Pichler H. ve Schulz H., 1970). Bu modele göre katalizörün yüzeyinde adsorbe edilmiş olan karbon monoksit, bir reaksiyon monomeri gibi davranmaktadır. Şekil 2.14'te gösterildiği gibi, bu mekanik şemada C-O kemisorpsiyonu ile adsorbe edilmiş C ve O oluşumunun anahtar adım olduğu düşünülmektedir.



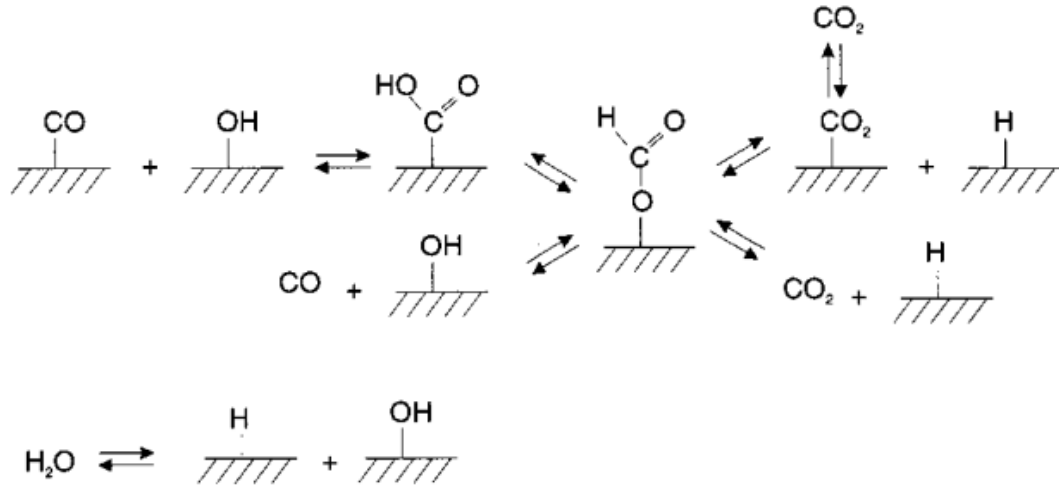
(* hız kontrolü)

Şekil 2.14 : Fischer-Tropsch sentezi CO ekleme mekanizması (Davis, 2001).

Yüzey metallerinin oluşumuna yol açan bu reaksiyon yolu, yüzey türlerinden oksijenin eliminasyonu ile gerçekleşen "alkil" mekanizmasından biraz farklıdır. Adsorbe edilen oksijenin hızlı hidrojenasyonu ile su üretilmektedir. Yüzey karbonunun hidrojenasyonu ise daha yavaştır ve CH_2 oluşumu ile sonuçlanmaktadır. $\text{COH}_2\cdot$ yüzey türlerinin hidrojenasyonu ve su eliminasyonunun hız kontrol basamağı olduğu varsayılmaktadır (Davis, 2001). Zincir büyümesinin metal-alkil veya metal-hidrür bağına bir ara karbonilin eklenmesi yoluyla ilerlediği düşünülmektedir. Bu ekleme, yan ürün olarak bir metilen grubu ve su ile alkil grubu üretmek üzere hidrojenasyona uğrayan bir açıl grubuyla sonuçlanmaktadır.

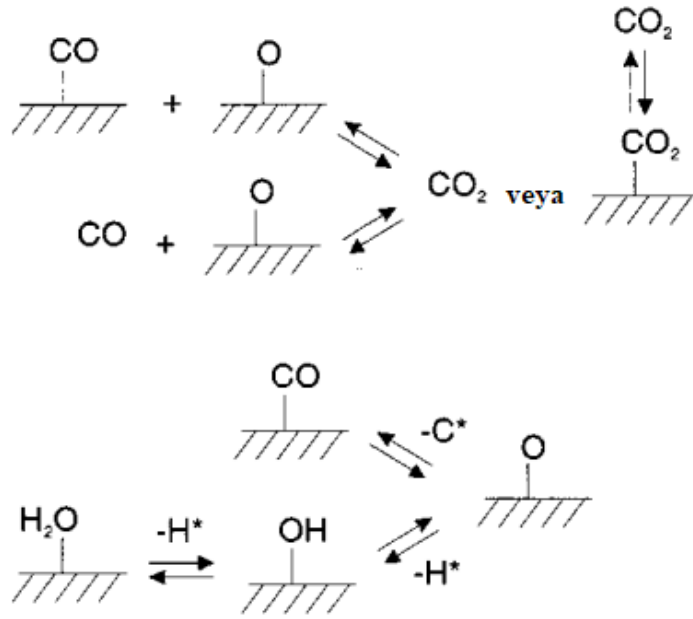
2.6 Sugazı Oluşma Tepkimesi (WGS) Mekanizmaları

Literatürde su gazı oluşma tepkimesi için önerilen birçok mekanizma bulunmaktadır. Desteklenen demir ve kobalt katalizörleri üzerinden yapılan su gazı oluşma tepkimesi çalışmaları, format türlerinin açığa çıktığını göstermektedir (Newsome D.S, 1980). Reaktif bir format ara ürününe dayanan mekanizma Şekil 2.15'te gösterilmiştir.



Şekil 2.15 : Format türlerine dayanan WGS reaksiyon mekanizması (Lox E.S ve Froment G.F, 1993).

Format türler, gaz fazında veya adsorbe edilmiş durumda olan karbon monoksit ile hidroksi türü veya su arasında gerçekleşen reaksiyonlar yoluyla oluşabilmektedir. Buradaki hidroksi türü suyun ayrışmasıyla açığa çıkmaktadır. Format ara ürün, adsorbe edilmiş veya gaz fazında karbondioksit indirgenmektedir. Rofer-de Poorter (1981), adsorbe edilmiş veya gaz fazındaki karbonmonoksitin (CO) doğrudan karbondioksit (CO₂) oksidasyonunu ifade eden bir mekanizma önermiştir. Şekil 2.16'da gösterilen bu mekanizma, demir katalizörlerinin kullandığı FTS ile bağlantılı olarak daha mantıklıdır.



Şekil 2.16 : Doğrudan oksidasyon yoluyla WGS reaksiyon mekanizması (Lox E.S ve Froment G.F, 1993).

Oksijen ara ürünü, su veya CO ayrışması ile oluşabilmektedir. Rethwisch ve Dumesic (1986), çeşitli desteklenen/desteklenmeyen demir oksit (Fe_2O_3) ve çinko oksit (ZnO) katalizörleri üzerinde sugazı oluşma reaksiyonunu incelemiştir. Desteklenen tüm demir katalizörlerin, demir katyonlarının oksidasyon durumunun sınırlı değişimi nedeniyle, format türüne sahip bir mekanizma aracılığıyla çalıştığı ileri sürülmüştür. Diğer yandan, desteklenmemiş manyetit (Fe_3O_4 veya $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) üzerindeki WGS reaksiyonunun doğrudan bir oksidasyon mekanizması yoluyla ilerlediği belirtilmiştir. Van Der Laan ve Beenackers (1999), FTS boyunca desteklenen demir katalizörleri üzerindeki WGS reaksiyonunun, format ara ürün mekanizması yoluyla ayrılmamış CO'nun reaksiyona girmesi sonucu manyetit fazında ilerlediği kanısına varmıştır.

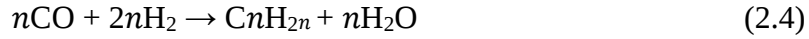
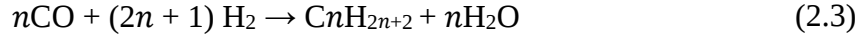
2.7 FTS Kinetiği

FT reaksiyonunun kinetik çalışması endüstriyel ölçekli süreçlerin tasarımında ve optimizasyonunda önemli bir adımdır. FT'nin çeşitli reaksiyon mekanizmalarına sahip olması ve proses boyunca aynı anda çok sayıda ürün oluşması, FT reaksiyonu için doğru kinetik modeli tanımlamada karmaşıklığa sebep olmaktadır. Bu yüzden, FT prosesinin amaçlanan hedef doğrultusundaki ideal performansını elde etmek amacıyla ürün dağılımını açıklayabilen kapsamlı bir kinetik çalışma yapılması gerekmektedir (Teimouri Z, Abatzoglou N, Dalai A, 2021). FTS'nin kinetik çalışması genel olarak iki adım üzerinden yapılmaktadır. Birinci adımda FT ürün yelpazesinin geniş olması

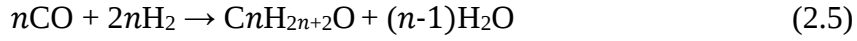
nedeniyle ürün dağılımı ihmal edilerek sentez gazı tüketim oranına odaklanılmakta, ikinci adımda ise ürünlerin dağılımı ele alınmaktadır (Teimouri Z, Abatzoglou N, Dalai A, 2021). Demir katalizörü üzerinden yürütülen FT prosesleri için literatürde önerilen kinetik modeller genel olarak aşağıdaki üç ana tepkime üzerinden özetlenmektedir:

- R_f : Hidrokarbonların oluşumu için genel FT tepkime hızı
- R_w : WGS tepkime hızı
- R_{olf} , R_{par} : Olefin ve parafin ürün oluşum hızları

Önerilen kinetik modellerin katalizör tipine ve proses çalışma koşullarına bağlı olması, sentez gazı tüketimini ve ürün dağılımını açıklayan net bir kinetik model ortaya koyulmasını engellemiştir (Méndez C.I ve Ancheyta J, 2020). Literatürde Eley-Rideal (ER) ve Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) gibi reaktantların toplam tüketimini ve ürün dağılımını birleştiren model sayısı oldukça azdır. Ancak bu modeller FT sürecini anlamak ve modellemek için son derece değerlidirler. ER mekanizması, katalizör yüzeyinde kemisorplanmış bir reaktant ile kemisorplanmamış diğer bir reaktant arasındaki reaksiyonu tanımlamaktadır. LHHW hız ifadeleri ise, olefinlerin, alkollerin, doğrusal ve dallanmış parafinlerin ürün dağılımını tanımlamak için reaktant tüketimini ve kantitatif formülasyonları belirlemek amacıyla türetilmiştir. Bu yaklaşımlar, reaksiyona katılan türlerin yüzey konsantrasyonlarını açıklamaktadır (Van Der Laan ve Beenackers, 1999). LHHW ve ER modellerinde FT kinetiğinin ayrıntılı mekanizmasına, hız belirleyici basamak (RDS-rate determining step) hakkındaki varsayımlar ve uygun reaksiyon yolları dikkate alınarak ulaşılabilmektedir. Çoğu durumda, RDS'in monomer oluşum basamağı olduğu varsayılmaktadır (Teimouri Z, Abatzoglou N, Dalai A, 2021). Sentez gazı tüketimine yönelik bu hız ifadeleri, esas olarak monomerin doğasında ve CO, H₂, H₂O, CO₂ gibi bileşenlerin katalizör yüzeyindeki adsorpsiyonunda farklılık göstermektedir. Fischer Tropsch sentezinden elde edilen ürünler genellikle karbon sayılarında ve ürün tipinde önemli farklılıklar göstermektedir. Ancak buradaki başlıca ürünler lineer parafinler ve α -olefinlerdir. FTS'te parafin (C_nH_{2n+2}) ve olefin (C_nH_{2n}) oluşumu için toplam reaksiyon stokiyometrisi sırasıyla Denklem 2.3 ve 2.4'te gösterilmiştir. Sentez gazı bileşimindeki karbon monoksit (CO) ve hidrojen (H₂) reaksiyona girerek hidrokarbonları ve suyu (H₂O) açığa çıkarmaktadır.



FTS prosesinde olefin ve parafin üretiminin yanı sıra yan ürün olarak oksijenatlar ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$) da elde edilebilmektedir (Denklem 2.5).



Çalışılan katalizör bileşimine ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak yukarıdaki reaksiyonların yanı sıra sugazı oluşma (WGS) tepkimesi de paralel olarak gerçekleşebilmektedir (Denklem 2.6). WGS tepkimesine göre karbonmonoksit ve su reaksiyona girerek karbondioksit (CO_2) ve su açığa çıkarmaktadır.



Demir katalizörlerin kinetik çalışmasını diğer katalizörlerden ayıran temel fark, sugazı oluşma (WGS) tepkimesi bakımından oldukça aktif olmalarıdır (Fernandes, 2005). Özellikle demir bazlı katalizörler söz konusu olduğunda, parafin ve olefin üreten FT polimerizasyon reaksiyonlarının yanı sıra sugazı oluşumu (WGS) reaksiyonu da ana reaksiyon olarak dikkate alınmalıdır (Turan A.Z, 2021). FTS prosesinde yukarıdaki reaksiyonların yanı sıra koklaşma da gözlemlenmektedir. Boudouard reaksiyonu olarak adlandırılan bu tepkime Denklem 2.7’de gösterilmiştir.



Optimum kinetik modeli elde edebilmek amacıyla gereken denklemleri geliştirmek üzere kullanılan katalizörün doğası, reaksiyon mekanizması, çalışma koşulları, kütle ve ısı transferi sınırlamaları ile birlikte ayrıca oluşan farklı ara türler de dikkate alınmalıdır. Kinetik hız ifadeleri, hidrokarbon oluşum reaksiyonları için iyi tanımlanmış bir mekanik şemada olası her bir hız belirleme prosesine dayanarak geliştirilmelidir (Van Der Laan ve Beenackers, 1999). Bu bölümde demir katalizörleri üzerinden gerçekleştirilen sentez gazı tüketiminin kinetik çalışmaları ve ayrıca sugazı oluşma tepkimelerinin (WGS) kinetiği ayrıntılı olarak incelenmektedir. Son olarak, ürünlerin oluşum hızlarını ifade eden kinetik modeller gözden geçirilmektedir.

2.7.1 Toplam sentez gazı dönüşümü

FTS reaksiyon hızı denklemleri, sıvı fazda konsantrasyonlar veya gaz fazda kısmi basınçlar ile ifade edilebilmektedir. Henry sabitlerinin sıcaklığa bağlı olması sebebiyle, aktivasyon enerjileri de sıvı veya gaz konsantrasyonu terimlerinin kullanımından etkilenmektedir (Zimmerman W.H ve Bukur D.B, 1990). Sentez gazı tüketimi için sunulan kinetik hız denklemleri tek tip bir tablo sunmamaktadır. Çizelge 2.4, FT kinetiği için literatürde belirtilen hız denklemlerine genel bir bakış sunmaktadır.

Çizelge 2.4 : Toplam sentez gazı tüketimi için önerilen FT reaksiyon hız denklemleri.

Denklem no.	Kinetik ifade	Referans
R_{f1}	$k_f P_{H_2}$	(Dry M.E, 1972)
R_{f2}	$k_f P_{H_2}^\alpha P_{CO}^\beta$	(Bub G. ve Baerns M., 1980)
R_{f3}	$\frac{k_f P_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + \alpha P_{H_2 O}}$	(Zimmerman W.H ve Bukur D.B, 1990)
R_{f4}	$\frac{k_f P_{H_2}^2 P_{CO}}{P_{CO} P_{H_2} + \alpha P_{H_2 O}}$	(Huff G.A ve Satterfield C.N, 1984)
R_{f5}	$\frac{k_f P_{H_2}^2 P_{CO}}{1 + \beta P_{CO} P_{H_2}^2}$	(Anderson R.B , 1956)
R_{f6}	$\frac{k_f P_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + \beta P_{CO_2}}$	(Ledakowicz, 1985)
R_{f7}	$\frac{k_f P_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + \alpha P_{H_2 O} + \beta P_{CO_2}}$	(Nettelhoff, 1985)
R_{f8}	$\frac{k_f P_{H_2}^{1/2} P_{CO}^{1/2}}{(1 + \alpha P_{H_2}^{1/2} + \beta P_{CO}^{1/2})^2}$	(Sarup B. ve Wojciechowski B.W, 1989)
R_{f9}	$\frac{k_f P_{H_2}^{1/2} P_{CO}}{(1 + \alpha P_{H_2}^{1/2} + \beta P_{CO})^2}$	(Wojciechowski B.W, 1988)
R_{f10}	$\frac{k_f P_{H_2} P_{CO}}{(1 + \beta P_{CO})^2}$	(Yates I.C ve Satterfield C.N, 1991)

Bu denklemlerden bazıları sabit yataklı reaktörlerde yüksek sentez gazı dönüşümlerinin elde edildiği kinetik çalışmalar için geliştirilmiştir. Piston akışlı reaktörlerde (PFR) CO ve H₂ kısmi basınçlarının reaktör eksenine boyunca değişmesi sebebiyle, FTS'nin PFR reaktörlerdeki entegre kinetik çalışmaları kolayca yorumlanamamaktadır (Wojciechowski B.W, 1988). Isı ve kütle transferi etkileri, ikincil reaksiyonlar ve ürün inhibisyonu gibi olasılıklar nedeniyle ek komplikasyonlar

ortaya çıkabilmektedir. Genel olarak, katalizör bileşimi ve reaksiyon koşulları özgül hız parametrelerinin sayısal değerlerini belirlemektedir.

Çizelge 2.5'te, Çizelge 2.4'teki FT hız ifadeleri ile ilişkili olarak demir katalizörler üzerinden yapılan FTS kinetik çalışmalarına yer verilmiştir. Çizelge 2.6'da ise yine demir katalizörlerinin kullanıldığı bazı FT prosesleri için yapılan kinetik çalışmalar, modellemeleri ile birlikte özetlenmiştir. Demir katalizörler için FT reaksiyon hızı, genel olarak H_2 kısmi basıncıyla artmakta ve H_2O kısmi basıncıyla azalmaktadır. Satterfield ve ark. (1986), besleme gazına mol bazında %12 ve %27 su ilave ederek katalizör aktivitesinde tersinir bir azalma gözlemlemiştir. Bununla birlikte, bu oran %42'yi geçtikten sonra katalizörün başlangıç aktivitesini geri kazanamadığını belirtmişlerdir. Demir katalizörler için mekanik kinetik hız ifadelerinin tümü, sentez gazı tüketiminde hız belirleyici adım olarak monomer türlerinin oluşumuna dayanmaktadır. Literatürde monomer türlerinin oluşumu için çeşitli teoriler öne sürülmüştür. Örneğin; karbür mekanizmasında, CO yüzeyde ayrışmakta ve adsorbe edilmiş karbon hidrojene olarak metilen türüne dönüşmektedir (Bell Alexis T., 1981). Diğer bir FT polimerizasyon teorisi olarak; entegre enol/karbür mekanizmasında, hidroksillenmiş enolik $CO-H_2$ kompleksine hidrojen ilave edilmesiyle bir metilen grubu oluşmaktadır (Vannice M.A, 1976). Her iki mekanizma da FT Mekanizmaları başlıklı Bölüm 2.3'te detaylı olarak anlatılmıştır. Huff ve Satterfield (1984) tarafından türetilmiş olan metilen monomerinin oluşumuna dayalı kinetik ifadeler Denklem 2.8 ve 2.12'de verilmiştir. Bu hız denklemleri için yapılan varsayımlar şu şekildedir: (a) Hız belirleme basamağında (RDS), karbon ara ürünü ile hidrojen reaksiyona girmektedir. (b) Karbon monoksit ve su, katalizör yüzeyinde güçlü bir şekilde adsorbe edilmektedir. (c) Hidrojen, gaz fazından veya adsorpsiyon yoluyla moleküler olarak reaksiyona girmektedir (Bell Alexis T., 1981; Dry M.E, 1972).

Çizelge 2.5 : Demir katalizörleri üzerine yapılan FT kinetik çalışmaları.

Katalizör	Reaktör	Proses koşulları			Kinetik ifade	$E_A(k)$ (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta H_{ad}(\alpha)$ (kJ.mol ⁻¹)	Kaynakça
		T (K)	P (Mpa)	H ₂ /CO				
Ergimiş Fe/K	Sabit yatak	498-538	1,0-1,8	1,2-7,2	R_{f1}	71	-	(Dry M.E, 1972)
Çökeltilmiş Fe/K/Cu	Bulamaç	508-538	1,5-3,0	0,6-1,0	R_{f1}	86	-	(Zimmerman W.H ve Bukur D.B, 1990)
Çökeltilmiş Fe/K/Cu	Bulamaç	523	1,5-3,0	0,6-1,0	R_{f3}	-	-	(Zimmerman W.H ve Bukur D.B, 1990)
Demir	Sabit yatak	?	?	?	R_{f3}	-	-	(Anderson R.B , 1956)
Ergimiş Fe/K	Sabit yatak	523-588	2,0	2,0	R_{f3}	85	8.8	(Atwood H.E ve Bennett C.O, 1979)
Ergimiş demir	Bulamaç	505-536	0,4-1,5	0,5-1,8	R_{f4}	83	100	(Huff G.A ve Satterfield C.N, 1984)
Çökeltilmiş demir	Bulamaç	493-533	1,0	0,5-0,6	R_{f6}	103	0	(Ledakowicz, 1985)
Çökeltilmiş demir	Bulamaç	493-553	0,5-1,2	0,5-3,5	R_{f3}	89	-	(Nettelhoff, 1985)
Ergimiş demir	Bulamaç	483-543	0,5-5,5	0,5-3,5	R_{f6}	81	-	(Nettelhoff, 1985)
Çökeltilmiş demir	Bulamaç	493-533	-	0,5-0,8	R_{f6}	105	0	(Deckwer W.D, 1986)
Çökeltilmiş demir	Bulamaç	493-533	-	0,8-2,0	R_{f3}	80	55	(Deckwer W.D, 1986)
Çökeltilmiş demir	Sabit yatak	523-623	0,6-2,1	3,0-6,0	-	-	-	(Lox E.S ve Froment G.F, 1993)

Çizelge 2.6 : Demir bazlı katalizörlerin kullanıldığı FTS çalışmalarına ait kinetik modeller.

Katalizör	Proses Koşulları	Kinetik	Açıklamalar	Kaynakça
Fe-Co/SiO ₂	T=200-280°C P=1-3 Mpa H ₂ /CO=0,5-2,5	$r_{FT} = \frac{kP_{CO}P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{(1+aP_{CO}+bP_{H_2}^{\frac{1}{2}})^2} r_{WGS} = \frac{k_W(P_{CO}P_{H_2O}-P_{CO_2}P_{H_2}/K)}{(1+aP_{CO}+cP_{H_2O})^2}$	- LHHW ve ER teorilerine dayalı - E_a=82,34 kJmol⁻¹ - Ürün dağılımı hakkında bilgi raporlanmamış	(Sonal, 2017)
Fe-Ni-Ce	T=230-250°C P=0,2-1 MPa H ₂ /CO=1	$-r_{CO} = \frac{k_P b_{CO} P_{CO} (b_{H_2} P_{H_2})^2}{(1+2(P_{CO} b_{CO})^{0.5} + (b_{H_2} P_{H_2})^{0.5})^6}$	- LHHW ve ER teorilerine dayalı - E_a=60,4 kJmol⁻¹ - WGS ihmal edilmiş - Dar sıcaklık aralığında kinetik çalışma yapılmış	(Abbasi M, 2019)
Fe-Co-Ni	T=250-270°C P=0,1-0,7 Mpa H ₂ /CO=1-2,5	$-r_{CO} = \frac{k_P b_{CO} b_{H_2} P_{CO} P_{H_2}}{(1+b_{CO} P_{CO} b_{H_2} P_{H_2})^2}$	- LHHW yaklaşımına dayalı - E_a=79,88 kJmol⁻¹ - Gözenek difüzyonu sınırlamaları var - WGS ihmal edilmiş - Dar sıcaklık aralığında kinetik çalışma yapılmış	(Mirzaei A.A, 2015)

Anderson (1956)'nın önerdiği su inhibisyonunu içeren hız denklemi aşağıdaki gibidir:

$$R_{FT} = \frac{k_f P_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + \alpha P_{H_2O}} \quad (2.8)$$

Huff ve Satterfield (1984), CO ve H₂O adsorpsiyonun H₂ ve CO₂'ye kıyasla daha güçlü olduğu varsayımı ile birlikte entegre enol/karbür mekanizmasından aynı denklemi (Denklem 2.8) elde etmiştir. Atwood ve Bennett (1979), ergimiş nitrülenmiş demir katalizörün kinetiğini açıklamak için yine aynı denklemi kullanmıştır. Aktivasyon enerjisi; k kinetik sabiti için E_A =85 kJ.mol⁻¹ ve adsorpsiyon parametresi olan α sabiti için adsorpsiyon entalpisi -ΔH_{ad} =8,8 kJ.mol⁻¹ olarak belirlenmiştir:

$$k = k_{\infty} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.9)$$

$$\alpha = \alpha_{\infty} \exp\left(-\frac{\Delta H_{ad}}{RT}\right) \quad (2.10)$$

Shen ve ark. (1994) çökeltilmiş Fe/Cu/K katalizörü üzerinden elde ettikleri verileri aynı hız ifadesi ile modellemiştir. Bunun sonucunda, k için aktivasyon enerjisini E_A =56 kJ.mol⁻¹ ve α sabiti için adsorpsiyon entalpisini -ΔH_{ad} =-60 kJ.mol⁻¹ olarak bildirmişlerdir. Buradaki -ΔH_{ad} değeri karbon monoksit ve suyun adsorpsiyon sabitinin bir kombinasyonudur. Su ve karbon monoksit adsorpsiyon ısıları arasında 60 kJ.mol⁻¹ kadar bir fark olduğunu ifade etmektedir. Diğer yandan, Fischer-Tropsch reaksiyon hızları için gözlemlenen aktivasyon enerjileri genellikle 70 ila 105 kJ.mol⁻¹ değer aralığında bulunmaktadır (Zimmerman W.H ve Bukur D.B, 1990) (Huff G.A ve Satterfield C.N, 1984).

Dry ve ark. (1972) diferansiyel sabit yataklı reaktörde, ergimiş destekli demir katalizörü üzerinden yaptıkları çalışma ile Denklem 2.11'de ifade edilen kinetik davranışı ortaya koymuştur. FT kinetiğini ölçtükleri bu çalışmada aktivasyon enerjisini 71 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplamışlardır. Sentez gazı dönüşümünün %60'tan düşük olduğu ve katalizörün yüksek WGS aktivitesine sahip olduğu durumlarda, düşük kısmi su basıncı söz konusu olmaktadır. Bu durumda Denklem 2.8, birinci dereceden H₂'ye bağlı bir denleme (Denklem 2.11) indirgenebilmektedir (Anderson R.B , 1956; Dry M.E, 1976):

$$R_{FT} = k_f P_{H_2} \quad (2.11)$$

Huff ve Satterfield (1984), ergimiş demir katalizör üzerinden gerçekleştirdiği çalışmada, hidrojen basıncı ile birlikte adsorpsiyon parametresi olan α değerinde lineer bir düşüş gözlemlemiş ve Denklem 2.8'i aşağıdaki şekilde revize etmiştir:

$$R_{FT} = \frac{k_f P_{H_2}^2 P_{CO}}{P_{CO} P_{H_2} + \alpha' P_{H_2O}} \quad (2.12)$$

Buradaki α' değeri Denklem 2.8'deki α'/P_{H_2} 'ye eşittir. Denklem 2.12, aynı matematiksel açıklamalara sahip olan enol/karbür teorisinin yanı sıra karbür teorisinden de elde edilebilmektedir (Huff G.A ve Satterfield C.N, 1984). Deckwer ve ark. (1986)'ın 0.8 ila 2.0 H₂/CO besleme oranı aralığındaki çalışmalarında, bulamaç fazında potasyum destekli demir katalizörüne ait kinetik sonuçları açıklamak için Denklem 2.12'yi kullanmıştır. Ancak düşük H₂/CO besleme oranlarında bu denklem, yüksek WGS aktivitesi sebebiyle kinetik sonuçları açıklamada yeterli bulunamamıştır.

Su gazı oluşumu, reaktantların ve ürünlerin konsantrasyonlarını değiştirerek FTS reaksiyon hızını artırabilmekte veya azaltabilmektedir. Genel olarak, adsorpsiyon katsayılarındaki büyük fark nedeniyle CO₂ inhibisyonu su inhibisyonu kadar güçlü olmamaktadır (Zimmerman W.H ve Bukur D.B, 1990). Bununla birlikte, yüksek WGS aktivitesine sahip demir katalizörler, önemli miktarda suyun CO₂ üretiminde kullanımına neden olmaktadır. CO₂ inhibisyonunu içeren kinetik ifade (Denklem 2.13), Ledakowicz ve ark. (1985), Nettelhoff ve ark. (1985) ve Deckwer ve ark. (1986), tarafından bildirilmiştir:

$$R_{FT} = \frac{k_f P_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + \beta P_{CO_2}} \quad (2.13)$$

Ledakowicz ve ark. (1985), yüksek ve düşük WGS aktivitelerine sahip demir katalizörler için genelleştirilmiş bir hız ifadesi (Denklem 2.14) önermiştir:

$$R_{FT} = \frac{k_f P_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + \alpha P_{H_2O} + \beta P_{CO_2}} \quad (2.14)$$

Bununla birlikte, CO₂'nin sentez gazı ile birlikte beslenmesinin, FT reaksiyon hızını önemli ölçüde değiştirmediği gözlemlenmiştir. Yüksek WGS aktivitesine sahip

katalizörlerde CO₂'ye atfedilen inhibisyonun, reaksiyonun dengede veya dengeye yakın olmasından dolayı H₂O'dan kaynaklandığı öne sürülmektedir (Yates I.C ve Satterfield C.N, 1989). Bu bağlamda CO₂'nin kısmi basıncı Denklem 2.15 ile ifade edilmiştir:

$$P_{CO_2} = K_{WGS} \frac{P_{CO}P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (2.15)$$

Burada K_{WGS} , WGS reaksiyonu için denge sabitini belirtmektedir. Önerilen tüm hız ifadeleri, ayrışmamış hidrojen ile bir karbon ara ürünün reaksiyona girmesinin RDS olduğu varsayılarak geliştirilmiştir. Bu hız denklemleri, yalnızca WGS aktivitesine sahip belirli katalizörler ve ifadeleri geliştirmek için kullanılan bazı proses koşulları için geçerlidir. Bu nedenle, FT kinetik denklemlerinin hala araştırılmaya ve geliştirilmeye açık bir konu olduğu düşünülmektedir (Van Der Laan ve Beenackers, 1999).

2.7.2 WGS kinetiği

WGS reaksiyonu, FTS hızını artırabilmekte veya azaltabilmektedir. FTS ve WGS reaksiyonlarının aynı bileşenleri paylaşması sebebiyle, adsorpsiyon ve desorpsiyon reaksiyonlarının yanı sıra H₂, H₂O ve CO₂'nin ayrışması ve format türleri reaksiyonları da paylaşılmaktadır. Bazı çalışmalarda WGS kinetiği metanlaşma reaksiyonu veya metanol sentezi ile birlikte kapsamlı bir şekilde incelenmektedir (Newsome D.S, 1980) (Rethwisch D.G ve Dumesic J.A, 1986). Potasyum destekli demir katalizörlerinin WGS aktiviteleri oldukça yüksek olabilmektedir. FTS koşulları altındaki demir katalizörlerin WGS kinetiğini yansıtan bazı hız denklemleri Çizelge 2.7'de derlenmiştir.

Su konsantrasyonundan bağımsız olarak FTS koşulları altındaki WGS reaksiyonu için ilk (ampirik) kinetik ifade Dry (1976) tarafından bildirilmiştir:

$$R_{WGS} = k_w P_{CO} \quad (2.16)$$

Aynı denklem çöktürilmiş Fe/Cu/K katalizörün kullanıldığı 124 kJ.mol⁻¹ aktivasyon enerjisine sahip bir FT reaksiyonu için de kullanılmıştır. WGS reaksiyonu, FT reaksiyon koşulları altında genellikle dengede veya dengeye yakın bir durumda bulunmaktadır. Bu sebeple ters yöndeki reaksiyon da dikkate alınmalıdır (Graaf G.H,

1986). Sıcaklığa bağlı olarak değişen K_{WGS} denge sabiti Denklem 2.17 ile hesaplanabilmektedir:

$$\log K_{WGS} = \log \left(\frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} \right)_{eq} = \left(\frac{2073}{T} \right) - 2,029 \quad (2.17)$$

Çizelge 2.7 : WGS için önerilen genel reaksiyon hızı denklemleri.

Denklem no.	Kinetik ifade	Referans
R_{w1}	$k_w P_{CO}$	(Dry M.E, 1976)
R_{w2}	$k_w \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{wgs}} \right)$	(Zimmerman W.H ve Bukur D.B, 1990)
R_{w3}	$\frac{k_w \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{wgs}} \right)}{P_{CO} P_{H_2} + \alpha P_{H_2O}}$	(Shen W.J, 1994)
R_{w4}	$\frac{k_w \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{wgs}} \right)}{P_{CO} + \alpha P_{H_2O} + \beta P_{CO_2}}$	(Shen W.J, 1994)
R_{w5}	$\frac{k_w \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^{1/2} P_{CO_2}}{K_{wgs}} \right)}{(1 + \alpha P_{H_2O}^{1/2} / P_{H_2}^{1/2})^2}$	(Lox E.S ve Froment G.F, 1993)

Zimmerman ve Bukur (1990), laboratuvar ortamında hazırlanan demir katalizör (100Fe/0.3Cu/0.2K) ve ticari çökeltilmiş demir katalizör (Ruhchemie LP 33/81) ile 250°C'de gerçekleştirdikleri çalışmada WGS reaksiyonunun kinetiğini ölçmüştür. Çalışmaya ait deneysel koşullar Çizelge 2.5'te belirtilmiştir. 100Fe/0,3Cu/0,2K katalizörü, ticari katalizöre kıyasla daha yüksek WGS aktivitesi göstermiş ve böylece daha yüksek hız sabitleri gözlemlenmiştir. Zimmerman ve Bukur (1990), bazı kinetik modelleri deneysel WGS hızlarına göre test etmiştir. Bu kinetik denklemlerden bazıları, örneğin Denklem 2.18, payda işlevselliği bakımından FTS'nin kinetik denklemlerinde kullanılan payda ile benzerlik göstermektedir:

$$R_{WGS} = \frac{k_w \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{wgs}} \right)}{P_{CO} P_{H_2} + \alpha P_{H_2O}} \quad (2.18)$$

CO₂ inhibisyonunun da denkleme dahil edilmesiyle birlikte oluşan kinetik ifade Denklem 2.19'da verilmiştir:

$$R_{WGS} = \frac{k_w \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{WGS}} \right)}{P_{CO} + \alpha P_{H_2O} + \beta P_{CO_2}} \quad (2.19)$$

Bu, WGS reaksiyonunun FTS ile aynı katalitik bölgelerde gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Ancak sıcaklıktan bağımsız olarak yapılan adsorpsiyon sabitleri tahmininin, FTS sabitlerine kıyasla önemli ölçüde farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu sebeple yazarlar, FT koşulları altında WGS kinetiği için güvenilir denklemler elde edemediklerini ve sonuçlarının büyük ölçüde ampirik olduğunu belirtmişlerdir (Zimmerman W.H ve Bukur D.B, 1990). Uygulanan her iki katalizör için de, Denklem 2.19'da CO₂ için adsorpsiyon sabiti olarak belirtilen β değeri, sıfıra oldukça yakın bulunmuştur. WGS kinetiğinin modellenmesinde, 100Fe/0,3Cu/0,2K katalizörü için Denklem 2.16'nın en uygun ifade olduğu tespit edilmiştir. Ticari demir katalizör için ise, WGS'nin reaksiyon hızı en iyi Denklem 2.18 ile H₂O'nun adsorpsiyon katsayısı α'nın sıfıra eşit olduğu varsayılarak tanımlanmıştır. Aynı ticari çökeltilmiş demir katalizör (Ruhchemie LP33/81) üzerinde FTS ve WGS kinetiğini incelemek için başka çalışmalar da yapılmıştır (Lox E.S ve Froment G.F, 1993). Bu çalışmada LHHW modeli üzerinden geliştirilen kinetik ifade Denklem 2.20 gösterilmiştir:

$$R_{WGS} = \frac{k_w \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^{1/2} P_{CO_2}}{K_{WGS}} \right)}{(1 + \alpha P_{H_2O}^{1/2} / P_{H_2}^{1/2})^2} \quad (2.20)$$

Buradaki en yavaş reaksiyon adımın Rethwisch ve Dumesic'in (1986) ifadesiyle uyumlu olarak, adsorbe edilmiş karbonmonoksit ile adsorbe edilmiş hidroksil türleri arasındaki reaksiyon olduğu düşünülmektedir. Daha önce belirtildiği üzere, genellikle destekli demir katalizörler arasında manyetitin WGS için en aktif faz olduğu, diğer yandan FT reaksiyonlarının demir karbürler üzerinden ilerlediği varsayılmaktadır. Bu bilgi ile uyumlu olarak bu çalışmada, WGS reaksiyonunun FTS'den farklı bir katalitik bölgede ilerlediğinin varsayıldığı gözlemlenmektedir. α'nın adsorpsiyon entalpisi sıfıra yakın bulunmuştur. Bildirilen 27,7 kJ aktivasyon enerjisi, diğer kinetik çalışmalara kıyasla nispeten düşüktür, ancak reaktanların ve ürünlerin adsorpsiyon entalpilerinin katkısından oluşmaktadır. Bu sonuçlar, dolgu yataklı reaktörde yüksek dönüşümlerde, nispeten yüksek sıcaklıklarda (523-623 K) ve yüksek H₂/CO besleme oranlarında (3,0-6,0) elde edilmiştir (Lox E.S ve Froment G.F, 1993).

2.7.3 Hidrokarbon oluşum hızları

Dictor ve Bell (1986) potasyum destekli Fe_2O_3 katalizörü üzerinden FT hidrokarbon oluşum hızlarını ampirik şekilde ilişkilendirerek Denklem 2.21’de görüldüğü üzere kuvvet kanunu kinetiği ile ifade etmiştir:

$$R_{C_n} = k_n P_{H_2}^{\alpha} P_{CO}^{\beta} \quad (2.21)$$

Hidrokarbon oluşum hızlarının artan PH_2 değeri ile birlikte arttığı tespit edilmiştir. Küçük zincirli hidrokarbonların dağılımı için ASF varsayımı yapıldığında, zincir büyüme olasılığını ifade eden α ’nın CO basıncı ile doğru; H_2 basıncı ile ters orantılı bir şekilde değiştiği gözlemlenmiştir (Dictor R.A ve Bell A.T, 1986) (Bub G. ve Baerns M., 1980) (Anikeev V.I, 1996). C_2 ila C_7 karbon sayılı ürünler için reaksiyon hızları Denklem 2.22 kullanılarak hesaplanabilmektedir:

$$R_{C_n} = R_{CH_4} \alpha^{n-1} \quad (2.22)$$

Ampirik kuvvet yasası kinetiği olefinlerin yanı sıra parafinler için de önerilmiştir Kellner ve Bell (1981), Bub ve Baerns (1980) ve Anikeev ve ark. (1996), bu oluşum hızlarını daha temel düzeyde modellemek için çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Wojciechowski B.W, 1988) (Lox E.S ve Froment G.F, 1993) (Sarup B. ve Wojciechowski B.W, 1989) (Kellner C.S ve Bell A.T, 1981). Besleme akımındaki bileşenlerin aşamalı konsantrasyon geçişlerinden (izotopik) kararsız hal (non-steady-state) kinetiği elde edilmiştir. Tanımlanan kinetik model yüzey ara ürünlerinin ve hız parametrelerinin mutlak değerlerini ölçmek için kullanılmıştır. Diğer yandan, kinetik hız sabitlerini ölçmek için kararlı haldeki konsantrasyonlar da kullanılabilmektedir (Wojciechowski B.W, 1988) (Lox E.S ve Froment G.F, 1993) (Bell Alexis T., 1981). Bu yaklaşımların her biri, Fischer-Tropsch sentezindeki temel reaksiyonlar için iyi tanımlanmış mekanik şemalara ihtiyaç duymaktadır.

Polimerizasyon kinetiği varsayımı ile CO tüketim hızı için optimize edilmiş modele dayalı olarak metanlaşma ve parafin oluşumu için kinetik hız ifadeleri (Denklem 2.23 ve 2.24) elde edilmiştir (Sarup B. ve Wojciechowski B.W, 1989). Polimerizasyon kinetiğinde kararlı hal için başlatma hızı ve sonlandırma hızının eşit olması gerekmektedir. Denklem 2.23’te başlatma hızının, metilenin hidrojenasyona uğrayıp metil oluşturma hızına eşit olduğu gösterilmektedir:

$$R_i = k_H \theta_H \theta_{CH_2} \quad (2.23)$$

Burada metil, zincir başlatıcı monomer işlevi görmektedir. Ayrıca, bu modeldeki sonlanma hızı, hidrojenasyon (k3) ve bir metil türü ile reaksiyon (k4) sonucu parafin oluşum hızına eşittir (Denklem 2.24):

$$R_t = k_3 \theta_H \sum_{i=1}^{\infty} \theta_{R_i} + k_4 \theta_{CH_3} \sum_{i=1}^{\infty} \theta_{R_i} \quad (2.24)$$

Ayrışmış hidrojen (θ_H), metil (θ_{CH_3}) ve metilen (θ_{CH_2}) türlerinin yüzey adsorpsiyonları, ilerleme ve parafin veren sonlandırma hız sabitlerinin zincir uzunluğundan bağımsız olduğu varsayımı kullanılarak ifade edilmiştir. Belirli hız oranlarının PH_2 ve P_{CO} üzerindeki bağımlılıklarını açıklayabilmek için bazı varsayımlarda bulunulmuştur. Sarup ve Wojciechowski'nin (1989) yaklaşımı, CO'nun genel tüketim hızı ve ürün dağılımını birlikte ele alan modeller için iyi bir örnektir. Bununla birlikte, yaklaşımları bir kimyasal bölgenin yalnızca bir ara ürün türü içerebileceğini öne süren ilerleme bölgeleri kavramını kullanmaktadır. Örneğin, parafin oluşumu üç bölgede ilerlemektedir; ilk bölge büyüyen alkil zincirlerini, bir diğeri monomeri, son bölge ise desorpsiyona sebep olan hidrojen atomunu içermektedir. Bu bölgeler zamanla sabit kalma eğilimindedir ve yalnızca küçük molekül grupları belirli bölgelere doğru göç edebilmektedir. Genel olarak, reaksiyon bölgelerindeki bileşenlerin rekabetçi adsorpsiyonu ve ara ürünlerin bu bölgelere yüzey difüzyonu, belirli ara ürün türleri tercih edilmeksizin, özdeş bölgelerin oluşumuna yol açmaktadır (Sarup B. ve Wojciechowski B.W, 1989). Diğer yandan, Rice and Wojciechowski (1987)'nin olefinlerin yeniden soğurulma olasılığını reddetmesinin yanı sıra, olefinlerin ikincil reaksiyonlar ve yeniden soğurma için yüksek bir eğilim gösterdiğini kanıtlayan çalışmalar da mevcuttur (Kuipers E.W, 1995).

Zimmerman ve ark. (1992), hem olefin ve parafin oluşumu hem de su gazı oluşma reaksiyonu için kinetik bir model önermiştir. Bu kinetik model, olefinlerin FT bölgelerinde yeniden adsorpsiyonunu ve ayrı reaksiyon bölgelerinde ikincil hidrojenasyon olasılıklarını açıklamaktadır. Önerilen kinetik ifade, ticari demir bazlı bir katalizör ile bulamaç reaktörde test edilmiş; ancak model ve deneysel veriler arasında, özellikle eten içeriği için önemli sapmalar gözlemlenmiştir (Zimmerman W.H, 1992) Model, artan zincir uzunluğu ile birlikte olefin/parafin oranında azalış ve

zincir büyüme faktöründe artış öngörmektedir. Olefin/parafin oranındaki azalışın, sıvı fazın daha yüksek olefin konsantrasyonuna sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu model doğrultusunda aşağıdaki kinetik denklemler (2.25-2.31) bildirilmiştir:

Başlatma:
$$R_i = k_p \theta_{CO} \theta_H^2 \quad (2.25)$$

İlerleme:
$$R_{p,i} = k_p \theta_i \theta_{CO} \theta_H \quad (i=1 \rightarrow N) \quad (2.26)$$

Sonlandırma;
Metan:
$$R_{par,1} = (k_{t,par} \theta_H + k_{t,olf}) \theta_1 \quad (2.27)$$

Parafin:
$$R_{par,i} = k_{t,par} \theta_i \theta_H \quad (i=2 \rightarrow N) \quad (2.28)$$

Olefin:
$$R_{olf,i} = k_{t,olf} \left(\theta_i - \frac{P_{C_iH_{2i}} \theta_H}{K_e} \right) \quad (i=2 \rightarrow N) \quad (2.29)$$

WGS:
$$R_{WGS} = k_w \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{wgs}} \right) \quad (2.30)$$

İkincil
hidrojenasyon:
$$R_{s,i} = \frac{k_s P_{H_2} P_{C_iH_{2i}}}{1 + (K_{H_2} P_{H_2})^{1/2} (1 + \sum_{i=1}^N K_e P_{C_iH_{2i}})^2} \quad (2.31)$$

FTS kinetiği için yukarıda belirtilen genel modeller, reaktant basınçlarının ve çalışma koşullarının bir fonksiyonu olarak ürün dağılımını ayrıntılı bir şekilde tanımlayamamaktadır. Demir katalizörlerde FTS ürün dağılımı, ASF dağılımından önemli sapmalar göstermektedir. ASF ürün dağılımı, ikincil reaksiyonları (hidrojenasyon, izomerizasyon, dehidrojenasyon, hidrojenoliz) öngörememektedir. FTS koşullarında yüksek CO ve H₂O basınçları nedeniyle, olefinlerin dehidrojenasyonu en önemli ikincil reaksiyon gibi görünmektedir. Belirli katalitik sistemlerde veya yüksek hidrojen basınçlarında, olefinlerin ikincil hidrojenlenmesi meydana gelebilmektedir. Bu ikincil reaksiyonların hızları, artan zincir uzunluğu ile birlikte üstel olarak artmaktadır. Olefin/parafin oranı ile zincir uzunluğu arasındaki etkileşimin, yalnızca difüzyon etkilerinden kaynaklanmadığı; çözünürlük ve fizisorpsiyon gücündeki değişikliklerden de etkilendiği düşünülmektedir (Van Der Laan ve Beenackers, 1999). FT katalizörlerinde bu miktarların doğru ve güvenilir ölçümleri, daha ideal ürün dağılım modellerinin geliştirilmesi için gereklidir.

2.8 Optimizasyon Yöntemleri

Kısıtlı doğrusal olmayan optimizasyon (Constrained nonlinear optimization-CNO); makine mühendisliği, kimya mühendisliği, elektrik mühendisliği, havacılık mühendisliği vb. mühendislik uygulamalarında sıklıkla başvurulanan bir yöntemdir. CNO problemleri olarak formüle edilebilecek tipik örnekler arasında yapısal optimizasyon, kimyasal proses kontrolü, mekanik tasarım ve mühendislik tasarımları yer almaktadır. Bu uygulamalara yönelik çözümlerin kalitesi, sistem performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Dolayısıyla düşük maliyetli uygulama ve bakım, hızlı yürütme ve sağlam çalışma açısından oldukça önem arz etmektedir (Wang T., 2001).

CNO problemlerinde global maksimum veya minimum değerlerini belirlemenin bilinen geleneksel bir yöntemi yoktur. Ancak, CNO problemleri için kullanılan ve geleneksel optimizasyon yöntemlerinden kavramsal olarak farklı olan bazı algoritmalar bulunmaktadır. Bu yöntemler, biyolojik, moleküler ve nörobiyolojik sistemlerin belirli davranışları baz alınarak geliştirilmiştir. Modern algoritmalarda, geleneksel tekniklere kıyasla “yerel optimalde sıkışma” riski oldukça azdır. Ayrıca, amaç fonksiyonunun türetilbilir ve sürekli olmasına ihtiyaç duymadan daha az parametre gerektirmektedirler (Nasr SM, 2015).

CNO problemlerini çözmek için en iyi bilinen optimizasyon yöntemleri, ardışık ikinci dereceden programlama ve genelleştirilmiş indirgenmiş gradyan yöntemleridir. Son yıllarda, hız ve sağlamlık avantajları nedeniyle daha iyi bir performans sunan genetik algoritma, bu yöntemlerin önüne geçmiştir (Yeniay Ö., 2005).

Çok amaçlı optimizasyon (Multiobjective optimization-MO), mühendislik alanlarında kapsamlı uygulamalara sahip olan diğer bir yöntemdir (Qiang Long, 2015). Çok amaçlı problemlerde hedefler birbiriyle çelişebilmektedir ve bu da her bir amacın aynı anda optimize edilmesini zorlaştırmaktadır. Mühendislik problemlerinin çoğu; maliyeti en aza indirmek, performansı artırmak, güvenilirliği en üst düzeye çıkarmak gibi birden fazla amacı bünyesinde barındırmaktadır. Bizim çalışmamızda bu amaçlar; kullanılan katalizör ve FT koşulları için toplam dönüşüm ve ürün dağılımını öngörebilecek en doğru kinetik modeli oluşturmak ve böylelikle, $15\text{Fe}0.3\text{Mn}0.5\text{K}/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NP}$ katalizörü üzerinden FTS prosesindeki her bir bileşen için spesifik k ve E_A değerlerini tespit etmektir.

MO problemlerini çözmek için iki tür yöntem vardır: dolaylı yöntem ve doğrudan yöntem. Dolaylı yöntemde, fayda kuramı veya ağırlıklı toplam yöntemi kullanılarak çoklu amaç fonksiyonları tek bir stratejide birleştirilmektedir. Burada, doğru fayda fonksiyonunu tanımlamak veya uygun ağırlıkların seçilmesi zorluk teşkil etmektedir. Diğer bir dolaylı yöntem, çoklu hedefleri kısıtlamalar (constraints) olarak formülize etmektir. Ancak, bu hedeflerin üst sınırlarını belirlemek kolay değildir (Marler R.T ve Arora J.S, 2010).

Genetik algoritmanın (GA) bir çözüm uzayının farklı bölgelerini aynı anda arama yeteneği, zor problemler için çeşitli çözümler bulmayı mümkün kılmaktadır. Çok amaçlı genetik algoritma (MGA); hedeflerin önceliklendirilmesi, ölçeklendirilmesi veya ağırlıklandırılması gerekmesizin çözüm sunmaktadır. Amacı tek bir Pareto çözümü bulmak olan geleneksel çok amaçlı algoritma ile karşılaştırıldığında, MGA Pareto çözümlerinin sayısını belirlemeyi amaçlamaktadır. Bu nedenle GA, MO problemlerini çözmek için yaygın olarak tercih edilen yaklaşımlardan biridir (Sindhya K, 2011). Jonggeol Na ve ark.'ın (2016), mikro kanal (microchannel) reaktörde Fischer-Tropsch sentezi için genetik algoritma (GA) kullanarak çok amaçlı optimizasyon (MO) yaptıkları çalışma bu yöntemin başarı ile uygulandığı örneklerden biridir.

Bununla birlikte literatürde, MGA ve CNO gibi algoritmaların hibrit bir yöntemle birlikte kullanılarak yüksek performans sergilediklerini belirten bazı çalışmalar mevcuttur (Turan A.Z, 2021; Nasr SM, 2015). Nasr S.M ve ark. (2015), CNO problemlerini çözmek için GA ve kaos teorilerinden oluşan hibrit bir optimizasyon algoritması sunmuştur. Önerilen algoritma iki aşamada çalışmaktadır: birinci aşamada, doğrusal olmayan optimizasyon problemini çözmek için genetik algoritma uygulanmaktadır; ikinci aşamada, çözüm kalitesini artırmak ve optimal çözümü bulmak için kaos teorisine atıfta bulunulan yerel minimum aranmaktadır. Turan A.Z ve ark (2021), demir bazlı bir katalizör üzerinden FTS ile hafif olefin üretim prosesi için yaptıkları kinetik modelleme çalışmasında, entegre bir yaklaşımla CNO ve MGA yöntemlerini birleştirerek hibrit bir optimizasyon yöntemi sunmuştur. Bu iki aşamalı optimizasyon stratejisi, şu adımları izlemektedir:

- 1- MGA'yı uygulamak amacıyla her durum/deney için, deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki hatayı minimize etmeye çalışan amaç fonksiyonları tanımlanmıştır.

- 2- CNO'yu uygulamak amacıyla birden fazla amaç fonksiyonu birleştirilerek tek bir amaç fonksiyonu oluşturulmuştur. İlk adımda en az hata değerini veren bulgular, bu adımda başlangıç noktaları olarak kullanılmıştır.

Geliştirilen bu hibrit yöntemin, hız sabitlerini ve aktivasyon enerjilerini hesaplamada daha doğru tahminler ürettiğini ve proses parametrelerinin ürün dağılımındaki etkisinin araştırılmasına katkı sağladığını belirtmişlerdir (Turan A.Z, 2021).





3. DENEYSEL VE HESAPLAMALI ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Malzemeler

Katalizörlerin hazırlanması, reaksiyon ve GC analizi gibi işlemler için saflık oranları yüksek olan çözücüler ve gazlar gibi bir dizi kimyasal malzeme kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar, çözücüler ve gazların özellikleri çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1 : Kullanılan kimyasallar, çözücüler ve gazlar.

Kimyasal	Formül	Özellik	Tedrikçi	Uygulama
Demir (III) nitrat nonahidrat (k)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ACS	Merck	Katalizör aktif metal
Manganez (II) nitrat tetrahidrat (k)	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	>%98,5	Merck	Katalizör promotörü
Potasyum nitrat (k)	$\text{K}(\text{NO}_3)$	ISO	Merck	Katalizör promotörü
Alfa Alümina	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	%99,9	Alfa Aesar	Katalizör desteği
N-pentan (s)	C_5H_{12}	%98	Sigma-Aldrich	Katalizör çözücü
Helyum (g)	He	%99,999	Linde	İnert/ GC taşıyıcı gaz
Argon (g)	Ar	%99,999	Linde	İnert/ GC taşıyıcı gaz
Karbon monoksit (g)	CO	%95 CO-5 N ₂	Linde	Reaktant/ İndirgeme/ GC analiz
Hidrojen (g)	H ₂	%99,995	Linde	Reaktant/ GC analiz
Nitrojen (g)	N ₂	%99,999	Linde	İnert/ Seyreltme
Kuru hava (g)	%79 N ₂ -%21 O ₂	%99,99	Linde	Kalsinasyon

*k:katı, s:sıvı, g:gaz

3.2 Katalizörün Hazırlanması

Katalizörün hazırlanması aşamasında ekipman olarak HERAEUS vakum fırını, Carbolite CWF 1100 kalsinasyon fırını, BANDELIN SONOREX ultrasonik banyo,

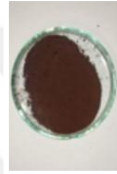
Mettler Toledo tek kanallı elektronik pipet RAININ E4 XLS ve IKA C MAG HS7 manyetik karıştırıcı cihazları kullanılmıştır.



N-pentan içerisinde çözünen bileşenler manyetik karıştırıcı ile karıştırılır.



İyice karışan çözelti çeker ocak içerisinde 80°C'de kurutulur.



Kurulan katalizör parçacık boyutu küçültüldükten sonra 430°C'de 2 sa kalsine edildikten sonra.

Şekil 3.1 : Katalizör hazırlama aşamaları.

Katalizör aktif metal olarak demir (ağırlıkça %15), destek olarak α -Al₂O₃, promotör olarak mangan (Mn) ve potasyum (K) içermektedir. Katalizör, eş-emprenye yöntemi ile n-pentan (NP) çözücü kullanılarak sentezlenmiştir. Katalizörün toplam ağırlığı içinde demir (III) nitrat nonahidrat ağırlıkça %15 olacak şekilde tartılmıştır. Benzer şekilde mangan (II) nitrat tetrahidrat katalizörün toplam ağırlığı içinde %0,3 ve potasyum nitrat ise %0,5 oranında olacak şekilde tartılmıştır. Aktif metal, promotörler ve destek malzemesi karışımı 20-30 ml/g_{katalizör} NP içerisinde çözülmüştür. Katalizör karışımı birer gün boyunca sırasıyla manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve 80°C sıcaklıkta vakum fırınında kurutulmuştur. Kurutulan katalizör havanda ezildikten sonra kuru hava akımı altında 430°C sıcaklıkta 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. Performans testlerinden önce reaktöre beslenen tüm 15Fe0.3Mn0.5K/ α -Al₂O₃-NP katalizörü numuneleri, hidrojen ve nitrojen gazı ile 350°C'de 2 saat boyunca indirgenmiştir.

3.3 Yüksek Basıncılı Katalizör Performans Analiz Sistemi

Deneyisel çalışmada kullanılan İTÜ SENTEK Kataliz Laboratuvarı'ndaki yüksek basınç sistemi, sabit yataklı dikey boru tipi bir reaktör içermektedir. 10 mm iç çap ve 800 mm uzunluğa sahip boru reaktör içerisine yerleştirilen cam yünü ile katalizör

yatağının sabitlenmesi sağlanmaktadır. Performans testlerinde kullanılan katalizör miktarı 1 gram ve akış süresi (TOS) 13 saattir. FTS'in oldukça ekzotermik bir reaksiyon olması sebebiyle 1 gram katalizör eşdeğer hacimde kuartz ile karıştırıldıktan sonra reaktöre yüklenmektedir. H₂, CO ve N₂ gazlarının besleme debileri ve reaksiyon basıncı üst monitörden ayarlanmaktadır. Reaktör içerisindeki basınç ve sıcaklık otomatik valf ile kontrol edilmektedir. Sıcaklık ve indirgeme parametreleri program ünitesindeki alt monitörden ayarlanmaktadır. Deney sisteminde reaksiyon sonucu oluşabilecek vaks ve sıvı ürünleri toplamak için sıcak ve soğuk kapanlar bulunmaktadır. Yapılan deneylerin çoğunda vaks veya sıvı oluşumu gözlemlenmemiştir. FT reaksiyonu başlatılmadan önce gaz kromatografisi (GC) kalibre edilmekte ve katalizör H₂:N₂≈0,83 oranında beslenen gaz karışımı ile 350°C'de ve atmosferik basınçta 2 saat boyunca indirgenmektedir. İndirgeme işlemi tamamlandıktan sonra istenilen sıcaklık, basınç ve akış hızları ayarlanarak reaksiyon başlatılmaktadır. Kinetik çalışma farklı basınç ve sıcaklıkların yanısıra %60 H₂, %30 CO ve 10% N₂ bileşimine (H₂:CO≈2) sahip farklı gaz boşluk hızlarında (GHSV) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2 : Yüksek basınçlı katalizör performans analiz sistemi.

Sistemin bağlı olduğu GC (Agilent, 7820A) her yarım saatte bir numune olarak gaz ürünleri ve CO dönüşümünü analiz etmektedir. Termal iletkenlik (TCD) ve alev iyonizasyon (FID) detektörlerine sahip olan gaz kromatografisi, TCD'de SUPELCO-Carboxen1010 Plot kolon kullanılarak sentez gazını (H₂, N₂, CO, O₂ ve CO₂) ve

FID’de ise Agilent HP-Plot Al₂O₃-S kullanılarak CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄-C₈ hidrokarbonlarının analizi gerçekleştirilmektedir. Elde edilen analizler sonucunda farklı mol bileşimlerine karşılık gelen pik alanlarının regresyon grafikleri çizilmekte ve testte kullanılan tüm gazlar için kalibrasyon eğrileri belirlenmektedir. Çizelge 3.2 deneylerde uygulanan operasyon koşullarını ve elde edilen ortalama %CO dönüşüm değerlerini göstermektedir.

Çizelge 3.2 : Operasyon koşulları.

Deney No.	T (K)	P (MPa)	GHSV (sa ⁻¹)
1	563,15	0,5	2250
2	563,15	1,0	2250
3	573,15	0,5	3000
4	573,15	1,0	3000
5	573,15	0,5	2250
6	573,15	1,0	2250
7	573,15	0,5	1550
8	573,15	1,0	1550
9	583,15	0,5	3000
10	583,15	1,0	3000
11	583,15	1,5	3000
12	583,15	0,5	2250
13	583,15	1,0	2250
14	583,15	1,5	2250
15	583,15	0,5	2039
16	583,15	1,0	2039
17	583,15	0,5	1795
18	583,15	1,0	1795
19	583,15	0,5	1550
20	583,15	1,0	1550
21	583,15	1,5	1550
22	593,15	0,5	3000
23	593,15	1,0	3000
24	593,15	0,5	2250
25	593,15	1,0	2250
26	593,15	0,5	1550
27	593,15	1,0	1550

Bu parametre aralığında 13 saat boyunca elde edilen ortalama gaz konsantrasyonu ve molar akış hızı değerleri, 15Fe0.3Mn0.5K/ α -Al₂O₃-NP katalizörü için doğru kinetik modelin oluşturulmasında ve özgül kinetik parametrelerin belirlenmesinde kullanılmıştır.

3.4 Hesaplamalar

Deneyler boyunca toplanan GC verileri, bu bölümde verilmiş olan denklemler ile birlikte FT reaksiyon performansını belirleyen aktivite ve seçicilik hesaplamalarında kullanılmıştır. % CO dönüşümü X_{CO} ifade edilmiştir.

$$X_{CO} = \frac{F_{CO,giriş} - F_{CO,çıkış}}{F_{CO,giriş}} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada; $F_{CO,giriş}$ ve $F_{CO,çıkış}$ sırasıyla mol/sa cinsinden reaktöre beslenen ve reaktörden çıkan molar karbon monoksit debilerini temsil etmektedir. Toplam molar debi hesaplanırken ideal gaz kabulü yapılmıştır.

$$F_{giriş} = \frac{V_{giriş}}{22,4} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada; $F_{giriş}$ reaktöre beslenen akımın toplam molar debisini (mol/sa), $V_{giriş}$ ise V toplam hacimsel debiyi (L/sa) ifade etmektedir. Reaktör besleme akımındaki karbon monoksit debisi ($F_{CO,giriş}$, mol/sa), besleme gaz akımındaki CO mol fraksiyonu ($X_{CO,giriş}$) ile reaktöre beslenen akımın toplam molar debisi ($F_{giriş}$, mol/sa), çarpılarak hesaplanmıştır.

$$F_{CO,giriş} = F_{giriş} \cdot X_{CO,giriş} \quad (3.3)$$

Reaktörden çıkan ürün akımındaki karbon monoksit debisi ($F_{CO,çıkış}$, mol/sa) yine benzer şekilde, ürün gaz akımındaki CO mol fraksiyonu ($X_{CO,çıkış}$) ile reaktörden çıkan gaz akımının toplam molar debisi ($F_{çıkış}$, mol/sa), çarpılarak hesaplanmıştır.

$$F_{CO,çıkış} = F_{çıkış} \cdot X_{CO,çıkış} \quad (3.4)$$

Reaktör çıkış akımının toplam molar debisi ($F_{çıkış}$, mol/sa) denklem 3.5'te gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

$$F_{çıkış} = F_{giriş} \cdot \frac{X_{N_2,giriş}}{X_{N_2,çıkış}} \quad (3.5)$$

Burada; $X_{N_2,giriş}$ ve $X_{N_2,çıkış}$ sırasıyla reaktöre beslenen ve reaktörden çıkan gaz akımındaki azot gazı mol fraksiyonunu temsil etmektedir. $F_{HC(Cn),çıkış}$, gaz çıkış akımındaki n karbon sayısına sahip hidrokarbon ürünlerinin molar akış debisini ifade etmektedir.

$$F_{HC(Cn),çıkış} = F_{çıkış} \cdot X_{HC(Cn),çıkış} \quad (3.6)$$

Burada; $X_{HC(Cn),çıkış}$, ürün gaz akımındaki n karbonlu hidrokarbonun mol fraksiyonunu belirtmektedir. CO_2 seçiciliği aşağıdaki gibi (denklem 3.7) hesaplanmıştır.

$$S_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,çıkış}}{F_{CO,giriş} - F_{CO,çıkış}} \times 100 \quad (3.7)$$

Burada; S_{CO_2} karbon dioksit seçiciliğini, $F_{CO_2,giriş}$ ve $F_{CO_2,çıkış}$ ise sırasıyla reaktöre beslenen ve reaktörden çıkan gaz akımındaki karbon dioksit gazı molar debisini (mol/sa) temsil etmektedir. Ürün gaz akımındaki n karbonlu bir hidrokarbonun molar ($S_{HC(Cn)}$) ve karbon atomu bazındaki ($S_{HC(Cn),(C \text{ atom bazında})}$) seçicilikleri benzer şekilde sırasıyla denklem 3.8'de ve 3.9'da gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

$$S_{HC(Cn)} = \frac{F_{HC(Cn),çıkış}}{(F_{CO,giriş} - F_{CO,çıkış}) - F_{CO_2,çıkış}} \times 100 \quad (3.8)$$

$$S_{HC(Cn),(C \text{ atom bazında})} = \frac{n_C \cdot F_{HC(Cn),çıkış}}{(F_{CO,giriş} - F_{CO,çıkış}) - F_{CO_2,çıkış}} \times 100 \quad (3.9)$$

Burada; n_C hidrokarbon ürünlerindeki karbon atomu numaralarını, $F_{CO_2,çıkış}$ karbondioksitin çıkış molar debisini temsil etmektedir. Koklaşma ve/veya gaz kromatografi ile ölçülemeyen C_{6+} bileşiklerinin seçiciliği ise ($S_{C_{6+}}$) aşağıdaki gibi (denklem 3.10) hesaplanmıştır.

$$S_{C_{6+}} = \%100 - \sum_{n=1}^6 S_{HC(Cn),(C \text{ atom bazında})} \quad (3.10)$$

Fischer-Tropsch verimi, birim zamanda gram demir başına düşen ürün miktarı (mol/s.g-Fe) olarak tanımlanmaktadır.

$$FT \text{ verimi} = \frac{F_{CO,giriş} - F_{CO,çıkış}}{gFe \times 3600} \quad (3.11)$$

Denklem 3.11’de geçen gFe , katalizörde kullanılan demirin gramını ifade etmektedir. Karbon atom temelinde olefinlerin ($C_2^- - C_4^-$) üretim verimini (g-olefin-C/s.g-Fe) hesaplamak için ise denklem 3.12 kullanılmıştır.

$$Olefin \text{ verimi} = \frac{n_C \cdot \sum_{n=1}^4 F_{C_2^- - C_4^-} \cdot M_C}{gFe \times 3600} \quad (3.12)$$

Burada; $F_{C_2^- - C_4^-}$ ürün gaz akımındaki olefinlerin molar akış hızını, M_C karbonun moleküler ağırlığını, n_C ise olefin karbon sayısını temsil etmektedir. Son olarak, önemli bir parametre olan H_2/CO oranının hesaplanmasında aşağıdaki formül (denklem 3.13) kullanılmıştır.

$$H_2/CO = \frac{F_{H_2,giriş} - F_{H_2,çıkış}}{F_{CO,giriş} - F_{CO,çıkış}} \quad (3.13)$$

Burada; $F_{H_2,giriş}$ ve $F_{H_2,çıkış}$ sırasıyla reaktöre beslenen ve reaktörden çıkan gaz akımındaki hidrojenin molar debisini (mol/sa) ifade etmektedir.

3.5 Kinetik Modelleme

Modellemenin ilk aşamasında ürün dağılımı ihmal edilerek toplam karbon hesabı üzerinden denklik kurulmuştur. Her bir bileşen için spesifik hız denklemleri eklemek yerine, $C_{giren} = C_{çıkan}$ denkliği üzerinden çıkan karbon fazlası hidrokarbon ürünlere atfedilmiştir.

$$C_{giren} = C_{çıkan} \rightarrow CH_{çıkan} = CO_{giren} - CO_{çıkan} - CO_{2,çıkan}$$

Diferansiyel denklemler, Denklem 3.14’te gösterildiği üzere “diferansiyel zaman” formundan “diferansiyel katalizör ağırlığı” formlarına dönüştürülmüştür (Turan A.Z, 2021):

$$\frac{dN_i}{dw} \left(\frac{mol}{g.cat} \right) = \frac{dN_i}{dt} \left(\frac{mol}{sa} \right) \times \frac{1}{w(g)} \times \frac{1}{GHSV(sa^{-1})} \quad (3.14)$$

Burada w , gram cinsinden katalizör ağırlığını; N_i ise i bileşeninin mol cinsinden miktarını ifade etmektedir. GHSV, gazın hacimsel akış hızının (m^3/h) katalizör hacmine (m^3) oranını ifade eden gaz boşluk hızıdır. Çözümde kolaylık sağlamak için diferansiyel denklemler Denklem 3.15'te gösterildiği gibi düzenlenmiştir (Turan A.Z, 2021):

$$\frac{dN_i}{dw} = \frac{N_i^{w+\Delta w} - N_i^w}{\Delta w} \quad (\Delta w \rightarrow 0) \quad (3.15)$$

Toplam hidrokarbon ürün hesabı için hazırlanan kodlarda ode23 fonksiyonu kullanılmıştır. Tüm modelleme çalışmaları, deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki farkı minimize etmesi amacıyla toplam hatayı sıfıra eşitlemeye çalışan bir amaç fonksiyonu içerisine yerleştirilmiştir. Toplam hata fonksiyonu Denklem 3.16'da belirtilmiştir (Turan A.Z, 2021):

$$E_x(z) = \sum_{i=1}^n [(N(z, i)_{exp} - N(z, i)_{cal}) / N(z, i)_{exp}]^2 \quad (3.16)$$

583.15K sıcaklığındaki deneysel veriler kullanılarak MGA ile k_f , k_w , α ve β sabitlerinin başlangıç değerleri atanmış ve CNO ile tekrar optimize edilmiştir. FTS kinetiği bölümünde (Bölüm 2.5.1) verilmiş olan, sırasıyla k ve α sabitlerinin sıcaklığa bağlı değişimini gösteren Denklem 2.9 ve 2.10; farklı sıcaklıklardaki hız sabitlerini birbiriyle ilişkilendirmek için Denklem 3.17 ve 3.18'de gösterildiği gibi düzenlenmiştir (Turan A.Z, 2021):

$$k_2 = k_1 \exp \left[\left(-\frac{E_A}{R} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (3.17)$$

$$\alpha_2 = \alpha_1 \exp \left[\left(-\frac{\Delta H_{ad}}{R} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (3.18)$$

Denklem 3.17, 3.18 ve ayrıca WGS kinetiği bölümünde (Bölüm 2.5.2) belirtilmiş olan K_{WGS} denge sabitinin sıcaklığa bağlı değişimini ifade eden Denklem 2.17, tüm sıcaklıktaki deney verilerini kullanmak üzere bir önceki basamakta hesaplanan k_f , k_w , α , β değerleri ile birlikte diğer bir MATLAB dosyasında hazırlanan amaç fonksiyonunun içerisine eklenmiştir. Yine MGA kullanılarak E_f , E_w , ΔH_α ve ΔH_β için başlangıç optimal değerleri tespit edilmiş ve CNO ile tekrar optimize edilmiştir.

Toplam hidrokarbon hesabı üzerinden tek bir sıcaklık ve tüm sıcaklıklar oluşturulan bu iki model aynı hibrit optimizasyon yöntemi kullanılarak genel FTS ve WGS denklemlerini belirlemek için kullanılmıştır.

Literatürde genel FT reaksiyon hızı için önerilen pek çok ifade bulunmaktadır (Çizelge 2.4). Kullanılan katalizör, çalışma şartları vb unsurlar göz önüne alındığında genel FT reaksiyon hızı ifadesinin uygunluğu her sistemde değişiklik gösterecektir. Deneysel veriler ile en uyumlu hız denklemi, MATLAB gibi bir program aracılığıyla kolay bir şekilde belirlenebilmektedir. Bu çalışmanın sistem optimizasyonu bölümünde (Bölüm 3.6) detaylı olarak anlatıldığı üzere çok amaçlı genetik algoritma (Multiobjective genetic algorithm-MGA) ve kısıtlı doğrusal olmayan optimizasyon (Constrained nonlinear optimization-CNO) yöntemlerinden oluşan, Turan A.Z ve ark. (2021) tarafından sunulan iki aşamalı hibrit yaklaşım, toplam sentez gazı dönüşüm modelinde kullanılarak Çizelge 2.4'te FTS için belirtilen genel reaksiyon denklemleri test edilmiştir. Bu çalışmadaki FT reaksiyon kinetiği için en uygun bulunan hız ifadesi Denklem 3.19'da verilmiştir.

$$R_f = \frac{k_f P_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + \alpha P_{H_2O} + \beta P_{CO_2}} \quad (3.19)$$

Reaksiyonda demir bazlı katalizör kullanıldığı için FT polimerizasyon reaksiyonlarının yanı sıra sugazı oluşumu (WGS) reaksiyonu da ana reaksiyon olarak dikkate alınmalıdır. Çizelge 2.7'de literatürde yaygın olarak kullanılan WGS reaksiyon hızı ifadeleri verilmiştir. Uygun WGS reaksiyon hızı denklemi (Denklem 3.20) seçilirken yine MATLAB üzerinde oluşturulan toplam dönüşüm modeli amaç fonksiyonu ve hibrit optimizasyon yöntemi kullanılmıştır.

$$R_W = \frac{k_w (P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{WGS}})}{P_{CO} + \alpha P_{H_2O} + \beta P_{CO_2}} \quad (3.20)$$

Ayrıca, 15Fe0.3Mn0.5K/αAl₂O₃-NP katalizörü ile FTO prosesinde yüksek oranda koklaşma gözlemlendiği için ikincil reaksiyon olarak Boudouard reaksiyonu (Denklem 3.21) da modele dahil edilmiştir.

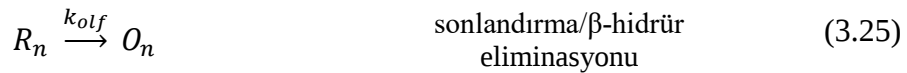
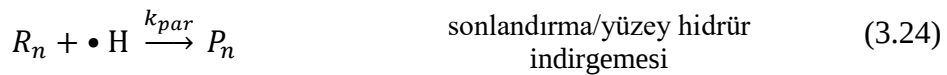
$$R_b = \frac{k_b (P_{CO})}{P_{CO} + \beta P_{CO_2}} \quad (3.21)$$

Kinetik modelleme, yukarıda belirtilen genel FT-hidrokarbon oluşum (R_f), WGS (R_w) ve koklaşma (R_b) reaksiyon hızlarının yanı sıra; ürün dağılımlarını belirleyebilmek her bileşenin oluşum hızı denklemlerini de içermelidir. Ürün dağılımlarının denkleme dahil edildiği modelleme aşamasında, Fischer- Tropsch sentezinde alkil ve alkenil mekanizmalarının birlikte hareket ettiği varsayımı yapılarak bir kinetik model geliştirilmiştir. Buradaki amaç, FT reaksiyonundaki önemli fizikokimyasal olayları kapsayan bir kinetik model geliştirmektir. Model, kütle ve popülasyon dengelerine dayanan cebirsel denklemlerle birlikte bir dizi diferansiyel denklem içermektedir (Fernandes, 2005).

Alkil mekanizması aşağıdaki reaksiyonlar ile ifade edilebilmektedir. Denklem 3.22 ve 3.23 alkil mekanizması için başlatma ve ilerleme reaksiyonlarını göstermektedir:



Burada R_n , R_{n-1} 'in yayılımı ile oluşturulan ve kendi yayılımı ile R_{n+1} formunu oluşturmak için tüketilen, n karbona sahip alkil çoğalan türleri temsil ederken, k_i ve k_p sırasıyla alkil mekanizması başlatma ve ilerleme hız sabitlerini temsil etmektedir. Zincir sonlandırma ise aşağıda gösterildiği gibi, ya parafinler veren yüzey hidrür indirgemesi yoluyla (Denklem 3.24) ya da α -olefinler vermek için β -hidrür eliminasyonu yoluyla (Denklem 3.25) gerçekleşmektedir.



Burada k_{par} ve k_{olf} sırasıyla parafin (P_n) ve olefin (O_n) oluşturmak üzere alkil mekanizmasının zincir sonlandırma adımlarındaki hız sabitlerini ifade etmektedir. Alkil mekanizmasına göre genel reaksiyon hızı Denklem 3.26'da gösterildiği gibi ifade edilebilmektedir:

$$\frac{dR_n}{dt} = k_p[\bullet \text{CH}_2]R_{n-1} - k_p[\bullet \text{CH}_2]R_n - k_{olf}R_n - k_{par}[\bullet \text{H}]R_n \quad (3.26)$$

Fischer-Tropsch sentezi gibi polimerizasyon proseslerinde, zincirinde n karbon bulunan bileşenlerin (R_n) ilerleme basamağı çok hızlıdır ve bu da sürekli olarak oluşmakta ve tüketilmekte oldukları anlamına gelmektedir (Fernandes, 2005). Bu sebeple kütle dengesi oluşturulurken zaman içinde birikim olmadığı varsayımı yapılarak, yukarıda verilen ifade Denklem 3.27’de gösterildiği gibi düzenlenmiştir:

$$R_n = \frac{k_p[\bullet \text{CH}_2]}{k_p[\bullet \text{CH}_2] + k_{par}[\bullet \text{H}] + k_{olf}} R_{n-1} \quad (3.27)$$

denklem 3.26’daki yüzey metilen ($\bullet\text{CH}_2$) ve yüzey hidrojen ($\bullet\text{H}$) konstrasyonları sırasıyla, FT-hidrokarbon genel reaksiyon hızı (R_f) ve hidrojen basıncı ile değiştirilerek Denklem 3.28 elde edilmiştir. Yüzey metilen ve hidrojen konsantrasyonlarının ölçümlerinin pratik olmaması ve yerlerine yazılan ifadelerin onları iyi yansıtması bu revizyonu gerekli kılmaktadır (Turan A.Z, 2021).

$$R_n = \frac{k_p R_f}{k_p R_f + k_{par} P_{H_2} + k_{olf}} R_{n-1} \quad (3.28)$$

Denklem 3.29’da görüldüğü üzere başlatma adımında, yüzey metileni ile yüzey hidrür tepkimeye girerek bir başlangıç zinciri vermekte ve bunu ilerleme basamağı izlemektedir. FTS alkil mekanizması için kütle dengeleri, aşağıdaki denklemler (3.29-3.32) ile ifade edilebilmektedir (Fernandes, 2005):

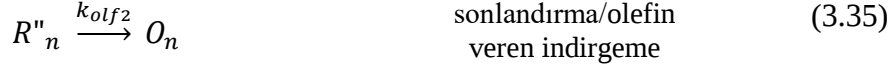
$$\frac{dR_1}{dt} = k_i R_f P_{H_2} - k_p R_f R_1 \quad (3.29)$$

$$R_1 = \frac{k_i R_f P_{H_2}}{k_p R_f} = \frac{k_i P_{H_2}}{k_p} \quad (3.30)$$

$$R_{P_n} = \frac{dP_n}{dt} = k_{par} P_{H_2} R_n \quad (3.31)$$

$$R_{O_n} = \frac{dO_n}{dt} = k_{olf} R_n \quad (3.32)$$

Alkenil mekanizmaları başlatma, ilerleme ve sonlandırma basamakları sırasıyla Denklem 3.33, 3.34 ve 3.35’te belirtilmiştir. Burada k_{i2} ve k_{p2} sırasıyla alkenil mekanizması başlatma ve ilerleme hız sabitlerini, k_{olf2} ise alkenil mekanizmasında olefin (O_n) oluşturmak üzere zincir sonlandırma hız sabitini ifade etmektedir.



Alkenil mekanizmasında büyüyen (yayılan) bir tür için kütle dengesi, türlerin çoğalmasından ve indirgenerek sonlanmasından etkilenmektedir (Fernandes, 2005). Büyüyen tür yani R''_n , Denklem 3.36'da gösterildiği üzere, R''_{n-1} 'in çoğalmasıyla oluşmakta ve n karbonlu zincirinde R''_{n+1} türü ve olefinleri (O_n) oluşturmak için kendi yayılımıyla tüketilmektedir.

$$\frac{dR''_n}{dt} = k_{p2}[\bullet \text{CH}_2]R''_{n-1} - k_{p2}[\bullet \text{CH}_2]R''_n - k_{olf2}R''_n \quad (3.36)$$

Eğer prosese yarı-kararlı durum uygulanır ve yine yukarıdaki gibi yüzey metilen ($\bullet \text{CH}_2$) ile FT-hidrokarbon genel reaksiyon hızı (R_f) ifadeleri değişimi yapılırsa, çoğalan türlerin konsantrasyonu Denklem 3.37'deki gibi verilebilmektedir:

$$R''_n = \frac{k_{p2}R_f}{k_{p2}R_f + k_{olf2}} R''_{n-1} \quad (3.37)$$

Çoğalma türünün oluşumu (başlatma adımı) denklem 3.29 ile benzer şekilde aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$\frac{dR''_2}{dt} = k_{i2}R_f[\bullet \text{CH}] - k_{p2}R_fR''_2 \quad (3.38)$$

Başlatma adımına (denklem 3.38) yarı-kararlı durum uygulandığında Denklem 3.39 elde edilmektedir:

$$R''_2 = \frac{k_{i2}R_f[\bullet \text{CH}]}{k_{p2}R_f} = \frac{k_{i2}[\bullet \text{CH}]}{k_{p2}} \quad (3.39)$$

Yalnızca sonlandırmadan etkilenen olefinler için kütle dengesi, Denklem 3.40'da gösterildiği gibi sonuçlanmaktadır:

$$R''_{O_n} = \frac{dO''_n}{dt} = k_{olf2}R''_n \quad (3.40)$$

Metan ve etilen oluşum reaksiyonları yayılım türlerini içermediğinden daha farklı kütle denklemleri denklemlerine sahiptirler. Metan için metil-hidrojen reaksiyonu ve etilen için metilen-metilen reaksiyonu yoluyla oluştuğu varsayımı yapılmıştır (Turan A.Z, 2021; Fernandes, 2005). Metan, etan, etilen ve $n > 3$ hidrokarbon grubu için oluşum hızları Denklem 3.41-45 aralığında açıklanmıştır:

$$R_{P_1} = \frac{dP_1}{dt} = k_{met} P_{H_2} R_1 \quad (3.41)$$

$$R_{P_2} = \frac{dP_2}{dt} = k_{eth} P_{H_2} R_2 \quad (3.42)$$

$$R_{O_2} = \frac{dO_2}{dt} = k_{ety} R_f^2 \quad (3.43)$$

$$R_{P_n} = \frac{dP_n}{dt} = k_{par} P_{H_2} R_n \quad (3.44)$$

$$R_{O_n} = \frac{dO_n}{dt} = k_{olf} R_n + k_{olf2} R_n^2 \quad (3.45)$$

Daha önce bahsedildiği üzere toplam CO dönüşümü üzerinden hazırlanan kinetik modeller, yukarıda belirtilen tüm oluşum hızı denklemleri eklenerek ürün dağılımını öngörebilecek şekilde geliştirilmiştir. Ürün dağılımı için hazırlanan MATLAB kodlarında ode45 fonksiyonu tercih edilmiştir. Öncelikle, yine benzer şekilde tek bir sıcaklıktaki deney verileri kullanılarak $k_i, k_{i2}, k_p, k_{p2}, k_{par}, k_{olf}, k_{olf2}, k_{met}, k_{eth}, k_{ety}$ hız sabitleri belirlenmiştir. Hesaplanan k değerleri, tüm bileşenler için oluşum hızı denklemleriyle birlikte sıcaklığa bağlı değişim denklemlerini de içeren amaç fonksiyonu içerisine eklenmiştir. Daha sonra tüm deneysel veriler kullanılarak $E_i, E_{i2}, E_p, E_{p2}, E_{par}, E_{olf}, E_{olf2}, E_{met}, E_{eth}, E_{ety}$ aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 3.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.3 : Hesaplanan kinetik parametreler.

Hız sabitleri (583,15K)	Değerler	Birimler	Aktivasyon enerjileri ve adsorpsiyon entalpileri	Değerler (kJ/mol)
k_f	$93,51 \times 10^{-2}$	$\text{mol}^{-1}\text{sa}^{-1}\text{g}^{-1} \text{MPa}^{-1}$	E_f	$87,6675 \times 10^{-2}$
k_w	28943,82	$\text{mol}^{-1}\text{sa}^{-1}\text{g}^{-1}$	E_w	$58,54738 \times 10^3$
k_b	$54,70 \times 10^{-4}$	$\text{mol}^{-1}\text{sa}^{-1}\text{g}^{-1}$	E_b	$67,8708 \times 10^{-3}$
α	$42,47 \times 10^{-5}$	-	ΔH_α	$23,6669 \times 10^3$
β	$67,92 \times 10^{-2}$	-	ΔH_β	$13,3248 \times 10^4$
k_i	$44,84 \times 10^{-5}$	MPa^{-1}	E_i	$23,34931 \times 10^5$
k_{i2}	$79,21 \times 10^{-1}$	mol/sa	E_{i2}	$37,6876 \times 10^5$
k_p	$49,94 \times 10^2$	sa/mol	E_p	$31,05802 \times 10^5$
k_{p2}	$35,194 \times 10^3$	sa/mol	E_{p2}	$26,205995 \times 10^6$
k_{par}	$40,46 \times 10^2$	$\text{MPa}^{-1}\text{sa}^{-1}$	E_{par}	$13,3555 \times 10^3$
k_{olf}	$10,87 \times 10^{-1}$	sa^{-1}	E_{olf}	$29,63684 \times 10^5$
k_{olf2}	$17,63 \times 10^{-1}$	sa^{-1}	E_{olf2}	$29,66517 \times 10^4$
k_{met}	$39,69 \times 10^3$	$\text{MPa}^{-1}\text{sa}^{-1}$	E_{met}	$78,33544 \times 10^4$
k_{eth}	$36,11 \times 10^2$	$\text{MPa}^{-1}\text{sa}^{-1}$	E_{eth}	$36,09598 \times 10^4$
k_{ety}	$83,71 \times 10^{-5}$	sa/mol	E_{ety}	$22,1106 \times 10^3$

3.6 Sistem Optimizasyonu

MATLAB gibi mühendislik ve pozitif bilim hesaplamaları için kullanılan bilgisayar programlarında çeşitli araç çubukları (toolbox) mevcuttur. Optimizasyon yöntemlerinde kullanılan algoritmaların, çoğu bu araç çubukları içerisinde gömülü olarak bulunmakta; problem ve çözücü tabanlı yaklaşım seçenekleri ile optimizasyon çalışmalarında büyük kolaylık sağlamaktadır. Bu tez çalışmasında optimizasyon araç çubuğu içerisinde bulunan “gamultiobj” MGA ve “fmincon” CNO algoritmaları çözücü tabanında kullanılmıştır.

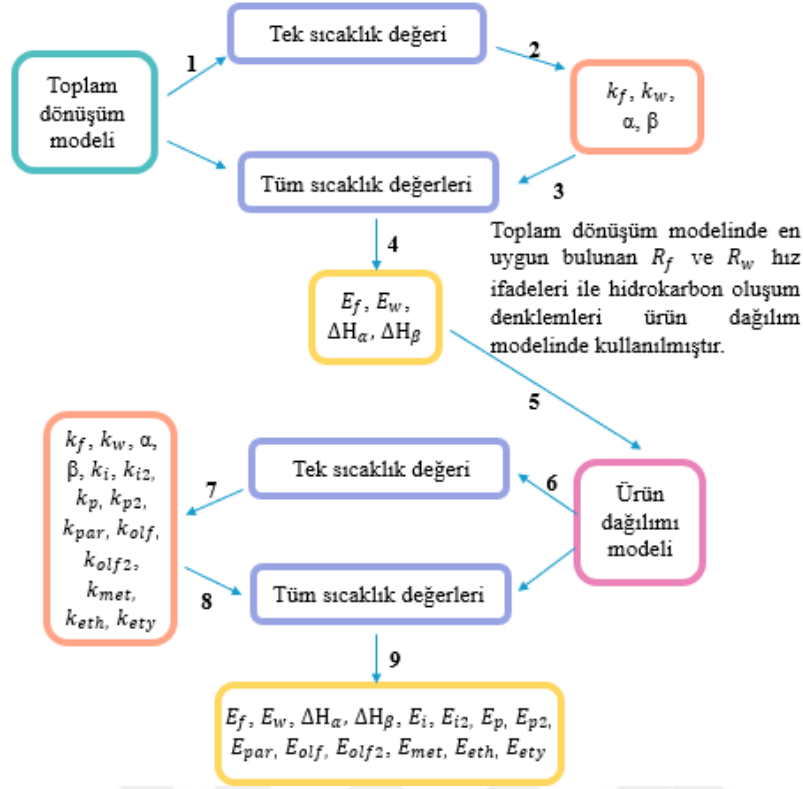
MATLAB içerisinde fmincon (CNO) optimizasyon için önerilen araçtır. Bu yüzden 15Fe0.3Mn0.5K/ α -Al₂O₃-NP katalizörü üzerinden FTS ile hafif olefin üretimi için geliştirilen kinetik modelin optimizasyonu için öncelikle CNO yöntemi kullanılmıştır. CNO yönteminin başlangıç değerlerine ihtiyaç duyması sebebiyle bu aşamada, 15Fe0.3Mn0.5K/ α -Al₂O₃-NP katalizörü üzerinde gerçekleşen FTS reaksiyonları için her bileşenin sahip olduğu özgül hız sabitlerini (k_i) ve aktivasyon enerjilerini (E_{Ai}) tespit etmek amacıyla, literatür taraması yapılarak k ve E_A sabitlerine başlangıç

değerleri atanmıştır. Başlangıçta yeterli bulunmasına rağmen, modeli geliştirme sürecinde değişen denklemler ile birlikte eklenen her sabit için ayrı bir araştırma ve değer ataması gerektirmiştir. Diğer yandan, MGA yöntemiyle genel optimal değerlere ulaşılabilmesinin yanı sıra, kinetik sabitlere başlangıç değeri atayabilmek de mümkün olmaktadır. Böylece model üzerinde yapılan revizyonlar daha hızlı ve esnek bir şekilde test edilebilmektedir. CNO fonksiyon değerini minimize etmede -diğer bir deyişle, hesaplanan ve deneysel veriler arasındaki en düşük toplam hata değerine ulaşmada- MGA'dan daha iyi performans göstermektedir. Ancak daha önce de bahsedildiği üzere yerel minumumda sıkışma, yani optimal değeri kaçırma riski söz konusudur. Bu sebeplerden dolayı, optimizasyon aşamasında Turan A.Z ve ark. (2021) tarafından sunulan hibrit optimizasyon yönteminden yararlanılmıştır:

1. MGA ile değişkenlere başlangıç değeri atanmış ve yerel minima riski azaltılmıştır.
2. MGA ile hesaplanan başlangıç değerleri CNO ile optimize edilerek global optimaya, diğer bir deyişle mümkün olan en düşük toplam hata fonksiyonu değerine ulaşılmıştır.

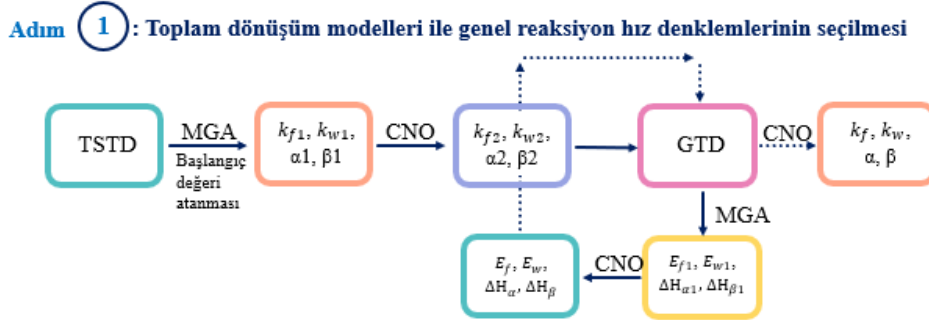
Şekil 3.3'te kinetik model geliştirme aşamaları şematize edilmiştir. Öncelikle deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki farkı minimize etmeye çalışan bir amaç fonksiyonu belirlenmiş ve oluşturulan tüm modeller bu fonksiyonun içerisine yerleştirilmiştir. Kinetik modelleme bölümünde (Bölüm 3.5) detaylı olarak anlatıldığı üzere, ilk aşamada (Şekil 3.4) ürün dağılımı ihmal edilip toplam sentez gazı dönüşümü üzerinden FT ve WGS reaksiyonları için en uygun olan genel reaksiyon hızı denklemleri tespit edilmiştir.

Hibrit optimizasyon yöntemiyle elde edilen bu genel hız denklemleri ve ayrıca tüm bileşenler için belirlenen oluşum hızı denklemleri kullanılarak ürün dağılımı modeli oluşturulmuştur. Toplam dönüşüm ve ürün dağılım modellerinin ikisi de kendi içlerinde, hız sabitlerini ve aktivasyon enerjilerini hesaplamak üzere, tek sıcaklık ve tüm sıcaklık değerleri için oluşturulan iki farklı alt model içermektedir.



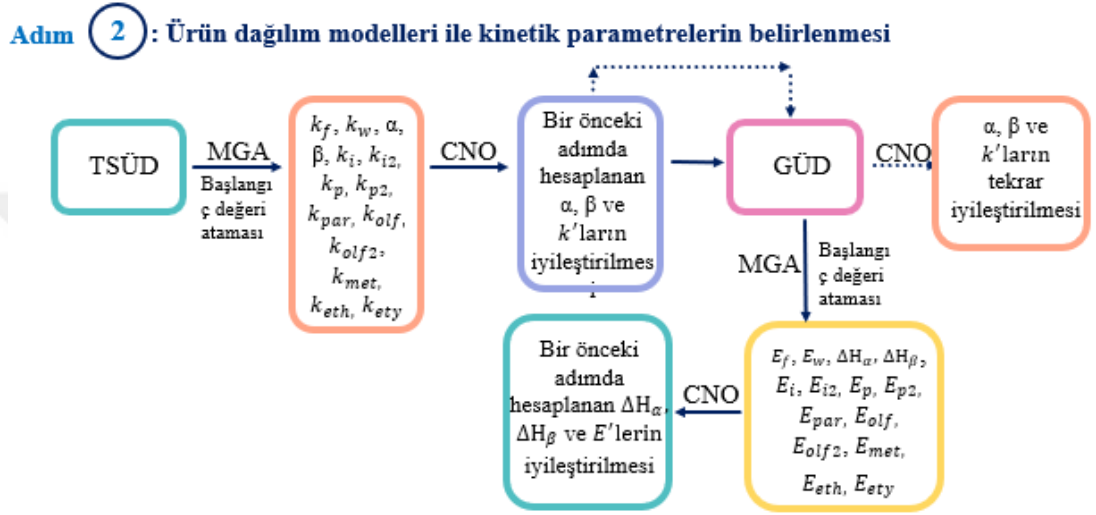
Şekil 3.3 : Kinetik modelin geliştirilme aşamaları.

Şekil 3.4'te ilk aşamada kullanılan toplam dönüşüm modeli sistemi gösterilmiştir. İlk olarak 583 K sıcaklığındaki deneysel veriler kullanılarak, tek sıcaklık toplam dönüşüm modelinde (TSTD) MGA ile k_f , k_w , α ve β sabitlerinin başlangıç değerleri atanmış ve CNO ile tekrar optimize edilmiştir. Hesaplanan bu sabitler sıcaklığa bağlı değişim denklemleri ile birlikte, tüm sıcaklıklar için kullanılabilinen genel toplam dönüşüm (GTD) modeli içerisine eklenmiştir. Yine MGA yardımı ile E_f , E_w , ΔH_α ve ΔH_β başlangıç optimal değerleri tespit edilmiş ve CNO ile tekrar optimize edilmiştir. GTD modelinde hesaplanan aktivasyon enerjileri ve adsorpsiyon entalpileri sabit tutularak k_f , k_w , α ve β sabitleri CNO yardımı ile tekrar iyileştirilmiştir.



Şekil 3.4 : Toplam dönüşüm modeli.

Toplam dönüşüm modeli tüm R_f ve R_w kombinasyonları (Çizelge 2.4 ve 2.7) için denenmiştir. En düşük hata değerini veren FTS ve WGS hız ifadeleri seçilerek bir sonraki adımda kullanılmıştır. Şekil 3.5'te ürün dağılım modeli ile kinetik parametrelerin optimizasyonu şematize edilmiştir. Bir önceki adımda en uygun bulunan R_f ve R_w hız ifadeleri ile birlikte, hidrokarbon ürünlerin oluşum hızı ifadeleri kullanılarak tek sıcaklık (TSÜD) ve genel (GÜD) ürün dağılım modelleri oluşturulmuştur.



Şekil 3.5 : Ürün dağılımı modeli.

TSÜD modelinde, toplam dönüşüm modeli ile benzer şekilde MGA kullanılarak $k_f, k_w, \alpha, \beta, k_i, k_{i2}, k_p, k_{p2}, k_{par}, k_{olf}, k_{olf2}, k_{met}, k_{eth}, k_{ety}$ hız sabitlerinin başlangıç değerleri belirlenmiş ve CNO ile tekrar optimize edilmiştir. Burada hesaplanan k hız sabitleri sıcaklığa bağlı değişim denklemleri ile birlikte GÜD modeli içerisine eklenmiştir. Daha sonra tüm deneysel veriler kullanılarak, yine önce MGA ile $E_f, E_w, \Delta H_\alpha, \Delta H_\beta, E_i, E_{i2}, E_p, E_{p2}, E_{par}, E_{olf}, E_{olf2}, E_{met}, E_{eth}, E_{ety}$ başlangıç değerleri atanmış ve sonra CNO ile optimize edilmiştir. Son olarak GÜD modelinde, hesaplanan aktivasyon enerjileri ve adsorpsiyon entalpileri sabitlenerek hız sabitleri üzerinde tekrar iyileştirme yapılmıştır. Böylece, FTS koşullarındaki FeMnK/ α -Al₂O₃-NP katalizörüne ait özgül kinetik parametreler tespit edilmiştir.



4. SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 Proses Parametrelerinin Ürün Dağılımı Üzerine Etkileri

Yapılan tüm performans testlerinde reaksiyon başlatılmadan önce katalizör, $H_2:N_2 \cong 1:1$ akımı altında, $350^\circ C$ ve $P=0,1$ Mpa koşullarında 2 saat süresince indirgenmiştir. Daha sonra $H_2:CO \cong 2:1$ oranında verilen besleme akımıyla Çizelge 4.1’de belirtilen operasyon koşullarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve GC yardımı ile okunan sonuçlar analiz edilmiştir.

4.1.1 Sıcaklık etkisi

Deneysel veriler kullanılarak sıcaklığın; ürün dağılımları ve seçicilikleri, O/P oranları, reaktant dönüşümleri, FT ve olefin verimleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu bölümde belirtilecek olan tüm grafiklerde; kesiksiz eğriler grafiğin sol tarafındaki, kesikli eğriler ise grafiğin sağ tarafındaki değer ekseninden okunmaktadır. Şekil 4.1’de, çıkış akımındaki ürünlerin molar akış hızlarının (mol/sa) sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmektedir. 2250 sa^{-1} GHSV değerinde ve 0,5 MPa basınçta; artan sıcaklığın CO, H_2 , CO_2 ve C_{5+} hidrokarbon ürünlerinin molar akış hızları (molar debileri) üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiştir. Bu operasyon koşullarındaki tüm sıcaklık değerleri için reaktör çıkışındaki molar akış hızları $CO \cong 0,04$ mol/sa; $H_2 \cong 0,1$ mol/sa, $CO_2 \cong 0,0068$ ve $C_{5+} \cong 9,2 \times 10^{-6}$ mol/sa olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte, CH_4 akış hızının (mol/sa) 583 K’de 0,00078’den 0,0005’e düştüğü, 593 K’de ise hafifçe artarak 0,0006 değerine yaklaştığı tespit edilmiştir. Suyun debisinin 563 ve 583 K değerinde 0,00035 mol/sa civarlarında sabit olduğu, 593 K’de ise artan sıcaklık ile azalarak 0,00027 mol/sa değerine ulaştığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.1 : 15Fe0.3Mn0.5K/ α -Al₂O₃-NP Katalizörü için FT performans testi sonuçları.

Reaksiyon Koşulları			X _{CO} (%)	S _{CO2} (% C)	S (%C) Top.HC	S(%C)Kok (Ağır HC)	Hidrokarbon Dağılımı S (C %)					C ₂ ⁼ -C ₄ ⁼ Verimi (gC/gFe.sec)	FT Verimi (n _C · ΣF _{HC} /gFe.s)
T (K)	P(MPa)	GHSV(sa ⁻¹)					CH ₄	C ₂ ⁼ -C ₄ ⁼	C ₂ ⁼ -C ₄ ⁼	C ₅ ⁺	O/P		
563,15	0,5	2250	28,89	46,22	35,67	64,33	8,87	20,28	2,62	3,11	7,27	0,00003966	0,00003028
563,15	1,0	2250	41,71	45,19	24,67	75,33	4,63	12,62	1,97	2,69	6,23	0,00003465	0,00004172
573,15	0,5	3000	14,99	42,79	29,83	70,17	7,56	14,05	1,70	6,52	7,69	0,00002031	0,00002103
573,15	1,0	3000	34,77	40,92	18,56	81,44	6,48	7,16	1,19	3,73	5,77	0,00002447	0,00004818
573,15	0,5	2250	26,98	46,47	30,13	69,87	8,42	18,09	2,25	1,18	7,48	0,00003286	0,00002825
573,15	1,0	2250	35,33	43,32	24,85	75,15	5,92	10,45	1,83	5,33	5,59	0,00002648	0,00003723
573,15	0,5	1550	34,90	43,15	21,78	78,22	5,78	9,76	1,33	3,26	7,08	0,00001617	0,00002427
573,15	1,0	1550	68,37	39,49	38,03	61,97	6,99	20,70	2,38	7,91	7,53	0,00007082	0,00004706
583,15	0,5	3000	21,12	47,89	31,77	68,23	8,58	16,47	1,71	5,00	8,55	0,00003163	0,00003068
583,15	1,0	3000	36,84	42,67	18,32	81,68	5,39	11,29	1,15	0,24	8,41	0,00003909	0,00005026
583,15	1,5	3000	63,18	43,26	41,49	58,51	7,32	24,09	3,04	7,02	6,99	0,00014373	0,00008756
583,15	0,5	2250	25,88	45,41	15,21	84,79	6,09	4,87	2,14	0,63	7,66	0,00000883	0,00002766
583,15	1,0	2250	42,39	40,46	27,57	72,43	5,04	16,23	1,60	4,70	8,83	0,00005215	0,00004492
583,15	1,5	2250	74,33	41,03	32,30	67,70	6,31	22,01	2,07	1,70	8,99	0,00012422	0,00007969
583,15	0,5	2039	39,32	61,10	48,33	51,67	10,64	21,98	2,26	13,44	8,66	0,00002741	0,00002669
583,15	1,0	2039	41,70	42,86	26,67	73,33	7,04	11,78	1,56	5,95	6,85	0,00003375	0,00004175

İndirgeme koşulları: T= 350 °C, P= 0,1 MPa, H₂:N₂= 1:1. Reaksiyon koşulları: H₂:CO= 2:1.

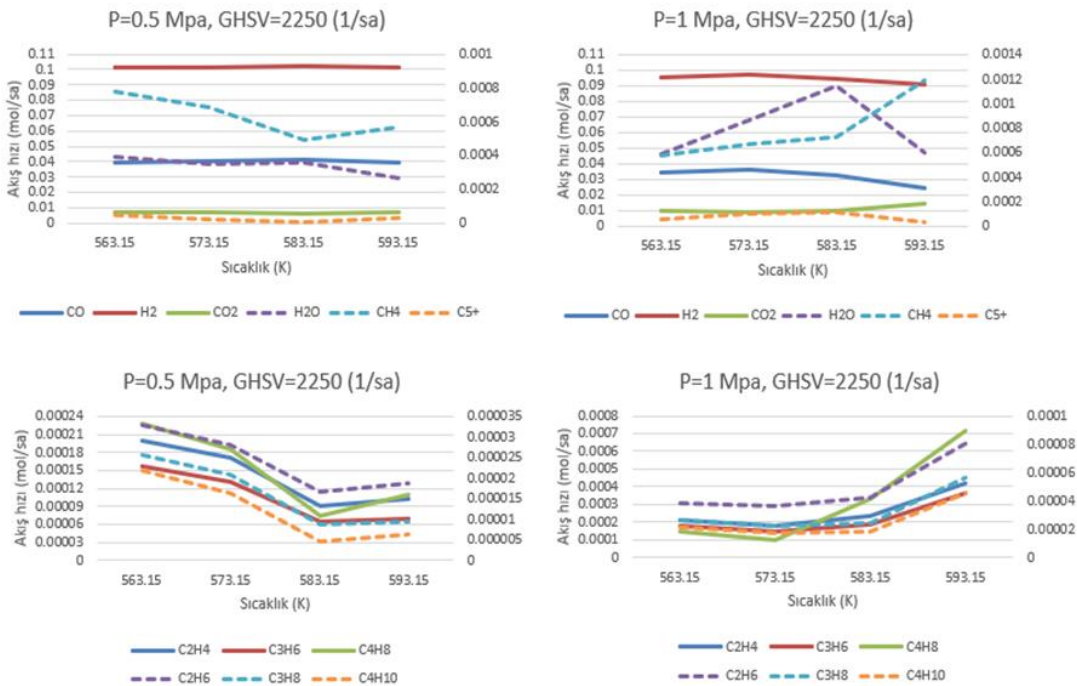
Çizelge 4.1 (devam) : 15Fe0.3Mn0.5K/ α Al₂O₃-NP Katalizörü için FT performans testi sonuçları.

Reaksiyon Koşulları			X _{CO} (%)	S _{CO2} (% C)	S (%C) Top.HC	S(%C)Kok (Ağır HC)	Hidrokarbon Dağılımı S (C %)					C ₂ =-C ₄ = Verimi (gC/gFe.sec)	FT Verimi ($n_C \cdot \Sigma F_{HC}$ /gFe.s)
T (K)	P(MPa)	GHSV(sa ⁻¹)					CH ₄	C ₂ =-C ₄ =	C ₂ =-C ₄ =	C ₅ +	O/P		
583,15	0,5	1795	25,41	44,93	22,83	77,17	10,01	10,77	1,21	0,84	7,73	0,00001539	0,00002160
583,15	1,0	1795	58,81	40,23	37,02	62,98	8,56	23,47	1,92	2,92	9,66	0,00008267	0,00004906
583,15	0,5	1550	41,04	46,31	25,91	74,09	7,45	14,93	1,56	1,66	8,37	0,00002666	0,00002768
583,15	1,0	1550	69,97	43,94	27,64	72,36	7,53	10,80	2,12	7,13	5,16	0,00003412	0,00004694
583,15	1,5	1550	85,77	42,67	39,13	60,87	6,94	20,56	2,82	8,78	6,58	0,00008443	0,00005963
593,15	0,5	3000	20,62	45,31	24,72	75,28	7,40	11,37	1,21	3,66	8,55	0,00001979	0,00002649
593,15	1,0	3000	38,43	47,90	82,72	17,28	8,60	56,63	10,77	3,45	6,16	0,00019038	0,00005373
593,15	0,5	2250	30,23	45,82	18,94	81,06	6,40	9,72	1,02	1,80	8,29	0,00001907	0,00003016
593,15	1,0	2250	57,16	45,10	38,15	61,85	6,74	27,02	2,89	1,07	8,21	0,00010651	0,00005977
593,15	0,5	1550	46,09	41,05	18,45	81,55	5,18	9,06	0,96	3,24	8,30	0,00002136	0,00003330
593,15	1,0	1550	35,00	41,69	21,23	78,77	6,54	9,89	0,91	3,89	9,22	0,00001608	0,00002322

İndirgeme koşulları: T= 350 °C, P= 0,1 MPa, H₂:N₂= 1:1. Reaksiyon koşulları: H₂:CO= 2:1.

2250 sa^{-1} GHSV değerinde ve 1 MPa basınçta; CO ve H_2 'nin benzer davranışlar gösterdiği, 573 K'den itibaren artan sıcaklık ile birlikte molar akış hızlarının (mol/sa) azaldığı tespit edilmiştir. CO_2 ve C_{5+} hidrokarbon ürünlerin molar debilerindeki değişim oldukça az olmasına karşın, birbirleriyle ters orantılı olarak değiştikleri gözlenmiştir. Bununla birlikte, su ve metanın molar debilerinin 583 K'den sonra birbirleriyle ters orantılı bir şekilde değiştiği tespit edilmiştir. Su molar akış hızının 563-573-583 K sıcaklıklarındaki değerleri incelendiğinde, doğrusal bir şekilde 0,0006'dan 0,00115'e çıktığı ancak; 593 K'de azalarak başlangıç değeri olan 0,0006'ya düştüğü görülmüştür. Diğer yandan, CH_4 molar akış hızının 583 K'e kadar hafifçe arttığı, 593 K'de ise daha belirgin bir şekilde 0,00073'ten 0,0012'ye yükseldiği görülmüştür.

2250 sa^{-1} GHSV değerinde ve 0,5 MPa basınçta; tüm olefin ve parafin molar debilerinin 583 K'e kadar artan sıcaklıkla birlikte azaldığı bu sıcaklık değerinden sonra ise hafifçe arttığı gözlenmiştir ($\text{C}_2\text{H}_4 \cong 0,0002 \downarrow 0,00009$; $\text{C}_3\text{H}_6 \cong 0,00015 \downarrow 0,00006$; $\text{C}_4\text{H}_8 \cong 0,00023 \downarrow 0,00008$; $\text{C}_2\text{H}_6 \cong 0,000033 \downarrow 0,000016$; $\text{C}_3\text{H}_8 \cong 0,000026 \downarrow 0,000009$; $\text{C}_4\text{H}_{10} \cong 0,00002 \downarrow 0,0000047$). GHSV = 2250 sa^{-1} ve P = 0,5 MPa operasyon koşulları için olefin molar akış hızlarının parafin değerlerinin yaklaşık 10 kat üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

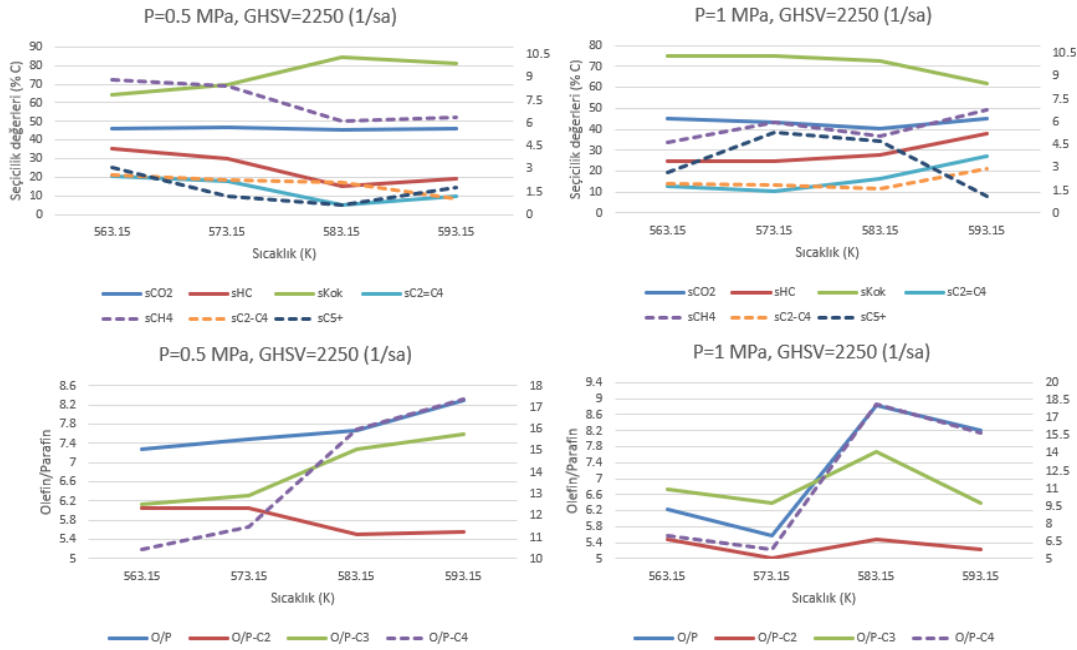


Şekil 4.1 : GHSV=2250 sa^{-1} ve P=0,5/1,00 reaksiyon koşullarında, sıcaklığın (K) ürün dağılımı (mol/sa) üzerindeki etkisi.

2250 sa⁻¹ GHSV değerinde ve 1 MPa basınçta; sıcaklığın olefin ve parafin grupları üzerindeki etkisi, 0,5 MPa koşullarındaki davranışına kıyasla oldukça farklı bulunmuştur. Artan sıcaklık ile birlikte bütün (C₄H₈) hariç tüm olefin ve parafin debilerinin 573 K'de hafifçe azaldığı veya sabit kaldığı, 583 K'de hafifçe arttığı veya sabit kaldığı, 593 K'de ise daha belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir (C₂H₄≅0,0002↑0,0004; C₃H₆≅0,0002↑0,0004; C₂H₆≅0,00004↑0,00008; C₃H₈≅0,000024↑0,000056; C₄H₁₀≅0,00002↑0,000045). Bütün molar akış hızı ise 573 K'de kadar hafifçe azalmış, bu değerden sonra ise artan sıcaklık ile doğru orantılı olarak artmaya başlamıştır (C₄H₈= 0,000099↑0,000715). GHSV = 2250 sa⁻¹ ve P = 1 MPa operasyon koşulları için olefin molar akış hızı değerlerinin, 0,5 MPa basınçtaki ile benzer şekilde yine parafin grubunun yaklaşık 10 katı değerinde seyrettiği görülmüştür. Genel olarak, düşük basınçta dönüşümün daha az olmasından dolayı WGS reaksiyonu etkilerinin daha belirgin olduğu düşünülmektedir. Sadece FTS reaksiyonlarının gerçekleştiği durumda, sitokiyometrik katsayılar göz önünde bulundurularak H₂ molar debisindeki değişimin, CO'nunkinin yaklaşık iki katı olması beklenirken, WGS reaksiyonları sebebiyle bu farkın azaldığı ve CO ve H₂ molar değişimlerinin neredeyse aynı olduğu gözlenmektedir. Ürün oluşumuna rağmen çıkış akış akımındaki CO ve H₂ molar debilerinin 0,5 MPa reaksiyon koşullarında neredeyse sabit kaldığı, 1 MPa reaksiyon koşullarında ise belli bir sıcaklıktan sonra çok hafif bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte iki basınç değerinde de, 583 K'e kadar WGS aktivitesinin FTS'i baskıladığı ve su inhibisyonunun ürün dağılımı üzerinde etkili olduğu görülmektedir. 583 K'den sonra artan sıcaklık ile birlikte olefin ve parafin molar debilerinde artış gözlenmiştir.

Şekil 4.2'de sıcaklığın %C bazında ürün seçicilikleri ve C₂₋₄ hidrokarbon ürün grubu için verilen O/P oranları ile ilişkisi gösterilmiştir. 2250 sa⁻¹ GHSV değerinde ve 0,5 MPa basınçta, ürünlerin %C bazındaki seçicilikleri incelenmiştir. Hidrokarbon seçiciliği (sHC), metan (sCH₄) ve olefin (sC₂⁻-C₄⁻) seçicilikleri ile paralel, koklaşma seçiciliği (sKok) ile zıt bir şekilde ilerlemektedir. Kok oluşumunda CO reaktant olarak tüketildiği için, seçicilik eğrisinin ürünlerle zıt ilerlemesi anlamlı bulunmuştur. sHC (≅%37-21), sC₂⁻-C₄⁻ (≅%20-10) ve sCH₄ (≅%9-7) değerleri 583 K'e kadar artan sıcaklıkla birlikte azalmış; 593 K'de ise hafifçe artmıştır. Bu değerlerin aksine sKok'un 573 K'de hafifçe arttığı, 583 K'de biraz daha belirgin bir şekilde arttığı ve 593 K'de ise hafifçe azaldığı görülmüştür. GHSV=2250 sa⁻¹ ve P=0,5 MPa değerleri

için, karbondioksit seçiciliğinin (sCO_2) yaklaşık olarak %46 değerinde sabit kaldığı ve sıcaklık değişiminden etkilenmediği tespit edilmiştir. Parafin seçiciliğinin ($sC_2^- - C_4^-$) 573 K’de çok hafif bir şekilde azaldığı (%3-2), 573-583 K aralığında %2 civarlarında sabit kaldığı, 593 K’de ise yine yavaş bir şekilde azalarak %1’e kadar düştüğü görülmüştür. sC_{5+} ürün grubunun seçiciliğinin, 583 K’e kadar artan sıcaklık ile ters orantılı bir şekilde %3,1’den %0,63 değerlerine düştüğü; bu değerden sonra artan sıcaklık ile doğru orantılı olarak hafifçe artmaya başladığı görülmüştür.



Şekil 4.2 : GHSV=2250 sa⁻¹ ve P=0,5/1,00 reaksiyon koşullarında, sıcaklığın (K) ürün seçiciliği (%C) ve O/P oranları (C₂₋₄) üzerindeki etkisi.

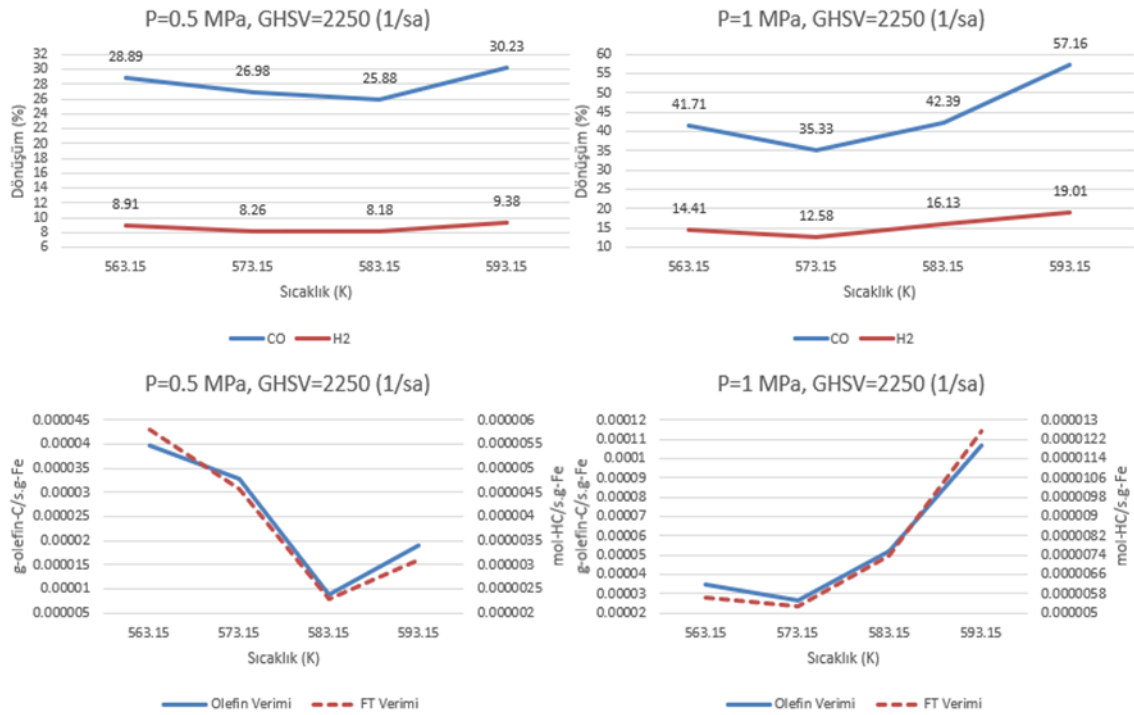
2250 sa⁻¹ GHSV değerinde ve 1 MPa basınçtaki ürünlerin %C bazındaki seçicilikleri incelendiğinde; hidrokarbon seçiciliğinin (sHC), parafin ($sC_2^- - C_4^-$) ve olefin ($sC_2^- - C_4^-$) seçicilikleri ile paralel, koklaşma seçiciliği (sKok) ile zıt bir şekilde ilerlediği görülmektedir. sHC ($\cong$ %37-21), $sC_2^- - C_4^-$ ($\cong$ %20-10) ve $sC_2^- - C_4^-$ ($\cong$ %9-7) değerlerinin 563-573 K aralığında sabit kaldığı, 583 K’de metan hariç (sabit kalmaya devam etmiştir) çok hafif bir artış gösterdiği ve 593 K’de daha belirgin bir artış gösterdiği gözlenmiştir. Diğer yandan sKok değerinin; 563-573 K aralığında sabit kalırken 573-583 K aralığında hafifçe azaldığı ve 583-593 K aralığında biraz daha ivmelenerek azalmaya devam ettiği görülmüştür. Bu deney koşulları için 583 K’den sonra koklaşma etkilerinin azaldığı ve dolayısıyla HC seçiciliğinin arttığı görülmektedir. GHSV=2250 sa⁻¹ ve P=1 MPa değerleri için, karbondioksit seçiciliğinin (sCO_2) 563-583 K aralığında çok hafif bir şekilde azalarak %45’ten %40

civarlarına kadar düştüğü; bu noktadan sonra sıcaklıkla doğru orantılı olarak artarak tekrar %45 civarlarına ulaştığı gözlenmiştir. GHSV=2250 sa⁻¹ ve P=1 MPa operasyon koşullarında sCH₄ ve sC₅₊ ürün grubu seçicilikleri, 573 K’de artış; 583 K’de hafifçe azalış göstermiştir. Bununla birlikte, 583-593 K sıcaklık aralığında, sC₅₊ yaklaşık olarak %5’ten %1’e düşüşerken; sCH₄’ün aynı değerden %6,75 civarlarına yükseldiği görülmüştür.

2250 sa⁻¹ GHSV değerinde ve 0,5 MPa basınçta, C₂-C₄ hidrokarbonları için genel olefin/parafin (O/P) oranının artan sıcaklıkla doğru orantılı bir şekilde artarak yaklaşık olarak 7,2’den 8,2 civarlarına yükseldiği görülmüştür. İki ve üç karbonlu ürünlerdeki olefin/parafin oranları incelendiğinde (O/P-C₂ ve O/P-C₃), birbirleriyle ters orantılı olarak ilerledikleri tespit edilmiştir. İki değer de 563 K’de $\cong 6,1$ civarlarındayken; artan sıcaklıkla birlikte O/P-C₂’nin azaldığı ve 583 K’de $\cong 5.50$ civarında sabitlendiği görülmüştür. Bununla birlikte O/P-C₃’ün sıcaklıkla doğru orantılı şekilde arttığı ve 593 K sıcaklığında $\cong 7,6$ değerine ulaştığı gözlenmiştir. GHSV=2250 sa⁻¹ ve P=0,5 MPa operasyon koşullarında sıcaklığın O/P üzerindeki etkisi en çok dört karbonlu (O/P-C₄) ürünlerde farkedilmiştir. 563 K’de 10,45 olan O/P-C₄ değeri sıcaklıkla doğru orantılı bir şekilde yükselerek 593 K’de 17,4 oranına ulaşmıştır. Genel olarak 2-3-4 karbon sayılı ürünlerin hepsinde, 573-583 K aralığında diğer sıcaklıklara nazaran daha keskin bir değişim olduğu gözlenmiştir.

2250 sa⁻¹ GHSV değerinde ve 1 MPa basınçta, C₂-C₄ hidrokarbonları için genel olefin/parafin (O/P) oranındaki değişimin 0,5 MPa’dakine kıyasla daha belirgin olduğu gözlenmiştir. O/P ve O/P-C₄ değerleri neredeyse aynı değişim çizgisini takip ettikleri için, bu operasyon koşullarında genel O/P değişimindeki en büyük etkinin C₄ hidrokarbonlarından kaynaklandığı söylenebilmektedir. Bu O/P oranlarının, 563-573 K ve 583-593 K aralıklarında artan sıcaklık ile birlikte hafifçe azaldığı, 573-583 K aralığında ise sıcaklıkla doğru orantılı olarak ciddi bir artış gösterdikleri (O/P için 5,6’dan 8,8’e; O/P-C₄ için 5,75’den 18,14’e) tespit edilmiştir. O/P-C₂ ve O/P-C₃ oranları incelendiğinde ise, 0,5 MPa basınçtakinden farklı olarak birbirleriyle doğru orantılı hareket ettikleri gözlenmiştir. İki oran da artan sıcaklık değerleriyle birlikte önce artmış, sonra azalmış ve tekrar artış göstererek başlangıç değerlerine yakın bir noktaya ulaşmıştır (O/P-C₂ için 5,48’den 5,24’e; O/P-C₃ için 6,39’dan 6,41’e).

Şekil 4.3’te sıcaklığın H₂ ve CO dönüşümleri (%), FT (mol-HC/s.g-Fe) ve olefin (g-olefin-C/s.g-Fe) verimleri üzerindeki etkisi gösterilmektedir.



Şekil 4.3 : Sıcaklığın (K); H₂ ve CO dönüşümleri (%), FT (mol-HC/s.g-Fe) ve olefin (g-olefin-C/s.g-Fe) verimleri üzerindeki etkisi (@GHSV=2250 sa⁻¹).

2250 sa⁻¹ GHSV değerinde ve 0,5 MPa basınçta; karbon monoksit (CO) ve hidrojenin (H₂) 13 saatlik akış süresi (TOS) için ortalama yüzde dönüşüm değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. CO dönüşümünün 563-583 K aralığında artan sıcaklıkla birlikte azalarak %28,9'dan %25,9'a düştüğü, 583 K itibariyle sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı ve %30,23 değerine ulaştığı görülmüştür. H₂ dönüşümünün 563-583 K aralığında yaklaşık olarak %9-8 civarlarında sabit kaldığı ve 593 K'de hafifçe artarak $\cong$ %9,4 değerine ulaştığı görülmüştür. 2250 sa⁻¹ GHSV değerinde ve 1 MPa basınçta, sıcaklıktaki artış ile birlikte 573 K'de CO dönüşümü %41,7'den 35,3'e; H₂ dönüşümü %14,4'ten 12,6'ya düşmüştür. 593 K'de CO dönüşümü %57,2'ye çıkarken; H₂ dönüşümünün %19'a yükseldiği gözlenmiştir.

2250 sa⁻¹ GHSV değerinde ve 0,5 MPa basınçta, olefin ve FT verimleri oldukça benzer grafiklere sahiptir. 563-583 K aralığında artan sıcaklık ile birlikte azalış gözlenmektedir. Olefin verimi (g-olefin-C/s.g-Fe) $3,97 \times 10^{-5}$ 'ten $8,83 \times 10^{-6}$ 'ya; FT verimi (mol-HC/s.g-Fe) $3,03 \times 10^{-5}$ 'ten $2,77 \times 10^{-5}$ 'e düşmüştür. 593 K'de iki verimin de arttığı; olefin veriminin $1,91 \times 10^{-5}$ ve FT veriminin $3,02 \times 10^{-5}$ değerine yükseldiği görülmüştür. 2250 sa⁻¹ GHSV değerinde ve 1 MPa basınçta, olefin ve FT verimi grafikleri yine oldukça benzerlik göstermesine karşın, artan sıcaklık karşısında gösterdikleri tepkinin 0,5 MPa basınçtaki eğilimlerinin neredeyse tam tersi olduğu

gözlenmiştir. Verimler 573 K'de hafifçe azalırken, 573-593 K aralığında ise artan sıcaklıkla doğru orantılı bir artış gözlenmektedir. Olefin verimi (g-olefin-C/s.g-Fe) $2,65 \times 10^{-5}$ 'ten $1,01 \times 10^{-4}$ 'e; FT verimi (mol-HC/s.g-Fe) $2,83 \times 10^{-5}$ 'ten $3,02 \times 10^{-5}$ 'e yükselmiştir.

4.1.2 Basınç etkisi

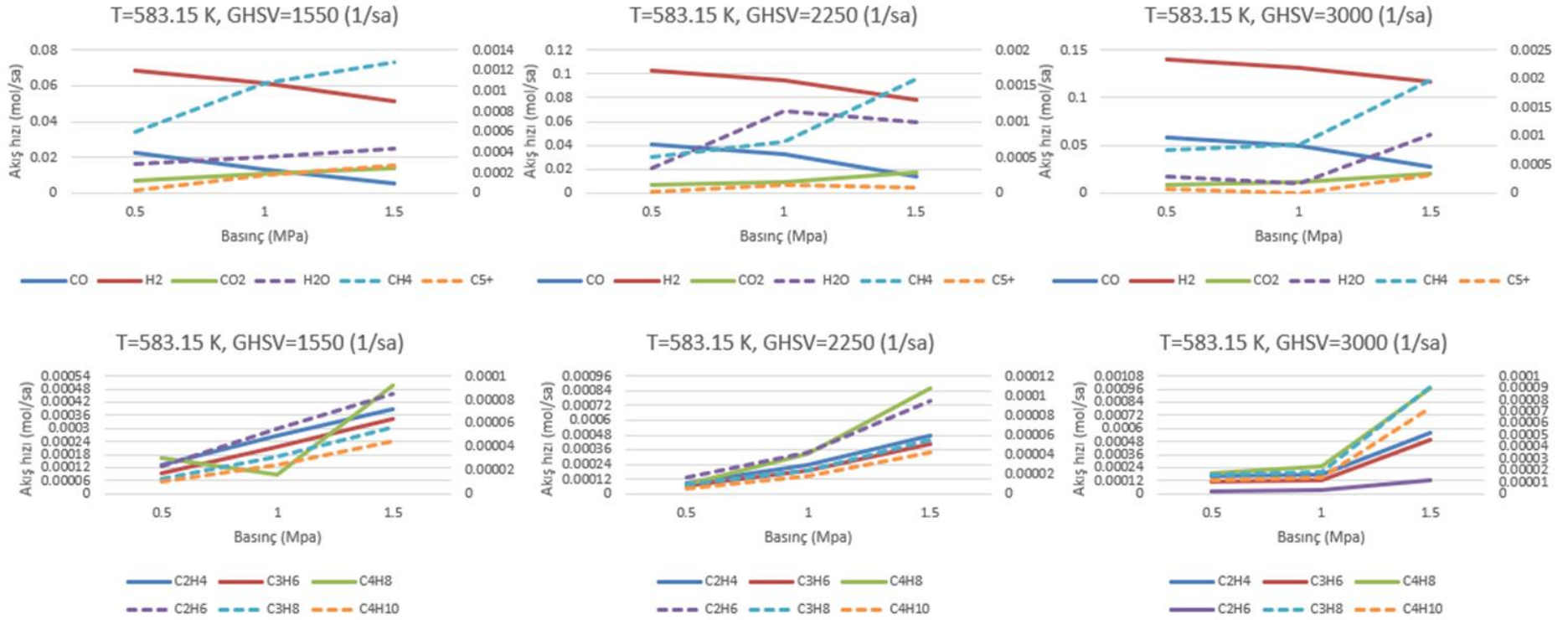
Deneysel veriler kullanılarak basıncın; ürün dağılımları ve seçicilikleri, O/P oranları, reaktant dönüşümleri, FT ve olefin verimleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 4.4'te, T=583 K'de çıkış akımındaki ürünlerin molar akış hızlarının (mol/sa), artan basınca bağlı değişimi gösterilmektedir. 1550 sa⁻¹ GHSV değerinde ve 583,15 K sıcaklıkta; CO ve H₂ molar akış hızı (mol/sa) grafiklerinin neredeyse aynı olduğu ve artan basınç ile birlikte azaldıkları gözlenmiştir. H₂ molar debisi yaklaşık olarak 0,07'den 0,05'e düşerken; CO debisi 0,022'den 0,0058'e düşmektedir. H₂O ($\cong 0,0003$ 'ten $0,00043$ 'e), CO₂ ($\cong 0,007$ 'den $0,014$ 'e) ve C₅₊ ($\cong 0,000024$ 'ten $0,00028$ 'e) molar debileri hafif bir artış gösterirken CH₄ ($\cong 0,0006$ 'dan $0,0013$ 'e) molar debisindeki artışın daha belirgin olduğu görülmüştür. Bu değerler katalizörün hafif hidrokarbon seçiciliğinin daha fazla olduğu bilgisini desteklemektedir.

2250 sa⁻¹ GHSV değerinde ve 583,15 K sıcaklıkta; CO ve H₂ molar akış hızı (mol/sa) grafiklerinin yine yüksek oranda benzediği ve artan basınç ile birlikte azaldıkları gözlenmiştir. H₂ molar akış hızı yaklaşık olarak 0,1'den 0,08'e düşerken; CO hızı 0,04'ten 0,018'e düşmektedir. H₂O ile CH₄'ın ve CO₂ ile C₅₊ hidrokarbonlarının molar akış hızı eğrilerinin birbirine simetrik oldukları görülmektedir. H₂O molar akış hızı 1 MPa'da 0,00036'dan 0,00115'e çıkmış; sonrasında azalarak 1,5 MPa basınçta 0,0001 mol/sa değerine ulaşmıştır. CH₄ molar akış hızı 1 MPa'da 0,0005'ten 0,00073'e çıkmış; 1,5 MPa basınçta daha belirgin bir şekilde artarak 0,0016 mol/sa değerine ulaşmıştır. CO₂ ve C₅₊ akış hızlarının 1 MPa'a kadar neredeyse sabit olduğu, 1,5 MPa'da ise; CO₂ akış hızının 0,0098'den 0,0177'ye yükseldiği, C₅₊ akış hızının 0,000115'den 0,000078'e düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca, 2250 sa⁻¹ koşullarında birbirlerine simetrik ilerleyen H₂O ile CH₄ ve CO₂ ile C₅₊ molar akış hızı eğrilerinin, 3000 sa⁻¹ GHSV değerinde birbirlerine paralel olarak ilerledikleri tespit edilmiştir. 2250 sa⁻¹ GHSV değerine ve 583,15 K sıcaklığına sahip operasyon koşulları için; tüm C₂-C₄ olefin ve parafin gruplarının molar akış hızlarında basınç ile doğru orantılı olarak bir artış gözlenmiştir (C₂H₄ $\cong 0,000092 \uparrow 0,00047$; C₃H₆ $\cong 0,000065 \uparrow 0,0004$;

$C_2H_6 \cong 0,000016 \uparrow 0,00009$; $C_3H_8 \cong 0,000009 \uparrow 0,000055$; $C_4H_{10} \cong 0,0000047 \uparrow 0,000042$;
 $C_4H_8 \cong 0,000075 \uparrow 0,00086$).

3000 sa⁻¹ GHSV değerine ve 583,15 K sıcaklığına sahip operasyon koşulları için ise; tüm C₂-C₄ olefin ve parafin molar akış hızlarının, 1 MPa'a kadar sabit kaldığı; 1,5 MPa'da basınç ile doğru orantılı olarak yükseldiği gözlenmiştir. Etilen ve propilen akış hızındaki değişim profilinin neredeyse aynı olduğu; bütün, propan ve bütene kıyasla daha yavaş; etana kıyasla daha hızlı olduğu gözlenmiştir ($C_2H_4 \cong 0,000092 \uparrow 0,00047$; $C_3H_6 \cong 0,000065 \uparrow 0,0004$; $C_2H_6 \cong 0,000016 \uparrow 0,000095$; $C_3H_8 \cong 0,000009 \uparrow 0,000055$; $C_4H_{10} \cong 0,000005 \uparrow 0,000042$; $C_4H_8 \cong 0,000075 \uparrow 0,00086$).

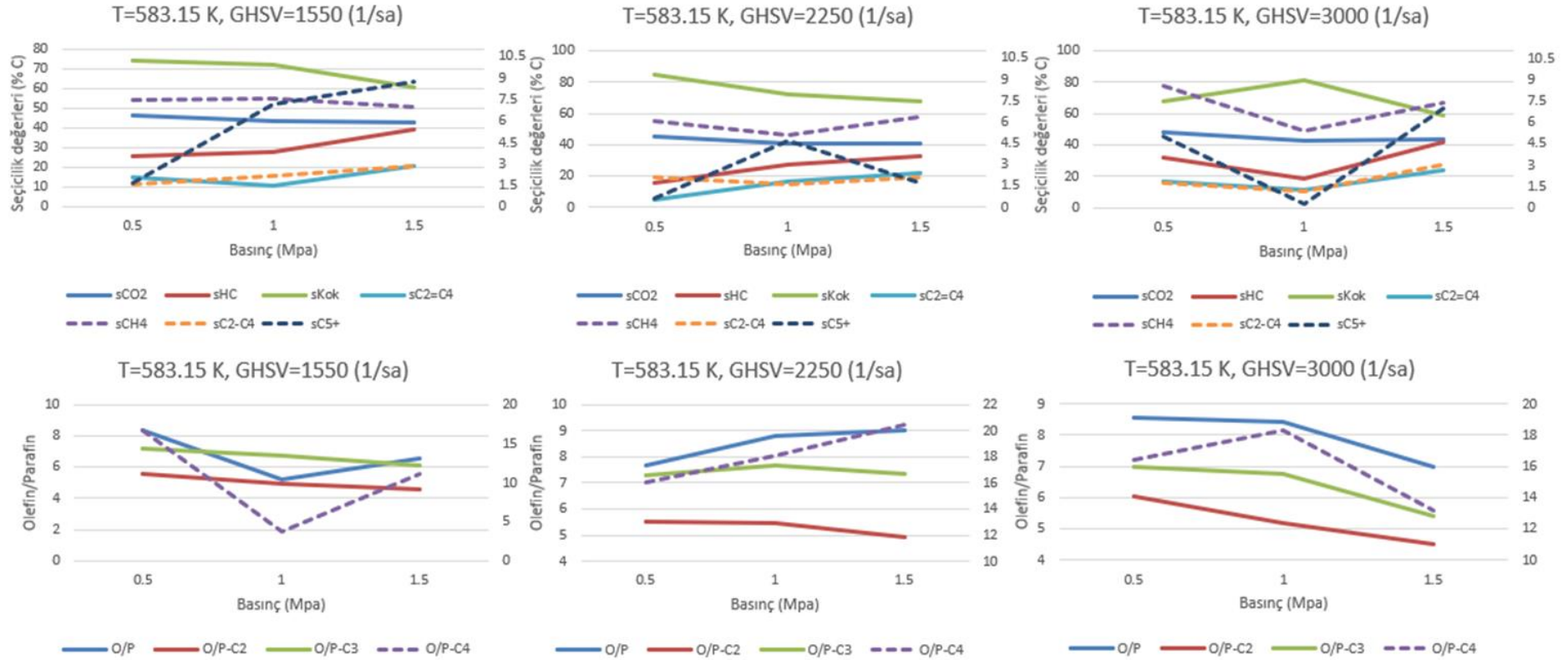




Şekil 4.4 : T=583.15 K, GHSV=1550/2250/3000 sa⁻¹ reaksiyon koşullarında, basıncın (MPa) ürün dağılımları (mol/sa) üzerindeki etkisi.

Şekil 4.5'te basıncın, %C bazında ürün seçicilikleri ve C₂₋₄ hidrokarbon ürün grubunun genel ve bireysel O/P oranları üzerindeki etkileri gösterilmiştir. 1150 sa⁻¹ GHSV değerinde ve 583,15 K sıcaklığında, ürünlerin %C bazındaki seçicilikleri incelendiğinde; toplam hidrokarbon seçiciliğinin (sHC), olefin (sC₂⁻-C₄⁻) seçiciliği ile paralel, koklaşma seçiciliği (sKok) ile zıt bir şekilde ilerlediği görülmektedir. Bu sonuç, HC ürün yelpazesi olefin ağırlıklı olduğu için anlamlıdır. Üç seçicilik değeri de 1 MPa'a kadar neredeyse sabit kalmıştır. 1 MPa'dan sonra, sHC (≅%27↑39) ve sC₂⁻-C₄⁻ (≅%15↑21) değerleri artarken, sKok değerinin (≅%72↓61) azaldığı görülmüştür. Bu operasyon koşulları için basınç değişimin sC₂⁻-C₄⁻, sCO₂ ve sCH₄ değerleri üzerindeki etkisinin oldukça az olduğu görülmüştür. 0,5-1,5 MPa aralığı boyunca artan basınç ile birlikte sC₂⁻-C₄⁻ değeri (≅%1,6↑2,8) doğrusal bir artış gösterirken, sCO₂ değerinde (≅%46,3↑42,6) doğrusal bir azalış görülmüştür. sCH₄ değerinin 1 MPa'a kadar sabit kalıp 1-1,5 MPa değerlerinde basınç ile ters orantılı olarak hafifçe azaldığı (≅%7,5↑6,9) gözlenmiştir. Bununla birlikte sC₅₊ değerinde basınçla doğru orantılı olarak, diğer bileşenlere nazaran daha keskin bir değişim (≅%1,7↑7,1↑8,8) gözlenmiştir. Bu veriler, FT proseslerinde artan basınç ile birlikte ürün seçiciliğinin daha ağır hidrokarbonlara kaydığı bilgisini desteklemektedir.

2250 sa⁻¹ GHSV değerinde ve 583,15 K sıcaklığında, ürünlerin %C bazındaki seçicilikleri incelemiştir. Toplam hidrokarbon (sHC) ve olefin (sC₂⁻-C₄⁻) seçiciliklerindeki değişimin birbirine paralel olduğu; diğer yandan birbirlerine paralel olan koklaşma (sKok) ve karbondioksit (sCO₂) seçicilikleri ile zıt bir şekilde ilerledikleri tespit edilmiştir. 0,5-1,5 MPa aralığında sHC (≅%15,2↑32,3) ve sC₂⁻-C₄⁻ (≅%4,8↑22) basınçla doğru orantılı bir şekilde artarken; sKok (≅%84,8↓67,7) ve sCO₂ (≅%45,4↓41) değerlerinin ters orantılı bir şekilde azaldığı görülmüştür. Benzer şekilde sCH₄ ve sC₂⁻-C₄⁻'ün basınca bağlı değişim eğrilerinin birbirini takip ettiği tespit edilmiştir. 1 MPa'da hafifçe azaldıkları, 1,5 MPa'da hafifçe arttıkları görülmüştür (sCH₄≅%6,1↓5↑6,3; sC₂⁻-C₄⁻≅%2,1↓1,6↑1,5). Bununla birlikte sC₅₊ değerinde, 1150 sa⁻¹ GHSV'dekine benzer şekilde, diğer bileşenlere nazaran daha keskin bir değişim gözlenmiştir. 1 MPa'da %0,63'ten %4,7'ye yükselirken; 1,5 MPa'da %1,7 değerine düşmüştür.

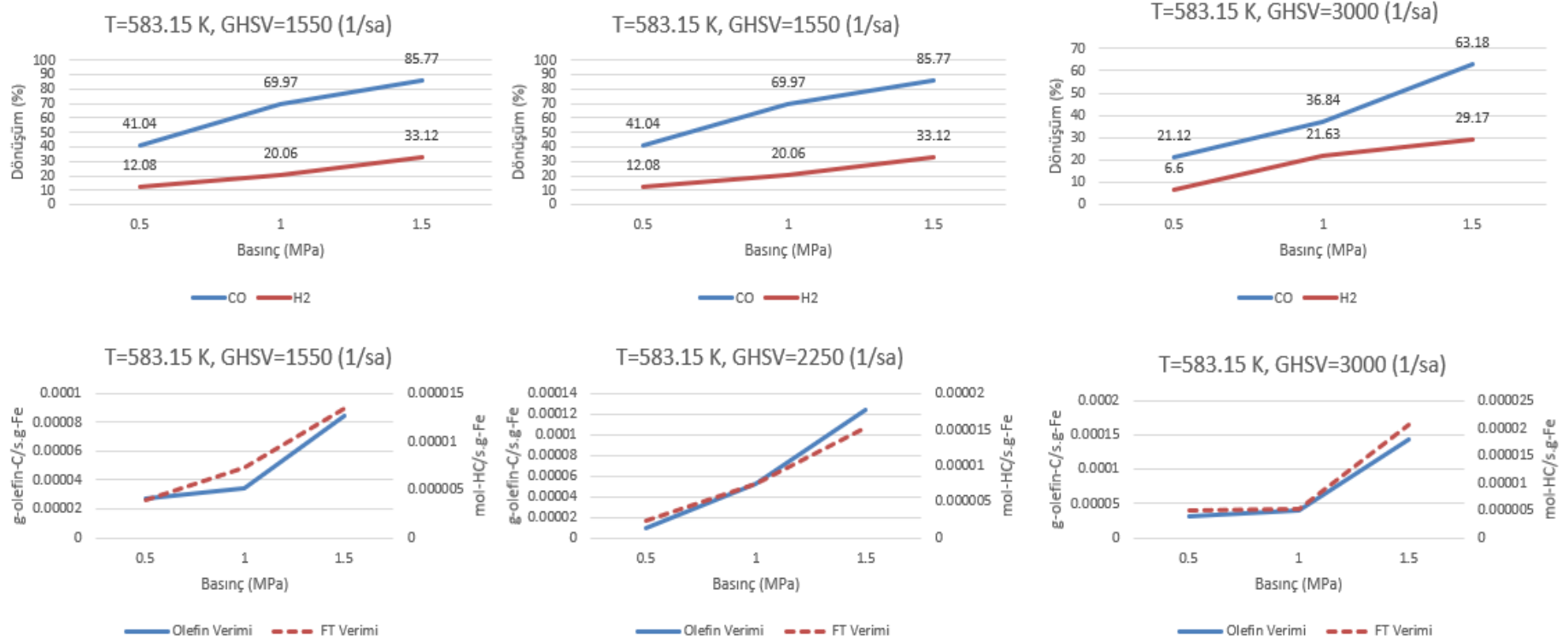


Şekil 4.5 : Basıncın (MPa), karbon bazında ürün seçicilikleri (%C) ve O/P oranları üzerindeki etkisi (@T=583.15 K).

1150 sa⁻¹ GHSV değerinde ve 583,15 K sıcaklığında, C₂-C₄ hidrokarbonları için genel olefin/parafin (O/P) oranı ile O/P-C₄ değerleri neredeyse aynı değişim çizgisini takip etmektedir. Dolayısıyla, bu operasyon koşulları için genel O/P değişimindeki en büyük etkinin C₄ hidrokarbonlarından kaynaklandığı söylenebilmektedir. Bu O/P oranlarının, 1 MPa'da artan sıcaklık ile ters orantılı olarak azaldıkları, 1,5 MPa'da ise sıcaklıkla doğru orantılı arttıkları görülmüştür (O/P $\cong$ %8,4 $\downarrow$ 5,16 $\uparrow$ 6,6; O/P-C₄ $\cong$ %16,74 $\downarrow$ 3,67 $\uparrow$ 11,04). Diğer yandan, artan basıncın O/P-C₂ ve O/P-C₃ oranlarını ters orantılı olarak hafif bir şekilde etkilediği gözlenmiştir. O/P-C₂, 5,56'dan 4,56'ya; O/P-C₃ ise 7,17'den 6,06'ya düşmüştür.

2250 sa⁻¹ GHSV değerinde ve 1 MPa basınçta, 1 MPa'a kadar O/P ve O/P-C₄'ün basınca bağlı değişim eğrileri aynı doğrultuda ilerlerken; 1 MPa'dan sonra O/P'nin sabit kaldığı, O/P-C₄ ($\cong$ 16 $\uparrow$ 18 $\uparrow$ 20,5) oranının ise artmaya devam ettiği görülmüştür. Bu değişim; O/P-C₂ ve O/P-C₃ oranlarının 0,5-1 MPa aralığında neredeyse sabit ilerken, 1-1,5 MPa aralığında azalmaya başladıkları düşünüldüğünde oldukça mantıklıdır. 1 MPa'da, en büyük değişimin gözlemlendiği O/P-C₄, O/P ($\cong$ 7,66 $\uparrow$ 8,83) değerini domine ederken; 1,5 MPa'da, O/P-C₂ ($\cong$ 5,5 $\uparrow$ 4,9) ve O/P-C₃ ($\cong$ 7,7 $\uparrow$ 7,3) oranlarındaki azalışın O/P-C₄ oranındaki artışı nötrlemesi sebebiyle O/P değeri sabit kalmıştır.

Şekil 4.6'da basınç ile; H₂ ve CO dönüşümleri (%), FT (mol-HC/s.g-Fe) ve olefin (g-olefin-C/s.g-Fe) verimleri arasındaki ilişki gösterilmektedir. T=583,15 K sıcaklığında tüm GHSV değerleri (1150-2250-3000 sa⁻¹) için CO ve H₂ dönüşümlerinin (%) artan basınç ile birlikte doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. %CO dönüşümündeki artan basınca (0,5-1-1,5 MPa) bağlı değişimler: 1150 sa⁻¹'de $\cong$ %41 $\uparrow$ 70 $\uparrow$ 88; 2250 sa⁻¹'de $\cong$ %26 $\uparrow$ 42 $\uparrow$ 74; 3000 sa⁻¹'de $\cong$ %21 $\uparrow$ 37 $\uparrow$ 63 şeklindedir. %H₂ dönüşümündeki artan basınca (0,5-1-1,5 MPa) bağlı değişimler: 1150 sa⁻¹'de $\cong$ %12 $\uparrow$ 20 $\uparrow$ 33; 2250 sa⁻¹'de $\cong$ %8 $\uparrow$ 16 $\uparrow$ 29; 3000 sa⁻¹'de $\cong$ %7 $\uparrow$ 22 $\uparrow$ 29 şeklindedir. Ayrıca, bu veriler doğrultusunda, CO ve H₂ değerlerinin GHSV ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Bu çıkarım, artan GHSV değeri ile birlikte alıkonma süresinin azalacağı, dolayısıyla reaktant dönüşümlerinin de azalacağı hipotezini desteklemektedir.

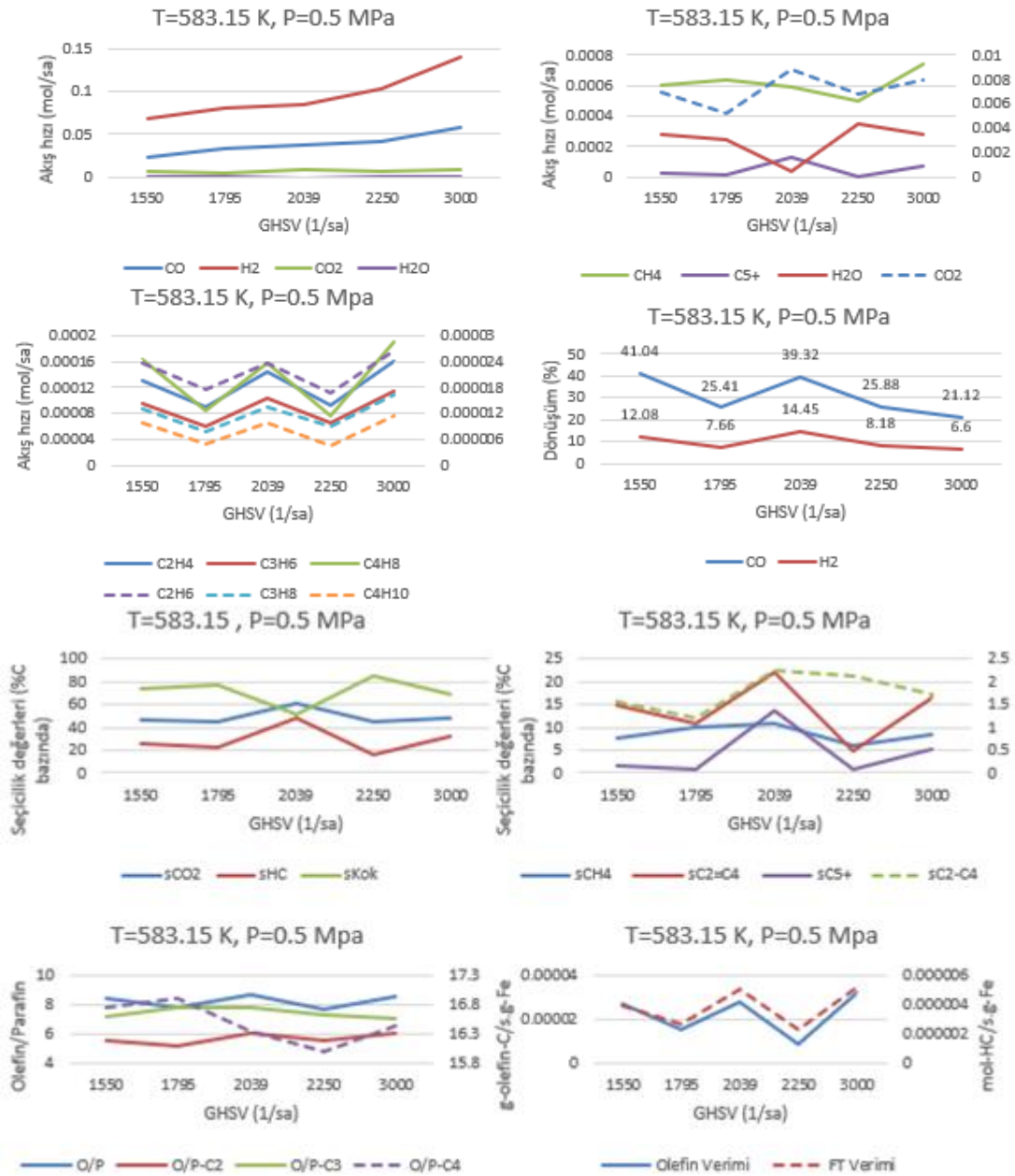


Şekil 4.6 : Basıncın (MPa); reaktant dönüşümleri, FT (mol-HC/s.g-Fe) ve olefin (g-olefin-C/s.g-Fe) verimleri üzerindeki etkisi (@T=583.15 K).

T=583,15 K sıcaklığında 1150 ve 2250 sa⁻¹ GHSV değerleri için, FT ve olefin verimleri basınçla doğru orantılı olarak artarken; 3000 sa⁻¹'de, 1 MPa'nın altındaki değerler için olefin ve FT verimlerinin basınçtan fazla etkilenmediği ancak bu değerden sonra hızlı bir şekilde artmaya başladığı görülmüştür. FT verimi için artan basınca (0,5-1-1,5 MPa) bağlı değişimler: 1150 sa⁻¹'de $\cong 2,7 \times 10^{-5} \uparrow 4,7 \times 10^{-5} \uparrow 6 \times 10^{-5}$; 2250 sa⁻¹'de $\cong 2,8 \times 10^{-5} \uparrow 4,5 \times 10^{-5} \uparrow 8 \times 10^{-5}$; 3000 sa⁻¹'de $\cong 3 \times 10^{-5} \uparrow 5 \times 10^{-5} \uparrow 8,8 \times 10^{-5}$ şeklindedir. Olefin verimi için artan basınca (0,5-1-1,5 MPa) bağlı değişimler: 1150 sa⁻¹'de $\cong 2,7 \times 10^{-5} \uparrow 3,4 \times 10^{-5} \uparrow 8,4 \times 10^{-5}$; 2250 sa⁻¹'de $\cong 8,8 \times 10^{-6} \uparrow 5,2 \times 10^{-5} \uparrow 1,2 \times 10^{-4}$; 3000 sa⁻¹'de $\cong 3,2 \times 10^{-5} \uparrow 3,9 \times 10^{-5} \uparrow 1,4 \times 10^{-4}$ şeklindedir.

4.1.3 GHSV etkisi

T=583,15 K ve P=0,5 MPa operasyon koşullarında GHSV'deki değişimin (1550-1795-2039-2250-3000 sa⁻¹); molar akış hızları (mol/sa), ürün seçicilikleri (%C bazında), olefin/parafin oranları, CO ve H₂ dönüşümleri (%), olefin verimi (g-olefin-C/s.g-Fe) ve FT verimi (mol-HC/s.g-Fe) üzerindeki etkileri incelenmiştir. Reaktant akış hızlarının (CO ve H₂) paralel olarak ilerlediği ve beklenildiği üzere GHSV ile doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. 1550-3000 sa⁻¹ aralığında CO'nun debisi 0,022'den 0,059'a; H₂'nin debisi 0,069'dan 0,14'e yükselmiştir. Ürünlerin molar akış hızlarındaki değişimin, reaktantlar ile kıyaslandığında oldukça az olduğu gözlenmiştir. CO₂, ve C₅₊ hızlarının değişim eğrileri neredeyse birbirlerine paralel ve H₂O eğrisine zıt bir şekilde ilerlemektedir. Bununla birlikte, tüm 2 ila 4 karbonlu (C₂₋₄) olefin-parafin ürünlerinin, artan GHSV değerlerine aynı tepkiyi verme eğiliminde olduğu gözlenmiştir. C₂₋₄ olefin/parafin molar debilerinin hepsi; 1550↓1795↑2039↓2250↑3000 örüntüsüne uygun olarak; artan GHSV değerleriyle birlikte önce azalmış, sonra artmış, sonrasında tekrar azalmış ve tekrar artmıştır. Dolayısıyla bileşenlerin molar akış hızları ve toplam debi arasında doğrusal bir ilişki kurulamamıştır.

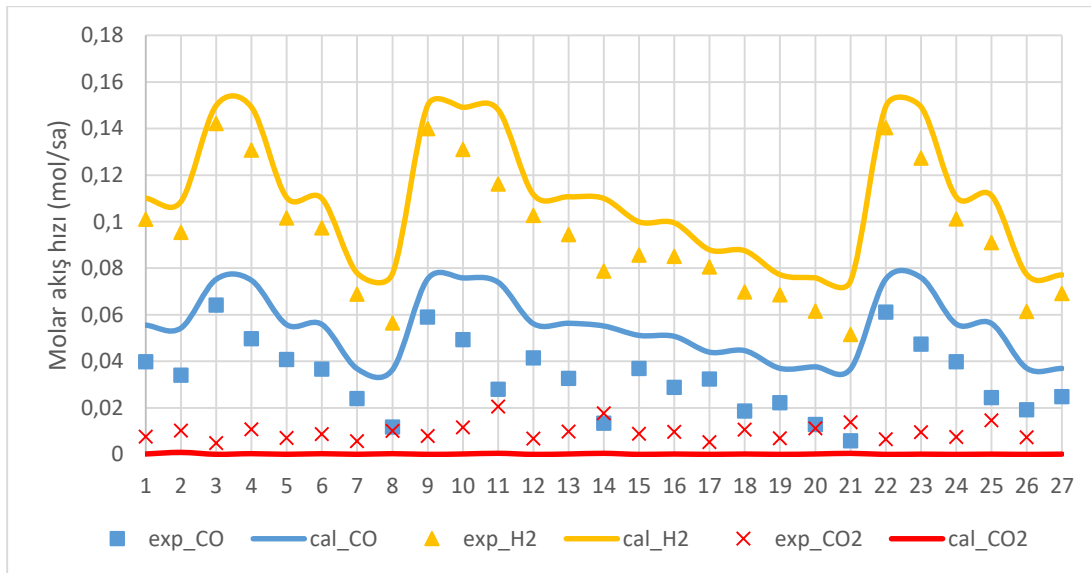


Şekil 4.7 : GHSV'nin (sa^{-1}); ürün dağılımı (mol/sa), reaktant dönüşümleri (%), ürün seçiciliği (%C), O/P oranları, FT (mol-HC/s.g-Fe) ve olefin (g-olefin-C/s.g-Fe) verimleri üzerindeki etkisi (@ $T=583.15\text{ K}$).

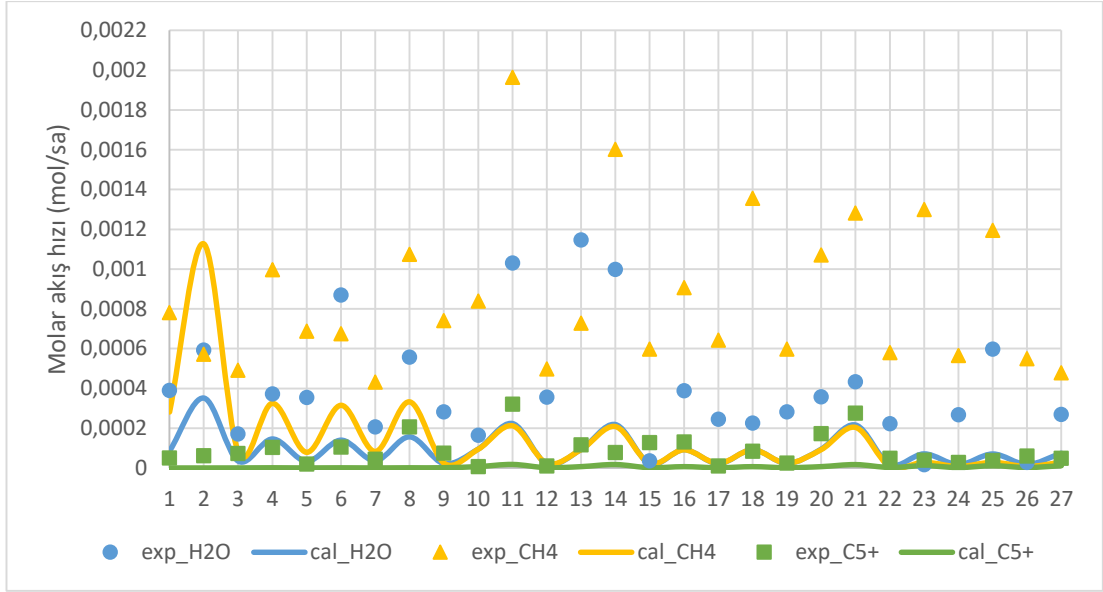
4.2 Kinetik Modelleme ve Optimizasyon Analizi

Bu tezin geliştirme aşamasındaki optimizasyon çalışmalarında MGA ve CNO yöntemleri hem bağımsız bir şekilde tek tek, hem de entegre bir şekilde birlikte uygulanmıştır. Doğru modeli tanımlamak ve uygun parametreleri hesaplamak için MGA ve CNO yöntemlerinin birlikte kullanılması diğer yöntemler ile kıyaslandığında daha iyi sonuç vermiştir. Turan A.Z ve ark. (2021) tarafından sunulmuş olan entegre optimizasyon yöntemi, başlangıç değeri atayabilme yeteneğinden dolayı daha yararlı bulunmuş ve global optimaya ulaşmaya olanak sağlamıştır. MGA ile yerel minimalarda takılma riski kaldırılırken, CNO ile en düşük hata fonksiyonu değerine ulaşılmıştır.

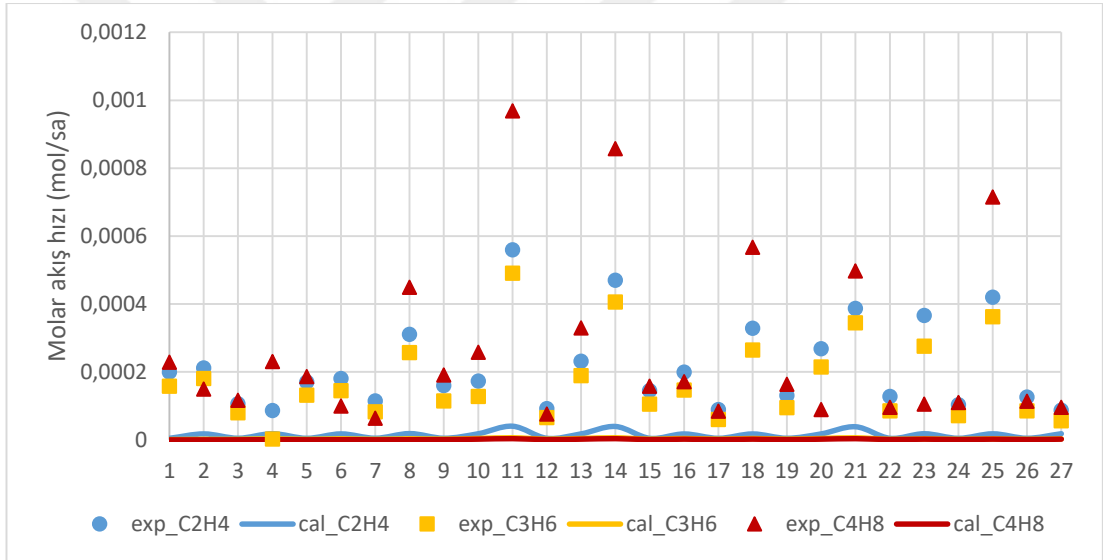
Genel FTS (R_f) ve WGS (R_w) reaksiyon hızlarının bileşenlerin değişimi üzerindeki etkisi katsayı belirtilmeden yazılmıştır. İlk denemede FT ürün dağılım reaksiyonlarının alkil mekanizmasını takip ettiği varsayılmıştır. Geliştirilen modelde hesaplanan ve deneysel veriler reaktör çıkış akımındaki ürün dağılımı üzerinden incelenmiştir. Şekil 4.1 - 4.4 aralığında görüldüğü üzere; H_2 , CO ve genel olarak C_1 - C_4 parafin konsantrasyonları için hesaplanan ve deneysel veriler arasındaki örüntü görece daha uyumlu bulunmuştur. Ancak H_2O , CO_2 , C_{5+} ve olefin grubu için aynı başarı yakalanamamıştır (Şekil 4.2 ve 4.3).



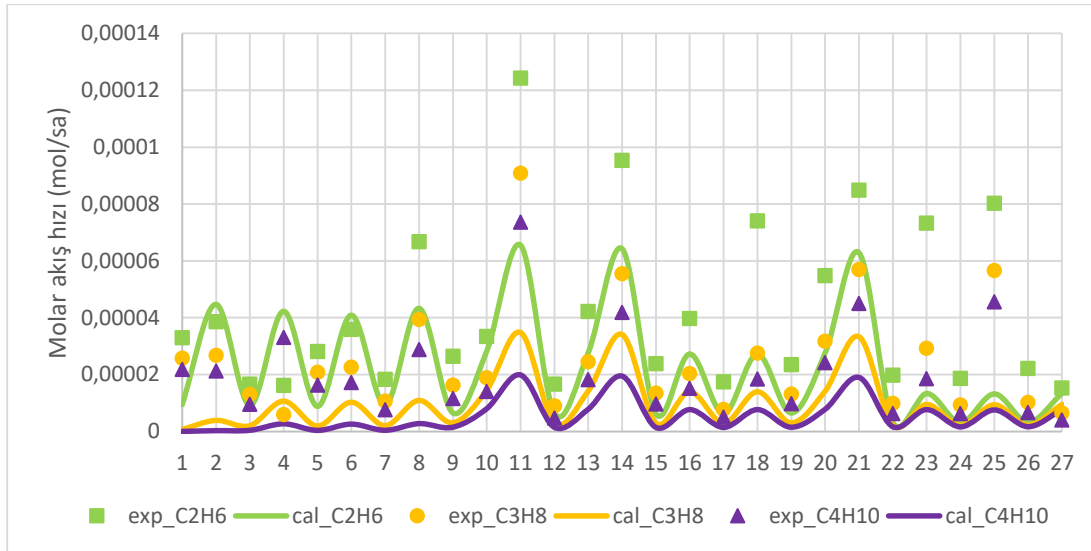
Şekil 4.8 : CO, H₂ ve CO₂ için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil modeli).



Şekil 4.9 : H₂O, CH₄ ve C₅⁺ ürünleri için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil modeli).

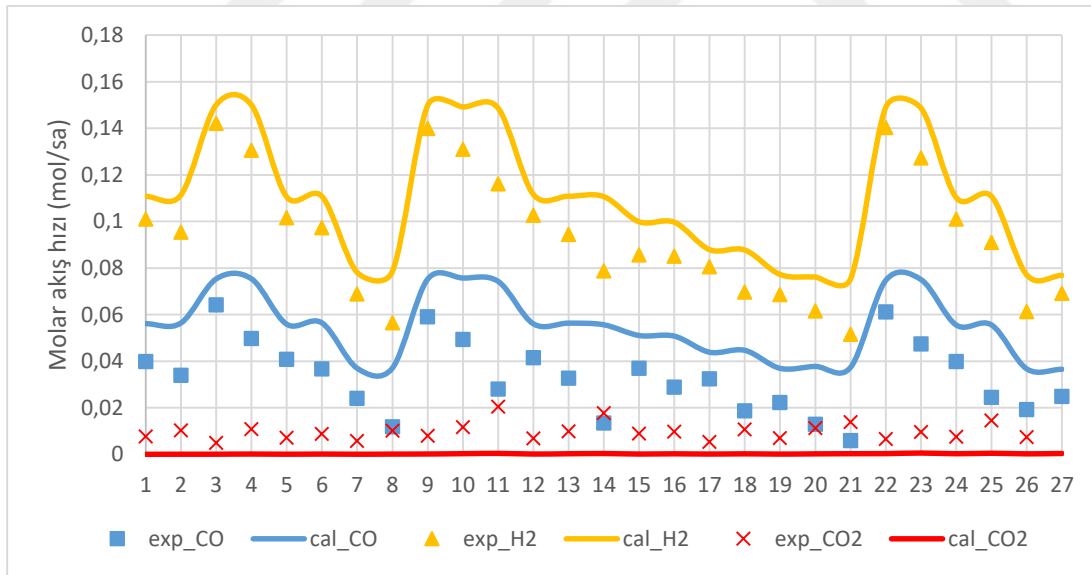


Şekil 4.10 : C₂⁻ – C₄⁻ olefin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil modeli).



Şekil 4.11 : $C_2^- - C_4^-$ parafın grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil modeli).

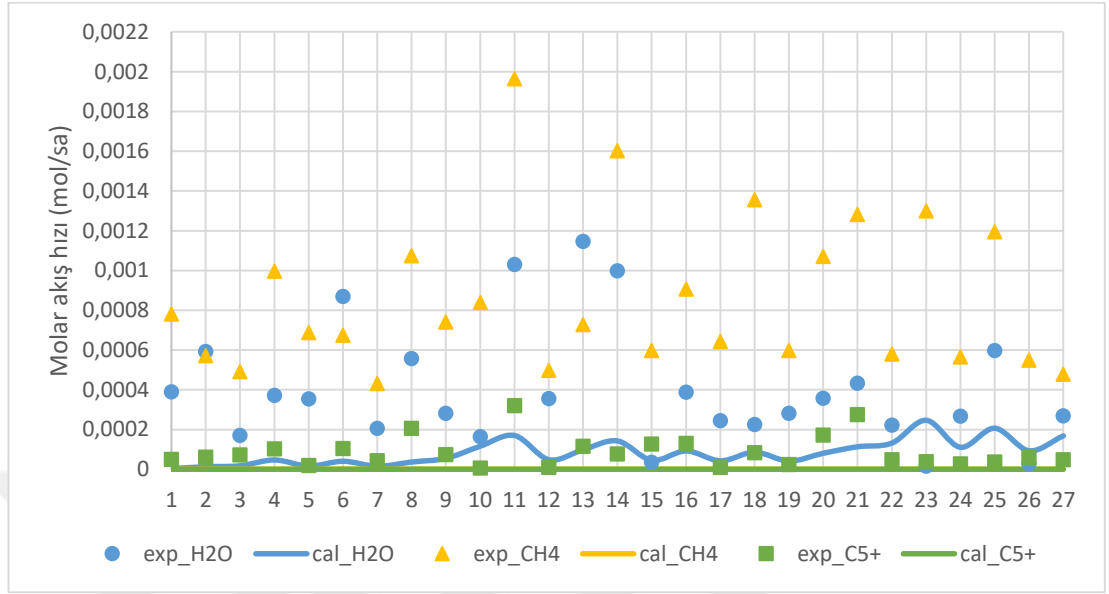
Olefinlerin dehidrejenasyon gibi önemli ikincil oluşum reaksiyonlarının, geliştirilen kinetik modele entegre edilmesiyle olefin değerlerinde iyileşme sağlanabileceği düşünülmüştür. Dehidrejenasyon modeli, alkil modeli ile kıyaslandığında CO, H₂ ve CO₂ bileşenleri açısından oldukça benzer tablo göstermektedir (Şekil 4.5).



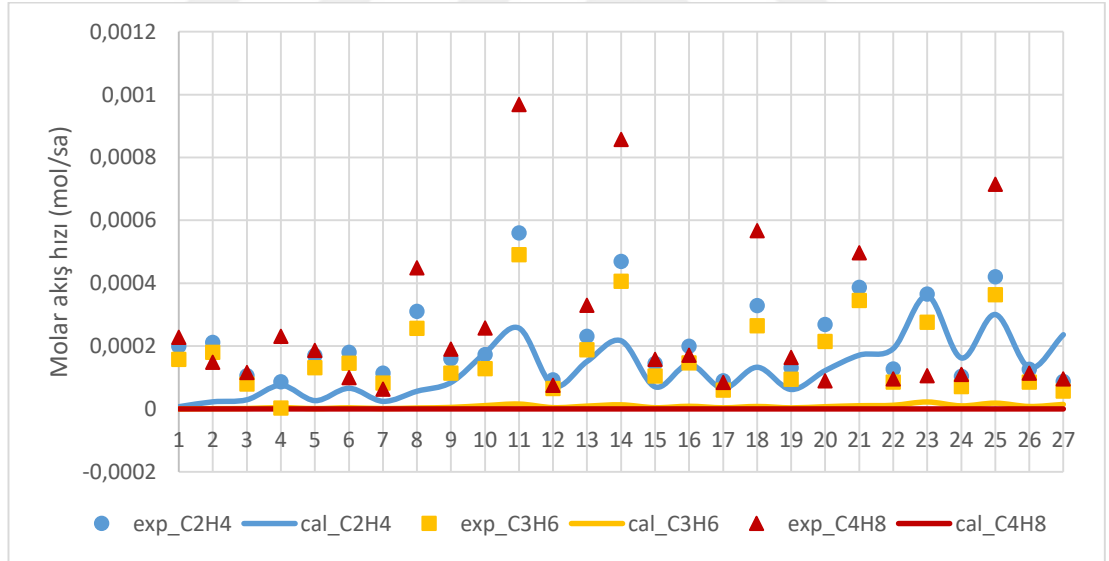
Şekil 4.12 : CO, H₂ ve CO₂ için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Dehidrejenasyon modeli).

Diğer yandan Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8 incelendiğinde, yalnızca etilen için birkaç noktada doğru öngörüü sağlayabildiği bunun dışındaki bileşen değişimleriyle benzer bir davranış sergileyemediği görülmektedir. Bu sebeple, yürütülen deneysel FT

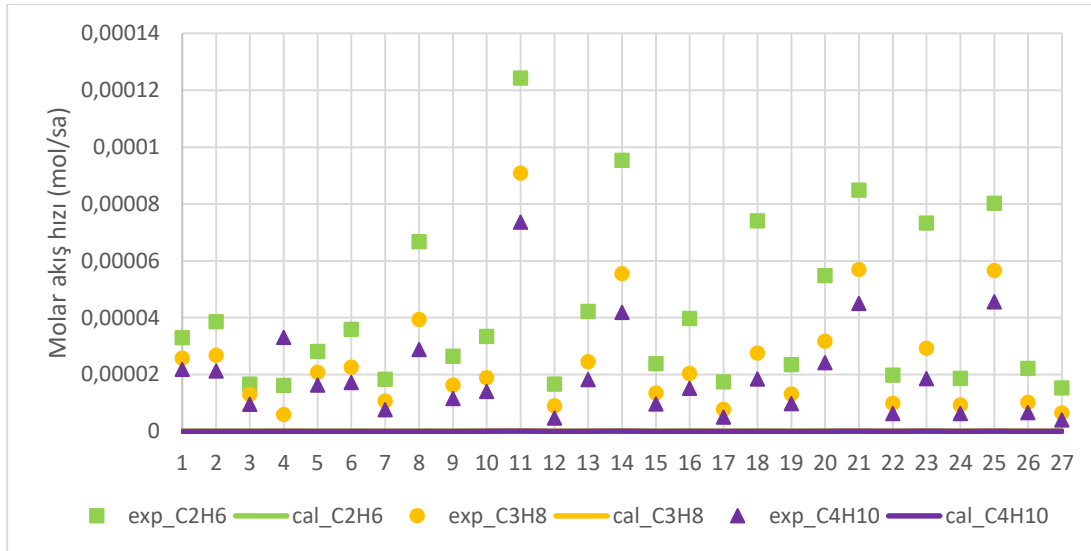
koşullarında dehidrejenasyon ile olefin oluşumunun gerçekleşmediği varsayılarak optimizasyon çalışmalarına devam edilmiştir.



Şekil 4.13 : H₂O, CH₄ ve C₅⁺ ürünleri için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Dehidrejenasyon modeli).

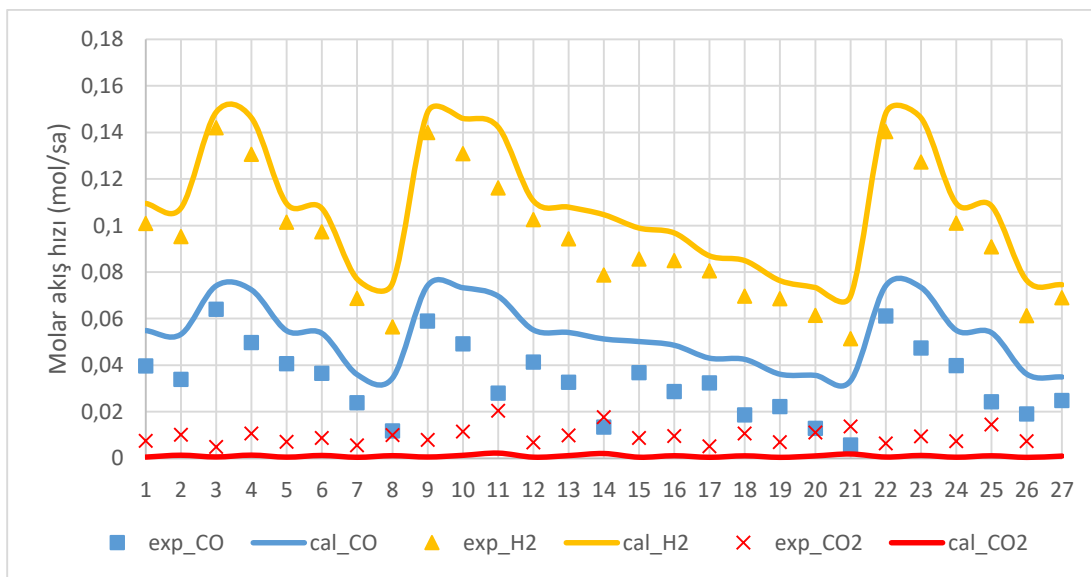


Şekil 4.14 : C₂⁼ - C₄⁼ olefin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Dehidrejenasyon modeli).



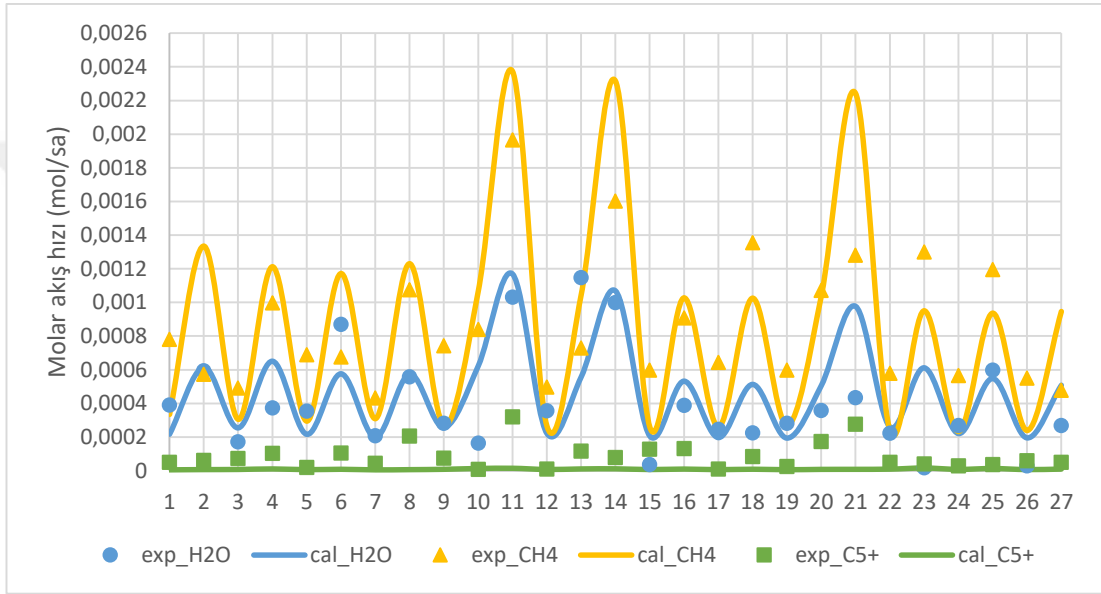
Şekil 4.15 : $C_2^- - C_4^-$ parafin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Dehidrejenasyon modeli).

Olefin değerlerini iyileştirmek amacıyla, Fernandes (2005) kinetik model örneğinde olduğu gibi, alkil ve alkenil mekanizmalarının birlikte gerçekleştiği varsayımı yapılmıştır. Alkenil mekanizmasının denkleme dahil edilmesiyle birlikte, $C_2^- - C_4^-$ parafin grubu ve C_2H_4 değerlerinde ciddi bir iyileşme gözlenmiştir. Buna rağmen C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{12} ve C_6H_{14} üzerinde belirgin bir düzelme sağlanamamıştır. Şekil 4.9'da CO , H_2 ve CO_2 için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları grafiği bulunmaktadır. Modelde öngörülen H_2 ve CO molar debi tahminleri, deneysel verilerin biraz üstünde olmakla birlikte, değerlerin birbirine yakınsadığı ve değişim şemalarının uyumlu olduğu görülmektedir.



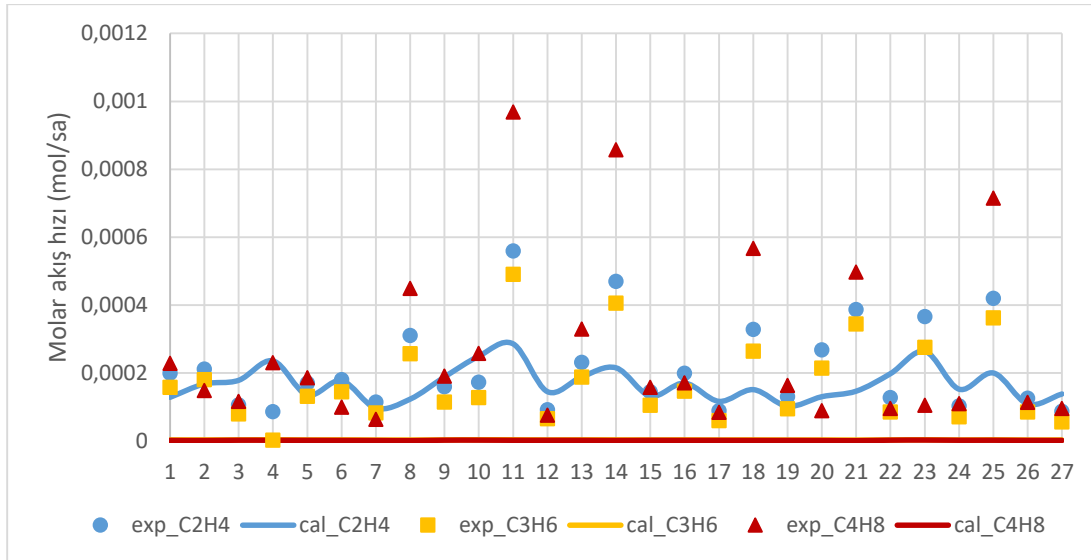
Şekil 4.16 : CO , H_2 ve CO_2 için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil ve alkenil modeli).

H₂O, CH₄ ve C₅₊ ürünleri için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları grafiği Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Modeldeki H₂O ve CH₄ molar debi öngörülleri, deneysel veriler ile uyumlu bulunmuştur. CH₄ için hesaplanan değerlerde, yüksek basınçlı deneyler için gerçek değerin üstünde; düşük basınçlı deneyler için ise gerçek değerin altında tahmin yapıldığı görülmektedir. Bununla birlikte, bazı reksiyon koşulları için CH₄ hesaplanan ve deneysel değerlerinin çakıştığı ve ayrıca artma-azalma eğilimlerinin benzer olduğu görülmektedir. Diğer yandan C₅₊ hidrokarbon ürünleri için öngörülen verilerin, deneysel verilerin oldukça altında kaldığı görülmektedir.



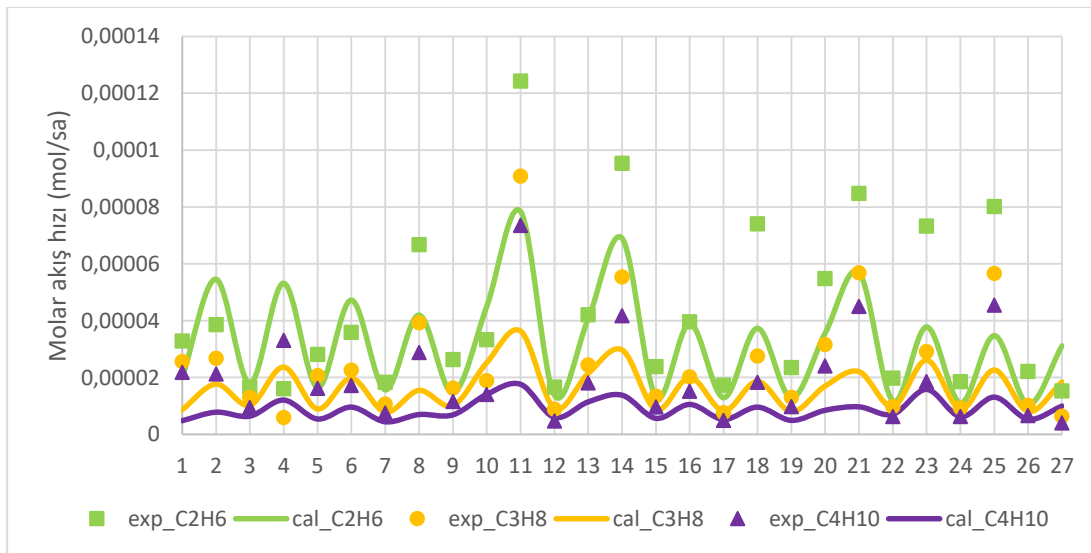
Şekil 4.17 : H₂O, CH₄ ve C₅₊ ürünleri için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil ve alkenil modeli).

Şekil 4.11, C₂= -C₄= olefin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızı değerlerini göstermektedir. C₂H₄ için yapılan tahminlerde, CH₄ öngörülerine biraz benzer şekilde, gerçek değerlere aşağıdan ve yukarıdan yakınsadığı ve bazı deney değerleri için hesaplanan ile gerçek değerin çakıştığı görülmektedir. Diğer yandan, C₃H₆ ve C₄H₈ oluşum öngörülleri için aynı yakınsamalar elde edilememiştir.



Şekil 4.18 : C₂⁻ - C₄⁻ olefin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil ve alkenil modeli).

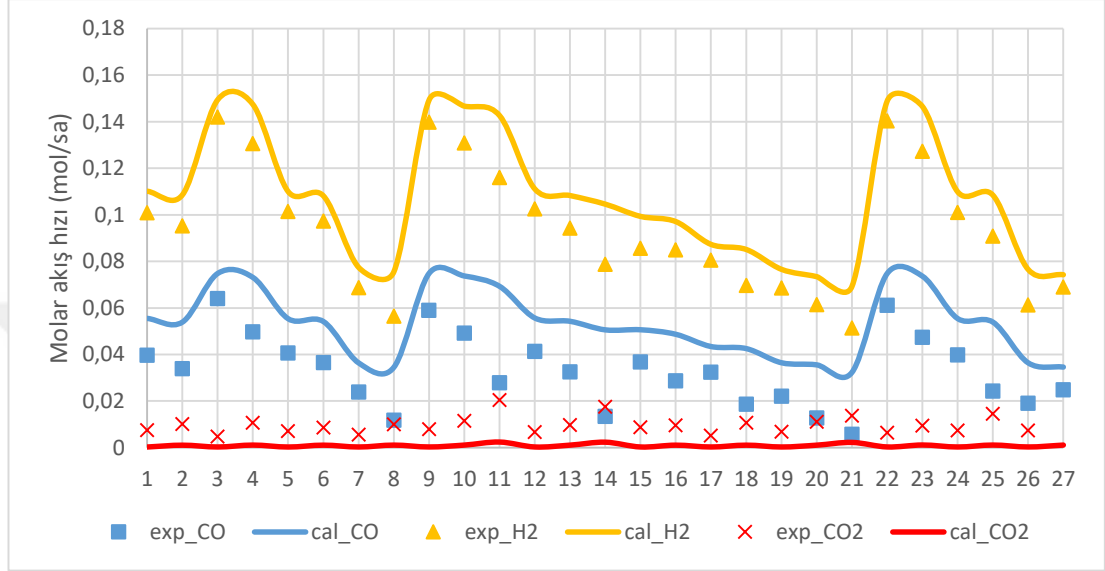
C₂⁻ - C₄⁻ parafin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları grafiği Şekil 4.12'de gösterilmiştir. C₂H₆, C₃H₈ ve C₄H₁₀ için deneysel ve hesaplanan molar debi verileri incelendiğinde pek çok noktada tahmin edilen değerlerin gerçek değer ile çakıştığı ve diğer bileşenlere kıyasla parafin öngörülerinde daha başarılı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.19 : C₂⁻ - C₄⁻ parafin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil ve alkenil modeli).

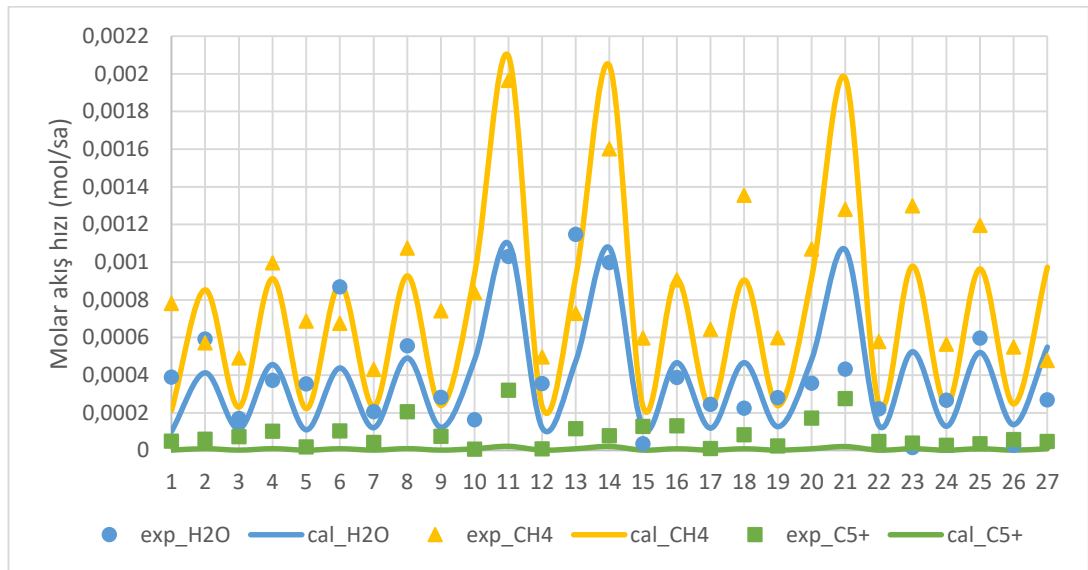
Alkil ve alkenil modeline, toplam karbon denkliği üzerinden hesaplanan ve gerçek kalan karbon değerleri arasındaki farkı optimize etmeye çalışan bir hata fonksiyonu daha eklenmiştir. İlk MGA ve CNO hesaplamalarında bu fonksiyonu ekleyip son CNO hesaplamalarından tekrar çıkartıldığında ürün dağılımı üzerinde iyileşme olduğu

gözlenmiştir. Buna ek olarak düzeltilmesi istenilen bileşenlerin toplam hata fonksiyonunda kuvvetleri artırılarak tekrar optimize edilmesinin de hesaplanan değerlerdeki iyileşmeyi artırdığı tespit edilmiştir. Şekil 4.13'te CO, H₂ ve CO₂ için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları grafiği bulunmaktadır. Alkil ve alkenil modeli ile kıyaslandığında CO ve CO₂ değerlerinde hafif bir iyileşme gözlenmiştir.



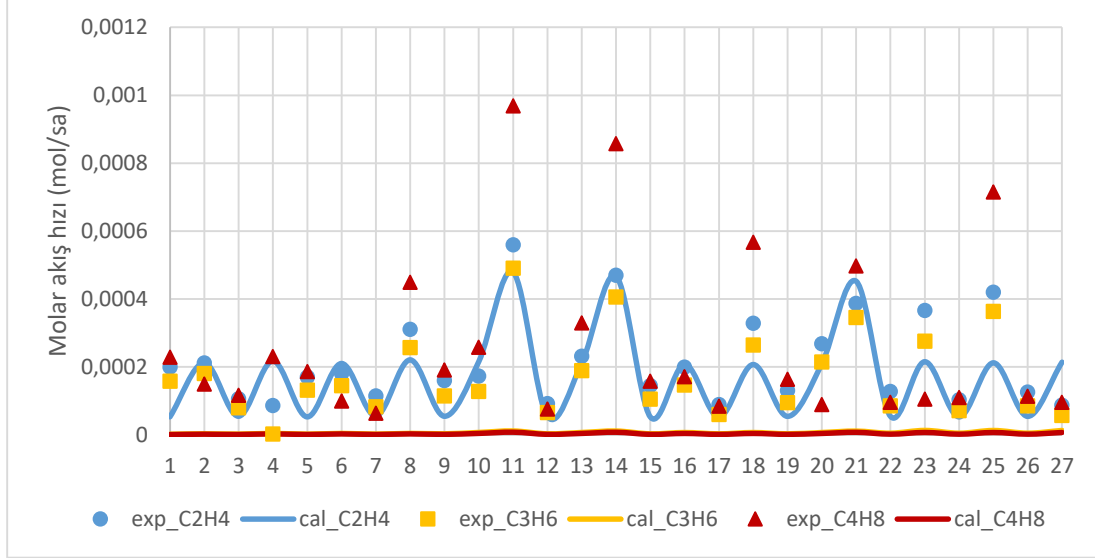
Şekil 4.20 : CO, H₂ ve CO₂ için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Toplam karbon alkil ve alkenil modeli).

H₂O, CH₄ ve C₅₊ ürünleri için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları grafiği Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Bu bileşenler için yapılan öngörüler alkil ve alkenil modeli ile oldukça benzer olmakla birlikte gerçek değere daha yakın olduğu belirlenmiştir.



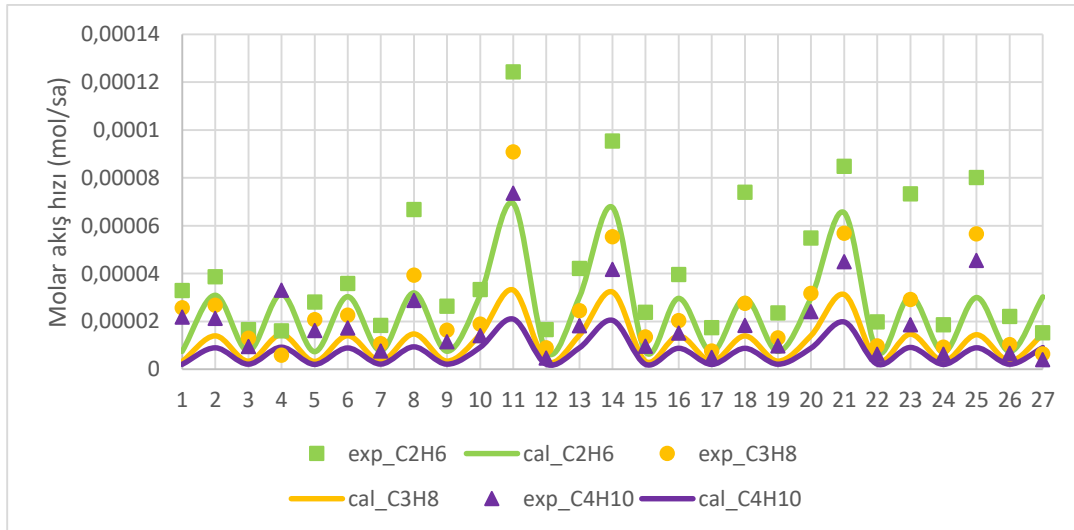
Şekil 4.21 : H₂O, CH₄ ve C₅₊ için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Toplam karbon alkil ve alkenil modeli).

Şekil 4.15, toplam karbon alkil ve alkenil modelinde $C_2^- - C_4^-$ olefin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızı değerlerini göstermektedir. C_3H_6 ve C_4H_8 oluşum öngörülerinde eser miktarda bir değişim söz konusu iken C_2H_4 için yapılan tahminlerde oldukça büyük bir iyileşme elde edilmiştir.



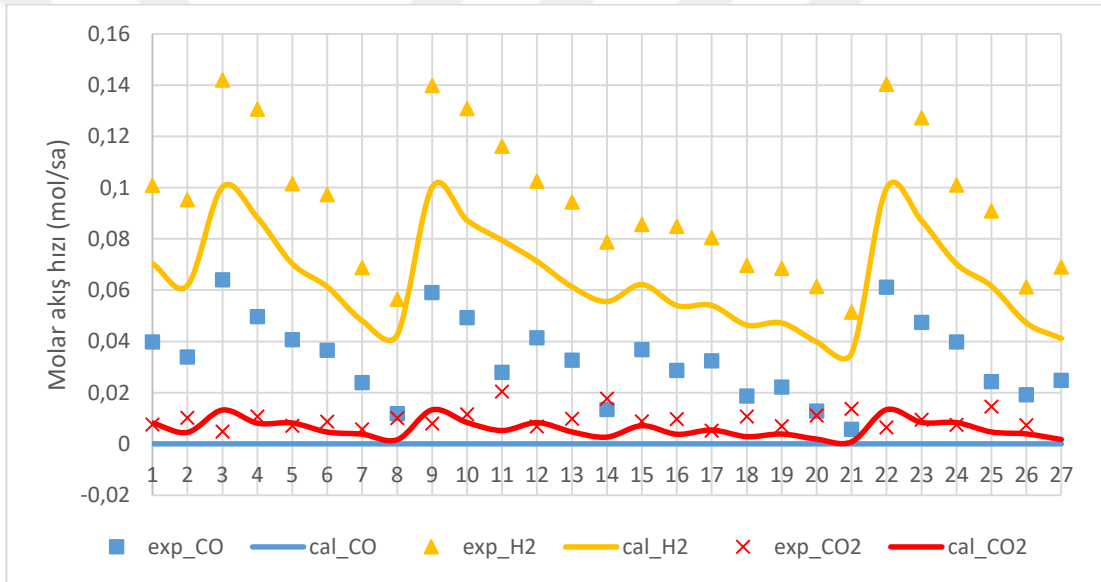
Şekil 4.22 : $C_2^- - C_4^-$ olefin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Toplam karbon alkil ve alkenil modeli).

$C_2^- - C_4^-$ parafin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları grafiği Şekil 4.16'da gösterilmiştir. C_2H_6 derğerlerinde gözle görülür bir değişim olmamakla birlikte, C_3H_8 ve C_4H_{10} bileşenlerinin hesaplanan molar debi verilerinde ciddi bir değişim söz konusudur. Alkil ve alkenil modeli ile kıyaslandığında tahmin edilen değerlerin gerçek değerlere yaklaştığı görülmektedir.

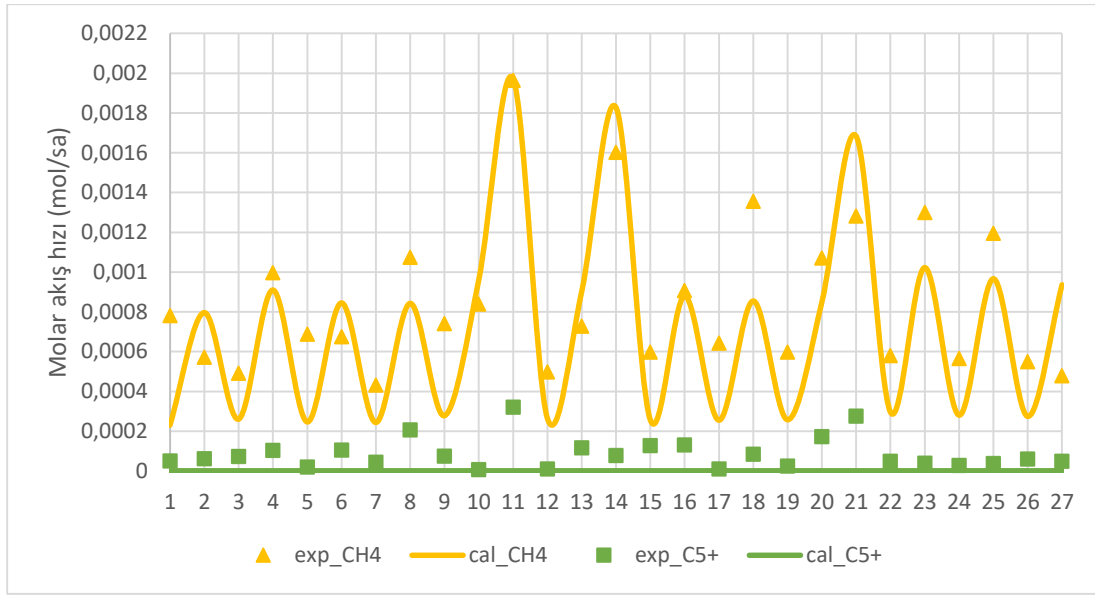


Şekil 4.23 : $C_2^- - C_4^-$ parafin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Toplam karbon alkil ve alkenil modeli).

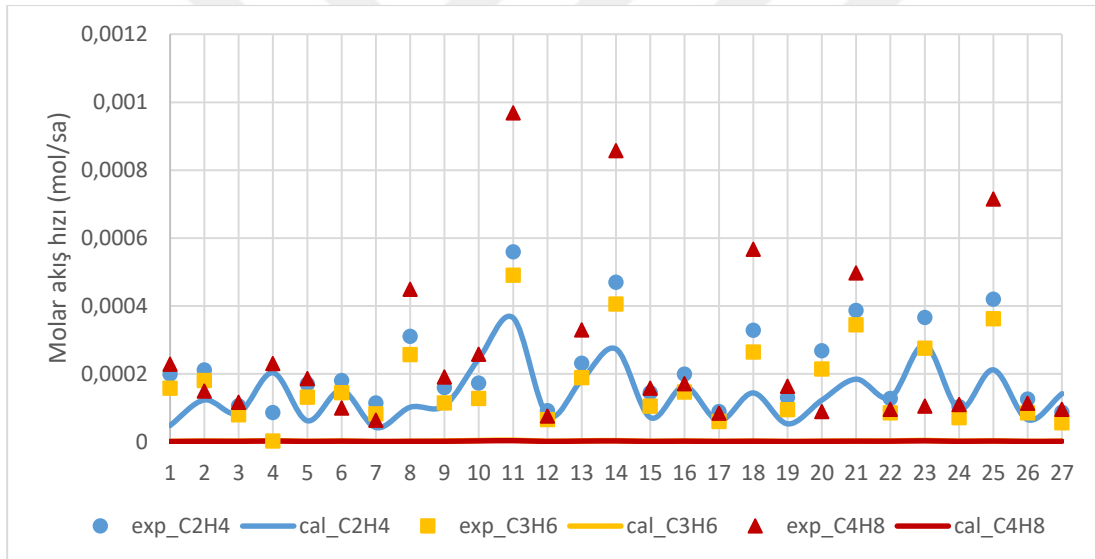
Diğer yandan, CO₂ için öngörülen veriler deneysel verilerin oldukça altında kalmaktadır. Modeldeki CO₂ tahminlerini iyileştirmek amacıyla, CO₂ hız denklemindeki R_w değeri β katsayısı ile kuvvetlendirildiğinde veya ikincil reaksiyon olarak boudouard reaksiyonu ile CO₂ oluşumu varsayıldığında hesaplanan ve deneysel CO₂ değerlerinin neredeyse aynı olduğu tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalarda yüksek koklaşma gözlemlendiği için bu sonuç anlamlı bulunmuştur. Ancak hesaplanan CO₂ değerlerindeki iyileşmenin yanı sıra CO değerlerinde bozulma gözlemlenmiştir. Diğer yandan, hidrokarbon ürünler genelinde, özellikle olefin ve C₄₊ ürün grubu değerlerinde bozulma gözlemlenmiştir. Şekil 4.17 – 4.20’de koklaşma modelinde öngörülen CO, H₂, CO₂, H₂O, CH₄, C₅₊, C₂⁼ – C₄⁼ olefin ve C₂⁻ – C₄⁻ parafin gruplarının molar debileri gösterilmektedir.



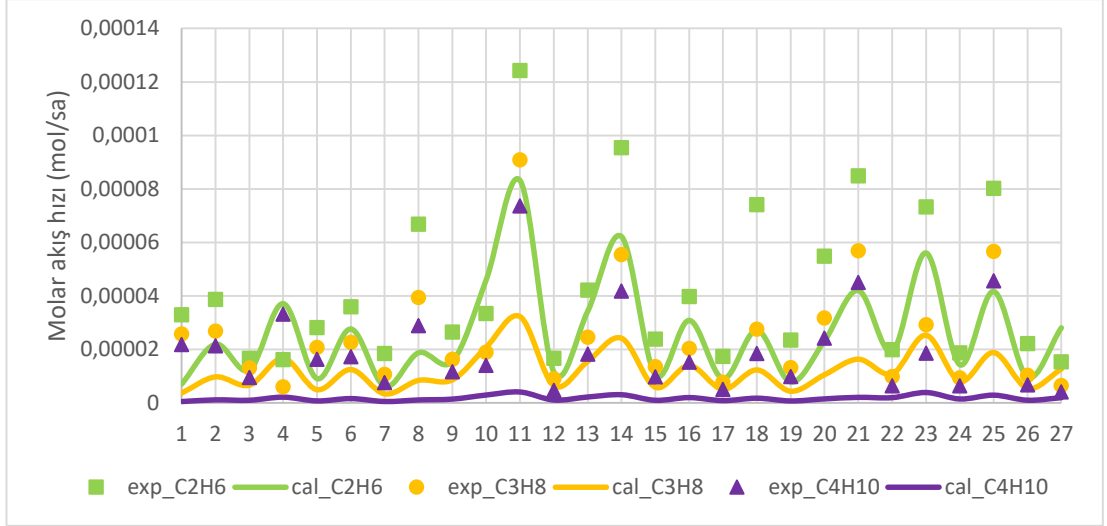
Şekil 4.24 : CO, H₂ ve CO₂ için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Koklaşma modeli).



Şekil 4.25 : CH₄ ve C₅₊ ürünleri için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Koklaşma modeli).

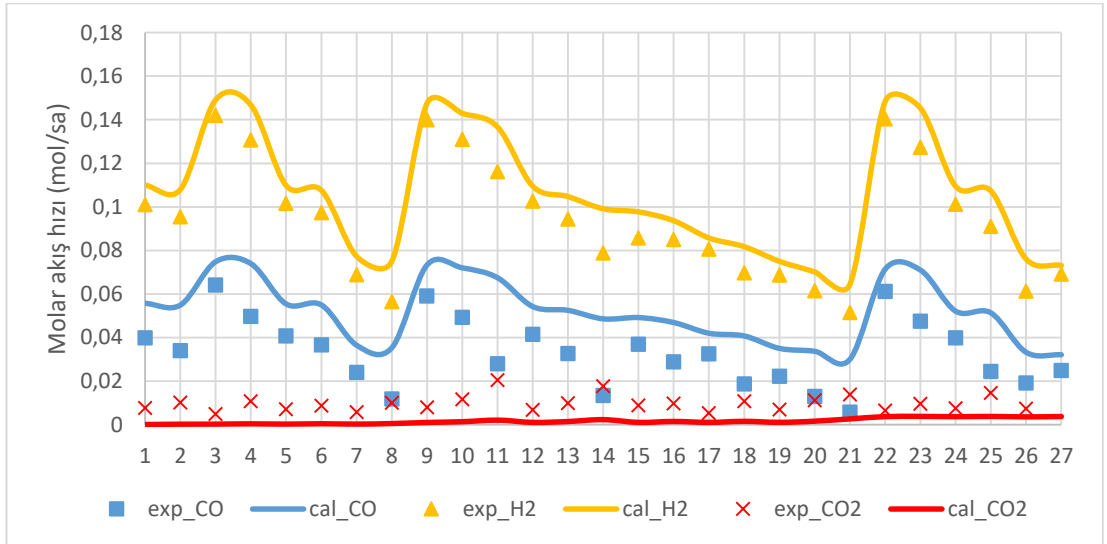


Şekil 4.26 : C₂= – C₄= olefin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Koklaşma modeli).



Şekil 4.27 : C₂ - C₄ parafin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Koklaşma modeli).

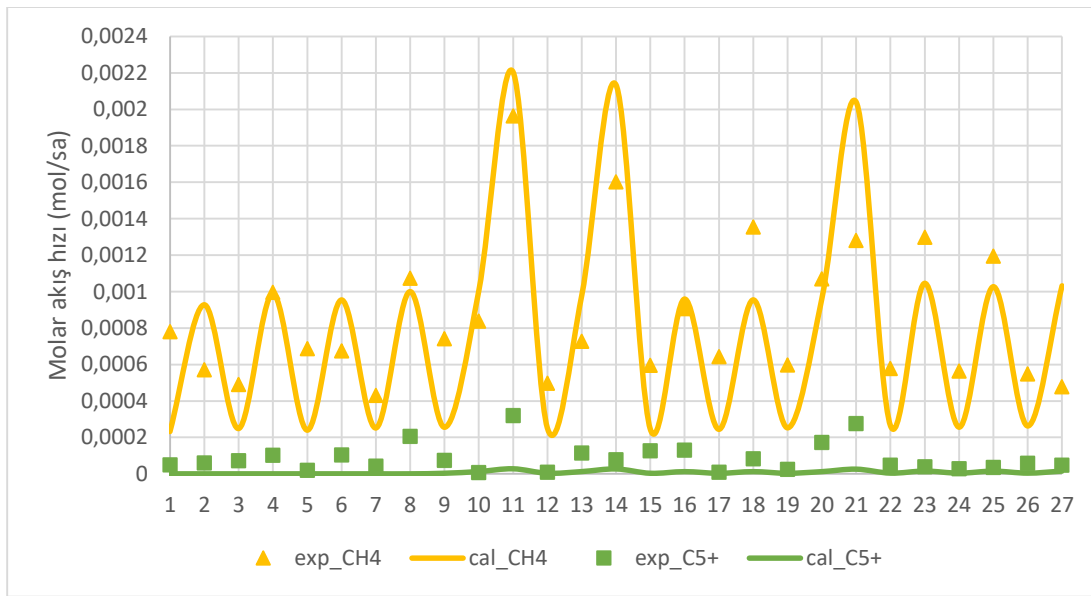
Koklaşma için belirtilen genel hız denklemi (R_b) toplam karbon dengliğiyle birlikte alkil ve alkenil mekanizmalarını içeren modele entegre edilmeye çalışılmıştır. Şekil 4.21'de CO, H₂ ve CO₂ için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları grafiği bulunmaktadır. Koklaşma modeli ile kıyaslandığında CO₂ tahminleri deneysel veriden uzaklaşmış olsa da CO değerleri ile birlikte ele alındığında en dengeli dağılım bu modelde elde edilmiştir.



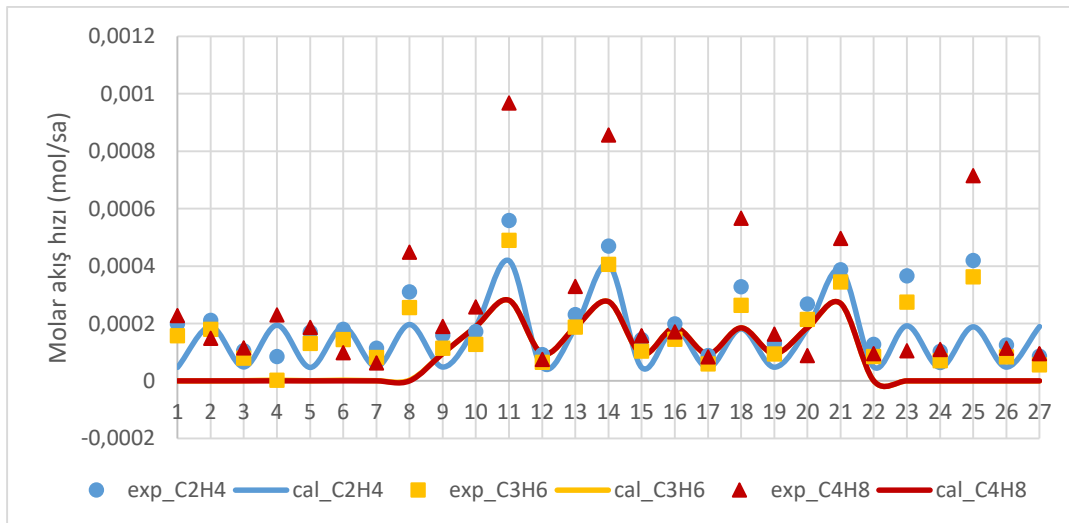
Şekil 4.28 : CO, H₂ ve CO₂ için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil ve alkenil mekanizmaları üzerinden toplam karbon koklaşma modeli).

Şekil 4.22'de CH₄ ve C₅₊ için hesaplanan molar debi değerleri gösterilmektedir. Bu grafik toplam karbon alkil ve alkenil modeli ile benzerlik göstermektedir. Koklaşma modeli ile kıyaslandığında ise CH₄ verilerinin deneysel değerlerin biraz daha üstünde

öngörüldüğü, C_{5+} tahminlerinde ise eser miktarda iyileşme olduğu görülmektedir. Şekil 4.23'te $C_2^- - C_4^-$ olefin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları bulunmaktadır. C_2H_4 derğerlerinin toplam karbon alkil ve alkenil modeline yakın olduğu görülmektedir. Koklaşma modeli ile kıyaslandığında hesaplanan verilerin deneysel şema ile çok daha uyumlu olduğu görülmektedir. Diğer yandan, C_3H_6 ve C_4H_8 bileşenlerinin hesaplanan molar debi verilerinde, özellikle 583 K sıcaklığındaki değerlerde büyük bir iyileşme söz konusudur. Alkil ve alkenil mekanizmaları üzerinden toplam karbon koklaşma modeli, olefin öngörülerinde istenilen performans elde edilememesine rağmen, çalışılan modeller arasında en uyumlu bulunan modeldir.

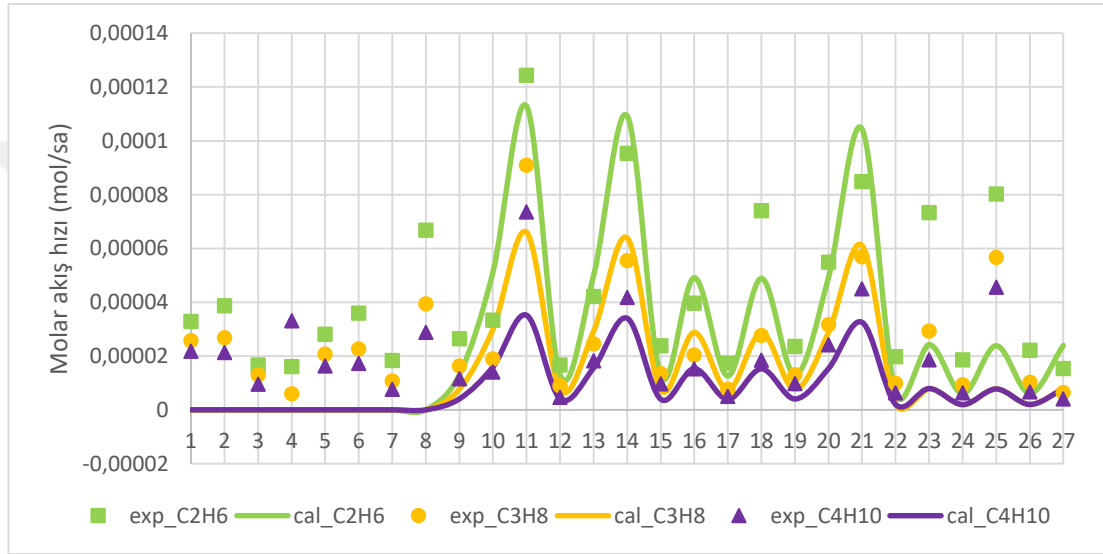


Şekil 4.29 : CH_4 ve C_{5+} ürünleri için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil ve alkenil mekanizmaları üzerinden toplam karbon koklaşma modeli).



Şekil 4.30 : $C_2^- - C_4^-$ olefin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil ve alkenil mekanizmaları üzerinden toplam karbon koklaşma modeli).

Şekil 4.23 $C_2^- - C_4^-$ parafin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızlarını göstermektedir. Burada tüm parafin grubu için 563 ve 573 K sıcaklığındaki verilerde bozulma gözlemlenirken, özellikle yine 583 K sıcaklığındaki değerlerde diğer modellere kıyasla büyük bir iyileşme olduğu görülmektedir. Deneysel veriler ve yüksek orandaki koklaşma miktarı göz önüne alındığında, alkil ve alkenil mekanizmaları üzerinden yapılan koklaşma modelinin $15Fe0.3Mn0.5K/\alpha Al_2O_3-NP$ katalizörü ile gerçekleştirilen FT reaksiyonunu iyi bir şekilde yansıttığı söylenebilmektedir.



Şekil 4.31 : $C_2^- - C_4^-$ parafin grubu için hesaplanan ve deneysel molar akış hızları (Alkil ve alkenil mekanizmaları üzerinden toplam karbon koklaşma modeli).

Genel hız denlemlerinin katsayısız olarak yazılmasının ve toplam karbon denkliği üzerinden oluşturulan hata ifadesinin, hesaplanan bileşen değerleri arasında daha dengeli bir dağılım sağladığı tespit edilmiştir. Diğer yandan, H_2O bileşeninin hata fonksiyonu modele dahil edilmediğinde daha iyi sonuç alındığı görülmüştür. Bunun H_2O debisini hesaplarken yapılan hatalardan veya bu deney koşullarında gerçek değer ile ideal değer arasındaki farkın kompanse edilebileceğinden daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer sıcaklıklarda 583 K'deki uyumun yakalanamaması araştırılmıştır. MATLAB kodunda yapısal bir hata bulunamamakla birlikte, bu modelde hesaplanan k ve E_a değerlerinin doğal bir sonucu olarak düşük çıktıkları tespit edilmiştir. Tek sıcaklık model uygulamalarında da 583 K kullanıldığı ve sıcaklığa bağlı hız sabitleri hesaplanırken E_a değerlerini içeren denklemlerin kullanıldığı göz önünde bulundurularak, E_a değerlerinde yapılacak iyileştirmenin bu sorunu giderebileceği düşünülmektedir.



5. VARGILAR

Geliştirilen kinetik modeller içerisinde, alkil ve alkenil mekanizmaları üzerinden toplam karbon-koklaşma modeli, bazı bileşenler dışında proses genelindeki deneysel veriler ile uyumlu bulunmuştur. MATLAB aracılığıyla oluşturulan bu model, araç çubuğunda bulunan “gamultiobj” (MGA) ve “fmincon” (CNO) fonksiyonlarının yardımıyla; farklı sıcaklık, basınç ve GHSV değerlerinde gerçekleştirilen deneysel veriler kullanılarak, kinetik parametrelerin tespit edilmesine olanak sağlamıştır.

Daha önce Bölüm 4.2’de de bahsedildiği üzere optimizasyon çalışmalarında MGA ve CNO yöntemleri hem bağımsız bir şekilde tek tek, hem de entegre bir şekilde birlikte uygulanmıştır. MGA başlangıç değeri atama ve yerel minimalarda takılmadan global optimaya ulaşma yeteklerinden dolayı daha efektif olsa da, CNO en düşük hata fonksiyonu değerine ulaşmada daha başarılı bir algoritmadır. Dolayısıyla, doğru modeli tanımlamak ve uygun parametreleri hesaplamak için MGA ve CNO yöntemlerinin birlikte kullanılması diğer yöntemler ile kıyaslandığında daha iyi sonuç vermiştir.

Genel FTS (R_f) ve WGS (R_w) reaksiyon hızlarının bileşenlerin değişimi üzerindeki etkisi katsayı belirtilmeden yazılmıştır. İlk denemede FT ürün dağılım reaksiyonlarının alkil mekanizmasını takip ettiği varsayılmıştır. H_2 , CO ve C_1 - C_4 paraffin konsantrasyonları için hesaplanan ve deneysel veriler arasında başarılı sayılabilecek bir örüntü elde edilmesine karşın, CO_2 , H_2O , C_5H_{12} , C_6H_{14} ve olefin grubu için aynı başarı yakalanamamıştır.

Dehidrojenasyon gibi olefinlerin önemli ikincil oluşum reaksiyonlarının, geliştirilen kinetik modele entegre edilmesinin bu değerler üzerinde iyileştirme sağlayabileceği düşünülmüştür. Ancak dehidrejanasyon denklemleri modele eklendiğinde hesaplanan verilerde ciddi bir bozulma gözlenmiş ve sistem ile uyumlu olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Hesaplanan olefin değerlerinde artış sağlamak amacıyla alkil ve alkenil mekanizmalarının birlikte gerçekleştiği varsayımı yapılmıştır. Bu varsayım ile birlikte,

$C_2^- - C_4^-$ parafin grubu ve C_2H_4 değerlerinde ciddi bir iyileşme gözlenirken, C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{12} ve C_6H_{14} değerlerinde belirgin bir düzelme sağlanamamıştır.

15Fe0.3Mn0.5K/ α -Al₂O₃-NP katalizörü ile gerçekleştirilen FTO sentezi çalışmalarında ciddi oranda kok oluşumu gözlenmektedir. Dolayısıyla ikincil reaksiyon olarak Boudouard reaksiyonu entegrasyonunun modeli daha iyi yansıtacağı düşünülmüştür. Ayrıca deneysel verilerin altında kalan CO₂ değerlerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Boudouard reaksiyonu ile CO₂ oluşumu varsayıldığında, deneysel CO₂ verileriyle neredeyse bire bir uyumlu veriler elde edilmiştir. Ancak, CO₂'deki yüksek iyileşmenin yanı sıra; hidrokarbon ürünler genelinde, özellikle olefin değerlerinde bozulmalar gözlemlenmiştir.

Toplam karbon denkliği üzerinden hesaplanan ve gerçek kalan karbon değerleri arasındaki farkı optimize etmeye çalışan bir hata fonksiyonu tanımlanmıştır. Bu fonksiyon koklaşma ve alkil-alkenil modellerinin her birine ayrı olarak entegre edilmiştir. Her iki modelin de hesaplanan bileşen verilerinde genel bir iyileşme ve daha dengeli bir dağılım gözlenmiştir. Alkil ve alkenil modeline toplam karbon denkliği eklendiğinde; CO, CO₂, H₂O, CH₄, C₅₊ ve C₃H₆, C₄H₈, C₂H₆ değerlerinde hafif bir iyileşme gözlenmiştir. Bununla birlikte C₂H₄, C₃H₈ ve C₄H₁₀ bileşenlerinin hesaplanan molar debi verilerinde ciddi bir düzelme elde edilmiştir.

Son olarak koklaşma hız ifadesi (R_b) toplam karbon hata fonksiyonu ile birlikte alkil ve alkenil mekanizmalarını içeren modele entegre edilmiştir. CO₂ öngörülerini koklaşma modeline kıyasla deneysel veriden uzaklaşmış olsa da CO değerleri ile birlikte ele alındığında en dengeli dağılım bu modelde elde edilmiştir. Özellikle 583 K sıcaklığındaki deney grupları için; C₃H₆ ve C₄H₈ dahil olmak üzere olefinlerin ve $C_2^- - C_4^-$ parafin grubunun hesaplanan molar debi verilerinde ciddi bir iyileşme söz konusudur. Ancak diğer sıcaklıklarda aynı başarı yakalanamamıştır. Hız sabitlerinin sıcaklığa bağlı değişim denklemlerinin Ea parametrelerine bağlı olduğu göz önünde bulundurularak, Ea değerlerinde yapılacak daha fazla iyileştirmenin bu sorunu giderebileceği düşünülmektedir.

Ek olarak, yapılan modelleme ve optimizasyon çalışmalarında toplam karbon denkliği üzerinden oluşturulan hata fonksiyonun katkılarının yanı sıra; genel hız denlemlerini katsayısı belirtmeden yazmak veya daha çok iyileşmesi istenilen değerlerin toplam hata fonksiyonu içerisindeki kuvvetini artırmak da oldukça faydalı bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Abbasi M, M. A.** (2019). The mechanism and kinetics study of Fischer-Tropsch reaction over iron-nickel-cerium nano-structure catalyst. *Int. J. Hydrog. Energy*. 44., s. 24667–24679.
- Ali Nakhaei Pour, M. R.** (2013). The olefin to paraffin ratio as a function of catalyst particle size in Fischer-Tropsch synthesis by iron catalyst. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*., s. 204-210.
- Anderson R.B.** (1956). Catalysts for the Fischer–Tropsch Synthesis. *Van Nostrand Reinhold*. New York: Vol. 4.
- Anikeev V.I, Y. A.** (1996). Energy-chemical coal processing. 3. Fischer-Tropsch synthesis of light and heavy hydrocarbon fuels from coal gasification products. *Chem. Sust. Dev.* (4) , s. 119 .
- Atwood H.E ve Bennett C.O.** (1979). Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction over Iron. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 18 (1), s. 163-170.
- Bell Alexis T.** (1981). Catalytic Synthesis of Hydrocarbons over Group VIII Metals. A Discussion of the Reaction Mechanism. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. 23 (1-2), s. 203-232.
- Blanchard J. ve Abatzoglou N.** (2014). Nano-iron carbide synthesized by plasma as catalyst for Fischer-Tropsch synthesis in slurry reactors: the role of iron loading and K, Cu promoters. *Catal Today*. 237., s. 150-156.
- Brady RC ve Pettit R.** (1980). Reactions of diazomethane on transition-metal surfaces and their relationship to the mechanism of the Fischer–Tropsch reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 102., s. 6181–6182.
- Bub G. ve Baerns M.** (1980). Prediction of the performance of catalytic fixed bed reactors for Fischer-Tropsch Synthesis. *Chemical Engineering Science*. 35 (1-2)., s. 348-355.
- Bukur DB, Koranne M, Lang X, Rao K, Huffman GP.** (1995). Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 126 (1), 85-113.
- Bukur DB, Patel SA, Lang X.** (1990). Fixed bed and slurry reactor studies of Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalyst. *Applied Catalysis*. 61 (1), 329-349.
- Chen Yanping, W. J.** (2021). Carbon-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Royal Society of Chemistry*, 2337-2366.
- Claeys M. ve Steen van E.** (2004). Basic studies. S. A. M. içinde, *Fischer-Tropsch Technology*. (s. 601-676). South Africa: Elsevier.
- Cramer CJ, T. D.** (2009). Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys. Chem.*, s. 10757–10816.

- Dasgupta D, W. T.** (2011). Enhancing gas phase Fischer-Tropsch synthesis catalyst design. *Fuel*, s. 174-181.
- Davis BH, O. M.** (2006). Fischer-Tropsch synthesis, catalysts and catalysis. *The Netherlands: Elsevier Science*.
- Davis, B. H.** (2001). Fischer–Tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs. *Fuel Processing Technology*. 71., 157–166.
- de Klerk, A., Li, Y., & Zennaro, R.** (2013). Fischer-Tropsch Technology. d. K. Maitlis P.M içinde, *Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks*. Wiley-VCH: Wiley-VCH.
- Deckwer W.D, K. R.** (1986). Kinetic studies of Fischer-Tropsch synthesis on suspended iron/potassium catalyst - rate inhibition by carbon dioxide and water. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25 (3)., s. 643-649.
- Dictor R.A ve Bell A.T.** (1986). Fischer-Tropsch synthesis over reduced and unreduced iron oxide catalysts. *Journal of Catalysis*. 97., 121-136.
- Dlamini MW, C. N.** (2016). Microwave treatment: a facile method for the solid state modification of potassium-promoted iron on silica Fischer-Tropsch catalysts. *RSC Adv.*, s. 22222–22231.
- Donnelly T.J ve Satterfield C.N.** (1989). Performance testing with a gas-liquid-solid system in a mechanically stirred reactor: the Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis*. 56 (1). , 231-251.
- Donnelly ve Satterfield.** (1989). Product distributions of the Fischer–Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts. *Appl. Catal.* 52., s. 93–114.
- Dry.** (2004). Chemical concepts used for engineering purposes. S. A. M. içinde, *Fischer-Tropsch Technology*. (s. 196-255). South Africa: Elsevier.
- Dry M.E.** (1976). Advances in Fishcher-Tropsch Chemistry. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 15 (4), s. 282-286.
- Dry M.E.** (1981). Catalysis. D. M.E, & A. J. M (Dü.) içinde, *Science and Technology* (s. 160-255). New York: Springer-Verlag.
- Dry M.E, S. T.** (1972). Rate of the Fischer-Tropsch reaction over iron catalysts. *Journal of Catalysis*. 25 (1), s. 99-104.
- Enrique Iglesia, S. L.** (1992). Fischer-Tropsch Synthesis on Cobalt and Ruthenium. Metal Dispersion and Support Effects on Reaction Rate and Selectivity. *Journal of Catalysis*. 23 (4), s. 212-224.
- Fedou S, C. E.** (2008). Conversion of syngas to diesel. *Petrol Technol Quart*, s. 87-91.
- Fernandes.** (2005). Polymerization kinetics of Fischer-Tropsch reaction on iron based catalysts and product grade optimization. *Chem Eng Technol.*, s. 930-938.
- Feyzi M, I. M.** (2011). Effects of promoters and calcination conditions on the catalytic performance of iron-manganese catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel Process Technol.*, s. 1136–1143.
- Fischer, T.** (1923). *Brennst. Chem.* (4), s. 276.

- Graaf G.H, S. P.** (1986). Chemical equilibria in methanol synthesis. *Chem. Eng. Sci.* 41 (11) , s. 2883-2890.
- Gümüslü Gür G. ve Atik Ö.** (2021). Effect of promoter type and synthesis method on catalytic performance of Fe-Mn based FT-olefin catalysts. *Turkish Journal of Chemistry.*, 44.
- Hagen.** (2006). Industrial catalysis: a practical approach. Singapore: Wiley.
- Hessam Jahangiri, J. B.** (2014). A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas. *Catalysis Science & Technology.* (8), s. 1.
- Huff G.A ve Satterfield C.N.** (1984). Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a reduced fused-magnetite catalyst. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 23 (4), s. 696-705.
- Iglesia E, Reyes S.C, ve Madon R.J.** (1991). Transport-enhanced α -olefin readsorption pathways in Ru-catalyzed hydrocarbon synthesis. *Journal of Catalysis*, 129-238.
- Ilkka Hannula, N. K.** (2020). Preparation of Synthesis Gas from CO₂ for Fischer-Tropsch Synthesis-Comparison of Alternative Process Configurations. *Journal of Carbon Research*, 2-5.
- Jahangiri H, B. J.** (2002). A review of synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. *Appl Catal A Gen*, s. 263-281.
- Jonggeol Na, K. S.** (2016). *Chemical Engineering Journal.*, s. 1521-1534.
- Kellner C.S ve Bell A.T.** (1981). The kinetics and mechanism of carbon monoxide hydrogenation over alumina-supported ruthenium. *Journal of Catalysis.* 70 (2), s. 418-432.
- Kuipers E.W, V. I.** (1995). Chain Length Dependence of α -Olefin Readsorption in Fischer-Tropsch Synthesis. *Journal of Catalysis.* 152 (1), s. 137-146.
- Kummer JT, B. L.** (1948). Thermodynamic Calculations Concerning the Possible Participation of the Carbides of Iron as Intermediate in Fischer–Tropsch Synthesis. *J. Chem. Phys.*, s. 739.
- Ledakowicz, N. K.** (1985). Kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis in the slurry phase on a potassium promoted iron catalyst. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 24 (4), s. 1043-1049.
- Li J, Z. C.** (2013). Effects of alkaline-earth metals on the structure, adsorption and catalytic behavior of iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Appl Catal A Gen*, s. 464–465: 10–19.
- Lox E.S ve Froment G.F.** (1993). Kinetics of the Fischer-Tropsch reaction on a precipitated promoted iron catalyst. 1. Experimental procedure and results. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1), s. 61–70.
- Maitlis P.M.** (2004). Fischer–Tropsch, organometallics, and other friends. *J. Organomet. Chem.* 689., s. 4366–4374.

- Marler R.T ve Arora J.S.** (2010). The weighted sum method for multi-objective optimization: new insights. *Structural and Multidisciplinary Optimization*. 41 (6), s. 853–862.
- Méndez C.I ve Ancheyta J.** (2020). Kinetic models for Fischer–Tropsch synthesis for the production of clean fuels. *Catal. Today*, s. 3-16.
- Mirzaei A.A, S. R.** (2015). Kinetics modeling of Fischer–Tropsch synthesis on the unsupported Fe-Co-Ni (ternary) catalyst prepared using co-precipitation procedure. *Fuel*, s. 701–710.
- Mousavi S, Z. A.** (2015). Generalized kinetic model for iron and cobalt based Fischer–Tropsch. *Appl. Catal. A Gen.*, s. 57–66.
- Nasr SM, E.-S. M.-D.** (2015). Hybrid Genetic Algorithm for Constrained Nonlinear Optimization Problems. *British Journal of Mathematics & Computer Science*. 7 (6), s. 466-480.
- Nettelhoff, K. D.** (1985). Studies on the kinetics of Fischer-Tropsch synthesis in slurry phase. *Ger. Chem. Eng.* 8 (3), s. 177-185.
- Newsome D.S.** (1980). The Water-Gas Shift Reaction. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. 21 (2), 275-318.
- Niu C, X. M.** (2020). Effect of process conditions on the product distribution of Fischer–Tropsch synthesis over an industrial cobalt-based catalyst using a fixed-bed reactor. *Appl. Catal. A Gen.*, s. 117-630.
- Otun, K. O.** (2020). Metal Organic Framework (MOF)-Derived Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: Recent Progress and Future Perspectives. *Journal of Energy Chemistry*, s. 45-230.
- Pawelec B., G.-L. R.** (2021). Catalysts for the Conversion of CO₂ to Low Molecular Weight Olefins—A Review. *Materials*, s. 6952.
- Pendyala ve ark., J. G.** (2010). Fischer–Tropsch Synthesis: Effect of Water Over Iron-Based Catalysts. *Catal. Lett.*, s. 98–105.
- Pichler H. ve Schulz H.** (1970). Recent Findings in the Field of Synthesis of Hydrocarbons from CO and H₂. *Chem. Ing. Tech.* 42., s. 1162–1174.
- Qiang Long, C. W.** (2015). A Multiobjective Genetic Algorithm Based on a Discrete Selection Procedure. *Mathematical Problems in Engineering*, s. 17.
- Qinghong Zhang, W. D.** (2013). Recent advances in understanding the key catalyst factors for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Energy Chemistry*, s. 27-38.
- Rauch R, K. A.** (2013). The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals. *Elsevier*, s. 397-443.
- Rethwisch D.G ve Dumesic J.A.** (1986). Adsorptive and catalytic properties of supported metal oxides: III. Water-gas shift over supported iron and zinc oxides. *Journal of Catalysis*. 101 (1), s. 35-42.
- Rofer-DePoorter C.K.** (1981). A comprehensive mechanism for the Fischer-Tropsch synthesis. *Chem. Rev.* 81 (5), s. 447-474.
- Saib A, C. M.** (2002). Silica supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts: Effect of pore diameter of support. *Catal. Today*, s. 395–402.

- Sarkari M, F. F.** (2014). Catalytic performance of an iron-based catalyst in Fischer Tropsch synthesis. *Fuel Process Technol*, s. 163-170.
- Sarup B. ve Wojciechowski B.W.** (1989). Studies of the fischer-tropsch synthesis on a cobalt catalyst II. Kinetics of carbon monoxide conversion to methane and to higher hydrocarbons. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 67 (1), s. 62-74.
- Savost'Yanov, Y. N.** (2017). Unexpected increase in C5+selectivity at temperature rise in high pressure Fischer–Tropsch synthesis over Co-Al₂O₃/SiO₂ catalyst. *Catal. Commun.*, s. 25–29.
- Shen W.J, Z. J.** (1994). Kinetics of Fischer-Tropsch synthesis over precipitated iron catalyst. *J. Nat. Gas Chem.* (4), s. 385.
- Sindhya K, R. S.** (2011). A new hybrid mutation operator for multiobjective optimization with differential evolution. *Soft Computing*. 15 (10), s. 2041–2055.
- Sonal, K. K.** (2017). Synergistic Effect of Fe–Co Bimetallic Catalyst on FTS and WGS Activity in the Fischer–Tropsch Process: A Kinetic Study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, s. 4659–4671.
- Steynberg A, D. M.** (2004). Fischer-Tropsch Reactors. S. A. M içinde, *Fischer-Tropsch Technology* (s. 60-80). South Africa: Elsevier.
- Steynberg A. and Dry M.** (2004). Fischer-Tropsch Technology. *Studies in Surface Science and Catalysis*. (s. 197-214). içinde Elsevier B.V.
- Storch H.H, G. N.** (1951). *The Fischer-Tropsch and Related Synthesis*. New York: John Wiley and Sons.
- Tao Z, Y. Y.** (2007). Effect of Manganese on a Potassium-Promoted Iron-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst. *Catalysis Letters*, s. 68-161.
- Teimouri Z, Abatzoglou N, Dalai A.** (2021). Kinetics and Selectivity Study of Fischer–Tropsch Synthesis to C5+ Hydrocarbons: A Review. *Catalysts*, s. 2-31.
- Thanapha Numpilai, C. K.** (2021). Recent advances in light olefins production from catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Process Safety and Environmental Protection*, s. 401-427.
- Turan A.Z, A. Ö.** (2021). Kinetic modeling of Fischer–Tropsch-to-olefins process via advanced optimization. *International Journal of Chemical Kinetics*, s. 5.
- VAN DER LAAN ve BEENACKERS.** (1999). Kinetics and Selectivity of the Fischer–Tropsch. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 41:3-4., s. 255-318.
- Van Der Laan ve Beenackers.** (1999). Kinetics and Selectivity of the Fischer–Tropsch Synthesis: A Literature Review. *Catal. Rev.* 41., s. 255–318.
- Vannice M.A.** (1976). The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen. *Catalysis Reviews -Science and Engineering*. 14 (1), s. 153-191.

- Wang C, X. L.** (2003). Review of directly producing light olefins via CO hydrogenation. *J Nat Gas Chem.*, s. 10–16.
- Wang T.** (2001). *Global optimization for constrained nonlinear programming*, Ph.D. thesis. Illinois: Department of Computer Science, University of Illinois.
- Wojciechowski B.W.** (1988). The Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis. *Catalysis Reviews*. 30., 629-702.
- Yang J, M. W.** (2014). Fischer-Tropsch synthesis: a review of the effect of CO conversion on methane selectivity. *Appl Catal A Gen*, s. 250–260.
- Yao, Y. X.** (2011). Fischer-Tropsch Synthesis Using H₂/CO/CO₂ Syngas Mixtures over an Iron Catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, s. 11002-12000.
- Yates I.C ve Satterfield C.N.** (1989). Effect of carbon dioxide on the kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on iron catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1), s. 9-12.
- Yates I.C ve Satterfield C.N.** (1991). Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst. *Energy Fuels*. 5 (1), s. 168-173.
- Yeniay Ö.** (2005). A comparative study on optimization methods for the constrained nonlinear programming problems. *Mathematical Problems in Engineering*, s. 166-173.
- Zahra Gholami, F. G.** (2022). Production of Light Olefins via Fischer-Tropsch Process Using Iron-Based Catalysts: A Review. *Catalysts*, s. 174.
- Zahra Gholami, N. A.** (2017). The influence of catalyst factors for sustainable production of hydrocarbons via Fischer-Tropsch synthesis. *Rev Chem Eng.*, s. 337-358.
- Zennaro, R.** (2013). Fischer-Tropsch Process Economics. *Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks*, s. 150.
- Zhang Q, C. K.** (2014). Fischer-Tropsch catalysts for the production of hydrocarbon fuels with high selectivity. *ChemSusChem.*, s. 1251–1264.
- Zhang Q, K. J.** (2010). Development of novel catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: tuning the product selectivity. *ChemCatChem.*, s. 1030–1058.
- Zimmerman W.H ve Bukur D.B.** (1990). Reaction kinetics over iron catalysts used for the fischer-tropsch synthesis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 68., 292-301.
- Zimmerman W.H, B. D.** (1992). Kinetic model of fischer-tropsch synthesis selectivity in the slurry phase. *Chem. Eng. Sci.* 47 (9-11)., s. 2707-2712.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad

: Selin ERTUNAN GÜMÜŞBOĞA

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2018, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2023, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Haziran 2019 – Eylül 2019, Colgate - Palmolive, Proje Asistanı
- Aralık 2019 – Ağustos 2020, Merkas Tekstil, Arge Mühendisi
- Eylül 2020 – Haziran 2021, Platon Danışmanlık, Operasyon Müdürü
- Haziran 2021 – Şubat 2022, İTÜ SENTEK Katalizör Laboratuvarı, Proje Araştırmacısı