

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**HAFİF OLEFİN ÜRETİMİ İÇİN DESTEKLİ DEMİR TEMELLİ FISCHER
TROPSCH KATALİZÖRLERİ ÜZERİNDE BİR KİNETİK ÇALIŞMA VE
MODEL ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kerem BÜLBÜL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2023

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**HAFİF OLEFİN ÜRETİMİ İÇİN DESTEKLİ DEMİR TEMELLİ FISCHER
TROPSCH KATALİZÖRLERİ ÜZERİNDE BİR KİNETİK ÇALIŞMA VE
MODEL ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kerem BÜLBÜL
(506201019)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Alper SARIOĞLAN
Eş Danışman: Dr. Abdullah Zahid TURAN**

HAZİRAN 2023

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506201019 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Kerem BÜLBÜL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “HAFİF OLEFİN ÜRETİMİ İÇİN DESTEKLİ DEMİR TEMELLİ FISCHER TROPSCH KATALİZÖRLERİ ÜZERİNDE BİR KİNETİK ÇALIŞMA VE MODEL ANALİZİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Alper SARIOĞLAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Dr. Abdullah Zahid TURAN**
TÜBİTAK MAM

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Hasan Can OKUTAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Devrim Barış KAYMAK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 26 Mayıs 2023
Savunma Tarihi : 12 Haziran 2023





Allah'ın adıyla,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamın boyunca kıymetli bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen, çalışmamın baştan sona her adımında bana rehberlik eden, birlikte çalışmaktan memnuniyet duyduğum değerli tez danışmanım Doç. Dr. Alper SARIOĞLAN'a,

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bana her fırsatta yardımcı olan ve değerli katkılarını eksik etmeyen kıymetli eş danışmanım Dr. Abdullah Zahid TURAN'a,

Her zaman destek olan Dr. Gamze BEHMENYAR, Yük. Müh. Özlem ATAÇ, Yük. Müh. Oğuz Alp KURUCU, Yıldız Sucu KARAKAYA, Mevlüt ORANLI ve tüm TÜBİTAK-MAM Temiz Enerji Teknolojileri Grubuna,

Hayat ve hayal kaynağım Aileme,

İçten teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Mayıs 2023

Kerem BÜLBÜL
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxiii
1. LİTERATÜR.....	1
1.1 Sentez Gazı.....	1
1.2 Fischer-Tropsch Teknolojisi ile Sentez Gazından Sentetik Sıvı Yakıt Üretimi.	3
1.3 Sentez Gazından Metan Üretimi	5
1.4 Sentez Gazından Metanol Üretimi	6
1.5 Olefin Üretimi	7
1.6 Olefin Üretim Süreçleri	10
1.7 Fischer-Tropsch Tepkime Mekanizmaları	13
1.8 Fischer-Tropsch Sentezi ile Alken Oluşumu: Alkil Mekanizması.....	16
1.9 Fischer-Tropsch Sentezi ile Alken Oluşumu: Alkenil Mekanizması.....	17
1.10 Anderson-Shulz Flory Polimerleşme Kinetiği	18
1.11 Fischer-Tropsch Tepkime Mekanizması ve Kinetiği	19
1.12 Su-Gaz Dönüşüm Tepkime Mekanizması ve Kinetiği.....	28
2. FISCHER-TROPSCH SENTEZ REAKSİYONUNUN MODELLENMESİ. 31	
2.1 Van der Laan ve Beenackers Tarafından Gerçekleştirilen Fischer-Tropsch Sentez Tepkimesi Modelleme Çalışmaları	31
2.2 Wang vça. Tarafından Gerçekleştirilen Fischer-Tropsch Sentez Tepkimesi Modelleme Çalışmaları.....	37
2.2.1 Wang modeli ile Fischer-Tropsch tepkime mekanizmasının çıkarılması.	42
2.2.2 Wang modeli ile su gaz dönüşüm tepkime mekanizmasının çıkarılması .	48
2.3 Fernandes Tarafından Gerçekleştirilen Fischer-Tropsch Sentez Tepkimesi Modelleme Çalışmaları.....	50
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	55
3.1 Katalizörün Hazırlanması.....	55
3.2 Deney Sistemi	55
3.3 Deneyler	57
3.3.1 Taşınım sınırlamalarının olmadığı çalışma aralığını belirlemeye yönelik katalitik testler	58
3.3.2 Parametrik deneysel kinetik çalışmaları	59
4. MODEL OLUŞTURMA ÇALIŞMALARI.....	61
4.1 Fischer-Tropsch Tepkimesi için Kinetik İfadeler	62
4.2 Su-Gaz Dönüşüm (SGD) Tepkimesi için Kinetik İfadeler	63

5. SAYISAL ÇÖZÜM	65
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	71
7. VARGILAR	93
KAYNAKLAR.....	95
ÖZGEÇMİŞ	99



KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
AC	: Aktif karbon
ASF	: Anderson-Schulz-Flory
DME	: Dimetil eter
Fe	: Demir
FTBPBS	: Fischer-Tropsch-Bradley-Petit-Biloen-Sachter
FTS	: Fischer-Tropsch Sentezi
GHSV	: Saatlik gaz boşluk hızı
LHHW	: Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
PM	: Partikül madde
SGD	: Su gaz dönüşüm reaksiyonu
SNG	: Sentetik doğal gaz



SEMBOLLER

C_i	: i bileşeninin konsantrasyonu
r_i	: i bileşeninin reaksiyon üretim yada tüketim hızı
k	: spesifik reaksiyon hızı
p_i	: i bileşeninin kısmi basıncı
K_i	: i bileşeninin denge sabiti
θ_i	: Aktif merkez konsantrasyonu
$\Phi_{v,0}$	: Normal şartlarda reaktör çıkışındaki hacimsel debi
σ	: σ deneysel seçiciliklerin relative varyansı
W	: Katalizör miktarı
E	: Aktivasyon enerjisi



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Sentez gazından kimyasal üretim süreçleri için genel kabul gören kirletici toleransları	2
Çizelge 1.2 : Sentez gazı ile katalitik olarak üretilebilecek kimyasal süreçlerde kullanılan katalizörler ve katalitik süreç gereksinimleri	3
Çizelge 1.3 : Ton etilen üretimi başına tüketilen hammadde ve üretilen yan ürün miktarları.	9
Çizelge 1.4 : Hafif olefinler için dönüşüm yollarının tanımı ve nitelikleri.	11
Çizelge 1.5 : Van der Lan modelindeki FT sentezi için temel tepkimeler ^a	24
Çizelge 1.6 : FT sentezi için tepkime hız ifadeleri.	25
Çizelge 1.7 : Van der Lan FT kinetik modeli için parametreler.	26
Çizelge 1.8 : Sentez gazının tüketim hızı için genel tepkime hız ifadeleri ^a	27
Çizelge 1.9 : FTS için kobalt ve demir katalizörleri üzerinde kinetik çalışmalar.	28
Çizelge 1.10 : SGD tepkimesi için temel tepkimeler.	29
Çizelge 1.11 : SGD tepkimesi için önerilen hız ifadeleri.	30
Çizelge 1.12 : SGD tepkimesinin demir katalizörü üzerinde gerçekleştirilen kinetik çalışmaların özeti.....	30
Çizelge 2.1 : Van der Laan makalesindeki deneysel sonuçlar.....	33
Çizelge 2.2 : FT kinetik model taraması ^a	34
Çizelge 2.3 : Bartlett'in FT modelleri için uyguladığı test sonuçları ^a	35
Çizelge 2.4 : FT ve SGD kinetik modelleri için hesaplanan parametreler.	36
Çizelge 2.5 : FTS için temel tepkimeler.	39
Çizelge 2.6 : SGD için temel tepkimeler	41
Çizelge 4.1 : Fernandes ve Wang modellerinin karşılaştırması.	61
Çizelge 4.2 : Toplam FT tepkime hızı (R_f) kinetik ifadeleri	63
Çizelge 4.3 : SGD tepkime hızı (R_w) kinetik ifadeleri	64
Çizelge 6.1 : Kinetik çalışma için gerçekleştirilen deneyler ve CO dönüşümleri.	71
Çizelge 6.2 : Fernandes modeline ait kinetik parametreler	72
Çizelge 6.3 : Wang modeline ait kinetik parametreler	73
Çizelge 6.4 : Modelden bağımsız tasarlanan ilave deney koşulları.....	73



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Sentez gazından sentetik yakıt ve kimyasalların üretimi için başvuru katalitik dönüşüm yöntemleri ve kullanılan başlıca katalizörler.....	2
Şekil 1.2 : Dakota gazlaştırma şirketi, Great Plains sentetik yakıtlar fabrikası.....	5
Şekil 1.3: Sentetik doğal gazla çalışan ElbBlue gemisi.....	6
Şekil 1.4 : KAPSOM metanol üretim tesinin gösterimi	7
Şekil 1.5 : Su buharı parçalama süreci ile etilen üretimi	8
Şekil 1.6 : Etilen üretim teknolojileri	10
Şekil 1.7 : Fischer-Tropsch tepkimesinin (a) karbürizasyon mekanizmasına ve (b) CO ekleme mekanizmasına göre zinciri büyüme mekanizmaları.....	13
Şekil 1.8 : FTBPBS mekanizması	15
Şekil 1.9 : CO Adsorpsiyonu, katalitik yüzeyde ayrışması ve yüzey karbür bileşiğinin aşamalı hidrojenasyonu ile metilen ve diğer bileşiklerin oluşum şeması	16
Şekil 1.10 : Rodyum katalizörü ile gerçekleştirilen FT tepkimesi ile elde edilen deneysel molekül ağırlık dağılım eğrisi ve ASF dağılımı.....	16
Şekil 1.11 : Yüzey metilen bileşiklerinin yüzey alkil bileşiklerine polimerleşmesi için alkil mekanizmasının şematığı	17
Şekil 1.12 : Yüzey alkenil bileşiklerinin de dahil olduğu yüzey metilen polimerleşmesi ile alken oluşumu için önerilen alkenil mekanizması ...	18
Şekil 1.13 : Madon ve çalışma arkadaşları tarafından elde edilen karbon numarası dağılımı.....	20
Şekil 2.1 : Deaktivasyonun katalizör aktivitesine etkisi.....	33
Şekil 2.2 : FT tepkime hızlarının deneysel ve model değerlerine ait pariti şekli	35
Şekil 2.3 : SGD tepkime hızlarının deneysel ve model değerlerine ait pariti şekli ...	37
Şekil 2.4 : SGD, FT ve sentez gazının toplam dönüşümü için gaz boşluk hızına karşı tepkime hızları.....	37
Şekil 2.5 : FTS'deki zincir büyüme yolları ve olefin geri-adsorpsiyonu	39
Şekil 2.6 : Deneysel ve hesaplanan çıkış molar debilerin farklı karbon bileşikleri için karşılaştırması	42
Şekil 3.1 : 10Fe-2Cu-1K/AC katalizörü.	55
Şekil 3.2 : Yüksek çıktılı deney sistemi.....	56
Şekil 3.3 : Yüksek çıktılı sisteme ait süreç akış şeması.....	57
Şekil 3.4 : Aynı koşullarda yatak hacim değişiminin dönüşüme etkisi.	59
Şekil 5.1 : Diferansiyel denklemler kümesi.....	67
Şekil 6.1 : CO dönüşümü için deneysel ve model değerleri (stabil koşulda).....	76
Şekil 6.2 : Hidrojen için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda)	77
Şekil 6.3 : CO ₂ için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda).....	77
Şekil 6.4 : Metan için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda)	78
Şekil 6.5 : Etan için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda)	78
Şekil 6.6 : Etilen için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda).....	79
Şekil 6.7 : Propan için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda)	79

Şekil 6.8 : Propilen için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda)	80
Şekil 6.9 : Bütan için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda)	80
Şekil 6.10 : Bütilen için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda)	81
Şekil 6.11 : Pentan için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda)	81
Şekil 6.12 : Penten için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda)	82
Şekil 6.13 : Sıcaklık, Basınç, H_2/CO oranı ve GHSV parametrelerinin CO dönüşümü üzerine temel etkileri	85
Şekil 6.14 : Sıcaklık, Basınç, H_2/CO oranı ve GHSV parametrelerinin ürün verimi üzerine temel etkileri	86
Şekil 6.15 : Sıcaklık, Basınç, H_2/CO oranı ve GHSV parametrelerinin CH_4 seçiciliği üzerine temel etkileri	87
Şekil 6.16 : Sıcaklık, Basınç, H_2/CO oranı ve GHSV parametrelerinin C_2-C_4 seçiciliği üzerine temel etkileri	88
Şekil 6.17 : Sıcaklık, Basınç, H_2/CO oranı ve GHSV parametrelerinin $C_2=C_4$ seçiciliği üzerine temel etkileri	89
Şekil 6.18 : Sıcaklık, Basınç, H_2/CO oranı ve GHSV parametrelerinin C_{5+} seçiciliği üzerine temel etkileri	90
Şekil 6.19 : Sıcaklık, Basınç, H_2/CO oranı ve GHSV parametrelerinin C_2-C_4 O/P oranı üzerine temel etkileri	91
Şekil 6.20 : Sıcaklık, Basınç ve GHSV parametrelerinin CO dönüşümüne H_2/CO oranından bağımsız etkisi.	91

HAFİF OLEFİN ÜRETİMİ İÇİN DESTEKLİ DEMİR TEMELLİ FISCHER TROPSCH KATALİZÖRLERİ ÜZERİNDE BİR KİNETİK ÇALIŞMA VE MODEL ANALİZİ

ÖZET

Hafif olefinler şeklinde ifade edilen etilen, propilen ve bütilen, kimya endüstrisinin yapıtaşlarını oluşturmaktadırlar. Etilen ve propilen Dünya çapında en çok üretilen ve ülkemizde en çok ithal edilen plastik hammaddeleri arasındadır. Geleneksel olarak petrol türevlerinden buhar parçalama (kraking) yoluyla elde edilen bu kimyasalların üretimi için, sınırlı petrol rezervleri ve artan ihtiyaca bağlı olarak; kömür, doğal gaz ve biyokütle gibi alternatif hammadde kaynaklarına yönelim artmaktadır. Alternatif olefin üretim yöntemleri arasında, doğrudan üretimi mümkün kılan Fischer-Tropsch senteziyle olefin üretim (FTO) prosesi, önemli bir araştırma alanı olarak ortaya çıkmıştır. FTO prosesinde en kritik konu “etkin katalizör geliştirilmesidir”. Ancak bu proses, yenilenebilir kaynaklardan üretilen hidrojenin ve son ürün saflaştırma maliyetlerinden ötürü ticari düzeye ulaşamamıştır. Prosesin hammaddesi olan sentez gazı; kömür, biyokütle ve atıkların gazlaştırılmasıyla üretilmektedir. Söz konusu prosesi Türkiye açısından ilgi çekici kılan unsur ise, yerli linyit kömürü ve biyokütle kaynaklarından değerli kimyasalların üretimini mümkün kılabilmesidir. Prosesin yüksek dönüşüm ve yüksek seçicilik ile gerçekleştirilebilmesi için katalizör geliştirme çalışmalarının yürütülmesi gerekmektedir. Bununla birlikte, geliştirilen katalizörlerin kinetiğine ve fiziksel yapısına uygun reaktör tasarımlarının gerçekleştirilmesi, elde edilen bulguların daha yüksek ölçeklere taşınmasını sağlayan mühendislik çalışmalarının temelini oluşturmaktadır. Bu doğrultuda, geliştirilen katalizörün kinetiğinin deneysel ve modelleme çalışmaları ile ortaya konulması önem arz etmektedir.

Tez Çalışması kapsamında, kinetik model oluşturulmasına yönelik deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve iki ayrı kinetik model türetilmiştir. Modellerin doğruluğu yine deneysel çalışma verileri vasıtasıyla test edilmiştir. Geliştirilen kinetik modelin, farklı deney koşullarına yönelik öngörüm yapma dışında diğer bir rolü de, entegre bir FTO proses simülasyonu için kinetik veri oluşturmaktır. Çalışmanın ilk bölümünde; sentez gazı, sentez gazından elde edilen kimyasallar ve Fischer-Tropsch Sentezi ile Olefin (FTO) ve Su Gaz Dönüşüm (SGD) reaksiyonlarının mekanizmalarına dair literatür taraması yapılmıştır. İkinci bölümde ise; seçilen FTO modelleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Üçüncü bölümde; kinetik veri üretmeye yönelik olarak tez çalışmaları kapsamında tasarlanıp gerçekleştirilen deneysel çalışmalara yer verilmiştir. Bir sonraki bölümde, bu çalışmanın mevcut çalışmalara göre bir diğer farklılığını oluşturan, literatürdeki reaksiyon modellerinin entegrasyonu sağlanmıştır. Son bölümde, oluşturulan kinetik modellerin sayısal çözümüne yer verilmiş ve elde edilen sonuçlar detaylı bir şekilde –istatistiksel yöntemler de kullanılarak- analiz edilmiştir. Test edilen modellerin doğruluğunu test etmek üzere ilave 7 set katalitik deney gerçekleştirilmiş ve test sonuçları ile modellerin öngördüğü hesaplama sonuçları karşılaştırılmıştır. Modelin deney verilerinden sapmalarının nedenleri irdelenmiştir.

Literatürde Wang ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen ve tezde Wang modeli olarak adlandırılan model ile Fernandes ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen ve Fernandes modeli olarak adlandırılan model karşılaştırılmıştır. Modele ait kinetik ifadelerde yer alan sabitler MATLAB programı ile ve test edilen katalizör için üretilen kinetik veri kullanılarak hesaplanmıştır. Modele ait kinetik sabitler modelde yerine konularak peşi sıra gerçekleştirilen yedi adet kontrol deneyinin sonuçları ile modelin hesapladığı sonuçların uyumluluğu araştırılmıştır. Karbon monoksit (CO) ve hidrojen (H₂) dönüşümleri değerlendirildiğinde modellerin H₂ dönüşümlerini tahmin etmede daha başarılı sonuç verdiği görülmektedir. CO dönüşümünde ise Fernandes modelinin elde edilen deneysel verilere daha fazla yakınsadığı anlaşılmaktadır. Bununla birlikte yüksek saatlik gaz boşluk hızı (GHSV) değerlerinde her iki model ile hesaplanan CO dönüşümü daha az bir hata ile tahmin edilmektedir. Deneysel olarak metan ve etan model ile öngörülenden daha yüksek bir verimle elde edilmiş olup, katalizörün hidrojen ile terminasyon reaksiyonu kinetiğinin modellere tam olarak yansıtılamadığı değerlendirilmektedir. Fernandes modeli ile özellikle yüksek GHSV değerlerinde (8.000 ve 10.000 saat⁻¹) gerçekleştirilen deney koşullarında hesaplanan etilen üretim verimlerinin deneysel verilerden çok daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Deney koşullarına bağlı olarak dikkate alınmayan karbürizasyon ve koklaşma gibi yan ürün veren reaksiyonların yüksek GHSV değerlerinde görece olarak kinetiklerinin zayıflayabileceği ve modellerde bu nedenle yüksek GHSV değerlerinde olefin oluşum kinetiklerinin ağır basabileceği düşünülmektedir. Düşük CO dönüşümünde sınırlanan yan ürün oluşumları nedeniyle kinetik verinin daha sağlıklı değerlendirilebileceği bilinmektedir. Bu nedenle modellerin deneysel verilerle uyumunun yüksek GHSV için daha yüksek olabileceği değerlendirilmektedir. Etilen ve propilen gibi hafif olefin bileşikleri için Fernandes modeli daha iyi bir yaklaşım sunarken propan için Wang modelinin daha uyumlu olduğu görülmektedir. Fernandes modelinde dikkate alınmayan ancak Wang modelinde geçerli olan olefin ara ürünlerinin tekrar adsorbe olduğu varsayımının sonuçlara yansıdığı görülmektedir. Sonuç olarak iki model arasında gözlemlenen temel farkın, hafif olefinlerin tekrar adsorpsiyonunu ihmal eden Fernandes modelinin beklenildiği üzere olefin seçiciliklerinin öngörülmesindeki hata oranının daha az olmasıdır. Çünkü hafif olefinler yüzeye tekrar adsorbe olduğu takdirde yüzey polimerizasyon reaksiyonu devam etmekte ve C₅₊ ürün verimi artış göstermektedir. Olefin ara ürünlerinin katalitik yüzeye tekrar adsorpsiyonunu dikkate alan Wang modelinde bu artışın C₂-C₄ parafinik bileşiklerin üretim verimine yansıdığı değerlendirilmektedir.

Fischer-Tropsch-yoluyla-olefin sürecinin tepkime kinetiğini tam olarak ifade edebilmek, tepkime mekanizmasının kompleks olması ve ürün dağılımının genişliği sebebiyle oldukça zordur. Bu nedenle deneysel sonuçların modellerle uyumu sınırlıdır. Deneysel verileri düşük bir hata ile öngörmenin olanaksız olduğu değerlendirilmektedir. Bu nedenle modellerin yan reaksiyonların minimum düzeyde gerçekleştiği düşük CO dönüşüm değerlerinde ve yalnızca reaksiyon koşullarına bağlı seçicilik değişimlerinin genel eğilimlerinin tahmininde kullanılmasının daha sağlıklı olacağı düşünülmektedir. Reaksiyon koşullarına bağlı genel eğilimleri belirlemek üzere Minitab istatistiksel analiz programı ile deney verileri tekrar değerlendirilmiştir. Bu kapsamda ürün verimi, C₂-C₄ O/P, C₅₊ Seçiciliği, C₂=C₄ Olefin Seçiciliği, C₂-C₄ Parafin Seçiciliği, CH₄ Seçiciliği ve CO dönüşümünün sıcaklık, basınç, H₂/CO oranı ve GHSV ile değişimi tüm deney verileri üzerinden analiz edilmiş ve deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Sıcaklıkla hem deneysel olarak hem de model hesaplamaları sonucu CO dönüşümünün benzer şekilde artış gösterdiği gözlemlenmektedir. H₂/CO

oranı için Wang modeli deneysel sonuçlara ve Fernandes modele göre farklı etkiler göstermiştir. Fernandes modeli ile deneysel veriler, hata payı ile de olsa, CO dönüşümü için benzer artış trendini gösterirken Wang modeli ile artan H₂/CO için CO dönüşümünde dikkate değer bir artış hesaplanmamıştır. GHSV parametresi ise sıcaklık gibi her iki modelin CO dönüşümü için birbiri ile örtüşen sonuçlar verdiğini göstermekte olup, deneysel veriler ile benzer bir değişim trendine sahip oldukları anlaşılmaktadır. Basıncın ve H₂/CO oranının hidrojenasyon reaksiyon hızını artırdığı, sıcaklığın genel olarak reaksiyon kineğini iyileştirdiği ve denge dönüşümlerine yaklaşıldığı bilinmektedir. Model sonuçları ile deneysel veriler karşılaştırıldığında, Wang modelinin reaksiyon basıncı ve reaktiflerin kısmi basıncıyla ilişkili H₂/CO oranından bağımsız olarak sabit bir CO dönüşümüne yol açtığı anlaşılmaktadır. Bu durum, Wang modeli için öngörülen adsorpsiyon mekanizmasının mevcut durumu yansıtmadığı şeklinde değerlendirilmektedir. Genel olarak Fernandes modelinin hafif olefin üretim verimi için elde edilen deneysel verileri daha iyi temsil ettiği görülmektedir. Her parametre için deneysel veriler ile Fernandes modeli için elde edilen sonuçların benzer bir artış yada azalma trendine sahip oldukları görülmektedir. Wang modeli ise, basınç ve kısmi basınç ile ilişkili parametrelerde deneysel verilerle uyumsuzluk göstermektedir. Öte yandan basınç haricindeki işletme parametrelerinin değişimi ile seçiciliklerin değişim trendi, özellikle Fernandes modeli için deneysel veriler ile daha benzer olup, bu modelin katalizörün değişen işletme parametreleri ile göstereceği davranışı tahmin etmede kısmen çalıştığı anlaşılmaktadır. C₂=C₄ olefin seçicilikleri karşılaştırıldığında ise tablo tersine dönmektedir. Modeller ile olefin seçicilikleri daha yüksek hesaplanırken, deneysel veriler daha düşük olefin seçicilikleri içermektedir. Deneysel veriler ile elde edilen daha düşük hafif olefin seçicilikleri ise, gerçekte olefin geri adsorpsiyonunun toplam FT reaksiyonunda daha baskın olduğuna işaret etmektedir. Olefin geri-adsorpsiyonunun daha baskın olduğunun bir sonucu olarak deneysel çalışmalarda daha yüksek C₅₊ seçicilikleri de elde edilmiştir. Modellerde ise bu farkın C₂=C₄ olefin seçiciliğine gittiği değerlendirilmektedir. Bu nedenle test edilen katalizör için olefin geri-adsorpsiyon mekanizmasının dikkate alınmasının gerekli olduğu ve modeller ile test verilerinin bu nedenle birbirinden farklı çıktığı düşünülmektedir. Modellerde aktif merkezlerin eş değer aktiviteye sahip olduğu da kabul edilmekte olup, yan reaksiyonlarla aktivasyon kaybı ihmal edilmiştir. Gerçekte ise karbür/magnetit fazlarının dengesi reaksiyon süresince değişmekte ve CO aktivasyonu ve kontrolsüz yüzey polimerizasyonu sonucu yüzey kok bileşikleri oluşmaktadır. Bu nedenle modelleme çalışmalarının test verilerini yansıtmada yüksek bir hata ile karşılaşması kaçınılmazdır. Bundan kaçınmak için model sonuçlarının, yan reaksiyonların sınırlandırıldığı düşük CO dönüşümleri için karşılaştırılmasının daha sağlıklı bir yaklaşım olacağı düşünülmektedir.

Sonuç olarak Fernandes ve Wang modellerinin 7 set deneysel veri ile doğrulamasına dair sonuçlar ile kinetik verilerin çıkarıldığı 43 set deneysel verinin Minitab programı ile değerlendirme sonuçları birbiri ile örtüşmektedir. Test edilen modellerin çalışma koşullarına oldukça bağlı olduğu görülmüştür. Çalışma koşullarına bağlı olarak yan reaksiyonların sınırlandırıldığında düşük CO dönüşümleri için model denklemlerin değerlendirilmesinin daha sağlıklı olacağı sonucuna varılmıştır. Model oluşturulurken yapılan olefin geri adsorpsiyonunun dikkate alınması yada alınmaması gibi varsayımların da sonuçlar üzerinde belirleyici olduğu görülmüştür.



A KINETIC STUDY AND MODEL ANALYSIS ON SUPPORTED IRON BASED FISCHER-TROPSCH CATALYSTS FOR LIGHT OLEFIN PRODUCTION

SUMMARY

Ethylene, propylene and butylene, which are known as light olefins, form the building blocks of the chemical industry. Ethylene and propylene are among the most produced plastic raw materials worldwide and imported in our country. For the production of these chemicals, which are traditionally obtained by steam cracking from petroleum derivatives, due to limited oil reserves and increasing need; the trend towards alternative raw material sources such as coal, natural gas and biomass is increasing. Among the alternative olefin production methods, the olefin production (FTO) process with the Fischer-Tropsch synthesis, which enables direct production, has emerged as an important research area. The most critical issue in the FTO process is “effective catalyst development”. However, this process could not reach commercial level due to the cost of hydrogen produced from renewable sources and final product purification. Synthesis gas, which is the raw material of the process; it is produced by gasification of coal, biomass and waste. What makes this process interesting for Türkiye is that it enables the production of valuable chemicals from domestic lignite coal and biomass resources. In order to carry out the process with high conversion and high selectivity, catalyst development studies should be carried out. However, the realization of reactor designs suitable for the kinetics and physical structure of the developed catalysts forms the basis of engineering studies that enable the findings to be carried to higher scales. In this direction, it is important to reveal the kinetics of the developed catalyst with experimental and modeling studies.

Within the scope of the thesis, experimental studies were carried out to form a kinetic model by evaluating the two separate kinetic models existed in the literature. The accuracy of these models was also tested by means of experimental data. Apart from predicting different experimental conditions, another role of the kinetic model is to generate data for an integrated FTO process simulation. In the first part of the study; a literature review was conducted on syngas, chemicals obtained from syngas and the mechanisms of FTO and Water Gas Shift reactions. In the second part; selected FTO models were examined in detail. In the third part; experimental studies designed and carried out within the scope of thesis studies to produce kinetic data are included. In the next section, the integration of the reaction models in the literature, which constitutes another difference of this study compared to the existing studies, has been executed for their further evaluation. In the last section, the numerical solution of the kinetic models has been given with the in-house kinetic data and the results have been analyzed in detail, using statistical methods. In order to test the accuracy of the tested models, an additional 7 sets of catalytic experiments were carried out and the test results were compared with the calculation results predicted by the models. The reasons for the deviations of the model from the experimental data were examined.

FTO kinetik study was carried out in fixed bed reactors using activated carbon supported Fe-Cu-K catalyst. In order to reach the real kinetik values by avoiding the transfer limitations, experimental studies were carried out to determine the working region where there is no transfer limitation, before the kinetik modeling experiments. A total of 43 kinetic experiments have been carried out under operating conditions without mass transfer limitations. In order to test the accuracy of the kinetik models, 7 additional control experiments have been executed and all results have been evaluated.

The model developed by Wang and his colleagues in the literature and called the Wang Model in the thesis was compared with the model performed by Fernandes and his colleagues and called the Fernandes model. The constants in the kinetik expressions of the model were calculated with the MATLAB program and using the kinetik data produced for the catalyst tested within the thesis study. The kinetic constants of the model were substituted with the new ones calculated from the kinetic data. The compatibility of the results has been evaluated with the results of seven supplementary control experiments. When the CO and H₂ conversions have been evaluated, it was seen that the models gave more accurate results in estimating the H₂ conversions. In CO conversion, it was understood that the Fernandes model converges more to the experimental data obtained. However, at high GHSV values, the CO conversion calculated with both models was estimated with less error. It was seen that the CO conversions in the 7 test supplementary data carried out for model validation were higher than the CO conversions calculated with the models. Carbide formation, coking, etc. may lead significant changes in CO conversion during the experiments. It has been evaluated that side reactions might be promoted and this situation might not be predicted in the models. Experimentally, methane and ethane were obtained with a higher yield than predicted by the model, and it was considered that the kinetics of the termination reaction of the catalyst with hydrogen could not be fully reflected in the models. It was observed that the ethylene production efficiencies calculated with the Fernandes model, especially at high GHSV values (8,000 and 10,000 h⁻¹), were much higher than the experimental data. It was considered that the kinetics of by-product reactions such as carburization and coking, which are not taken into account depending on the experimental conditions, may weaken relatively at high GHSV values, and therefore, olefin formation kinetics may outweigh the high GHSV values in the models. While the experimental propane production efficiencies at low GHSV values were higher than the propane production efficiencies calculated by the models, this situation was reversed at high GHSV values. At high GHSV value, less than 15% CO conversions have been obtained. It is known that kinetik data can be evaluated more accurately due to limited by-product formations for low CO conversions. Therefore, it was considered that the fit of the models with the experimental data may be higher for high GHSVs. For light olefin compounds such as ethylene and propylene, the Fernandes model provides a better approximation, while the Wang model for propane seems to be more compatible. It was seen that the assumption that re-adsorption of olefin intermediates, which was not considered in the Fernandes model but covered in the Wang model, has been reflected in the results. Similar results were obtained for propylene and butane and this underlines the effect of considering re-adsorption of olefin intermediates in the model on the results. The same is true for butylene, pentane and pentene. For example, for butylene, Fernandes and Wang models and butylene production yields were calculated with average error values of 38.5% and 59.8%, respectively. As a result, the main difference has been observed between the two models was that the Fernandes model, which neglects the re-adsorption of light olefins, has a lower error rate in predicting olefin selectivities, as expected. Because, if light

olefins have been re-adsorbed on the surface again, the surface polymerization reaction would continue and the C_{5+} product yield would increase. In the Wang model, which takes into account the re-adsorption of olefin intermediates to the catalytic surface, it has been evaluated that this increase has been reflected in the production efficiency of C_2 - C_4 paraffinic compounds.

All in all, it was very difficult to fully express the reaction kinetics of the Fischer-Tropsch-to-Olefin process due to the complexity of the reaction mechanism and the wide product distribution. Therefore, the compatibility of experimental results with models seemed limited. It has been considered as impossible to predict the experimental data with a quite low error. For this reason, it was considered that it would be more convenient to use the models at low CO conversion values where side reactions occur at a minimum level and only to predict the general trends of selectivity changes depending on the reaction conditions. Experiment data were re-evaluated with the Minitab statistical analysis program to determine the general trends depending on the reaction conditions. In this context, product yield, C_2 - C_4 O/P, C_{5+} selectivity, $C_2=C_4$ olefin selectivity, C_2 - C_4 paraffin selectivity, CH_4 selectivity and the variation of CO conversion with temperature, pressure, H_2/CO ratio and GHSV were analyzed over all experimental data and a comparison has been made with experimental data. It has been observed that the CO conversion increased with temperature both experimentally and according to the model calculations. The fact that the expected CO increase has not observed in the Wang model with a pressure increase indicated that the partial pressure term in the denominator of the model could be a higher value than the constant terms, and therefore the total reaction rate expression became independent of the partial pressure. This situation, which cannot be confirmed by experimental analysis showing that the mechanism proposed by the Wang model may contain mistakes in this respect. For the H_2/CO ratio, the Wang model showed different effects compared to the experimental results and the Fernandes model. Experimental data with the Fernandes model, albeit with a margin of error, has shown a similar increasing trend for CO conversion, while no significant increase in CO conversion has been calculated with an increase in H_2/CO ratio for the Wang model. The GHSV parameter, on the other hand, have shown that both models have given comparable results for CO conversion, and it has been evaluated that they had a similar trend of change with the experimental data. It was known that pressure and H_2/CO ratio lead an increase in the hydrogenation reaction rate and reaction temperature enhances the reaction kinetics and the equilibrium conversion may be achieved. A decrease in conversion with increasing GHSV was also an expected result. When the model results have been compared with the experimental data, the Wang model gave a constant CO conversion independent of the H_2/CO ratio associated with the reaction pressure and the partial pressure of the reagents. This situation has been evaluated as the adsorption mechanism proposed by the Wang model may not reflect the actual reaction steps. In general, it was seen that the Fernandes model better represented the experimental data in terms of light olefin production efficiency. The experimental data for each parameter and the results obtained for the Fernandes model had a similar increase or decrease trend. The Wang model, on the other hand, has shown inconsistency with experimental data in parameters related to pressure and partial pressure. It was noteworthy that the results obtained with the Fernandes model generally converge with the experimental data for increasing temperature, pressure, H_2/CO and GHSV values. When methane and C_2 - C_4 paraffin selectivities have been evaluated, it was seen that the selectivity of the tested catalyst was higher than the selectivity values calculated by the models. This indicated that the reaction mechanism used in the models, showing

the combined effect of FT and water gas conversion reactions, may not be equally valid on the catalyst tested. However, the trend of selectivities with the change of operating parameters other than pressure was more similar to the experimental data, especially for the Fernandes model, and it was interpreted as this model partially works well in predicting the behavior of the catalyst with changing operating parameters. When the $C_2=C_4$ olefin selectivities have been compared, the figure has been changed. Olefin selectivities calculated with the models were higher than those of experimental data. In the Fernandes model, the model was based on the general FT reaction rate expression without olefin re-adsorption. It was considered that the highest light olefin selectivities were calculated for the Fernandes model, possibly due to the latter assumption. The lower light olefin selectivities obtained by experimental data indicated that, in fact, olefin re-adsorption was more dominant in the overall FT reaction. As a result of the more dominant olefin re-adsorption, higher C_{5+} selectivities might had been obtained in experimental studies. In the models, $C_2=C_4$ olefin selectivity might be increased at the expense of C_{5+} selectivity. For this reason, it was necessary to consider the olefin re-adsorption mechanism for the catalyst tested, and the models and test data were therefore different from each other. On the other hand, the fact that the test data with the Fernandes model had a similar increase or decrease trend with the changing operating parameters, the mechanisms proposed in the Fernandes model may reflect the real situation more, except for olefin re-adsorption. It was also assumed that the active centers had equivalent activity in the models, and the loss of activation by side reactions has been neglected. In reality, the equilibrium of the carbide/magnetite phases might change during the reaction and surface coke compounds might be formed as a result of CO activation and uncontrolled surface polymerization. Therefore, it was inevitable that modeling studies would face with a high error in reflecting test data. To avoid this, it would be more convenient to compare the model results for low CO conversions where side reactions have been limited.

As a result of the validation of the Fernandes and Wang models with the 7-set of additional experimental data after the evaluation the models with 43-set of kinetic data, it was shown that the tested models were highly dependent on the operating conditions. So it would be more reliable to evaluate the models for low CO conversions where the side reactions have been eliminated or significantly suppressed. Predictions with the models by taking into account olefin re-adsorption or not seems determinative on the results.

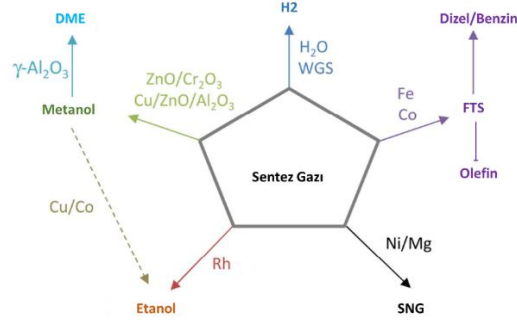
1. LİTERATÜR

1.1 Sentez Gazı

Sentez gazı, kimyasal sentezlerde önemli bir ara ürün olan ve H_2 ve CO 'ten oluşan bir gaz karışımıdır. Karbondioksit (CO_2) ve su buharının (H_2O) yanı sıra kullanılan gazlaştırma ajanına ve tepkime koşullarına bağlı olarak değişen yüzdelerde ve/veya eser miktarda azot (N_2), metan (CH_4), C_2 - C_5 hidrokarbon bileşikler, yüksek kaynama noktalı hidrokarbonlar (katran bileşikler), kükürtlü ve azotlu organik ve inorganik bileşikler, halojenik ve alkali bileşikler de içermektedir. 18. yüzyılda yüksek sıcaklıkta bir karbon kaynağı (odun, doğal gaz vb.) üzerinden su buharının geçirilerek elde edilmesi nedeniyle "su gazı" olarak da bilinmektedir. 20. yüzyılın başlarından itibaren katalitik tepkimelerle hidrokarbonların sentezinde hammadde olarak kullanıldığından sentez gazı olarak adlandırılması genel kabul görmüştür. Sentez gazı; doğalgaz, kömür, petrol ve türevleri, biyokütle ve organik atıklar olmak üzere karbon ve hidrojen içeren çeşitli kaynaklardan konvansiyonel olarak kısmi oksidasyon, su buharı ile reformlama veya gazlaştırma yoluyla üretilmektedir. Üretilen sentez gazı, bir seri gaz temizleme ve gaz şartlandırma işlemlerinden geçirilerek sentetik yakıt ve kimyasal üretimine hazır hale getirilmektedir. Fischer-Tropsch (FT) süreci ile sentez gazından doğrudan sentetik yakıtlar ve vakslar elde edilirken, sentez gazından üretilen metanol üzerinden de dolaylı olarak dimetil eter, formaldehit, asetik asit gibi kimyasalların üretimi gerçekleştirilmektedir. Sentez gazından katalitik kimyasal dönüşüm yada fermentasyon ile metan, etanol veya yüksek alkoller de üretilmektedir. Gaz şartlandırma, gaz ayırma ve ileri saflaştırma teknolojileri uygulanarak sentez gazından yüksek saflıkta hidrojen de elde edilmektedir [1].

Sentez gazından sentetik yakıt ve kimyasalların üretimi için başvuru katalitik dönüşüm yöntemleri ve kullanılan başlıca katalizörler Şekil 1.1'de verilmektedir [2].

Sentez gazının kalite ve bileşim gereksinimleri elde edilecek olan son ürüne ve kullanılacak katalizörün gerekliliklerine bağlıdır. Bununla beraber pek çok durumda aşırı yüksek saflıkta sentez gazı gerekmektedir.



Şekil 1.1 : Sentez gazından sentetik yakıt ve kimyasalların üretimi için başvuru katalitik dönüşüm yöntemleri ve kullanılan başlıca katalizörler [2].

Bu nedenle kapsamlı bir gaz temizleme sürecinin uygulanması zorunludur. Sentez gazından kimyasal üretim süreçleri için genel kabul gören kirletici toleransları Çizelge 1.1’de verilmektedir. FTS, Fischer-Tropsch Sentezi olarak adlandırılmaktadır.

Çizelge 1.1 : Sentez gazından kimyasal üretim süreçleri için genel kabul gören kirletici toleransları [2].

Sentez Gazının Son Kullanımı					
Kirletici	Metanol Sentezi (mg/m ³)	Etanol (ppmv)	FTS (ppmv)	Hidrojen (ppmv)	SDG (ppmv)
PM	<0,02	0	0	0	0
Katran	<0,01	<0,5	<0,01	<1-2 ^{##} ; <2-5 ^{###}	<2-5 ^{###}
Alkaliler	<0,005 [#]	Bilgi yok	<0,01	Bilgi yok	Bilgi yok
Nitrojen	<0,1	<1-10	<0,02-10	<1-10	<30
Sülfür	<0,5 [#] ; <1	<1-50; 50-100	<0,01-1	<1-50; <50-100	<0,1 [*]
Halojenürler	<0,001 [#] ; <0,1	Bilgi yok	<0,01	Bilgi yok	<10

[#] Birimi ppmv; ^{##} Birimi mg/Nm³; ^{###} Birimi g/Nm³; ^{*} Ni katalizör için.

Sentez gazının H₂/CO oranı, istenilen son ürüne bağlı olarak değişmekle beraber genellikle 1-2 arasındadır ve gerçekleştirilerek kimyasal tepkimelere bağlı olarak belirlenmektedir. Sentez gazının H₂/CO oranı su-gaz dönüşüm tepkimesi ile değiştirilebilmekte olup, bu işlem gaz şartlandırma olarak da adlandırılmaktadır. Sentez gazı ile katalitik olarak üretilebilecek kimyasal süreçlerde kullanılan katalizörler ve katalitik süreç gereksinimleri Çizelge 1.2’de verilmektedir. Sentez gazının yakıt ve kimyasallara doğrudan dönüştürüldüğü Fischer-Tropsch Süreci, katalitik olarak gerçekleşen kimyasal zincir tepkimesidir ve Çizelge 1.2’de görüldüğü üzere Fischer-Tropsch sentezinde demir ve/veya kobalt içerikli katalizörler kullanılmaktadır.

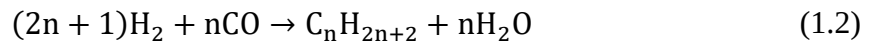
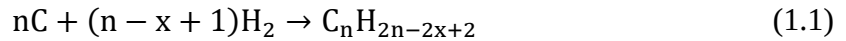
Çizelge 1.2 : Sentez gazı ile katalitik olarak üretilebilecek kimyasal süreçlerde kullanılan katalizörler ve katalitik süreç gereksinimleri [2].

Biyoyakıt	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Katalizör	H ₂ /CO	CO ₂
Metanol	250-300	350-450	ZnO/Cr ₂ O ₃	3	%4-8 v/v
	50-100	200-300	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	2	
Etanol	55-65	230-300	Rh katalizörleri	2	<1-5 mol %
	70-105		MoS ₂	≅1-1,2	< 5 mol %
	metanol sentezi	metanol sentezi	γ-Al ₂ O ₃ katalizörleri; katkılar ile metanol sentezi	≅1	metanol sentezi; H ₂ /CO =3 ##
DME	30-70	200-300	Çift işlevli katalizörler (CuO-ZnO-MnO ve zeolitler)	≅2; 3 #	CO ₂ /(CO+CO ₂) < 0,25 #
FTS	10 - 40	300-350	Demir katalizörü	0.6-1.7; 2 *	H ₂ /CO = 1 #; 3**
	7 - 12	200-240	Kobal katalizörü	2.0 - 2.15	H ₂ /CO = 3 #
Hidrojen	1 - 30	200-1100	Ni, Fe, Mo katalizörleri	≥ 2 *	-
SNG	1 - 25	200-450	Ni, Co, Fe, Ru katalizörleri	≥ 3	H ₂ /CO =4 *

Birimi ppmv; ## = mg/Nm³; ### = g/Nm³; * Ni katalizör için; DME:Dimetileter; SNG: sentetik doğal gaz

1.2 Fischer-Tropsch Teknolojisi ile Sentez Gazından Sentetik Sıvı Yakıt Üretimi

Fischer-Tropsch tepkimesi ile kömür veya doğal gazdan elde edilen sentez gazından hidrokarbon yakıtların üretimi yaklaşık 100 yıllık geçmişe sahip önemli bir ticari süreçtir. FTS sürecinin ilk ticari uygulaması 1936 yılında Almanya’da gerçekleştirilmiştir. Almanya’da sentetik yakıt üretmek için II. Dünya Savaşı sırasında bu sürece başvurulmuş ve sıvı yakıt ihtiyacının %50’si ve havacılık yakıtı ihtiyacının %95’i FTS süreci ile karşılanmıştır. Fischer-Tropsch sentez tepkimesinin genel gösterimi ve FTS tepkimesi ile birlikte yan tepkime olarak gerçekleşen su-gaz değişim tepkimeleri aşağıdaki denklemlerde (eşitlik 1.1 ve 1.2) verilmektedir [3].



"Biyo-rafineri" uygulamasına, yani biyokütleden yakıtlara ve kimyasal ürünlere geçiş periyodunda, FTS biyokütleden elde edilen sentez gazı ile gerçekleştirilmesi önem arz

etmektedir. FTS çalışmalarında ürün seçiciliğini belirleyen en önemli faktörlerden biri operasyon koşulları, diğeri ise katalizördür. FTS’de aktivite gösteren en önemli aktif metaller rutenyum, kobalt ve demirdir. Rutenyum katalizörleri üzerinde tepkime mekanizması çalışmalarına yaygın bir akademik ilgi bulunmaktadır. Ancak ticari Fischer-Tropsch tesislerinde, kömür veya doğal gaz girdisine bağlı olarak sırasıyla demir veya kobalt katalizörleri kullanılmaktadır [4].

Sentez gazı ve ürün C/H oranları arasındaki fark, SGD tepkimesiyle karşılanmaktadır. Bu fark, gerekli miktarda hidrojen üretmek için karbondioksit ve hidrojene dönüştürülmesi gereken karbon monoksit miktarını tanımlamaktadır. FTS için kobalt katalizörü seçilirse, gazlaştırıcıdan sonra ve FTS reaktöründen önce bir SGD ünitesi kurulmalıdır. Demir katalizörün SGD aktivitesi olduğundan, iki tepkime (FTS ve SGD) aynı reaktörde gerçekleşmektedir. Biyokütleden elde edilen sentez gazı için her iki katalizör de kullanılabilir [5].

Demir ve kobalt katalizörler için FTS proseslerinin işletme koşulları farklıdır. Kobalt katalizör ile 200–240 °C ve $H_2/CO=1.2-2.0$ ve demir katalizör ile 220–350 °C ve $H_2/CO=0.5-1.4$ aralığında çalışılmaktadır. Kobalt katalizörün daha aktif olduğu, daha iyi bir mekanik direnç gösterdiği ve katalizör ömrünün daha uzun olduğu ancak demir katalizörlere göre çok daha pahalı olduğu bilinmektedir. Kobalt katalizörü ile demir katalizörlerinin ürün seçicilikleri de farklıdır ve bu nedenle üretimi hedeflenen ürüne göre tercih yapılmaktadır. Kobalt katalizörlerinin CH_4 ve C_5+ ürün seçicilikleri, demir katalizörlerinin ise olefin ürün seçicilikleri daha yüksektir. Kobalt katalizörünün kullanımı, düşük SGD nedeniyle, hidrojen zengin sentez gazı uygulamaları için daha uygundur. Örneğin doğalgazdan sentetik yakıt uygulamalarında bu nedenle kobalt katalizörler tercih edilmektedir. Yüksek su gaz dönüşüm aktivitesine sahip olan demir katalizörler ise kömürden sıvı yakıt üretimi için daha uygundur [5].

FTS, petrole ulaşımın sınırlı olduğu ülkeler için önemli bir alternatiftir ve bu nedenle FTS teknolojisinde önemli ilerlemeler kaydedilmektedir. Dünyanın farklı ülkelerinde birçok büyük ölçekli FTS tesisi inşa edilmiş ve işletmeye alınmıştır. Örneğin Güney Afrika'daki Sasol kömürden sıvı yakıt üretim tesisi (160.000 varil/gün), Katar'daki Sasol-Oryx doğalgazdan sıvı yakıt üretim tesisi (34.000 varil/gün), Shell'in Bintulu Malezya'daki (16.000 varil/gün) ve Katar'daki (140.000 varil/gün) doğalgazdan sıvı yakıt üretim tesisleri, Nijerya'daki Escravos doğalgazdan sıvı yakıt üretim tesisi (34.000 varil/gün) ve Erduoshi'deki (3.425 varil/gün) kömürden sıvı yakıt üretim tesisi

ve Çin'deki Nixia kömürden sıvı yakıt üretim tesisi (85.600 varil/gün) ticari ölçek demonstrasyonlardır. Nisan 2019'da SASOL, sentetik yakıt üretmek için Güney Afrika'da 396 milyar doların üzerinde bir kömür madeni daha kullanıma almak için yatırım kararı almıştır. Katar'da, Shell tarafından 2011 yılında devreye alınan tesis, dünyanın en büyük gazdan sıvı yakıt üretimi sürecidir ve günde 41.000 m³'ün üzerinde (günde 260.000 varil) üretim yapılmaktadır [6].

1.3 Sentez Gazından Metan Üretimi

Doğal gaz, Ortadoğu, Rusya gibi jeopolitik düzensizliklerin olduğu coğrafyalarda bulunmaktadır. Bu nedenle doğal gazın en önemli bileşeni olan metanın sentetik olarak üretimi önem arz etmektedir. Metanasyon da Fischer-Tropsch Sentezi gibi bir katalitik hidrojenasyon tepkimesidir. Tipik olarak metanasyon, termokimyasal olarak ve katalitik reaktörde 250–350° C sıcaklık aralığında ve 25 bar basınçta CO₂/CO hidrojenasyonu aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşmektedir (eşitlik 1.3 ve 1.4) [7].



CO₂ emisyonlarının kontrol edilmesi için Sabatier tepkimesiyle (Denklem (1.3)) metan üretimi önem arz etmektedir. Çeşitli endüstriyel süreçlerde, safsızlıklarından arındırılarak oldukça saf CO₂ gazı elde edilmektedir. Demir-çelik fabrikaları ve çimento endüstrileri CO₂ tutma ve kullanımı için potansiyel sunan enerji yoğun proseslerdir [7].

Sentetik doğal gaz, kömürden veya (atık) biyokütleden sentez gazı üzerinden elde edilebilmektedir. Sentetik doğal gaz üretiminin gerçekleştirildiği en önemli tesislerden biri Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunmaktadır. Dakota Gas (Amerika), Şekil 1.2'de görülen tesisinde günde yaklaşık 5 milyon standart metreküp sentetik doğal gaz üretmektedir.



Şekil 1.2 : Dakota gazlaştırma şirketi, Great Plains sentetik yakıtlar fabrikası [8].

Sentetik doğal gaz, son yıllarda alternatif yakıt olarak önemli bir kullanım alanı bulmaktadır. Yenilenebilir elektriğin H_2 ve/veya CH_4 dönüştürülmesi, ulaşım ve tarımda yakıt olarak uzun vadeli enerji depolama için önemli bir alternatiftir. Güçten gaza (Power to gas) yöntemi, doğrudan elektrifikasyonun teknik olarak mümkün olmadığı veya ekonomik olarak daha az rekabetçi olduğu sektörleri karbonsuzlaştırarak iklim değişikliğiyle mücadele etmek için kilit bir unsur olarak görülmektedir. Örneğin sentetik doğal gazla çalışan ve Almanya'nın Brunsbüttel limanından yaklaşık 20 ton yakıt alan ilk gemi Şekil 1.3'de görülmektedir [9].



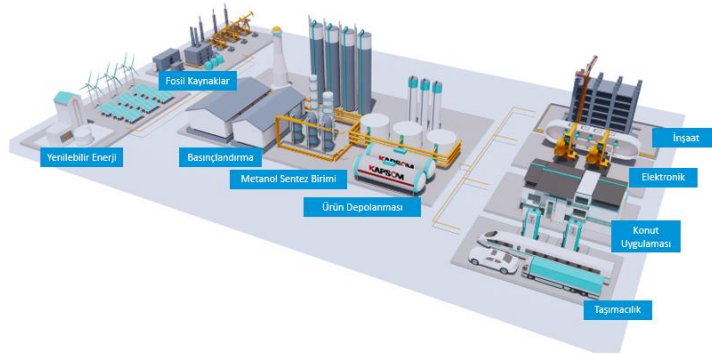
Şekil 1.3 : Sentetik doğal gazla çalışan ElbBlue gemisi [9].

1.4 Sentez Gazından Metanol Üretimi

Sentez gazından methanol üretim süreci 1923 yılında BASF tarafından ticarileştirilmiştir. Günümüzde, Asya, Afrika, Orta Doğu ve Avrupa'dan Kuzey ve Güney Amerika'ya kadar dünyayı kapsayan 90'dan fazla metanol tesisi bulunmaktadır. Metanolün CO_2 içeren sentez gazından üretimi karbon emisyonlarının kontrol edilmesi açısından önemlidir. Formaldehit, asetik asit, dimetileter ve olefinlerin üretimi için methanol temel bir hammaddedir [8]. Metanol, dünyanın en yaygın ticareti yapılan kimyasal emtiasıdır. 2021 yılı küresel metanol üretimi 107 milyon ton mertebesinde. Ortam sıcaklığında ve basıncında sıvı fazda bulunduğu için alternatif yakıt olarak kullanımı için de özel bir alt yapı gereksinimi bulunmamaktadır. İçten yanmalı motorlar, yakıt hücreleri ve enerji üretim tesislerinde çok fazla bir yenilenme yapılmadan kullanımları mümkündür. Üretilen ihtiyaç fazlası yenilenebilir elektriğin yenilenebilir metanol formunda hidrojen depolama amacıyla kullanımı da önemli bir seçenektir. Metanolden konvansiyonel yakıtların muadillerinin üretimi de yapılmaktadır. Metanolden benzin üretiminin ticari olarak gerçekleştirildiği tesisler bulunmaktadır. Bu nedenle metanol talebinin artarak 2025'e kadar 120 Mt'a ve 2050'ye kadar 500 Mt'a ulaşması beklenmektedir [10].

Metanol üretimi için ihtiyaç duyulan sentez gazı, belediye katı atıkları veya orman kalıntıları gibi herhangi bir karbon kaynağının gazlaştırılması ile üretilmektedir. Düzenli depolama alanlarından, atık su arıtma tesislerinden veya hayvan atıklarından fermantasyon yoluyla elde edilen biyogaz da metanol üretimi için hammadde olarak kullanılmaktadır. Metanol üretimi için sentez gazı eldesinde ihtiyaç duyulan karbon, karbondioksit olarak endüstriyel baca gazlarından veya doğrudan havadan da yakalanabilmektedir [11].

Metanol üretimi de Fischer-Tropsch Sentezine alternative bir hidrjenasyon tepkimesidir. Hidrojen, karbon monoksit ve karbondioksit içeren sentez gazı karışımından katalitik olarak gerçekleştirilen endüstriyel bir süreçtir. Metanol sentezi 250-300°C ve 5-10 MPa'da bakır-çinko-aluminyum içeren bir katalizör ($\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$) kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Hammadde olarak doğal gaz kullanan tipik bir metanol tesisi, günde yaklaşık 3.000-4.000 ton arasında bir üretim kapasitesine sahiptir. Daha büyük ölçekli (5.000 t/d) metanol üretim süreçleri de geliştirilmektedir. Başlıca teknoloji sağlayıcı firmalar arasında Toyo Engineering Corporation, Lurgi Chemie GmbH, Foster Wheeler/Starchem bulunmaktadır [12]. Örneğin Kapsom firması ticari olarak 1,5 milyon ton/yıl kapasiteli metanol tesisleri kurmaktadır (Şekil 1.4) [13].



Şekil 1.4 : KAPSOM metanol üretim tesinin gösterimi [13].

1.5 Olefin Üretimi

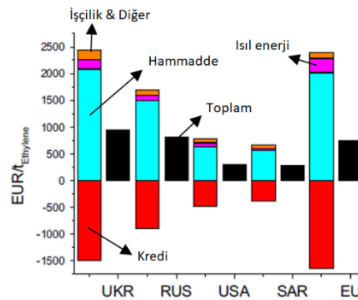
Petrokimya endüstrisinin yapı taşları olan etilen ve propilen konvansiyonel olarak naftadan üretilmektedir. Naftanın yanı sıra doğal gaz sıvıları (etan, propan, bütan), n-butan, etan, propan ve rafineri gazlarından da olefin üretimi yapılmaktadır. Propilen üretiminde kullanılan hammadde ve süreç seçimi, üretilcek olan propilenin kalitesini belirlemektedir. Propilen, rafineri kullanımı (%55-75 saflık), kimyasal kalite (%92-96

saflık) ve polimer üretimi için gerekli kalite (%99,5 saflık) olmak üzere üç farklı kalitede kullanım alanı bulmaktadır. Rafineri kalitesinde propilen üretmek için akışkan katalitik parçalama (Fluid catalytic cracking) teknolojisi kullanılırken, kimyasal üretim kalitesinde propilen üretimi için ise su buharı parçalama süreci tercih edilmektedir [14,15].

Olefin üretiminde hammadde seçimi, hammaddelerin coğrafi olarak erişim kolaylığına ve maliyetlerine göre ülkeden ülkeye değişkenlik göstermektedir. Örneğin su buharı ile parçalama süreci ile etilen üretimi, Amerika Birleşik Devletleri'nde hammadde olarak doğal gazı dayalı olarak gerçekleşmektedir. AB ülkelerinde ise petrol türevleri (nafta vb.) etilen üretiminde tercih edilmektedir. Pahalı bir hammadde olmasına karşın nafta, yan ürünlerin üretimine ve dolayısıyla süreç maliyetlerinin azaltılmasına katkıda bulunmaktadır. AB ülkelerinde etilen üretim maliyeti diğer ülkelere göre yüksek olmasına karşın, olefinlerin nakliye maliyetleri dikkate alındığında, yüksek üretim maliyetleri ithalat maliyetleri ile kabul edilebilir bir noktaya karşılık gelmektedir. Bunun en önemli nedeni, etilenin sıkıştırılmış tanklarda nakliye edilerek nakliye sonunda tank basıncının azaltılması gerekliliğidir [14,15].

Naftadan olefin üretimi enerji yoğun bir prosesdir. Örneğin 1 ton etilen üretmek için 20-30 GJ süreç enerji girdisine ihtiyaç bulunmaktadır. Bu nedenle yan ürün eldesi süreç ekonomisinin iyileştirilmesi açısından kritiktir. Metan, propan, bütan, hidrojen, piroliz gazı gibi yan ürünler, sürecin ekonomisini olumlu yönde etkileyen yan ürünler olarak görünmektedir. Çizelge 1.3'de ton etilen üretimi başına tüketilen hammadde ve üretilen yan ürün miktarları verilmektedir [15].

Etilen üretimi maliyet analizleri incelendiğinde (Şekil 1.5), hammadde maliyetlerinin toplam üretim maliyetinde en büyük payı aldığı açıkça görülmektedir [15]. Bu durum; petrokimya sektöründe hammadde seçiminin önemine işaret etmektedir.



Şekil 1.5 : Su buharı parçalama süreci ile etilen üretimi, UKR: Ukrayna, RUS:Rusya, USA, Amerika Birleşik Devletleri, SAR, Suudi Arabistan, EU, Avrupa Birliği [15].

Çizelge 1.3 : Ton etilen üretimi başına tüketilen hammadde ve üretilen yan ürün miktarları [15].

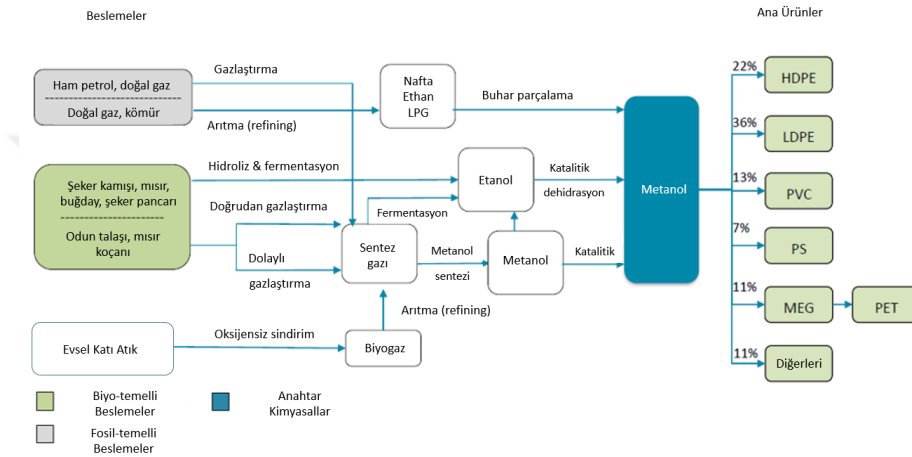
		Nafta	Hafif nafta	Fuel oil	n-Bütan	Propan	Etan	Rafineri gazı
Hammadde ton/ton	Nafta	3,30						
	Hafif nafta		3,25					
	Fuel oil			4,67				
	n-Bütan				2,51			
	Etan					2,38		
	Rafineri gazı						1,29	
								2,18
Yan ürünler ton/ton	Metan	0,50	0,62	0,48	0,56	0,65	0,11	0,89
	Ham C3s						0,04	
	Bütadien	0,34	0,30	0,43	0,26	0,10	0,04	0,13
	Fuel oil	0,13	0,13	1,15	0,04	0,10		
	Hidrojen	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,08	
	Propilen	0,53	0,53	0,69	0,43	0,40		0,14
	Piroliz gazı	0,75	0,63	0,88	0,18	0,16	0,02	0,03
	Elektrik kWs/ton	44	250	300	180	180	140	148
Yardımcı sistemler	Söğütme suyu, t/t	400	206	206	206	206	206	206
	Yakıt, GJ/t	22,3	28,4	31,3	24,8	24,6	21	21,8
Diğer malzemeler	Katalizör	5,49	0,71	0,72	0,50	0,51	0,16	0,16
	Kimyasallar	-	4,06	4,89	3,92	3,65	3,16	3,16

Ülkemizde de etilen ve propilen naftadan üretilmektedir. PETKİM'in etilen üretim tesisinin mevcut kapasitesi 588.000 ton/yıl olup, üretilen etilen düşük ve yüksek yoğunluk polietilen, vinil klorür monomeri ve etilen oksit eldesinde kullanılmaktadır. Propilen tesisinin üretim kapasitesi ise 144.000 ton/yıl olup, akrilonitril fabrikasında değerlendirilmektedir. Nafta parçalama prosesinde yan ürün olarak açığa çıkan piroliz gazı ve hidrojen, aromatik üretiminde ve bütan ve bütadien karışımı C4 bileşikleri ise, sentetik kauçuk üretiminde kullanılmaktadır [16].

Naftadan etilen üretiminin karlılığında belirleyici olan faktörlerden biri hammadde fiyatı ile ürün fiyatı arasındaki farktır. Bu fark, ticari terminolojide etilen-nafta makası olarak adlandırılmaktadır. 2022 Ocak ayının ilk yarısında etilen fiyatları haftalık bazda 1.389 dolardan, 1.445 dolara yükselirken etilen-nafta makası 674 \$ seviyesine inmiştir [17]. Etilen doğrudan ithal edilmemekte olup, polietilenin son ürün olarak ithalatı gerçekleştirilmektedir. Ülkemizin 2021 yılı polietilen ithalatına bakıldığında en büyük polietilen ithalat kalemleri lineer polietilen ve düşük yoğunluklu polietilen için

gerçekleşmiştir. Lineer polietilen ithalatı 2021 yılında yaklaşık 722 bin ton iken düşük yoğunluklu polietilen ithalatı 355 bin ton mertebesindedir. Lineer polietilen ve düşük yoğunluklu polietilenin ithalat tutarları sırasıyla yaklaşık 1400 \$/ton ve 1650 \$/tondur [18]. 2022 yılında ham petrol ve nafta fiyatlarındaki artışla birlikte polietilen fiyatlarının da artması kaçınılmaz görünmektedir.

Ülkemizde polietilen üretimi için petrol rafinerisinde üretilen ve polietilen son ürün formunda ithalatı da bulunan etilen için uygulanan üretim teknolojileri Şekil 1.6’da verilmektedir [19].



Şekil 1.6 : Etilen üretim teknolojileri [19].

1.6 Olefin Üretim Süreçleri

Etilen ve propilenin küresel olarak yıllık üretimleri 350 milyon tona ulaşmakta olup, sürdürülebilir ve düşük emisyonlu olarak olefin üretiminin mümkün olduğu alternatif prosesler büyük önem taşımaktadır [20]. Çizelge 1.4’de etilen ve propilen gibi hafif olefinlerin üretimi için ticari olarak uygulanan ve/veya üzerinde Ar&Ge çalışmaları yürütülen prosesler verilmektedir.

Su buharı ile parçalama (kraking) halen kullanılan ticari olefin üretim prosedir. Bu süreç ile hafif hidrokarbondan petrol sıvılarına kadar uzanan geniş bir aralıkta fosil kökenli hammaddeler olefinlere dönüştürülmektedir. Hafif hidrokarbonlar genellikle doğal gaz veya rafineri gazlarıdır. Petrol sıvıları ise nafta gibi petrol rafineri ürünleridir. Sıvılaştırılmış petrol gazı ve nafta buharla karıştırılarak boru reaktörde 790–850 °C’de hidrojen, metan, etilen, propilen, C₄-hidrokarbonlar, benzin ve fuel oil gibi bileşiklere parçalanmaktadır. Daha sonra ayırma teknolojileri ve saflaştırma

teknolojileri uygulanarak olefinler ve diğer katma değeri yüksek kimyasallar elde edilmektedir. Yan ürün olarak açığa çıkan metan, termal parçalama ünitesinde ihtiyaç duyulan süreç ısıını sağlamak için yakılarak değerlendirilmektedir [20].

Çizelge 1.4 : Hafif olefinler için dönüşüm yollarının tanımı ve nitelikleri [20].

Tanım	Hammadde	Ana ürünler
Karışmış petrolden buhar parçalaması	Nafta	Etilen, Propilen
Etanın buhar parçalanması	Ethan	Etilen
Propan dehidrojenasyonu	Propan	Propilen
Ağır ham petrolin katalitik pirolizi	Ham petrol	Etilen, Propilen
Ağır ham petrolün derin katalitik parçalanması	Ham petrol	Propilen
Kömür gazlaştırılması ile üretilen sentez gazından metanol üretilmesi ve bunun doğrudan olefine dönüştürülmesi	Kömür	Etilen, Propilen
Doğal gaz reformlama ile üretilen sentez gazından metanol üretilmesi ve bunun doğrudan olefine dönüştürülmesi	Doğal Gaz	Etilen, Propilen
CO ₂ hidrojenasyonu ile metanol üretilmesi ve bunun doğrudan olefine dönüştürülmesi	CO ₂ ve H ₂	Etilen, Propilen
Biyokütle gazlaştırılması ile üretilen sentez gazından metanol üretilmesi ve bunun doğrudan olefine dönüştürülmesi	Biyo atıklar	Etilen, Propilen
Kömür gazlaştırılması ile üretilen sentez gazından metanol üretilmesi ve bunun doğrudan propilene dönüştürülmesi	Kömür	Propilen
Doğal gaz reformlama ile üretilen sentez gazından metanol üretilmesi ve bunun doğrudan propilene dönüştürülmesi	Doğal Gaz	Propilen
CO ₂ hidrojenasyonu ile metanol üretilmesi ve bunun doğrudan propilene dönüştürülmesi	CO ₂ ve H ₂	Propilen
Biyokütle gazlaştırılması ile üretilen sentez gazından metanol üretilmesi ve bunun doğrudan propilene dönüştürülmesi	Biyokütle	Propilen
Doğal gazdan üretilen metanın oksidatif eşleşmesi	Doğal Gaz	Etilen
CO ₂ 'nin hidrojenasyonundan üretilen metanın oksidatif eşleşmesi	CO ₂ ve H ₂	Etilen
Biyokütleden üretilen metanın oksidatif eşleşmesi	Biyokütle	Etilen
Kömür gazlaştırılması ile üretilen sentez gazının FT tepkimesi ile propilene dönüştürülmesi	Kömür	Etilen, Propilen
Doğal gaz reformlama ile üretilen sentez gazının FT tepkimesi ile propilene dönüştürülmesi	Doğal Gaz	Etilen, Propilen
Biyokütle gazlaştırılması ile üretilen sentez gazının FT tepkimesi ile propilene dönüştürülmesi	Biyokütle	Etilen, Propilen
Oksijensiz fermentasyon ile etanol üretilmesive bunun dehidrasyon yöntemiyle etilene dönüştürülmesi	Etanol	Etilen

Propan dehidrojenasyonu, yalnızca propilen üretmek için tercih edilen bir süreçtir. Doğalgaz veya petrolden üretilen propan, metal katalizörler üzerinde 500–680 °C ve

15–250 kPa'da endotermik bir tepkime yoluyla %85 verimle propilene dönüştürülmektedir [21].

Metanolden olefin ve metanolden propilen, olefin üretiminde petrole olan bağımlılıktan kurtulmanın başarılı örnekleridir. Metanolden olefin üretimi SAPO-34 tipi zeolit katalizörü üzerinde yaklaşık 500 °C ve 250 kPa'da %78-%82 karbon seçiciliği ile gerçekleşmektedir. Metanolden propilen üretimi de benzer şekilde zeolit bazlı katalizörler üzerinde 400–500 °C'de ve 150 kPa'da gerçekleşmekte ve %71 karbon seçiciliği ile propilen elde edilmektedir [22].

Katalitik parçalama/katalitik piroliz süreci ile yüksek molekül ağırlığına sahip ağır yağlar katma değerli olefin ürünlere dönüştürülmektedir. Süreç 530-560°C aralığında gerçekleşmekte olup, %14-22 verimle propilen üretilebilmektedir. Propilen haricinde az miktarda etilen ile birlikte C₄ bileşimleri ve benzin bileşimi elde edilmektedir. Oluşan alkan bileşikler ikinci bir parçalama ünitesine beslenmekte ve bu sayede alkenlere dönüştürülerek verim arttırılmaktadır [23].

Metanın oksijen kapling tepkimesi etilen üretmek için Ar&Ge aşamasında olan bir diğer süreçtir. Metan önce 700-900°C aralığında katalitik olarak etana dönüşmekte ve ardından etilene ısı olarak dehidrojene olmaktadır. Metanın kısmen ya da tamamen okside olarak CO ve CO₂ oluşumu diğer yan tepkimeler olup, etilen üretim verimi %15-25 arasındadır [24].

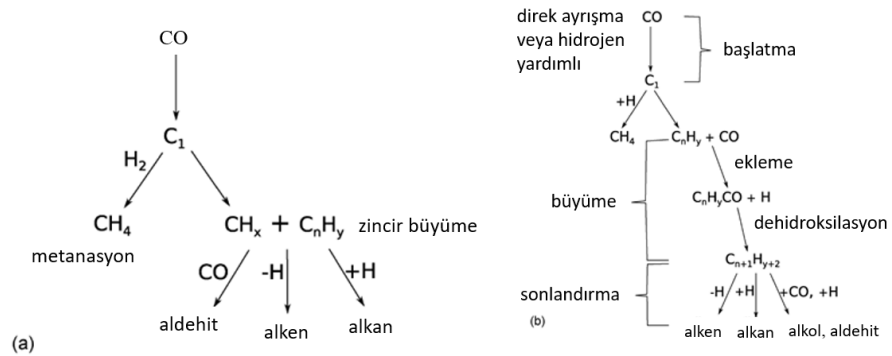
Etanolün etilene dönüşümü, genellikle destekli fosforik asit veya aktifleştirilmiş alümina katalizörler üzerinde 300–500 °C sıcaklıkta etanol dehidrasyonu ile gerçekleşmektedir [25].

Fischer-Tropsch ise uzun yıllardır çalışılan bir teknolojidir ve tepkime seçiciliği doğrudan olefin üretimine yönelik olarak değiştirilebilmektedir. Kömür, doğal gaz, biyokütle ve CO₂'den (ters su gaz dönüşüm tepkimesi ile CO eldesi üzerinden) elde edilen sentez gazı, demir, kobalt, nikel ve rutenyum gibi metal katalizörler üzerinde yüksek sıcaklıkta olefinlere dönüştürülebilmektedir. Ancak düşük ürün seçiciliği, Fischer-Tropsch ile olefin üretiminin ticari uygulamasını engellemektedir. Proseste oluşan CO₂ hariç tutularak hesaplanan Fischer-Tropsch ürün seçiciliği Anderson–Schulz–Flory dağılımını takip ettiği için C₂–C₄ olefin seçiciliği maksimum ~%56,7 ile sınırlıdır. Buna karşın, FTS ile doğrudan olefin üretimi, metanolden olefin üretimine göre tek aşamada gerçekleştiği için maliyet açısından daha avantajlı görülmektedir.

Ancak FTS ile doğrudan hafif olefin üretiminde en ktritik bileşen katalizördür. Katalizörün Anderson–Schulz–Flory dağılımından olefin lehine dağılım gösteren bir seçiciliğe, yüksek CO dönüşümüne ve stabiliye ve düşük CO₂ ve metan seçiciliğine sahip olması en önemli özelliklerdir. Bu özelliklere sahip katalizör geliştirmek için de Fischer-Tropsch tepkime mekanizmalarının çok iyi anlaşılması gerekmektedir [26].

1.7 Fischer-Tropsch Tepkime Mekanizmaları

Fischer-Tropsch tepkimesi, bir yüzey polimerleşme tepkimesidir. FTS tepkimesi, tepkime başlangıcı, zincir büyümesi ve tepkime zincirinin sonlanması aşamalarını içermektedir. Katalizör yüzeyinde CH_x bileşiklerinin oluşumu ile FTS tepkimesinin başladığı genel kabul görmektedir. CH_x bileşikleri CO molekülünün yüzeyde C-O bağının ayrışması ile oluşmaktadır. Bir hidrokarbon ara ürününün zincir büyümesi, mevcut hidrokarbon zincirine bir karbon atomu içeren yüzey tepkime ara ürününün eklenmesiyle gerçekleşmektedir. Genel kabul gören iki farklı tepkime mekanizması bulunmaktadır. Bu mekanizmalardan birincisi karbür mekanizmasıdır. Karbür mekanizmasında CH_x ara ürün oluşumu ile tepkime başlamaktadır. CH_x ara ürünü, yüzey CO bileşiğinin C–O bağının ayrışmasıyla oluşmaktadır. CO ekleme mekanizmasında ise; zincir büyümesi iki ayrı adımda gerçekleşmektedir. Bir CO molekülünün ilk ayrışmasından sonra, üretilen CH_x ara ürüne başka bir CO eklenmektedir. Daha sonra eklenen CO'nun C-O bağı kopmakta ve ilk C₂H_y ara ürünü oluşmaktadır. Zincir büyümesi, CO'nun yüzey hidrokarbon kısımlarına ardışık ekleme adımlarıyla ve ardından C-O bağının bölünmesiyle devam etmektedir. Karbür ve CO ekleme zinciri büyüme mekanizmalarına karşılık gelen tepkime ara ürünleri ve tepkime adımları, Şekil 1.7’de şematik olarak gösterilmektedir [27].



Şekil 1.7 : Fischer-Tropsch tepkimesinin (a) karbürizasyon mekanizmasına ve (b) CO ekleme mekanizmasına göre zinciri büyüme mekanizmaları [27].

Karbür mekanizmasında, zincir büyüme tepkimesi ile rekabet eden ana süreç metan oluşumudur. Yüksek hızda CO'nun CH_x dönüşümü ve büyüyen zincire " C_1 " eklenmesi ve aynı zamanda " CH_x " hidrojenasyon ve terminasyon tepkimelerinin bastırılması uzun zincirli hidrokarbon üretimi için gerekli koşullardır. C – O bağı ayrışma tepkimesi, metan oluşumuna göre daha hızlı olmalıdır. Bu koşul karşılandığı takdirde; büyüyen hidrokarbon zincirine " C_1 " eklenme hızı yüksek (zincir büyüme hızı) ve zincir sonlanma hızı zincir büyüme hızına göre yavaş olduğu sürece daha uzun hidrokarbonların oluşumu için yüksek bir seçicilik sağlanmaktadır. Zincir büyüme hızı, C-O bağı aktivasyonuna kıyasla daha hızlı olduğunda " C_1 veya CH_x " oluşumu, tepkime hızını kontrol etmektedir. CO ayrışmasına ilişkin bu durum, CO ekleme mekanizması için farklılık göstermektedir [19,26,27].

CO ekleme mekanizmasına göre ise; CO ayrışma hızı, büyüyen zincire CO ekleme hızına ve zincir büyümesinin sonlanma hızına oranla yavaş olmalıdır. Büyüyen hidrokarbon zincirine eklendikten sonra C-O bağının ayrışması ise hızlı olmalıdır [19,26,27].

Görüldüğü üzere tepkime mikrokineitiği üzerine farklı mekanizmalar, zincir büyüme olasılığını veren α ve CO tüketim hızı için farklı kinetik ifadelerin önerilmesine yol açmaktadır. CO'yu kolayca ayrıştıran metaller ile Fischer-Tropsch aktivitesi arasında bir ilişki bulunmaktadır. Bununla birlikte, geçiş metali kristal teraslarında CO'nun doğrudan aktivasyonu için gereken aktivasyon enerjilerinin, CO tüketimi ile ölçülen görünür aktivasyon enerjileri ile uyumlu olmadığı da belirlenmiştir. Deneysel ve moleküler simülasyon çalışmaları CO tüketim oranını sınırlayan adımın, zincir büyüme tepkimesinden daha çok, CO aktivasyonu olduğunu göstermektedir [19,26,27]. Bu durum, Fischer-Tropsch tepkimesinin zincir büyüme tepkimesi için gerekenden daha yüksek bir sıcaklıkta meydana gelmesinin nedenlerinden biridir. Diğer sebep ise, düşük sıcaklıkta CO adsorpsiyonunun yüzeyi bloke etmesi ve ayrışma tepkimesinin meydana gelmemesidir. Öte yandan, Fischer Tropsch reaktivitesi için gereken yüksek basınç ve bunun sonucunda tüm katalitik yüzeye CO adsorpsiyonu, CO ekleme mekanizması ile zincir büyümesini açıklamaktadır.

Özetle; hidrokarbon zincir büyümesi düşük sıcaklıkta mümkün olup, CH_x ara ürünleri mevcut olduğu sürece birçok metal ve yüzey üzerinde zincir büyümesi gerçekleşmektedir. Rekabetçi tepkime ise metan oluşumudur. Bu nedenle metan veren CH_x tepkime tüketim hızı yavaş olmalıdır. Nispeten zayıf metal-karbon (M – C) bağı

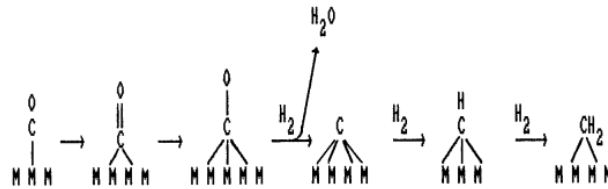
enerjilerine sahip metaller veya yüzeyler, hızlı metan oluşumu nedeniyle Fischer-Tropsch Sentezi için daha az uygundur. Fischer Tropsch tepkimesinde CO aktivasyonu, büyüyen hidrokarbon zincirine eklenen CH_x ara ürünlerini vermektedir. Bu nedenle CO aktivasyonu, metan oluşumuna oranla hızlı olmalıdır [19,26,27].

Karbür mekanizması geçerli ise, Fischer Tropsch tepkimesi katalitik yapıya oldukça duyarlıdır. Çünkü yalnızca belirli katalitik bölgelerde doğrudan veya H destekli aktivasyon yoluyla CO ayrışması, zincir büyüme tepkimesinin makul bir hıza sahip olması için gereken minimum aktivasyon enerjisinde gerçekleşmektedir [19,26,27].

CO ekleme mekanizmasına göre ise; CO eklenerek zincir büyümesi, katalitik yapıya daha az duyarlıdır. CO ekleme, doğrudan C-C bağı oluşumuna oranla daha yavaş ilerlemektedir [27].

Karbür mekanizmasında hidrokarbon zincirine eklenen “ C_1 ” ara ürünün genel olarak "metilen (CH_2)" olduğu kabul edilmektedir. Ancak büyüyen hidrokarbon zincirinin doğasının alkil, alkenil veya alkiliden olduğu düşünülmektedir. Fischer ve Tropsch tarafından tepkimesinin gerçekte bir metilen polimerleşmesi olduğu önerilmiş olup, halen genel kabul gören bu görüş 1980 yılında Pettit ve Biloen ve Sachtler tarafından daha da detaylandırılmıştır [28]. Revize edilen Fischer-Tropsch-Bradley-Petit-Biloen-Sachter (FTBPBS) mekanizması aşağıda verilen ana adımları içermektedir (Şekil 1.8):

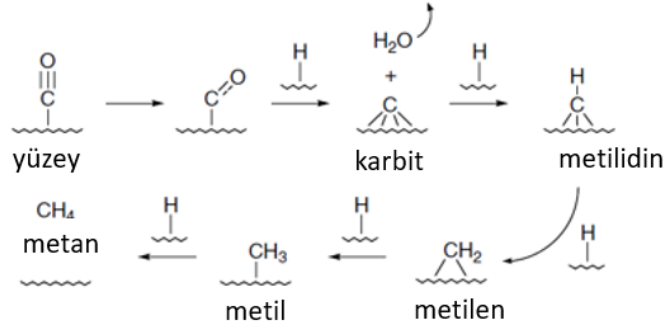
- Karbon monoksitin metal yüzeyine adsorpsiyonu ve hidrojenatif ayrışması
- Karbid, karbin, metilen ve metil gibi yüzey bileşiklerinin oluşması
- Yüzey metilen bileşiklerinin polimerleşmesi. Polimerleşmenin yüzey H veya metil bileşiği tarafından başlatıldığına inanılmaktadır.



Şekil 1.8 : FTBPBS mekanizması [28].

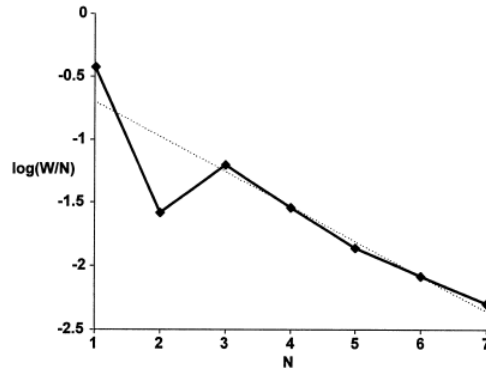
Yüzey bileşiklerinin doğasını araştırmaya yönelik izotopik etiketleme ve organometalik komplekslerin araştırılmasında kaydedilen gelişmeler sayesinde, Şekil 1.9’da verildiği gibi, CO’nun önce yüzey karbür bileşiğine dönüştüğü ve sonra

yüzeyde oluşan karbür bileşiğinin yüzey metilidin ($\equiv\text{CH}$), metilen, metil ve nihayetinde metan bileşiğine hidrojene olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 1.9 : CO Adsorpsiyonu, katalitik yüzeyde ayrışması ve yüzey karbür bileşiğinin aşamalı hidrojenasyonu ile metilen ve diğer bileşiklerin oluşum şeması [28].

Bir diğer önemli nokta, yüzey metilen bileşiklerinin adımli polimerleşmesi ile lineer hidrokarbonların oluşumudur. Fischer-Tropsch tepkimesi sonucu elde edilen hidrokarbon molekül ağırlık dağılımı, Anderson-Shulc-Flory (ASF) polimerleşme kinetiğine dayanan hidrokarbon dağılım eğrisi ile uyumludur (Şekil 1.10). Ancak, oluşan C_2 bileşiklerinin miktarı beklenenden az, C_1 (metan) bileşiğinin miktarı ise fazladır [28].



Şekil 1.10 : Rodyum katalizörü ile gerçekleştirilen FT tepkimesi ile elde edilen deneysel molekül ağırlık dağılım eğrisi (düz çizgi) ve ASF dağılımı (noktalı) [28].

1.8 Fischer-Tropsch Sentezi ile Alken Oluşumu: Alkil Mekanizması

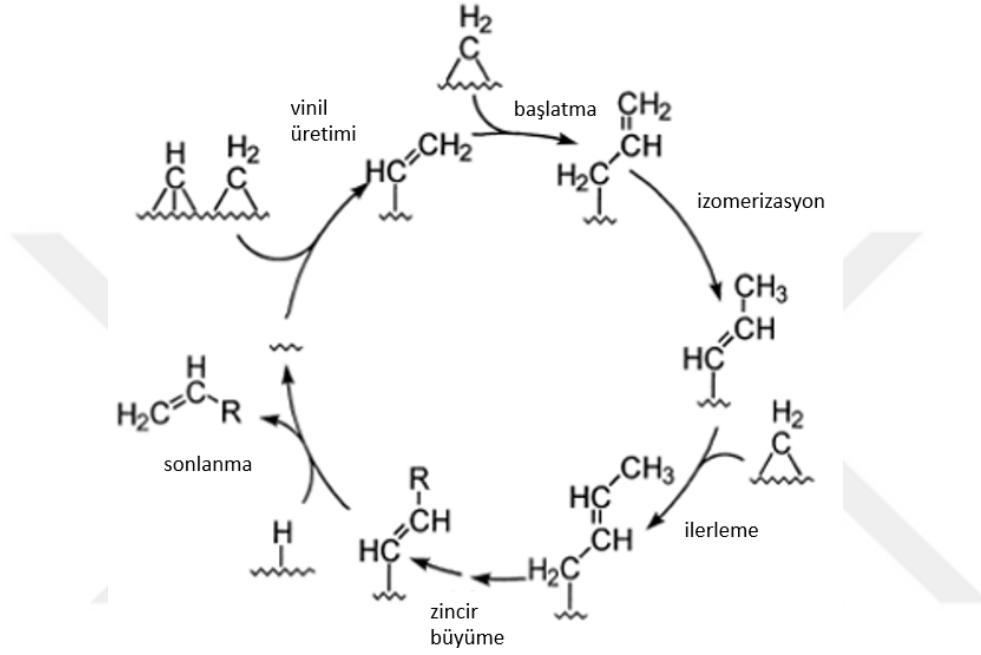
Yüzey metilen bileşiklerinin 1-alkenleri vermek üzere polimerleşmesi mekanizması Badley ve Petit tarafından önerilmiştir. Şekil 1.11'de görüldüğü üzere yüzey metilenlerinin polimerleşmesi, yüzey hidrür (veya metil) bileşiği tarafından başlatılmaktadır. Tepkimesinin sp^3 karbonları arasındaki eşleşme ile ilerlediği

FT tepkimesinde gözlemlenen üç olağan dışı durum, alkil mekanizmasının gözden geçirilmesini gerektirmektedir [3,19,29]. Bu durumlar şu şekildedir:



Alkenil mekanizmasına göre yüzey metin ve metilen bileşikleri üzerinden yüzey vinil bileşiği oluşmaktadır. Yüzey vinil bileşiği ile yüzey metilen bileşiği birleşerek h1—alil oluşturmaktadır. Metal-C sp² ve metal-C sp³ birleşim sekansının devam etmesi için η¹-alil bileşiğinin η¹ propenil bileşiğine izomerizasyonu gereklidir. η¹ propenil bir

diğer yüzey metilen bileşiği ile birleşerek zincire bir karbon daha katılmakta ve süreç bu şekilde tekrarlanmaktadır. Zincir büyümesinin sonlanması, alkil mekanizmasında olduğu gibi β -eliminasyonu ile gerçekleşmemektedir. Terminasyon, doğrudan 1-alken verecek şekilde yüzey alkenil bileşiğinin yüzey hidrojen atomu ile tepkimesi sonucu gerçekleşmektedir. Alternatif olarak, vinil gruplarının eşleşmesi ile (kapling) doğrudan C_4 bileşikler oluşarak da sonlanma gerçekleşmektedir [3,19,29].



Şekil 1.12 : Yüzey alkenil bileşiklerinin de dahil olduğu yüzey metilen polimerleşmesi ile alken oluşumu için önerilen alkenil mekanizması [28].

1.10 Anderson-Schulz Flory Polimerleşme Kinetiği

Flory-Schulz (SF) dağılımı, adını Paul Flory ve Günter Victor Schulz'dan alan ayrık bir olasılık dağılımıdır. SF, ideal bir kademeli zincir büyüme polimerleşme prosesinde elde edilen farklı uzunluktaki polimerlerin relatif oranlarını tanımlamaktadır. k uzunluğuna sahip bir polimer zincirinin kütle fraksiyonunu veren olasılık fonksiyonu eşitlik 1.5 ile ifade edilmektedir.

$$W_a(k) = a^2 k (1 - a)^{k-1} \quad (1.5)$$

Burada k , polimer zincirindeki monomer sayısı, a ise değeri ve tepkimeye girmeyen monomerlerin bileşimine bağlı olarak değeri 0 ile 1 arasında değişen ve deneysel olarak belirlenen bir sabittir.

Fischer-Tropsch sürecinde ürün dağılımı Anderson-Shulz-Flory polimerleşme kinetiği eşitlik 1.6 ile ifade edilmektedir.

$$W/N = (1 - a)^2 a^{n-1} \quad (1.6)$$

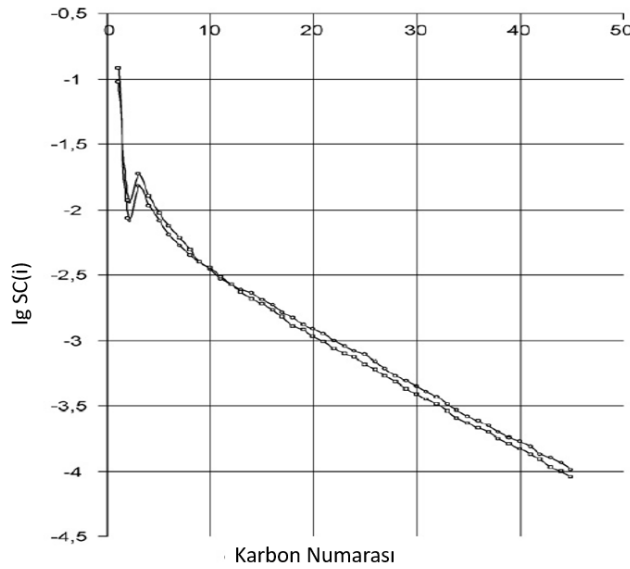
Burada W/N karbon atomu içeren hidrokarbon moleküllerinin ağırlık biş ve α :zincir büyüme olasılığıdır. Log(W/N)-N plotu ile yüzey C₁ bileşiğinin polimerizasyonu görsel olarak değerlendirilebilmektedir [30].

1.11 Fischer-Tropsch Tepkime Mekanizması ve Kinetiği

Metan ve C₂ hidrokarbonlar hariç, FT ürün karbon sayısı dağılımı ASF polimerleşme kinetiğinin verdiği dağılım plotu ile örtüşmektedir. Gözlemlenen bimodal dağılım, CH₂- ve CO-eklemesine dayalı ve birbirleri ile uyumsuz her iki zincir büyüme mekanizmasını da yansıtmaktadır. Bu uyumsuzluk, birbirlerinden bağımsız çalışan iki aktif merkezin varlığına işaret etmektedir. Aktif merkezlerden biri üzerinde büyüyen hidrokarbon zincirine CH₂ katılırken (karbür mekanizması), diğer aktif merkez üzerinde CO katılma mekanizmasına göre zincire CO dâhil olmaktadır. Metan, yüzey CH_x bileşiklerinin tamamen hidrojenasyonu ile ve hidrokarbonların hidrojenolisi ile oluşmaktadır. Zincir büyüme tepkimesinin ilk adımı olan eten ve etan oluşumu ile elde edilen C₂ seçiciliği için ASF dağılımında gözlemlenen sapma ise daha çok etenin yeniden adsorbe olarak zincire katılması ve ardından zincir büyümesinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Etenin büyüyen hidrokarbon zincirine yeniden katılması nedeniyle C₂ hidrokarbon seçiciliği daha düşük olarak gözlemlenmektedir [31]. Katalitik yüzeye tekrar adsorbe olan 1-alkenlerin hidrokarbon zincir büyümesinin karbür mekanizması ile (CH₂ katılması) ve $\alpha=0.4-0.6$ büyüme olasılığı ile gerçekleşebileceği gösterilmektedir. 1-alkenlerin yanı sıra zincir terminasyon tepkimeleri ile alkanlar elde edilmektedir. Alkan oluşumu ayrıca 1-alkenlerin ardışık hidrojenasyonu ile de oluşmaktadır. Hidrojenasyon tepkimesine ait aşağıdaki denklemden görüleceği üzere karbon monoksit basıncının arttırılması ile 1-alkenlerden alkan oluşumu kısıtlanabilmektedir (eşitlik 1.7) [31].

$$r_{\text{hidro}} = k \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}}^{1,5}} \quad (1.7)$$

Shulz ve Claeys'in deneysel çalışmaları ile CO kısmi basıncı arttıkça katalitik yüzeye tekrar adsorbe olan 1-alkenlerin hidrokarbon zincir büyümesine katıldıkları gösterilmiştir. Bu katılma katalitik yüzeydeki adsorbe olmuş CO'dan etkilenmemektedir. Bu durum, ardışık hidrojenasyon ve zincir büyümesi tepkimelerinin farklı aktif merkezlerde olabileceğine işaret etmektedir [32]. Oluşan birincil 1-alkenlerin karbür mekanizmasına göre katalitik yüzeye tekrar adsorpsiyonu sonucu yüksek karbon sayılı hidrokarbon oluşumu iki şekilde kısıtlanmaktadır: karbür mekanizması ile bağlantılı düşük zincir büyüme olasılığı ($\alpha=0.5$) ve alkenlerin hidrojenasyonu. Bu durum, Şekil 1.13'den görüldüğü üzere orta aralıkta karbon sayısına sahip hidrokarbon dağılımında bir sapmaya yol açmaktadır [33].



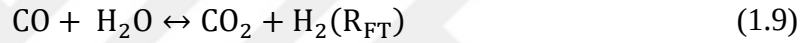
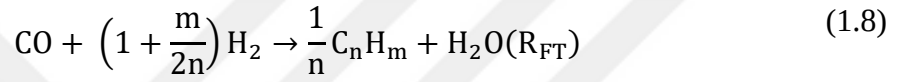
Şekil 1.13 : Madon ve çalışma arkadaşları tarafından elde edilen karbon numarası dağılımı [33].

Madon vça. tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada yüksek ve düşük gaz akışlarında iki deney aynı katalizör üzerinde ve aynı sıcaklık ve basınçta geçirilmiş ve sırasıyla düşük ve yüksek CO dönüşümleri elde edilmiştir. Düşük akış hızında yüksek dönüşümün elde edildiği ikinci deneyde 1-alkenlerin kısmi basıncı daha yüksektir. Bunun bir sonucu olarak alkenlerin yüzeye tekrar adsorpsiyon hızı ve zincir büyüme hızı da daha yüksektir. Karbon sayısı 10'a kadar yüksek dönüşümde C₅+ hidrokarbon seçiciliklerinin daha fazla olduğu görülmektedir. On karbon sayılı hidrokarbon için her iki dönüşüm için elde edilen eğriler kesişmektedir [31,33].

Fischer-Tropsch sistemi oldukça karmaşık ve heterojen bir yapıya sahiptir. Birçok uzman 1-n-alkenlerin kinetik olarak oluşan birincil ürünler olduğu konusunda hemfikir

olmasına karşın birçok kişi kobalt katalizörleri üzerinde gerçekleştirdikleri çalışmalarda n-alkanları birincil ürünler olarak raporlamaktadır. Kobalt iyi bir hidrojenasyon katalizördür. Bu nedenle kobalt katalizörleri üzerinde alkanların birincil ürünler olduğundan emin olmak ve 1-n-alkenlerden ikincil tepkimeler sonucu oluşmadığını varsaymak oldukça güçtür [34].

Demir temelli katalizörlerle Fischer-Tropsch tepkimesinin kinetiği birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir ve belirli bir mekanizma temelinde kinetik modellerin geliştirilmesi, birkaç kinetik modelin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Fisher-Tropsch Sentezi, aşağıdaki denklemlerde verildiği üzere Fischer-Tropsch ve su gaz dönüşüm tepkimelerinin bir birleşimidir (eşitlik 1.8 ve 1.9).



Tepkime denklemlerinde n ortalama karbon sayısını ve m ise hidrokarbon üründeki hidrojen atomlarının sayısını vermektedir. N ve m kullanılan katalizöre ve tepkime koşullarına göre değişmektedir. Su buharı FT tepkimesinin birincil ürünüdür. CO₂, su gaz dönüşüm tepkimesi ile oluşmaktadır (R_{WGS}=R_{CO2}). Su gaz dönüşüm tepkimesi, CO'a göre geri dönüşlü ve ardışık bir tepkimedir. FT tepkime kinetiğini tarifte ana problem, tepkime mekanizmasının komplek yapısından ve çok fazla sayıda bileşiğin tepkimeda yer almasından ileri gelmektedir. Literatürde FTS kinetiği iki sınıfta değerlendirilmektedir. Çoğu çalışma, karbon monoksit tüketim hızı ve CO₂ oluşum hızı için ampirik güç yasası kinetiğini eşitlik 1.10 ve 1.11'deki gibi varsaymaktadır.

$$-R_{\text{CO}} = kP_{\text{H}_2}^a P_{\text{CO}}^b \quad (1.10)$$

$$R_{\text{CO}_2} = kP_{\text{H}_2\text{O}}^c P_{\text{CO}}^d \quad (1.11)$$

Bazı çalışmalarda, reaktan tüketimi için Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW) hız ifadeleri türetmiştir [35]. LHHW yaklaşımı, tepkimeda yer alan türlerin yüzey derişimlerini dikkate almaktadır. Katalitik yüzeydeki bileşikler ile bileşiklerin gaz fazdaki kısmi basınçların ilişkilendirilmesi ile kinetik veriye uyan eşitlikler elde edilmektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermine dayalı olarak, yaklaşım ilk olarak

Hinshelwood tarafından geliştirilmiş olup, Langmuir-Hinshelwood kinetiği olarak adlandırılmaktadır. Hougen ve Watson benzer bir yaklaşım geliştirerek Langmuir-Hinshelwood kinetiğini popüler hale getirmişlerdir. LHHW yaklaşımı, tüm aktif bölgelerin enerjisel olarak tekdüze olduğunu ve adsorbe olan türlerin hâlihazırda adsorbe olmuş türlerle etkileşime girmedikçe varsaymaktadır. $A \leftrightarrow B$ tepkimesi için yüzey tepkimesinin hız sınırlayıcı adım olduğu varsayımıyla aşağıdaki hız ifadesi türetilmektedir (eşitlik 1.12) [35].

$$(-r_A) = \frac{k \cdot K_A \cdot p_A \cdot \left(1 - \frac{p_B}{p_A \cdot K}\right)}{1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B} \quad (1.12)$$

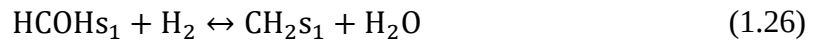
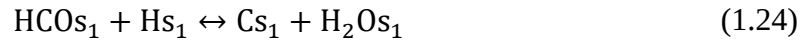
Çoğu durumda hız belirleyici adımın, hidrokarbon ürünü temel yapıtaşı veya monomerin (metilen) oluşumu olduğu varsayılmaktadır. WGS aktivitesine sahip demir katalizörler üzerindeki WGS ve FT tepkimelerinin eşzamanlı modellenmesi üzerine ise çok fazla çalışma bulunmamaktadır [35].

Demir bazlı katalizörlerin bileşimi, Fischer-Tropsch sentezi sırasında değişmektedir [35]. Demir katalizörlerin yüzeyinde aynı anda iki aktif bölge çalışmaktadır: FeO/Fe-karbürler and magnetite (Fe_3O_4). Karbür fazı, CO'nun ayrışması ve hidrokarbonların oluşumu için aktifken, oksit fazı CO'yu moleküler olarak adsorbe etmekte ve ağırlıklı olarak oksijenli ürünlerin oluşuna yol açmaktadır [36]. Magnetit fazı, FT tepkimelerine karşı ihmal edilebilir düzeyde katalitik aktiviteye sahipken, karbür oluşumu, yüksek bir FT aktivitesi ile sonuçlanmaktadır [37]. Birçok araştırmacı magnetit fazı WGS tepkimesi için aktivite gösterdiğini iddia etmektedir. WGS ve FT tepkimelerinin çöktürme ile hazırlanan demir katalizörler üzerindeki farklı aktif bölgelerde ilerlediği genel kabul görmektedir [38]. Hidrokarbon oluşumu için en önemli zincir büyüme mekanizması, CH_2 ekleme ile gerçekleşen yüzey karbür mekanizmasıdır [35]. Katalitik yüzeyde metilen varlığı izotopik tekniklerle Fe/ Al_2O_3 için tanımlanmıştır [39]. Bu nedenle metilen oluşumu daha detaylı incelenmiştir. Hidrojen iki serbest katalitik merkezde atomik olarak ayrışarak yada ayrışmadan moleküler olarak adsorbe olmaktadır. CO aktif merkez üzerinde moleküler olarak adsorbe olmaktadır. Adsorbe olan CO ikinci adımda C ve O atomlarına ayrışmaktadır. Yüzey karbonu yüzeydeki atomik veya moleküler hidrojen ile tepkimeye girerek katalitik yüzeyde CH_x bileşikler oluşmaktadır. Yüzeydeki atomik oksijen, geri

dönülmez ve hızlı bir şekilde ardışık hidrojenasyon tepkimesi ile veya moleküler hidrojen ile yüzeyden alınmaktadır (eşitlik 1.13-1.22) [35].



Başka bir olası mekanizma, karbon monoksitin moleküler olarak adsorbe olmasıyla başlamakta ve yüzeydeki atomic hidrojen atomlarının yardımıyla enolik oluşumu üzerinden yüzey karbon bileşikleri oluşmaktadır. Moleküler hidrojen ile de benzer şekilde yüzey CH_2 bileşiklerinin oluşması mümkündür (eşitlik 1.23-1.26) [35].



Yukarıda verilen elementel tepkimelere dayalı olarak G. P. van der Laan ve A. Beenackers tarafından, Çizelge 1.5’de verildiği üzere, dört farklı mekanizma önerilmiştir [35].

Çizelge 1.5 : Van der Lan modelindeki FT sentezi için temel tepkimeler^a [35].

Model	No.	Temel tepkimeler
FT-I	1	$\text{CO} + s_1 \leftrightarrow \text{COs}_1$
	2	$\text{COs}_1 + s_1 \leftrightarrow \text{Cs}_1 + \text{Os}_1$
	3	$\text{Cs}_1 + \text{Hs}_1 \leftrightarrow \text{CHs}_1 + s_1$
	4	$\text{CHs}_1 + \text{Hs}_1 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{s}_1 + s_1$
	5	$\text{Os}_1 + \text{Hs}_1 \rightarrow \text{HOs}_1 + s_1$
	6	$\text{HOs}_1 + \text{Hs}_1 \rightarrow \text{H}_2\text{Os}_1 + s_1$
	7	$\text{H}_2\text{O} + s_1 \leftrightarrow \text{H}_2\text{Os}_1$
	8	$\text{H}_2 + 2s_1 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{s}_1$
FT-II	1	$\text{CO} + s_1 \leftrightarrow \text{COs}_1$
	2	$\text{COs}_1 + s_1 \leftrightarrow \text{Cs}_1 + \text{Os}_1$
	3	$\text{Cs}_1 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{s}_1$
	4	$\text{Os}_1 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{Os}_1$
	5	$\text{H}_2\text{O} + s_1 \leftrightarrow \text{H}_2\text{Os}_1$
FT-III	1	$\text{COs}_1 + s_1 \leftrightarrow \text{Cs}_1 + \text{Os}_1$
	2	$\text{COs}_1 + \text{Hs}_1 \leftrightarrow \text{HCOs}_1 + s_1$
	3	$\text{HCOs}_1 + \text{Hs}_1 \leftrightarrow \text{Cs}_1 + \text{H}_2\text{Os}_1$
	4	$\text{Cs}_1 + \text{Hs}_1 \leftrightarrow \text{CHs}_1 + s_1$
	5	$\text{CHs}_1 + \text{Hs}_1 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{s}_1 + s_1$
	6	$\text{H}_2 + 2s_1 \leftrightarrow \text{Hs}_1$
	7	$\text{H}_2\text{O} + s_1 \leftrightarrow \text{H}_2\text{Os}_1$
FT-IV	1	$\text{CO} + s_1 \leftrightarrow \text{Cs}_1 + \text{Os}_1$
	2	$\text{COs}_1 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{COs}_1$
	3	$\text{H}_2\text{COs}_1 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{s}_1 + \text{H}_2\text{O}$
	4	$\text{H}_2\text{O} + s_1 \leftrightarrow \text{H}_2\text{Os}_1$

^a Denge sabiti, örneğin FT-II için $K_1 = \theta_{\text{COs}_1} / P_{\text{CO}} \theta_{s_1}$

Tepkime hız ifadeleri, LHHW yaklaşımı ile çıkarılmıştır. Aşağıda verilen varsayımlar dikkate alınmıştır:

1. Metilen monomeri (CH_2) verecek CO tüketimi için tepkime yolu, bir adet geri dönüşsüz hız sınırlayıcı adım içermektedir.
2. Katalizör yüzeyinde tüm ara ürünler, kararlı hal derişimlərındadır.

3. Hidrokarbon oluşumuna aktif olan aktif merkezler tekdüze ve homojen dağılmıştır.
4. Hidrojen ve karbon monoksitin başlangıç adsorpsiyonu, gaz faz derişimleri ile yarı-dengededir.
5. Yüzeyde oluşan su, CO ayrışmasından sonra geri dönülmez olarak yüzeyden ayrılmaktadır.
6. CO katalitik yüzeye H₂'den daha kuvvetli adsorbe olmaktadır. Bunun bir sınucu olarak yüzeydeki CO derişimu veya CO ayrışması H₂'e göre daha yüksektir.
7. H₂O yüzeye kuvetli bir şekilde adsorbe olmakta ve FT tepkime hızını engellemektedir.

Bu varsayımlara bağılı olarak G. P. van der Laan ve A. Beenackers tarafından, Çizelge 1.6'da verildiğı üzere, yedi farklı kinetik model önerilmiştir [35].

Çizelge 1.6 : FT sentezi için tepkime hız ifadeleri [35].

Model	Kinetik denklemler
FT-I3	$kP_{CO}^{1/2}P_{H_2}^{1/2}/(1 + aP_{CO}^{1/2} + bP_{H_2O})^2$
FT-I4	$kP_{CO}^{1/2}P_{H_2}^{3/4}/(1 + aP_{CO}^{1/2}P_{H_2}^{-1/4} + bP_{H_2O})^2$
FT-II3	$kP_{CO}^{1/2}P_{H_2}/(1 + aP_{CO}^{1/2} + bP_{H_2O})$
FT-III2	$kP_{CO}P_{H_2}^{1/2}/(1 + aP_{CO} + bP_{H_2O})^2$
FT-III3	$kP_{CO}P_{H_2}/(1 + aP_{CO} + bP_{H_2O})^2$
FT-IV2	$kP_{CO}P_{H_2}/(1 + aP_{CO} + bP_{H_2O})$
FT-IV3	$kP_{CO}P_{H_2}^2/(1 + aP_{CO} + bP_{H_2O})$

Kinetik ifadelerin türetilmesi FT-II3 modeli için gösterilecektir. Hız sınırlayıcı adım için tepkime hızı aşağıdaki gibidir (eşitlik 1.27):

$$R_{FT-II3} = k_3\theta_{Cs_1}P_{H_2} = k_4\theta_{Os_1}P_{H_2} \text{ (mol kg}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)} \quad (1.27)$$

Yüzey karbon mol kesri, aktif merkez dengesinden çıkarılmaktadır (eşitlik 1.28-1.30):

$$K_1 = \frac{\theta_{COs_1}}{P_{CO}\theta_{s_1}} \quad (1.28)$$

$$K_2 = \frac{\theta_{Cs_1} \theta_{Os_1}}{\theta_{COs_1} \theta_{s_1}} \quad (1.29)$$

$$\theta_{Cs_1} = \frac{k_4}{k_3} \theta_{Os_1} = \left(\frac{K_1 K_2 k_4}{k_3} \right)^{1/2} P_{CO}^{1/2} \theta_{s_1} \quad (1.30)$$

Varsayım 6 ve 7'den yüzey karbonu ve su, toplam aktif merkezlerin büyük bir kısmını kaplamaktadır. Buradan aktif merkez dengesi (eşitlik 1.31):

$$\theta_{s_1} + \theta_{Cs_1} + \theta_{H_2O_{s_1}} = 1 \quad (1.31)$$

Yüzey karbon mol kesrinin ($R_{FT-II3} = \dots$) yerine konulmasıyla, aşağıda verilen tepkime hız ifadesine ulaşılmaktadır (eşitlik 1.32).

$$R_{FT-II3} = \frac{(k_3 k_4 K_1 K_2)^{1/2} P_{CO}^{1/2} P_{H_2}}{1 + (K_1 K_2 k_4 / k_3)^{1/2} P_{CO}^{1/2} + K_5 P_{H_2O}} \quad (1.32)$$

Çizelge 1.7'de kinetik ve adsorpsiyon parametreleri görülmektedir.

Çizelge 1.7 : Van der Lan FT kinetik modeli için parametreler [35].

Model	$k(x)$ ($\text{mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1} \text{MPa}^x$)	a	b (MPa^{-1})
FT-I3	$(k_3 k_5 K_1 K_2 K_8)^{1/2} (-1)$	$(K_1 K_2 k_5 / k_3)^{1/2} (\text{MPa}^{-1/2})$	K_7
FT-I4	$(k_4 k_5 K_1 K_2 K_3)^{1/2} K_8^{3/4} (-5/4)$	$(K_1 K_2 K_3 K_8^{1/2} k_5 / k_4)^{1/2} (\text{MPa}^{-1/4})$	K_7
FT-II3	$(k_3 k_4 K_1 K_2)^{1/2} (-3/2)$	$(k_4 K_1 K_2 / k_3)^{1/2} (\text{MPa}^{-1/2})$	K_5
FT-III2	$k_2 K_1 K_6^{1/2} (-3/2)$	$K_1 (\text{MPa}^{-1})$	K_7
FT-III3	$k_3 K_1 K_2 K_6 (-2)$	$K_1 (\text{MPa}^{-1})$	K_7
FT-IV2	$k_2 K_1 (-2)$	$K_1 (\text{MPa}^{-1})$	K_4
FT-IV3	$k_3 K_1 K_2 (-3)$	$K_1 (\text{MPa}^{-1})$	K_4

Genel olarak FT tepkime hızı H_2 kısmi basıncı ile artmakta ve su buharı kısmi basıncı ile azalmaktadır. Demir katalizörler için çıkarılan LHHW tipi kinetik ifadeleri, hız sınırlayıcı adım olarak monomer oluşumuna (CH_x) dayanmaktadır. Kobalt için çıkarılan kinetik ifadeler ise demir için çıkarılan kinetik ifadelerden farklı bir formda

olup, bu kinetik ifadeler çift merkezli bir yüzey tepkimesini içeren hız belirleyici bir adıma dayanmaktadır. Bu nedenle kinetik ifade ikinci dereceden bir payda içermektedir. Ayrıca kobalt katalizörleri için su buharının inhibisyon etkisini gösteren terimler lietartürde raporlanmamıştır. Kobalt katalizörlerinin su gaz dönüşüm tepkime aktiviteleri demir katalizörlere göre çok düşük olduğundan CO₂ oluşumu genelde gözlemlenmemektedir. Bu nedenle kobalt katalizörleri için su gaz dönüşüm tepkime mekanizmalarının toplam FTS hız ifadesinde dikkate alınmasına gerek duyulmamaktadır. Kinetik hız ifadelerinin aktif merkez dengesi için başvuru varsayımlar, benzer matematiksel ifadeler vermektedir. Mevcut FT kinetik modellerinin mekanik etkileri Çizelge 1.8 ve Çizelge 1.9’da verilmektedir. Birbirinden tamamen farklı iki mekanizmanın aynı tepkime hızı ifadelerine yol açtığı görülmektedir.

Çizelge 1.8 : Sentez gazının tüketim hızı için genel tepkime hız ifadeleri^a [35].

	Kinetik ifade	Mekanik çıkarımlar
(a)	kP_{H_2}	FT-II3 ($b = 0, aP_{CO} \gg 1$) FT-IV2 ($b = 0, aP_{CO} \gg 1$)
(b)	$kP_{H_2}^a P_{CO}^b$	-
(c)	$kP_{H_2} P_{CO} / (P_{CO} + KP_{H_2O})$	FT-IV2 (P_{H_2O} ve $aP_{CO} \gg 1$)
(d)	$kP_{H_2}^2 P_{CO} / (P_{CO} P_{H_2} + KP_{H_2O})$	FT-II3 (çift yönlü su oluşum tepkimesi)
(e)	$kP_{H_2}^2 P_{CO} / (1 + aP_{CO} P_{H_2}^2)$	-
(f)	$kP_{H_2}^2 P_{CO} / (P_{CO} + KP_{CO_2})$	FT-IV2 ($aP_{CO} \gg 1$ ve CO ₂ engellenmesi)
(g)	$kP_{H_2}^2 P_{CO} / (P_{CO} + K_1 P_{H_2O} + K_2 P_{CO_2})$	FT-IV2 ($aP_{CO} \gg 1$, CO ₂ ve H ₂ O engellenmesi)
(h)	$kP_{H_2}^{1/2} P_{CO}^{1/2} / (1 + K_1 P_{CO}^{1/2} + K_2 P_{H_2}^{1/2})^2$	FT-I3 (H ₂ engellenmesi, $bH_2O = 0$)
(i)	$kP_{CO} P_{H_2}^{1/2} / (1 + K_1 P_{CO} + K_2 P_{H_2}^{1/2})^2$	FT-III2 (H ₂ engellenmesi, $bH_2O = 0$)
(j)	$kP_{CO} P_{H_2} / (1 + KP_{CO})^2$	FT-III3 ($bH_2O = 0$)

^aDeneyisel koşullar için bir sonraki çizelgeye bakın.

Çizelge 1.9 : FTS için kobalt ve demir katalizörleri üzerinde kinetik çalışmalar [35].

Katalizör	Reaktör	T (°C)	P (Mpa)	H ₂ /CO _{feed}	Hız denklemleri	Ea (k ₀) (kJ/mol)	Ea (K) (kJ/mol)
Erimiş Fe/K Çöktürülmüş	Sabit yatak	225-265	1,0-1,8	1,2-7,2	(a)	71	-
Fe/K/Cu Çöktürülmüş	Bulamaç	235-265	1,5-3,0	0,6-1,0	(a)	86	-
Fe/K/Cu	Bulamaç	250	1,5-3,0	0,6-1,0	(c)	-	-
Fe	Sabit yatak	-	-	-	(c)	-	-
Erimiş Fe/K	Sabit yatak	250-315	2,0	2,0	(c)	85	-9
Erimiş Fe	Bulamaç	232-263	0,4-1,5	0,5-1,8	(d)	83	-100
Çöktürülmüş Fe	Bulamaç	220-260	1,0	0,5-0,6	(f)	103	0
Çöktürülmüş Fe	Bulamaç	220-280	0,5-1,2	0,5-3,5	(c)	89	-
Erimiş Fe	Bulamaç	210-270	0,5-5,5	0,5-3,5	(f)	81	-
Co/Kieselguhr	Gradyansız	190	0,2-1,5	0,5-8,3	(h,i)	-	-
Co/MgO/SiO ₂	Bulamaç	220-240	1,5-3,5	1,5-3,5	(j)	-	-
Co/Zr/SiO ₂	Bulamaç	220-280	2,1	0,5-2,0	(d)	97	-
Çöktürülmüş							
Fe/K/Cu	Gradyansız	230-264	1,0-2,6	1,1-2,4	(d)	56	62
Çöktürülmüş							
Fe/K/Cu	Gradyansız	230-264	1,0-2,6	1,1-2,4	(c)	56	60
Çöktürülmüş Fe	Bulamaç	220-260	-	0,5-0,8	(f)	105	0
Çöktürülmüş Fe	Bulamaç	220-260	-	0,8-2,0	(c)	80	55

1.12 Su-Gaz Dönüşüm Tepkime Mekanizması ve Kinetiği

Literatürde su gaz dönüşüm tepkimesi için çeşitli mekanizmalar önerilmektedir. Bu çalışmalarda destekli metal katalizörler üzerinde su gaz dönüşüm tepkimesinin format ara ürünlerinin üzerinden ilerlediği değerlendirilmektedir [35, 37]. Format ara ürünü (HCOO*), yüzeye adsorbe veya gaz fazda CO₂ vermektedir. Rethwisch and Dumesic, destek malzemesi içermeyen magnetit katalizörler üzerinde su gaz dönüşüm tepkimesinin doğrudan oksidasyon mekanizması ile ilerlediğini, destekli demir katalizörler üzerinde ise format bileşikler üzerinden tepkimesinin gerçekleştiğini önermektedir.

LHHW tipi kinetik ifadelerin türetilmesi için çeşitli kabuller yapılmaktadır:

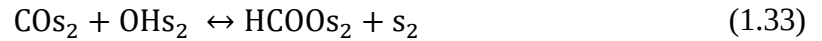
- Adsorbe bileşikler kararlı haldedir.
- Elementel tepkimeler dizisinde ve tüm deneysel koşul aralığında hız belirleyici adım taktır.
- Ara ürünlerin yüzey derişimleri ihmal edilebilir.

- Su gaz dönüşüm (SGD) için aktif merkezler (tip 2), hidrokarbon oluşumu tepkimeleri için kullanılan aktif merkezlerden (tip 2) farklıdır.
- Hız belirleyici adım, adsorbe iki yüzey bileşiği arasındaki çift aktif merkez üzerinde gerçekleşen temel tepkimedir.
- Tepkimeye girenlerin adsorpsiyonu ve ürünlerin desorpsiyonu dengededir.

Çizelge 1.10 : SGD tepkimesi için temel tepkimeler [35].

Model	No.	Temel tepkimeler
WGS-I	1	$\text{CO} + \text{s}_2 \leftrightarrow \text{COs}_2$
	2	$\text{CO}_2 + \text{s}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2\text{s}_2$
	3	$\text{H}_2\text{O} + \text{s}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{Os}_2$
	4	$\text{H}_2 + \text{s}_2 \leftrightarrow 2\text{Hs}_2$
	5	$\text{COs}_2 + \text{H}_2\text{Os}_2 \leftrightarrow \text{HCOOs}_2 + \text{Hs}_2$
	6	$\text{HCOOs}_2 + \text{s}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{s}_2 + \text{CO}_2\text{s}_2$
WGS-II	1	$\text{CO} + \text{s}_2 \leftrightarrow \text{COs}_2$
	2	$\text{CO}_2 + \text{s}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2\text{s}_2$
	3	$\text{H}_2\text{O} + \text{s}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{Os}_2$
	4	$\text{H}_2\text{Os}_2 + \text{s}_2 \leftrightarrow \text{OHs}_2 + \text{Hs}_2$
	5	$\text{H}_2 + \text{s}_2 \leftrightarrow 2\text{Hs}_2$
	6	$\text{COs}_2 + \text{OHs}_2 \leftrightarrow \text{HCOOs}_2 + \text{D}$
	7	$\text{HCOOs}_2 + \text{s}_2 \leftrightarrow \text{Hs}_2 + \text{CO}_2\text{s}_2$

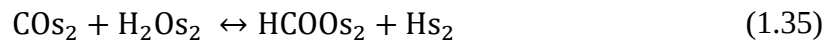
Verilen bu varsayımlar çerçevesinde iki hız sınırlayıcı adım mümkündür. WGS-II mekanizmasında hız sınırlayıcı adım, yüzey format bileşiğine aittir (eşitlik 1.33).



Burada hidroksil bileşiği, suyun ayrışmasıyla oluşmaktadır (eşitlik 1.34).



WGS(I) mekanizmasında da hız sınırlayıcı adım yüzey format bileşiğinin oluşumudur (eşitlik 1.35).



Format mekanizmalarına ve verilen kabullere göre elde edilen iki kinetik hız ifadesi Çizelge 1.11’de verilmektedir:

Çizelge 1.11 : SGD tepkimesi için önerilen hız ifadeleri [35].

Model	Kinetik ifade	Kalan yüzey bileşikleri
WGS-I5	$k_w = (P_{CO}P_{H_2O} - P_{CO_2}P_{H_2}/K_p)/(1 + K_1P_{CO} + K_3P_{H_2O})^2$ $k_w = k_5K_1K_3 \text{ (mol kg}^{-1}\text{s}^{-1}\text{MPa}^{-2}\text{)}$	s ₂ , COs ₂ , H ₂ Os ₂
WGS-II6	$k_w = (P_{CO}P_{H_2O}/P_{H_2}^{1/2} - P_{CO_2}P_{H_2}^{1/2}/K_p)/(1 + K_1P_{CO} + K_3P_{H_2O})^2$ $k_w = k_5K_1K_3K_4K_5^{-1/2} \text{ (mol kg}^{-1}\text{s}^{-1}\text{MPa}^{-1.5}\text{)}$	s ₂ , COs ₂ , H ₂ Os ₂

Kinetik ifadelerden görüleceği üzere H₂ ve CO₂ adsorpsiyonları ihmal edilmektedir. Bu durumda yüzey aktif merkez dengesi aşağıdaki gibidir (eşitlik 1.36).

$$\theta_{s_2} + \theta_{H_2Os_2} + \theta_{COs_2} = 1 \quad (1.36)$$

Su gaz dönüşüm tepkimesinin bir denge tepkimesi olduğu dikkate alınmalıdır. Su gaz dönüşüm tepkimesinin denge sabitinin sıcaklığa bağlı ifadesi, K_p aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (eşitlik 1.37).

$$\log K_p = \log \left(\frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{P_{H_2O}P_{CO}} \right)_{\text{denge}} = \left(\frac{2073}{T} - 2,029 \right) \quad (1.37)$$

SGD tepkimesinin FTS koşulları için çıkarılan ifadeleri Çizelge 1.12’de verilmektedir:

Çizelge 1.12 : SGD tepkimesinin demir katalizörü üzerinde gerçekleştirilen kinetik çalışmaların özeti [35].

Kinetik ifade	E _A (k _w) (kJ/mol)
$R_{CO_2} = k_w(P_{H_2O}P_{CO} - P_{CO_2}P_{H_2}/K_p)$	-
$R_{CO_2} = k_wP_{CO}$	124
$R_{CO_2} = k_w(P_{H_2O}P_{CO} - P_{CO_2}P_{H_2}^{1/2}/K_p) / (1 + aP_{H_2O}/P_{H_2}^{1/2})^2$	27,7
$R_{CO_2} = k_w(P_{H_2O}P_{CO} - P_{CO_2}P_{H_2}/K_p) / (P_{CO}P_{H_2} + aP_{H_2O})$	88
$R_{CO_2} = k_w(P_{H_2O}P_{CO} - P_{CO_2}P_{H_2}/K_p) / (P_{CO} + aP_{H_2O} + bP_{CO_2})$	125

2. FISCHER-TROPSCH SENTEZ REAKSİYONUNUN MODELLENMESİ

2.1 Van der Laan ve Beenackers Tarafından Gerçekleştirilen Fischer-Tropsch Sentez Tepkimesi Modelleme Çalışmaları

Van der Laan ve Beenackers tarafından gerçekleştirilen modelleme çalışmalarında kinetik modeller deneysel olarak elde edilecek verileri gerektirmektedir. Özellikle tepkime boyunca gazların mol kesirleri (y_{CO} , y_{CO_2} , y_{H_2} , y_{H_2O}), gaz akış hızı/katalizör ağırlığı ($\Phi_{v,0}/W$), toplam basınç (P), başlangıç H_2 ve CO mol kesirleri ($y_{H_2,0}$, $y_{CO,0}$) belirlenmelidir. FTS tepkimesi için fugasite katsayıları $1\pm0,05$ olup, ideal gaz davranışı kabul edilmektedir. Kinetik eşitlikler, su gaz dönüşüm tepkime dengesiinden bağımsız olarak toplam sentez gazı tüketimine veya hidrokarbon ürünlere dönüşen CO tüketim hızına bağlıdır. Sentez gazı tüketim hızı, FT tepkime tüketim hızından tepkime stokiyometrisi kadar farklılık göstermektedir. H_2 ve CO için tepkime hızları aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır (eşitlik 2.1) [35]:

$$-R_i = \frac{y_i^{giris} \Phi_{v,0}^{giris} - y_i \Phi_{v,0}}{W} \frac{P_0}{RT_0} \quad (2.1)$$

Formülde y_i^{giris} ve y_i , reaktör besleme ve ürün akımındaki i bileşeninin mol kesirlerine, P_0 ve T_0 normal şartlardaki 0,1013 MPa basınç ve 273 K sıcaklığa karşılık gelmektedir. W , katalizör ağırlığı ve $\Phi_{v,0}$ normal şartlarda reaktör çıkışındaki hacimsel debiyi göstermektedir. İdeal gaz kabulü ile reaktör boyunca kütle dengesiinden CO_2 oluşum tepkime hızı eşitlik 2.2'deki gibi hesaplanmaktadır [35]:

$$R_{CO_2} = R_{SGD} = y_{CO_2} \frac{\Phi_{v,0}}{W} \frac{P_0}{RT_0} \quad (2.2)$$

Model parametreleri, deneysel verileri kullanarak ve Levenberg-Marquardt metodu ile aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır (eşitlik 2.3) [35]:

$$\chi^2 = \sum_i \left(\frac{R_i^{deneysel} - R_i^{model}}{\sigma_i^2} \right)^2 \quad (2.3)$$

χ^2 eniyileme fonksiyonudur. Burada σ deneysel seçiciliklerin kısmi varyansı ve i , FT ve su gaz sönüşüm tepkime hızıdır. Tepkime hızlarının deneysel yanlışlıkları aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır (eşitlik 2.4) [35]:

$$\sigma_i^2 = 0,05 R_i^{deneysel} \quad (2.4)$$

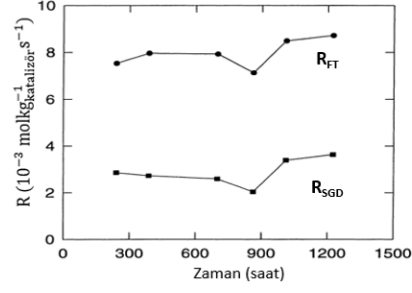
Kinetik modellerin bağıl hatası aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır (eşitlik 2.5) [35]:

$$S_{bağıl} = \left(\sum_i^n \left(\frac{R_i^{deneysel} - R_i^{model}}{R_i^{deneysel}} \right)^2 \frac{1}{n - m} \right)^{1/2} \times 100 \quad (2.5)$$

n , veri sayısı ve m optimize edilen parametre sayısıdır. Varyans, deneysel yanlışlıklar ve kinetik modelin uyum eksikliğinden kaynaklanmaktadır. Tahmin edilen model parametreleri üzerindeki güven limitleri, %95 güven seviyesinde hesaplanmaktadır. Negatif adsorpsiyon katsayıları veren hız modelleri hariç tutulmaktadır. Ayrıca, adsorbe edilen türlerin yüzey bileşimleri gerçekçi olmalı ve model ile deney arasındaki artıklar normal olarak sıfır ortalama ile dağılmalıdır [35].

Van der Laan ve Beenackers tarafından gerçekleştirilen modelleme çalışmalarında FTS tepkime kinetiği, çöktürme yöntemi ile hazırlanan ticari bir demir katalizör üzerinde ve dönen sepet tipi reaktör kullanılarak ölçülmüştür. Kinetik hesaplamalar için gerçekleştirilen deneyler ve deneylerde ölçülen H_2 , CO, CO_2 ve H_2O derişimleri Çizelge 2.1’de verilmektedir [35].

100 saatlik bir başlangıç periyodundan sonra, aşağı yukarı kararlı bir durum elde edilmiştir. Katalizör aktivitesinin, hidrokarbon ürünlerine tepkime hızının (R_{FT}) ve su gaz dönüşüm hızının (R_{WGS}), 1200 saatin üzerinde çok fazla değişmediği gözlemlenmiştir (Şekil 2.1) [35].



Şekil 2.1 : Deaktivasyonun katalizör aktivitesine etkisi [35] .

Çizelge 2.1 : Van der Laan makalesindeki deneysel sonuçlar (T = 523 K) [35].

Sıra	Zaman (saat)	P (MPa)	F	$\phi_{v,0}^{giris}$ / W	$\phi_{v,0}/W$	y _i				
							H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O
1	240	1,5	2	1,5	1,19	0,584	0,226	0,0537	0,0880	
2	265	1,2	0,5	1,0	0,73	0,245	0,500	0,0978	0,0239	
3	292	1,6	1	1,0	0,68	0,397	0,274	0,157	0,0537	
4	313	2,4	2	1,0	0,75	0,621	0,139	0,103	0,0582	
5	361	4,0	4	1,0	0,79	0,771	0,037	0,0341	0,0702	
6	387	1,5	2	1,5	1,23	0,623	0,213	0,0498	0,0407	
7	410	2,0	4	1,0	0,81	0,767	0,073	0,0473	0,0453	
8	1450	3,2	1	1,0	0,64	0,317	0,277	0,170	0,081	
9	496	3,0	0,5	1,0	0,69	0,194	0,489	0,159	0,041	
10	552	2,4	2	0,5	0,34	0,581	0,09	0,1304	0,0569	
11	581	2,4	2	2,0	1,65	0,653	0,191	0,0585	0,0599	
12	622	2,4	2	1,5	1,14	0,599	0,170	0,0739	0,0648	
13	653	1,5	2	1,5	1,24	0,625	0,188	0,0644	0,0502	
14	862	1,5	2	1,5	1,27	0,634	0,233	0,0359	0,0352	
15	889	1,2	2	0,5	0,40	0,624	0,154	0,0912	0,0383	
16	914	1,2	2	2,0	1,80	0,641	0,247	0,0255	0,0205	
17	961	2,4	0,5	2,0	1,65	0,250	0,541	0,0635	0,0251	
18	982	2,4	0,5	0,5	0,35	0,169	0,439	0,222	0,052	
19	1011	1,5	2	1,5	1,21	0,630	0,194	0,0626	0,0406	
20	1080	1,2	0,5	2,0	1,70	0,275	0,547	0,0392	0,0117	
21	1101	1,2	2	0,5	0,38	0,586	0,117	0,124	0,0255	
22	1151	2,0	0,25	1,0	0,81	0,115	0,657	0,0648	0,0072	
23	1177	0,8	1	1,0	0,80	0,423	0,339	0,0919	0,0298	
24	1224	1,5	2	1,5	1,19	0,622	0,188	0,0682	0,0537	

$$*W = (10^{-3} Nm^3 kg_{kat}^{-1} s^{-1})$$

Fischer-Tropsch kinetik ifadelerinin araştırıldığı ilk çalışmalarda, aktif merkez dengesinde maksimum iki adsorbe tür varsayımı üzerinden gerçekleştirilmiştir, bunlar aşağıdaki denklikler şeklinde ifade edilmektedir (eşitlik 2.6 ve 2.7).

$$\theta_{s_1} + (\theta_{Cs_1} \text{ veya } \theta_{Cos_1}) + \theta_{H_2Os_1} = 1 \quad (2.6)$$

$$(\theta_{Cs_1} \text{ veya } \theta_{Cos_1}) + \theta_{H_2O} = 1 \quad (2.7)$$

Karbür mekanizmasına (FT-I, FT-II) dayalı modeller için karbidik türler yüzey karbonudur (θ_{CS1}) ve CO ayrışması ile oluşmaktadır. FT-III ve FT-IV modelleri, moleküler olarak (assosiye) adsorbe CO türlerini (θ_{COS1}) temel almaktadır. Çizelge 1.7’de verilen 7 kinetik eşitlik, denklem 2.6 ve 2.7 kullanılarak ve aktif merkez dengesinden doğrusal olmayan eniyileme ile çözümlendirilmiştir. Çizelge 2.2, kinetik modellerin sonuçlarını görece değişiklik ve sıralamalarıyla birlikte göstermektedir [35].

Çizelge 2.2 : FT kinetik model taraması^a [35].

Model	Sbağıl	Sıralama	Yorumlar
FT-I3	63,7	6	
FT-I4	65,9	9	
FT-II3	45,2	5	
FT-III2	30,0	2	
FT-III2	64,4	8	
FT-III3	30,9	3	
FT-III3	63,8	7	
FT-IV2	29,6	1	
FT-IV2	32,4	4	
FT-IV3	-		a < 0

Çizelge 2.3’de görüldüğü üzere dört model, deneysel FT tepkime hızlarını %35’ten daha az bir görece varyans ve en fazla üç optimize edilmiş parametre ile tanımlamaktadır.

Kinetik modellerin doğruluğundaki farklılıkların istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını araştırmak için Bartlett testi uygulanmıştır. Bartlett testi, hesaplanan kritik X^2_c değerlerini tablonan X^2_t değerleri ile karşılaştırmaktadır. X^2_c değeri, tablonan değeri aşarsa en büyük sapma gösteren model rededilmekte ve X^2_c değeri tekrar hesaplanmaktadır. Hesaplamalara X^2_c değeri, tablonan değer altında kalana kadar devam etmektedir. H-1 serbestlik derecesi için X^2_c değerleri ile X^2_t değerlerini karşılaştırmaktadır. Bartlett testi beş modelin (H=5) testi geçtiğini ve istatistiksel olarak ayırtedilemez olduğunu göstermiştir. Bu modeller, başarı sırasına göre, FT-IV2, FT-III2, FT-III3, FT-IV ve FT-II3’tür. FT-II3 en iyi model listesinden çıkarılmıştır çünkü bu modelin optimize parametreleri gerçekçi değildir ve model yalnızca büyük relative varyans nedeniyle Bartlett testini geçmiştir [35]. Kalan üç kinetik ifadenin (FT-III2,

FT-III3 ve FT-IV2) tümü birleşik enol/karbür mekanizmasına dayalıdır. Denklemlerin matematiksel formu çok benzerdir ve zor bir ayırım olduğunu gösterir.

FT-IV2 ve FT-IV2 modellerinin aktif merkez dengeleri çok az değişmektedir. Bu nedenle iki model arasında en yüksek relatif varyanslı olanı, FT-IV2 geçerli model listesinden çıkarılmıştır.

Çizelge 2.3 : Bartlett'in FT modelleri için uyguladığı test sonuçları^a [35].

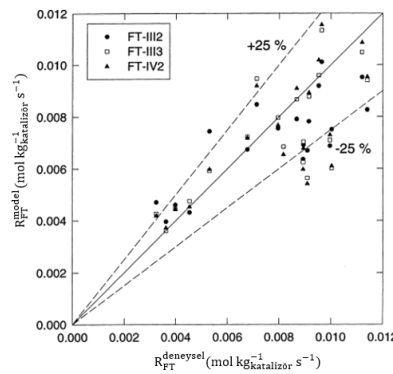
H ^b	χ_c^2	χ_t^2
9	42,2	15,5
8	38,2	14,1
7	32,6	12,6
6	23,6	11,1
5	6,03	9,49
4	0,206	7,81
3	0,040	5,99
2	0,0037	3,84

^a χ_c^2 : Bartlett testine göre kritik; χ_t^2 : referensa bak.

^b H: ele alınan model numarası

Kalan üç modelde dört deneyin modelle uyumsuz olduğu görülmüştür. Geri kalan modeller, 20 deneysel tepkime hızından oluşan azaltılmış veri seti ile yeniden fit edilmiştir. Çizelge 2.4, bu üç modeldeki parametrelerin optimize edilmiş değerlerini vermektedir: FT-III2, FT-III3, FT-IV2 [35].

Kalan üç kinetik ifadenin (FT-III2, FT-III3 ve FT-IV2) tümü birleşik enol/karbür mekanizmasına dayalı olup, denklemlerin matematiksel formu çok benzerdir ve zor bir ayırım olduğunu göstermektedir. Şekil 2.2'de bu üç modelin deneysel ve hesaplanmış tepkime hızları karşılaştırılmaktadır [35].



Şekil 2.2 : FT tepkime hızlarının deneysel ve model değerlerine ait pariti şekli [35].

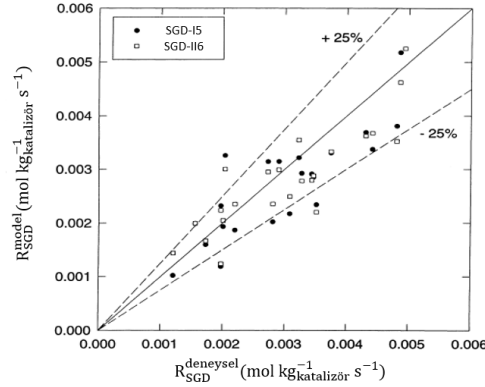
Çizelge 2.4 : FT ve SGD kinetik modelleri için hesaplanan parametreler [35].

Parametre	Birim	Tahmin
WGS-I5 (S _{bağıl} %21)		
k_w	$\text{mol kg}^{-1}\text{s}^{-1}\text{MPa}^{-2}$	$1,77 \mp 0,04$
K_1	MPa^{-1}	$2,10 \mp 0,04$
K_3	MPa^{-1}	$24,19 \mp 3,14$
WGS-II6 (S _{bağıl} %21,5)		
k_w	$\text{mol kg}^{-1}\text{s}^{-1}\text{MPa}^{-1,5}$	$1,13 \mp 0,01$
K_1	MPa^{-1}	$2,78 \mp 0,04$
K_3	MPa^{-1}	$12,27 \mp 0,94$
WGS-III2 (S _{bağıl} %23,7)		
k	$\text{mol kg}^{-1}\text{s}^{-1}\text{MPa}^{-2}$	$0,0488 \mp 0,0049$
a	MPa^{-1}	$0,563 \mp 0,094$
b	MPa^{-1}	$4,05 \mp 0,77$
WGS-III3 (S _{bağıl} %22,4)		
k	$\text{mol kg}^{-1}\text{s}^{-1}\text{MPa}^{-1,5}$	$0,0556 \mp 0,0056$
a	MPa^{-1}	$0,125 \mp 0,069$
b	MPa^{-1}	$7,00 \mp 0,87$
WGS-IV2 (S _{bağıl} %22,7)		
k	$\text{mol kg}^{-1}\text{s}^{-1}\text{MPa}^{-2}$	$0,0779 \mp 0,0157$
a	MPa^{-1}	$0,536 \mp 0,333$
b	MPa^{-1}	$32,27 \mp 8,69$

Kinetik ifade FT-IV2, demir katalizörler için çeşitli literatür modellerine benzerdir. Bu modellenen hız sınırlayıcı adım, ayrışmadan adsorbe olan CO ve gaz faz H₂ arasında tek aktif merkez üzerinde gerçekleşen tepkimedir. Literatürdeki modellerle optimize FT-IV2 modeli arasındaki ana fark FT-IV2 için önemli sayıda serbest aktif merkez sayılarıdır [35]. G.P. van der Laan ve A.A.C.M. Beenackers tarafından gerçekleştirilen bu modelleme çalışmasında FT-III2 ve FT-III3 kinetik ifadeleri de deneysel verileri doğru bir şekilde tanımlamaktadır. Bu modeller birleşik enol/karbür mekanizmasından geliştirilmiştir. Hız sınırlayıcı adım moleküler olarak adsorbe olan CO ile atomik olarak adsorbe olan H₂ (FT-III2) arasında ve adsorbe formil ile atomik olarak adsorbe olan H₂ arasında gerçekleşen çift aktif merkezli yüzey tepkimesidir.

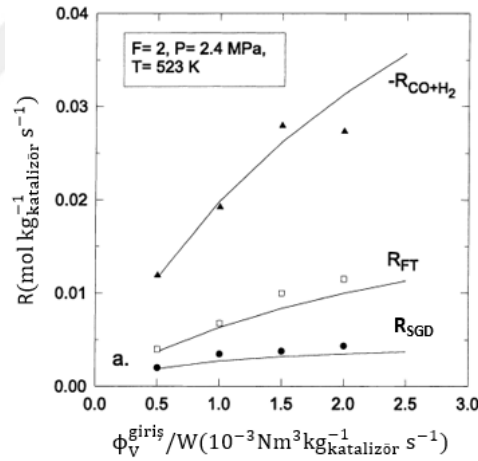
G.P. van der Laan ve A.A.C.M. Beenackers'in çalışmasında SGD tepkime hızı, kinetik ifadelerle optimize edilmiştir. WGS-I5 ve WGS-II6 denklemleri arasındaki yüksek derecede benzerlik nedeniyle, göreceli varyanslar sırasıyla %25,0 ve %23,0 olmak üzere hemen hemen eşittir. Bartlett testi ile bu modeller arasında ayırım yapılamamaktadır.

WGS tepkime hızlarının deneysel ve model değeri arasındaki bir pariti grafiği, Şekil 2.3'te gösterilmektedir. SGD tepkime hızı adsorbe CO ile hidroksil arasında format ara ürünü üzerinden gerçekleşen tepkime ile belirlenmektedir [35].



Şekil 2.3 : SGD tepkime hızlarının deneysel ve model değerlerine ait pariti şekli [35].

Fischer-Tropsch ve su gaz dönüşüm tepkimesinin hem deneysel hem de hesaplanan tepkime hızları, Şekil 2.4'te verilmektedir [35]:

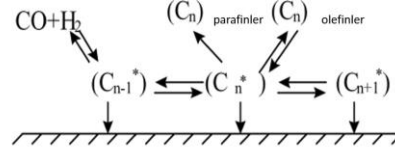


Şekil 2.4 : SGD, FT ve sentez gazının toplam dönüşümü için gaz boşluk hızına karşı tepkime hızları [35].

2.2 Wang vça. Tarafından Gerçekleştirilen Fischer-Tropsch Sentez Tepkimesi Modelleme Çalışmaları

Belirli bir mekanizma temelinde kinetik modellerin geliştirilmesi, genel olarak toplu modeller olan birkaç kinetik modelin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bu modellerde hidrokarbonlar karbon sayılarına göre toplu olarak ele alınmakta ve bazen tüm hidrokarbon ürünler, parafinler ve olefinler olarak iki kısımda değerlendirilmektedir. Bu şekilde yapılan toplu değerlendirmeler tepkime modelini basitleştirmekte ancak,

detaylı ürün dağılımını yansıtmakta zayıf kalmaktadır. FTS seçiciliğini tarif etmek için iki ana yaklaşım bulunmaktadır. Bu yaklaşımlardan biri, yukarıda verildiği üzere Van der Laan ve Beenackers tarafından önerilen model yaklaşımı diğeri ise Lox ve Froment tarafından önerilen yaklaşımdır. Van der Laan modelinde olefin ürünlerin katalitik yüzeye tekrar adsorpsiyonu tepkimeleri, zincir büyüme ve sonlanma kinetikleri ile birleştirilmektedir. Ancak içsel olmayan özellik (yani, çözünürlük sürecinin birleştirilmesi) ve kinetik deneysel koşulların dar aralığı, bu modelin mühendislik uygulamasını sınırlamaktadır. Lox ve Froment modelinde ise FTS katalizörleri ve kinetikleri üzerine daha temel bir yaklaşımda bulunulmasına karşın, seçiciliği önemli ölçüde etkileyen olefin ürünlerin katalitik yüzeye tekrar adsorpsiyonu tepkimelerini yeterince yansıtmamaktadır. C_1 ve C_2^+ bileşiklerinin zincir sonlanma tepkimelerinin eşdeğer olarak değerlendirilmesi de bir belirsizlik getirmektedir. Çünkü literatürde deneysel olarak gözlemlenen beklenenden fazla metan seçiciliğini yansıtmamaktadır. Wang vça.'nın çalışmasında çöktürülmüş Fe-Cu-K katalizörleri üzerinde kapsamlı kinetik veri elde etmeye yönelik deneysel çalışmalar gerçekleştirilerek, olefin yeniden adsorpsiyon olayını dikkate alan ayrıntılı bir mekanik kinetik modeli önerilmiştir. Regresyon hedeflerini düzgün bir şekilde tasarlayarak, nihai en iyi modelin bir yandan ayrıntılı tepkime mekanizmasını göstermesi ve diğeri yandan geleneksel makro kinetiğe indirgenmesi beklenmektedir [40]. FTS genel olarak, tek bir karbon monomerinin kademeli olarak eklenmesi yoluyla ilerleyen bir polimerleşme tepkimesidir. Hidrokarbon ürün dağılımı, yoğunlaşma polimerleri için türetilen ve ASF olarak adlandırılan matematiksel bir ilişki ile tanımlanmaktadır. FTS tepkimelerinde üretilen olefinler, katalizörün yüzeyinde yeniden adsorbe olmakta ve FTS polimerleşme tepkimelerinde tekrar yer almaktadır. Bu durum ASF hidrokarbon dağılımında gözlemlenen sapmanın bir nedenidir. Olefin adsorpsiyonu, β -dehidrojenasyonunu sonlandırarak net hidrokarbon zincir büyüme olasılığını arttırmaktadır. Alken/ CO/H_2 kullanılarak yapılan birçok çalışmada 1-olefinlerin hidrokarbon zincir başlatıcı olarak CH_2 bileşikleriyle birleştiğini ve metan seçiciliğini azaltarak hidrokarbon zincir uzunluğunu arttırdığını göstermektedir. Olefinleri katalitik yüzeye tekrar adsorpsiyonu şematik olarak Şekil 2.5'te verilmektedir [40].



Şekil 2.5 : FTS'deki zincir büyüme yolları ve olefin geri-adsorpsiyonu [40].

FTS ile su gaz dönüşüm tepkimelerinin çöktürülmüş demir katalizörleri üzerinde farklı aktif merkezler üzerinde ilerlediği genel kabul görmektedir. Genel görüş, demir karbürlerin FTS ve magnetitin (Fe_3O_4) su gaz dönüşüm tepkimesi için aktivite gösterdiği yönündedir. Wang vça.'nın modelinde FTS ve su gaz dönüşüm tepkimelerinin farklı aktif merkezler üzerinden ilerlediği ve yüzey tepkimeleri arasında bir etkileşim olmadığı kabul edilmektedir. Modelde olefin adsorpsiyonu geri adımlı bir tepkime olarak tepkime mekanizmasına dâhil edilmiştir. Wang vça. tarafından modelde dikkate alınan hidrokarbon ürün oluşum tepkime mekanizması Çizelge 2.5'de verilmektedir.

Çizelge 2.5 : FTS için temel tepkimeler [40].

No.	FTS'nin temel reaksiyonları	Hız veya denge sabitlerinin ifadeleri
SO	$\text{H}_2 + 2 \cdot \leftrightarrow 2\text{H} \cdot$	$K_0 = \frac{[\text{H} \cdot]^2}{P_{\text{H}_2} [\cdot]^2}$
SI	$\text{H} \cdot + \text{CO} \rightarrow \text{H} \cdot \text{CO}$	$r_{0,1} = k_1 P_{\text{CO}} [\text{H} \cdot]$
SII	$\text{H} \cdot \text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H} \cdot \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	$K_2 = \frac{[\text{H} \cdot \text{C}] P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} [\text{H} \cdot \text{CO}]}$
SIII	$\text{H} \cdot \text{C} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H} \cdot \text{CH}_2$	$K_3 = \frac{[\text{H} \cdot \text{CH}_2]}{P_{\text{H}_2} [\text{H} \cdot \text{C}]}$
SIV	$\text{H} \cdot \text{CH}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3 \cdot$	$K_4 = \frac{[\text{CH}_3 \cdot \text{H}]}{[\text{H} \cdot \text{CH}_2]}$
SV	$\text{CH}_3 \cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H} \cdot$	$r_{1,5} = k_{5M} P_{\text{H}_2} [\text{CH}_3 \cdot]$
	$\vdots$	$\vdots$
SI	$\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \cdot + \text{CO} \rightarrow \text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \cdot \text{CO}$	$r_{n-1,1} = k_1 P_{\text{CO}} [\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \cdot]$
SII	$\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \cdot \text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \cdot \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	$K_2 = \frac{[\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \cdot \text{C}] P_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \cdot \text{CO}] P_{\text{H}_2}}$
SIII	$\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \cdot \text{C} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \cdot \text{CH}_2$	$K_3 = \frac{[\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \cdot \text{CH}_2]}{[\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \cdot \text{C}] P_{\text{H}_2}}$
SIV	$\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \cdot \text{CH}_2 \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot$	$K_4 = \frac{[\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n+1} \cdot]}{[\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1} \cdot \text{CH}_2]}$
SV	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{H} \cdot$	$r_{n,5} = k_5 P_{\text{H}_2} [\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot]$
SVI	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H} \cdot$	$r_{n,6} = k_6 [\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot] - k_{-6} P_{\text{C}_n\text{H}_{2n}} [\text{H} \cdot]$

Modelde ilk adımda iki serbest aktif merkez üzerinde hidrojen ayrılarak atomik olarak yüzeye bağlanmaktadır. Devam eden beş adımda hidrokarbon zincir oluşumunun başlaması için H-karbür merkezleri üzerinde CO adsorpsiyonu, adsorbe CO'nun H-karbür-C verecek şekilde hidrojenasyonu, hidrojenasyon ile yüzey CH_x bileşiklerinin ve nihayetinde gaz faz metan oluşumu gerçekleşmektedir. Hidrokarbon zincir büyümesi için CH_x bileşiklerinin olduğu yüzeye CO adsorbe olarak SI-SV'e benzer şekilde yüzey C_2 bileşikleri oluşmaktadır. Bu şekilde hidrokarbon zinciri büyüyerek $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}$ -karbür- CH_2 oluşmakta ve bir sonraki adımlarda parafinik veya olefinik C_n ürünü vermektedir [40].

Wang vça. tarafından Çizelge 2.5'de verilen tepkime mekanizması temel alınarak bazı temel reaksiyonların dengede olmadığı kabul edilen 3 farklı durum için (1.durumda SI, SV, SVI; 2. durumda SII, SV, SVI; 3. durumda SIII, SV, SVI) 3 farklı FTS tepkime modeli oluşturulmuştur. Yapılan eniyileme ve regresyon analizleri sonucu model sayısı bire indirilmiştir (FTI). Önerilen FTI modeline ait denklemler eşitlik 2.8-2.11'de verilmektedir [40].

$$R_{\text{CH}_4} = \frac{k_{5M} P_{\text{H}_2} \sqrt{K_0 P_{\text{H}_2}} a_1}{1 + \sqrt{K_0 P_{\text{H}_2}} + \left(1 + \frac{P_{\text{H}_2}\text{O}}{K_2 K_3 K_4 P_{\text{H}_2}^2} + \frac{1}{K_3 K_4 P_{\text{H}_2}} + \frac{1}{K_4}\right) \sqrt{K_0 P_{\text{H}_2}} \sum_{i=1}^n (\prod_{j=1}^i a_j)} \quad (2.8)$$

$$R_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} = \frac{k_5 P_{\text{H}_2} \sqrt{K_0 P_{\text{H}_2}} \sum_{i=1}^n (\prod_{j=1}^i a_j)}{1 + \sqrt{K_0 P_{\text{H}_2}} + \left(1 + \frac{P_{\text{H}_2}\text{O}}{K_2 K_3 K_4 P_{\text{H}_2}^2} + \frac{1}{K_3 K_4 P_{\text{H}_2}} + \frac{1}{K_4}\right) \sqrt{K_0 P_{\text{H}_2}} \sum_{i=1}^n (\prod_{j=1}^i a_j)} \quad (2.9)$$

$$R_{\text{C}_n\text{H}_{2n}} = \frac{k_6 (1 - \beta_n) P_{\text{H}_2} \sqrt{K_0 P_{\text{H}_2}} \sum_{i=1}^n (\prod_{j=1}^i a_j)}{1 + \sqrt{K_0 P_{\text{H}_2}} + \left(1 + \frac{P_{\text{H}_2}\text{O}}{K_2 K_3 K_4 P_{\text{H}_2}^2} + \frac{1}{K_3 K_4 P_{\text{H}_2}} + \frac{1}{K_4}\right) \sqrt{K_0 P_{\text{H}_2}} \sum_{i=1}^n (\prod_{j=1}^i a_j)} \quad (2.10)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{CH}_3 \cdot]}{[\text{H} \cdot]} = \frac{k_1 P_{\text{CO}}}{k_1 P_{\text{CO}} + k_5 P_{\text{H}_2}} \quad (2.11)$$

$$a_A = \frac{k_1 P_{\text{CO}}}{k_1 P_{\text{CO}} + k_5 P_{\text{H}_2} + k_6}$$

$$\alpha_n = \frac{k_1 P_{\text{CO}}}{k_1 P_{\text{CO}} + k_5 P_{\text{H}_2} + k_6 (1 - \beta_n)}$$

$$\beta_n = \frac{k_{-6}}{k_6} \frac{P_{\text{C}_n\text{H}_{2n}}}{a_A^{n-1} \frac{k_1 P_{\text{CO}}}{k_1 P_{\text{CO}} + k_5 P_{\text{H}_2}} + \frac{k_{-6}}{k_1 P_{\text{CO}} + k_5 P_{\text{H}_2} + k_6} \sum_{i=2}^n (a_A^{i-2} P_{\text{C}_{(n-i+2)}\text{H}_{2(n-i+2)}})}$$

$$n \geq 2$$

SGD tepkimesinin CO'nun magnetit yüzeyine kimyasal olarak ve ayrışmadan bağlandığı, su buharının ise yüzeyde ayrıştığı temeline dayanan bir mekanizma ile ilerlediği genel kabul görmektedir, bu mekanizmaya ait temel tepkimeler Çizelge 2.6'de görülmektedir.

Çizelge 2.6 : SGD için temel tepkimeler [40].

Adım	Temel tepkimeler	Denge Sabiti
I	$\text{CO} + * \leftrightarrow \text{CO} *$	$K_{1,\text{SGD}} = \frac{[\text{CO} *]}{P_{\text{CO}}[*]}$
II	$\text{H}_2\text{O} + 2 * \leftrightarrow \text{OH} * + \text{H} *$	$K_{2,\text{SGD}} = \frac{[\text{OH} *][\text{H} *]}{P_{\text{H}_2\text{O}}[*]^2}$
III	$\text{CO} * + \text{OH} * \leftrightarrow \text{COOH} * + *$	$K_{3,\text{SGD}} = \frac{[\text{COOH} *][*]}{[\text{CO} *][\text{OH} *]}$
IV	$\text{COOH} * \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H} *$	$K_{4,\text{SGD}} = \frac{k_{4,\text{SGD}}}{k_{-4,\text{SGD}}}$
V	$2\text{H} * \leftrightarrow \text{H}_2 + 2 *$	$K_{5,\text{SGD}} = \frac{P_{\text{H}_2}[*]^2}{[\text{H} *]}$

Bu doğrultuda Wang vça. tarafından hız belirleyici adımın 1, 3 ve 4. tepkimelerden oluştuğu 3 farklı su gaz dönüşüm tepkime modeli oluşturulmuştur. Yapılan eniyileme ve regresyon analizleri sonucu model sayısı bire indirilmiştir (WGIII) [40].

Üç adet FTS ve üç adet su gaz dönüşüm modeli ile toplam dokuz adet birleşik model oluşturulmuştur. Optimizasyon çalışmaları ile altı modelin gerçekçi olmayan sonuçlar verdiği görülmüştür. Kalan üç model üzerinde F testi ile regresyon analizi yapılmıştır. F testi, ortalama regresyon kareleri ile ortalama artık karelerin oranıdır. F testi sonucu yalnızca FT1WG3 birleşik modeli istatistiksel olarak da kabul edilebilir bir sonuç vermiştir. Burada da katalizör üzerindeki boş yüzeylerin FTS üzerindeki etkisinin az olduğunu sonucuna varılarak FT1WG3 birleşik modeli aşağıdaki denklemlere indirgenmektedir (eşitlik 2.12-2.15) [40]:

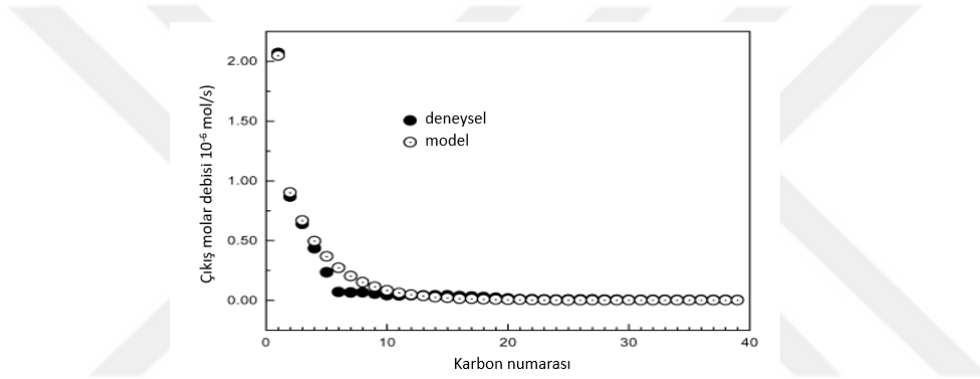
$$R_{\text{CH}_4} = \frac{k_{5M} P_{\text{H}_2} a_1}{1 + \left(1 + \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_2 K_3 K_4 P_{\text{H}_2}^2} + \frac{1}{K_3 K_4 P_{\text{H}_2}} + \frac{1}{K_4} \right) \sum_{i=1}^n (\prod_{j=1}^i a_j)} \quad (2.12)$$

$$R_{C_nH_{2n+2}} = \frac{k_5 P_{H_2} \sum_{i=1}^n (\prod_{j=1}^i a_j)}{1 + \left(1 + \frac{P_{H_2O}}{K_2 K_3 K_4 P_{H_2}^2} + \frac{1}{K_3 K_4 P_{H_2}} + \frac{1}{K_4} \right) \sum_{i=1}^n (\prod_{j=1}^i a_j)} \quad (2.13)$$

$$R_{C_nH_{2n}} = \frac{k_6 (1 - \beta_n) P_{H_2} \sqrt{K_0 P_{H_2}} \sum_{i=1}^n (\prod_{j=1}^i a_j)}{1 + \left(1 + \frac{P_{H_2O}}{K_2 K_3 K_4 P_{H_2}^2} + \frac{1}{K_3 K_4 P_{H_2}} + \frac{1}{K_4} \right) \sum_{i=1}^n (\prod_{j=1}^i a_j)} \quad (2.14)$$

$$R_{CO_2} = \frac{k_v (P_{CO} P_{H_2O} / P_{H_2}^{0.5} - P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5} / K_P)}{1 + K_V P_{CO} P_{H_2O} / P_{H_2}^{0.5}} \quad (2.15)$$

Ürün karbon sayısına bağlı olarak deneysel ve hesaplanan FTS tepkimesi ürün debilerinin karşılaştırılması Şekil 2.6'da verilmektedir [40].



Şekil 2.6 : Deneysel ve hesaplanan çıkış molar debilerin farklı karbon bileşikleri için karşılaştırılması [40].

Sonuç olarak Wang vça., kinetik modelleme için FTS ürünlerinin detaylı analizinin oldukça zor olmasına karşın geliştirdikleri modelin hidrokarbon ürün dağılımını tahmin etmede kabul edilebilir doğrulukta sonuçlar verdiğini belirtmektedir. Bu nedenle bu model tez çalışmasında elde edilen kinetik verilerin analiz edilmesinde kullanılmış olup, ilgili kısımlarda bundan sonra Wang modeli olarak anılacaktır.

2.2.1 Wang modeli ile Fischer-Tropsch tepkime mekanizmasının çıkarılması

FTI modelinde kullanılan elementel tepkimeler aşağıda verilmektedir. Burada "·" ifadesi, hidrokarbon oluşumunda aktif bir yüzey olduğu kabul edilen demir karbür yüzeyini ifade etmektedir. Birincil tepkimelerden ilki hidrojenin yüzeyde atomik olarak ayrışması tepkimesidir (eşitlik 2.16 ve 2.17).



Yüzey hidrojen atomuna CO adsorpsiyonu durumu eşitlik 2.18'deki gibidir.



Yüzeyde oluşan $\text{H} \cdot \text{CO}$ ara ürünü ortamda bulunan hidrojen molekülleriyle etkileşime girerek ilk hidrokarbon ara ürünü oluşturmaktadır ve yüzeydeki oksijen hidrojenlenerek su açığa çıkmaktadır (eşitlik 2.19).



Oluşan bu yüzey bileşiği, $\text{H} \cdot \text{C}$, hidrojenlenerek tepkimeler devam etmektedir (eşitlik 2.20 ve 2.21):

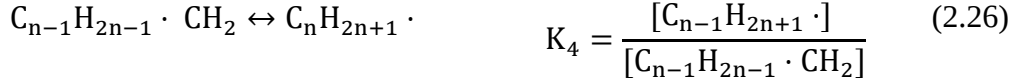
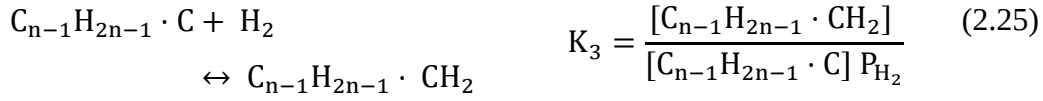
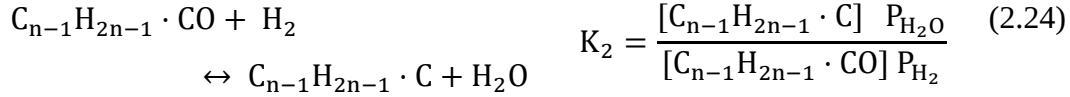


Hidrojenasyon sonucu çok karbonlu hidrokarbonların yanı sıra metan oluşmaktadır (eşitlik 2.22). Bu şekilde zincir başlangıç adımı tamamlanmaktadır.

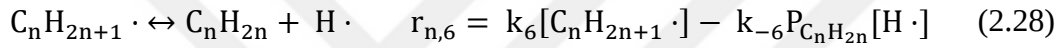


CO yüzey $\text{CH}_x \cdot$ bileşiğine tutunmaya devam ederek hidrokarbon zinciri büyüme devam etmektedir (eşitlik 2.23-2.27):





Geri dönüşlü bir tepkime olan, $C_nH_{2n+1} \cdot$ bileşiğinin C_nH_{2n} ve $H \cdot$ dönüşümü dengede olmayan bir tepkime adımı olarak kabul edilmiştir (eşitlik 2.28):



Oluşturulan temellere göre metan, parafin ve olefin oluşum hızları $n \geq 2$ için eşitlik 2.29-2.31'de gibi yazılmaktadır.

$$R_{CH_4} = r_{1,5} = k_{5M} P_{H_2} [CH_3 \cdot] \quad (2.29)$$

$$R_{C_nH_{2n+2}} = r_{1,5} = r_{n,5} = k_5 P_{H_2} [C_nH_{2n+1} \cdot] \quad (2.30)$$

$$R_{C_nH_{2n}} = r_{n,6} = k_6 [C_nH_{2n+1} \cdot] - k_{-6} P_{C_nH_{2n}} [H \cdot] \quad (2.31)$$

Denge hali kabulü ile $[C_nH_{2n+1} \cdot]$ için zamana bağlı değişim eşitlik 2.32'deki gibidir.

$$\frac{[C_nH_{2n+1} \cdot]}{dt} = 0 \quad n \geq 1 \quad (2.32)$$

Zincir başlatma adımı için bu değişim aşağıdaki eşitliği vermektedir (eşitlik 2.33).

$$r_{0,1} - r_{1,1} - r_{1,5} = 0 \quad (2.33)$$

Elementel adımdaki tepkime tanımları yerine koyulursa eşitlik 2.34'deki gibi olur.

$$k_1 P_{CO} [H \cdot] - k_1 P_{CO} [CH_3 \cdot] - k_{5M} P_{H_2} [CH_3 \cdot] = 0 \quad (2.34)$$

Bu denklemden ölçemeyeceğimiz ara bileşenleri denklemin diğer tarafında yalnız bırakılırsa eşitlik 2.35 oluşur.

$$\frac{[CH_3 \cdot]}{[H \cdot]} = \frac{k_1 (P_{CO})}{k_1 (P_{CO}) + k_{5M} (P_{H_2})} \quad (2.35)$$

Aynı şekilde hidrokarbon zincir büyüme adımı için bu ifade eşitlik 2.36 şeklinde olur.

$$r_{n-1,1} - r_{n,1} - r_{n,5} - r_{n,6} = 0 \quad n \geq 2 \quad (2.36)$$

Elementel adımdaki tepkime tanımları yerine koyularak eşitlik 2.37 oluşur.

$$\begin{aligned} k_1 P_{CO} [C_{n-1}H_{2n-1} \cdot] - k_1 P_{CO} [C_nH_{2n+1} \cdot] - k_5 P_{H_2} [C_nH_{2n+1} \cdot] \\ - k_6 [C_nH_{2n+1} \cdot] + k_{-6} P_{C_nH_{2n}} [H \cdot] = 0 \quad n \geq 2 \end{aligned} \quad (2.37)$$

Üstteki denklemi ölçülemeyen ara ürünleri denklemin bir tarafında toplayarak eşitlik tekrar düzenlendiğinde aşağıda ifade elde edilmektedir ve bu ifade aynı zamanda zincir büyüme faktörünü (α_n) temsil etmektedir (eşitlik 2.38).

$$\alpha_n = \frac{[C_nH_{2n+1} \cdot]}{[C_{n-1}H_{2n-1} \cdot]} = \frac{k_1 P_{CO}}{k_1 P_{CO} + k_5 P_{H_2} + k_6 \left(1 - \frac{k_{-6} P_{C_nH_{2n}} [H \cdot]}{k_6 [C_nH_{2n+1} \cdot]} \right)} \quad n \geq 2 \quad (2.38)$$

Sırasıyla, $k_1 P_{CO}$ ve $k_5 P_{H_2}$, CO adsorpsiyon hızı ve parafin oluşum hızı ile doğru orantılıdır. $k_6 \left(1 - \frac{k_{-6} P_{C_nH_{2n}} [H \cdot]}{k_6 [C_nH_{2n+1} \cdot]} \right)$ ifadesi de olefin oluşum hızını temsil etmektedir. Denklemden 1'den çıkarılan kısım yüzeye tekrar adsorbe olan ara ürün olefini temsil etmektedir ve β ile gösterilmektedir (eşitlik 2.39).

$$\beta_n = \frac{k_{-6} P_{C_nH_{2n}} [H \cdot]}{k_6 [C_nH_{2n+1} \cdot]} \quad n \geq 2 \quad (2.39)$$

Olefin oluşum ifadesi tekrar yazılırsa eşitlik 2.40'taki gibi yazılır.

$$R_{C_nH_{2n}} = r_{n,6} = k_6[C_nH_{2n+1} \cdot](1 - \beta_n) \quad (2.40)$$

$n = 1$ için, zincir büyüme faktörü aşağıdaki gibi olacaktır (eşitlik 2.41).

$$\alpha_1 = \frac{[CH_3 \cdot]}{[H \cdot]} = \frac{k_1 P_{CO}}{k_1 P_{CO} + k_5 P_{H_2}} \quad (2.41)$$

$[C_nH_{2n+1} \cdot]$ ve $[C_{n-1}H_{2n-1} \cdot]$ arasındaki ilişki denklem kullanılarak elde edilmektedir (eşitlik 2.42).

$$[C_nH_{2n+1} \cdot] = \frac{k_1 P_{CO}[C_{n-1}H_{2n-1} \cdot]}{k_1 P_{CO} + k_5 P_{H_2} + k_6} + \frac{k_{-6} P_{C_nH_{2n}}[H \cdot]}{k_1 P_{CO} + k_5 P_{H_2} + k_6} \quad n \geq 2 \quad (2.42)$$

Eşitlik 2.42 düzenlenirse;

$$X_n = a_A X_{n-1} + B Y_n \quad n \geq 2 \quad (2.43)$$

Burada, $X_n = [C_nH_{2n+1} \cdot]$, $a_A = \frac{k_1 P_{CO}}{k_1 P_{CO} + k_5 P_{H_2} + k_6}$, $B = \frac{k_{-6}}{k_1 P_{CO} + k_5 P_{H_2} + k_6}$, $Y_n = P_{C_nH_{2n}}[H \cdot]$ ifadelerini göstermektedir. X_n ifadesi $n=2, 3$ ve 4 için elde edilirse eşitlik 2.44-2.46 gibi açılabilir.

$$X_2 = a_A X_1 + B Y_2 \quad (2.44)$$

$$X_3 = a_A^2 X_1 + a_A B Y_2 + B Y_3 \quad (2.45)$$

$$X_4 = a_A^3 X_1 + a_A^2 B Y_2 + a_A B Y_3 + B Y_4 \quad (2.46)$$

Buradan görüldüğü üzere, X_n için genel bir ifade yazılabilir (eşitlik 2.47).

$$X_n = a_A^{n-1} X_1 + B \sum_{i=2}^n (a_A^{i-2} Y_{n-i+2}) \quad (2.47)$$

$X_1 = [CH_3 \cdot] = a_1 [H \cdot]$ ifadesi yerine konularak ara hidrokarbon ürünün ifadesi aşağıdaki forma getirilmektedir (eşitlik 2.48).

$$[C_n H_{2n+1} \cdot] = a_1 a_A^{n-1} [H \cdot] + B [H \cdot] \sum_{i=2}^n (a_A^{i-2} P_{C_{(n-i+2)} H_{2(n-i+2)}}) \quad n \geq 2 \quad (2.48)$$

Bu şekilde, olefin geri-adsorpsiyon faktörü, β_n eşitlik 2.49'daki gibi yazılabilir:

$$\beta_n = \frac{k_{-6}}{k_6} \frac{P_{C_n H_{2n}}}{a_A^{n-1} \frac{k_1 P_{CO}}{k_1 P_{CO} + k_5 P_{H_2}} + \frac{k_{-6}}{k_1 P_{CO} + k_5 P_{H_2} + k_6} \sum_{i=2}^n (a_A^{i-2} P_{C_{(n-i+2)} H_{2(n-i+2)}})} \quad n \geq 2 \quad (2.49)$$

Ara ürünlerin derişimleri için ifadeler elementel tepkimeler kısmında verilen ifadelerin temelinde ele alınırsa eşitlik 2.50-2.53'teki gibi olmaktadır.

$$C_{n-1} H_{2n-1} \cdot CO = \frac{P_{H_2 O} [C_n H_{2n+1} \cdot]}{K_2 K_3 K_4 P_{H_2}^2} \quad n \geq 1 \quad (2.50)$$

$$C_{n-1} H_{2n-1} \cdot C = \frac{[C_n H_{2n+1} \cdot]}{K_3 K_4 P_{H_2}} \quad n \geq 1 \quad (2.51)$$

$$C_{n-1} H_{2n-1} \cdot CH_2 = \frac{[C_n H_{2n+1} \cdot]}{K_4} \quad n \geq 1 \quad (2.52)$$

$$[H \cdot] = \sqrt{K_0 P_{H_2} [\cdot]} \quad (2.53)$$

Aktif yüzeylerin katalizör yüzeyindeki toplam derişim eşitliğinin 1 olduğu hatırlanırsa eşitlik 2.54 yazılır.

$$[H \cdot] + \sum_{i=1}^n [C_i H_{2i+1} \cdot] + \sum_{i=1}^n [C_{i-1} H_{2i-1} \cdot CO] + \sum_{i=1}^n [C_{i-1} H_{2i-1} \cdot C] + \sum_{i=1}^n [C_{i-1} H_{2i-1} \cdot C] + \sum_{i=1}^n [C_{i-1} H_{2i-1} \cdot CH_2] = 1 \quad (2.54)$$

Yukarıda tanımlanan ifadeleri eşitlikte yerine koyularak son halini alır (eşitlik 2.55).

$$[\cdot] + \sqrt{K_0 P_{H_2}} [\cdot] + \left(1 + \frac{P_{H_2O}}{K_2 K_3 K_4 P_{H_2}^2} + \frac{1}{K_3 K_4 P_{H_2}} + \frac{1}{K_4}\right) \sum_{i=1}^n [C_i H_{2i+1} \cdot] = 1 \quad (2.55)$$

Zincir büyüme faktörü, α_j için yapılan tanımlama ile eşitlik 2.56 elde edilmektedir.

$$[C_i H_{2i+1} \cdot] = \sqrt{K_0 P_{H_2}} [\cdot] \prod_{j=1}^i \alpha_j \quad i \geq 2 \quad (2.56)$$

Denklemler birleştirilerek eşitlik 2.57 yazılmaktadır.

$$[\cdot] = \frac{1}{1 + \sqrt{K_0 P_{H_2}} + \left(1 + \frac{P_{H_2O}}{K_2 K_3 K_4 P_{H_2}^2} + \frac{1}{K_3 K_4 P_{H_2}} + \frac{1}{K_4}\right) \sqrt{K_0 P_{H_2}} \sum_{i=1}^n (\prod_{j=1}^i \alpha_j)} \quad (2.57)$$

Ara hidrokarbon ürünün son hali de eşitlik 2.58'deki gibi yazılmaktadır.

$$[C_n H_{2n+1} \cdot] = \frac{\sqrt{K_0 P_{H_2}} \prod_{j=1}^n \alpha_j}{1 + \sqrt{K_0 P_{H_2}} + \left(1 + \frac{P_{H_2O}}{K_2 K_3 K_4 P_{H_2}^2} + \frac{1}{K_3 K_4 P_{H_2}} + \frac{1}{K_4}\right) \sqrt{K_0 P_{H_2}} \sum_{i=1}^n (\prod_{j=1}^i \alpha_j)} \quad (2.58)$$

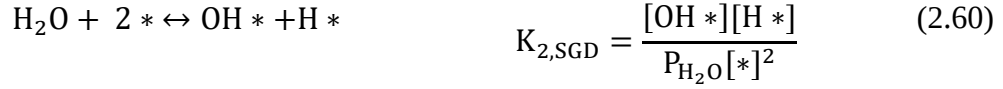
Nihai denklemini düzenlersek metan, parafin ve olefinler için genel hız ifadelerinin son hali eşitlik (2.8)(2.9)(2.10) şeklindedir.

2.2.2 Wang modeli ile su gaz dönüşüm tepkime mekanizmasının çıkarılması

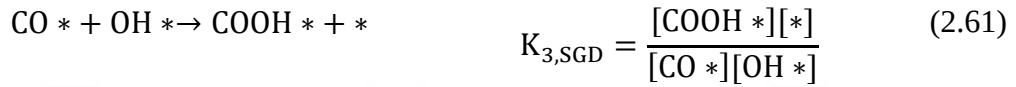
Su gaz dönüşüm tepkimesi için kullanılan elementel tepkimeler aşağıda verilmektedir. Su gaz dönüşüm ve FT tepkimelerinin farklı katalitik yüzeylerde gerçekleştiği genel kabul görmekte olup, burada aktif merkezi ifade eden *, su gaz dönüşüm tepkimesinde aktif bir yüzey olduğu bilinen Fe_3O_4 yüzeyini ifade etmektedir. Bu mekanizmaya göre tepkime CO'nun yüzeye denge tepkimesi şeklinde moleküler olarak tutunmasıyla başlamaktadır (eşitlik 2.59).



Ardından ortamda bulunan su molekülleri ayrışarak denge tepkimesi ile yüzeyde OH ve H oluşmaktadır (eşitlik 2.60).



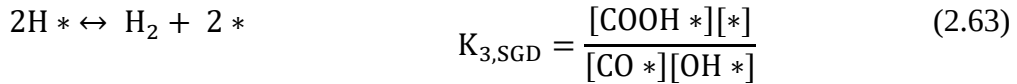
Daha sonrasında yüzey CO ve OH bileşiklerinin tepkimesi sonucunda format ara ürününün oluşumu denge tepkimesi olarak kabul edilirse şu şekilde gösterilmektedir (eşitlik 2.61):



Yüzey ara ürünlerinin desorpsiyonuyla CO₂ ve H₂ ürünleri oluşmaktadır. Burada COOH * ara ürününün desorpsiyon işlemi hız belirleyici adım, H atomlarının desorpsiyon işlemi de denge tepkimesi olarak kabul edilmektedir (eşitlik 2.62 ve 2.63).



$$K_{4,\text{SGD}} = \frac{k_{4,\text{SGD}}}{k_{-4,\text{SGD}}}$$



COOH * ara ürününün desorpsiyon işlemi hız belirleyici adım olarak kabul edildiğinde su gaz dönüşüm tepkimesi için hız ifadesi aşağıdaki gibi elde edilmektedir (eşitlik 2.64-2.67).

$$R_{\text{CO}_2} = r_{4,\text{SGD}} = k_{4,\text{SGD}}[\text{COOH} *] - k_{-4,\text{SGD}}P_{\text{CO}_2}[\text{COOH} *] \quad (2.64)$$

$$[\text{CO} *] = K_{1,\text{SGD}}P_{\text{CO}}[*] \quad (2.65)$$

$$K_{2,\text{SGD}}P_{\text{H}_2\text{O}}[*]^2 = [\text{OH} *][\text{H} *] \quad (2.66)$$

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_v(P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}^{0.5} - P_{\text{CO}_2}P_{\text{H}_2}^{0.5}/K_P)}{1 + K_V P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}^{0.5}} \quad (2.67)$$

2.3 Fernandes Tarafından Gerçekleştirilen Fischer-Tropsch Sentez Tepkimesi Modelleme Çalışmaları

Fischer-Tropsch tepkimesi ile düz zincirli hidrokarbonlar (α -olefinler ve alkanlar) elde edilmektedir. FT tepkimesi bir metilen polimerleşme tepkimesidir. Tepkime başladığı anda tepkime ortamında monomer ($=CH_2$) bulunmamakta ancak tepkime sırasında CO aktivasyonu ile oluşmaktadır. Polimerleşme, zincir büyümesi ile zincir sonlanması adımlarının rekabet halinde olduğu hidrokarbon zincir oluşumu ile gerçekleşmektedir. CO polimerleşme mekanizması üzerine teoriler, hidrokarbon ürün dağılımının Anderson-Shulz-Flory polimerleşme kinetiğine dayandığı ve çift aktif merkez üzerinde ilerleyen tepkime mekanizmasını ve oluşan alken ürünlerin ikincil zincir büyüme teorisini temel almaktadır. Demir katalizörler bu mekanizmaya daha fazla uyum göstermektedir [41]. Fernandes tarafından bu olayları açıklamak üzere önerilen matematik modelde boru tipi reaktörler için temel varsayımlar:

- Kararlı hal
- İzotermal koşullar
- Piston akış rejimi
- Gaz ve sıvı faz için hidrokarbon ürün dengesi
- Katalizör ile gaz faz arasında kütle ve ısı transfer sınırlaması ihmal edilebilir
- Boru reaktör içerisinde ihmal edilebilir radyal gradyan ve sıcaklık gradyeni
- Katalizör içinde ihmal edilebilir derişim ve sıcaklık gradyeni
- FTS ve su gaz dönüşüm tepkimesi için doğal kinetik

Kütle dengesi aşağıdaki kabuller doğrultusunda oluşturulmuştur:

- Zincir büyümesi gerçekleşen bileşikler yarı kararlı haldedir
- Metilen monomerlerinin tüketimi genel tepkime hızı ile orantılıdır
- Polimerleşmenin gerçekleştiği aktif merkezlerdeki hidrojen derişimu tepkime ortamındaki hidrojenin kısmi basıncı ile orantılıdır

Bu modelde ürün (olefin ve parafin) oluşum hızı ifadeleri aşağıda verilen tepkime zincirini içermektedir:

- Hidrokarbon zincir oluşumu için monomer oluşumu
- Hidrokarbon zincir büyümesi
- Hidrokarbon zincir sonlanması

Çalışmada aktivasyon enerjilerinin belirlenmesini zorlaştıran hız sabiti değişkenlerinin sayısını azaltmak için alkenil mekanizması ihmal edilmiş ve sadece alkil mekanizması göz önünde bulundurulmuştur. Yüzey metilen ve yüzey hidrojen bileşiklerinin FT polimerleşme tepkimesini başlattığı varsayımına dayanan alkil mekanizması için başlama ve zincir büyüme tepkimeleri sırasıyla eşitlik 2.68 ve 2.69'daki gibidir [41].



Burada k_i ve k_p , sırasıyla başlama ve zincir büyüme hız sabitleri, R_n ise n karbonlu büyüyen alkil bileşenini temsil etmektedir. Ürün oluşumunu sağlayan zincir sonlanması adımı, aşağıda gösterildiği gibi, sırasıyla parafin üreten yüzey hidrit indirgemesi veya α -olefinleri oluşturan β -hidrit eliminasyonu yoluyla gerçekleşmektedir (eşitlik 2.70 ve 2.71) [41]:



Burada P_n ve O_n , sırasıyla, n karbonlu parafin ve olefin bileşenlerini, k_{par} ve k_{olf} ise sırasıyla parafin ve olefin tepkime hız sabitlerini temsil etmektedir. Büyüyen bileşenler için yapılan kütle dengesi hesabı ve bu bileşenlerin zamana bağlı birikim yapmadığı kabulü ile büyüyen bileşen derişimi aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanmaktadır (eşitlik 2.72) [41]:

$$\text{R}_n = \frac{k_p \text{R}_f}{k_p \cdot \text{R}_f + k_{par} \cdot \text{P}_{\text{H}_2} + k_{olf}} \text{R}_{(n-1)} \quad (2.72)$$

Yüzey CH_2 ve yüzey H_2 ölçümlerinin zor olması sebebiyle, toplam FT tepkime hızı (R_f), hidrojen kısmi basıncı (P_{H_2}) cinsinden ifade edilmiştir. Bu denklemin elde edilişi ile ilgili detaylar literatürde mevcuttur [41]. Buradaki tepkimeler için hesaplanan zincir başlama, n -karbonlu parafin ve olefin oluşum hız ifadeleri sırasıyla şu şekildedir (eşitlik 2.73-2.75):

$$R_1 = \frac{k_i \cdot P_{H_2}}{k_p} \quad (2.73)$$

$$R_{P(n)} = \frac{dP_n}{dt} = k_{par} \cdot P_{H_2} \cdot R_n \quad (2.74)$$

$$R_{O(n)} = \frac{dO_n}{dt} = k_{olf} \cdot R_n \quad (2.75)$$

Metan ve etilenin esas olarak farklı bir rota üzerinden, yani metanın “metil-hidrojen tepkimesi” ve etilenin “metil-metilen tepkimesinden” oluştuğu varsayıldığından, $n < 3$ hidrokarbon oluşum hızları aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır (eşitlik 2.76-2.78) [41].

$$R_{P(1)} = \frac{dP_1}{dt} = k_{met} \cdot P_{H_2} \cdot R_1 \quad (2.76)$$

$$R_{P(2)} = \frac{dP_2}{dt} = k_{eth} \cdot P_{H_2} \cdot R_2 \quad (2.77)$$

$$R_{O(2)} = \frac{dO_2}{dt} = k_{ety} \cdot R_{fts}^2 \quad (2.78)$$

Yukarıdaki tüm tepkime (k) ve adsorpsiyon (a, b) hız sabitlerinin sıcaklığa bağlılığı, sırasıyla eşitlik 2.79 ve 2.80’deki temel tepkime hız denklemleri aracılığıyla ifade edilmektedir [41].

$$k = k_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (2.79)$$

$$a = a_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{ad}}{RT}\right) \quad (2.80)$$

Burada E_A ve ΔH_{ad} , sırasıyla aktivasyon enerjisi ve adsorpsiyon entalpisidir. Bu denklemler, iki farklı sıcaklıktaki hız sabitlerini birbiriyle ilişkilendirmek için aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır (eşitlik 2.81 ve 2.82) [41]:

$$k_2 = k_1 \cdot \exp\left[\left(\frac{-E_A}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \quad (2.81)$$

$$a_2 = a_1 \cdot \exp\left[\left(\frac{\Delta H_{ad}}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \quad (2.82)$$

Üst tarafta genel olarak formülü verilen hız ifadesi tüm ürünler için yazılacak olursa eşitlik 2.83-2.91 şeklinde yazılır.

$$R_{\text{metan}} = k_{\text{met}} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot R_1 \quad (2.83)$$

$$R_{\text{etan}} = k_{\text{et}} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot R_2 \quad (2.84)$$

$$R_{\text{etilen}} = k_{\text{ethy}} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot R_{\text{fts}}^2 \quad (2.85)$$

$$R_{\text{propan}} = k_{\text{par}} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot R_3 \quad (2.86)$$

$$R_{\text{propen}} = k_{\text{olef}} \cdot R_3 \quad (2.87)$$

$$R_{\text{bütan}} = k_{\text{par}} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot R_4 \quad (2.88)$$

$$R_{\text{bütilen}} = k_{\text{olef}} \cdot R_4 \quad (2.89)$$

$$R_{\text{pentan}} = k_{\text{par}} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot R_5 \quad (2.90)$$

$$R_{\text{pentilen}} = k_{\text{olef}} \cdot R_5 \quad (2.91)$$

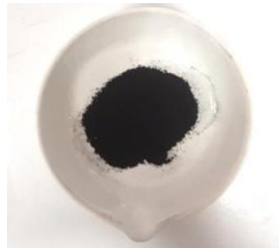
Görüldüğü üzere propandan sonra parafinler ve olefinler için hız sabiti aynı kabul edilmiştir. Aksi takdirde her bir tepkime için ayrı bir sabit atanarak oluşturulan toplam bilinmeyen sayısı fazla olacağı için bu kadar fazla değeri hesaplamak çok zor olacaktır. Gerek sağlanan bu kolaylık, gerekte olefin geri-adsorpsiyon ihmalinin etkisini gözlemleyebilmek için bu model tez çalışmasında elde edilen kinetik verilerin analiz edilmesinde kullanılmış olup, ilgili kısımlarda bundan sonra Fernandes modeli olarak anılacaktır.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Katalizörün Hazırlanması

Katalizörler, destek malzemesinin gözenek hacmini doldurmak için deiyonize suda çözülme prensibine dayanan ıslak emdirme yöntemiyle hazırlandı. Destek malzemesi olarak aktif karbon (Karbon tozu, aktif Norit GSX, buhar aktif, asitle yıkanmış, Alfa Aesar) kullanılmıştır. Aktif karbon, yükleme işleminden önce N₂ atmosferi altında 3 saat 300°C'de kalsine edildi. Katalizörler nihai olarak ağırlıkça %10 demir ve %2 bakır içerecek şekilde demir nitrat ve bakır nitrat deiyonize suda çözünmekte ve ardından çözeltiler karıştırılmaktadır. Çözeltiler destek malzemesi aktif karbon üzerine emdirilirken aktif karbon yüzeyinde dağılımı arttırmak için ultrasonik banyo kullanılmıştır. Ultrasonik banyodan sonra numune desikatöre alınarak oda sıcaklığında ön kurutulma yapılmıştır. Daha sonra, bir vakumlu fırında 100°C sıcaklıkta kurutma gerçekleştirilmiştir. Katalizör, 4 saat boyunca azot akışı altında 350°C'de kalsine edilmiştir. Kalsinasyon ile metal tuzlarının oksit formuna getirilmesi hedeflenmektedir. Daha sonra sentezlenen katalizör (10Fe-2Cu/AC) üzerine ağırlıkça %1 potasyum içerecek şekilde ve emdirme yöntemiyle potasyum nitrat promotör olarak yüklenmiştir. Şekil 3.1'de görülen potasyum da emdirilmiş katalizör tekrar aynı koşullarda kalsine edilerek 10Fe-2Cu-1K/AC olarak adlandırılmıştır.

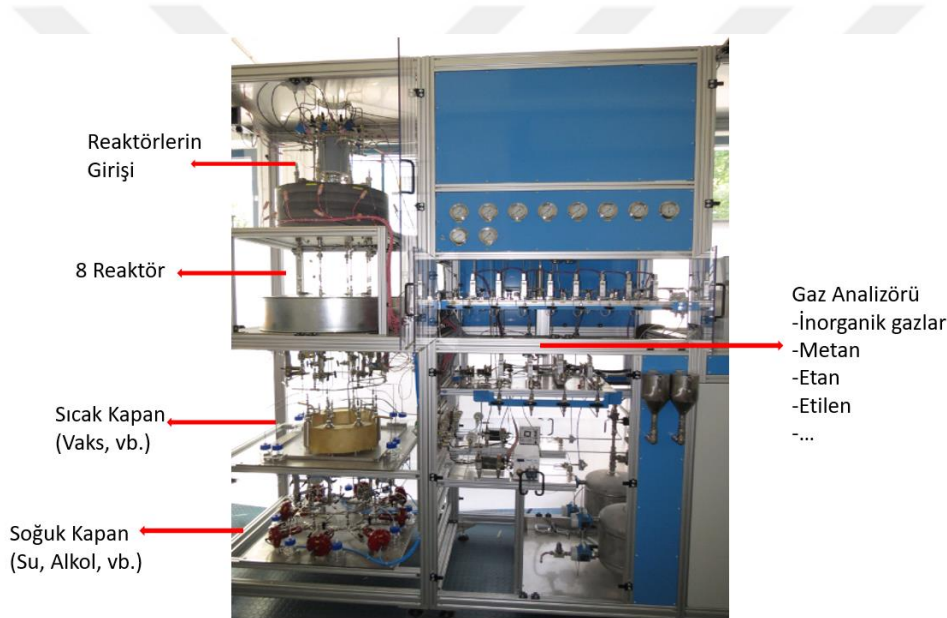


Şekil 3.1 : 10Fe-2Cu-1K/AC katalizörü.

3.2 Deney Sistemi

Katalizörlerin reaktörlere yüklenmesi için, reaktörlerin ortasına cam yününün yerleştirilmiştir. Daha sonra katalizör yüzeyinde eşit bir şekilde sıcaklık dağılımı sağlamak amacıyla kuartz tozu (hacimce 1:1) ile seyreltilmiş katalizör reaktörlere

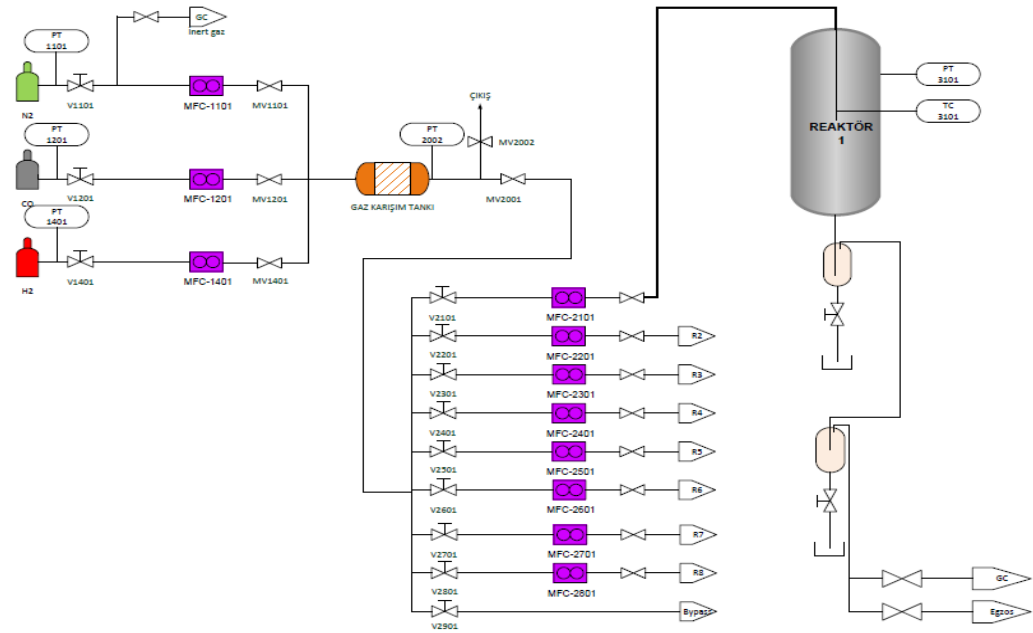
yüklenmiştir. Hazırlanan bu reaktörler, TÜBİTAK MAM, Enerji Teknolojileri bünyesinde altında bulunan yüksek performanslı-çoklu reaktör sisteminde (Bknz. Şekil 3.2) kullanılmıştır. Yüklenen katalizörlerde Fe fazın aktifliğini sağlayacak indirgeme işlemi reaktörlerde deney öncesinde 350 °C'de, atmosferik basınçta 4 saat süreyle sentez gazı akışında $H_2/CO = 2$ hacimle ($H_2/CO/N_2 = 60/30/10$ hacim %) ile gerçekleştirilmiştir. Burada azot gazının kullanılmasının sebebi, analizlerden elde edilen yüzdelik ürün bileşimleri de kullanılarak genel bir kütle denkliği yazılarak gerekli hesaplamaların yapılmasından ötürüdür. Azot gazı girişte ve çıkışta molce değişim göstermediği için bu işe olanak sağlamaktadır. Her bir deney koşulunda değişmekle birlikte, tepkimelerin kararlı halde kaldığı değer olarak ortalama olarak bir deney 50 saat sürmüştür.



Şekil 3.2 : Yüksek çıktılı deney sistemi.

Şekil 3.3’de görüldüğü üzere, test sisteminde kütle akış kontrol cihazları ile debiler kontrol edilerek istenen bileşimde H_2 , CO ve N_2 gaz karışımı hazırlanmaktadır. İnert gaz olarak karışımda yer alan ve tepkimeye girmeyen azot için kütle dengesi kurularak dönüşüm hesaplanmaktadır. Besleme gaz karışımının homojenizasyonu ve basınç denkleme için bir ara gaz karışım tankı kullanılmaktadır. Gaz karışım tankının arkasında yeralan sekiz adet kütle akış kontrol cihazı ile 7 mm iç çapına sahip sekiz adet reaktöre ayrı olarak ve istenen debide hazırlanan gaz karışımı beslenmektedir. Her reaktörün sıcaklığı, ayrı bir ısıtma ceketi ve ısı çifti ile ayrı olarak kontrol edilebilmektedir. Her bir reaktör çıkışında yer alan geri basınç düzenleyici ile her bir

reaktörde farklı basınçlarda çalışılabilmektedir. Reaktör çıkışlarında yer alan sıcak ve soğuk kaptarlarda sırasıyla vaks ve yağ ürün mol kesirleri toplanmaktadır. Reaktöre giren ve reaktörü terk eden gaz karışımları bir gaz örnekleme haznesi üzerinden Agilent 7890 model gaz kromatografi cihazına beslenerek analiz edilmektedir. Gaz kromatografi cihazı bir adet alev iyonizasyon ve iki adet termal iletkenlik detektör kullanılarak analiz edilmektedir. Alev iyonizasyon detektörü ile C₁-C₈ hidrokarbon analizleri, birinci termal iletkenlik detektörü ile CO₂, CO, O₂ ve N₂ analizleri ve ikinci termal iletkenlik detektörü ile H₂ analizi gerçekleştirilmektedir. Dedektörlerin sıcaklığı 250 °C ve toplam analiz süresi 7 dakikadır. N₂ ve H₂ taşıyıcı gaz olarak kullanılır. Reaktör sisteminde 8 reaktör bulunmasından ötürü her bir reaktör sırasıyla toplam analiz süresi boyunca analiz edilmiştir. Şöyle ki, tepkime esnasında birinci reaktörün analizi 7 dakika boyunca gerçekleştikten sonra bir daha 49 dakika (7 dakika/reaktör x 7 reaktör) sonra analiz edilmiştir.



Şekil 3.3 : Yüksek çıktılı sisteme ait süreç akış şeması.

3.3 Deneyler

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar şu şekildedir:

- Taşınım sınırlamalarının olmadığı çalışma aralığını belirlemeye yönelik ön katalitik testler,
- Parametrik deneysel kinetik çalışmalar

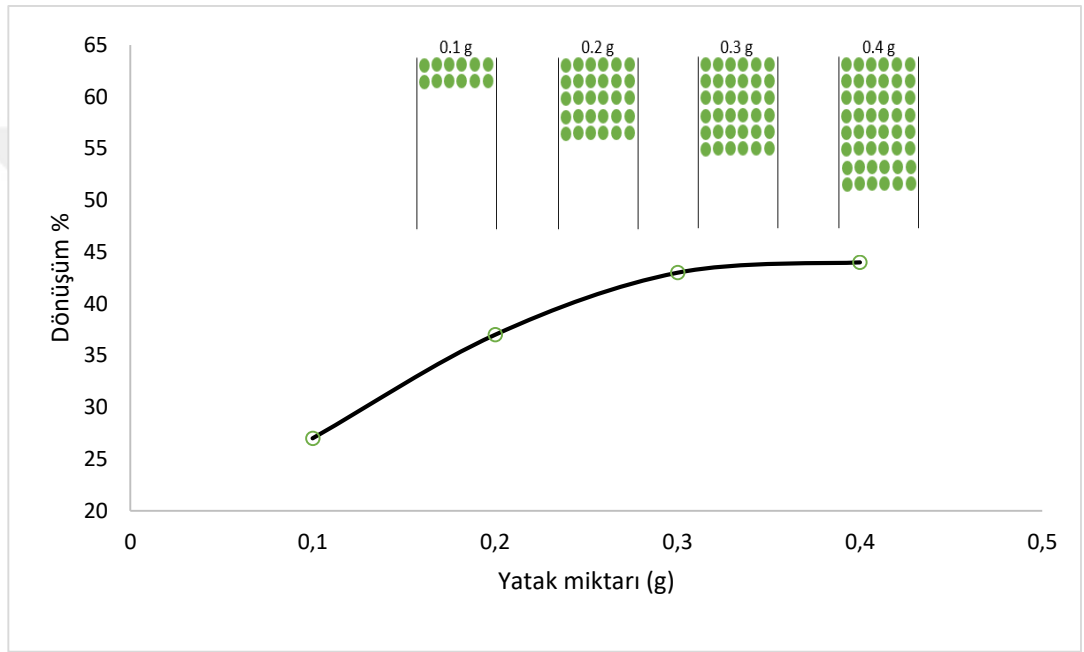
3.3.1 Taşınım sınırlamalarının olmadığı çalışma aralığını belirlemeye yönelik katalitik testler

Reaktanların katalizör üzerinden geçen akışkandan katalizörün dış yüzeyine difüzyonunun hız sınırlayıcı adım olması, dış transfer sınırlaması olarak adlandırılmaktadır. Tepkime, onu çevreleyen akışkanda değil, yalnızca katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir. Pellet çevresindeki akışkan hızı, pellet etrafındaki konuma göre değişmektedir. Hidrodinamik sınır tabakası, pelete olan uzaklığa bağlı olarak değişen akışkan hızının yığın akışkan hızının %99'u olduğu mesafe olarak tanımlanmaktadır. Benzer şekilde, kütle transferi sınır tabakası kalınlığı (δ) difüzyonun gerçekleştiği yüzeye bağlı olarak değişen derişiminun yığın derişiminun %99'una ulaştığı mesafe olarak tanımlanmaktadır. Tepkime hızının çizgisel hız/pelet çapı oranı ile değiştiği bölge kütle transfer sınırlamalarının olduğu bölge olarak tanımlanmaktadır. Tepkime hızı, çizgisel hıza veya pelet çapına bağlı olarak değişmiyorsa tepkime kinetik olarak kontrol edilmektedir. Kinetik veriler, kinetik olarak kontrol edilen tepkime koşullarında gerçekleştirilmelidir. Düşük çizgisel hızlarda, kütle transferi sınır tabakası kalınlığı büyüktür ve difüzyon tepkimesi sınırlamaktadır. Katalizör partikülünden geçen akışkana ait çizgisel hız arttıkça, sınır tabakası kalınlığı azalmakta ve sınır tabakası boyunca kütle transferi artık tepkime hızını sınırlamamaktadır. Belirli bir çizgisel hızın üzerinde tepkimesi sınırlayıcı koşullara çok küçük boyutta katalizör kullanılarak ulaşılmaktadır. Laboratuvarında tepkime hızı verileri elde edilirken, veri toplanırken tepkimesinin kütle aktarımıyla sınırlı olmamasını sağlamak için yeterince yüksek hızlarda ve/veya yeterince küçük katalizör parçacık boyutlarında çalışılmalıdır. Deneysel çalışmalarda katalizör toz formunda kullanıldığından dış transfer sınırlamalarının olmadığı çalışma aralığını ve bu aralığa karşılık gelen minimum çizgisel hızı belirlemeye yönelik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla dört ayrı sabit yatak reaktörde eşzamanlı gerçekleştirilen bu çalışmada, her bir reaktör için GHSV=2000 saat⁻¹ değeri sabit tutularak; 0,1 g, 0,2 g, 0,3 g ve 0,4 g olmak üzere 4 farklı katalizör yatağı hazırlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen bu deneylerde amaç, reaktörde çizgisel gaz hızını değiştirerek sınır tabaka difüzyonun olmadığı test koşullarının belirlenmesidir. F/W oranı sabit tutulduğu aralıkta dış difüzyon sınırlamalarının bulunmaması halinde her durum için

aynı dönüşümün elde edilmesi beklenmektedir. Çalışmada; tepkime koşulları $T=340^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ Bar}$, $\text{GHSV}=2000\text{ saat}^{-1}$ ve H_2/CO oranı 1 şeklindedir.

Taşıyım sınırlarının belirlenmeye çalışıldığı testler sonucunda, sabit GHSV’de yatak hacminin artışı ile dönüşümün değişmediği nokta tespit edilmiştir. Şekil 3.4’te görüldüğü gibi, dönüşüm eğrisinin düz bir çizgi haline geldiği noktadan sonra, dış difüzyonun sınırlamalarının tepkime adımları içinde geçerli olmadığı kabul edilmiş ve bu noktanın 0,35 g yatak hacmi olduğu tespit edilmiştir. Takip eden deneyler bu yatak hacmine karşılık gelen giriş gaz debisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4 : Aynı koşullarda yatak hacim değişiminin dönüşüme etkisi.

3.3.2 Parametrik deneysel kinetik çalışmaları

Kinetik ifadelerin belirlenmesine yönelik olarak deneysel veri elde etmek üzere; GHSV (gaz boşluk hızı), sıcaklık, basınç ve $\text{H}_2:\text{CO}$ oranı kritik parametreler olarak belirlenmiştir. Bu parametrelerin sırasıyla; $2000\text{-}5000\text{ saat}^{-1}$, $300\text{-}350^{\circ}\text{C}$, $4\text{-}12\text{ bar}$ ve $1\text{-}2$ aralığında değişen değerleri ile 43 adet deney gerçekleştirilmiştir. Her bir çalışma koşulunda elde edilen CO ve H_2 dönüşümleri ve hidrokarbon ürün seçicilikler hesaplanmıştır.

Kinetik parametrelerin belirlenmesinde kullanılan 43 deneye ek olarak, farklı koşullarda 7 deney daha yapılmıştır. Bu deneylerin amacı bir sonraki aşamada gerçekleştirilmiş olan kinetik modelleme çalışmasında oluşturulan kinetik ifadenin doğruluğunu test etmektir.

Kinetik deneysel çalışma seti ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.1’de sunulmuştur. Parametre çalışmasında sıcaklık, basınç ve GHSV için 3 farklı değer seçilmiş, H_2/CO değeri için ise 2 farklı besleme oranı seçilmiştir. Deneylerde sıcaklık/basınç arttığında dönüşümün arttığı veya GHSV ve H_2/CO oranı arttığında ise dönüşümün azaldığı gözlenmiştir.



4. MODEL OLUŞTURMA ÇALIŞMALARI

Bu bölüm dâhilinde, önceki bölümlerde detaylıca açıklanmış olan FT kinetik ifadeleri ve literatürde bulunan reaksiyon mekanizması modelleri göz önünde bulundurularak (Bölüm 2 ve 3), oluşturulan yeni bir modelin çözümü ve parametrelerinin belirlenmesi çalışmaları yürütülmüştür. Bölüm 3'te açıklanmış olan modelleri içerisinde Fernandes ve Wang modelleri, çözüm kolaylığı ve ürün dağılımı (olefin ve parafin olarak) sunabilmeleri sebebiyle seçilmiştir.

Fernandes modelinde Fischer-Tropsch Sentezinde alkil ve alkenil mekanizmaları birlikte değerlendirilmektedir. Fernandes modelinde olefin ve parafin oluşumlarının hem alkil hem de alkenil ara bileşikleri üzerinden oluştuğunu kabul etmektedir. Bir alkan bileşiğinden bir hidrojen atomunun ayrılması ile alkil ve bir alken bileşiğinden bir hidrojen atomunun ayrılmasıyla alkenil oluşmaktadır. Wang modelinde ise, Lox and Froment [37] tarafından oluşturulan detaylı kinetik mekanizmaya olefin geri adsorpsiyon reaksiyonu eklenerek model iyileştirilmiştir. Temelde aynı kabuller üzerine hazırlanan her iki modele ait benzerlik ve farklılıklar Çizelge 4.1'de gösterilmektedir.

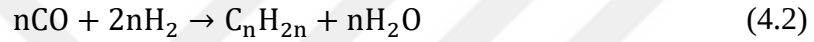
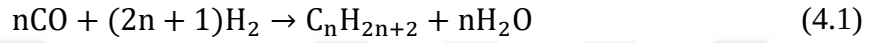
Çizelge 4.1 : Fernandes ve Wang modellerinin karşılaştırması.

Fernandes Modeli	Wang Modeli
Polimerleşme yaklaşımı	Polimerleşme yaklaşımı
Genel FT hız ifadesi üzerinden türetim	Her bir bileşen üzerinden türetim
FT ve SGD için farklı aktif yüzey	FT ve SGD için farklı aktif yüzey
Yüzeydeki metilen ve yüzeydeki hidrojen tepkime başlatıcı	Yüzeydeki metilen ve yüzeydeki hidrojen tepkime başlatıcı
Olefin geri adsorpsiyonu ihmal	Olefin geri adsorpsiyonu kabulü

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi Fernandes ve Wang modelleri arasındaki temel farklardan bir tanesi olefin geri adsorpsiyon sürecinin model içinde ihmal edilmesi veya edilmemesidir. Bu şekilde bu iki model sonuçları karşılaştırılarak olefin geri adsorpsiyon süreci hakkında yorum yapılabileceği için Fernandes ve Wang modellerinin seçilmesi uygun görülmüştür.

4.1 Fischer-Tropsch Tepkimesi için Kinetik İfadeler

Bu çalışma kapsamında, alkil mekanizmasını izlediği varsayılan FT zincir büyüme ve SGD tepkimesi dikkate alınarak bir model oluşturulmuştur (tepkime 4.1-4.3):



Yukarıdaki ifadelerden CO ve H₂ tepkimeleri FT zincir büyümesi ile sırasıyla parafin ve olefin oluşumlarını ifade ederken, son tepkime SGD tepkimesini göstermektedir.

FT sürecini ifade etmek amacıyla oluşturulacak bir model üç ana unsurdan oluşmaktadır:

⇒ R_f: Toplam FT tepkime hızı

⇒ R_w: SGD tepkime hızı

⇒ R_{olf}, R_{par}: Olefin ve parafin ürünlerinin oluşum hızı

Toplam FT tepkimesi, R_f, tüm FT süreci boyunca toplam CO dönüşüm oranı cinsinden ifade edilmektedir. Literatürde bu tepkime hızını ifade eden çeşitli alternatif kinetik tanımlar mevcuttur. Bunlardan en yaygın olanları Çizelge 4.2’de verilmiştir (van der Laar, 1999). Hidrojen kısmi basıncı FT tepkime hızını arttırmaktadır ve R_{f1} olarak tanımlanmaktadır. Bununla birlikte, tepkime hızı R_{f2}’de olduğu gibi temel güç yasası biçiminde de ifade edilmektedir. R_{f3}-R_{f6} arasındaki kinetik ifadelerinde paydada yer alan P_{H2O} ve P_{CO2} terimleri, sırasıyla su ve karbon dioksit kaynaklı inhibisyon hızlarını temsil etmektedir. Genel olarak suyun FT tepkime hızını inhibite ettiği yaygın olarak kabul görmektedir. Yüksek SGD aktivitesine sahip demir temelli katalizörlerin su buharı ile karbon monoksit arasındaki tepkime sonucu hidrojen ve karbondioksit

oluşturduğu bilinmektedir. CO₂ FT tepkimesinde aktif olduğu düşünülen demir karbür bileşiklerini magnetite dönüştürerek FT tepkimesini engellemektedir [42].

Çizelge 4.2 : Toplam FT tepkime hızı (R_f) kinetik ifadeleri [30].

Tepkime numarası	Kinetik ifade
R _{f1}	$k_{ft} \cdot P_{H_2}$
R _{f2}	$k_{ft} \cdot P_{H_2}^\alpha \cdot P_{CO}^\beta$
R _{f3}	$\frac{k_{ft} \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO}}{P_{CO} + a \cdot P_{H_2O}}$
R _{f4}	$\frac{k_{ft} \cdot P_{H_2}^2 \cdot P_{CO}}{P_{CO} \cdot P_{H_2} + a \cdot P_{H_2O}}$
R _{f5}	$\frac{k_{ft} \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO}}{P_{CO} + a \cdot P_{H_2O} + b \cdot P_{CO_2}}$
R _{f6}	$\frac{k_{ft} \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO}}{P_{CO} + b \cdot P_{CO_2}}$

4.2 Su-Gaz Dönüşüm (SGD) Tepkimesi için Kinetik İfadeler

Kobalt temelli katalizörler ciddi bir SGD aktivitesi göstermezken, demir bazlı FT katalizörlerin tercih edilmesi durumunda SGD tepkimesi önem kazanmaktadır. Literatürde bulunan tipik SGD kinetik ifadeleri Çizelge 4.3'te verilmektedir (van der Laar, 1999). R_{w1}-R_{w4} tepkimeleri, yalnızca ileri yönlü tepkimeleri (k_w) göz önüne alan güç yasası formundaki kinetik ifadelerdir. Bunlar arasında R_{w2}'nin, SGD'nin su buharı kısmi basıncına bağımlılığının ihmal edildiği ve FT tepkime koşulları için önerilen deneysel bir SGD ifadesi olduğu belirtilmektedir (Graaf, 1986). R_{w5}-R_{w9} arasındaki tepkimeler, geri tepkimesi (k_{rw}) da dikkate almaktadır çünkü FT süreci sırasında SGD'nin genellikle dengeye yakın olduğu kabul edilmektedir (van der Laar, 1999). Bu nedenle, bu ifadeler SGD tepkimesi denge sabitini (K_{wgs}) içermektedir. K_{wgs} tayini için literatürde çeşitli deneysel ilişkiler mevcuttur.

R_{w5}, geri tepkimesinin dikkate alındığı en temel form iken, R_{w6}-R_{w9} ifadeleri, tepkime modelinde test edilebilecek türetilmiş formlarıdır. Örneğin R_{w9}, yalnızca karbon monoksit ve karbon dioksit derişimlerinin sırasıyla ileri ve geri tepkime hızlarını kontrol ettiğini varsaymaktadır. Tepkime yüzeylerine su buharı ve/veya karbon

dioksinin adsorpsiyonu ve dolayısıyla SGD aktivitesinin inhibisyonu, R_{w10}-R_{w13} arasındaki tepkimelerin paydalarındaki terimlerle temsil edilmektedir.

Çizelge 4.3 : SGD tepkime hızı (R_w) kinetik ifadeleri [30].

Tepkime numarası	Kinetik ifade
R _{w1}	$k_w \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2O}$
R _{w2}	$k_w \cdot P_{CO}$
R _{w3}	$k_w \cdot P_{CO}^\alpha$
R _{w4}	$k_w \cdot P_{CO}^\alpha \cdot P_{H_2O}^\beta$
R _{w5}	$k_w \left(P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{K_{wgs}} \right)$
R _{w6}	$k_w \left(P_{CO}^\alpha \cdot P_{H_2O}^\beta - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{K_{wgs}} \right)$
R _{w7}	$k_w \left(P_{CO} - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{K_{wgs}} \right)$
R _{w8}	$k_w \left(P_{CO} - \frac{P_{H_2}}{K_{wgs}} \right)$
R _{w9}	$k_w \left(P_{CO} - \frac{P_{CO_2}}{K_{wgs}} \right)$
R _{w10}	$\frac{k_w \left(P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{K_{wgs}} \right)}{P_{CO} \cdot P_{H_2} + a \cdot P_{H_2O}}$
R _{w11}	$\frac{k_w \left(P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{K_{wgs}} \right)}{P_{CO} + a \cdot P_{H_2O} + b \cdot P_{CO_2}}$
R _{w12}	$\frac{k_w \left(P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^{0.5}}{K_{wgs}} \right)}{\left(1 + \frac{a \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}} \right)^2}$
R _{w13}	$\frac{k_w \left(P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{K_{wgs}} \right)}{P_{CO} + b \cdot P_{CO_2}}$

Gerçekleştirilen önceki bir çalışmada yukarıda sunulan alternatif FT ve SGD reaksiyon denklem ifadeleri test edilmiş ve gerçekleştirilen bu çalışma neticesinde sistemi ifade eden en uygun denklem ikilisinin R_{f6} ve R_{w13} olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada da söz konusu denklemler kullanılmıştır.

5. SAYISAL ÇÖZÜM

Fischer-Tropsch tepkimesi üzerine geliştirilen modellerin analizinde yapılan kabuller aşağıda verilmektedir;

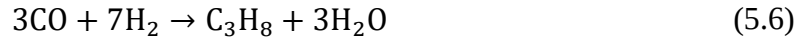
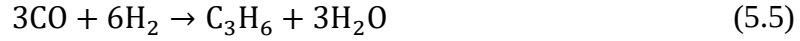
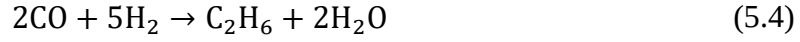
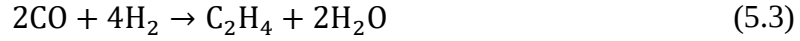
- ⇒ Yüksek sıcaklık (+300°C) ve nispeten düşük basınç değerlerinden (5-15 bar) ötürü, aynı zamanda en iyileme işleminin yükünü azaltmak ve doğruluğunu arttırmak amacıyla, ideal gaz kabulü yapılmıştır.
- ⇒ FTS sonucu oluşan su buharı analizini doğru bir şekilde yapmak çok zor olduğu için en iyileme adımında su bileşiğinin hata değerleri ihmal edilmiştir.
- ⇒ FTS koşulları hafif olefin verimini arttıran yönde seçildiğinden C₆ ve sonrasındaki hidrakerbonlar, alkoller, vaks vb. diğer olası FT ürünlerinin oluşmadığı kabul edilmiştir.
- ⇒ Aynı karbon ve hidrojen numaralı izomerler tek bir bileşik olarak kabul edilmiştir.

İki farklı mekanizma için (kısaca Fernandes ve Wang Modelleri) tepkime hız ifadeleri ve nasıl çıkarıldıklarına dair bilgi yukarıda verilmiştir. Mol dengesi denklemlerinde katalizörün kullanıldığı sabit yataklı reaktörde kolon uzunluğu boyunca kullanılan yatak hacmi yerine katalizör ağırlığı temel alınmıştır. Katalizör miktarı W (gr) olarak alınırsa W ve W + ΔW arasındaki mol eşitliğinin en genel hali ile eşitlik 5.1'de verilmektedir;

$$\frac{dF_i}{dW} = \pm r_i \quad (5.1)$$

Burada sırasıyla i , F (mol/saat), W (gr) ve r (mol/gr.saat) bileşeni (hidrojen, metan, vs.), molar debiyi, katalizör ağırlığını ve tepkime hızını göstermektedir. Denklemin sağ tarafındaki $\pm$ ifadesi söz konusu gaz için tüketilme veya oluşumuna bağlı olarak + veya - olarak alınmaktadır. Reaktöre karbonmonoksit ve hidrojen karışımı beslenmekte ve ürün olarak C₁-C₄ parafinler, C₂-C₄ olefinler, C₅+, su ve karbondioksit

oluşmaktadır. FT ürünleri için tepkime stokiyometrilere aşağıda her bir ürün için ayrı ayrı verilmektedir (eşitlik 5.2-5.10):



FTS sırasında, ürün dağılımını etkileyen önemli tepkimelerden bir diğeri de su-gaz dönüşüm tepkimesi olup, bu tepkime modellemede dikkate alınmıştır (eşitlik 5.11).



Bu şekilde toplamda 9 tepkime için 9 ürün oluşumunu ifade eden diferansiyel denklem elde edilmektedir. Bu 9 tepkimeye CO, H₂, H₂O ve CO₂ tüketim/oluşum için de diferansiyel ifadeler eklendiğinde toplamda 13 adetten oluşan diferansiyel denklem takımı oluşmaktadır.

Diferansiyel denklemlerin çözümünde MATLAB programında ode45 fonksiyonu (Runge-Kutta yöntemi) ile denklem çözümleri sağlanmıştır. Bu şekilde çözüme gidilerek 13 denklem için hesaplanan molar debiler ile hata fonksiyonu oluşturulmuş ve hata değeri en aza indirilerek tepkime sabitleri hesaplanmıştır. Oluşturulan 13 diferansiyel denklem takımı toplu olarak Şekil 5.1’de verilmektedir. Görüldüğü üzere CO, H₂ ve H₂O için mol dengesi, dönüştüğü ürün(ler) üzerinden ve tepkime stokiyometrisine göre elde edilmiştir.

$$\begin{aligned}
\frac{dCO}{dW} &= -R_{wgs} - R_{metan} - 2.R_{etan} - 2.R_{etilen} - 3.R_{propan} - 3.R_{propen} - 4.R_{bütan} - 4.R_{bütilen} - 5.R_{pentan} - 5.R_{penten} \\
\frac{dH_2}{dW} &= R_{wgs} - 3 * R_{metan} - 5.R_{etan} - 4.R_{etilen} - 7.R_{propan} - 6.R_{propen} - 9.R_{bütan} - 8.R_{bütilen} - 11.R_{pentan} - 10.R_{penten} \\
\frac{dH_2O}{dW} &= -R_{wgs} + R_{metan} + 2.R_{etan} + 2.R_{etilen} + 3.R_{propan} + 3.R_{propen} + 4.R_{bütan} + 4.R_{bütilen} + 5.R_{pentan} + 5.R_{penten} \\
\frac{dCO_2}{dW} &= R_{wgs} \quad \frac{dCH_4}{dW} = R_{metan} \quad \frac{dC_2H_6}{dW} = R_{etan} \quad \frac{dC_2H_4}{dW} = R_{etilen} \quad \frac{dC_3H_8}{dW} = R_{propan} \quad \frac{dC_3H_6}{dW} = R_{propilen} \\
\frac{dC_4H_{10}}{dW} &= R_{bütan} \quad \frac{dC_4H_8}{dW} = R_{bütilen} \quad \frac{dC_5H_{12}}{dW} = R_{pentan} \quad \frac{dC_5H_{10}}{dW} = R_{penten}
\end{aligned}$$

Şekil 5.1 : Diferansiyel denklemler kümesi.

“Hata minimizasyonu” yöntemi ile kinetik parametreleri belirleyebilmek için aşağıdaki gibi iki aşamalı bir eniyileme yöntemi izlenmiştir:

Kısıtlı doğrusal olmayan minimizasyon (*constrained nonlinear minimization*) uygulayabilmek için bir “hedef fonksiyonu” elde edilmiştir.

Kısıtlı doğrusal olmayan eniyileme uygulamak için, $F_x(z)$ hedef fonksiyonları tek bir F_x hedef fonksiyonunda birleştirilmiştir. Bir noktada çok düşük, farklı bir noktada ise çok yüksek tahmin hatası değerlerinin elde edileceği bir model, farklı noktaların hepsini aynı ölçüde temsil edemeyeceği için uygun bulunmamıştır. Bu şekilde modelde kullanılacak kinetik parametrelerin son halleri başarıyla elde edilmiştir.

Belirlenmesi gereken çok sayıda parametre olduğu için hepsi tek adımda hesaplanmamıştır. Bunun yerine, çözümde kolaylık ve güvenilirlik için aşağıdaki sırayla özel bir yol izlenmiştir:

Adım 1:

Hesaplamayı zorlaştırmamak için hesaplama tek bir sıcaklıkta (573 K) yapılmıştır. Su-gaz dönüşüm tepkimesi denge sabiti, K_{wgs} denklemi yardımıyla hesaplanmıştır. Ayrıca her sayısal integrasyon noktasından sonra yapılan kısmi basınç hesaplamalara dâhil edilmiştir, aksi takdirde yüksek hata kaçınılmazdır.

FT ve su gaz dönüşüm ifadelerinden 35 FT-SGD modeli oluşturulmuştur hesaplamalara dâhil edilmiştir. Toplam değişimler yardımıyla kinetik parametreler belirlenmiştir. Bu parametreler şunlardır:

- k_{ft} , k_w , a , b , k_i , k_p , k_{par} , k_{olf} , k_{met} , k_{eth} and k_{ety}

Elde edilen modeller, bileşenlerin mol değişimlerini tahmin etmek için kullanılmış ve tahminlerdeki hata değerine göre parametrelerin değerleri belirlenmiştir. Bu şekilde, tüm hız sabitlerinin son değerleri 573 K için çıkarılmıştır.

Adım 2:

Bu ve sonraki adımlarda, hız sabitlerinin sıcaklığa bağlı fonksiyonlarını oluşturmak için aktivasyon ve adsorpsiyon entalpileri hesaplanmıştır. Farklı olarak, 573 K – 613 K sıcaklık aralığındaki tüm deneysel değerler kullanılmıştır. Tek noktalı "k" değerleri sıcaklığa bağlı hız sabitleri tanımlarak hız ifadesi sıcaklığa bağlı hali getirilmiştir. Bu adımda belirlenen parametreler:

$$\circ E_{ft}, E_w, \Delta H_a, \Delta H_b, E_i, E_p, E_{par}, E_{olf}, E_{met}, E_{eth} \text{ and } E_{ety}$$

Bir önceki bölümde tarif edilen çözüm stratejisi doğrultusunda, MATLAB yazılımı kullanılarak ve ode fonksiyonu ile parametrelerin değerlerinin belirlenmesine yönelik detaylar aşağıda verilmektedir.

Bu doğrultuda MATLAB çözüm yönteminin ana hatları aşağıda maddeler halinde verilmektedir:

- Kinetik ifadenin çözümü için numerik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir.
- Analitik çözüme yakınsayacak seviyede doğru değerler elde edebilmek için Δw değerinin olabildiğince küçük bir değer olması gerekmektedir. Bununla birlikte, aşırı küçük değerler seçilmesi sayısal entegrasyon sayısını çok artırarak bilgisayar çözümlemesini güçleştirecektir. Yapılan denemelerde 100 sayısal entegrasyon noktasında çalışmanın uygun olduğu tespit edilmiştir.
- İlk sayısal entegrasyon noktasındaki molar akış değeri, çözüm kodu içerisinde tanımlanan, başlangıç konsantrasyonu üzerinden hesaplanan başlangıç molar akış hızıdır.
- Her sayısal entegrasyon noktası sonrası yeni “toplam molar akış hızı” (F_{tot}) değeri hesaplanır. Bu değer yardımıyla her bir i bileşeninin kısmi basınçları tekrar hesaplanmaktadır (eşitlik 5.12).

$$P_i = \frac{F_i}{F_{tot}} \cdot P_{tot} \quad (5.12)$$

- Bu şekilde gerçekleştirilen sayısal entegrasyon sonucunda ($x = 100$) elde edilen değer, reaktör çıkışında ilgili i bileşeninin molar akış hızı (F_i) ve kısmi basınç (P_i) değeri olarak not edilmektedir.

- Bu süreçte doğru kinetik parametreler ise, deneysel değerle hesaplanan değer arasında farkı hesaplayan bir hedef fonksiyonu (objective function) yardımıyla tespit edilmektedir (eşitlik 5.13).

$$F(x) = \sum_{j=1}^z \sum_{i=1}^n \left((F(j,i)_{\text{deneysel}} - F(j,i)_{\text{hesaplanan}}) / F(j,i)_{\text{deneysel}} \right)^2 \quad (5.13)$$

- Bu hedef fonksiyonu, MATLAB içerisinde minimize edilmekte böylece gerçeğe en yakın değerler tespit edilmektedir.
- Bahsedilen hesaplama yöntemi, aşağıda verilen algoritma ile çalışmaktadır. Burada, “Numerik Hesaplama Döngüsü” ile numerik yöntemler kullanılıp molar akış değerleri hesaplanmaktadır. Deneysel değerle modelde hesaplanan değer arasındaki farkı ölçen “Farklı Deneylerin Hesaplandığı Döngü” yazılan fonksiyon içerisinde değişken olarak tanımlanan kinetik parametrelerin ayrı bir sayısal entegrasyon döngüsü içerisinde değiştirilmesiyle fark değerinin minimizasyonu gerçekleştirilmektedir. Minimum farkın elde edildiği noktada kullanılan değişkenler süreç için uygun kinetik parametreler olarak tespit edilmiştir. Kodun taslağı aşağıdaki gibi hazırlanmıştır;

```
function objective_function=function_name(var)
    for z=1:deney_sayısı Farklı Deneylerin Hesaplandığı Döngü
        Giriş parametreleri (GHSV, T, P, CO, H2, Giriş Değerleri)
            Function Ode45 Numerik Hesaplama Döngüsü
            Kinetik İfadeler
            Mol Değişimlerinin Tespiti dFi/dW ifadelerinin ±ri cinsinden
            eşitliğinin yazılması
            Yeni Toplam Mol Sayısı Ve Yeni Basınç Değerlerinin Hesaplanması
        end Numerik Hesaplama Döngüsü
        Objective Function =  $\sum f_x$ 
         $F(x) = \sum_{j=1}^z \sum_{i=1}^n \left( (F(j,i)_{\text{deney}} - F(j,i)_{\text{hesap}}) / F(j,i)_{\text{deney}} \right)^2$ 
    end Farklı Deneylerin Hesaplandığı Döngü
end function
```

MATLAB programında gömülü halde bulunan ode45 fonksiyonu, basit diferansiyel denklemleri (Ordinary Differential Equations, ODE) çözmek üzere oluşturulmuş hazır

bir fonksiyondur. Temelde ode fonksiyonun çeşitli versiyonları bulunmaktadır ancak bu çalışmada daha hızlı ve kolay bir çözüm sunduğu için ode45 tercih edilmiştir. Bu fonksiyon, Runge-Kutta yöntemini kullanılmaktadır. Bu fonksiyonun hassasiyetinin yüksek olması gerektiğinde ode78 gibi gelişmiş fonksiyonlar önerilmektedir. Ancak daha yüksek doğruluk daha yavaş çözüm getireceği için, en iyileme çalışmalarına da olumsuz bir etki oluşturabilme ihtimaline karşı, ode45 tercih edilmiştir.



6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Gerçekleştirilen deneyler ve sonuçları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Kinetik çalışma için gerçekleştirilen deneyler ve sonuçları

No	T (K)	P (Bar)	H ₂ /CO	GHSV (saat ⁻¹)	CO Dönüşümü(%)	Seçicilik (%)				C ₂ -C ₄ O/P	Ürün Verimi gr C/ gr Fe.s (C ₂ =C ₄)
						CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₂ =C ₄	C ₅ +		
1	300	8	2	4036.87	9.11	7.79	1.8	12.63	77.41	7.03	0.000167
2	300	8	2	3000.00	12.33	7.3	1.81	11.48	79.02	6.35	0.000154
3	300	8	2	1999.63	16.57	8.35	2.32	12.51	76.34	5.4	0.000137
4	340	8	2	4036.87	34.5	13.5	3.01	13.03	70.02	4.33	0.000595
5	340	8	2	3000.00	44.54	14.47	3.58	13.02	68.47	3.63	0.000551
6	340	8	2	1999.63	57.35	15.38	4.57	12.28	67.26	2.68	0.000447
7	300	4	2	4036.87	5.73	9.44	1.64	13.86	74.52	8.43	0.000116
8	300	4	2	3000.00	7.97	9.3	1.78	13.24	75.13	7.43	0.000113
9	300	4	2	1999.63	11.49	10.47	2.33	14.21	72.31	6.1	0.000108
10	320	4	2	4036.87	9.02	11.5	1.86	14.59	71.55	7.85	0.00018
11	320	4	2	3000.00	12.14	11.35	1.8	13.95	72.46	7.76	0.000173
12	320	4	2	1999.63	18.15	12.16	2.27	14.35	70.71	6.33	0.000169
13	340	4	2	4036.87	18.09	13	1.92	14.35	70.32	7.48	0.00034
14	340	4	2	3000.00	23.99	13	2.07	13.96	70.56	6.76	0.00033
15	340	4	2	1999.63	36.01	14.48	2.96	14.27	67.78	4.81	0.000314
16	300	12	2	4036.87	15.23	7.77	1.98	11.02	78.94	5.55	0.000239
17	300	12	2	3000.00	19.72	8.15	2.13	10.88	78.53	5.11	0.000221
18	300	12	2	1999.63	25.69	8.89	2.51	10.86	77.41	4.34	0.000188
19	320	12	2	4036.87	17.74	9.64	2.12	12.54	75.47	5.92	0.000301
20	320	12	2	3000.00	20.28	9.3	2.09	11.67	76.74	5.58	0.000247
21	320	12	2	1999.63	26.89	10.47	2.7	12.39	74.17	4.58	0.000217
24	340	12	2	1999.63	45.68	14.02	3.6	12.6	69.49	3.5	0.000366
25	300	8	1	5230.79	10.55	3.26	0.55	6.66	89.38	12.03	0.000202
26	300	8	1	4172.56	11.87	3.48	0.58	7.08	88.79	12.12	0.000187
27	300	8	1	2855.29	16.63	3.79	0.71	7.56	87.86	10.72	0.000184
28	340	8	1	5026.48	27.52	7.66	1.26	10.91	79.97	8.66	0.000692
29	340	8	1	3964.65	34.52	8.37	1.47	11.63	78.31	7.93	0.000713
30	340	8	1	2642.91	51.53	8.99	2.17	11.41	77.11	5.26	0.000676
31	300	4	1	5110.55	7.85	3.58	0.45	6.17	89.66	13.59	0.000142
32	300	4	1	4047.46	9.32	3.84	0.48	6.71	88.85	14	0.000141
33	300	4	1	2724.15	12.67	4.13	0.59	7.15	87.97	12.03	0.000134
34	320	4	1	3868.42	11.75	5.13	0.81	8.13	85.7	9.99	0.000197
35	320	4	1	2975.19	15.09	5.93	0.94	9.61	83.29	10.23	0.000213
36	320	4	1	1863.31	22.19	6.49	1.23	10.19	81.79	8.28	0.000202
37	340	4	1	4861.32	16	7.06	0.82	10.34	81.6	12.6	0.000399
38	340	4	1	3801.1	19.57	7.85	0.98	11.61	79.35	11.82	0.000399
39	340	4	1	2481.38	26.9	8.43	1.3	12.05	77.95	9.27	0.00037
40	300	12	1	4664.97	10.16	2.41	0.55	5.36	91.64	9.74	0.000142
41	300	12	1	3582.19	9.71	2.45	0.52	5.52	91.47	10.63	0.000107
42	300	12	1	2234.37	12.92	2.83	0.65	6.18	90.28	9.48	0.0000968
46	340	12	1	5095.53	22.01	5.9	0.91	8.59	84.53	9.47	0.000464
47	340	12	1	4015.63	22.55	6.33	0.92	8.84	83.84	9.58	0.000379
48	340	12	1	2671.39	29.4	7.13	1.35	8.97	82.43	6.64	0.000331

Gerçekleştirilen modelleme çalışmaları sonucunda Fernandes ve Wang modeli için ayrı ayrı hesaplanan tepkime hız sabitleri ve aktivasyon değerleri Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.2 : Fernandes modeline ait kinetik parametreler (Sıcaklık = 573 K).

Parametre	Birim	Değer	Not
k_{fts}	$\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$	2.02E+02	Genel FT Tepkimesi
E_{ft}	kJ/mol	9.29E+01	
b	-	4.70E+03	CO ₂ Adsorpsiyonu
$-\Delta H_b$	kJ/mol	1.61E-03	
k_{wgs}	$\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	5.16E+01	Genel SGD Tepkimesi
E_w	kJ/mol	1.63E+02	
k_i	MPa^{-1}	3.24E-03	Zincir Başlama Tepkimesi
E_i	kJ/mol	9.10E+01	
k_p	g.mol^{-1}	4.17E+02	Zincir Büyüme Tepkimesi
E_p	kJ/mol	7.74E+01	
k_{par}	$\text{h}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$	4.46E+01	Parafin Tepkimeleri
E_{par}	kJ/mol	1.08E+02	
k_{olef}	$\text{h}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$	3.12E+02	Olefin Tepkimeleri
E_{olf}	kJ/mol	9.15E+01	
$k_{methane}$	$\text{h}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$	3.29E+02	Metan Tepkimesi
E_{met}	kJ/mol	1.09E+02	
k_{ethane}	$\text{h}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$	5.99E+01	Etan Tepkimesi
E_{eth}	kJ/mol	1.20E+02	
$k_{etylene}$	$\text{h.g}^2.\text{mol}^{-1}$	2.94E-05	Etilen Tepkimesi
E_{ety}	kJ/mol	1.14E+02	

Modellere ait kinetik parametreler hesaplandıktan sonra kinetik deneylerden farklı olarak ilave 7 farklı gerçekleştirilen deneyler ile modellerin doğruluğu analiz edilmiştir. Gerçekleştirilen bu 7 bağımsız deneylere ait bilgiler Çizelge 6.4'te görülmektedir.

Fernandes ve Wang modeli olmak üzere 2 farklı model Fischer Tropsch tepkimesi ışığında analiz edilmiştir. CO, H₂, ve CO₂ analizleri Şekil 6.1, Şekil 6.2, ve Şekil 6.3'te verilmektedir. Yapılan karşılaştırmalar sonucunda, üründen ürüne değişmekle birlikte,

Çizelge 6.3 : Wang modeline ait kinetik parametreler (Sıcaklık = 573 K).

Parametre	Birim	Değer	Not
k ₁	mol.s ⁻¹ .g-1.MPa ⁻¹	5.01E+02	CO Adsorpsiyonu
E ₁	kJ/mol	9.36E+00	
K _{5m}	mol.s ⁻¹ .g-1.MPa ⁻¹	1.41E+03	Metan Oluşumu
E _{5M}	kJ/mol	8.88E-01	
k ₅	mol.s ⁻¹ .g-1.MPa ⁻¹	1.49E+02	Parafin Oluşumu
E ₅	kJ/mol	3.62E-02	
k ₆	mol.s ⁻¹ .g-1	3.45E-03	Olefin Desorpsiyon Tepkimesi
E ₆	kJ/mol	5.61E+01	
k _v	mol.s ⁻¹ .g-1.MPa ^{-1,5}	9.23E+02	CO ₂ Oluşumu (SGD Tepkimesi)
E _v	kJ/mol	1.32E+02	
k ₋₆	mol.s ⁻¹ .g-1.MPa ⁻¹	6.40E-01	Olefin Geri Adsorpsiyon Tepkimesi
E ₋₆	kJ/mol	2.02E+00	
K _v	MPa ^{-0,5}	5.11E+02	SGD Tepkime Sabitleri
E _{kv}	kJ/mol	1.28E+02	
k ₂	-	2.57E+02	Adsorbe Olan CO'nun Hidrojenasyonu
E ₂	kJ/mol	9.81E+01	
k ₃	-	1.07E+03	[H · C] Hidrojenasyonu
E ₃	kJ/mol	9.98E+01	
k ₄	-	2.94E-06	[H · CH ₂] Hidrojenasyonu
E ₄	kJ/mol	8.61E+01	

Çizelge 6.4 : Modelden bağımsız tasarlanan ilave deney koşulları.

Deney	T (K)	P (Bar)	H ₂ /CO	GHSV (saat ⁻¹)	CO Dönüşümü (%)
1	335	8	2	2.000	50,1
2	350	8	2	2.000	62,0
3	300	6	2	2.000	17,3
4	320	6	2	2.000	29,7
5	346	6	2	2.000	50,4
6	346	6	2	8.000	12,8
7	350	8	2	10.000	14,2

genel olarak Fernandes modelinin Wang modeline göre daha az hata ile sonuç verdiği değerlendirilmiştir. CO ve H₂ dönüşümleri değerlendirildiğinde modellerin H₂ dönüşümlerini tahmin etmede daha başarılı sonuç verdiği görülmektedir. CO

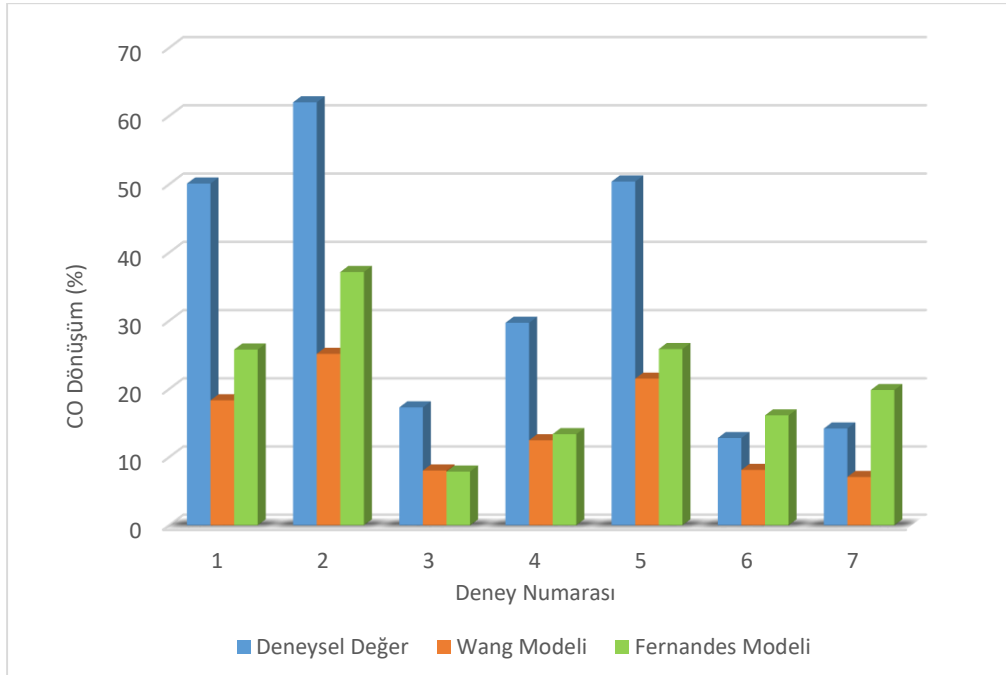
dönüşümünde ise Fernandes modelinin elde edilen deneysel verilere daha fazla yakınsadığı anlaşılmaktadır. Örneğin Fernandes modeli ile yapılan hesaplamalarda H_2 değerleri 7 kontrol deneyi için sırasıyla %7,5, %8,1, %3, %4,4, %7,8, %3,2, %2,3 hata ile tahmin edilmiştir. Wang modelinde bu hata değerleri sırasıyla %12,9, %16,67, %4,1, %5,9, %11,2, %1,0 ve %4,4 olarak hesaplanmıştır. CO dönüşümü için test edilen modellerin tahmin doğruluklarının hidrojen dönüşümüne göre daha az olduğu fark edilmektedir. Bununla birlikte yüksek GHSV değerlerinde her iki model ile hesaplanan CO dönüşümünün daha az bir hata ile tahmin edebildiği görülmektedir. CO dönüşümü için sadece yüksek GHSV değerlerinde az hata (Fernandes modeli; 6.deney %3,8 hata, 7.deney %6,56 hata, Wang modeli; 6.deney %5,3 hata, 7.deney %8,3 hata) ile sonuçlar öngörülebilmiştir. Model doğrulama için gerçekleştirilen 7 adet test verisindeki CO dönüşümlerinin modeller ile hesaplanan CO dönüşümlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Testlerde CO dönüşümünü karbür oluşumu, koklaşma vb. yan reaksiyonların arttırabileceği ve bu durumun modellerde öngörülemez olduğu olarak değerlendirilmiştir.

Hidrokarbon ürün oluşumları değerlendirildiğinde su gaz dönüşüm reaksiyonu sonucu oluşan karbondioksitin, Wang modeli ile daha az bir hata ile tahmin edilebildiği değerlendirilmektedir. Wang modeli her bileşen için ayrı türetim esasına dayandığı için CO_2 için hesaplamaların ölçüm sonuçlarına yakınsaması daha makul görünmektedir. Metan ve etan ürünlerine ait sonuçlar incelendiğinde ise iki model arasında belirgin bir fark görülmemiştir (Bknz. Şekil 6.4 ve Şekil 6.5). Deneysel olarak metan ve etan model ile öngörülenden daha yüksek bir verimle elde edilmiş olup, katalizörün hidrojen ile terminasyon reaksiyonu kinetiğinin modellere tam olarak yansıtılamadığı değerlendirilmektedir. Metan için; Wang modeli 7 deneyde ortalama %48,2 hata değerine sahipken, Fernandes modeli %48,6 ortalama hata getirmiştir. Etan için ise; Wang modeli 7 deneyde ortalama %72,4 hata değerine sahipken, Fernandes modeli %60,7 ortalama hata göstermiştir. Projenin temel hedef ürünlerinden biri olan etilen bileşiği için, gerçekleştirilen 7 deneyi ortalama %48,4 hata ile Fernandes modeli, ortalama %60,9 hata değerine sahip Wang modeline oranla deneysel değerlere daha yakın bir tahmin ile hesaplama gerçekleştirmiştir (Şekil 6.6). Fernandes modeli ile özellikle yüksek GHSV değerlerinde (8000 ve $10.000\ h^{-1}$) gerçekleştirilen deney koşullarında hesaplanan etilen üretim verimlerinin deneysel verilerden daha yüksek olduğu da gözlemlenmektedir. Deney koşullarına bağlı olarak

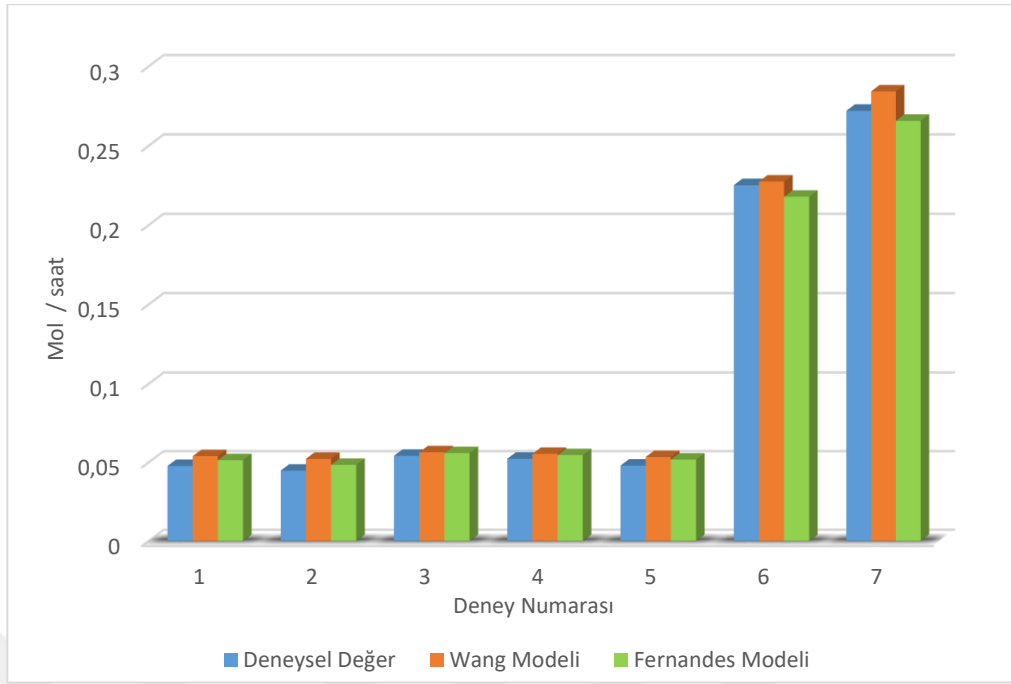
dikkate alınmayan karbürizasyon ve koklaşma gibi yan ürün veren reaksiyonların yüksek GHSV değerlerinde görece olarak kinetiklerinin zayıflayabileceği ve modellerde bu nedenle yüksek GHSV değerlerinde olefin oluşum kinetiklerinin ağır basabileceği düşünülmektedir. Propan üretim verimi için deneysel veriler ile modelleme ile hesaplanan sonuçlar karşılaştırıldığında GHSV değeri 2000 saat⁻¹ için gerçekleştirilen ilk beş deney ile GHSV 6000 ve 8000 saat⁻¹ için gerçekleştirilen son iki deney için iki farklı durumun mevcut olduğu gözlenmektedir. Düşük GHSV değerlerinde deneysel propan üretim verimleri modeller ile hesaplanan propan üretim verimlerinden yüksek iken yüksek GHSV değerinde bu durum tersine dönmüştür (Şekil 6.7). Her durumda Wang modeli ile deneysel verilerin daha az bir hata yüzdesi ile tahmin edilebildiği görülmektedir. Wang modeli ile 7 deney sonucunda %41,8 hata ile propan üretim verimi hesaplanırken bu hata Fernandes modelinde %70,8 olarak hesaplanmıştır. Yüksek GHSV değerinde %15'in altında CO dönüşümleri elde edilmektedir. Düşük CO dönüşümde sınırlanan yan ürün oluşumları nedeniyle kinetik verinin daha sağlıklı değerlendirilebileceği bilinmektedir. Bu nedenle modellerin deneysel verilerle uyumunun yüksek GHSV için daha yüksek olabileceği değerlendirilmektedir. Şekil 6.8'deki propilen üretim verimleri değerlendirildiğinde ise, Wang modelinin tersine Fernandes modelinin deneysel veri ile daha uyumlu olduğu görülmektedir. Fernandes modeli %30,7 ortalama hata ile propilen üretim verimi hesaplanabilirken Wang modelinde toplam hata %71,4 olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.9'deki bütan için elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde de Wang modeli %43,1 ortalama hata değeri ile bütan üretim verimini öngörürken Fernandes modelinin bütan üretim verimi hata yüzdesi %86,5 olarak bulunmuştur. Etilen ve propilen gibi hafif olefin bileşikleri için Fernandes modeli daha iyi bir yaklaşım sunarken propan için Wang modelinin daha uyumlu olduğu görülmektedir. Fernandes modelinde dikkate alınmayan ancak Wang modelinde geçerli olan olefin ara ürünlerinin tekrar adsorbe olduğu varsayımının sonuçlara yansıdığı görülmektedir. Propilen ve bütan ve için de benzer sonuçlar elde edilmiş olup, bu durum olefin ara ürünlerin modelde dikkate alınmasının sonuçlar üzerindeki etkisinin altını çizmektedir. Bütilen, pentan ve penten için de benzer bir durum söz konusudur (Şekil 6.10, Şekil 6.11 ve Şekil 6.12). Örneğin bütilen için Fernandes ve Wang modelleri ile bütilen üretim verimleri sırasıyla %38,5 ve %59,8 ortalama hata değerleri ile hesaplanmıştır. Sonuç olarak iki model arasında gözlemlenen temel farkın, hafif olefinlerin tekrar adsorpsiyonunu ihmal eden Fernandes modelinin beklenildiği üzere olefin seçiciliklerinin öngörülmesindeki hata

oranın daha az olmasıdır. Çünkü hafif olefinler yüzeye tekra adsorbe olduğu takdirde yüzey polimerizasyon reaksiyonu devam etmekte ve C_{5+} ürün verimi artış göstermektedir. Olefin ara ürünlerinin katalitik yüzeye tekrar adsorpsiyonunu dikkate alan Wang modelinde bu artışın C_2 - C_4 parafinik bileşiklerin üretim verimine yansıdığı değerlendirilmektedir.

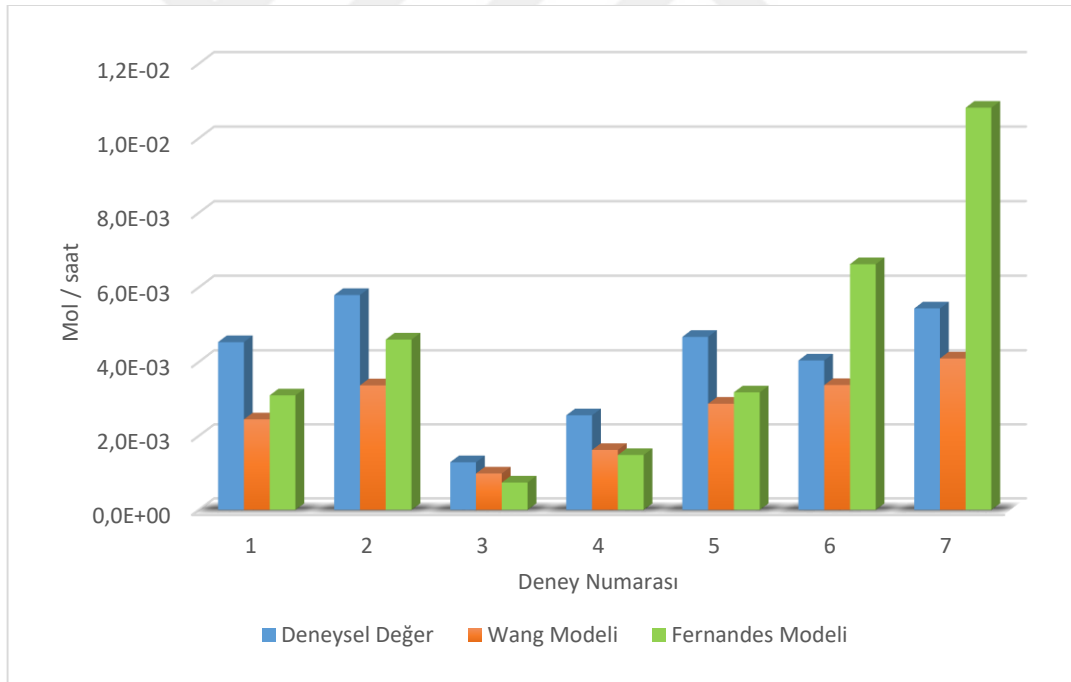
Fischer-Tropsch-yoluyla-olefin sürecinin tepkime kinetiğini tam olarak ifade edebilmek, tepkime mekanizmasının kompleks olması ve ürün dağılımının genişliği sebebiyle oldukça zordur. Bu nedenle deneysel sonuçların modellerle uyumu sınırlıdır. Deneysel verileri düşük bir hata ile öngörmenin olanaksız olduğu değerlendirilmektedir. Bu nedenle modellerin yan reaksiyonların minimum düzeyde gerçekleştiği düşük CO dönüşüm değerlerinde ve yalnızca reaksiyon koşullarına bağlı seçicilik değişimlerinin genel eğilimlerinin tahmininde kullanılmasının daha sağlıklı olacağı düşünülmektedir. Reaksiyon koşullarına bağlı genel eğilimleri belirlemek üzere Minitab istatistiksel analiz programı ile deney verileri tekrar değerlendirilmiştir. Bu kapsamda ürün verimi, C_2 - C_4 O/P, C_{5+} Seçiciliği, C_2 = C_4 Olefin Seçiciliği, C_2 - C_4 Parafin Seçiciliği, CH_4 Seçiciliği ve CO dönüşümünün sıcaklık, basınç, H_2/CO oranı ve GHSV ile değişimi tüm deney verileri üzerinden analiz edilmiş ve deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 6.13-Şekil 6.19'da verilmektedir.



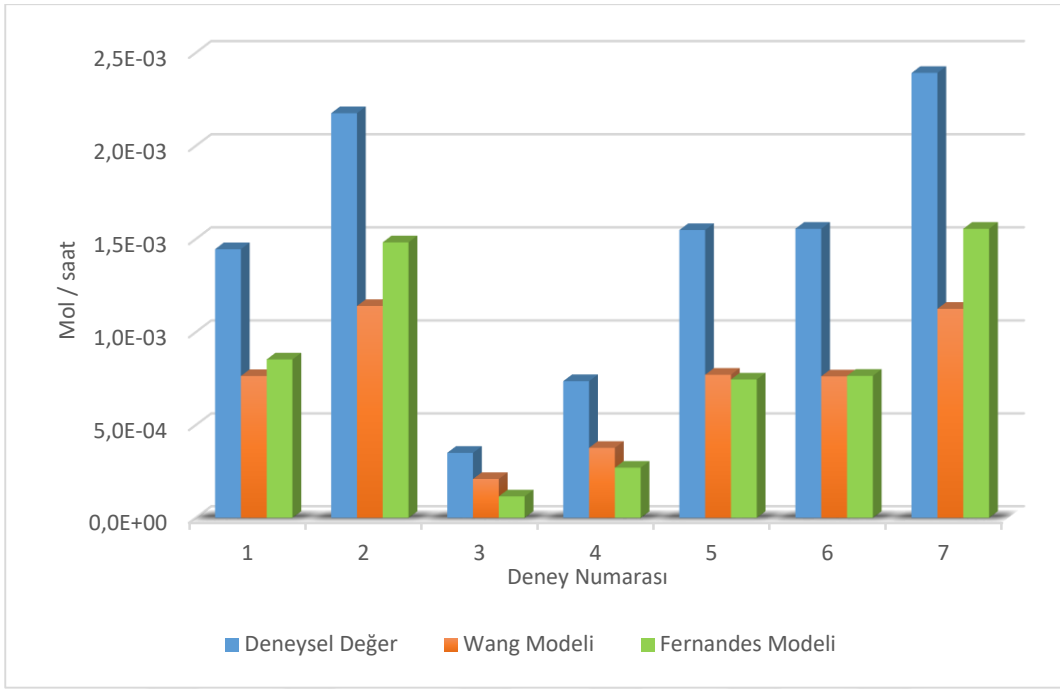
Şekil 6.1 : CO dönüşümü için deneysel ve model değerleri (stabil koşulda).



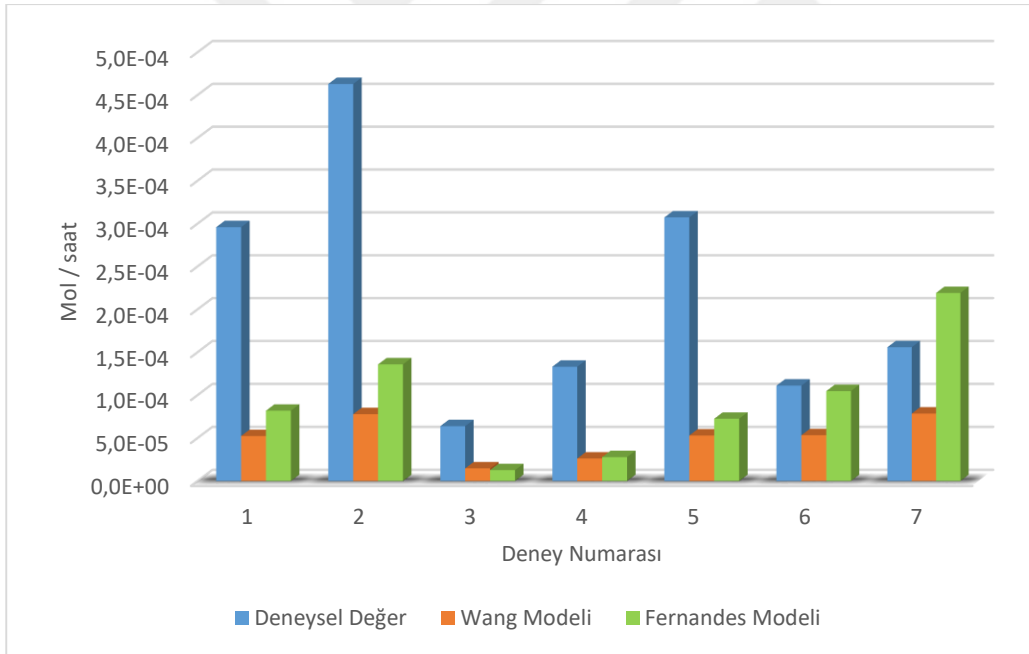
Şekil 6.2 : Hidrojen için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda).



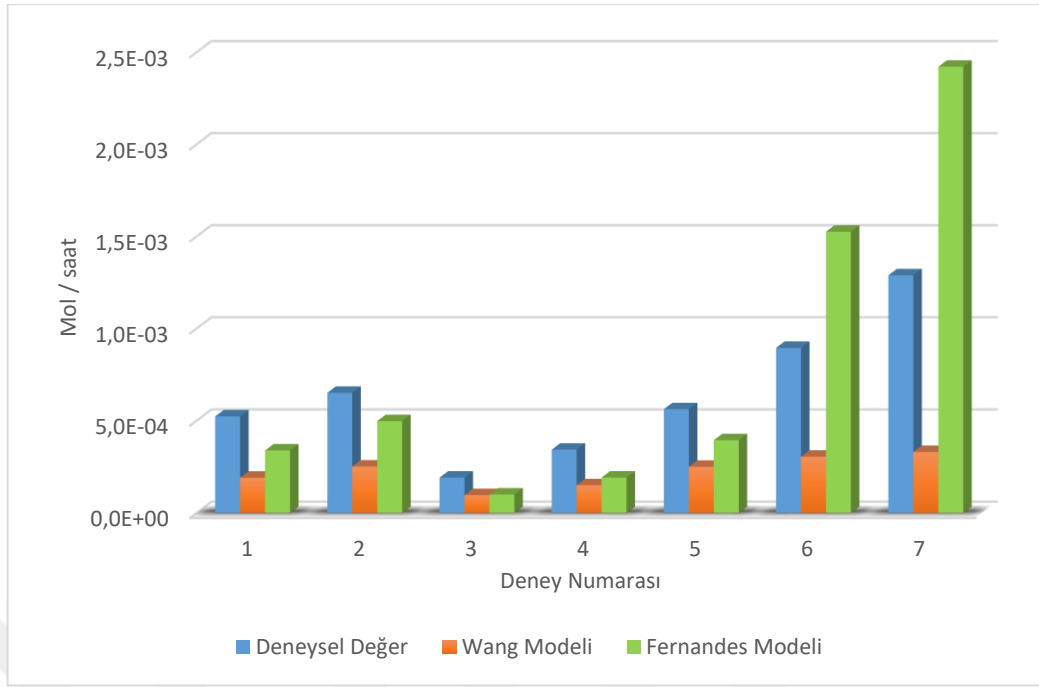
Şekil 6.3 : CO₂ için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda).



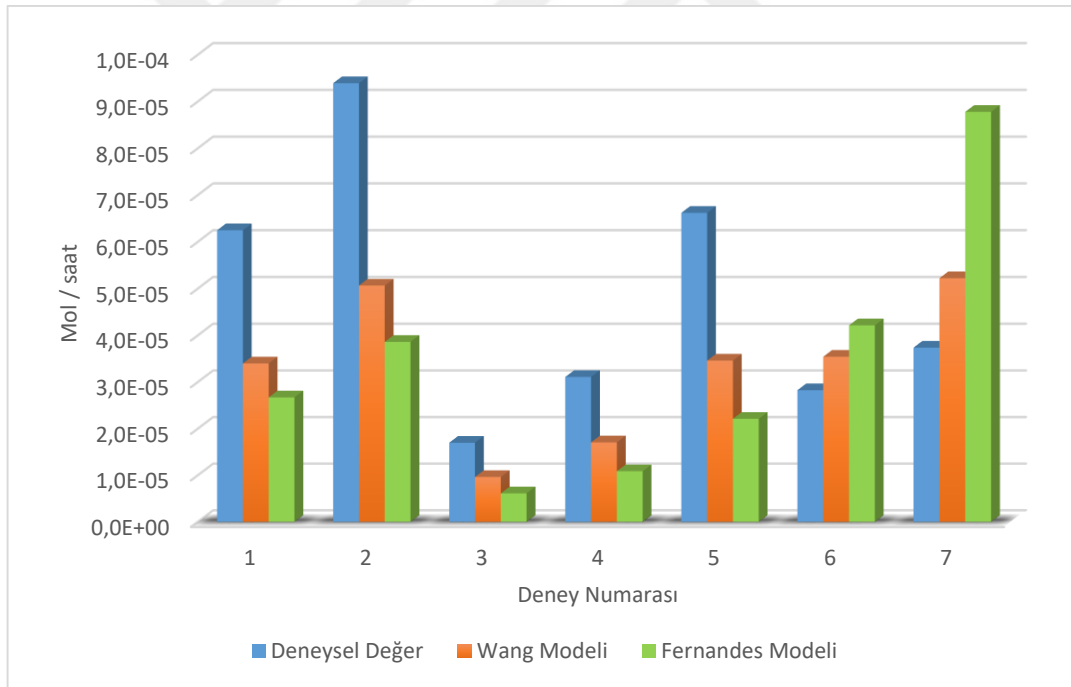
Şekil 6.4 : Metan için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda).



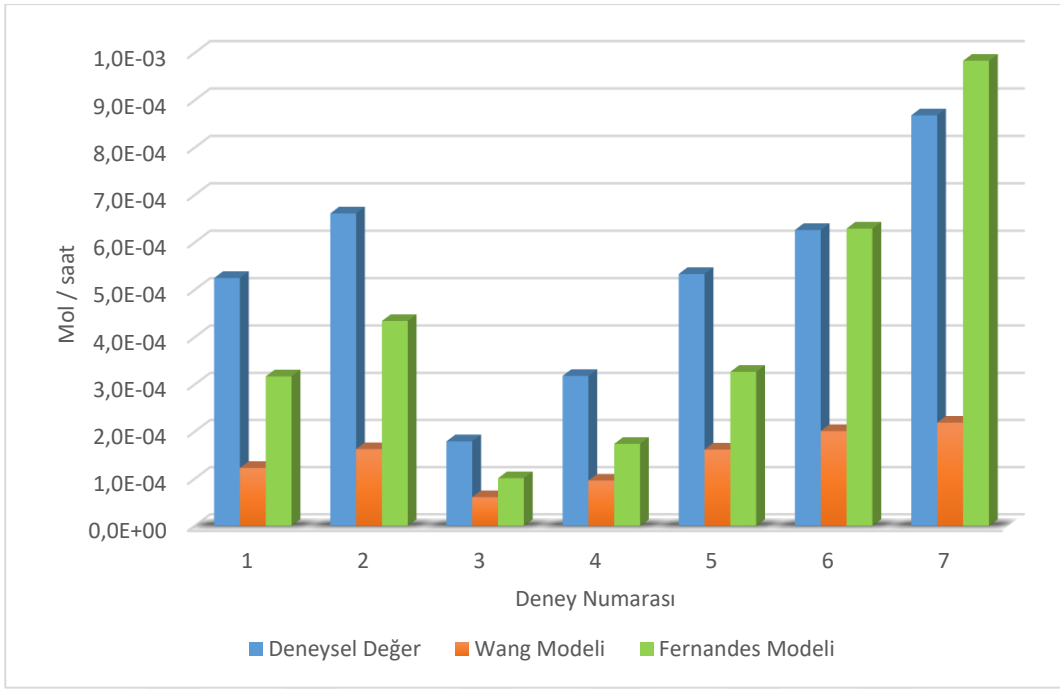
Şekil 6.5 : Etan için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda).



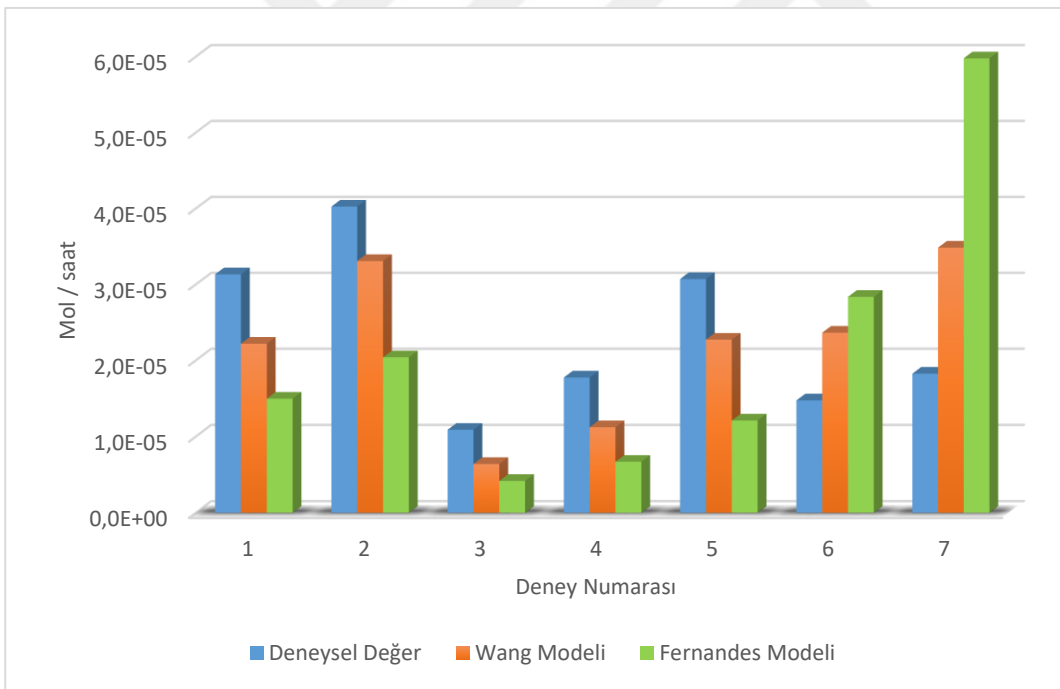
Şekil 6.6 : Etilen için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda).



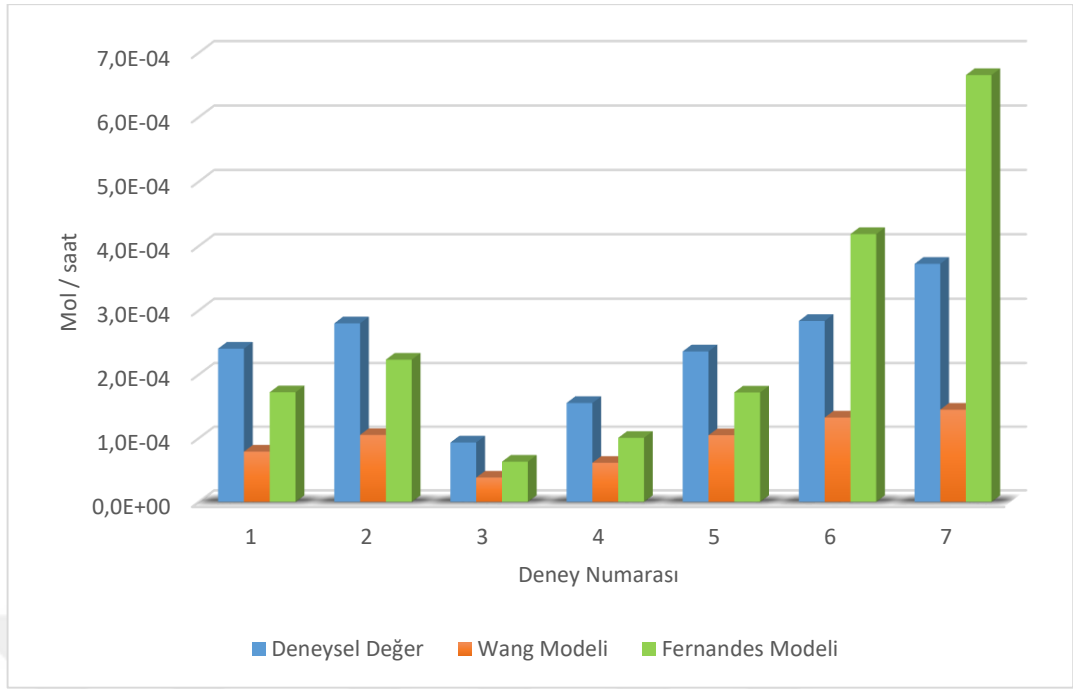
Şekil 6.7 : Propan için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda).



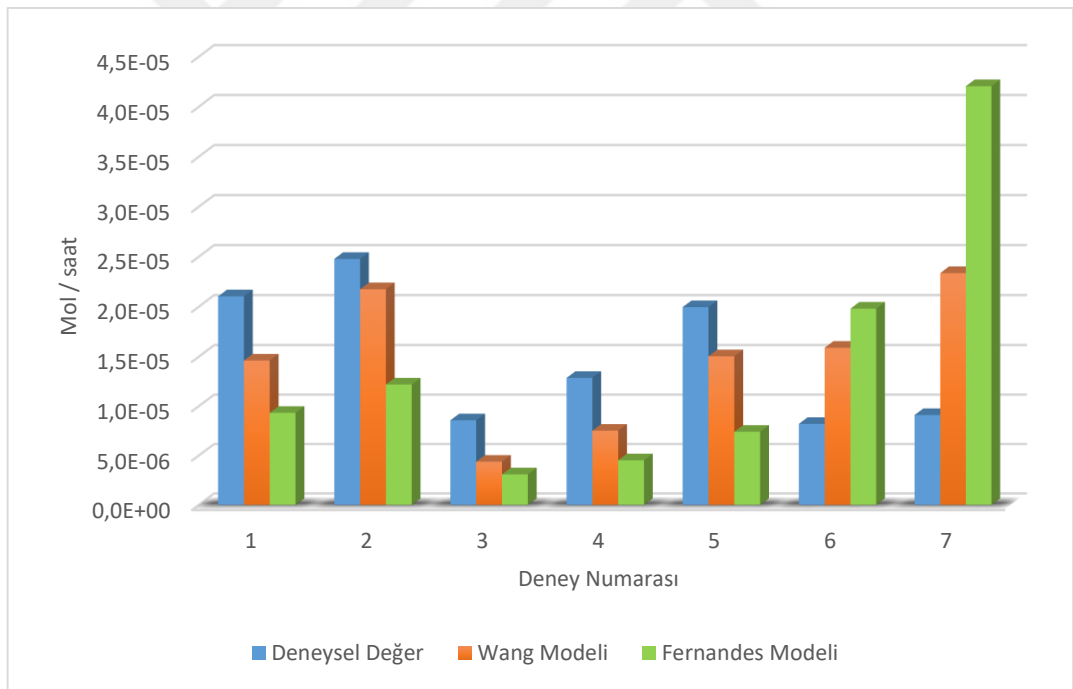
Şekil 6.8 : Propilen için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda).



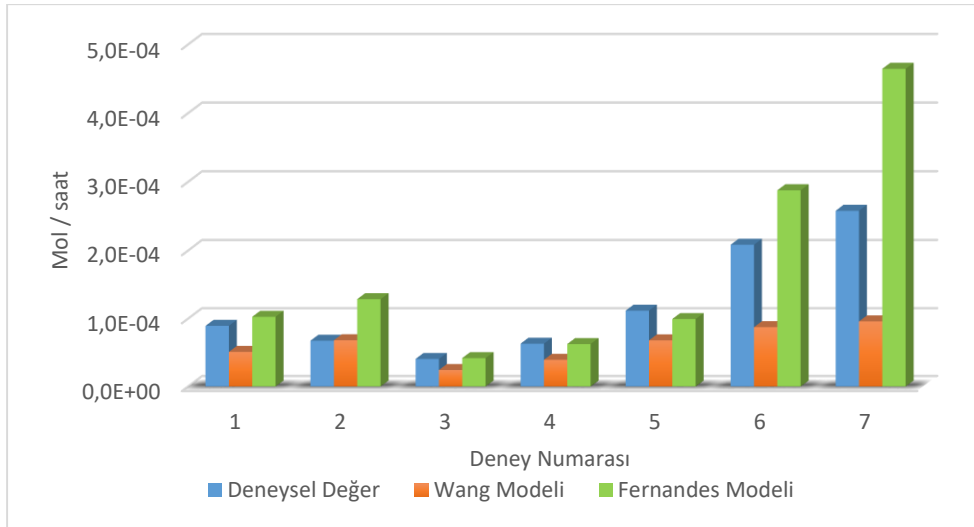
Şekil 6.9 : Bütan için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda).



Şekil 6.10 : Bütülen için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda).



Şekil 6.11 : Pentan için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda).



Şekil 6.12 : Penten için deneysel ve hesaplanan değerler (stabil koşulda).

Şekil 6.13'te farklı sıcaklık, basınç, H_2/CO ve GHSV için elde edilen CO dönüşüm sonuçları, iki farklı model ile hesaplanan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Sıcaklıkla hem deneysel olarak hem de model hesaplamaları sonucu CO dönüşümünün benzer şekilde artış gösterdiği gözlemlenmektedir. Basınç artışında ise Wang modelinde beklenen CO artışının gözlemlenmemesi, modelin paydasında yer alan kısmi basınç teriminin sabit terimlere göre daha yüksek bir değer olduğuna ve bu nedenle toplam reaksiyon hız ifadesinin kısmi basınçtan bağımsız hale geldiğine işaret etmektedir. Deneysel analizler ile doğrulanamayan bu durum, Wang modelinde temel alınan mekanizma yaklaşımlarının bu açıdan hatalı olabileceğini göstermektedir. H_2/CO oranı için de Wang modeli deneysel sonuçlara ve Fernandes modele göre farklı etkiler göstermiştir. Fernandes modeli ile deneysel veriler, hata payı ile de olsa, CO dönüşümü için benzer artış trendini gösterirken Wang modeli ile artan H_2/CO için CO dönüşümünde dikkate değer bir artış hesaplanmamıştır. GHSV parametresi ise sıcaklık gibi her iki modelin CO dönüşümü için birbiri ile örtüşen sonuçlar verdiğini göstermekte olup, deneysel veriler ile benzer bir değişim trendine sahip oldukları anlaşılmaktadır. Basıncın ve H_2/CO oranının hidrojenasyon reaksiyon hızını artırdığı, sıcaklığın genel olarak reaksiyon kineğini iyileştirdiği ve denge dönüşümlerine yaklaşıldığı bilinmektedir. Artan GHSV ile de dönüşümün azalması beklenen bir sonuçtur. Model sonuçları ile deneysel veriler karşılaştırıldığında, Wang modelinin reaksiyon basıncı ve reaktiflerin kısmi basıncıyla ilişkili H_2/CO oranından bağımsız olarak sabit bir CO dönüşümüne yol açtığı anlaşılmaktadır. Bu durum, Wang modeli için öngörülen adsorpsiyon mekanizmasının mevcut durumu yansıtmadığı şeklinde değerlendirilmektedir.

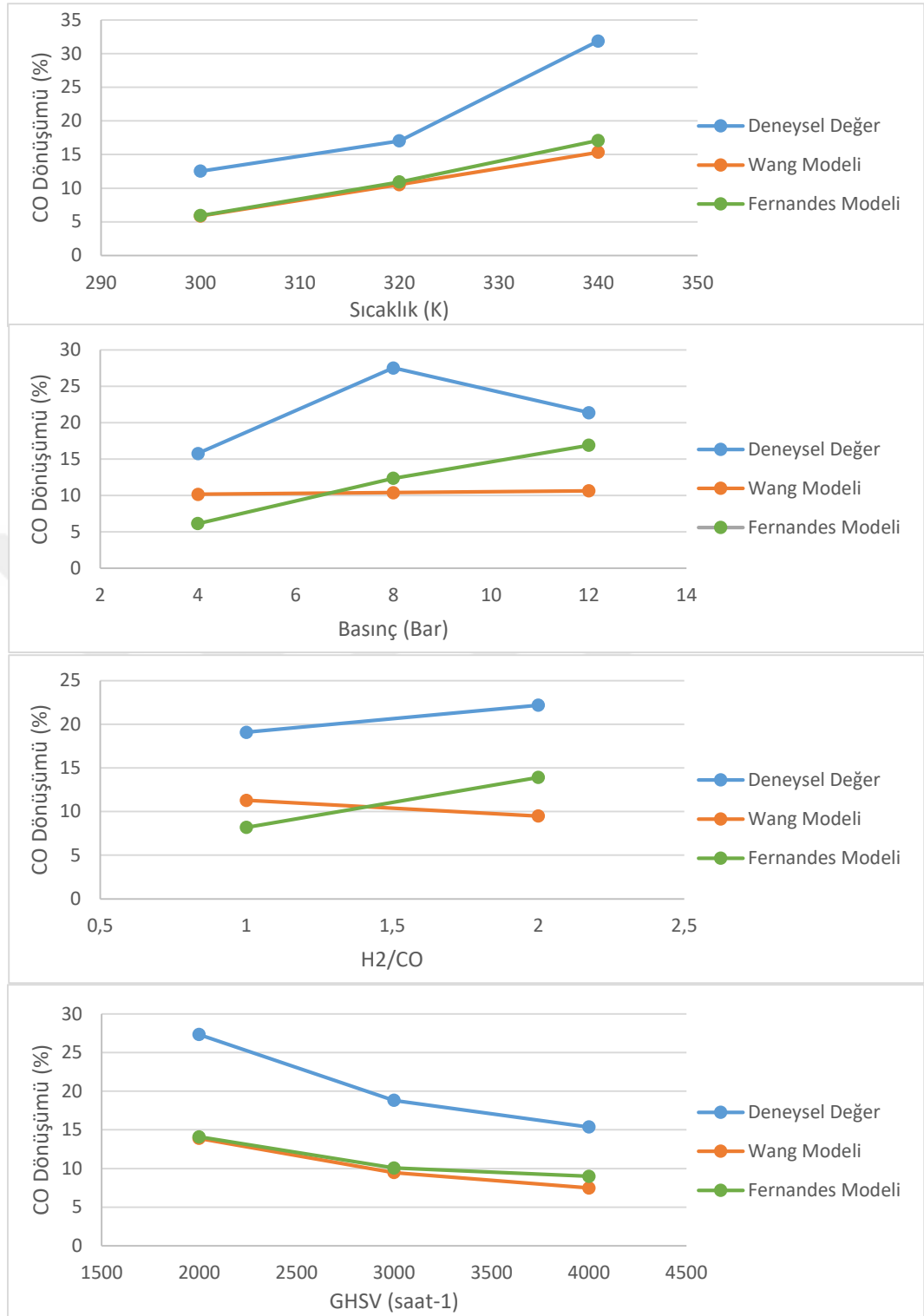
Şekil 6.14’de C₂-C₄ olefin ürün verimi üzerine sıcaklık, basınç, H₂/CO ve GHSV işletme parametrelerinin etkileri deneysel veriler ile modelleme sonuçları karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. CO dönüşümünde gözlemlenen benzer sonuçlar C₂-C₄ hafif olefin ürün verimi için de elde edilmiştir. Genel olarak Fernandes modelinin hafif olefin üretim verimi için elde edilen deneysel verileri daha iyi temsil ettiği görülmektedir. Her parametre için deneysel veriler ile Fernandes modeli için elde edilen sonuçların benzer bir artış yada azalma trendine sahip oldukları görülmektedir. Wang modeli ise, basınç ve kısmi basınç ile ilişkili parametrelerde deneysel verilerle uyumsuzluk göstermektedir. Fernandes modeli ile elde edilen sonuçların artan sıcaklık, basınç, H₂/CO ve GHSV değerleri için deneysel veriler ile genel olarak yakınsadığı dikkati çekmektedir.

Şekil 6.15, Şekil 6.16, Şekil 6.17 ve Şekil 6.18’de sırasıyla CH₄, C₂-C₄ parafin, C₂=C₄ olefin ve C₅+ ürün seçicilikleri üzerine sıcaklık, basınç, H₂/CO ve GHSV işletme parametrelerinin etkileri deneysel veriler ile modelleme sonuçları karşılaştırılarak Minitab 16 İstatiksel Yazılım programında ANOVA analiz yöntemiyle temel etki eğrileri (main effects plot) çıkarılmıştır. Bu analizlerde hedeflenen temel amaç parametrelerin direk etkilerinden ziyade model ve deneysel verilerin yönelimini değerlendirmektir. Bu çalışma 2-3 farklı değerlerde incelenen parametreler göz önüne alındığında, direk parametre etkisi için çok daha fazla farklı değerde veriye ihtiyaç olduğu açıktır. Metan ve C₂-C₄ parafin seçicilikleri değerlendirildiğinde test edilen katalizörün seçiciliklerinin modeller ile hesaplanan seçicilik değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, modellerde kullanılan ve FT ve su gaz dönüşüm reaksiyonlarının birleşik etkisini gösteren reaksiyon mekanizmasının test edilen katalizör üzerinde aynı derecede geçerli olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte basınç haricindeki işletme parametrelerinin değişimi ile seçiciliklerin değişim trendi, özellikle Fernandes modeli için deneysel veriler ile daha benzer olup, bu modelin katalizörün değişen işletme parametreleri ile göstereceği davranışı tahmin etmede kısmen çalıştığı anlaşılmaktadır. C₂=C₄ olefin seçicilikleri karşılaştırıldığında ise tablo tersine dönmektedir. Modeller ile olefin seçicilikleri daha yüksek hesaplanırken, deneysel veriler daha düşük olefin seçicilikleri içermektedir. Fernandes modelinde genel FT hız ifadesi üzerinden model oluşturulmuş olup, olefin geri adsorpsiyonu olmadığı kabulü yapılmıştır. Muhtemelen ikinci varsayım nedeniyle Fernandes modeli için en yüksek hafif olefin seçicilikleri hesaplandığı

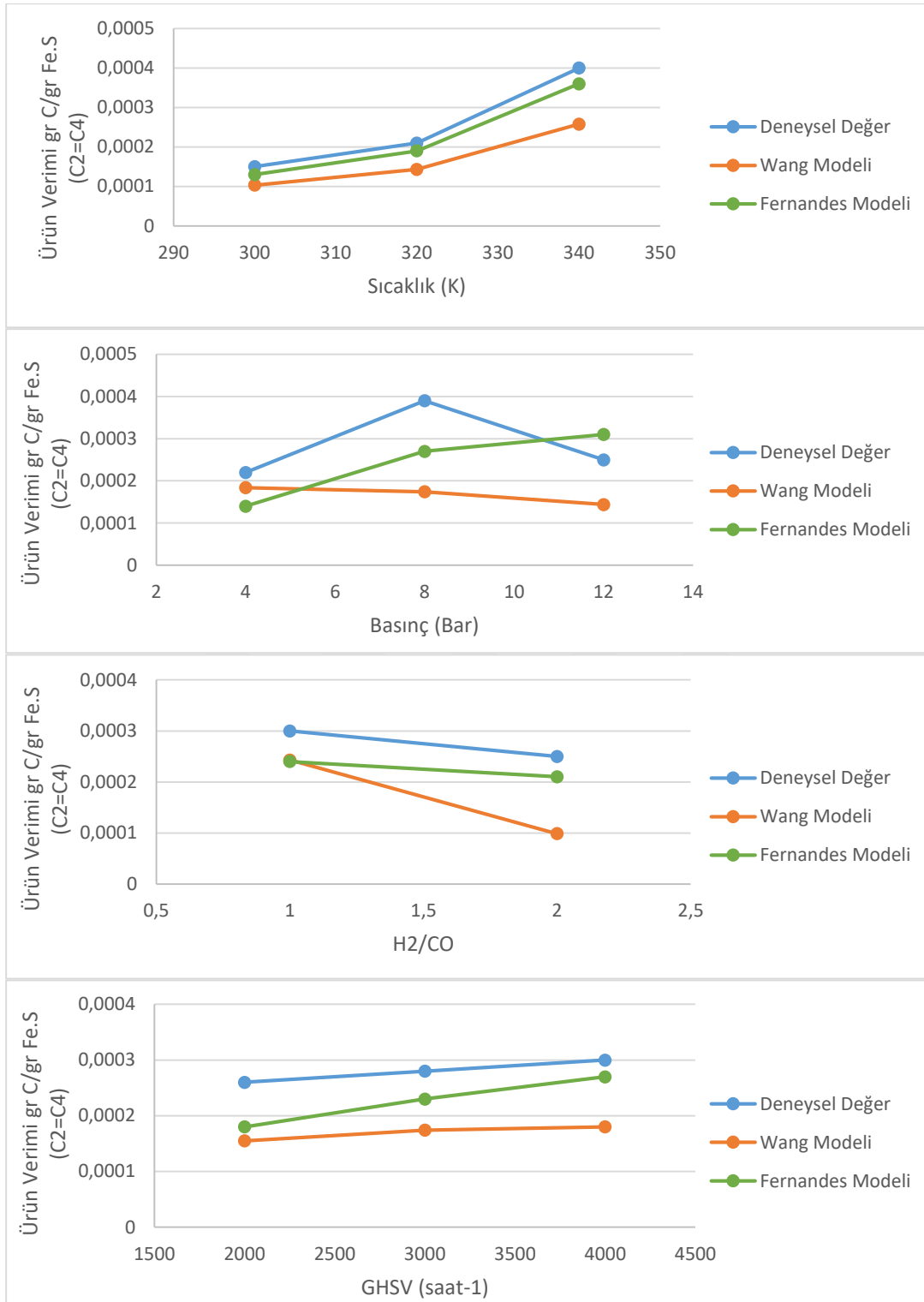
düşünülmektedir. Deneysel veriler ile elde edilen daha düşük hafif olefin seçicilikleri ise, gerçekte olefin geri adsorpsiyonunun toplam FT reaksiyonunda daha baskın olduğuna işaret etmektedir. Olefin geri-adsorpsiyonunun daha baskın olduğunun bir sonucu olarak deneysel çalışmalarda daha yüksek C_{5+} seçicilikleri de elde edilmiştir. Modellerde ise bu farkın $C_2=C_4$ olefin seçiciliğine gittiği değerlendirilmektedir. Bu nedenle test edilen katalizör için olefin geri-adsorpsiyon mekanizmasının dikkate alınmasının gerekli olduğu ve modeller ile test verilerinin bu nedenle birbirinden farklı çıktığı düşünülmektedir. Öte yandan Fernandes modeli ile test verilerinin değişen işletme parametreleri ile benzer artış veya azalma trendine sahip olması modellerde öne sürülen mekanizmaların olefin-geri adsorpsiyonu haricinde gerçek durumu yansıttığını göstermektedir. Modellerde aktif merkezlerin eş değer aktiviteye sahip olduğu da kabul edilmekte olup, yan reaksiyonlarla aktivasyon kaybı ihmal edilmiştir. Gerçekte ise karbür/magnetit fazlarının dengesi reaksiyon süresince değişmekte ve CO aktivasyonu ve kontrolsüz yüzey polimerizasyonu sonucu yüzey kok bileşikleri oluşmaktadır. Bu nedenle modelleme çalışmalarının test verilerini yansıtmada yüksek bir hata ile karşılaşması kaçınılmazdır. Bundan kaçınmak için model sonuçlarının, yan reaksiyonların sınırlandırıldığı düşük CO dönüşümleri için karşılaştırılmasının daha sağlıklı bir yaklaşım olacağı düşünülmektedir.

Son olarak Şekil 6.19'da, C_2-C_4 olefin/parafin oranı üzerine sıcaklık, basınç, H_2/CO ve GHSV işletme parametrelerinin etkileri deneysel veriler ile modelleme sonuçları karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Hidrokarbon seçicilikleri ile benzer şekilde Fernandes modeli ile daha yüksek olefin/parafin oranları hesaplanırken deneysel veriler, olefin geri adsorpsiyonu ve bunun bir sonucu olarak artan C_{5+} oluşumu nedeniyle, daha düşük olefin/parafin oranına sahip ürün dağılımı vermektedir.

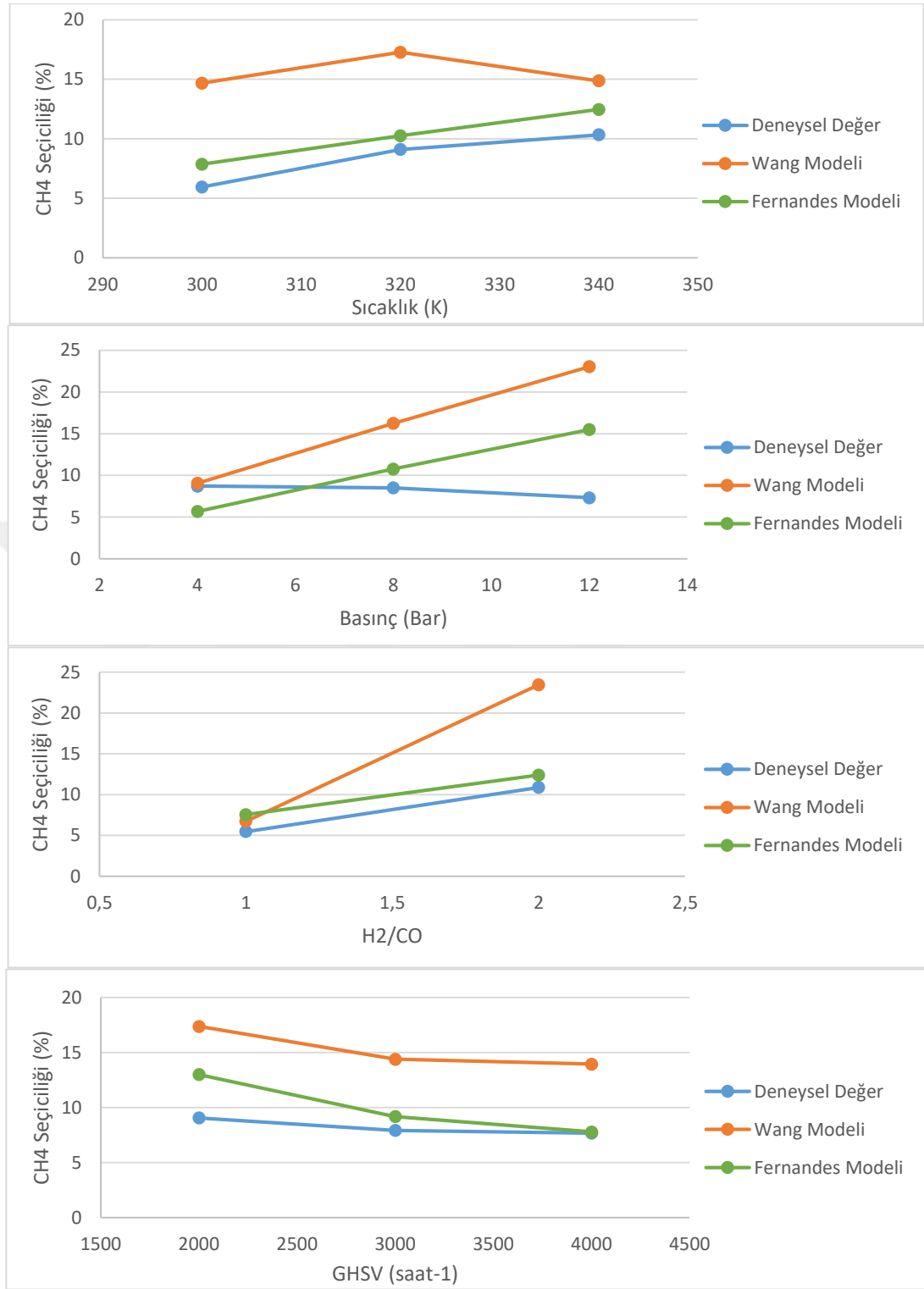
Sonuç olarak Fernandes ve Wang modellerinin 7 set deneysel veri ile doğrulamasına dair sonuçlar ile kinetik verilerin çıkarıldığı 43 set deneysel verinin Minitab programı ile değerlendirme sonuçları birbiri ile örtüşmektedir. Test edilen modellerin çalışma koşullarına oldukça bağlı olduğu görülmüştür. Çalışma koşullarına bağlı olarak yan reaksiyonların sınırlandırıldığında düşük CO dönüşümleri için model denklemlerin değerlendirilmesinin daha sağlıklı olacağı sonucuna varılmıştır. Model oluşturulurken yapılan olefin geri adsorpsiyonunun dikkate alınması yada alınmaması gibi varsayımların da sonuçlar üzerinde belirleyici olduğu görülmüştür.



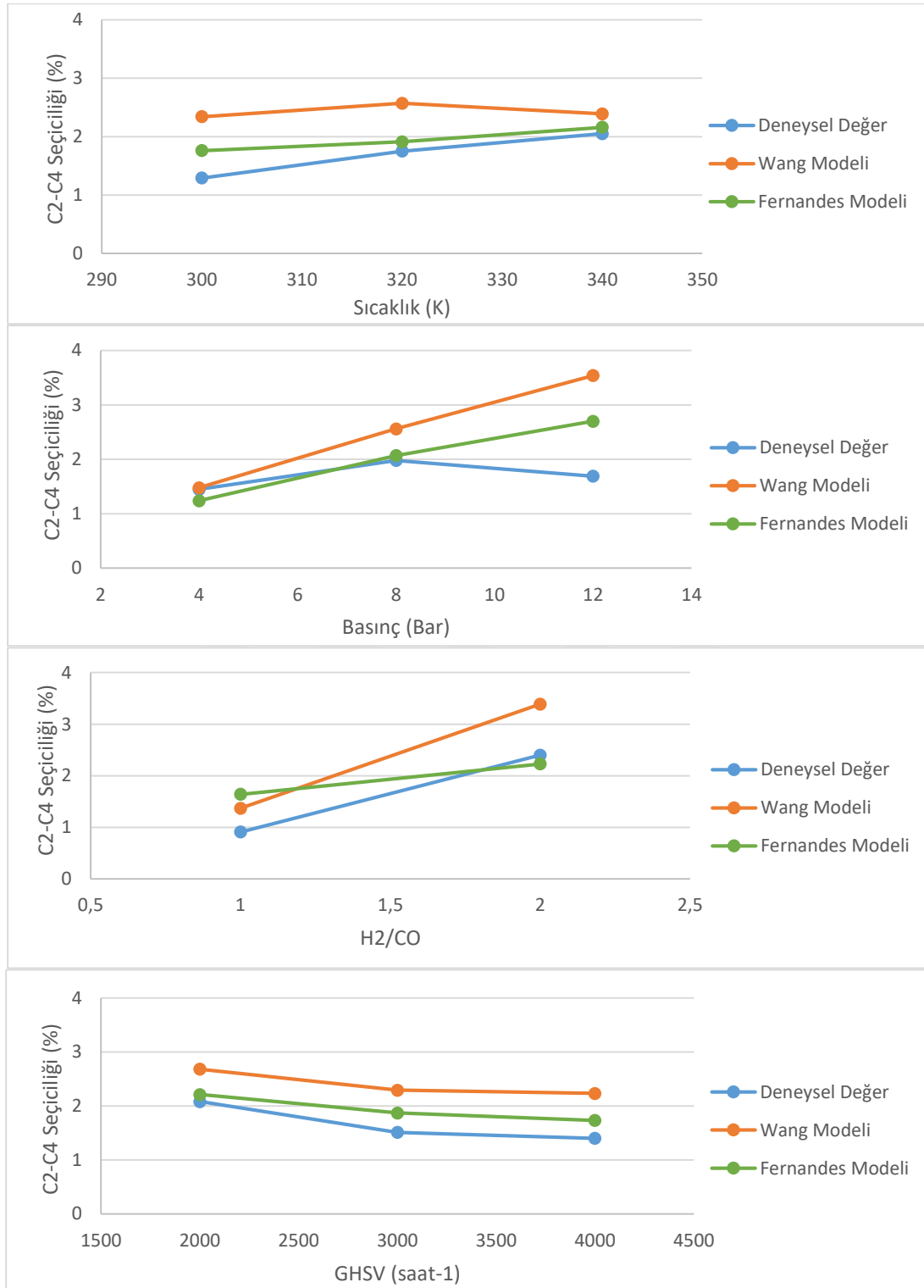
Şekil 6.13 : Sıcaklık, Basınç, H₂/CO oranı ve GHSV parametrelerinin CO dönüşümü üzerine temel etkileri.



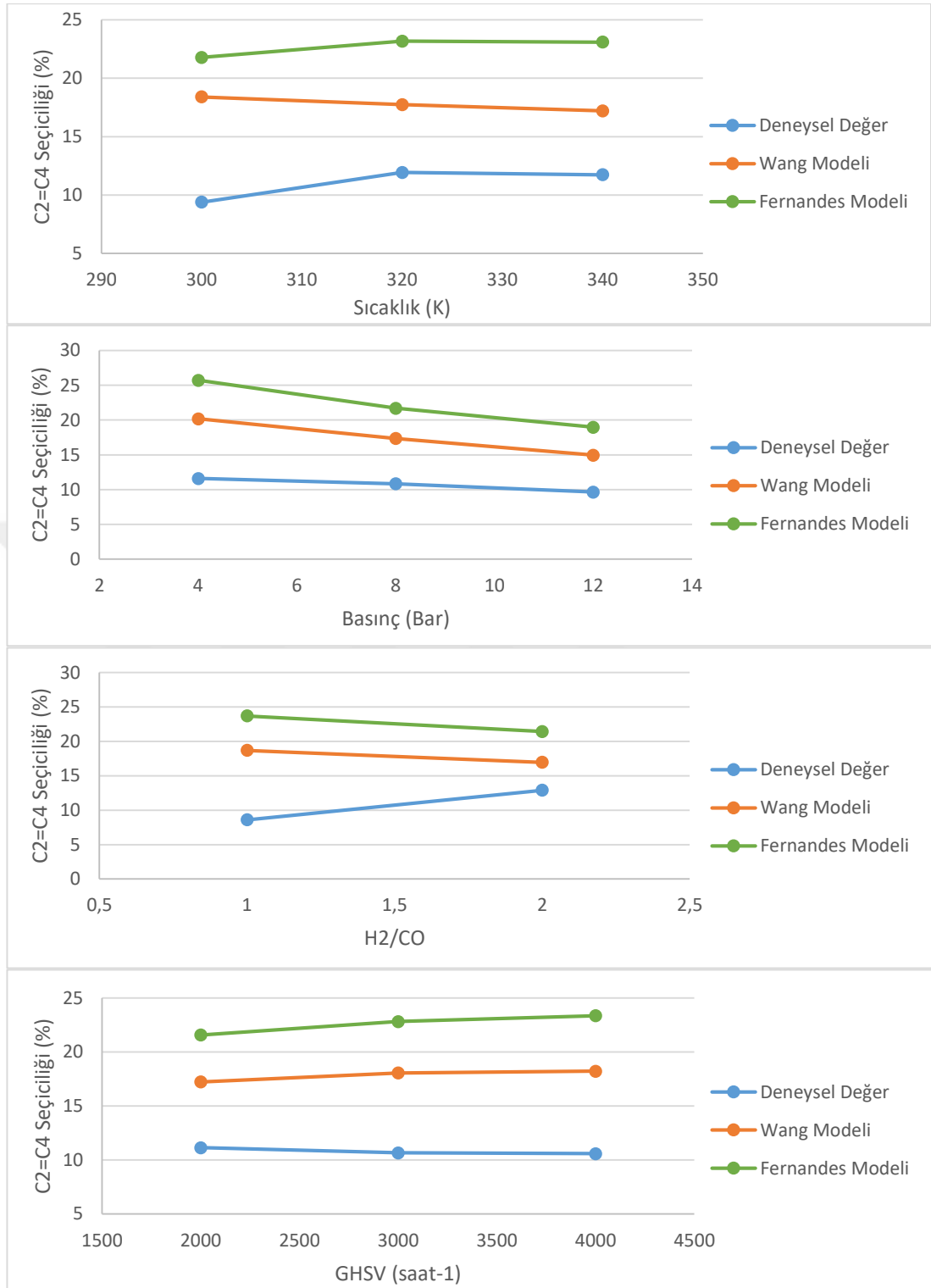
Şekil 6.14 : Sıcaklık, Basınç, H₂/CO oranı ve GHSV parametrelerinin ürün verimi üzerine temel etkileri.



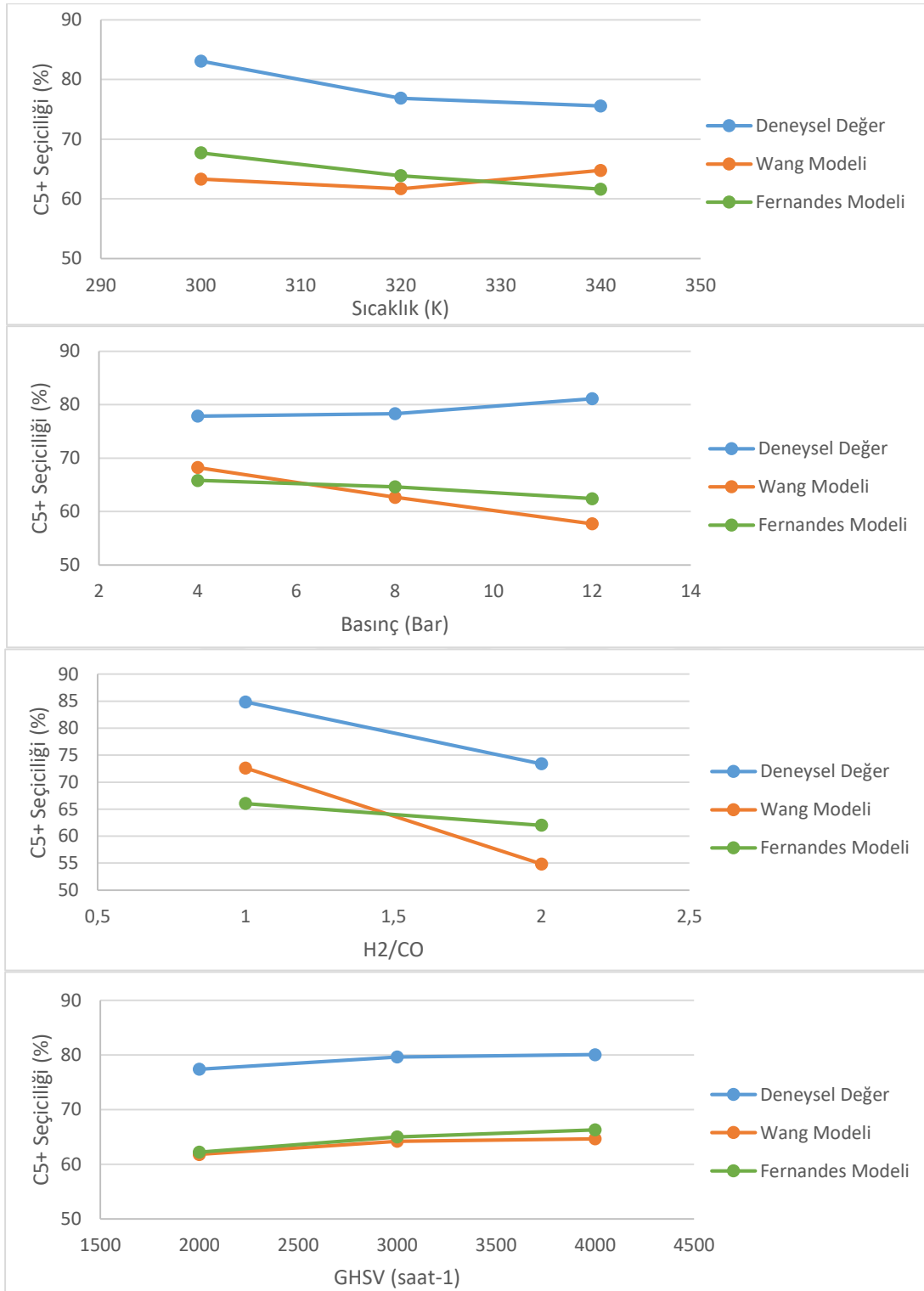
Şekil 6.15 : Sıcaklık, Basınç, H₂/CO oranı ve GHSV parametrelerinin CH₄ seçiciliği üzerine temel etkileri.



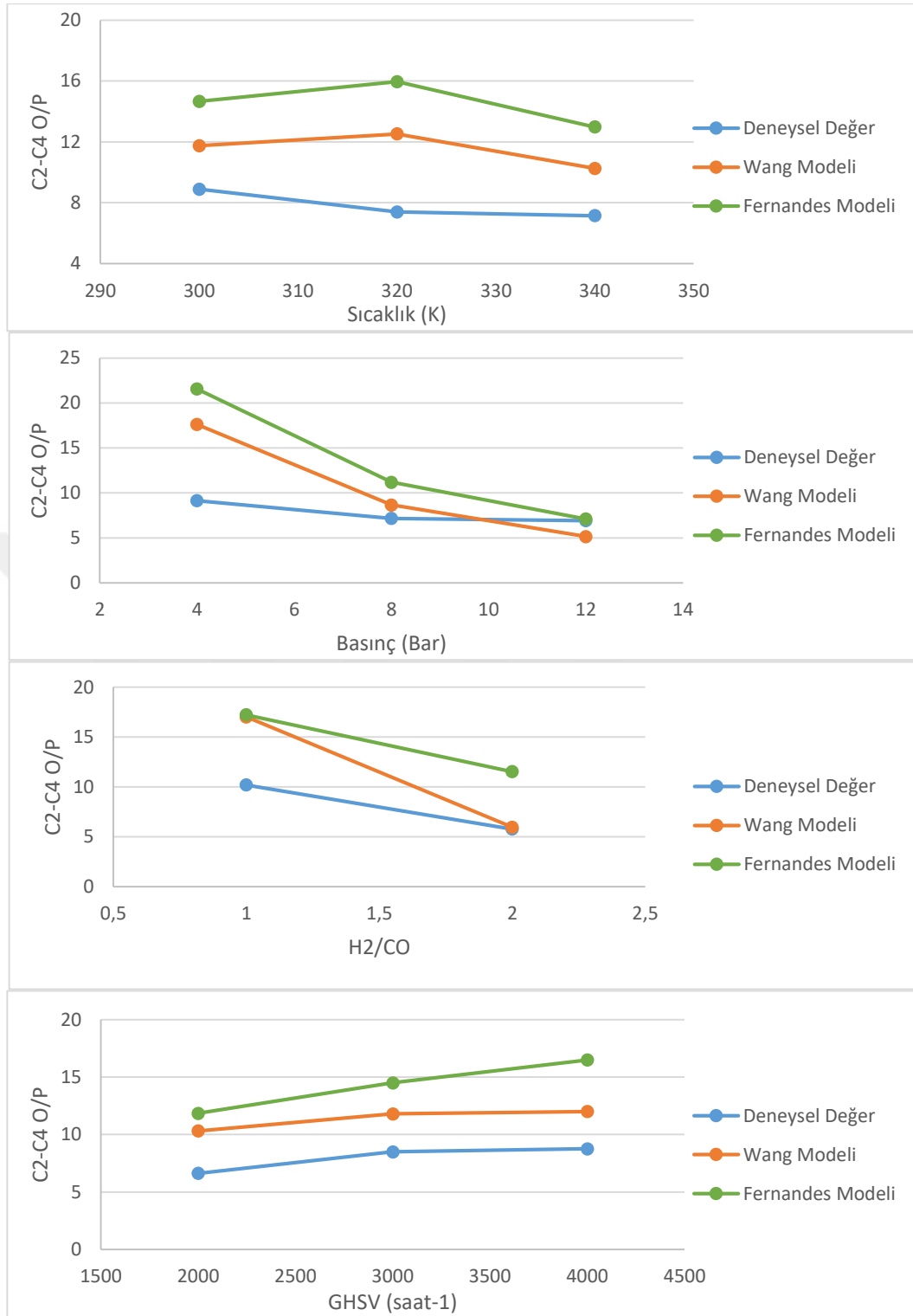
Şekil 6.16 : Sıcaklık, Basınç, H₂/CO oranı ve GHSV parametrelerinin C₂-C₄ seçiciliği üzerine temel etkileri.



Şekil 6.17 : Sıcaklık, Basınç, H₂/CO oranı ve GHSV parametrelerinin C₂=C₄ seçiciliği üzerine temel etkileri.



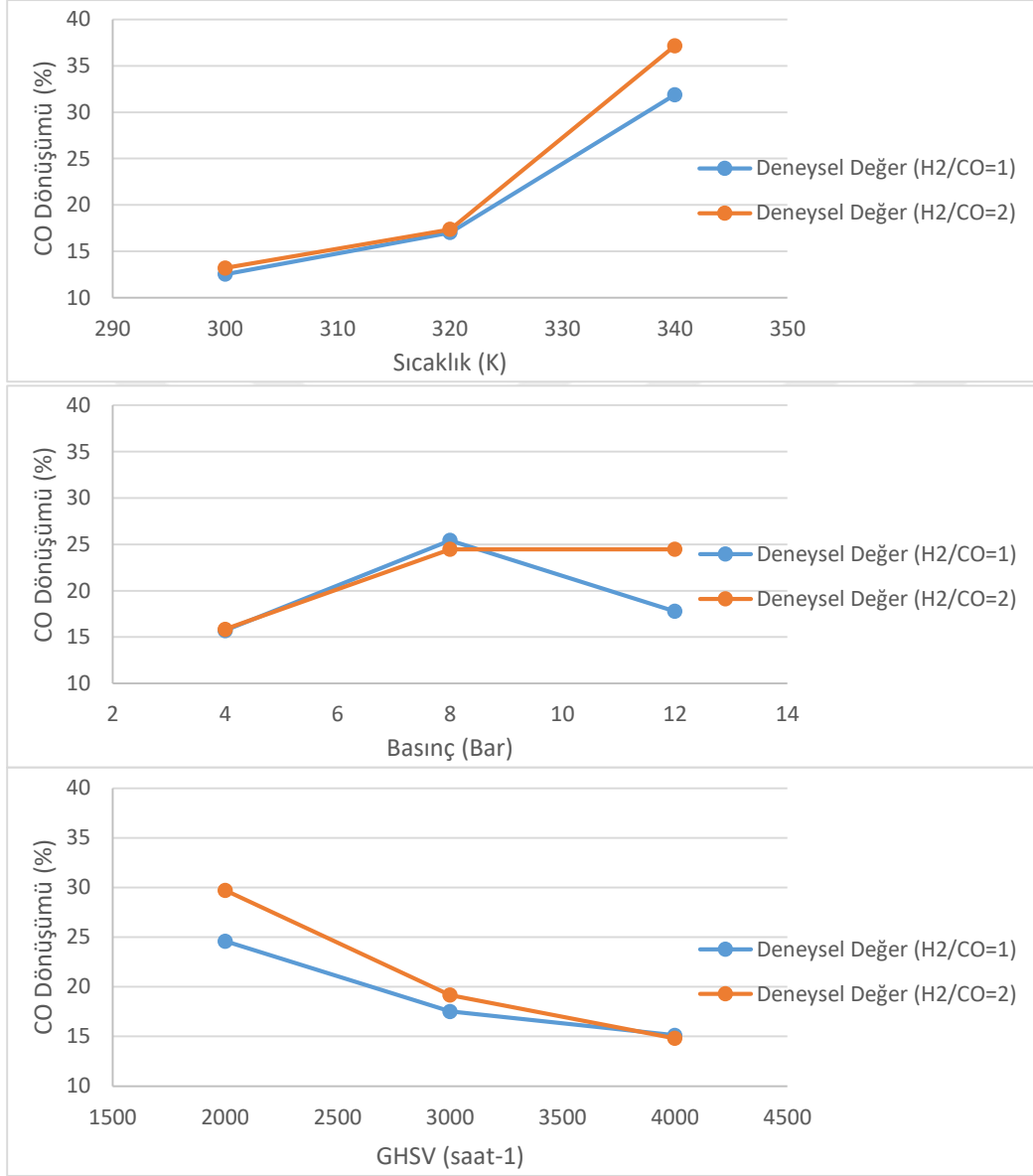
Şekil 6.18 : Sıcaklık, Basınç, H₂/CO oranı ve GHSV parametrelerinin C₅+ seçiciliği üzerine temel etkileri.



Şekil 6.19 : Sıcaklık, Basınç, H₂/CO oranı ve GHSV parametrelerinin C₂-C₄ O/P oranı üzerine temel etkileri.

Test ve modelleme çalışmaları, yukarıda da belirtildiği gibi iki farklı H₂:CO oranında gerçekleştirilmiştir. Bu oranın değişimine bağlı olarak parametreler arası etkileşimin var olup olmadığının tespit edilebilmesi için, deney verileri iki ayrı H₂:CO oranı setine ayrıştırılarak, bu oranın etkisinden bağımsız olarak analiz edilmiştir (Şekil 6.20).

Gerçekleştirilen bu analizde, iki farklı test grubunda da aynı eğilimlerinin mevcut olduğu tespit edilmiştir. Bu doğrultuda, $H_2:CO$ oranının değişimi ile parametreler arası bir etkileşimin var olmadığı, düşük ve yüksek $H_2:CO$ oranlarında diğer parametrelerin değişim eğilimlerinin aynı olduğu, farklılık göstermediği söylenebilir.



Şekil 6.20 : Sıcaklık, Basınç ve GHSV parametrelerinin CO dönüşümüne H_2/CO oranından bağımsız etkisi.

7. VARGILAR

Fischer-Tropsch üzerinden olefin üretim tepkimesinin iki farklı model üzerinden kinetik çalışması gerçekleştirilmiştir. Her iki model arasında en temel fark, Wang modelinde olefin ara ürünlerin katalitik yüzeye tekrar adsorpsiyonunun yüzey polimerizasyon reaksiyon mekanizmasında dikkate alınmış olmasıdır. Yapılan kinetik model karşılaştırmaları sonucunda, üründen ürüne değişmekle birlikte, genel olarak Fernandes modelinin Wang modeline göre daha az hata ile sonuç verdiği değerlendirilmiştir. CO ve H₂ dönüşümleri değerlendirildiğinde modellerin H₂ dönüşümlerini tahmin etmede daha başarılı sonuç verdiği görülmüştür. CO dönüşümünü karbür oluşumu, koklaşma vb. yan reaksiyonların arttırabileceği ve bu durumun modellerde öngörülemedebileceği değerlendirilmiştir. Düşük CO dönüşümde sınırlanan yan ürün oluşumları nedeniyle kinetik verinin daha sağlıklı değerlendirilebileceği bilinmektedir. Bu nedenle modellerin deneysel verilerle uyumunun yüksek GHSV için daha yüksek olabileceği düşünülmektedir. Etilen ve propilen gibi hafif olefin bileşikleri için Fernandes modeli daha iyi bir yaklaşım sunarken propan için Wang modelinin daha uyumlu olduğu görülmektedir. Fernandes modelinde dikkate alınmayan ancak Wang modelinde geçerli olan olefin ara ürünlerinin tekrar adsorbe olduğu varsayımının sonuçlara yansıdığı görülmektedir. Propilen ve bütan için de benzer sonuçlar elde edilmiş olup, bu durum olefin ara ürünlerin modelde dikkate alınmasının sonuçlar üzerindeki etkisinin altını çizmektedir. Hafif olefinler yüzeye tekrar adsorbe olduğu takdirde yüzey polimerizasyon reaksiyonu devam etmekte ve C₅₊ ürün verimi artış göstermektedir. Olefin ara ürünlerinin katalitik yüzeye tekrar adsorpsiyonunu dikkate alan Wang modelinde bu artışın C₂-C₄ parafinik bileşiklerin üretim verimine yansıdığı görülmektedir.

Fischer-Tropsch-yoluyla-olefin sürecinin tepkime kinetiğini tam olarak ifade edebilmek, tepkime mekanizmasının kompleks olması ve ürün dağılımının genişliği sebebiyle oldukça zor olup, deneysel sonuçların modellerle uyumu sınırlıdır. Deneysel verileri düşük bir hata ile öngörmenin olanaksız olduğu değerlendirilmektedir. Bu nedenle farklı sıcaklık, basınç, H₂/CO ve GHSV için elde edilen deneysel veriler, iki

farklı model ile hesaplanan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Netice itibariyle, Fernandes ve Wang modellerinin 7 set deneysel veri ile doğrulamasına dair sonuçlar ile kinetik verilerin çıkarıldığı 43 set deneysel verinin Minitab programı ile değerlendirme sonuçları birbiri ile örtüşmüştür.

Sonuç olarak kinetik modellerde aktif merkezlerin eş değer aktiviteye sahip olduğu da kabul edilmekte olup, yan reaksiyonlarla aktivasyon kaybı ihmal edilmiştir. Gerçekte ise karbür/magnetit fazlarının dengesi reaksiyon süresince değişmekte ve CO aktivasyonu ve kontrolsüz yüzey polimerizasyonu sonucu yüzey kok bileşikleri oluşmaktadır. Bu nedenle modelleme çalışmalarının test verilerini yansıtmada yüksek bir hata ile karşılaşması kaçınılmazdır. Bundan kaçınmak için model sonuçlarının, yan reaksiyonların sınırlandırıldığı düşük CO dönüşümleri için karşılaştırılmasının daha sağlıklı bir yaklaşım olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Ayodele BV, Mustapa SI, Tuan Abdullah TAR Bin, Salleh SF.** (2019). A Mini-Review on Hydrogen-Rich Syngas Production by Thermo-Catalytic and Bioconversion of Biomass and Its Environmental Implications. *Frontiers in Energy Resources*, **7**, 118-124. <https://doi.org/10.3389/FENRG.2019.00118/BIBTEX>.
- [2] **Molino A, Larocca V, Chianese S, Musmarra D.** (2018). Biofuels Production by Biomass Gasification: A Review. *Energies*, **11**, 811-842. <https://doi.org/10.3390/en11040811>.
- [3] **Jahangiri H, Bennett J, Mahjoubi P, Wilson K, Gu S.** (2014). A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas. *Catalyst Science Technology*, **4**, 2210–2229. <https://doi.org/10.1039/C4CY00327F>.
- [4] **Davis BH.** (2007). Fischer-Tropsch synthesis: Comparison of performances of iron and cobalt catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 8938–8945. <https://doi.org/10.1021/IE0712434/ASSET/IMAGES/LARGE/IE0712434F00025.JPEG>
- [5] **Bukur DB, Todic B, Elbashir N.** (2016). Role of water-gas-shift reaction in Fischer–Tropsch synthesis on iron catalysts: A review. *Catalyst Today*, **275**, 66–75. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2015.11.005>.
- [6] **Ma W, Jacobs G, Sparks DE, Todic B, Bukur DB, Davis BH.** (2020). Quantitative comparison of iron and cobalt based catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis under clean and poisoning conditions. *Catalyst Today*, **343**, 125–136. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2019.04.011>.
- [7] **Schmider D, Maier L, Deutschmann O.** (2021). Reaction Kinetics of CO and CO₂ Methanation over Nickel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**, 5792–5805. https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.1C00389/ASSET/IMAGES/LARGE/IE1C00389_0012.JPEG.
- [8] <Url-1> https://www.biosng.com/fileadmin/biosng/user/documents/presentations/061030_-_Vienna_-_Rabou.pdf . Son erişim tarihi: 26 Mayıs 2023.
- [9] <Url-2> https://www.man-es.com/discover/creating-a-cleaner-fuel?gclid=Cj0KCQjwuuKXBhCRARIsACgM0j29z8ja2JY3X1jlEtDtApbBIWeo70RgxRl4QqvXhKl1ExHEV_lcaAu6MEALw_wcB . Son erişim tarihi: 26 Mayıs 2023.
- [10] <Url-3> <https://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand>. Son erişim tarihi: 26 Mayıs 2023.

- [11] **Mignard D, Sahibzada M, Duthie JM, Whittington HW.** (2003). Methanol synthesis from flue-gas CO₂ and renewable electricity: A feasibility study. *International Journal of Hydrogen Energy*; **28**, 455–464. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00082-4](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00082-4).
- [12] <Url-4> <https://netl.doe.gov/research/carbon-management/energy-systems/gasification/gasifipedia/methanol>. Son erişim tarihi: 26 Mayıs 2023
- [13] <Url-5> https://www.kapsom.com/avada_portfolio/methanol-plant/?gclid=Cj0KCQjwl92XBhC7ARIsAHLI9an_gkgs6qYt1SEqfeQZEiiTkyuS_puXScOq2K_asJHOWgRK2guYn6saAluxEALw_wcB. Son erişim tarihi: 26 Mayıs 2023
- [14] **Haribal VP, Chen Y, Neal L, Li F.** (2018). Intensification of Ethylene Production from Naphtha via a Redox Oxy-Cracking Scheme: Process Simulations and Analysis. *Engineering*, **4**, 714–721. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2018.08.001>.
- [15] **Boulamanti A, Moya JA.** (2017). Production costs of the chemical industry in the EU and other countries: Ammonia, methanol and light olefins. *Renewable Sustainable Energy Reviews*; **68**, 1205–1212. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.02.021>.
- [16] **Gholami Z, Gholami F, Tişler Z, Vakili M.** (2021). A Review on the Production of Light Olefins Using Steam Cracking of Hydrocarbons. *Energies*, **14**, 8190–8214. <https://doi.org/10.3390/EN14238190>.
- [17] <Url-6> Petkim Hisseleri Etilen-Nafta Makasındaki Daralmayla Geriledi | Paratic n.d. <https://paratic.com/petkim-hisseleri-etilen-nafta-makasi-daralmayla-geriledi/>. Son erişim tarihi: 26 Mayıs 2023.
- [18] <Url-7> TÜİK - Veri Portalı n.d. <https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=Dis-Ticaret-104>. Son erişim tarihi: 26 Mayıs 2023.
- [19] **Torres Galvis HM, De Jong KP.** (2013). Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: A review. *ACS Catalysis*, **3**, 2130–2149. <https://doi.org/10.1021/cs4003436>.
- [20] **Gholami Z, Gholami F, Tişler Z, Hubáček J, Tomas M, Bačiak M.,** (2022). Production of Light Olefins via Fischer-Tropsch Process Using Iron-Based Catalysts: A Review. *Catalysts*, **12**, 174–205. <https://doi.org/10.3390/catal12020174>.
- [21] **Chen S, Chang X, Sun G, Zhang T, Xu Y, Wang Y.,** (2021). Propane dehydrogenation: catalyst development, new chemistry, and emerging technologies. *Chemical Society Reviews*, **50**, 3315–3354. <https://doi.org/10.1039/D0CS00814A>.
- [22] **Zapater D, Lasobras J, Soler J, Herguido J, Menéndez M.** (2021). MTO with SAPO-34 in a Fixed-Bed Reactor: Deactivation Profiles. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **60**, 16162–16170. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02718>.
- [23] **Alotaibi FM, González-Cortés S, Alotibi MF, Xiao T, Al-Megren H, Yang G.,** (2018). Enhancing the production of light olefins from heavy crude

oils: Turning challenges into opportunities. *Catalyst Today*, **317**, 86–98. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.02.018>.

- [24] **Farrell BL, Igenegbai VO, Linic S.** (2016). A Viewpoint on Direct Methane Conversion to Ethane and Ethylene Using Oxidative Coupling on Solid Catalysts. *ACS Catalyst*, **6**, 4340–4346. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.018>.
- [25] **Wu CY, Wu HS.** (2017). Ethylene Formation from Ethanol Dehydration Using ZSM-5 Catalyst. *ACS Omega*, **2**, 4287–4296. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00680>.
- [26] **Yahyazadeh A, Dalai AK, Ma W, Zhang L, Murzin DY.** (2021). Fischer–Tropsch Synthesis for Light Olefins from Syngas: A Review of Catalyst Development. *Reactions*, **2**, 227–257. <https://doi.org/10.3390/reactions2030015>.
- [27] **Van Santen RA, Markvoort AJ, Filot IAW, Ghouri MM, Hensen EJM.** (2013). Mechanism and microkinetics of the Fischer-Tropsch reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 17038–17063. <https://doi.org/10.1039/c3cp52506f>.
- [28] **Maitlis P.** (1989). A new view of the Fischer-Tropsch polymerisation reaction. *Pure and Applied Chemistry*, **61**, 1747–1754. <https://doi.org/10.1351/pac198961101747>.
- [29] **Zimmerman WH, Bukur DB.** (1990). Reaction kinetics over iron catalysts used for the fischer-tropsch synthesis. *The Canadian Journal of Chem. Eng.*, **68**, 292–301. <https://doi.org/10.1002/CJCE.5450680215>.
- [30] **Turan AZ, Ataç Ö, Kurucu OA, Ersöz A, Sarioğlu A, Okutan H.** (2021). Kinetic modeling of Fischer-Tropsch-to-olefins process via advanced optimization. *International Journal of Chemical Kinetics*, **54**, 3–15. <https://doi.org/10.1002/kin.21536>.
- [31] **Gaube J, Klein HF.** (2010). Further support for the two-mechanisms hypothesis of Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalyst A*, **374**, 120–125. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2009.11.039>.
- [32] **Schulz H, Claeys M.** (1999). Reactions of α -olefins of different chain length added during Fischer–Tropsch synthesis on a cobalt catalyst in a slurry reactor. *Applied Catalyst A*; **86**, 71–90. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00165-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00165-9).
- [33] **Iglesia E, Reyes SC, Madon RJ, Soled SL.** (1993). Selectivity Control and Catalyst Design in the Fischer-Tropsch Synthesis: Sites, Pellets, and Reactors. *Advances in Catalyst*; **39**, 221–302. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60579-9](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60579-9).
- [34] **Van Santen RA, Ciobîcă IM, Van Steen E, Ghouri MM.** (2011). Mechanistic Issues in Fischer-Tropsch Catalysis. *Advances in Catalyst*; **54**, 127–187. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387772-7.00003-4>.
- [35] **Van Der Laan GP, Beenackers AACM.** (2000). Intrinsic kinetics of the gas-solid Fischer-Tropsch and water gas shift reactions over a precipitated iron catalyst. *Applied Catalysis A*, **193**, 39–53. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00412-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00412-3).

- [36] **Zhang H bin, Schrader GL.** (1985). Characterization of a fused iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis by in situ laser Raman spectroscopy. *Journal of Catalysis*, **95**, 325–332. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90038-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90038-7).
- [37] **Lox ES, Froment GF.** (1993). Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a Precipitated Promoted Iron Catalyst. 1. Experimental Procedure and Results. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 61–70. <https://doi.org/10.1021/ie00013a010>.
- [38] **Rao KRPM, Huggins FE, Mahajan V, Huffman GP, Rao VUS, Bhatt BL,.** (1995). Mössbauer spectroscopy study of iron-based catalysts used in Fischer-Tropsch synthesis. *Topics in Catalysis*, **2**, 71–78. <https://doi.org/10.1007/BF01491956>.
- [39] **Tau LM, Bianchi D, Bennett CO.** (1984). The chemisorption of CO on FeAl₂O₃. *Journal of Catalysis*, **89**, 533–535. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90331-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90331-2).
- [40] **Wang YN, Ma WP, Lu YJ, Yang J, Xu YY, Xiang HW,.** (2003). Kinetics modelling of Fischer–Tropsch synthesis over an industrial Fe–Cu–K catalyst. *Fuel*, **82**, 195–213. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00154-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00154-0).
- [41] **Fernandes LS, Peres MA.** (2005). Polymerization Kinetics of Fischer-Tropsch Reaction on Iron Based Catalysts and Product Grade Optimization. *Chem. Eng. Tech.*, **28**, 930–938. <https://doi.org/10.1002/CEAT.200500036>.
- [42] **Van Der Laan GP, Beenackers AACM.** (2011). Kinetics and Selectivity of the Fischer–Tropsch Synthesis: A Literature Review. *Catalysis reviews*, **41**, 255–318. <https://doi.org/10.1081/CR-100101170>.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Kerem BÜLBÜL

DENEYİM

- **Lisans** : 2016-20 Ege Üniversitesi / Kimya Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2020-23 İstanbul Teknik Üniversitesi / Kimya Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Kerem Bülbül, Abdullah Z. Turan, Alper Sarioğlu, Gamze Behmenyar, Özlem Ataç, 2022. Evaluation of Kinetic Models Via Computational Optimization Techniques for Direct Syngas-to-Olefins Process. International Graduate Research Symposium-IGRS'22 June 1-3, 2022.