

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PROMOTÖRLERİN FISCHER-TROPSCH KATALİZÖRLERİNİN
PERFORMANSINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Deniz UYKUN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PROMOTÖRLERİN FISCHER-TROPSCH KATALİZÖRLERİNİN
PERFORMANSINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Deniz UYKUN
(506121005)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL

OCAK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506121005 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Deniz UYKUN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**PROMOTÖRLERİN FISCHER-TROPSCH KATALİZÖRLERİNİN PERFORMANSINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. İsmail BOZ

İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **15 Aralık 2014**

Savunma Tarihi : **21 Ocak 2015**

Sevgili aileme,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimi ile bana yol gösteren, dostane desteğini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hüsnü ATAÜL'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca, kıymetli bilgi ve fikirlerini benimle paylaşan, tecrübeleriyle bana yol gösteren, zorlu tez süresince beni motive eden, her türlü yardım ve desteğini gösteren çok değerli Y.Müh. Özlem ATAÇ ve Dr. Murat BARANAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm deneysel süreçlerde yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen başta Özgür DEMİREL ve Mevlüt ORANLI olmak üzere, Oğuzhan KONUŞ ve Hüseyin ÇAMKERTEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bunun yanı sıra dostça yaklaşımları ve içtenlikleri için tüm TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü çalışanlarına sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bugüne kadar desteklerini her daim hissettiren, maddi manevi yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

Son olarak yüksek lisans eğitimim boyunca manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım Nurbanu SUBAŞI'na teşekkür ederim.

Ocak 2015

Deniz UYKUN
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. FISCHER- TROPSCH PROSESİ	3
2.1 Sentez Gazının Üretilmesi.....	5
2.1.1 Gazlaştırma	6
2.1.2 Reformlama.....	7
2.1.3 Gaz temizleme.....	8
2.2 Fischer- Tropsch Reaktörleri ve Çalışma Koşulları.....	9
2.2.1 Düşük sıcaklık FT prosesi.....	10
2.2.1.1 Çok tüplü sabit yataklı reaktör	11
2.2.1.2 Bulamaç tip reaktör	12
2.2.2 Yüksek sıcaklık FT prosesi	12
2.2.2.1 Dolaşımli akışkan yataklı reaktör.....	13
2.2.2.2 SAS reaktörü	14
2.3 Katalizörler.....	14
2.3.1 Promotörler	17
2.3.2 Zeolit içeren katalizörler	19
2.3.3 Katalizör hazırlama yöntemleri.....	21
2.3.3.1 Fiziksel karıştırma yöntemi.....	21
2.3.3.2 İmpregnasyon yöntemi.....	22
2.3.3.3 Zeolit katalizör üzerine kaplanması (Kapsül katalizör)	22
2.3.4 Seçicilik.....	23
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	25
3.1 Materyaller	25
3.1.1 Kimyasallar	25
3.1.2 Gazlar	25
3.2 Katalizör Sentezi	26
3.2.1 ZSM-5 destekli demir katalizörünün hazırlanması	26
3.2.2 Katalizöre promotörlerin eklenmesi.....	28
3.2.3 Hazırlanan katalizörler ve bileşimleri	30
3.3 Katalizörlerin ve Ürünlerin Karakterizasyonu	31
3.3.1 FT Sentezi ürün analizleri	31
3.4 Katalizör Test Sistemi	34
3.5 Katalizör Performans Testlerinin Yürütülmesi	37
3.6 Aktivite ve Seçicilik Hesaplamaları	38

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
4.1 Katalizörlerin karakterizasyonu.....	42
4.2 Katalizörlerin Fischer Tropsch sentezindeki aktiviteleri.....	50
4.3 Katalizörlerin Fisher-Tropsch sentezi sırasında gösterdikleri su-gaz dönüşüm reaksiyonu aktivitesi	54
4.4 Katalizörlerin hidrokarbon seçiciliği	56
4.5 Çalışma koşullarının FT performansına etkisi	59
4.5.1 Sıcaklığın katalizör performansına etkisi	59
4.5.2 GHSV'nin katalizör performansına etkisi.....	61
4.5.3 H ₂ S'ün katalizör performansına etkisi	63
5. VARGILAR	67
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	73

KISALTMALAR

AAS	: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
ASF	: Anderson-Schulz-Flory
BPC	: Geri basınç kontrolörü
CV	: Kontrol vanası
DAY	: Dolaşımli akışkan yataklı
ΔH	: Entalpi
DSFT	: Düşük sıcaklık Fischer Tropsch
FID	: Alev iyonizasyon dedektörü
FT	: Fischer Tropsch
GC	: Gaz kromatografisi
GHSV	: Gazın saatteki boşluk hızı (sa^{-1})
GTL	: Gaz-Sıvı Prosesi
LNG	: Sıvı Doğal Gaz
M	: Aktif metal
MFC	: Kütleli akış ölçer
MS	: Kütle spektrometrisi
PSV	: Basınç güvenlik vanası
PT	: Basınçölçer
SAY	: Sabit akışkan yataklı
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
TC	: Isıl çift (termokupl)
TCD	: Termal iletkenlik dedektörü
TPR	: Sıcaklık programlı indirgeme
WGS	: Su-gaz dönüşümü
XRD	: X-ışını kırınımı
YSFT	: Yüksek sıcaklık Fischer Tropsch

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : FT sürecinde kirletici sınır değerleri ve ilgili saflaştırma teknolojileri..	9
Çizelge 2.2 : Demir bazlı katalizörlerin sentezinde kullanılan promotörler ve etkileri.	19
Çizelge 3.1 : Katalizör sentezinde kullanılan kimyasallar.....	25
Çizelge 3.2 : Kullanılan gazların özellikleri ve kullanılma amacı.....	26
Çizelge 3.3 : Sentezlenen katalizörler ve bileşimleri.....	30
Çizelge 3.4 : Sıvı ürün gaz kromatografisinin özellikleri ve analiz koşulları.	32
Çizelge 3.5 : Hat üstü gaz kromatografisi özellikleri ve analiz koşulları.....	33
Çizelge 3.6 : Katalizör performans test parametreleri.	37
Çizelge 4.1 : Hazırlanan katalizörler ve hazırlama yöntemi.....	42
Çizelge 4.2 : Sentezlenen katalizörlerdeki demir oranı ve promotörlerin demir oranları (%)	43
Çizelge 4.3 : Katalizörlerin EDS analizi sonuçları (% ağırlık olarak).	46
Çizelge 4.4 : Katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları.	50
Çizelge 4.5 : ZSM-5 destekli demir katalizörlerinin Fischer-Tropsch sentezindeki performansları - 1 (T=280°C P=19bar GHSV = 750 sa ⁻¹ H ₂ /CO=2)	52
Çizelge 4.6 : ZSM-5 destekli demir katalizörlerinin Fischer-Tropsch sentezindeki performansları - 2 (T=280°C P=19bar GHSV = 750 sa ⁻¹ H ₂ /CO=2)	54
Çizelge 4.7 : CuFeZ katalizörünün FT performansının sıcaklıkla değişimi (P=19bar GHSV = 750 sa ⁻¹ H ₂ /CO=2 T=265, 280, 290°C).	61
Çizelge 4.8 : FeZ katalizörünün FT performansının GHSV ile değişimi (P=19bar H ₂ /CO=2 T=280°C GHSV =450, 600, 750, 900 sa ⁻¹).	63

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Bir gazlaştırma prosesin akım şeması.	7
Şekil 2.2 : FT prosesine genel bakış.	10
Şekil 2.3 : Çok tüplü sabit yataklı reaktör ve bulamaç faz reaktörü.	11
Şekil 2.4 : SAS reaktörü ve Synthol dolaşımli akışkan yatak (DAY) reaktörü.	13
Şekil 2.5 : Katalizörün üç ana bileşeni.	16
Şekil 2.6 : Zeolitlerin mikroporoz yapıları.	20
Şekil 2.7 : Kapsül katalizörün FT reaksiyonundaki rolü.	23
Şekil 2.8 : Anderson -Schulz Flory dağılımı.	24
Şekil 3.1 : Zeolit destekli demir katalizörü sentez yöntemi.	27
Şekil 3.2 : Zeolit destekli demir katalizörünün kalsinasyon işlemi.	27
Şekil 3.3 : Zeolit destekli demir katalizörünün indirgeme işlemi.	28
Şekil 3.4 : İmpregnasyon yöntemiyle katalizörlerin hazırlanması. (1) Promotör çözeltisi, (2) peristaltik pompa, (3) silikon boru, (4) nuçe erleni, (5) ultrasonik banyo, (6) vakum pompası.	29
Şekil 3.5 : Katalizörlerin üretim ve FT sentezi süreci.	30
Şekil 3.6 : Katalizör aktivite test sistemi akış diyagramı (MFC: kütle akış ölçer, CV: kontrol vanası, TC: ısı çifti, PT: basınçölçer, BPC: geri basınç kontrolör, PSV: basınç güvenlik vanası).	36
Şekil 3.7 : Deney sisteminin kontrol ara yüzü.	36
Şekil 4.1 : ZSM-5 ve kalsine edilmiş katalizörlere ait XRD analiz sonuçları.	44
Şekil 4.2 : Katalizörlerin SEM görüntüleri: (a) 18Fe/ZSM-5, (b) 9Fe/ZSM-5 (c) 9Fe/ZSM-5 (kalsine), (d) 4Fe/ZSM-5.	45
Şekil 4.3 : 9Fe/ZSM-5 katalizörün SEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu. (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analizi.	47
Şekil 4.4 : Katalizörlerin TPR profilleri.	48
Şekil 4.5 : Sentezlenen katalizörlerin CO ₂ seçicilikleri.	55
Şekil 4.6 : Katalizörlerle elde edilen FT ürünlerde hidrokarbon dağılımı.	56
Şekil 4.7 : ZSM-5 destekli demir katalizörleri ile elde edilen FT ürünlerinin gaz fazı olefin seçicilikleri.	58
Şekil 4.8 : Sıcaklığın CuFeZ katalizörünün FT aktivitesine etkisi.	59
Şekil 4.9 : Sıcaklığın FT sentezinde üretilen hidrokarbonların dağılımına etkisi, katalizör: CuFeZ.	60
Şekil 4.10 : Sıcaklığın katalizörlerin FT sentezindeki gaz fazı olefin seçiciliğine etkisi, katalizör: CuFeZ.	60
Şekil 4.11 : GHSV'nin FeZ katalizörün FT aktivitesine etkisi.	62
Şekil 4.12 : GHSV'nin FT sentez ürünlerindeki hidrokarbon dağılımına etkisi, katalizör: FeZ.	62
Şekil 4.13 : H ₂ S'ün FeZ katalizörünün CO dönüşümüne etkisi.	65
Şekil 4.14 : H ₂ S'ün FeZ katalizörünün H ₂ dönüşümüne etkisi.	65

PROMOTÖRLERİN FISHER-TROPSCH KATALİZÖRLERİNİN PERFORMANSINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Petrol rezervlerinin sınırlı, birçok ülkenin bu konuda dışa bağımlı olması ve ham petrol fiyatlarının gittikçe artması, kömür veya doğalgazdan sıvı yakıt ya da kimyasalların üretilmesine olan ilgiyi artırmaktadır. Fischer-Tropsch (FT) sentezi, karbon ve hidrojen içeren çeşitli kaynaklardan sentetik sıvı yakıt üretilmesinde kullanılan kimyasal bir yöntemdir. Bu nedenle, bütün dünyanın, özellikle de petrol kaynakları sınırlı olan ülkelerin dikkatini çekmekte ve bu alandaki çalışmalarını gittikçe yoğunlaştırmaktadır. Geleneksel FT katalizörleri ile elde edilen hidrokarbon ürünlerin bileşimi, metandan kırk karbonlu ve daha uzun zincirli hidrokarbonlara kadar değişen geniş bir dağılım göstermektedir. Elde edilen ham ürün karışımları daha sonra parçalama, izomerizasyon... gibi çeşitli süreçler uygulanarak benzin ve dizel... gibi istenilen yakıtlara/kimyasallara dönüştürülmektedir. Aktif metal ve zeolitlerin birlikte kullanılmasıyla sentezlenen “bi-fonksiyonel” katalizörlerin kullanılmasıyla FT sentezinden sonra, uygulanan bu iki süreci tek bir süreç halinde gerçekleştirmek mümkün görünmektedir. Zeolitler, özgün kanal ve gözenek yapılarıyla, özellikle petrokimya endüstrisinde geniş kullanım alanına sahiptir. Bu malzemeler, asidik karakterlerinden dolayı parçalama (hydrocracking) ve izomerizasyon gibi kimyasal süreçlerde etkin katalizörler olabilmektedirler. FT reaktöründe üretilen hidrokarbon ürünlerin içerdiği benzin ve dizel fraksiyonlarının arttırılması amacıyla kullanılan katalitik malzemelerin başında zeolitler gelmekte ve FT katalizörleri ile birlikte FT sentezinde kullanılmaktadırlar.

FT sentezinde istenilen ürün seçiciliğine ulaşmanın en önemli unsuru kullanılan katalizörlerdir. Bunun yanısıra, destek malzemesi, promotörler, katalizör hazırlama yöntemleri... gibi diğer bir çok faktör de ürün seçiciliğini etkileyebilmektedir. Endüstriyel açıdan en çok tercih edilen katalizörler demir ve kobalt esaslı katalizörleridir. Bu aktif metaller ile zeolitlerin birlikte kullanıldığı katalizörlerle gerçekleşen kimyasal süreçlerde; aktif metaller hidrokarbonların oluşmasını sağlarken, zeolit parçalama ve izomerizasyon reaksiyonları yoluyla oluşan hidrokarbonların zincir uzunluklarını etkilemekte ve şekillenmesine katkıda bulunmaktadır.

Katalizör sentezinde bu iki ana bileşenin dışında, daha az miktarlarda olmak üzere başka elementler de kullanılmaktadır. Bu katkı maddeleri “promotör” olarak isimlendirilmektedir. Promotörler, katalizörlerin FT sentezi sırasında oluşan çeşitli ürünlere karşı olan seçiciliklerini etkileyebilen önemli faktörlerden biridir. Promotörler, bunun yanısıra, reaksiyon hızlarını, katalizörlerin yüzey alanını, mekanik dayanıklılığını ve stabilitesini artırmak.. gibi birçok etkiye sahiptir.

Bu tez kapsamında, promotörlerin zeolit destekli demir katalizörü üzerinde FT sentez performansını etkilemesi incelenmiştir. Çalışmada, hazırlanan katalizöre çeşitli metaller promotör olarak eklenmiş ve bunların katalizörlerin aktivitesi ve seçiciliklerine olan etkileri araştırılmıştır. Böylece hazırlanan katalizörler 1. aktif

bileşen, 2. destek malzemesi ve 3. Promotörler olmak üzere üç ayrı malzemeden oluşmuştur.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda destek malzemesi olarak ZSM-5, aktif metal olarak demir ve promotör olarak bakır (Cu), potasyum (K) ve mangan (Mn) kullanılmıştır. Promotörler, tek tek, ikili ve üçlü matrisler şeklinde katılarak katalizör performanslarına olan etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda bir tanesi promotörsüz (baz katalizör) ve yedi tanesi promotörlü olmak üzere toplam sekiz adet katalizör sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve bunların FT sentezindeki performansları incelenmiştir. Bunlar, FeZ, CuFeZ, KFeZ, MnFeZ, CuKFeZ, CuMnFeZ, KMnFeZ ve CuKMnFeZ olarak kodlandırılmıştır. Sentezlenen katalizörler, XRD, AAS, SEM, TPR ve BET gibi çeşitli analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Katalizörlerin FT sentezlerinden elde edilen gaz ve sıvı faz ürünlerinin bileşimleri gaz kromatografi cihazları kullanılarak analiz edilmiştir. Katalizörlerin FT sentezindeki aktivite/performans testleri ise basınçlı sabit yatak tipi bir reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen deneysel sonuçlara göre sentezlenen bütün katalizörlerin FT sentezinde aktivite gösterdikleri belirlenmiştir. Ancak katalizörlerin aktivite dereceleri, beklenildiği gibi farklı olmuştur. Eklenen promotörlerin katalizörlerin aktivite ve seçiciliklerini etkiledikleri görülmüştür. En yüksek dönüşüm değeri potasyum promotörlü ZSM-5 destekli demir katalizöründe (KFeZ) elde edilmiştir. Eklenen tüm promotörler baz katalizörün (FeZ) metan seçiciliğini düşürmüş ve benzin grubu hidrokarbon seçiciliğini artırmıştır. Baz katalizörde %44.7 olan benzin grubu hidrokarbonlar eklenen promotörlerle bu oran %69.8'e kadar çıkmıştır.

Çalışmada sıcaklık, GHSV ve H₂S'ün katalizör aktivitesi ve seçiciliğine olan etkisi de incelenmiştir. CuFeZ katalizörü kullanılarak üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen performans çalışmalarında sıcaklığın artmasıyla CO ve H₂ dönüşümlerinin ve WGS aktivitesinin arttığı, FT sentezinde elde edilen ürünlerde, hidrokarbon dağılımının hafif hidrokarbonlara doğru kaydığı görülmüştür. Baz katalizör (FeZ) kullanılarak farklı GHSV'lerde gerçekleştirilen performans çalışmaları ise, beklenildiği gibi, CO ve H₂ dönüşümlerinin GHSV'nin artmasıyla azaldığını ortaya koymuştur. Fakat GHSV'nin değişmesi FT sentezi ile üretilen ürünlerdeki hidrokarbon dağılımını pek fazla değiştirmemiştir. Çalışmada incelenen diğer bir konu da H₂S'ün baz katalizöre olan etkisi olmuştur. 30 ppm H₂S içeren sentez gazıyla yapılan çalışmada katalizörün aktivitesindeki düşüşün ilk 100 saat içinde göreceli olarak sınırlı kaldığı daha sonra katalizörün hızla deaktivite olduğu ve buna paralel olarak aktivitenin hızla düştüğü gözlenmiştir.

INVESTIGATION OF EFFECTS OF THE PROMOTERS ON PERFORMANCE OF FISCHER-TROPSCH CATALYSTS

SUMMARY

With the increase in the cost of petroleum products due to depletion of oil reserves, alternative methods for synthesizing hydrocarbon fuels such as the Fischer–Tropsch (FT) Synthesis have received considerable attention. The FT synthesis is a well-known catalytic process for the conversion of synthesis gas into liquid fuels. The main product of the process is a mixture of hydrocarbons of variable molecular weight. The hydrocarbone product spectrum produced by conventional FT catalyst is very broad and many studies have been carried out with the aim of controlling and limiting the product distribution. The resulting product is threated by various operations such as cracking and isomerization to obtain the desired chemical products such as diesel and gasoline. It is possible to combine these two steps into a single process by using bi-functional catalysts made of zeolite and active catalyst. Zeolites, with their unique channel and por structure properties, have a wide range of applications, especially in the petrochemical industry. Zeolites are good hydrocracking and isomerization catalyst due to their asidic form. Because of this, they are combined with FT catalyst in order to increase the gasoline and diesel fractions in the FT product, so that the downstream upgrading unit might be discarded.

Controlling of the product distrubition is typically achieved by modification of the catalyst. Many factors, like support material, promoters and preparation method of catalyst affect the product selectivity. Although some catalytic materials are composed of a single material, most catalysts are composed of three different types of components: 1. active component, 2. a support or carrier and 3. promoters. Active components are responsible for the principal chemical reaction. Selection of the active component is the first step in catalyst design. FT catalysts are typically based on group VIII metals – Fe, Co, Ni and Ru. Industrially, the most preferred catalysts are iron and cobalt catalysts. Cobalt based catalysts mainly yield straight-chain hydrocarbons while iron-based catalysts are more useful when the H_2/CO ratio is low (due to the water gas shift (WGS) activity of Fe) or for the production of alkenes, oxygenated products, and branched hydrocarbons, depending upon promoters and process conditions employed.

In order to obtain the desired reactions using zeolite catalysts, process temperatures need to be about 300°C. However, at these temperatures, cobalt based bi-functional catalysts have very high methane selectivity. The methane selectivity of iron catalysts at the same temperature level is lower. Furthermore, iron catalysts favor the production of primary olefins, which then can be converted into the gasoline range hydrocarbons via zeolite in the bi-functional catalysts. Hydrocarbons are produced by active metal and chain length of the hydrocarbons are arranged by zeolites with cleavage and isomerization reaction.

Promoter is one of the important factor affecting the product selectivity. Besides, enhancing the selectivity towards the desired product, promoters have many other effects such as increasing the reaction rate the surface area, and the mechanical resistance and ensuring the stability of the catalyst. Chemical promoters, such as K, Cu, Ru, Zn, etc., are often added into iron-based catalyst. Especially, Cu and K promoters have been proved to promote the reduction of iron-based catalyst as well as the adsorption and dissociation of CO and play an important role in the FT synthesis performances.

In this thesis, promoters were added on the zeolite-supported iron catalyst and their effects on the catalyst activity and selectivity were examined. In this context, the prepared catalysts consisted of three components: the active metal, support material and promoter.

In experimental studies, ZSM-5 with very high silica to alumina ratio of 280 was used in the catalyst synthesis due to its low acidity and cation exchange sites. The purpose for choosing this zeolite as a support was to take advantage of its shape selectivity and ability of suppressing the effect of alkali migration on zeolite cation exchange sites. The active metal was iron and promoters were Cu, K, and Mn. Catalysts with single promoter, two and three promoters were prepared and investigated in order to determine the effects of promoters on the performance of zeolite-iron bi-functional catalyst in FT synthesis. Eight catalysts were synthesized, characterized and tested.

The catalysts were synthesized by incipient to wetness impregnation. The synthesized catalyst are designated as FeZ, CuFeZ, KFeZ, MnFeZ, CuKFeZ, CuMnFeZ, KMnFeZ and CuKMnFeZ based on the added promoters. FeZ is the bi-functional “base catalyst” which synthesized from zeolite and iron, others are “catalysts with promoters” (ie: Cu, K, Mn, Cu-K, Cu-Mn, K-Mn and Cu-K-Mn) prepared by adding of promoters to the base catalyst. The catalysts were characterized by using AAS, XRD, SEM, TPR and BET analyses methods.

Activity tests of catalysts were carried out in a pressurized fixed bed type reactor. The performances of the catalysts were tested at different temperatures with a fixed H₂/CO ratio and operating pressure. The gas and liquid phase products from the FT reactor were analyzed by using gas chromatography method. All catalysts studied were found to be active in FT reactions.

The performances of catalysts were compared based on the activity and selectivity. The promoter type was found to have a considerable impact on the activities and selectivities of catalysts. The highest reactant conversions were obtained with potassium (K) promoted catalysts. Base catalyst displayed the highest methane selectivity and with the addition of promoters methane selectivity was reduced. The selectivity toward gasoline range hydrocarbons (C₅–C₁₁) was increased with promoted catalysts. MnFeZ and CuKMnFeZ catalysts displayed the highest selectivity toward gasoline range hydrocarbons. The selectivity toward C₅–C₁₁ hydrocarbons of promoted catalysts varied between 48.5% and 69.8%.

Results of FT products analysis showed that potassium increased the chain length and shifted product distribution to the heavy hydrocarbon. The highest C₁₂+ selectivity was obtained by KMnFeZ and KFeZ catalysts. In the meantime the highest gas phase olefin selectivity and WGS activity was achieved by potassium promoted catalysts. These results show that, potassium promoter increased the WGS activity and olefin selectivity.

In the study, the effects of process parameters such as reaction temperature, gas hourly space velocity (GHSV) and presence of H₂S on the catalyst performance were also investigated. Results of experiments carried out with the copper promoted catalyst (CuFeZ) at three different temperatures indicated that the CO and H₂ conversions and WGS reaction activity increased with increasing reaction temperature. Operating temperature also affect the product composition with product distribution shifting to the light hydrocarbons as temperature increased. The effect of gas hourly space velocity (GHSV) was investigated for the base catalyst (FeZ). As it might be expected, the conversions decreased as GHSV increased, but the compositions of the FT products seemed not to be affected. Experiment carried out by using 30 ppm H₂S containing synthesis gas and a synthesized catalyst (FeZ) showed a relatively limited drop in the catalyst activity in first 100 hours of operation after which activity fastly decreased with time.

1. GİRİŞ

Fisher-Tropsch (FT) teknolojisi, eski ve bilinen bir teknolojidir ve ilk olarak 1930 yılında Almanya'da uygulanmıştır. Ancak, o yıllarda teknolojinin pahalı ve verimsiz olması nedeniyle ucuz ve bol miktardaki ham petrol ile rekabet etmesi mümkün olmamıştır. Bununla birlikte, hiçbir ticari uygulama olmadığı zamanlarda bile bu konudaki teknolojik araştırmalar devam etmiştir.

Fischer-Tropsch teknolojisi, çeşitli kaynaklardan elde edilen ve kısaca hidrojen ve karbon monoksit içeren sentez gazını hidrokarbon esaslı ürünlere dönüştürmek için kullanılmaktadır. Hidrokarbon ürünler, atmosferik basınç ve oda sıcaklığı koşullarında çoğunlukla sıvı haldedir. Ancak bazı durumlarda gaz halinde ve hatta katı halde olabilir. Yukarıda tanımlanan 'hidrokarbon ürünler' alkoller gibi, oksijenli hidrokarbon bileşiklerini de içermektedir. Bununla birlikte, örneğin metanol gibi bir oksijenli hidrokarbon bileşiğinin tek başına üretilmesi söz konusu değildir.

Son yıllarda, Fischer-Tropsch (FT) teknolojisine olan ilgi giderek artmaktadır. Bu ilgi, bu teknolojiye son gelişmelerden ve standart doğal gazdan değerli kimyasal ürünlerin elde edilebileceğinin farkına varılmasından kaynaklanmaktadır. Diğer bir deyişle, uzakta bulunan doğalgaz dünya piyasalarında satılmak üzere sıvı hidrokarbon ürünlere dönüştürülebilmektedir. Başka bir ifadeyle “gazdan sıvı ürünlerin” üretildiği bir süreç (GTL) söz konusudur. Doğal gazın çıkarıldığı noktadan uzaktaki pazarlara/tüketicilere taşınması için uygulanan geleneksel yollardan bir tanesi de doğal gazın sıvılaştırılarak (LNG) taşınmasıdır. LNG endüstrisi hızlı bir büyüme göstermiştir. GTL endüstrisinin de gelişeceği ve hatta LNG endüstrisini geçebileceği tahmin edilmektedir. LNG ve GTL teknolojileri aynı hammaddeyi kullanmalarına rağmen, ürettikleri ürünlerle çok farklı pazarlara hitap etmektedirler. GTL teknolojisinin önemli avantajlarından birisi, yakıttan değerli kimyasal ürünlere kadar değişen geniş bir ürün çeşitliliğine sahip olmasıdır [1].

Ham petrol ve FT hidrokarbonları yakıt üretimi açısından değerlendirildiğinde, FT hidrokarbonlarının kükürt, azot ve ağır metal kirleticiler içermemesi, düşük aromatik

içeriğe ve yüksek setan/oktan sayısına sahip olması geleneksel ham petrole üstünlük sağlamaktadır [1].

Arz / talep dengesi ve ham petrol fiyatlandırmadaki artış eğilimi, gazdan sıvı yakıt dönüşümleri için ekonomik bir teşvik oluşturmaktadır. Tüm bunlar birleştiğinde Fischer -Tropsch teknolojisi küresel enerji sahnesinde önemli bir faktör olarak yerini alacaktır.

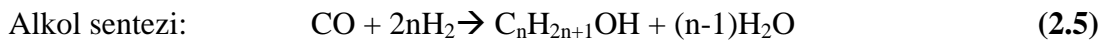
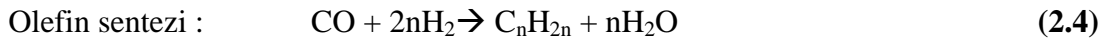
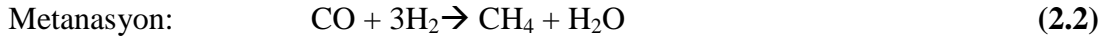
Bu tez kapsamında promotörlerin ZSM-5 destekli bi-fonksiyonel demir katalizörleri FT performansına etkisi incelenmiştir. Tez 5 ana bölümden oluşmuştur: 1. Giriş, 2. Fischer-Tropsch Prosesi, 3. Deneysel Çalışma, 4. Sonuçlar ve Tartışma, 5. Vargılar.

2. FISCHER - TROPSCH PROSESİ

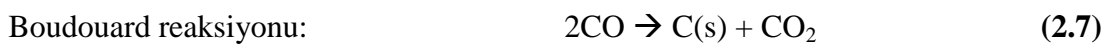
Fischer-Tropsch prosesi, daha önce de belirtildiği gibi, hidrojen ve karbon monoksit içeren gazlardan sıvı yakıt ve çeşitli kimyasalların üretilmesinde kullanılan bir prosestir. Fischer- Tropsch (FT) sentezinde gerçekleşen kimyasal süreçler aşağıdaki genel reaksiyon denklemleriyle ifade edilebilir [2]:



FT reaksiyonu tek bir reaksiyon denklemi ile tarif edilmiş olmasına rağmen, süreç sırasında reaktörde çok sayıda reaksiyon gerçekleşmekte ve bunun sonucunda çok değişik hidrokarbon ürünler üretilmektedir. Bu ürünler parafinler, olefinler, oksijenatlar (alkoller, aldehit, keton) ve aromatikler olarak sınıflandırılabilir. FT sentezi sırasında meydana gelen önemli reaksiyonlardan bir kısmı aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir [3]. Ürün bileşimini etkileyen ana parametreler ise reaktör sıcaklığı ve basıncı, besleme gazı bileşimi ve katalizör tipidir.

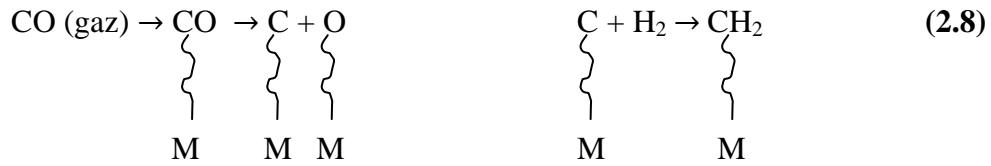


Bu reaksiyonların yanı sıra, su-gaz dönüşümü (water-gas shift, WGS) ve Boudouard reaksiyonları da, süreçte kullanılan katalizörlerin özelliklerine bağlı olarak gerçekleşebilmektedir. Su-gaz dönüşüm reaksiyonu demir bazlı katalizörlerin kullanıldığı süreçlerde görülmekte ve CO tüketim hızını ve üretilen ürünlerdeki H₂/CO oranını etkilemektedir. Boudouard tepkimesi yoluyla karbon monoksit karbon dioksit'e dönüşmektedir. Bu reaksiyon ürünündeki CO/H₂ oranının ayarlamak için kullanılabilir.

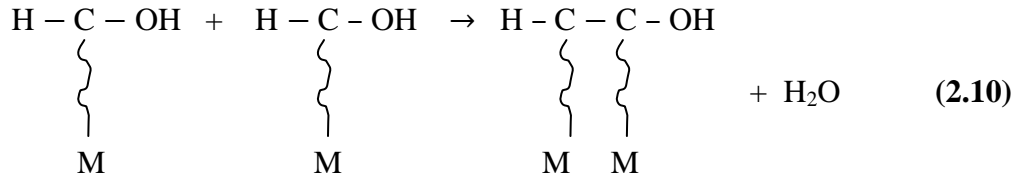
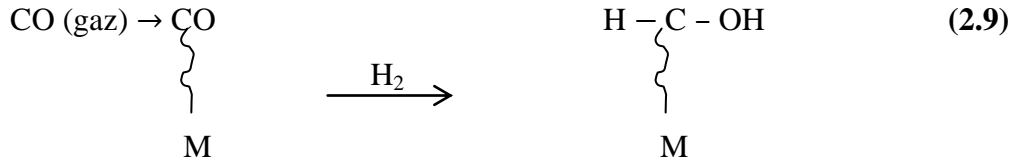


FT reaksiyonu aynı zamanda bir yüzey polimerizasyon reaksiyonudur. FT prosesi ortaya çıktığından beri katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon mekanizmasıyla ilgili tartışmalar devam etmektedir. Önerilen mekanizmalar, genel olarak üç kategori altında incelenebilmektedir [4].

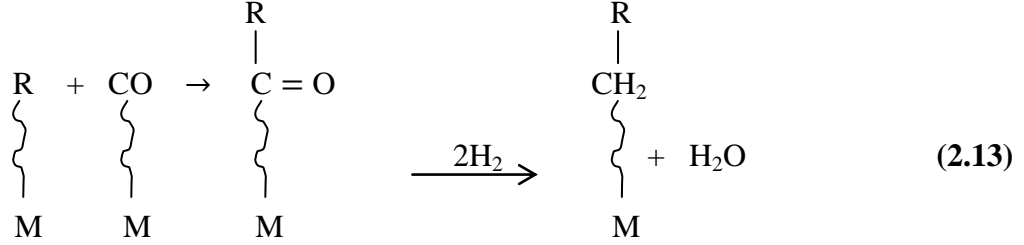
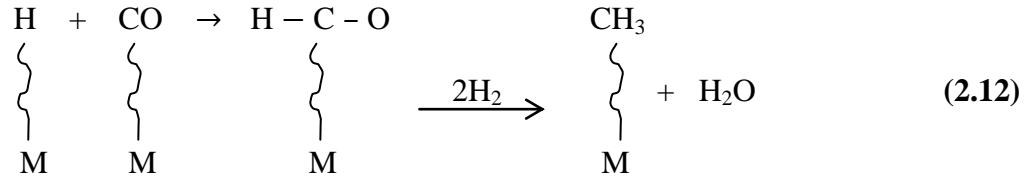
1. Gazların katalizör yüzeyine ulaşması ve adsorplanmasından sonra CO molekülleri ayrışır ve tek bir karbon atomu hidrojenlenerek CH₂ birimlerine dönüşür. Bu birimler, daha sonra birleşerek, aşağıda şematik olarak gösterildiği şekilde, uzun hidrokarbon zincirlerini meydana getirirler.



2. Adsorplanan CO molekülleri ara hidroksi yüzey bileşenlerini oluşturmak üzere hidrojenlenir ve sonrasında suyun ayrılmasıyla birleşirler. Bu süreç aşağıda şematize edilmiştir.



3. Kimyasal olarak soğurulmuş CO molekülleri metal-hidrojen bağlarıyla temel yüzey birimlerini oluştururlar. CO molekülünün metal alkil bağları içine yerleşmesi zincir büyümesi ile sonuçlanır. CO molekülündeki oksijen ise işlem sonrasında hidrojenasyon ile ayrılır.



Yukarıda açıklanan ilk mekanizma, Fischer'in önerdiği karbit teorisine aittir. Bu mekanizma parafin ve olefinlerin yanı sıra, büyük miktarlarda üretilen alkol gibi oksijenli bileşiklerin oluşumunu açıklayamamaktadır. Oksijenli bileşiklerin oluşumunu açıklamak için Anderson ikinci kategoriyi önerirken, Pichler üçüncü mekanizmayı önermiştir. Kategori iki ve üç oksijenli bileşiklerin oluşumunu içermesine rağmen, daha karmaşık olmaları sebebiyle ilk kategori daha çok tercih edilmektedir [4].

2.1 Sentez Gazının Üretilmesi

Sentez gazı, karbon içeren çeşitli kaynaklardan üretilmektedir. Sentez gazının üretilmesi için temel koşul kullanılan hammaddenin karbon içeriyor olmasıdır. Bunun yanı sıra, hammaddelerin hidrojen içermesi de istenmektedir. Çünkü hidrojen karbon ürünlere olan dönüşüm verimi artırmaktadır. Hammaddelerin yeterli oranda hidrojen içermemesi durumunda, gerekli hidrojenin sudan elde edilmesi gerekmektedir. Su moleküllerinin bileşenlerine ayrılması için ise önemli miktarda enerjiye gerek duyulmaktadır [1].

Sentez gazı, kömür, biyokütle veya doğal gazdan üretilmektedir. Dünyada en bol bulunan fosil yakıt kaynaklarından biri olan kömür, sentez gazının üretimi için kullanılan en önemli hammaddeler arasında yer almaktadır. Kömürün sentez gazına dönüştürülmesi süreci "gazlaştırma" olarak adlandırılır. Kömürü gazlaştırmak için, hava, oksijen, buhar ve/veya bunların karışımları kullanılmaktadır. Kömürden, FT sentezinde kullanılmaya uygun özelliklere sahip bir sentez gazının üretilmesi için, gazlaştırmada buhar ve oksijen kullanılmaktadır. Çeşitli kömür gazlaştırma

teknolojileri bulunmaktadır. Teknoloji seçilirken, kullanılan hammaddenin özellikleri göz önüne alınmalıdır.

Sentez gazının üretilmesi için iki farklı teknoloji kullanılmaktadır: 1.gazlaştırma, 2. reformlama. Gazlaştırma, katı veya sıvı hammaddenin sentez gazına dönüştürülmesi için kullanılan süreçtir, reformlama ise gaz ya da hafif sıvı hammaddelerin sentez gazına dönüştürülmesi için kullanılan süreçtir [1].

2.1.1 Gazlaştırma

Gazlaştırma, karbon içeren maddelerin ısı bozundurma yoluyla yanabilen bir gaza dönüştürülmesi işlemidir. Gazlaştırma işleminde, hammadde uygun sıcaklık ve basınç koşullarında, hava, oksijen, su buharı ve/veya bunların karışımlarıyla muamele edilmektedir. Birer hidrojen ve oksijen kaynağı olan bu maddeler “gazlaştırma ajanları” olarak isimlendirilmektedir. Karbon kaynağının bu ajanlarla kimyasal etkileşime girmesi sonucunda temel olarak hidrojen, karbon monoksit, karbondioksit ve metan içeren gaz karışımı elde edilmektedir. Kullanılan hammaddeye bağlı olarak üretilen ham sentez gazında, bu gazların yanı sıra, daha az miktarlarda olmak üzere, diğer çeşitli bileşikler ve safsızlıklar da bulunabilir [1]. Sentez gazı üretimi şematik olarak Şekil 2.1'de verilmiştir.

Sentez gazının üretimi temel olarak şu adımlardan oluşmaktadır: 1. Hammadde hazırlama, 2. Gazlaştırma, 3. Gaz temizleme, 4. Gaz şartlandırma.

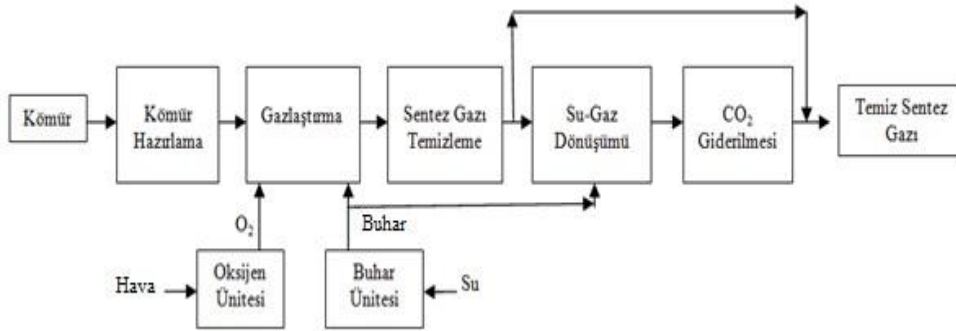
Sentez gazı üretmek için kullanılan en yaygın karbon kaynağı karbonca zengin olan kömürlerdir [1]. Gazlaştırma sonucu elde edilen gazların bileşim ve miktarı, kömürün tepkime yeteneğine, kullanılan gazların cinsine ve uygulanan gazlaştırma işlemi koşullarına (basınç, sıcaklık, reaktörün tipi, gazlaştırma ajanı... v.b.) bağlıdır. Gazlaştırmada elde edilen ham gaz, çeşitli oranda CO, CH₄, H₂, CO₂, su buharı ve N₂ içerir. Üretilen gaz bunların yanı sıra kömür ve kül tanecikleri ile katran gibi safsızlıkları da içermektedir. Kullanılan kömürdeki kükürdün önemli bir kısmı da gazlaştırma sırasında H₂S ve COS'e dönüşerek safsızlık olarak ham gaz içinde yer alır. Ham gaz, çeşitli yöntemlerle, partiküler maddeler, kükürtlü bileşikler, karbon dioksit, katran gibi safsızlıklardan arındırılarak istenen özelliklere sahip sentez gazına dönüştürülür [5].

Gazlaştırıcı tasarımı, gazlaştırma işlemi sırasında katı ve gaz faz arasındaki etkileşimle doğrudan ilintili olarak farklılık göstermektedir. Gazlaştırıcılar genel olarak üç başlık altında toplanmaktadır [1].

- Sabit ya da hareketli yataklı gazlaştırıcılar,
- Akışkan yatak gazlaştırıcılar,
- Sürüklenmeli akışlı gazlaştırıcılar.

Her gazlaştırma teknolojisi gazlaştırmanın yanı sıra gaz temizleme, yan ürünleri bertarafı... gibi çeşitli süreçleri de içermektedir ve bunlar açısından da farklılıklar göstermektedirler. Dolayısıyla gazlaştırıcı seçimi yapılırken, gazlaştırma sonrası süreçler de göz önüne alınmalıdır [6]. Gazlaştırma teknolojisi seçerken dikkate alınması gereken önemli bazı faktörler şunlardır [1]:

- Hammaddenin özellikleri,
- Temiz gazda aranan özellikler,
- Atık ürünlerin kalitesi,
- Çalışma karakteristikleri,
- Çevre mevzuatı



Şekil 2.1 : Bir gazlaştırma prosesinin akım şeması [7].

2.1.2 Reformlama

Reformlama prosesinin temeli gaz ya da sıvı hidrokarbonların bir katalizör varlığında (örneğin, nikel bazlı) 750-1000°C buharla reaksiyona sokularak hidrojen ve CO ve CO₂'e dönüştürülmesi olayıdır. Hammadde olarak doğal gaz, sıvılaştırılmış doğal gaz ve nafta gibi sıvı yakıtlar kullanılabilir. Ancak doğalgaz, reformlama işleminden önce kükürt gibi kirleticilerden arındırılmalıdır. Bu basamakta, ihtiyaç duyulan hidrojeni sağlamak için bir miktar temizlenmiş gaz geri beslenir.

Su buharıyla yapılan reformlama işlemi, endotermik ve çok uygulanan bir prosestir. Ancak reaksiyonun endotermik olması, dışarıdan ısı verilmesini gerektirdiğinden oldukça komplekstir. Doğal gazın buharla reformasyonu, 3-25 bar basınç ve 700-1000°C sıcaklıkta kobalt ve nikel esaslı katalizörlerin varlığında katalitik olarak gerçekleştirilmektedir. Elde edilen sentez gazında H₂/CO oranı yüksektir [8]. Reformlama süreci aşağıdaki kimyasal denklemlerle tanımlanmaktadır:



Buhar reformasyonu, değişik tipte reaktörler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bunların her biri belirli uygulamalar için optimize edilmiştir. Kullanılan başlıca reaktörler şunlardır [1]:

- Adyabatik reaktörler,
- Borulu veya birincil buhar reaktörleri.

2.1.3 Gaz temizleme

Fischer-Tropsch katalizörleri safsızlıklara karşı oldukça hassastır. Bu nedenle sentezde kullanılacak gazın istenen saflıkta olması gerekmektedir. Ticari operasyonlarda, katalizörler periyodik olarak değiştirilmekte veya belli bir süreden sonra rejenere edilmektedir. Sentez gazından safsızlıkların giderilmemesi katalizör deaktivasyonuna ve dolayısıyla reaksiyon hızının azalmasına yol açmaktadır. Bu durumun önüne geçebilmek amacıyla gaz temizleme işlemi gerçekleştirilmelidir. Fakat sentez gazı içerisinde kabul edilebilir kirletici seviyeleri üzerinde net bir veri yoktur ve kabul edilebilir sınırlar kaynağına bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir. FT sentezi için kullanılacak gazlardaki çeşitli kirleticiler için kabul edilebilir sınır değerler ve bu kirleticileri sentez gazından uzaklaştırmak için kullanılan teknolojiler Çizelge 2.1'de yer almaktadır [9].

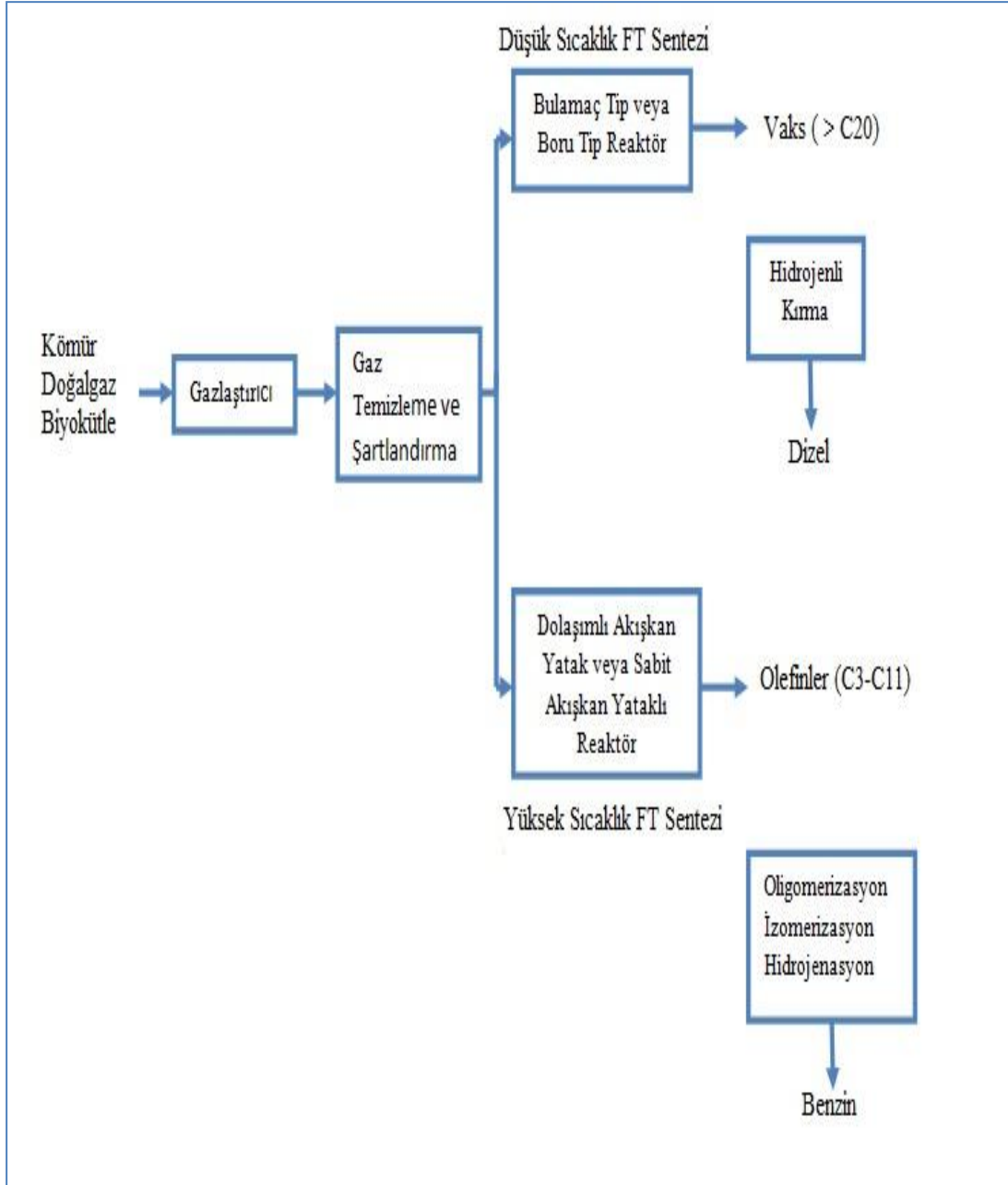
Çizelge 2.1 : FT sürecinde kirletici sınır değerleri ve ilgili saflaştırma teknolojileri.

Kirletici	Sınır Değer	Saflaştırma Teknolojileri
Partiküler madde (toz, kömür, kül)	0 ppb	Siklonlar, metal filtreler, ıslak yıkayıcılar
Alkalın	< 10 ppb	Aktif kömür yatağı
Katran	< çiylenme noktası	Termal katran kırıcı, yağ yıkayıcı
BTX	< çiylenme noktası	
Halojen bileşikleri (HCl, HBr, HF)	< 10 ppb	Sulu yıkayıcı, aktif kömür
Nitrojen bileşikleri (NH ₃ , HCN)	< 1ppm	Sulu yıkayıcı (NH ₃), Aktif kömür yatağı ve hidroliz (HCN)
Sülfür bileşikleri (H ₂ S, COS)	< 1ppm	ZnO Guard yatak; Claus birimi (H ₂ S) Aktif kömür yatağı ve hidroliz (COS)

2.2 Fischer-Tropsch Reaktörleri ve Çalışma Koşulları

FT prosesi çalışma sıcaklığına göre iki ana başlık altında incelenebilmektedir: 1. Düşük Sıcaklık FT Prosesi (DSFT) ve 2. Yüksek Sıcaklık FT Prosesi (YSFT). YSFT prosesi için çalışma sıcaklık aralığı 300-350°C'dir. Bu koşullarda demir katalizörü kullanılarak sıvı yakıt ve kısa zincirli hafif olefinlerin üretilmesi mümkündür. DSFT prosesi ise 200-240°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. Demir ya da kobalt esaslı katalizörler kullanılarak bu sıcaklıklarda uzun zincirli ağır vaks üretilebilir [9]. DSFT ve YSFT reaktörleri arasındaki ayırt edici özellik, YSFT reaktörlerinde katalizörün çevresinde bir sıvı faz bulunmamasıdır [1].

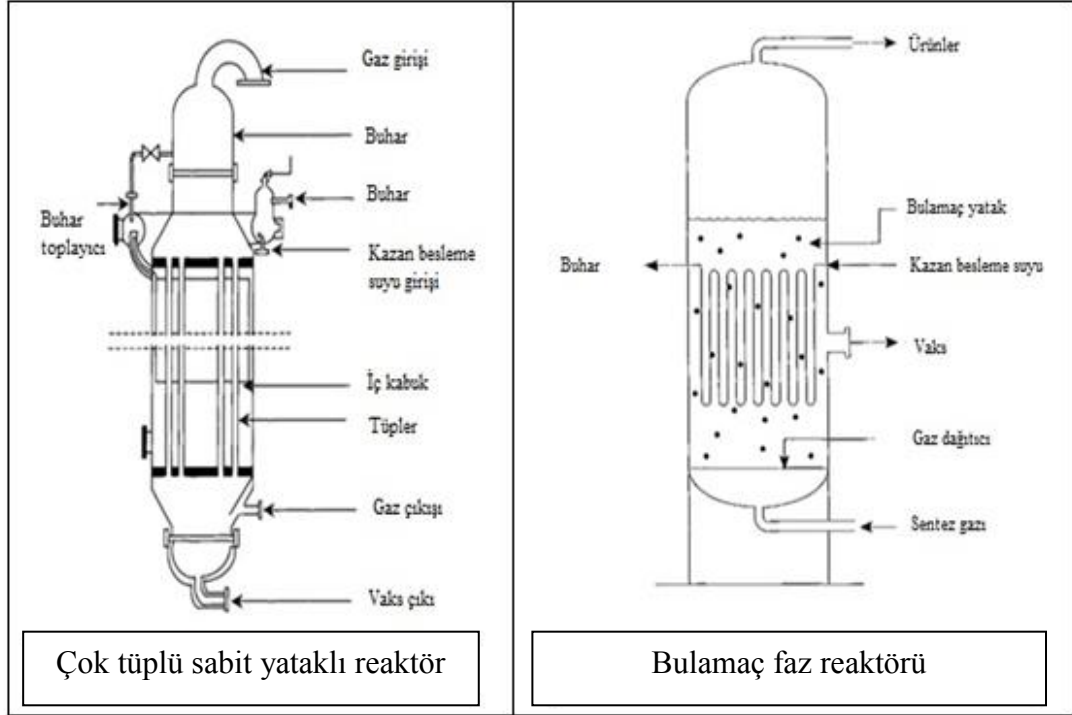
FT reaksiyonlarının yüksek derecede ekzotermik olması sebebiyle oluşan reaksiyon ısısının hızlı ve etkin bir şekilde ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Reaktör sıcaklığının aşırı şekilde yükselmesi katalizörün sinterleşmesine sebep olmaktadır. Bu da katalizörün hızla aktivitesini yitirmesine (deaktive olma) ve seçiciliğin istenmeyen bir ürün olan metanın oluşması lehine değişmesine neden olmaktadır. Şekil 2.2 'de FT prosesi şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.2 : FT prosesine genel bakış.

2.2.1 Düşük sıcaklık FT prosesi

Düşük sıcaklık FT proseslerinde sıvı fazın yanı sıra önemli miktarda miktarda vaks da oluşmaktadır. Dolayısıyla bu proseslerde gaz, sıvı ve katı (katalizör) olmak üzere üç faz bir arada mevcuttur. DSFT sistemlerinde, çok tüplü sabit yataklı reaktör ve bulamaç tipi reaktörler kullanılmaktadır [10]. Bu reaktörler Şekil 2.3'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : Çok tüplü sabit yataklı reaktör ve bulamaç faz reaktörü.

2.2.1.1 Çok tüplü sabit yataklı reaktör

Çok tüplü sabit yataklı reaktörler DSFT uygulamalarında tercih edilen reaktör tipidir. Bu reaktörler, katalizör içeren çok sayıda tüpten oluşmaktadır. Ekzotermik reaksiyon sırasında ortaya çıkan ısının ortamdan uzaklaştırılması için, tüpler bir su banyonunun içine yerleştirilmektedir [1].

Sentez gazı reaktörün üst kısmına beslenmekte ve tüplerin içerisinden geçmektedir. Dönüşüm oranlarını yükseltmek amacıyla, sıkça başvurulan bir uygulama reaktörü terkeden gazın bir kısmını reaktöre geri beslemektir. Bunun gibi, katalizör yatağında daha üniform bir sıcaklık dağılımı sağlamak amacıyla sıvı ürünler de geri beslenebilmektedir [1].

Reaktör uygulamalarında kullanılan katalizörün aktivitesi de dikkate alınmalıdır. Örneğin, demir esaslı katalizörler yerine daha etkin olan kobalt katalizörlerin kullanılması durumunda yatak sıcaklığını kontrol etmek daha zordur. Aktif katalizörlerin kullanıldığı durumlarda daha küçük çaplı tüpler kullanılmalıdır. Ancak, bu durumda çok büyük çaplı reaktörler binlerce tüp içerir, bu ise maliyetlerin yükselmesine neden olmaktadır [1].

Yukarıda belirtilen dezavantajlarına rağmen, bu reaktörlerin bazı avantajları da vardır. İşletimleri kolaydır. Oluşan ürün akımının, reaktörün alt kısmından reaktörü terk etmesi ve kapanlarda birikmesi nedeniyle katalizör ile ağır vaks ürünü ayırmak için hiçbir ek donanıma ihtiyaç yoktur. Çok tüplü sabit yataklı reaktörlerin en önemli avantajı tek bir reaktör tüpünden oluşan pilot sistemde büyük ölçekli ticari bir reaktörün performansının tahmin edilebilir olmasıdır [1].

İki Alman firma tarafından, Ruhrchemie ve Lurgi, ortaklaşa geliştirilen beş adet çok tüplü ARGE reaktörleri, 1950'lerin ortasında Sasolburg fabrikasında kurulmuştur. Bu reaktörler halen kullanımda olup demir bazlı katalizörler kullanılmaktadır. 2.7MPa basınç altına ve 230°C'de çalıştırılan reaktörün üretim kapasitesi yaklaşık 500 varil/gün'dür (yılda 21×10^3 ton) [1].

2.2.1.2 Bulamaç tip reaktör

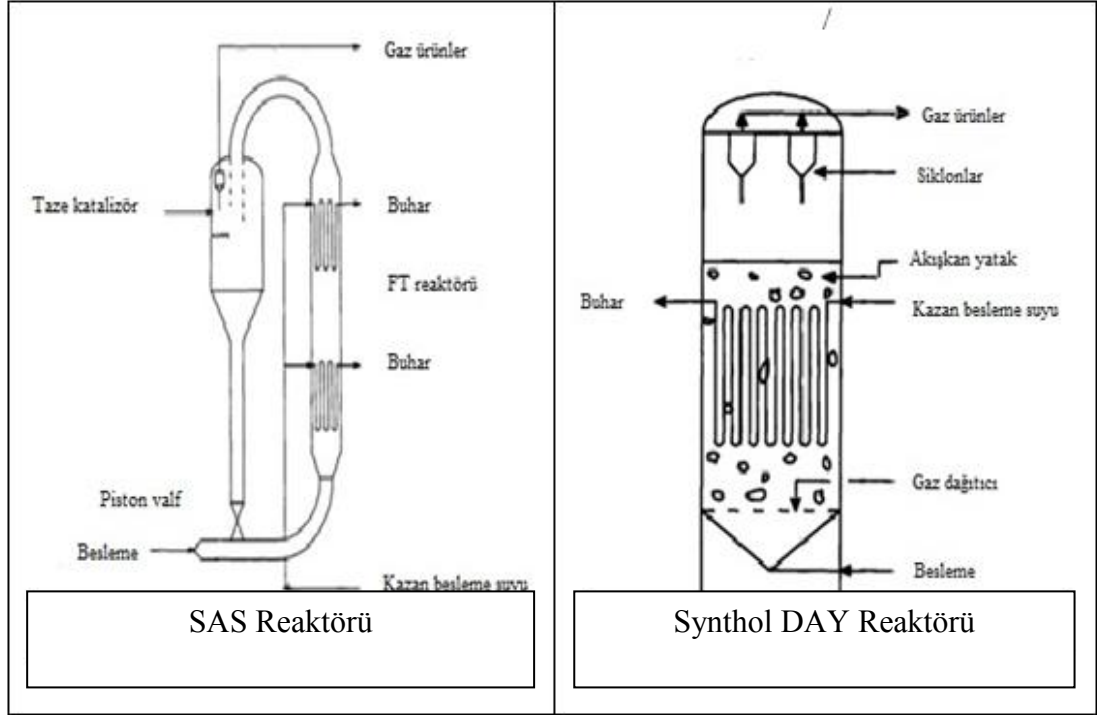
Bu reaktörlerde üç faz bir arada bulunmaktadır. Katalizör yüksek ısı kapasiteli bir sıvının içerisinde dağıtılmıştır ve sentez gazı sıvı fazın içinde kabarcıklar oluşturarak katalizör ile temas etmektedir. Bulamaç tip reaktörler, düşük sıcaklıkta yüksek miktarda vaks, düşük miktarda metan üretimi için optimize edilmişlerdir [1].

Düşük sıcaklık bulamaç sistemi oldukça umut verici olmasına rağmen katalizör ile üretilen vaksı ayırma sorunu nedeniyle uzun bir süre ertelenmiştir. 1990 yılında etkili bir ayırma prosesi başarıyla test edilmiştir ve o zamandan beri faaliyet göstermektedir. Bu reaktörün kapasitesi yaklaşık 2500 varil/gündür (yılda 100×10^3 ton) ve ARGE reaktörlerindeki toplam üretime eşittir [1].

2.2.2 Yüksek sıcaklık FT prosesi

Bu uygulama için iki fazlı akışkan yataklı reaktörler tercih edilmektedir. Şu anda ticari olarak kullanımda olan, sabit akışkan yataklı (SAY) ve dolaşimli akışkan yataklı (DAY) reaktör olmak üzere iki çeşit reaktör bulunmaktadır.

Güney Afrika'da bulunan Synthol prosesinde Sasol tarafından uygulanan YSFT teknolojisi, FT teknolojisinin ticari ölçekte en büyük uygulamasıdır. Bu olgun teknolojinin en güncel hali Sasol Gelişmiş Synthol (SAS) prosesidir. SAS prosesi, daha karmaşık olan dolaşimli akışkan yatak (DAY) reaktörü yerine geleneksel akışkan yatak teknolojisini kullanmaktadır [11]. Reaktörler şematik olarak Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : SAS reaktörü ve Synthol dolaşimli akışkan yatak (DAY) reaktörü [2].

2.2.2.1 Dolaşimli akışkan yataklı reaktör

Güney Afrika'da ticari olarak kullanılan Synthol DAY reaktörlerinin sürekli gelişim ve iyileştirme içeren uzun bir geçmişi bulunmaktadır. En önemli gelişme Secunda Tesisindeki Sasolburg deneyimlerinden yararlanarak geliştirilen yaklaşık üç kat daha büyük kapasiteli reaktörlerdir [11].

Sasolburg'daki Synthol reaktörleri yaklaşık 340°C sıcaklıkta ve 2 MPa basınç altında demir katalizörü ile işletilmektedir. Sasolburg Tesisindeki iki reaktörün ilk tasarım kapasitesi reaktör başına yaklaşık 1500 varil/gün'dü. Fakat Sasol tarafından uygulanan iyileştirmeler kapasiteyi 2500 varil/gün (yılda 100×10^3 ton) olarak artırmıştır [1].

Secunda ve Mossel Bay tesislerinde kurulan ikinci nesil DAY reaktörleri daha büyüktür ve bu şekilde kapasiteyi üç kat artırarak (yılda 330×10^3 ton) yaklaşık 8000 varil/gün üretim kapasitesine sahiptir. Fakat 1999 yılına gelindiğinde tüm Secunda DAY reaktörleri daha yüksek kapasiteli SAS reaktörleri ile değiştirilmiştir. Şu anda çalışan tek DAY reaktörler Mossel Bay'da olanlardır [1].

2.2.2.2 SAS reaktörü

Yüksek performanslı katalizörler geliştirmek ve proses parametrelerini incelemek için kullanılmış olan Sasol Ar-Ge pilot tesisi darbeli modda çalışan küçük çaplı SAS reaktörlerinden oluşmuştur. Bu reaktörlerin performanslarının oldukça iyi ve işletimlerinin kolay olması nedeniyle 1970'li yılların sonunda bu reaktörlerin potansiyelleri araştırılmaya karar verilmiştir [1].

SAS reaktörü 20 ile 40 bar aralığında değişen basınçlarda çalışacak şekilde tasarlanmış, geleneksel bir akışkan yatak reaktörü olup, demir katalizör kullanılarak yaklaşık 340°C civarı sıcaklıkta çalışmaktadır. Reaktör, gaz dağıtıcı bir kanaldan; katalizör içeren bir akışkan yataktan; yataktaki soğutucu bobinlerden ve gaz halinde bulunan ürün akımından sürüklenen katalizörün ayrılması için siklonlardan oluşmaktadır [11].

SAS reaktörlerin DAY reaktörlere göre en önemli avantajları aşağıda belirtilmektedir [1]:

- Reaktörlerin fiziksel olarak daha küçük olması sebebiyle kuruluş maliyetleri % 40 daha azdır.
- DAY reaktörlerde katalizörün sadece bir kısmı FT reaksiyonuna katılırken SAS reaktöründe tüm katalizör katılmaktadır. Bunun sonucunda da daha yüksek dönüşüm elde edilir.
- Doğrusal gaz hızları ve reaktördeki basınç düşüşü DAY reaktörlerine kıyasla SAS reaktörlerinde daha düşüktür. Katalizör çok aşındırıcı olduğu için DAY reaktörünün bazı bölümleri seramik kaplı olmalıdır ve ayrıca düzenli bakım gerektirmektedir.

2.3 Katalizörler

FT sentezinden elde edilen ürün yelpazesi çok geniştir. Bu nedenle birçok çalışma, ürün seçiciliğinin kontrol edilmesi ve sınırlandırılması amacıyla FT sentezinin gerçekleştirildiği koşullar konusunda gerçekleştirilmiştir. En çok tercih edilen ürünler, 1. düşük metan ve oksijen içeriğine, 2. yüksek alken/alkan oranına ve 3. yüksek vaks ya da C5-C11 hidrokarbon içeriğine sahip olanlardır [12]. İstenen ürünlerin elde edilmesi ise genellikle, katalizörün modifikasyonu, uygun reaktör ve reaksiyon koşullarının seçilmesiyle mümkün olabilir [13]. FT sentezi için genellikle

VIII grup metalleri katalizör olarak kullanılmaktadır. Potansiyel FT katalizörleri demir (Fe), kobalt (Co), rutenyum (Ru) ve nikel (Ni). Bunların aktiviteleri ise şu sırayla değişmektedir: $Ru > Ni > Co > Fe$.

Bu dört metalden en aktif olan rutenyumdur. Ancak bu metalin üretimin zor ve maliyetinin yüksek olması büyük ölçekli uygulamalar için dezavantaj oluşturmaktadır. Nikel de çok etkin bir katalizör malzemesi olmasına rağmen iki büyük dezavantaja sahiptir. Bu katalizör, Co ya da Fe esaslı katalizörlerine kıyasla çok daha fazla güçlü bir hidrojenasyon katalizörüdür ve çok daha fazla metan üretmektedir. Bunun yanı sıra, nikel sıcaklık ve basınç altında, metalin sürekli kaybı ile sonuçlanan uçucu karboniller oluşturmaktadır. Yukarıdaki bilgiler göz önüne alındığında pratikte sadece Co ve Fe bazlı katalizörlerin FT katalizörleri olarak kullanılabilceği açıktır [1].

Rutenyum düşük çalışma sıcaklıklarında çok aktiftir. Dolayısıyla herhangi bir promotör ilavesi gerektirmeksizin, zincir büyümesi reaksiyonu gerçekleştirerek yüksek moleküler ağırlığa sahip olan hidrokarbonların üretimi mümkün olmaktadır. Çalışma basıncı arttıkça rutenyumun katalitik aktivitesi ve dolayısıyla oluşan vaks miktarı artmaktadır. Fakat bu metalin kaynaklarının sınırlı ve fiyatlarının yüksek olması endüstriyel ölçekte kullanılmasını engellemektedir [14].

Demir katalizörleri, FT sentezi süresince metalik demir, demir karbitler ve demir oksitler halinde bulunmaktadır. Bu fazların dağılımı reaksiyon koşullarına bağlıdır ve farklı katalitik performansların ortaya çıkmasına neden olur. Demir oksit FT sentezinde aktif değildir. Dolayısıyla katalizörün oksidasyonu aktif yüzeylerin kaybına yol açmaktadır.

Demir katalizörlerinin yüzeyi üzerinde sentez sırasında karbon birikmesi durumunda şişmeye yol açmakta ve bu da sabit yatak tipi reaktörlerde tıkanmaya sebep olmaktadır. 270°C üzerinde karbon birikmesi artacağından, bu sıcaklığın üzerinde çalışan sabit yataklı reaktörler Fe katalizörlerinin kullanılmasına uygun değildir. Daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilen akışkan yatak reaktörlerde ise karbon birikmesi ve şişmeden çok, katalizör partiküllerinin erozyonundan dolayı kayıplar olmakta ve katalizörün aktivitesi azalmaktadır.

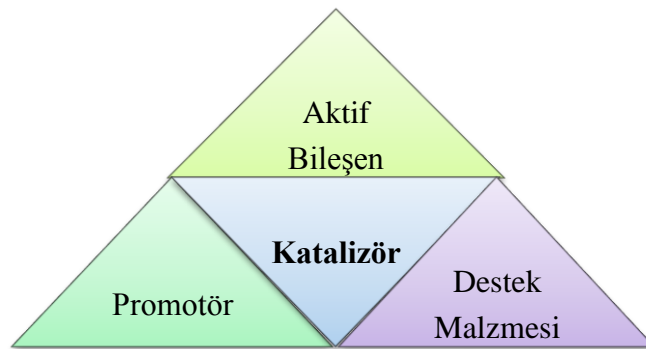
Kobalt bazlı katalizörler ise, yüksek sıcaklıklarda çok miktarda CH_4 üretimine yol açtılarından sadece DSFT proseslerinde kullanılmaktadır. Kobalt fiyatları oldukça

yüksek olduğu için, kullanılan katalizör miktarlarının düşük, yüzey alanının ise yüksek olması tercih edilir. Bunu sağlamak için ise Co katalizörü, Al_2O_3 , SiO_2 ve TiO_2 ... gibi yüksek yüzey alanına sahip destekler üzerine dağıtılmaktadır. Genellikle 100 g destek malzemesine 10 ila 30 g arasında Co metali yüklenmektedir. FT sentezi sırasında katalizörün yüzeyini temiz tutmak ve indirgemeyi iyileştirmek amacıyla, katalizörün sentezi sırasında düşük miktarlarda Pt, Ru ve Re gibi soy metaller promotör olarak kullanılmaktadır. Bu katalizörlerde yüzey alanıyla aktivite arasında kullanılan destek malzemesinden bağımsız, net bir ilişkinin olduğu tespit edilmiştir [10].

Katalizör seçiminde göz önüne alınması gereken hususlar:

- Maliyet
- Kolay bulunabilirlik
- İstenilen ürünlere karşı olan seçiciliği
- Çalışma ömrü
- Aktivite

Bazı katalitik malzemeler, tek bir malzemedan yapılmış olsa da, katalizörler genelde üç bileşenden oluşmaktadır: 1. Aktif bileşen, 2. Destek ya da taşıyıcı malzeme ve 3. Promotörler, Şekil 2.5. Aktif bileşenler temel olarak kimyasal reaksiyondan sorumludur. Aktif bileşenin seçimi katalizör tasarımında ilk adımdır. Destekler ve promotörler ise katalizör yapısını, morfolojisini, yüzey alanını ve katalitik performansı etkilemektedir [15].



Şekil 2.5 : Katalizörün üç ana bileşeni.

DSFT proseslerinde vaks üretmek için, SiO_2 , Cu ve K_2O içeren, çöktürme tekniği ile hazırlanmış Fe bazlı katalizörler kullanılmaktadır. Katalizördeki Fe içeriği yüksektir ve genel olarak 1 g Fe başına 0.33 g K_2O , 0.33 g Cu ve 1.67 g SiO_2 içerir. FT

uygulaması öncesinde katalizörler genellikle H_2 ya da H_2/CO karışımı ile indirgenmektedir. YSFT uygulamalarında kullanılan Fe katalizörlerinde ise genellikle K_2O , Al_2O_3 ve MgO gibi yapısal promotörler kullanılmaktadır. Katalizörler manyetit eritme yöntemiyle hazırlanmaktadır ve yaklaşık $400^\circ C$ sıcaklıkta H_2 ile indirgenmektedir [10].

Co ve Fe katalizörlerinin ikisi de sülfür bileşikleriyle zehirlenmektedir. Dolayısıyla sentez gazındaki sülfür içeriğinin 0.02 mg/m^3 'ün altında tutulmalıdır. FT prosesi boyunca gerçekleşen kimyasal adımlarda karbon monoksitteki karbon-oksijen bağlarının kopması nedeniyle C, CH_x gibi karbon bileşiklerinin ve O, OH, H_2O gibi oksijenli bileşiklerin metal katalizör yüzeyinde kimyasal olarak soğurulması muhtemeldir [10].

Fe katalizörleri başlangıçta karbit metal bölgelere sahiptir ve sonra okside metal kısımlara dönüşür. Proses hızlı bir döngüye sahiptir ve metalin bir kısmı oksitlenmiş, bir kısmı karbit bileşik halinde ya da indirgenmiş formda olabilir. Bu kimyasal döngü, sinterleşmeyi ve böylelikle aktif yüzey alanındaki kaybı azaltmaktadır. Oksit formundaki metal aynı zamanda destek malzemesiyle kimyasal olarak etkileşebilir ve aluminat, silikat gibi inert yapılar oluşturabilir. Bunların yanı sıra katı ve sıvı ürünler ayrıldıktan sonra kullanılmayan ve reaktörü terk eden sentez gazının bir kısmı reaktöre geri beslenerek dönüşümü yükseltmek mümkündür ve bu FT operasyonlarında yaygın bir uygulamadır [10].

Demir bazlı katalizörlerde yüksek sıcaklıklarda aromatik koklaşma nedeniyle, yüzeyin kirlenmesine yol açan aromatik bileşikler oluşmaktadır. Bunun yanı sıra, katalizör parçalanmasına, düşük yoğunluktaki karbitlerin fiziksel kaybına ve akışkan yataklı reaktörde alkali bakımından zengin bölgelerin oluşumuna neden olan yüksek miktarlarda karbon oluşmaktadır.

Karbon birikmesi, katalizördeki alkali promotör içeriğiyle artmaktadır ve reaktör girişindeki $p_{CO}/p_{H_2}^2$ oranıyla ilişkilidir [16]. Yüksek FT üretim hızlarına rağmen, sentez gazı basıncı yükselirse, karbon birikme hızı düşmektedir.

2.3.1 Promotörler

Kobalt bazlı katalizörler, sentez gazı olarak doğal gazın kullanıldığı DSFT proseslerinde, demir bazlı katalizörler ise kömür ya da biokütlenin gazlaştırılmasıyla

elde edilen ve düşük H₂/CO içeriğine sahip sentez gazı uygulamalarında tercih edilir. Katalizörlerde indirgemeyi kolaylaştırmak, aktif faz miktarını artırmak ve FT sentezi boyunca katalitik dengeyi sağlamak için çeşitli promotörler kullanılmaktadır. Promotör olarak alkali metaller, soy metaller ve geçiş metalleri kullanılmaktadır. Katalizöre aşırı miktarda promotör yüklenmesi aktif yüzeyin azalmasına sebep olmakta ve katalitik aktiviteyi düşürmektedir. Bakır, mangan veya potasyum demir bazlı FT katalizörlerinde yaygın olarak kullanılan promotörlerdir. Al₂O₃ ya da SiO₂ gibi yapısal promotörler ise mekanik özellikleri geliştirmek ve yapısal stabiliteyi sağlamak için uygun miktarlarda eklenmektedir [17].

Demir katalizörlerde reaksiyon hızını artırmak ve demirin indirgenmesini kolaylaştırmak için kobalt da promotör olarak kullanılmaktadır. Demir bazlı katalizörlerde yaygın olarak kullanılan promotörlerden bazıları Çizelge 2.2 'de özetlenmiştir.

Bae vd. (2009) yaptıkları çalışmada, iki işlevli Fe-Cu-K/ZSM-5 FT katalizöründe Cu içeriğinin etkisi incelenmiştir. Bileşenlerin ZSM-5 üzerine impregnasyonu ile hazırlanan katalizörde ağırlıkça %2 Cu yüklemesinin optimum oran olduğu görülmüştür. Bu konsantrasyonun üzerinde katalitik performansın azalmasına yol açan demir oksit ayrışması olmaktadır [18].

Zhao vd. (2008) farklı asidik yapısal promotörler (Al₂O₃, SiO₂ ve ZSM-5) ve K içeren demir bazlı katalizörlerin FT performanslarını incelemiştir. Fiziksel karıştırma yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde en yüksek metan seçiciliği Fe-K/ZSM-5 katalizöründe görülmüştür. C₅+ hidrokarbon seçiciliği ise Fe-K-SiO₂ > Fe-K-Al₂O₃ > Fe-K-ZSM-5 > Fe-K şeklindedir. Fe-K/ZSM-5 katalizöründe ise Fe-K katalizörüne kıyasla daha hafif hidrokarbonların üretildiği görülmüştür [19].

Yoneyama vd. (2005) tek adımda izoparafin üretimi için HZSM-5 ile fiziksel karıştırma yöntemi ile hazırlanmış demir katalizörünü çalışmışlardır. Zeolit eklemeyen önce FT sentez ürünleri C₁-C₁₆ aralığında normal parafin içermiştir. Zeolit eklendikten sonra, ağır hidrokarbonlar kaybolmuş, bunun yerine C₁-C₁₀ aralığında izoparafin içeren hafif hidrokarbonlar üretilmiştir. Bu da demir ve ZSM-5 içeren hibrit FT katalizörleriyle tek adımda yüksek performansla izoparafin üretildiğini göstermektedir [20].

Çizelge 2.2 : Demir bazlı katalizörlerin sentezinde kullanılan promotörler ve etkileri.

Promotör	Etkisi
Cu	<ul style="list-style-type: none">Çöktürülmüş demir katalizöründe hidrojen aktivasyonu sırasında demir oksitlerin metalik demire indirgenmesini kolaylaştırır.İndirgenme sıcaklığını düşürür.FT ürünü içindeki parafin miktarını artırır. (Belirli miktardaki K bu etkiyi azaltır.)
K	<ul style="list-style-type: none">Demir bazlı katalizörlerde WGS reaksiyon hızını, FT aktivitesini artırır ve metan seçiciliğini ise düşürür.Bazikliği nedeniyle reaktantların aktif yüzeyde adsorpsiyonunda güçlü bir etkisi vardır.Olefin ve ağır hidrokarbon miktarını artırır.
Cu & K	<ul style="list-style-type: none">Fe-Zn oksit bazlı katalizörlerin kullanıldığı FT sentezinde CO₂ seçiciliğini artırır.
Ca>Mg>La	<ul style="list-style-type: none">Karburizasyonu ve indirgemeyi iyileştirir.Hidrojenasyon reaksiyon hızını baskılar.Katalizör yüzey bazikliğini artırır.
Mn	<ul style="list-style-type: none">Aktivitede kararlılık sağlar.Hafif olefinlere karşı yüksek seçicilik gösterir.
MnO	<ul style="list-style-type: none">Daha iyi bir dağılım sağlar.İndirgemeyi kolaylaştırır.Üretilen hafif olefinlerin hidrojenasyonunu baskılar.
La & Ba	<ul style="list-style-type: none">FT ve WGS reaksiyon aktivitelerini artırır.
Zn	<ul style="list-style-type: none">Yüzey alanını artırır.Sinterleşmeyi azaltır.

2.3.2 Zeolit içeren katalizörler

Katalizörlerin mekanik dirençlerinin ve aktivitelerinin artırılması, istenilen aralıktaki ürünlere karşı olan seçiciliğinin kontrolü amacıyla destek malzemeleri ve promotörler konusundaki çalışmalar devam etmektedir. Destek malzemeleri, katalizör hazırlama işleminde önemli bir rol oynayabilir. Zeolitler, FT katalizörlerinde yaygın olarak kullanılan destek malzemeleridir. Zeolitlerin gözenek yapıları ve katalitik kırma işlemiyle üretilen moleküllerin boyutu sınırlandırılabilir. Çalışmalarda farklı zeolitler kullanılmaktadır.

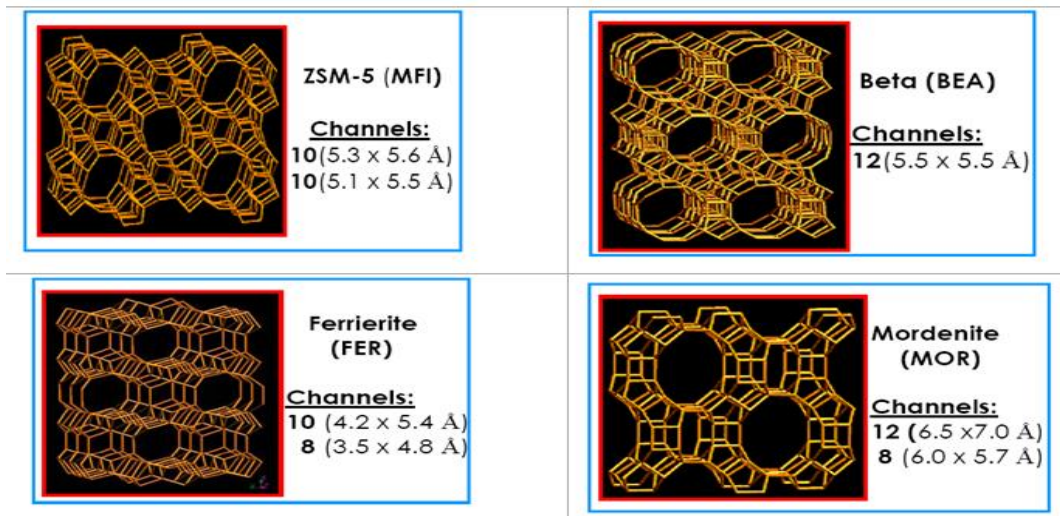
Zeolitler mikroporoz yapıları olan yani 2nm'den daha küçük gözeneklere sahip, alüminosilikat mineralleridir. FT proseslerinde elde edilen vakslar hidroizomerizasyon ve parçalanma (hydrocracking) operasyonları ile benzin ve hafif olefinlere dönüştürülmektedir.

Zeolitler, iyi hidroizomerizasyon ve parçalama katalizörleri olması sebebiyle tek aşamada doğrudan benzin eldesini maksimize edebilmek amacıyla katalizörler ile karıştırılarak FT reaktörlerinde birlikte kullanılabilirlerdir.

Zeolit varlığı, birincil FT sentezi ürünlerinin zeolit asit kısımlarında kırılması, iskelet izomerizasyonu, hidrojen transferi ve kısa zincirli olefinlerin aromatisasyonu gibi işlemlerle ürün dağılımını benzin içeriği yüksek parafin ve aromatlara kaydırmaktadır [20-23].

Zeolitlerin şekil seçici yapıları, büyük moleküllerin oluşmasını engellemekte ve dolayısıyla zincir uzunluğu sınırlanarak benzin içeriği yüksek ürünler elde edilmektedir. Zeolit ve katalizörlerin birlikte kullanılması ile tek aşamadaki benzin üretimi %20 - %50 oranında arttırılabilmekte ve elde edilen ürün yüksek oranda dallanmış hidrokarbonlardan oluştuğu için, üretilen benzinin oktan sayısı yüksek olmaktadır.

Çalışmalarda farklı zeolit türleri kullanılmaktadır. Her zeolit türü kendine has kanal yapısına ve gözenekliliğine sahiptir. FT prosesinde yaygın olarak kullanılan zeolit çeşitleri ZSM-5, zeolit beta, zeolit Y, mordenite, ferrierite zeolitleridir. Şekil 2.6'da farklı zeolit türlerinin kanal yapıları ve gözenek şekilleri görülmektedir.



Şekil 2.6 : Zeolitlerin mikroporoz yapıları.

Botes ve Boehringer (2004) 300°C'da Bertly mikro reaktörde ZSM-5 ve demir bazlı FT katalizörünü bir arada kullanarak sentez gazı dönüşümünü incelemiştir. İnceleme sonucunda büyük ölçüde asidik olan ZSM-5 (Si/Al=15) katalizörünün, birincil FTS ürünlerini aromatikler ve hafif parafinler haline dönüştürme konusunda yüksek bir başlangıç aktivitesi sergilediği gözlenmiştir. Ancak reaksiyon seyrine paralel olarak aktivitede hızlı bir kayıp meydana gelmiştir [21]. Reaksiyon sıcaklığının artırılması, düşük Al içeriğine sahip olan ZSM-5 zeolitinin performansını ve ömrünü önemli ölçüde geliştirmiştir [23]. Martinez ve Lopez (2005) hibrit katalizör kullanarak ZSM-5 kompozisyonunun (ZSM-5, Si/Al=15, 25, 40, ve 140) ve kristal yapısının sentez gazının doğrudan benzin içeri yüksek ürünlere dönüştürülmesindeki etkisini incelemiştir. Çalışmada, zeolitlerin asidik yapısı nedeniyle izomerizasyon, aromatisasyon ve zincir kırılması reaksiyonlarına katkıda bulunarak, ürün dağılımını etkiledikleri görülmüştür [23].

2.3.3 Katalizör hazırlama yöntemleri

Zeolit ve metal içerikli FT katalizörleri birçok farklı yöntem kullanılarak hazırlanabilmektedir. Zeolit temelli bi-fonksiyonel katalizörlerin hazırlanmasında aşağıdaki yöntemler kullanılmaktadır :

- FT katalizörü ile zeolitinin fiziksel olarak karıştırılması
- Zeolitinin destek malzemesi olarak kullanılması
- Zeolitinin FT katalizörü üzerine kaplanması
- FT katalizörü ve zeolitinin reaktörde, karıştırılmaksızın aynı anda ve farklı bölgelerde konumlandırılarak kullanılması
- FT aktivitesine sahip elementlerin zeolit sentezi sırasında yapıya katılması

2.3.3.1 Fiziksel karıştırma yöntemi

Bu yöntemde, geleneksel katalizör hazırlama yöntemleriyle elde edilen FT katalizörü belirli bir oranda fiziksel olarak zeolitle karıştırılmaktadır. Hazırlanan katalizör, sentez aşamasına geçilmeden önce kalsinasyon ve indirme işlemlerine tabi tutulur. Bu yöntem yapılan çalışmalarda sıkça tercih edilmektedir.

Yoneyama vd. (2005), FT prosesinde tek adımda izoparafın sentezi için HZSM-5 ve Fe katalizörünü karıştırarak, hibrit katalizör geliştirilmiştir. Hibrit katalizör HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 83,7$) ve Cu, K, Mg ve Ca içeren çöktürme yöntemi ile hazırlanan Fe katalizörünün fiziksel olarak karıştırılmasıyla hazırlanmıştır [20].

2.3.3.2 İmpregnasyon yöntemi

Zeolitin destek malzemesi olarak kullanılması durumunda başvurulan yöntemdir ve çalışmalarda fiziksel karıştırma metodu kadar yaygın olarak kullanılmaktadır. Genel olarak zeolit malzemesiyle bifonksiyonel katalizör olarak hazırlanacak metal tuzu mümkün olduğunca az miktarda çözücüde çözülür (Zeolit malzemesini ıslatmaya yetecek kadar çözücü miktarı sistematik çalışma ile belirlenebilmektedir) ve hazırlanan metal çözeltisine sürekli karıştırma altında zeolit eklenerek zeolit-metal bulamaç fazı elde edilir. Daha sonra çözücü uçurular ve bifonksiyonel katalizör sırasıyla kalsinasyon ve indirgeme işlemlerinden geçirilerek aktif hale getirilir.

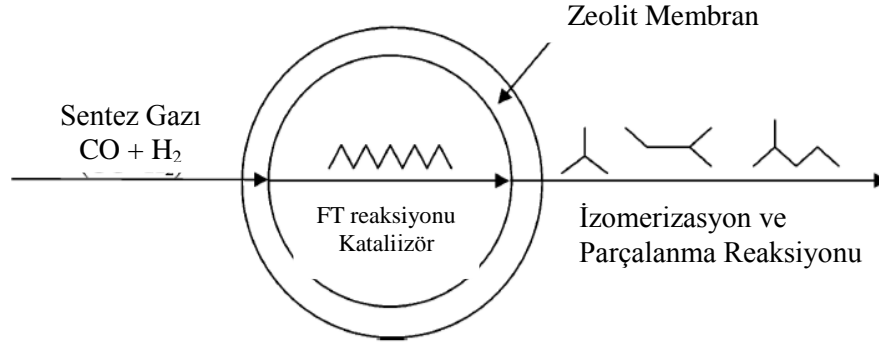
Kang vd. (2010) yaptıkları çalışmada FT sentezi için ZSM-5 (Si/Al oranı 25, 40 ve 140) destekli bakır ve potasyum içeren demir katalizörünü geleneksel bulamaç- emdirme yöntemi ile hazırlamışlardır. İstenilen miktarlarda demir nitrat, bakır nitrat ve potasyum karbonat çözeltilerinin ZSM-5 üzerine impregnasyonu oda sıcaklığında 12 saat boyunca sürekli karıştırma ortamında gerçekleştirilmiştir [24].

Wang vd. (2013) Ru ve Ni promotörlü Co/HZSM-5 katalizörü kullanarak benzin içeriği yüksek ürün eldesinde promotör etkisini incelemiştir. 5 g HZSM-5 20 ml'lik 1,30 mol/L konsantrasyonunda $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisine eklenmiş ve karışım oda sıcaklığında 6 saat karıştırılmıştır. Daha sonra filtre edilen katalizör 363K'de gece boyunca kurutulmuş ve 773K'de 4 saat kalsine edilmiştir. Ru ve Ni promotörlü katalizör ise 20 ml'lik 0,09 ve 0,16 mol/L konsantrasyonlarında RuCl_3 ve $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi üzerine 5 g Co/HZSM-5 katalizörü eklenerek hazırlanmıştır. Katalizörlerin 6 saat karıştırılmasından ve filtre işleminden sonra 573 K ve 773 K sıcaklığında 4 saat kalsine edilmiştir [25].

2.3.3.3 Zeolitin katalizör üzerine kaplanması (Kapsül katalizör)

Bu yöntemde pelet formdaki FT katalizörü zeolit malzemeyle kaplanmakta ve elde edilen katalizöre kapsül katalizör denmektedir. Reaksiyon sırasında sentez gazı zeolit membrandan geçerek merkezdeki FT katalizörüne ulaşır. Burada meydana gelen

hidrokarbonlar zeolit membrandan difüze olurken, zeolit kanallarındaki asidik bölgelerde parçalanır ve izomer bileşiklere dönüştürler. Uzun zincirli hidrokarbonlar düşük difüzyon hızları nedeniyle zeolit membran içerisinde daha fazla kalırlar. Dolayısıyla membran içerisinde parçalanma ve izomerizasyon reaksiyonları olasılığı daha yüksek olmaktadır. Şekil 2.7'de kapsül katalizörün FT reaksiyonundaki rolü özetlenmiştir [26].



Şekil 2.7 : Kapsül katalizörün FT reaksiyonundaki rolü [18].

Yang vd. (2007) farklı pelet boylarına sahip Co/SiO₂ katalizörlerini geliştirmiş, hidrotermal sentez yöntemini kullanarak HZSM-5 membranı ile kaplamışlardır. Aynı koşullardaki zeolit yüklemesi ve zeolit membran kalınlığı farklı boylardaki katalizör peletleri ile kontrol edilmiştir. Karakterizasyon testleri sonucunda en küçük pelet boyundaki katalizörün daha fazla zeolit yüklemesine sahip olduğu görülmüştür. Çünkü büyük yüzey alanına sahip küçük boyuttaki Co/SiO₂ peleti yüzeyinde zeolit kapsül yapısı daha kolay oluşmaktadır [27].

2.3.4 Seçicilik

FT sentezi sırasında C₁-C₄₀ hidrokarbonlar, hatta yüksek molekülü hidrokarbonlar oluşabilir. Bu ürünler olefinler, parafinler ve oksijenli ürünler (alkoller, alditler, asitler ve ketonlar) içerebilmektedir. Elde edilen ürünün bileşimi sıcaklık, basınç, sentez gazının bileşimi, katalizör tipi ve kullanılan promotörler... gibi pek çok parametre tarafından etkilenmektedir.

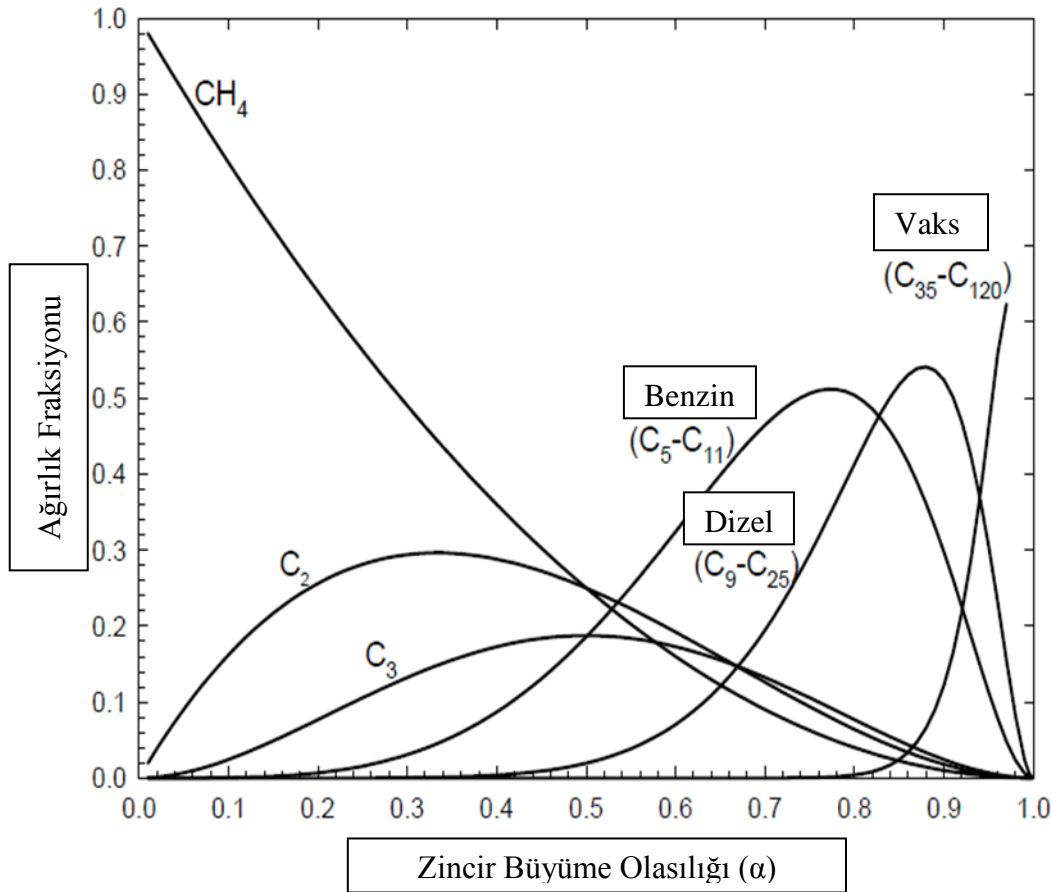
Geleneksel FT katalizörleri ile hidrokarbon üretimi, zincir büyüme ve polimerizasyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşir. Üretilen hidrokarbon ürünün bileşimi Anderson-Schulz-Flory (ASF) eşitliği ile tahmin edilmektedir [28]:

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

Burada, W_n ağırlık fraksiyonunu, n zincir uzunluğunu ve α ise zincir büyüme olasılığını göstermektedir. Zincir uzunluğu α 'nın bir fonksiyonudur ve α arttıkça ürünün ortalama karbon sayısı artmaktadır. Zincir büyüme uzunluğu 0 olduğunda sadece metan oluşur ve α 1'e yaklaştığında vaks ürün miktarı artar. Çeşitli ürünlerin ağırlık fraksiyonları zincir büyüme paramterisinin bir fonksiyonu olarak şekil 2.8 'de görülmektedir [3].

Zincir büyüme olasılığı reaksiyon koşullarına ve katalizör tipine bağlıdır. Dry (2002) α değerinin Ru, Co ve Fe katalizöründe sırasıyla 0.85- 0.95, 0.70- 0.95, ve 0.50-0.70 aralığında olduğunu söylemiştir [10]. Fakat literatürde ASF dağılımından sapmalar olduğu görülmüştür ve ideal ASF dağılımından en önemli sapma yüksek metan seçiciliğidir.

Demir bazlı katalizörlerde yüzey bazikliği son derece önemlidir ve Na ve K gibi alkali promotörlerin varlığıyla zincir uzunluğu artmaktadır. Ayrıca bütün FT katalizörlerinde, çalışma sıcaklığının artırılması ürün dağılımını düşük karbon sayılı ürünlere kaydırmakta ve hidrojenli ürün miktarını arttırmaktadır.



Şekil 2.8 : Anderson -Schulz Flory dağılımı.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada Fischer-Tropsch (FT) sentezinde kullanılmak üzere çeşitli katalizörler sentezlenmiştir. Katalizörlerin sentezinde kullanılan malzemeler ve kimyasal maddeler, katalizör ve katalizörlerle elde edilen FT ürünlerinin karakterizasyonu için kullanılan yöntemler ile katalizörlerin performansını belirlemek için kullanılan deney sistemi bu bölümde tanıtılmıştır.

3.1 Materyaller

3.1.1 Kimyasallar

Katalizör sentezi için kullanılan kimyasalların özellikleri ve tedarikçileri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 : Katalizör sentezinde kullanılan kimyasallar.

Kimyasallar	Formül	Kaynak	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Demir nitrat hidrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aeser	404.0
Bakır nitrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aeser	232.6
Potasyum karbonat	K_2CO_3	Alfa Aeser	101.1
Mangan nitrat heksahidrat	$\text{MnN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aeser	287.0
ZSM-5 (CBV 28014)	Aluminosilikat	Zeolyst International	-
Su	H_2O	de-iyonize su (cond: $<1\mu\text{S}/\text{cm}$)	18

3.1.2 Gazlar

Kalibrasyon gazları Air Products firması tarafından çalışmada kullanılan diğer tüm gazlar ise HABAŞ ve Linde Şirketleri tarafından temin edilmiştir. Kullanılan tüm gazların özellikleri ve uygulamaları Çizelge 3.2 'de gösterilmiştir.

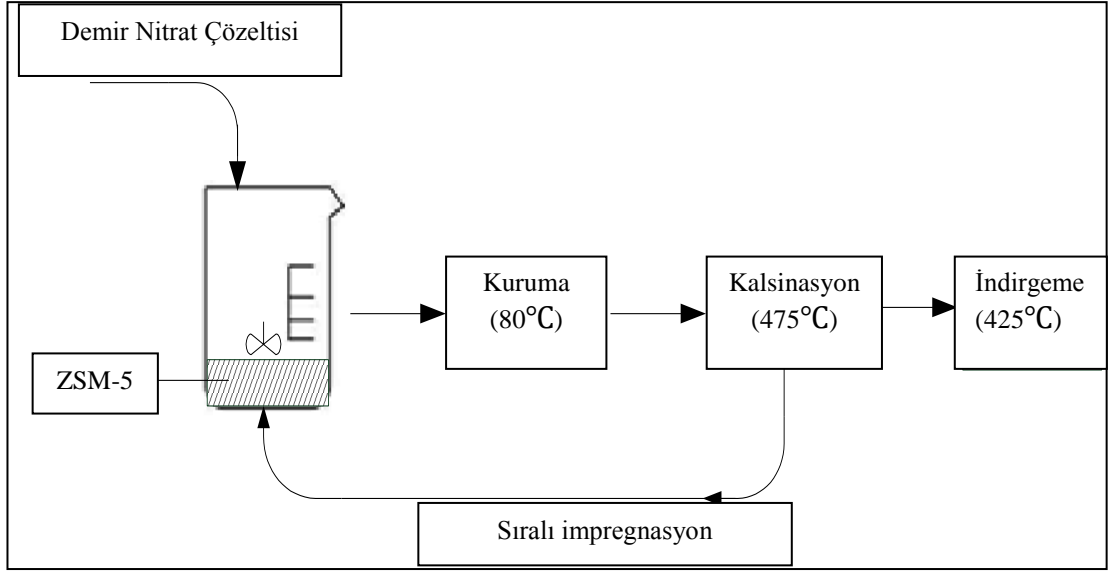
Çizelge 3.2 : Kullanılan gazların özellikleri ve kullanılma amacı.

Gaz	Saflık derecesi (%) / Bileşimi (%)	Uygulama
Karbon monoksit	99.5	FT sentezinde reaktant
Kuru Hava	99.999 (21.6 O ₂ + Balans N ₂)	Oksitleyici Ajan, GC Pnömatik Vana
Hidrojen	99.999	Reaktant, İndirgeyici Ajan
Nitrojen	99.999	Reaktör Besleme Gazı (İnert), GC Taşıyıcı Gaz
Kalibrasyon Gazı-1	CH ₄ : 0.9 O ₂ : 1 CO: 1.5 CO ₂ : 14.5 N ₂ : 34 H ₂ : 48.1	GC Kalibrasyonu
Kalibrasyon Gazı-2	CH ₄ : 89.76 C ₂ H ₆ : 8 C ₃ H ₈ : 1.6 n-C ₄ H ₁₀ : 0.22 i-C ₄ H ₁₀ : 0.17 N ₂ : 0.1 CO ₂ : 0.1 C ₆ H ₁₄ : 500 ppm	GC Kalibrasyonu

3.2 Katalizör Sentezi

3.2.1 ZSM-5 destekli demir katalizörünün hazırlanması

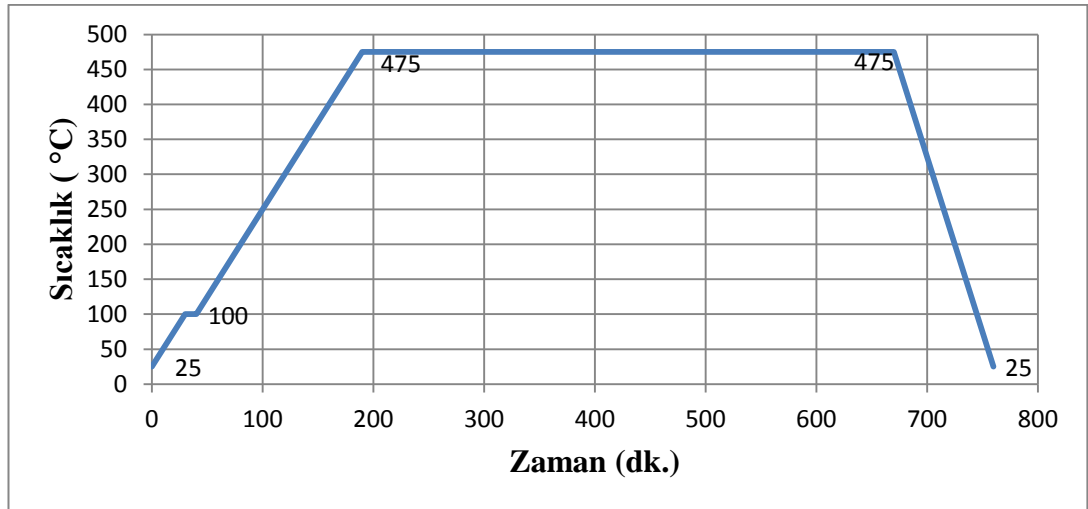
Tez kapsamında promotörlü ve ZSM-5 destekli demir katalizörleri hazırlanmıştır. Şematik olarak Şekil 3.1'de gösterildiği gibi, ZSM-5 destekli demir katalizörü yaş impregnasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Demir kaynağı olarak demir nitrat (Fe(NO₃)₃·9H₂O) kullanılmıştır. Katalizör sentezi, sürekli karıştırma altında demir nitrat çözeltisinin ZSM-5 üzerine impregnasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Demir nitrat çözeltisinin konsantrasyonu, katalizörün tam olarak ıslandığı andaki su miktarı tespit edilerek deneme yanılma yöntemi ile bulunmuştur. Hazırlanan katalizörler 80°C'lik etüvde yaklaşık 6 saat tutularak kurumaları sağlanmış ve ardından 475°C'da 8 saat süreyle kalsine edilmiştir. Önce kütleli olarak yaklaşık %5 oranında demir içeren ZSM-5 destekli katalizör hazırlanmış ve daha sonra bu oran yaklaşık %10'a çıkarılmıştır. Zeolit destekli demir katalizörlerin sentez süreci şematik olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 : Zeolit destekli demir katalizörü sentez yöntemi.

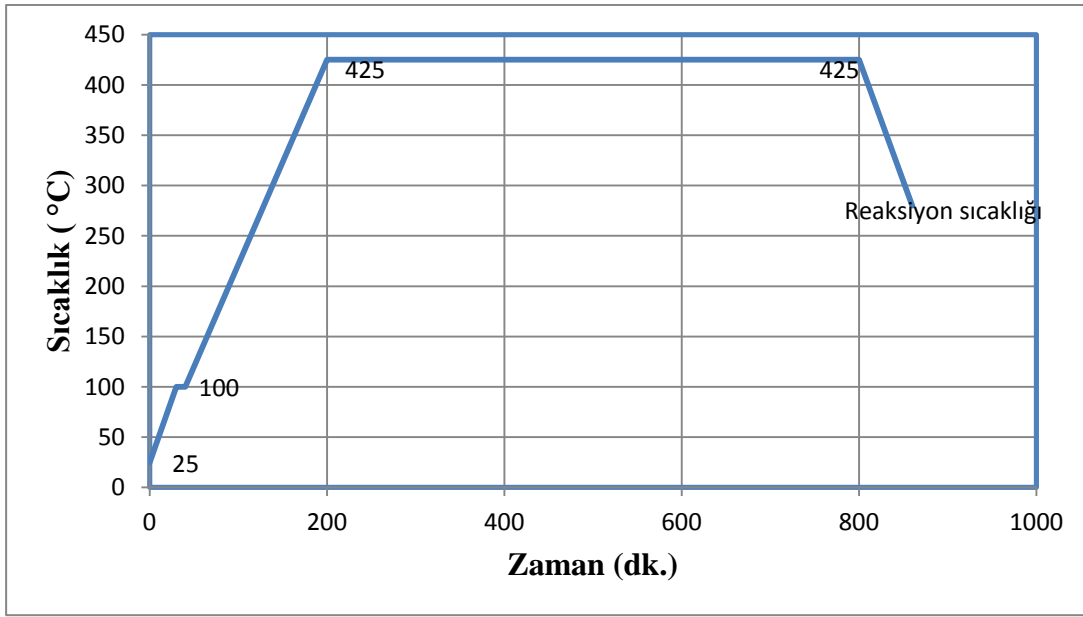
Yüksek katalitik aktivite sağlamak için katalizöre reaktöre yüklemeye önce kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Daha sonra katalizör reaktöre yüklenmiş ve test düzeneği içinde kalsinasyon işlemi tekrarlanmış ve indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Kalsinasyon işlemi atmosferik basınç altında kuru hava ile gerçekleştirilmiştir. Katalizör 2.5 °C/dk. ısıtma hızı ile ortam sıcaklığından kademeli olarak 475°C'a ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 8 saat tutulmuştur. Kuru hava debisi işlem sırasında 3.0 L/sa olarak sabit tutulmuştur. Bu işlem ile katalizördeki aktif metal (Fe) hidroksit formdan oksit forma dönüşmüştür. Kalsinasyon süresince zaman-sıcaklık grafiği Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : Zeolit destekli demir katalizörünün kalsinasyon işlemi.

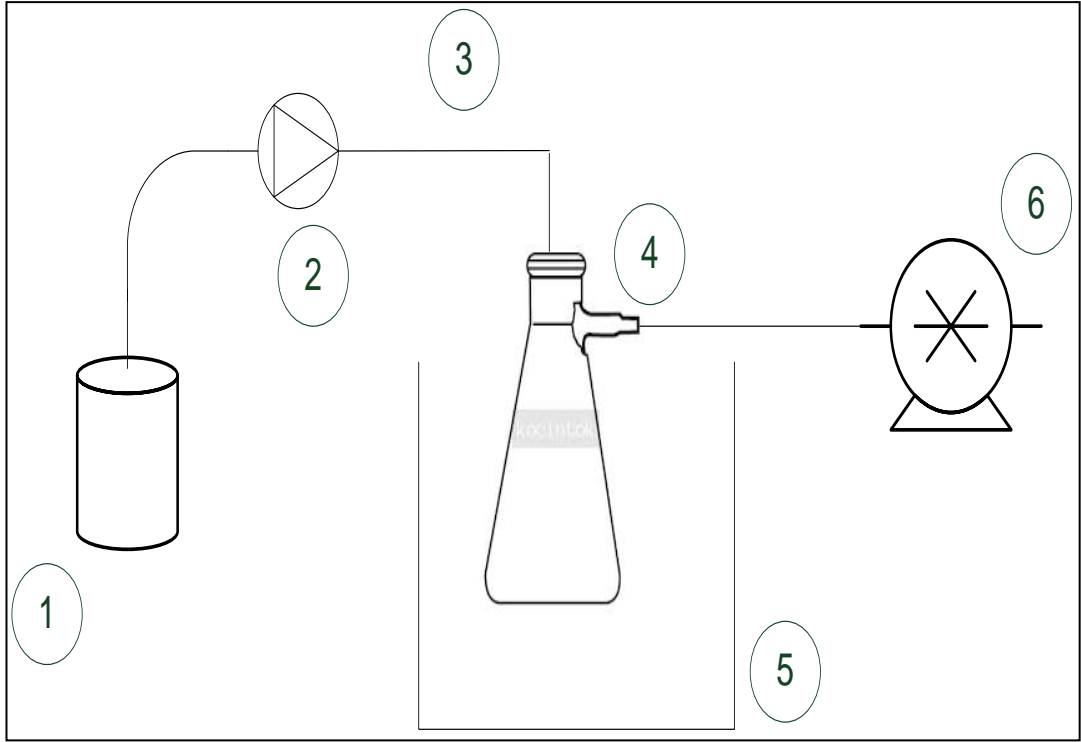
Oksit formundaki demirin FT sentez reaksiyonlarında çoğunlukla katalitik aktivite göstermemesi nedeniyle indirgeme işlemi gerekmektedir. Bu işlemle, aktif metal indirgenerek oksit formdan metalik forma geçmektedir. İndirgeme işlemi sırasında katalizör 2.2 °C/dak. ısıtma hızı ile ortam sıcaklığından 425°C'a çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 10 saat bekletilmiştir. İşlem atmosferik basınç altında 4.5 L/sa sabit hidrojen akışı altında gerçekleştirilmiştir. İndirgeme işleminin tamamlanmasının ardından sıcaklık yine reaksiyon sıcaklığına düşürülmüştür. İndirgeme sürecinin sıcaklık-zaman grafiği Şekil 3.3'te ayrıntılı olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3 : Zeolit destekli demir katalizörünün indirgeme işlemi.

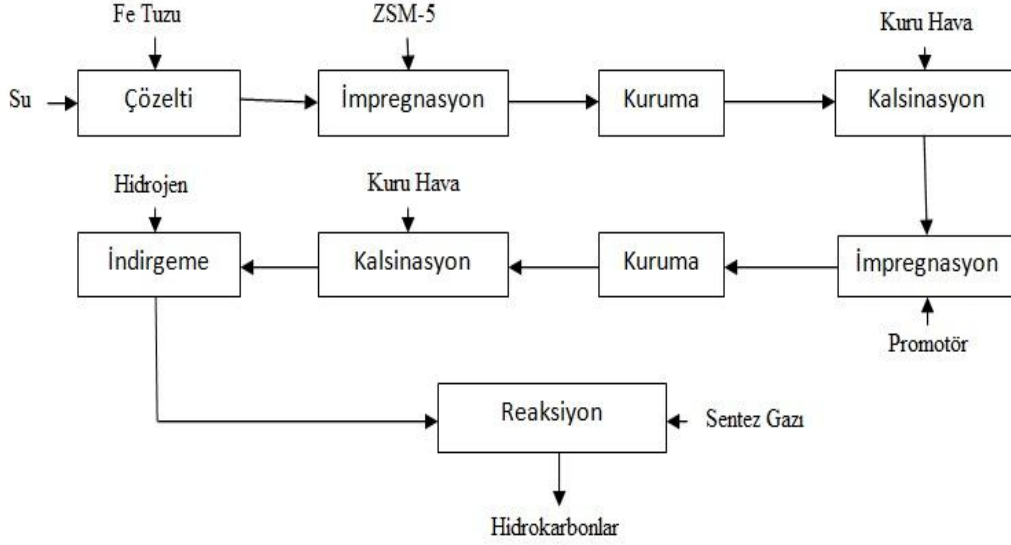
3.2.2 Katalizöre promotörlerin eklenmesi

Çalışmada promotörlü katalizörler de hazırlanmıştır. Bunun için yaş impregnasyon yöntemi kullanılmıştır. Promotör olarak Cu, K ve Mn kullanılmıştır. Yöntem ve kullanılan ekipmanlar şematik olarak Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4 : İmpregnasyon yöntemiyle katalizörlerin hazırlanması. (1) Promotör çözeltisi, (2) peristaltik pompa, (3) silikon boru, (4) nuçe erleni, (5) ultrasonik banyo, (6) vakum pompası.

Kütlesel olarak yaklaşık %10 oranında demir içeren ZSM-5 destekli katalizör (baz katalizör), istenilen Fe/Cu oranı göz önüne alınarak sulu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi ile impregne edilmiştir. Bunun için önceden belirlenmiş miktardaki (12 gr) baz katalizör nuçe erlenine koyulmuş ve gözeneklerdeki havayı uzaklaştırmak üzere ultrasonik banyo içinde vakum altında oda sıcaklığında yaklaşık 30 dakika süreyle bekletilmiştir (Şekil 3.4). 100/5 Fe/Cu oranına sahip bir katalizör hazırlamak için gereken $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ miktarı (0,21 gr) ve su miktarı hesaplanmıştır. Hazırlanan çözelti bir pnömomatik pompa yardımıyla nuçe erleni üzerinden katalizöre eklenmiştir. Çözelti impregne edildikten sonra, erlendeki karışım ultrasonik banyoda vakum altında yaklaşık 1 saat bekletilmiş ve ardından kuruması için 80°C 'daki etüvde belirli periyotlarla karıştırılarak yaklaşık 6 saat bekletilmiştir. Kuruma tamamlandıktan sonra, kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Aynı işlemler K ve Mn promotörleri için tekrarlanmıştır. Promotörlü katalizörlerin hazırlaması için uygulanan işlemler ve FT sentezindeki kullanımları Şekil 3.5'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.5 : Katalizörlerin üretim ve FT sentezi süreci.

3.2.3 Hazırlanan katalizörler ve bileşimleri

Tez kapsamında 3 farklı promotör kullanılarak farklı bileşimlerde ZSM-5 destekli demir katalizörleri hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörler ve bileşimleri Çizelge 3.3'te belirtilmiştir.

Çizelge 3.3 : Sentezlenen katalizörler ve bileşimleri.

Katalizör	Kullanılan Promotör	Katalizör Bileşimi
FeZ	-	Fe/ZSM-5=10/100
CuFeZ	Cu	Fe/Cu=100/5 Fe/ZSM-5=10/100
KFeZ	K	Fe/K=100/5 Fe/ZSM-5=10/100
MnFeZ	Mn	Fe/Mn=100/5 Fe/ZSM-5=10/100
CuKFeZ	Cu, K	Fe/Cu/K=100/5/5 Fe/ZSM-5=10/100
CuMnFeZ	Cu, Mn	Fe/Cu/Mn=100/5/5 Fe/ZSM-5=10/100
KMnFe	K, Mn	Fe/K/Mn=100/5/5 Fe/ZSM-5=10/100
CuKMnFeZ	Cu, K, Mn	Fe/Cu/K/Mn=100/5/5/5 Fe/ZSM-5=10/100

3.3 Katalizörlerin ve Ürünlerin Karakterizasyonu

Hazırlanan katalizörler aşağıda belirtilen yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS): AAS analizleri sentezlenen katalizördeki kütleli olarak demir ve promotör miktarını belirlemek amacıyla, Perkin-Elmer A Analyst 800 ekipmanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

X-Işını Kırınımı (XRD): Katalizörlerin kristal fazları X-ışını kırınımı (XRD) analizi ile tanımlanmıştır. Analizler mono kromatize Cu(K α) radyasyonu ile XRD 6000 Rigaku Mini Flex X-ışını kırınımı ekipmanı ile gerçekleştirilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskopik Analiz (SEM): SEM ve EDS testleri katalizörlerin mikro-yapısal özelliklerini SEM ve EDS analizleri yoluyla belirlenmiştir. Bu analizler, hem kalsinasyon öncesinde ve hem de sonrasında katalizörlere uygulanmıştır. Analizlerde Jeol JSM-6335F model Field Emission SEM sistemi kullanılmıştır.

Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR): TPR analizleri katalizörlerin indirgenme profillerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Çalışmalar IGA03 Gaz sorpsiyon cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

BET Yüzey Alanı: Katalizörlerin BET yüzey alanı ölçümleri IGA03 Gaz Sorpsiyon cihazı ile yapılmıştır.

3.3.1 FT Sentezi ürün analizleri

FT sentezinden elde edilen gaz ve sıvı ürünler Gaz Kromatografisi (GC) metoduyla analiz edilmiştir. Kullanılan gaz kromatografisi özellikleri ve analiz koşulları Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Reaktantlar ve gaz ürünler, 7 kolon ve 3 dedektörle donatılmış Hewlett Packard, Model 7890 Series II model bir kromatografi ekipmanı kullanılarak analiz edilmiştir. Alev iyonizasyon dedektörü (FID) C1 ve C6 aralığındaki hidrokarbon analizi, termal iletkenlik dedektörü (TCD) CO₂, CO, ve N₂ analizi, ikinci TCD dedektörü ise H₂ analizi için kullanılmıştır.

Soğuk kapanda toplanan diğer hidrokarbonlar, HP-PONA kolonu ve FID dedektörü ile donatılmış Agilent 6890 model bir GC ekipmanı yardımıyla analiz edilmiştir. Numunedeki kirlilik ihtimaline karşı sıvı ürünler filtre edilerek viallere koyulmuştur.

Gaz kromatografileri düzenli olarak sertifikalı kalibrasyon gaz ve sıvıları ile kalibre edilmiştir.

Çizelge 3.4 : Sıvı ürün gaz kromatografisinin özellikleri ve analiz koşulları.

Sıvı ürün gaz kromatografisi özellikleri	
Dedektör	FID
	35°C (2 dk.)
Fırın Sıcaklık Programı	2°C/dk. (35°C - 300°C)
	300°C – 10 dk.
Kolon	HP Pona Siloxane
Kolon Malzemesi	100% dimetilpolisiloksan
Kolon uzunluğu X ID	0.2 mm x 50 m
Taşıyıcı Gaz	Hidrojen (50 cm/dk.)
Analiz Süresi	130 dakika

Çizelge 3.5 : Hat üstü gaz kromatografisi özellikleri ve analiz koşulları.

Gaz kromatografisi özellikleri	
1. Kolon	0.5 m. Hayesep Q 80/100 mesh
2. Kolon	6 ft. Hayesep Q 80/100 mesh
3. Kolon	6ft. Molecular Sieve 5A 60/80mesh
4. Kolon	3 ft. Hayesep Q 80/100 Mesh
5. Kolon	8ft. Molecular Sieve 5A 60/80mesh
6. Kolon	123-1015 (cut) 2m x 0,32mm x 5um DB-1
7. Kolon	19091P-S12 25m x 0,32mm x 8um HP-AL/S
Fırın Sıcaklık Programı	- 60°C, 1 dk. - 20°C/dk., 80°C - 30°C/dk., 190°C - 190°C, 1.33 dk
Ön Dedektör (FID detector)	- Sıcaklık: 250°C - H ₂ akış hızı: 40 ml/dk. - Hava akış hızı: 450 ml/dk. - N ₂ akış hızı: 45 ml/dk.
Arka Dedektör (TCD detector)	- Sıcaklık: 250°C - Ref. gaz akış hızı: 45ml/dk. - N ₂ akış hızı: 2 ml/dk. - Negatif Polarite: Kapalı
Yardımcı Dedektör (TCD detector)	- Sıcaklık: 250°C - Ref. gaz akış hızı: 45 ml/dk. - N ₂ akış hızı: 2 ml/dk. - Negatif kutuplaşma: Açık
Giriş Sıcaklığı	120 °C
Analiz Edilen Gazlar	C1-C5, CO, CO ₂ , N ₂ , H ₂
Analiz Süresi	7 dk.

3.4 Katalizör Test Sistemi

Sentezlenen katalizörlerin FT performans testleri sabit yataklı boru tip reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 3.6'da şematik olarak gösterilmiştir. Düzenek başlıca gaz besleme birimi, reaktör, ürün toplama birimi ve ürün analiz birimlerinden oluşmaktadır.

Gaz besleme birimi: Besleme birimi kütleli akış ölçerler (MFC) manuel açma/kapama vanaları, üç yollu vana, gaz tüpleri ve 1/4" paslanmaz çelik borulardan oluşmaktadır.

Gazlar basınçlı gaz tüplerinden sağlanmakta ve sırasıyla gaz basınç regülatörlerinden, kütleli akış ölçerlerden ve tek yönlü vanalardan geçerek reaktörün üstünden giriş yapmaktadır. Gazların akış hızları kütle akış kontrol (MFC) cihazlarıyla (Bronkhost, Model: F-201CV-100-AGD-22-V) ölçülmekte, ayarlanmakta ve kontrol edilmektedir. Bu MFC'ler aynı zamanda bir kontrol ünitesine bağlıdır. Tek yönlü vanalar MFC'leri olası geri basınç dalgalanmalarından korumak amacıyla MFC'lerden önce konuşlandırılmıştır. Elle kontrol edilen açma/kapama vanaları, gerekli durumlarda hatları birbirinden yalıtım için, üç yollu vana ve by-pass hattı ise reaktant gaz karışımlarının reaktörü devre dışı bırakarak doğrudan gaz analiz ünitesine göndermek için kullanılmaktadır. Gaz karışımları önceden belirlenmiş akış hızlarıyla üç yollu vana aracılığı ile reaktöre beslenmektedir. Gaz akımlarının bileşimi ayrıca gaz analizi ile tespit edilmektedir. Kullanılan MFC'ler periyodik olarak sabun köpüğü testi ile kalibratör cihazı (Gilibrator ®) kullanılarak kalibre edilmiştir.

Reaksiyon bölümü: Test sisteminde 15 mm iç çap ve 50 cm uzunluğa sahip paslanmaz çelik (SS-316) malzemeden yapılmış sabit yatak tipi bir boru reaktör kullanılmıştır. Reaktör, programlanabilir bir ısıtma kontrol sistemiyle (ORDEL PC 991) donatılmış bir fırının içerisine yerleştirilmiştir. Reaktörün sıcaklığı $\pm 1^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle ayarlanabilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı, katalizör yatağının tam ortasına konuşlandırılmış K-tipi bir ısı çifti kullanılarak ölçülmüştür. Reaktörün sıcaklık profili, fırın sıcaklık kontrol cihazı ile otomatik olarak kontrol edilmiştir.

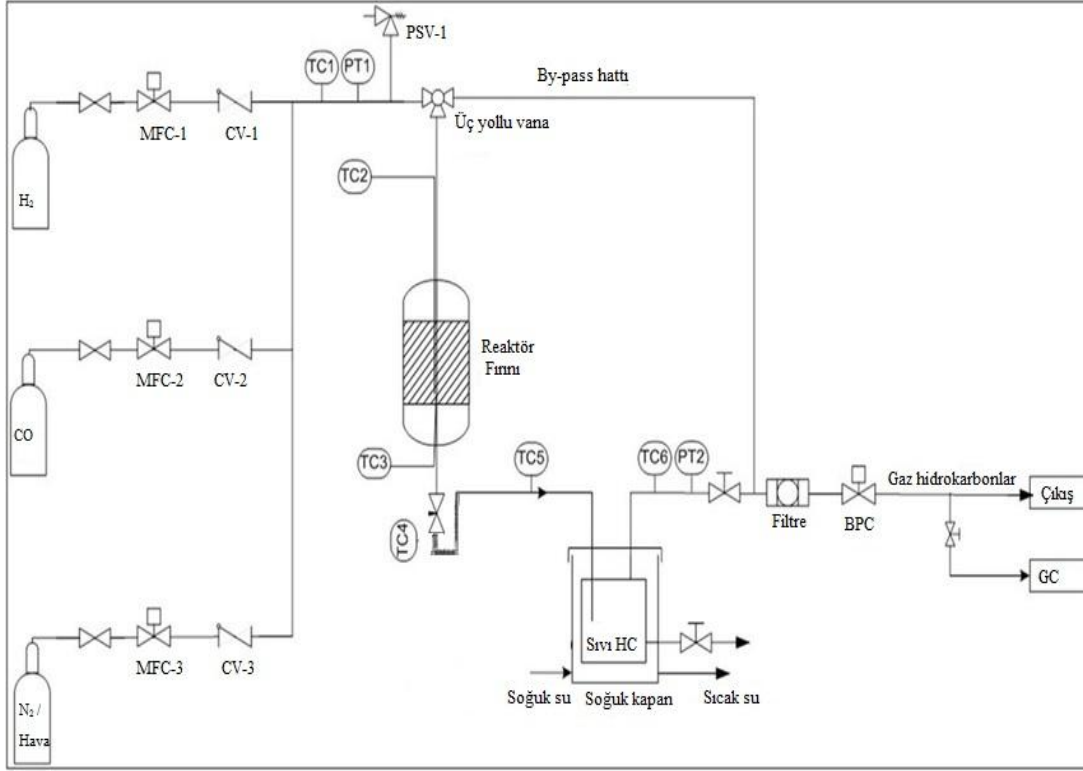
Reaktöre yüklenen katalizör hem alttan hem de üstten seramik cam yünü ile desteklenmiştir. Fırının her iki ucu, ısı kayıplarını azaltmak ve reaktör içinde sabit bir

sıcaklık profili elde etmek için cam yünü ile izole edilmiştir. Reaktör basıncını kontrol etmek amacıyla bir geri basınç kontrol cihazı (Bronkoshorst, Model: P-702CV-100A-BGD-22-K) kullanılmıştır. Sistem yüksek basınçlarda gaz sızıntılarını kontrol etmek ve varsa gidermek için her test öncesinde kontrol edilmektedir. 15 mikron gözenek boyutuna sahip olan bir paslanmaz çelik filtre ise geri basınç kontrol vanasının tıkanmasını önlemek için, basınç kontrol vanasının hemen önceye yerleştirilmiştir.

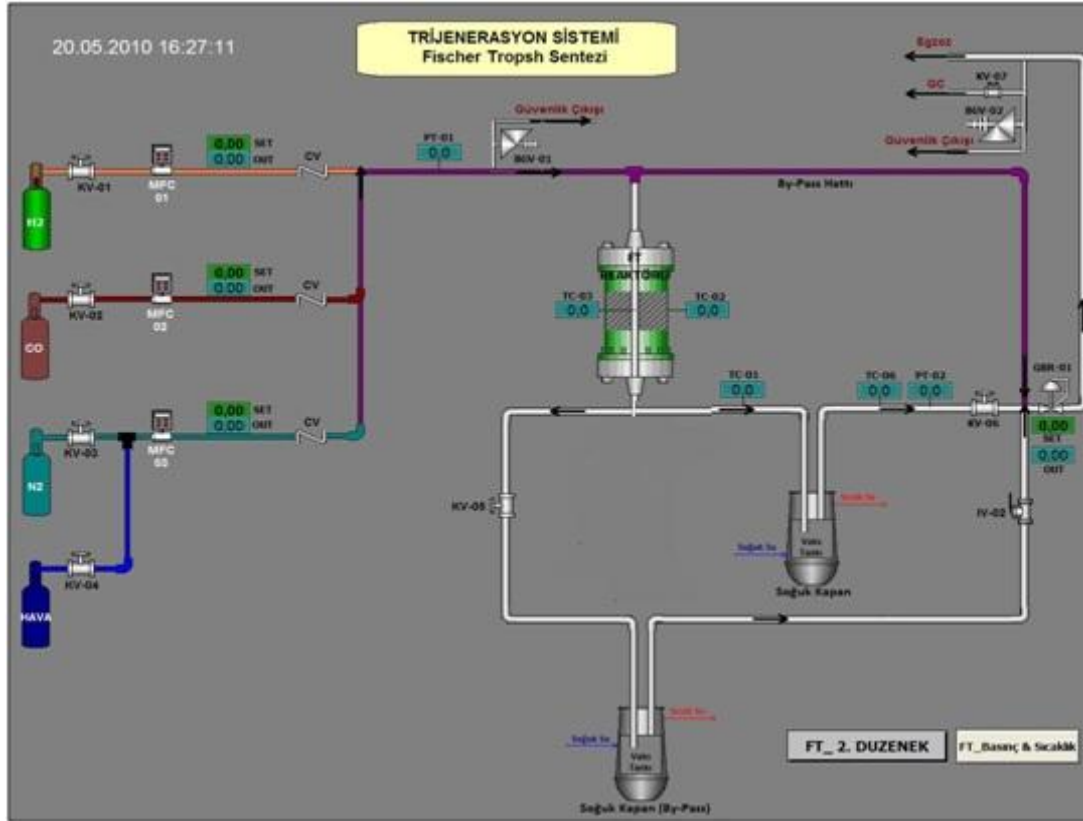
Ürün bölümü: Üretilen hidrokarbonlar ve FT sentez reaksiyonlarında kullanılmayan sentez gazı reaktörün alt kısmından ayrılmaktadır. Reaktörü terk eden sıvı hidrokarbon ürünler ve su 25°C'da sabit sıcaklıkta tutulan ve reaktörün hemen çıkışına konumlandırılan soğuk kapanda toplanmaktadır. Reaktör ve soğuk kapana arasındaki hat, erken yoğuşmayı önlemek için, 250°C sabit sıcaklıkta tutulmaktadır. Hat ısıtıcı bantlarla ısıtılmakta ve sıcaklık K tipi ısı çiftler vasıtasıyla ölçülmekte ve ENDA ETC 4420 tipi bir sıcaklık kontrol cihazıyla kontrol edilmektedir. Isı kayıplarını önlemek amacıyla, hat cam yünüyle yalıtılmıştır. Soğuk kapana ceketli bir silindirik kap olarak tasarlanmıştır. Kapana sıvı hidrokarbonların ve suyun yoğunlaşması için su banyosu yardımıyla 25°C sıcaklıkta tutulmaktadır. Yoğunlaşmamış gaz bileşenler ise sistemi terk etmektedir.

Kontrol sistemi: Deneysel verileri izlemek, toplamak, kaydetmek ve kontrol etmek amacıyla özel ve geniş kapsamlı bir kontrol sistemi kullanılmıştır. Sistem tüm sıcaklıkları, akış hızlarını ve basıncın kontrolünü sağlamaktadır. Kontrol sisteminin ara yüzü Şekil 3.7'de verilmiştir.

Sistem bir operatöre ihtiyaç duymaksızın 7 gün/24 saat çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Bunun yanı sıra, kontrol sistemi önemli uyarıcılar ve otomatik kapama talimatıyla donatılmıştır. Buna göre, test sistemini aşırı ısınmadan korumak için fırın sıcaklığı 750°C'ı aştığı zaman elektrik kesilmekte ve sistem otomatik olarak durmaktadır.



Şekil 3.6 : Katalizör aktivite test sistemi akış diyagramı (MFC: kütle akış ölçer, CV: kontrol vanası, TC: ısıl çift, PT: basınçölçer, BPC: geri basınç kontrolör, PSV: basınç güvenlik vanası).



Şekil 3.7 : Deney sisteminin kontrol ara yüzü.

3.5 Katalizör Performans Testlerinin Yürütülmesi

Tüm testlerden önce, katalizörün reaksiyon aşamasına hazır hale gelebilmesi için bir takım ön hazırlık işlemleri uygulanmıştır. Bu işlemler kalsinasyon ve indirgeme işlemleridir. Kalsinasyon işleminde, Bölüm 3.2.1'de açıklandığı gibi, atmosferik basınç altında ve 475°C sıcaklıkta katalizörün üzerinden 8 saat boyunca 3L/sa debide kuru hava geçmiştir. Bir sonraki aşama ise indirgeme işlemidir. Bu işlemde atmosferik basınç altında ve 425°C'da katalizör yatağından 10 saat boyunca 4.5 L/sa hidrojen gazı geçirilmiştir. Yine Bölüm 3.2.1'de belirtildiği gibi, indirgeme işleminden sonra sıcaklık reaksiyon sıcaklığına düşürülmüş ve reaktör senteze hazır hale getirilmiştir. Reaktöre önceden belirlenmiş debilerde CO, H₂ ve N₂ gazları beslenip, reaktör basıncı istenen seviyeye çıkarıldıktan sonra sentez süreci başlamaktadır.

Deneysel parametreler ve reaksiyon koşulları Çizelge 3.6'da verilmiştir. Diğer tüm parametreler sabit tutularak, bazı katalizörler farklı sıcaklıklarda test edilerek sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Kütle denkliği hesaplamalarında sisteme beslenen ve miktarı bilinen azot gazı temel olarak alınmıştır.

Çizelge 3.6 : Katalizör performans test parametreleri.

Deneysel Parametre	Sembol	Değer
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	T	280
Basınç (bar)	P	19
H ₂ /CO oranı	H ₂ /CO	2/1
Gazın saatteki boşluk hızı (l/sa)	GHSV	750
	H ₂ Q _{H2}	3.0
Gaz akış hızları (NL/sa)	CO Q _{CO}	1.5
	N ₂ Q _{N2}	0.45

3.6 Aktivite ve Seçicilik Hesaplamaları

Katalizör aktivitesi, seçiciliği ve hidrokarbon verimleri reaksiyon boyunca yapılan gaz analizlerinden ve reaksiyon sonunda elde edilen sıvı ürün analizinden yararlanılarak hesaplanmıştır.

Dönüşüm hesaplamaları, C1-C4 aralığındaki gaz ürünlerin bileşimi ve CO₂ seçiciliği reaksiyon sırasında yapılan GC analiz sonuçlarında göre hesaplanmıştır. Analizler periyodik olarak yapılmıştır ve GC analiz sonuçları üç ölçüm sonucunun ortalaması şeklinde verilmiştir. Reaktöre beslenen N₂ gazı, hesaplamalarda temel olarak alınmıştır. CO ve H₂ dönüşümleri ve CO₂ molar seçiciliği aşağıda verilen 3.1 - 3.3 eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{CO Dönüşümü:} \quad X_{\text{CO}} = \frac{[F_{\text{CO},i} - (y_{\text{CO},o} \times \frac{F_{\text{N}_2}}{y_{\text{N}_2,o}})]}{F_{\text{CO},i}} \quad (3.1)$$

$$\text{H}_2 \text{ Dönüşümü:} \quad X_{\text{H}_2} = \frac{[F_{\text{H}_2,i} - (y_{\text{H}_2,o} \times \frac{F_{\text{N}_2}}{y_{\text{N}_2,o}})]}{F_{\text{H}_2,i}} \quad (3.2)$$

$$\text{CO}_2 \text{ Seçiciliği:} \quad S_{\text{CO}_2} = y_{\text{CO}_2,o} \times \frac{F_{\text{N}_2}}{y_{\text{N}_2,o} \times F_{\text{CO}} \times X_{\text{CO}}} \quad (3.3)$$

Burada,

X_a: a bileşeninin dönüşümünü, F_{a,i}: a bileşeninin reaktör girişindeki molar akış hızını, F_{a,o}: a bileşeninin reaktör çıkışındaki molar akış hızını, y_a: a bileşeninin oranını ve S_a: a bileşeni seçiciliğini göstermektedir.

FT sentezi ile üretilen hidrokarbonların dağılımı sıvı ve gaz ürünlerin GC analizleri ile hesaplanmıştır. Hidrokarbonları toplam karbon içeriği oluşan CO₂ hariç dönüştürülen CO miktarına eşittir. Hesaplamalar aşağıdaki şekilde ilerlemektedir;

- i. Dönüştürülen toplam CO miktarı hesaplanır,
- ii. Üretilen CO₂ miktarı hesaplanır,
- iii. Karbon içeriği temel alınarak FT sentezinde üretilen hidrokarbon miktarı hesaplanır,
- iv. Gaz ürünlerin GC analiz sonuçlarından yararlanılarak üretilen gaz ürün miktarı hesaplanır,

- v. Dönüşen toplam CO miktarından üretilen CO₂ ve gaz faz hidrokarbonların miktarı çıkarılarak kapanda toplanan hidrokarbon miktarı hesaplanır,
- vi. Üretilen hidrokarbonların ağırlık fraksiyonu hidrokarbonun kısmi ağırlığının toplam hidrokarbon ağırlığına bölünmesiyle hesaplanır.

Gerçekleştirilen testler için genel bir kütle dengesi kurulmuştur. N₂ gazı referans alınarak reaktör içindeki gaz fazı kütle akış oranı hesaplanmıştır ve ayrıca soğuk kapanda toplanan sıvı ürün miktarı tartılarak belirlenmiştir.

Katalizör performansını (aktivite ve seçicilik) belirlemek amacıyla ek olarak üç parametre daha hesaplanmıştır:

- i. Hidrokarbon üretkenliği: Katalizördeki birim demir kütlesi başına FT sentezi ile üretilen toplam hidrokarbonların toplam kütleli debisidir (Denklem 3.4).
- ii. Hidrokarbon verimi: Reaktöre beslenen taze sentez gazındaki birim kütle başına FT sentezi ile üretilen toplam hidrokarbonların toplam kütleli debisidir (Denklem 3.5)
- iii. Yakıt verimi: Reaktöre beslenen taze sentez gazındaki birim kütle başına FT sentezi ile üretilen yakıt hidrokarbonların toplam kütleli debisidir (Denklem 3.6).

$$\text{HC Üretkenliği:} \quad P_{\text{HC}} = \frac{\dot{m}_{\text{HC,o}}}{m_{\text{Fe}}} \quad (3.4)$$

$$\text{HC Verimi:} \quad Y_{\text{HC}} = \frac{\dot{m}_{\text{HC,o}}}{Q_{\text{sg}}} \quad (3.5)$$

$$\text{Yakıt Verimi:} \quad Y_{\text{Yakıt}} = \frac{\dot{m}_{\text{yakıt,o}}}{Q_{\text{sg}}} \quad (3.6)$$

Burada,

$\dot{m}_{\text{HC,o}}$: FT sentezinde üretilen hidrokarbonların kütleli debisini, m_{Fe} : katalizördeki demir kütleli, Q_{sg} : reaktöre beslenen sentez gazının hacimsel debisini, $\dot{m}_{\text{yakıt,o}}$: FT sentezinde üretilen yakıt hidrokarbonların (C5-C11) kütleli debisini göstermektedir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ZSM-5 destekli demir katalizörüne Cu, K ve Mn promotörleri eklenerek, bu promotörlerin aktivite ve seçicilik üzerindeki etkileri incelenmiştir. Böylece sentezlenen katalizörler 1. aktif bileşen, 2. destek malzemesi ve 3. promotörler olmak üzere üç ayrı malzemedan oluşmuştur.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda destek malzemesi olarak ZSM-5, aktif metal olarak *demir* ve promotör olarak *bakır (Cu)*, *potasyum (K)* ve *mangan (Mn)* kullanılmıştır. Çalışmalarda düşük asiditesi sebebiyle silika alümina oranı 280 olan ZSM-5 kullanılmıştır. Böylelikle zeolit katyon değişim merkezlerinde alkali promotör göçünün etkisi bastırılırken şekil seçiciliğinden yararlanılmıştır.

Zeolit katalizörlerin kullanıldığı FT sentezinde, operasyon sıcaklığı yaklaşık olarak 300°C civarında olmalıdır., Bu sıcaklıklarda kobalt bazlı katalizörler çok yüksek metan seçiciliğe sahiptir. Aynı sıcaklık seviyesinde demir katalizörlerinin metan seçiciliği ise daha düşüktür. Düşük metan ve yüksek olefin seçiciliklerinden dolayı çalışmada aktif metal olarak demir tercih edilmiştir.

Katalizörler Bölüm 2.3.3'te açıklandığı gibi farklı yöntemlerle hazırlanabilmektedir. Fiziksel karıştırma ve impregnasyon yöntemi en sık kullanılan yöntemlerdir. Yapılan son çalışmalarda sıklıkla fiziksel karıştırma yöntemi tercih edilmiştir [20,21]. Fakat aktif metalin zeolit destek üzerinde daha iyi dağılması, güçlü zeolit-metal etkileşimi ve zeolitin şekil seçiciliğinin daha iyi kullanılması nedeniyle impregnasyon yöntemi fiziksel karıştırma yöntemine göre üstünlük sağlamaktadır.

Çalışmalarda, hazırlanan ZSM-5 destekli demir katalizörlerine üç farklı promotör eklenmiştir. Bakır, geleneksel FT katalizörlerinde aktivasyon boyunca indirgenme sıcaklığını düşürerek sinterleşmeyi azaltması ve demiroksitlerin metalik demire indirgenmesini kolaylaştırması sebebiyle çalışmada tercih edilmiştir. Potasyum, demir bazlı katalizörlerde metan seçiciliğini düşürmesi, bazikliği nedeniyle reaktantların aktif yüzeyde adsorpsiyonunda güçlü bir etki oluşturması ve olefin miktarını artırması sebebiyle kullanılmıştır. Mangan ilavesi ile ise aktivitede

kararlılık amaçlanmıştır. Katalizörler yaş impregnasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu bölümde sentezlenen 8 adet katalizörün karakterizasyon, FT aktivitesi ve hidrokarbon dağılımı sonuçlarına yer verilecektir. Hazırlanan katalizöre ait özellikler Çizelge 4.1'de verilmiştir. İfade sadeliği için, sentezlenen ZSM-5 destekli katalizörlerden bundan sonra "katalizör" olarak söz edilecektir.

Çizelge 4.1 : Hazırlanan katalizörler ve hazırlama yöntemi.

Katalizör	Aktif Metal	Zeolit	Promotör	Hazırlama Yöntemi
FeZ	Fe	ZSM-5	-	İmpregnasyon
CuFeZ	Fe	ZSM-5	Cu	İmpregnasyon
KFeZ	Fe	ZSM-5	K	İmpregnasyon
MnFeZ	Fe	ZSM-5	Mn	İmpregnasyon
CuKFeZ	Fe	ZSM-5	Cu, K	İmpregnasyon
CuMnFeZ	Fe	ZSM-5	Cu, Mn	İmpregnasyon
KMnFeZ	Fe	ZSM-5	K, Mn	İmpregnasyon
CuKMnFeZ	Fe	ZSM-5	Cu, K, Mn	İmpregnasyon

4.1 Katalizörlerin karakterizasyonu

Sentezlenen katalizörler atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), X-ışını kırınımı (XRD), sıcaklık programlı indirgeme (TPR), taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve BET yüzey alanı gibi yöntemler ile karakterize edilmiştir .

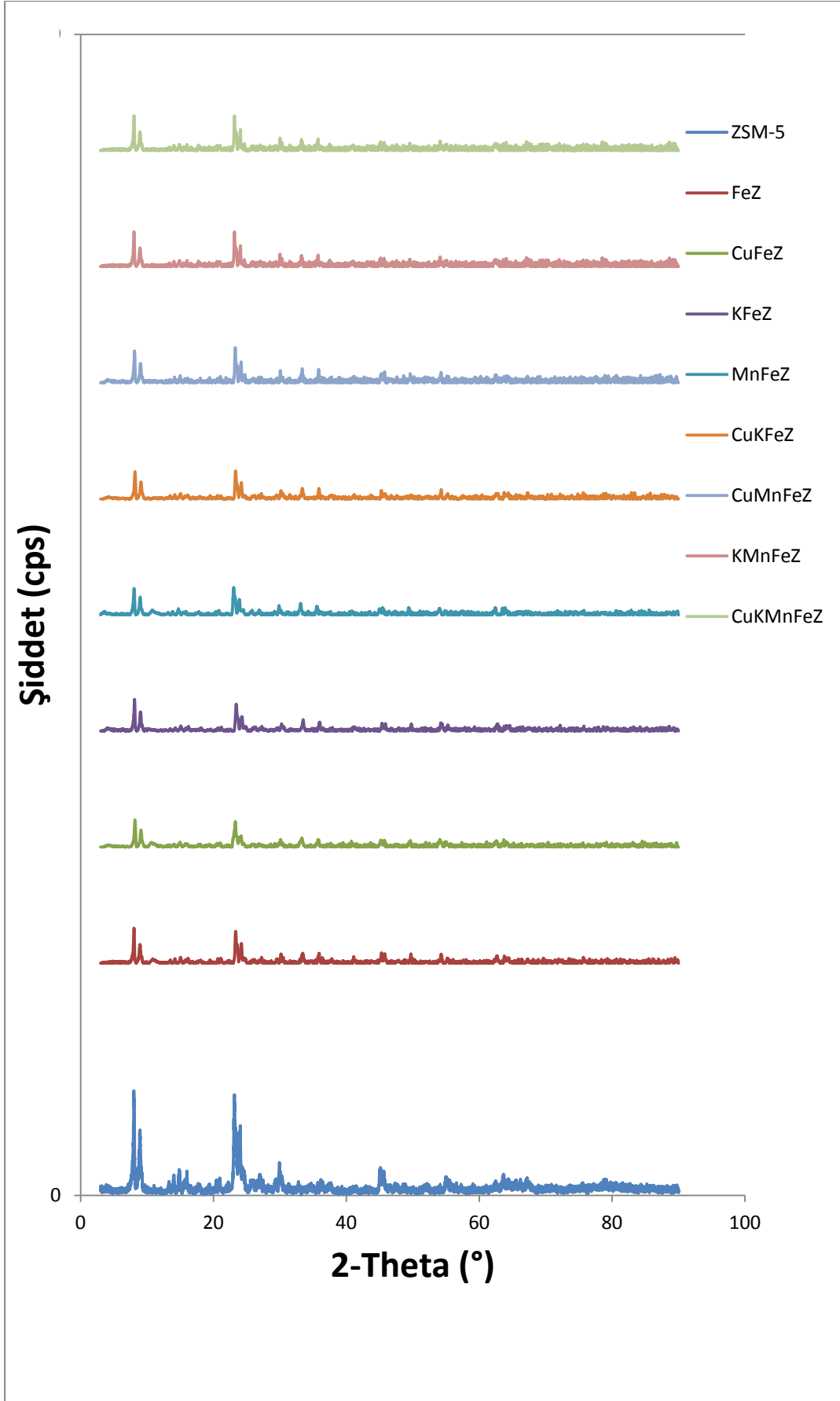
Katalizörlerdeki demir ve promotör miktarları AAS analizi ile belirlenmiştir ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre katalizörlerin içerdikleri demir miktarı %10.2 - %9.4 arasında değişmektedir. Bu sonuçlara göre tüm katalizörler $\pm 1\%$ 'den az bir sapmayla eşit miktarlarda demir içermektedir. Katalizörler hazırlanırken, demir içeriğinin %5'i kadar promotör eklenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlarda bu oranın %4.4 ve %6.0 arasında olduğu görülmüştür. Dolayısıyla $\pm 1\%$ 'den daha az bir sapmayla katalizörlere istenen oranda promotör eklenebilmiştir.

Çizelge 4.2 : Sentezlenen katalizörlerdeki demir oranı ve promotorlerin demir oranları (%)

Katalizör	Fe/ZSM-5	Cu/Fe	K/Fe	Mn/Fe
FeZ	9.4	-	-	-
CuFeZ	9.9	4.9	-	-
KFeZ	10.1	-	4.4	-
MnFeZ	9.8	-	-	4.5
CuKFeZ	10.2	5,6	5.4	-
CuMnFeZ	9.9	5.1	-	5.3
KMnFeZ	9.6	-	4.7	5.5
CuKMnFeZ	9.4	5.6	5.1	6.0

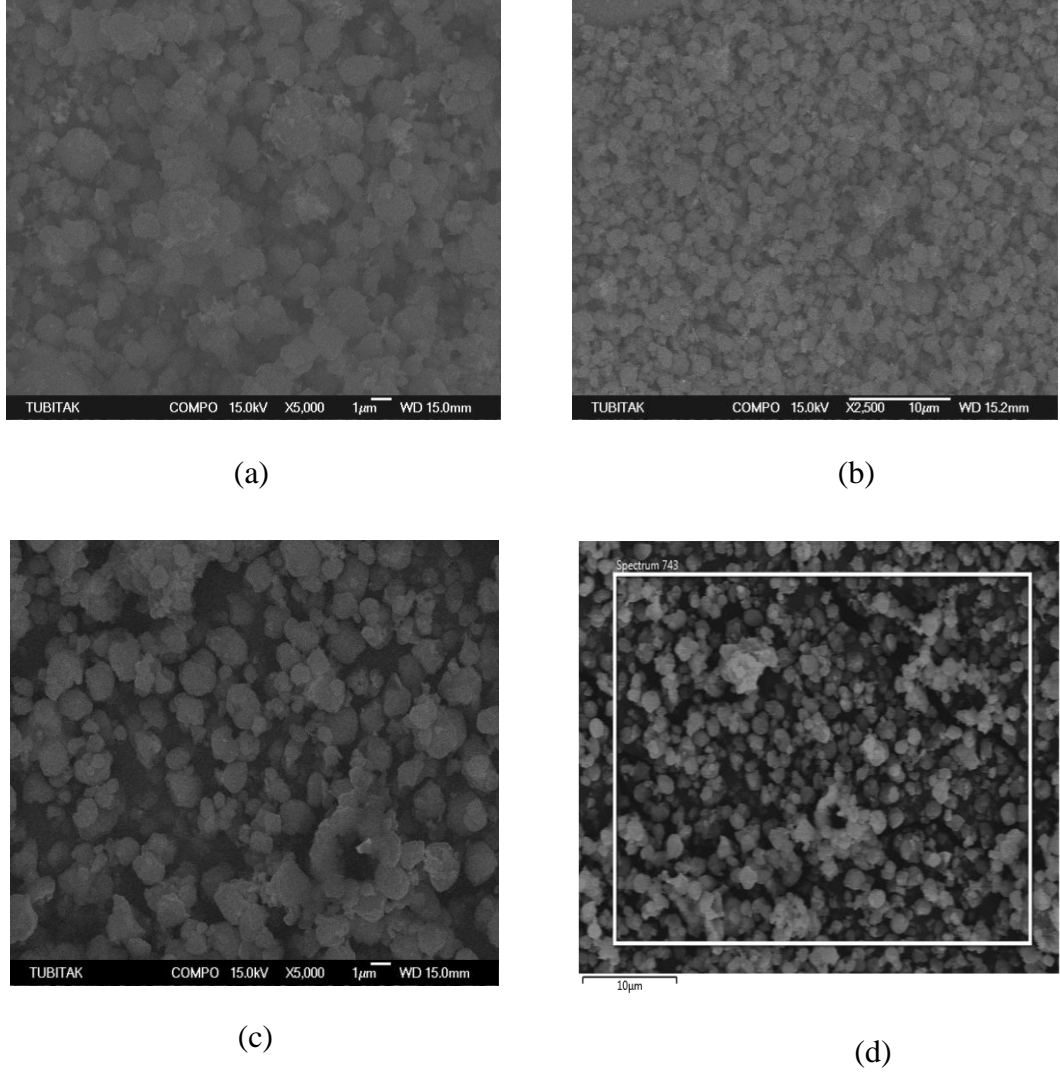
Sentezlenen katalizörlere ve ZSM-5'e ait XRD analiz sonuçları Şekil 4.1'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde bütün katalizörlerde ZSM-5'e ait karakteristik pikleri görmek mümkündür. Yani zeolit, demir ve promotorlerin impregnasyonundan sonra da özgün yapısını korunmuştur. Fakat demir oksitlerin varlığı ve bunların seyreltme etkisinden dolayı zeolit kristallliğini temsil eden piklerin şiddetinde azalma meydana gelmiştir.

XRD analizi, $2\theta = 33.2^\circ$ ve 35.7° 'de zeolitin dış yüzeyinde $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) oluşumunu kanıtlayan keskin pikler göstermiştir [29].



Şekil 4.1 : ZSM-5 ve kalsine edilmiş katalizörlere ait XRD analiz sonuçları.

Yeni kalsine edilmiş ve indirgenmiş olan katalizörlerdeki mikroyapı özellikleri ve metal dağılımları hakkında bilgi edinmek amacıyla SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Bu analizlerden elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Katalizörler demir içeriklerine göre XFe/ZSM-5 şeklinde isimlendirilmiştir, burada X = demir yüzdesini göstermektedir.



Şekil 4.2 : Katalizörlerin SEM görüntüleri: (a) 18Fe/ZSM-5, (b) 9Fe/ZSM-5 (c) 9Fe/ZSM-5 (kalsine), (d) 4Fe/ZSM-5.

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, katalizörler genel olarak küçük kristallerden oluşan çok düzgün bir morfoloji sergilemektedir. Ancak, bu morfolojilerde yer yer aglomere haldeki bazı küçük oluşumları da görmek mümkündür. Sonuçlardan, demirin ve promotörlerin zeolit üzerinde tatmin edici bir homojenlikle yüklenebildiğini gözlenmektedir.

EDS analizi ile zeolit kristallerinin dış yüzeyinde toplanan demir kümelerinin parlak taneleri analiz edilmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 4.3 de ve Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

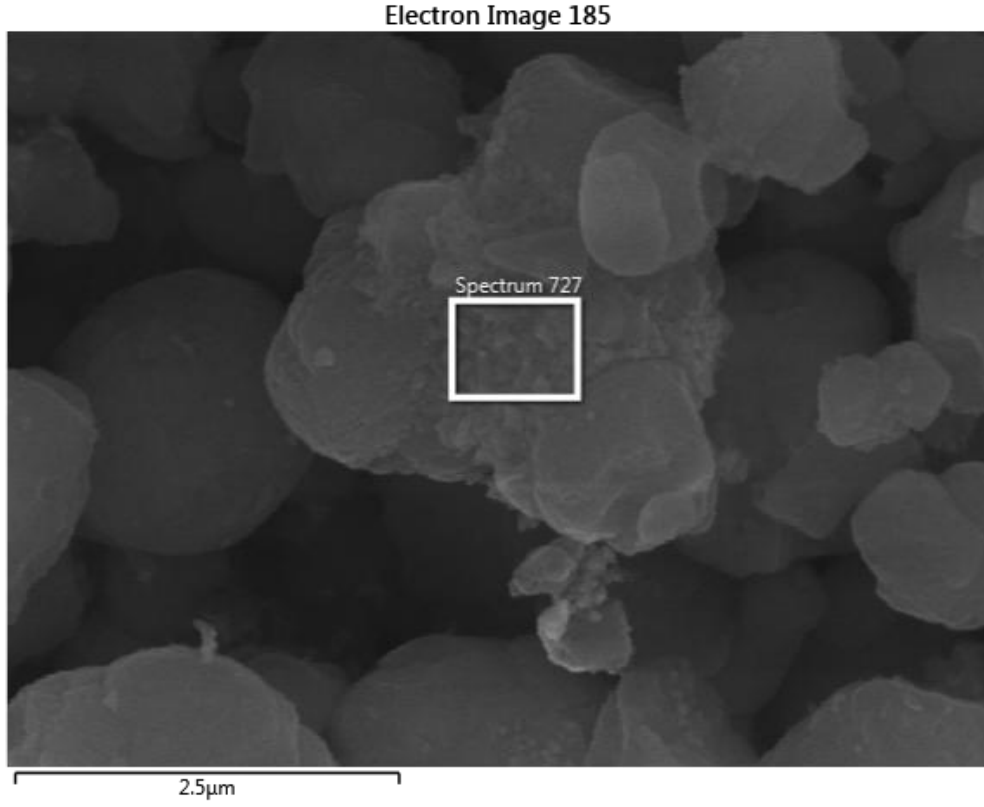
EDS analizi ile elde edilen demir miktarları AAS analizleriyle belirlenen miktarlardan biraz daha düşük görünmektedir. Örneğin, %9 oranında demir içeren 9Fe/ZSM-5 katalizöründe EDS analizi ile ölçülen demir miktarı %8.1 iken, AAS analizi ile %9.4 olarak tespit edilmiştir. Bu farklılığın EDS analizlerinde zeolit kanalları içine konuşlanmış demire yeterince ulaşamamasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Çizelge 4.3 : Katalizörlerin EDS analizi sonuçları (% ağırlık olarak).

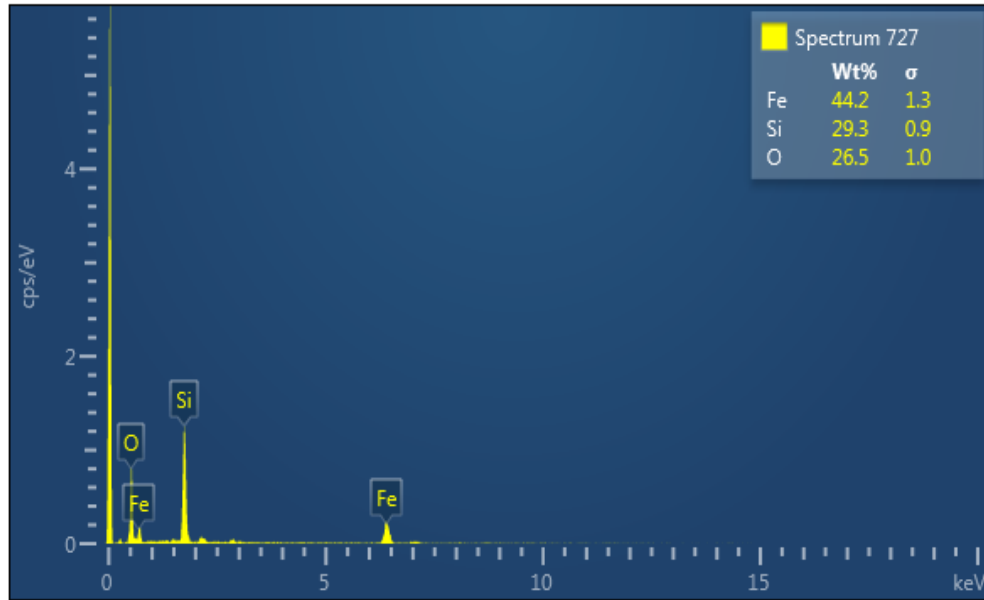
Katalizör	Fe	Si	Al	O
4Fe / ZSM-5 (indirgenmiş)	4.5	47.9	-	47.6
9Fe / ZSM-5 (indirgenmiş)	8.1	46.9	-	45.0
9Fe / ZSM-5 (kalsine)	4.4	47.8	-	47.7
18Fe / ZSM-5 (indirgenmiş)	15.6	41.2	-	42.9

EDS analizi sonucunda katalizörde alüminyum tespit edilememiştir. Beklenildiği gibi katalizör yüzeylerinde konuşlanan demir miktarı, yüklenen demir oranındaki artmaya paralel olarak artmıştır.

Zeolit kanalları içindeki boşluklar SEM tekniği ile belirlenemediği için, bu kanallarda bulunan demir miktarı hakkında yorum yapmak mümkün değildir. Bunun yanı sıra, demirin tümü zeolitin dış yüzeyinde konuşlanmış olsaydı, EDS analiziyle ölçülen demir miktarlarının AAS analiziyle belirlenen miktarlardan daha yüksek olması gerekirdi. SEM ve EDS analizleri, demirin büyük oranlarda zeolitin dış yüzeyinde konuşlandığına işaret etmektedir. Kalsine ve indirgenmiş 9Fe/ZSM-5 örneklerinin EDS analiz sonuçları kıyaslandığında, indirgenmiş numunenin daha fazla demir içerdiği görülmüştür. Bu sonuç, indirgenme sürecinde zeolit kanallarından bulunan demirin yüzeye çıkmasından kaynaklanmış olabilir. Bu bulgular literatür bilgileriyle uyum içindedir [30].



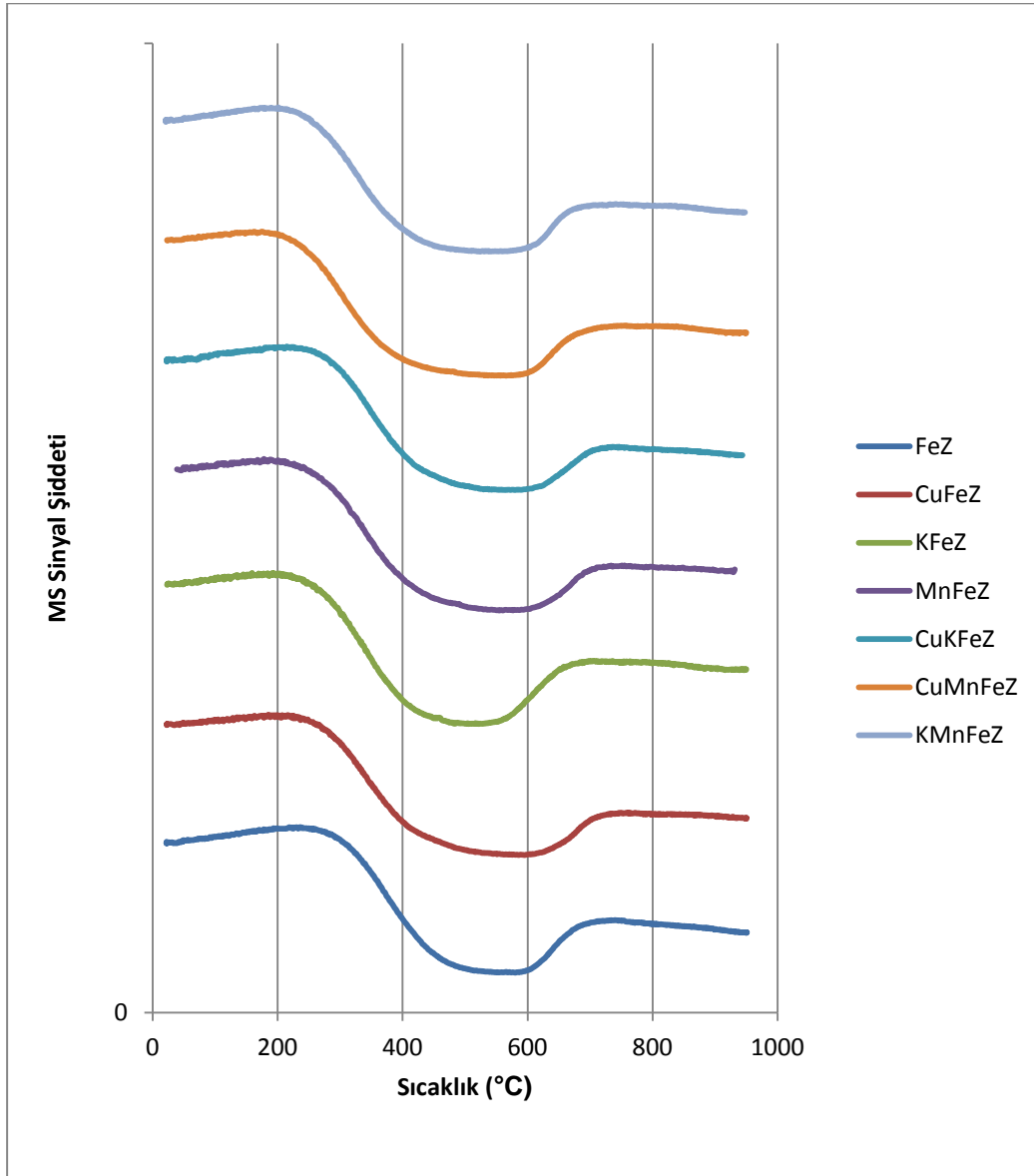
(a)



(b)

Şekil 4.3 : 9Fe/ZSM-5 katalizörün SEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu. (a) SEM görüntüsü, (b) EDS analizi.

Katalizörlerin indirgenme profillerini belirlemek amacıyla, sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizleri, yapılmıştır. Analizlerde 100 mg örnek tartılarak cihaza yüklenmiştir. Sisteme 50 ml/dk debi ile Argon+%5 H₂ karışımı beslenerek, numune 5°C/dk ısıtma hızıyla ortam sıcaklığından 950°C'a ısıtılmıştır. Tüm katalizörler TPR öncesinde 475°C sıcaklıkta hava akımı altında 8 saat süre ile kalsine edilmiştir. Sistem çıkışına bağlı MS cihazı ile çıkan gazın analizi yapılarak H₂ ve H₂O miktarları analiz edilmiştir. Katalizörlerin TPR profilleri Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekilde, MS'den alınan H₂ sinyalinin numunenin sıcaklığıyla değişimi görülmektedir. H₂ sinyalindeki azalma katalizörün indirgenmesi sırasındaki H₂ tüketiminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.4 : Katalizörlerin TPR profilleri.

TPR profilleri incelendiğinde, tüm promotörlü katalizörlerin baz katalizöre (FeZ)) kıyasla daha düşük sıcaklıklarda indirgenmeye başladığı görülmektedir. CuFeZ katalizöründe FeZ katalizörüne kıyasla indirgenme daha düşük sıcaklıkta başlamış, fakat daha yüksek bir sıcaklıkta tamamlanmıştır. Potasyum içeren KFeZ katalizörü de yine baz katalizöre göre daha düşük sıcaklıklarda indirgenmeye başlamıştır. Bu katalizörde indirgenmenin tamamlandığı sıcaklık diğer tüm katalizöre göre daha düşüktür. CuKFeZ katalizörüyle ile CuFeZ katalizörünün TPR profilleri karşılaştırıldığında, her ikisinin de aynı sıcaklık seviyelerinde indirgenmeye başladıkları, ancak CuKFeZ katalizörünün indirgenmesinin daha düşük sıcaklıklarda sonlandığı görülmektedir. Bu bulgu, potasyumun katalizörlerin indirgemelerini olumlu yönde etkilediğine işaret etmektedir. Literatürde bakır promotörünün çöktürülmüş demir katalizörlerinin hidrojen aktivasyonu sırasında demir oksitlerin metalik demire indirgenmesini kolaylaştırdığı ve indirgeme sıcaklığını düşürdüğü belirtilmiştir [32,33]. Çalışmalarımız sırasında yaptığımız TPR analizlerinde bu olumlu etki net bir şekilde görülemedi. Bu çalışmanın sonuçlarıyla literatürde sunulan çalışma sonuçları arasında ortaya çıkan bu uyumsuzluğun nedenleri araştırılırken, literatürde bulunan diğer bir çalışmanın bulguları uyumsuzluğun nedeni açıklar niteliktedir. Zhang vd. [31], Cu promotör içeren katalizörlerin kalsinasyon işlemi sonrasında hava ile temasının katalizörün indirgeme davranışı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Araştırmacılar, bu katalizörlerin hava ile temas ettiklerinde havadaki CO₂'in yüzeyde adsorblandığını ve yüzeyde bulunan Cu ile beraber yüzey karbonatları oluşturdukları, bunların da indirgemeye başlamayı geciktirdiği sonucuna varmışlardır. Tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin kalsinasyon işlemi sonrasında inert ortamda saklanmadığı ve hava ile çeşitli şekillerde temas ettiği göz önünde bulundurulduğunda Cu içeren katalizörlerde indirgeme bitiş sıcaklıklarının bir miktar daha yüksek olması literatür bilgisi ile uyumludur.

Katalizörlerin yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla BET yüzey alanı ölçümü yapılmıştır. Bu amaçla 50 mg numune tartılarak cihaza yüklenmiş ve sıvı azot ile -196°C'a soğutulmuş numunenin bu sıcaklıktaki azot adsorpsiyon isoterminde faydalanılarak yüzey alanı hesaplanmıştır. Yüzey alanı ölçüm sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları.

Katalizör	Yüzey Alanı (m ² /g)
ZSM-5	447.9
FeZ	355.3
CuFeZ	316.3
KFeZ	304.6
MnFeZ	312.8
CuKFeZ	309.7
KMnFeZ	314.3
CuKMnFeZ	312.8

Beklendiği gibi, katalizörün sentezinde kullanılan ZSM-5 en yüksek yüzey alanına sahiptir. Ancak metallerin yüklenmesi sonucunda, zeolitin yüzey alanı önemli ölçüde düşmüştür. %10 oranında demir eklenmesiyle yüzey alanı 447.9 m²den 355.3 m² ye düşmüştür. Bunun, demirin zeolitin gözenek girişlerini tıkaması ve bunun sonucunda azotun bu gözeneklere ulaşmamış olmasından kaynaklandığı sanılmaktadır. Promotörlerin ilavesi ile de yüzey alanlarındaki düşüş daha da artmıştır. Ancak promotörlü katalizörlerin yüzey alanı ölçüm sonuçları kendi içinde değerlendirildiğinde promotör tipinin yüzey büyüklüğünde yaratmış olduğu değişimin oranlarının çok benzer olduğu dikkati çekmektedir.

4.2 Katalizörlerin Fischer Tropsch sentezindeki aktiviteleri

Bu bölümde Cu, K ve Mn promotörlerinin ZSM-5 destekli demir katalizörü aktivitesine olan etkilerini araştırmak için yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarına yer verilecektir. Bu kapsamda, promotörler tek tek, ikili ve üçlü matrisler halinde katalizöre katılmış ve bu durumun katalizörlerin performanslarını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Tüm katalizörler aynı koşullarda test edilmiştir. Koşullar şu şekildedir: Sıcaklık = 280°C, basınç = 19 bar, GHSV = 750 sa⁻¹, H₂/CO = 2.

Aktivite deneylerinde elde edilen sonuçlar, sentezlenen tüm katalizörlerin FT sentezinde aktivite gösterdiklerini ortaya koymuştur. Test sonuçları Çizelge 4.5'te sunulmuştur. Tablodan görüldüğü gibi, baz katalizörün (FeZ) Co dönüşümü %51 civarındadır. Tek promotör içeren katalizörlerinin, (CuFeZ, KfeZ ve MnFeZ) CO dönüşümleri %45.7 ile %53.3 arasında değişmiştir. Bu sonuçlar, promotörlerin katalizörlerin %CO ve %H₂ dönüşümleri çok fazla değiştirmedeğini ortaya koymaktadır. H₂ dönüşümleri incelediğinde biraz daha farklı bir sonuçla karşılaşmıştır. Baz katalizörün hidrojen dönüşümü, promotörlü katalizörlerin tümünün dönüşümlerinden daha yüksek olmuştur. Başka bir ifadeyle, promotörlerin katalizörün hidrojen dönüşümlerini az da olsa baskıladıkları anlaşılmaktadır. Diğer taraftan promotörlü katalizörlerin dönüşümleri birbirine çok yakın olmuştur. Genel olarak bakıldığında, katalizörlerin CO dönüşümleri şu şekilde değişmektedir: KFeZ > FeZ > CuFeZ > MnFeZ.

Sentezlenen katalizörler %10 demir ve demir içeriğinin %5'i kadar promotör içermektedir. Yani katalizörler yaklaşık olarak %0.5 oranında promotör içermektedir. Promotörlerin dönüşümlerde çok fazla bir değişikliğe yol açmamasının bir nedeni promotör oranlarının düşük olması olabilir.

Katalizörlerin içerdiği demirin birim kütlesi (1 gram) başına üretilen hidrokarbon miktarlarına incelendiğinde bunun 0.73 ile 0.65 arasında değiştiği görülmektedir. Bu açıdan, en yüksek üretkenlik promotörsüz katalizörden elde edilmiştir. Bu sonuç katalizörün yüksek aktivitesi ve nispeten düşük CO₂ seçiciliğinden kaynaklanabilir.

Çizelge 4.5 : ZSM-5 destekli demir katalizörlerinin Fischer-Tropsch sentezindeki performansları - 1 (T=280°C P=19bar GHSV = 750 sa⁻¹ H₂/CO=2)

Katalizör	FeZ	CuFeZ	KFeZ	MnFeZ
CO dönüşümü (%)	50.7	47.0	53.0	45.7
H ₂ dönüşümü (%)	44.7	37.9	41.6	38.4
CO ₂ seçiciliği (%)	16.7	15.0	29.6	10.1
Üretkenlik				
Hidrokarbon (g/sa/g-Fe)	0.73	0.67	0.65	0.69
Hidrokarbon (g/Nm ³ -dönüşen sentez gazı)	186.5	195.0	172.5	201.2
Yakıt (g/ Nm ³ - dönüşen sentez gazı)	83.4	130.8	92.5	140.4
Sentez gazı dönüşüm hızı, (mmol (H ₂ +CO)/g-Fe/sa)	175.1	153.6	168.2	153.1
Ürün Kompozisyonu (ağırlık %)				
C ₁	18.8	7.7	6.2	5.8
C ₂ -C ₄	32.4	22.9	16.5	20.7
C ₅ -C ₁₁	44.7	63.9	53.7	69.8
C ₁₂ -C ₁₈	3.0	1.5	17.7	3.6
C ₁₉ +	1.2	0.0	5.9	0.0
Olefin oranı (mol %) (gaz fazı)	5.2	3.6	36.0	8.0

İkili ve üçlü matrisler halinde promotör içeren katalizörlerin aktivite testlerinde elde edilen sonuçlar ise Çizelge 4.6'da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, birden fazla promotör içeren katalizörlerin CO dönüşümlerinin %25 ile %50 gibi , hidrojen dönüşümlerinin ise %16 ile %40 gibi oldukça geniş aralıklarda değiştiği ve baz katalizörün değerlerine kıyasla bir hayli düşük oldukları görülmektedir. Bu durum, iki ve daha fazla tipte promotörün aynı anda kullanılmasının katalizörün CO ve H₂ dönüşümlerini olumsuz şekilde etkileyebildiğini ortaya koymaktadır. Sadece CuKFeZ katalizörü bu eğilimden farklı bir eğilim göstermiştir. Bu katalizörün dönüşümlerinde meydana gelen değişim çok sınırlı kalmıştır. En düşük aktivite

KMnFeZ katalizörü için elde edilmiştir. Bu katalizörün CO ve H₂ dönüşümü sırasıyla %25 ve %16'dır. Birden fazla promotör içeren katalizörlerin CO dönüşümlerinin değişimi yüksekten düşüğe doğru şu şekilde değişmektedir: FeZ > CuKFeZ > CuKMnFeZ > KMnFeZ.

Bu promotörlerin aktiviteleri tek bir promotör içeren katalizörlerin aktivitelerinden genel olarak daha düşüktür (Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6).

Dönüşümlerdeki bu düşüş eğilimi eklenen promotörlerin aktif yüzeyler üzerinde konuşlanması ve bunun sonucunda aktif yüzey alanlarının azalmasından kaynaklanabilir. İkili matrisler halinde hazırlanan katalizörler demir içeriğinin %1'i kadar promotör içermektedir. Üç promotörün birlikte bulunduğu durumda ise bu oran %1.5'dir.

Katalizörlerdeki gram demir başına üretilen hidrokarbon miktarı 0.73 ile 0.39 arasında değiştiği görülmüştür. Maksimum üretkenlik yine baz katalizörde elde edilmiştir. En düşük üretkenlik performansı KMnFeZ katalizöründe görülmüştür. Bu sonuç CO₂ seçiciliği düşük olmasına rağmen CO dönüşümünün diğer katalizörlere kıyasla çok düşük olmasından kaynaklanmış olabilir.

Çizelge 4.6 : ZSM-5 destekli demir katalizörlerinin Fischer-Tropsch sentezindeki performansları - 2 (T=280°C P=19bar GHSV = 750 sa⁻¹ H₂/CO=2)

Katalizör	FeZ	CuKFeZ	CuMnFeZ	KMnFeZ	CuKMnFeZ
CO dönüşümü (%)	50.7	50.0	40.0	25.0	35.0
H ₂ dönüşümü (%)	44.7	40.0	33.0	16.0	21.0
CO ₂ seçiciliği (%)	16.7	24.2	13.1	10.8	12.2
Üretkenlik					
Hidrokarbon (g/sa/g-Fe)	0.73	0.68	0.64	0.39	0.58
Hidrokarbon (g/Nm ³ -dönüşen sentez gazı)	186.5	188.7	214.5	247.1	186.5
Yakıt (g/ Nm ³ - dönüşen sentez gazı)	83.4	109.6	130.5	119.8	83.4
Sentez gazı dönüşüm hızı, (mmol (H ₂ +CO)/g-Fe/sa)	175.1	161.3	132.7	71.3	175.1
Ürün Kompozisyonu (ağırlık %)					
C ₁	18.8	7.3	8.8	4.8	4.3
C ₂ -C ₄	32.4	17.8	26.7	15.3	13.6
C ₅ -C ₁₁	44.7	58.1	60.8	48.5	69.7
C ₁₂ -C ₁₈	3.0	15.7	3.6	25.3	9.2
C ₁₉ +	1.2	1.2	0.1	6.0	3.3
Olefin oranı (mol%) (gaz fazı)	5.2	14.6	7.2	43.2	29.0

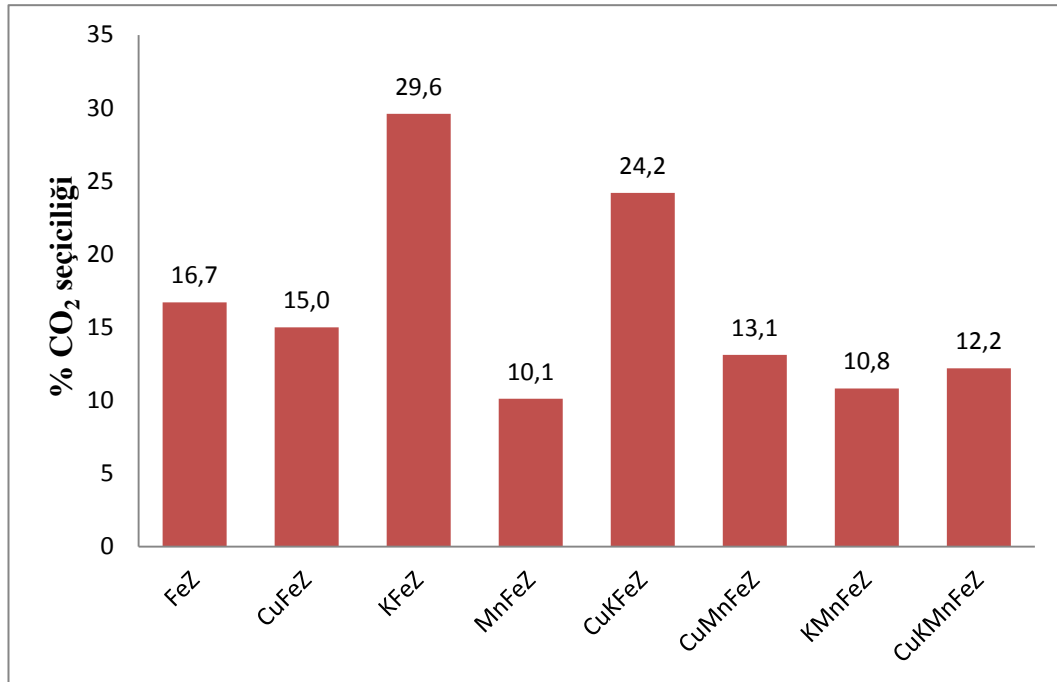
4.3 Katalizörlerin Fisher-Tropsch sentezi sırasında gösterdikleri su-gaz dönüşüm reaksiyonu aktivitesi

Demir katalizörlerinin kullanıldığı FT sentezinde su-gaz dönüşüm (WGS) reaksiyonu da gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonda CO, FT sentezi sürecinde üretilen su ile reaksiyona girerek karbon dioksit ve hidrojene dönüşmektedir. WGS reaksiyonun gerçekleşmesinin sonucunda reaktördeki gaz fazda H₂/CO oranı artmakta, bu da katalizörün deaktivasyonunu yavaşlatmaktadır. WGS reaksiyonunda sentez

gazındaki CO tüketilmekte ve dolayısıyla hidrokarbon sentezi için kullanılabilir CO miktarı azalmaktadır. CO₂ seçiciliği WGS aktivitesinin bir göstergesidir ve aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$S_{CO_2} = \frac{CO_2 \text{ Üretim Hızı}}{CO \text{ Tüketim Hızı}} \times 100 \quad (4.1)$$

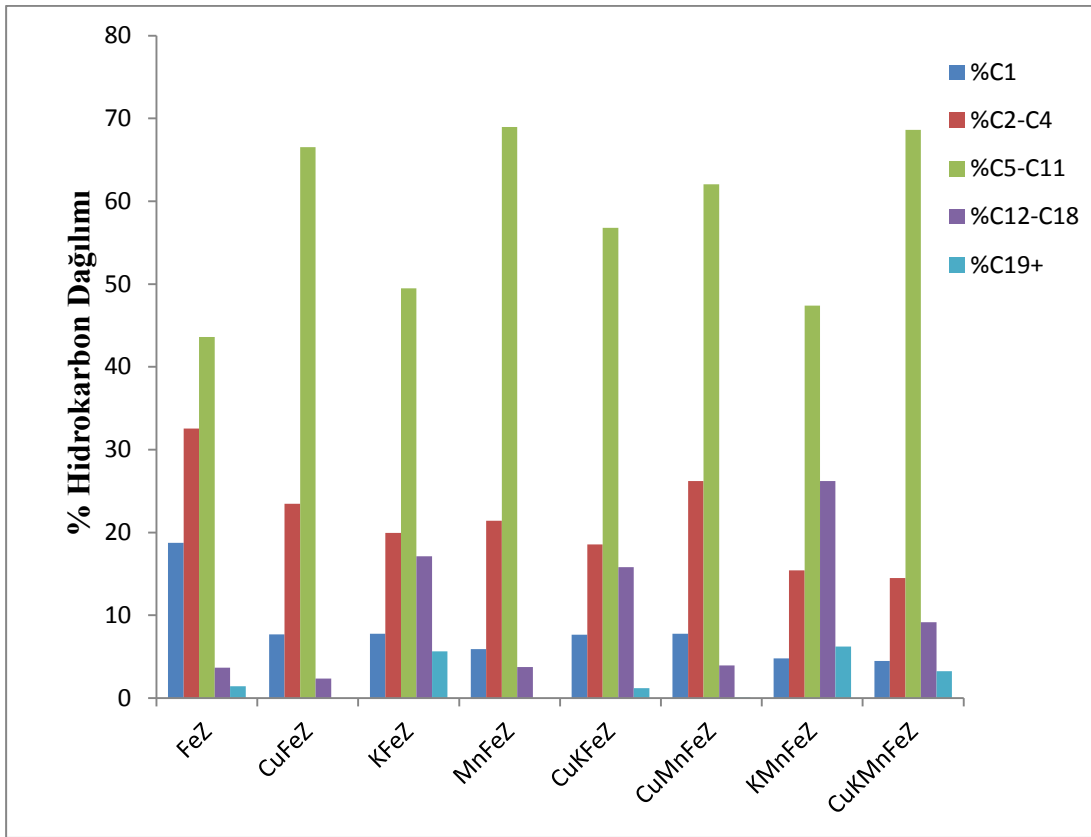
Sentezlenen katalizörlerin WGS aktivitesi Çizelge 4.5, Çizelge 4.6 ve Şekil 4.5'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, promotörlü katalizörlerin WGS seçicilikleri açısından farklı davrandıklarını anlaşılmaktadır. Örneğin, baz katalizörle (FeZ) kıyaslandığında potasyum ve bakır içeren, tek promotörlü katalizörlerin (KFeZ ve CuKFeZ) CO₂ seçiciliğinin önemli oranda arttığı buna karşın diğer promotörlü katalizörlerin seçicilikleri ise, tam tersine azaldığı görülmektedir. En yüksek CO₂ seçiciliği (~%30) potasyum (K) varlığında ortaya çıkmıştır. Potasyum, bazik niteliği dolayısıyla WGS aktivitesini artırmaktadır. Bu bulgu literatürdeki diğer çalışmaların bulguları tarafından da desteklenmektedir [32,33]. Bakır (Cu) promotörü, katalizörün CO₂ seçiciliğini pek fazla değiştirmemiştir. Buna karşın Mn ilavesi, katalizörün CO₂ seçiciliğini %30'lara varan oranlarda düşürmüştür. WGS aktivitesi açısından katalizörler azalan bir aktiflikle şu şekilde sıralanmaktadır: KFeZ > CuKFeZ > FeZ > CuFeZ > CuMnFeZ > CuKMnFeZ > KMnFeZ > MnFeZ şeklindedir. Bu sıralamada, Mn içeren bütün katalizörler düşük aktiviteleriyle dikkat çekmektedir.



Şekil 4.5 : Sentezlenen katalizörlerin CO₂ seçicilikleri.

4.4 Katalizörlerin hidrokarbon seçiciliği

Katalizörlerle gerçekleştirilen FT sentezinde elde edilen sıvı ve gaz ürünleri analiz edilerek, bileşimleri belirlenmiştir. Sıvı ürünler ve oluşan su, reaktörü takip eden soğuk bir kapan kullanılarak toplanmıştır. Ürünlerin bileşimleri aynı zamanda katalizörlerin çeşitli hidrokarbon ürünlere karşı olan aktivitelerinin bir göstergesidir. Katalizör aktivite testlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.6'daki oranlar tüm ürünler (sıvı+gaz) temelinde ölçülen oranları göstermektedir.



Şekil 4.6 : Katalizörlerle elde edilen FT ürünlerde hidrokarbon dağılımı.

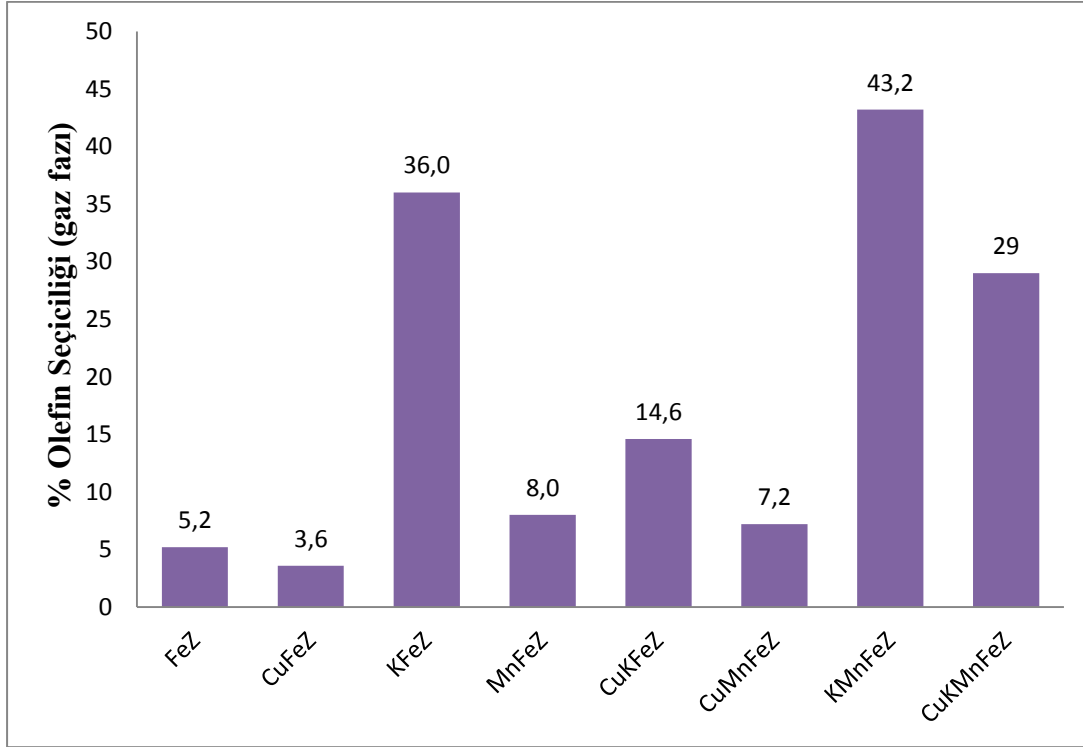
Şekil 4.7'de görüldüğü gibi, hafif hidrokarbon ürünlere (C1-C4) karşı en yüksek seçiciliği baz katalizör (FeZ) göstermiştir. Katalizöre promotörlerin eklenmesiyle, seçicilik daha ağır hidrokarbonlara, özellikle benzin (C5-C11) aralığındaki ürünlere kaymış görünmektedir. Promotörlerin eklenmesiyle, katalizörün benzine denk gelen C5-C11 aralığındaki hidrokarbonlara karşı olan seçiciliği önemli oranda artmıştır. Baz katalizörün tüm ürünler içinde %43 civarında olan C5-C11 hidrokarbon seçiciliği, promotörlerin eklenmesiyle %70'lere yaklaşmıştır. Katalizörler genel olarak incelendiğinde, Cu ve Mn içeren katalizörlerin (örneğin, CuFeZ, MnFeZ,

CuKMnFeZ ... gibi), bu açıdan en yüksek performansa sahip oldukları dikkati çekmektedir. C5-C11 hidrokarbon seçiciliği açısından katalizörler şu şekilde sıralanmaktadır: MnFeZ > CuKMnFeZ > CuFeZ > CuMnFeZ > CuKFeZ > KFeZ > KMnFeZ > FeZ.

Öte taraftan, katalizörlerin FT sentez ürünleri içindeki metan oranı promotörler tarafından ciddi ölçüde baskılanmış görünmektedir. Baz katalizörle üretilen ürünlerde %19 civarında olan CH₄ miktarı promotörlerin eklenmesiyle %7'nin altına düşmüştür. Promotörlü katalizörlerin metan seçicikleri ise %4 - %7 düşük ve görece dar bir aralıkta değişmiştir. En düşük metan yüzdesi ise 4.3 ile CuKMnFeZ katalizörüyle elde edilmiştir. Metan seçiciliğinin katalizörlerin asiditesi tarafından etkilendiği tahmin edilmektedir. Asidite, parçalama reaksiyonlarının gerçekleşmesi ve dolayısıyla metanın üretilmesi lehine bir ortam yaratmış olabilir. Katalizöre alkali promotörlerin ilavesiyle katalizörün asiditesi düşmekte, bu da metanın üretilmesine kaynaklık eden parçalanma reaksiyonlarının zayıflanmasına neden olabilmektedir.

Şekil 4.6'daki ürün dağılımı incelendiğinde, promotörlerin genel olarak dizel fraksiyonu olarak tanımlanan C12-C18 aralığındaki hidrokarbonlara karşı olan seçiciliği de artırdığı gözlenmektedir. Promotörlerle dizel grubu hidrokarbon ürünlerinin oranı arasında sistematik bir ilişkiden söz etmek zor olmasına karşın, bu hidrokarbonların oranını en fazla artıran 4 katalizöre (KFeZ, CuKFeZ, KMnFeZ ve CuKMnFeZ) bakıldığında, bunların ortak özellikleri potasyum içeriyor olmalarıdır. Bunun yanı sıra manganın potasyuma göre az olsa da C12+ seçiciliğini artırdığı söylenebilir [34]. Deney sonuçları, promotörlerin hem C5-C11 hem de C12-C18 grubu hidrokarbonların oranlarını desteklediklerini ortaya koymaktadır. C12-C18 hidrokarbonlardaki artış çok daha fazladır. Promotörlerin kullanılmasıyla, FT sentez ürünlerindeki C5-C11 hidrokarbonlarının oranı yaklaşık 1.15-1.7 kat artmışken, C12-C18 hidrokarbonlardaki artış 1.2-8.4 kat gibi oldukça yüksek değerlere ulaşmıştır. C12-C18 fraksiyonunda en yüksek değişim 8.4 kat artışla (veya %25.3) KMnFeZ katalizörü için gözlenmiştir. Deneysel sonuçlar C19+ seçiciliği açısından irdelendiğinde, promotörlerin bu hidrokarbonların miktarında yaratıkları değişiklik hem olumlu hem olumsuz yönde olmuş, ancak çok sınırlı kalmıştır.

En yüksek C19+ seçiciliği yine KMnFe ve KFeZ katalizörlerinde elde edilmiştir. Bu sonuçlardan görüleceği gibi potasyum (K) zincir uzunluğunu artırmış ve baz katalizör ile kıyaslandığında ürün dağılımını ağır hidrokarbonlara kaydırmıştır.



Şekil 4.7 : ZSM-5 destekli demir katalizörleri ile elde edilen FT ürünlerinin gaz fazı olefin seçicilikleri

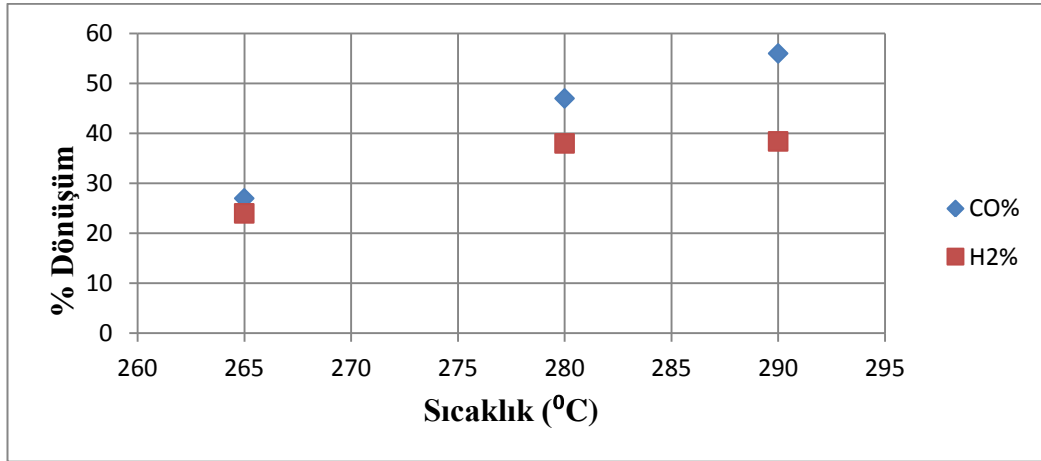
C1-C4 grubu gaz fazı olefin seçicilikleri Şekil 4.7'de kıyaslanmıştır. Şekilden görüldüğü gibi, genel olarak, promotörler gaz fazındaki olefinlerin miktarını artırmaktadırlar. Biri hariç (CuFeZ), bütün promotörlü katalizörler baz katalizör göre daha yüksek miktarlarda olefin üretmişlerdir. Yine gözlenen genel bir eğilim, K içeren katalizörlerin gaz fazı olefin miktarını daha fazla artırmış olmalarıdır. En yüksek olefin seçiciliği KMnFeZ katalizörün kullanıldığı FT sentezinden elde edilmiştir ve %43.2 değerindedir. Bunu %36 ve % 29 ile KFeZ ve CuKMnFeZ katalizörleri izlemektedir. En düşük olefin seçiciliği ise %3.6 ile CuFeZ katalizörü için gözlenmiştir. Sonuçlardan görüldüğü gibi potasyum (K) olefin seçiciliğini artırmakta, bakır (Cu) ise azaltmaktadır. Elde edilen bu sonuç literatürde potasyum promotörünün olefin seçiciliğini artırdığı bilgisiyle uyumludur [32,33,35].

4.5 Çalışma koşullarının FT performansına etkisi

Bu bölümde bazı operasyon koşullarının katalizörlerin performansına olan etkileri incelenmek için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları sunulmuştur. Çalışmada, reaksiyon sıcaklığı, kalma süresi ve H₂S'ün etkileri incelenmiştir.

4.5.1 Sıcaklığın katalizör performansına etkisi

Çalışma sıcaklığı FT katalizörlerinin performansını ve FT senteziyle üretilen ürünlerin özelliklerini etkilemektedir. Sıcaklığın FT performansına etkisini incelemek için CuFeZ katalizörü seçilmiş ve üç farklı sıcaklıkta performans testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de ve Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekil 4.8'de, CO ve H₂ dönüşüm oranlarının sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Beklenildiği gibi sıcaklığın artmasıyla her iki gazın da dönüşüm oranları yükselmiştir. En yüksek CO ve H₂ dönüşüm oranları 290°C sıcaklıkta elde edilmiştir: Bu sıcaklıkta CO dönüşümü %56, H₂ dönüşümü ise %38.4 olarak bulunmuştur. Sıcaklık artışı, CO ve H₂ dönüşümlerinin yanı sıra CO₂ seçiciliğini yani WGS aktivitesini de önemli oranda artırmıştır. Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi, sıcaklığın 265 °C'dan 290 °C'a yükseltilmesiyle CO₂ seçiciliği yaklaşık 3.5 kat artmıştır.

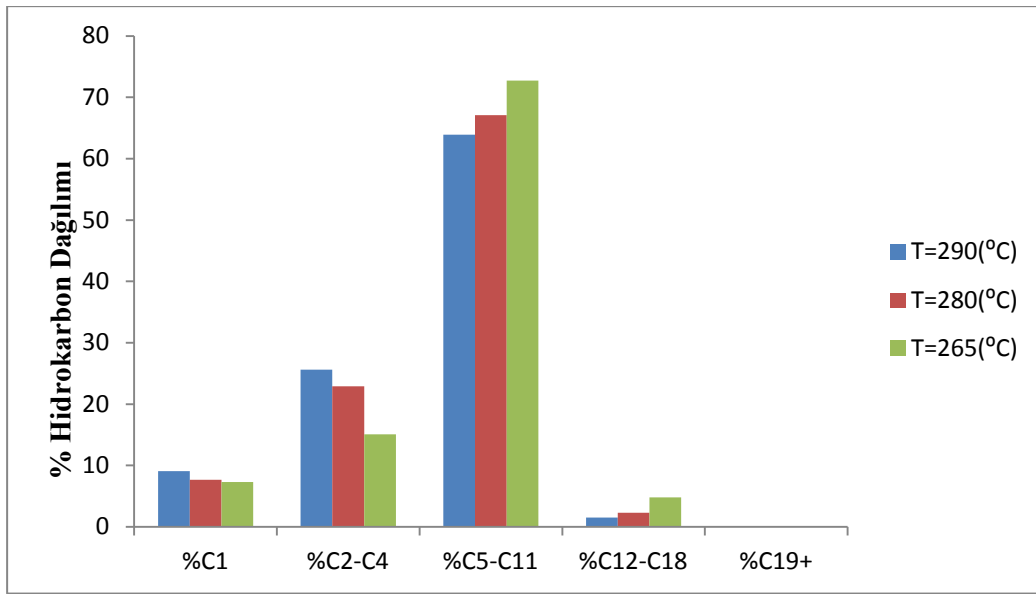


Şekil 4.8 : Sıcaklığın CuFeZ katalizörünün FT aktivitesine etkisi.

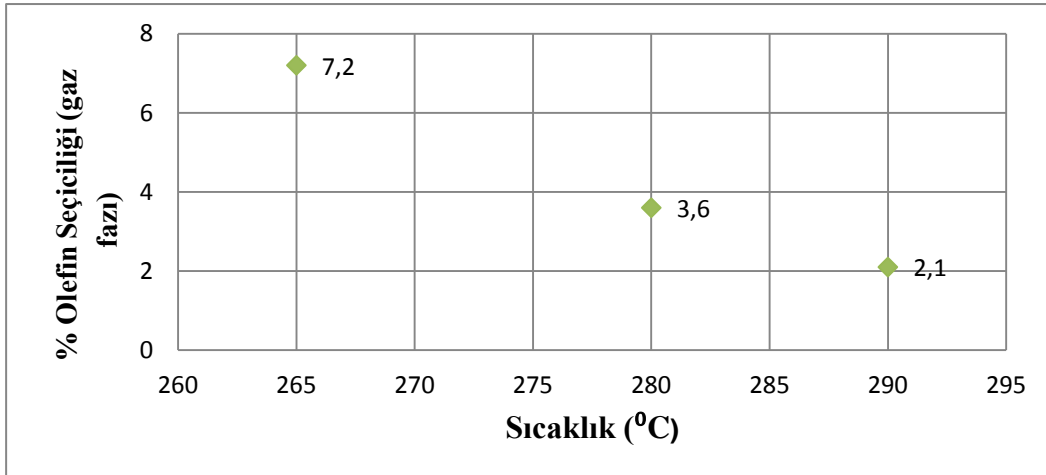
Sıcaklık FT sentezinde elde edilen ürünlerin bileşimini de önemli ölçülerde etkileyebilmektedir. CuFeZ ile üç değişik sıcaklıkta gerçekleştirilen FT sentezinde elde edilen ürünlerin bileşimi Şekil 4.9'da verilmiştir. Geleneksel FT katalizörlerinde sıcaklık artışı ile ürünlerin düşük karbon sayılı hidrokarbonlara kaydığı bilinmektedir [10]. Şekilden görüldüğü gibi en yüksek metan oranı 290°C'da elde

edilmiştir. Sıcaklığın azalması ile birlikte ürün dağılımı ağır hidrokarbonlar lehine değişme eğilimi içine girmektedir. Bunun sonucunda, en yüksek C5+ oranı 265°C'da görülmüştür.

CuFeZ ile gerçekleştirilen FT sentezinde üretilen gaz fazı ürünlerindeki olefin seçiciliğinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.10'da görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, gaz fazı olefin seçiciliği reaksiyon sıcaklığı tarafından kuvvetli ve olumsuz bir şekilde etkilenebilmektedir. Sıcaklıkta 25°C'lık bir yükselme olefin seçiciliğinde 3.5 kattan fazla bir kötüleşmeye yol açmıştır. Elde edilen tüm bu deneysel bulgular literatür ile uyum içindedir [10].



Şekil 4.9 : Sıcaklığın FT sentezinde üretilen hidrokarbonları dağılımına etkisi, katalizör: CuFeZ.



Şekil 4.10 : Sıcaklığın katalizörlerin FT sentezindeki gaz fazı olefin seçiciliğine etkisi, katalizör: CuFeZ.

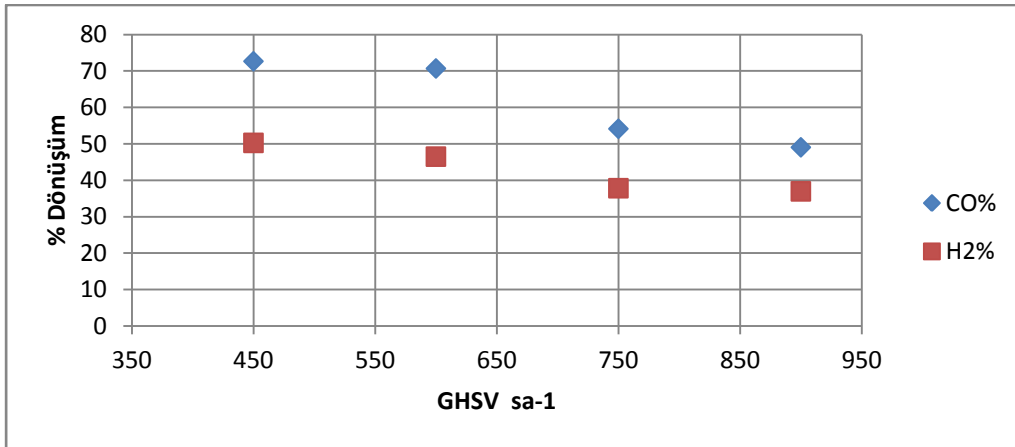
Çizelge 4.7 : CuFeZ katalizörünün FT performansının sıcaklıkla değişimi
(P=19bar GHSV = 750 sa⁻¹ H₂/CO=2 T=265, 280, 290°C).

Sıcaklık (°C)	265	280	290
CO dönüşümü (%)	25.6	47.0	56.0
H ₂ dönüşümü (%)	16.7	37.9	38.4
CO ₂ seçiciliği (%)	6.0	15.0	22.0
Üretkenlik			
Hidrokarbon (g/sa/g-Fe)	0.43	0.67	0.75
Hidrokarbon (g/Nm ³ - dönüşen sentez gazı)	202.8	195.0	199.0
Yakıt (g/ Nm ³ - dönüşen sentez gazı)	147.4	130.8	127.1
Sentez gazı dönüşüm hızı, (mmol (H ₂ +CO)/g-Fe/sa)	93.8	153.6	168.4
Ürün Bileşimi (ağırlık %)			
C ₁	7.4	7.7	9.1
C ₂ -C ₄	15.1	22.9	25.6
C ₅ -C ₁₁	72.7	67.1	63.9
C ₁₂ -C ₁₈	4.8	2.3	1.5
C ₁₉ +	0.0	0.0	0.0
Olefin oranı (mol%) (gaz fazı)	7.2	3.6	2.1

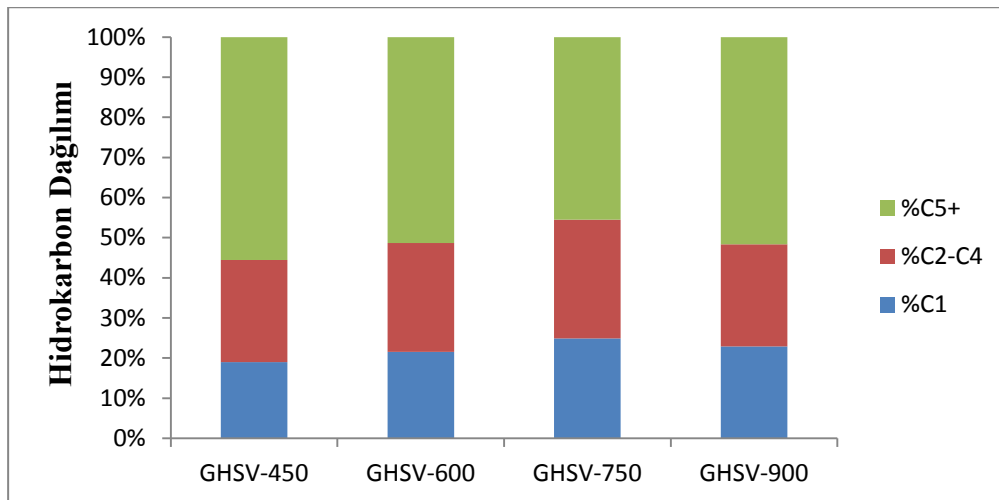
4.5.2 GHSV'nin katalizör performansına etkisi

Katalizörlerin performansını etkileyen en önemli şeylerden bir tanesi de gazların reaktör yatağından akma hızı (GHSV) veya reaktörde kalma süresidir. Bu parametre, aynı zamanda reaktanla katalizörün temas ettiği süreyi ifade ettiği bilinmektedir. GHSV'nin FT performansına etkisi baz katalizör (FeZ) temel alınarak incelenmiştir. Bu deneyler sırasında diğer operasyon parametreleri sabit tutulmuştur. Yürütülen deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmiştir.

Deneyisel sonuçlar, GHSV'nin de katalizörün performansını önemli ölçüde etkileyebileceğini ortaya koymaktadır. GHSV'deki artışa bağlı olarak CO ve H₂ dönüşümlerin her ikisi de azalmıştır. GHSV artıkça katalizör-reaktant temas süresinin azaldığı göz önüne alındığında, bu beklenen bir gelişmedir. CO dönüşümü GHSV'den daha fazla etkilenmiş görünmektedir. Şekil 4.13'de farklı GHSV değerlerinde yürütülen FT testlerinden elde edilen ürünlerin hidrokarbon dağılımları verilmiştir. GHSV'nin değişmesi FT sentezi ile üretilen ürünlerdeki hidrokarbon dağılımını çok fazla etkilememiş görünmektedir. Literatürde ise GHSV ve zincir uzunluğu arasında karmaşık bir ilişki olduğu belirtilmektedir. Ancak bu çalışmada elde edilen sonuçlar, GHSV'nin hidrokarbonların molekül ağırlığına bir etkisinin olmadığını belirten Bukur vd. [31] çalışmalarıyla uyumlu olmuştur. Şekilde görüldüğü gibi, denemelerin GHSV aralığında FT ürünlerinin %50'den fazlası C₅+ hidrokarbonlardan oluşmaya devam etmektedir.



Şekil 4.11 : GHSV'nin FeZ katalizörünün FT aktivitesine etkisi.



Şekil 4.12 : GHSV'nin FT sentez ürünlerindeki hidrokarbon dağılımına etkisi, katalizör: FeZ.

Çizelge 4.8 : FeZ katalizörünün FT performansının GHSV ile değişimi
(P=19bar H₂/CO=2 T=280°C GHSV =450, 600, 750, 900 sa⁻¹).

GHSV (sa⁻¹)	450	600	750	900
CO dönüşümü (%)	72.7	70.7	54.1	49.1
H ₂ dönüşümü (%)	50.3	46.5	37.8	37.0
CO ₂ seçiciliği (%)	31.0	26.7	24.6	17.7
Üretkenlik				
Hidrokarbon (g/sa/g-Fe)	0.56	0.74	0.74	0.89
Hidrokarbon (g/Nm ³ - dönüşen sentez gazı)	192.3	201.0	203.4	212.2
Yakıt (g/ Nm ³ - dönüşen sentez gazı)	96.7	93.3	86.8	104.2
Sentez gazı dönüşüm hızı, (mmol (H ₂ +CO)/g-Fe/sa)	129.3	164.3	162.3	186.4
Ürün Bileşimi (ağırlık %)				
C ₁	19.0	21.4	24.9	22.9
C ₂ -C ₄	25.5	27.6	29.6	25.5
C ₅ -C ₁₁	50.3	46.4	42.7	49.1
C ₁₂ -C ₁₈	5.0	4.3	2.7	2.5
C ₁₉ ⁺	0.3	0.3	0.1	0.1
Olefin oranı (mol%) (gaz fazı)	2.4	2.6	3.4	4.5

4.5.3 H₂S'ün katalizör performansına etkisi

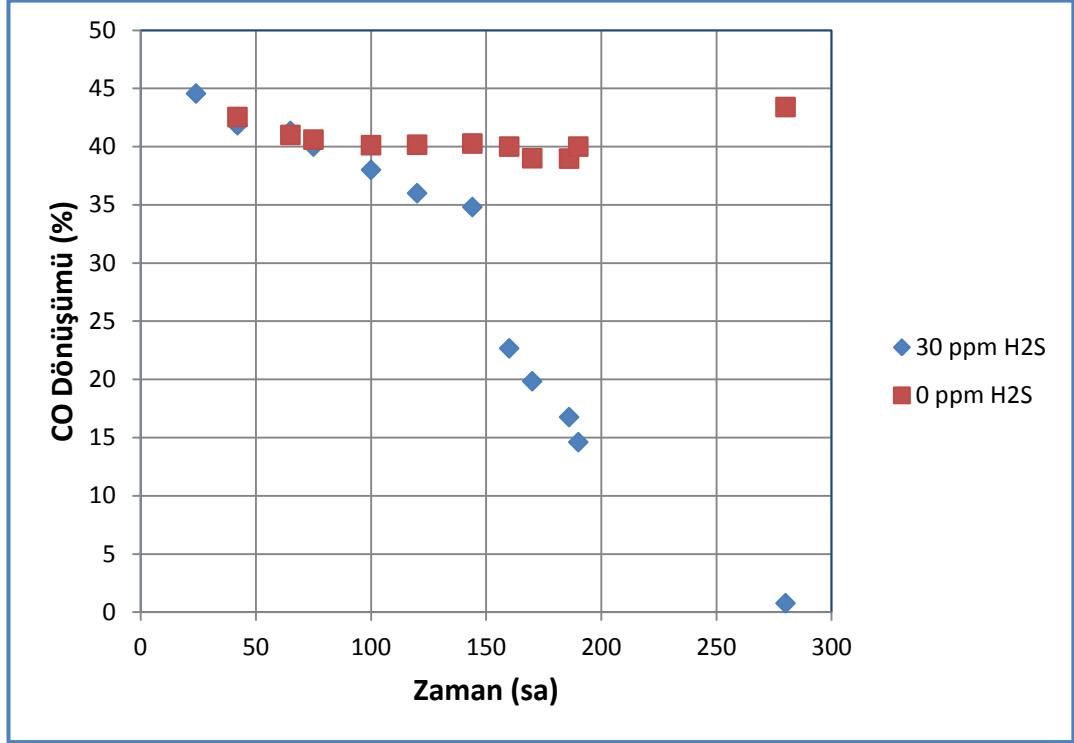
Sentez gazları, gazlaştırılan yakıtın özelliklerine bağlı olarak, çeşitli safsızlıklar içerebilmektedir. Bu safsızlıklardan bir tanesi kükürlü bileşiklerdir (H₂S, COS). Sentez gazların içerdiği kükürlü bileşiklerin çok büyük bir bölümü (>%90) hidrojen sülfürden (H₂S) oluşmaktadır. Bu bileşik genel olarak katalizörleri olumsuz şekilde etkilemektedir. Halen kullanılmakta hemen hemen bütün ticari olan veya olmayan Fischer-Tropsch katalizörleri H₂S'den olumsuz şekilde etkilenlenebilmekte ve aktivite kaybına uğrayabilmektedirler. Bu nedenle FT sentezinde kullanılan sentez

gazlarının içerdiği H₂S miktarının birkaç ppm (tercihen <1 ppm) seviyesini aşmaması istenmektedir. Bu durum göz önüne alınarak bu çalışmada sentezlenen katalizörlerden FeZ katalizörün (baz katalizör) performansı H₂S varlığında test edilmiştir. Test şu koşullarda gerçekleştirilmiştir: Sıcaklık = 280°C, basınç = 19 bar, GHSV = 750 sa⁻¹, H₂/CO = 2, Sentez gazındaki H₂S miktarı = 30 ppm. Elde edilen sonuçlar, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te sunulmuştur. Bu şekillerde, CO ve H₂ dönüşümleri temelinde katalizörün performansı H₂S varlığında ve yokluğunda izlenmiş ve kıyaslanmıştır.

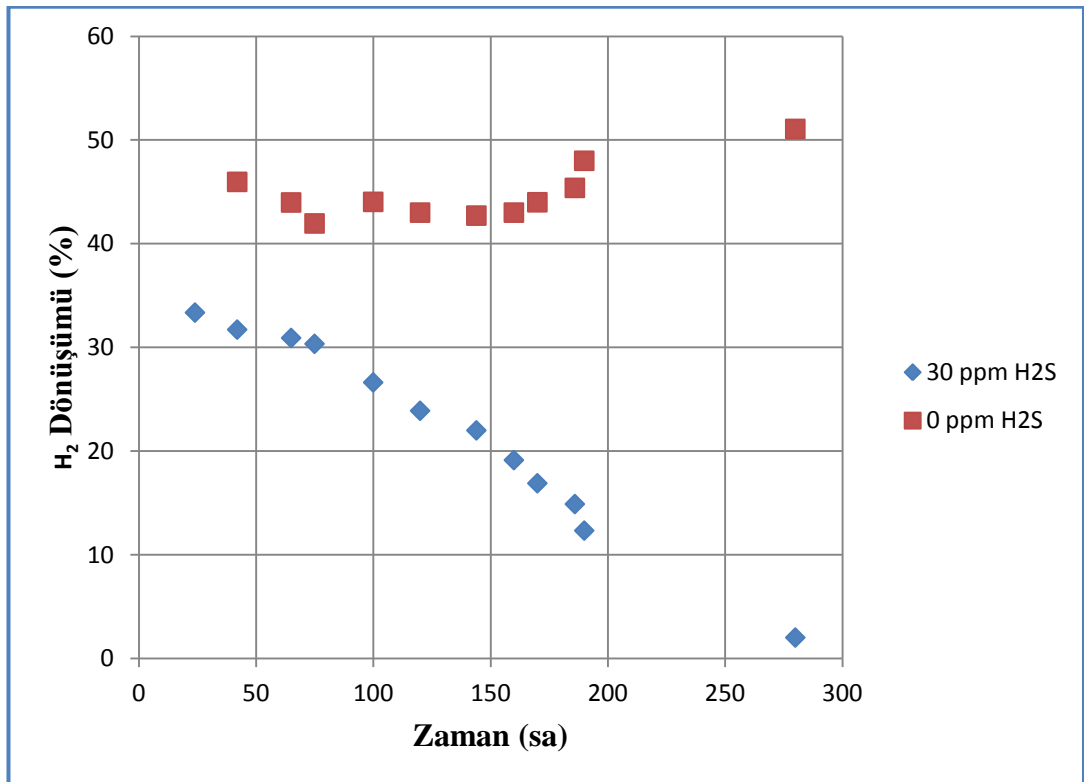
Şekil 4.13'te 30 ppm H₂S içeren ve H₂S içermeyen sentez gazlarıyla gerçekleştirilen testlerde %CO dönüşümlerinin zamanla değişimleri verilmiştir. Görüldüğü gibi H₂S varlığında CO dönüşümü olumsuz bir şekilde etkilenmektedir, başka bir ifadeyle katalizör aktivitesini yitirmeye başlamaktadır. İlk 100 saat içinde katalizörün CO dönüşümündeki düşme göreceli olarak sınırlı kalmıştır. Ancak 100 saatin sonunda katalizörün deaktivasyonu hızlanmış ve buna bağlı olarak CO dönüşümünde hızlı bir düşüş gerçekleşmiştir. Yaklaşık 280 saatlik bir süre sonunda CO dönüşümü neredeyse tümüyle durmuştur. H₂S olmadığı koşullarda ise CO dönüşümü önemli bir değişiklik olmaksızın %40-43 aralığında stabil kaldığı görülmüştür. Şekil 4.14'te katalizörün H₂ dönüşümlerinin zamanla değişimi görülmektedir. H₂ dönüşümündeki değişimin CO dönüşümüne benzer bir seyir izlediği görülmektedir. Ancak, CO dönüşümünden farklı olarak H₂S varlığında H₂ dönüşümünün baştan itibaren H₂S olmadığı koşullardaki H₂ dönüşümüne kıyasla hep düşük kaldığı dikkati çekmektedir. CO dönüşümüne benzer şekilde yaklaşık 100 saatten sonra H₂ dönüşümü düşüşünde belirgin bir hızlanma gözlenmiştir. H₂S içermeyen test incelendiğinde ise bu sonucun aksine positif yönde bir eğilim söz konusu olmuştur ve H₂ dönüşümü zamanla az da olsa bir artış göstermiştir. Sonuç olarak yaklaşık 100 saate kadar CO ve H₂ dönüşümlerindeki düşme sınırlı kalmış fakat sürenin sonunda katalizör aktivitesini yitirmesi hızlanmış ve buna paralel olarak dönüşümlerdeki düşme eğiliminde hızlanmıştır.

Geleneksel FT katalizörlerinin H₂S altındaki performansları incelendiğinde, sisteme H₂S beslenmesiyle birlikte CO dönüşümünde hızlı bir düşüş olduğu görülmektedir [36]. Bunun yanı sıra K₂O ve Al₂O₃ gibi alkali promotörlerin katalizörlerin zehirlenme direncini geliştirdiği bildirilmiştir [37]. Elde edilen sonuçlar

değerlendirildiğinde hazırlanan ZSM-5 destekli demir katalizörünün zehirlenme direncinin, geleneksel FT katalizörlerine kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13 : H₂S'ün FeZ katalizörünün CO dönüşümüne etkisi.



Şekil 4.14 : H₂S'ün FeZ katalizörünün H₂ dönüşümüne etkisi.

5. VARGILAR

Bu çalışmada promotörlerin ZSM-5 destekli bi-fonksiyonel demir katalizörünün FT sentez performansına olan etkisi incelenmiştir. Katalizörlerin hazırlanmasında potasyum, bakır ve mangan promotör olarak kullanılmıştır, Promotörler, tek tek, ikili ve üçlü matrisler şeklinde kullanılmıştır.

Çalışmada ulaşılan genel vargılar şunlardır:

1. Promotörler, ZSM-5 destekli demir katalizörünün FT aktivitesini ve hidrokarbon seçiciliğini etkilemektedir.
2. Katalizörlerin CO dönüşümleri, kullanılan promotörlerin tipi tarafından etkilenmektedir. 280°C sıcaklıkta ve 19 bar basınç altında gerçekleştirilen FT sentezinde CO dönüşümleri %25 ile %53 arasında değişmiştir. En yüksek CO dönüşümü K promotörü içeren katalizörde elde edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin CO dönüşümleri en yüksekten en düşüğe doğru şu şekilde sıralanmaktadır: $KFeZ > FeZ > CuKFeZ > CuFeZ > MnFeZ > CuMnFeZ > CuKMnFeZ > KMnFe$.
3. Promotörler, FT sentez ürünlerindeki hidrokarbon dağılımını ciddi bir şekilde etkileyebilmektedir. Promotörlerin kullanılmasıyla, (C1-C4) karşı olan seçicilik azalmakta, buna karşın C5-C11 ve C12-C18 gibi uzun zincirli hidrokarbonlara karşı olan seçicilik önemli oranda artmaktadır. Promotörleri, C5-C11 ve C12-C18 oranlarında sırasıyla, yaklaşık 1.15-1.7 kat ile 1.2-8.4 kata varan artışlara yol açmışlardır.. En yüksek C5-C11 seçiciliği MnFeZ ve CuMnKFeZ katalizörü ile elde edilmiştir ve katalizörlerin seçicilikleri şu sırayla azalmaktadır: $MnFeZ > CuKMnFeZ > CuFeZ > CuMnFeZ > CuKFeZ > KFeZ > KMnFeZ > FeZ$.
4. Genel olarak potasyum (K) FT hidrokarbon ürünlerinin zincir uzunluğunun artmasına ve böylece ürün dağılımını ağır hidrokarbonlar lehine olacak şekilde etkilemiştir.

5. Katalizörlerin C1-C4 arası gaz fazı olefin seçicilikleri karşılaştırıldığında en yüksek olefin seçiciliği %43.2 ile KMnFeZ katalizörü kullanılarak elde edilmiştir. En düşük olefin seçiciliği ise %3.6 ile CuFeZ katalizöründe görülmüştür. Yine potasyumun (K) olefin seçiciliğini de artırdığı görülmüştür. Promotörler genel olarak olefin seçiciliğini iyileştirmiştir.
6. Promotörler genel olarak katalizörlerin WGS aktivitesini olumsuz yönde etkilemiş ve CO₂ seçiciliği azalmıştır. En yüksek CO₂ seçiciliği potasyum varlığında ortaya çıkmıştır. Potasyum promotörü bazikliği sebebiyle WGS aktivitesini geliştirmiştir. Bakır CO₂ seçiciliğini pek fazla değiştirmemiş, buna karşın Mn ilavesi CO₂ seçiciliğinde belirgin bir düşüş meydana getirmiştir. WGS aktivitesinin sıralaması KFeZ > CuKFeZ > FeZ > CuFeZ > CuMnFeZ > CuKMnFeZ > KMnFeZ > MnFeZ şeklindedir.
7. FT aktivitesi ve ürün dağılımı çalışma koşullarından etkilenmektedir. CuFeZ ile yapılan çalışmada, FT sentez sıcaklığındaki artış katalizörün aktivitesini olumlu yönde etkilemiştir. En yüksek CO ve H₂ dönüşümü 290°C'da elde edilmiştir.
8. Sıcaklık artışı, CO₂ seçiciliğini yani WGS aktivitesini de artırmıştır.
9. Sıcaklık, hidrokarbon dağılımını etkileyen faktörlerden biridir ve en yüksek metan oranı 290°C'de elde edilmiştir. Sıcaklığın azalması ile ürün dağılımı ağır hidrokarbonlara eğilim göstermiştir ve en yüksek C₅+ dağılımı 265°C'de görülmüştür. Gaz fazı olefin seçiciliği de sıcaklıktan etkilenmiştir ve olefin seçiciliği sıcaklığın artmasıyla azalmıştır.
10. GHSV' deki artış katalizörlerin CO ve H₂ dönüşümleri olumsuz yönde etkilemektedir. Buna karşın GHSV'nin değişmesi FT sentezi ile üretilen ürünlerdeki hidrokarbon dağılımını pek fazla değiştirmemiştir.
11. Sentez gazında H₂S bulunması durumunda yaklaşık 100 saate kadar CO ve H₂ dönüşümlerinde sınırlı bir düşme olmuş ancak daha sonra katalizör daha hızlı bir şekilde deaktive olmuş ve dönüşümler de buna paralel olarak düşmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **Dry, M. ve Steynberg., A.** (2004). Fischer-Tropsch Technology.
- [2] **Kim, Y. H., Jun, K., Joo, H. Han, C. and Song, I. K.** (2009). A simulation study on gas-to-liquid (natural gas to Fischer–Tropsch synthetic fuel) process optimization, *Chemical Engineering Journal*, 155, 427–432.
- [3] **Spath, P. L., Dayton, D. C.** (2003). Preliminary Screening - Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas, 90-110.
- [4] **Dry, M.** (1990). The Fischer-Tropsch process - commercial aspects, *Catalysis Today* 6, 183-206.
- [5] **Url-1** < http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/c513ea4fbdaa7a1_ek.pdf >, alındığı tarih: 06.04.2014.
- [6] **Mangold, E.C., Muradaz, M.A., Ouellette, R.P., Farah, O.G.** (1982). Coal Liquefaction and Gasification Technologies.
- [7] **James, C.W.K.** (1984). Gasification and Indirect Liquefaction, *The Science and Technology of Coal and Coal Utilization*, 164.
- [8] **Beşergil, B.** (2009). *Yakıtlar Yağlar*, 197-226.
- [9] **Gonzalez, L. and Hermes, F.** (2007). The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH₃-TPD and 27Al-MAS-NMR spectroscopy, *Applied Catalysis A: General*, 328, 174-182.
- [10] **Dry, M.E.** (2002). The Fischer–Tropsch process: 1950–2000, *Catalysis Today* 71, 227-241.
- [11] **Steynberg, A.P., Espinoza, R.L., Jager, B., Vosloo, A.C.** (1999). High temperature Fischer–Tropsch synthesis in commercial practice, *Applied Catalysis A: General* 186, 41–54.
- [12] **Duvenhage, D.J., Coville, D.J.** (2005). *Applied Catalysis A-General* 289, 231–239.
- [13] **Khdakov, A.Y., Chu,W., Fongarland, P.** (2007). *Chemical Reviews* 107, 1692–1744.
- [14] **Schulz, H.** (1999). Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General* 186, 3–12.
- [15] **Arsalanfar, M., Mirzaei, A., Bozorgzadeh, H.R., Samimi, A., Ghobadi, R.** (2013). Effect of support and promoter on the catalytic performance and structural properties of the Fe–Co–Mn catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- [16] **Dry, M.E., Anderson, J.R., Boudart, M.** (1981). *Catalysis Science and Technology*, Vol. 1, Springer, Berlin,159.

- [17] **Young Cheon, J., Hwan Kang, S., Bae, J.W., Ju Park, S., Won Jun, K., Murali Dhar G., Young Lee, K.** (2010). Effect of Active Component Contents to Catalytic Performance on Fe-Cu-K/ZSM5 Fischer-Tropsch Catalyst, *Catal Lett* 134, 233–241.
- [18] **Bae, J.W., Park, S.J., Kang, S.H., Lee, Y.J., Jun, K.W., Rhee, Y.W.** (2005). Effect of Cu content on the bifunctional Fischer–Tropsch Fe–Cu–K/ZSM5 catalyst, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15, 798–802.
- [19] **Zhao, G., Zhang, C., Qin, S., Xiang, H. Li, Y.** (2008). Effect of interaction between potassium and structural promoters on Fischer–Tropsch performance in iron-based catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 286, 137–142.
- [20] **Yoneyama, Y., He, J., Morii, Y., Azuma, S., Tsubaki, N.** (2005). Direct synthesis of isoparaffin by modified Fischer–Tropsch synthesis using hybrid catalyst of iron catalyst and zeolite, *Catalysis Today* 104, 37–40.
- [21] **Botes, F.G., Böhringer, W.** (2004). The addition of HZSM-5 to the Fischer–Tropsch process for improved gasoline production, *Applied Catalysis A: General* 267, 217–225.
- [22] **Botes, F.G.** (2005). The effect of a higher operating temperature on the Fischer–Tropsch/HZSM-5 bifunctional process, *Applied Catalysis A: General* 284, 21–29.
- [23] **Martinez, A. ve Lopez, C.** (2005). The influence of ZSM-5 zeolite composition and crystal size on the in situ conversion of Fischer–Tropsch products over hybrid catalysts, *Applied Catalysis A: General* 294, 251–259.
- [24] **Larson, A.T., Richardson, C.N.** (1925). Preparation of fused iron oxide for use as a catalyst *Industrial and Engineering Chemistry*, 971.
- [25] **Wanjg, S., Yin, Q., Guo, J., Ru, B., Zhu, L.** (2013). Improved Fischer–Tropsch synthesis for gasoline over Ru, Ni promoted Co/HZSM-5 catalysts, *Fuel* 108, 597–603.
- [26] **He, J., Yoneyama, Y., Xu, B., Nishiyama, N., Tsubaki, N.** (2005). Designing a Capsule Catalyst and Its Application for Direct Synthesis of Middle Isoparaffins, *Langmuir* 21, 1699–1702.
- [27] **Yang, G., He, J., Yoneyama, Y., Tan, Y., Han, Y., Tsubaki, N.** (2007). Preparation, characterization and reaction performance of H-ZSM-5/cobalt/silica capsule catalysts with different sizes for direct synthesis of isoparaffins, *Applied Catalysis A: General* 329, 99–105.
- [28] **Anderson, R. B., Karn, F. S., Schultz, J. F.** (1980) Kinetics on the Fischer Tropsch synthesis on iron catalysts, *Bulletin* 614, 1-50.
- [29] **Zola, A. S., Bidart, A. M. F., Fraga, A. C., Hori, C. E., Aguiar, E. F. S. and Arroyo, P. A.** (2007). Cobalt supported on different zeolites for fischer-tropsch synthesis, *Studies in Surface Science and Catalysis, Natural Gas Conversion VIII*, 167, 129-134.

- [30] **Bengoa, J. F., Alvarez, A. M., Cagnoli, M. V., Gallegos, N. G., Yeramian, A. A. and Marchetti, S. G.** (2002). Fischer–Tropsch reaction on Fe/Zeolite-L system. Structure and catalytic behavior, *Materials Letters*, 53, 6-11.
- [31] **Zhang C., Teng B., Yang Y., Tao, Z., Hao, Q., Wan, H., Yi, F., Xu, B., Xiang, H and Li, Y.** (2005) “Effect of air-exposure on reduction behavior of a Fe-Mn-Cu-K/SiO₂ Fischer Tropsch synthesis catalyst”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239, 15-21.
- [32] **Bukur, D. B., Mukesh, D. and Patel, S. A.** (1990). Promoter effects on precipitated iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 194-210.
- [33] **Wan, H., Wu, B., Zhang, C., Xiang, H. and Li, Y.** (2008). Promotional effects of Cu and K on precipitated iron-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 283, 33-42.
- [34] **Li T., Yang Y., Zhang C., An X., Wan H., Tao Z., Xiang H., Li Y., Yi F., Xu B.** (2007). Effect of manganese on an iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst prepared from ferrous sulfate, *Fuel*, 86 (7–8), 921–928.
- [35] **Yang, Y., Xiang, H., Xu, Y., Bai, L., Li, Y.** (2004). Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer-Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General* 266, 181–194.
- [36] **Chaffee, A. L., Campbel, I., Valentne, N.** (1989). Sulfur Poisoning of Fischer-Tropsch Catalysts in a Fixed-Bed Reactor, *Applied Catalysis*, 47, 253-276.
- [37] **Bartholomew, C. H., Agrawal, P. K., Katzer, J. R.** (1982). Sulfur Poisoning of Metals, *Advances In Catalysis*, 31, 135-242.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Deniz UYKUN

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 03.01.1991

Adres: Hekimbaşı Çiftlik Cad. Mine Sk. Fatih Uygun Apt. No:45 D:7
Beykoz/İstanbul

E-Posta: denizuykun@hotmail.com

Lisans: Marmara Üniversitesi

Mesleki Deneyim:

Marmara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Öğrenci Asistanlığı
(2010-2012)

TÜBİTAK Yurtiçi Yüksek Lisans Bursiyerliği (2013-2014)