



**KARBON MONOKSİT İLE KARBON DİOKSİTTEN DİMETİL ETER
SENTEZİ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ VE REAKTÖR
UYGULAMALARI**

Birce PEKMEZCİ KARAMAN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2020

Birce PEKMEZCİ KARAMAN tarafından hazırlanan “KARBON MONOKSİT İLE KARBON DİOKSİTTEN DİMETİL ETER SENTEZİ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ VE REAKTÖR UYGULAMALARI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nuray OKTAR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

İkinci Danışman: Prof. Dr. Timur DOĞU

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Kırallı MÜRTEZAOĞLU

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Naime Aslı SEZGİ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Alper TAPAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Dilek VARIŞLI

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Levent DEĞİRMENCİ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 16/06/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Birce PEKMEZCİ KARAMAN

16/06/2020

KARBON MONOKSİT İLE KARBON DİOKSİTTEN DİMETİL ETER SENTEZİ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ VE REAKTÖR UYGULAMALARI

(Doktora Tezi)

Birce PEKMEZCİ KARAMAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2020

ÖZET

Doktora tez çalışmasının amacı karbon monoksit ile karbondioksit içerikli sentez gazından alternatif yakıt kaynağı metanol (MeOH)/dimetil eter (DME) üretimi için yeni nesil katalizörlerin geliştirilmesidir. Bu amaçla öncelikle farklı metal içeriklerine (Cu/ZnO/Al₂O₃, Cu/ZnO/ZrO₂, Cu/ZnO/CeO₂) ve farklı molar oranlara (Cu/Zn/Al veya Cu/Zn/Zr molar oranı 6/3/1 veya 6/1/3) sahip metanol sentez katalizörleri birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır. Katalizörlerin aktiviteleri H₂/CO =1/1 besleme molar oranı, 50 bar ve 275°C’de test edilmiştir. Maksimum CO dönüşümü ve MeOH seçiciliği CZA:631 katalizörü ile sırasıyla % 5 ve % 87,5 olarak bulunmuştur. Çalışmada en yüksek katalitik aktiviteyi gösteren katalizörlere emdirme yöntemiyle kütlece %5, 10 ve 25 tungstofosforik asit (TPA) ve silikotungstik asit (STA) yüklenmiştir böylece katalizörlerin yüzey asitlikleri artırılarak doğrudan DME üretimi için metanol sentez ve metanol dehidrasyon reaksiyonlarını gerçekleştirebilen katalizörler sentezlenmiştir. Tez kapsamında çekirdek-kabuk yapısına sahip çift fonksiyonlu katalizörler de geliştirilmiştir. Bu malzemelerin çekirdek kısmı metanol sentez reaksiyonu için aktif katalizörlerden oluşurken (CZA:631, HifuelR-120 veya CuO) kabuk kısmı katı asit katalizörlerinden (Al₂O₃ veya SiO₂) oluşmaktadır. Ayrıca yeni nesil metanol dehidrasyon katalizörü olan TPA içerikli mezogözenekli HZSM-5 katalizörleri de hazırlanmıştır. Çalışmada sentezlenen katalizörlerin XRD, N₂ fizisorpsiyon, FT-IR, DRIFTS, TPR, XPS, XANES, SEM-EDS, ICP-MS ve TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentez gazından DME üretim çalışmaları öncelikle H₂/CO =1/1 besleme oranı 50 bar basınç, 275°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda en yüksek DME seçiciliği ve CO dönüşümü gösteren katalizörler ile hem metanol hem de DME sentez reaksiyonunda beslemedeki CO₂ miktarının (CO₂/CO/H₂ molar oranı 50/-/50, 40/10/50, 25/25/50, 10/40/50), reaksiyon sıcaklığının (200-300 °C) ve basıncının (30-50 bar) toplam dönüşüme ve ürün seçiciliğine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda 25STA@CZA:631-EMA katalizörü ile besleme CO₂/CO/H₂ molar oranı 10/40/50 ve reaksiyon sıcaklığı 275°C ve reaksiyon basıncı 50 bar şartlarında maksimum DME seçiciliği %89,6 olarak elde edilmiştir.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : Dimetil Eter, Metanol, Heteropoli asit, Direk Sentez, Katalizör
Sayfa Adedi : 168
Danışman : Prof. Dr. Nuray OKTAR
İkinci Danışman : Prof. Dr. Timur DOĞU

CATALYST DEVELOPMENT AND REACTOR APPLICATIONS FOR DIMETHYL ETHER SYNTHESIS FROM CARBON MONOXIDE AND CARBON DIOXIDE

(Ph. D. Thesis)

Birce PEKMEZCI KARAMAN

GAZI UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2020

ABSTRACT

The aim of doctoral thesis is to develop new catalysts for the production of alternative fuel sources methanol (MeOH) and dimethyl ether (DME) from carbon dioxide containing syngas. For this reason, firstly, methanol synthesis catalysts with different metal contents (Cu/ ZnO/Al₂O₃, Cu/ ZnO/ZrO₂, Cu/ZnO/CeO) and different molar ratios (Cu/Zn/Al or Cu/ZnZr molar ratio 6/3/1 or 6/1/3) were prepared by co-precipitation method. Activity test studies were performed at 50 bar, 275°C with CO/H₂=1/1 feed ratio. Maximum CO conversion and MeOH selectivity were obtained with CZA: 631 catalyst as 5% and 87.5%, respectively. Silicotungstic acid and tungstophosphoric acid were impregnated into methanol synthesis catalysts to synthesize new bifunctional catalytic materials to be used in direct synthesis of dimethyl ether (DME) from syngas. Moreover, bifunctional catalysts with core-shell structure have also been developed and the core part of these materials is the active side for methanol synthesis reaction (CZA: 631, HifuelR-120 or CuO) and the shell part is the solid acid catalysts (Al₂O₃ or SiO₂). In addition, novel methanol dehydration catalysts named as TPA incorporated mesoporous HZSM-5 catalysts were also prepared. These catalysts were characterized by XRD, N₂ physisorption, pyridine adsorbed FTIR, SEM-EDS, ICP-MS, XPS, XANES, TGA and TPR techniques. Direct synthesis of DME production studies was also performed at 50 bar, 275°C with CO/H₂=1/1 feed ratio. After that, the effect of reaction pressure (30-50 bar), reaction temperature (200-300 °C) and feed molar ratio (CO₂/CO/H₂: 50/-/50, 40/10/50, 25/25/50, 10/40/50) was investigated with the catalysts showing the highest DME selectivity and CO conversion. As a result of these studies, 25STA@CZA: 631-EMA catalyst showed the maximum DME selectivity as 89.6% with CO₂ /CO/H₂ molar ratio 10/40/50 and 275 °C of reaction temperature and 50 bar of reaction pressure.

Science Code : 91209

Key Words : Dimethyl Ether, Methanol, Direct Synthesis, Heteropoly acid, Catalyst

Page Number : 168

Supervisor : Prof. Dr. Nuray OKTAR

Co-Supervisor : Prof. Dr. Timur DOĞU

TEŞEKKÜR

Bilgi ve tecrübesiyle doktora tez çalışmam konusunda beni yönlendiren ve her konuda her zaman desteğini hissettiğim kıymetli danışmanım Prof. Dr. Nuray OKTAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Engin bilgileriyle bana yol gösteren ikinci danışmanım Prof. Dr. Timur DOĞU'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında bilgisiyle bana ışık tutan Prof. Dr. Gülşen DOĞU hocama ve doktora tez çalışmam boyunca bana yardımcı olan hocalarım Prof.Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU ve Prof. Dr. Naime Aslı SEZGİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Beni bugünlere getiren canım aileme ve sevgili eşim Umut KARAMAN'a maddi ve manevi tüm desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a hocama yardımlarından, yönlendirmelerinden ve her sorunumuzda yanımızda olduğundan dolayı çok teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmamda ya da bölüm işleriyle ilgili herhangi bir sorunum olduğunda yardım eden Doç. Dr. Alpay ŞAHİN, Doç. Dr. Mehmet TAŞDEMİR, Dr. Emine EKİNCİ, Dr. Dolunay KOYUNCU, oda arkadaşım Pınar DEĞİRMENCİOĞLU, Mert Yekta DOĞAN, Hale AKANSU ve tüm asistan arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmam boyunca birlikte dimetil eter çalışma grubu olarak keyifle çalıştığımız Derya Erkal USLU, Merve ÇELİK ve İlker ŞENER'e teşekkür ederim. Bana her zaman yardımcı olan Büşra ERYILDIRIM ve Pınar ÇİTLİ'ye çok teşekkür ederim. Ayrıca Gazi Üniversitesi Kinetik Laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma tüm desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Bu çalışmaya sağladıkları destekten dolayı TÜBİTAK (Proje No: 115M377) ve Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: BAP 06/2017-09 ve BAP 06/2018-23) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1. Sentez Gazından Metanol Üretimi ve Literatür Araştırması.....	5
2.1.1. Sentez gazından metanol üretimi reaksiyonunda kullanılan katalizörler ve literatür araştırması	7
2.2. Sentez Gazından Doğrudan Dimetil Eter Üretimi ve Literatür Araştırması	10
2.2.1. Sentez gazından doğrudan dimetil reaksiyonunda kullanılan katalizörler ve literatür araştırması	13
3. TERMODİNAMİK ANALİZ	21
3.1. Sentez Gazından Metanol Sentez Reaksiyonunun Termodinamik Denge Analizi	21
3.2. Sentez Gazından Doğrudan Dimetil Eter Sentezi Reaksiyonunun Termodinamik Denge Analizi.....	25
4. DENEYSEL METOD	31
4.1. Katalizör Sentezi	31
4.1.1. Metanol sentez katalizörleri	32
4.1.2. Silikotungstik asit (STA) ve tungstofosforik Asit (TPA) içerikli metanol sentez katalizörleri	34
4.1.3. Heteropoli asit içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin sentezi	36

	Sayfa
4.1.4. Silikotungstik asit içerikli mikro küre katalizörlerin sentezi	39
4.1.5. Tungstofosforik asit içerikli hiyerarşik HZSM-5 katalizörlerinin sentezi	41
4.2. Katalizörlerin Karakterizasyon Analizleri	43
4.2.1. X-ışını kırınım difraktometresi (XRD)	43
4.2.2. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon (fizisorpsiyon) analizi	44
4.2.3. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizi	45
4.2.4. Piridin adsorplanmış numunelerin FTIR (DRIFTS) analizi.....	45
4.2.5. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDS)	45
4.2.6. Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS)	45
4.2.7. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR analizi).....	46
4.2.8. Termal gravimetrik analiz (TGA)	46
4.2.9. X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS analizi).....	46
4.2.10. Kenar yapısı yakın X-ışını soğurma (XANES) analizi	46
4.3. Sentez Gazından Metanol/DME Reaksiyon Sistemi.....	49
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	55
5.1. Metanol Sentez Katalizörlerinin Karakterizasyon Çalışmaları ve Sentez Gazından Metanol Üretimi Reaksiyonundaki Aktivite Test Sonuçları.....	55
5.1.1. Metanol sentez katalizörlerinin aktivite test çalışmaları	60
5.2. Silikotungstik Asit (STA) ve Tungstofosforik Asit (TPA) İçerikli Metanol Sentez Katalizörlerinin Karakterizasyon Çalışmaları ve Sentez Gazından Doğrudan Dimetil Eter Reaksiyonunda Aktivite Test Sonuçları.....	66
5.2.1. Silikotungstik asit (STA) ve tungstofosforik Asit (TPA) içerikli metanol sentez katalizörlerinin karakterizasyon analizi sonuçları	66
5.2.2. Silikotungstik asit (STA) ve tungstofosforik asit (TPA) içerikli metanol sentez katalizörlerinin sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonunda aktivite testi sonuçları	78
5.3. Heteropoli Asit İçerikli Çift Fonksiyonlu Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları ve Sentez Gazından Dimetil Eter Üretimi Reaksiyonundaki Aktivite Test Sonuçları	90

Sayfa

5.3.1. Heteropoli asit içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları sonuçları	91
5.3.2. Heteropoli asit içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin sentez gazından dimetil eter üretimi reaksiyonundaki aktivite test sonuçları	98
5.4. Silikotungstik Asit (STA) İçerikli Mikroküre Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları ve Sentez Gazından Dimetil Eter Üretimi Reaksiyonunda Aktivite Test Sonuçları	108
5.4.1. Silikotungstik asit (STA) içerikli mikroküre katalizörlerin karakterizasyon analizi sonuçları	109
5.5. Silikotungstik Asit (STA) İçerikli Mikroküre Katalizörlerin Aktivite Test Sonuçları	119
5.6. TPA İçerikli HZSM-5 Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları ve Sentez Gazından Dimetil Eter Üretimi Reaksiyonunda Aktivite Testi	122
5.6.1. TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerin karakterizasyon analizi sonuçları ..	123
5.6.2. TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerinin sentez gazından dimetil eter üretimi reaksiyonunda aktivite testi çalışmaları	126
5.7. Karbondioksit içerikli Sentez Gazından Metanol/Dimetil Eter Üretimi	134
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	143
KAYNAKLAR	149
EKLER.....	157
EK-1. Gaz kromatografisi (GC) cihazının kalibrasyonu	158
EK-2. Sentez gazından DME üretim reaksiyonunda CO dönüşümü ve ürün seçiciliği hesabı	160
EK-3. CuO, Cu ve ZnO'e ait X-ışını kırınım verileri	162
EK-3. (devam) CuO, Cu ve ZnO'e ait X-ışını kırınım verileri.....	163
EK-4. Katalizörlere ait örnek EDS analizi sonuçları	164
ÖZGEÇMİŞ	166

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Metanol sentezi için bileşenlerin termodinamik özellikleri	21
Çizelge 3.2. Denge bileşimi hesaplamaları	23
Çizelge 3.3. Sentez gazından metanol sentezi ve doğrudan DME sentez reaksiyonları için farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde CO denge dönüşümleri (%)* (Besleme H ₂ /CO molar oranları= 50/50).....	27
Çizelge 3.4. Besleme gazındaki CO ₂ miktarına ve basınca göre CO denge dönüşümü ve metanol/DME seçiciliğindeki değişim (T = 275 °C).....	27
Çizelge 4.1. Farklı metal molar oranlarında hazırlanan metanol sentez katalizörleri....	33
Çizelge 4.2. Doktora tez çalışması kapsamında hazırlanan metanol sentez katalizörleri ve heteropoli asit içerikli HifuelR-120 katalizörleri.....	47
Çizelge 4.3. Doktora tez çalışması kapsamında hazırlanan mezogözenekli HZSM-5 katalizörleri	49
Çizelge 4.4. Gaz kromatografi cihazının sıcaklık programı	51
Çizelge 4.5. Reaktant ve ürünlerin gaz kromatografisinde alıkonma süreleri ve kalibrasyon faktörleri.....	51
Çizelge 5.1. CuO, Cu, ZnO ve Al ₂ O ₃ ‘ya ait X-ışını kırınım verileri	57
Çizelge 5.2. Metanol sentez katalizörlerinin bazı fiziksel özellikleri	59
Çizelge 5.3. Metanol sentez katalizörlerinin aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	61
Çizelge 5.4. TPA ve STA içerikli katalizörlerin fiziksel özellikleri.....	69
Çizelge 5.5. Heteropoli asit içerikli katalizörlerin EDS ve ICP-MS Analiz Sonucu.....	72
Çizelge 5.6. TPA içerikli metanol sentez katalizörlerinin sentez gazından doğrudan DME üretim reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	79
Çizelge 5.7. STA içerikli metanol sentez katalizörlerinin sentez gazından doğrudan DME üretim reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	82
Çizelge 5.8. 25STA@CZA:631 katalizörünün huntit ile deneysel çalışmaları	88
Çizelge 5.9. Heteropoli asit içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin bazı fiziksel özellikleri	94

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.10. TPA içerikli katalizörlerin SEM-EDS ve ICP-MS analizi sonuçları.....	97
Çizelge 5.11. Çift fonksiyonlu katalizörlerin aktivite test çalışmaları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	98
Çizelge 5.12. STA ve TPA içerikli Hifuel-EMA katalizörlerinin aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	100
Çizelge 5.13. STA içerikli CZA:631-EMA katalizörlerinin aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1)	105
Çizelge 5.14. STA içerikli mikroküre katalizörlerinin fiziksel özellikleri	116
Çizelge 5.15. STA içerikli mikroküre katalizörlerin sentez gazından DME üretimindeki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	120
Çizelge 5.16. TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerinin bazı fiziksel özellikleri	124
Çizelge 5.17. TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerinin sentez gazından DME üretimi aktivite test sonuçları	127
Çizelge 5.18. CZA:631 ve CZZ:631 katalizörlerinin CO ₂ dönüşümleri ve ürün seçicilikleri.....	137
Çizelge 5.19. CZA:631 katalizörünün karbondioksit içerikli sentez gazından metanol sentezi çalışmalarında aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C)..	138
Çizelge 5.20. 25STA@CZA:631 katalizörünün CO ₂ içerikli sentez gazından DME sentez çalışmaları (50 bar, 275 °C).....	141
Çizelge 5.21. 25STA@CZA:631-EMA katalizörünü CO ₂ içerikli sentez gazından DME sentez çalışmaları (50 bar, 275 °C)	141

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Metanol sentez reaksiyonu için karbon monoksitin denge dönüşüm değerleri.....	24
Şekil 3.2. Sentez gazından metanol sentez reaksiyonu için gaseq programı ve kinetik hesaplamalar sonucunda elde edilen CO denge dönüşüm eğrilerinin karşılaştırılması	25
Şekil 3.3. Metanol sentezi ve doğrudan DME sentezindeki ve CO denge dönüşümlerinin karşılaştırılması (50 atm, CO:H ₂ = 1:1)	26
Şekil 3.4. Metanol sentezinde farklı kompozisyonlarda CO ₂ içeren besleme için hesaplanan CO denge dönüşümleri (P = 20-50 bar).....	28
Şekil 3.5. Dimetil eter sentezinde farklı kompozisyonlarda CO ₂ içeren besleme için hesaplanan CO denge dönüşümleri (P = 20-50 bar).....	28
Şekil 4.1. Metanol sentez katalizörlerinin birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmesi.....	34
Şekil 4.2. Metanol sentez katalizörüne heteropoli asitin (TPA veya STA) emdirme yöntemi ile yüklenmesi	36
Şekil 4.3. Çekirdek-kabuk katalizörlerin hazırlanması.....	38
Şekil 4.4. Mikroküre katalizörlerin sentez yöntemi.....	40
Şekil 4.5. Sentez gazından doğrudan yöntemle DME/metanol üretiminin gerçekleştirildiği reaksiyon sisteminin şematik gösterimi	50
Şekil 5.1. CZA:631 katalizörünün XRD analizi sonucu (tekrarlanabilirlik analizi).....	57
Şekil 5.2. Metanol sentez katalizörlerinin XRD analiz sonuçları	58
Şekil 5.3. Metanol sentez katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon desorpsiyon analiz sonuçları	60
Şekil 5.4. CZA:631 ve CZZ:631 katalizörlerinin hidrojen varlığında TPR analizi sonuçları	60
Şekil 5.5. Metanol sentez katalizörlerinin zamana karşı CO dönüşümleri (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	62
Şekil 5.6. Metanol sentez katalizörlerinin metanol seçiciliklerinin zamana karşı incelenmesi (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1)	62
Şekil 5.7. Katalizör varlığında Reaksiyon Sıcaklığının Metanol Seçiciliğine Etkisi (50 bar, 200-300 °C, CO/H ₂ :1/1).....	64

Şekil	Sayfa
Şekil 5.8. CZA:631 katalizörünün aktivite test çalışması ve reaksiyon basıncının metanol seçiciliğine etkisi (30-50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1)	65
Şekil 5.9. STA içerikli katalizörlerin XRD analizi sonuçları	67
Şekil 5.10. TPA içerikli katalizörlerin XRD analizi sonuçları a) HifuelR-120 katalizörleri b) Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörler	68
Şekil 5.11. a) TPA içerikli b) STA içerikli CZA:631 katalizörlerinin azot adsorpsiyon desorpsiyon analizleri.....	71
Şekil 5.12. TPA ve STA içerikli CZA:631 katalizörlerin TPR analizi sonuçları	74
Şekil 5.13. TPA ve STA içerikli CZA:631 katalizörlerin XRD analizi sonuçları	75
Şekil 5.14. TPA ve STA içerikli CZA:631 katalizörlerin DRIFTS analizi sonuçları....	76
Şekil 5.15. 25STA@CZA:631 katalizörünün XPS analizi sonuçları	77
Şekil 5.16. TPA ve STA içerikli CZA:631 katalizörlerin XANES analizi sonuçları	77
Şekil 5.17. TPA içerikli metanol sentez katalizörlerinin CO dönüşümleri (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1)	80
Şekil 5.18. TPA içerikli metanol sentez katalizörlerinin DME seçicilikleri (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1)	80
Şekil 5.19. TPA içerikli a) CZA:631 b) HifuelR-120 c) tüm metanol sentez katalizörlerinin aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	81
Şekil 5.20. STA içerikli metanol sentez katalizörlerinin sentez gazından DME üretim reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	82
Şekil 5.21. 25STA@CZA:631 ve 25TPA@CZA:631 katalizörlerinin sentez gazından DME üretim reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	83
Şekil 5.22. 30STA@CZA:631 katalizörünün sentez gazından DME üretim reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	84
Şekil 5.23. Reaksiyon sıcaklığının a) 25STA@CZA ve b) 25TPA@CZA:631 katalizörlerinin aktivite test çalışmalarına etkisi (50 bar, 200-300 °C, CO/H ₂ :1/1).....	86
Şekil 5.24. Reaksiyon basıncının 25STA@CZA:631 katalizörünün aktivite test çalışmalarına etkisi (30-50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	87
Şekil 5.25. 25STA@CZA:631 katalizörünün uzun ömürlülük test çalışmaları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1, reaksiyon süresi: 650 dk)	87

Şekil	Sayfa
Şekil 5.26. Huntit ile CO ₂ adsorpsiyon çalışmaları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	88
Şekil 5.27. Heteropoli asit içerikli katalizörlerin TGA analizi	90
Şekil 5.28. CZA:631-EMA katalizörünün XRD analizi sonucu.....	92
Şekil 5.29. STA içerikli CZA:631-EMA katalizörlerinin XRD analizi sonucu	92
Şekil 5.30. STA içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	95
Şekil 5.31. Çift fonksiyonlu katalizörlerin DRIFTS analizi sonucu	97
Şekil 5.32. Hifuel-EMA-350 katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1)	99
Şekil 5.33. Hifuel-EMA-750 katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1)	99
Şekil 5.34. Heteropoli asit içerikli Hifuel-EMA katalizörlerinin aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	101
Şekil 5.35. 5TPA@ Hifuel-EMA katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	101
Şekil 5.36. 10TPA@ Hifuel-EMA katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	102
Şekil 5.37. 25TPA@ Hifuel-EMA katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	102
Şekil 5.38. 5STA@ Hifuel-EMA katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	103
Şekil 5.39. 10STA@Hifuel-EMA katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	103
Şekil 5.40. 25STA@ Hifuel-EMA katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	104
Şekil 5.41. STA içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	105
Şekil 5.42. CZA:631-EMA katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1)	106
Şekil 5.43. 25STA@CZA:631-EMA katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	106
Şekil 5.44. Reaksiyon sıcaklığının 25STA@CZA:631-EMA-750-1/1 katalizörünün aktivite test çalışmalarına etkisi (50 bar, 200-300 °C, CO/H ₂ :1/1)	107

Şekil	Sayfa
Şekil 5.45. Reaksiyon basıncının 25STA@CZA:631-EMA-750-1/1 katalizörünün aktivite test çalışmalarına etkisi (30-50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1)	108
Şekil 5.46. STA içerikli mikroküre katalizörlerinin XRD analiz sonuçları.....	115
Şekil 5.47. STA içerikli mikroküre katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	116
Şekil 5.48. STA içerikli mikroküre katalizörlerin DRIFTS analizi sonuçları	117
Şekil 5.49. STA içerikli mikroküre katalizörlerinin TPR analiz sonucu	118
Şekil 5.50. STA içerikli mikroküre katalizörlerinin FTIR analiz sonucu.....	118
Şekil 5.51. STA içerikli mikroküre katalizörlerin sentez gazından DME üretimindeki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	120
Şekil 5.52. SCMK katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1)	121
Şekil 5.53. 5STA@SCMK katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	121
Şekil 5.54. 10STA@SCMK katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	122
Şekil 5.55. 25STA@SCMK katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	122
Şekil 5.56. TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerinin XRD analizi sonucu	124
Şekil 5.57. TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerinin a) N ₂ adsorpsiyon desorpsiyon analizi b) Gözenek çap dağılımları.....	125
Şekil 5.58. TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerin DRIFTS analizi sonuçları.....	126
Şekil 5.59. TPA İçerikli HZSM-5 katalizörlerin sentez gazından DME üretimindeki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	128
Şekil 5.60. HZSM-5+HifuelR-120 katalizörlerinin sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	129
Şekil 5.61. 5TPA@HZSM-5+HifuelR-120 katalizörlerinin sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	130
Şekil 5.62. 10TPA@HZSM-5+HifuelR-120 katalizörlerinin sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	130
Şekil 5.63. 25TPA@HZSM-5+HifuelR-120 katalizörlerinin sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1).....	131

Şekil	Sayfa
Şekil 5.64. CO dönüşümüne ve ürün seçiciliğine reaksiyon sıcaklığının etkisi (25TPA@HZSM-5 and HifuelR-120) (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1, reaksiyon süresi: 250 dk.).....	132
Şekil 5.65. 25TPA@HZSM-5 ve HifuelR-120 katalizörlerinin sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonunda uzun ömürlülük testleri (50 bar, 275 °C, CO/H ₂ :1/1, reaksiyon süresi: 450 dk.)	133
Şekil 5.66. 25TPA@HZSM-5 ve HifuelR-120 katalizörlerinin TGA/DTA analizleri..	134
Şekil 5.67. Karbondioksit içerikli sentez gazından Metanol/DME üretim sistemi.....	136
Şekil 5.68. CZA:631 ve CZZ:631 katalizörlerinin MeOH seçiciliği ve CO ₂ dönüşümleri (50 bar, 275 °C'de CO ₂ /H ₂ :1/1).....	136
Şekil 5.69. Karbondioksit içerikli sentez gazından metanol sentezi besleme oranının metanol seçiciliğine etkisi (50 bar, 275 °C).....	137
Şekil 5.70. Karbondioksit içerikli sentez gazından DME sentezi besleme oranının metanol seçiciliğine etkisi (50 bar, 275 °C) a) 25STA@CZA:631 ve b)25STA@CZA:631-EMA	140

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. 5TPA@CZA:631 katalizörünün (a) SEM görüntüsü (b) backscattering görüntüsü 5STA@CZA:631 katalizörünün (c) SEM görüntüsü (d) backscattering görüntüsü	72
Resim 5.2. 25TPA@CZA:631 katalizörünün (a) SEM görüntüsü (b) backscattering görüntüsü 25STA@CZA:631 katalizörünün (c) SEM görüntüsü (d) backscattering görüntüsü	73
Resim 5.3. a) CZA:631-EMA, b) 5STA@CZA:631-EMA ve d)25STA@CZA:631-EMA katalizörlerinin SEM fotoğrafları c) 5STA@CZA:631-EMA ve e)25STA@CZA:631-EMA BSD-SEM fotoğrafları	96
Resim 5.4. Manyetik karıştırıcı ile hazırlanan SCMK katalizörlerin SEM fotoğrafları a) 10 000 büyütme b) 40 000 büyütme.....	111
Resim 5.5. Homojenizatör ile hazırlanan SCMK katalizörlerin SEM fotoğrafları a) 10 000 büyütme b) 40 000 büyütme.....	112
Resim 5.6. 5STA@SCMK katalizörünün a) SEM fotoğrafı b) BSED-SEM fotoğrafı (40 000 büyütme)	113
Resim 5.7. 10STA@SCMK katalizörünün a) SEM fotoğrafı b)BSED-SEM fotoğrafı (40 000 büyütme)	114
Resim 5.8. 25STA@SCMK katalizörünün SEM fotoğrafı.....	115

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

β	Kalibrasyon sabiti
C_p	Isı kapasitesi (J/mol.K)
H	Entalpi (kJ/mol)
G	Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
P	Basınç (bar)
S	Seçicilik
T	Sıcaklık (°C)
x	Dönüşüm

Kısaltmalar

Açıklamalar

DME	Dimetil eter
DTO	Dimetil eterden Olefin Eldesi
EDS	Enerji yayımlımlı X-Işını Analizi
EMA	Mezogözenekli alümina
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi
GC	Gaz kromatografisi
ICP-MS	Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
MeOH	Metanol
MTO	Metanolden Olefin Eldesi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termal gravimetrik analiz
TPA	Tungstofosforik asit
TPR	Sıcaklık programlı indirgeme
XANES	Kenar yapısı yakın X-ışını soğurma Analizi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektrometresi
XRD	X-ışını kırınım difraktometresi

1. GİRİŞ

Fosil yakıtların hızlı tüketimi ve bu kaynakların kullanımı sırasında açığa çıkan sera gazları nedeniyle temiz ve yenilenebilir alternatif enerji kaynağı kullanımı zorunlu hale gelmektedir [1-4]. Son yıllarda metanol ve metanolden elde edilen dimetil eter (DME) üstün yakıt özellikleri sayesinde petrol ve türevlerine alternatif olarak gündeme gelmiştir.

Metanol ve dimetil eter çeşitli kullanım alanlarına sahip olması nedeniyle kıymetli bir kimyasaldır. Metanol, yüksek oktan sayısıyla motorlu araçlarda benzin alternatifi ve dimetil eter ise LPG ile benzer özellikler taşıması sayesinde dizel alternatifi olarak kullanılmaktadır. DME, yüksek setan sayısına (55-60) sahip olan temiz bir yakıttır. Ayrıca atmosferde saatler içinde parçalanabildiği için ozon tabakasına bir zararı olmayan renksiz, aşındırma yapmayan non-toksik bir gazdır [5-6]. Yapısında doğrudan C-C bağı bulundurmadiğinden da kullanımı sırasında doğal gaza kıyasla daha az sera gazı emisyonuna neden olur. DME'nin diğer dizel alternatiflerine kıyasla en önemli avantajlarından biri motorlu taşıtlarda kullanımı sırasında SOx salınımı görülmezken daha düşük NOx ve zararlı partiküllerin emisyonu görülür [7].

Dimetil eter ve metanol alternatif yakıt olarak kullanımı dışında önemli kimyasal ürünlerin ham maddesi olarak da kullanılmaktadır. Plastik sektörünün yapıtaşı olan olefinler, dimetil eter (DME), metanol ya da sentez gazından elde edilebilmektedir. Olefinlerin DME'den eldesi DTO ve metanolden eldesi MTO olarak kısaltılmaktadır. Her iki reaksiyon da ekzotermik reaksiyon olup düşük sıcaklıklarda yüksek olefin seçiciliğine sahiptir. DME ya da metanol kullanılarak fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılıp plastik sektörü için önem arz eden olefinlerin üretiminin gerçekleştirilmesi mümkündür [8-11]. Ayrıca dimetil eter, sanayi de aerosol ve soğutucu akışkan olarak da kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten, DME aynı zamanda, ısınma ve pişirme maksatlı olarak evsel kullanıma da sahiptir. DME, doğal gaz ile oldukça benzer özelliklere sahiptir bu nedenle doğal gaz için dizayn edilmiş hiçbir ekipmanın değiştirilmesine gerek yoktur. DME'nin diğer bir kullanım alanı ise yakıt hücrelerinde doğrudan yakıt olarak kullanım potansiyeline sahip olmasıdır [12].

Dimetil eter ve metanol kömür, doğal gaz, biyokütle veya karbon kaynaklı atıkların gazlaştırma ya da reformlanma reaksiyonları sırasında oluşan sentez gazından üretilmektedir. Dimetil eter, sentez gazından iki yöntemle üretilebilir. İlk yöntem, dolaylı sentez prosesi olarak bilinmektedir ve DME'nin geleneksel üretim prosesidir. Bu yöntem de

öncelikle sentez gazından genellikle bakır katalizörleri varlığında metanol üretimi gerçekleştirilir ve ardından katı asit katalizörü ortamında metanol dehidrasyon reaksiyonu ile DME elde edilir. Doktora tez çalışması kapsamında; ikinci yöntem olan sentez gazından doğrudan dimetil eter üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde; metanol sentez ve metanol dehidrasyon reaksiyonları tek bir reaktörde katalitik yolla aynı anda gerçekleşir. Böylece dimetil eterin sentez gazından tek aşamada ve ekonomik koşullarda elde edilmesi sağlanır [13-19].

Sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonu için çift fonksiyonlu katalizörlerin kullanılması gerekmektedir. Metanol sentez reaksiyonu için bakır içerikli katalizörler ve metanol dehidrasyon reaksiyonu için ise katı asit katalizörler kullanılmalıdır. Literatür çalışmalarında genellikle her iki reaksiyonu gerçekleştirecek çift fonksiyonlu katalizörler, iki katalizörün fiziksel olarak karıştırılmasıyla elde edilmektedir [20-22]. Doktora tezi kapsamında ise hem metanol sentez hem de metanol dehidrasyon reaksiyonu için aktif metalleri yapısında barındıran tek katalizörün geliştirilmesi, karakterizasyon çalışmaları ve sentez gazından doğrudan DME üretiminde test edilmeleri amaçlanmıştır. Bu nedenle çalışma kapsamında ilk olarak hazırlanan katalizörlerin içeriğinin ve reaksiyon şartlarının belirlenebilmesi için detaylı bir literatür araştırması yapılmıştır. Ayrıca reaksiyon sıcaklığının, reaksiyon basıncının ve reaktantların molar oranlarının etkisini incelemek için sentez gazından DME/metanol üretimi için Gaseq Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı kullanılarak termodinamik analizler gerçekleştirilmiştir. Sentez gazından doğrudan DME/metanol sentezi için gerekli yüksek basınçlı ve sürekli akışlı dolgulu kolon reaktör sistemi Gazi Üniversitesi Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarı'nda kurulmuş ve sistem güvenilirliğin test edilmesi için ilk deneyler ticari metanol sentez katalizörü HifuelR-120 ile yürütülmüş ve sentez gazından metanol üretimi yapılmıştır.

Tez kapsamında ticari HifuelR-120 katalizörü temel alınarak öncelikli olarak farklı molar oranlarda ve farklı metal içerikli ($\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, CuO/ZnO/ZrO , CuO/ZnO/CeO_2) metanol sentez katalizörleri geliştirilmiştir. Hazırlanan metanol sentez katalizörlerinin aktiviteleri 275°C reaksiyon sıcaklığı, 50 bar reaksiyon basıncı ve CO/H_2 molar oranı 1/1 şartlarında test edilmiştir. Çalışmalar sonucu en yüksek katalitik aktiviteyi gösteren metanol sentez katalizörleri belirlenmiştir. Bu katalizörlerin yüzey asiditelerinin artırılması amacıyla katalizörlere emdirme yöntemiyle farklı oranlarda (kütlece %5, 10, 25) heteropoli asitler (silikotungstik asit (STA) ve tungstofosforik asit (TPA)) yüklenmiştir. Böylece emdirme

yöntemiyle yeni nesil çift fonksiyonlu katalizörlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörler, bakır içerikleri ile metanol sentez reaksiyonunda ve yüksek yüzey asiditeleri ile de metanol dehidrasyon reaksiyonlarında aktivite göstermiştir.

Çalışmanın ikinci basamağında çekirdek-kabuk (core-shell) yapısı temel alınarak yapısında hem metanol sentez ve hem de metanol dehidrasyon katalizörlerini aynı anda içeren tek bir katalizör sentezi gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında bu katalizörler çift fonksiyonlu katalizörler ve mikroküre katalizörler olarak adlandırılmıştır. Hazırlanan çekirdek-kabuk yapısındaki katalizörlerin çekirdek kısmı metanol sentez katalizörlerinden oluşurken kabuk kısmı DME üretimi için önemli olan katı asit katalizörlerinden oluşmaktadır. Çift fonksiyonlu katalizörlerin yapısında metanol sentez katalizörü olarak ticari HifuelR-120 katalizörü veya CZA:631 katalizörleri (metanol sentez reaksiyonu için en iyi katalitik aktiviteyi gösterdiği çalışma kapsamında belirlenen) kullanılırken metanol dehidrasyon katalizörü olarak ise hidrotermal yöntem ile hazırlanan mezogözenekli γ -alumina katalizörü kullanılmıştır. Mikroküre katalizörlerinde ise çekirdek kısmı CuO'den oluşurken kabuk kısmı SiO₂'den oluşmaktadır. Hazırlanan çekirdek-kabuk yapısındaki malzemelerin yüzey asiditelerinin arttırılması için yapılarına emdirme yöntemiyle kütlece %5, 10 ve 25 oranında TPA veya STA yüklenmiştir. Ayrıca doktora tezi kapsamında zeolit yapısında yeni nesil metanol dehidrasyon katalizörlerinin sentezi de gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, mezogözenekli HZSM-5 katalizörleri hazırlanmıştır. Mezogözenekli HZSM-5 katalizörünün Lewis asit sitelerini azaltıp Bronsted asit sitelerini daha baskın hale getirmek için malzeme yapısına farklı oranlarda tungustofosforik asit (TPA) emdirme yöntemiyle (kütlece %5, 10, 25) yüklenmiştir. Doktora tezi kapsamında hazırlanan bütün katalizörler literatür için özgün nitelik taşımaktadır.

Tez kapsamında hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları; X-ışını Kırınım Analizi (XRD), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, Sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizi, X-ışını Fotoelektron Spektrometresi (XPS Analizi), Piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizi, Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi (EDS), Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS), piridin adsorplanmış malzemelerin FTIR analizi, Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR Analizi), Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve Kenar yapısı yakın X-ışını Soğurma (XANES) Analizi yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen heteropoli asit içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin sentez gazından doğrudan DME üretimi reaksiyonunda aktiviteleri test edilmiştir. Bu çalışmalarda reaksiyon basıncı 50 bar, reaksiyon sıcaklığı 275 °C ve CO/H₂ molar oranı 1/1 olarak belirlenmiştir. Çalışmalar sonucunda en iyi katalitik aktiviteyi gösteren (en yüksek DME seçiciliği ve CO dönüşümü) katalizörler ile reaksiyon sıcaklığının (200-300 °C), reaksiyon basıncının (30-50 bar) ve ürün akımındaki karbondioksitin huntit ile adsorplanmasının CO dönüşümüne ve ürün seçiciliğine etkisi incelenmiştir.

Doktora tezi kapsamında karbondioksit içerikli sentez gazından dimetil eter/metanol sentez çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Besleme içeriğindeki CO₂/CO/H₂ molar oranı 50/-/50, 40/10/50, 25/25/50, 10/40/50 olarak belirlenmiş ve 50 bar reaksiyon basıncı ile 275 °C reaksiyon sıcaklığında çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalarda hem metanol sentez reaksiyonunda (CZA:631 ve CZZ:631) hem de sentez gazından DME üretim reaksiyonunda (25STA@CZA:631 ve 25STA@CZA:631-EMA) en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizörler kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda metanol sentez ve doğrudan DME sentezi reaksiyonları için en yüksek katalitik aktiviteyi gösteren katalizörler (CZA:631 ve 25STA@CZA:631) ile optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir.

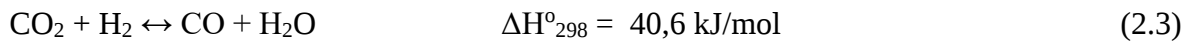
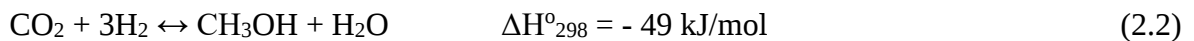
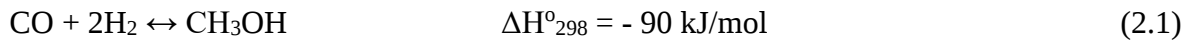
Çalışmadan elde edilen sonuçlardan SCI’da taranan dergilerden Catalysis Letters’da “Bifunctional silicotungstic acid and tungstophosphoric acid impregnated Cu–Zn–Al & Cu–Zn–Zr catalysts for dimethyl ether synthesis from syngas” başlıklı ve The International Journal of Hydrogen Energy’da “Tungstophosphoric Acid Incorporated Hierarchical HZSM-5 Catalysts for Direct Synthesis Of Dimethyl Ether” başlıklı makaleler basılmıştır. Ayrıca doktora tezinden üç adet uluslararası ve bir adet ulusal bildiri yayımlanmıştır. Çalışma kapsamındaki elde edilen diğer sonuçlardan da iki makalenin hazırlığı devam etmektedir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Doktora tez çalışmasının amacı sentez gazından doğrudan yöntem ile metanol/dimetil eter üretimi için katalizör geliştirilmesi ve optimum reaksiyon parametrelerinin belirlenmesidir. Bu nedenle çalışmalara başlanılmadan önce metanol/dimetil eter sentezi üzerine kapsamlı bir literatür araştırması gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde sentez gazından metanol üretimi, doğrudan yöntem ile dimetil eter üretimi ve reaksiyonlar sırasında kullanılan katalizörler ile ilgili detaylı bilgiler verilmiştir. Ayrıca doktora kapsamında sera gazı etkisine neden olan ve atık gaz olarak bilinen karbon dioksitten de metanol/DME üretimi gerçekleştirilmiş ve bu konu hakkında da gerekli araştırmalar yapılarak bu bölümde verilmiştir.

2.1. Sentez Gazından Metanol Üretimi ve Literatür Araştırması

Günümüzde metanol genellikle sentez gazından (CO , H_2 ve CO_2 gazlarının karışımından) heterojen katalizörler varlığında sentezlenir. Metanol üretim reaksiyonu Eş. 2.1 ve Eş. 2.2’de verilmiştir. Sentez gazından metanol üretim reaksiyonları oldukça ekzotermik reaksiyonlardır. Bu nedenle termodinamik denge hesaplamalarına ve Le Chatelier prensibine göre yüksek reaksiyon basıncı ve düşük reaksiyon sıcaklığı metanol seçiciliğini ve CO dönüşümünü arttırmaktadır. Eş. 2.3’de endotermik bir reaksiyon olan ters su gazı reaksiyonu verilmiştir. Ters su gazı reaksiyonu, CO_2 içerikli sentez gazından metanol üretimi sırasında yan reaksiyon olarak oluşur. Ters su gazı reaksiyonu sırasında ürün olarak oluşan CO , reaktant H_2 ile tepkimeye girerek metanol seçiciliğini artırır. Aslında, Eş. 2.2’de verilen denklem Eş. 2.1 ve Eş. 2.3’ün toplamıyla elde edilmiştir. Metanol sentez reaksiyonları (Eş. 2.1 ve Eş. 2.2) denge reaksiyonlarıdır ve yüksek termodinamik limitasyonlara sahiptir. Bu nedenle de CO dönüşümü ile metanol seçicilikleri reaksiyon sıcaklığına, basıncına ve besleme kompozisyonuna göre oldukça değişmektedir [23-25].



Metanol üretimi için gerekli sentez gazı, kömür, karbon, doğal gaz vb. karbon içerikli kimyasalların reformlanma ya da kısmi oksidasyon reaksiyonları ile üretilmektedir. Metanol sentezi için gerekli CO/H₂ molar oranının maksimum metanol seçiciliği için minimum 2 olması istenmektedir. Genellikle kömür ve karbondan elde edilen CO/H₂ molar oranı ise 2'den küçüktür ve bu nedenle bu kaynaklardan elde edilen sentez gazı bileşiminin kullanılabilmesi için ekstra hidrojen kaynağının kullanılması gerekmektedir. Bu durum ise fazladan maliyete ve safsızlıklara neden olmaktadır. Bu yüzden genellikle büyük hidrokarbonların reformlanma reaksiyonları (propan, bütan, nafta vb.) sentez gazı üretimi için yaygın olarak tercih edilmektedir [26].

Sentez gazından metanol üretimi endüstriyel boyutta ilk olarak 1920'li yıllarda BASF tarafından 250-350 bar reaksiyon basıncı ve 300-400 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Metanol eldesi için kömür veya endüstriyel fabrikaların atık gazları kullanılmıştır. Kullanılan bu ham maddelerin sahip oldukları yüksek safsızlıklar (kükürt, klor içerikleri) nedeniyle hem klorürlü bileşiklere hem de kükürt içeriğine dayanaklı olan çinko oksit ve krom oksit içerikli katalizörler metanol üretiminde kullanılmıştır. 1950'li yıllarda metanol kömürden daha ucuz maliyetlerle elde edilen doğal gazdan sentezlenmiştir. Günümüzde de metanol üretiminin % 77'si hala doğal gazdan elde edilmektedir. Doğal gaz, yüksek hidrojen içeriğinin yanı sıra en düşük enerji tüketimini gerektiren ham maddedir. Ayrıca, doğal gaz heterojen katalizörlerin zehirlenmesine neden olan kükürt gibi safsızlıkları da daha az içermektedir. Sentez gazı içeriğindeki safsızlığın azalmasıyla 1960'lı yıllarda metanol üretimi için Imperial Chemical Industries (ICI) bakır-çinko esaslı katalizörleri kullanmaya başlamıştır ve böylece reaksiyon basıncı 50-100 bara ve reaksiyon sıcaklığı 200-300 °C'lere kadar düşürülmüştür. Reaksiyon basıncının düşmesiyle de yüksek basıncın neden olduğu yan ürünlerin (eterler, metanol harici diğer alkoller vb.) oluşumu azalmış ve daha saf metanol eldesi gerçekleştirilmiştir [27-29].

Sentez gazından metanol eldesi için genellikle bakır-çinko esaslı katalizörler kullanılmaktadır. Metanol sentez reaksiyonunda bakırın metalik fazı oldukça aktiftir ve yüksek metanol seçiciliğine sahiptir. Ancak, bakır bazlı katalizörlerin aktivitesi, katalizörün bileşimine, hazırlama yöntemine, katalizör yapısındaki bakırın dağılımına ve bakır partiküllerinin boyutlarına bağlıdır [30]. Bu nedenle bakır içerikli malzemelerin kullanımı sırasında reaksiyon sıcaklığının kontrolü oldukça önemlidir. Çünkü 300 °C reaksiyon sıcaklığının üstünde bakır sinterleşerek deaktivite olmaktadır [31]. Bakır içerikli

katalizörlerin hem aktivitesini hem de kararlılığını arttırmak için katalizör yapısına başka metaller eklenmektedir. Al_2O_3 [23, 24], ZnO [25, 32], ZrO_2 [33, 34], CeO_2 [35] ve TiO_2 [36] gibi çeşitli metal oksitler, bakır bazlı malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Bu metaller arasında ZnO , bakır partiküllerinin sinterleşmesini engelleyerek ve bakırın dağılımını arttırmaktadır [37]. Böylece bakırın yüzey alanı artar ve buna bağlı olarak katalitik aktivitesi de artar. Literatür çalışmalarında en yaygın kullanılan metanol sentez katalizörler $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ içerikli malzemelerdir. Ancak CO_2 içerikli sentez gazından metanol sentez çalışmalarında ise son zamanlarda Cu-ZnO-ZrO_2 katalizörleri kullanılmaktadır. Alümina ve zirkonyum ilavesi katalizörlerin termal dayanımını arttırmaktadır. Ayrıca zirkonyum, bakırın yüzey alanını da arttırırken amfoter yapısı sayesinde malzemenin yüzey asitliğini de değiştirmektedir [33, 38].

2.1.1. Sentez gazından metanol üretimi reaksiyonunda kullanılan katalizörler ve literatür araştırması

Fan ve arkadaşları (2017) üre hidroliz yöntemiyle hazırlanan Cu/ZnO içerikli katalizörlerin aktivitesini CO_2 içereklili sentez gazından düşük sıcaklıklarda metanol sentezi reaksiyonunda test etmişlerdir. Ayrıca hazırlanan katalizörün aktivitesi, birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Cu/ZnO katalizörü ile karşılaştırılmıştır. Üre hidroliz yöntemi, birlikte çöktürme yöntemine oldukça benzemektedir. Ancak katalizörlerin çöktürme basamağında NH_3 kullanılmaktadır. Bu nedenle de hazırlanan katalizörün fiziksel özellikleri ve katalitik aktiviteleri, sentez sıcaklığına, üre içeriğine, karıştırma hızına ve Cu/ZnO katalizörünün yapısındaki alümina miktarına bağlıdır. Üre yöntemi ile hazırlanan katalizörler, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlere göre daha yüksek BET yüzey alanına ve daha küçük Cu^0 kristal boyutuna sahiptir. Hazırlanan katalizörlerin reaksiyon şartları; besleme akımı molar oranı $\text{CO/CO}_2/\text{Ar/H}_2=33,8/5,09/3,09/58$, reaksiyon basıncı 50 bar ve reaksiyon sıcaklığı $170\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Üre hidroliz yöntemiyle hazırlanan Cu/ZnO katalizörünün toplam karbon dönüşümü ($\text{CO} + \text{CO}_2$) % 45 iken birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörün % 32,8'dir. Katalizörlerin yüksek BET yüzey alanları ve Cu^0 'ın daha homojen dağılımı nedeniyle üre yöntemi ile hazırlanan Cu-ZnO katalizörleri düşük sıcaklıklarda metanol üretim reaksiyonları için yüksek aktivite göstermiştir [39].

Jeong ve arkadaşları (2015) Cu-ZnO katalizörlerinin sentezi sırasındaki çözeltinin pH'ının sentez gazından metanol üretim reaksiyonundaki performanslarına etkisini incelemiştir.

Katalizörlerin sentez çözeltilerini farklı pH değerlerinde (6-10) hazırlamışlardır. Deneysel çalışmalar sonucunda katalizörün yüzey asitliğinin, Cu^0 yapılarının kristal boyutunu ve yüzey morfolojisini oldukça etkilendiği görülmüştür. Ayrıca çözeltinin pH değerinin artması Cu^0 yapılarının daha homojen dağılımına neden olmuş ve buna bağlı olarak katalizörler yüksek aktivite göstermiştir. Ayrıca sentez çözeltisinin pH değeri 8 olan Cu-ZnO-8 katalizörünün 60 saat boyunca yüksek stabilite ve aktivite gösterdiği çalışmalar sonunda belirlenmiştir [40].

Zhang ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada CuO-ZnO- Al_2O_3 katalizörlerine SiO_2 , TiO_2 veya SiO_2 - TiO_2 gruplarının eklenmesinin katalizörlerin aktivitesine etkisini incelemiştir. Hazırlanan katalizörlerin aktiviteleri 260 °C ve 26 bar'da karbondioksit içerikli sentez gazından ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$) metanol üretimi reaksiyonunda test edilmiştir. Aktivite test çalışmaları sonucunda fonksiyonel grup eklenen katalizörlerin CuO-ZnO- Al_2O_3 katalizörüne göre daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Özellikle SiO_2 - TiO_2 gruplarının aynı anda eklenmesi katalizörün hem kararlılığını hem de aktivitesini oldukça arttırmış ve CO_2 dönüşümü ve metanol seçiciliği sırasıyla % 41,17 ve % 40,70 olarak bulunmuştur [41]. Meshkini ve arkadaşları (2010) ise Cu/ZnO/ Al_2O_3 katalizörüne eklenen Mn, Mg, Zr, Cr, Ba, W ve Ce metallerinin CO/ CO_2 içerikli sentez gazından metanol üretim reaksiyonuna etkisini incelemişlerdir. Yapılan reaksiyon çalışmaları ve karakterizasyon analizleri ile katalizör yapısına eklenen metallerin bakırın dağılımını ve aktivitesini oldukça değiştirdiğini belirlemişlerdir. Cu/ZnO/ Al_2O_3 /MnO katalizörünün en yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca zirkonyum ilavesi de bakırın dağılımını arttırarak kristal boyutunu küçültmüştür. En yüksek katalitik aktiviteyi Mn ve Zr eklenen Cu/ZnO/ Al_2O_3 katalizörü göstermiştir [42]. Diğer bir benzer çalışma ise Angelo ve arkadaşları (2015) tarafından gerçekleştirilmiştir. CuZnMO_x katalizörlerinin ($M = \text{Al}, \text{Zr}, \text{Ce}, \text{CeZr}$) aktivitesi CO_2 içerikli sentez gazından ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$) metanol üretim reaksiyonunda test edilmiştir. Katalizörlerin içerisindeki bakır içeriği kütlece %30 olarak ayarlanmış ve çalışmalar 50 bar ve 280 °C'de gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda en yüksek katalitik aktivite en yüksek yüzey asiditesine sahip olan Cu/ZnO/ ZrO_2 katalizörü ile % 23 CO_2 dönüşümü ve % 33 metanol seçiciliği ile elde edilmiştir [35].

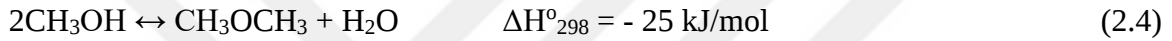
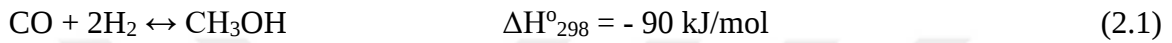
Fornero ve arkadaşları (2013), Cu- Ga_2O_3 - ZrO_2 katalizörünün aktivitesini CO_2 içeriği zengin sentez gazından metanol üretim reaksiyonunda test etmişlerdir. Yapılan çalışmalarda sentez gazının içeriği iki farklı karışım olarak hazırlanmıştır. Çalışmada

$H_2/CO_2/CO = 75/22/3$ karışımı M1 olarak adlandırılırken $H_2/CO_2/He = 75/22/3$ içeriği M2 olarak isimlendirilmiştir. Ayrıca katalizör yapısındaki Cu/Ga molar oranının toplam karbon dönüşümüne ve metanol seçiciliğine etkisi incelenmiştir. Çalışmalarda Cu–Ga₂O₃–ZrO₂ katalizörü Cu–Ga₂O₃ ve Cu–ZrO₂ katalizörlerine göre daha yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Hazırlanan katalizörlerin CO₂ içerikli sentez gazından metanol üretim reaksiyonunda yüksek aktivite göstermesi için ZrO₂ yapılarının katalizörde bulunması gerektiği belirlenmiştir. Zirkonyum ilavesiyle katalizörün stabilitesinin de oldukça arttığı görülmüştür. Ayrıca katalizör yapısındaki Ga/Cu molar oranı arttığında katalizörün aktivitesi önemli ölçü de değişmezken yüksek Ga/Cu oranlarında daha iyi metanol seçiciliği elde edilmiştir. Besleme molar oranının toplam karbon dönüşümüne ve metanol seçiciliğine etkisinin incelendiği çalışmalarda ise M1 ($H_2/CO_2/CO = 75/22/3$) karışımıyla daha yüksek miktarda metanol elde edildiği görülmüştür. Çalışmada Cu–Ga₂O₃–ZrO₂ katalizörlerin 20 saatlik uzun ömürlülük testleri de gerçekleştirilmiştir. Zirkonyum içerikli malzemelerin 20 saat boyunca oldukça kararlı olduğu görülürken Cu–Ga₂O₃ katalizörünün düşük stabilite gösterdiği belirlenmiştir [43]. Ban ve arkadaşları (2014) ise nadir toprak elementlerinin (La, Ce, Nd ve Pr) Cu/Zn/Zr katalizörüne eklenmesinin CO₂ içerikli sentez gazından metanol üretimine etkisini araştırmıştır. Katalizör yapısına Nd ve Pr eklendiğinde malzemenin dönüşüm ve seçicilik değerlerinde önemli bir değişiklik olmazken La ve seryum ilavesi katalizörün aktivitesini oldukça arttırmıştır. Seryum ilave edilen CZZr katalizörü yüksek yüzey alanı ile metanol sentez reaksiyonunda (CO₂ dönüşümü % 22,8 ve metanol seçiciliği %53) en iyi katalitik aktiviteyi göstermiştir [44].

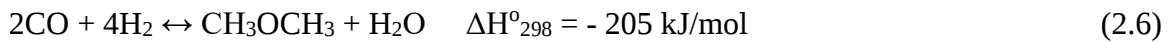
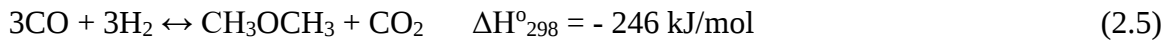
Doktora tezi kapsamında literatür araştırmaları göz önünde bulundurularak CO₂ içerikli sentez gazından metanol üretim reaksiyonu için Cu/ZnO/Al₂O₃, Cu/ZnO/ZrO₂ ve Cu/ZnO/CeO₂ katalizörlerinin sentezlenmesine karar verilmiştir. Bakır, metanol sentez reaksiyonu için aktif metal olduğundan sentezlenen katalizörlerin molce yüzde % 60'ı CuO yapılarından oluşurken ve geri kalan kısım ZnO, Al₂O₃, ZrO, CeO₂ yapılarının farklı mol yüzdelерinden hazırlanmıştır. Böylece doktora tez çalışmasında CO₂ içerikli sentez gazından metanol üretim reaksiyonuna katalizördeki metal oranının ve metal içeriğinin etkisi kapsamlı olarak incelenmiştir. Tez çalışmasında CuO/ZnO/Al₂O₃ içerikli ticari metanol sentez katalizörü olan HifuelR-120 (Alfa Aesar) de kullanılmıştır. Ayrıca literatür araştırmasıyla metanol sentez reaksiyonunun 20-50 bar reaksiyon basıncında ve 200-300 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştiği belirlenmiştir. Doktora tezi kapsamında da belirlenen sıcaklık (200-300 °C) ve basınç (30-50 bar) aralığında metanol sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2.2. Sentez Gazından Doğrudan Dimetil Eter Üretimi ve Literatür Araştırması

Sentez gazından dimetil eter üretimi için iki yöntem bulunmaktadır. İlk yöntem; DME'nin geleneksel üretim prosesidir. Bu üretim prosesi dolaylı üretim olarak da bilinmektedir ve iki basamaktan oluşmaktadır. Dolaylı üretim yönteminde öncelikle kömürün, doğal gazın veya atıkların reformlanması ya da gazlaştırılması ile elde edilen sentez gazından bakır içerikli katalizörler varlığında metanol üretimi (Eş. 2.1) gerçekleştirilir. Ardından üretilen metanolden farklı bir reaktörde katı asit katalizörleri varlığında metanol dehidrasyon reaksiyonu (Eş. 2.4) ile dimetil eter elde edilir.



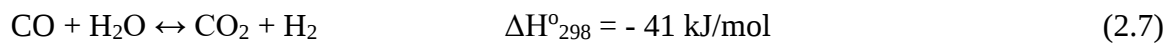
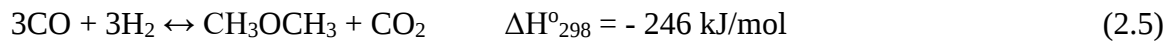
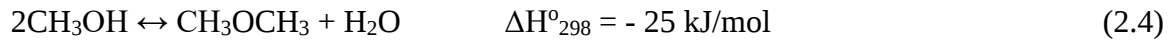
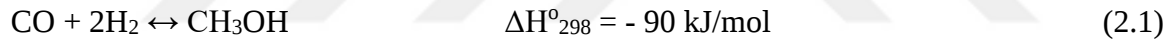
Dimetil eterin sentez gazından doğrudan üretim yönteminde ise, metanol sentez ve metanol dehidrasyon reaksiyonları tek bir reaktörde aynı anda gerçekleşir. Böylece dimetil eterin sentez gazından tek aşamada elde edilmesi sağlanır (Eş. 2.5 ve Eş. 2.6) [13-19].



Doğrudan sentez prosesi için hem metanol sentez hem de metanol dehidrasyon reaksiyonları için iki fonksiyonlu katalizörler kullanılmaktadır. Metanol sentezi için ticari olarak kullanılan katalizörler genellikle Cu/ZnO/Al₂O₃ yapısındadır. Metanolden dimetil eter üretimi için ise asidik özelliği yüksek dehidrasyon katalizörlerinin kullanılması gerekmektedir. Sentez gazından doğrudan dimetil eter sentez yöntemini, dolaylı (geleneksel) yöntemden üstün kılan en önemli özelliği metanol sentez reaksiyonundaki termodinamik limitasyonların aşılmasıdır. Metanol oluşum reaksiyonları termodinamik açıdan incelendiğinde denge limitasyonlarına sahiptir. Yüksek sentez gazı dönüşümü elde edebilmek için yüksek basınç ve düşük sıcaklıkta çalışmak gerekir. Sentez gazından doğrudan dimetil sentezi, metanol sentez reaksiyonunun termodinamik limitasyonlarından bağımsızdır. Aynı şartlarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda karbon monoksit dönüşümleri karşılaştırıldığında doğrudan sentez reaksiyonunun oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca tek bir reaktörde dimetil eter üretimi gerçekleştiğinden ekonomik koşullarda

alternatif yakıt eldesi gerçekleşmektedir. Bu nedenle doğrudan sentez reaksiyonu termodinamik ve ekonomik açıdan dolayı üretim yöntemine göre daha uygundur.

Sentez gazından doğrudan dimetil eter üretiminde çift fonksiyonlu katalizörlerin kullanılması gerekmektedir. Metanol sentez reaksiyonu için bakır içerikli malzemeler kullanılırken metanol dehidrasyon reaksiyonu için katı asit katalizörleri kullanılmaktadır. Literatür çalışmalarında metanol sentez katalizörü olarak genellikle Cu/ZnO/Al₂O₃ ve Cu/ZnO/ZrO₂ katalizörleri kullanılmaktadır [25-26]. Metanol dehidrasyon katalizörü olarak ise yüksek yüzey asitliğine sahip olan γ -alumina, HZSM-5, SAPO-34 ve zeolit yapısındaki malzemeler tercih edilmektedir [21-24]. Sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonunda kullanılan bakır içerikli metanol sentez katalizörleri, su gazı reaksiyonunu (Eş. 2.7) için de aktif metaldir. Bu nedenle de reaksiyon şartları da uygun olduğundan su gazı reaksiyonu etkin bir yan reaksiyon olarak görülmektedir. Su gazı reaksiyonu, reaktan olarak kullanılan karbon monoksitin dehidrasyon reaksiyonu sonucu oluşan su ile reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonu olarak tanımlanan Eşitlik 2.5 aslında Eşitlik 2.1, 2.4 ve 2.7'nin toplamından oluşmaktadır [31].



Literatür çalışmalarında sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonu için genellikle metanol dehidrasyon katalizörleri geliştirilmektedir. Metanol dehidrasyon katalizörlerinin yüksek yüzey asitliğine sahip olması gerekmektedir. Bu durum sentez gazından metanol ve metanolden metanol dehidrasyon reaksiyonuyla DME üretim reaksiyonlarının mekanizmasıyla açıklanabilir. Sentez gazından metanol sentez reaksiyonunun mekanizmasına bakıldığında katalizör yapısında Cu, ZnO ve Al₂O₃/ZrO₂ yapılarının olduğu bilinmektedir. Metanol sentez katalizörleri Al₂O₃ veya ZrO₂ içerikleri sayesinde zayıf Lewis asit sitelerine sahiptir ve reaktant olarak gönderilen CO veya CO₂ katalizörün bu bölgelerine adsorplanır. Hidrojen ise katalizörün bakır içeriklerine tutunur. Böylece hazırlanan

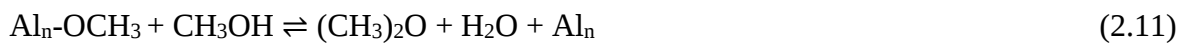
katalizörler ile sentez gazından metanol üretimi gerçekleştirilir. Metanol dehidrasyon katalizörleri ise katı asit malzemeleridir. Metanol dehidrasyon katalizörü olarak kullanılacak malzemelerin güçlü Bronsted asit sitelerine ve zayıf Lewis asit sitelerine sahip olduğu literatür çalışmalarından görülmektedir. Metanolün dehidrasyon reaksiyonlarında hem Lewis hem de Bronsted asit siteleri aktif rol oynamaktadır. Malzeme yapısındaki baskın olan asit sitesi oluşacak ürünleri ve seçiciliklerini kontrol etmektedir. Metanol dehidrasyon reaksiyonu sırasında, metanol katalizörün hem Lewis hem de Bronsted asit sitelerine adsorplanmaktadır. Katalizörün asit sitelerinden gelen H^+ iyonu (Lewis asit siteleri) ile metanol adsorpsiyonu sırasında aşağıdaki reaksiyonu (Eş. 2.8) verir [24].



Daha sonra adsorplanan metanol molekülleri Bronsted asit sitelerinde DME üretimi için iskelet yapıları olan metoksil gruplarını oluşturur. Bu nedenle de metanol dehidrasyon katalizörlerinin yapısında Bronsted asit sitelerinin olması gerekmektedir. Oluşan metanol molekülleri ise yüzeyde reaksiyona girerek DME üretimi (Eş. 2.9) gerçekleştirilir.

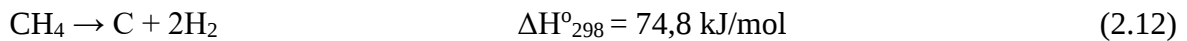
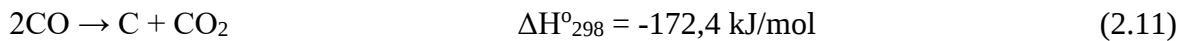


Katalizör yapısında Lewis asit sitelerinin baskın olması ve reaksiyon sıcaklığının 300 C'nin üstünde olması durumunda da DME üretimi yanında olefinlerin üretimi görülmektedir. Bir başka çalışmada ise Kubelkova ve arkadaşları (2000) Si-Al zeolitlerin Bronsted asit sitelerinde gerçekleşen DME oluşum mekanizmasını benzer şekilde Eşitlik 2.10 ve Eşitlik 2.11'de vermiştir [33].



2.2.1. Sentez gazından doğrudan dimetil reaksiyonunda kullanılan katalizörler ve literatür araştırması

Sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonu için çift fonksiyonlu (metanol sentez katalizörü ve dehidrasyon katalizörü) katalizörlerin kullanılması gerekmektedir. Sentez gazından metanol üretimi için en yaygın kullanılan katalizör iken Cu/ZnO/Al₂O₃ içerikli malzemeler iken metanol sentez katalizörü olarak çeşitli malzemeler de sentezlenmektedir. Metanol dehidrasyon katalizörlerinin ise yüzey asitliği, yüzey alanı ve gözenek yapısı katalizörün aktivitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Literatürdeki çalışmalarda zeolitler yüksek asitlikleri sayesinde en yaygın kullanılan metanol dehidrasyon katalizörleridir. Sang ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada farklı Si/Al molar oranına sahip SAPO katalizörlerinin aktivitelerini metanol dehidrasyon reaksiyonunda test etmişlerdir. Hazırlanan katalizörlerden yüksek yüzey asitliğine sahip malzemelerin yüksek katalitik aktivite gösterdiğini ancak hızlı deaktivite olduklarını belirlemişlerdir. Çalışmada SAPO 5 ve SAPO 11 katalizörleri düşük yüzey asitliği ile en düşük katalitik aktivite göstermelerine rağmen yapılan çalışmalarda 6 saat yüksek kararlılık göstermişlerdir [45]. Fu ve arkadaşları (2005) ise farklı metanol dehidrasyon katalizörleri kullanarak yüzey asitliğinin DME seçiciliğine etkisini incelemişlerdir. HZSM-5 ve γ -Al₂O₃ katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada HZSM-5 katalizörü yapısında hem Lewis hem de Bronsted asit sitelerini aynı anda bulundurduğundan yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Ancak yapısındaki Lewis asit siteleri yüksek DME seçiciliğinin yanında yüksek miktarda kok oluşumuna da neden olmuştur [46]. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak (yüksek reaksiyon basıncı ve düşük reaksiyon sıcaklığı) DME üretim reaksiyonunda en yaygın görülen yan reaksiyonlar (kok oluşum reaksiyonları) Boudouard reaksiyonu (Eş. 2.11) ve metanın parçalanma (Eş. 2.12) reaksiyonlarıdır [31].



Sentez gazından DME üretim reaksiyonunda kullanılan metanol dehidrasyon katalizörlerinin hem reaksiyon mekanizması incelendiğinde hem de literatür çalışmalarına bakıldığında yüksek Bronsted asit sitelerine sahip olması istenmektedir. Alümina ve zeolit içerikli malzemeler yapılarında Si/Al gruplarını içerdiğinden Lewis asit sitelerine sahiptir. Bu katalizörlerin yapısındaki Bronsted asit sitelerinin artırılması için malzeme yapısına

genellikle heteropoli asitler yüklenmektedir. Heteropoli asitler, yapılarında metal-oksijen oktahedra yapılarını ve polioksometalat anyonları içeren proton asitleridir [47]. Heteropoli asitler yüksek Bronsted asitliği gösterirken ve yüksek proton hareketliliğine de sahiptir. Yüzey asitlikleri H_2SO_4 ve HCl gibi en yaygın kullanılan asitlerle karşılaştırıldığında daha yüksektir. Ayrıca katı asidik reçinelere göre kullanım sıcaklıkları daha fazladır. Reçineler 100-150 °C gibi sıcaklıklarda bozulurken heteropoli asitler ile 400 °C'lere çıkılabilmektedir [48]. Heteropoli asitler Keggin ve Dawson yapılarından oluşmaktadır. Keggin tipi asitlerin formülü $H_{8-n}[X_nM_{12}O_{40}]$ şeklinde temsil edilirken X merkez atomunu, n oksidasyon basamağını ve M metal iyonunu göstermektedir. Keggin tipi heteropoli asitlerden en yaygın olanları ve doktora kapsamında da kullanılanları silikotungstik asit (STA) ve tungstofosforik asit (TPA)'dır. Dawson tipi heteropoliasitler ise iki Keggin molekülünün kombinasyonu ile oluşurken aktiviteleri ve kararlılıkları, merkez atomunun yapısına ve içeriğine bağlıdır [31, 48].

Heteropoli asitler yüksek yüzey asitliğine sahip olmalarına rağmen oldukça düşük yüzey alanına ($< 1m^2/g$) sahiptir. Bu nedenle de katalizörlerin yüzey alanlarını ve buna bağlı olarak katalitik aktivitelerini arttırmak için heteropoli asitler genellikle destek malzemeleri ile kullanılmaktadır. Çiftçi ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada saf TPA ile TPA içerikli MCM-41 katalizörlerinin aktivitelerini metanol dehidrasyon reaksiyonu ile DME üretimi reaksiyonunda test etmişlerdir. Çalışmada TPA içerikli MCM-41'in saf TPA'ya göre daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca reaksiyon sıcaklığının (180–300 °C) DME seçiciliğine etkisini inceledikleri çalışmalarda 220 °C'den sonra DME seçiciliğinin maksimuma ulaştığını ancak sıcaklık arttıkça kok oluşumundan dolayı katalizörün deaktivite olduğunu görmüşlerdir [49]. Bayat ve arkadaşları (2016) ise CO_2 içerikli sentez gazından doğrudan DME üretim reaksiyonunda STA içerikli mezogözenekli alümina katalizörünün aktivitesini test etmişlerdir. Çalışmada beslemedeki $CO/H_2/CO_2$ molar oranının ve reaksiyonun sıcaklığının (200-300°C) DME seçiciliğine ve toplam karbon dönüşümüne etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda beslemedeki CO_2 miktarı arttıkça DME seçiciliğinin ve toplam karbon dönüşümünün arttığı ve maksimum DME seçiciliğinin 275°C reaksiyon sıcaklığında ve besleme şartları $H_2/CO/CO_2 = 50/40/10$ iken %90 olduğu bulunmuştur. Ayrıca reaksiyon sıcaklığının etkisinin incelendiği çalışmalarda 300°C'nin üstünde DME seçiciliğinin düştüğü gözlenmiştir. Bu sonuç, metanol sentez katalizörü içerisindeki bakırın yüksek sıcaklıkta deaktivite olmasıyla açıklanmıştır [50]. Çelik ve arkadaşlarının (2013) yaptıkları benzer bir çalışmada ise metanol dehidrasyonu katalizörü

olarak STA içerikli mezogözenekli silika katalizörleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda sentez gazından doğrudan DME reaksiyonuna (200-400 °C) sıcaklığın ve beslemedeki CO₂ içeriğinin etkisi incelenmiştir. Çalışmalarda besleme şartlarında hiç karbondioksit yokken DME seçiciliği % 60 olarak bulunurken CO₂/CO/H₂ = 10/40/50 besleme şartlarında DME seçiciliği maksimum değer olan % 85'e ulaşmıştır [31].

Literatürdeki çalışmalarda sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonu için genellikle metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörlerinin fiziksel karışımı ile elde edilen katalizörler kullanılmaktadır. Ancak fiziksel karışım katalizörlerinin bazı dezavantajları vardır. Katalizörler karışım sırasında homojen dağılmayabilir bu nedenle de reaksiyonlarda tekrarlanabilir bir aktivite görülmeyebilir. Bu durumda da yan ürünlerin oluşumundan kaçınılamaz. Ayrıca, sentezlenen metanolün DME'ye dönüşümü için metanol sentez ve dehidrasyon katalizörlerinin birbirine yakın olması oldukça önemlidir. Son zamanlarda literatürdeki çalışmalarda bu problemlerin ortadan kaldırılması için yeni nesil katalizörler geliştirilmeye başlanmıştır ve çekirdek-kabuk yapısına sahip yeni bir katalizör konsepti sentezlenmiştir. Çekirdek-kabuk yapısındaki katalizörler, çekirdek ("core") malzemesinin bir başka malzeme ile kaplanmasıyla ("shell") oluşan yapılardır. Sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonu için çekirdek kısmı metanol sentez katalizörlerinden oluşurken kabuk kısmı asidik katalizörlerden oluşmaktadır. DME sentezi için katalizörlerin yüzey asitliği en önemli parametredir. Bu nedenle de katı asit katalizörleri en dış kısmı oluşturmaktadır [51-53].

Literatür çalışmalarına bakıldığında, çekirdek-kabuk yapısındaki katalizörlerin iki yöntemle sentezlendiği görülmüştür. Birinci ve en sık kullanılan yöntem emdirme yöntemidir. Islak emdirme yöntemi olarak bilinen sentez çalışmasında; ilk olarak çekirdek olarak kullanılacak malzeme sentezlenir ve üzerine daha sonra emdirme yöntemiyle ikinci katalizörün yapısını oluşturacak metaller yüklenir. Shiba ve arkadaşları (2016) farklı oranlarda Si/Ti içerikli mezo gözenekli silika katalizörlerini emdirme yöntemiyle hazırlamış ve malzemelerinin BET, SEM ve TEM analizleri ile karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Karakterizasyon analizleri sonucunda Si/Ti oranının değişmesiyle katalizörlerin gözenek çaplarının mikro yapıdan mezo gözenekli yapıya geçtiği belirlenmiştir. Si/Ti molar oranı 0,68 iken malzemelerin mikrogözenekli olduğu 1,4'e çıkarıldığında katalizörlerin gözenekli yapıda olmadığı ve Si/Ti oranı 3,4-6,8 arasında olduğunda ise sentezlenen çekirdek-kabuk yapısındaki tüm malzemelerin mezogözenekli yapıda olduğu belirlenmiştir [54]. Imyen ve

arkadaşları (2016), Cu–Zn/Al-MCM-41 katalizörlerini üç farklı yöntemle sentezlemiş ve hazırladıkları katalizörlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerini karşılaştırmak için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirmiştir. Katalizörleri iyon değiştirme, ıslak emdirmeye ve bu yöntemlerin karışımıyla sentezlemişlerdir. Çalışmada, katalizör sentez yönteminin hazırlanan malzemelerin fiziksel özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Hazırlama yöntemine bağlı olarak metalin katalizör yapısına dağılımının değiştiğini ve Cu–Zn/Al-MCM-41 yapısına Zn eklenmesinin bakırın stabilitesini artırırken katalizörün yüzey asitliğini de arttırdığını belirlemişlerdir. Ayrıca kombine yöntem ile hazırlanan malzemenin çekirdek-kabuk yapısında olduğu TEM fotoğraflarından belirlenmişlerdir [55]. Çekirdek-kabuk yapısındaki katalizörlerin diğer hazırlama yöntemi ise; doğrudan sentez yöntemidir. Bu sentez yönteminde çekirdek malzeme öncelikli olarak hazırlanır. Daha sonra kabuk yapıdaki malzemenin sentezine başlanır. Kabukta bulunacak malzemenin sentez çözeltisine katı ve kalsine edilmiş çekirdek malzeme konulur ve elde edilen heterojen karışım otoklava alınır. Böylece kabuğun, çekirdek malzeme etrafında oluşumu sağlanır. Phienluphon ve arkadaşları (2015), çekirdek (Cu/ZnO/Al₂O₃)–kabuk (SAPO-11) zeolit malzemesini hidrotermal yöntem ile hazırlamışlar ve sentezlenen katalizörün aktivitesini sentez gazından doğrudan dimetil eter üretim reaksiyonunda test etmişlerdir. Hazırlanan katalizörü XRD, SEM, EDS, N₂ fizisorpsiyon ve NH₃-TPD yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. XRD analizi sonucunda katalizör yapısında hem Cu/ZnO/Al₂O₃ hem de SAPO-11 katalizörüne ait pikler tespit edilmiştir. NH₃-TPD yönteminde ise sentezlenen katalizörün yüzey asitliğinin SAPO-11'e göre düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca SAPO-11 katalizörünün, metanol sentez katalizörünün yapısına homojen dağıldığı da görülmüştür. Aktivite test çalışmaları sonucunda çekirdek-kabuk yapısındaki katalizör, Cu/ZnO/Al₂O₃ ve SAPO-11 katalizörlerinin fiziksel karışımı ile elde edilen çift fonksiyonlu katalizöre göre daha yüksek aktivite göstermiştir [56]. Nie ve arkadaşları (2012) ise CuO–ZnO@HZSM-5 yapısındaki katalizörleri birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Katalizörlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için XRD, SEM ve H₂-TPR analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizör yapısındaki CuO–ZnO/HZSM-5 oranının katalizörün fiziksel özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Katalizör içeriğinde CuO miktarı artırıldığında bakırın homojen dağılımının bozulduğunu ve katalizörün indirgenmesi için daha yüksek sıcaklıkların gerektiğini belirlenmişlerdir. SEM ve EDS-çizgi analizi ile çekirdek-kabuk yapısındaki katalizörlerin başarıyla sentezlendiklerini ve kabuk içeriğine HZSM-5'in düzgün bir şekilde yerleştirildiği belirlenmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri sentez gazından DME üretim reaksiyonunda test edilmiştir. Katalizörlerin DME üretim reaksiyonunda

yüksek aktivite gösterdikleri ancak CuO–ZnO/HZSM-5 arttırıldığında DME seçiciliğinin düştüğü belirlenmiştir [57].

Doktora tezi kapsamında yapılan araştırmalar doğrultusunda çekirdek-kabuk yapısına ait katalizörler sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörler hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş ve çekirdek kısmı metanol sentez katalizöründen (Cu/Zn/Al₂O₃ ve HifuelR-120) oluşurken kabuk kısmı metanol dehidrasyon katalizörü olan mezo gözenekli alüminadan oluşmaktadır. Katalizörlerin yüzey asitliklerinin arttırılması ve sentez gazından DME üretim reaksiyonunda yüksek aktivite göstermeleri için yapılarına emdirme yöntemiyle heteropoli asitler (TPA ve STA) yüklenmiştir. Hazırlanan bu katalizörler çift fonksiyonlu katalizörler olarak adlandırılmıştır. Tez kapsamında sentez gazından DME üretim reaksiyonu için çekirdek-kabuk yapısına sahip yeni nesil mikroküre katalizörleri de hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin çift fonksiyonlu katalizörlerden farkı, bu malzemelerin çekirdek kısmı CuO yapılarından oluşurken kabuk kısmının SiO₂'den oluşmasıdır. Silika-bakır mikroküre katalizörlerinin sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonunda kullanımı özgündür. Literatürde mikroküre katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar vardır ancak aktivitelerinin test edildiği reaksiyonlar farklıdır. Meric ve arkadaşları (2017) nikel içerikli silika mikroküre katalizörlerinin aktivitelerini metanın kuru reformlanma reaksiyonunda test etmişlerdir. Nikel-silika mikroküre katalizörleri modifiye edilmiş mikroenkapsilasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Katalizörlerin mikroküre yapıları ise SEM analizi ile belirlenmiştir. Metanın kuru reformlanma reaksiyonu sonucunda yüksek miktarda kok oluşarak genelde katalizörlerin aktivitelerini düşürmektedir. Yapılan çalışma da ise mikroküre katalizörleri karbonu yapısına alarak SiC yapılarını oluşturmuş ve kok oluşumunu (% 5) oldukça düşürmüştür [58]. Aynı çalışma grubunun yaptıkları başka bir çalışmada ise nikel içerikli silika mikroküre katalizörlerinin aktiviteleri metanın parçalanma reaksiyonunda test edilmiş ve aktiviteleri Ni/MCM-41 katalizörü ile karşılaştırılmıştır. Hazırlanan çekirdek-kabuk yapısındaki malzemenin metanın parçalanma reaksiyonunda hem yüksek aktivite gösterdiği hem de Ni/MCM-41'e (%8) kıyasla daha düşük kok (% 6) oluşumuna neden olduğu görülmüştür [59].

Doktora tez çalışması kapsamında genellikle çift fonksiyonlu tek bir katalizörün sentezine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Ancak literatür için yeni olan metanol dehidrasyon katalizörlerinin sentezi için de araştırmalar yapılmıştır. Literatür çalışmalarında en sık kullanılan metanol dehidrasyon katalizörlerinin zeolitler olduğu görülmüştür [51-53]. Ancak

çalışmalar arasında HZSM-5 içerikli malzemeler daha önce çıkmıştır. HZSM-5 zeolitleri mikrogözenekli yapıda bulunan yüksek yüzey alanı ve yüksek yüzey asitliğine sahip katalizörlerdir. HZSM-5 katalizörleri yüksek yüzey asitliği ve yapısında hem Lewis hem de Bronsted asit sitelerini aynı anda bulundurduğundan en yaygın kullanılan metanol dehidrasyon katalizörüdür. Ancak HZSM-5 zeolitinin kullanıldığı çalışmalarda yüksek kok oluşumuna bağlı olarak katalizör deaktivasyonu görülmektedir. HZSM-5 katalizörleri mikrogözenekli (gözenek çapı $<1,5$ nm) ve baskın Lewis asit bölgelerine sahip bir zeolittir. Bu nedenle yapısında Bronsted asit siteleri bulunduran mezogözenekli malzemelere göre (γ - Al_2O_3 vb.) daha yüksek kok oluşumuna ve daha düşük katalitik stabiliteye sahiptir. Ayrıca, mikrogözenekli katalizörler reaksiyonlar sırasında gözeneklerinden büyük moleküllerin geçişine izin veremez ve kütle transfer direncine yol açarak katalitik aktivitede azalmaya neden olur. Bu sorunun üstesinden gelmek için, son zamanlarda HZSM-5 katalizörleri kombine mezo-gözenekli ve makro-gözenekli yapıları ile önce çıkmıştır [60-62]. Sang ve arkadaşları mikro-mezo gözenekli yapıdaki HZSM-5/MCM-41 katalizörlerini hidrotermal yöntem ile sentezlemiş ve aktivitelerini metanol dehidrasyon reaksiyonuyla DME üretimi çalışmalarında test etmiştir. Mikro-mezogözenekli HZSM-5 katalizörlerinin sentezinde MCM-41 şablon olarak kullanılmıştır. Mikro-mezo gözenekli HZSM-5 katalizörlerinin, geleneksel mikrogözenekli katalizörlere kıyasla DME üretim reaksiyonunda yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir [63]. Zang ve arkadaşları ise farklı yüzey aktif maddeler kullanarak (sükroz, polietilen glikol ve P123) mezogözenekli HZSM-5 katalizörlerinin sentezini gerçekleştirmiştir. Çalışmalarda zeolit içeriğindeki Si/Al molar oranı 30 olarak alınmıştır. Katalizörler hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Hazırlanan numuneler XRD, BET, NH_3 -TPD yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Çalışmalar sonucunda sükroz ile sentezlenen numunenin en yüksek gözenek çapına ve yüzey asitliğine sahip olduğu belirlenmiştir [64]. Literatür araştırmaları sonucunda mezogözenekli HZSM-5 katalizörü, Zang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma temel alınarak hidrotermal sentez yöntemi ile Si/Al molar oranı 30 olacak şekilde sentezlenmiştir. Zeolitlerin yüzey asitliklerinin kontrolü için literatürdeki çalışmalarda genellikle Si/Al molar oranı değiştirilmektedir. Katalizör içeriğindeki alümina miktarı arttırıldığında katalizörün yüzey asitliği (hem Bronsted hem de Lewis asit siteleri) artmaktadır. Ancak sentez gazından DME üretim reaksiyonunda katalizörlerin yüksek aktivite vermeleri için yüksek Bronsted asit sitelerine ve zayıf Lewis asitlerine sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle de hazırlanan mezogözenekli HZSM-5 katalizörlerinin yapısına tungstofosforik asit (TPA) emdirme yöntemi ile yüklenmiştir. Hazırlanan heteropoli asit içerikli yeni nesil HZSM-5 katalizörleri

literatür için özgündür ve sentez gazından DME üretim reaksiyonuyla ilgili bir çalışmada kullanılmamıştır.

Doktora tezi kapsamında yapılan literatür araştırması sonucunda CO₂ içerikli sentez gazından doğrudan DME üretimi için heteropoli asit içerikli (TPA veya STA) yeni nesil katalizörlerin sentezlenmesine karar verilmiştir. DME üretimi için emdirme yöntemi ile heteropoli asit içerikli metanol sentez katalizörleri, hidrotermal yöntem ile heteropoli asit içerikli çift fonksiyonlu katalizörler ve mikroküre katalizörleri sentezlenmiştir. Ayrıca TPA içerikli mezogözenekli HZSM-5 katalizörleri de çalışma kapsamında hazırlanmıştır. Literatür çalışması sonucunda doğrudan sentez reaksiyonunun 20-50 bar reaksiyon basıncında ve 200-300 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştiği belirlenmiştir. Doktora tezi kapsamında da belirlenen sıcaklık (200-300 °C) ve basınç (30-50 bar) aralığında sentez gazından doğrudan DME üretimi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



3. TERMODİNAMİK ANALİZ

Termodinamik analiz, deneysel çalışmalar da reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon basıncının belirlenmesi için oldukça önemlidir. Tez kapsamında yürütülen sentez gazından metanol ve sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonlarının termodinamik analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Termodinamik analiz sonuçları Bölüm 3.1 ve 3.2’de verilmiştir.

3.1. Sentez Gazından Metanol Sentez Reaksiyonunun Termodinamik Denge Analizi

Metanol sentez reaksiyonu için ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$) kinetik analiz farklı reaksiyon sıcaklığı (25-500 °C) ve farklı reaksiyon basıncında (20-120 bar) CO/H₂ besleme molar oranı 1 iken yapılmıştır. Kinetik analiz ile edilen denge eğrisi, Gaseq Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı ile elde edilen denge eğrisi ile karşılaştırılmış ve programın doğruluğu ispatlanmıştır.

Kinetik hesaplamalar için metanol sentez reaksiyonundaki reaktantların ve ürünün termodinamik özellikleri bulunmuştur. Gaz fazı için karbon monoksit, hidrojen ve metanole ait sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi katsayıları, standart oluşum entalpisi (ΔH°_{298}) ve Gibbs serbest enerjileri (ΔG°_{298}) Çizelge 3.1’de verilmiştir.

$$C_{p_{T,j}} = a + b \times T + c \times T^2 + d \times T^3 ; [J/(\text{mol.K})], \quad T \equiv [K] \quad (3.1)$$

Çizelge 3.1. Metanol sentezi için bileşenlerin termodinamik özellikleri [65]

Bileşenler	ΔH°_{298} , kJ/mol	ΔG°_{298} , kJ/mol	Cp		
			a	b x10 ²	c x10 ⁵
H ₂	0	0	29,088	-0,192	0,400
CO	-110,5	-137,2	28,142	0,167	0,537
CH ₃ OH	-200,7	-162,0	19,038	9,146	-1,218

Reaksiyon ısısını, sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplamak için Çizelge 3.1’deki Cp değerleri kullanılmıştır. Cp değerleri metanol sentez reaksiyonun katsayıları ile çarpılır ve ΔC_p hesaplamak (Eş. 3.2) için ürünler ile reaktantların farkı alınır.

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \times T + \Delta c \times T^2 + \Delta d \times T^3 \quad ; \text{ J/(mol.K)} \quad (3.2)$$

Metanol sentez reaksiyonun oluşum entalpisinin, Gibbs serbest enerjisinin ve 25°C'deki denge sabitinin hesaplanması için gerekli veriler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

25°C için oluşum entalpisi ve denge sabiti (K_{298}) eşitlik 3.3-3.6'da verilmiştir.

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -90200 \text{ J/mol} \quad (3.3)$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -RT \ln K_{298} \Rightarrow \ln K_{298} = -\Delta G_{298}^{\circ} / RT \quad ; T = 298 \text{ K} \quad (3.4)$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -24800 \text{ J/mol} \quad (3.5)$$

$$\ln K_{298} = 10,00 \quad (3.6)$$

Reaksiyonun entalpisinin sıcaklığın fonksiyonu olarak yazılışı eşitlik 3.7'de verilmiştir.

$$\Delta H_{rxn}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T (\Delta C_p) dT \quad (3.7)$$

Denge sabiti, Van't Hoff (eşitlik 3.8, eşitlik 3.9 ve eşitlik 3.10) eşitliği kullanılarak hesaplanır.

$$d(\ln K_T) = \frac{\Delta H_{rxn}^{\circ}}{RT^2} dT \quad (3.8)$$

$$\ln \frac{K_T}{K_{298}} = \int_{T_{298}}^T \frac{\Delta H_{rxn}^{\circ}}{R} \cdot \frac{1}{T^2} \cdot dT \quad (3.9)$$

$$\ln K_T = \ln K_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta H_{rxn}^{\circ}}{R} \cdot \frac{1}{T^2} \cdot dT \quad (3.10)$$

Eşitlik 3.10 kullanılarak hesaplanan $\ln K_T$ ifadesi Eşitlik 3.11'de verilmiştir.

$$\ln K_T = 22,02 + \frac{9143,7}{T} - 7,2529 \cdot \ln(T) + 4,58 \cdot 10^{-3} T - 4,21 \cdot 10^{-7} T \quad (3.11)$$

Sıcaklığa bağlı denge sabiti (Eş. 3.12) K_T , fugasitenin ve basıncın fonksiyonudur. Yapılan hesaplamalarda (Eş. 3.13) reaksiyon basıncının denge dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Ayrıca fugasite katsayıları Peng-Robinson eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$K_T = K_\phi \cdot K_P \quad (3.12)$$

$$K_P = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}^2} = \frac{y_{CH_3OH}}{y_{CO} \cdot y_{H_2}^2 \cdot P^2} \quad (3.13)$$

$$K_\phi = \frac{\phi_{CH_3OH} \cdot \phi_{CO_2}}{\phi_{CO}^3 \cdot \phi_{H_2}^3} \quad (3.14)$$

Yapılan hesaplamalarda, deneysel şartlar göz önüne alınarak CO ve H₂ molar oranı 1/1 olarak alınmıştır. Yukarıdaki denklemler de;

P_i : i maddesi kısmi basıncını,

P : toplam basıncı,

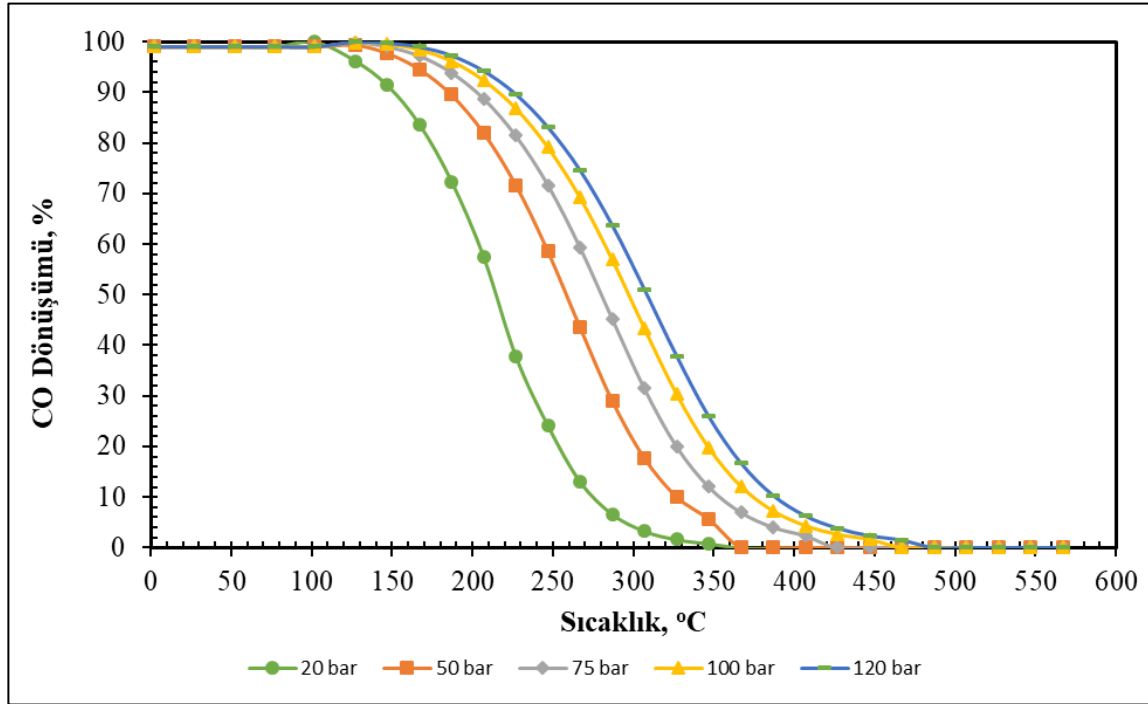
y_i : i maddesinin mol kesrini,

ϕ_i : i maddesinin fugasitesini göstermektedir. Toplam akış hızı 100 mol/saat alındığında elde edilen denge bileşimlerinin hesaplamaları Çizelge 3.2’te verilmiştir.

Çizelge 3.2. Denge bileşimi hesaplamaları

Bileşen	Giriş Akış Hızı, mol/saat	Çıkış Akış Hızı, mol/saat	Çıkış Molar Bileşimi, y_i
CO	50	50-50X _{CO}	50(1- X _{CO}) / [(100-100X _{CO})]
H ₂	50	50-100X _{CO}	50(1- 2X _{CO}) / [(100-100X _{CO})]
CH ₃ OH	-	50X _{CO}	50X _{CO} / [(100-100X _{CO})]
Toplam	100	100-100X _{CO}	

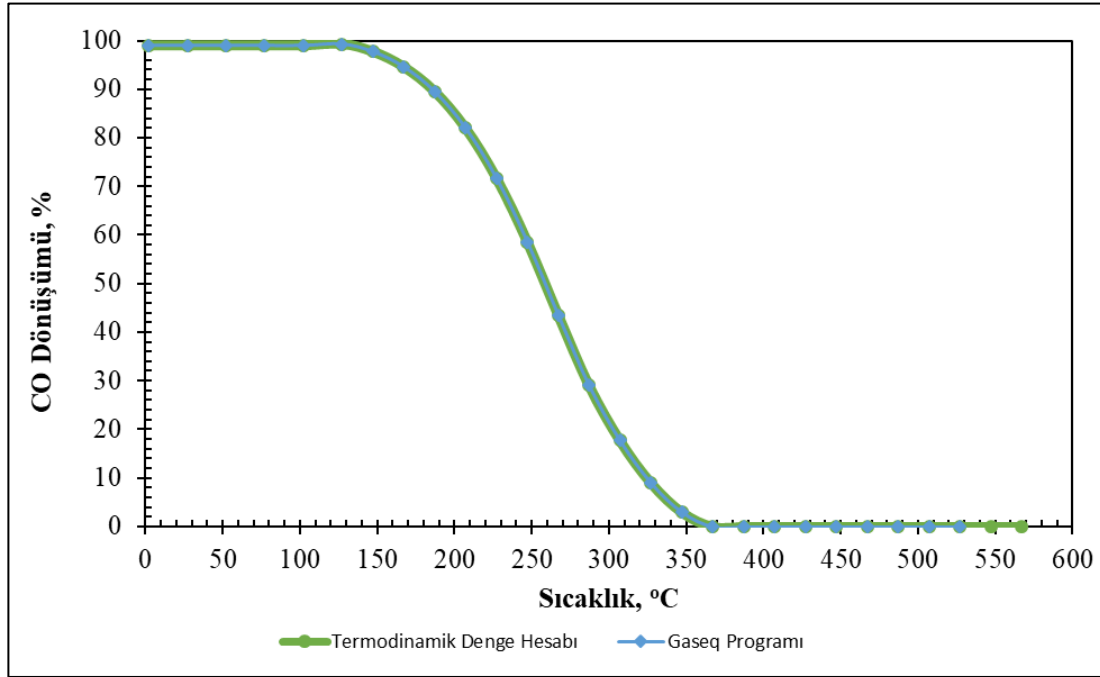
Farklı sıcaklıklarda, farklı reaksiyon basıncında ve H₂:CO=1:1 besleme molar oranı koşullarında, metanol sentez reaksiyonu için karbon monoksitin denge dönüşüm değerleri Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Metanol sentez reaksiyonu için karbon monoksitin denge dönüşüm değerleri

Metanol sentez reaksiyonunun termodinamik olarak incelenmesi sonucunda ekzotermik bir reaksiyon olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle reaksiyon sıcaklığı arttığında CO dönüşümü azalmaktadır. 50 bar reaksiyon basıncında, 200 °C için dönüşüm % 99 bulunurken, 300 °C'de % 18 olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon basıncı arttırıldığında ise CO dönüşümünün arttığı Şekil 3.1'de görülmektedir. Basınç artışı ile birlikte reaktanlar tarafındaki mol sayısı artacağından dolayı Le Chatelier prensibine göre reaksiyonun yönü ürünler tarafına kaymaktadır ve böylece basınç artışı ile birlikte CO dönüşümü artmaktadır. Bu nedenle reaksiyon sıcaklığı 250 °C iken 20 bar reaksiyon basıncında dönüşüm % 24 iken basınç 100 bar'a çıkarıldığında dönüşümde % 84'e çıkmaktadır.

Metanol sentez reaksiyonunun termodinamik analizi sonucu elde edilen karbon monoksit denge dönüşüm değerleri (50 bar reaksiyon basıncı için) GASEQ Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı kullanılarak elde edilen değerler ile de karşılaştırılmış ve Şekil 3.2'de verilmiştir.

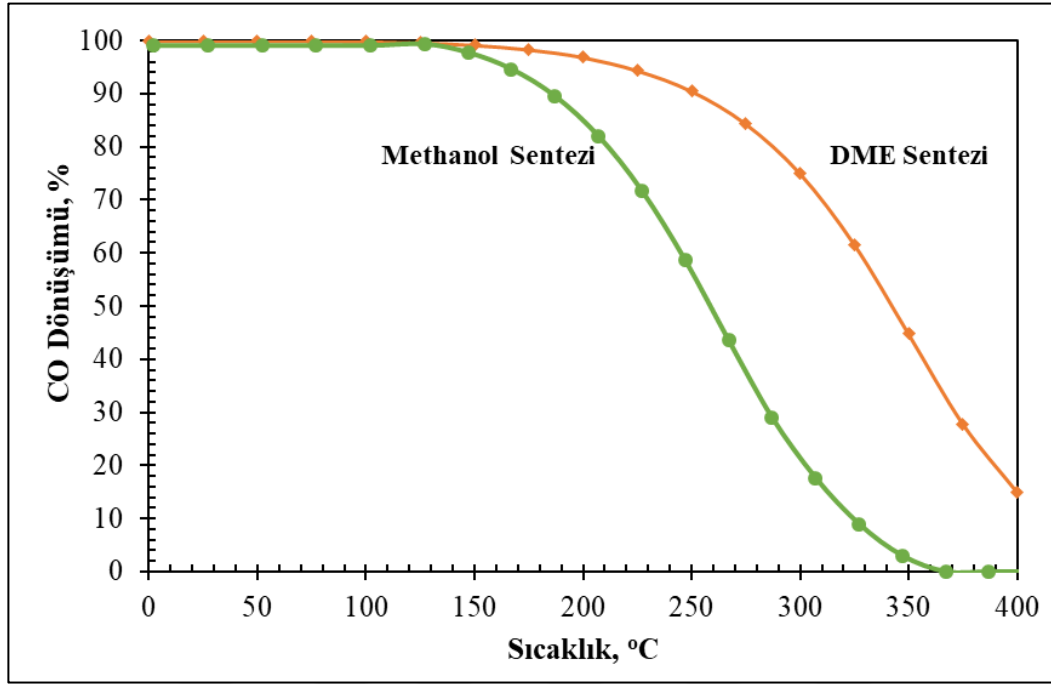


Şekil 3.2. Sentez gazından metanol sentez reaksiyonu için gaseq programı ve kinetik hesaplamalar sonucunda elde edilen CO denge dönüşüm eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 3.2'ye bakıldığında termodinamik denge analizi sonuçları ile GASEQ Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı kullanılarak elde edilen verilerin aynı olduğu ve her iki analiz sonucunda da aynı denge dönüşüm eğrisinin elde edildiği görülmektedir. Böylece GASEQ Kimyasal Denge Hesaplamaları Programının doğruluğu gösterilmiştir ve bundan sonraki hesaplamalara GASEQ Programı kullanılarak devam edilmiştir.

3.2. Sentez Gazından Doğrudan Dimetil Eter Sentezi Reaksiyonunun Termodinamik Denge Analizi

Belirtildiği üzere doktora tez çalışması kapsamında sentez gazından doğrudan dimetil eter (DME) üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde; metanol sentez ve metanol dehidrasyon reaksiyonları tek bir reaktörde aynı anda gerçekleşir ve tek aşamada daha yüksek verim ile DME elde edilir. Şekil 3.3'de metanol sentez ve dimetil eter üretim reaksiyonlarının 50 bar basınçta GASEQ Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı ile elde edilen denge dönüşüm değerleri verilmiştir.



Şekil 3.3. Metanol sentezi ve doğrudan DME sentezindeki ve CO denge dönüşümlerinin karşılaştırılması (50 atm, CO:H₂ = 1:1)

Şekil 3.3.'e bakıldığında metanol sentez reaksiyonunun kinetik açıdan 275-300 °C aralığında gerçekleştirildiği düşünüldüğünde sadece metanol üretimi dikkate alındığında 50 bar basınçta CO dönüşümünün maksimum % 19-37 aralığında gerçekleşebileceği görülmektedir. Diğer taraftan aynı sistemde DME oluşumu da dikkate alındığında CO denge dönüşüm oranı % 75-84'lere çıkmaktadır. Çizelge 3.3'de ise farklı basınçlarda sentez gazından hem metanol hemde dimetil eter üretim reaksiyonu için elde edilen CO dönüşümleri verilmiştir. Çizelge 3.3'den görüleceği gibi daha düşük basınçlarda DME üretimi için oldukça yüksek CO dönüşüm değerlerine ulaşabildiği görülmüştür. Örneğin 30 bar basınçta 275°C de sadece metanol üretimi dikkate alındığında CO denge dönüşümü % 11 iken aynı sistemde DME üretimin de gerçekleşmesi durumunda bu dönüşüm değeri % 73'e ulaşabilmektedir. Doğrudan DME sentezi, metanol sentez reaksiyonunun termodinamik limitasyonlarından bağımsızdır ve bu yüzden termodinamik açıdan metanol sentez reaksiyonuna göre daha yüksek dönüşümler elde edilmektedir.

Çizelge 3.3. Sentez gazından metanol sentezi ve doğrudan DME sentez reaksiyonları için farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde CO denge dönüşümleri (%)* (Besleme H_2/CO molar oranları= 50/50)

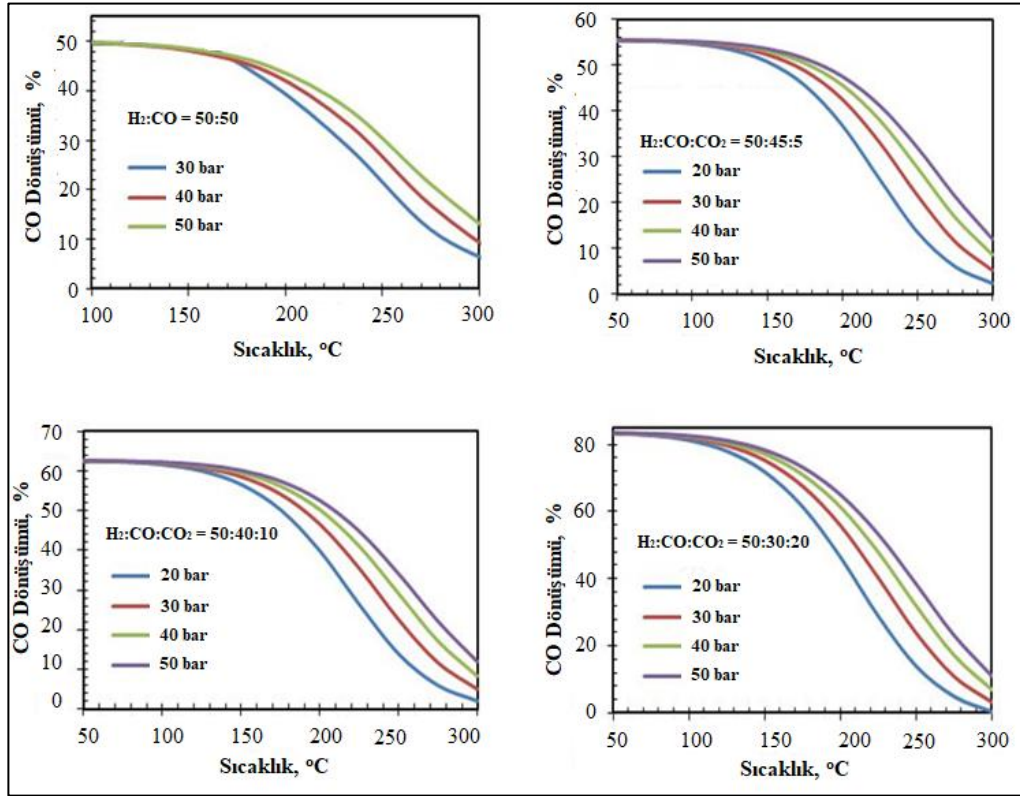
	30 bar		40 bar		50 bar	
Sıcaklık (°C)	Metanol Üretimi	Doğrudan DME Üretimi	Metanol Üretimi	Doğrudan DME Üretimi	Metanol Üretimi	Doğrudan DME Üretimi
200	59	94	63	95	82	96
225	38	90	54	92	71	94
250	25	82	47	85	60	90
275	11	73	29	78	37	84
300	4	62	14	70	19	75

*"Gaseq-Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı kullanılarak hesaplanmıştır."

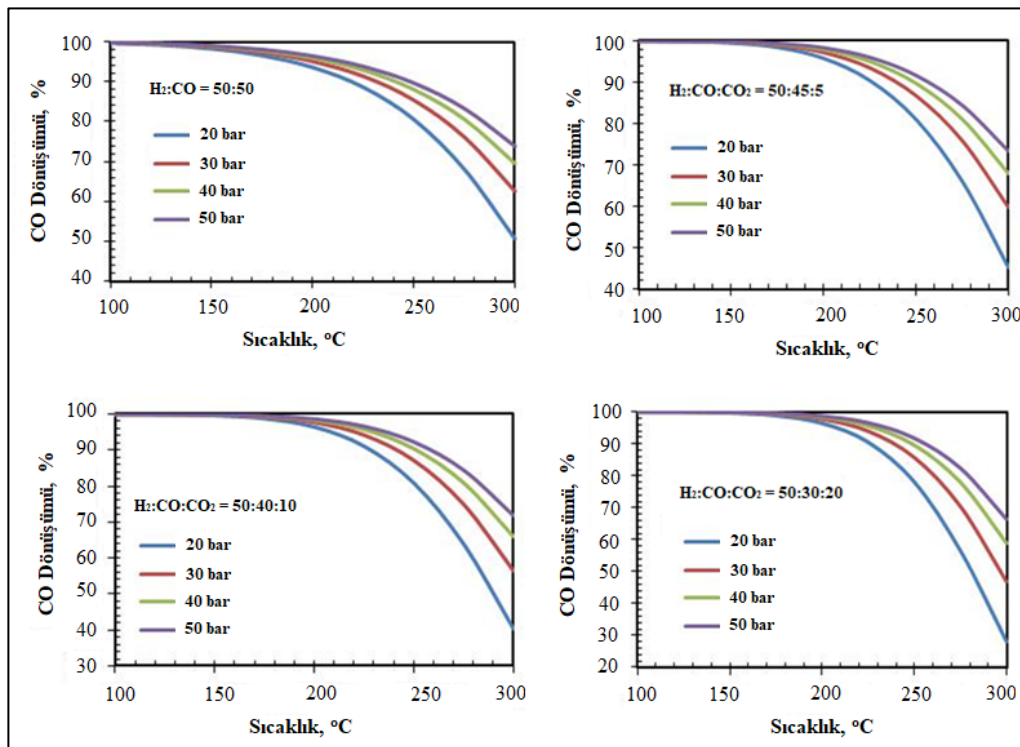
Deneysel çalışmalarda karbon dioksit içerikli sentez gazından metanol/dimetil eter sentezi de gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle beslemedeki karbon dioksit içeriğinin CO dönüşümüne ve Metanol/DME seçiciliğine etkisi termodinamik hesaplamalarla da araştırılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen veriler, Çizelge 3.4, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Besleme gazındaki CO_2 miktarına ve basınca göre CO denge dönüşümü ve metanol/DME seçiciliğindeki değişim ($T = 275\text{ °C}$)

	$CO:H_2 = 50:50$			$CO:H_2:CO_2 = 40:50:10$			$CO:H_2:CO_2 = 30:50:20$		
Basınç, atm	X_{CO}	S_{DME}	S_{MEOH}	X_{CO}	S_{DME}	S_{MEOH}	X_{CO}	S_{DME}	S_{MEOH}
20	0,68	0,66	0,02	0,64	0,97	0,03	0,57	0,95	0,05
30	0,76	0,66	0,02	0,75	0,97	0,03	0,70	0,95	0,05
40	0,81	0,66	0,02	0,81	0,97	0,03	0,78	0,94	0,06
50	0,83	0,66	0,02	0,84	0,97	0,03	0,82	0,94	0,06



Şekil 3.4. Metanol sentezinde farklı kompozisyonlarda CO₂ içeren besleme için hesaplanan CO denge dönüşümleri (P = 20-50 bar)



Şekil 3.5. Dimetil eter sentezinde farklı kompozisyonlarda CO₂ içeren besleme için hesaplanan CO denge dönüşümleri (P = 20-50 bar)

Karbon dioksit içerikli sentez gazından DME/metanol sentezi için yapılan denge hesaplarına bakıldığında (Çizelge 3.4, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5) besleme içeriğindeki CO₂ molar oranı arttığında DME seçiciliğinin arttığı görülmektedir. Çizelge 3.4’de 20 bar reaksiyon basıncında besleme içeriği CO:H₂ =50:50 iken DME seçiciliği % 66 olarak verilmiştir. Ancak beslemeye % 5 oranında karbon dioksit katıldığında DME seçiciliği % 98’e ulaşmaktadır. Beslemedeki karbon dioksit miktarı % 10 olduğunda ise DME seçiciliği % 97’ye düşmektedir. Bu sonuç, beslemeye karbondioksit katıldığında su gazı reaksiyonunun aktif hale gelmesi ve reaksiyonunun dengesini reaktantlar tarafına CO₂ dönüşümünü, CO miktarını ve su miktarını arttırmasıyla açıklanabilir. Bu reaksiyon sonucu oluşan su ise metanol dehidrasyon reaksiyonunun dengesini ters yöne kaydırarak DME seçiciliğinin azalmasına neden olmaktadır. Karbondioksit içeriği ise % 20’lere çıkarıldığında DME seçiciliği ve CO dönüşümü oldukça düşmektedir. Bu nedenle de yapılan termodinamik hesaplamalar sonucunda sentez gazının % 5-10 CO₂ içermesinin hem DME seçiciliğini arttırdığını hem de sera gazı olan karbondioksitin alternatif temiz bir yakıtı dönüşmesini sağlayacaktır.



4. DENEYSEL METOD

Doktora tez çalışması kapsamında CO₂ içerikli sentez gazından metanol/dimetil eter sentezine yönelik katalizörler geliştirilmiş ve hazırlanan katalizörlerin aktivite test çalışmaları yürütülmüştür. Bu amaçla çalışmada hem metanol sentez katalizörleri hem de sentez gazından DME üretimi reaksiyonunda kullanılacak çift fonksiyonlu katalizörler hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için reaksiyon öncesi X-ışını kırınım analizi (XRD), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi, piridin adsorplanmış numunelerin DRIFT analizi, FT-IR analizi, Sıcak Programlı İndirgeme analizi (TPR), Taramalı Elektron Mikroskopisi ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM ve EDS), Endüktif Eşlenmiş Plazma ve Kütle Spektroskometresi (ICP-MS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca numunelerin reaksiyon sonrası termogravimetrik analizleri (TGA/DTA) de yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları tamamlanan numunelerin aktivite test çalışmaları sentez gazından metanol/DME üretim reaksiyonlarında gerçekleştirilmiştir. Doktora tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalar katalizör sentezi, karakterizasyon çalışmaları ve aktivite test çalışmaları alt başlıklar halinde detaylı olarak verilmiştir.

4.1. Katalizör Sentezi

Çalışma kapsamında hem metanol sentez hem de sentez gazından doğrudan dimetil eter (DME) reaksiyonunda kullanılacak çift fonksiyonlu katalizörler hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörler beş başlık altında toplanmıştır;

1. Metanol sentez katalizörleri birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış ve katalizörler farklı molar oranlarında (6/3/1 ve 6/1/3) metal içeren CuO/ZnO/Al₂O₃, CuO/ZnO/ZrO₂, CuO/ZnO/CeO₂ yapılarından oluşmaktadır.
2. Sentez gazından doğrudan dimetil eter sentezinde kullanılacak çift fonksiyonlu katalizörler ilk olarak emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan metanol sentez katalizörlerinin yüzey asitliğinin arttırılması ve katalizörlerin hem metanol sentez hem de metanol dehidrasyon reaksiyonlarında aktif görev almalarını sağlamak amacıyla yapılarına silikotungstik asit (STA) veya tungstofosforik asit (TPA) yüklenmiştir. Kuvvetli asitler katalizör yüzeylerine kütlece %5, 10 ve 25 oranlarında emdirme

- metoduyla yüklenmiştir. Ayrıca STA katalizör yapısına % 30 olacak şekilde de emdirilmiştir.
3. “Çekirdek-kabuk” yapısı temel alınarak yapısında metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörlerini aynı anda içeren tek bir katalizörün sentezi de gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin çekirdek kısmını metanol sentez katalizörü oluşturmaktadır. Çalışmada çekirdek kısmında hem ticari HifuelR-120 katalizörü hem de CZA:631 katalizörleri kullanılmıştır. Ayrıca kabuk kısmı ise metanol dehidrasyon katalizörü olarak kullanılan ve EISA (hidrotermal) yöntemiyle hazırlanan mezo gözenekli γ -alumina katalizöründen oluşmaktadır. Hazırlanan “çekirdek-kabuk” yapısındaki malzemelerin yüzey asitlerinin artırılması için katalizörlere emdirme metoduyla silikotungstik asit (STA) ve tungstofosforik asit kütlece % 5-25 oranında yüklenmiştir.
 4. Doktora tezi kapsamında STA içerikli silika-bakır mikroküre katalizörleri de modifiye edilmiş mikroenkapsilasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Mikroküre katalizörleri de “çekirdek-kabuk” yapısındadır. Katalizörlerin çekirdek kısmı metanol sentezi için aktif metal olan bakır metalini içerirken kabuk kısmı silika yapısından oluşmaktadır. Ayrıca bu katalizörlere de yüzey asidelerinin artırılması için benzer şekilde emdirme metoduyla silikotungstik asit (STA) kütlece % 5-25 oranında yüklenmiştir.
 5. Çalışmada metanol dehidrasyon katalizörü olarak kullanılmak üzere TPA içerikli mezogözenekli HZSM-5 katalizörleri de hidrotermal yöntem ile hazırlanmıştır. HZSM-5 katalizörlerinin yapısındaki Bronsted asit sitelerinin baskın hale getirilmesi için katalizör yapısına emdirme yöntemiyle kütlece % 5-25 tungstofosforik asit (TPA) yüklenmiştir.

4.1.1. Metanol sentez katalizörleri

Metanol sentez katalizörleri birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu yöntem Çelik ve arkadaşlarının (2013), yaptığı çalışma dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir [31]. Birlikte çöktürme yöntemi beş basamaktan oluşmaktadır; sentez çözeltisinin hazırlanması, yaşlandırma, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleridir. Hazırlanan metanol sentez katalizörlerinin metal içeriklerine karar verilirken ticari bakır içerikli HifuelR-120 katalizörü temel alınmıştır. Hazırlanan katalizörlerin metal içerikleri ve katalizörlerin isimlendirilmesi Çizelge 4.1’de verilmiştir. Ayrıca metanol sentez katalizörlerinin birlikte çöktürme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi Şekil 4.1’de verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

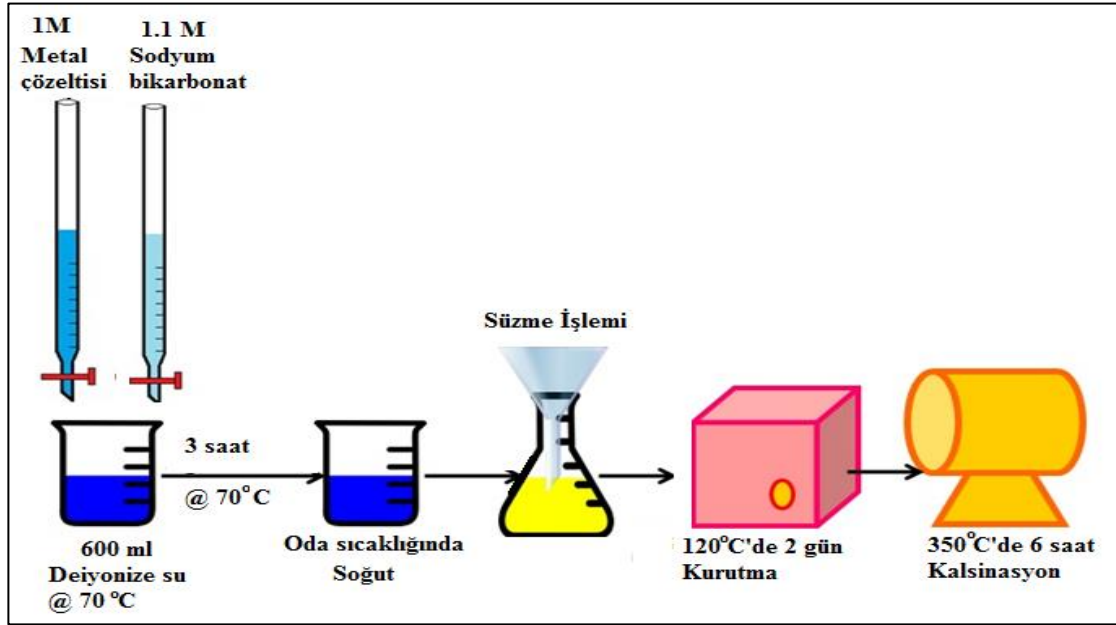
- Metal (Bakır, Çinko, Alüminyum, Zirkonyum ve Seryum) Kaynakları: Bakır (II) Nitrat Trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Sigma Aldrich), çinko nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Sigma Aldrich), alüminyum nitrat nonohidrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Sigma Aldrich), zirkonyum nitrat monohidrat ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Sigma Aldrich) ve Seryum (III) Nitrat Hekzahidrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Sigma Aldrich)
- Çözücü: Deiyonize su (Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems adlı cihazdan elde edilmiştir.)
- Çöktürücü Reaktif: Sodyum Karbonat (Na_2CO_3 - Merck)

Sentez basamakları

- 1 M ve 100 ml olacak şekilde sentez çözeltisi, Çizelge 4.1’de verilen metal molar oranlarında ve istenilen metal karışımları ile hazırlanır.
- Hazırlanan çözeltiye 1,1 M sodyum bikarbonat (çöktürücü) çözeltisi damla damla eklenir.
- Elde edilen karışım 70°C ’de 3 saat karıştırılarak yaşlandırma işlemi gerçekleştirilir.
- 70°C ’deki çözelti bir gece oda sıcaklığına kadar soğuması için bırakılır.
- Çözelti içerisindeki katı partiküllerin ayrılması için süzme işlemi gerçekleştirilir. İlk süzme işlemi sonrası toplanan katı numuneler yarım saat 100 ml deionize su ile oda sıcaklığında karıştırılır ve elde edilen çözelti tekrardan süzülür.
- Süzme işleminin sonrasında toplanan numuneler 2 gün 120°C ’de etüvde kurutulur ve kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Kalsinasyon işlemi tüp fırında ($1^\circ\text{C}/\text{dakikalık}$ artış hızıyla) 350°C ’de kuru hava ortamında 6 saat gerçekleştirilir.

Çizelge 4.1. Farklı metal molar oranlarında hazırlanan metanol sentez katalizörleri

Katalizör	Cu (%)	Zn (%)	Zr (%)	Al (%)	Ce(%)
CZA:631	60	30	-	10	-
CZA:613	60	10	-	30	-
CZZ:631	60	30	10	-	-
CZZ:613	60	10	30	-	-
CZCe:631	60	30	-	-	10



Şekil 4.1. Metanol sentez katalizörlerinin birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmesi

Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan metanol sentez katalizörleri, aktivite test çalışmalarından önce H_2 gazı varlığında $300^\circ C$ sıcaklıkta 1 saat indirgenir. Böylece metanol sentez reaksiyonu için aktif faz olan metalik bakır (Cu^0) elde edilir.

4.1.2. Silikotungstik asit (STA) ve tungstofosforik Asit (TPA) içerikli metanol sentez katalizörleri

Sentez gazından doğrudan dimetil eter sentezi reaksiyonunda çift fonksiyonlu (hem metanol sentez hem de metanol dehidrasyon katalizörleri) katalizörlerin kullanılması gereklidir. Metanol sentez katalizörü bakır içerikli malzemelerden oluşurken metanol dehidrasyon katalizörünün ise yüksek yüzey asiditesine sahip olması gerekmektedir.

Doktora tez çalışması kapsamında çift fonksiyonlu katalizörler ilk olarak metanol sentez katalizörlerine emdirme yöntemiyle heteropoli asitlerin yüklenmesiyle hazırlanmıştır. Emdirme yöntemi, asit kaynağının deiyonize su içerisinde çözülerek destek malzemesinin yapısına ilave edilmesine dayanan bir yöntemdir. Metanol sentez katalizörüne, silikotungstik asit ve tungstofosforik asitlerin emdirme yöntemi ile yüklenmesi ile malzemelerin yüzey asitlikleri artırılmıştır. Böylece dimetil eter sentezi için uygun katalizörler elde edilmiştir.

Silikotungstik asit, metanol sentez katalizörlerine kütlece %5, 10, 25 ve 30 oranlarında yüklenmiş ve katalizörler sırasıyla 5STA@CZA:631, 10STA@CZA:631,

25STA@CZA:631 ve 30STA@CZA:631 şeklinde adlandırılmıştır. Ayrıca tungustofosforik asit ise kütlece %5, 10 ve 25 oranında yüklenmiş ve sentezlenen katalizörler sırasıyla 5TPA@CZA:631, 10TPA@CZA:631 ve 25TPA@CZA:631 olarak isimlendirilmiştir.

STA veya TPA içerikli metanol sentez katalizörlerinin sentezi sırasında kullanılan kimyasallar ile sentez basamakları aşağıda verilmiştir.

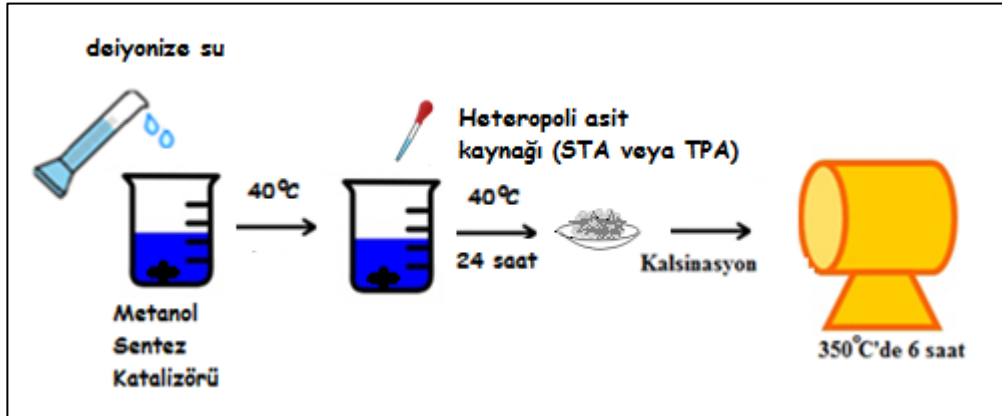
Kullanılan kimyasallar

- Saf metanol sentez katalizörü (HifuelR-120, CuO/ZnO/Al₂O₃, CuO/ZnO/ZrO₂)
- Çözücü: Deiyonize su (Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems adlı cihazdan elde edilmiştir.)
- Silikotungstik asit kaynağı: H₄[Si(W₃O₁₀)₄] · xH₂O – Sigma Aldrich
- Tungstofosforik asit kaynağı: H₃PW₁₂O₄₀ · xH₂O - Merck

Sentez basamakları

- Metanol sentez katalizöründen bir gram (1 gr.) alınır ve deionize su ile karıştırılarak heterojen bir karışım elde edilir.
- Karışım magnetik karıştırıcı ısıtıcı kullanılarak 40 °C'ye ısıtılır.
- İstenilen miktardaki heteropoli asit kaynağı (STA veya TPA) saat camında deiyonize suda çözünür
- Asit çözeltisi, metanol sentez katalizörü üzerine damla damla eklenir.
- 40 °C'de 24 saat karıştırılan çözeltinin suyu bu süre içerisinde uzaklaştırılır ve çözelti kurutulur.
- Elde edilen heteropoli asit içerikli numune 350 °C'de 6 saat kuru hava ortamında kalsine edilir. Katı asitlerin metanol sentez katalizörüne emdirme prosedürü Şekil 4.2'de şematik olarak gösterilmiştir.
- Heteropoli asit içerikli katalizörler, sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonunda test edilmeden önce 300 °C' de H₂ ile 1 saat indirgenmiştir.

STA veya TPA içerikli metanol sentez katalizörlerinin sentezinin şematik gösterimi Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Metanol sentez katalizörüne heteropoli asitin (TPA veya STA) emdirme yöntemi ile yüklenmesi

4.1.3. Heteropoli asit içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin sentezi

Doktora tezi kapsamında sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonu için STA içerikli yeni nesil çift fonksiyonlu katalizörler geliştirilmiştir. Hazırlanan çift fonksiyonlu katalizörler çekirdek-kabuk (“core-shell”) malzemesi yapısındadır. Çekirdek-kabuk yapısındaki malzemeler, çekirdek malzemesinin bir başka malzeme olan kabuk malzemesi ile kaplanmasıyla oluşmaktadır. Çekirdek-kabuk yapısındaki malzemeler çekirdek ya da kabuk malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini taşıyabilmekte veya bu malzemelerden oldukça farklı özelliklere sahip olabilmektedir. Çekirdek malzemesine kabuk malzemesinin kaplanması ile malzemelerin kimyasal ve termal kararlılığı artırılabilir ve yeni nesil bir malzeme oluşturulabilir.

Çalışma kapsamında hazırlanan çekirdek-kabuk yapıları malzemelerin, çekirdek kısmını metanol sentez katalizörleri oluşturmaktadır. Metanol sentez katalizörü olarak ticari bakır içerikli HifuelR-120 ve birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan CZA:631 katalizörleri kullanılmıştır. Katalizörün kabuk kısmını ise metanol dehidrasyon katalizörü olarak kullanılan gama alümina oluşturmaktadır. Gama alümina, yüksek yüzey asitliğine, yüksek yüzey alanına ve tek tip gözenek çap dağılımına sahip mezogözenekli bir malzemedir. Çift fonksiyonlu katalizörlerin sentezinde gama alümina katalizörünün hazırlanma metodu olan hidrotermal yöntem (EISA yöntemi: "evaporation-induced self assembly") kullanılmıştır [66].

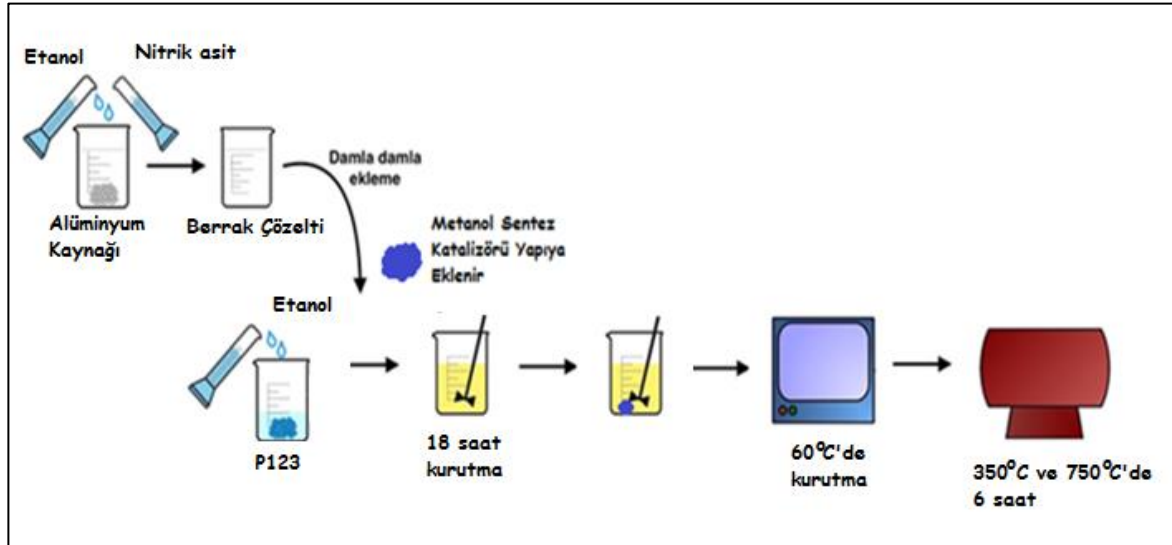
Çift fonksiyonlu katalizörlerinin sentezi sırasında kullanılan kimyasallar ile sentez basamakları aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

- Metanol sentez katalizörü (HifuelR-120 veya CZA:631)
- Alümina kaynağı: Alüminyum triizopropilat, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$, Merck
- Çözücü: Etanol, Merck
- Asit kaynağı: Nitrik asit (%65), HNO_3 , Merck
- Yüzey aktif madde: Üçblok kopolimer Pluronic 123 (PEG-PPG-PEG , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}.\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), Sigma-Aldrich

Sentez basamakları

- Alümina kaynağı etanol ile çözülür ve daha sonra karışıma nitrik asit ilave edilir. Elde edilen çözelti 6 saat oda sıcaklığında karıştırılır ve berrak bir çözelti elde edilir (Çözelti 1).
- Ayrı bir beherde Pluronic P123, etanol içerisinde oda sıcaklığında karıştırılarak çözülür (Çözelti 2).
- Daha sonra çözelti 1, çözelti 2'ye damla damla ilave edilir.
- EISA yöntemiyle sentezlenen alümina katalizörü tam olarak 1 gram olmaktadır. Bu nedenle metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörlerinin kütlece oranının 1:1 olması istendiğinden karışıma kalsine edilmiş 1 gram metanol sentez katalizörü eklenir.
- Hazırlanan heterojen karışım 18 saat karıştırılmaya bırakılır. Daha sonra çözelti 60 °C fırında 2 gün kurutulmaya konur.
- Kurutuma sonrası elde edilen katı numune kuru hava ortamında kalsine edilir. Kalsinasyon sıcaklığının katalizör yapısına etkisinin araştırılması için malzemeler 350 °C ve 750 °C'de 6 saat kalsine edilmiştir.
- Çift fonksiyonlu katalizörler sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonunda test edilmeden önce 300 °C' de H_2 ile 1 saat indirgenmiştir.



Şekil 4.3. Çekirdek-kabuk katalizörlerin hazırlanması

Hazırlanan çift fonksiyonlu katalizörlerin yüzey asiditelerinin artırılması için katalizör yapısına emdirme yöntemiyle tungstofosforik asit ve silikotungstik asit kütlece %5, %10 ve %25 oranlarında yüklenmiştir. Emdirme yöntemiyle heteropoli asitin katalizör yapısına yüklenme yöntemi ve bu yöntemde kullanılan kimyasallar aşağıda anlatılmıştır.

Kullanılan kimyasallar

- Saf çift fonksiyonlu katalizör
- Çözücü: Deiyonize su (Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems adlı cihazdan elde edilmiştir.)
- Silikotungstik asit kaynağı: $H_4[Si(W_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$, Sigma Aldrich
- Tungstofosforik asit kaynağı: $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, Merck

Sentez basamakları

- Çekirdek-kabuk yapısındaki çift fonksiyonlu katalizörden bir gram (1 gr.) alınır ve deionize su ile karıştırılarak heterojen bir karışım elde edilir ve karışım 40 °C'ye ısıtılır.
- İstenilen miktardaki silikotungstik asit ayrı bir kaptaki deiyonize suda çözünür
- Asit çözeltisi, metanol sentez katalizörü üzerine damla damla eklenir ve 40 °C'de 24 saat karıştırılarak çözeltinin suyunun buharlaşması sağlanır.
- Elde edilen heteropoli asit içerikli numune 350 °C'de 6 saat kuru hava ortamında kalsine edilir.

- Heteropoli asit içerikli katalizörler, sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonunda test edilmeden önce 300 °C’ de H₂ ile 1 saat indirgenmiştir.

Heteropoli asit içerikli çift fonksiyonlu katalizörler, adlandırılırken katalizör yapısındaki metanol sentez / metanol dehidrasyon katalizörünün içeriği, kalsinasyon sıcaklığı ve yüklenen heteropoli asit türü ve miktarı kullanılmıştır. Örnek olarak 5STA@Hifuel-EMA-750 katalizörü, yapısında metanol sentez katalizörü olarak HifuelR-120 ve metanol dehidrasyon katalizörü olarak EISA yöntemiyle hazırlanan mezogözenekli alümina katalizörünü içermektedir. Hazırlanan katalizör 750 C’de kalsine edilmiştir ve kütlece %5 STA içermektedir.

4.1.4. Silikotungstik asit içerikli mikro küre katalizörlerin sentezi

Doktora çalışması kapsamında son olarak modifiye edilmiş mikroenkapsülasyon yöntemi kullanılarak bakır-silika mikroküre katalizörleri kullanılmıştır. Mikroküre katalizörleri, çekirdek-kabuk yapısında bulunan çift fonksiyonlu malzemelerdir. Mikroenkapsülasyon yönteminde aktif metal olarak kullanılan maddenin mikro küre içine yerleştirilmesi ile yeni malzemelerin sentezi sağlanmaktadır. Çalışmada, bakır-silika mikroküre katalizörleri sentezlenmiştir. Metanol sentez katalizörü olarak düşünülen bakır içeriği mikroküre katalizörün çekirdek kısmını oluştururken, silika yapısı kabuk kısmını oluşturmaktadır.

Mikroküre katalizörlerin sentezinde silika kaynağı olarak tetra etil orto silikat (TEOS) kullanılmıştır. TEOS’un silikata dönüşmesi ardışık olarak gerçekleşen hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile mümkün olmaktadır. Bu reaksiyonlar katalizör varlığında gerçekleşen reaksiyonlar olduğu için sentez sırasında TEOS ile birlikte çözeltiye katalizör amonyak eklenecek ve silika içerikli mikrokürelerin oluşumunu sağlamaktadır.

Silika ve bakır içerikli mikroküre katalizörlerin sentezinde kullanılan kimyasallar ve detaylı sentez yöntemi aşağıda verilmiştir [58].

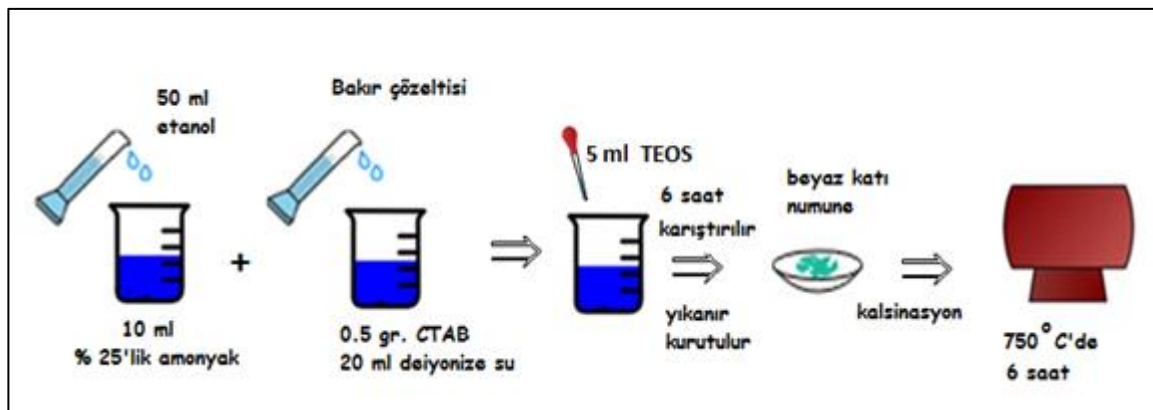
Kullanılan kimyasallar

- Bakır kaynağı: Bakır nitrat trihidrat Cu(NO₃)₂.3H₂O, Merck
- Silika kaynağı: Tetra Etil Orto Silikat (TEOS), Sigma Aldrich

- Yüzey aktif madde: Setil trimetil amonyum bromür (CTMAB), Merck
- Etanol, Merck
- %25'lik Amonyak çözeltisi, Merck
- Deiyonize su (Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems adlı cihazdan elde edilmiştir.)

Sentez basamakları

- Mikroküre katalizörlerin sentez aşamalarında ilk olarak %25'lik amonyak (10 ml) ve etanol (50 ml) karıştırılır ve homojen bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Elde edilen homojen çözelti yağ fazını oluşturmaktadır.
- Farklı bir beherde çekirdek kısmını oluşturacak metanol sentez katalizörünün temel metalleri bakır kaynağı ile 0.5 g yüzey aktif madde (CTAB) deiyonize suda çözünür. Elde edilen çözelti su fazıdır.
- Sonrasında su fazı yağ fazına eklenir.
- Oluşan karışım içerisinde TEOS damla damla eklenir ve çözelti karıştırılmaya devam edilir.
- Altı saat sonunda alınan çözelti yıkanır ve kurutulur. Sentezlenen toz malzeme, kuru hava altında 350 °C'de 6 saat kalsine edilir.



Şekil 4.4. Mikroküre katalizörlerin sentez yöntemi

Sentez gazından doğrudan DME sentezi için en önemli parametre metanol dehidrasyon katalizörünün yüzey asiditesidir. Bu çalışma da mikroküre katalizörünün yapısına emdirme yöntemiyle silikotungstik asit kütlece %5 ve 25 arasında yüklenmiştir. Hazırlanan silika bakır içerikli mikroküre katalizörleri SCMK olarak adlandırılırken heteropoli asit içerikli

katalizörler ise 5STA@SCMK ve 25STA@SCMK olarak adlandırılmıştır. Emdirme yönteminin basamakları aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

- Silika bakır içerikli mikroküre katalizörler
- Asit kaynağı: Silikotungstik asit (STA), (Sigma Aldrich)
- Deiyonize Su (Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems adlı cihazdan elde edilmiştir.)

Sentez basamakları

- Silika bakır içerikli destek malzemesinden istenilen miktarda alınarak üzerine deiyonize su ilave edilir. Elde edilen heterojen karışım manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 40 °C’de karıştırılır.
- Asit kaynağı (STA) deiyonize su ile çözünerek elde edilen çözelti destek malzemesi üzerine eklenir ve çözelti 24 saat karıştırılmaya bırakılarak suyun tamamen uçması sağlanır.
- Beherden alınan katı numune kuru hava altında 350 °C’de 6 saat kalsine edilir ve STA içerikli mikroküre katalizörleri elde edilir.
- STA içerikli mikroküre katalizörleri sentez gazından doğrudan DME reaksiyonunda kullanılmadan önce 300 °C’de H₂ ile 1 saat indirgenmiştir.

4.1.5. Tungstofosforik asit içerikli hiyerarşik HZSM-5 katalizörlerinin sentezi

Doktora tez çalışması metanol dehidrasyon katalizörü olarak hiyerarşik HZSM-5 katalizörleri değiştirilmiş buhar destekli kristalizasyon (SAC) yöntemi ile hazırlanmıştır. Sentez yönteminde yüzey aktif madde olarak P123, silika kaynağı olarak TEOS ve alümina kaynağı olarak alüminyum izopropoksit kullanılmıştır. Hiyerarşik HZSM-5 katalizörlerinin sentezinde kullanılan kimyasallar ve detaylı sentez yöntemi aşağıda verilmiştir

Kullanılan kimyasallar

- Alümina kaynağı: Alüminyum triizopropilat, Al[OCH(CH₃)₂]₃, Merck

- Silika kaynağı: Tetra Etil Orto Silikat (TEOS), Sigma Aldrich
- Yüzey aktif madde: Üçblok kopolimer Pluronic 123 (PEG-PPG-PEG, $C_3H_6O.C_2H_4O$, Sigma-Aldrich
- Tetrapropilamonyum hidroksit, TPAOH, Sigma Aldrich

Sentez basamakları

- 1.04 g. Pluronic P123 (Sigma-Aldrich), 2.6 g tetraetilortosilikat (TEOS, Sigma-Aldrich) ve 0.127 g alüminyum izopropoksit (Sigma-Aldrich) oda sıcaklığında 40 ml deiyonize su içinde çözülür. Elde edilen çözeltinin Si/Al molar oranı 30 olarak belirlenmiştir
- Çözeltiye tetrapropilamonyum hidroksit çözeltisi damla damla ilave edilir ve 1 saat karıştırılır.
- Hazırlanan çözelti, 24 saat karıştırılır ve jel formundaki çözelti otoktova alınarak 3 gün boyunca 175 ° C'de hidrotermal senteze bırakılır.
- Hidrotermal sentezin sonunda elde edilen çözelti süzülür ve deiyonize suyla 3 kez yıkanır.
- Elde edilen katı numune 24 saat boyunca 110 ° C'de kurutulur ve daha sonra kuru hava altında 600 °C'de 6 saat kalsine edilir.

HZSM-5 katalizörüne, tungstofosforik asit (TPA), emdirme yöntemi ile kütlece %5, 10 ve 25 olacak şekilde yüklenmiştir. Hazırlanan katalizörler 5TPA@HZSM-5, 10TPA@HZSM-5 ve 25TPA@HZSM-5 olarak adlandırılmıştır. Emdirme yönteminin basamakları aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

- Sentezlenen HZSM-5 katalizörü
- Asit kaynağı: Tungstofosforik asit kaynağı: $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, Merck
- Deiyonize Su (Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems adlı cihazdan elde edilmiştir.)

Sentez basamakları

- HZSM-5 malzemesinden istenilen miktarda alınarak üzerine deiyonize su ilave edilir. Nihai çözelti manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 40 °C'de karıştırılır.

- Asit kaynağı deiyonize su ile çözünerek elde edilen çözelti destek malzemesi üzerine eklenir ve çözelti 24 saat karıştırılmaya bırakılarak suyun tamamen uçması sağlanır.
- Beherden alınan katı numune kuru hava altında 350 °C’de 6 saat kalsine edilir ve TPA içerikli HZSM-5 katalizörleri elde edilir.

4.2. Katalizörlerin Karakterizasyon Analizleri

Doktora tez kapsamında sentezlenen katalizörlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için reaksiyon öncesi X-ışını kırınım analizi (XRD), N₂ adsorpsiyon desorpsiyon analizi, piridin adsorplanmış numunelerin DRIFT analizi, FTIR analizi, Sıcak Programlı İndirgeme analizi (TPR) Taramalı Elektron Mikroskopisi ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM ve EDS) Endüktif Eşlenmiş Plazma ve Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca numunelerin reaksiyon sonrası termogravimetrik analizleri (TGA/DTA) de yapılmıştır. Katalizörlerin karakterizasyon analizi sonuçları “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir.

4.2.1. X-ışını kırınım difraktometresi (XRD)

Toz numunelerin, X-ışını kırınım analizleri malzemelerin kristal yapısı ve kristal boyutlarının belirlenebilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Numuneye gönderilen belirli dalga boyundaki X-ışını, kristal örgü düzlemi ile θ açısı yapar ve aynı açıyla geri yansır. Yansıma açısı (θ) ile kristal örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında Bragg yasası adı verilen bir bağıntı vardır.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ (Bragg yasası)} \quad (4.1)$$

Burada;

d: Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe

θ : Yansıma açısı

λ : Dalga boyu

n: Analizde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan bir sabit (XRD desenlerinin yorumlanması esnasında 1,0 olarak kabul edilmiştir.)

Bu eşitlikten yararlanılarak, her kristal örgü için d değeri olarak isimlendirilen kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe bulunur. XRD analizi sonucunda her bir kristaldeki d değeri, 2θ açısı ile bağlantılı olarak pik verir.

Malzemelerin kristal boyutunu belirlemek için Scherrer yasası (Eş 4.2) kullanılmaktadır.

$$L = n\lambda B_{\text{gerçek}} \cos\theta \quad (4.2)$$

Burada;

L: Kristal boyutu

n: XRD analizinde kullanılan cihazlara ve çalışılan numuneye bağlı olan bir sabit (XRD desenlerinin yorumlanmasında 0,89 olarak kabul edilmiştir.)

λ : Dalga boyu

Bgerçek: XRD desenindeki metala ait en yüksek pikin yarısının genişliği (“Full width at half maximum”, FWHM)

θ : Kırınım açısı

Çalışma kapsamında sentezlenen numunelerin XRD analizleri, ODTÜ Merkez Laboratuvarı’nda bulunan Rigaku Ultima-IV difraktometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çekimler düşük açı (0.1-10, 1°/dk çekim hızında) ve yüksek açı (10-90, 2°/dk çekim hızında) bölgelerinde gerçekleştirilmiştir.

4.2.2. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon (fizisorpsiyon) analizi

Numunelerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon (fizisorpsiyon) analizi ile sentezlenen katalizörlerin yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve gözenek hacmi belirlenmiştir. Malzemelerin azot fizisorpsiyon analizleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği

Bölümü’nde bulunan “QuantoChrome-Autosorb-1C Cihazı” ile gerçekleştirilmiştir. Analize başlamadan önce numunelerin gözeneklerindeki nemin uzaklaştırılması için numuneler 3 saat 120°C’de bekletilerek degaz (gaz giderme) işlemi gerçekleştirilmiştir. Degaz işlemi tamamlandıktan sonra numunenin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi gerçekleştirilir.

4.2.3. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizi

Metanol sentez reaksiyonunda, katalizör içerisindeki bakırın, metalik formu (Cu⁰) aktiftir. Bu nedenle, hazırlanan katalizörlerin yapısındaki bakırın indirgenme sıcaklığının belirlenmesi için TPR analizi kullanılmıştır. TPR analizi Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Chembet 3000 cihazı ile yapılmıştır.

4.2.4. Piridin adsorplanmış numunelerin FTIR (DRIFTS) analizi

Katalizörlerin yapısında bulunan Lewis ve Bronsted asit sitelerinin tayini için DRIFTS analizi gerçekleştirilmiştir. Piridin adsorplanmış numunelerin DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) analizleri ODTÜ Kimya Mühendisliği Kinetik Laboratuvarı’nda bulunan “Perkin Elmer Spectrum One” cihazı ile yapılmıştır. Numuneler önce 110°C fırında 12 saat kurutulmuştur. Analizde önce piridinsiz numunelerin daha sonra piridin eklenip 2 saat, 40°C sıcaklıkta kurutulan numunelerin spektrumları çekilmiştir. Piridin eklenmeyen numunelerin spektrumlarından piridin eklenen numunelerin spektrumları çıkarılarak katalizördeki asit bölgelerinin pikleri elde edilmiştir.

4.2.5. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDS)

Sentezlenen malzemelerin yüzey morfolojilerinin ve yapılarındaki elementlerin miktarlarının belirlenmesi için SEM-EDS analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı’nda bulunan QUANTA 400F Field Emission cihazı ile yapılmıştır.

4.2.6. Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS)

Heteropoli asit içerikli numunelerin gerçek asit yüzdeleri belirlenmesi ve hazırlanan sentez çözeltisindeki yüzdesi ile uyumlu olup olmadığının belirlenmesi amacıyla ICP-MS analizleri

yapılmıştır. ICP-MS analizi, ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer DRC II model ICP-MS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.7. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR analizi)

FT-IR analizi katalizörlerin kimyasal analizinde, moleküler yapıların karakterizasyonu ve bağların tespitinde kullanılmaktadır. Analize başlamadan önce numuneler, 3 saat 40°C'de etüvde bekletilmiştir. FT-IR analizi, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan JASCO FT/IR-4000 model analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.8. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Reaksiyon sonrası kullanılmış katalizörlerin yüzeyinde oluşan karbon miktarının belirlenmesi için termal gravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır. TGA analizi, ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Shimadzu TA-60 WS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TGA analizi kuru hava ortamında 25-900 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır.

4.2.9. X-Işını fotoelektron spektrometresi (XPS analizi)

X-Ray fotoelektron Spektroskopisi, katalizörlerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılan bir analiz tekniğidir. XPS analizinde, katı numuneleri uyaran bir X-ışını kullanarak fotoelektronların saçılmasını sağlar. Analiz ODTÜ Merkez Laboratuvarında bulunan VersaProbe cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.10. Kenar yapısı yakın X-ışını soğurma (XANES) analizi

Kenar yapısı yakın X-ışını soğurma (XANES) analizi hazırlanan numunelerin yapılarında bakır metalinin kimyasal durumlarının (Cu^0 , Cu(I)O , Cu(II)O) belirlenmesi için kullanılmıştır. Analiz Ürdün'de SESAME (Synchrotron-light for Experimental Science and Applications in the Middle East) Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. SESAME, 2.5 GeV enerjili sinkrotron ışınım kaynağıdır ve proton hızlandırıcılara dayalı araştırma yapmak için 2003 yılında ÜRDÜN'de faaliyete geçirilmiştir.

Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörler ve gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları Çizelge 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6’da verilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen sonuçlar “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir.

Çizelge 4.2. Doktora tez çalışması kapsamında hazırlanan metanol sentez katalizörleri ve heteropoli asit içerikli HifuelR-120 katalizörleri

Numune Adı	BET	XRD	SEM	TPR	ICP- MS	DRIFTS
Metanol Sentez Katalizörleri						
HifuelR-120 (ticari)	√	√				√
CZA:631	√	√	√	√	√	√
CZA:613	√	√	√			
CZZ:631	√	√		√		
CZZ:613	√	√				
CZCe:631	√	√				
TPA veya STA İçerikli ticari HifuelR-120 Katalizörleri						
5TPA@HifuelR-120	√	√				
10TPA@HifuelR-120	√	√				
25TPA@HifuelR-120	√	√				
5STA@HifuelR-120	√	√				
10STA@HifuelR-120	√	√				
25STA@HifuelR-120	√	√				

STA içerikli katalizörler italik formda yazılırken, TPA içerikli numuneler normal fontta verilmiştir.

Çizelge 4.3. Doktora tez çalışması kapsamında hazırlanan heteropoli asit içerikli mikroküre katalizörleri

Numune Adı	BET	XRD	SEM	TPR	FT-IR	DRIFTS
SCMK	√	√	√		√	√
5STA@SCMK	√	√	√		√	√
10 STA@SCMK	√	√	√		√	√
25 STA@SCMK	√	√	√		√	√

Çizelge 4.4. Doktora tez çalışması kapsamında birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan heteropoli asit içerikli sentezlenen metanol sentez katalizörleri

Numune Adı	BET	XRD	SEM	TPR	ICP- MS	DRIFTS
5TPA@CZA:631	√	√	√	√	√	√
5TPA@CZA:613	√	√				√
10TPA@ CZA:631	√	√			√	√
25TPA@ CZA:631	√	√		√	√	√
5TPA@CZA:613	√	√				
5TPA@CZZr:631	√	√				
5TPA@CZZr:613	√	√				
5STA@CZA:631	√	√	√		√	√
10STA@ CZA:631	√	√				√
25STA@ CZA:631	√	√			√	√
5STA@CZZr:631	√	√				

Çizelge 4.5. Doktora tez çalışması kapsamında hazırlanan heteropoli asit içerikli çift fonksiyonlu katalizörler

Numune Adı	BET	XRD	SEM	TPR	ICP- MS	DRIFTS
Hifuel-EMA-750		√				√
Hifuel-EMA-350		√				√
5TPA@ Hifuel-EMA						
10TPA@ Hifuel-EMA						
25TPA@ Hifuel-EMA						√
5STA@ Hifuel-EMA						
10STA@ Hifuel-EMA						
25STA@ Hifuel-EMA						√
CZA:631-EMA	√	√				√
5STA@CZA:631-EMA	√	√				
25STA@CZA:631-EMA	√	√				√

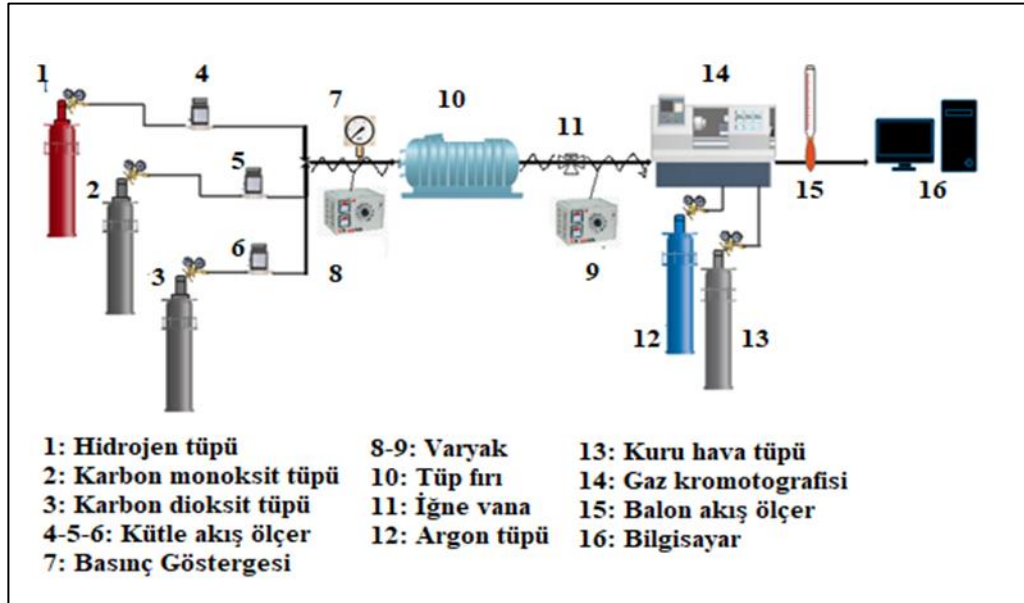
Çizelge 4.6. Doktora tez çalışması kapsamında hazırlanan mezogözenekli HZSM-5 katalizörleri

Numune Adı	BET	XRD	SEM	TPR	FT-IR	DRIFTS
HZSM-5	√	√				√
5STA@HZSM-5	√	√				√
10STA@HZSM-5	√	√				√
25STA@HZSM-5	√	√				√

4.3. Sentez Gazından Metanol/DME Reaksiyon Sistemi

Doktora tez çalışması kapsamında sentez gazından metanol/DME üretiminin gerçekleştirildiği yüksek basınca dayanıklı sürekli akışlı dolgulu kolon reaktör sistemi Gazi Üniversitesi Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarları'na kurulmuştur. Deney sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.5'te verilmiştir. Reaksiyon sistemi üç kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısım, reaktant gazlarından ve gaz akışlarının ayarlandığı kütle akış ölçerlerden (1-3) oluşmaktadır. İkinci kısım, hazırlanan katalizörlerin yerleştirildiği reaktör, reaktörün ısınmasını sağlayan tüp fırını (10) ve hatların ısınmasını sağlayan varyakları (8-9) içerirken üçüncü kısım reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin ve reaksiyona girmeyen reaktantların toplam akışının belirlendiği sabun akış ölçerden (15), ürünlerin ve reaksiyona girmeyen reaktantların analizlerin gerçekleştiği gaz kromatografinden (14) ve analiz sonuçlarının alındığı bilgisayardan (16) oluşmaktadır.

Yüksek basınca dayanıklı reaksiyon sisteminin kurulumunda; iğne vana, açma kapama vanası, tek yönlü vana gibi akış kontrolünü sağlamaya yönelik vanalar, sistem hatlarının ısıtılabilmesi için varyak ve ısıtıcı bantlar, sistem basıncının ölçülmesinde kullanılacak basınç göstergesi, tüp fırın, CO ve H₂ besleme gazları ile bu gazlara özel yüksek basınca dayanıklı regülatörler, CO ve H₂'ye ait kütle akış ölçerler, reaksiyon sonuçlarının analizinde kullanılmak üzere gaz kromatograf (GC) cihazı ve bu cihazın çalıştırılmasında kullanılan Argon ve kuru hava gazları ile bu gazlara ait regülatörler kullanılmıştır. Sisteme ait her bir ekipman 1/4 inç'lik paslanmaz çelik boru hattı ve bağlantı elemanları ile birleştirilmiştir.



Şekil 4.5. Sentez gazından doğrudan yöntemle DME/metanol üretiminin gerçekleştirildiği reaksiyon sisteminin şematik gösterimi

Besleme (CO , CO_2 ve H_2) gazları basınçlı tüplerden, yüksek basınca dayanıklı regülatörler yardımı ile sisteme gönderilmiş ve reaktantların akış hızları, yüksek basınca dayanıklı kütle akış ölçerler kullanılarak ayarlanmıştır. Reaktör olarak yüksek basınca dayanıklı $\frac{1}{4}$ 'lük çelik boru kullanılmış ve reaktör, reaksiyonun sabit sıcaklıkta gerçekleşmesinin sağlandığı sıcaklık kontrollü tüp fırının içerisine yerleştirilmiştir. Tüp fırın öncesindeki ve tüp fırın sonrasındaki hat varyaklar ve ısıtıcı bantlar yardımıyla 200°C 'lik ön ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Böylece reaksiyondan çıkan ürünlerin (oda şartlarında sıvı olan metanol, su gibi yan ürünlerin) gaz halde gaz kromatografi cihazına gönderilebilmesi sağlanmıştır. Tüp fırın sonrasındaki iğne vana ile sistemin basınçlandırılması ve gaz akışının kontrolü için kullanırken reaktanların çıkıştaki akışlarının ölçülmesi için balon akış ölçer yerleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası ürünlerin ve reaksiyona giremeyen reaktantların analizi ise sisteme online olarak bağlı olan, PorapakQ kolon ve termal iletkenlik detektörüyle (TCD) donatılmış Agilent 6890N gaz kromatografisi ile gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografisinde taşıyıcı gaz olarak ($5\text{ atm'de } 38\text{ ml/dk}$ akış hızı) argon kullanılmıştır. GC programında fırının başlangıç sıcaklığı 38°C 'dir. Program başladığında bu sıcaklıkta 5 dakika beklenilerek gaz ürünlerin ve reaktantların çıkması beklenmektedir. Daha sonra program 3°C/dk ısıtma hızı ile sıcaklık 120°C 'ye yükseltilmekte ve bu sürede yan ürün olarak oluşan ve kaynama noktası (120°C 'nin altında olan) sıvı ürünler görülmektedir. Programın son aşamasında sıcaklık 120°C 'den 140°C 'ye 20°C/dk ısıtma hızı ile yükseltilmekte ve 6,6 dakika analiz edilmekte ve gaz kromatografisinden ana ürünler dimetil eter/metanol verileri alınmaktadır.

Toplam analiz süresi (gaz kromatografi cihazının 140 °C'den 38 °C'ye düşme süresi de dahil edildiğinde) 50 dakikadır. Gaz kromatografi cihazının sıcaklık programı Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Gaz kromatografi cihazının sıcaklık programı

Başlangıç Sıcaklığı, °C	Bekleme Süresi, dk	Sıcaklık Artış Hızı, °C/dk	Son Sıcaklık, °C
38	5	-	38
38	0,1	3	120
120	6,6	20	140

Sentez gazından metanol/dimetil eter reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin (CH₄, CO₂, DME, CH₃OH) ve reaktantın (CO, CO₂) piklerinin kromatogramda yerlerinin belirlenmesi için gaz kromatografinin kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon faktörlerinin belirlenmesi amacıyla reaktant ve ürünlerin saf halleri kullanılmıştır. Kalibrasyon analizleri üç kez tekrar edilmiş ve gaz kromatogramından alınan değerlerin ortalama değerleri kullanılmıştır ve kalibrasyon faktörleri (β) hesaplanmıştır. Gazların kalibrasyon faktör değeri hesaplanırken $\beta_{CO} = 1,0$ olarak kabul edilerek hesaplama yapılmıştır. Kalibrasyon faktörlerinin bulunması için yapılan hesaplamalar detaylı olarak EK-1'de verilmiştir. Reaktant ve her bir ürün için bulunan kalibrasyon faktörü değerleri ve alıkonma süreleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Reaktant ve ürünlerin gaz kromatografisinde alıkonma süreleri ve kalibrasyon faktörleri

Bileşikler	Gazların Alıkonma Süresi, dk	Kalibrasyon Faktörü, β
H ₂	1,2	0,11
CO	1,5	1,00
CH ₄	2,2	0,26
CO ₂	4,3	0,87
H ₂ O	16,3	-
MeOH	27,0	1,74
DME	28,3	0,27

Reaksiyon sistemine ait sentez gazından DME/metanol üretimi deneylerinin prosedürü aşağıda verilmiştir;

1. 0.6 gram katalizör 1/4'lük çelik borunun tam ortasına gelecek şekilde doldurulur. Katalizörler önünden ve arkasından kuvars cam yünü ile desteklenir ve böylece katalizör yatağı hazırlanmış olur.
2. Çelik boru reaktörü, tüp fırının tam orta noktasına gelecek şekilde yerleştirilir.
3. Sistemin basınçlandırılmasında inert gaz argon kullanılmaktadır. Sistemin çıkışında (gc öncesindeki) iğne vana kapatılır ve argon ile sistem istenilen reaksiyon basıncına ayarlanır.
4. Reaktantların akış hızı, basınçlandırılmış sistem şartlarında kütle akış ölçerler ile ayarlanır.
5. Gaz akış hızı ayarlandıktan sonra sistemin sonundaki iğne vana açılır ve sistemin basıncının sabit olması beklenir.
6. Reaksiyona başlamadan önce gaz kromatografi cihazı açılır. Ancak, GC açılmadan önce her zaman GC'nin gazları kuru hava ve argon gazları açılır ve akış hızları kontrol edilir.
7. Varyaklar ve ısıtıcı bantlar ile sistemin hatları (reaktör öncesi ve sonrası) 200°C'ye ısıtılır.
8. Tüp fırının sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına ayarlanır.
9. Tüp fırın reaksiyon sıcaklığına geldikten ve sistem basıncı sabit kaldıktan sonra gaz kromatografi cihazından her 50 dakikada bir analiz verileri toplanır. Toplam analiz süresi 200 dakikadır.

Katalizörlerin aktivite test sonuçları, karbon monoksit (CO) dönüşümü ve ürünlerin (dimetil eter (CH_3OCH_3), metanol (CH_3OH), metan (CH_4), karbon dioksit (CO_2)) seçicilikleri göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Karbon monoksit dönüşümü Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Karbon monoksit (CO) Dönüşümü: } X_{\text{CO}} = \frac{(\text{CO}_{\text{giren}} - \text{CO}_{\text{çıkan}})}{\text{CO}_{\text{giren}}} \quad (4.1)$$

Ürünlerin (dimetil eter (CH_3OCH_3), metanol (CH_3OH), metan (CH_4), karbon dioksit (CO_2)) seçicilikleri ise oluşan ürün miktarının reaksiyon sırasında harcanan karbon monoksit miktarına oranı olarak hesaplanmıştır. Ürünlerin seçicilik değerleri Eşitlik 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$$\text{Dimetil eter için seçicilik: } S_{\text{DME}} = \frac{2 \cdot \text{DME miktarı, mol}}{(\text{CO}_{\text{giren}} - \text{CO}_{\text{çıkan}}), \text{ mol}} \quad (4.2)$$

$$\text{Metanol için seçicilik: } S_{\text{MeOH}} = \frac{\text{MeOH miktarı, mol}}{(\text{CO}_{\text{giren}} - \text{CO}_{\text{çıkan}}), \text{ mol}} \quad (4.3)$$

$$\text{Metan için seçicilik: } S_{\text{Metan}} = \frac{\text{Metan miktarı, mol}}{(\text{CO}_{\text{giren}} - \text{CO}_{\text{çıkan}}), \text{ mol}} \quad (4.4)$$

$$\text{Karbon dioksit için seçicilik: } S_{\text{CO}_2} = \frac{\text{Karbon dioksit miktarı, mol}}{(\text{CO}_{\text{giren}} - \text{CO}_{\text{çıkan}}), \text{ mol}} \quad (4.5)$$

Karbon monoksit (CO) dönüşümü ve ürün seçiciliğinin hesaplanmasına dair örnek bir hesaplama EK-2’de verilmiştir.

Doktora tez çalışması kapsamında karbon dioksit içerikli sentez gazından metanol/dimetil eter üretim çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar ve hesaplamalar detaylı bir şekilde “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir.



5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu bölüm doktora tez çalışması kapsamında sentezlenen (Çizelge 4.2-4.6, Sayfa 47-49) katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları sonuçlarını ve sentez gazından metanol/dimetil eter reaksiyonundaki katalitik aktivite test çalışmalarını içermektedir. Ayrıca çalışmalar sonucunda en iyi aktiviteyi gösteren (yüksek CO dönüşümü ve yüksek metanol/DME seçiciliği) katalizörler ile CO₂ içerikli sentez gazından metanol ve DME üretim çalışmaları da anlatılmıştır.

Yapılan çalışmalar, farklı başlıklar halinde ve her bir katalizör grubunun karakterizasyon çalışmalarının ardından sentez gazından (CO ve H₂) metanol/DME üretimi üzerine elde edilen aktivite test sonuçları verilerek anlatılmıştır. Katalizörlerin CO₂ içerikli sentez gazından metanol/DME üretimi çalışmaları ise ayrı bir başlık halinde verilmiştir;

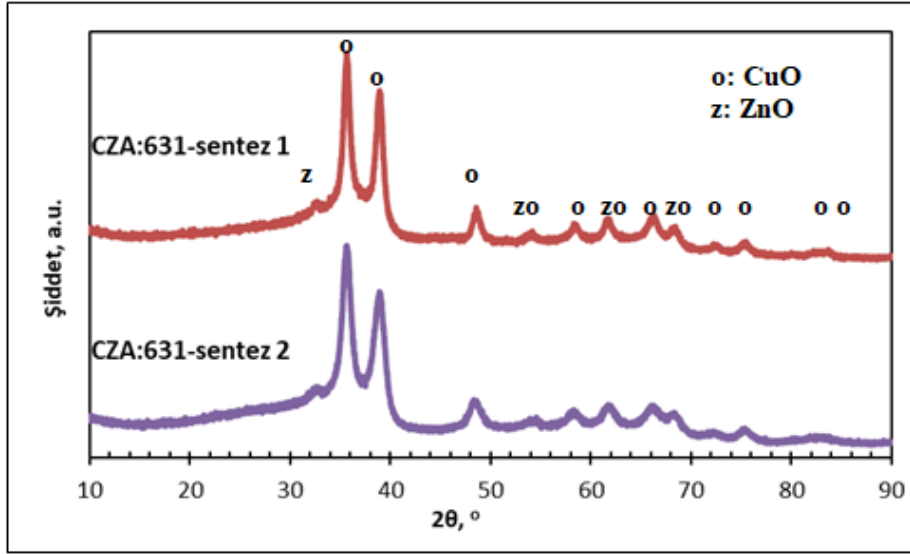
- Metanol Sentez Katalizörlerinin Karakterizasyon Çalışmaları ve Sentez Gazından Metanol Üretimi Reaksiyonundaki Aktivite Test Sonuçları
- Silikotungstik Asit (STA) ve Tungstofosforik Asit (TPA) İçerikli Metanol Sentez Katalizörlerinin Karakterizasyon Çalışmaları ve Sentez Gazından Doğrudan Dimetil Eter Reaksiyonundaki Aktivite Test Sonuçları
- Heteropoli Asit İçerikli Çift Fonksiyonlu Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları ve Sentez Gazından Dimetil Eter Üretimi Reaksiyonundaki Aktivite Test Sonuçları
- Silikotungstik Asit (STA) İçerikli Mikroküre Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları ve Sentez Gazından Dimetil Eter Üretimi Reaksiyonundaki Aktivite Test Sonuçları
- Tungstofosforik Asit (TPA) İçerikli HZSM-5 Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları ve Sentez Gazından Dimetil Eter Üretimi Reaksiyonundaki Aktivite Test Sonuçları
- Karbon Dioksit İçerikli Sentez Gazından Metanol/Dimetil Eter Üretimi

5.1. Metanol Sentez Katalizörlerinin Karakterizasyon Çalışmaları ve Sentez Gazından Metanol Üretimi Reaksiyonundaki Aktivite Test Sonuçları

Literatür araştırmalarından bilindiği üzere metanol sentez reaksiyonunda bakır içerikli katalizörler yüksek aktivite göstermektedir. Bu nedenle, metanol sentez katalizörlerinin sentezinden önce bakır içerikli ticari HifuelR-120 katalizörü temin edilmiş ve katalizörün içeriğinin belirlenmesi için ICP-MS analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda

HifuelR-120 katalizörün yapısında Cu/Zn/Al molar oranının 6:3:1 olduğu belirlenmiş ve birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$) bu oran temel alınmıştır. Doktora tezi kapsamında metanol sentez katalizörleri farklı metal molar oranı ve farklı metal içerikleriyle sentezlenmiştir. Metanol sentezi için aktif faz metalik bakırdır. Katalizör yapısındaki çinko, bakırın termal dayanımıyla birlikte metal parçacıkların katalizör yapısına dağılımı artırarak katalizörün aktivitesini de artırır. Metanol sentez katalizörlerindeki alümina ise katalizörün termal dayanımının artmasını sağlamaktadır. Çalışma kapsamında alümina metalinin yanı sıra katalizörlerin yapısına zirkonyum ve seryum metalleri de yüklenmiştir. Zirkonyum ve seryum yüksek termal dayanıma sahip amfoter metallerdir. Ayrıca zirkonyumun sahip olduğu yüksek yüzey asitliğinin CO_2 içerikli sentez gazından metanol/DME üretim çalışmalarında yüksek aktivite göstermesi beklenmektedir. Çalışma kapsamında sentezlenen metanol sentez katalizörleri Çizelge 4.2’de (Sayfa 45) verilmiştir.

Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin tekrarlanabilirliklerinin incelenmesi için CZA:631 katalizörü iki kez sentezlenmiştir. Hazırlanan numunelerin XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.1’de verilmiştir. XRD analiz sonucuna bakıldığında katalizörlerin benzer X-ışını kırınım desenlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin tekrarlanabilirliğini göstermektedir. CZA:631 katalizörlerinin yapısındaki CuO ’e ait karakteristik pikler, Çizelge 5.1’de belirtildiği gibi 2θ : $35,2^\circ$, $38,5^\circ$, $48,0^\circ$, $52,5^\circ$, $62,5^\circ$, $68,2^\circ$ değerlerinde görülürken, ZnO ’e ait pik ise 2θ : $35,6^\circ$ ’da görülmektedir. Ayrıca Al_2O_3 ’e ait karakteristik pikler ise 2θ : $37,6^\circ$, $39,5^\circ$, $45,8^\circ$ ve $66,8^\circ$ değerlerinde görülmektedir. Ancak katalizörlerin XRD analizi sonucunda Al_2O_3 ’e ait piklerin şiddeti oldukça düşüktür. Bu durumun alüminanın katalizör yapısına çok iyi bir şekilde dağıldığını göstermektedir.

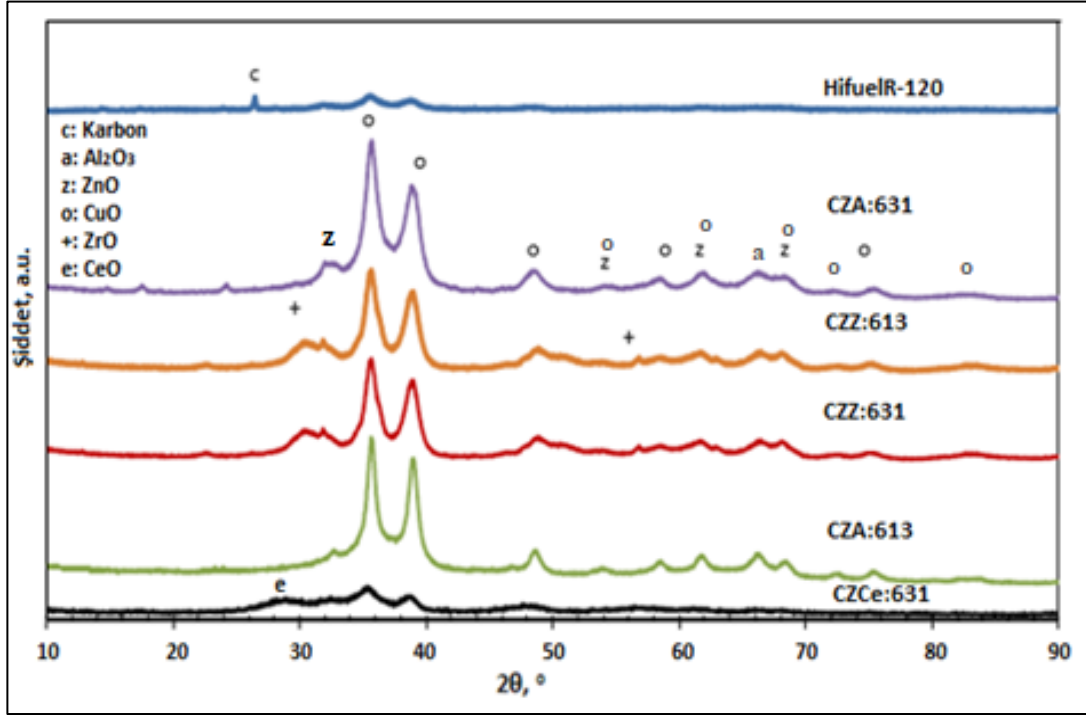


Şekil 5.1. CZA:631 katalizörünün XRD analizi sonucu (tekrarlanabilirlik analizi)

Farklı molar oranlarda farklı metal içerikli metanol sentez katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 5.2’de verilmiştir. XRD analiz sonucuna bakıldığında katalizörlerin Şekil 5.1’e benzer şekilde bakır oksit ve çinko oksit yapılarına sahip olduğu söylenebilir. CZZr ve CZCe katalizörlerinde ise zirkonyum ve seryuma ait sırasıyla 2θ : 56.2° ve 2θ : 28° ’deki pikleri de görülmektedir. Ayrıca HifuelR-120 katalizöründe diğer katalizörlerden farklı olarak 2θ : 26° ’de karbon piki vardır.

Çizelge 5.1. CuO, Cu, ZnO ve Al_2O_3 ‘ya ait X-ışını kırınım verileri [67]

CuO		Cu		ZnO		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
Şiddet	2θ	Şiddet	2θ	Şiddet	2θ	Şiddet	2θ
100	35,6	100	43,3	100	36,2	100	66,8
96	38,7	46	50,4	71	31,8	80	45,8
49	35,5	20	74	56	34,4	65	37,6
30	38,9	17	90	40	56,6	45	32
25	48,8			35	62,9	40	39,5
20	61,6			29	47,5	35	19,6
19	68			28	67,9	10	60,5



Şekil 5.2. Metanol sentez katalizörlerinin XRD analiz sonuçları

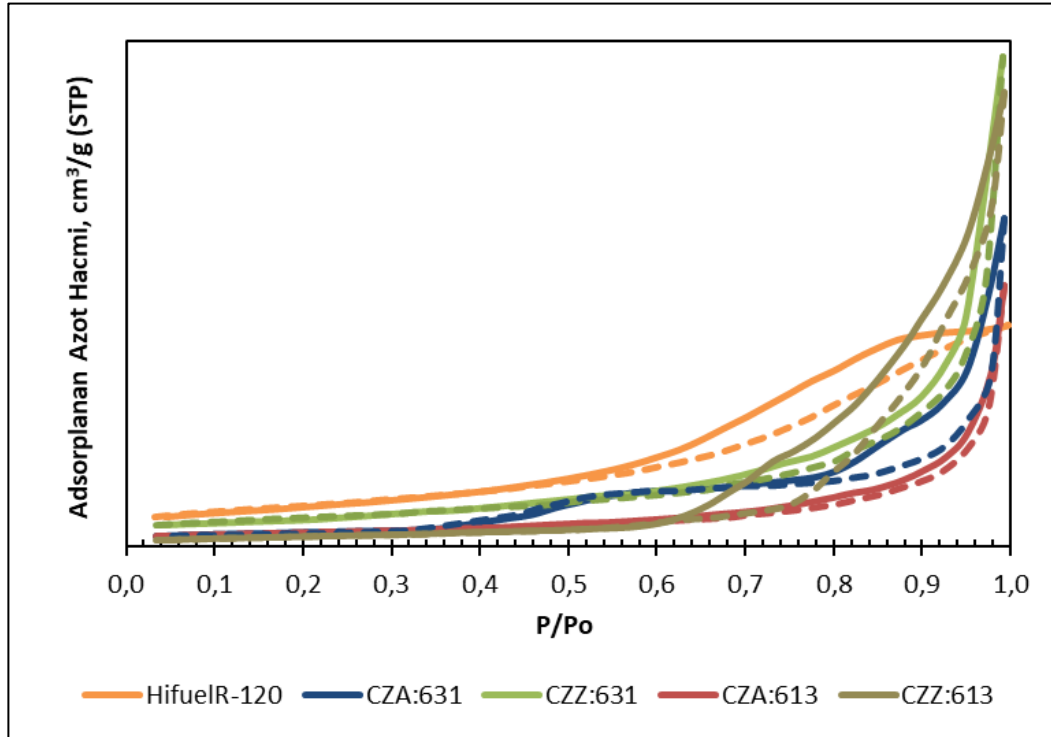
Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan metanol sentez katalizörlerinin yapısındaki CuO'nun kristal boyutunun hesaplanması için CuO bileşiğinin ana karakteristik piki olan 2θ : $35,6^\circ$ kullanılmıştır. Scherrer yasası (Eş 4.2) kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda elde edilen veriler Çizelge 5.2'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında alümina içerikli katalizörlerin kristal boyutlarının zirkonyum içerikli malzemelere göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca CuO'nun kristal boyutu, katalizör yapısındaki artan çinko miktarı ile azalmıştır. Çizelge 5.2'ye bakıldığında Cu/Zn oranını 6/1'den (CZA:613) 6/3'e (CZA:631) yükseldiğinde CuO kristal boyutu 6,95 nm'den 5,89 nm'ye düşmüştür. Bu sonuç, ZnO'nun kalsinasyon işlemi sırasında bakır parçacıklarının sinterlenmesini azaltması ve katalizör yapısında bakır dağılımını arttırmasıyla açıklanabilir. Metanol sentez katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ile belirlenen yüzey alanı ve gözenek çapı değerleri ile N_2 fizisorpsiyon izotermi Çizelge 5.2 ve Şekil 5.3'de verilmiştir. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan CZA:631 katalizörünün yüzey alanı ve gözenek çapı değerleri sırasıyla $60 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $2,35 \text{ nm}$ 'dir. Benzer özelliklere sahip ticari HifuelR-120 katalizörünün yüzey alanı ise $77 \text{ m}^2/\text{g}$ ve gözenek çapı $2,47 \text{ nm}$ 'dir. Çizelge 5.2'ye bakıldığında alümina içerikli metanol sentez katalizörlerinin (ticari katalizör ile birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen) fiziksel özelliklerinin oldukça benzediği görülmektedir. Zirkonyum içerikli numunelerin (CZZ:631 ve CZZ:613) ise yüzey alanı değerleri yaklaşık $100 \text{ m}^2/\text{g}$ civarındadır. Literatür

araştırmalarından da bilindiği üzere zirkonyum ilavesi bakırın dağılımı arttırarak numunelerin yüzey alanı değerlerini oldukça arttırmaktadır [33]. Metanol sentez katalizörlerinin gözenek çap değerlerine bakıldığında malzemeler IUPAC sınıflandırılmasına göre mezogözenekli yapıdadır. Bu sonuç, malzemelerin N₂ fizisorpsiyon izotermi ile desteklenmektedir. Şekil 5.3'e bakıldığında katalizörlerin izotermiinde mezogözenek yapısını gösteren histerisis yapılarının olduğu görülmektedir.

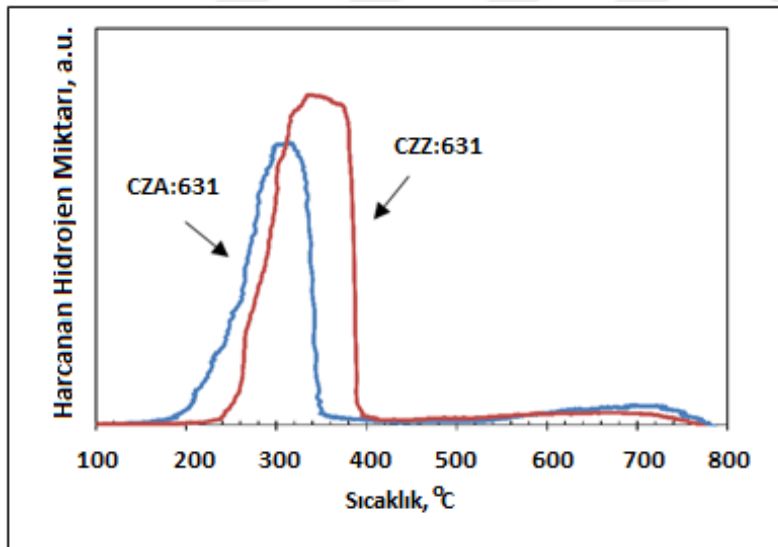
Çizelge 5.2. Metanol sentez katalizörlerinin bazı fiziksel özellikleri

Katalizör	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı, nm	Gözenek Hacmi, cm ³ /g	CuO Kristal Boyutu, nm
HifuelR-120 (ticari)	77	2,47	0,21	6,25
CZA:631	60	2,35	0,45	5,89
CZA:613	51	2,47	0,24	6,95
CZZ:631	104	4,68	0,68	7,57
CZZ:613	99	3,47	0,52	7,32

Metanol sentez reaksiyonunda bakırın elementel formunun aktif olduğu (Cu⁰) bilinmektedir. Bu nedenle reaksiyon çalışmalarından önce birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan metanol sentez katalizörleri reaksiyon öncesinde hidrojen varlığında indirgenmiştir. Katalizörlerin indirgenme sıcaklıklarının belirlenebilmesi için H₂-TPR analizleri gerçekleştirilmiş ve analiz sonucu Şekil 5.4'de verilmiştir. Literatür araştırmasına bakıldığında CuO ve ZnO'in karakteristik indirgenme sıcaklıkları sırasıyla 300 °C ve 700 °C'de olduğu bilinmektedir [68]. Şekil 5.4'e bakıldığında CZA:631 katalizörünün CuO indirgeme pik sıcaklığının yaklaşık 300 °C olduğu ancak zirkonyum içerikli CZZ:631 katalizöründe indirgenme sıcaklığının arttığı ve TPR pikinin 350 °C'ye kaydığı görülmektedir.



Şekil 5.3. Metanol sentez katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon desorpsiyon analiz sonuçları



Şekil 5.4. CZA:631 ve CZZ:631 katalizörlerinin hidrojen varlığında TPR analizi sonuçları

5.1.1. Metanol sentez katalizörlerinin aktivite test çalışmaları

Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin aktivite test çalışmaları bu bölümde verilmiştir. Katalizörlerin aktivite test çalışmaları öncelikle 50 bar reaksiyon basıncı ve 275 °C'de reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda en iyi

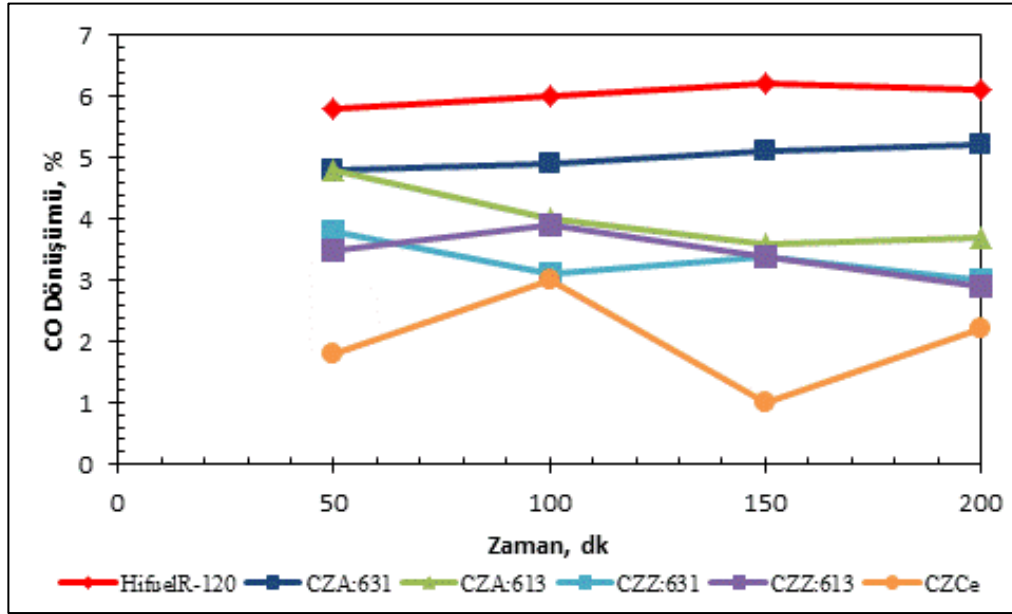
katalitik aktiviteyi gösteren katalizör ile reaksiyon sıcaklığının (200-300 °C) ve basıncının (30-50 bar) CO dönüşümüne ve metanol seçiciliğine etkisi incelenmiştir.

Farklı metal oranına ve içeriğine sahip metanol sentez katalizörlerinin aktivite test sonuçları Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Metanol sentez katalizörlerinin aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

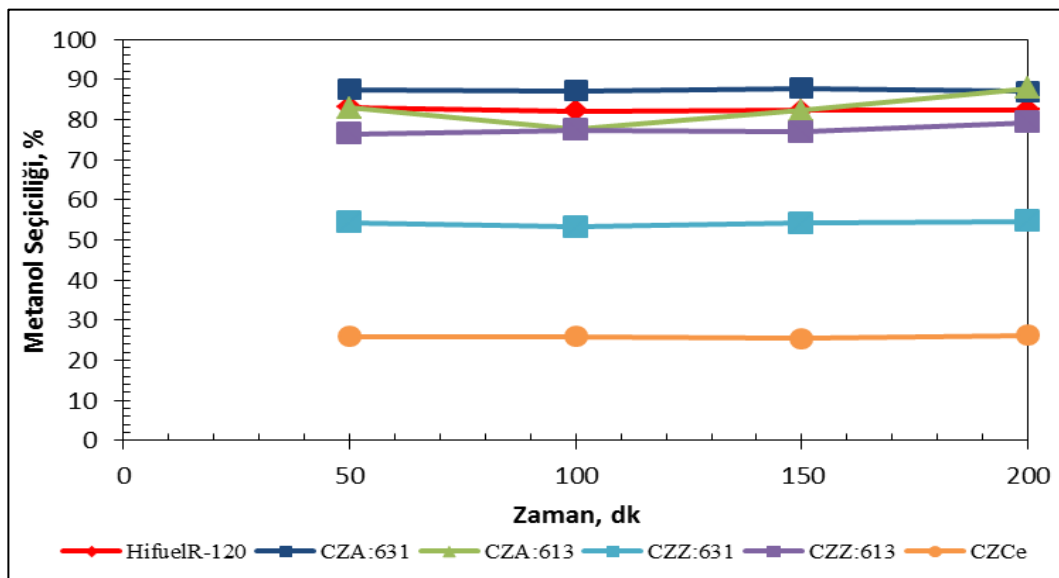
Katalizörler	% CO Dönüşümü	CH ₄ Seçiciliği	CO ₂ Seçiciliği	MeOH Seçiciliği
HifuelR-120 (ticari)	6	0,5	17	82,5
CZA:631	5	0,2	12,4	87,4
CZA:613	4	0,5	16,8	82,7
CZZ:631	3,3	0,3	45,6	54,1
CZZ:613	3,4	1,6	21	77,4
CZCe:631	2	27,3	46,8	25,9

Metanol sentez katalizörlerinin aktivite test sonuçlarına bakıldığında ticari HifuelR-120 katalizörünün CO dönüşümü (% 6) birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan metanol sentez katalizörlerine göre daha yüksektir. CZA katalizörlerinin CO dönüşümü (% 5 ve % 4) ticari katalizöre daha yakındır. CZCe:631 katalizörünün CO dönüşümü (% 2) en düşük değere sahiptir. Çizelge 5.3’e bakıldığında karbon monoksit dönüşüm değerlerinin oldukça düşük olduğu düşünülebilir. Ancak metanol sentez reaksiyonu yüksek termodinamik limitasyonlara sahiptir. Bu nedenle de ticari çalışmalarda CO₂ içerikli sentez gazından metanol sentezinde dönüşüm maksimum %25’lere çıkarken CO’dan metanol üretim çalışmalarında maksimum %15 olmaktadır [26]. Literatür çalışmalarında da CO dönüşümü 275 °C reaksiyon basıncı ve 50 bar için yaklaşık %7 civarındadır [69]. Bu nedenle de deneysel çalışmalardan elde edilen CO dönüşümü değerleri literatür ile uyushmaktadır. Metanol sentez katalizörlerinin karbon monoksit dönüşümlerinin zamana göre değişimi Şekil 5.5’de verilmiştir.



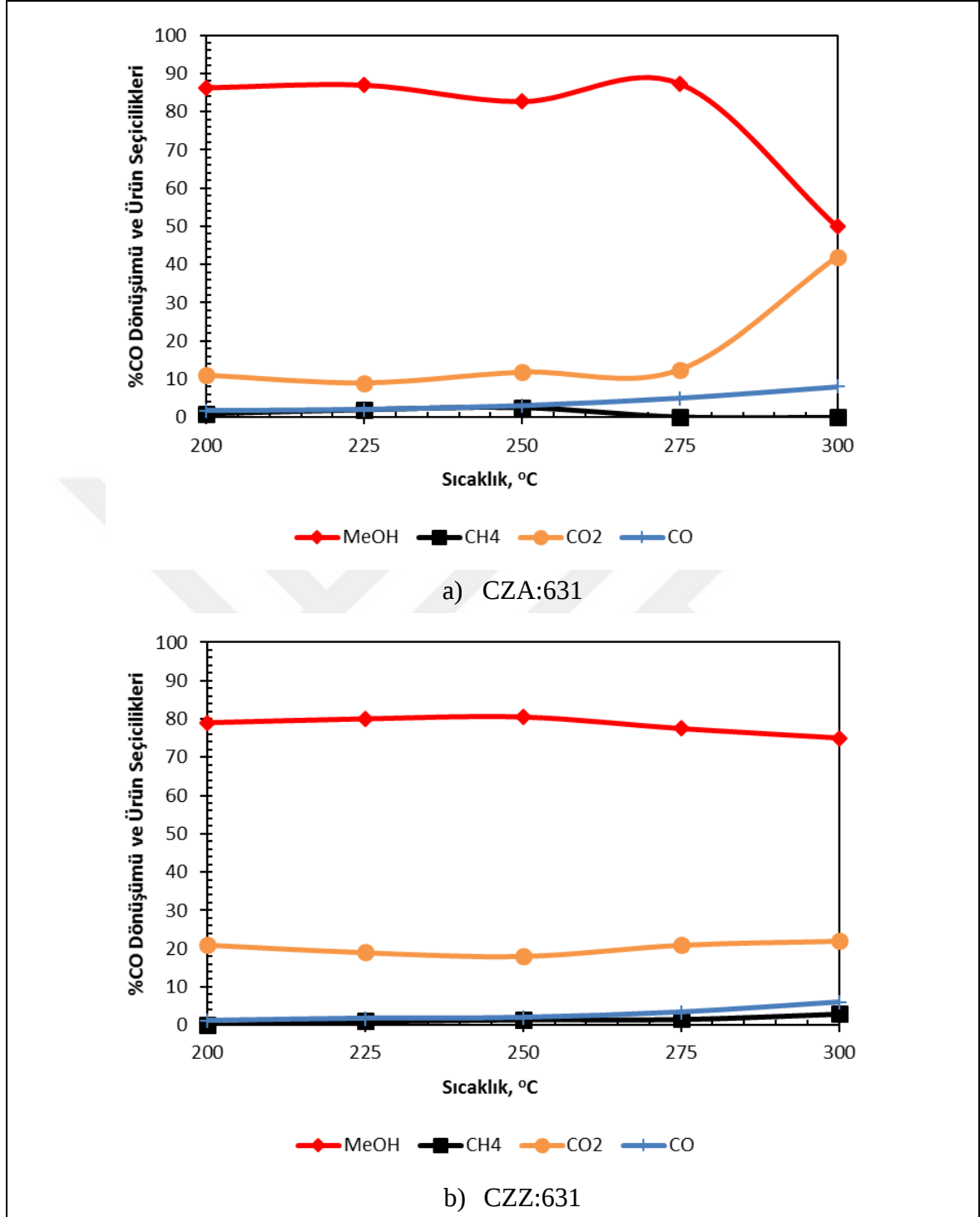
Şekil 5.5. Metanol sentez katalizörlerinin zamana karşı CO dönüşümleri (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

Şekil 5.5'e bakıldığında CZA katalizörlerinin CZZ:613 ve CZCe katalizörlerine göre daha kararlı olduğu söylenebilir. Ayrıca CZA:613 ve CZZ:613 katalizörlerinin de yapısında daha fazla çinko bulunduran CZA:631 ve CZZ:631 katalizörlerine göre daha kararsız olduğu görülmektedir. Bu durum çinkonun metanol sentez katalizörü için aktif metal olan bakırın dağılımını arttırması ve daha kararlı hale getirmesiyle açıklanabilir [27]. Şekil 5.6'da katalizörlerin metanol seçiciliklerinin zaman göre değişimi görülmektedir.



Şekil 5.6. Metanol sentez katalizörlerinin metanol seçiciliklerinin zamana karşı incelenmesi (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

Şekil 5.6'ya bakıldığında metanol seçiciliğinin birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan CZA:631 katalizöründe en yüksek olduğu görülmektedir. CZA:631 katalizörü ile CZA:613 katalizörünün aktivite test sonuçları karşılaştırıldığında katalizör yapısındaki çinkonun azalmasıyla metanol seçiciliğinin azaldığı söylenebilir. Bu sonuç Cu:Zn etkileşimiyle katalizörün aktivitesinin arttığını göstermektedir. Ayrıca CZZ katalizörlerinin metanol seçicilikleri ise CZA katalizörlerine göre daha düşüktür. Katalizör yapısındaki CuO'nin kristal boyutu ile bu sonuç açıklanabilir. CuO kristal boyutu metanol seçiciliği üzerinde önemli bir faktördür. Çizelge 5.2'de verildiği üzere katalizörlerin XRD analizlerinden bulunan kristal boyutları; CZA:631<HifuelR-120<CZA:613< CZZ:631 < CZZ:613 şeklinde sıralanmaktadır. Bu malzemelerin metanol seçicilikleri ise tam tersi; CZA:631> HifuelR-120>CZA:613>CZZ:631>CZZ:613 şeklindedir. Bu sonuç daha küçük CuO kristal boyutuna sahip katalizörlerin daha yüksek katalitik aktivite gösterdiğini kanıtlamaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda en iyi katalitik aktiviteyi gösteren alümina içerikli CZA:631 ve zirkonyum içerikli CZZ:613 katalizörleri ile reaksiyon sıcaklığının metanol seçiciliğine etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.7'de verilmiştir.

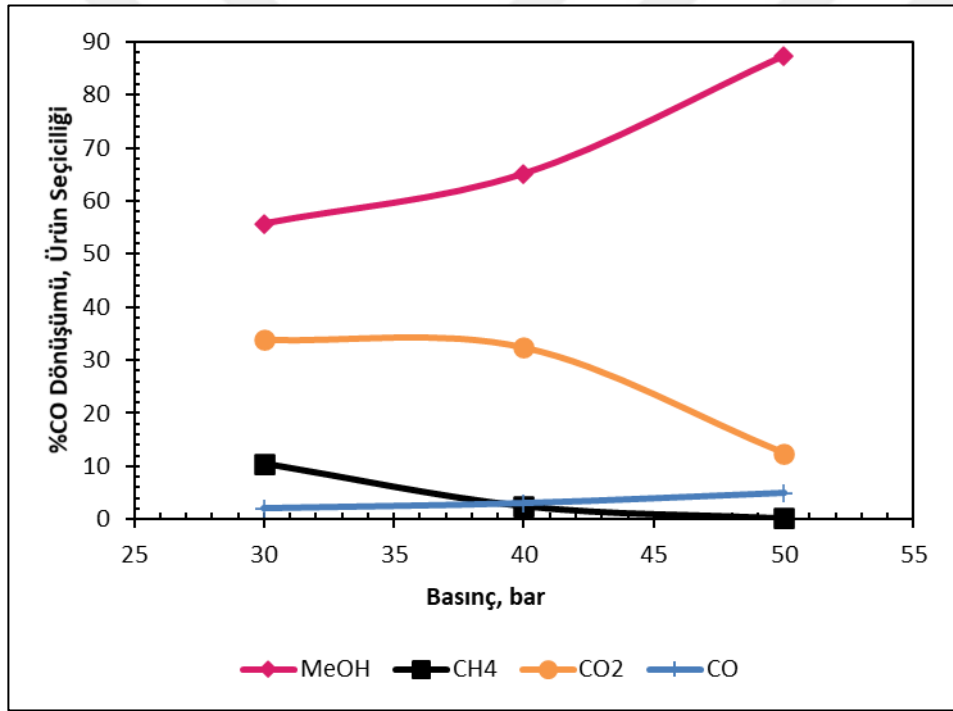


Şekil 5.7. Katalizör varlığında Reaksiyon Sıcaklığının Metanol Seçiciliğine Etkisi (50 bar, 200-300 °C, CO/H₂:1/1)

Metanol sentez katalizörlerinin aktivite test sonuçlarına bakıldığında reaksiyon sıcaklığı arttığında metanol seçiciliği değişmezken CO dönüşümü artmıştır. Metanol seçiciliğinin 275 °C reaksiyon sıcaklığının üzerine çıkıldığında azalması aktif metal bakırın 300 °C’de sinterleşmesiyle açıklanabilir [31]. Metanol sentez reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur.

Bu nedenle reaksiyon sıcaklığı arttığında CO dönüşümünün azalması beklenmektedir. Ancak çalışmamızda artan reaksiyon sıcaklığı ile birlikte yan reaksiyonlar aktif hale gelmektedir. Reaksiyon sıcaklığı arttığında su gazı ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) reaksiyonu baskın hale gelmektedir. Bu nedenle CO dönüşümü ve CO_2 seçiciliği artmakta ve metanol seçiciliği azalmaktadır.

Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlara göre, sentez gazından metanol üretimi çalışması için en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizör CZA:631 iken optimum reaksiyon sıcaklığı 275°C olarak belirlenmiştir. Bu nedenle de reaksiyon basıncının metanol seçiciliğine etkisi CZA:631 katalizörü ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.8’de verilmiştir.



Şekil 5.8. CZA:631 katalizörünün aktivite test çalışması ve reaksiyon basıncının metanol seçiciliğine etkisi (30-50 bar, 275°C , CO/H_2 :1/1)

Şekil 5.8’e bakıldığında reaksiyon basıncı arttığında metanol seçiciliğinin ve karbon monoksit dönüşümünün arttığı görülmektedir. Bu sonuç metanol sentez reaksiyonunun ekzotermik yapısıyla açıklanabilir. Yapılan termodinamik hesaplamalarda da görüldüğü üzere artan reaksiyon basıncıyla CO dönüşümü artmaktadır. Ayrıca reaksiyon basıncının artmasıyla metanol seçiciliğinin artması yan reaksiyon olan su gazı reaksiyonunun etkisinin azaldığını ve metanol sentez reaksiyonunun baskın hale geldiğini göstermektedir.

5.2. Silikotungstik Asit (STA) ve Tungstofosforik Asit (TPA) İçerikli Metanol Sentez Katalizörlerinin Karakterizasyon Çalışmaları ve Sentez Gazından Doğrudan Dimetil Eter Reaksiyonunda Aktivite Test Sonuçları

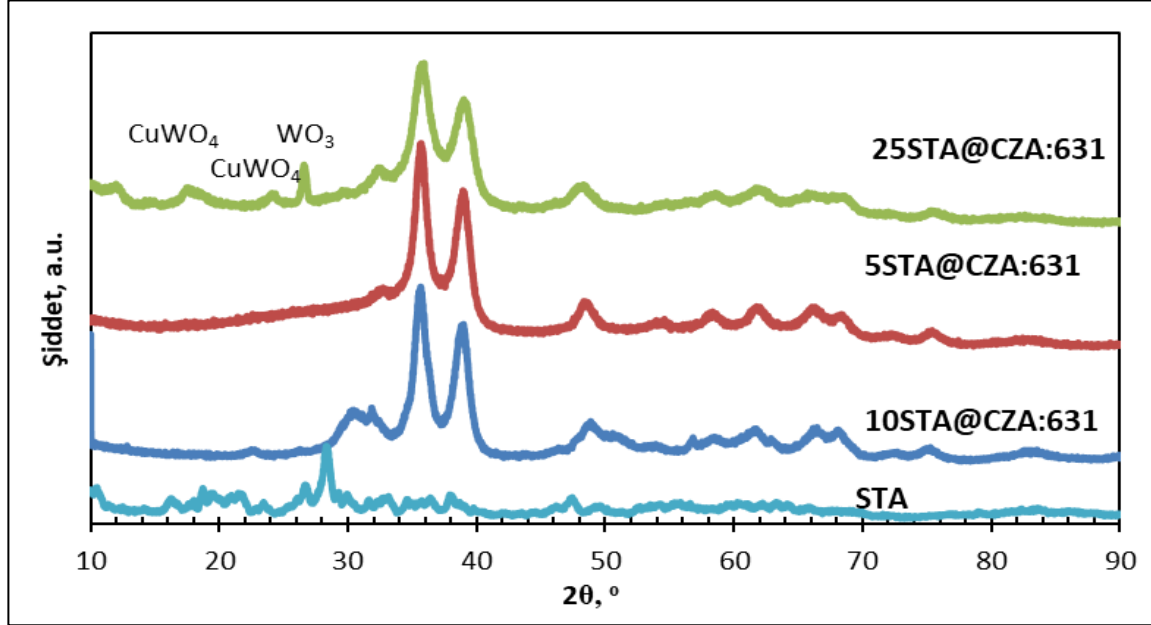
Bu bölümde TPA ve STA emdirilmiş metanol sentez katalizörlerinin karakterizasyon analizi sonuçları ve sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonundaki aktivite test çalışmaları verilmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan çift fonksiyonlu katalizörlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için XRD, N₂ adsorpsiyon desorpsiyon analizi, SEM-EDS, DRIFT analizi, ICP-MS, XPS ve XANES analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca katalizörlerin 50 bar reaksiyon basıncı ve 275 °C reaksiyon sıcaklığında sentez gazından (CO/H₂ molar oranı 1/1) doğrudan dimetil eter reaksiyonunda katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Aktivite test çalışmaları sonucunda en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizörler ile reaksiyon sıcaklığı ve basıncının DME seçiciliğine ve CO dönüşümüne etkisi incelenmiştir.

5.2.1. Silikotungstik asit (STA) ve tungstofosforik Asit (TPA) içerikli metanol sentez katalizörlerinin karakterizasyon analizi sonuçları

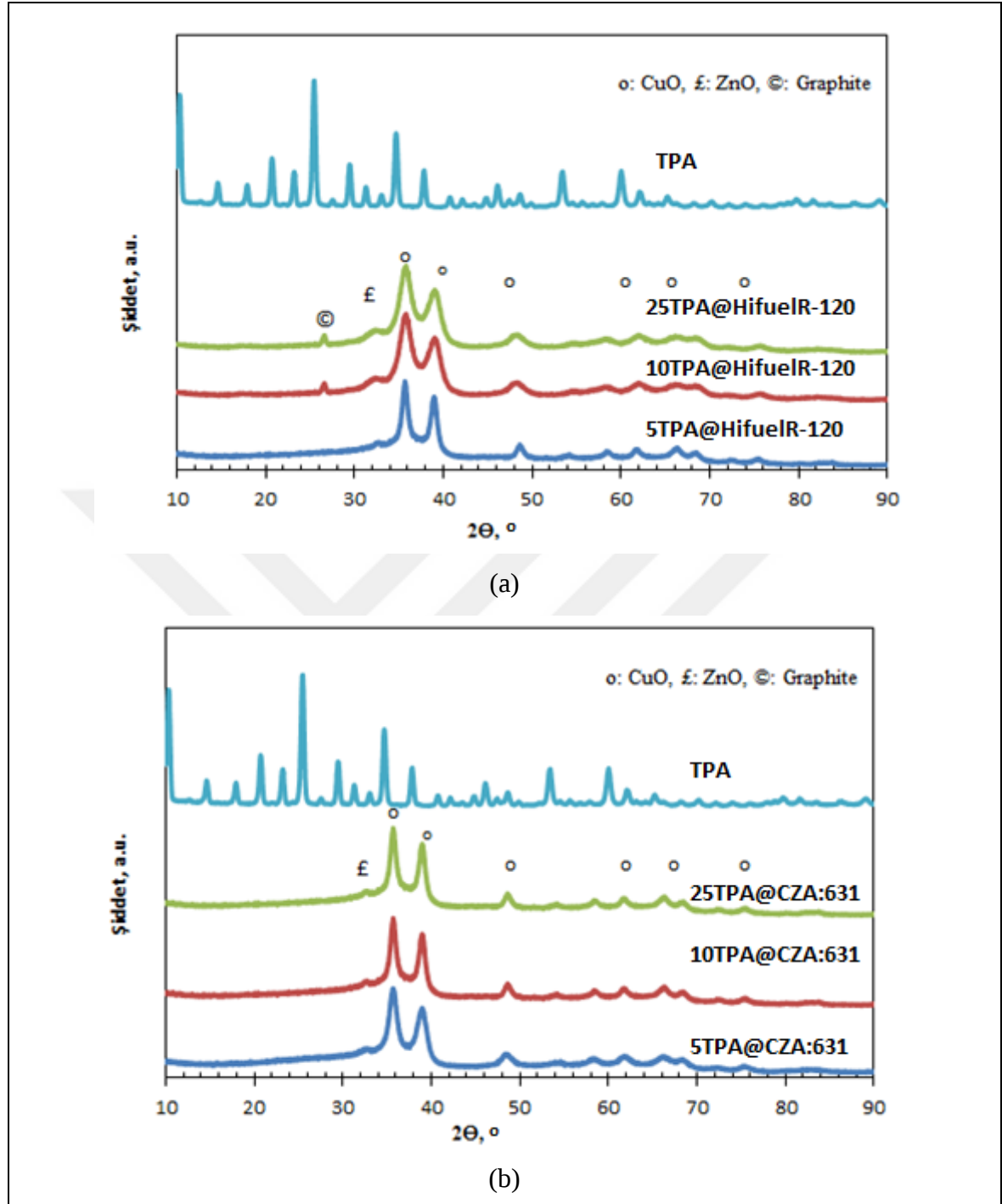
Bölüm 5.1’de sentez gazından metanol sentez reaksiyonunda en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizörler belirlenmiştir. Alümina ve zirkonyum içerikli katalizörler ile ticari metanol sentez katalizörü HifuelR-120 yüksek CO dönüşümü ve metanol seçiciliği göstermiştir. Bu nedenle emdirme yöntemiyle hazırlanan çift fonksiyonlu katalizörlerin sentezinde bu katalizörler destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu bölümde emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon analizi sonuçları verilmiştir.

STA ve TPA içerikli CZA:631 katalizörleri ile ticari HifuelR-120 katalizörünün ve saf TPA ile STA’nın XRD analizi sonuçları sırasıyla Şekil 5.9 ve Şekil 5.10’da verilmiştir. Literatür araştırmalarından bilindiği üzere TPA’ya ait karakteristik pikler 2 θ : 25,9° ve 36,7°’de görülürken STA’ya ait pik 2 θ :28°’de görülmektedir [70-71]. TPA ve STA içerikli CZA:631 ile HifuelR-120 katalizörlerinin XRD analiz sonuçlarında TPA ve STA’ya ait karakteristik pikler net olarak belirlenmemiştir. Bu sonuç, malzemelerin yapısına heteropoli asitlerin iyi bir şekilde dağıldığını veya heteropoli asitlerin emdirme işlemi sırasında Keggin yapılarının bozulduğunu göstermektedir. Ayrıca metanol sentez katalizörlerine ait karakteristik piklerin belirgin bir şekilde izlenmesi ve şiddetlerindeki bir miktar azalma emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin yapısında değişiklik olmadığını ve heteropoli asitlerin başarıyla

yüklendiğini göstermektedir. 25STA@CZA:631 katalizörünün XRD analizi sonuçlarında ise diğer katalizörlerden farklı olarak 2θ : $20,5^\circ$ ve $23,2^\circ$ 'de CuWO_4 yapıları görülürken 2θ : $26,7^\circ$ 'de WO_3 yapısı görülmektedir. Bu sonuç yüksek miktarda yapıya yüklenen STA'nın emdirme sırasında bakır ile bir alışımla oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 5.9. STA içerikli katalizörlerin XRD analizi sonuçları



Şekil 5.10. TPA içerikli katalizörlerin XRD analizi sonuçları a) HifuelR-120 katalizörleri
b) Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörler

Şekil 5.11’de TPA ve STA içerikli metanol sentez katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve Çizelge 5.4’de hem heteropoli asit (STA ve TPA) içerikli katalizörlerin hem de saf TPA ile STA’nın bazı fiziksel özellikleri verilmiştir. Katalizörlerin gözenek çap değerlerine bakıldığında emdirme yöntemi ile hazırlanan çift fonksiyonlu katalizörlerin IUPAC sınıflandırmasına göre, mezogözenekli yapıda olduğu görülmüştür. Ayrıca numunelerin N₂ fizisorpsiyon izotermelerinde mezogözenek yapısını belirten histeresis oluşumları da görülebilir.

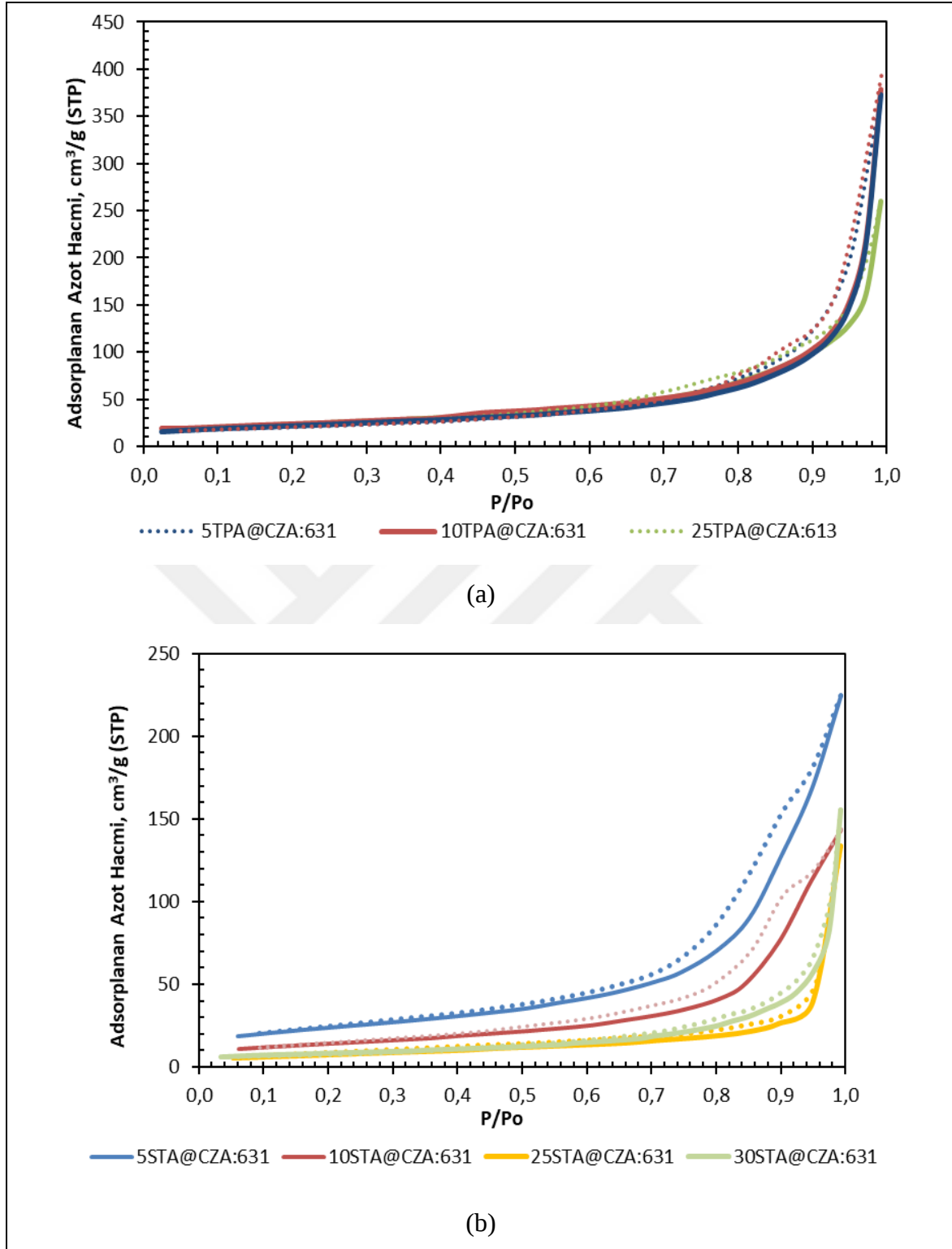
Çizelge 5.4. TPA ve STA içerikli katalizörlerin fiziksel özellikleri

Katalizör	Yüzey Alanı(m ² /g)	Gözenek Çapı, nm	Gözenek Hacmi, cm ³ /g
TPA	20	3,6	0,06
5TPA@CZA:631	76	2,42	0,57
10TPA@CZA:631	72	3,15	0,60
25TPA@CZA:631	77	250	0,51
5TPA@HifuelR-120	204	2,98	0,35
10TPA@HifuelR-120	98	2,15	0,22
25TPA@HifuelR-120	93	2,1	0,10
5TPA@CZA:613	81	2,85	0,40
5TPA@CZZr:631	96	4,42	0,31
5TPA@CZZr:613	65	4,35	0,23
STA	8,2	2,3	0,02
5STA@CZA:631	38	2,25	0,43
10STA@CZA:631	33	2,24	0,08
25STA@CZA:631	25	2,13	0,1
30STA@CZA:631	24	2,02	0,09

Çizelge 5.2’ye (Sayfa 59) bakıldığında CZA:631 katalizörünün yüzey alanı ve gözenek çap değerlerinin sırasıyla 60 m²/g ve 2.35 nm olduğu görülmektedir. Ancak STA emdirilmiş metanol sentez katalizörlerinin yüzey alanı ve gözenek çapı değerleri (Çizelge 5.4) 5STA@CZA:631 katalizörü için 38 m²/g ve 2,25 nm iken 25STA@CZA:631 katalizörü için 25 m²/g ve 2,13 nm olarak belirlenmiştir. Yüzey alanları ve gözenek çaplarındaki azalma STA’nın emdirme yöntemi ile metanol sentez katalizörlerine yüklenmesiyle katalizörlerin gözeneklerinin kapanmasıyla açıklanabilir [1]. Ancak TPA emdirilmiş numunelerin gözenek çapı ve yüzey alanı değerlerinin metanol sentez katalizörüne kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, TPA’nın metanol sentez katalizörlerinin dış yüzeyi üzerinde

birikimi ile açıklanabilir [72]. Ayrıca bu sonuç katalizörlerin taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri de desteklenebilir. TPA ve STA içerikli CZA:631 katalizörlerine ait SEM ve backscattering görüntüleri Resim 5.1 ve Resim 5.2’de verilmiştir. Katalizörlerin SEM backscattering analizlerinde, moleküler ağırlığı daha yüksek olan metal diğer metallerden daha parlak görülmektedir. Bu nedenle tungstenin heteropoli asit içindeki dağılımı, SEM backscattering analizi ile kolayca gözlemlenebilir. Resim 5.1b ve Resim 5.1d ile Resim 5.2b ve Resim 5.2d’e bakıldığında STA emdirilmiş malzemenin yüzeyi üzerinde TPA emdirilmiş olandan daha az ve daha küçük tungsten oksit kümeleri (beyaz yapılar) görülebilir. Bu nedenle, 5STA@CZA: 631 içindeki tungsten dağılımı, TPA emdirilmiş katalizördeki dağılımdan daha iyidir. Bu sonuç ayrıca XRD analizinden (Şekil 5.9 ve Şekil 10) hesaplanan tungsten oksidin kristal boyutu ile de desteklenebilir. STA ve TPA yapısındaki tungsten oksitin partikül boyutunu hesaplamak için 2θ : $28,42^\circ$ ’deki WO_3 ’a ait pik kullanılmıştır ve TPA ile STA’nın kristal boyutları sırasıyla 11,56 nm ve 9,85 nm olarak hesaplanmıştır. CZA:631 katalizörünün ortalama gözenek çapı 2,35 nm’dir ve bu malzemenin gözenek boyutları 2-12 nm arasında değişmektedir. Bu sonuçlara bakıldığında heteropoli asitlerin, özellikle TPA’nın büyük kristal boyutları nedeniyle CZA:631 katalizörünün gözenekleri içerisinde iyi şekilde dağılmayacağını göstermiştir.

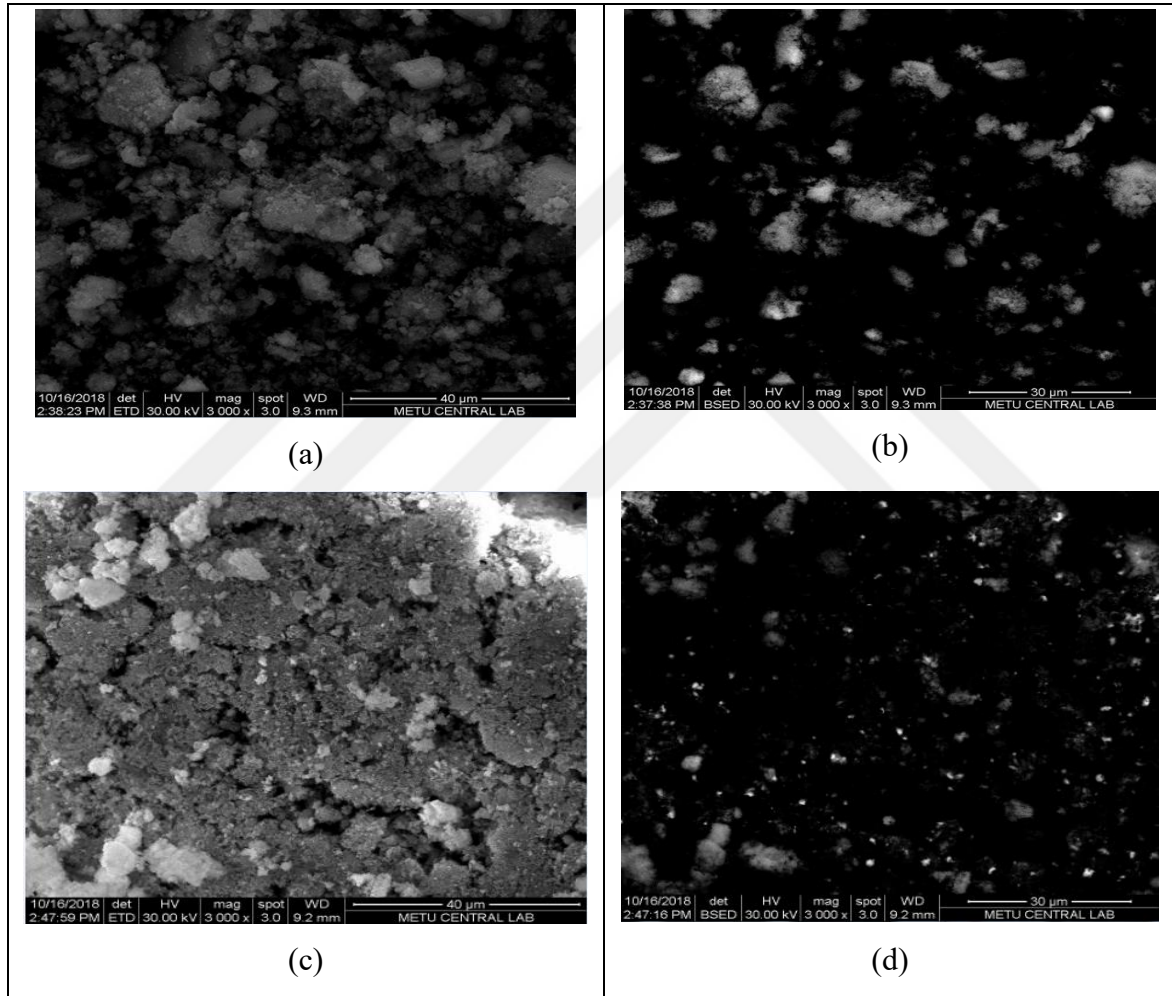
STA ve TPA içerikli metanol sentez katalizörlerinin enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometre (ICP-MS) analiz sonuçları Çizelge 5.5’te verilmiştir. Çizelge 5.5’teki EDS analizi sonuçları, katalizör yüzeyinin 3 ayrı noktasından alınan verilerin ortalamasıdır. Katalizörlere ait örnek EDS analizi sonuçları ise EK-4’te yer almaktadır. Emdirme yöntemi ile hazırlanan TPA ve STA içerikli CZA:631 katalizörlerine yüklenmesi planlanan metal içerikleriyle (kütlece %5, 10, 25) EDS analizi sonucunda elde edilen heteropoli asit bileşimleri karşılaştırıldığında değerlerin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Ancak TPA içerikli numunelerdeki sapmanın fazla olduğu görülebilir. 5TPA@CZA:631 katalizörünün SEM-EDS sonuçları katalizörün dış yüzeyi üzerinde % 17 heteropoli aside (ağırlıkça%) sahip olduğunu göstermiştir. Bu sonuç TPA’nın katalizör yapısına homojen bir şekilde dağılmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca SEM-EDS analizi katalizörün sadece yüzey morfolojisini incelemeye yönelik olduğundan daha doğru sonuçlar elde edilmesi için katalizörlerin ICP-MS analizleri de gerçekleştirilmiştir. ICP-MS sonuçlarında yüklenmek istenen heteropoli asit miktarlarının yakın bulunduğu görülmektedir. Bu durum asitlerin yapıya istenilen oranda başarıyla yerleştirildiğini göstermektedir.



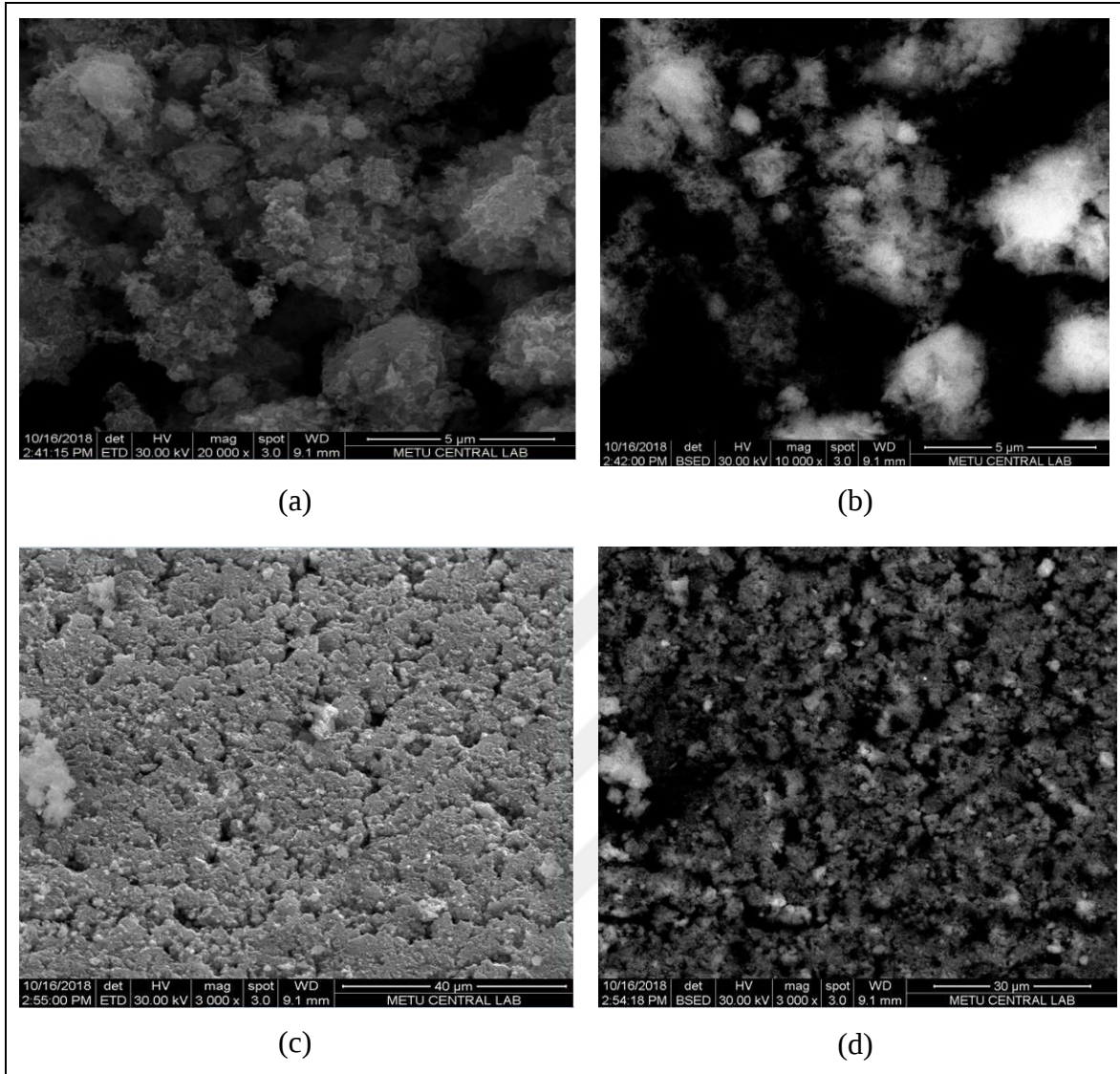
Şekil 5.11. a) TPA içerikli b) STA içerikli CZA:631 katalizörlerinin azot adsorpsiyon desorpsiyon analizleri

Çizelge 5.5. Heteropoli asit içerikli katalizörlerin EDS ve ICP-MS Analiz Sonucu

Katalizör	Yüklenmek İstenen Kütlece Miktar, %	SEM-EDS Analizi	ICP-MS Analizi
5TPA@CZA:631	5	17	4,9
25TPA@CZA:631	25	31,6	22,4
5STA@CZA:631	5	5,9	4,6
25STA@CZA:631	25	19,6	24,5



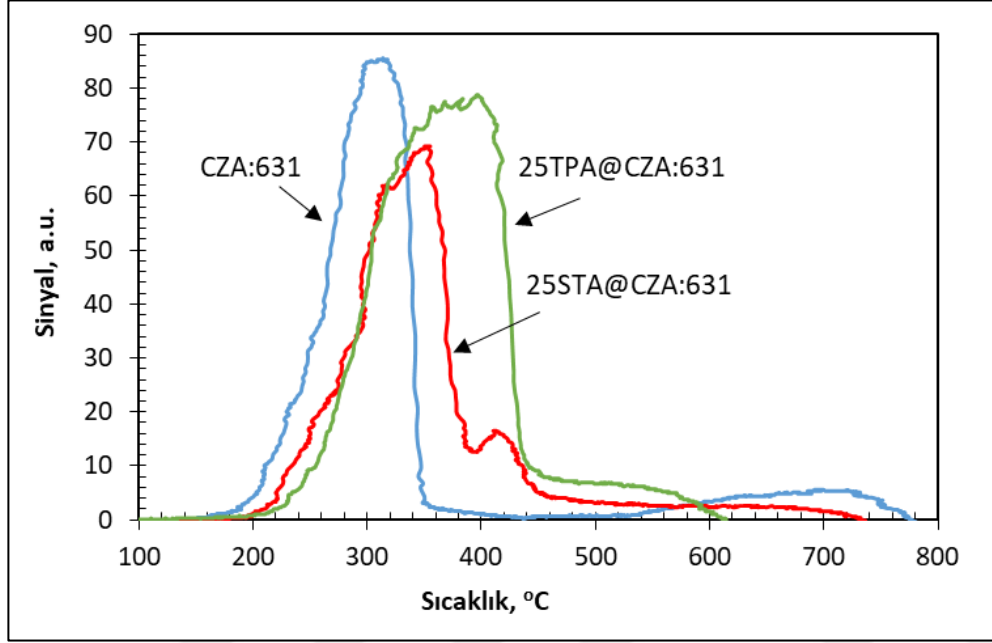
Resim 5.1. 5TPA@CZA:631 katalizörünün (a) SEM görüntüsü (b) backscattering görüntüsü 5STA@CZA:631 katalizörünün (c) SEM görüntüsü (d) backscattering görüntüsü



Resim 5.2. 25TPA@CZA:631 katalizörünün (a) SEM görüntüsü (b) backscattering görüntüsü 25STA@CZA:631 katalizörünün (c) SEM görüntüsü (d) backscattering görüntüsü

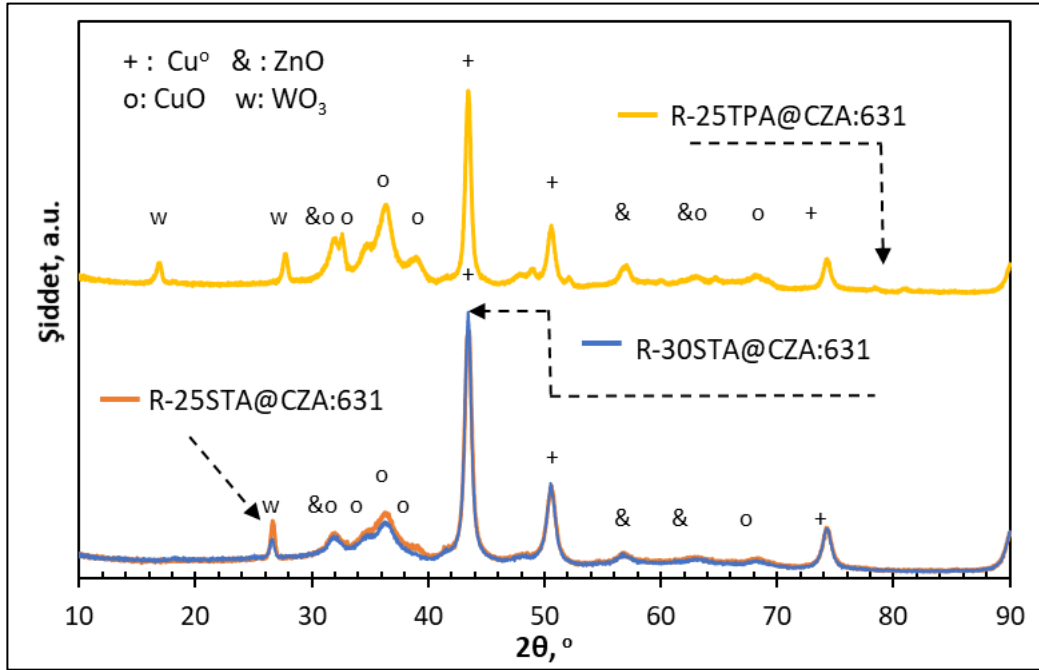
Sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonunda bakırın metalik formu (Cu^0) aktiftir. Bu nedenle de hazırlanan katalizörler reaksiyon çalışmalarından önce 1 saat hidrojen varlığında indirgenmiştir. Katalizörlerinin indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi için TPR analizleri gerçekleştirilmiştir. CZA:631, 25STA@CZA:631 ve 25TPA@CZA:631 katalizörlerinin TPR analiz sonuçları Şekil 5.12’de verilmiştir. Şekil 5.12’e bakıldığında CZA:631 katalizörünün yapısına STA ve TPA yüklendiğinde CuO ’in indirgenme pikinin daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. CZA:631 katalizöründe CuO ’nun indirgenme sıcaklığı yaklaşık olarak $250\text{ }^\circ\text{C}$ iken 25TPA@CZA:631 katalizörünün yaklaşık $400\text{ }^\circ\text{C}$ civarındadır. 25STA@CZA:631 katalizörünün TPR analizi sonucunda da CuO ’e ait iki pik belirlenmiştir. Düşük sıcaklıklardaki ilk pik (yaklaşık $300\text{ }^\circ\text{C}$ ’de) CuO ’in indirgenme

sıcaklığını gösterirken, daha yüksek sıcaklıklardaki ikinci pik (yaklaşık 400 °C’de) CuO’ın WO₃ ile yaptığı zayıf bağdan dolayı katalizörün iç yapısında kalan CuO’ların daha yüksek sıcaklıklarda indirgendiğini göstermektedir. Bu sonuç, 25STA@CZA:631 katalizörünün XRD analizi sonucunda görülen CuWO₄ yapılarıyla desteklenebilir.



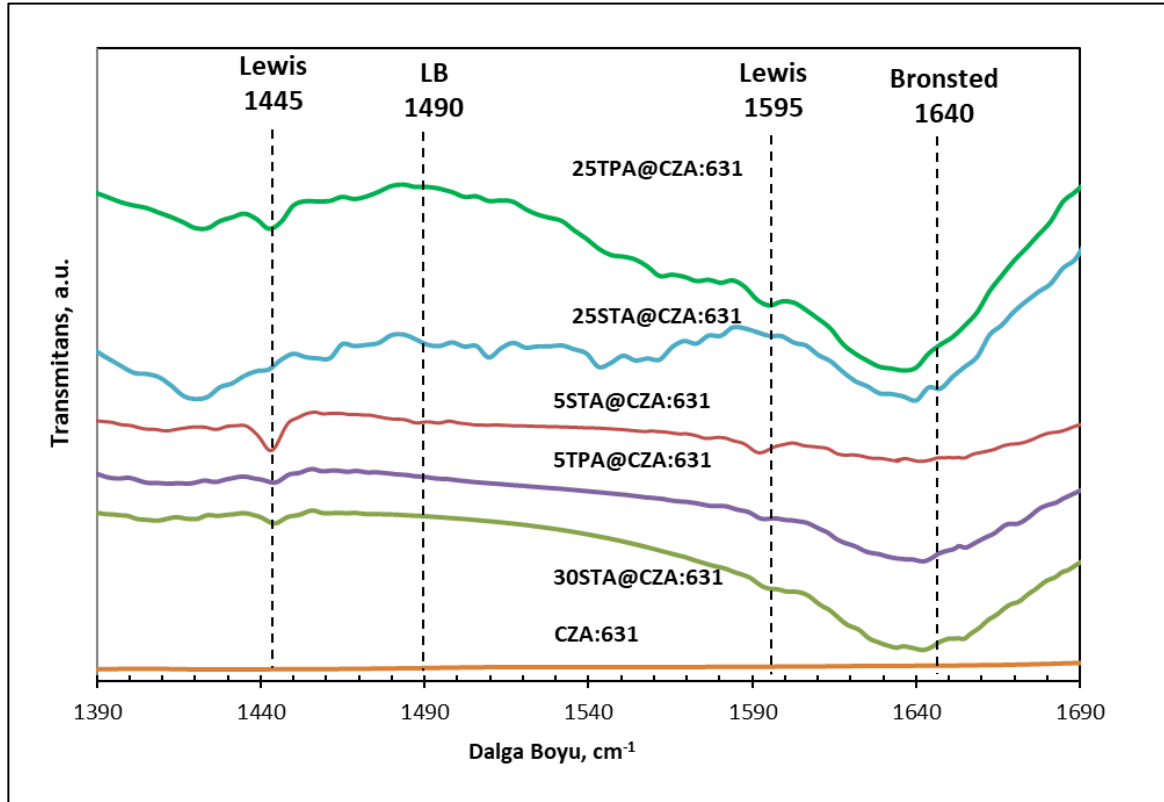
Şekil 5.12. TPA ve STA içerikli CZA:631 katalizörlerin TPR analizi sonuçları

TPR analizi sonucu heteropoli asit içerikli metanol sentez katalizörlerinin 400 °C civarında indirgendiği görülmüştür. Ancak bakırın yüksek sıcaklıklarda bozunmasından dolayı çalışma kapsamında hazırlanan bütün katalizörler 300 °C’de indirgenmiştir. Katalizörlerin indirgendikten sonraki bazı fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için indirgenmiş R-25STA@CZA:631, R-30STA@CZA:631 ve R-25TPA@CZA:631 katalizörlerinin XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.13’de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında TPA içerikli numunenin yapısında STA içerikli numuneye göre daha fazla CuO yapıları görülmektedir. Bu sonuç TPA yüklenmesiyle bakırın indirgenme ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$) reaksiyonunun daha yüksek sıcaklıklara kaymasıyla açıklanabilir.



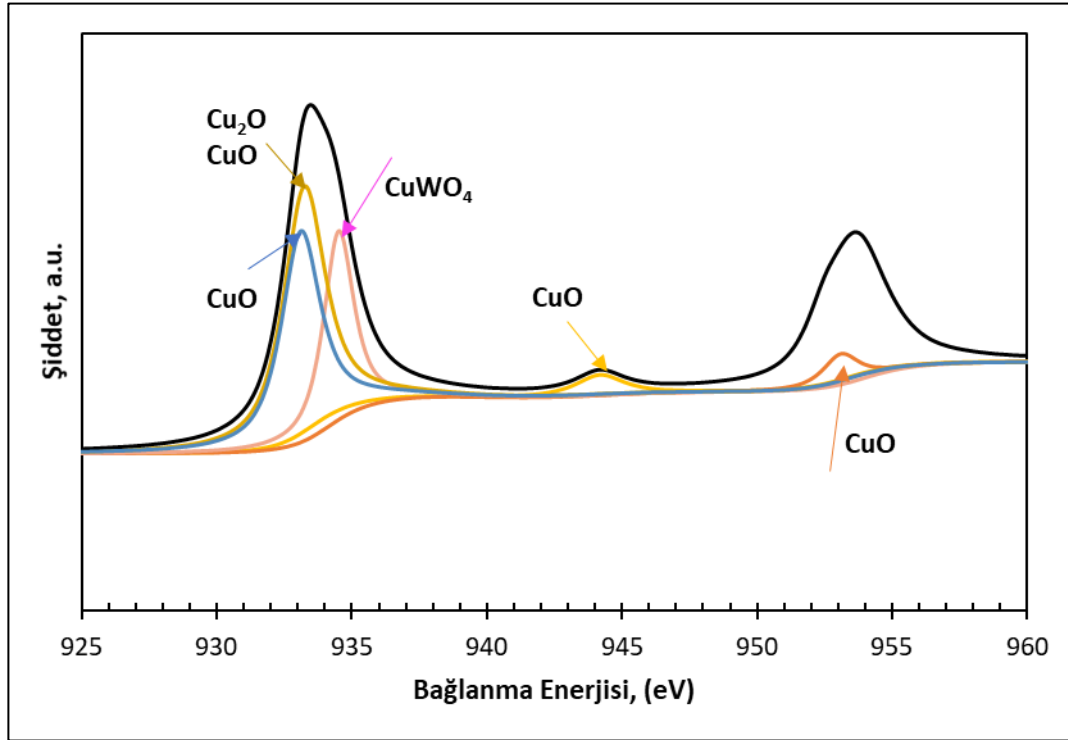
Şekil 5.13. TPA ve STA içerikli CZA:631 katalizörlerin XRD analizi sonuçları

Sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonunda kullanılan metanol dehidrasyon katalizörünün en önemli özelliği yüksek yüzey asitliğine sahip olmasıdır. Çalışma kapsamında katalizörlerin yüzey asitlikleri piridin adsorplanmış numunelerin DRIFTS analizleriyle belirlenmiştir. DRIFTS analizi sonucunda katalizörlerin Bronsted ve Lewis asit bölgeleri belirlenmektedir. Bronsted ve Lewis asit sitelerinin karakteristik pikleri, Lewis için; 1445–1450 ve 1600–1630 cm^{-1} , Bronsted için; 1540 ve 1640 cm^{-1} dalga boylarında görülmektedir. 1490 cm^{-1} dalga boyundaki pik ise hem Lewis hem de Bronsted asit bölgelerine aittir. Şekil 5.14’de TPA ve STA içerikli katalizörlerin DRIFTS analizi sonuçları verilmiştir. 1445 cm^{-1} dalga boyundaki pik incelendiğinde katalizör yapısına STA eklendiğinde Lewis asiditesinin arttığı ancak en yüksek Lewis asit sitelerine sahip olan katalizörün 5STA@CZA:631 olduğu görülmektedir. Yapıya yüklenen TPA ve STA miktarı arttığında ise Lewis asit bölgelerinde azalma olduğu görülmektedir. 1640 cm^{-1} dalga boyundaki pik şiddeti incelendiğinde ise katalizör yapısına yüklenen heteropoli asit miktarı arttığında Bronsted asit sitelerinin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca TPA içerikli numunelerin STA içerikli numunelere göre daha yüksek Bronsted asit sitelerine sahip olduğu görülmektedir.

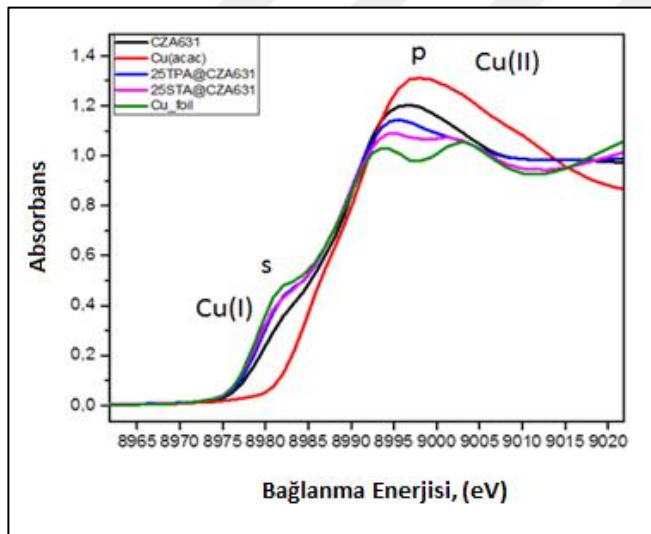


Şekil 5.14. TPA ve STA içerikli CZA:631 katalizörlerin DRIFTS analizi sonuçları

25STA@CZA:631 katalizörünün yapısındaki bakırın formunun belirlenmesi için XPS analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.15’de verilmiştir. Analiz sonucunda katalizörün Cu (0), Cu (I) ve Cu (II) gibi farklı oksidasyon formlarına sahip olduğunu görülmüştür. XPS analizinde 932,4 eV’deki pikler, indirgeme aşaması sonrasında katalizör yapısındaki CuO’nın (+2 değerlikli bakırın), Cu (I) ve Cu (0) formlarına indirgendiğini göstermektedir [73]. Katalizör yapısındaki elemental bakır formları Cu (0) 951,2 eV’de ve indirgenmemiş CuO yapıları 933 eV ve 953,5 eV’deki pikler ile görülebilir [73-74]. 25STA@CZA:631 katalizörünün XRD ve TPR analizi sonuçları ile belirlenen CuWO_4 varlığı (934.52 eV’de gözlenen pik) oluşumu XPS analizi ile de desteklenmiştir.



Şekil 5.15. 25STA@CZA:631 katalizörünün XPS analizi sonuçları



Şekil 5.16. TPA ve STA içerikli CZA:631 katalizörlerin XANES analizi sonuçları

Katalizör yapısındaki bakırın formunun belirlenmesi için XPS analizinin yanısıra Ürdün'deki SESAME Laboratuvarı'nda XANES analizi yapılmıştır. İndirgenmiş R-25STA@CZA:631 ve R-25TPA@CZA:631 katalizörlerinin XANES spektrumları Şekil 5.16'da verilmiştir. XANES spekturumunda öncelikli olarak elementel bakırın (Cu_foil) ve CuO yapısındaki bakır asetilasetonatın analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar standart spekturum olarak kabul edilmiştir. XANES analizi yorumlanırken indirgenmiş

katalizörlerin spekturumları, standart spekturumlardan hangisine daha çok benziyorsa katalizörün yapısında o formun daha çok bulunduğu söylenmektedir [75]. Şekil 5.16'ya bakıldığında R-25STA@CZA:631'in XANES spekturumunun, elementel bakırın (Cu_foil) spekturumuna daha yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç, indirgeme aşamasında R-25STA@CZA:631 katalizörünün yapısındaki CuO yapılarının Cu⁰'ya yüksek oranda indirgenmiş olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, R-25TPA@CZA:631'in XANES spekturumu, bakır asetilasetonatın standardına daha çok benzemektedir. Bu sonuç, R-25TPA@CZA:631 katalizörü yapısında önemli miktarda indirgenmemiş bakır bulunduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, TPR analizinden ve indirgenmiş katalizörlerin XRD analizinden elde edilen sonuçları da desteklemektedir.

5.2.2. Silikotungstik asit (STA) ve tungstofosforik asit (TPA) içerikli metanol sentez katalizörlerinin sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonunda aktivite testi sonuçları

Bu bölümde farklı oranlarda heteropoli asit içeren metanol sentez katalizörlerinin sentez gazından doğrudan DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları verilmiştir. TPA içerikli metanol sentez katalizörlerinin aktivite test sonuçları Çizelge 5.6'da verilmiştir. CZA:631 katalizörünün sentez gazından metanol üretim reaksiyonundaki CO dönüşümü % 5 olarak bulunmuştur. CZA:631 katalizörünün yüzey asiditesinin artırılması ile hazırlanan çift fonksiyonlu 5TPA@CZA:631 katalizörünün ise sentez gazından doğrudan DME üretim reaksiyonundaki CO dönüşümü % 13'dür. Bu sonuç, sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonunun, metanol sentez reaksiyonunun sahip olduğu termodinamik limitasyonları aşarak CO dönüşümünü arttırdığını göstermektedir. Böylece daha yüksek dönüşüm ile daha yüksek ürün seçiciliği elde edilebilmektedir. Metanol sentez katalizörlerinin yapısına eklenen heteropoli asit miktarı arttırıldığında CO dönüşümünün ve DME seçiciliğinin arttığı Çizelge 5.6'dan görülmektedir. 5TPA@CZA:631 katalizörünün CO dönüşümü ve DME seçiciliği sırasıyla % 13 ve % 53,7 iken 25TPA@CZA:631 katalizörünün % 22 ve % 55,1 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, katalizör yapısına eklenen heteropoli asit miktarı arttığında katalizörün yüzey asiditesinin (Bronsted asit sitelerinin) artmasıyla açıklanabilir. Benzer sonuçlar (Çizelge 5.6) HifuelR-120 katalizöründe de görülmektedir. Çizelge 5.6'ya bakıldığında 5TPA@CZA:631 katalizörünün, 5TPA@CZZ:631 ve 5TPA@CZZ:613 katalizörlerinden daha yüksek CO dönüşümü ve DME seçiciliği verdiği görülmektedir. Ayrıca zirkonyum içerikli numunelerin DME seçicilikleri de oldukça düşüktür. Zirkonyum içerikli malzemelerin sentez gazından metanol üretim reaksiyonunda verdikleri düşük

aktivite ile bu durum açıklanabilir. Yüksek seçicilikle DME üretimi için katalizörlerin yüksek metanol seçiciliklerine sahip olması gerekmektedir. Böylece sentezlenen metanol, asidik katalizör varlığında dehidrasyon reaksiyonu ile DME'ye çevirilebilecektir. Zirkonyum içerikli metal sentez katalizörlerinin (Bölüm: 5.1.1., katalizörler: CZZ:631 ve CZZ:613) sahip oldukları düşük metanol seçiciliği düşük DME seçiciliğine neden olmaktadır. TPA içerikli CZA:631 katalizörleri ile HifuelR-120 katalizörlerinin aktiviteleri karşılaştırıldığında; CZA:631 katalizörleri daha yüksek DME seçiciliği gösterirken HifuelR-120 katalizörleri daha yüksek CO dönüşümü göstermiştir. Bu sonuç, HifuelR-120 katalizörünün metanol sentez reaksiyonundaki yüksek CO dönüşümü göstermesine rağmen daha düşük seçicilikle metanol üretmesiyle açıklanmaktadır. TPA içerikli metanol sentez katalizörlerinin zamana karşı CO dönüşümü ve DME seçicilikleri ise Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de verilmiştir. Yapısında daha fazla miktarda çinko bulunduran CZA:631 ve CZZ:631 katalizörlerinin daha kararlı olduğu görülmektedir. Çinkonun, bakırın dağılımını arttırarak kararlılığını arttırdığı literatür araştırmalarından bilinmektedir [26]. TPA içerikli CZA:631 ve HifuelR-120 katalizörlerinin aktiviteleri Şekil 5.19'da karşılaştırılmıştır. Şekil 5.19'a bakıldığında en yüksek DME seçiciliğininin 25TPA@CZA:631 katalizörü ile elde edildiği net bir şekilde görülmektedir.

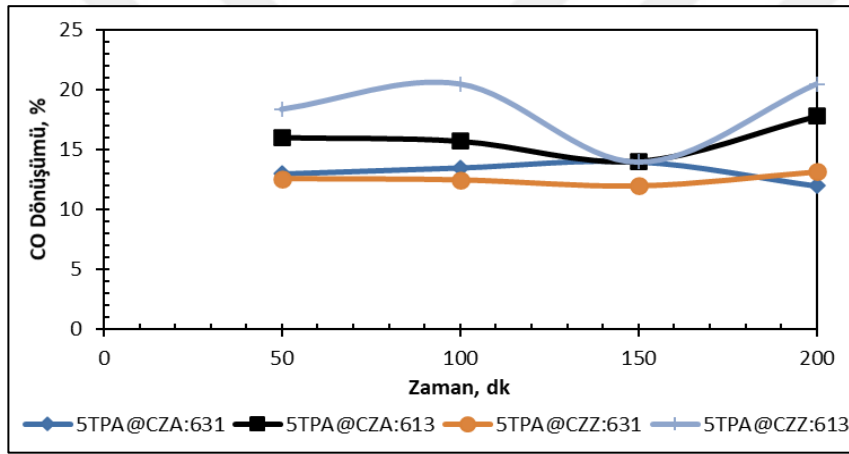
STA içerikli metanol sentez katalizörlerinin aktivite test sonuçları Çizelge 5.7 ve Şekil 5.20'de verilmiştir. STA içerikli numunelerde de benzer şekilde katalizörün yapısına yüklenen asit miktarı arttırıldığında DME seçiciliği ve CO dönüşümü artmıştır. Ayrıca CZA:631 içerikli katalizörler, HifuelR-120 katalizörlerine göre daha yüksek DME seçiciliği gösterirken daha düşük CO dönüşümleri göstermişlerdir. STA içerikli numunelerin aktivitelerinin TPA içerikli numuneler ile karşılaştırılması Şekil 5.21'de verilmiştir.

Çizelge 5.6. TPA içerikli metanol sentez katalizörlerinin sentez gazından doğrudan DME üretim reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

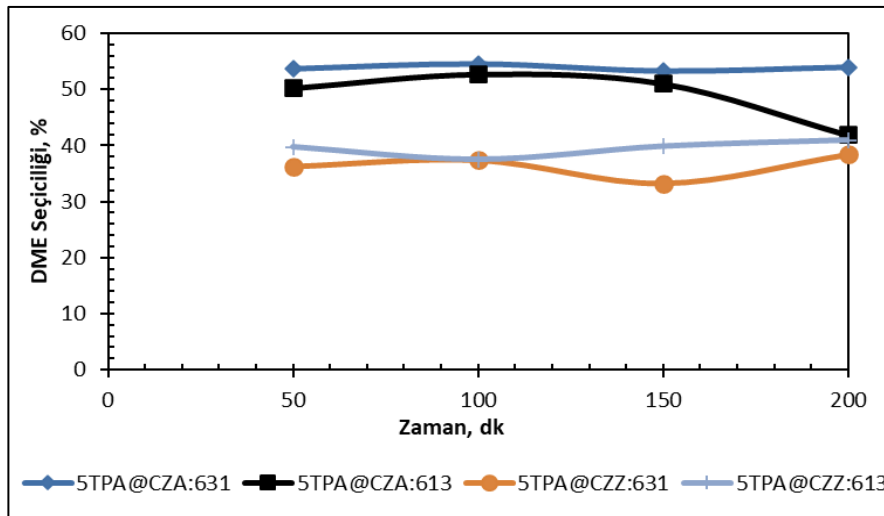
Katalizörler	% CO Dönüşümü	CH ₄ Seçiciliği	CO ₂ Seçiciliği	MeOH Seçiciliği	DME Seçiciliği
CZA:631	5	0,2	12,7	87,1	-
5TPA@CZA:631	13	0,3	37	9	53,7
10TPA@CZA:631	16	0,2	32,6	12,5	54,7
25TPA@CZA:631	22	0,3	32,1	11,5	55,1

Çizelge 5.6. (devam) TPA içerikli metanol sentez katalizörlerinin sentez gazından doğrudan DME üretim reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

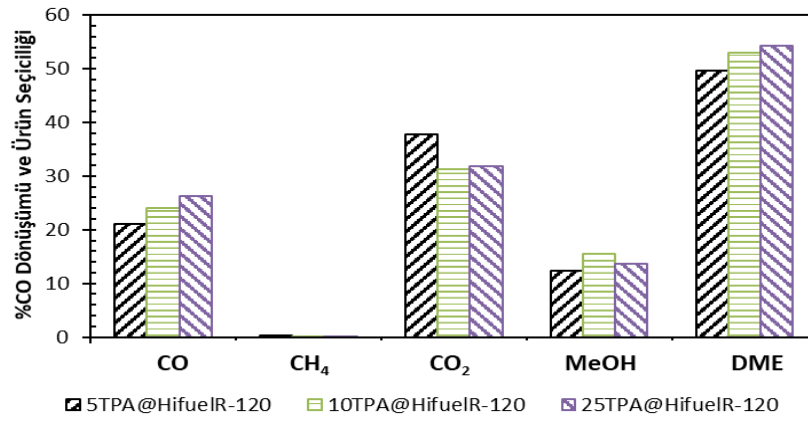
Katalizörler	% CO Dönüşümü	CH ₄ Seçiciliği	CO ₂ Seçiciliği	MeOH Seçiciliği	DME Seçiciliği
5TPA@CZA:613	16	0,4	37,7	11,8	50,2
5TPA@CZZ:631	13	0,4	40	23,3	36,3
5TPA@CZZ:613	18	1,1	30,3	28,9	39,7
5TPA@HifuelR-120	21	0,2	37,8	12,4	49,6
10TPA@HifuelR-120	24,1	0,12	31,26	15,56	53,06
25TPA@HifuelR-120	26,3	0,16	31,79	13,59	54,44



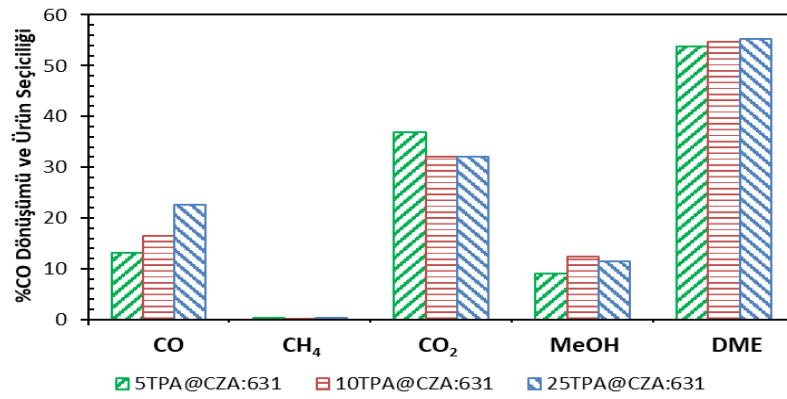
Şekil 5.17. TPA içerikli metanol sentez katalizörlerinin CO dönüşümleri (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)



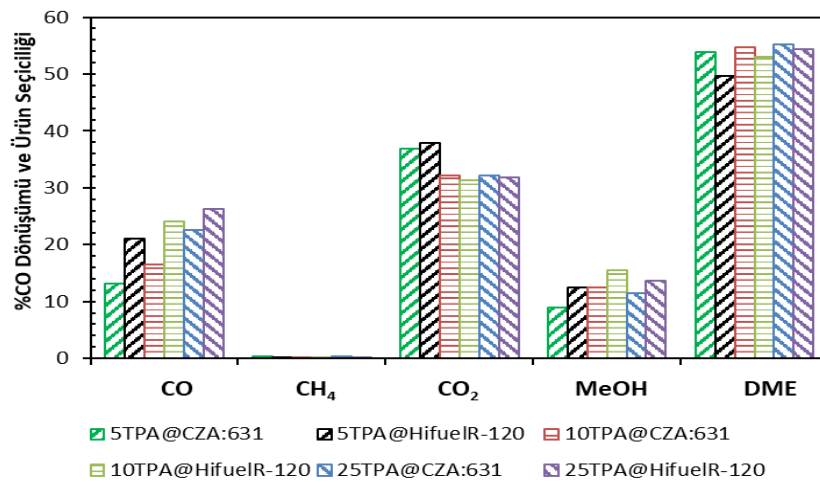
Şekil 5.18. TPA içerikli metanol sentez katalizörlerinin DME seçicilikleri (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)



(a)



(b)

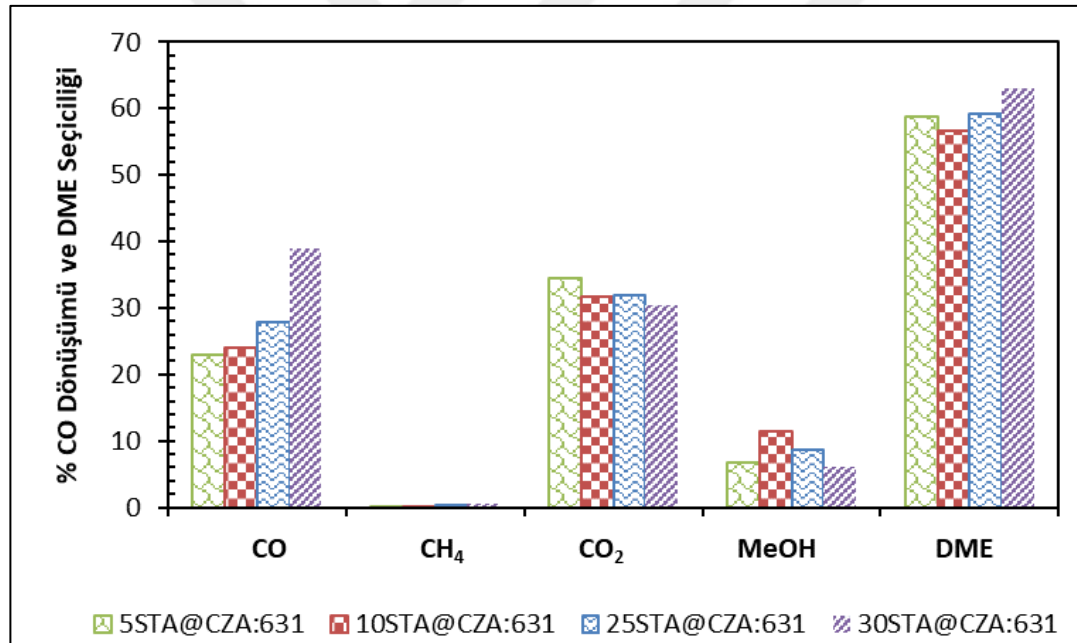


(c)

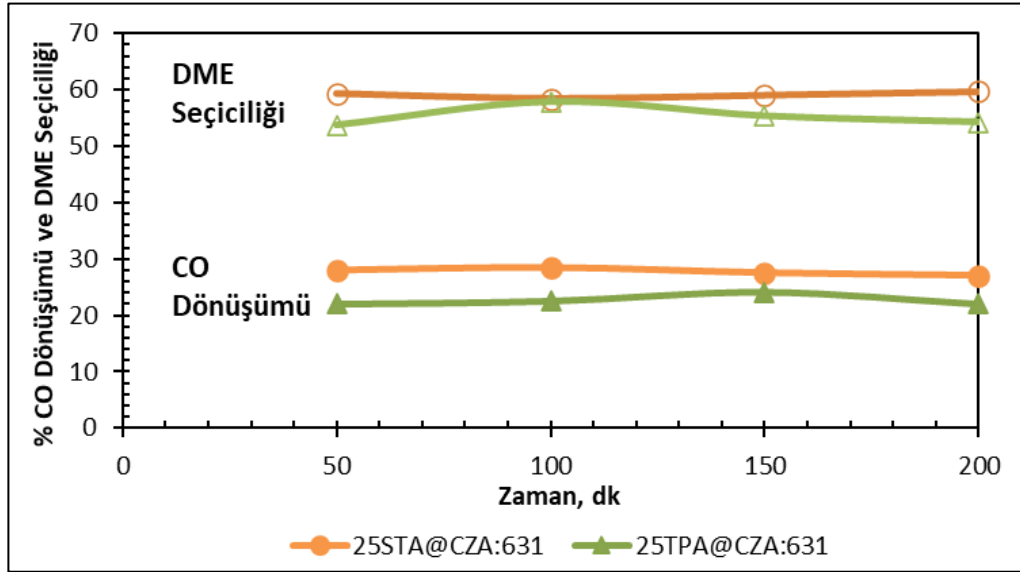
Şekil 5.19. TPA içerikli a) CZA:631 b) HifuelR-120 c) tüm metanol sentez katalizörlerinin aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

Çizelge 5.7. STA içerikli metanol sentez katalizörlerinin sentez gazından doğrudan DME üretim reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

Katalizörler	% CO Dönüşümü	CH ₄ Seçiciliği	CO ₂ Seçiciliği	MeOH Seçiciliği	DME Seçiciliği
5STA@CZA:631	23	0,2	34,5	6,7	58,7
10STA@CZA:631	24	0,2	31,7	11,5	56,7
25STA@CZA:631	28	0,3	31,9	8,7	59,1
30STA@CZA:631	39	0,6	30,3	6,0	63,1
5STA@CZZ:631	21	0,1	36,3	16,7	46,9
5STA@HifuelR-120	25	0,3	34	8,7	57
25STA@HifuelR-120	32	0,3	26	28	45



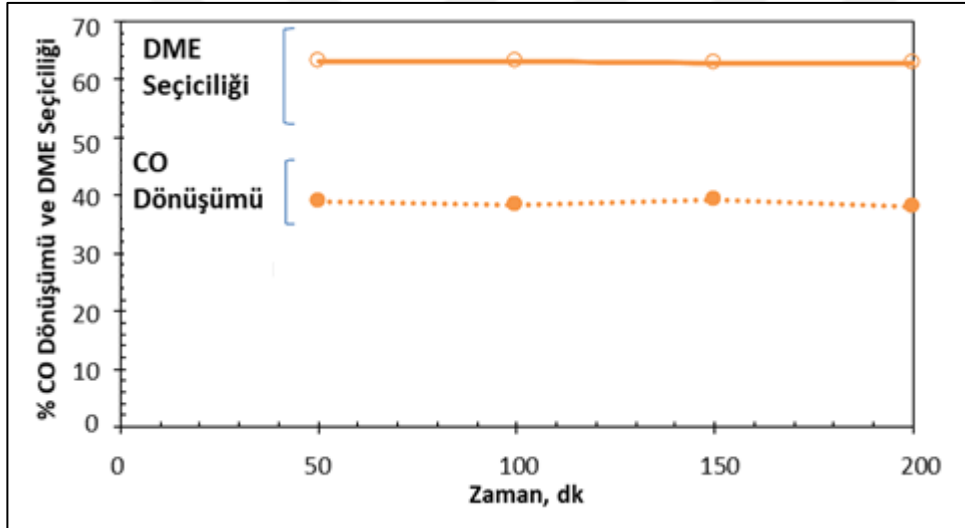
Şekil 5.20. STA içerikli metanol sentez katalizörlerinin sentez gazından DME üretim reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)



Şekil 5.21. 25STA@CZA:631 ve 25TPA@CZA:631 katalizörlerinin sentez gazından DME üretim reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

Şekil 5.21'a bakıldığında STA içerikli numunelerin TPA içerikli numunelere göre daha yüksek aktivite gösterdiği görülmektedir. Literatürdeki birçok çalışmada da benzer katalitik aktivite sonuçları görülmüştür. Bu sonuç, heteropoli asitlerin sahip olduğu Keggin proton sayısı ile açıklanabilir. STA'nın Keggin proton sayısı 4 iken TPA'nın 3'dür. Katalizörün proton sayısının artması onun stabilitesini arttırmaktadır. Bu nedenle de TPA, 180 °C'de bozulurken STA daha yüksek sıcaklıklarda 400 °C'nin üstünde bozulmaktadır [70-71]. Ayrıca katalizörlerin karakterizasyon çalışmalarına bakıldığında STA'nın CZA:631 katalizörünün yapısına daha homojen dağıldığı SEM fotoğraflarından görülebilmektedir. Bu nedenle STA içerikli numuneler DME üretim reaksiyonu için daha fazla aktif sitelere sahip olmaktadır. Ayrıca TPR ve XRD analizlerinden de belirlendiği üzere 25STA@CZA:631 katalizörünün içeriğinde bulunan WO₃-Cu yapısının da katalizörün katalitik aktivitesini arttırdığı literatür çalışmalarından bilinmektedir [76]. İndirgenmiş numunelerin XRD analiz sonuçları karşılaştırıldığında ise 25TPA@CZA:631 katalizörünün yapısında 25STA@CZA:631 katalizörüne göre daha fazla CuO yapıları görülmektedir. Katalizör yapısındaki metalik bakır (Cu⁰) sentez gazından DME üretim reaksiyonunda aktiftir. 25STA@CZA:631 katalizörünün yapısında daha fazla metalik bakır bulunması bu katalizörün sentez gazından metanol üretim reaksiyonundaki aktivitesini artırarak üretilen metanolün yüksek seçicilikle DME üretimi için ham madde olmasını sağlayacaktır.

Sentez gazından doğrudan DME üretim reaksiyonu ile termodinamik olarak maksimum % 66 seçicilikle DME üretimi ve % 33 seçicilikle CO₂ üretimi gerçekleşmektedir. Yapılan çalışmalarda en iyi katalitik aktivite 30STA@CZA:631 katalizörü ile elde edilmiştir ve katalizörün test sonucuna bakıldığında (Şekil 5.22) CO dönüşümü % 39 ve DME seçiciliği % 63,1 olarak bulunmuştur. Bu sonuç termodinamik denge değerlerine oldukça yakındır. Literatürdeki çalışmalarda ise DME seçicilikleri yaklaşık % 55-57 civarında bulunmaktadır [31, 49]. Bu nedenle de hazırlanan çift fonksiyonlu katalizörün sentez gazından DME üretim reaksiyonu için yeni nesil bir katalizör olduğu söylenebilir. Katalizörün DME seçiciliğinin, termodinamik limitasyondan düşük olması su gazı reaksiyonu ile açıklanabilir. Bakır, su gazı reaksiyonu için de aktif metaldir. Bu nedenle de 30STA@CZA:631 katalizöründe sentez gazından DME üretimi reaksiyonunun yanında su gazı reaksiyonu da görülmektedir.

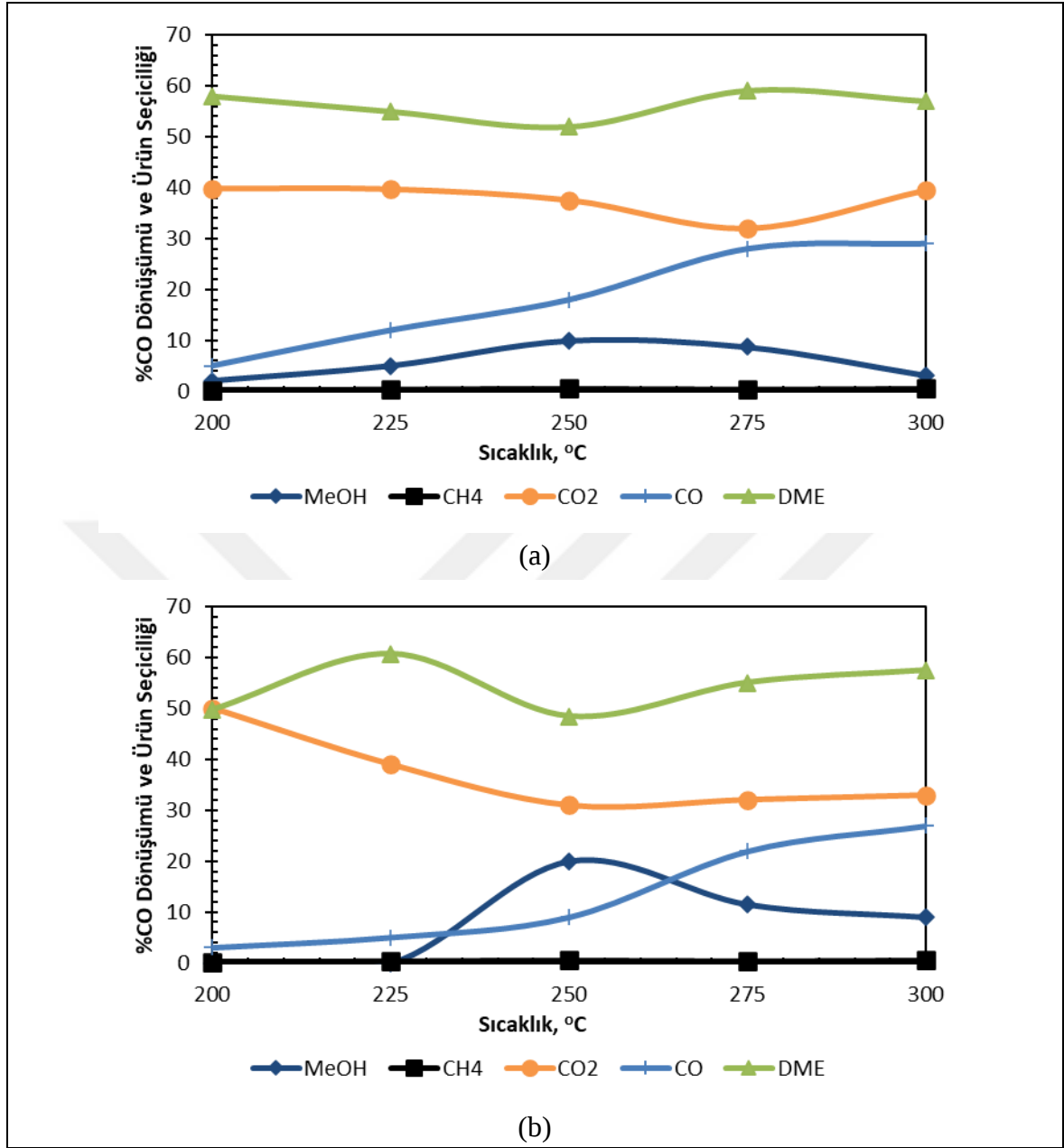


Şekil 5.22. 30STA@CZA:631 katalizörünün sentez gazından DME üretim reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

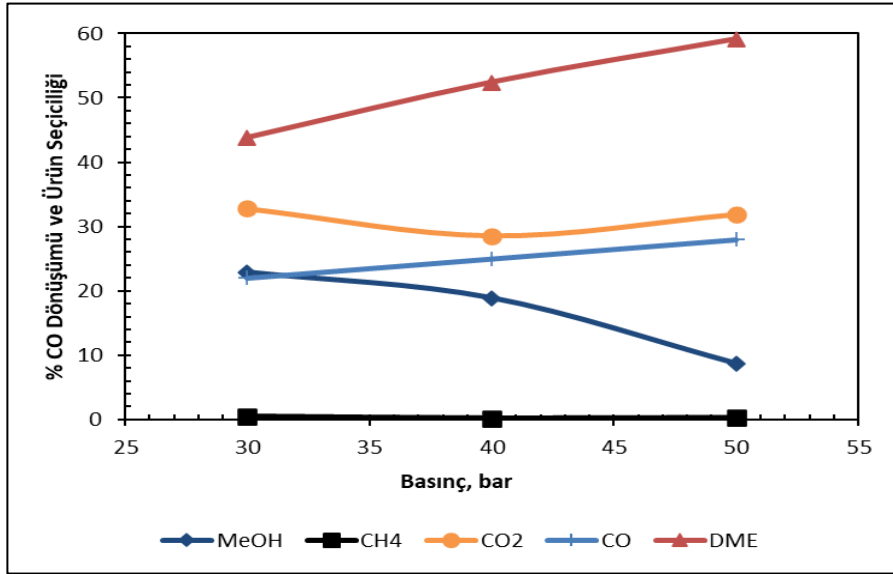
Reaksiyon sıcaklığının ve reaksiyon basıncının sentez gazından DME üretim reaksiyonundaki CO dönüşümüne ve DME seçiciliğine etkisi 25STA@CZA:631 ve 25TPA@CZA:631 katalizörleri ile incelenmiştir. Literatürdeki çalışmalardan bilindiği üzere yan reaksiyonlar 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önem kazanmaktadır. Ayrıca bakır, 300°C'nin üzerinde sinterleşerek deaktive olmaktadır. Bu nedenle, sıcaklık taraması çalışmaları 200-300 °C arasında gerçekleştirilmiştir. Sentez gazından doğrudan DME üretim reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur. Bu nedenle reaksiyon sıcaklığı arttıkça CO dönüşümü azalmaktadır. Şekil 3.3'de (Sayfa 25) gösterildiği gibi, CO'nun denge dönüşümü 200 °C'de yaklaşık % 96 iken sıcaklık 300 °C ve 400 °C'ye yükseldiğinde, CO'nun denge

dönüşümü de sırasıyla % 74 ve % 14'e düşmektedir. Deneysel çalışmalarda (Şekil 5.23) ise CO dönüşümü ve DME seçiciliği reaksiyon sıcaklığı ile birlikte artmaktadır. 275°C'nin altında CO dönüşümünün oldukça düşük olduğu Şekil 5.23'den görülmektedir. 25STA@CZA:631 katalizörünün 200 °C'deki CO dönüşümü % 3 iken en yüksek (300 °C) reaksiyon sıcaklığında maksimum % 28'e ulaşmaktadır. Heteropoli asit içerikli katalizörler yüksek sıcaklıklarda göreceli 0yüksek aktivite göstermiştir. Sonuç olarak, metanol sentez reaksiyonuna kıyasla daha yüksek reaksiyon sıcaklığı metanol dehidrasyon basamağı için daha uygun reaksiyon şartı olarak kabul edilmektedir [43]. Her iki katalizörle de düşük yan ürün oluşumu ile yüksek CO dönüşümü ve DME seçiciliği 275 ° C reaksiyon sıcaklığında elde edilmiştir.

Şekil 5.24'de reaksiyon basıncının sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyona etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar reaksiyon basıncının 30 bar'dan 50 bar'a çıktığında dimetil eter seçiciliğinin de % 44'ten % 59'a yükseldiğini göstermiştir. DME sentez reaksiyonunun stokiyometrisi düşünüldüğünde bu beklenen bir sonuçtur. Le Chatelier'in prensibine göre, reaksiyon basıncı arttırıldığında DME sentez reaksiyonun ürünler yönüne kayması beklenmektedir. Reaksiyon basıncının artmasıyla DME seçiciliği artarken metanol seçiciliği düşmektedir. Bu durum oluşan metanolün, dehidrasyon reaksiyonu ile DME'ye dönüşmesiyle açıklanabilir. Bu nedenle de DME seçiciliği oldukça yüksekken metanol seçiciliği düşüktür.

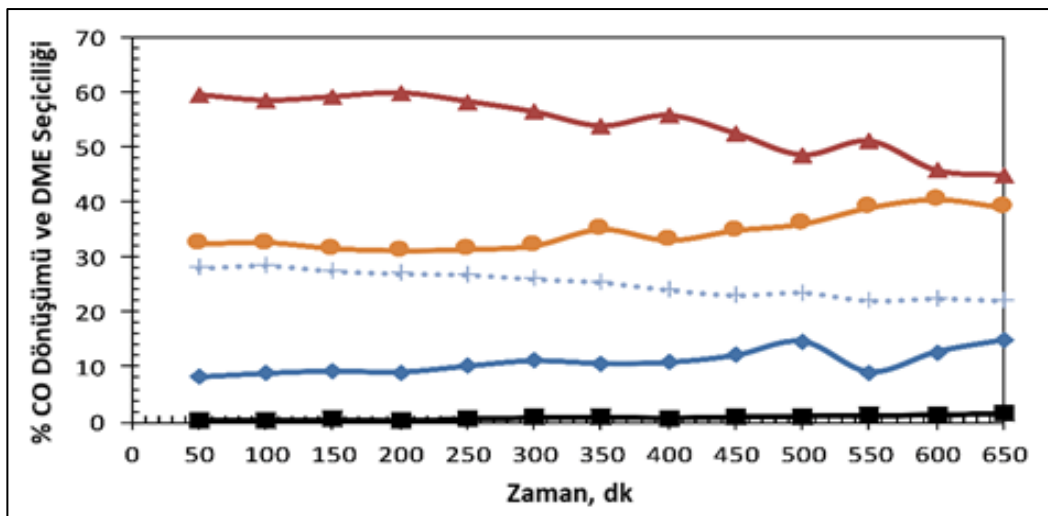


Şekil 5.23. Reaksiyon sıcaklığının a) 25STA@CZA ve b) 25TPA@CZA:631 katalizörlerinin aktivite test çalışmalarına etkisi (50 bar, 200-300 °C, CO/H₂:1/1)



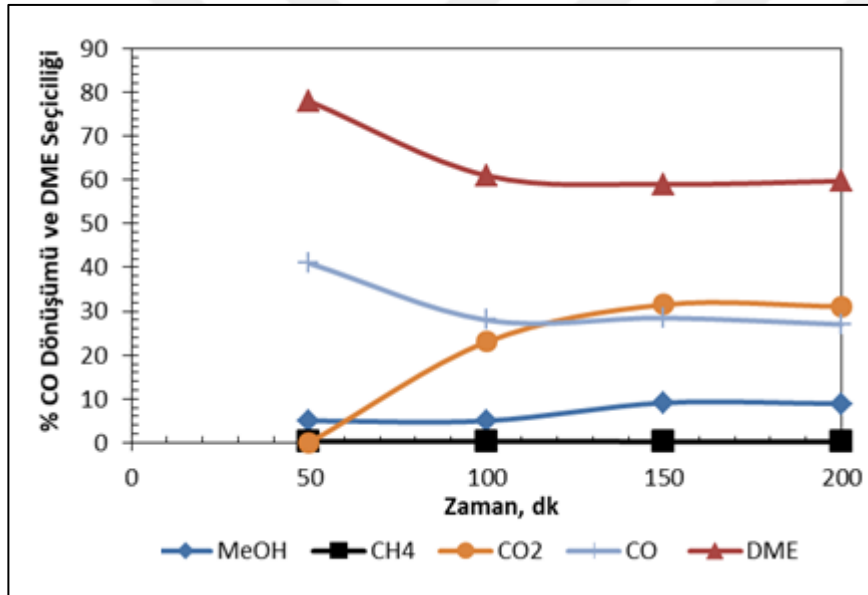
Şekil 5.24. Reaksiyon basıncının 25STA@CZA:631 katalizörünün aktivite test çalışmalarına etkisi (30-50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

25STA@CZA:631 katalizörünün kararlılığının incelenebilmesi için 275 °C, 50 bar'da 650 dakikalık uzun ömürlülük deneyi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.25'te görüldüğü gibi, karbon monoksit dönüşümü ve ürün seçicilikleri 250. dakikaya kadar oldukça sabittir. Ancak 250. dakikadan sonra dimetil eter seçiciliği % 44'e kadar azalmış ama karbondioksit seçiciliği % 39'a kadar artmıştır. Bu sonuç, kok oluşumu nedeniyle 25STA@CZA:631 katalizörünün deaktivasyonu ile açıklanabilir. DeneySEL şartlar Boudouard reaksiyonu ve ters kuru reformlanma reaksiyonları içinde uygundur. Bu nedenle de DME seçiciliği düşerken yan reaksiyonların baskın hale gelmesiyle CO₂ seçiciliği artmaktadır.



Şekil 5.25. 25STA@CZA:631 katalizörünün uzun ömürlülük test çalışmaları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1, reaksiyon süresi: 650 dk)

Sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonda yan ürün olarak oluşan CO_2 'in reaksiyon sonrası ürünlerden ayırarak DME seçiciliğinin artırılması da hedeflenmiştir. Bu amaçla CO_2 'in tutulması için Huntit kullanılmıştır. Huntit, $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ formunda bir kimyasaldır. Huntitin yapısındaki MgO yapılarının ve CO_2 'in uzaklaştırılması için huntit kül fırında 450°C 'de kalsine edilmiş ve CaO formuna dönüştürülmüştür. Deneysel çalışmalarda huntitin ve katalizörün karışım (kütleli) oranı 15/1 olarak belirlenmiştir [78]. Elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 5.26 ve Çizelge 5.8'de verilmiştir. Şekil 5.26'ya bakıldığında CO_2 'in deneysel çalışmalarda ilk verilerde (50.dk) görülmediği ancak daha sonra huntitin karbon dioksit adsorplama kapasitesinin dolmasından geri kalan dakikalarda CO_2 oluşumunun başladığı görülmektedir. 150. dakikadan sonra sistem yatışkın duruma gelerek deneysel veriler 25STA@CZA:631 ile gerçekleştirilen deneysel veriler ile neredeyse aynı bulunmuştur.



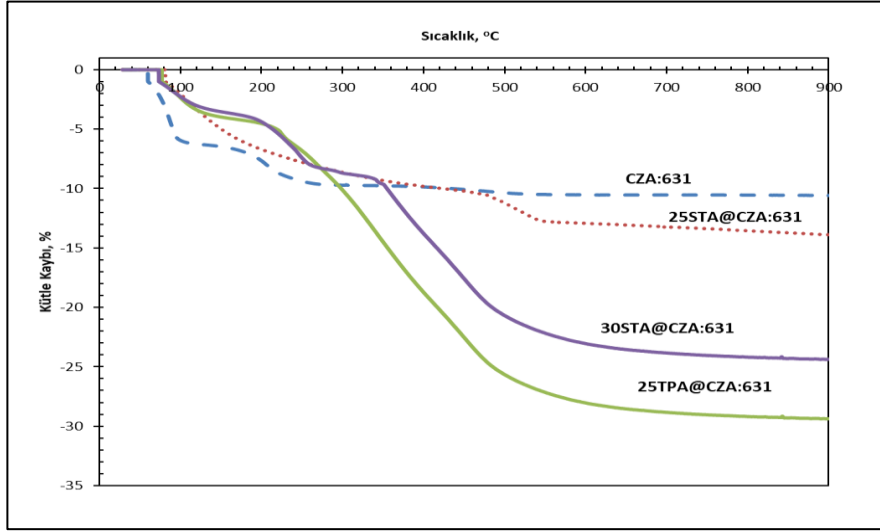
Şekil 5.26. Huntit ile CO_2 adsorpsiyon çalışmaları (50 bar, 275°C , CO/H_2 :1/1)

Çizelge 5.8. 25STA@CZA:631 katalizörünün huntit ile deneysel çalışmaları

Zaman, dk	% CO Dönüşümü	CH_4 Seçiciliği	CO_2 Seçiciliği	MeOH Seçiciliği	DME Seçiciliği
50	41	17	0	5	78
100	28	11	23	5	61
150	28,5	0,35	31,5	9,1	59,05
200	27	0,25	31,1	8,9	59,75

Çizelge 5.8'e bakıldığında DME üretim çalışmaları başlatıldıktan sonra ilk deney verisinde (50 dakika analiz süresi + 25 dakika sistem hazırlığı toplamda 75. dakika) CO₂ görülmezken yüksek seçicilikle CH₄ oluştuğu görülmektedir. Bu sonuç ters kuru reformlanma reaksiyonuyla ($2\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$) ile açıklanabilir. Ayrıca DME seçiciliği 50. dakika yaklaşık %78 olarak bulunmuştur. 25STA@CZA:631 deneyi sonucunda DME seçiciliği %56 iken huntit deneyleri sonucunda %78'e çıkmıştır. Bu sonuç Le Chatelier prensibiyle yani ürün akımındaki karbondioksitin tutularak dengenin ürünler yönüne kayması ile açıklanabilir.

25STA@CZA:631, 30STA@CZA:631 ve 25TPA@CZA:631 katalizörlerinin reaksiyon sırasında yüzeylerinde biriken karbon miktarının ve karbonun türünün bulunabilmesi için TGA/DTA analizleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.27'de verilmiştir. TGA analizlerinde oluşan kütle kaybı, katalizör yüzeyinde biriken karbonun gazlaştırılması sonucu oluşmaktadır. Ancak, TGA analizinde 200 °C'ye kadar ki kütle kaybı katalizör yüzeyinde adsorplanan suyun uzaklaşmasıyla oluşurken 200-400 °C arasında kütle kaybı amorf karbonun gazlaştırılması basamağıdır. 400 °C'nin üzerindeki kütle kaybı ise katalizör yüzeyinde biriken filament ve grafit karbonun oksidasyonu sonucu oluşan CO ile CO₂'den kaynaklanmaktadır. Bu nedenle katalizörlerin yüzeyinde biriken karbon miktarı belirlenirken 400 °C'nin üzerindeki kütle kaybı esas alınmaktadır. Katalizörlerin TGA analizi sonuçlarına bakıldığında yüzeyinde en fazla karbon biriken katalizörün 25TPA@CZA:631 katalizörü olduğu görülmektedir. Bu sonuç DRIFTS analizinde 25TPA@CZA:631 katalizörünün daha asidik bir yapıya sahip olmasıyla açıklanabilir. STA içerikli katalizörler karşılaştırıldığında ise yapısında daha fazla asit içeren 30STA@CZA:631 katalizöründeki kütle kaybı daha fazladır. Minimum karbon miktarı 25STA@CZA:631 katalizörü ile elde edilmiştir.



Şekil 5.27. Heteropoli asit içerikli katalizörlerin TGA analizi

Katalizörlerin aktivite test çalışmalarına bakıldığında 30STA@CZA:631 katalizörünün en yüksek DME seçiciliğine (% 63,1) ve CO dönüşümüne (% 39) sahip olduğu görülmektedir. Ancak 30STA@CZA:631 (% 20) katalizörünün yüzeyinde 25STA@CZA:631 (% 6) katalizörüne göre neredeyse dört kat karbon bulunmaktadır. Bu nedenle yapısında daha az asit bulunduran 25STA@CZA:631 katalizörü daha stabil olması ve daha az karbon birikimine sahip olması nedeniyle heteropoli asit içerikli metanol sentez katalizörlerinde en yüksek katalitik aktiviteyi gösteren katalizördür. Hazırlanan yeni nesil bu katalizör yüksek CO dönüşümü ve DME seçiciliği ile literatürdeki fiziksel karışım katalizörlerine kıyasla da üstün özelliklere sahiptir [31, 49, 69].

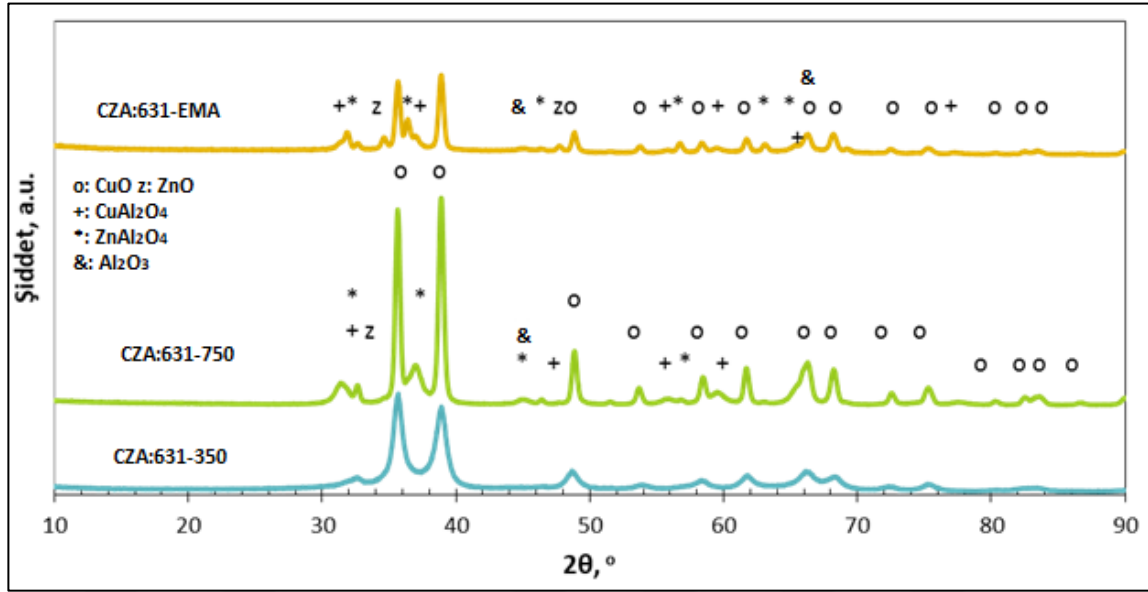
5.3. Heteropoli Asit İçerikli Çift Fonksiyonlu Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları ve Sentez Gazından Dimetil Eter Üretimi Reaksiyonundaki Aktivite Test Sonuçları

Bu bölümde çekirdek-kabuk yapısına sahip çift fonksiyonlu katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları ve aktivite test sonuçları verilmiştir. Hazırlanan katalizörlerde “core” yani çekirdek kısmı metanol sentez katalizöründen (CZA:631 veya Ticari HifuelR-120) oluşurken “shell” yani kabuk kısmı EISA yöntemiyle hazırlanan gama alümina (γ -Al₂O₃) katalizöründen oluşmaktadır. Hazırlanan çift fonksiyonlu katalizörlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için XRD, N₂ adsorpsiyon desorpsiyon analizi, SEM-EDS, DRIFT analizi ve ICP-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca katalizörlerin 50 bar reaksiyon basıncı ve 275 °C reaksiyon sıcaklığında sentez gazından (CO/H₂ molar oranı 1/1) doğrudan dimetil eter reaksiyonunda katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Aktivite test

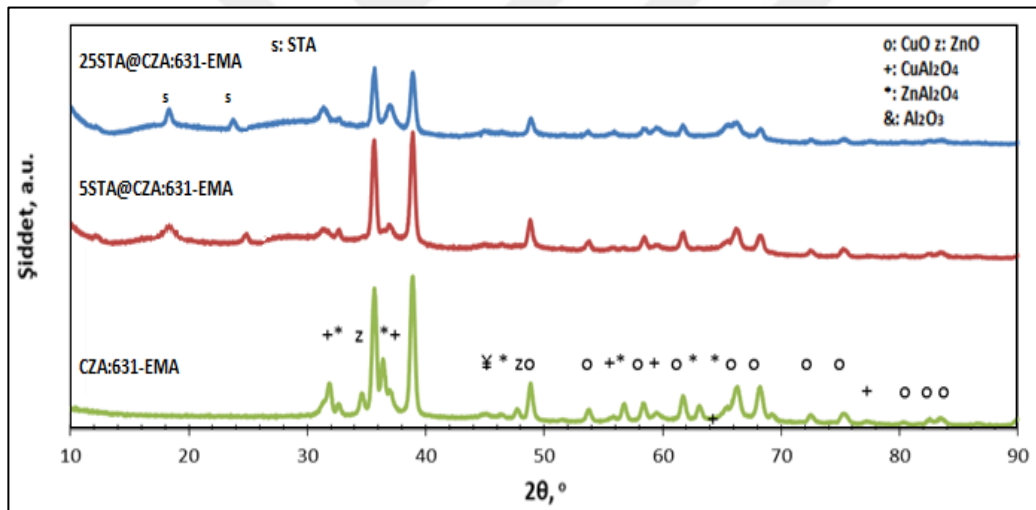
çalışmaları sonucunda en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizörler ile de reaksiyon sıcaklığı ve basıncının DME seçiciliğine ve CO dönüşümüne etkisi incelenmiştir.

5.3.1. Heteropoli asit içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları sonuçları

CZA:631-EMA (750 °C’de kalsine edilen) katalizörünün XRD analiz sonucu Şekil 5.28’de verilmiştir. Ayrıca Şekil 5.28’de hem 350 °C’de hem de 750 °C’de kalsine edilen CZA:631 katalizörlerinin XRD analizleri de verilmiştir. 350 °C’de kalsine edilen CZA:631 katalizörünün (CZA:631-350) XRD analizinde daha önceki bölümlerde de anlatıldığı gibi sadece CuO ve ZnO’e ait karakteristik pikler görülmüştür. Al₂O₃’e ait pikler CZA:631 katalizörünün yapısında belirlenememiştir. Bu sonuç Al₂O₃’ün katalizör yapısına homojen bir şekilde dağılmasıyla açıklanmıştır. 750 °C’de kalsine edilen CZA:631 katalizörünün (CZA:631-750) yapısında bakıldığında ise CuO ve ZnO’e ait piklerin şiddetinin arttığı ve γ -Al₂O₃ yapılarının belirginleştiği görülmektedir. Literatür çalışmalarından 300 °C’nin üstünde CuO yapılarının bozulduğu bilinmektedir. Bu nedenle 750 °C’de CuO ve ZnO yapılarının yüksek sıcaklıkta sinterleşmesiyle XRD analizlerindeki pik şiddetleri artmıştır. Ayrıca CZA:631-350 katalizöründen farklı olarak CZA:631-750 katalizöründe Cu ve Zn metalleri alümina ile etkileşime girerek CuAl₂O₄ ve ZnAl₂O₄ bileşimlerini oluşturmuştur. Farklı sıcaklıklar da kalsine edilen metanol sentez katalizörlerinin yapısındaki CuO’ın kristal boyutunun hesaplanması için CuO bileşiğinin ana karakteristik piki olan 2 θ : 35,6° kullanılmıştır. Scherrer yasası (Eş 4.2) kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda CZA:631-350 katalizörünün yapısındaki CuO kristal boyutu 5,89 nm iken CZA:631-750 katalizöründe 21,89 nm’dir. CZA:631-EMA katalizörünün XRD analizi sonucunun CZA:631-750 katalizörüne benzer olduğu ancak CuO ve ZnO’e ait piklerin şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, metanol sentez katalizörünün dışına kaplanan EMA katalizörünün, metallerin yüksek sıcaklıklarda sinterleşmesini engellediğini göstermektedir. CZA:631-EMA katalizörünün yapısındaki CuO kristal boyutu hesaplandığında 11,4 nm bulunmuştur. Yapılan hesaplamalar da XRD analizini sonucunu destekler niteliktedir.



Şekil 5.28. CZA:631-EMA katalizörünün XRD analizi sonucu



Şekil 5.29. STA içerikli CZA:631-EMA katalizörlerinin XRD analizi sonucu

STA içerikli CZA:631-EMA katalizörlerinin XRD analizi sonuçları Şekil 5.29’da verilmiştir. Literatür araştırmalarından bilindiği üzere STA’ya ait karakteristik pik 2θ : 26° ’de görülmektedir [70, 71]. STA içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerinin analiz sonuçlarında STA’ya ait karakteristik pikler 2θ : 26° ’ve 18° ’de belirlenmiştir. Bu sonuç, malzemelerin yapısına heteropoli asitlerin iyi bir şekilde yüklendiğini göstermektedir. Ayrıca metanol sentez katalizörlerine ait karakteristik piklerin belirgin bir şekilde gözükmesi ve şiddetlerindeki bir miktar azalma emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin yapısında değişiklik olmadığını göstermektedir.

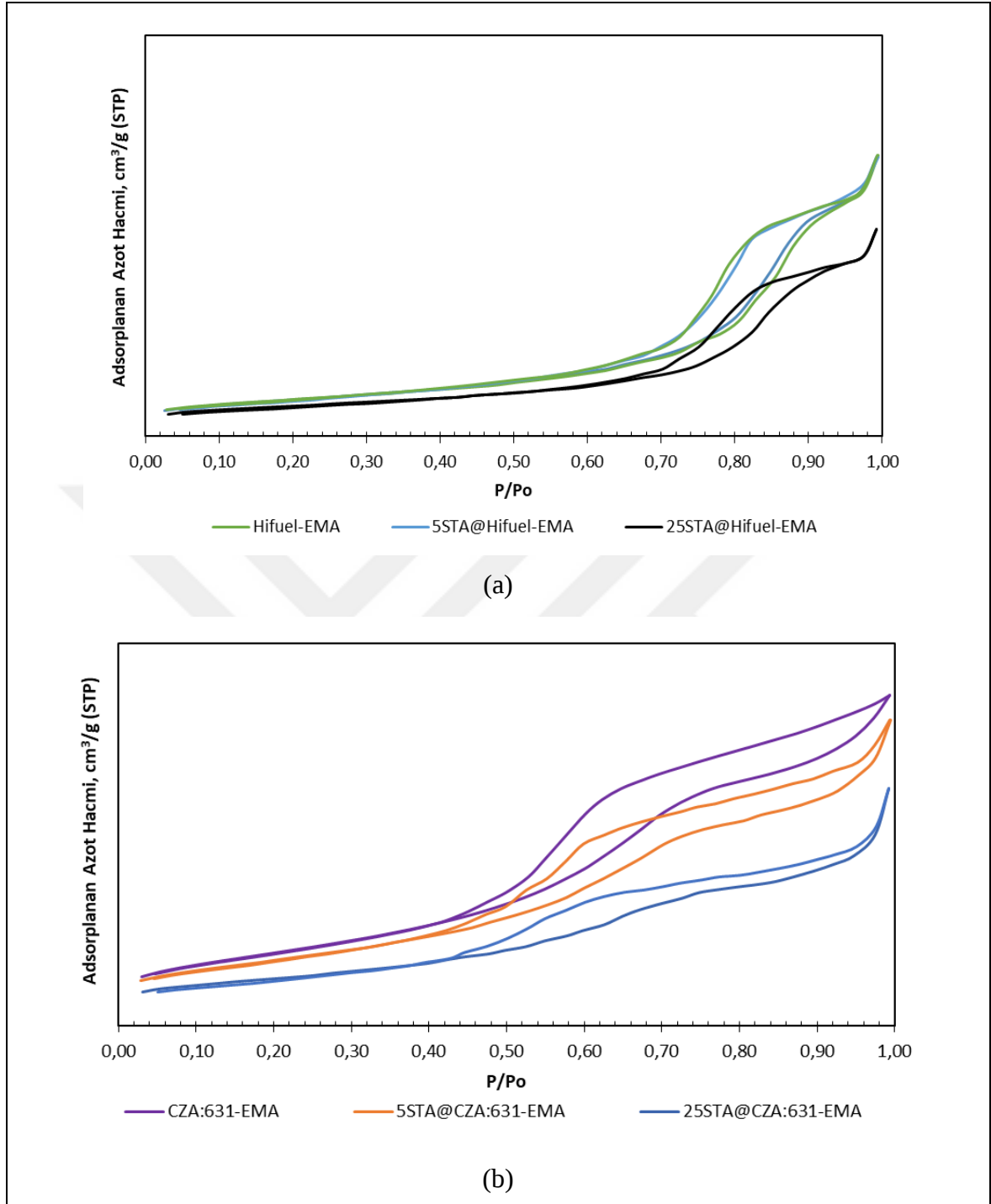
Çift fonksiyonlu CZA:631-EMA ve Hifuel-EMA katalizörlerinin bazı fiziksel özellikleri ve N₂ adsorpsiyon desorpsiyon izotermi Çizelge 5.9'da ve Şekil 5.30'da verilmiştir. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanan Hifuel-EMA katalizörlerinin yüzey alanı ve gözenek çap değerlerine bakıldığında kalsinasyon sıcaklığı arttığında Hifuel-EMA-750 katalizörünün gözenek çapının arttığı ve yüzey alanının azaldığı görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile metanol sentez katalizörlerindeki CuO yapılarının bozulduğu ve sinterleştiği düşünülmektedir. Ayrıca gözenek çapının artması ile katalizörlerin yüzey alanındaki azalma beklenen bir durumdur. Heteropoli asit içerikli Hifuel-EMA katalizörlerinin yüzey alanı ve gözenek çap değerleri destek malzemesinden daha küçüktür. Bu sonuç STA ve TPA'nın malzeme yapısına yüklendiğinde katalizörlerin gözeneklerinin tıklandığını göstermektedir. STA içerikli CZA:631-EMA katalizörlerinde de benzer sonuçlar gözükmemektedir. CZA:631 katalizörünün yüzey alanı ve gözenek çapı değerleri sırasıyla 163 m²/g ve 7,4 nm iken 25STA@CZA:631-EMA katalizörünün değerleri 130 m²/g ve 6,2 nm'dir. Ayrıca katalizörlerin fiziksel özellikleri metanol sentez katalizörleri ile kıyaslandığında çift fonksiyonlu katalizörlerin oldukça yüksek yüzey alanı ve gözenek çapı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. HifuelR-120 katalizörünün yüzey alanı 77 m²/g ve gözenek çapı 2,47 nm iken Hifuel-EMA katalizörünün değerleri neredeyse iki katıdır. Bu sonuç, metanol sentez katalizörlerine kaplanan γ -Al₂O₃'nin etkisiyle açıklanabilir. Ayrıca STA içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin N₂ adsorpsiyon desorpsiyon izotermine bakıldığında izotermilerin Tip IV izotermi olduğu ve malzemelerin mezogözenekli yapıda olduğu söylenebilir. Bu sonuç katalizörlerin gözenek çap değerleri ile (IUPAC sınıflandırması) de desteklenebilir.

STA içerikli CZA:631-EMA katalizörlerin SEM fotoğrafları Resim 5.3'de verilmiştir. Katalizörlerin SEM fotoğraflarında STA yüklemesiyle katalizörlerin yüzey morfolojilerinin değiştiği görülmektedir. Ayrıca BSD-SEM fotoğraflarına bakıldığında ise heteropoli asitlerin yapıya başarıyla yüklendiği ve homojen olarak dağıldığı görülmektedir. STA içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDS) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometre (ICP-MS) analiz sonuçları ise Çizelge 5.10'da verilmiştir. Çizelge 5.10'daki EDS analizi sonuçlarına bakıldığında yüklenmesi planlanan metal içerikleri (kütlece %5 ve 25) EDS analizi sonucunda elde edilen heteropoli asit bileşimleri karşılaştırıldığında değerlerin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Katalizörlerin ICP-MS sonuçlarında ise yüklenmek istenen heteropoli asit miktarının EDS analizindeki

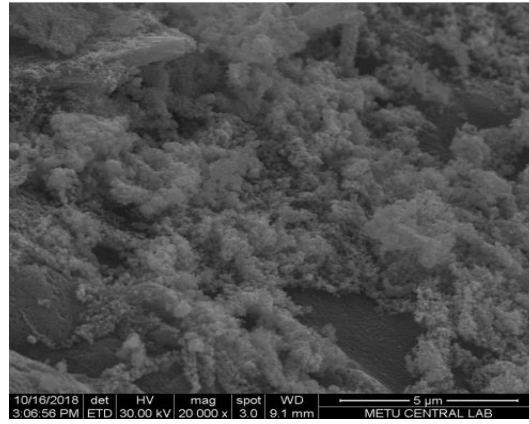
değerlere yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar asitlerin yapıya istenilen oranda başarıyla yerleştirildiğini göstermektedir.

Çizelge 5.9. Heteropoli asit içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin bazı fiziksel özellikleri

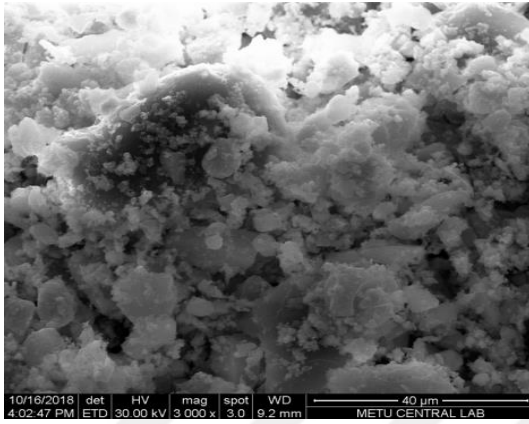
Katalizör	Yüzey Alanı(m ² /g)	Gözenek Çapı, nm	Gözenek Hacmi, cm ³ /g
Hifuel-EMA-350	182	4,5	0,42
Hifuel-EMA-750	166	7,9	0,54
5TPA@Hifuel-EMA	162	7,4	0,36
10TPA@Hifuel-EMA	146	6,9	0,34
25TPA@Hifuel-EMA	157	6,5	0,3
5STA@Hifuel-EMA	155	7,64	0,32
10STA@Hifuel-EMA	150	5,51	0,25
25STA@Hifuel-EMA	142	5,4	0,22
CZA:631-EMA	163	7,4	0,60
5STA@CZA:631-EMA	155	6,8	0,55
25STA@CZA:631-EMA	130	6,2	0,43



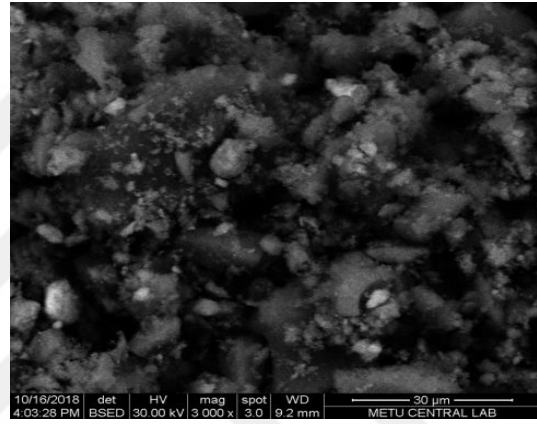
Şekil 5.30. STA içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri



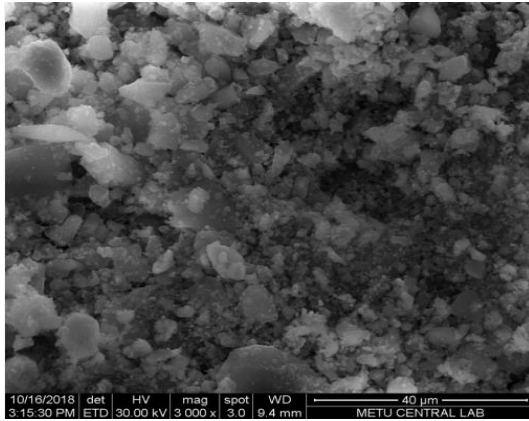
(a)



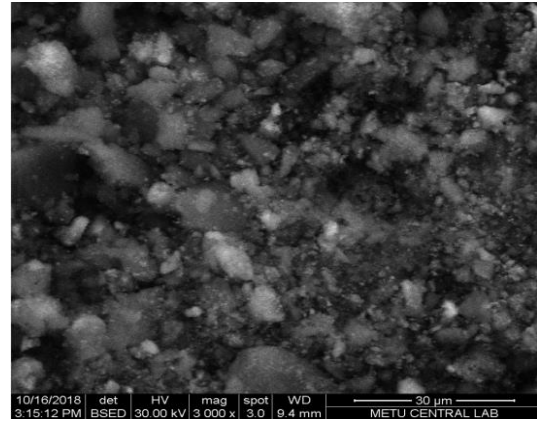
(b)



(c)



(d)



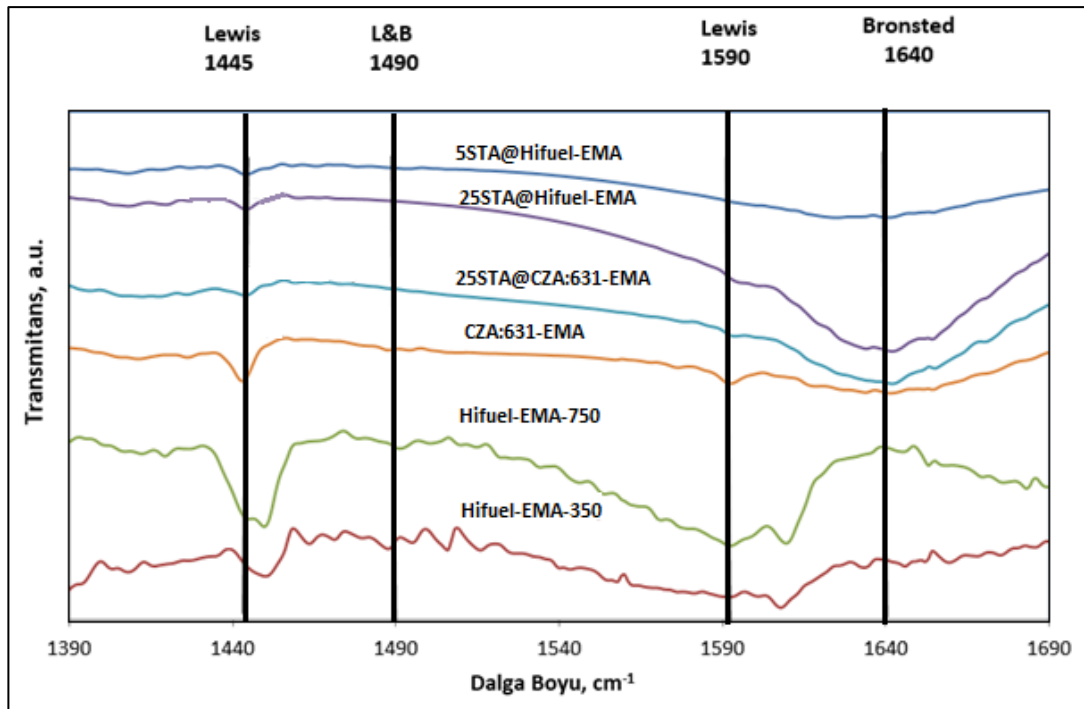
(e)

Resim 5.3. a) CZA:631-EMA, b) 5STA@CZA:631-EMA ve d)25STA@CZA:631-EMA katalizörlerinin SEM fotoğrafları c) 5STA@CZA:631-EMA ve e)25STA@CZA:631-EMA BSD-SEM fotoğrafları

Çizelge 5.10. STA içerikli katalizörlerin SEM-EDS ve ICP-MS analizi sonuçları

Katalizör	Yüklenmek İstenen Kütlece Miktar, %	SEM-EDS Analizi	ICP-MS Analizi
5STA@CZA:631-EMA	5	3,5	4,1
25STA@CZA:631-EMA	25	22	21,4

Çift fonksiyonlu katalizörlerin yüzey asitliklerinin belirlenmesi için piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri (Şekil 5.31) gerçekleştirilmiştir. Literatür araştırmalarından bilindiği üzere Bronsted ve Lewis asit sitelerinin karakteristik pikleri, Lewis için; 1445–1450 ve 1600–1630 cm^{-1} , Bronsted için; 1540 ve 1640 cm^{-1} dalga boylarında görülmektedir. 1490 cm^{-1} dalga boyunda pik ise hem Lewis hem de Bronsted asit bölgelerine aittir. Katalizörlerin analiz sonuçlarına bakıldığında Hifuel-EMA-750 katalizörünün Hifuel-EMA-350'e göre daha yüksek Lewis asit sitelerine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, Hifuel-EMA-750 katalizörünün XRD analizinden de görüldüğü gibi 750 °C'de kalsine edilen numunelerin yapısında gama alümina yapısının oluştuğunu ve yüzey asitliğini arttırdığını göstermektedir. Katalizörlerin yapısına heteropoli asit yüklenmesi ise Lewis asit sitelerinin şiddetinin azaldığı Bronsted asit sitelerini arttırdığı belirlenmiştir. En yüksek yüzey asitliğine sahip katalizörler 25STA@Hifuel-EMA ve 25STA@CZA:631-EMA katalizörlerdir.



Şekil 5.31. Çift fonksiyonlu katalizörlerin DRIFTS analizi sonucu

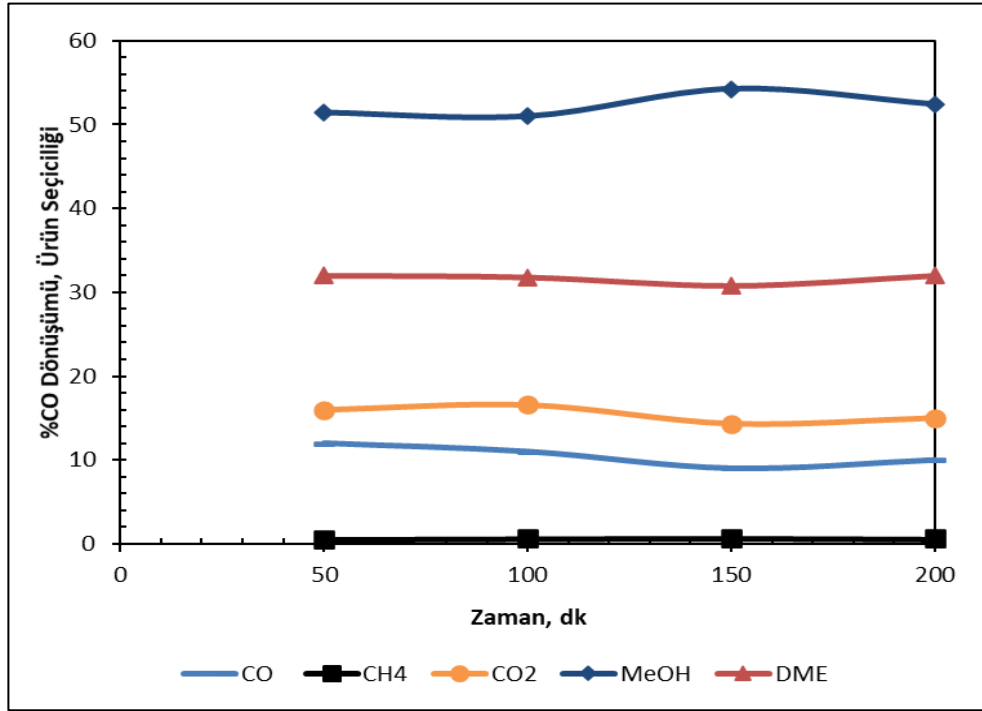
5.3.2. Heteropoli asit içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin sentez gazından dimetil eter üretimi reaksiyonundaki aktivite test sonuçları

Çift fonksiyonlu katalizörler hazırlanırken öncelikli olarak ticari metanol sentez katalizörü HifuelR-120 kullanılmıştır. HifuelR-120 katalizörün yüzey asitliğinin arttırılması için katalizör yapısına γ -Al₂O₃ katalizörü eklenmiştir. Hazırlanan katalizörler farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve DME seçiciliği ile CO dönüşümüne kalsinasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı olarak metanol sentez katalizörlerinin kalsine edildiği 350 °C ve EISA yönteminde γ -Al₂O₃ yapısını oluşturmak için gerekli olan 750 °C seçilmiştir. Katalizörlerin aktivite test çalışmaları sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonunda 50 bar, 275 °C’de gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.11’de ve Şekil 5.32-33’de verilmiştir.

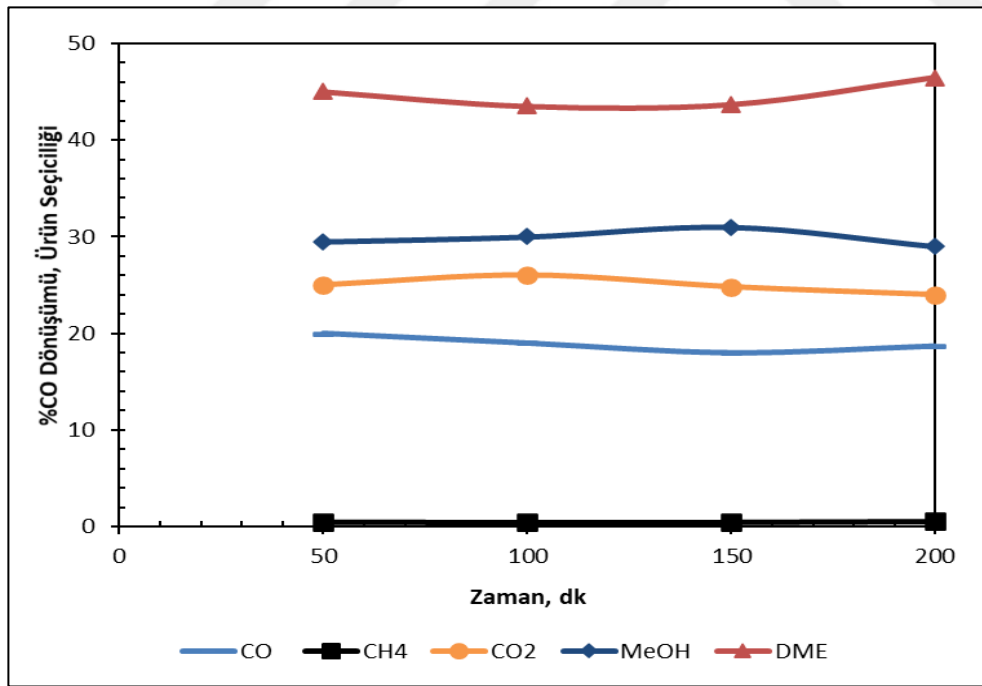
Çizelge 5.11. Çift fonksiyonlu katalizörlerin aktivite test çalışmaları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

Katalizör	% CO Dönüşümü	CH ₄ Seçiciliği	CO ₂ Seçiciliği	MeOH Seçiciliği	DME Seçiciliği
Hifuel-EMA-350	12	0,6	16	51,4	32
Hifuel-EMA-750	20	0,5	25	29,5	45

Elde edilen deneysel sonuçlara bakıldığında 750 °C’de kalsine edilen katalizörün 350 °C’de kalsine edilen katalizöre göre daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuç katalizörlerin XRD analiz sonuçları ile açıklanabilir. XRD analiz sonucuna bakıldığında 350 °C kalsinasyon sıcaklığında γ -Al₂O₃ yapısının oluşmadığı bu nedenle de 350 °C’de kalsine edilen katalizörlerin yüzey asiditelerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu nedenle de katalizörler metanol dehidrasyon reaksiyonu için gerekli yüzey asitliğine sahip değildir. Her iki katalizöründe ürün dağılımında CO₂ seçicilikleri oldukça yakındır. Bu sonuç Hifuel-EMA-350 katalizöründe su gazı reaksiyonu ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) ve Boudouard reaksiyonunun ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) daha baskın olmasıyla açıklanabilir. Ters su gazı reaksiyonunun gerçekleşmesi için gerekli olan su (reaktant) ise metanol dehidrasyon reaksiyonu ile oluşmakta ve su gazı reaksiyonunu aktif hale getirmektedir.



Şekil 5.32. Hifuel-EMA-350 katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)



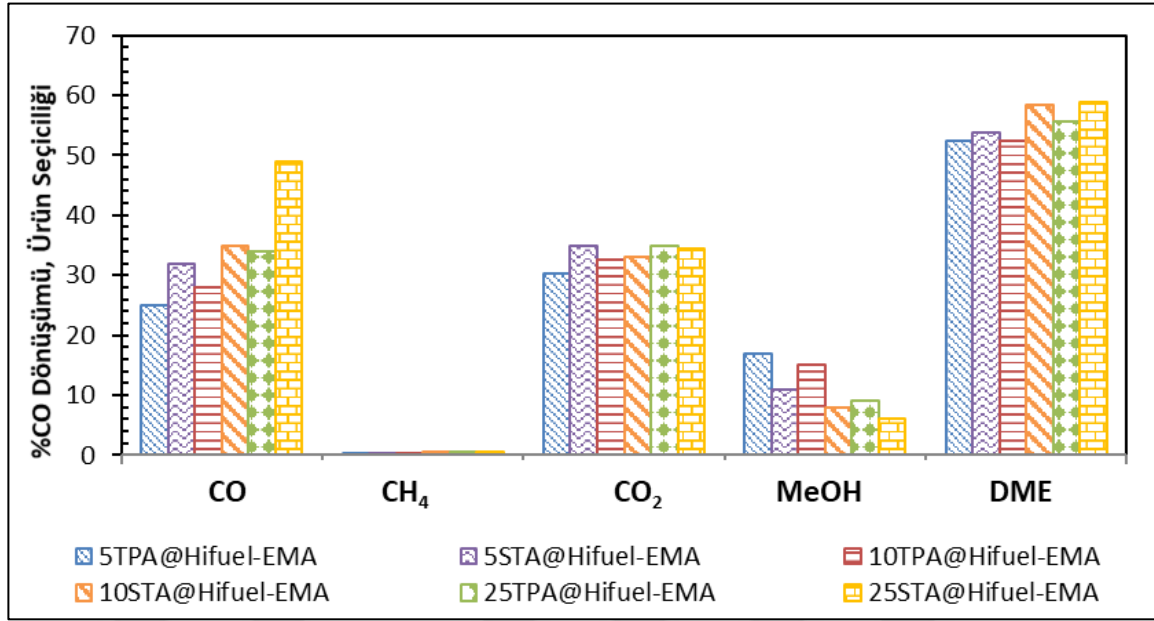
Şekil 5.33. Hifuel-EMA-750 katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

STA ve TPA içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin aktivite test sonuçları Çizelge 5.12 ve Şekil 5.34’de verilmiştir. Heteropoli asitler için destek malzemesi olarak kullanılan çift

fonksiyonlu katalizörler 750 °C’de kalsine edilmiş ve kütlece (HifuelR-120/EMA) 1/1 oranında hazırlanan malzemelerdir. Katalizörlerin aktivite test sonuçlarında TPA ve STA miktarı arttığında katalizörlerin DME seçiciliklerinin arttığı görülmektedir. 5TPA@Hifuel-EMA katalizörünün CO dönüşümü ve DME seçiciliği sırasıyla % 25 ve % 52,5 iken 25TPA@Hifuel-EMAkatalizörünün CO dönüşümü ve DME seçiciliği sırasıyla % 34 ve % 55,6’dır. Ayrıca aynı sonuçlar STA içerikli numuneler içinde görülmektedir. 5STA@ Hifuel-EMA katalizörünün CO dönüşümü ve DME seçiciliği sırasıyla %32 ve %53 iken 25STA@ Hifuel-EMA katalizörünün sırasıyla % 49 ve % 58,9’dur. Bu sonuç katalizörlerin yapısına yüklenen heteropoliasit miktarı arttırıldığında yüzey asiditelerinin arttırılmasıyla açıklanabilir. Katalizörlerin zamana karşı aktivite test sonuçları ise Şekil 5.35-40’da verilmiştir. Hazırlanan heteropoli asit içerikli katalizlerin oldukça kararlı olduğu görülmektedir.

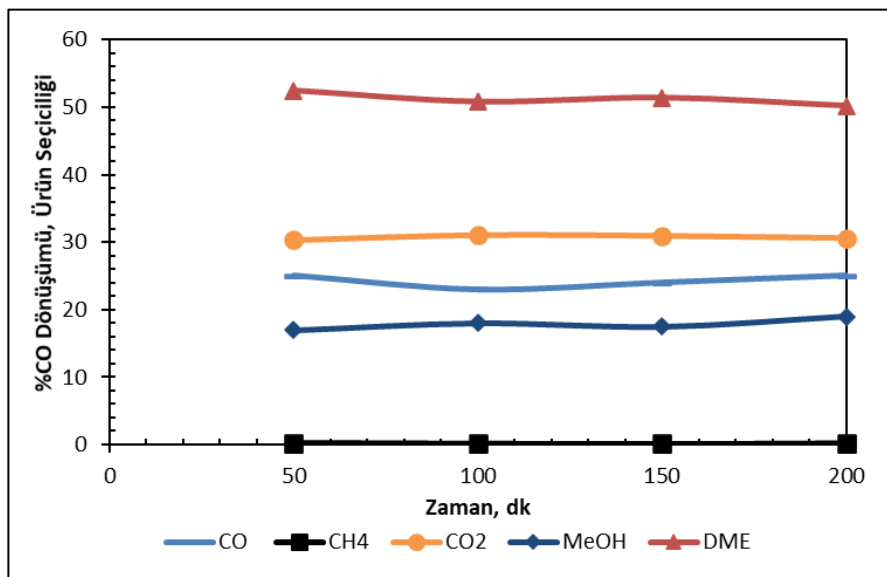
Çizelge 5.12. STA ve TPA içerikli Hifuel-EMA katalizörlerinin aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

Katalizör	% CO Dönüşümü	CH ₄ Seçiciliği	CO ₂ Seçiciliği	MeOH Seçiciliği	DME Seçiciliği
5TPA@Hifuel-EMA	25	0,25	30,3	17	52,5
10TPA@ Hifuel-EMA	28	0,17	32,5	15	52,3
25TPA@ Hifuel-EMA	34	0,5	34,9	9	55,6
5STA@ Hifuel-EMA	32	0,4	34,8	11	53,8
10STA@ Hifuel-EMA	35	0,6	33	8	58,4
25STA@ Hifuel-EMA	48	0,6	34,5	6	58,9

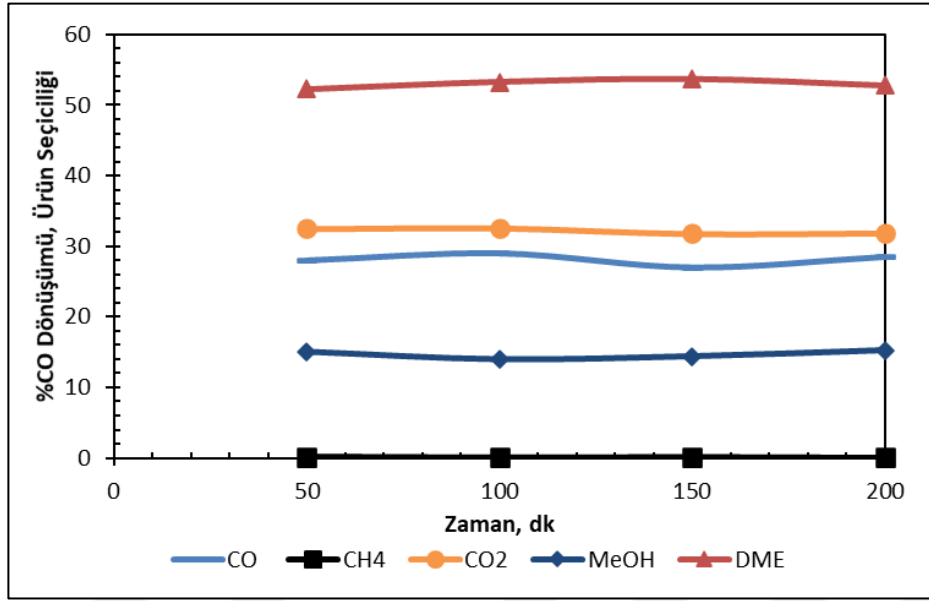


Şekil 5.34. Heteropoli asit içerikli Hifuel-EMA katalizörlerinin aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

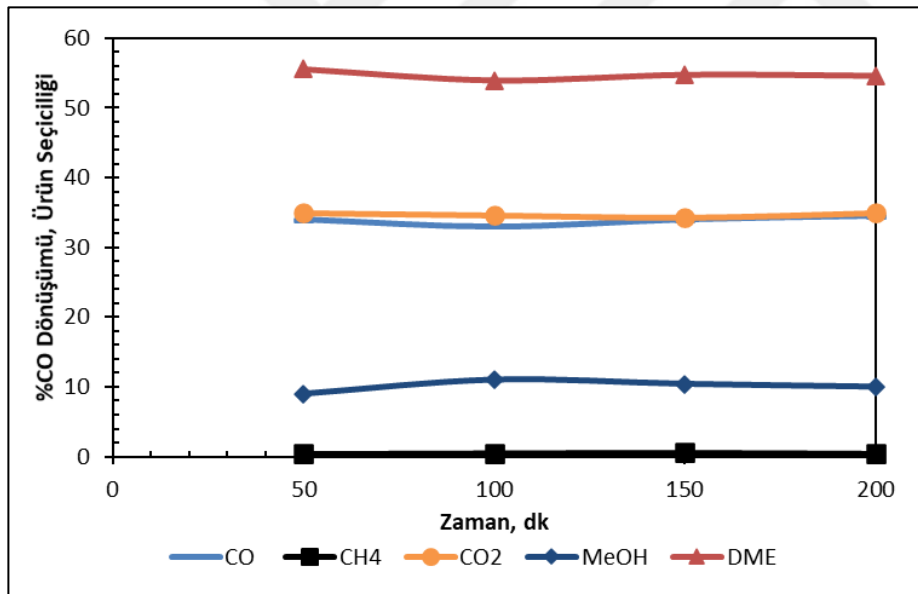
Şekil 5.34'e bakıldığında STA içerikli katalizörlerin TPA içerikli katalizörlere göre daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Literatür araştırmaları sonucunda TPA'nın yüzey asiditesi STA'ya göre daha yüksek olduğu bilinmektedir. Ancak STA'nın Kegging proton sayısının (4), TPA'ya (3) göre fazla olması ve STA'nın, TPA'ya göre daha yüksek sıcaklıklarda bozunması katalizör aktivitesini arttırmaktadır. Çalışma sonucunda katalitik aktivite sıralamasını STA>TPA içerikli malzemeler olarak bulunmuştur.



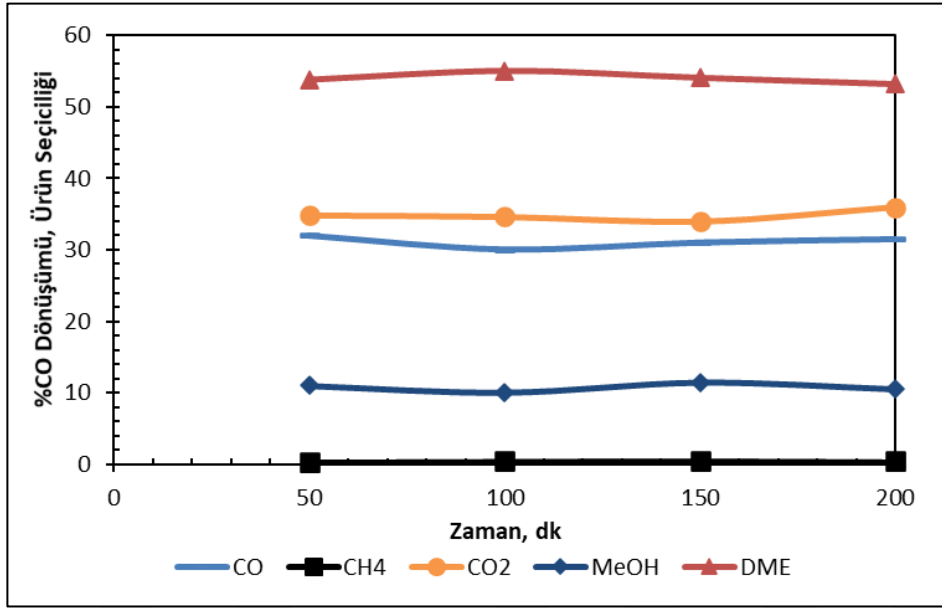
Şekil 5.35. 5TPA@ Hifuel-EMA katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)



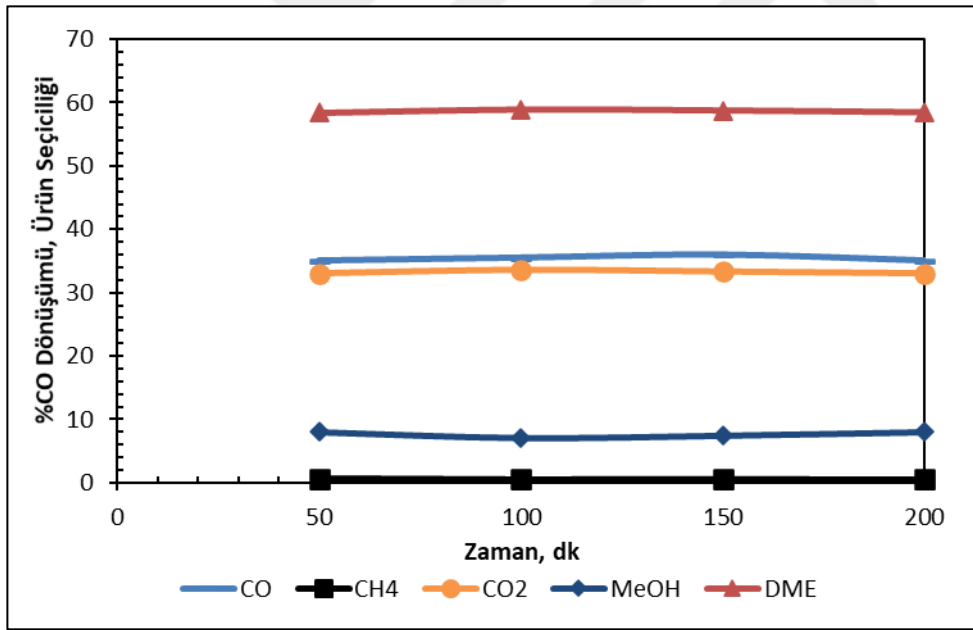
Şekil 5.36. 10TPA@ Hifuel-EMA katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)



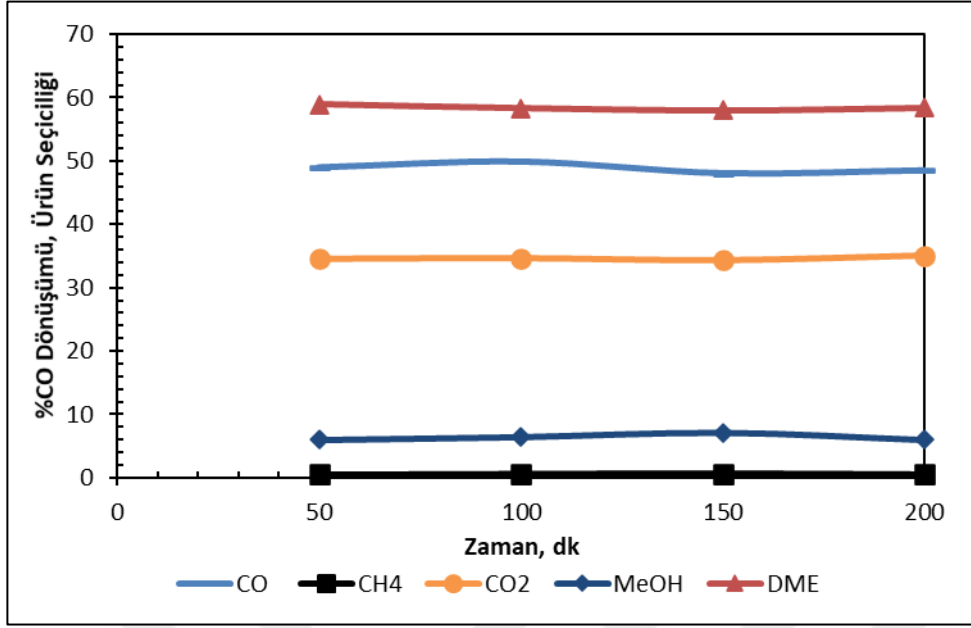
Şekil 5.37. 25TPA@ Hifuel-EMA katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)



Şekil 5.38. 5STA@ Hifuel-EMA katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)



Şekil 5.39. 10STA@Hifuel-EMA katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)



Şekil 5.40. 25STA@ Hifuel-EMA katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

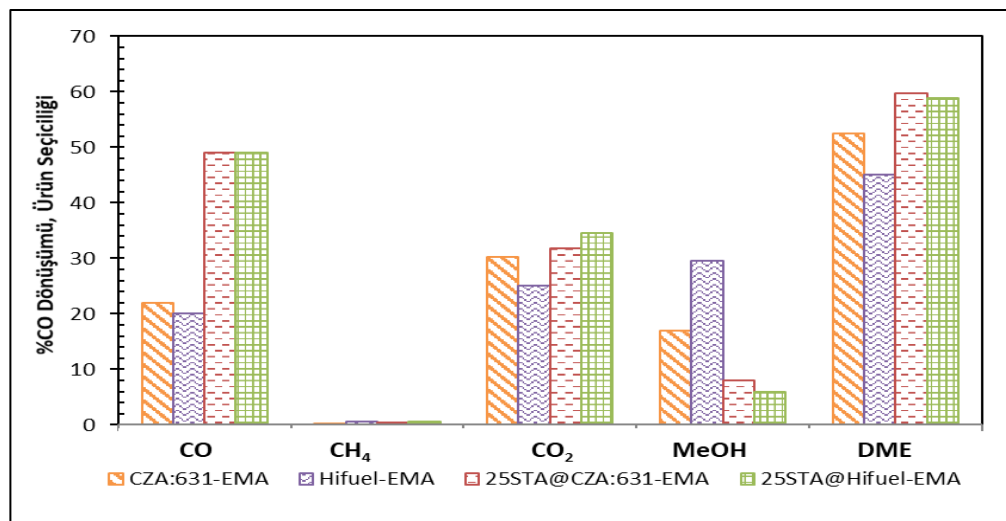
Çalışmalar sonucunda STA içerikli ve 750 °C'de kalsine edilen çift fonksiyonlu katalizörlerin yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Ticari HifuelR-120 katalizörü yerine birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen CZA:631 katalizörleri ile hazırlanan çift fonksiyonlu katalizörlere kütlece % 5 ve 25 oranında STA yüklenmiş ve 750 °C'de kalsine edilmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri sentez gazından doğrudan DME üretim reaksiyonunda 50 bar ve 275 °C'de test edilmiştir. Reaksiyon çalışmaları sonucu elde edilen veriler Çizelge 5.13 ve Şekil 5.41'de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında CZA:631-EMA katalizörünün % 22 CO dönüşümüne ve % 52,5 DME seçiciliğine sahip olduğu görülmektedir. CZA:631 içerikli katalizör, HifuelR-120 içerikli katalizöre göre daha yüksek DME seçiciliği ve CO dönüşümü göstermiştir. Bu sonuç, CZA:631 katalizörünün HifuelR-120 katalizörüne göre metanol sentez reaksiyonunda daha yüksek aktivite göstermesiyle açıklanabilir. Ayrıca katalizörün yüzey asitliği arttırıldığında (heteropoli asit içeriği arttığında) DME seçiciliği ve CO dönüşümü de artmaktadır. 25STA@CZA:631-EMA katalizörü ile maksimum CO dönüşümü (% 49) ve DME seçiciliği (% 59,8) elde edilmiştir. Ayrıca CZA:631-EMA katalizörlerinin 250 dakikalık aktivite testi boyunca oldukça kararlı olduğu Şekil 5.42-43'de görülmektedir.

Hazırlanan STA içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin aktiviteleri, bölüm 5.1'de verilen emdirme yöntemi ile hazırlanan metanol sentez katalizörleri ile karşılaştırıldığında çift

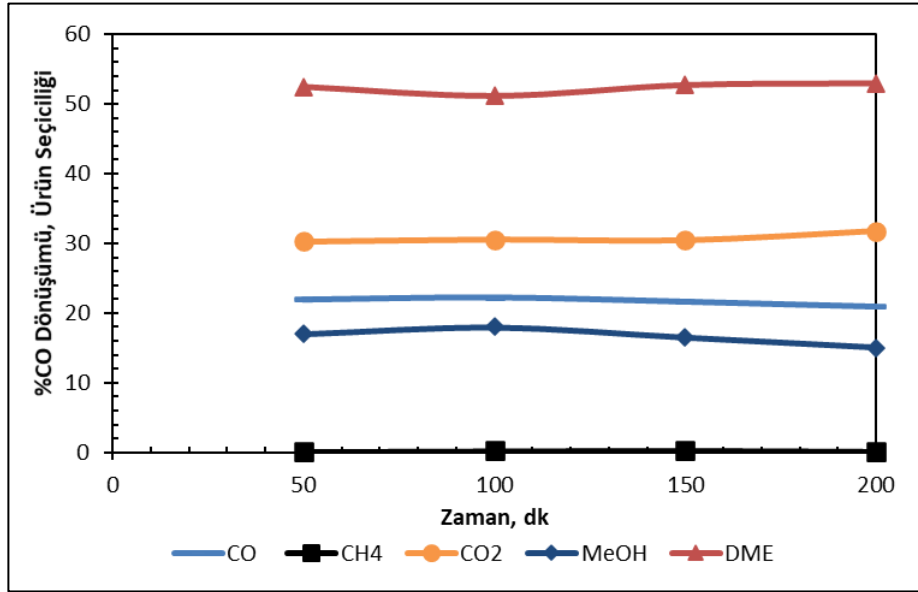
fonksiyonlu katalizörlerin daha yüksek CO dönüşümü ve DME seçiciliği verdiği görülmüştür. Çift fonksiyonlu katalizörlerin daha yüksek aktivite göstermesi birçok durumla açıklanabilir. Literatür araştırmalarından bilindiği üzere “çekirdek-kabuk” yapısındaki malzemelerde metanol dehidrasyon katalizörü yapıya daha homojen dağılmaktadır ve katalizörün dış kısmında bulunmasıyla oluşan metanol ile daha hızlı temas ederek DME üretimini hızlandırmaktadır. Ayrıca STA içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek çap değerleri emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlere göre daha büyüktür. Katalizörün yüzey alanı arttıkça, reaksiyona giren alan arttığından ürün seçiciliğinin ve dönüşümün arttığı bilinmektedir. Bu nedenle de hazırlanan 25STA@CZA:631-EMA, emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlere göre en iyi katalitik aktiviteye sahiptir.

Çizelge 5.13. STA içerikli CZA:631-EMA katalizörlerinin aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

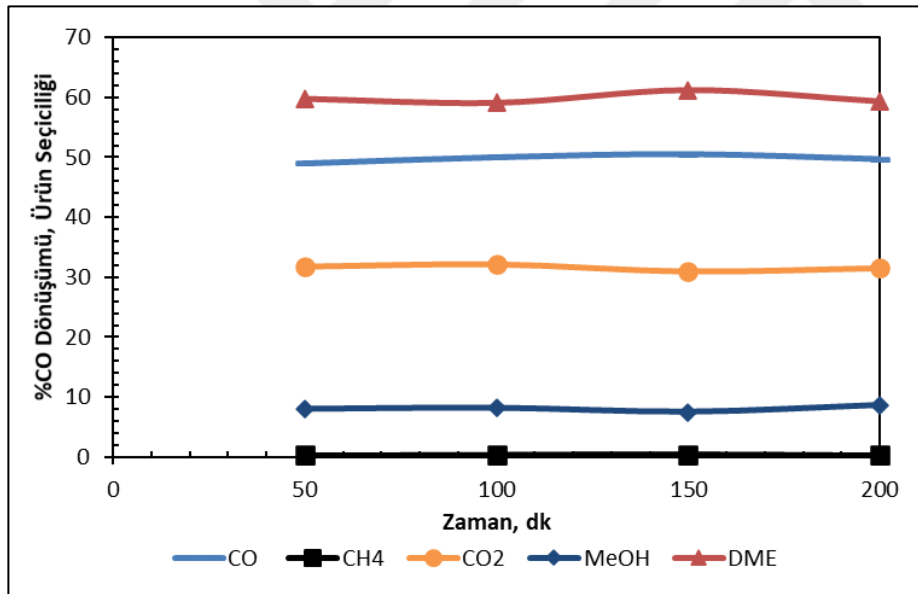
Katalizör	% CO Dönüşümü	CH ₄ Seçiciliği	CO ₂ Seçiciliği	MeOH Seçiciliği	DME Seçiciliği
Hifuel-EMA-750-1/1	20	0,5	25	29,5	45
25STA@Hifuel-EMA	48	0,6	34,5	6	58,9
CZA:631-EMA	22	0,2	30,3	17	52,5
5STA@CZA:631-EMA	29	0,5	36	12	51,5
25STA@CZA:631-EMA	49	0,4	31,8	8	59,8



Şekil 5.41. STA içerikli çift fonksiyonlu katalizörlerin sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)



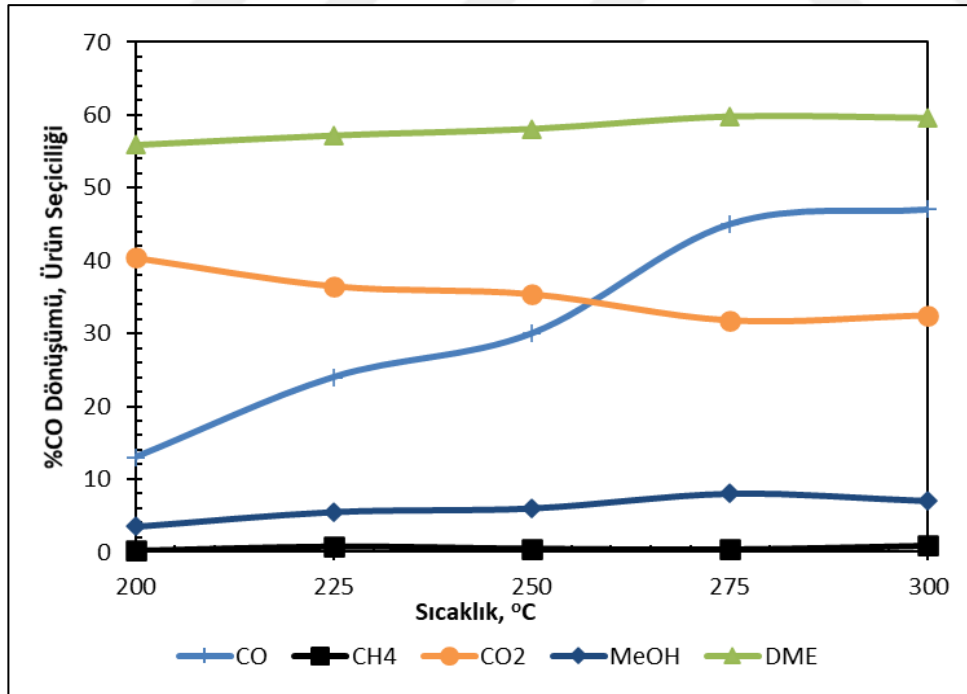
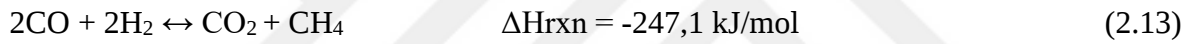
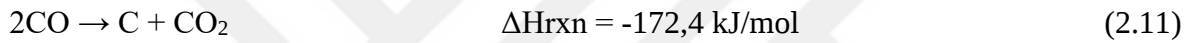
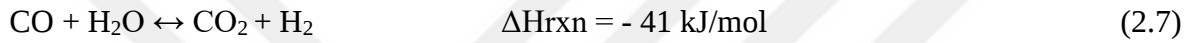
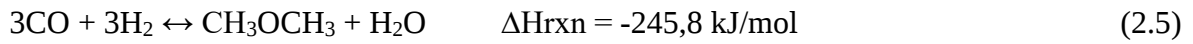
Şekil 5.42. CZA:631-EMA katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)



Şekil 5.43. 25STA@CZA:631-EMA katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

Aktivite test çalışmaları sonucu en yüksek DME seçiciliği ve CO dönüşümünü gösteren 25STA@CZA:631-EMA katalizörünü ile reaksiyon sıcaklığının (200-300°C sıcaklık aralığında) CO dönüşümü ve ürün seçiciliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışma da her bir sıcaklık değeri için iki veri alınmış ve deney verilerinin ortalaması Şekil 5.44’de verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça (275 °C’ye kadar) CO dönüşümü ve DME seçiciliğinin arttığı karbondioksit seçiciliğinin azaldığı belirlenmiştir. Sentez gazından

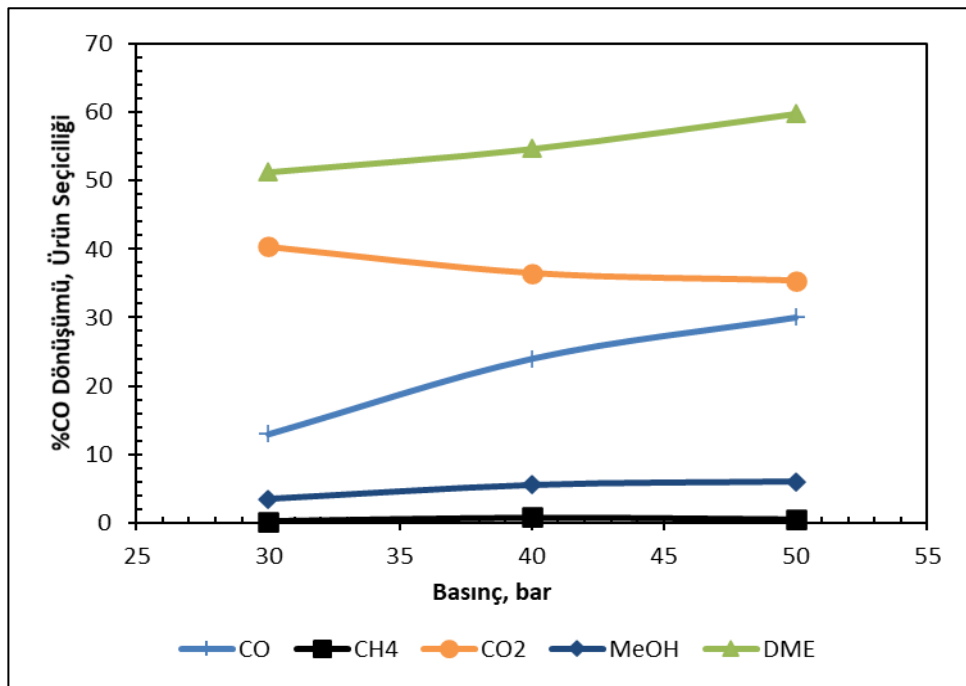
doğrudan DME üretim reaksiyonunun ana ürünleri DME ve CO₂'dir. Bu nedenle sıcaklık artışı ile birlikte CO₂ seçiciliğinin de artması beklenmektedir. Ancak CO₂ seçiciliği 200 °C'de % 40 iken 275 °C'de % 33 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, düşük sıcaklıklarda yan reaksiyonların (Eş. 2.5, Eş. 2.7, Eş. 2.11 ve Eş. 2.13) etkisiyle CO₂ seçiciliğinin yüksek olduğunu ve sıcaklık artmasıyla DME sentez reaksiyonunun baskın hale gelerek bu reaksiyonların etkisinin azalmasıyla açıklanabilir. Reaksiyon sıcaklığı 300 °C'de ise bakırın sinterleşmesi ve deaktivite olması nedeniyle DME ve metanol seçiciliğinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.44. Reaksiyon sıcaklığının 25STA@CZA:631-EMA-750-1/1 katalizörünün aktivite test çalışmalarına etkisi (50 bar, 200-300 °C, CO/H₂:1/1)

Reaksiyon basıncının CO dönüşümünü ve ürün seçiciliğinin etkisinin incelendiği çalışmada basınç değerleri 30-50 bar arasında seçilmiş ve elde edilen veriler Şekil 5.45'de verilmiştir.

Reaksiyon basıncı arttıkça CO dönüşümü ve DME seçiciliği artmıştır. Sentez gazından doğrudan DME üretim reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur. Bu nedenle yüksek basınç CO dönüşümünü arttırmaktadır. Çalışma sonucu elde edilen veriler de termodinamik analiz ile uyumludur. Reaksiyon koşullarının etkisinin incelendiği sentez gazından DME üretim reaksiyonu için en iyi reaksiyon sıcaklığı 275 °C ve en iyi reaksiyon basıncı 50 bar olarak bulunmuştur. Çalışma sonucunda en yüksek DME seçiciliği ve CO dönüşümü ise 50 bar ve 275 °C’de 25STA@CZA:631-EMA katalizörü ile sırasıyla % 59,8 ve % 49 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.45. Reaksiyon basıncının 25STA@CZA:631-EMA-750-1/1 katalizörünün aktivite test çalışmalarına etkisi (30-50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

5.4. Silikotungstik Asit (STA) İçerikli Mikroküre Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları ve Sentez Gazından Dimetil Eter Üretimi Reaksiyonunda Aktivite Test Sonuçları

Bu bölümde “çekirdek-kabuk” yapısına sahip STA içerikli mikroküre katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonundaki aktivite test çalışmaları verilmiştir. STA içerikli mikroküre katalizörlerinin çekirdek kısmı metanol sentez katalizörü için aktif metal olan CuO yapılarından oluşurken kabuk kısmı SiO₂’den oluşmaktadır. Katalizörlerin yüzey asitliklerinin artırılması için yapılarına emdirme yöntemi ile silikotungstik asit kütlece % 5, 10 ve 25 olacak şekilde yüklenmiştir. STA içerikli

mikroküre katalizörlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerin belirlenmesi için azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi, XRD analizi, DRIFTS analizi ve TPR analizi ile SEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin 50 bar reaksiyon basıncı ve 275 °C reaksiyon sıcaklığında sentez gazından doğrudan DME üretim reaksiyonunda aktiviteleri test edilmiştir.

5.4.1. Silikotungstik asit (STA) içerikli mikroküre katalizörlerin karakterizasyon analizi sonuçları

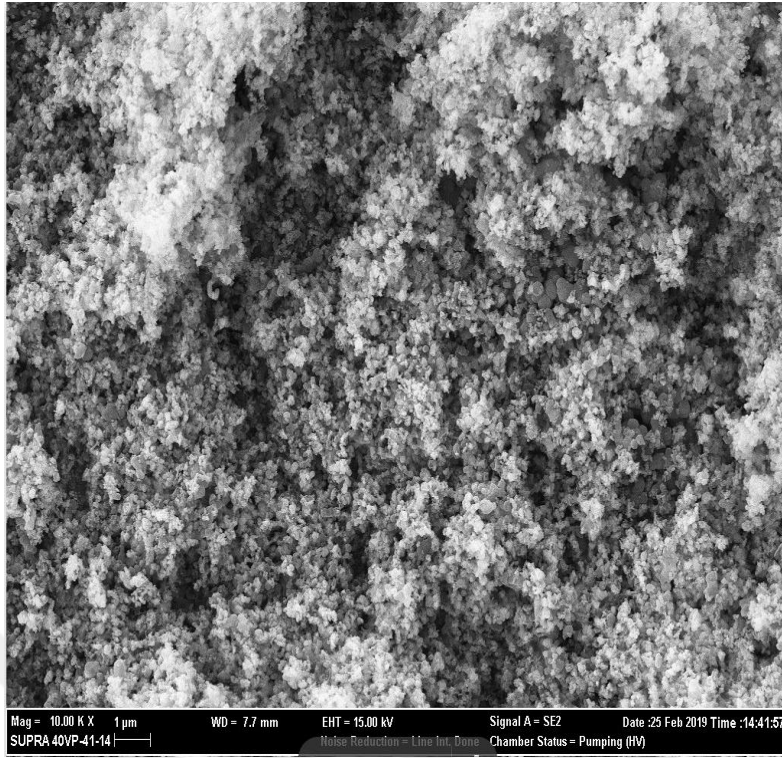
Mikroenkapsilasyon yöntemiyle hazırlanan STA içerikli mikroküre katalizörlerin SEM analizi sonuçları Resim 5.4-5.7’de verilmiştir. SEM analizi mikroküre yapılarının belirlenebilmesi nedeniyle önemli bir karakterizasyon yöntemidir. Bu nedenle silika-bakır mikroküre katalizörlerinin karakterizasyon çalışmalarına başlanılmadan önce SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

Modifiye edilmiş mikroenkapsilasyon yöntemi ile hazırlanan mikroküre katalizörlerinin sentez yönteminde çözeltiler homojenizatör ile karıştırılmaktadır. Doktora tezi kapsamında mikroküre katalizörleri hem homojenizatör hem de manyetik karıştırıcı ile hazırlanmıştır. Böylece karıştırma yönteminin mikroküre katalizörlerinin yapısına etkisi incelenmiştir. Sentez basamaklarında manyetik karıştırıcı kullanılan katalizörlerin SEM görüntüleri Resim 5.4’de verilmiştir. SEM fotoğraflarına bakıldığında katalizörlerin mikroküre yapısında olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni sentez basamaklarında hazırlanan yağ fazı ve su fazının homojen olarak karışmamasıdır. Yağ fazı ve su fazı birbiri içine homojen olarak dağıldığında çekirdek kısmı oluşmaktadır. Çekirdek kısım, metanol sentez katalizörünü oluşturan bakırdır. Manyetik karıştırıcı kullanıldığında çekirdek düzgün bir şekilde oluşmadığından üzerine kabuk (silika) düzgün bir şekilde kaplanamamıştır [58]. Bu nedenle de mikroküre yapı oluşamamıştır. Homojenizatör kullanılarak sentezlenen katalizörlerin (Resim 5.5) SEM fotoğraflarına bakıldığında ise mikroküre yapılarının oluştuğu ve mikrokürelerin 150-200 nm civarında olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda mikroküre katalizörlerin sentezinde her zaman homojenizatör kullanılmıştır. Daha sonraki aşamalarda hem karakterizasyon hem de aktivite test çalışmaları verilen STA içerikli silika-bakır mikroküre katalizörleri ise homojenizatör varlığında hazırlanan katalizörlerdir.

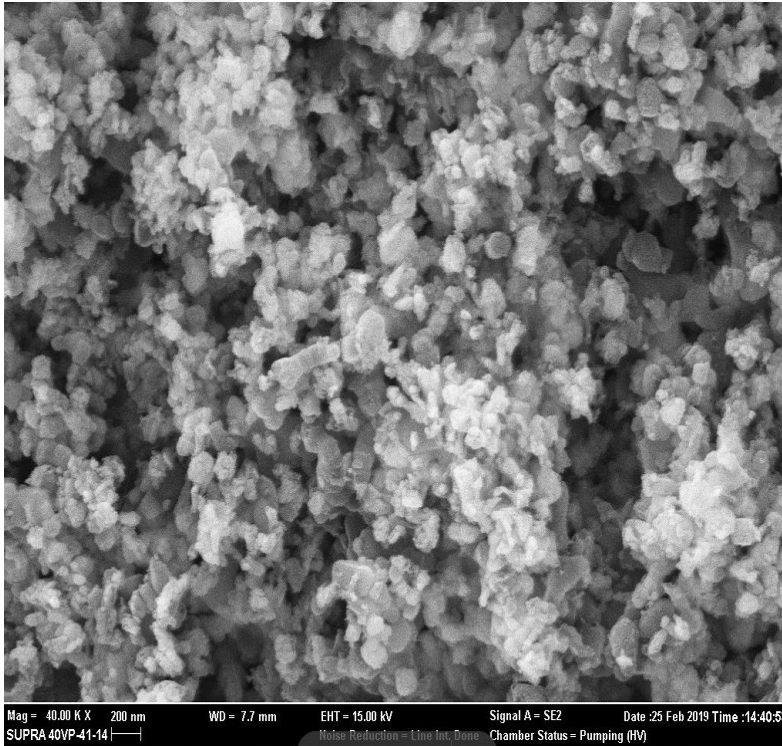
STA içerikli silika-bakır mikroküre katalizörlerine ait SEM ve backscattering görüntüleri Resim 5.6, Resim 5.7 ve Resim 5.8’de verilmiştir. STA içerikli mikrokürelerin SEM

fotoğraflarına bakıldığında mikroküre yapıları net görülememektedir. Bu sonuç, STA'nın mikroküre yapıları etrafında birikerek mikroküre yapılarını bozmasından kaynaklanmaktadır. Katalizörlerin BSED-SEM fotoğraflarında ise STA'nın yapıya başarıyla yüklendiği göstermektedir. Ayrıca STA miktarı arttığında tungsten bölgelerinin daha yoğun olduğu BSED-SEM fotoğraflarından görülmektedir.

Modifiye edilmiş mikroenkapsilasyon yöntemiyle sentezlenen STA içerikli silika-bakır mikroküre (SCMK) katalizörlerin XRD analizi sonuçları Şekil 5.46'da verilmiştir. Şekil 5.46'ya bakıldığında SCMK katalizörünün yapısındaki CuO'e ait karakteristik pikler 2θ : $35,2^\circ$, $38,5^\circ$, $48,0^\circ$, $52,5^\circ$, $62,5^\circ$, $68,2^\circ$ değerlerinde görülürken, SiO₂'e ait pik ise 2θ : 23° görülmektedir. STA içerikli katalizörlerin XRD analiz sonuçlarında ise STA'nın ana pikleri 2θ : 26° ve 36° görülmektedir. Ayrıca heteropoli asit yükleme sonrası SiO ve CuO'ya ait karakteristik piklerin varlığı STA içerikli silika-bakır destek malzemesinin başarıyla sentezlendiğini ve emdirme prosedürü sırasında destek malzemesi olan mikroküre katalizörünün yapısını koruduğunu göstermektedir. Ayrıca katalizör yapısındaki STA miktarı arttığında 2θ : 26° ve 36° 'daki piklerin şiddetinin de arttığı görülmektedir.

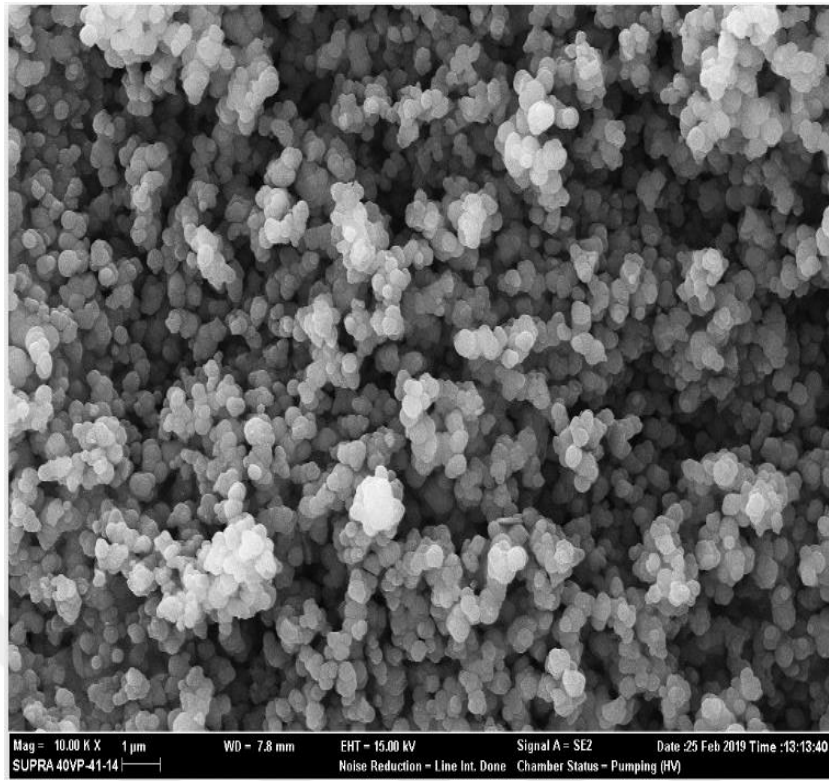


(a)

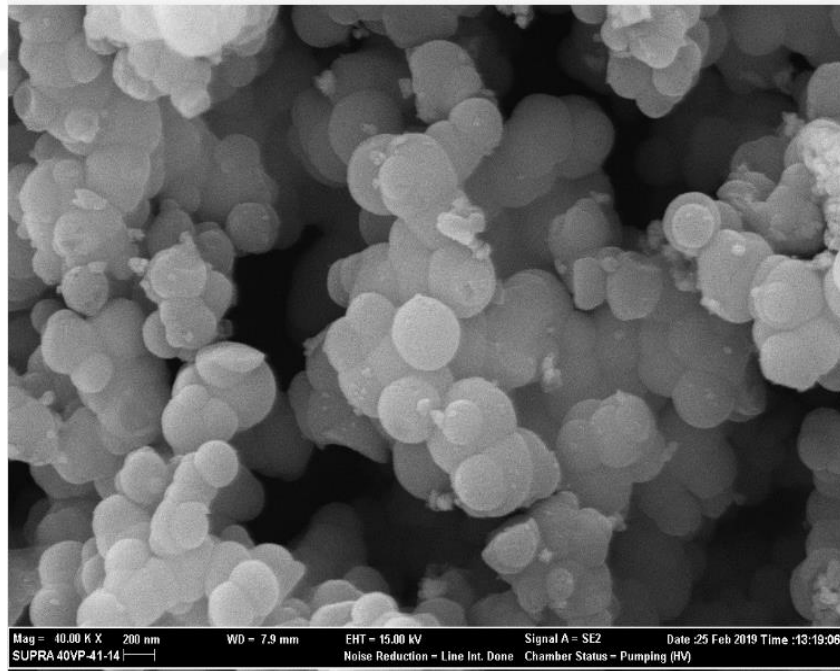


(b)

Resim 5.4. Manyetik karıştırıcı ile hazırlanan SCM katalizörlerin SEM fotoğrafları
a) 10 000 büyütme b) 40 000 büyütme

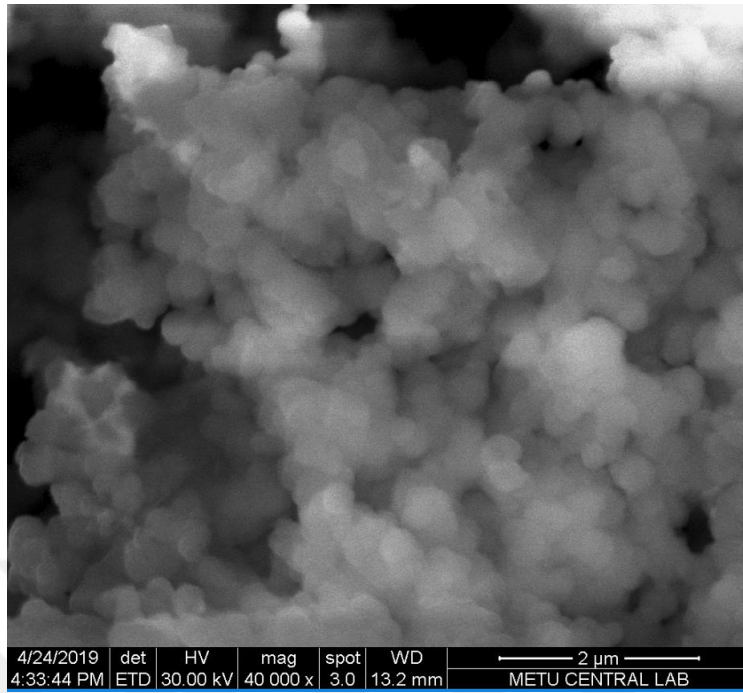


(a)

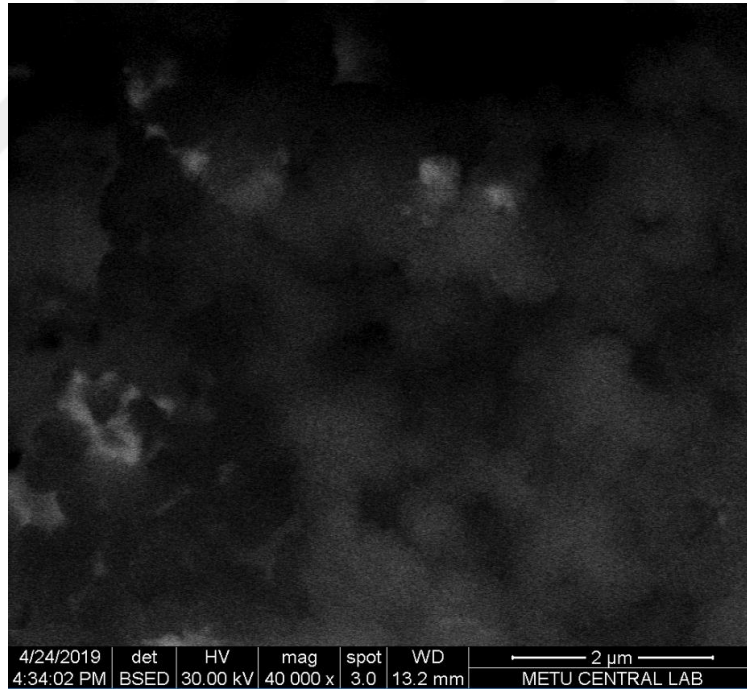


(b)

Resim 5.5. Homojenizatör ile hazırlanan SCMK katalizörlerin SEM fotoğrafları a) 10 000 büyütme b) 40 000 büyütme

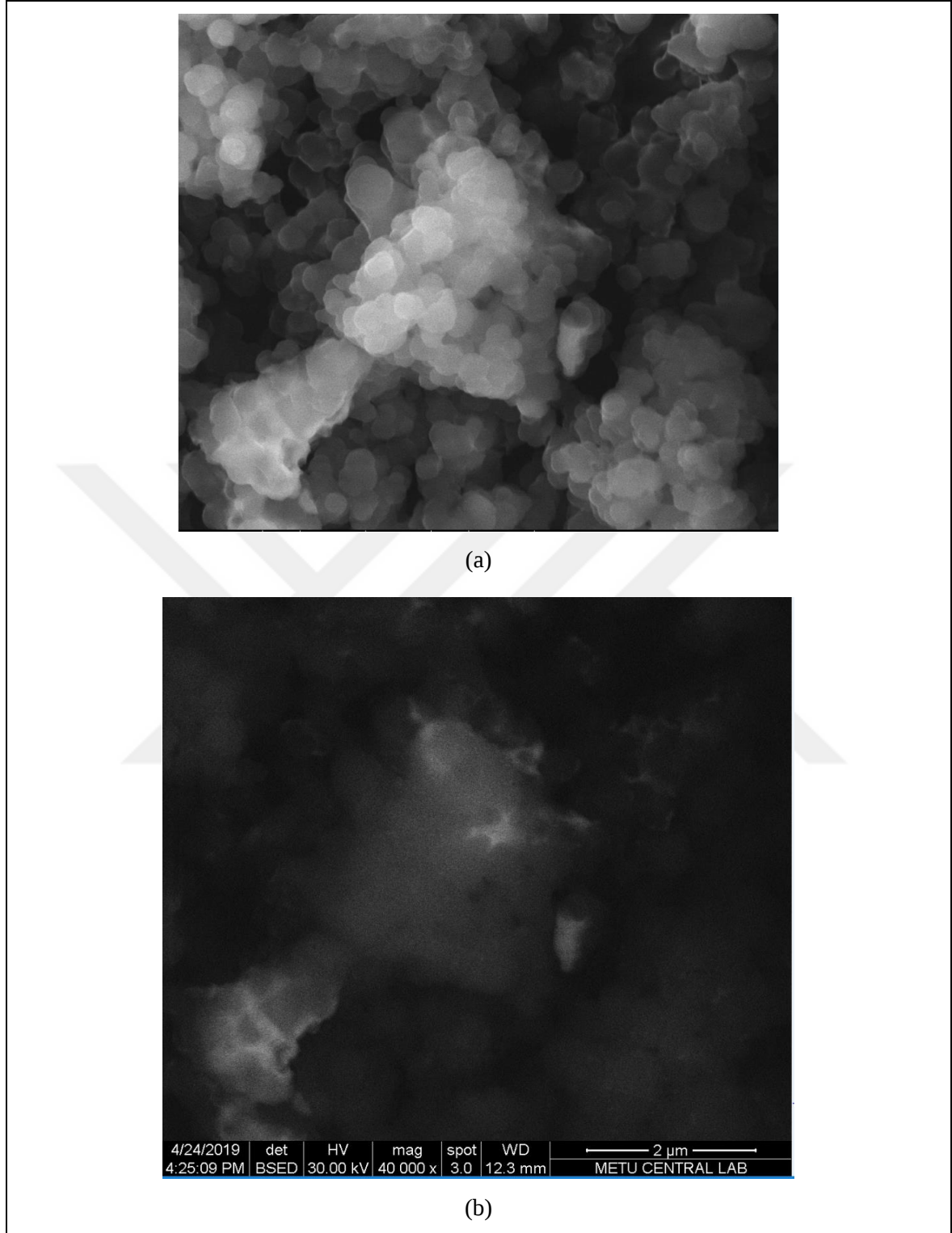


(a)

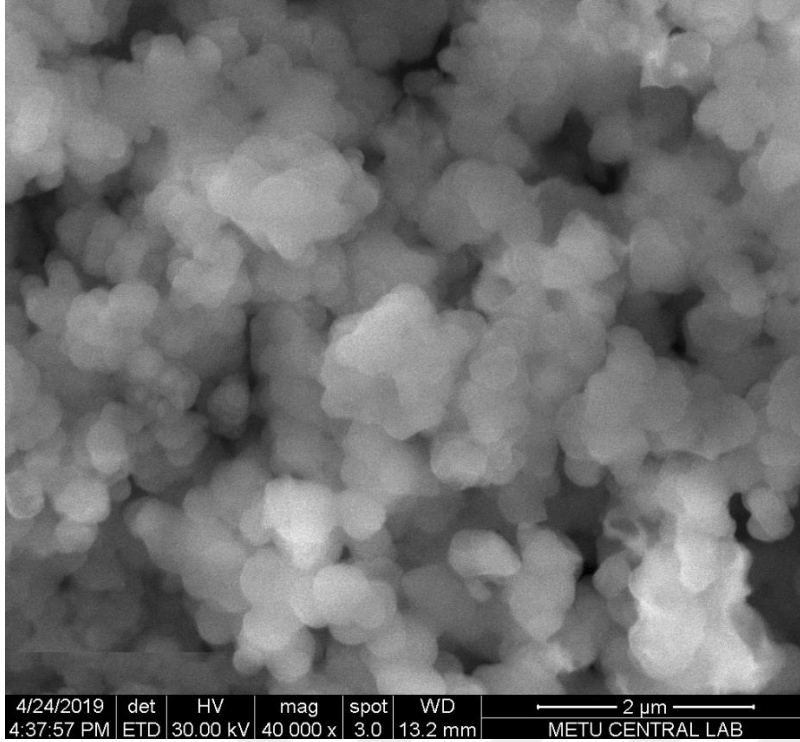


(b)

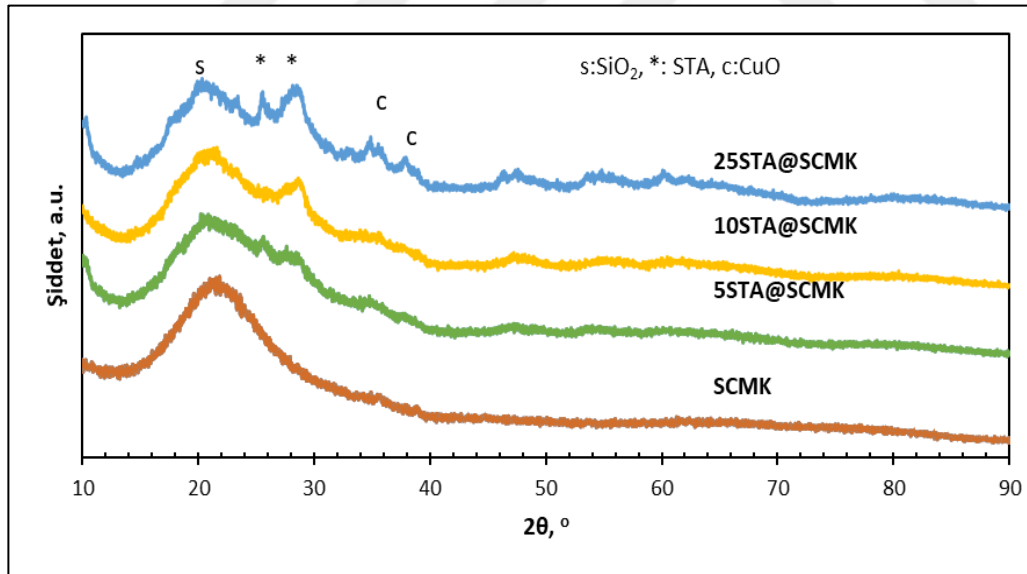
Resim 5.6. 5STA@SCMK katalizörünün a) SEM fotoğrafı b) BSED-SEM fotoğrafı (40 000 büyütme)



Resim 5.7. 10STA@SCMK katalizörünün a) SEM fotoğrafı b)BSED-SEM fotoğrafı (40 000 büyütme)



Resim 5.8. 25STA@SCMK katalizörünün SEM fotoğrafı



Şekil 5.46. STA içerikli mikroküre katalizörlerinin XRD analiz sonuçları

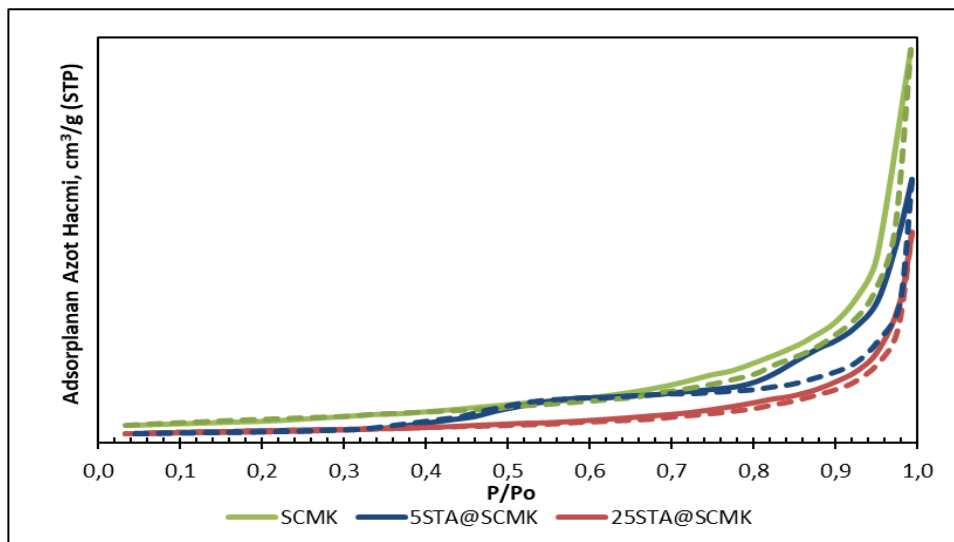
STA içerikli silika-bakır mikroküre katalizörlerin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 5.14’de verilmiştir. SCMK katalizörünün yüzey alanı $23,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ve gözenek çapı $2,25 \text{ nm}$ ’dir. Katalizörlerin gözenek çap değerlerine bakıldığında emdirme yöntemi ile hazırlanan mikroküre katalizörlerinin IUPAC sınıflandırmasına göre, mezogözenekli olduğu söylenebilir. Ancak katalizör yapısına STA yüklendiğinde katalizörlerin yüzey alanının

23,4 m²/g ‘dan 12,3 m²/g’a düşmektedir. SCMK katalizörü yüzey alanı değerindeki bu düşüş STA’nın katalizör yapısındaki bazı gözenekleri tıkamasıyla açıklanabilir. SCMK katalizörlerine benzer şekilde STA yüklenmesiyle gözenek çapının ve gözenek hacim değerindeki azalma da bu sonucu doğrular niteliktedir.

Çizelge 5.14. STA içerikli mikroküre katalizörlerinin fiziksel özellikleri

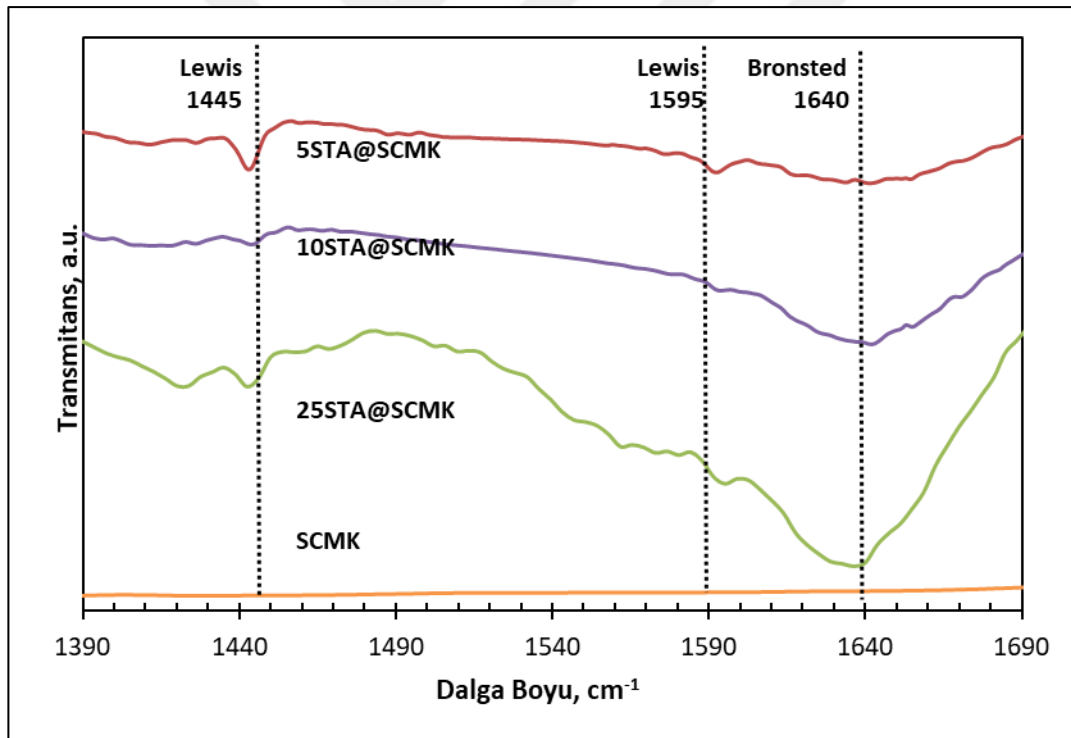
Katalizör	Yüzey Alanı, m ² /g	Gözenek Çapı, nm	Gözenek Hacmi, cm ³ /g
Si-Cu-Mikroküre (SCMK)	23,4	2,25	0,057
5STA@SCMK	16,2	2,19	0,043
10STA@SCMK	15,7	2,00	0,041
25STA@SCMK	12,6	1,75	0,034

STA içerikli silika-bakır mikroküre katalizörlerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 5.47’de verilmiştir. Sentezlenen STA içerikli mikroküre katalizörlerin farklı bağıl basınçlarda (P/P₀) belirlenen azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Tip II ile uyumlu olduğu görülmüştür. Tip II izotermi yüksek bağıl basınçlarda (P/P₀ değerleri=0.6-0.9 değerlerinde) bir dönüm noktası vermektedir. Ayrıca katalizörler H3 histerisisine sahiptir. H3 histerisis, küçük bağıl basınçta başlayarak yüksek basınçlarda daha şiddetli pik vermektedir ve katalizör yapısında farklı gözenek tiplerinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.47. STA içerikli mikroküre katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

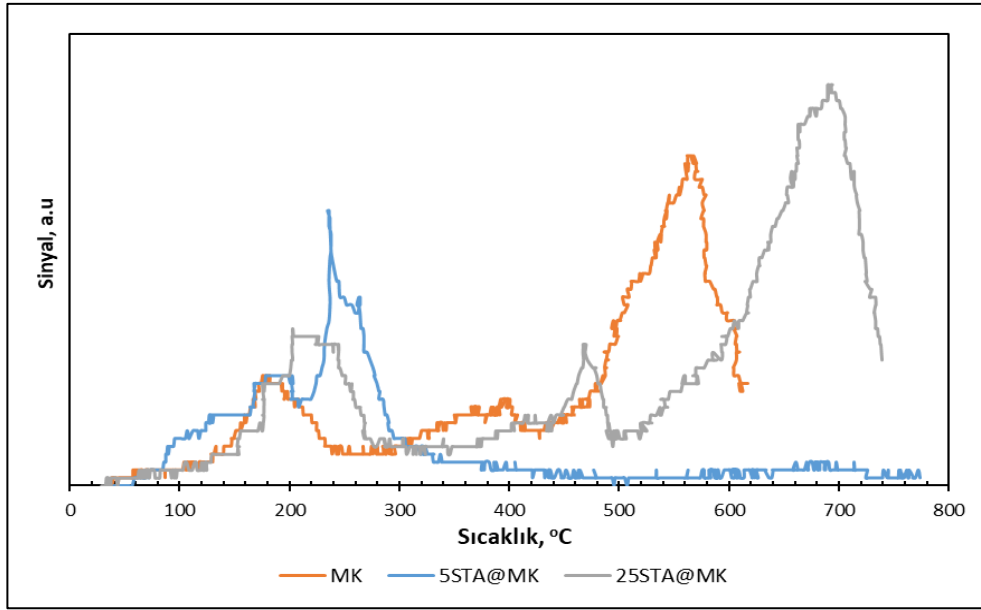
Farklı oranlarda STA içeren katalizörlerin yüzey asiditeleri piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizi ile belirlenmiş ve Şekil 5.48’de STA içerikli silika-bakır mikroküre katalizörlerinin DRIFTS analizi sonuçları verilmiştir. Analizi sonucunda 1445, 1577 ve 1615 cm^{-1} dalga boylarında Lewis asiditesi belirlenirken Bronsted asiditesi 1540 ve 1640 cm^{-1} dalga boylarında görülmektedir [79]. Şekil 5.48’e bakıldığında SCMK katalizörünün Lewis ve Bronsted asit sitelerine sahip olmadığı belirlenmiştir. Ancak malzeme yapısına kütlece %5 STA yüklendiğinde katalizörün yapısında hem Lewis (1445 ve 1595 cm^{-1}) hem de Bronsted (1640 cm^{-1}) asit siteleri görülmektedir. Katalizör yapısındaki STA miktarı arttırıldığında ise Lewis asit sitelerinin şiddetinin azaldığı ve Bronsted asitlerinin baskın hale geldiği görülmektedir. Katalizörleri Bronsted asit sitelerine göre sıraladığımızda; 25STA@SCMK>10STA@SCMK>5STA@SCMK>SCMK şeklindedir ve en asidik katalizör 25STA@SCMK katalizördür.



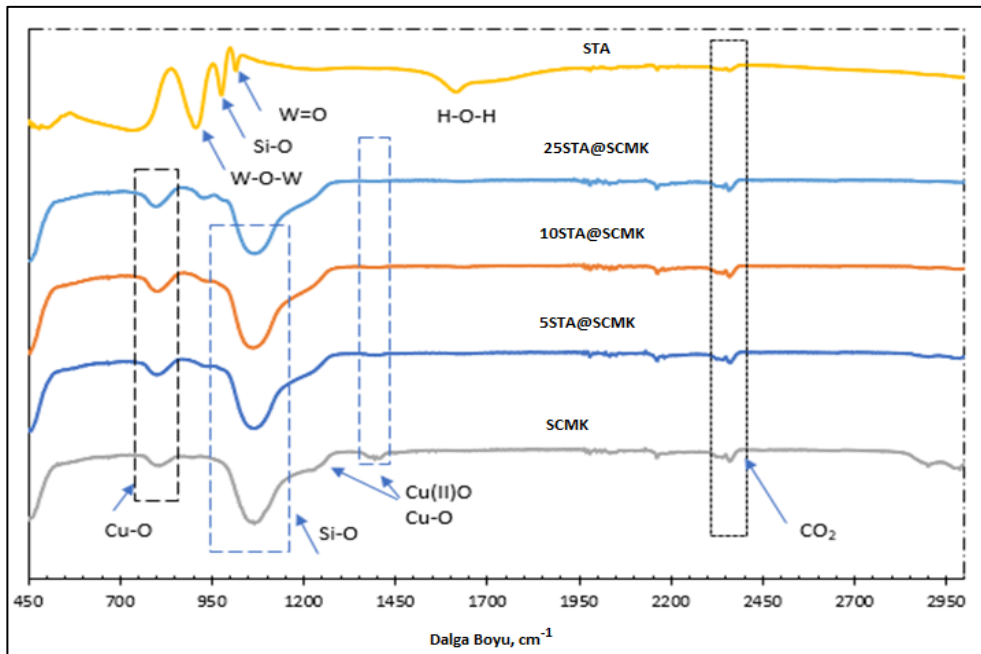
Şekil 5.48. STA içerikli mikroküre katalizörlerin DRIFTS analizi sonuçları

Katalizör yapısındaki metallerin indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla TPR analizi yapılmış ve Şekil 5.49’da verilmiştir. Elde edilen grafikte oluşan pikler ile bakırın CuO’dan Cu⁰’ya indirgenme sıcaklığı belirlenmiştir. Şekilde görüldüğü gibi bütün katalizörlerin indirgenme profilleri birbirinden farklıdır. Silika-bakır mikroküre katalizörünün TPR analizinde ilk pik 175 °C’de görülmüştür. Bu sonuç, 175°C’de bakır

fazlarının indirgenmeye başladığını göstermektedir. Literatür çalışmalarına bakıldığında SCMK katalizörüne ait ikinci pikinde bakırın indirgenme pikine ait olduğu söylenebilir. Bakır fazları silikayla yaptığı zayıf bağlar nedeniyle daha yüksek sıcaklıklarda indirgenmektedir. STA içerikli mikroküre katalizörleri de destek malzemesi ile aynı TPR piklerine sahiptir. Ancak STA yüklemesiyle piklerin sağa kaydığı ve malzemelerin indirgenme sıcaklığının arttığı belirlenmiştir.



Şekil 5.49. STA içerikli mikroküre katalizörlerinin TPR analiz sonucu



Şekil 5.50. STA içerikli mikroküre katalizörlerinin FTIR analiz sonucu

Şekil 5.50’da saf STA ile STA içerikli silika-bakır mikroküre katalizörlerinin FT-IR analizi sonuçları verilmiştir. STA’nın analiz sonucuna bakıldığında 1100 cm^{-1} dalga boyunda STA’nın Keggin yapısından gelen W=O bağı, 1020 cm^{-1} dalga boyunda Si-O bağı ve 979 cm^{-1} dalga boyunda ise W-O-W bağı görülmektedir. STA içerikli numunelerin yapısında ise STA’nın Keggin yapısına ait piklerin görülmediği ancak 1020 cm^{-1} dalga boyunda belirgin bir şekilde Si-O bağının görüldüğü belirlenmiştir [44]. Bu sonuç emdirme yöntemi sırasında STA’nın Keggin yapısının bozulmasıyla açıklanabilir. Ayrıca SCMK katalizörlerinin FT-IR analizinde görülen Si-O bağı numunelerin yapısına hazırlanma aşamasında eklenen silika kaynağı TEOS’dan gelmektedir. SCMK katalizörlerinin içeriğindeki bakır oksit yapıları ise 1250 cm^{-1} ve 875 cm^{-1} dalga boylarında görülen Cu(I)O ve 1305 cm^{-1} dalga boyunda görülen Cu(II)O yapılarıdır. Ayrıca numunelerin FT-IR analizinde 2325 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik ise analiz sırasında dışarıdan gelen CO_2 ’e aittir [33].

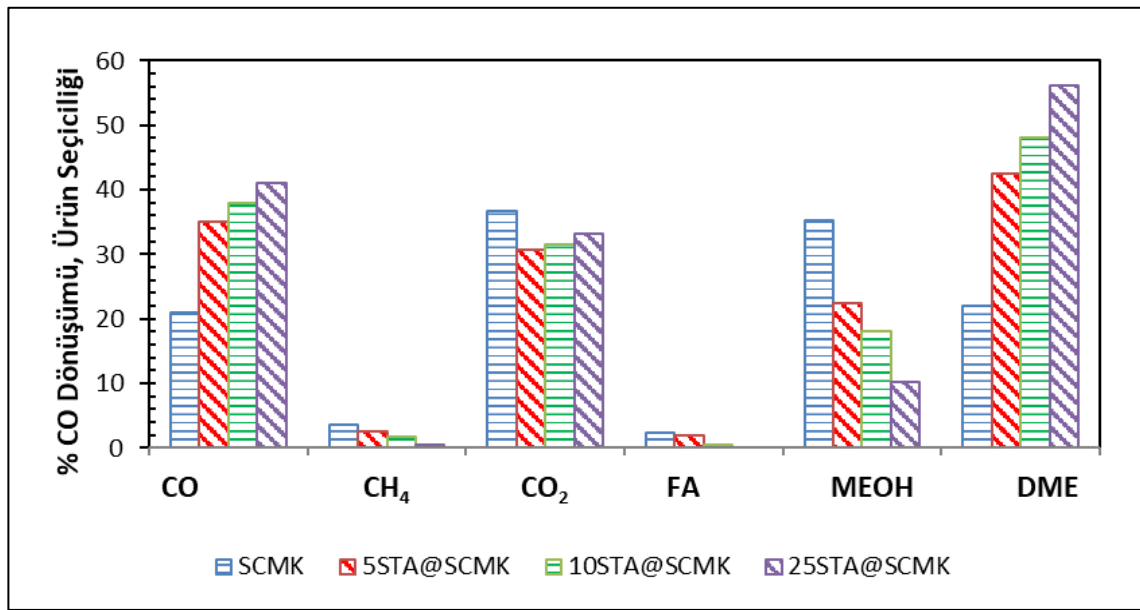
5.5. Silikotungstik Asit (STA) İçerikli Mikroküre Katalizörlerin Aktivite Test Sonuçları

STA içerikli mikroküre katalizörler varlığında DME sentezi 50 bar reaksiyon basıncı ve $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan katalizör miktarı 0,6 g iken toplam gaz akış hızı 50ml/dakika’dır. Sentez gazından doğrudan dimetil eter üretimi çalışmaları sonucu elde edilen veriler Çizelge 5.15 ve Şekil 5.51’de verilmiştir.

Katalizör destek malzemesi olarak kullanılan SCMK katalizörünün aktivitesine bakıldığında en düşük CO dönüşümü (% 21) ve DME seçiciliği (% 22) değerleri görülmektedir. SCMK katalizörünün yüzey asiditesi düşük olduğu için sentez gazından doğrudan DME üretim reaksiyonunda yüksek aktivite gösterememiştir. STA içerikli katalizörlerin aktivite test sonuçlarına göre katalizör yapısındaki STA miktarı artırıldığında katalizörlerin DME seçiciliklerinin ve CO dönüşümlerinin arttığı görülmektedir. 5STA@SCMK katalizörünün CO dönüşümü ve DME seçiciliği sırasıyla % 35 ve % 42 iken 25STA@SCMK katalizörünün CO dönüşümü ve DME seçiciliği % 41 ve % 56,08 olarak bulunmuştur. Bu sonuç katalizörlerin yapısına yüklenen heteropoliasit miktarı artırıldığında yüzey asiditelerinin (Bronsted asit sitelerinin) artmasıyla açıklanabilir.

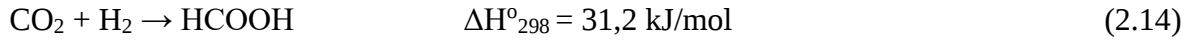
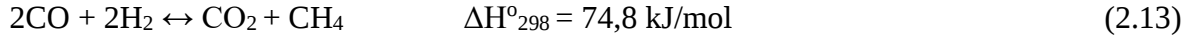
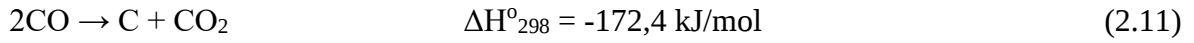
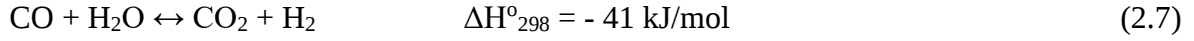
Çizelge 5.15. STA içerikli mikroküre katalizörlerin sentez gazından DME üretimindeki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

Katalizör	% CO Dönüşümü	CH ₄ Seçiciliği	CO ₂ Seçiciliği	FA Seçiciliği	MeOH Seçiciliği	DME Seçiciliği
SCMK	21	3,67	36,63	2,45	35,17	22,08
5STA@SCMK	35	2,53	30,72	1,9	22,42	42,44
10STA@SCMK	38	1,67	31,52	0,5	18,15	48,16
25STA@SCMK	41	0,52	33,25	0	10,15	56,08

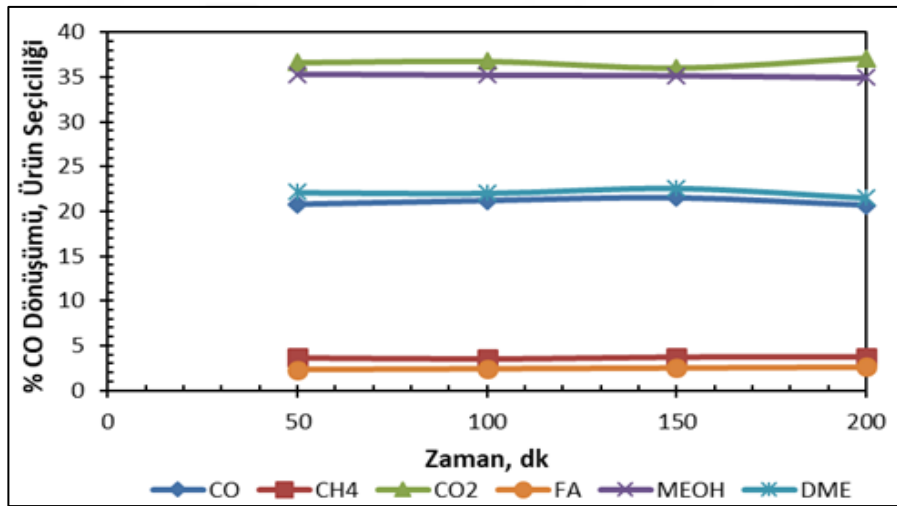


Şekil 5.51. STA içerikli mikroküre katalizörlerin sentez gazından DME üretimindeki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

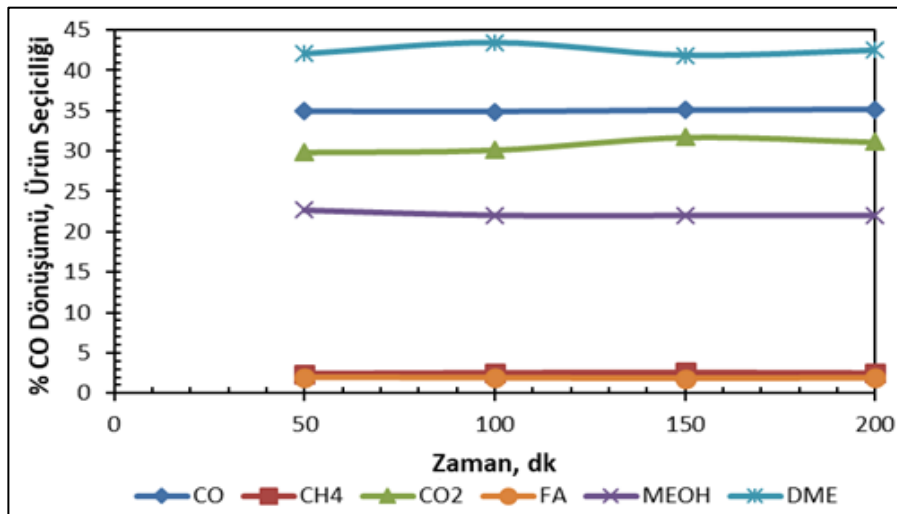
Sentez gazından doğrudan DME üretim çalışmalarında termodinamik olarak maksimum % 66 seçicilikle DME ve % 33 seçicilikle CO₂ oluşması beklenmektedir. Ancak bu çalışmada 25STA@SCMK kullanıldığında % 56 seçicilikle DME elde edilmiştir. Beklenenden daha düşük DME sentezlenmesinin nedeni yan reaksiyonlardır. Ayrıca termodinamik olarak beklenen CO₂ seçiciliği DME seçiciliğinin yarısı kadardır. Ancak çalışma sonucunda % 30 seçicilikle CO₂ sentezi gerçekleşmiştir. Bunun nedeni su gazı reaksiyonu, boudouard reaksiyonu ve ters kuru reformlanma reaksiyonlarıdır. Ayrıca ürün dağılımında az miktarda metan ve formik asit oluşumu da görülmektedir.



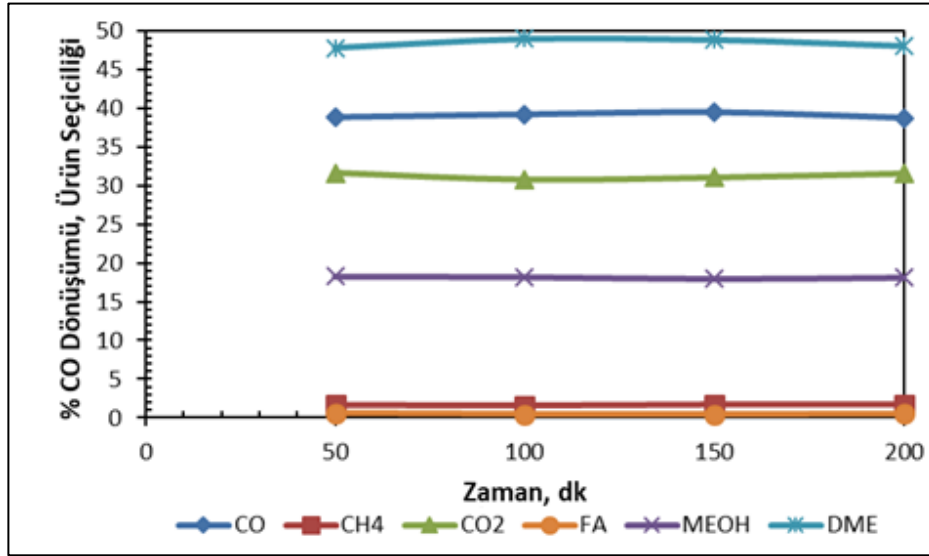
Katalizörlerin aktivite test sonuçlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 5.52 ve Şekil 5.55 arasında verilmiştir. Katalizörlerin kararlı yapıda olduğu görülmektedir.



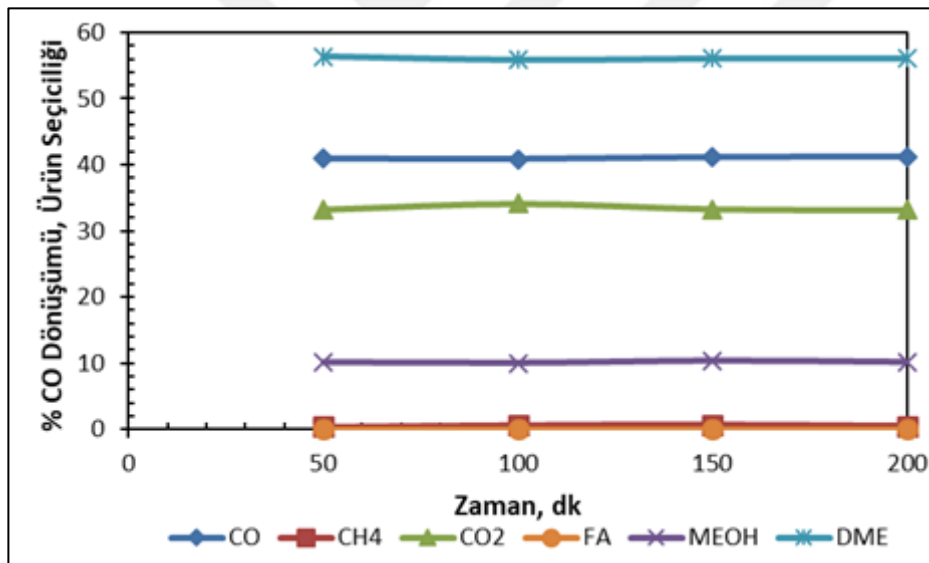
Şekil 5.52. SCMK katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)



Şekil 5.53. 5STA@SCMK katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)



Şekil 5.54. 10STA@SCMK katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)



Şekil 5.55. 25STA@SCMK katalizörünün sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

5.6. TPA İçerikli HZSM-5 Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları ve Sentez Gazından Dimetil Eter Üretimi Reaksiyonunda Aktivite Testi

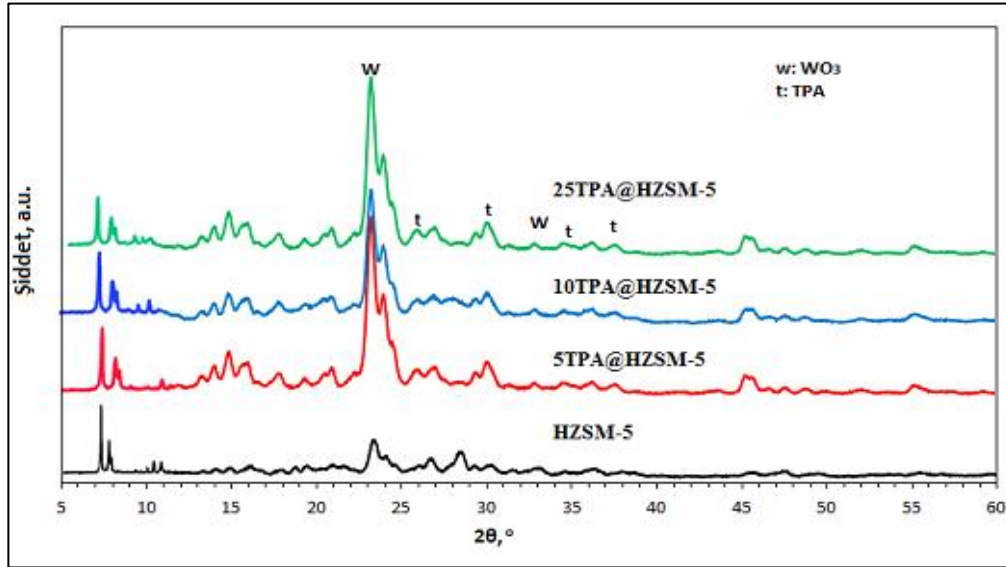
Doktora tez çalışması kapsamında daha önceki bölümlerde sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonu için çift fonksiyonlu katalizörler geliştirilmiştir. Bu bölümde ise yüksek yüzey asitliğine ve yüksek yüzey alanına sahip metanol dehidrasyon katalizörü olan TPA içerikli mezogözenekli HZSM-5 katalizörlerinin sentez çalışmaları yapılmıştır. Hazırlanan TPA içerikli katalizörlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için XRD,

N₂ adsorpsiyon desorpsiyon analizi, DRIFT analizi ve ICP-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca katalizörlerin 50 bar reaksiyon basıncı ve 200-300 °C reaksiyon sıcaklığında sentez gazından (CO/H₂ molar oranı 1/1) doğrudan dimetil eter reaksiyonunda katalitik aktiviteleri test edilmiştir.

5.6.1. TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerin karakterizasyon analizi sonuçları

TPA emdirilmiş HZSM-5 katalizörlerinin XRD analizleri Şekil 5.56'da verilmiştir. Mezogözenekli HZSM-5 katalizörü, geleneksel HZSM-5 katalizörlerinin karakteristik pikleri olan, 2 θ : 7-9 ve 22-25 ° arasındaki iki grup pikleri de göstermiştir [80, 81]. Bu sonuç, mezogözenekli HZSM-5 katalizörünün hidrotermal sentez yöntemi ile başarılı bir şekilde hazırlandığını göstermiştir. Ayrıca, TPA yüklenmiş HZSM-5 katalizörlerinin de XRD analizi sonuçlarında 20:22-25° arasında piklerin şiddetlerinin arttığı belirlenmiştir. Bu sonuç, 20:23,2° ve 33°'deki piklerin TPA'nın yapısından gelen WO₃ yapıları ile açıklanabilir [31]. Ayrıca emdirme basamağı sonucunda TPA'nın yapısının bir miktar bozulduğunu da oluşan WO₃ yapıları ile söylenebilir.

Geleneksel mikro-yapılı HZSM-5 katalizörünün N₂ adsorpsiyon desorpsiyon analizi sonucunda P / Po > 0.1'de düz bir izoterm görülmektedir. Bu sonuç katalizör yapısında mezogözeneklerin olmadığını göstermektedir. TPA emdirilmiş HZSM-5 katalizörlerinin (Şekil 5.57a) izotermine bakıldığında ise histerisis yapılarının oluştuğu görülmektedir. Histerisis yapılarının mezogözenekli katalizörlerinde oluştuğu literatür çalışmaları sonucunda bilinmektedir [1, 4]. Mezogözenekli HZSM-5 katalizörlerinin BET yüzey alanı ve gözenek çapları ortalama değerleri 240 m²/g ve 22 nm (Çizelge 5.16) bulunmuştur. Literatür çalışmalardan mikro-yapılı HZSM-5 katalizörlerinin 2 nm'den küçük gözeneklere sahip olduğu bilinmektedir [57]. HZSM-5 katalizörlerinin mezogözenek aralığında gerçekleştirilen gözenek çap dağılımı eğrileri ise Şekil 57b'de verilmiştir. Şekil 57b'ye bakıldığında malzemelerin mezogözenek boyut dağılıma sahip olduğu görülebilmektedir. HZSM-5 katalizörünün yapısındaki mezogözenekli yapılar sentez basamağında yüzey aktif madde kullanılması sonucunda oluşmuştur. HZSM-5 katalizörünün yüzey alanı ve gözenek çapı TPA yüklemesiyle küçülmüştür. TPA'nın HZSM-5 yapısına eklendiğinde bulunduğu gözenekleri kapatarak gözenek çapında azalmaya sebep olması beklenen bir durumdur. HZSM-5 katalizörlerinin yapısına yüklenen TPA miktarı arttıkça mikro gözenekliliğin artması da bu durumu desteklemektedir.



Şekil 5.56. TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerinin XRD analizi sonucu

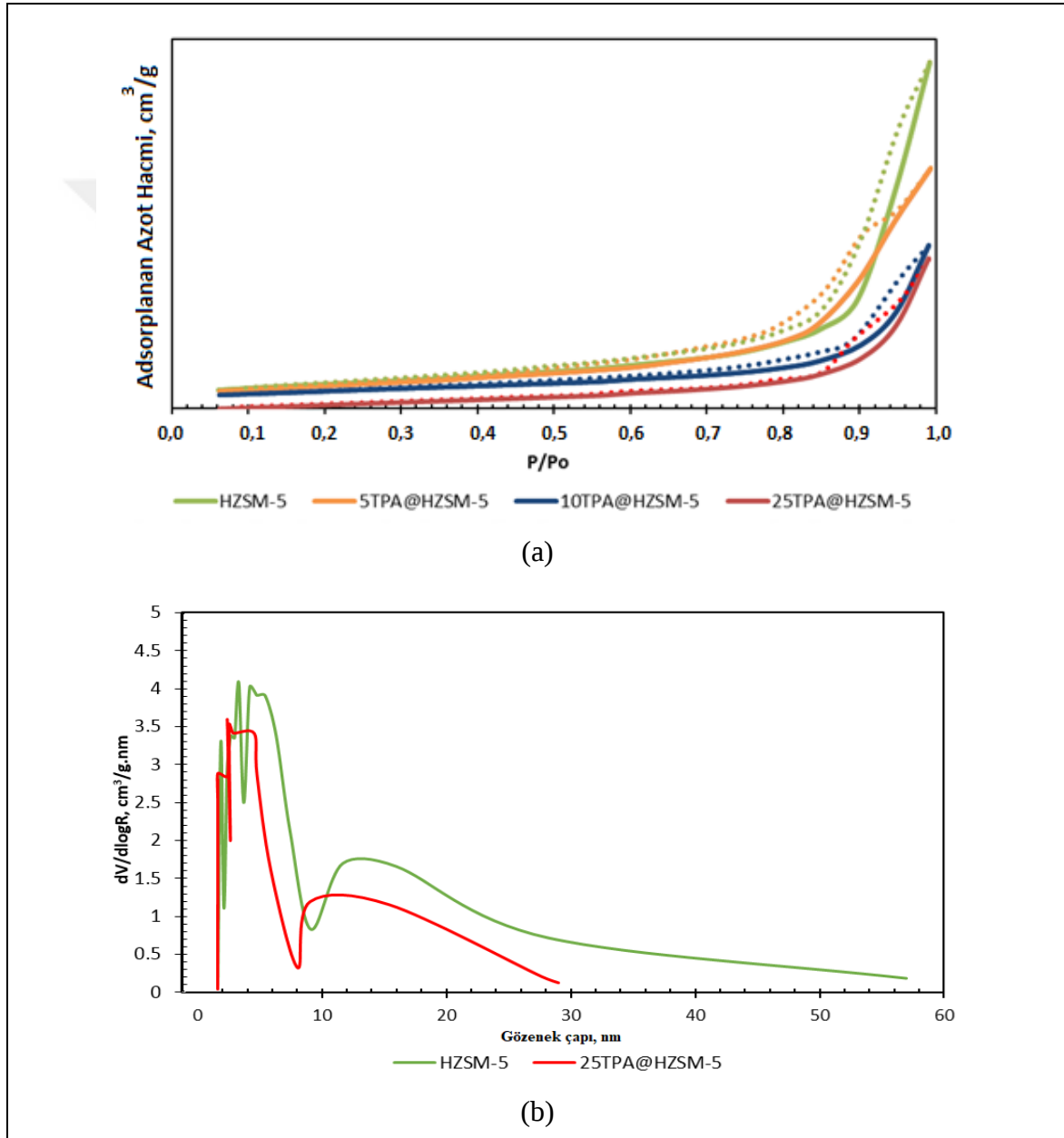
TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerinin enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDS) ile elde edilen analiz sonuçları Çizelge 5.16’da verilmiştir. Çizelge 5.16’daki yüzde bileşim sonuçları katalizörlerin 3 ayrı noktasından alınan verilerin ortalamasıdır. Sentezlenen katalizörlere yüklenmesi planlanan kütlece %5, 10 ve 25 TPA değerleri ile EDS analizi sonucunda elde edilen kütlece TPA bileşimleri karşılaştırıldığında değerlerin yakın olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.16. TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerinin bazı fiziksel özellikleri

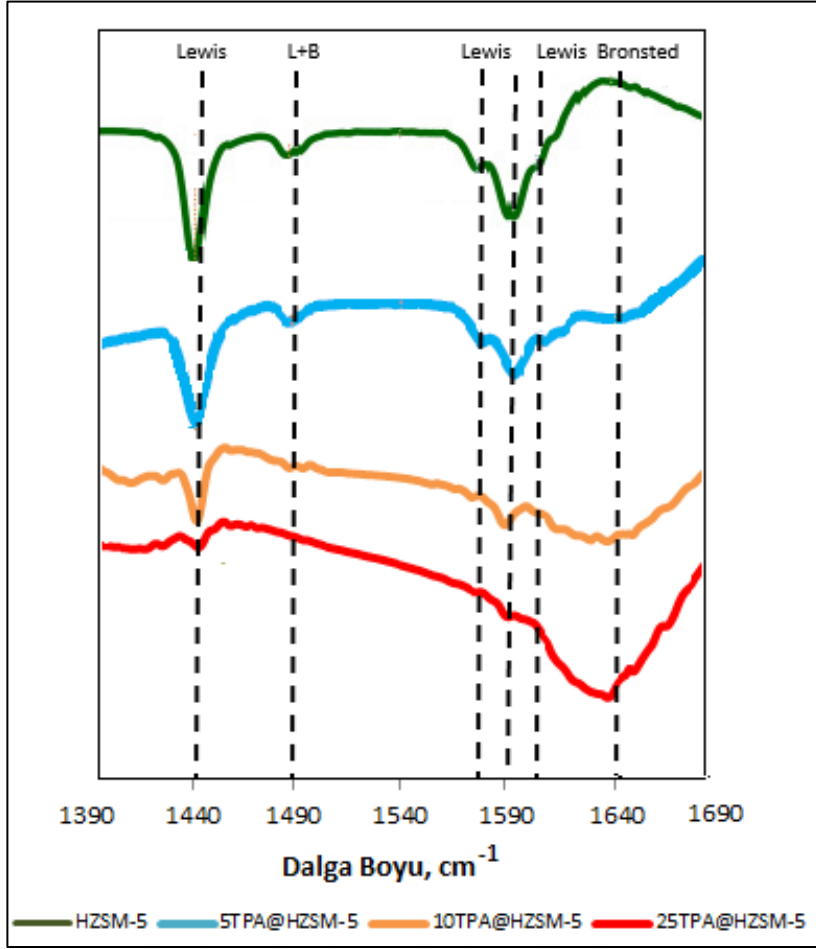
Katalizör	Yüzey alanı ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{gözenek}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Gözenek çapı, nm	TPA Oranı (EDS Analizi)
HZSM-5	240	0,36	22	--
5TPA@HZSM-5	222	0,32	21	3
10TPA@HZSM-5	164	0,18	19	
25TPA@HZSM-5	135	0,15	16	18

TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerinin piridin adsorplanmış numunelerin DRIFTS analizleri de gerçekleştirilmiştir. Lewis ve Bronsted asit sitelerinin karakteristik pikleri, Lewis için; 1445–1450 ve 1600–1630 cm^{-1} , Bronsted için; 1540 ve 1640 cm^{-1} dalga boylarında izlenebilmektedir. Metanol dehidrasyon katalizörlerinde Bronsted asit sitelerinin daha baskın olması istenir. HZSM-5 katalizörünün DRIFTS analizi sonucuna bakıldığında (Şekil 5.58) yapısında yüksek oranda Lewis asitlerinin varlığı görülmüştür.

5TPA@HZSM-5 katalizörünün DRIFTS analizi sonucunda HZSM-5 katalizörüne göre belirgin Bronsted asit siteleri görülürken Lewis asit siteleri azalmaktadır. Katalizörlerin yapısına eklenen TPA miktarı artırıldığında Bronsted asit sitelerinin daha da arttığı görülmektedir. Bu nedenle katalizörleri Bronsted asit sitelerine göre sıraladığımızda; 25TPA@HZSM-5>10TPA@HZSM-5>5TPA@HZSM-5>HZSM-5 şeklinde olduğu ve en asidik katalizörün 25TPA@HZSM-5 katalizörü olduğu görülmektedir.



Şekil 5.57. TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerinin a) N₂ adsorpsiyon desorpsiyon analizi b) Gözenek çap dağılımları



Şekil 5.58. TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerin DRIFTS analizi sonuçları

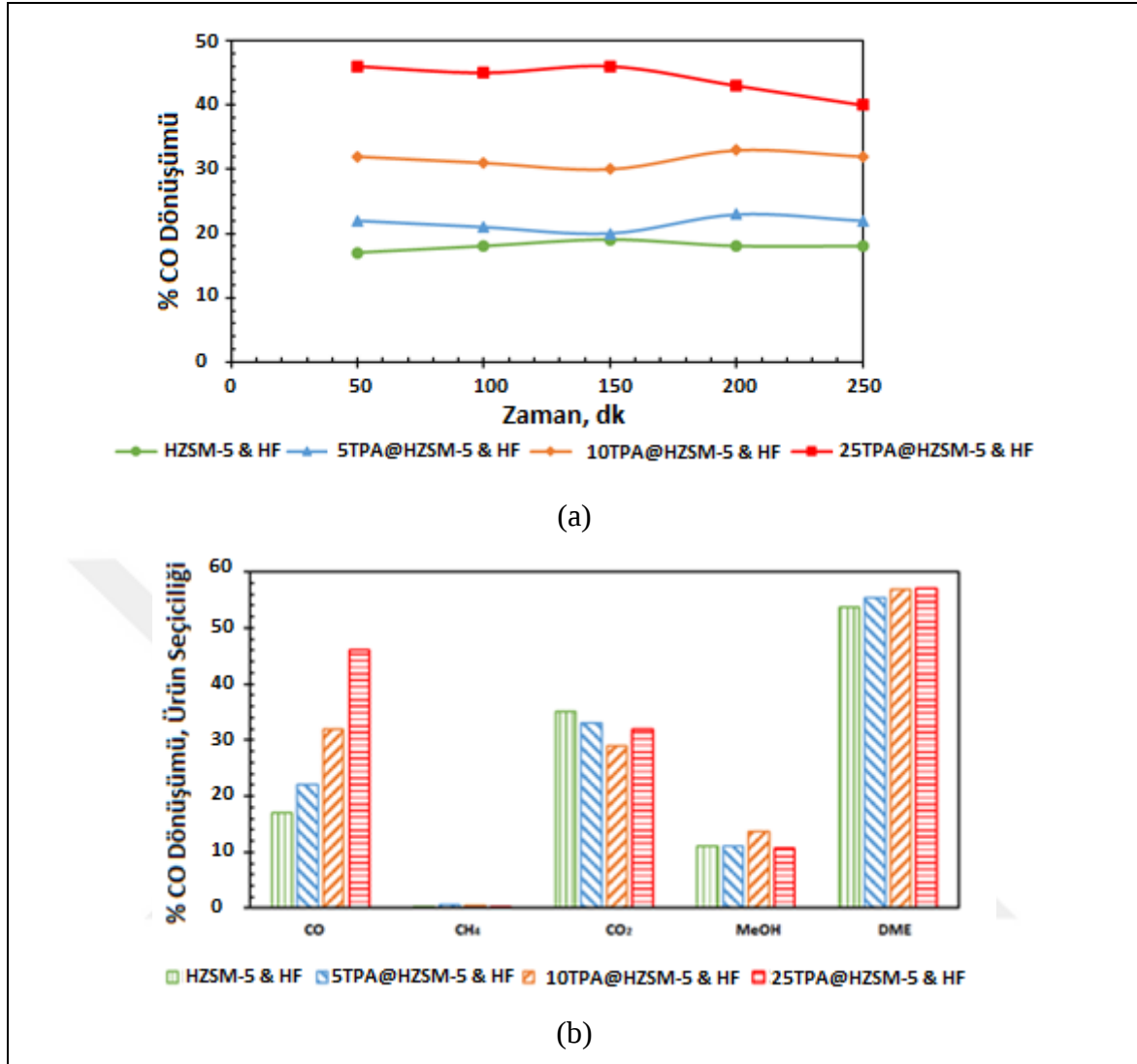
5.6.2. TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerinin sentez gazından dimetil eter üretimi reaksiyonunda aktivite testi çalışmaları

Sentez gazından doğrudan DME çalışmalarında çift fonksiyonlu katalizörlerin (metanol sentez ve metanol dehidrasyon) kullanılması gerekmektedir. Bu amaçla hazırlanan TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerinin aktivitelerini test etmeden önce katalizörler kütlege 1/1 oranında ticari metanol sentez katalizörü olan HifuelR-120 ile karıştırılmıştır. TPA içerikli metanol sentez katalizörleri ve HifuelR-120 katalizörü varlığında DME sentez çalışmaları 50 bar reaksiyon basıncı ve 275 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerinin DME üretim reaksiyonu sonucunda elde edilen aktivite test sonuçları Çizelge 5.17’de verilmiştir.

Çizelge 5.17. TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerinin sentez gazından DME üretimi aktivite test sonuçları

Katalizör	% CO Dönüşümü	CH ₄ Seçiciliği	CO ₂ Seçiciliği	MeOH Seçiciliği	DME Seçiciliği
HZSM-5+HifuelR-120 (HF)	17	0,2	35	11	53,8
5TPA@HZSM-5+HF	22	0,6	33	11,1	55,3
10TPA@HZSM-5+HF	31	0,5	30	14	55,5
25TPA@HZSM-5+HF	46	0,3	32	10,7	57

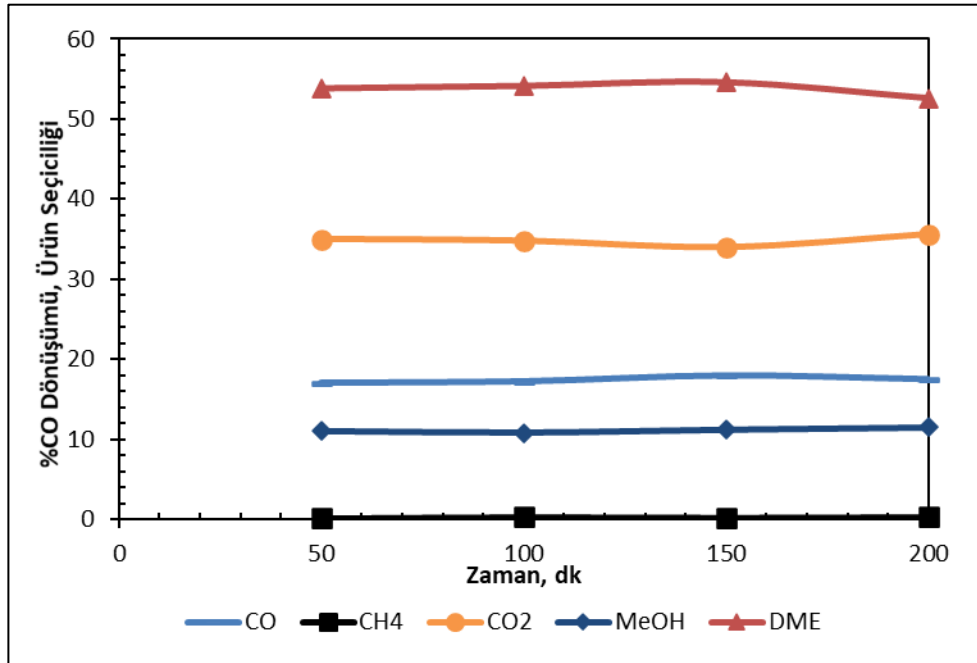
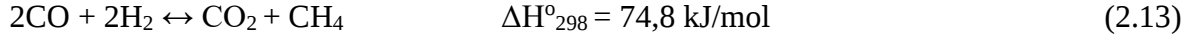
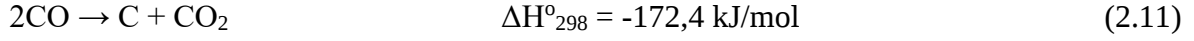
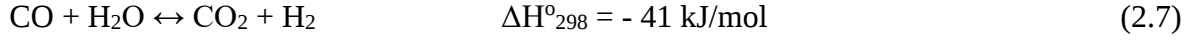
Mezogözenekli HZSM-5 katalizörünün aktivitesine bakıldığında en düşük CO dönüşümü (% 17) ve DME seçiciliği (% 53,8) elde edilmiştir. HZSM-5 katalizörünün yüksek Lewis asiditesine sahip olmasından dolayı sentez gazından doğrudan DME üretim reaksiyonunda yüksek aktivite gösterememiştir. Katalizörlerin yapısına TPA yüklenmesiyle HZSM-5 katalizörlerinin DME seçiciliklerinin ve CO dönüşümlerinin arttığı görülmektedir. 5TPA@HZSM-5 katalizörünün CO dönüşümü ve DME seçiciliği sırasıyla % 22 ve % 55,3 iken 25TPA@HZSM-5 katalizörünün % 46 ve % 57 olarak bulunmuştur. Bu sonuç katalizörlerin yapısına yüklenen heteropoli asit miktarı arttırıldığında Bronsted asit (DRIFTS analizi sonucu-Şekil 5.58) sitelerinin artmasıyla açıklanabilir.



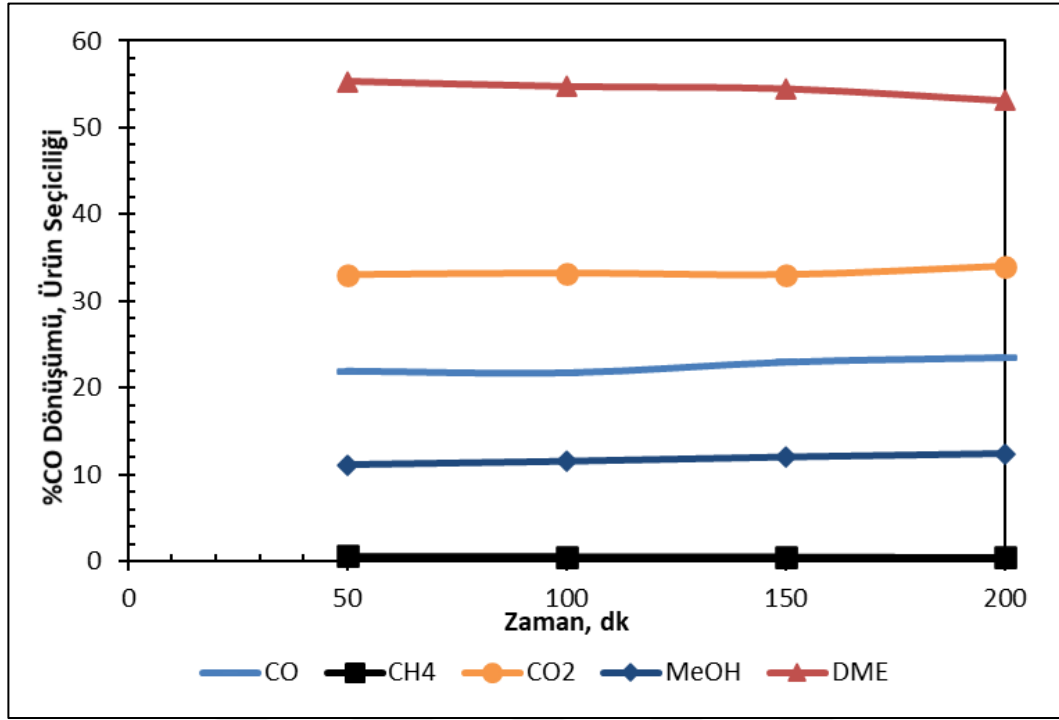
Şekil 5.59. TPA İçerikli HZSM-5 katalizörlerin sentez gazından DME üretimindeki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

Şekil 5.59'a bakıldığında TPA yüklemesi ile CO dönüşümünün arttığı ancak aynı davranışın seçicilik değerlerinde görülmediği belirlenmiştir. Bu sonuç, metanol sentezi, metanol dehidrasyonu ve su gazı reaksiyonlarının sinerjistik etkisi ile açıklanabilir. Sinerjistik etki, bir reaksiyonda oluşan bir ürünün başka bir reaksiyon için reaktan olmasıdır [82]. Katalizörlerin yapısına TPA eklenmesi HZSM-5 katalizörlerinin aktivitesini artırarak CO dönüşümünü arttırmıştır ancak seçicilik değerlerinin dengeye ulaşması nedeniyle tüm deneyler için seçiciliklerin dağılımı yakın bulunmuştur. Sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonunun stokiyometrisine göre maksimum DME ve CO₂ seçicilikleri sırasıyla % 66 ve % 33'dür. Ancak bu çalışmada 25TPA@HZSM-5 kullanıldığında % 57 seçicilikle DME elde edilmiştir. Beklenenden daha düşük DME sentezlenmesinin nedeni yan reaksiyonların varlığını göstermektedir. Ayrıca katalizörlerin zamana karşı CO dönüşümü

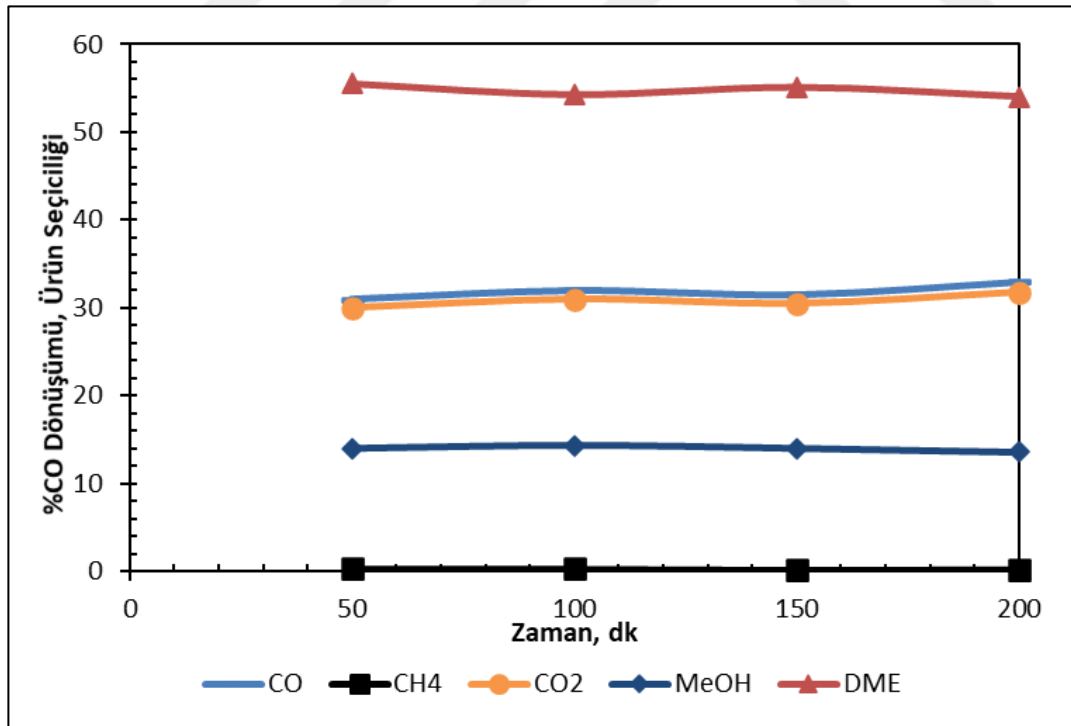
ve ürün seçiciliği grafikleri (Şekil 5.60-5.63) hazırlanan TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerinin oldukça kararlı olduğunu göstermektedir.



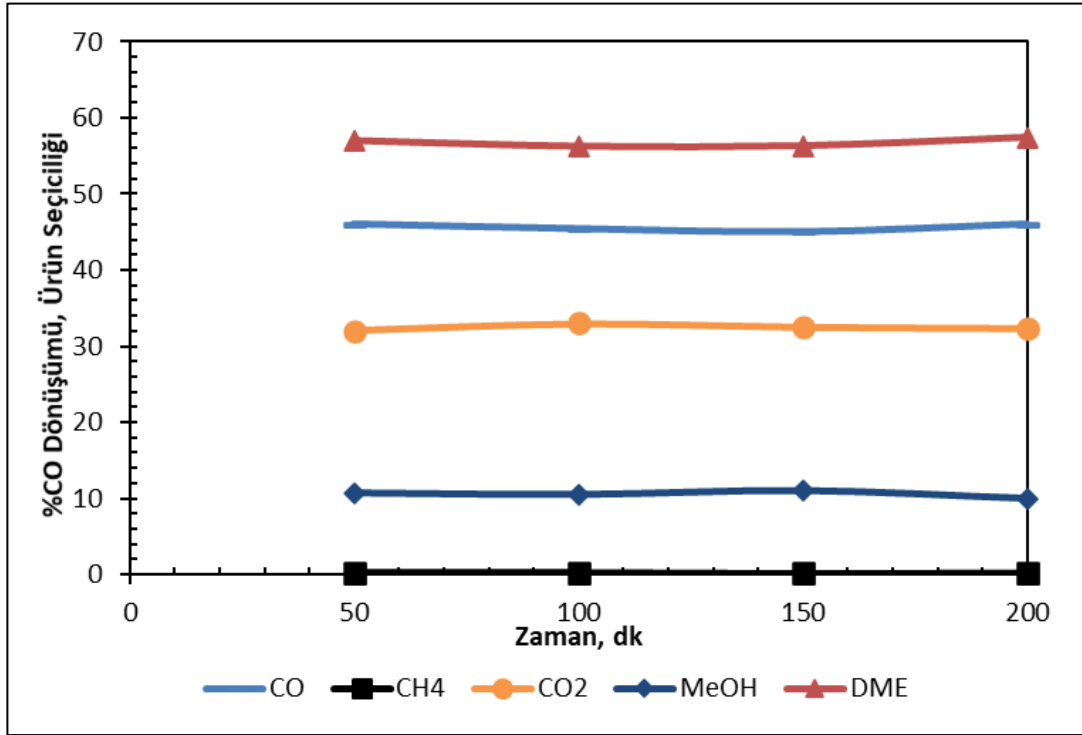
Şekil 5.60. HZSM-5+HifuelR-120 katalizörlerinin sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)



Şekil 5.61. 5TPA@HZSM-5+HifuelR-120 katalizörlerinin sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

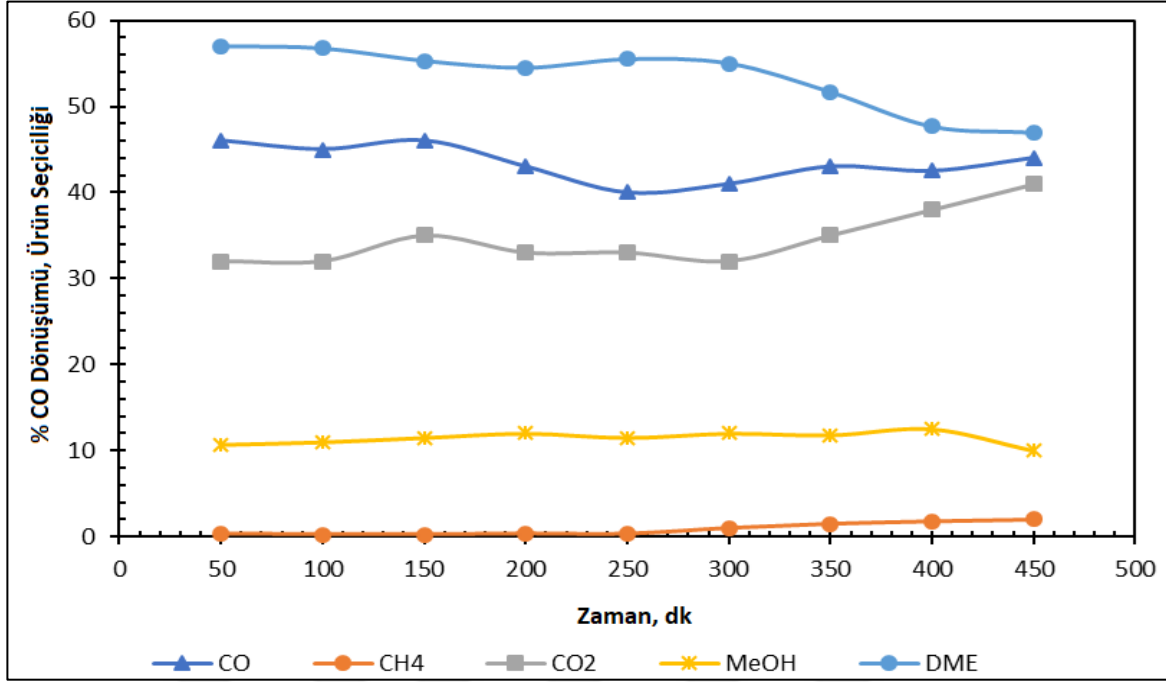


Şekil 5.62. 10TPA@HZSM-5+HifuelR-120 katalizörlerinin sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)



Şekil 5.63. 25TPA@HZSM-5+HifuelR-120 katalizörlerinin sentez gazından DME reaksiyonundaki aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1)

Aktivite test çalışmaları sonucunda en iyi katalitik aktiviteyi gösteren 25TPA@HZSM-5 ve HifuelR-120 katalizör karışımı ile reaksiyon sıcaklığının CO dönüşümü ve ürün seçiciliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada reaksiyon sıcaklığı 200-300°C sıcaklık aralığında ayarlanırken reaksiyon basıncı 50 bar olarak seçilmiştir. Aktivite sonuçları Şekil 5.64’de verilmiştir. Reaksiyonlar çalışması 500 dakika süre ile gerçekleştirilmiş ve her sıcaklık için iki reaksiyon verisi alınmıştır. Her bir sıcaklık için alınan verilerin ortalaması aktivite sonuçları olarak Şekil 5.2’de verilmiştir.

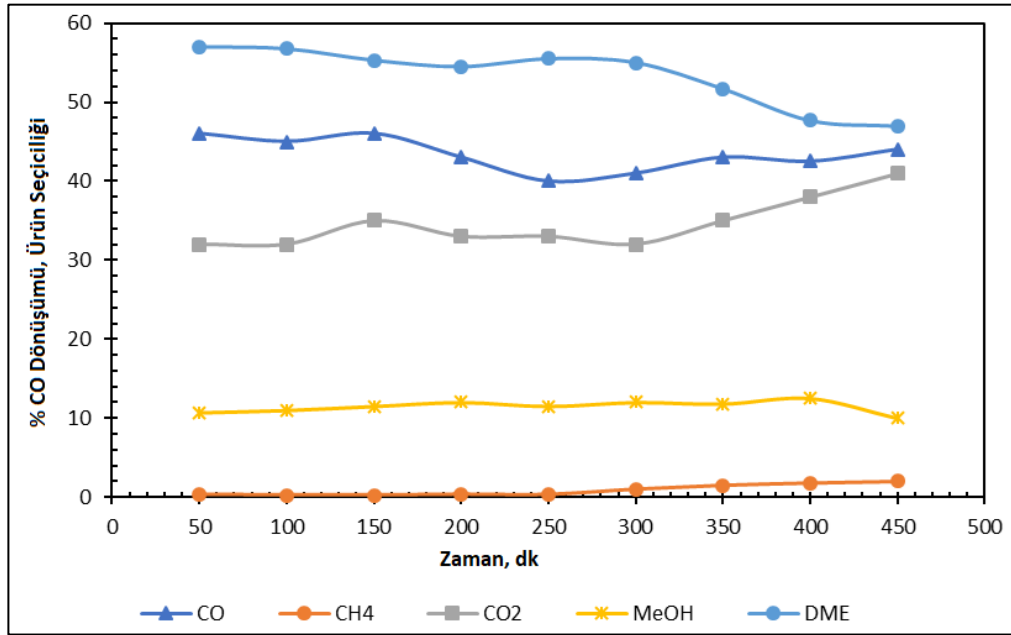


Şekil 5.64. CO dönüşümüne ve ürün seçiciliğine reaksiyon sıcaklığının etkisi (25TPA@HZSM-5 and HifuelR-120) (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1, reaksiyon süresi: 250 dk.)

25TPA@HZSM-5 katalizörünün sentez gazından doğrudan DME üretiminde farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki aktivitesi incelendiğinde en yüksek CO dönüşümü 275°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Sentez gazından DME/metanol üretimi reaksiyonlarının ekzotermik yapısından dolayı düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşüm değerlerinin elde edilmesi termodinamik açıdan beklenen bir durumdur. Ancak katalizörler 275 °C'den düşük sıcaklıklarda yüksek aktiviteler gösterememiştir. Bayat ve Doğu'nun gerçekleştirmiş oldukları çalışmalarında sıcaklık arttıkça CO dönüşümünün de arttığı benzer bir durum görülmektedir [50]. 25TPA@HZSM-5 katalizörü ile gerçekleştirilen çalışmada, 275°C'den yüksek sıcaklıkta su gazı ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) reaksiyonunun etkisi ile CO₂ seçiciliğinin arttığı ve DME seçiciliğinin azaldığı görülmektedir. Bu sebeple sentez gazından doğrudan DME üretimi çalışması için optimum reaksiyon sıcaklığı 275 °C olarak belirlenmiştir.

En iyi katalitik aktiviteyi gösteren 25TPA @ HZSM-5 ve HifuelR-120 katalizör karışımının optimum reaksiyon basıncı ve sıcaklığında (50 bar ve 275°C) 450 dakikalık uzun ömürlülük test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.65'den görüldüğü gibi katalizör çiftinin CO dönüşümü ve ürün seçicilikleri 150 dakikaya kadar oldukça stabildir. Ancak, 150-250 dakika arasında CO dönüşümü oldukça azalmıştır. Bu azalma, 25TPA@HZSM-5 katalizöründeki asit sitelerin yan ürün olan su nedeniyle deaktivasyonu ile açıklanabilir [76]. Ayrıca, asit

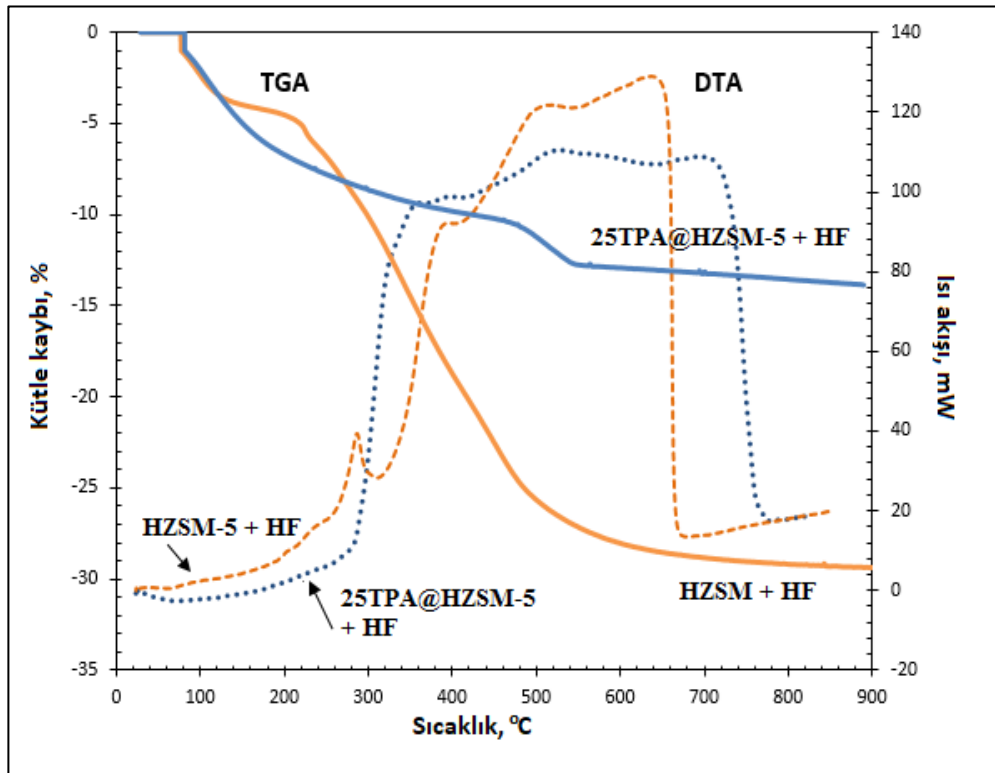
bölgelerinin deaktivasyonu, DME seçiciliğindeki azalma ile de desteklenebilir. Bununla birlikte, 250. dakikadan sonra, CO dönüşümü, CO₂ seçiciliği ve CH₄ seçiciliği artmaya başlamıştır. Bu sonuç, Boudouard reaksiyonu ve metanın ters kuru reformlanma reaksiyonunun sentez gazından doğrudan DME reaksiyonuna kıyasla daha baskın olduğu göstermektedir.



Şekil 5.65. 25TPA@HZSM-5 ve HifuelR-120 katalizörlerinin sentez gazından doğrudan dimetil eter reaksiyonunda uzun ömürlülük testleri (50 bar, 275 °C, CO/H₂:1/1, reaksiyon süresi: 450 dk.)

Reaksiyon sonrası katalizörlerin yüzeyinde biriken karbon miktarının bulunabilmesi için TGA-DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. TGA analizinde, katalizörlerin yüzeyindeki kütle kaybı katalizörler üzerinde oluşan kokun yanmasından kaynaklanmaktadır. 25TPA@HZSM-5 ve HifuelR-120 katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA analizleri Şekil 5.66'da verilmiştir. TGA analizlerinde 300 °C'nin altındaki kütle kaybının, suyun termal desorpsiyon işleminden ve amorf karbonun yanmasından kaynaklandığı bilinmektedir. Ayrıca, 400 °C' nin üzerindeki kütle kaybı ise kokun CO ve CO₂'ye oksidasyonu yoluyla gazlaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, katalizör yapısındaki karbon miktarının hesaplanmasında 400 °C'nin üzerindeki ağırlık kayıpları dikkate alınmaktadır [3]. Buna göre, HZSM-5 ve HifuelR-120'de % 11'lik kütle kaybı görülmektedir. Bununla birlikte, HZSM-5 katalizörüne TPA ilavesiyle kok miktarının azaldığı ve 25TPA@HSZM-5 ve HifuelR-120 katalizörlerinin % 4'lük oldukça düşük kok oluşumuna sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç katalizörlerin DRIFTS spektrumları ile

açıklanabilir. Literatür araştırmasından bilindiği üzere, yüzey asiditesindeki artış, kok oluşumunu arttırmaktadır. Ancak Lewis asitliği karbon yapılarının oluşumundan daha sorumludur. DRIFTS sonuçlarına bakıldığında TPA ilavesiyle HZSM-5 katalizörlerinin Lewis asit bölgelerinin azaldığı ve 25TPA@HZSM-5 katalizörünün daha yüksek Bronsted asit bölgelerine sahip olduğu görülmektedir. Katalizörlerin DTA analizlerinde amorf karbonun 500 °C'nin altında görüldüğü ve filament karbonun 500-750°C'de belirlendiği literatür çalışmalarından bilinmektedir [1, 3, 77]. Ayrıca grafit karbon türü ise 750°C üstünde oluşmaktadır. TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerinin DTA analizi sonuçlarına bakıldığında katalizörlerin yüzeyinde bu üç tip karbonun oluştuğu görülmektedir.



Şekil 5.66. 25TPA@HZSM-5 ve HifuelR-120 katalizörlerinin TGA/DTA analizleri

5.7. Karbondioksit içerikli Sentez Gazından Metanol/Dimetil Eter Üretimi

Daha önceki bölümlerde doktora tezi kapsamında hazırlanan metanol sentez katalizörleri ve çift fonksiyonlu katalizörler ile sentez gazından ($\text{CO} + \text{H}_2$) metanol/dimetil eter üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda en yüksek katalitik aktiviteyi gösteren katalizörler belirlenmiştir. Bu bölümde ise sera gazı etkisine neden olan karbondioksitten doğrudan metanol/dimetil eter üretim çalışmaları verilecektir. Ayrıca sentez gazındaki

karbondioksit molar oranı da değiştirilerek ürün seçiciliğine ve dönüşüme etkisi incelenecektir. Çalışmalarda metanol sentez katalizörü olarak en iyi katalitik aktiviteyi gösteren CZA:631 ve CZZ:631 katalizörleri kullanırken dimetil eter sentezi için 25STA@CZA:631 katalizörü ile 25STA@CZA:631-EMA katalizörleri kullanılmıştır.

Karbondioksit içerikli sentez gazından metanol/DME üretim çalışmaları, ODTÜ Kinetik Laboratuvarındaki deney sisteminde (Şekil 5.67) gerçekleştirilmiş olup toplam boşluk hızı sabit tutularak 50 bar, 275 °C’de, 0.3 g katalizör ve toplam 25ml/dk akış hızında DME üretim çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalarda dört farklı kompozisyonda (%10CO₂-%40CO-%50H₂; %25CO₂-%25CO-%50H₂ ve %40CO₂-%10CO-%50H₂, 50CO₂/50H₂) sentez gazı ile metanol/DME üretimi gerçekleştirilmiştir.

Karbondioksit içerikli sentez gazından DME üretim çalışmaları sonucunda katalizörlerin aktivite test sonuçları, karbon monoksit (Eşitlik 5.1), karbondioksit (Eşitlik 5.2) ve toplam karbon dönüşümü (Eşitlik 5.3) ile ürünlerin (CH₃OCH₃, CH₃OH, CH₄) seçicilikleri göz önüne alınarak değerlendirilmiştir.

$$\text{Karbon monoksit (CO) Dönüşümü: } X_{CO} = \frac{(CO_{giren} - CO_{çıkan})}{CO_{giren}} \quad (5.1)$$

$$\text{Karbondioksit (CO}_2\text{) Dönüşümü: } X_{CO_2} = \frac{(CO_{2,giren} - CO_{2,çıkan})}{CO_{2,giren}} \quad (5.2)$$

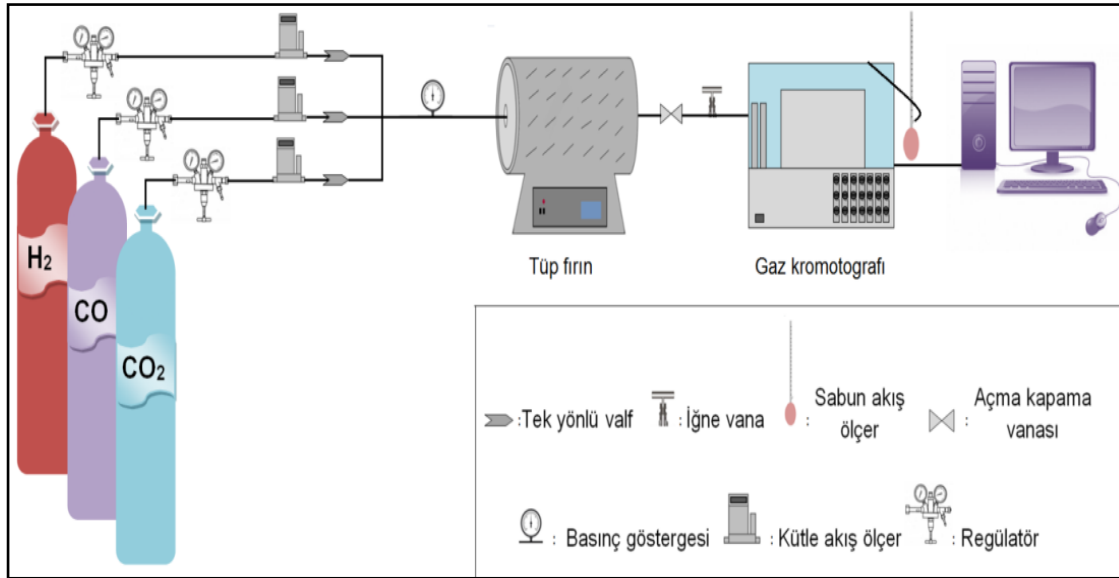
$$\text{Toplam Karbon Dönüşümü (CO+CO}_2\text{): } X_{CO+CO_2} = \frac{(CO_{2,giren} + CO_{giren}) - (CO_{2,çıkan} + CO_{çıkan})}{(CO_{2,giren} + CO_{giren})} \quad (5.3)$$

Ürünlerin (CH₃OCH₃, CH₃OH, CH₄) seçicilikleri ise oluşan ürün miktarının reaksiyon sırasında harcanan karbon monoksit ile karbondioksit miktarına oranı olarak hesaplanmıştır. Ürünlerin seçicilik değerleri Eşitlik 5.4, 5.5 ve 5.6 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$$\text{Dimetil eter için seçicilik: } S_{DME} = \frac{2 * \text{DME miktarı, mol}}{(CO_{2,giren} + CO_{giren}) - (CO_{2,çıkan} + CO_{çıkan}), \text{mol}} \quad (5.4)$$

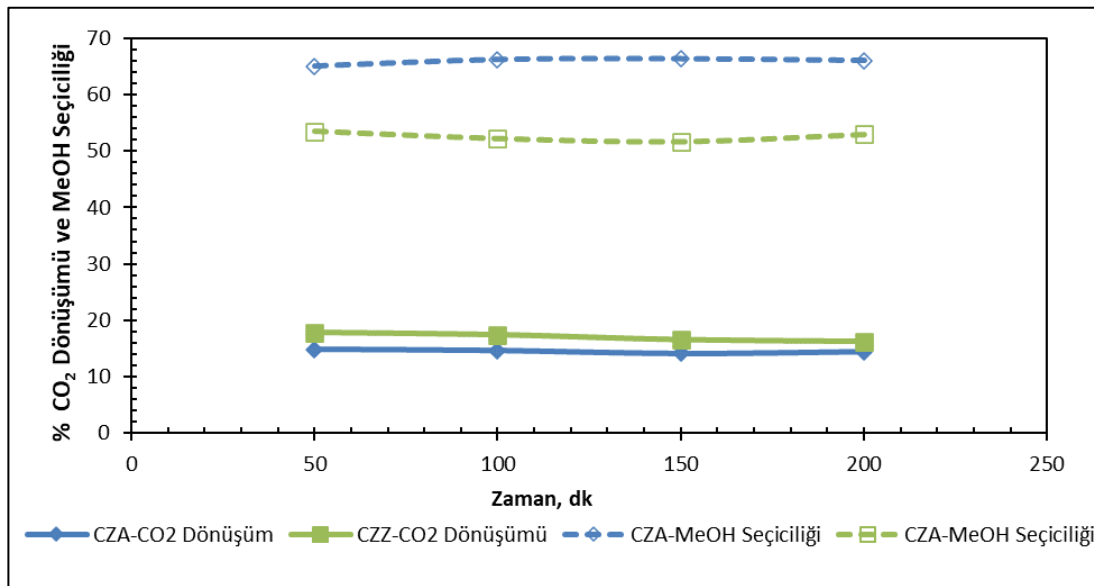
$$\text{Metanol için seçicilik: } S_{MeOH} = \frac{\text{CH}_3\text{OH miktarı, mol}}{(CO_{2,giren} + CO_{giren}) - (CO_{2,çıkan} + CO_{çıkan}), \text{mol}} \quad (5.5)$$

$$\text{Metan için seçicilik: } S_{\text{CH}_4} = \frac{\text{CH}_4 \text{ miktarı, mol}}{(\text{CO}_{2,\text{giren}} + \text{CO}_{\text{giren}}) - (\text{CO}_{2,\text{çıkan}} + \text{CO}_{\text{çıkan}}), \text{ mol}} \quad (5.6)$$



Şekil 5.67. Karbondioksit içerikli sentez gazından Metanol/DME üretim sistemi

Karbondioksit içerikli sentez gazından metanol üretim çalışmaları öncelikli olarak beslemede CO₂ + H₂ karışımı varken CZA:631 ve CZZ:631 katalizörleri ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen veriler Çizelge 5.18 ve Şekil 5.68’de verilmiştir.

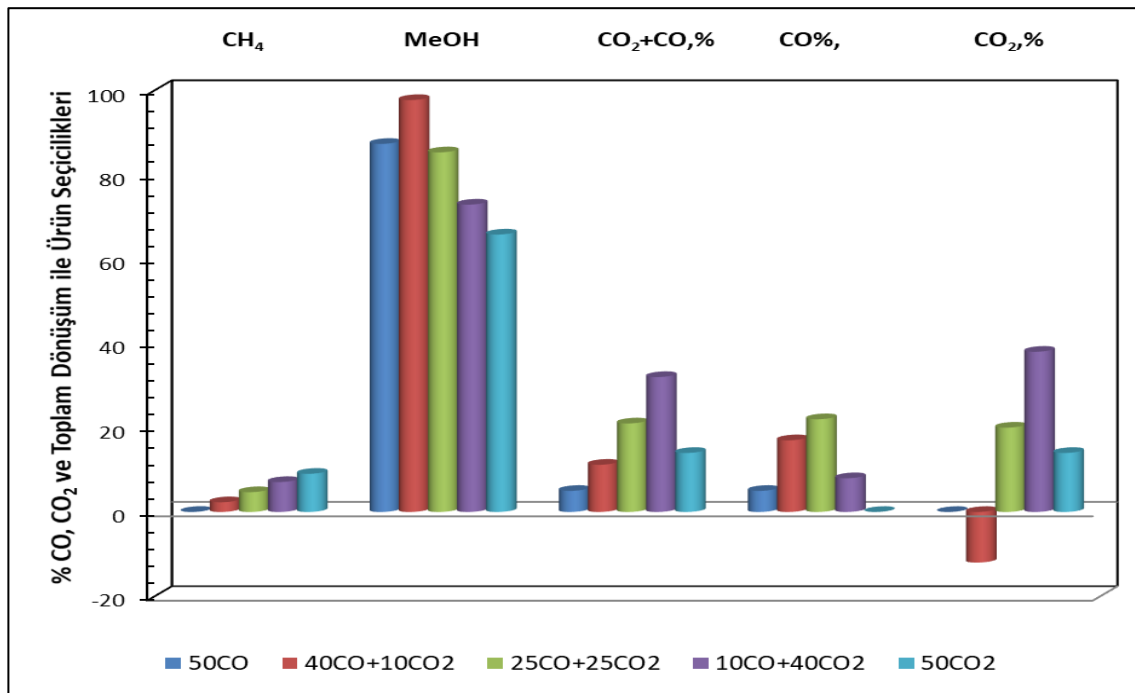


Şekil 5.68. CZA:631 ve CZZ:631 katalizörlerinin MeOH seçiciliği ve CO₂ dönüşümleri (50 bar, 275 °C’de CO₂/H₂:1/1)

Çizelge 5.18. CZA:631 ve CZZ:631 katalizörlerinin CO₂ dönüşümleri ve ürün seçicilikleri

Katalizör	% CO ₂ Dönüşümü	CH ₄ Seçiciliği	CO Seçiciliği	MeOH Seçiciliği
CZZ:631	17,80	9,28	37,20	53,52
CZA:631	14,8	10,3	24,7	65

Deney sonuçlarına bakıldığında zirkonyum içerikli katalizörün alümina içerikli katalizöre göre daha yüksek CO₂ dönüşümü verdiği görülmektedir. Bu sonuç zirkonyumun yapısının amfoter olması (hem asidik hem bazik), reaksiyon sırasında asidik bir gaz olan CO₂'i daha iyi adsorplaması ve böylece reaksiyon için daha uygun bir yapıya sahip olmasıyla açıklanabilir. Ancak MeOH seçiciliği CZZ katalizörünün CZA'ya göre daha düşüktür. Bunun nedeni metanol sentez reaksiyonunun yanı sıra baskın olarak ters su gazı reaksiyonun, ters kuru refomlanma reaksiyonun ve metan oluşum reaksiyonlarının gerçekleşmesidir. Bu sonuçlara bakıldığında CO₂ içerikli sentez gazından metanol sentezi için alümina içerikli katalizörlerin zirkonyum içerikli katalizörlere göre daha iyi sonuç verdiği söylenebilir. Bu nedenle de optimum besleme molar (CO/CO₂/H₂) oranının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda CZA:631 katalizörü kullanılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Şekil 5.69 ve Çizelge 5.19'da verilmiştir.

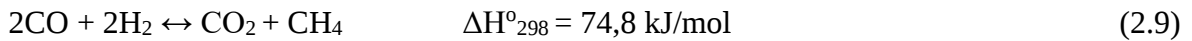
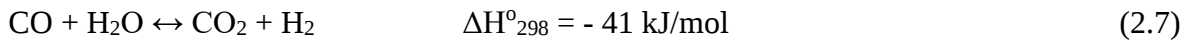


Şekil 5.69. Karbondioksit içerikli sentez gazından metanol sentezi besleme oranının metanol seçiciliğine etkisi (50 bar, 275 °C)

Çizelge 5.19. CZA:631 katalizörünün karbondioksit içerikli sentez gazından metanol sentezi çalışmalarında aktivite test sonuçları (50 bar, 275 °C)

Beslemedeki Kompozisyonu CO/CO ₂ /H ₂	% CO Dönüşümü	CO ₂ Dönüşümü	Toplam Dönüşüm (CO+CO ₂)	MeOH Seçiciliği	CH ₄ Seçiciliği
50/-/50	5	0	5	87,3	0,02
40/10/50	17	-12	11,2	97,7	2,3
25/25/50	22	20	21	85,3	4,7
10/40/50	8	38	32	72,9	7,1
-/50/50	0	14	14	65,8	9,05

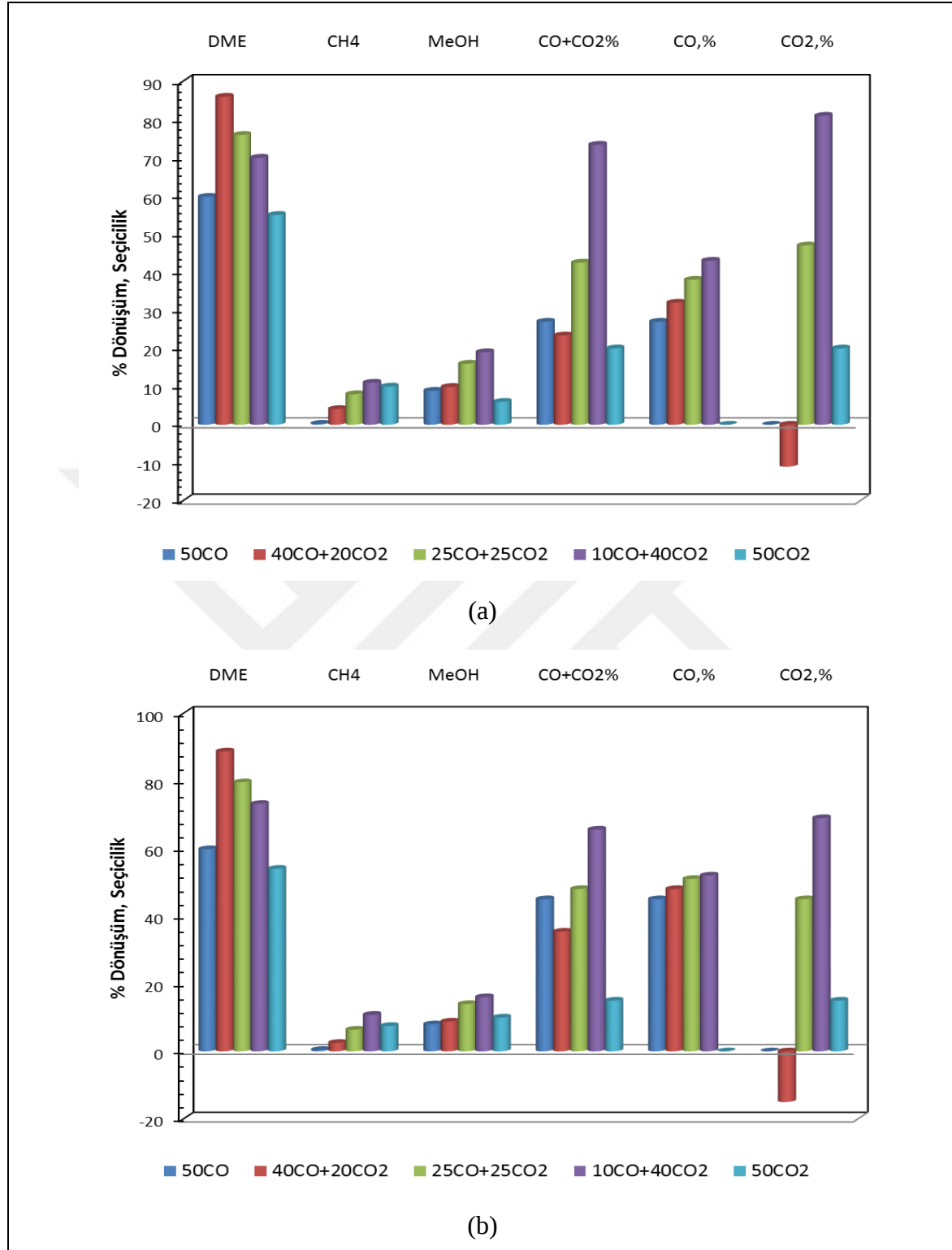
Deney sonuçları karşılaştırıldığında CO₂ içeriği arttıkça metanol seçiciliğinin azaldığı gözlemlenmiştir. Beslemede CO+H₂ varken metanol seçiciliği % 87 civarında iken % 10 CO₂ içeriği olan besleme ile MeOH seçiciliği yaklaşık % 97,7 olarak bulunmuştur. CO₂ içeriği % 40'a arttığında ise metanol seçiciliği % 72'e düşmüştür. Bunun bir nedeni yan reaksiyonların (su gazı reaksiyonu (Eşitlik 2.7) ve metanın kuru reformlanması (Eşitlik 2.11)) artmasıdır. Bir noktaya kadar CO₂ içeriği metanol sentezini desteklese de CO₂ içeriği arttıkça yan reaksiyonlar daha baskın hale gelmektedir ve metanol seçiciliği belirli bir noktadan sonra düşmektedir. Ayrıca besleme kompozisyonu %10CO₂-%40CO-%50H₂ iken karbondioksit dönüşümü negatif bulunmuştur. Bunun nedeni ise üretilen CO₂'in reaksiyona giren CO₂'den daha fazla olmasıdır. Bu sonuç, yan reaksiyonların DME üretim reaksiyona göre daha baskın olduğunu kanıtlar niteliktedir.



Sera gazı etkisine neden olan CO₂'den temiz, yenilenebilir enerji kaynağı olan DME sentezi üretim çalışmaları hem 25STA@CZA:631 katalizörü hem de 25STA@CZA:631-EMA ile gerçekleştirilmiştir. Besleme molar oranı metanol sentez deneylerinde olduğu gibi dört farklı kompozisyonda (%10CO₂-%40CO-%50H₂; %25CO₂-%25CO-%50H₂ ve %40CO₂-%10CO-%50H₂, 50CO₂/50H₂) ayarlanmıştır. Deneysel çalışmalar 50 bar reaksiyon basıncı

ve 275 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.20-21 ve Şekil 5.70’de verilmiştir.

Sekil 5.70’de 25STA@CZA:631 katalizörünün aktivite test sonuçlarına bakıldığında CO₂ içeriği arttıkça CO dönüşümünün ve metanol seçiciliğinin arttığı ancak DME seçiciliğinin azaldığı görülmektedir. En yüksek DME seçiciliği %10 CO₂ içeriği ile % 86 olarak elde edilmiştir. CO₂ içeriği % 40’a artınca seçicilik % 70’e düşerken beslemede saf karbondioksit varken (CO₂+H₂ beslemesiyle) DME seçiciliği % 55’e düşmüştür. Benzer sonuçlar 25STA@CZA:631-EMA katalizörü ile de elde edilmiştir. Bunun nedeni yan reaksiyonların (metan oluşum reaksiyonu ve su gazı reaksiyonu) gerçekleşmesidir. Ayrıca bir diğer nedeni ise CO₂ hidrojenasyonu sonucu açığa çıkan suyun termodinamik limitasyon nedeni ile metanol dehidrasyonunu sınırlandırmasıdır. Bir noktaya kadar CO₂ içeriği metanol sentezini desteklese de CO₂ içeriği arttıkça ortamdaki su miktarı arttığı (metanol sentez reaksiyonu ve su gazı reaksiyonuyla oluşan) için dehidrasyon reaksiyonu gerçekleşmemektedir. Bu yüzden metanol seçiciliği CO ve CO₂ hidrojenasyonu sonucu artarken ortamda oluşan sudan dolayı metanol dehidrasyonu ve ters su gazı değişim reaksiyonunu termodinamik açıdan sınırlandırılmaktadır. Sonuçlar göstermektedir ki CO₂ içeriği arttıkça dehidrasyon aktivitesindeki düşüşten dolayı reaksiyonlardaki sinerjik etki azalmaktadır. Bu yüzden dört farklı CO₂ içeriği olan sentez gazı kompozisyonu arasından en uygun içeriğin CO₂/CO/H₂=10/40/50 olan reaktant karışımı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.70. Karbondioksit içerikli sentez gazından DME sentezi besleme oranının metanol seçiciliğine etkisi (50 bar, 275 °C) a) 25STA@CZA:631 ve b)25STA@CZA:631-EMA

Çizelge 5.20. 25STA@CZA:631 katalizörünün CO₂ içerikli sentez gazından DME sentez çalışmaları (50 bar, 275 °C)

Besleme Kompozisyonu CO/CO ₂ /H ₂	DME Seçiciliği	CH ₄ Seçiciliği	MeOH Seçiciliği	%CO+CO ₂ Dönüşümü	CO Dönüşümü	CO ₂ Dönüşümü
50/-/50	59,75	0,25	8,9	27	27	0
40/10/50	86	4,1	9,9	23,4	32	-11
25/25/50	76	8	16	42,5	38	47
10/40/50	70	11	19	73,4	43	81
-/50/50	55	10	6	20	0	20

Çizelge 5.21. 25STA@CZA:631-EMA katalizörünü CO₂ içerikli sentez gazından DME sentez çalışmaları (50 bar, 275 °C)

Besleme Kompozisyonu CO/CO ₂ /H ₂	DME Seçiciliği	CH ₄ Seçiciliği	MeOH Seçiciliği	%CO+CO ₂ Dönüşümü	CO Dönüşümü	CO ₂ Dönüşümü
50/-/50	59,8	0,4	8	45	45	0
40/10/50	88,7	2,5	8,8	35,4	48	-15
25/25/50	79,6	6,4	14	48	51	45
10/40/50	73,2	10,8	16	65,6	52	69
-/50/50	54	7,5	10	15	0	15



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Doktora tezi kapsamında karbondioksit içerikli sentez gazından dimetil eter/metanol üretimine yönelik katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve aktivite test çalışmalarının gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik ilk olarak metanol sentez katalizörleri hazırlanmıştır. Daha sonra sentez gazından doğrudan DME üretimi için de yeni nesil heteropoli asit içerikli çift fonksiyonlu katalizörler hazırlanmıştır. Bunun yanı sıra literatür için yeni heteropoli asit içerikli metanol dehidrasyon katalizörü de sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri sentez gazından doğrudan metanol/DME reaksiyonunda test edilmiştir. En iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizörleri ile de reaksiyon sıcaklığının, basıncının ve beslemedeki CO₂ içeriğinin DME/metanol seçiciliğine ve CO/CO₂ dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Çalışmada farklı metal içeriklerine (Cu/ZnO/Al₂O₃, Cu/ZnO/ZrO₂ ve Cu/Zn/CeO₂) ve farklı molar oranlarına (Cu/Zn/Al veya Cu/Zn/Zr molar oranı: 6/3/1 veya 6/1/3) sahip metanol sentez katalizörleri birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin tekrarlanabilirlik analizleri CZA:631 katalizörü için gerçekleştirilmiştir. CZA:631 katalizörlerinin XRD analizlerinin birbiriyle aynı olduğu ve analiz sonucunda bakır oksit ile çinko oksite ait piklerin net bir şekilde belirlendiği görülmüştür. Bu sonuç, numunelerin birlikte çöktürme yöntemiyle başarıyla sentezlendiğini göstermiştir.
- Zirkonyum içerikli metanol sentez katalizörlerinin BET yüzey alanları alümina içerikli numunelere göre daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuç, zirkonyum ilavesinin katalizörün yüzey alanını arttırdığını göstermiştir. Ayrıca hazırlanan bütün numunelerin IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözenekli yapıda oldukları belirlenmiştir.
- Hazırlanan katalizörlerin 50 bar reaksiyon basıncı, 275 °C reaksiyon sıcaklığı ve CO/H₂ molar oranında metanol üretim reaksiyonunda aktiviteleri test edilmiştir. Aktivite test çalışmaları sonucunda CZA:631 katalizörü en yüksek metanol seçiciliğini (% 87,5) göstermiştir. Bu sonuç, metanol sentez katalizörlerinin yapısındaki bakır oksit partiküllerinin boyutları ile açıklanmıştır. Alümina içerikli numuneler, zirkonyum içeriklilere göre daha küçük CuO yapıları sahiptir ve bu nedenle metanol üretim reaksiyonunun da daha yüksek aktivite göstermişlerdir.
- Metanol sentez reaksiyonunun aktivite test çalışmaları sonucunda alümina ve zirkonyum içerikli numuneler yüksek CO dönüşümü (% 3-5) ve MeOH (% 70-87,5) seçiciliği

göstermiştir. Bu katalizörlere emdirme yöntemiyle heteropoli asitler (tungstofosforik asit ve silikotungstik asit) kütlece %5, 10 ve 25 olacak şekilde yüklenmiştir. Böylece hem metanol sentez hem de metanol dehidrasyon reaksiyonunda aktivite gösterecek çift fonksiyonlu katalizörler sentezlenmiştir.

- Heteropoli asit içerikli numunelerin BET yüzey alanı sonuçlarına bakıldığında TPA ilavesiyle metanol sentez katalizörlerinin yüzey alanlarının arttığı ancak STA ilavesiyle azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuç, malzemelerin partikül boyutu ile açıklanmıştır. 2-12nm arasında gözenek boyut dağılımına sahip olan metanol sentez katalizörlerinin yapısına büyük molekül boyutuna sahip TPA emdirildiğinde, TPA gözeneklerin içine değil dış yüzeyine kaplanmıştır. Bu nedenle de TPA ilavesi arttıkça malzemelerin yüzey alanları artmıştır. Bu sonuç ayrıca numunelerin SEM analizleri ile de desteklenmiştir.
- Numunelerin SEM-EDS analizleri sonucunda STA'nın metanol sentez katalizörlerinin yapısına homojen olarak dağıldığını ancak TPA'nın numune yüzeyinde biriktiği belirlenmiştir. Ayrıca, XRD, XPS ve TPR analizleri sonucunda 25STA@CZA:631 katalizörünün yapısında 25TPA@CZA:631 katalizöründen farklı olarak CuWO_3 yapılarının oluştuğu belirlenmiştir.
- Katalizörlerin 50 bar ve 275 °C'deki aktivite test çalışmaları sonucunda STA içerikli numuneler, TPA içerikli numunelere göre daha yüksek aktivite göstermiştir. Ayrıca hem TPA hem de STA içerikli numunelerin yapısındaki heteropoli asit miktarı arttırıldığında DME seçiciliğinin ve CO dönüşümünün arttığı görülmüştür. 25STA@CZA:631 katalizörü en yüksek DME seçiciliği, CO dönüşümü ve minimum kok oluşumu ile en iyi katalitik aktiviteyi göstermiştir. Bu sonuç malzeme içeriğinde oluşan CuWO_3 yapılarının katalitik aktiviteyi arttırmasıyla açıklanmıştır.
- Yapısında hem metanol sentez (CZA:631 ve ticari metanol sentez katalizörü HifuelR-120) hem de metanol dehidrasyon katalizörlerini içeren (mezogözenekli alümina) çift fonksiyonlu katalizörler hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş ve 350 ile 750 °C'de kalsine edilmiştir. Numunelerin karakterizasyon analizleri sonucunda 750 °C kalsine edilen numunede γ -alümina yapısının oluştuğu ve numunelerin 350 °C'de kalsine edilene göre yüksek yüzey asitliği gösterdiği DRIFTS ve XRD analizleriyle belirlenmiştir. HifuelR-120 içerikli katalizörlerin yapısına emdirme yöntemiyle hem STA hem de TPA (kütlece %5, 10 ve 25) yüklenirken CZA:631 içerikli malzemelere sadece STA yüklenmiştir. Numunelerin yapısındaki asit miktarı arttırıldığında katalizörlerin

Bronsted asit sitelerinin arttığı TPA içerikli numunelerin STA içerikli numunelere göre daha asidik olduğu (DRIFTS analizi) belirlenmiştir.

- Katalizörlerin aktivite test çalışmaları sonucunda STA içerikli katalizörler TPA katalizörlere göre daha yüksek DME seçiciliği göstermiştir. Aktivite test sonuçları karşılaştırıldığında 25STA@CZA:631-EMA katalizörünün DME seçiciliği ve CO dönüşümü sırasıyla % 59,8 ve % 49 iken 25STA@HifuelR-120-EMA katalizörünün % 58,9 ve % 48 olarak bulunmuştur. Sonuçlar birbirine çok yakın olmasına rağmen CZA:631 içerikli numunenin daha yüksek DME seçiciliği verdiği söylenebilir. Bu sonuç sentezlenen numunenin ticari katalizöre alternatif olduğunu göstermektedir.
- Tez çalışmasında çekirdek-kabuk yapısına sahip silikotungstik asit içerikli silika-bakır mikroküre (SCMK) katalizörleri de sentezlenmiştir. Hazırlanan numunelerin çekirdek kısmı CuO yapısından oluşurken çekirdek kısmı SiO₂'den oluşmaktadır. Hazırlanan mikroküre katalizörlerinin SEM fotoğraflarından numunelerin modifiye edilmiş mikroenkapsilasyon yöntemiyle başarıyla sentezlendiği ve yapılarına STA'nın başarıyla yüklendiği (XRD, EDS analizi) belirlenmiştir.
- Numunelerin yapısına yüzey asitliklerinin artırılması için STA emdirme yöntemiyle (kütlece %5, 10, 25) yüklenmiştir. STA içerikli numunelerin aktivite test çalışmaları sonucunda 25STA@SCMK katalizörü en yüksek DME seçiciliğini (% 56,08) ve CO dönüşümünü (% 41) göstermiştir.
- 25STA@SCMK katalizörünün aktivite test sonucu benzer yapıdaki 25STA@CZA:631-EMA katalizörü ile karşılaştırıldığında DME seçiciliğinin ve CO dönüşümünün daha düşük olduğu görülmüştür. Bu sonuç katalizörlerin yüzey asitlikleri ile açıklanabilir. SCMK katalizörlerinin kabuk yapısı SiO₂'den oluşmaktadır ve SiO₂ numuneleri Lewis asit sitelerine sahip zayıf asit bağlarını içermektedir. CZA:631-EMA katalizörlerinin kabuk kısmı ise daha yüksek yüzey asitliğine sahip γ -alümina yapısından oluşmaktadır. Ayrıca katalizörlerin fiziksel özellikleri karşılaştırıldığında ise 25STA@CZA:631-EMA katalizörünün yüzey alanı (130 m²/g) ve gözenek çapı (6,2 nm) değerleri 25STA@SCMK (12,6 m²/g ve 1,75 nm) katalizöründen oldukça büyüktür. Bu nedenle de malzemenin yüzey alanı arttıkça reaksiyon için aktif bölgeleri arttığından 25STA@CZA:631-EMA katalizörü daha yüksek aktivite göstermiştir.
- Çalışma kapsamında yeni nesil mezogözenekli HZSM-5 katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve aktivite test çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon analizleri sonuçlarında mezogözenekli HZSM-5

katalizörünün başarıyla sentezlendiği (XRD analizi) görülmüştür. Numunelerin IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözenekli yapıda oldukları da söylenebilir. HZSM-5 katalizörlerinin yapısında yüksek Lewis asit sitelerinin olduğu DRIFTS analiziyle belirlenmiştir. Numunelerin yapısındaki Lewis asit sitelerini azaltıp Bronsted asit sitelerini baskın hale getirmek için yapılarına emdirme yöntemiyle TPA (kütlece % 5, 10 ve 25) başarıyla (XRD ve DRIFTS analizleri) yüklenmiştir.

- TPA içerikli HZSM-5 katalizörlerinin aktivite test çalışmaları sonucunda 25TPA@HZSM-5 + HifuelR-120 en yüksek DME seçiciliğini (% 57) ve CO (% 46) dönüşümünü göstermiştir. Ancak aktivite test sonucu 25STA@CZA:631-EMA katalizörü ile karşılaştırıldığında DME seçiciliği ve CO dönüşümünün daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuç, fiziksel karışım ile hazırlanan katalizörlerin sahip oldukları dezavantajlar ile açıklanabilir. Fiziksel karışım ile hazırlanan çift fonksiyonlu katalizörler reaktör yatağına homojen dağılmayabilir bu nedenle de reaksiyon sırasında eşit bir aktivite görülmeyebilir ve yan reaksiyonlar oluşur.
- Çalışma sonucunda en iyi katalitik aktivite gösteren CZA:631 ve CZZ:631 metanol sentez katalizörleri ve 25STA@CZA:631, 25STA@CZA:631-EMA çift fonksiyonlu DME sentez katalizörleri ile reaksiyon sıcaklığının (200-300 °C), reaksiyon basıncının (30-50 bar) ve beslemedeki CO₂ içeriğinin toplam CO/CO₂ dönüşümüne ve DME/MeOH seçiciliğine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda en yüksek ürün seçiciliği ve CO dönüşümü 275 °C reaksiyon sıcaklığı ve 50 bar reaksiyon basıncında elde edilmiştir. CO₂ içerikli sentez gazından DME üretim çalışmalarında ise besleme kompozisyonu CO/CO₂/H₂:40/10/50 iken maksimum DME seçiciliğine (% 88,7) ulaşılmıştır. Böylece sera gazı etkisine neden olan CO₂'den alternatif ve temiz yakıt kaynağı elde edilmiştir.

Öneriler;

- Sentez gazından DME üretim çalışmalarında DME seçiciliği genellikle % 60 civarında bulunmuştur. DME üretim reaksiyonu denge reaksiyonudur ve reaksiyon stokiometrisine göre maksimum DME seçiciliği % 66'dır. Çalışmada dolgulu kolon reaktör sistemi kullanılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda literatür çalışmalarında son zamanlarda tercih edilen membran reaktör sistemleri kullanılırsa ortamdan DME uzaklaştırılabilir ve reaksiyon dengesi ürünler yönüne kayarak CO dönüşümü ve DME seçiciliği arttırılabilir.

- Sentez gazından DME üretimi reaksiyonunda yan ürün olarak oluşan su zeolitler ile tutulabilir. Zeolitler yüksek yüzey asitliğine sahip katalizörlerdir. Bu nedenle katalizör ile karıştırılması ortamın asitliğini arttıracığından DME seçiciliğini de arttırması beklenmektedir.





KAYNAKLAR

1. Cakıryılmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2019). Catalytic performances of Ni and Cu impregnated MCM-41 and Zr-MCM-41 for hydrogen production through steam reforming of acetic acid. *Catalysis Today*, 323, 191-199.
2. Gunduz, S. and Dogu, T. (2015). Hydrogen by steam reforming of ethanol over Co–Mg incorporated novel mesoporous alumina catalysts in tubular and microwave reactors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168-169, 497-508.
3. Karaman B.P., Cakıryılmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2015). Performance comparison of mesoporous alumina supported Cu & Ni based catalysts in acetic acid reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 26257-26269.
4. Arbag, H. (2018). Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 6561-6574.
5. Semelsberger, T. A., Borup, R. L. and Greene, H. L. (2006). Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources* 156, 497–511.
6. Kurzina, I. A., Reshetnikov, S.I., Karakcheeva, N. and Kurina, L. N. (2017). Direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas experimental study and mathematical modeling. *Chemical Engineering Journal*, 329.
7. Li, X., San, X., Zhang, Y. and Ichii, T. (2010). Direct synthesis of ethanol from dimethyl ether and syngas over combined H-Mordenite and Cu/ZnO catalysts. *Chemical Sustainability Chemistry*, 10, 1192-1199.
8. Tian, P., Wei, Y. and Liu, Z. (2015). Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization. *American Chemical Society Catalysis*, 5, 3, 1922-1938.
9. Gogate, M. R. (2019). Methanol-to-olefins process technology: current status and future prospects. *Journal of Petroleum Science and Technology*, 559-565.
10. Magomedova, M., Galanova, E. and Davidov, I. (2019). Dimethyl ether to olefins over modified ZSM-5 based catalysts stabilized by hydrothermal treatment. *Catalysts*, 9, 5, 485
11. Kolesnichenko, N. V., Goryainova, T. I. and Khivrich, E. N. (2011). Synthesis of lower olefins from dimethyl ether in the presence of zeolite catalysts modified with rhodium compounds. *Petroleum Chemistry*, 55, 1, 55-60.
12. Li, Q., Wu, G., Johnston, C. M. and Zelenay, P. (2014). Direct dimethyl ether fuel cell with much improved performance. *Electrocatalysis*, 5, 310–317
13. Bae, J. W., Kang, S. H., Lee, Y. J. and Jun, K. W. (2009). Effect of precipitants during the preparation of Cu-ZnO-Al₂O₃/Zr-ferrierite catalyst on the DME synthesis from syngas. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 566–572.

14. Takeguchi, T., Yanagasisawa, K., Inuni, T. and Inoue, M. (2000). Effect of the property of solid acid upon syngas-to-dimethyl ether conversion on the hybrid catalysts composed of Cu–Zn–Ga and solid acids. *Applied Catalysis A: General*, 192, 201–209.
15. Kim, S. D., Baek, S. C., Lee, Y. J., Jun, K. W., Kim, M. J. and Yoo, S. (2006). Effect of alumina content on catalytic performance of modified ZSM-5 for dehydration of crude methanol to dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General*, 309, 139–143.
16. Zhang, M., Liu, Z., Lin, G. and Zhang, H. (2013). Pd/CNT-promoted CuZrO₂/HZSM-5 hybrid catalysts for direct synthesis of DME from CO₂/H₂. *Applied Catalysis A: General*, 451, 28–35.
17. Gao, W., Wang, H., Wang, Y., Guo, W. and Jia, M. (2013). Dimethyl ether synthesis from CO₂ hydrogenation on La-modified CuO–ZnO–Al₂O₃/HZSM-5 bifunctional catalysts. *Journal of Rare Earths*, 31, 470–476.
18. Aguayo, A. T., Erena, J., Sierra, I. Olazar, M. and Bilbao, J. (2005). Deactivation and regeneration of hybrid catalysts in the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas and CO₂. *Catalysis Today*, 106, 265–270.
19. Fei, J. H., Yang, M. X., Hou, Z. Y. and Zheng, X. M. (2004). Effect of the addition of manganese and zinc on the properties of copper-based catalyst for the synthesis of syngas to dimethyl ether. *Energy Fuels*, 188, 1584–1587.
20. Erena, J., Garona, R., Arandes, J. M., Aguayo, A. T. and Bilbao, J. (2005). Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO–ZnO–Al₂O₃/NaHZSM-5 bifunctional catalyst. *Catalysis Today*, 107–108, 467–473.
21. Lu, W. Z., Teng, L. H. and Xiao, W. D. (2003). Theoretical analysis of fluidized-bed reactor for dimethyl ether synthesis from syngas. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 1(1), 1523–1536.
22. Moradi, G., Ahmadpour, J., Nazari, M. and Yaripour, F. (2008). Effects of feed composition and space velocity on direct synthesis of dimethyl ether from syngas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 7672–7679.
23. Ramos, F. S., Duarte de Farias, A. M. and Borges, L. E. P. (2005). Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures. *Catalysis Today*, 101, 39–44.
24. Omata, K., Watanabe, Y., Umegaki, T., Ishiguro, G. and Yamada, M. (2002). Low-pressure DME synthesis with Cu-based hybrid catalysts using temperature-gradient reactor. *Fuel*, 11–12, 1605–1609.
25. Witoon, T., Permsirivanich, T. and Donphai, W. (2013). CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO nanocatalysts prepared via a chitosan-assisted co-precipitation method. *Fuel Processing Technology*, 116, 72–78.
26. Olah, G.A. (2005). Beyond oil and gas: the methanol economy. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 2636–2639.

27. Dogu, T. and Varisli, D. (2007). Alcohols as alternatives to petroleum for environmentally clean fuels and petrochemicals, *Turkish Journal of Chemistry*, 31, 551-567.
28. Wang, Z., He, T., Li J., Wu, J., Qin, J., Liu, G., Han, D., Zi, Z., Li, Z. and Wu, J. (2016). Design and operation of a pilot plant for biomass to liquid fuels by integrating gasification, DME synthesis and DME to gasoline. *Fuel*, 186, 587-596.
29. Chen, W.H., Lin, B.J., Lee, H.M. and Huang M.H. (2012). One-step synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing CO₂ with high space velocity. *Applied Energy*, 98, 92–101.
30. Chinchin, G.C., Waugh, K.C. and Whan, D.A. (1986). Steam reforming of dimethyl ether over ZSM-5 coupled with Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst prepared by homogeneous precipitation. *Applied Catalysis*, 25, 101-107
31. Celik, G., Arinan, A., Bayat, A., Ozbelge, H.O., Dogu, T. and Varisli, D. (2013). Performance of silicotungstic acid incorporated mesoporous catalyst in direct synthesis of dimethyl ether from syngas in the presence and absence of CO₂, *Topics in Catalysis*, 56, 1764–1774.
32. Figueiredo, R. T., Arias, A., Granados, M. L. and Fierro, J. L. (1998). Spectroscopic evidence of Cu–Al interactions in Cu–Zn–Al mixed oxide catalysts used in CO hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 178, 146-152.
33. Grabowski, R., Olszewski, P., Kozłowska, A., Stoch, J., Lachowska, M. and Skrzypek, J. (2006). Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol from CO₂ and H₂. *Applied Catalysis A: General*, 310, 127–137.
34. Gao, P., Li, F., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W. and Zhong, L. (2013). Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis A: General*, 468, 442–452.
35. Angelo, L., Kobl, K., Tejada, L. M. M. and Zimmermann, Y. (2015). Study of CuZnMO_x oxides (M = Al, Zr, Ce, CeZr) for the catalytic hydrogenation of CO₂ into methanol. *Comptes Rendus Chimie*, 18, 3, 250-260.
36. Zhang, L., Zhang, Y. and Chen, S. (2012). Effect of promoter SiO₂, TiO₂ or SiO₂-TiO₂ on the performance of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 415–416, 118–123.
37. Fujitani, T. and Nakamura, J. (1998). The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts on Cu dispersion and the specific activity. *Catalysis Letters*, 56, 119–124.
38. Flores, J. H, Peixoto, D. P. B., Appel, L. G, De Aveliz, R. R. and Pais, M. I. (2011). The influence of different methanol synthesis catalysts on direct synthesis of DME from syngas. *Catalysis Today*, 172, 218–225.

39. Fan, R., Kyodo, M., Tan, L. and Peng, X. (2017). Preparation and application of Cu/ZnO catalyst by urea hydrolysis method for low-temperature methanol synthesis from syngas. *Fuel Processing Technology*, 167, 69-77.
40. Jeong, Y., Kim, I., Kang, Y. and Jeong, H. (2015). Alcohol-assisted low temperature methanol synthesis from syngas over Cu/ZnO catalysts: Effect of pH value in the co-precipitation step. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 400, 132-138.
41. Zhang, L., Zhang, Y. and Chen, S. (2012). Effect of promoter SiO₂, TiO₂ or SiO₂-TiO₂ on the performance of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 415-416, 118-123.
42. Meshkini, F., Taghizadeh, M. and Bahmani, M. (2010). Investigating the effect of metal oxide additives on the properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in methanol synthesis from syngas using factorial experimental design. *Fuel*, 89, 170-175.
43. Fornero, E. L., Sanguineti, P. B., Chiavassa, D. L., Bonivardi, A. L. and Baltanas, M. A. (2013). Performance of ternary Cu-Ga₂O₃-ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol using CO₂-rich gas mixtures. *Catalysis Today*, 213, 163-170.
44. Ban, H., Li, C., Asami, K. and Fujimoto, K. (2014). Influence of rare-earth elements (La, Ce, Nd and Pr) on the performance of Cu/Zn/Zr catalyst for CH₃OH synthesis from CO₂. *Catalysis Communications*, 54, 50-54.
45. Sang, K., Kim, J., Park, M., Kim, S., Joo, O. and Jung, K. (2007). Influence of solid acid catalyst on DME production directly from synthesis gas over the admixed catalyst of Cu/ZnO/Al₂O₃ and various SAPO catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 330, 57-62.
46. Fu, Y., Hong, T., Chen, J., Auroux, A. and Shen, J. (2005). Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Thermochimica Acta*, 434, 22-26.
47. Kozhevnikov, I. V. (1998). Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. *Chemical Reviews*, 98, 171-198.
48. Degirmenci, L., Oktar, N. and Dogu, G. (2010). ETBE synthesis over silicotungstic acid and tungstophosphoric acid catalysts calcined at different temperatures. *Fuel Processing Technology*, 91, 737-742.
49. Ciftci, A., Varisli, D., Cem Tokay, K., Aslı Sezgi, N. and Dogu, T. (2012). Dimethyl ether, diethyl ether & ethylene from alcohols over tungstophosphoric acid based mesoporous catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 207-208, 85-93.
50. Bayat, A. and Dogu, T. (2016). Optimization of CO₂/CO ratio and temperature for dimethyl ether synthesis from syngas over a new bifunctional catalyst pair containing heteropolyacid impregnated mesoporous alumina. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 11431-11439.
51. Contador, M. S., Ateka, A., Ibane, M., Bilbao, J. and Aguayo, A. T. (2019). Influence of the operating conditions on the behavior and deactivation of a CuO-ZnO-ZrO₂@SAPO-11 core-shell-like catalyst in the direct synthesis of DME. *Renewable Energy*, 138, 585-597.

52. Pinkaew, K., Yang, G., Vitidsant, T., Jin, Y. and Zeng, C. (2013). A new core-shell-like capsule catalyst with SAPO-46 zeolite shell encapsulated Cr/ZnO for the controlled tandem synthesis of dimethyl ether from syngas. *Fuel*, 111, 727–732.
53. Nie, R., Lei, H., Pan, S., Wang, L., Fei, J. and Hou, Z. (2012). Core-shell structured CuO–ZnO@H-ZSM-5 catalysts for CO hydrogenation to dimethyl ether. *Fuel*, 96, 419–425.
54. Shiba, K., Takei, T. and Ogawa, M. (2016). Mesoporous silica coated silica–titania spherical particles: from impregnation to core-shell formation. *Dalton Transactions*. 46.
55. Imyen, T., Yigit, N. and Dittanet, P. (2016). Characterization of Cu–Zn/Core-Shell Al-MCM-41 as a Catalyst for Reduction of NO: Effect of Zn Promoter. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 51, 1350-13061.
56. Phienluphon, R., Pinkaew, K. and Yang, G., Li, J. (2015). Designing core (Cu/ZnO/Al₂O₃)–shell (SAPO-11) zeolite capsule catalyst with a facile physical way for dimethyl ether direct synthesis from syngas. *Chemical Engineering Journal*, 270, 605–611.
57. Nie, R., Lei, H., Pan, S. and Wang, L. (2012). Core-shell structured CuO–ZnO@H-ZSM-5 catalysts for CO hydrogenation to dimethyl ether. *Fuel*, 96, 419–425.
58. Gunduz Meric, G., Arbag, H. and Degirmenci, L. (2017) Coke minimization via SiC formation in dry reforming of methane conducted in the presence of Ni-based core-shell microsphere catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 16579–16588.
59. Gunduz Meric, G. and Degirmenci, L. (2018). Validation of consecutive coke and SiC formation on Ni core-shell microspheres during methane decomposition. *Catalysis Letters*, 148, 2127–2132.
60. He, D., Yu, J., Mei, Y., Liu, J., Zhao, Y. and Yang, S. (2018). The effects of Cr addition in HZSM-5 on its structure, physicochemical and catalytic properties for methyl mercaptan abatement. *Catalysis Communications*, 4, 112, 131.
61. Tursunov, O., Kustov, L. and Tilyabaev, Z. (2019). Catalytic activity of HZSM-5 and Cu-HZSM-5 zeolites of medium SiO₂/Al₂O₃ ratio in conversion of n-hexane to aromatics. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 180, 773–778.
62. Ding, W., Cui, Y., Li, J. and Fang, W. (2014). Promoting effect of dual modification of HZSM-5 catalyst by alkali treating and Mg doping on catalytic performances for alkylation of benzene with ethanol to ethylbenzene. *RSC Advances*, 50123–50129.
63. Sang, Y., Liu, H., He, S., Li, H., Jiao, Q., Wu, Q. and Sun, K. (2013). Catalytic performance of hierarchical HZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether. *Journal of Energy Chemistry*, 22, 769–777
64. Zang, Y., Dong, X., Ping, D., Geng, J. and Dang, H. (2018). Green routes for the synthesis of hierarchical HZSM-5 zeolites with low SiO₂/Al₂O₃ ratios for enhanced catalytic performance. *Catalysis Communications*, 113, 51–54.

65. Sandler, S. I. (1999). Chemical and engineering thermodynamics (3th Ed.). New York: Wiley, 1463-1464.
66. Yuan, Q., Yin, A. X., Luo, C., Sun, L. D., Zhang, Y. W., Duan, W. T., Liu, H. C. and Yan, C. H. (2008). Facile synthesis for ordered mesoporous gamma-aluminas with high thermal stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 3465–3472.
67. Swanson, H. E. and Tatge E. (1953). Standard x-ray diffraction powder patterns. 1, 16-49.
68. Li, D., Xu, S., Cai, Y., Chen, C., Zhan, Y. and Jiang, L. (2017). Characterization and catalytic performance of Cu/ZnO/Al₂O₃ water–gas shift catalysts derived from Cu–Zn–Al layered double hydroxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56, 3175-3183.
69. Çelik, G. (2012). *Bi-functional nanostructured novel catalysts for dimethyl ether synthesis*. M. Sc. Thesis, Middle East Technical University Fen Bilimleri Enstisü, Ankara, 236-237.
70. Ciftci, A., Sezgi, N. A. and Dogu, T. (2010). Nafion-incorporated silicate structured nanocomposite mesoporous catalysts for dimethyl ether synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(15), 6753-6762.
71. Varisli, D., Dogu, T. and Dogu, G. (2007). Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts. *Chemical Engineering Science*, 62(18-20), 5349-5352.
72. Karaman, B., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2020). Bifunctional silicotungstic acid and tungstophosphoric acid impregnated Cu–Zn–Al & Cu–Zn–Zr catalysts for dimethyl ether synthesis from syngas. *Catalysis Letters*.
73. Basahel, S. N., Mokhtar, M., Alsharaeh, E. H., Ali, T. T., Mahmoud, H. A. and Narasimharao, K. (2016). Physico-chemical and catalytic properties of mesoporous CuO-ZrO₂, *Catalysts*, 6, 57.
74. Guo, W., Duan, Z., Mabayoje, O., Chemelewski, W., Xiao, P., Henkelman, G., Zhang, Y., Mullins, C.B. (2016). Improved charge carrier transport of hydrogen-treated copper tungstate: Photoelectrochemical and computational study. *Journal of The Electrochemical Society*, 163, 10-25.
75. Sarode, R., Sankar, G. and Rao, C. N. R. (2003). XANES and EXAFS of copper compounds studies of copper carboxylates with metal-metal bonds and of the complex formed by Pseudomonas aeruginosa. *Crystallography*, 92, 527-542.
76. Obalı, Z., Dogu, T. (2008). Activated carbon–tungstophosphoric acid catalysts for the synthesis of tert-amyl ethyl ether (TAEE). *Chemical Engineering Journal*, 138, 548-555.
77. Arbag H., Yasyerli S., Yasyerli N., Dogu G., Dogu T., Osojnic I.G.C., Pintar A. (2015). Coke minimization during conversion of biogas to syngas by bimetallic tungsten-nickel incorporated mesoporous alumina synthesized by the one-pot route. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 2290–2301.

78. Fıcıcılar, B. and Dogu, T. (2006) Breakthrough analysis for CO₂ removal by activated hydrotalcite and soda ash. 115. *Catalysis Today*, 1-4.
79. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, T. and Dogu, G. (2013). Coke minimization in dry reforming of methane by Ni based mesoporous alumina catalysts synthesized following different routes: effects of W and Mg. *Topics in Catalysis*, 56, 1695-1707.
80. Yamamura, M., Wakatsuki, T., Okado, H. and Fujimoto, K. (1998). Direct production of liquid hydrocarbons from ethane with hybrid catalysts. *Chemistry Letters*, 1303-1307.
81. Sang, S., Chang, F., Liu, Z., He, C. (2004). Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. *Catalysis Today*, 93, 729-734.
82. Bayat, A. (2013). *Dimethyl ether from synthesis gas over bifunctional hybrid catalyst mixtures*. M. Sc. Thesis, Middle East Technical University Fen Bilimleri Enstisü, Ankara, 135-136.





EKLER

EK-1. Gaz kromatografisi (GC) cihazının kalibrasyonu

Gaz kromatografisinin deneyleri oda koşullarında (1 atm basınç ve 25 °C sıcaklık) gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon deneylerine öncelikle gazların kalibrasyonu ile başlanılmıştır. Reaktant olan karbon monoksit (CO) kalibrasyon faktörü 1,0 olarak alınarak diğer gazların karbon dioksit (CO₂), hidrojen (H₂), metan (CH₄), ve dimetil eterin (CH₃OCH₃) kalibrasyon faktörleri ve alıkonma süreleri bulunmuştur. Deneysel çalışmalarda gazlar 1/1 molar oranında gönderilmiş ve akış hızları 25 ml/dk'ya ayarlanmıştır. Her bir gaz için üç ayrı sonuç alınmış ve bu verilerin ortalaması kullanılarak kalibrasyon faktörleri hesaplanmıştır.

CO ve H₂ için kalibrasyon faktörü hesabı:

Gaz içeriği	GC'deki alıkonma süresi, dk	GC'den okunan alan
CO	1,50	7888,96
H ₂	1,23	74301,5

kalibrasyon faktörünün (β) hesaplanması; (*ideal gaz yasasına göre aynı şartlardaki gazın molar akış hızını, hacimsel akış hızına eşit gibi düşünürsek aşağıdaki denklem yazılabilir*)

$$\frac{F_{CO}}{F_{H_2}} = \frac{n_{CO}}{n_{H_2}} = \frac{25 \text{ ml / dk}}{25 \text{ ml / dk}} = \frac{A_{CO} \times \beta_{CO}}{A_{H_2} \times \beta_{H_2}} ; \quad \frac{25}{25} = \frac{7888,96 \times 1}{74301,5 \times \beta_{H_2}} \Rightarrow \beta_{H_2} = 0,11$$

CO ve CH₄ için kalibrasyon faktörü hesabı:

Bileşen	Gazların alıkonma süresi, dk	Alan
CO	1,50	7302,15
CH ₄	2,23	28033,75

$$\frac{F_{CO}}{F_{CH_4}} = \frac{n_{CO}}{n_{CH_4}} = \frac{25 \text{ ml / dk}}{25 \text{ ml / dk}} = \frac{A_{CO} \times \beta_{CO}}{A_{CH_4} \times \beta_{CH_4}} ; \quad \frac{25}{25} = \frac{7302,15 \times 1}{28033,75 \times \beta_{CH_4}} \Rightarrow \beta_{CH_4} = 0,26$$

EK-1. (devam) Gaz kromatografı (GC) cihazının kalibrasyonu

CO ve CO₂ için kalibrasyon faktörü hesabı:

Bileşen	Gazların alıkonma süresi, dk	Alan
CO	1,50	8424,12
CO ₂	4,32	7907,52

$$\frac{F_{CO}}{F_{CO_2}} = \frac{n_{CO}}{n_{CO_2}} = \frac{25ml / dk}{20,45ml / dk} = \frac{A_{CO} \times \beta_{CO}}{A_{CO_2} \times \beta_{CO_2}} ; \quad 1,22 = \frac{8424,12 \times 1}{7907,52 \times \beta_{CO_2}} \Rightarrow \beta_{CO_2} = 0,87$$

CO ve DME için kalibrasyon faktörü hesabı

Bileşen	Gazların alıkonma süresi, dk	Alan
CO	1,50	5572
DME	28,3	13721,6

$$\frac{F_{CO}}{F_{DME}} = \frac{n_{CO}}{n_{DME}} = \frac{45ml / dk}{5ml / dk} = \frac{A_{DME} \times \beta_{CO}}{A_{CO} \times \beta_{DME}} ; \quad 9 = \frac{5572 \times 1}{13721,6 \times \beta_{DME}} \Rightarrow \beta_{DME} = 0,27$$

Oda şartlarında sıvı olarak bulunan metanolün kalibrasyonu yapılırken sisteme şırınga pompa ile gönderilmiş ve buharlaştırıcı yardımıyla 200°C'ye ısıtılarak gaz formunda kalibre edilmiştir. Diğer gazlara benzer şekilde metanolün akış hızı gaz fazında 25 ml/dk'ya ayarlanmıştır.

Bileşen	Gazların alıkonma süresi, dk	Alan
CO	1,5	14694,6
CH ₃ OH	27,0	940,26

$$9 = \frac{14694,6 \times 1}{940,26 \times \beta_{MEOH}} \Rightarrow \beta_{MEOH} = 1,74$$

EK-2. Sentez gazından DME üretim reaksiyonunda CO dönüşümü ve ürün seçiciliği hesabı

Deneyisel çalışmalarda her 50 dakikada bir gaz kromotografisinden alınan alanlar ve kalibrasyon sabitleri kullanılarak reaksiyona girmeyen reaktantların ve ürünlerin mol miktarı hesaplanır. Yapılan karbon denklikleri ile başlangıçtaki CO₂'nin mol miktarı hesaplanır. Böylece dönüşüm ve seçicilik gibi tanımlar hesaplanabilir. Çizelge 2.1'de 25STA@CZA:631 katalizörünün 50. Dakikada GC analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 2.1. 25STA@CZA:631 katalizörünün 50. Dakikada GC analiz sonuçları

	Gazların Alıkonma Zamanı, dk.	Beta Sabiti (β)	GC'den okunan Alan
CO	1,5	1	933,0
CH ₄	2,2	0,26	36,4
CO ₂	4,3	0,87	133,5
CH ₃ OH	27,0	1,74	19,1
DME	28,3	0,27	403,2

$$A'nın\ mol\ miktarı = A'nın\ GC'den\ okunan\ alanı \times \beta_A \quad (3.1)$$

Çizelge 3.2. Reaktör çıkışında ürünlerin mol miktarları

	GC'den okunan Alan	Beta Sabiti	Mol Miktarı
CO	933,0	1	933
CH ₄	36,4	0,26	9,46
CO ₂	133,5	0,87	116,15
CH ₃ OH	19,1	1,74	33,23
DME	403,2	0,27	108,86

EK-2. (devam) Sentez gazından DME üretim reaksiyonunda CO dönüşümü ve ürün seçiciliği hesabı

$$n_{CO}^o = n_{CO} + n_{CH_4} + n_{CO_2} + n_{CH_3OH} + n_{DME} * 2$$

(3.2)

$$n_{CO}^o = 933 + 9,46 + 116,15 + 33,23 + 2 * 108,86$$

$$n_{CO}^o = 12545,9$$

CO dönüşümü Eş.3.3'te verilen formül ile hesaplanır;

$$X_{CO} = \frac{(CO_{giren} - CO_{çıkan})}{CO_{giren}}$$

CO Dönüşümü; (3.3)

$$\% CO Dönüşümü = \frac{6249,9}{12545,9} \times 100 = \% 49,82$$

Dimetil eter ve metanol ürün seçicilikleri Eş.3.4 ve 3.5'te belirtildiği gibi tanımlanmıştır.

Diğer ürünler için seçicilik değerleri yine Eş. 3.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$S_{DME} = \frac{2 \times n_{DME}}{n_{CO}^o - n_{CO}}$$

(3.4)

$$\% S_{DME} = \frac{2 \times 1788,9}{12545,9 - 6296,0} \times 100$$

$$\% S_{DME} = \% 57$$

$$S_{MEOH} = \frac{n_{MEOH}}{n_{CO}^o - n_{CO}}$$

(3.5)

$$\% S_{MEOH} = \frac{594,6}{12545,9 - 6296,0} \times 100$$

$$\% S_{MEOH} = \% 10$$

olarak seçicilik değerleri bulunmuştur.

EK-3. CuO, Cu ve ZnO'e ait X-ışını kırınım verileri

Cu'a ait XRD verileri

TABLE 5. Copper (cubic)

hkl	1925 Davey			1926 Jung				1926 Jung				1928 Terrey and Wright		1935 Waldo			
	Mo, 0.7093 Å			Cu, 1.5405 Å				Cu, 1.5405 Å				Cu, 1.5405 Å		Mo, 0.7093 Å			
	d	I	a	d	I ^a	I ^b	a	d	I ^a	I ^b	a	d	a	d	I ^a	I ^b	a
111	2.08	100	3.60	2.08	s	100	3.60	2.08	vs	100	3.62	2.085	3.610	2.08	s	100	3.60
200	1.802	86	3.604	1.806	s	100	3.612	1.806	w	40	3.612	1.804	3.609	1.814	m	80	3.628
220	1.274	71	3.603	1.283	s	100	3.629	1.281	s	80	3.623	1.276	3.609	1.276	m	80	3.609
311	1.085	86	3.599	1.094	s	100	3.641	1.091	ms	70	3.618	1.089	3.611	1.089	m	80	3.612
222	1.040	56	3.603	1.051	ms	80	3.641	1.049	w	40	3.634	1.043	3.612	1.042	w	50	3.610
400	0.902	29	3.608	0.907	w	40	3.628	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0.903	vw	20	3.612
331	.828	56	3.609	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	.830	w	40	3.618
420	.808	42	3.613	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	.809	w	40	3.618
422	.736	42	3.606	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	.736	vw	20	3.606

hkl	1938 Hanawalt, Rinn, and Frevel			1942 Harcourt			---- Allis-Chalmers			1948 Sidhu			1953 Swanson and Tatge		
	Mo, 0.7093 Å			Cu, 1.5405 Å			Fe, 1.9360 Å			Cu, 1.5405 Å			Cu, 1.5405 Å, 26° C		
	d	I	a	d	I	a	d	I	a	d	I	a	d	I	a
111	2.08	100	3.60	2.08	100	3.60	2.08	100	3.60	2.08	vs	3.60	2.088	100	3.617
200	1.81	53	3.62	1.81	50	3.62	1.80	70	3.60	1.81	s	3.62	1.808	46	3.6154
220	1.280	33	3.620	1.278	40	3.615	1.27	90	3.59	1.28	m	3.62	1.278	20	3.6150
311	1.091	33	3.618	1.090	40	3.615	1.09	90	3.62	1.09	m	3.62	1.0900	17	3.6151
222	1.045	9	3.620	1.045	10	3.620	1.04	70	3.60	1.04	w	3.60	1.0436	5	3.6151
400	0.907	3	3.628	0.905	5	3.620	-----	-----	-----	0.905	vw	3.620	0.9038	3	3.6152
331	-----	-----	-----	.830	5	3.618	-----	-----	-----	.830	m	3.618	.8293	9	3.6148
420	-----	-----	-----	.810	5	3.622	-----	-----	-----	.809	s	3.618	.8083	8	3.6148
422	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Average unit cell for last five lines-----			d 3.622	-----	-----	3.619	-----	-----	3.60	-----	-----	* 3.619	-----	-----	3.6150

*As first published.

^bOn ASTM card.^cUnit not known.^dAverage of four lines only.^eAverage of three

lines only.

EK-3. (devam) CuO, Cu ve ZnO'e ait X-ışını kırınım verileri

CuO'e ait XRD verileri

TABLE 26. Cupric oxide, CuO (monoclinic)

hkl	1922 Niggli Cu, 1.5405 Å		1929 Posnjak and Tunell Mo		1935 Waldo -----		1935 Tunell, Posnjak, and Kaanda Mo, 0.7093 Å		1935 Tunell, Posnjak, and Kaanda Cu, 1.5405 Å		1938 Hanawalt, Rinn, and Frevel Mo, 0.7093 Å		1938 Billiet and Vandendriessche Cu, 1.5405 Å		1942 Harcourt Cu, 1.5405 Å		1953 Swanson and Tatge Cu, 1.5405 Å, 26°C	
	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
110	2.76	vs	-----	-----	-----	-----	2.75	10	2.743	20	-----	-----	2.75	20	-----	-----	2.751	12
002	2.52	vs	2.520	100	2.54	s	2.52	90	2.518	100	2.52	100	2.52	100	2.49	100	2.530	49
111																		
111	2.31	s	2.324	100	2.33	s	2.30	100	2.312	90	2.32	100	2.31	100	2.32	100	2.323	96
200																		
112	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1.958	8	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1.959	3
202	1.84	mw	1.868	60	1.869	m	1.859	60	1.856	60	1.85	20	1.861	60	1.87	25	1.866	25
112	1.71	m	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1.778	2
020	1.68	m-s	1.715	20	1.713	w	1.705	30	1.707	20	1.70	8	1.706	20	1.71	6	1.714	8
021	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1.619	<3	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
202	1.56	s-vs	1.583	30	1.581	vs	1.579	50	1.578	30	1.57	8	1.579	30	1.58	13	1.581	14
113	1.50	m-s	1.506	40	1.504	m	1.501	60	1.503	50	1.50	15	1.506	50	1.51	25	1.505	20
022	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1.414	10	-----	-----	1.416	10	-----	-----	1.418	12
311	1.40	w-m	1.410	60	1.413	m	1.408	70	1.404	30	1.408	20	1.404	30	1.41	13	1.410	15
310																		
220	1.36	m-s	1.379	50	1.373	m	1.373	70	1.373	50	1.370	20	1.376	50	1.378	25	1.375	19
113																		

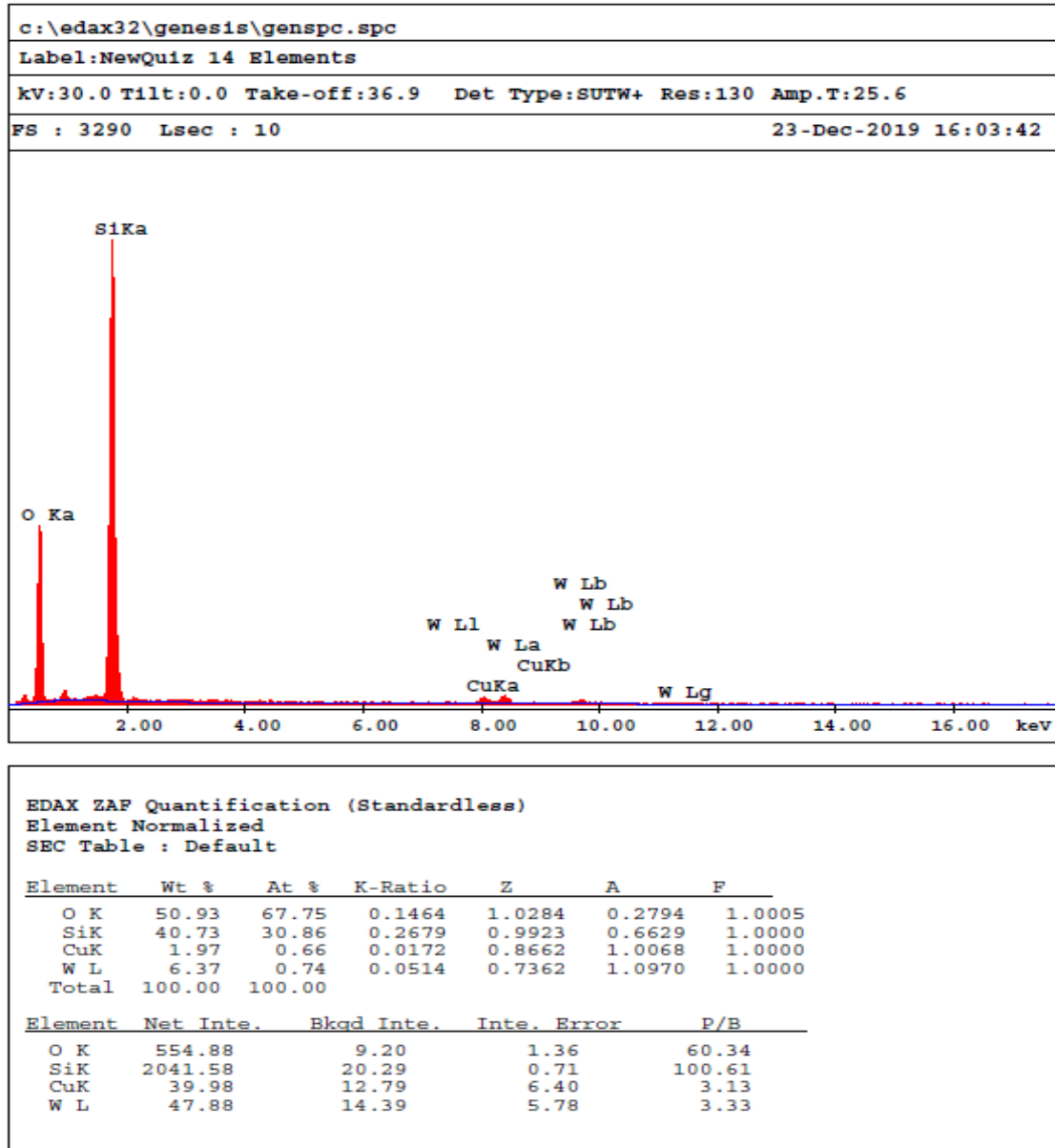
ZnO'e ait XRD verileri

Zinc oxide, ZnO

hkl	1922 Aminoff Fe, 1.93597 Å		1922 Weber Cu, 1.5405 Å		1938 Hanawalt, Rinn, and Frevel Mo, 0.7093 Å		----- United Steel Co, 1.7902 Å		1953 Swanson and Fuyat Cu, 1.5405 Å, 26°C	
	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
100	2.79	100	2.81	90	2.82	50	2.82	80	2.816	71
002	2.59	80	2.61	60	2.62	30	2.61	70	2.602	56
101	2.44	100	2.46	100	2.46	100	2.49	100	2.476	100
102	1.89	100	1.90	80	1.91	16	1.91	70	1.911	29
110	1.60	100	1.63	100	1.61	30	1.62	80	1.626	40
103	1.47	100	1.48	90	1.477	30	1.48	80	1.477	35
200	1.40	40	1.42	40	1.405	2	1.41	50	1.407	6
112	1.37	100	1.38	100	1.381	20	1.38	80	1.379	28
201	-----	-----	1.36	70	1.358	8	1.36	70	1.359	14
004	1.29	60	1.31	30	1.305	2	1.30	40	1.301	3
202	1.24	40	1.24	40	1.238	2	1.24	50	1.225	5
-----	1.23	60	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
104	-----	-----	1.18	20	1.181	2	1.18	40	1.1812	3
203	1.09	100	1.10	80	1.095	4	1.09	70	1.0929	10
210	-----	-----	1.07	50	1.065	2	1.06	55	1.0639	4
211	-----	-----	1.04	70	1.044	4	1.04	70	1.0422	10
114	-----	-----	1.02	50	1.018	2	1.02	60	1.0158	5

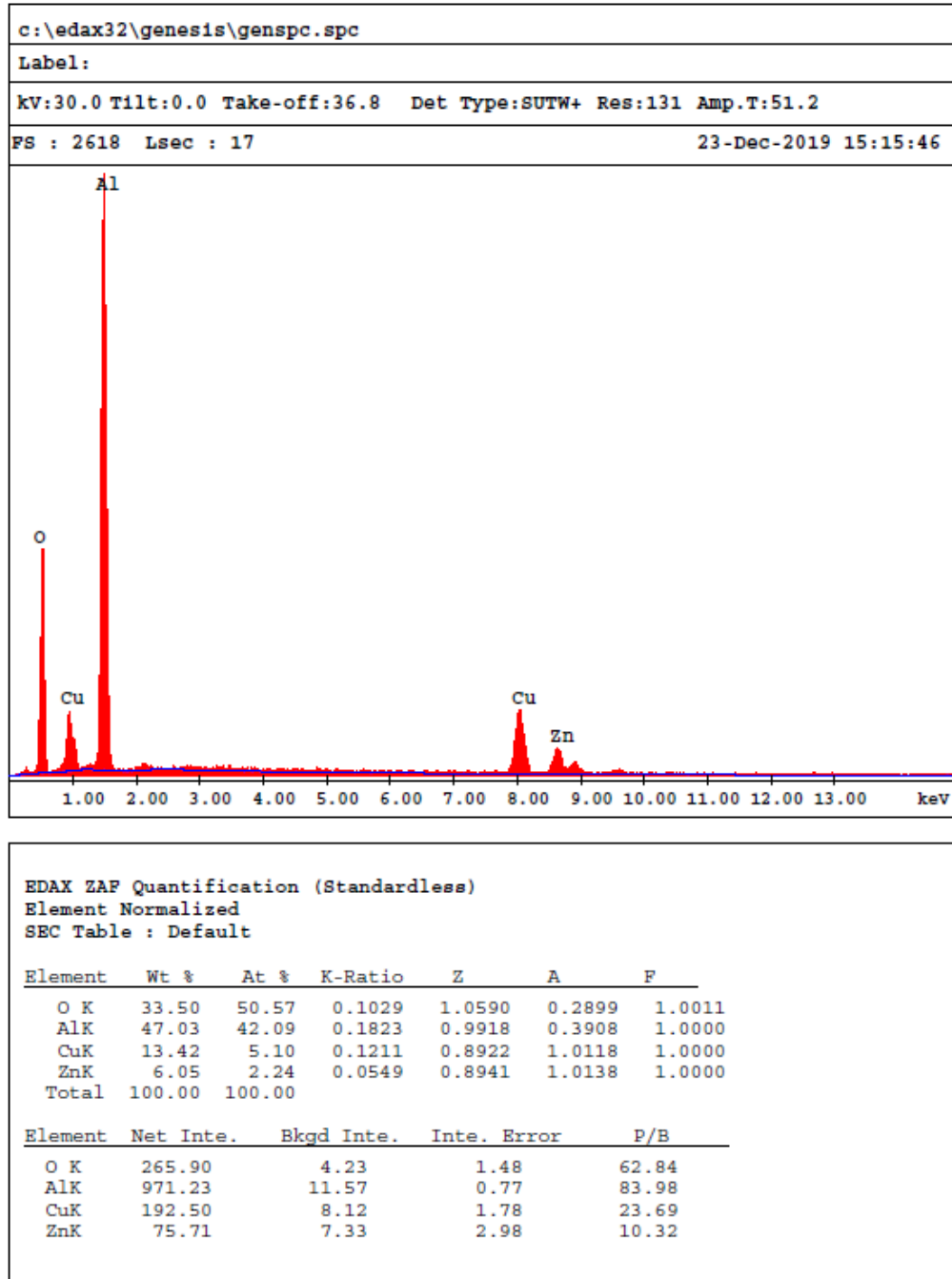
EK-4. Katalizörlere ait örnek EDS analizi sonuçları

5STA@Mikroküre Katalizörüne Ait EDS analizi Sonucu



EK-4. (devam) Katalizörlere ait örnek EDS analizi sonuçları

CZA:631 katalizörüne ait EDS analizi sonucu



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KARAMAN PEKMEZCİ, Birce
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 10.11.1988, Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 582 35 03
 e-posta : bircepekmezci@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2014
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2010
Lise	Kocatepe Mimar Kemal Lisesi	2005

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-Halen	Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Karaman, B. P., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2020). Bifunctional silicotungstic acid and tungstophosphoric acid impregnated Cu–Zn–Al & Cu–Zn–Zr catalysts for dimethyl ether synthesis from syngas. *Catalysis Letters*.
2. Karaman, B. P., Oktar, N. (2020). Tungstophosphoric acid incorporated hierarchical HZSM-5 catalysts for direct synthesis of dimethyl ether. *International Journal of Hydrogen Energy*, 15, 11262-11278.
3. Karaman, B. P., Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2017). Performance comparison of mesoporous alumina supported Cu & Ni based catalysts in acetic acid reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 26257-26269.

4. Karaman, B. P. (2018). *Yüksek teknoloji mikro-dalga reaktör ve membran reaktör sistemleri kullanılarak etandan hidrojen üretimi*. Gazi Üniversitesi BAP 06/2018-13, 2018-2020 (Araştırmacı).
5. Karaman, B. P. (2018). *Sentez gazından dimetil eter sentezi için katalizör geliştirilmesi ve reaksiyon uygulamaları*. Gazi Üniversitesi BAP 06/2018-23, 2018-2019 (Araştırmacı).
6. Karaman, B. P. (2018). *Karbon dioksit içeriği zengin sentez gazından iki fonksiyonlu katalizör sistemleriyle dimetil eter-metanol üretimi*. TÜBİTAK-1001, 115M377, 2015-2018 (Bursiyer).
7. Karaman, B. P. (2017). *Metanol dehidrasyon katalizörünün sentezi, karakterizasyonu ve doğrudan dimetil eter üretiminde kullanılması: sistem basıncının etkisi*. Gazi Üniversitesi BAP 06/2017-09, 2016-2017 (Araştırmacı).
8. Karaman, B. P. (2015). *Biyokütle kaynaklı asetik asitten hidrojen üretimi*. TÜBİTAK-2508 Türkiye-Slovenya İkili İş birliği Projesi, 214M578, 2015-2016 (Bursiyer).
9. Karaman, B. P. (2015). *HifuelR-120 katalizörü varlığında asetik asitten buhar reformlanma reaksiyonu ile hidrojen üretimi*. Gazi Üniversitesi BAP 06/2015-05 (Araştırmacı).
10. Pekmezci, B. (2011). *Dizel alternatifi dimetil eter sentezi: katalitik çalışmalar*. TÜBİTAK-1001, 108M571, 2009-2011 (Bursiyer).
11. Karaman, P. B., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2019). *Direct synthesis of dimethyl ether on TPA incorporated HZSM-5 zeolites*. 4th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC 2019), Edirne, Turkey.
12. Celik, M., Karaman, B., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2019). *Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over silicotungstic acid containing catalyst*. 4th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC 2019), Edirne, Turkey.
13. Karaman, B., Oktar, N., Sezgi, N.A., Doğu, G. and Doğu, T. (2018). *Metanol dehidrasyon katalizörünün sentez gazından doğrudan dimetil eter üretim reaksiyonuna etkisi*. 13. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK 2018), Van, Türkiye.
14. Karaman, B., Erkal, D., Oktar, N., Doğu, G. and Doğu, T. (2018). *Dimethyl ether production from syngas over TPA incorporated methanol synthesis catalysts*. International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2018), Ankara, Turkey.
15. Erkal, D., Karaman, B., Oktar, N., Doğu, G. and Doğu, T. (2018). *Direct synthesis of dimethyl ether from syngas in the presence of solid acid catalysts*. International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2018), Ankara, Turkey.
16. Pekmezci, B., Arbağ, H., Oktar, N., Doğu, G. and Doğu, T. (2017). *Bio-based hydrogen by steam reforming of bio-acetic acid over mesoporous alumina based catalysts*. International Symposium on Green Chemistry 2017 (ISGC), France.

17. Karaman, B., Oktar, N., Sezgi, N. A., Doğu, G. and Doğu, T. (2017). *Performance of TPA incorporated Cu-Zn based catalysts in dimethyl ether and methanol synthesis from syngas*. The Porous and Powder Materials Symposium and Exhibitions (PPM 2017), Kuşadası, Turkey.
18. Karaman, B., Çakıryılmaz, N., Arbağ, H., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2017). *Comparison of silica and alumina based catalysts in hydrogen production from biomass*. International Hydrogen Technologies Congress, Adana, Turkey.
19. Pekmezci, B., Çakıryılmaz, N., Arbağ, H., Oktar, N., Doğu, G. and Doğu, T. (2016). *Hydrogen production by steam reforming of acetic acid in the presence of Ni containing catalysts*. International Congress of Chemical and Process Engineering, Praha.
20. Pekmezci, B., Çakıryılmaz, N., Arbağ, H., Oktar, N., Doğu, G. and Doğu, T. (2016). *Steam reforming of acetic acid with Hifuel-120 catalyst*. World Hydrogen Energy Conference, Spain.
21. Erkal, D., Pekmezci, B., Oktar, N., Dogu, G., Sezgi N. A. and Dogu, T. (2016). *Effects of synthesis route and calcination temperature on structural and acidic properties of mesoporous- Al_2O_3* . The Catalysis Conferance (NCC6), Bursa Technical University, Bursa, Turkey.
22. Pekmezci, B., Erkal, D., Oktar, N., Dogu, G., Sezgi, N.A. and Dogu, T. (2016). *Sentez gazından DME/methanol üretimi*. 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK 2016), Wyndham Grand, İzmir, Türkiye.
23. Pekmezci, B., Çakıryılmaz, N., Arbağ, H. ve Oktar N. (2015). *Hifuel-120 ticari katalizörü ile asetik asitin buharlı reformlanma reaksiyonu*. 27. Ulusal Kimya Kongresi, Çanakkale, Türkiye.
24. Pekmezci, B., Doğu, G, Doğu, T. (2014). *Seryum zirkonyum içerikli katalizörlerin kompleksleştirme ile sentezi ve ethanol kuru reformlanma reaksiyonundaki performansları*. 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
25. Pekmezci, B., Doğu, G, Doğu, T. (2013). *Ce or Fe incorporated zirconia by complexation method for dimethyl carbonate reaction*. International Porous and Powder Materials Synmposium and Exhibition, İzmir, Turkey.
26. Pekmezci, B., Doğu, G, Doğu, T. (2012). *Kompleksleştirme yöntemiyle zirkonyum – seryum ve zirkonyum – demir içerikli katalizör sentezi*. 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi. İstanbul, Türkiye.

Hobiler

Açık havada yürüyüş yapmak, Tenis, Kitap okumak



GAZİ GELECEKTİR..