

1999 - 277



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

ÇEVRE DOSTU BENZİN
ÜRETİMİNE YÖNELİK
KİNETİK ÇALIŞMALAR
PROJE NO: MISAG 90

65840

Makina, Kimyasal Teknolojiler, Malzeme ve İmalat Sistemleri
Araştırma Grubu

Mechanical Engineering, Chemical Technologies, Material
Sciences and Manufacturing Systems Research Grant
Committee

**ÇEVRE DOSTU BENZİN
ÜRETİMİNE YÖNELİK
KİNETİK ÇALIŞMALAR
PROJE NO: MISAG 90**

65840

**Prof.Dr.Timur Doğu
Dr.Selda Önen
İlknur Gönderten**

**Şubat 1999
ANKARA**

ÖNSÖZ

Çevre dostu benzin bileşiminde önem kazanan MTBE, ETBE, ve TAEE gibi benzin katkı maddelerinin üretiminde darboğaz olan i-bütanın dihidrojenasyonu ile i-bütilen elde edilmesi ve benzin içinde mevcut C5 i-olefinlerin etanol ile reaksiyonu sonucu TAEE üretimi bu projede iki alt proje kapsamında etüd edilmiştir. Kurşunsuz ve düşük aromatik hidrokarbon içeren çevre dostu benzinde hem oktan sayısını yükseltmekte hem de tam yanma sağlayarak hidrokarbon emisyonlarını azaltmakta katkı maddesi olarak kullanılan bu eterler önemli kullanım alanı bulmaktadır. Çalışma ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bir doktora ve bir de M.S. tez çalışması kapsamında yürütülmüş ve TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Proje yürütucusu TÜBİTAK'a ve ODTÜ'ye destekleri için teşekkürlerini sunar. Ayrıca benzer konularda Gazi Üniversitesinde çalışmalar yürüten Prof.Dr.Gülşen Doğu ve Doç.Dr.Kıralı Mürtezaoğlu ile işbirliği yapılmış bazı ölçümler Gazi Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir. Verimli sonuçlar veren bu işbirliği nedeniyle bu kuruluştaki ilgililere de teşekkürlerimizi sunarız.

İÇİNDEKİLER

TABLOLARIN LISTESİ

	Sayfa
ÖNSÖZ	i
İçindekiler	ii
Tabloların Listesi	iii ²
Şekillerin Listesi	iv
Özet	v ¹⁰
Abstract	vi
Tabel 1 Benzin katalizi maddesi: İthalat tarihinin sırası ile: sayıları ve paralel sayıları Tabel 2 Kromlu katalizörlerin BET yüzey ölçümü	
1. GİRİŞ	1
1.1.MTBE, ETAE ve TAME Üretimine Yönelik Kinetik Çalışmalar	4
1.2.İzobütan Dihidrojenasyonu	6
1.3.Projenin Amacı	7
ALT PROJE 1: i-bütanın Katalitik Dihidrojenasyonu	7
ALT PROJE 2: C5-Reaktif Olefinlerin Eterifikasyonu	7
1.4.Beklenen Yararlar ve Sonuçların Uygulmaya Aktarımı	7
2. PROJEDEKİ GELİŞME VE SONUÇLAR	9
2.1.Alt Proje: i-bütanın Katalitik Dihidrojenasyonu	9
2.1.1.Deneysel Çalışmalar	9
2.1.2.Katalizör Hazırlanması	10
2.1.3.Katalizör Karakterizasyonu	10
2.1.4.Oksijensiz Ortamda Mo0.7 V0.21 Nb0.08 Katalizörü ile Elde Edilen Sonuçlar	15
2.1.5.Oksijen-izobütan Karaşımılarıyla Mo0.7 V0.21 Nb0.08 Katalizöryle Elde Edilen Sonuçlar	16
2.1.6.Farklı Krom Oranlarında Hazırlanan Katalözerlerle Sonuçlar	16
2.2.Alt Proje 2: C5-Reaktif Olefinlerin Eterifikasyonu	21
2.2.1.Deneysel Çalışmalar	21
2.2.2.Kimyasallar ve Katalizör	22
2.2.3.Reaksiyon Şartları	24
2.2.4.Sonuçlar ve Tartışma	24
2.2.5.Reaksiyonda Difüzyon Direncinin Önemi	26
3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	28
4. KAYNAKLAR	31

SEKİLLERİN LİSTESİ

TABLOLARIN LİSTESİ

Sekil 1. Vaz. 7 Vo. 21. 1991 tarihinde alınan TA raporu	1
Sekil 2. Vaz. 7 Vo. 21. 1991 tarihinde alınan TA raporu	1
Tablo 1. Benzin katkı maddesi olarak önerilen eterlerin oktan sayıları ve yanma isıları	2
Sekil 4. AHN ve aktivitesini kaydeden AHN. 1991. Nisan	10
Tablo 2. Analizlerde kullanılan gaz-kromatograf detektör ve kolon işletme şartları	10
Sekil 5. Reaktif katalizör ve yanma sıcaklığındır.	15
Tablo 3. Kromlu katalizörlerin BET yüzey alanları	15
Sekil 6. Farklı R _e 'lerde Çarşılıkın ölçümüne yönelik bir çalışma	22
Tablo 4. Amberlyst 15 katalizörünün özellikleri	22
Sekil 7. Farklı R _e değerlerinde Çarşılıkın ölçümüne yönelik bir çalışma (Katalizör Məq. 7 Vo. 21. 1991. Nisan)	22
Sekil 8. Farklı R _e değerlerinde Çarşılıkın ölçümüne yönelik bir çalışma (Katalizör Məq. 7 Vo. 21. 1991. Nisan)	22
Sekil 9. Farklı kompozisyonda Çarşılıkın ölçümüne yönelik bir çalışma parametrləri (T=373K, R _e =1.261, İst. 1000°C, Aq. 100 ml/dək)	22
Sekil 10. Farklı kompozisyonda Çarşılıkın ölçümüne yönelik bir çalışma parametrləri (T=373K, R _e =1.261, İst. 1000°C, Aq. 100 ml/dək)	22
Sekil 11. Farklı kompozisyonda Çarşılıkın ölçümüne yönelik bir çalışma parametrləri (T=373K, R _e =1.261)	22
Sekil 12. Farklı R _e 'lərde Çarşılığın ölçümüne yönelik bir çalışma (Katalizör Məq. 7 Vo. 21. 1991. Nisan)	22
Sekil 13. Eləməkəvət işləməsi, təqribi	22
Sekil 14. Amiwbust 15 katalizörünün parametrləri, təqribi	22
Sekil 15. 2M16 in 1000°C'dən yüksək temperaturda yanma sıcaklığı (T=360K, eləməkət işləməsi, təqribi)	22
Sekil 16. 2M16 ve 2M18 reaktörlerinin işləmələrinə uyğun olaraq fırçalma 2M16 - 1000°C'dən yüksək temperaturda yanma sıcaklığı (T=360K, eləməkət işləməsi, təqribi)	22
Sekil 17. 2M22-ətəmli reaksiyondan 1000°C'dən yüksək temperaturda yanma sıcaklığı (T=360K, eləməkət işləməsi, təqribi)	22
Sekil 18. 2M22-ətəmli reaksiyondan 1000°C'dən yüksək temperaturda yanma sıcaklığı (T=360K, eləməkət işləməsi, təqribi)	22

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

ÖZET

Şekil 1.Mo0.7 V0.21 Nb0.08 katalizörünün TGA eğrisi	11
Şekil 2.Cr0.7 V0.21 Nb0.08 katalözünün TGA eğrisi	11
Şekil 3.Farklı C4H10 derişimlerinde oksijensiz ortamda dönüşüm zamana göre değişimi	12
Şekil 4.Aktif ve aktivitesini kaybetmiş Mo0.7 V0.21 Nb0.08 katalizörlerin XRD eğrileri	13
Şekil 5.Orjinal katalizör ve yeniden aktifleştirilmiş katalizör aktivitelerinin karşılaştırılması	14
Şekil 6.Farklı R=O ₂ /i-C ₄ H ₁₀ mol oranlarında 573°C da dönüşüm değerleri (katalizör:Mo0.7 V0.21 Nb0.08)	14
Şekil 7.Farklı R değerlerinde, 579°C da seçicilik değerleri (katalizör:Mo0.7 V0.21 Nb0.08)	17
Şekil 8.Farklı R değerlerinde, 573°C da ürün verimi (katalizör: Mo0.7 V0.21 Nb0.08)	17
Şekil 9.Farklı kompozisyonda krom içeren katalizörlerin dönüşüm oranları (T=573°C, R=1.06, Katalözer:0.2g, h ₂ O Ağış hızı: 100 ml/dak.)	18
Şekil 10.Farklı kompozisyonda krom içeren katalizörlerin dönüşüm oranları (T=573°C, R=1.06)	18
Şekil 11.Farklı kompozisyonda krom içeren katalizörlerin ürün verimleri (T=573°C, R=1.06)	19
Şekil 12.Farklı R=O ₂ /i-C ₄ H ₁₀ oranlarında ürün verimi (Katalözer: Cr0.7 V0.21 Nb0.08, T=573°C)	19
Şekil 13.Eterifikasyon deney düzeneği	20
Şekil 14.Amberlyst 15 katalitörünün gözenek dağılım	23
Şekil 15.2M2B'in dönüşüm oranının derişime göre değişimi (T=343K, etanol: 14.3-16.7M)	25
Şekil 16.2M2B ve 2M1B reaksiyon hız değerlerinin karşılaştırılması (Bu çalışma: 2M2B; Gazi Üniversitesindeki çalışma: 2M1B	25
Şekil 17.2M2B-etanol reaksiyon hızının sıcaklığa göre değişimi	29
Şekil 18.2M2B-etanol reaksiyon aktivasyon enerjisinin bulunması	29

ABSTRACT

ÖZET

Bu projede kurşunsuz benzinde oktan yükseltici ve hidrokarbon emisyonlarını azaltıcı etkileri olan oksijenli benzin katkı maddelerinin (MTBE, ETBE, TAAE gibi) üretiminde darboğaz olan iki konuda kinetik çalışmalar yapılmıştır. Birinci alt projede MTBE, ETBE gibi eterlerin üretiminde kullanılan i-bütilen'in katalitik dihidrojenasyon yolu ile üretimi amacıyla Cr, Mo, V, Nb oksitlerinden oluşan üçlü oksit katalizörler hazırlanmış ve bu katalizörlerin seçicilik ve aktiviteleri ölçülmüştür. Elde edilen $\text{Cr}_{0.8}\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.08}$ ve $\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.08}$ oksit katalizörlerinin yüksek seçicilik ve ürün verimi verdiği bulunmuştur. İkinci alt projede ise C₅ i-olefinlerinden 2M2B'in eterifikasyonu ile ilgili reaksiyon hız parametreleri bulunmuştur. Çalışma sonunda FCC benziniçi içinde bulunan C₅ i-olefinlerin doğrudan etanol ile eterifikasyonu sonucu oktan sayısının yükseltilmesi yönünde çalışmaların yönlendirilmesi önerilmiştir.

Kelime Anahtarı: Unleaded gasoline, aromatic hydrocarbon, dehydration, MTBE

Anahtar Kelimeler: Kurşunsuz benzin, eterifikasyon, katalitik dihidrojenasyon, MTBE, TAAE, reaksiyon kinetiği

ABSTRACT

1. Giriş

In this project, kinetic studies were carried out on two limiting factors about the production of oxygenates (MTBE, ETBE, TAME etc.) which were suggested as gasoline octane improving and emission lowering additives. In the first subproject, mixed oxide catalysts which are composed of Cr, V, Mo, Nb oxides, are prepared and tested for the oxidative dehydrogenation of isobutane to isobutylene which is the main reactant in MTBE and ETBE production. It was shown that $\text{Cr}_{0.8}\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.08}$ and $\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.08}$ mixed oxide catalysts gave high selectivity and yield. In the second subproject, rate parameters for the reaction of 2M2B with ethanol were evaluated. As a result of this study it was suggested that further studies should be planned for the direct etherification of C5 i-olefins which are available in the FCC gasoline.

Bu projedeki yanıtlanan iki faktör, benzine eklenen kurşunlu benzinin kalite改善ına neden olmuştur. ABD ile birlikte kurşunlu benzinin önemi devlet kurumları tarafından 1986 yılında 0.4 gram/litreye indirilen kurşun oranı belli bir program çerçevesinde azaltılmak tâmâmına kurşunsuz benzine geçilmesi amaçlanmıştır. Türkiye'de de kurşunsuz benzine geçişin belli bir program çerçevesinde planlanmasının 1995'ten itibaren 1.5 litre/litreden olup standartlarında istenilen teknolojide kullanılmak kurşunsuz benzini için gereklî hazırlıkların yapılması gerekmektedir.

Key Words: Unleaded gasoline; etherification; catalytic dehydrogenation; MTBE; m-TAME; reaction kinetics.

1986 yılında kurşunlu benzinin kurşun oranı 0.4 gram/litreye indirilen kurşunlu benzinin kullanım Avrupadaki birinci seviyesi 1986 yılında 0.4 gram/litreye indirilen kurşun oranı belli bir program çerçevesinde azaltılmak tâmâmına kurşunsuz benzine geçilmesi amaçlanmıştır. Türkiye'de de kurşunsuz benzine geçişin belli bir program çerçevesinde planlanmasının 1995'ten itibaren 1.5 litre/litreden olup standartlarında istenilen teknolojide kullanılmak kurşunsuz benzini için gereklî hazırlıkların yapılması gerekmektedir.

Kurşunsuz benzin üretime paralel olarak benzine eklenen kurşun, hem teknik sayısını yükseltmek hem de çevre üzerindeki zararı azaltmak ve tâmâmına sekilde yeniden formüleşmeye yardımcı olmakta veya kurşunu azaltmak amacıyla son yıllarda genişleden teknolojilerdeki tekniklerin yanı sıra rafinerilerdeki arıtma faaliyetlerinin artırılması gibi, kalite gerekliliklerin yâhiâlik olduğu kadar çevreye ilgili antroponor teknolojilerin artması ve özel yakıtlarım bülşemlerinde öngörülen teknolojilerin geliştirilmesi gibi teknolojik önlemlerin başlıca doğrultuları, teknolojilerin teknik ve ekonomik avantajlarının elde edilmesi ve teknolojilerin teknik ve ekonomik avantajlarının elde edilmesi (1991) tarafından bildirilmiştir. Bu teknolojilerin teknik avantajları, kurşunun hacimde en fazla %1 ve tâmâmında ise %3 ile sınırlı olmalıdır. Bu teknolojilerin birebire close olarak ucuza organik maddelerle zehirlenmemelerde kullanılabilecek yüksek olefin miktarında da arama şartı en fazla 500 ppm olmalıdır.

1.GİRİŞ

Motorlu taşıtların emisyonları hava kirletici maddeler içerisinde önemli bir yer tutar.

Bu kirleticiler içerisinde yer alan yanmamış hidrokarbonlar ve azot oksitleri atmosferde fotokimyasal reaksiyon sonucu ozon oluştururlar ve önemli çevre kirliliği yaratırlar. Atmosferdeki reaktiviteleri dikkate alındığında ozon oluşumuna ve önemli çevre kirliliğine neden olan uçucu hidrokarbonlar içinde C₅, C₆ ve C₇ reaktif olefinlerin önemli bir yer tuttuğu görülür. Bu olefinlerin atmosferdeki reaktivitelerinin alkanlara göre en az bir mertebe daha fazla olduğu literatürde ifade edilmektedir. Egsoz gazları içinde ve benzının buharlaşması ile çevreye atılan hidrokarbonlar arasında özellikle benzen ve diğer bazı aromatik bileşikler ise kansinojen etkileri nedeniyle insan sağlığını tehdit eden maddelerdir.

Bu kirleticilerin yanı sıra benzinin oktan sayısını yükseltmek için eklenen kurşun bileşikleri önemli çevre kirliliğine neden olmaktadır. A.B.D.'de çevre yönetmelikleri ile benzindeki kurşun oranının 1985 yılında galonda 0.5 grama, 1986 yılında 0.1 grama, ve 1990'larda ise sıfır ulaşması sağlanmıştır. Kurşunsuz benzin kullanımı Avrupa'da da gündeme gelmiş 1986 yılında 0.4 gram/litreye indirilen kurşun oranı belli bir program çerçevesinde azaltılarak tümüyle kurşunsuz benzine geçilmesi amaçlanmıştır. Türkiye'de de kurşunsuz benzine geçişin belli bir program çerçevesinde planlanması ve 1985 yılından itibaren Avrupa Topluluğu standartlarında üretilcek motorlu taştılarda kullanılacak kurşunsuz benzin için gerekli hazırlıkların yürütülmesi gerekmektedir.

Kurşunsuz benzin üretimine paralel olarak benzinin kompozisyonunun, hem oktan sayısını yükseltmek hem de çevre kirletici özelliklerini en alt düzeye indirecek şekilde yeniden formülasyonu gündeme gelmiştir. Nitekim hava kirliliğini azaltmak amacıyla son yıllarda gelişmiş ülkelerde çıkarılan yönetmelikler yeni tür yakıtlarla ilgili araştırma faaliyetlerinin artmasına neden olmuş, kalite gereksinimlerine yönelik olduğu kadar çevreyle ilgili endişeler de dikkate alınarak benzin ve dizel yakıtların bileşimlerinde önemli değişikliklere gidilmiştir. Benzının bileşimi için önerilen başlıca değişiklikler, aromatiklerin ve özellikle benzenin toplam miktarının azaltılması ve oksijen içeriğinin artırılmasıdır. Schipper ve diğer araştırmacılar (1991) tarafından bildirildiği gibi, yeni tür kurşunsuz benzinde benzen derişiminin hacimce en fazla %1 ve oksijen içeriğinin ağırlıkça en az %2 olması vurgulanmıştır. Bunlara ilave olarak uçucu organik maddelerde ve özellikle atmosferde reaktivitesi yüksek olefin miktarında da azalmalara gidilmesi önerilmektedir.

Benzinin uçuculuğu Reid Buhar Basıncı (RBB) ile verilir. RBB yakıtın 100°F (37.7°C) daki buhar basıncı olarak tanımlanır. Yeni tür yakıtların üretilmesinde dikkate alınan önemli faktörlerden biri RBB'nin düşürülmüşdür. Smylie ve diğer arkadaşları (1991) RBB'nin düşürülmüşyle, buharlaşma yoluyla ve motorun ilk çalıştığı sırada olan kayıp farda dikkate değer ölçüde azalma sağlanabileceğini bildirmiştir.

~~zobütlenin metanol ve zink içine katılımının yanına eklenmesi~~ Kurşunsuz benzinde benzenin ve diğer aromatiklerin miktarının azaltılması ~~oktan sayısının azalması~~ gibi olumsuz etkilere yol açar. Çevre kirliliğini azaltma yönünde benzin bileşiminde değişiklikler yaparken buna paralel olarak oktan sayısını artırmak amacıyla, bazı oksijenli bileşiklerin benzin katkı maddeleri olarak kullanılması önerilmiştir. Literatürde oksijenli yakıt bileşenlerinin otomotiv emisyonlarının azaltılmasında olumlu etkilerinin olduğu ifade edilmektedir.

Oksijenli yakıt bileşenleri arasında bazı eterler ve alkoller ~~benzin katkı maddesi olarak~~ denenmiştir. Harting v.d. (1993) tarafından benzine metanol eklenmesiyle karışımın RBB içinde bir artış olduğu belirtilmiştir. Bu istenmeyen bir etkidir. Bu eterler arasında MTBE (methyl tertiary butyl ether), ETBE (ethyl tertiary butyl ether), TAME (tertiary amyl ether) benzinin kalitesini yükseltmek amacıyla önerilen başlıca bileşiklerdir. Literatürde benzine %15 MTBE ilavesiyle oksijen içeriğinin %2.7 ye yükseldiği gösterilmiştir ve bu şekilde egzoz gazındaki karbon monoksit ve yanmamış hidrokarbon emisyonlarında dikkate değer azalma gözlemlenmiştir. Benzin katkı maddesi olarak önerilen bu maddelerin oktan değerleri ve yanma ısları Tablo 1 de özetlenmiştir. Görüldüğü gibi bu katkı maddeleri süper kurşunsuz benzine göre yüksek oktan sayısına sahiptirler.

Tablo 1. Benzin katkı maddesi olarak önerilen eterlerin oktan sayıları ve yanma ısları (Ravella, 1993).

	OKTAN SAYISI	YANMA ISI (Btu/GAL)
SÜPER KURŞUNSIZ BENZİN	91-94	125
MTBE	110	109
ETBE	111	117
TAME	105	112

Amerika Birleşik Devletleri'nde 1990 yılında kabul edilen temiz havá yönetmeliğine göre benzinin içindeki oksijen miktarının minimum %2 olması kabul edilmiştir. Bu şartı sağlayabilmek için MTBE'in bir benzin katkı maddesi olarak kullanılmasına

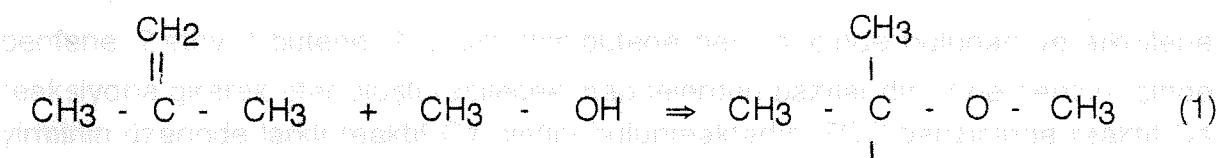
petrol rafinerileri sisteminde zorunlu olarak su ve suyuk zayıf ve tuzlu suyun toplandığı uramımlı arıtma teknolojisi kullanılarak suyun temizlenmesi gerekmektedir.

zatlılaşma devamlılığını koruyan teknolojilerin gelişmesiyle birlikte, izobütilenin kullanımının yaygınlaşması yaygın olarak yürütülmektedir. Özellikle son yıllarda MTBE yerine ETBE üretimi üzerindeki çalışmalar daha fazla yoğunluk kazanmıştır.

Eterlerin üretimi i-olefinler ile alkollerin reaksiyonu sonucu olmaktadır. MTBE ve ETBE'nin üretiminde gerekli tepkime basamakları benzerlik göstermektedir. MTBE, izobütilenin metanol ile asidik reçine katalizörleri üzerinde eterleştirilmesi ile üretilmektedir. (Rehfinger ve Hoffmann, 1990; Gonzales, 1991). Tepkime basamağı denklem (1) de verilmiştir.

veden olur. Bu da i-olefinlerin etilen ve propilen gibi alkenlerle ve

arkadaşları (buten, 2-butin, 2-penten, 2-hexen, 2-hepten) gibi alkenlerle de reaksiyon yapar. Bu da i-olefinlerin etilen ve propilen gibi alkenlerle



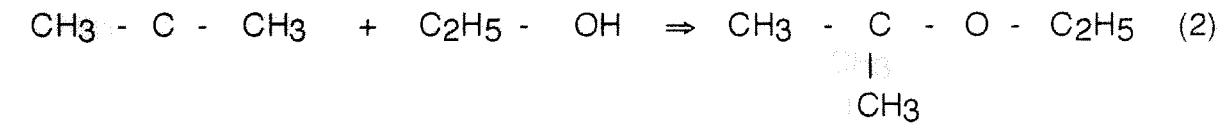
desteklenir. Bu o da izomerizasyonun sonucunda CH₃-CH₂-CH₃ olmaya neden olmaktadır.

İzobütilenin METANOL ile reaksiyonu ise denklem (2) de verilmiştir.

Metanol yerine etanol kullanılırsa ETBE üretilmektedir. Bu sebeple etanolun seviye dosyası da üretime etkili olmaktadır. Sonuç olarak, etanolun seviyesi yükseltilebilir.

İZOBÜTİLEN + METANOL \Rightarrow MTBE
İZOBÜTİLEN + ETANOL \Rightarrow ETBE

İzobütilenin etanol ile reaksiyonunu denklem (2) de verilmiştir.



MTBE ve ETBE arasındaki seçimi etkileyen en önemli faktör bu eterlerin üretiminde kullanılan metanol ve etanolün maliyetidir. Metanol, ticari olarak doğal gazdan üretilenliğinden, doğal gazca zengin ülkeler MTBE üretimine yönelmişlerdir. Diğer taraftan tarıma dayalı ülkelerde fermentasyon yoluyla etanol üreminin yapılması ETBE'nin benzin katkı maddesi olarak kullanımını gündeme getirecektir.

Hartino ve Shapoor (1993) tarafından yapılan bir çalışma da MTBE ve ETBE üretimini önemli ölçüde kısıtlayan faktörlerin başında bugünkü petrol rafinasyon sisteminde izobütilenin üretiminin düşük seviyelerde olmasıdır. Izobütilen üretimi artırmak için bütanın önce izomerizasyon reaktöründe

izobütana dönüştürülmesi daha sonra katalitik dihidrojenasyon ile izobütandan izobütilen elde edilmesi gerekmektedir. Bu dihidrojenasyon basamağı için yeni katalizörler geliştirilmesi yönünde çalışmalar devam etmektedir.

1993 yılında yapılan *Chemical Reactor Technology for Environmental Energy* başlıklı Son yıllarda benzin kompozisyonunun yeniden formülasyonu yönünde yürütülen çalışmalarla FCC benzininde %25-%40 oranında bulunan C₅, C₆, ve C₇ reaktif olefinlerinin de metanol veya etanol ile reaksiyona sokularak eterlerin oluşturulabileceği ve böylece hem benzinin içindeki oksijen yüzdesinin artırılacağı, oktan sayısının yükseltilileceği, hem de bu yolla atmosferde ozon oluşumuna neden olan reaktif olefin emisyonunun azaltılabileceği önerilmiştir. (Pascarella ve arkadaşları, 1993). Reaktif C₅ olefinleri içinde izoamilen (2-2-butene) 2-methyl 2 pentene, 2 ethyl 1 butene, 2, 3 dimethyl butene benzin içinde bulunan ve alkollerle reaksiyona girerek eter oluşturabilecek maddelerden bazılarıdır. Yine benzin içinde yirminin üzerinde farklı reaktif C₇ olefini bulunmaktadır. FCC benzininde reaktif C₅ olefinlerinin %10'un üzerinde olduğu reaktif C₆ olefinlerinin %9-10 dolayında olduğu, reaktif C₇ olefinlerinin ise %5 dolayında olduğu literatürde belirtilmiştir. Benzin rafinasyon prosesindeki işletme şartlarının farklılıklarına göre bu oranlar daha da artabilmektedir. Bu durumda benzin içindeki bu olefinlerin eterifikasyonu çevre dostu benzin üretiminde çok cazip bir seçenek olarak gündeme gelmektedir. Örneğin "2 methyl 2butene" in metanol ve etanol ile reaksiyonu ile farklı eterler oluşturulabilir. (Zhang ve Datto, 1995; Xu ve Hoffman, 1995).

Sular basincının dahi fırçalılarca etkili sayısının da daha fazla TAME üretimini ETBEyi de MTBE yanında kullanmakta. TAME üretiminde son yıllarda yayınlanmış bazı çalışmalar da reaksiyon ekranı üzerindeki değişimlerin etkisiyle Tame ve Davis (1989) tarafından 1988 tarihinde TAME'yi etanol ve etanolda şu şekilde yazmışlardır:

$$\text{CH}_3 - \underset{\substack{\text{H} \\ |}}{\text{C}} = \underset{\substack{\text{H}}}{{\text{C}}} - \text{CH}_3 + \text{CH}_3 - \underset{\substack{\text{O} \\ |}}{\text{C}} \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 - \underset{\substack{\text{O} \\ |}}{\text{C}} - \underset{\substack{\text{H} \\ |}}{\text{C}} - \text{CH}_3 \quad (3)$$

Son yıllarda TAME ve diğer alkil eterler hem suyuńa ve gazlı zenginliklere sahip CH₃. Benzin içindeki C₅, C₆ ve C₇ reaktif olefinlerin reaksiyonu sonucunda benzinkin doğrudan etrileşmesini kontrol eden etkenin gündege işlemi olup (Pascarella, 1993), C₅, C₆ ve C₇ olefinlerin etanol ve etanolda etkili olmalarının çalışma çok sunulmuştur (Zhang, 1995; Xu, 1995).

1.1. MTBE, ETBE ve TAME Üretimine Yönelik Kinetik Çalışmalar

TAME (t-amil metil eter) ve ETBE (2-metil 2-butil eter) gibi alkil eterlerin MTBE üretimine yönelik olarak özellikle son on yıl içinde literatürde önemli sayıda çalışma bulunmaktadır. (Subramaniam ve Bhatia, 1987; Rehfinger ve Hoffman, 1990; Harting ve Shannon, 1993; Gonzales, 1991; Ravella, 1993; Shipper ve arkadaşları, 1993; Xu, Zheng ve Zheng, 1995). Etanol maliyetindeki düşüş ve ETBE'nin buharlaşma ısısının daha büyük ve sudaki çözünürlüğünün de daha etkili olduğunu gösteren çalışmaların da yapılmıştır (Xu ve Hoffman, 1995).

düşük olması gibi avantajları da dikkate alınarak ETBE üretimine yönelik kinetik çalışmalar özellikle son yıllarda hız kazanmıştır. (Tau ve Davis, 1989; Çersu, 1995). 1993 yılında yapılan Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products NATO Bilimsel Toplantısı'nda da çevre dostu benzin formulasyonu konusu ağırlıklı olarak ele alınmış ve çeşitli öneriler ortaya çıkmıştır.

Tejero ve arkadaşları (1996) tarafından MTBE sentezi konusundaki kinetik çalışmaların geniş bir değerlendirmesi yapılmıştır. Bu konudaki ilk yayınlardan birisinde Anciollitti (1998) izobütilen/metanol oranının 1.7 den küçük olması durumunda reaksiyon hızının metanol cinsinden sıfırıncı mertebeden, izobütilen tarafından ise birinci mertebeden olduğunu göstermişlerdir. Son yıllarda Penneman ve Beenackers (1995) ihm v.d. (1996), bu reaksiyonla ilgili kinetik veriler rapor etmişlerdir. Bu çalışmalarda reaksiyon mekanizması için çelişen sonuçlar rapor edilmektedir. Reaksiyon sırasında alkollerin katalizör üzerinde kuvvetli şekilde adsorplandığı bilinmektedir. Ancak olefinlerin de adsorplanarak Langmuir-Hinshelwood türü bir mekanizmanın geçerli olduğu yoksa olefinlerin akışkan fazdan doğrudan reaksiyona girdiği (Rideal-Eley) konusunda farklı görüşler vardır. Ayrıca olefin ve alkollerin çok farklı polaritelerinin olması denge hesaplarında konsantrasyon yerine aktivitelerin kullanımını zorunlu hale getirmektedir (Zhang ve Datta, 1995; Oost ve Hoffman, 1996).

Buhar basıncının daha düşük olması ve oktan sayısının da daha yüksek olması ETBE'yi de MTBE yanında cazip kılmaktadır. ETBE konusunda son yıllarda yayınlanmış bazı çalışmalarda reaksiyon kinetiği ile ilgili bilgiler rapor edilmiştir (Tau ve Davis, 1989; Iborra v.d., 1992; Jensen ve Datta, 1995; Fite v.d., 1994; Çersu, 1995).

Son yıllarda TAME ve diğer yüksek eterler önem kazanmış ve bazı çalışmalar başlamıştır. Benzin içindeki C₅, C₆ ve C₇ reaktif olefinlerinin alkollerle reaksiyonu sonucu benzinin doğrudan eterifikasyonu konusu ise son yıllarda gündeme gelmiş olup (Pescarollo, 1993), C₅, C₆ ve C₇ olefinlerinin eterifikasyonu ile ilgili literatürde bulunan çalışmalar çok sınırlı sayıdadır (Zhang, ve Datta, 1995).

TAME (t-amil metil eter) ve TAEE (t-amil etil eter) C₅ olefinlerinin metil alkol ve etil alkol ile reaksiyonu sonucu oluşturulabilecek eterleredir. Bu eterler de yüksek oktan sayıları ile çok cazip benzin katkı maddeleri olarak dikkati çekmektedir. Rikho ve Krause (1995) Rikho v.d. (1997), Wen ve W. (1994) ve Sola v.d. (1997) tarafından yüksek eterlerin kinetik ve termodinamiğine yönelik bazı sonuçlar rapor edilmiştir. Benzin içinde %10'un üzerinde C₅ reaktif izoolefinler (2-metil-2-butene,

düşük olması gibi avantajları da dikkate alınarak ETBE üretimine yönelik kinetik çalışmalar özellikle son yıllarda hız kazanmıştır. (Tau ve Davis, 1989; Çersu, 1995). 1993 yılında yapılan Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products NATO Bilimsel Toplantısı'nda da çevre dostu benzin formulasyonu konusu ağırlıklı olarak ele alınmış ve çeşitli öneriler ortaya çıkmıştır.

Tejero ve arkadaşları (1996) tarafından MTBE sentezi konusundaki kinetik çalışmaların geniş bir değerlendirmesi yapılmıştır. Bu konudaki ilk yayınlardan birisinde Anciollitti (1998) izobütilen/metanol oranının 1.7 den küçük olması durumunda reaksiyon hızının metanol cinsinden sıfırıncı mertebeden, izobütilen tarafından ise birinci mertebeden olduğunu göstermişlerdir. Son yıllarda Penneman ve Beenackers (1995) ihm v.d. (1996), bu reaksiyonla ilgili kinetik veriler rapor etmişlerdir. Bu çalışmalarda reaksiyon mekanizması için çelişen sonuçlar rapor edilmektedir. Reaksiyon sırasında alkollerin katalizör üzerinde kuvvetli şekilde adsorplandığı bilinmektedir. Ancak olefinlerin de adsorplanarak Langmuir-Hinshelwood türü bir mekanizmanın mı geçerli olduğu yoksa olefinlerin akışkan fazdan doğrudan reaksiyona mı girdiği (Rideal-Eley) konusunda farklı görüşler vardır. Ayrıca olefin ve alkollerin çok farklı polaritelerinin olması denge hesaplarında konsantrasyon yerine aktivitelerin kullanımını zorunlu hale getirmektedir (Zhang ve Datta, 1995; Oost ve Hoffman, 1996).

Buhar basıncının daha düşük olması ve oktan sayısının da daha yüksek olması ETBE'yi de MTBE yanında cazip kılmaktadır. ETBE konusunda son yıllarda yayınlanmış bazı çalışmalarda reaksiyon kinetiği ile ilgili bilgiler rapor edilmiştir (Tau ve Davis, 1989; Iborra v.d., 1992; Jensen ve Datta, 1995; Fite v.d., 1994; Çersu, 1995).

Son yıllarda TAME ve diğer yüksek eterler önem kazanmış ve bazı çalışmalar başlamıştır. Benzin içindeki C₅, C₆ ve C₇ reaktif olefinlerinin alkollerle reaksiyonu sonucu benzinin doğrudan eterifikasyonu konusu ise son yıllarda gündeme gelmiş olup (Pescarollo, 1993), C₅, C₆ ve C₇ olefinlerinin eterifikasyonu ile ilgili literatürde bulunan çalışmalar çok sınırlı sayıdadır (Zhang, ve Datta, 1995).

TAME (t-amil metil eter) ve TAEE (t-amil etil eter) C₅ olefinlerinin metil alkol ve etil alkol ile reaksiyonu sonucu oluşturulabilecek eterleredir. Bu eterler de yüksek oktan sayıları ile çok cazip benzin katkı maddeleri olarak dikkat çekmektedir. Rikho ve Krause (1995) Rikho v.d. (1997), Wen ve W. (1994) ve Sola v.d. (1997) tarafından yüksek eterlerin kinetik ve termodinamiğine yönelik bazı sonuçlar rapor edilmiştir. Benzin içinde %10'un üzerinde C₅ reaktif izoolefinler (2-metil-2-butene,

2M2B; ve 2-metil-1-butene, 2M1B) bulunmaktadır. Bu nedenle özellikle bu olefinlerin etanol ve metanole karşı reaktivitelerinin etrafı olarak etüd edilmesi gerekmektedir. Bu olefinlerin özellikle etanol ile reaksiyon kinetiğinin incelendiği çalışmaların yetersiz olduğu literatür araştırması sonunda tesbit edilmiştir. Bu konunun etrafı şekilde incelenmesi pratik uygulama bakımından da önem taşımaktadır.

1.2. İzobütan Dihidrojenasyonu

MTBE, ETBE gibi benzin katkı maddesi olarak en çok kullanılan eterlerin üretiminde gerekli i-butilen bugünkü rafineri teknolojisinde yeterli oranda elde edilmemektedir. i-butilen üretimi için i-bütan dihidrojenasyonu önemli bir basamaktır. Bu basamak MTBE ve ETBE üretiminde sınırlayıcı basamak olarak kabul edilmektedir. İ-bütan dihidrojenasyonunda önemli olan etken doğrudan dihidrojenasyon reaksiyonunun denge sınırlamasının olmasıdır. Bu nedenle dönüşümü artırabilmek için ürünlerin sistemden sürekli olarak ayrılacağı yeni reaktörler üzerinde çalışılmaktadır. Matsuda v.d. (1993) ve Ioannides ve Gavalas (1993) bu reaksiyon için membran reaktör önermektedirler. Bu sistemde oluşan hidrojenin sürekli olarak ayrılması ve denge sınırlamasından uzaklaşma düşünülmektedir. Ancak uygun katalitik membranların üzerindeki çalışmalar halen devam etmektedir. Bu reaktörlerin kullanımının bir sınırlaması kapasitelerinin düşük olmasıdır.

Denge dönüşümünden uzaklaşarak düşük sıcaklıkta dihidrojenasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesinin bir yolu da sisteme oksijen ekleyerek katalitik kısmi oksidasyon ile olefin üretmektir.

katalizör



Bu durumda hidrokarbonun kısmen yanarak CO₂ ve H₂O oluşturulması beklenir. Bu da seçiciliğin düşmesine neden olmaktadır. Önemli olan yüksek seçicilikte yüksek dönüşüm verebilen katalizörü bulabilmektir.

Chaar v.d. (1987), Nguyen ve Kung (1990), Takita v.d. (1993) tarafından yapılan çalışmalarında butan, propan ve etanın oksidatif dihidrojenasyonunda vanadyum oksit, magnezyum oksit ve metal pirofosfat katalizörlerinin yüksek aktivite gösterilmiştir.

Vanadyum-Molibden-Niobyum üçlü oksit katalizörün etanın oksidatif dihidrojenasyonunda etkin olduğu ve yüksek seçicilik gösterdiği konusunda Thorsteinson v.d. (1978), Desponds v.d. (1993) ve İlhan ve Doğu (1995) tarafından deneysel sonuçlar rapor edilmiştir.

Ayrıca krom oksit katalizörün de dihidrojenasyon reaksiyonlarında aktivite gösterdiği bilinmektedir. Bu çalışmada üçlü oksit katalizörlerin (Vanadyum, Molibden, Niobyum ve Krom oksitlerinden oluşan) i-bütan dihidrojenasyonundaki etkinliklerinin araştırılması planlanmıştır.

1.3. Projenin Amacı

Çevre dostu benzin üretimi çok kapsamlı bir araştırma alanı olup önceki bölümlerde de açıklandığı gibi bu konunun muhtelif yönleri son yıllarda çok sayıda araştırmanın konusu olmuştur. Bu projede, konunun az çalışılmış iki yönü iki alt proje kapsamında etüd edilmiştir.

ALT PROJE 1: İ-Bütanın Katalitik Dihidrojenasyonu

Bu alt proje kapsamında, MTBE ve ETBE üretiminde sınırlayıcı madde olan i-bütilen üretimi için i-butanın oksidatif dihidrojenasyonu etüd edilmiştir. Bu amaçlar muhtelif oksit katalizörlerin etkinliklerinin araştırılması, seçicilik ve aktivitelerinin tesbiti üzerinde kinetik çalışmalar planlanmıştır. Bu alt projenin esas amacı bu reaksiyon için uygun bir katalizörün bulunması ve bu katalizör ile kinetik veri elde edilmesidir.

ALT PROJE 2: C₅-Reaktif Olefinlerin Eterifikasyonu

Önceki bölümlerde de açıklandığı gibi benzin içinde önemli miktarda bulunan C₅ reaktif olefinler (2M2B ve 2M1B) etanol ile reaksiyona girerek TAEE gibi yüksek oktan sayısı olan eterlerin üretilmesi mümkündür. Bu alt projede esas amaç bu reaksiyonun (2M2B ile etanol) kinetiğinin etüd edilmesidir.

1.4. Beklenen Yararlar ve Sonuçların Uygulmaya Aktarımı

Ülkemizin Avrupa Topluluğu ile imzalamış olduğu Gümrük Birliği anlaşması çerçevesinde ülkemizde üretilen motorlu taşıtların Avrupa Topluluğu standartlarında olmaları ve buna göre tasarlanması, ve bu taştlardan uçucu hidrokarbon, karbonmonoksit emisyonlarının Avrupa Topluluğu standartlarına uyması gerekektir. Bu kapsamında kurşunsuz benzin üretiminde benzin bileşiminin yeniden formülasyonu önem taşımaktadır. Benzin içindeki benzen yüzdesinin %1 mertebesine indirilmesi uçucu reaktif olefinlerin yüzdelerinin düşürülmesi, bunların

yanısına benzinin oktan sayısının yükseltilmesi gerekmektedir. Bu amaçla ülkemizde de MTBE, ETBE gibi benzin katkı maddelerinin üretimi gündeme gelmiştir. Bu konuya Çevre Bakanlığı'ncı da önem verilmekte ve benzin kalitesini iyileştiren alternatif katkı maddelerinin (MTBE ve ETBE) Türkiye'de üretim imkanlarının araştırılması tavsiye edilmektedir. ETBE ve MTBE kurşunsuz benzin üretiminde hem benzin oktan sayısını yükseltici, hem de egzos emisyonunu azaltıcı etkilerden dolayı büyük önemi olan katkı maddeleridir ve bazı batı ülkelerinde benzine %15-20 mertebesinde eklenmeleri yönünde çalışmalar sürdürülmektedir. Bu maddelerden ETBE'nin üretiminin ülkemiz açısından daha ekonomik olacağı düşünülmektedir. Bu bakımdan yürütülen çalışmaların sonucunda, kurşunsuz benzine geçme çalışması yapan ülkemizde önemli bir bilgi birikimi oluşması sağlanmıştır.

ETBE, MTBE üretiminde bugünkü teknolojide yeterli miktarda üretilmemesi nedeniyle sınırlayıcı faktör olan i-bütelenin, i-bütan'dan katalitik dihidrojenasyon yoluyla üretimi bu proje kapsamında yürütülen iki alt projeden biridir. Bu alt projede elde edilen sonuçlar bu amaçla kullanılacak katalizörün geliştirilmesi ve petrol rafinasyon sisteminde kullanılacak reaktörün tasarıımı için gerekli kinetik verilerin elde edilmesi açısından önem taşımaktadır.

İkinci alt projede ise FCC benzini içindeki mevcut reaktif olefinlerin eterifikasyonu ve böylece benzinin oktan sıvısı yükseltilirken egzos hidrokarbon emisyonlarının azaltılması amaçlanmıştır. Önümüzdeki yıllarda petrol rafinasyon teknolojisinde bu yönde önemli değişiklikler yapılması yönünde batı ülkelerinde yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Ülkemizin de bunun dışında kalması düşünülemez. Proje süresince elde edilen sonuçlar ilgili kuruluşlara (PETKİM- TÜPRAŞ, ÇEVRE BAKANLIĞI, vb.) duyurulacak ve bu teknolojinin Türkiye'de uygulanması için gerekli alt yapının hazırlanmasına çalışılacaktır.

Tablo 2: Nefuzlucu sudanlı projelerin genel özetleri

2. PROJEDEKİ GELİŞME VE SONUÇLAR

2.1.Alt Proje: i-Bütanın Katalitik Dihidrojenasyonu

Bu alt proje kısmen ODTÜ'de doktora çalışması yapan Dr.Selda Önen'in doktora çalışmasının kapsamı içinde yürütülmüştür. Doktora sonrasında da bazı çalışmalar devam edilmiştir.

Amaç ETBE, MTBE gibi yüksek oktanlı benzin katkı maddelerinin üretiminde kullanılan i-butilen'in, i-butan'ın katalitik dihidrojenasyonu ile elde edebilmekdir. Bu projede Vanadyum, Molibden, Niobiyum ve Krom oksitlerinden hazırlanan katalizörlerinci-butan dihidrojenasyonundaki aktivite ve seçicilikleri diferansiyel bir reaktörde etüt edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 400°C-600°C, reaktör girişinde gaz kompozisyonu (i-butan/oksijen oranı) gibi parametrelerin etkileri incelenmiş, Mo, V, Nb oksitlerinden hazırlanan bir katalizörün %80 seçicilik ve %60'ın üzerinde verim (yield) verdiği gözlenmiştir.

Reaksiyon aşağıdaki şekilde yazılabılır.

$$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + 1/2\text{O}_2 \Rightarrow \text{CH}_3 - \text{C} = \text{O} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

İşte edileninin yanısıra, i-butanın bu reaksiyonun sağlayacağı bir başka örnek de şudur:

$$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + 1/2\text{O}_2 \Rightarrow \text{CH}_3 - \text{C} = \text{O} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Bu arada tam yanma sonucu CO_2 ve H_2O da oluşmaktadır.

2.1.1.Deneysel Çalışmalar

Deneysel kinetik verilerin elde edildiği sistemde U-tipi bir diferansiyel reaktör bulunmaktadır. Reaktör kuartz camdan yapılmıştır (Önen, 1997). Katalizör U-tipi reaktörün alt kısmına yerleştirilmekte ve iki taraftan kuartz-yön ile desteklenmektedir. Reaktör bir tüp fırın içine yerleştirilmiş olup sıcaklık kontrol cihazı ile istenilen değerde tutulmaktadır. Sıcaklık sapmaları $\pm 1^\circ\text{C}$ dan azdır. İzobütan oksijen ve helyum gazları akış kontrol vanalarından geçtikten sonra istenilen oranlarda karıştırılmakta ve bir üç yönlü vana ile reaktöre verilmektedir. Reaktör çıkıştı doğrudan bir gaz kromatografına (Varian Aeograph 1400) bağlanmıştır. TCD detektörü kullanılarak ve Porapak Q ile Moleküler Elek 5A kolonları paralel olarak kullanılarak reaksiyon ürünlerinin tam analizini yapmak mümkün olabilmiştir. Analiz yönteminin detayları Önen (1997) tarafından verilmiştir. Analiz sırasında her iki kolonla peş peşe ve ayrı ayrı analizler yapılmış, analiz sonuçları birleştirilerek, C_4H_{10} , C_4H_8 , CO , CO_2 ve O_2 miktarları belirlenmiştir. Analizde kullanılan deney şartları Tablo 2 de özetlenmiştir.

Tablo 2. Analizlerde kullanılan gaz-kromatograf detektör ve kolon işleme şartları

Kolonlar	
Poropak Q	3 m, 1/8" çapında
Moleküler Elek 5A	2.6 m, 1/8" çapında
kolon sıcaklığı	140°C
Taşıyıcı Gaz Hızı (Helyum)	37.5 cm ³ /min
Detektör sıcaklığı	180°C

2.1.2. Katalizör Hazırlanması

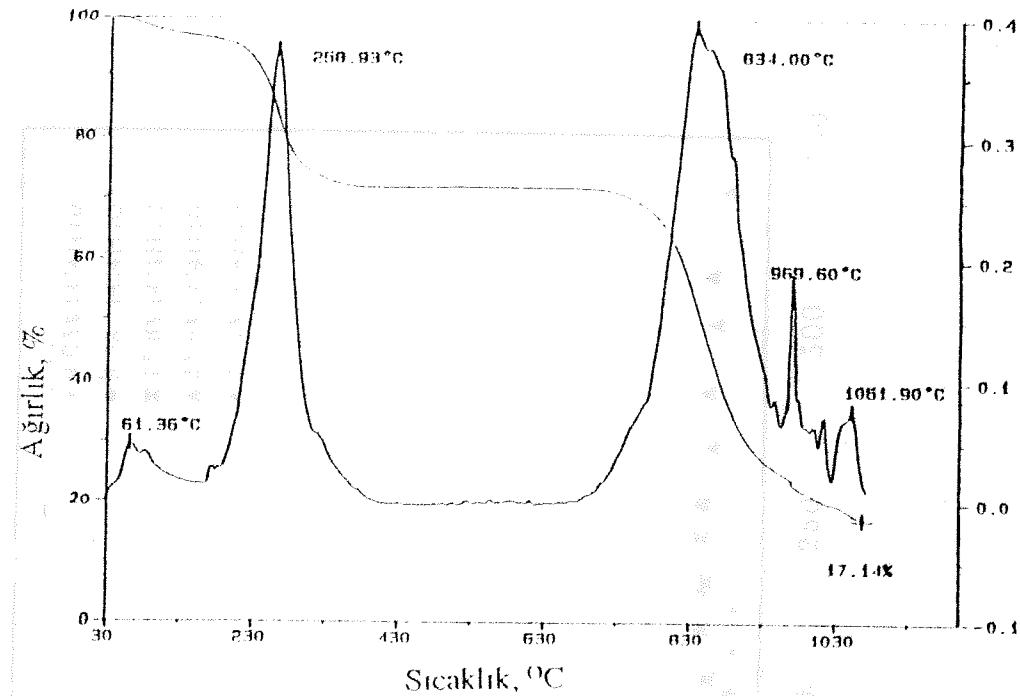
Bu çalışmada kullanılan katalizörler daha önce İlhan ve Doğu (1995) tarafından detayları verilen yöntemle hazırlanmıştır. Katalizör kompozisyonu kadar, hazırlama sırasındaki kurutma hızı, kalsinasyon sıcaklığı gibi parametreler de önem taşımaktadır. Katalizör hazırlanmasında molibden, vanadyum niobyum ve krom bileşiklerinden (suda çözünen tuzları) yararlanılmıştır. Bu amaçla "ammonium paramolybdate", "ammonium m-vanadate", "niobium oxalate" ve "chromium oxide (VI)" kullanılmıştır. Hazırlanacak katalizörün önceden belirlenen kompozisyonunu elde edebilmek için diyonize su içinde bu bileşiklerin çözeltileri hazırlanmış, 88°C de istenilen oranda karışım sağlanmış ve karıştırarak yavaş yavaş kristalleme ve daha sonra da suyu uçurularak kurutma sağlanmıştır. Bu kurutma işlemi altı saat sürmüştür. Daha sonra etüvde 120°C de 16 saatlik bir kurutma işlemi sürdürülmüştür. Kurutulan katalizörün TGA eğrisinden kalsinasyon sıcaklığı belirlenmiştir. Bu şekilde hazırlanan ilk katalizör Mo0.7 V0.21 Nb0.08 katalizöründür. Bu katalizörün TGA eğrisi Şekil 1'de verilmiştir. Bu eğri 258°C ve 834°C da iki değişim göstermektedir. Katalizörün 4000°C-6000°C aralığında kararlı olduğu dikkate alınarak kalsinasyon 590°C da 4 saat süre ile yürütülmüştür.

Kromlu katalizörlerin TGA eğrileri ise 290°C ve 488°C da iki değişim göstermektedir (Şekil 2). Kromlu katalizörler 590°C'da kalsine edilerek farklı katalizörler elde edilmiştir.

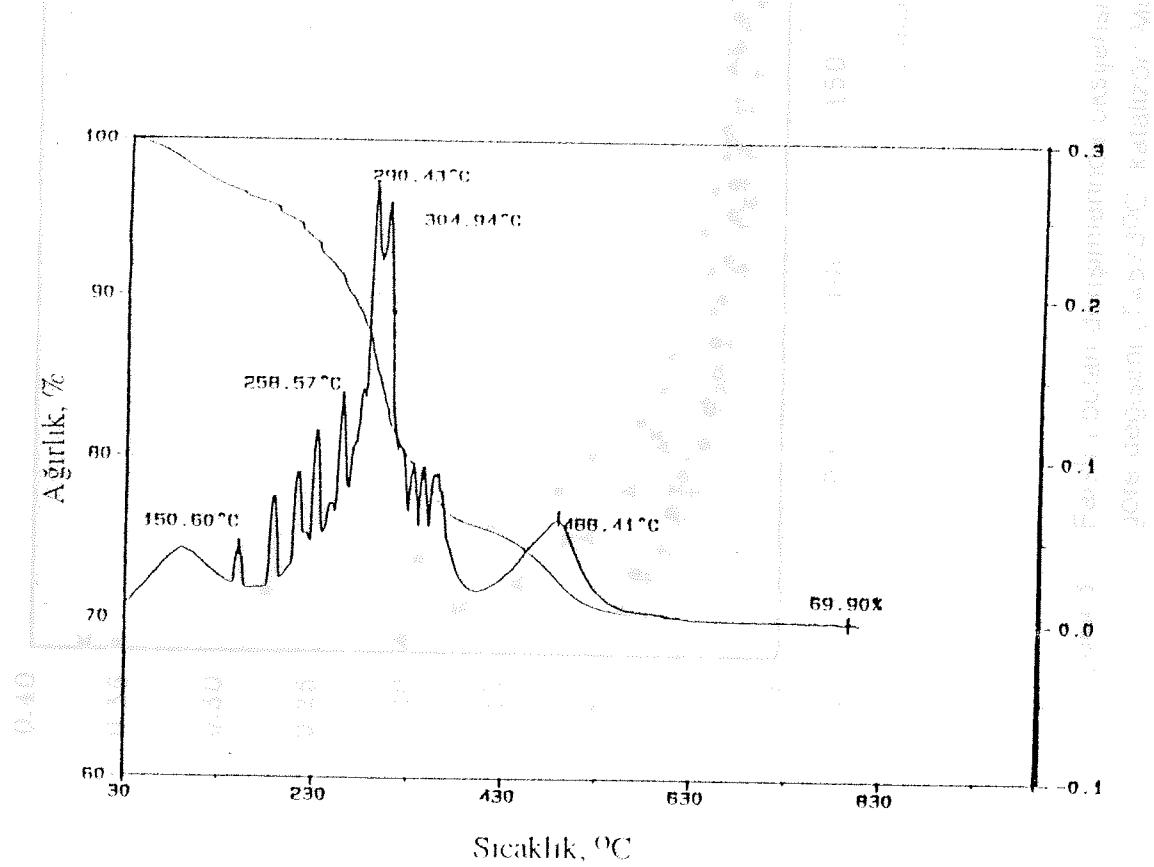
2.1.3. Katalizör Karakterizasyonu

Katalizörlerin BET yüzey alanları ölçülmüş ayrıca XRD spektrumları ölçülmüştür. Mo0.7 V0.21 Nb0.08 katalizörünün yüzey alanı çok düşüktür ($1.3 \text{ m}^2/\text{g}$). Kromlu katalizörlerin yüzey alanları Tablo 3'de verilmiştir. BET Yüzey alanları ASAP 2000 Micrometrics cihazı ile ölçülmüştür.

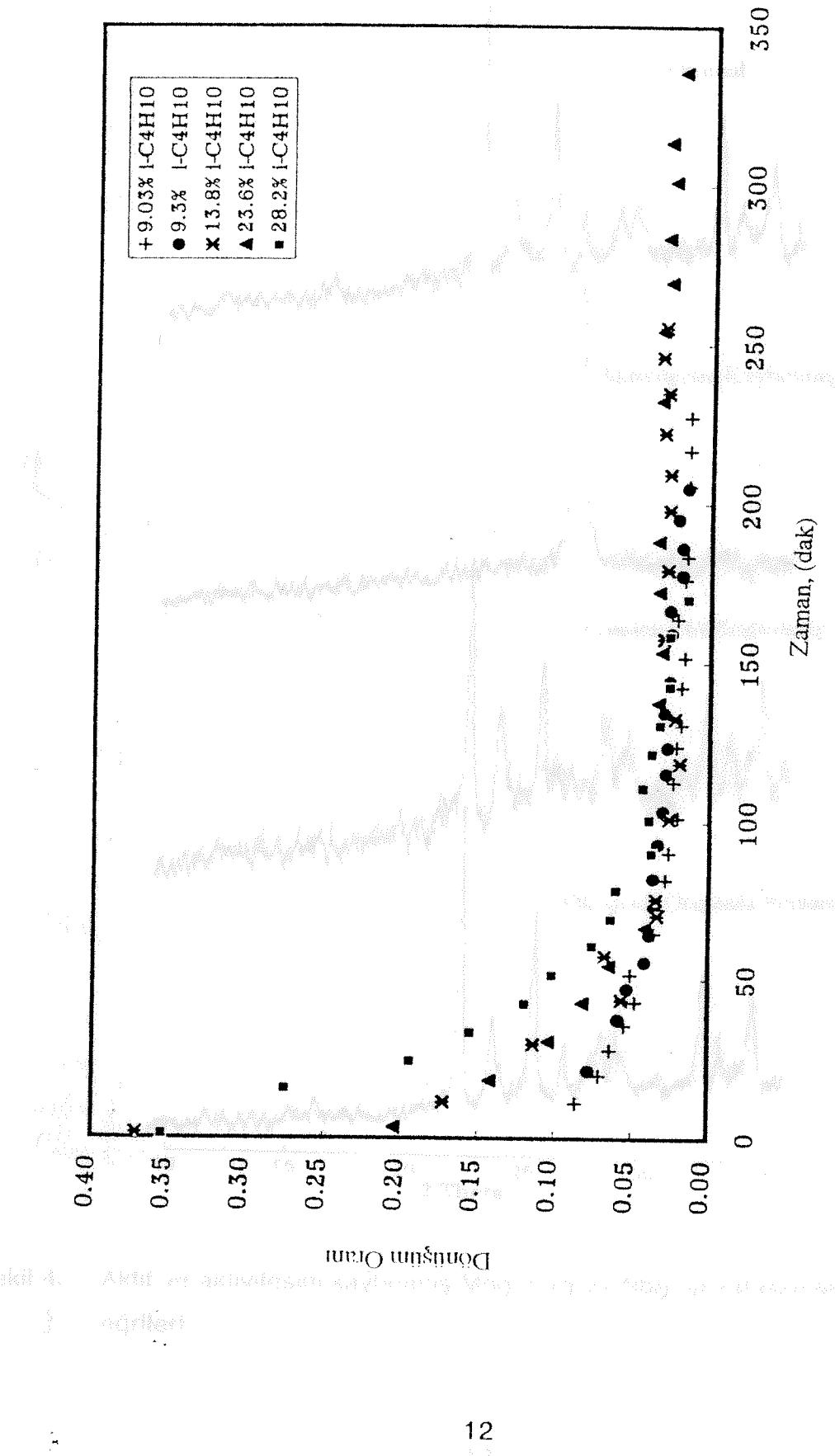
Şekil 2. Mo0.7 V0.21 Nb0.08 katalizörünün TGA eğrisi



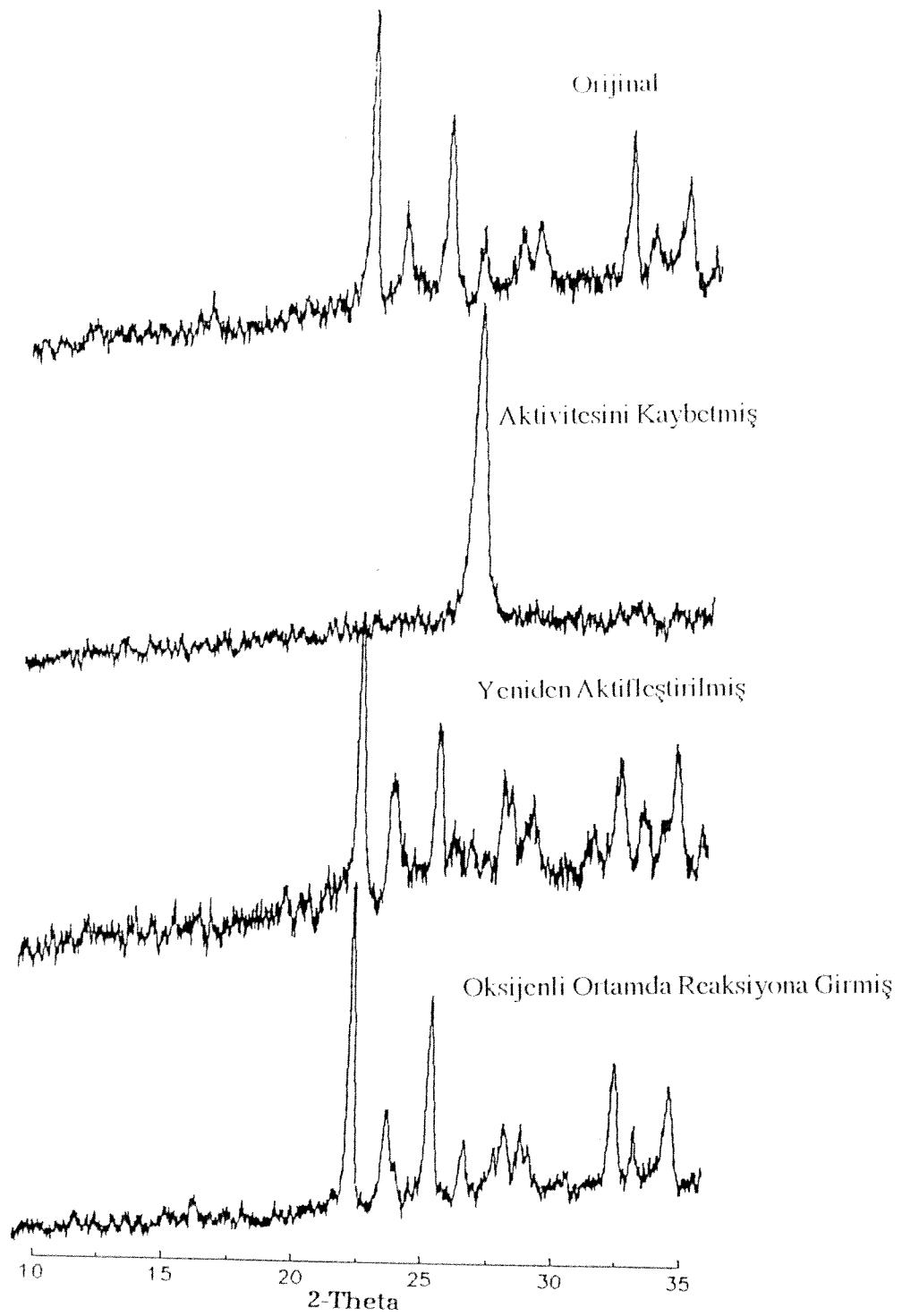
Şekil 1. $\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.08}$ katalizörünün TGA eğrisi



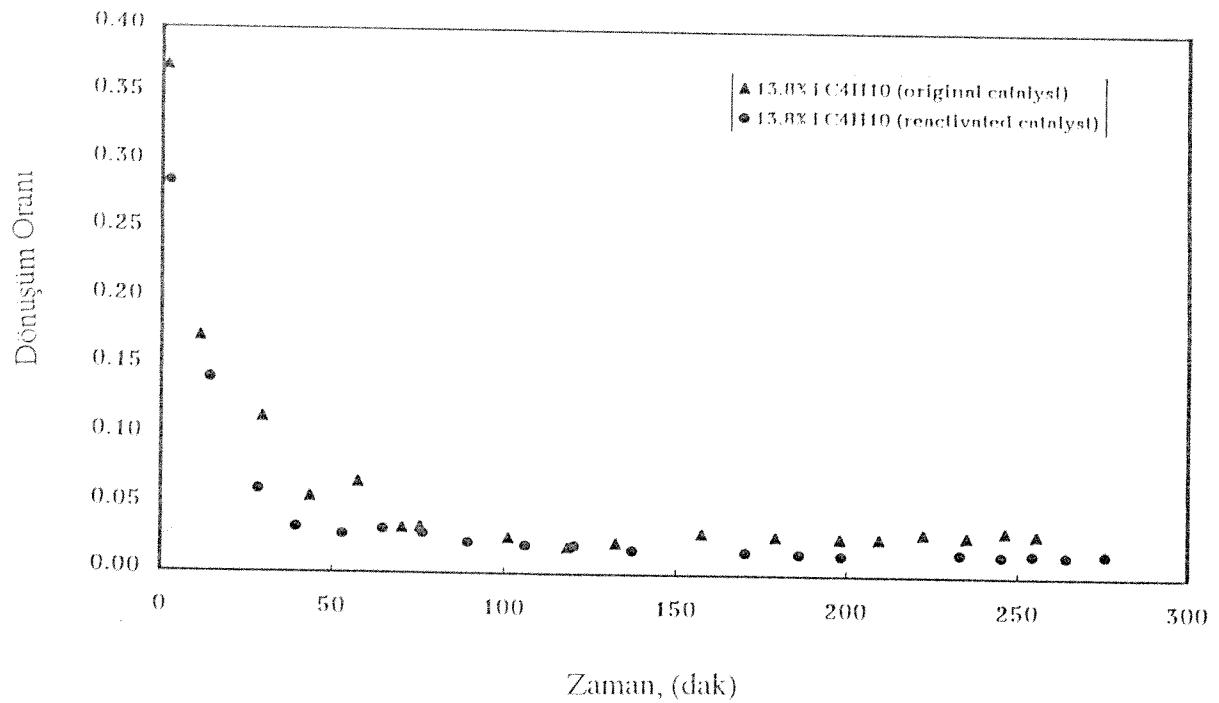
Şekil 2. $\text{Cr}_{0.7}\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.08}$ katalizörünün TGA eğrisi



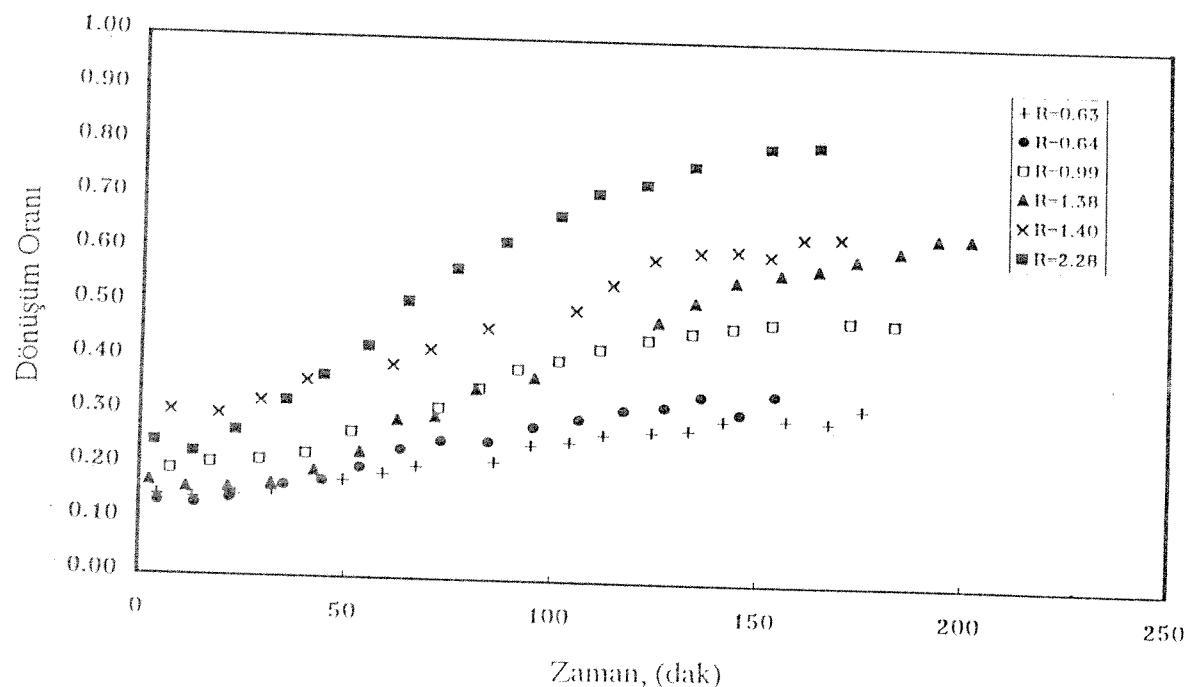
Şekil 3. Farklı i-bütan derişimlerinde oksijensiz ortamda dönüşümüne zamanla göre değişimi ($T=573^{\circ}\text{C}$; katalizör: MnO_2 V0.21 Nb0.08)



Şekil 4. Aktif ve aktivitesini kaybetmiş $\text{Mo}_{0.7} \text{V}_{0.21} \text{Nb}_{0.08}$ katalizörlerinin XRD eğrileri



Şekil 5. Orijinal katalizör ve yeniden aktifleştirilmiş katalizör aktivitelerinin karşılaştırılması (katalizör: Mo_{0.7} V_{0.21} Nb_{0.08})



Şekil 6. Farklı R=O₂/i-C₄H₁₀ mol oranlarında dönüşüm değerleri (T=573°C; katalizör: Mo_{0.7} V_{0.21} Nb_{0.08})

Tablo 3.Kromlu katalizörlerin BET yüzey alanları

Katalizör	BET alanı (m ² /g)
Cr0.7 V0.21 Nb0.08	15.21
Cr0.5 V0.21 Nb0.08	15.13
Cr0.8 V0.21 Nb0.08	18.51
Cr1.0 V0.21 Nb0.08	20.32

2.1.4.Oksijensiz Ortamda Mo0.7 V0.21 Nb0.08 Katalizörü ile Elde Edilen Sonuçlar

Oksijensiz ortamda izobütan-helyum karışımılarıyla farklı i-bütan derişimlerinde dihidrojenasyon deneyleri yürütülmüştür. Bu deneylerde 0.2 g. katalizör kullanılmıştır. Her deneyden önce sistem He gazı geçirilerek temizlenmiştir. (3 saat) ve reaksiyon sıcaklığına ıstırılmıştır. (573°C). Oksijensiz yürütülen bu deneylerde CO₂ ve CO oluşumu yoktur. İ-bütanın i-bütilen'e dönüşümünün seçiciliği birdir. Farklı i-bütan derişimleriyle yürütülen deney sonuçları Şekil 3'de sunulmuştur. Görüldüğü gibi i-bütan derişiminin artışı dönüşüm oranında da artışa neden olmaktadır. Bu da reaksiyon mertebesinin birden büyük olduğunu göstermektedir. Oksijensiz deneylerde katalizör hızlı bir şekilde aktivitesini kaybetmektedir. Örneğin %28.2 i-bütan ile yürütülen deneyde 200 dakika içinde dönüşüm oranı 0.35 den 0.002'ye düşmüştür. Oksijensiz ortamda katalizör aktivitesini kaybederken yapısında da önemli değişiklikler olmaktadır. Orijinal ve diaktive olmuş katalizörlerin XRD eğrileri Şekil 4 de sunulmuştur. Aktivitesini kaybeden katalizör 590°C'da 4 saat süre ile oksijen ortamında yeniden kalsına edilince aktivitesini geri kazandığı tespit edilmiştir. (Şekil 5). Yeniden aktifleştirilen katalizörün XRD eğrisi de orijinal katalizörün XRD eğrisine çok benzerdir. Bu sonuçlar oksijensiz ortamda yürütülen dihidrojenasyon reaksiyonunda katalizörün yapısı içindeki oksijenin kullanıldığını ve katalizörün yapısının değiştğini göstermektedir. Katalizörün XRD eğrisinde 20=22.2, 23.48 ve 25.09 da gözlenen piklerin aktif üçlü oksit fazına ait olduğu ve diaktivasyon sonucu bu fazın bozunduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç Doğu ile İlhan (1995) tarafından etanın dihidrojenasyonunda elde edilen sonuçlarla da tutarlıdır.

Tablo 3.Kromlu katalizörlerin BET yüzey alanları

Katalizör	BET alanı (m^2/g)
Cr0.7 V0.21 Nb0.08	15.21
Cr0.5 V0.21 Nb0.08	15.13
Cr0.8 V0.21 Nb0.08	18.51
Cr1.0 V0.21 Nb0.08	20.32

2.1.4.Oksijensiz Ortamda $Mo_{0.7} V_{0.21} Nb_{0.08}$ Katalizörü ile Elde Edilen Sonuçlar

Oksijensiz ortamda izobütan-helyum karışımıyla farklı i-bütan derişimlerinde dihidrojenasyon deneyleri yürütülmüştür. Bu deneylerde 0.2 g. katalizör kullanılmıştır. Her deneyden önce sistem He gazı geçirilerek temizlenmiştir. (3 saat) ve reaksiyon sıcaklığına ısitılmıştır. ($573^{\circ}C$). Oksijensiz yürütülen bu deneylerde CO_2 ve CO oluşumu yoktur. İ-bütanın i-bütilen'e dönüşümünün seçiciliği birdir. Farklı i-bütan derişimleriyle yürütülen deney sonuçları Şekil 3'de sunulmuştur. Göründüğü gibi i-bütan derişiminin artışı dönüşüm oranında da artışa neden olmaktadır. Bu da reaksiyon mertebesinin birden büyük olduğunu göstermektedir. Oksijensiz deneylerde katalizör hızlı bir şekilde aktivitesini kaybetmektedir. Örneğin %28.2 i-bütan ile yürütülen deneyde 200 dakika içinde dönüşüm oranı 0.35 den 0.002'ye düşmüştür. Oksijensiz ortamda katalizör aktivitesini kaybederken yapısında da önemli değişiklikler olmaktadır. Orijinal ve diaktive olmuş katalizörlerin XRD eğrileri Şekil 4 de sunulmuştur. Aktivitesini kaybeden katalizör $590^{\circ}C$ 'da 4 saat süre ile oksijen ortamında yeniden kalsına edilince aktivitesini geri kazandığı tespit edilmiştir. (Şekil 5). Yeniden aktifleştirilen katalizörün XRD eğrisi de orijinal katalizörün XRD eğrisine çok benzerdir. Bu sonuçlar oksijensiz ortamda yürütülen dihidrojenasyon reaksiyonunda katalizörün yapısı içindeki oksijenin kullanıldığını ve katalizörün yapısının değiştğini göstermektedir. Katalizörün XRD eğrisinde $2\theta=22.2$, 23.48 ve 25.09 da gözlenen piklerin aktif üçlü oksit fazına ait olduğu ve diaktivasyon sonucu bu fazın bozunduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç Doğu ile İlhan (1995) tarafından etanın dihidrojenasyonunda elde edilen sonuçlarla da tutarlıdır.

2.1.5.Oksijen-izobütan Karaşımlarıya Mo_{0.7} V_{0.21} Nb_{0.08}

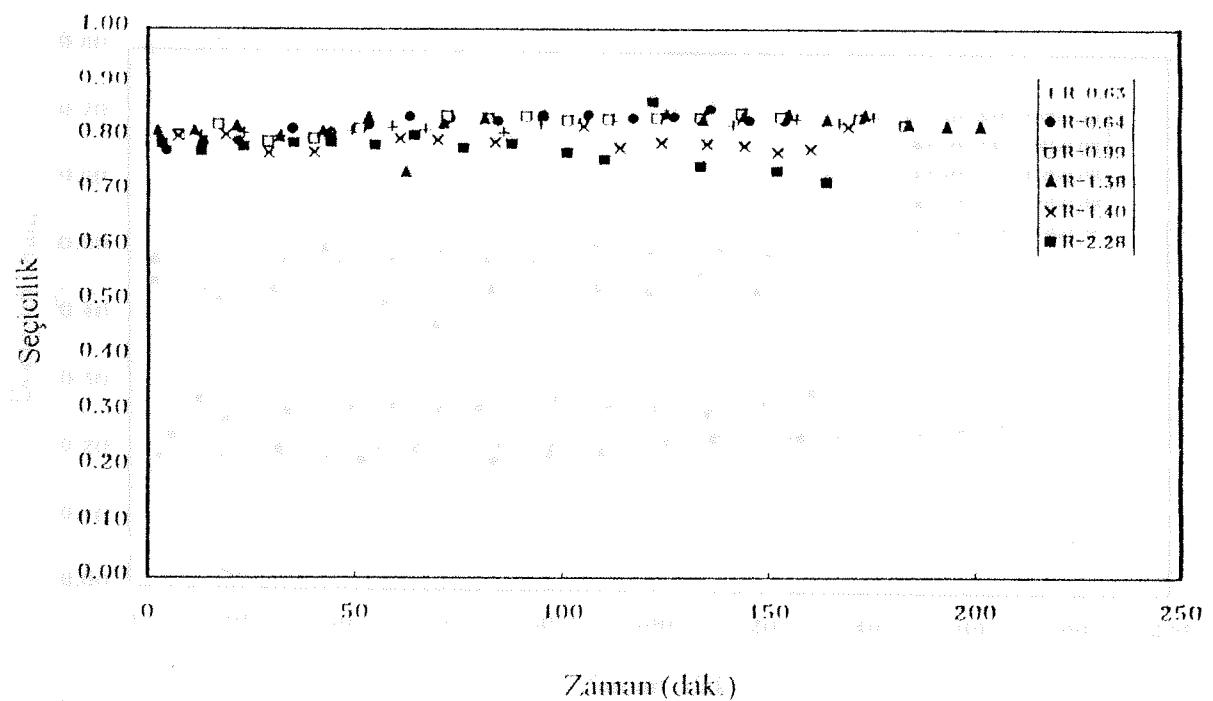
Katalizörüyle Elde Edilen Sonuçlar

Şekil 6'da 573°C da farklı O₂/i-C₄H₁₀ oranlarında (farklı R değerlerinde) elde edilen sonuçlar rapor edilmiştir. Görüldüğü gibi ilk 120 dakika içinde katalizör aktivitesinde değişme gözlenmiş, dönüşüm oranı artmıştır. Daha sonra katalizör aktivitesi kararlılık göstermektedir.

Oksijen/i-C₄H₁₀ oranı arttıkça dönüşüm oranında önemli artışlar olmaktadır. Bu oranın (R) 2.28 olması durumunda dönüşüm oranı 0.8'e kadar ulaşmıştır. Oksijenli karışımıla yürütülen bu deneylerde CO₂ oluşumu yan reaksiyonu göstermektedir ve seçiciliğin düşmesine neden olmaktadır. Şekil 7'de görüldüğü gibi seçicilik değerleri 0.8 dolayındadır. O₂/i-C₄H₁₀ oranının 1.38'in üzerine çıkmasıyla seçicilikte düşüş gözlenmiştir. Bu katalizörle oldukça yüksek ürün verimi elde edilmiştir. Şekil 8'de görüldüğü gibi R=2.28 için reaktöre beslenen i-C₄H₁₀ %60'ının istenen ürüne yani i-C₄H₈'e dönüştüğü tesbit edilmiştir. Bu ürün verimi oldukça yüksektir ve proses geliştirilmesine uygun bir verim değeri olarak değerlendirilebilir. Sisteme oksijen beslenerek katalizörün sürekli olarak yeniden aktifleştirilmesi sağlanmaktadır. Sonuçlar seçiciliğin oksijen oranı ile değişiminin az olduğunu göstermektedir. Ayrıca katalizörsüz ortamda yürütülen referans deneylerde esas ve yan reaksiyon ürünlerine rastlanmamaktadır. Bu durum gaz fazı reaksiyonlarının önemli olmadığını göstermektedir. Reaksiyonda katalizörün yapısındaki oksijen kullanılmakta, daha sonra gaz fazındaki oksijenin katalizörü tekrar aktive ettiği ve katalizörün yeniden yükselgendiği düşünülmektedir.

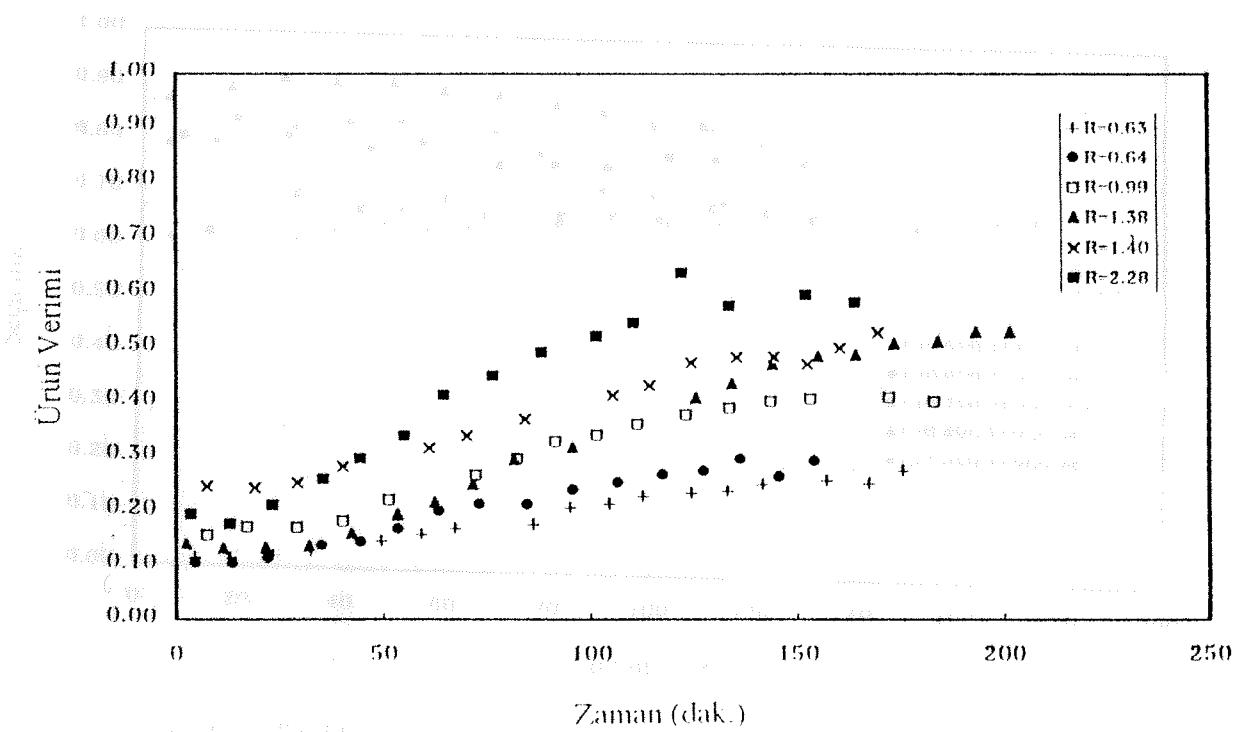
2.1.6.Farklı Krom Oranlarında Hazırlanan Katalözerlerle Sonuçlar

Krom yüzdesi farklı beş katalizör ile yürütülen deneylerde en yüksek ürün verimi Cr_{0.8} V_{0.21} Nb_{0.08} ve Cr_{0.1} V_{0.21} Nb_{0.08} katalizörleri ile elde edilmiştir. Şekil 9, 10 ve 11 de O₂/i-C₄H₁₀ oranı 1.06 alınarak farklı katalizörlerle elde edilen dönüşüm, seçicilik ve ürün verimi değerleri sunulmuştur. Görüldüğü gibi bu katalizörlerle seçicilik krom yüzdesiyle önemli ölçüde etkilenmektedir. Cr_{0.8} V_{0.21} Nb_{0.08} katalizörü ile seçicilik 0.9 değerlerine ulaşmıştır. Ürün verimi ise 0.4 dolayındadır. Reaktördeki alıkonusu süresini artırarak dönüşüm oranını ve ürün verimini daha artırmak mümkün görülmektedir. Şekil 12 de ise O₂/i-C₄H₁₀ oranının ürün verimine etkisi görülmektedir. Bu sonuçlar Cr_{0.7} V_{0.21} Nb_{0.08} için verilmiştir. Görüldüğü gibi R=5.06 için verim en yüksektir. Diğer katalizör oranlarında da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçlar özellikle Cr_{0.8} V_{0.21} Nb_{0.08} katalizörünün iyi sonuçlar verdiğiğini göstermiştir.

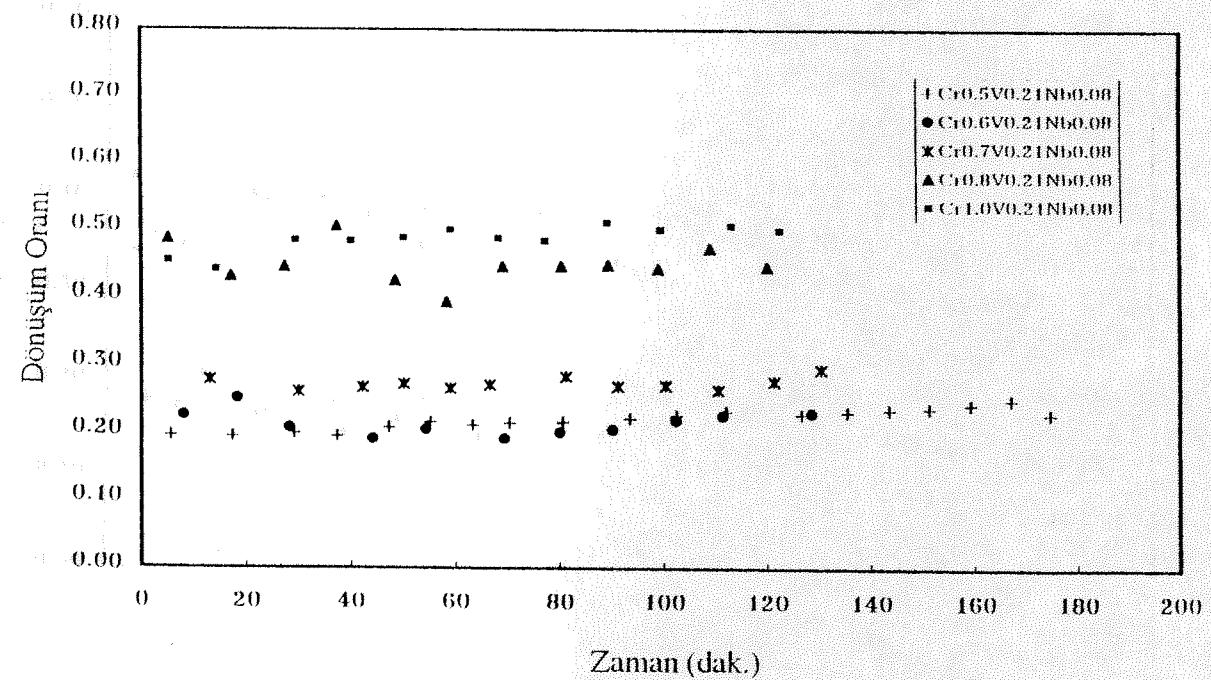


Şekil 7. Farklı R değerlerinde, 573°C da seçicilik değerleri

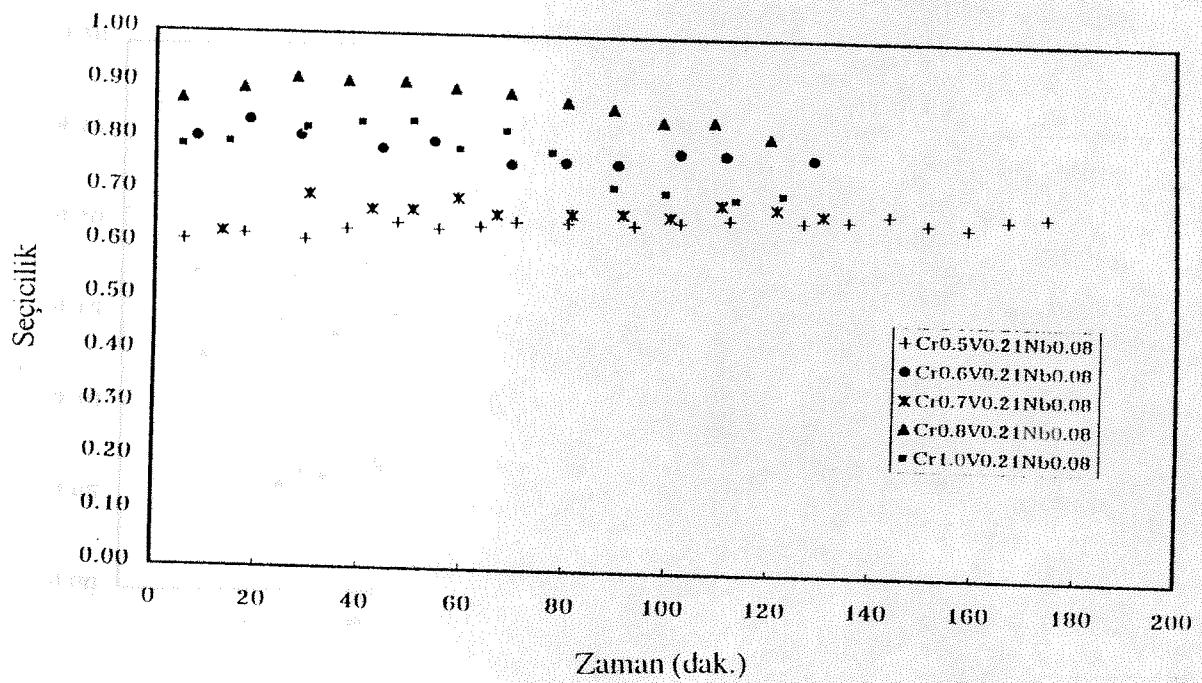
Şekil 9. Farklı kom (katalizör:Mo0.7 V0.21 Nb0.08)



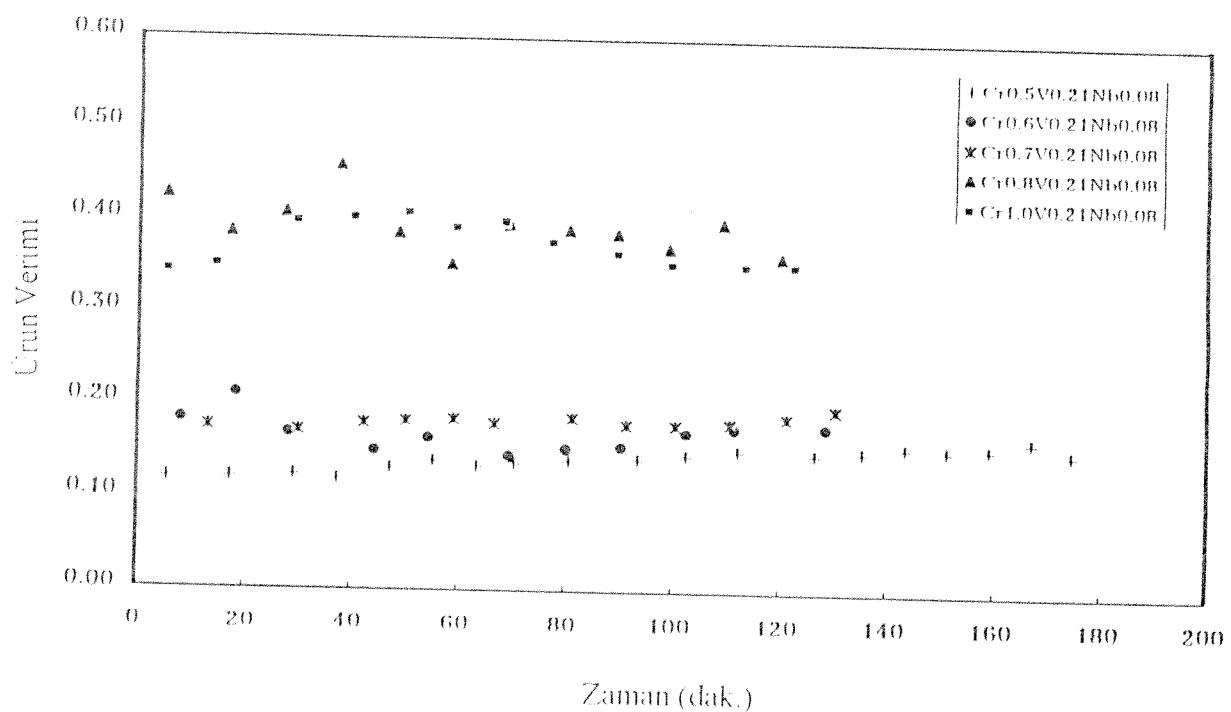
Şekil 8.Farklı R değerlerinde, 573°C da ürün verimi
(katalizör: Mo0.7 V0.21 Nb0.08)



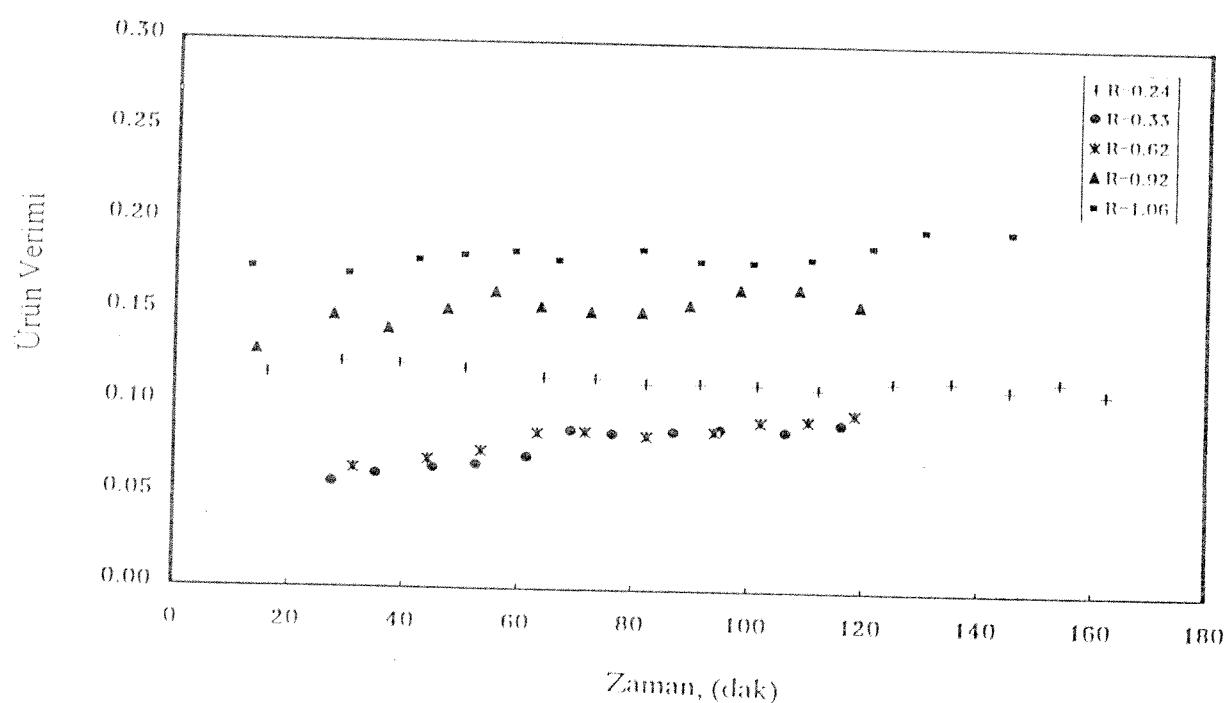
Şekil 9. Farklı kompozisyonda krom içeren katalizörlerin dönüşüm oranları
(T=573°C, R=1.06, Katalözer:0.2g, Akış hızı: 100 ml/dak.)



Şekil 10. Farklı kompozisyonda krom içeren katalizörlerin seçicilikleri
(T=573°C, R=1.06)

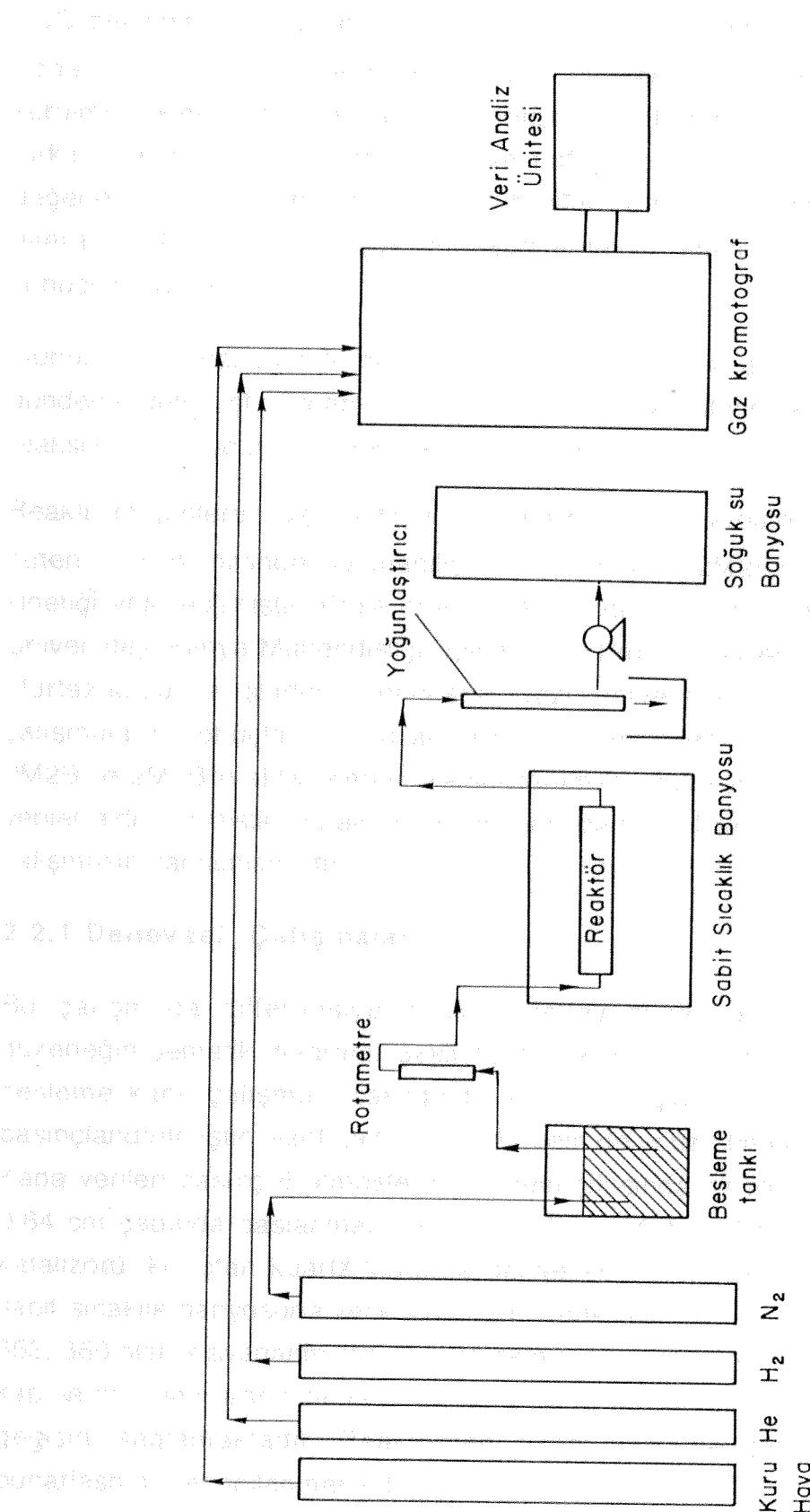


Şekil 11.Farklı kompozisyonda krom içeren katalizörlerin ürün verimleri
(T=573°C, R=1.06)

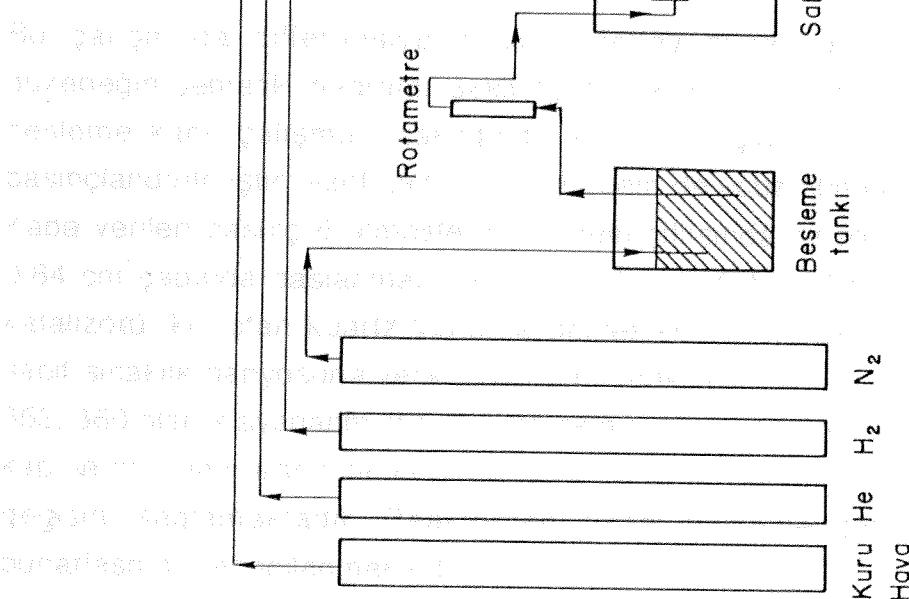


Şekil 12.Farklı R=O₂/i-C₄H₁₀ oranlarında ürün verimi
(Katalözer: Cr0.7 V0.21 Nb0.08, T=573°C)

3.2.3. Eterifikasyon Deneyi ve Analizi



3.2.4. Deneyin Gerçekleştirilmesi



Sekil 13. Eterifikasyon deney düzeneği

2.2.Alt Proje 2: C5-Reaktif Olefinlerin Eterifikasyonu

FCC benzindede bulunan C5 reaktif olefinlerin eterifikasyonunda 2 metil 2 buten (izoamilin)'in etanol ile reaksiyonunu incelemek üzere reaksiyon düzeneği kurulmuş, kinetik çalışmalar yürütülmüştür. Amberlyst 15 katalizörü kullanılarak farklı reaktör giriş derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşüm değerleri ve reaksiyon hızları ile ilgili bilgiler bu raporda özetlenmiştir. Çalışmalar diferansiyel reaktörde düşük dönüşümlerde yürütülmüş 70°C-90°C aralığında sonuçlar elde edilmiştir.

Günümüzde etanolün fermantasyon yolu ile üretimi ekonomik olarak üretimini gündeme getirmiştir. İzoamilin ise FCC benzindede bulunmaktadır. Bu eterifikasyon reaksiyonu sonucunda TAEE (tert-amyl ethyl ether) üretimi mümkün olabilmektedir.

Reaktivite gösteren C5 i-olefinleri (izoamilin), 2-metil-2-butene (2M2B) ve 2-metil-1-butene (2M1B) halinde bulunabilir. Bu alt projede 2M2B'in etanol ile reaksiyon kinetiği etüd edilmiştir. Proje önerisinde de belirtildiği gibi çalışma sırasında Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Prof.Dr.Gülşen Doğu ve Doç.Dr.Kıralı Mürtezaoglu ile işbirliği yapılmıştır. Gazi Üniversitesinde 2M1B ile yürütülen çalışmaların sonuçları ile bu alt projede elde edilen sonuçların mukayesesи ile 2M2B ve 2M1B'in aktivitelerinin karşılaştırılması mümkün olmuş çok değerli kinetik veriler elde edilmiştir. Bu alt proje kapsamında ODTÜ'de İknur Gönderten M.S. tez çalışmasını tamamlamıştır.

2.2.1.Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada differansiyel reaktör deney düzeneği kurulmuştur. Kuruluan düzeneğin şematik diagramı Şekil 13'de verilmiştir. Sürekli akış için bir basınçlı besleme kabı, çalışma sıcaklığında sıvı faz sağlanacak biçimde azot gazı ile basınçlandırılmıştır. Azot gazı hem inert hem de ucuz olması sebebiyle seçilmiştir. Kaba verilen basınç 6 atmosferdir. Sistem çıkışında bir rotametre vardır. Reaktör 0.64 cm çapında paslanmaz çeliktendir. İçinde 0.1 gr Amberlyst-15 asidik reçine katalizörü iki uçtan kuartz yünü ile desteklenmiş olarak bulunmaktadır. Reaktör sabit sıcaklık banyosuna yerleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklıkları sırasıyla 333, 343, 353, 360 olarak ayarlanmıştır. Çıkışta akış hızını ayarlayan bir vana vardır. Basınçlı kap ile bu vana arasında ikinci bir boru karışımın gerekliginde reaktöre girmeden geçişini sağlamaktadır. Reaktörden çıkan malzeme geri soğutucuya girerek buharlaşması engellenmektedir.

Soğutucuda kullanılan soğutma suyu sürekli olarak bir soğutma sisteminden alınmaktadır. Toplanan numune gaz kromatografına enjekte edilir. Gaz kromatografında numune alev iyonlaşma dedektöründe yanarak sisteme bağlı bilgisayar ekranında üç ayrı tepe oarak ölçülmektedir. Kromatografta tam ayırtma FFAP kolonu kullanılarak sağlanmıştır. Kolon sıcaklığı, enjektör sıcaklığı, dedektör sıcaklığı sırasıyla 95°C, 130°C, 135°C olarak ayarlanmıştır. Kromatograf gazları olarak kuru hava, hidrojen ve helyum kullanılmıştır. Sırasıyla akış hızları 300 ml/s, 30 ml/s, 30 ml/s olarak ayarlanmıştır.

2.2.2.Kimyasallar ve Katalizör

Kullanılan olefin (2M2B) Merck firmasından temin edilmiştir. Etil alkol %99.8 safliktadır. Bu iki reaktan istenen oranda karıştırılarak besleme tankına yerleştirilmektedir.

Katalizör olarak asit karakteri yüksek Amberlyst 15 reçinesi kullanılmıştır. Sigma firmasından temin edilen katalizörün özellikleri Tablo 4 de verilmiştir. Katalizörün gözenek hacim dağılımı ve porositesi civa porosimetre ile ölçülmüş (Quantachrome 60), ayrıca yüzey alanı (BET) Micrometrics ASAP 2000 cihazı ile ölçülmüştür. Şekil 14'den görüldüğü gibi katalizörün gözenek çap dağılımı çok dardır. Gözeneklerinin büyük kısmının çapı birbirine yakındır. Bu katalizörler mikroküreciklerin birleşiminden oluşmaktadır.

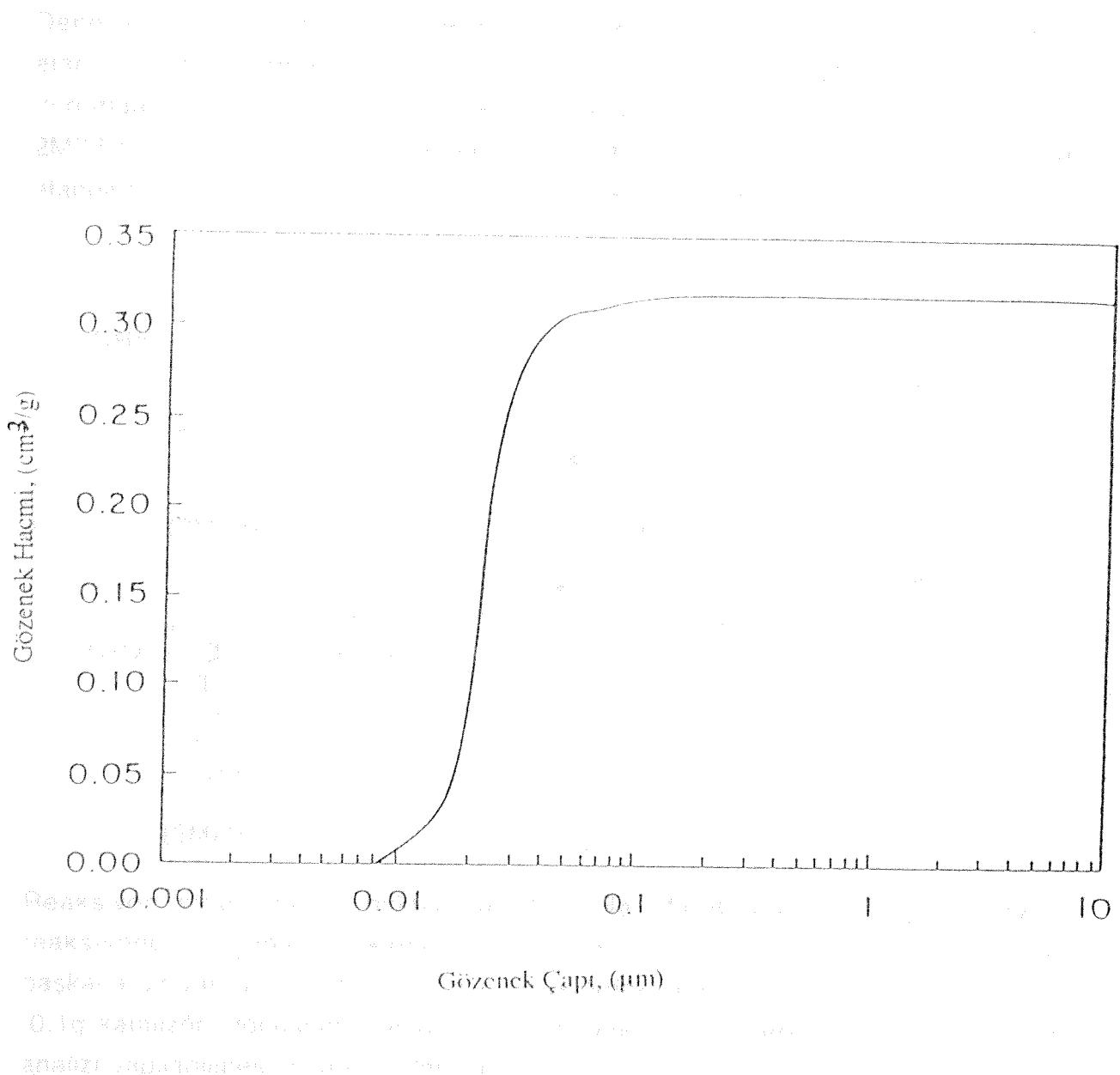
Tablo 4.Amberlyst 15 katalizörünün özellikleri (Oktar v.d., 1999)

Ortalama çap (m)	: 7.4×10^{-4}
Makrogözeneklilik	: 0.32
Ortalama makrogözenek çapı (m)	: 2.28×10^{-4}
Yüzey alanı (m^2/g)	
(BET)	: 39.2*
(porosimetre)	: 59.2**

(*) Çapı 6.7×10^{-9} m den büyük gözenekler

(**) Çapı 1.7×10^{-9} - 3×10^{-7} m olan gözenekler

2.2.3. Gözenek hacmi dağılımı



2.2.4. Sonuçlar ve Tepkimevi

Sonuç tablosu IEC standartlarına göre değerlendirildiğinde, katalizörün

reaktiviteyi, selektivitesini,

çalışma sıcaklığını, işitme

ve işitme sıcaklığından etkilenmesini,

çalışma sıcaklığının etkisiyle, işitme

ve işitme sıcaklığından etkilenmesini,

çalışma sıcaklığının etkisiyle, işitme

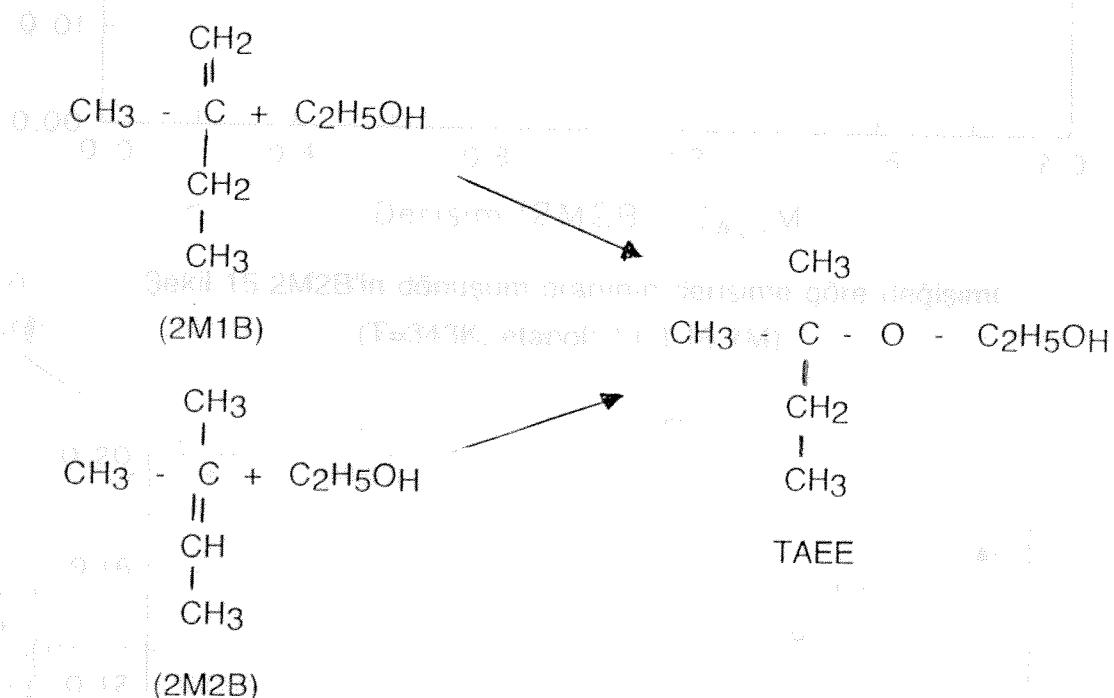
ve işitme sıcaklığından etkilenmesini,

Şekil 14. Amberlyst 15 katalizörünün gözenek dağılımı

ve işitme sıcaklığından etkilenmesini,

2.2.3. Reaksiyon Şartları

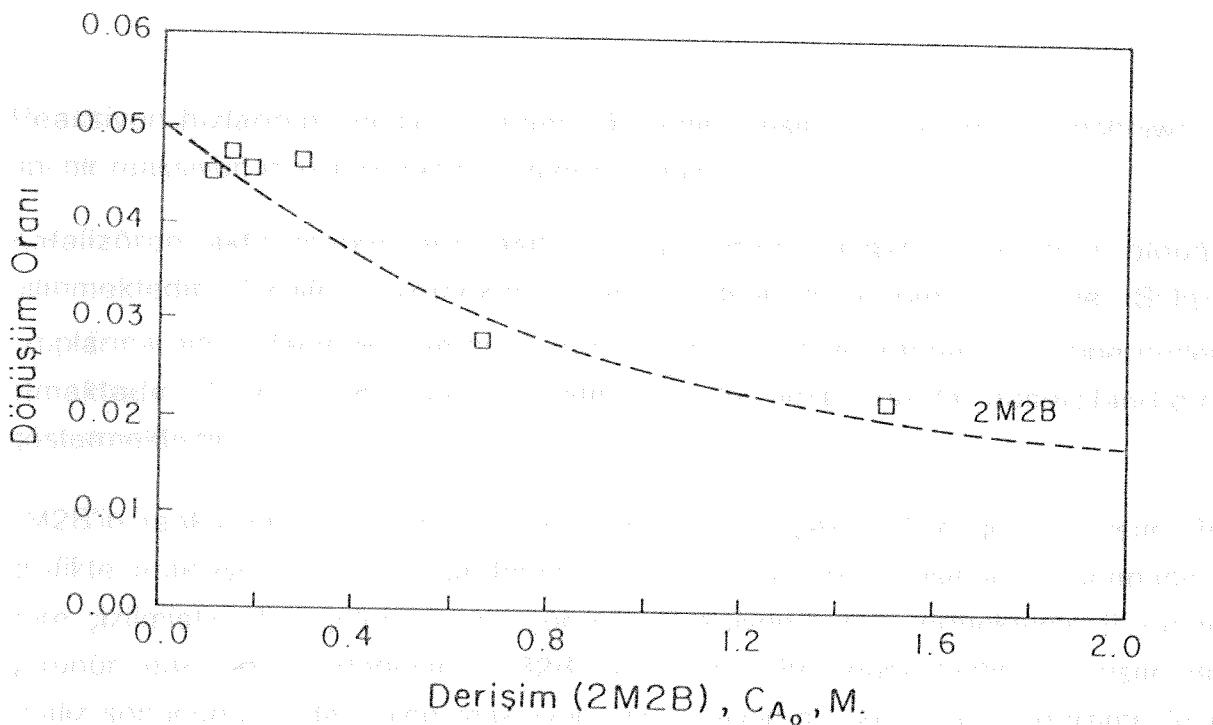
Deneyselde 2M2B oranı genellikle 0.1 den küçük tutulmuştur. Bu suretle fazla etanol ortamında reaksiyon hızının etanol cinsinden sıfırıncı mertebeden olduğu durumda olefin derişiminin hızı etkisi ölçülmüştür. Hem bu çalışmada kullanılan 2M2B hem de bu çalışmaya paralel olarak Gazi Üniversitesi'nde kullanılan 2M1B ile etanolün reaksiyonunda aynı ürün elde edilmektedir (TAEE).



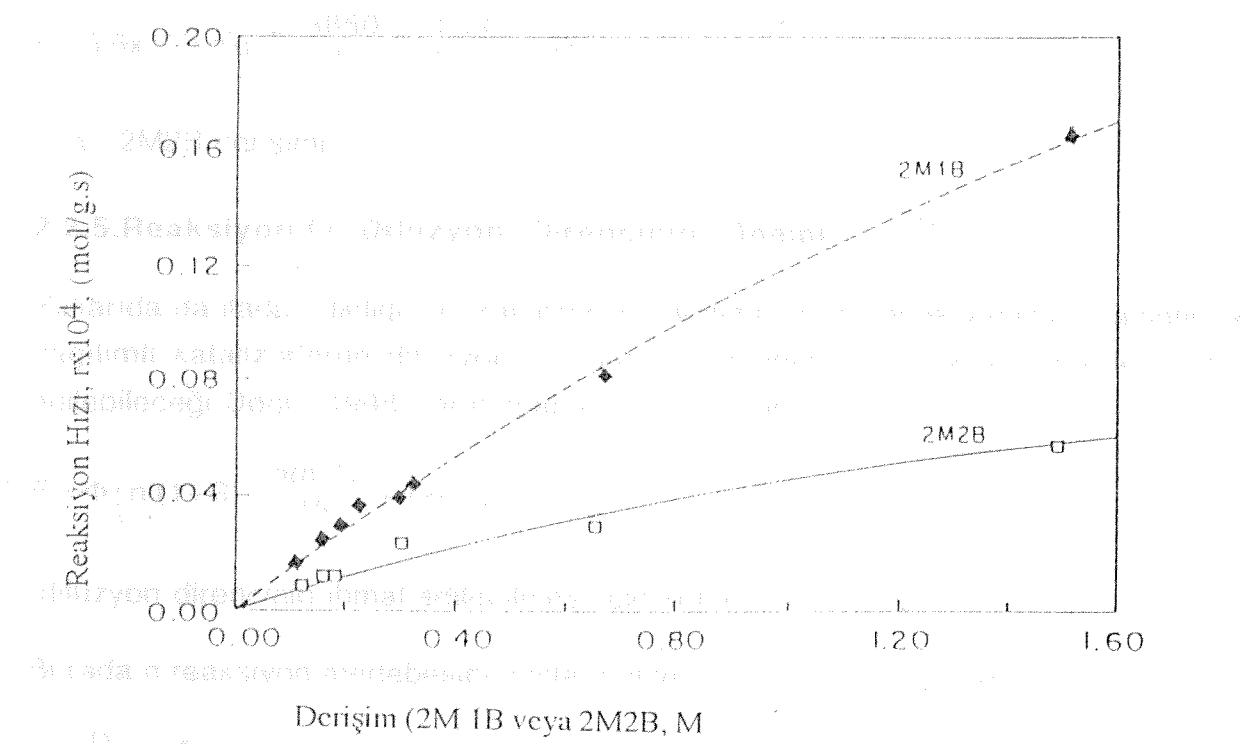
Reaksiyon sırasında bir miktar da 2M2B ile 2M1B arasında izomerizasyon reaksiyonunun olması beklenir. 333K-360K aralığında yürütülen deneyselde başkaca bir yan ürün gözlenmemiştir. Reaktördeki alikonuş süresi küçük tutularak (0.1g katalizör) dönüşüm oranları küçük tutulmuş ve verilere diferansiyel reaktör analizi yapılması mümkün olmuştur.

2.2.4. Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 15 de 343K de farklı 2M2B derişimlerinde elde edilen dönüşüm oranı değerleri rapor edilmiştir. Görüldüğü gibi derişim arttıkça dönüşüm oranı azalmaktadır. Bu da görünür reaksiyon mertebesinin birden küçük olduğunu göstermektedir. Şekil 16'da ise bu dönüşüm oranı verilerinden hesaplanan reaksiyon hızının derişime göre değişimi verilmiştir. Aynı grafik üzerinde Gazi Üniversitesi'ndeki çalışmada 2M1B için elde edilen sonuçlar da verilmiştir. Görüldüğü gibi 2M1B'in aktivitesi 2M2B'in aktivitesinden daha yüksektir. Bu durum 2M2B'in 2M1B'den daha kararlı bir yapıya sahip olmasının bir sonucudur.



Şekil 15. 2M2B'in dönüşüm oranıının derişime göre değişimi
(T=343K, etanol: 14.3-16.7M)



Şekil 16. 2M2B ve 2M1B reaksiyon hız değerlerinin karşılaştırılması
(Bu çalışma: 2M2B; Gazi Üniversitesindeki çalışma: 2M1B)
(T=343K)

Reaksiyon hızlarının derişime bağımlılığı olefin cinsinden Langmuir-Hinshelwood tipi bir reaksiyon mekanizmasını göstermektedir.

Katalizörde aktif merkezlerin asit özelliği veren $-SO_3H$ gruplarının olduğu bilinmektedir. Alkoller gözeneklerin içine girdiğinde hidrojen bağı ile $-SO_3H$ gruplarına adsorplanmaktadır ve bu durum katalizörün belli oranda şişmesine neden olmaktadır. Elde edilen sonuç olefinlerin de belli oranda adsorplandığını göstermektedir.

2M2B'in reaksiyon hızının sıcaklığa göre değişimi Şekil 17'de gösterilmiştir. Bu grafikte reaksiyon hızının logaritması reaktör girişindeki derişimin logaritmasına göre çizilmiştir. Bu eğrilerin eğimi görünür reaksiyon hızını vermektedir. Buradan görünür reaksiyon mertebesinin 2B2B cinsinden 0.69 olduğu tespit edilmiştir. Bu analiz sonucunda elde edilen reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa göre değişimi Şekil 17'de verilmiştir. Bu grafiğin eğiminden de aktivasyon enerjisi 79.6 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu analizler sonunda yüksek etanol derişimlerinde 2M2B-etanol reaksiyonu için hız ifadesinin aşağıdaki şekilde olduğu tespit edilmiştir.

$$r = 5.6 \times 10^5 \exp\left(-\frac{8850}{T}\right) C_A^{0.69} \text{ mol/g.s.}$$

(C_A : 2M2B derişimi)

2.2.5. Reaksiyonda Difüzyon Direncinin Önemi

Yukarıda da ifade edildiği gibi katalizör iki dağılımlı bir gözenek yapısına sahiptir. İki dağılımlı katalizörlerde difüzyon direncinin önemini aşağıdaki bağıntı ile kontrol edilebileceği Doğu (1998) tarafından gösterilmiştir.

$$F = \Phi \left(n(1+G) - \frac{n(n-1)}{15} G \right) \ll \frac{3}{4}$$

(difüzyon direncinin ihmali edilebilmesi için kriter)

Burada n reaksiyon mertebesini göstermektedir. G ve Φ ise aşağıda tarif edilmiştir.

$$G = \frac{D_a}{D_i} \left(\frac{r_o}{R_o} \right)^2 (1-\epsilon_a)^{-1}$$

$$\Phi = \frac{R_o^2 r_{obs}}{C_{A_0} D_a}$$

Burada D_a ve D_i makro gözeneklerde ve mikro kürecikler içinde etkin difüzyon katsayılarıdır. R_0 ve r_0 ise katalizör ve mikro küreciklerin yarı çaplarıdır. ϵ_a makroporozite r_{obs} ise gözlenen reaksiyon hızıdır. Caetano v.d. (1995) tarafından rapor edilen $D_a = 2.46 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_i = 5.09 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$, $r_0 = 1.5 \times 10^{-8} \text{ m}$ değerleri kullanılarak G değerinin 0.1 mertebesinde olduğu bulunmuştur. Bu değer mikrojele içinde difüzyon direncinin makrogözenek içindeki dirençten küçük olduğunu göstermiştir. Yapılan analiz sonunda F değerinin ise 0.4 mertebesinde olduğu bulunmuştur. Bu değer difüzyon direncinin ihmali edilmesinin doğru olmayacağı göstermektedir.

3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

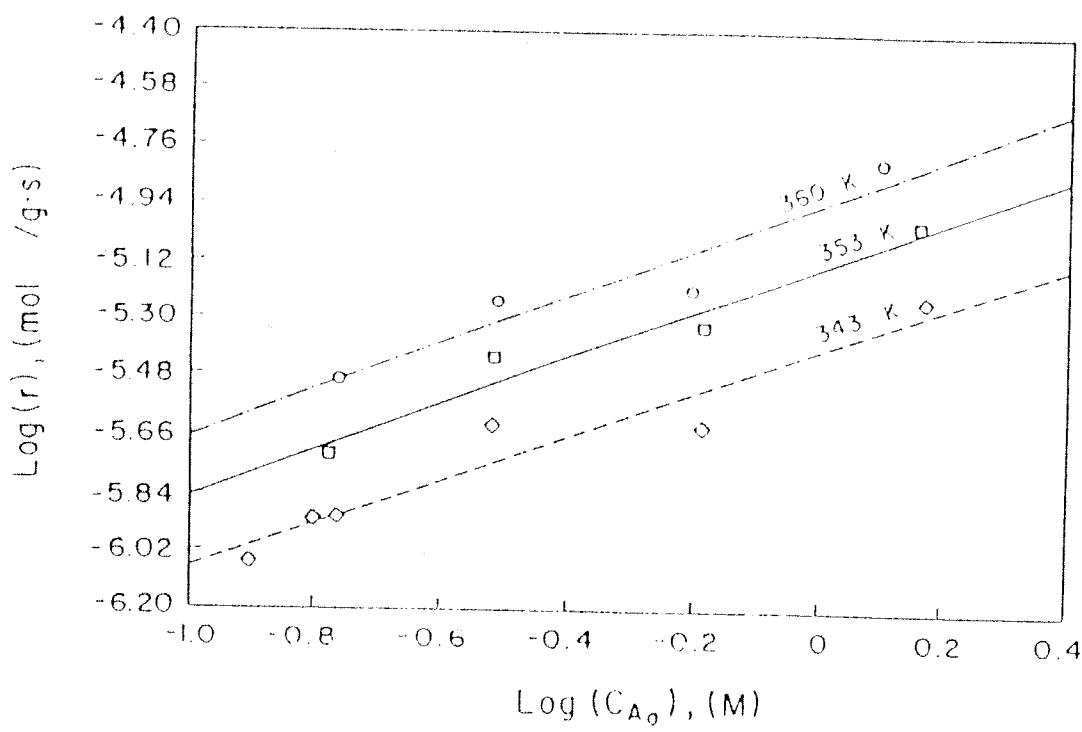
Kurşunsuz benzin üretiminde benzinin oktan sayısını yükseltmek için yeni katkı maddeleri gündeme gelmiştir. Benzin içindeki aromatikler ve özellikle de benzen oranının düşük tutulması çevre açısından önem taşımaktadır. Benzen yüzdesinin %1'in altında olması toplam aromatiklerin %15'in altında olması ve oksijen yüzdesinin %3'ün üzerinde olması batıdaki yeni çevre yönetmeliklerinde yer almaktadır. Bu durumda hem benzinin oktan sayısını yükseltmek hem de oksijen yüzdesini yükselterek yanmayı iyileştirmek ve egzoz emisyonlarını (CO ve hidrokarbonlar) düşürmek için MTBE, ETBE ve TAME gibi benzin katkı meddelerinin %15'e varan oranlarda benzine katılması batı ülkelerinde benimsenmiştir. Bu uygulamanın yakın bir gelecekte ülkemizde de gündeme gelmesi kaçınılmazdır. Bu projede elde edilen bilgi birikimi bu eterlerin üretim teknolojilerine, ve reaksiyon kinetiğine önemli katkı yapabilecektir. Özellikle katalizör geliştirilmesi, karakterizasyonu ve reaksiyon hız ifadeleriyle ilgili elde edilen sonuçlar bu konuda daha sonra yapılabilecek uygulama ve diğer araştırmalara ışık tutacak niteliktir. Uygulama açısından da proje sonuçlarının PETKİM, TÜRKİYE PETROLLERİ gibi şirketlerin ve Çevre Bakanlığı'nın ilgisini çekmesi beklenebilir.

Çalışma iki alt proje halinde yürütülmüştür. Bu alt projelerde birincisinde, adı geçen eterlerin üretilmesinde sınırlayıcı faktör olan i-bütilen'in i-butanın dihidrojenasyonunda kullanılacak yeni katalizörler geliştirilmiştir. Bu katalizörlerden krom-vanadyum ve niobyum oksitlerinden oluşturulan üçlü oksit katalizörler ilk kez geliştirilmiştir ve bu reaksiyon için yüksek seçicilik veren başarılı katalizörler olarak dikkati çekmiştir. Özellikle Cr_{0.8}V_{0.2}Nb_{0.08} derişimindeki katalizörün bu amaçla etkin bir şekilde kullanılabileceği görülmüştür. Bu katalizörün 573°C da %90'a varan seçicilik gösterdiği ve katalizörün kararlı bir yapısının olduğu tesbit edilmiştir.

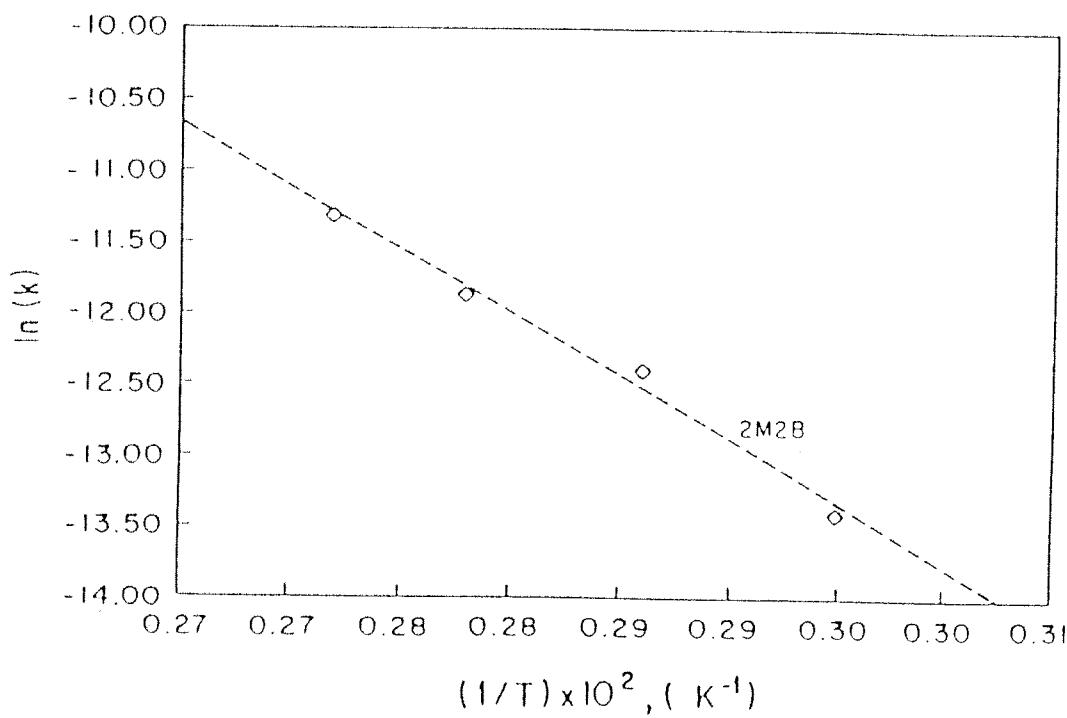
Diğer bir başarılı katalizör ise Mo_{0.7}V_{0.2}Nb_{0.08} yapısındaki oksit katalizördür. Bu katalizörün seçiciliği biraz daha düşük olmakla birlikte ürün veriminin %60'a ulaştığı bulunmuştur. Bu katalizör oksijensiz ortamda hızlı bir şekilde aktivitesini yitirmektedir. Ancak kolaylıkla yeniden aktifleştirilebilediği belirlenmiştir. Çalışma sonunda oksijenli ortamda dihidrojenasyonun başarılı sonuçlar verebileceği gösterilmiştir.

İkinci alt projede benzin içinde bulunan C₅ izoolefinlerinden en çok bulunan 2M2B (2-metil-2-buten) in etanol ile reaksiyonu sonucu yüksek oktana sahip TAEE (tert-amyl etil eter) eterinin üretim reaksiyon kinetiği etüd edilmiştir. Amberlyst-15

Zeynep 14 2M2B-ataşman reaksiyonu etüdü ve sonuçları sunan bir öğrencidir.



Şekil 17. 2M2B-ethanol reaksiyon hızının sıcaklığa göre değişimi



Şekil 18. 2M2B-ethanol reaksiyon aktivasyon enerjisini bulunuşası

katalizörü ile bu eterleşme reaksiyonunun 90°C 'ın altında sıvı fazda gerçekleştirilebileceği ve yan ürünlerin önemli olmadığı tesbit edilmiştir. Reaksiyon hız ifadesi ve hız sabitinin sıcaklığa göre değişimi bulunmuştur. Bu bilgiler bu amaçla kurulabilecek bir reaktörün tasarımda gereklî önemli verilerdir.

Çalışmada bir M.S. ve bir de Ph.D. tezi tamamlanmıştır. Elde edilen sonuçlardan J.Chem.Tech.BioTech. de bir makale basılmıştır. Ayrıca iki makalenin de hazırlığı tamamlanma aşamasındadır. Konu ile ilgili olarak Kanada'da bir uluslararası kongrede ve yine Belçika'da bir uluslararası kongrede tebliğler sunulmuştur. Ayrıca 1998 yılında Erzurum'da yapılan III.Kimya Mühendisliği sempozyumunda da ODTÜ ve Gazi Üniversitesi'nde elde edilen sonuçların mukayesesinin yapıldığı bir tebliğ sunulmuştur. ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yürütülen bu projeye paralel olarak konunun farklı yönlerini Gazi Üniversitesi'nde inceleyen araştırma grubu ile yakın işbirliği sayesinde çok daha anlamlı ve karşılaştırılabilir sonuçların elde edilmesi mümkün olabilmiştir. Sonuçların uygulamaya aktarılabilmesi yönünde çabalara devam edilmelidir.

Çalışmanın bundan sonraki aşaması olarak benzinin doğrudan doğruya etanol ile reaksiyona sokularak içindeki olefinlerin eterifikasyonu düşünülmelidir. Bu surette hem oktan sayısı yükseltilebilecek hem de ayrıca bir katkı maddesi üretimine gerek kalmayacaktır. Etanol ile yürütülen eterifikasyon çalışmalarında sınırlayıcı faktör saf alkolün pahalı olmasıdır. İçinde belli oranda su bulunan alkoller yürütülebilecek çalışmalar maliyeti önemli ölçüde düşürecektir. Ancak suyun reaksiyon üzerindeki etkilerinin de etraflı olarak etüt edilmesi planlanmalıdır. Su alma durumunda yan ürün olarak t-alkollerin de oluşması beklenir. En son aşamada suyun damıtma veya membran sistemlerinde ayırmaları düşünülebilir.

Elde edilen sonuçların pilot boyutta denenmesi ve dönüşüm oranının artırılması yönünde çalışılması gerekmektedir. Bu amaçla PETKİM, TÜPRAŞ gibi kuruluşlarla işbirliği yapılabilmesi yarar sağlayacaktır.

4. KAYNAKLAR

1. Ancilotti, F., Mass, M., Pescarollo, E., ve Romagnoni, L., "Mechanism in the reaction between olefins and alcohols catalyzed by ion exchange resins", *J.Mol.Catal.*, 4, 37 (1978).
2. Caetano, N.S., Loureiro, J.M. ve Rodrigues, A.E., "MTBE synthesis by acid ion exchange resins", *Chem.Eng.Sci.*, 48, 4589 (1995).
3. Chaar, M.A., Patel, D., Kung, M.C., "Selective oxidative dehydrogenation of butane over V-Mg-O catalysts", *J.Catal.*, 105, 483 (1987).
4. Çersu, F., "Kinetics of vapor phase production ETBE", M.S. tezi, ODTÜ, Ankara, 1995.
5. Desponds, O., Keiski, R.L., Somonjai, G.A., "The oxidative dehydrogenation of ethane over Mo-V-Nb oxide catalysts- the role of catalyst composition", *Catalysis Letters*, 19, 17 (1993).
6. Doğu, T., "Diffusion and reaction in catalyst pellets with bidisperse pore size distribution", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 37, 2158 (1998).
7. Fite, C., Iborra, M., Tejeru, J., Izquierdo, J.F., ve Cunill, F., "Kinetics of the liquid phase synthesis of ETBE", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 33, 581 (1994).
8. Gonzalez, R., "MTBE impacts refiners", *Hydrocarbon proc.*, 23, July (1991).
9. Harting, G.L. ve Shannon, H., "Oxygenates as gasoline blending components", *Chem.Reactor Technology for Env. Safe Reactors and Products*, de Lasa H., Doğu G., Ravella A. eds. NATO ASI Ser., Kluver Acad.Publ., Doetrecht 225, 7 (1993).
10. Iborra, M., Izquierdo, J.F., Cunill, F., ve Tejero, J., "Application of the response surface methodology to the kinetic study of the gas-phase addition of ethanol to isobutene on a sulfonated styrene divinyl benzene resin", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 31, 1840 (1992).
11. Ihm, S.K., Ohn, J.H., ve Jo, Y.D., "Inter action of reaction and mass transfer in ion-exchange resin catalysts", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 35, 2946 (1996).
12. İlhan, M., ve Doğu, T., "Activity and selectivity variations in the oxidative dehydrogenation of ethane over a Mo-V-Nb mixed oxide catalyst", *Chem.Eng.Commun.*, 136, 1 (1995).

13. Ioannides, T., ve Gavalas, G.R., "Catalytic isobutane dehydrogenation in a dense silica membrane reactor", *J.Membrane Sci.*, 77, 207 (1993).
14. Jansen, K.L., ve Datta, R., "Ethers from ethanol", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 34, 392 (1995).
15. Matsuda, T., Koike, I., Kuba, N., ve Kikuchi, E., "Dehydrogenation of isobutane to isobutene in a palladium membrane reactor", *Appl.Catal.*, 96, 3 (1993).
16. Nguyen, K.T., ve Kung, H.H., "Generation of gaseous radicals by a V-Mg-O catalyst during oxidative dehydrogenation of propane", *J.Catal.*, 122, 415 (1990).
17. Oost, C., ve Hoffman, U., "The synthesis of tertiary amyl methyl ether (TAME) microkinetics of the reaction", *Chem.Eng.Sci.*, 51, 329 (1996).
18. Oktar, N., Mürtezaoglu, K., Doğu, G., Gönderten, İ., ve Doğu, T., "Etherification rates of 2M2B and 2M1B with ethanol for environmentally clean gasoline production", *J.Chem.Tech.Biotech.*, (1999) baskida.
19. Önen, S., "Kinetics studies for the catalytic oxidative dehydrogenation of isobutane", Ph.D. tezi, ODTÜ, Ankara (1997).
20. Pescarolla, E., Trofta, R., ve Sarathy, P.R., "Etherify light gasolines", *Hydrocarbon Proc.*, Feb., 53 (1993).
21. Panneman, H.J., ve Beenackers, A.A.C., "Influence of the isobutane (methanol ratio) and MTBE Content on the reaction rate of synthesis of MTBE", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 34, 3817 (1995).
22. Ravella, A., "How should environmentally benign gasoline be formulated", *Chem.React.Tech. for Env. Safe Reactors and Products*, de Lasa, H., Doğu, G., Ravella eds., Klover Acad.Publ. (1993).
23. Rehfinger, A., ve Hoffman, U., "Kinetics of MTBE liquid phase synthesis catalyzed by ion-exchange resin", *Chem.Eng.Sci.*, 45, 1605 (1990).
24. Rihko, L.K., ve Krause, A.O.I., "Kinetics of heterogeneously catalyzed tert-amyl methyl ether reactions in the liquid phase", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 34, 1172 (1995).
25. Rihko, L.K., Paakonen, P.K.K., ve Krause, A.O.I., "Kinetic model for the etherification of isoamylanes with methanol", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 36, 614 (1997).

26. Schipper, P.H., Sapre, A.V., Le, Q.N., "Chemical aspects of clean fuel production", Chemical Reactor Technol. for Env. Safe Reactors and Products, de Lasa, Doğu, G., Ravella eds., Kluwer Acad.Publ., (1993).
27. Smylie, M., Chinkin, L.R., ve Whitten, G.Z., "Assesing the effects of reformulated gasoline on air quality", paper presented (AM-91-21) at the NPRA Annual Meeting, Texas, (1991).
28. Subramaniam, C., ve Bhatia, S., "Liquid phase synthesis of MTBE catalyzed by ion exchange resin" Can.J.Chem.Eng., 65, 615 (1987).
29. Sola, L., Pericas, M.A., Cunill, F., ve Izquierdo, J.F., "A comparative thermodynamic and kinetic study of the reaction between olefins and light alcohols leading to branched ethers", Ind.Eng.Chem.Res., 36, 2012 (1997).
30. Tejero, J., Cunill, F., Izquierdo, J.F., Iborra, M., Fite, C., ve Parra, D., "Scope and Limitations of mechanistic infererries from kinetic studies on acidic macroporous resins", Appl.Catal.A., 134, 21 (1996).
31. Tau, L.M., ve Davis, B.H., "Acid catalyzed formation of ETBE", Appl.Catal., 53, 263 (1989).
32. Takita, Y., Kurosaki, M., Ishihara, T., "Novel catalysts for oxidative dehydrogenation to isobutene", Chem.Letters, 335 (1993).
33. Thorsteinson, E.M., Wilson, T.D., Young, F.G., ve Kasai, P.H., "The oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts containing mixed oxides of Mo and V.", J.Catal., 52, 116 (1978).
34. Wen, S.H., ve Wu, J.C., "Kinetics and thermodynamics of synthesis of tert-amyl methyl ether catalyzed by ion-exchange resin", J.Chinese Chem.Soc., 41, 181 (1994).
35. Xu, X., Zheng, Y., ve Zheng, G., "Kinetics and effectiveness of catalyst for synthesis of MTBE in catalytic distillation", Ind.Eng.Chem.Res., 34, 2232 (1995).
36. Zhang, T., ve Data, R., "Ethers from ethanol kinetics of the liquid phase synthesis of two tert hexyl ethyl ethers", Ind.Eng.Chem.Res., 34, 2247 (1995).

1-BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU	2-Rapor Tarihi : Şubat 1999	1-Proje No: MİSAG 90
3-Projenin Başlangıç ve Bitiş tarihleri : 1.10.1996 - 1.10.1998		
4-Projenin Adı:		
Çevre dosyalarının üretilmekte olduğu kinetik galisimler		
5-Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar		
Prof.Dr. Timur Doğru (Yürütücü)		
Aras.Gör. Dr. Selda Önen (Araştırmacı)		
Aras.Gör. İlknur Gonderten (Araştırmacı)		
6-Projenin Yürüttüğü Kuruluş ve Adresi:		
ODTÜ Kırıma Müh.Böl, ANKARA 06531		
8-Öz(Abstract)		
Bu projede benzinsiz benzinde oktan yükseltici ve hidrokarbon emisyonları azaltıcı teknikler olan kinetik galisimler yapılmıştır. Birinci alt projede MTBE, ETBE gibi etilenin uretiminde kullanılan oksidirileni katalitik dıhidrogenasyon yolu ile uretimi amaciyla Cr, Mo, V, Nb oksitlerinden oluşturulan katalitik dıhidrogenasyon yolu ile uretimi amaciyla Cr, Mo, V, Nb oksitlerinden oluşturulan oksit katalizörler hazırlanmış ve bu katalizörlerin yükseltici sevgicilik ve ılıgılı reaksiyon hızı Cr0.8V0.2Nb0.08 ve Mo0.7V0.2Nb0.08 oksit katalizörlerinin yükseltici sevgicilik sevgicilik ve ılıgılı reaksiyon hızı Cr0.8V0.2Nb0.08 ve Mo0.7V0.2Nb0.08 oksit katalizörlerin 2M2B'in etenlikasyonu ile ılıgılı reaksiyon hızı etanol ile etenlikasyonu sonucu oktan sayısının yükseltilmesi yönünde galisimlарın yoğunlaşdırılmıştır. İlkinci alt projede ise Cr5-i-olefimden 2M2B'in etenlikasyonu ile ılıgılı reaksiyon hızı bulunmuştur. İlkinci alt projede ise Cr5-i-olefimden 2M2B'in etenlikasyonu ile ılıgılı reaksiyon hızı etanol ile etenlikasyonu sonucu oktan sayısının yükseltilmesi yönünde galisimlарın yoğunlaşdırılmıştır. Ondeň, S., Doğru, T., "Dehydrogenation of Isobutane over a Vanadium-Molybdenum-Niobium Mixed Oxide Catalyst", Eng. Found. Conf. Banff, Canada, Haziran 1997.		
9-Yayınlar:		
1. Oktar N., Murezaoglu, K., Gonderten, I., Doğru, T., J. Chem. Tech. Biotech., 74, 155 (1999).		
2. Önen, S., Doğru, T., "Dehydrogenation of Isobutane over a Vanadium-Molybdenum-Niobium Mixed Dogenlik Bilişim Dali Kodu : 603		
10-Bilişim Dali ISIC Kodu:		
11-Dağıtım() <input type="checkbox"/> Sınırlı <input checked="" type="checkbox"/> Sınırsız		
12-Raporun Gizlilik Durumu: <input type="checkbox"/> Gizli <input checked="" type="checkbox"/> Gizli Değil		

36

A-32

1998