

Dizel Alternatifi Dimetil Eter Sentezi: Katalitik Çalışmalar

Proje No: 108M571

Prof.Dr. Timur DOĞU
Yrd.Doç.Dr. Dilek VARIŞLI

EYLÜL 2011
ANKARA

ÖNSÖZ

Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmiş olan bu projede, temiz yanma ve performans üstünlükleri nedenleriyle önemli bir motorlu taşıt yakıt alternatifi olarak değerlendirilen dimetil eterin (DME) sentezine yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Fosil yakıtların hızlı tüketimi, petrol dışı kaynaklardan alternatif motorlu taşıt yakıtlarının geliştirilmesine yönelik çalışmalara tüm dünyada hız kazandırmıştır. Bu kapsamda, yüksek setan sayısı ve partikül ve hava kirletici gazların emisyonu açısından üstün özelliklere sahip olması nedenleriyle, DME dizel yakıt alternatifi olarak öne çıkmıştır. Biyo-atıklar veya kömürün gazlaştırılması ya da doğal gazın reformlanmasıyla elde edilebilen sentez gazından başlayarak DME üretimi mümkün olabilmektedir. DME sentezi iki farklı yöntemle gerçekleştirilebilir. Bunlardan birincisinde, önce sentez gazından metanol sentezi ve ikinci aşamada ise üretilen metanolün katı asit katalizörler üzerinde dehidrasyonu ile DME oluşumu söz konusudur. İkinci yöntemde ise, metanol sentez ve dehidrasyon reaksiyonlarının tek bir reaktörde aynı anda gerçekleştiği, DME'nin sentez gazından tek aşamada sentezi önerilmektedir. Ancak bu doğrudan sentez prosesi için hem metanol sentez hem de dehidrasyon özellikleri olan iki fonksiyonlu katalizör sistemlerinin geliştirilmesi ve termodinamik sınırlamaların azaltılması amacıyla reaksiyonların yüksek basınç altında yürütülmesi zorunluluğu vardır. Bu doğrudan sentez yönteminin iki basamaklı yöntemine göre hem ekonomik açıdan hem de yüksek DME verimi açısından üstünlüklerinin olması beklenmektedir. Projemiz kapsamındaki çalışmalar iki paralel iş paketi altında yürütülmüş olup, birinci iş paketinde metanol dehidrasyonu ile DME üretimine yönelik katalizörler geliştirilmiş ve bu katalizörlerden özellikle silikotungstik asit esaslı mezogözenekli TRC-75(L) katalizörünün ve Nafyon-silika kompozit katalizörlerinin yüksek performans verdikleri bulunmuştur. Projemizin ikinci iş paketinde ise, sentez gazından doğrudan DME sentezi çalışmaları için çeşitli katalizörler geliştirilmiştir. Bu katalizör sistemlerinden, özellikle TRC-75(L) ile Cu-Zn-alumina esaslı bir katalizörün uygun oranda karıştırılmasıyla elde edilen karışım katalizörünün doğrudan DME sentezinde yüksek performans verdiği ve sentez gazı içinde CO₂ bulunmasının DME verimini artırdığı bulunmuştur. Projemiz kapsamında geliştirilen katalizörlerin bu amaçla kullanımlarında önemli potansiyele sahip oldukları düşünülmektedir. Proje kapsamında uluslararası ve ulusal düzeyde önemli sayıda kongre tebliğleri sunulmuş, uluslararası nitelikli bilimsel dergilerde makaleler yayınlanmıştır. Bu projenin gerçekleşmesi için destek veren TÜBİTAK'a proje ekibi olarak teşekkürlerimizi sunarız.

Prof. Dr. Timur Doğu
Proje Yürütücüsü
ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü.
Eylül 2011.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
TABLoların LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1.GİRİŞ.....	1
2.LİTERATÜR.....	2
2.1. Dimetil Eter'in Önemi ve Potansiyel Üretim Yöntemleri.....	2
2.2. Metanol Dehidrasyonu ile DME Sentezi.....	4
2.3. Sentez Gazından Doğrudan DME Üretimi.....	7
3. KATALİZÖR SENTEZ VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI.....	11
3.1. Metanol Dehidrasyon Reaksiyonu ile DME Üretimi İçin Katalizörler.....	11
3.1.1. Silikotungstik Asit (STA)-SiO ₂ Katalizörleri.....	11
3.1.1.1. Katalizör Sentez Metodu.....	12
3.1.1.2. Karakterizasyon Sonuçları.....	13
3.1.2. Nafyon-Silika Katalizörleri.....	20
3.1.2.1. Katalizör Sentez Metodu.....	20
3.1.2.2. Karakterizasyon Sonuçları.....	22
3.1.3. Alumina Katalizörü.....	30
3.1.3.1. Karakterizasyon Sonuçları.....	30
3.1.4. Nafyon/Alumina Katalizörü.....	33
3.1.4.1. Katalizör Sentez Metodu.....	33
3.1.4.2. Karakterizasyon Sonuçları.....	34

3.1.5. Superkritik Akışkan Ekstraksiyonu Uygulanarak Hazırlanan SZ3 Katalizörleri.....	35
3.1.5.1. Katalizör Sentez Metodu.....	36
3.1.5.2. Karakterizasyon Sonuçları.....	38
3.2. Doğrudan Sentez Gazından Dimetil Eter (DME) Üretimi İçin Katalizörler.....	41
3.2.1. CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -MCM-41 Katalizörleri (HS1 ve HS5)	42
3.2.1.1. Katalizör Sentez Metodu.....	42
3.2.2 CuO-ZnO-(Al ₂ O ₃ / SiO ₂) Katalizörü (IMP-1).....	44
3.2.2.1. Katalizör Sentez Metodu.....	45
3.2.2.2. HS1, HS5 ve IMP-1 Katalizörlerinin Karakterizasyon Sonuçları.....	46
3.2.3. CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (10% & 20 % wt)-MCM-41 Katalizörleri (Zr-1 ve Zr-2).....	51
3.2.3.1. Katalizör Sentez Metodu.....	52
3.2.3.2. Karakterizasyon Sonuçları.....	53
3.2.4. ZrO ₂ Takviyeli Mezogözenekli CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Yapısında Katalizör (Zr-3)	57
3.2.4.1. Katalizör Sentez Metodu.....	58
3.2.4.2. Karakterizasyon Sonuçları.....	60
3.2.5. Na ₂ CO ₃ Takviyeli Mezogözenekli CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Katalizörler (HS3 ve HS4).....	64
3.2.5.1. Katalizörler Sentez Metodu.....	64
3.2.5.2. Karakterizasyon Sonuçları.....	67
3.2.6. CuO-ZnO-ZrO ₂ @STA-SiO ₂ Yapısında Katalizör (IMP-4)	71
3.2.6.1. Katalizör Sentez Metodu.....	71
3.2.6.2. Karakterizasyon Sonuçları.....	73
3.2.7. Fiziksel Karıştırma Yöntemi ile Hazırlanan İki Fonksiyonlu Katalizörler.....	75
3.2.7.2. Katalizör Karışımlarının Bileşimleri ve Bazı Karakteristikleri.....	76
4. REAKSİYON DENEY SİSTEMLERİ.....	76
4.1. Metanol Dehidrasyon Reaksiyon Sistemi.....	76

4.2. Yüksek Basıncılı Reaktör Sistemi.....	77
5. DOĞRUDAN SENTEZ GAZINDAN DME ÜRETİMİ REAKSİYONLARI TERMODİNAMİK ANALİZİ.....	79
6.DİMİTİL ETER SENTEZ REAKSİYON SONUÇLARI.....	83
6.1. Metanol Dehidrasyon Reaksiyonu İle DME Üretimi.....	83
6.1.1. Silikotungstik asit (STA)-SiO ₂ Katalizörü	83
6.1.2. Nafyon-Silika Katalizörleri.....	88
6.1.3. Alumina Katalizörü	92
6.1.4. Nafyon/ alumina Katalizörü.....	94
6.1.5. Superkritik Akışkan Ekstraksiyon Uygulanarak Hazırlanan SZ3 Katalizörleri.....	95
6.2. Doğrudan Sentez Gazından Dimetil Eter (DME) Üretimi Sonuçları.....	97
6.2.1. ZrO ₂ Takviyeli Mezogözenekli CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Yapısında Katalizörlerin (Zr-1, Zr-2 ve Zr-3) Karışım-1 ile Test Sonuçları.....	97
6.2.2. CuO-ZnO-(Al ₂ O ₃ / SiO ₂) Katalizörünün (IMP-1) ile Aktivite Test Sonuçları.....	100
6.2.3. Na ₂ CO ₃ Takviyeli Mezogözenekli CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Yapısında Katalizörler (HS3 ve HS4) ile Karışım-1 kullanılarak elde edilen test sonuçları.....	102
6.2.4. CuO-ZnO-ZrO ₂ @STA-SiO ₂ Yapısında Katalizör (IMP-4) ile Aktivite Test Sonuçları.....	104
6.2.5. Fiziksel Karıştırma Yöntemi ile hazırlanan İki Fonksiyonlu TRC75(L)-C Katalizör Karışımının Doğrudan DME sentez aktivitesi.....	105
6.2.6 TRC-75(L) ve Cu-Zn-Al Esaslı Katalizörlerin Karışım ve Seri Olarak Yüklendiği Reaktörlerin DME Sentezindeki Performanslarının Karşılaştırılması.....	112
6.2.7 Fiziksel Karıştırma Yöntemi ile Hazırlanan İki Fonksiyonlu HF-AL-C Katalizör Karışımının Doğrudan DME Sentez Aktivitesi.....	114
6.2.8. HF-AL-C ve TRC-75(L)-C Katalizör Karışımları ile Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması.....	118
7.SONUÇ.....	120
REFERANSLAR.....	122

TABLULARIN LİSTESİ

Tablo 1. DME'nin yakıt olarak özellikleri.....	2
Tablo 2. Sentezlenen STA-silika katalizörlerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	15
Tablo 3. Sentezlenen malzemelerin Nafyon kaynakları, başlangıç çözeltisindeki Nafyon/silika ağırlık oranları ve hazırlanan sentez çözeltilerinin pH değerleri.....	21
Tablo 4. Yıkama işleminin koşulları ve katalizörlerin isimlendirilmesi.....	22
Tablo 5. Nafyon-silika katalizörlerinin başlangıç Nafyon/silika oranları ve elde edilen malzemelerin Nafyon içeriği.....	24
Tablo 6. Sentezlenen Nafyon-silika katalizörlerinin fiziksel özellikleri.....	25
Tablo 7. Nafyon-Silika katalizörlerinin XPS sonuçları.....	28
Tablo 8. Alumina katalizörünün fiziksel özellikleri.....	32
Tablo 9. Süperkritik ekstraksiyon koşulları.....	38
Tablo 10. Kalsine edilmiş ve süperkritik ekstraksiyonla elde edilen malzemelerin fiziksel özellikleri...	40
Tablo 11. Sentezlenen HS1, HS5 ve IMP1 katalizörlerinin EDS Analiz sonuçları.....	48
Tablo 12. Sentezlenen HS1, HS5 ve IMP1 katalizörlerinin fiziksel özellikleri.....	49
Tablo 13. HS1, HS5 ve IMP1 katalizörleri sentez yöntemleri ve karakterizasyon sonuçları özeti.....	50
Tablo 14. Sentezlenen Zr-1, Zr-2 ve HS5 katalizörlerinin EDS analiz sonuçları.....	54
Tablo 15. Sentezlenen Zr-1, Zr-2 ve HS5 katalizörlerinin fiziksel özellikleri.....	56
Tablo 16. Sentezlenen Zr-1, Zr-2 ve Zr-3 katalizörlerinin EDS Analiz sonuçları.....	61
Tablo 17. Sentezlenen Zr-1, Zr-2 ve Zr-3 katalizörlerinin fiziksel özellikleri.....	62
Tablo 18. HS3 ve HS4 katalizörleri çözelti sentez aşamaları.....	66
Tablo 19. Sentezlenen HS3 ve HS4 katalizörlerinin EDS Analiz sonuçları.....	68
Tablo 20. Sentezlenen HS3 ve HS4 katalizörlerinin fiziksel özellikleri.....	69
Tablo 21. Molar Isı Kapasite Sabitleri (Sandler, 1999).....	80

Tablo 22. Standart oluşum entalpi ve oluşum Gibbs serbest enerji değerleri (298.15 K) (Meyers, 2005).....	80
Tablo 23. Herbir gaz için Kritik Sıcaklık (K) ve Kritik Basınç (bar) değerleri (Meyers, 2005).....	81
Tablo 24. Farklı oranlarda STA eklenerek sentezlenen STA-silika katalizörlerinin yapısındaki W/Si oranları.....	86

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1. Metanol dehidrasyonu ile DME sentezi	3
Şekil 2. Sentez gazından DME üretimi.....	3
Şekil 3. Mezogözenekli Silikotungstik asit (STA)-Silika katalizörünün sentez basamakları.....	12
Şekil 4. STA-silika katalizörlerinin XRD sonuçları.....	14
Şekil 5. STA-Silika katalizörlerinin gözenek boyutu dağılımları.....	15
Şekil 6. TRC-75(L) katalizörünün azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	16
Şekil 7. TRC-75(L) katalizörünün SEM görüntüleri.....	16
Şekil 8. STA-silika katalizörlerinin FTIR analizleri.....	17
Şekil 9. TRC-75(L) katalizörünün EDX-mapping analizi.....	18
Şekil 10. TRC-75-400 katalizörünün EDX-mapping analizi.....	18
Şekil 11. TRC-75(L) katalizörünün TEM resimleri.....	19
Şekil 12. STA-silika katalizörlerinin DRIFTS analizleri.....	19
Şekil 13. Mezogözenekli Nafyon-Silika katalizörünün sentez basamakları.....	20
Şekil 14. NS3 katalizörünün TGA-DTA analizi.....	23
Şekil 15. NS1R katalizörünün XRD analizi.....	24
Şekil 16. Nafyon-Silika katalizörlerinin gözenek boyutu dağılımları.....	26
Şekil 17. NS3R2 katalizörünün azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	26
Şekil 18. NS4R2 katalizörünün SEM görüntüleri.....	27
Şekil 19. NS4R2 katalizörünün XPS spektrumu.....	28
Şekil 20. NS1R katalizörünün EDX analizi.....	29
Şekil 21. NS4R2 katalizörünün TEM resimleri.....	29
Şekil 22. Nafyon-Silika katalizörlerinin DRIFTS sonuçları.....	30
Şekil 23. Alumina için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	31
Şekil 24. Aluminanın gözenek boyutu dağılım grafiği.....	32

Şekil 25. Aluminanın SEM görüntüsü.....	33
Şekil 26. Nafyon/alumina katalizörünün sentez basamakları.....	34
Şekil 27. Nafyon/alumina katalizörünün azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.....	35
Şekil 28. Nafyon/ alumina katalizörünün gözenek dağılım eğrisi.....	35
Şekil 29. SZ3 katalizörünün sentez basamakları.....	36
Şekil 30. Süperkritik ekstraksiyon sistemi.....	38
Şekil 31. sceSZ3 (a) ve cSZ3 (b) katalizörlerine ait XRD desenleri.....	39
Şekil 32. Kalsine edilen cSZ3 ve süperkritik ekstraksiyona tabi tutulan sceSZ3 katalizörlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	40
Şekil 33. cSZ3 ve sceSZ3 katalizörlerinin gözenek boyutu dağılımları.....	41
Şekil 34. Mezogözenekli HS1 ve HS5 katalizörlerinin sentezinde takip edilen sentez basamakları.....	43
Şekil 35. Mezogözenekli IMP1 katalizörünün sentezinde takip edilen sentez basamakları.....	45
Şekil 36. Sentezlenen HS1, HS5 ve IMP1 katalizörlerinin geniş açılı X-ışını kırınım deseni.....	47
Şekil 37. Sentezlenen HS1, HS5 ve IMP1 katalizörlerine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	48
Şekil 38. Sentezlenen HS1, HS5 ve IMP1 katalizörlerine ait gözenek boyut dağılımları.....	49
Şekil 39. a)HS5 b) IMP1 c) HS1 katalizörlerine ait taramalı elektron mikroskopu (SEM) fotoğrafları.....	50
Şekil 40. HS1, HS5 ve IMP1 katalizörlerine ait piridin adsorpsiyonu DRIFT spektrumları.....	51
Şekil 41. Mezogözenekli Zr-1 ve Zr-2 katalizörlerinin sentezinde takip edilen sentez basamakları.....	52
Şekil 42. Sentezlenen Zr-1, Zr-2 ve katalizörlerinin geniş açılı X-ışını kırınım deseni.....	54
Şekil 43. Sentezlenen Zr-1, Zr-2 ve HS5 katalizörlerine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	55
Şekil 44. Sentezlenen Zr-1, Zr-2 ve HS5 katalizörlerine ait gözenek çap dağılımı eğrileri.....	55
Şekil 45. Zr-1 katalizörünün taramalı elektron mikroskopu (SEM) fotoğrafı.....	56
Şekil 46. Zr-2 katalizörünün taramalı elektron mikroskopu (SEM) fotoğrafı.....	56
Şekil 47. Zr-1 ve Zr-2 katalizörlerine ait piridin adsorpsiyonu DRIFT spektrumları.....	57
Şekil 48. Zr-3 katalizörünün sentezinde takip edilen sentez basamakları.....	59
Şekil 49. Sentezlenen Zr-3 katalizörünün geniş açılı X-ışını kırınım deseni.....	60

Şekil 50. Sentezlenen Zr-3 katalizörüne ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	61
Şekil 51. Sentezlenen Zr-3 katalizörüne ait gözenek boyut dağılımı.....	62
Şekil 52. Zr-3 katalizörüne ait taramalı elektron mikroskopu (SEM) fotoğrafı.....	63
Şekil 53. Zr-3 katalizörüne ait piridin adsorpsiyonu DRIFT spektrumları.....	63
Şekil 54. HS3 ve HS4 katalizörlerinin sentezinde takip edilen sentez basamakları.....	65
Şekil 55. Sentezlenen HS3 ve HS4 katalizörlerine ait geniş açılı X-ışını kırınım deseni.....	67
Şekil 56. Sentezlenen HS3 ve HS4 katalizörlerine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	68
Şekil 57. Sentezlenen HS3 ve HS4 katalizörlerine ait gözenek çap dağılımı eğrileri.....	69
Şekil 58. HS3 katalizörünün taramalı elektron mikroskopu (SEM) fotoğrafı.....	70
Şekil 59. HS4 katalizörünün taramalı electron mikroskopu (SEM) fotoğrafı.....	70
Şekil 60. HS3 ve HS4 katalizörlerine ait piridin adsorpsiyonu DRIFT spektrumları.....	71
Şekil 61. IMP-4 Katalizörünün Sentez Basamakları.....	72
Şekil 62. Sentezlenen IMP-4 katalizörüne ait geniş açılı X-ışını kırınım deseni.....	74
Şekil 63. IMP-4 katalizörüne ait taramalı elektron mikroskopu (SEM) fotoğrafı	74
Şekil 64. Metanol dehidrasyonu reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney düzeneği.....	77
Şekil 65. Yüksek basınçlı reaktör sistemi.....	78
Şekil 66. Reaksiyon (2) için denge dönüşüm-sıcaklık grafiği (400-600K).....	82
Şekil 67. Reaksiyon (3) için denge dönüşüm-sıcaklık grafiği (400-600K).....	82
Şekil 68. TRC-75(L) katalizörü ile 0.27 s.g.cm ⁻³ alıkonma süresinde elde edilen metanol dönüşümü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	83
Şekil 69. TRC-75(L) katalizörü ile 0.27 s.g.cm ⁻³ alıkonma süresinde elde edilen DME seçiciliği değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	84
Şekil 70. W/Si oranı 0.40 olan STA-Silika katalizörleri ile 0.27 s.g.cm ⁻³ alıkonma süresinde elde edilen metanol dönüşümü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi	85
Şekil 71. W/Si oranı 0.40 olan STA-Silika katalizörleri ile 0.27 s.g.cm ⁻³ alıkonma süresinde elde edilen DME seçiciliği değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	85
Şekil 72. Farklı W/Si oranına sahip STA-Silika katalizörleri ile 0.27 s.g.cm ⁻³ alıkonma süresinde elde edilen metanol dönüşümü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	86

Şekil 73. Farklı W/Si oranına sahip STA-Silika katalizörleri ile 0.27 s.g.cm ⁻³ alıkonma süresinde elde edilen DME seçiciliği değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	87
Şekil 74. TRC-75(L) katalizörü ile farklı alıkonma sürelerinde elde edilen metanol dönüşümü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	88
Şekil 75. TRC-75(L) katalizörü ile farklı alıkonma sürelerinde elde edilen DME seçiciliği değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	88
Şekil 76. NS1R katalizörü ile 0.27 s.g.cm ⁻³ alıkonma süresinde elde edilen metanol dönüşümü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	89
Şekil 77. NS1R katalizörü ile 0.27 s.g.cm ⁻³ alıkonma süresinde elde edilen DME seçiciliği değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	89
Şekil 78. NS3R2, NS3R1 ve NS3A katalizörleri ile 0.27 s.g.cm ⁻³ alıkonma süresinde elde edilen metanol dönüşümü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	90
Şekil 79. NS3R2, NS3R1 ve NS3A katalizörleri ile 0.27 s.g.cm ⁻³ alıkonma süresinde elde edilen DME seçiciliği değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	91
Şekil 80. NS5R2, NS4R2, NS3R2 ve NS1R katalizörleri ile 0.27 s.g.cm ⁻³ alıkonma süresinde elde edilen metanol dönüşümü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	92
Şekil 81. NS5R2, NS4R2, NS3R2 ve NS1R katalizörleri ile 0.27 s.g.cm ⁻³ alıkonma süresinde elde edilen DME seçiciliği değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	92
Şekil 82. Alumina katalizörü ile 0.27 s.g.cm ⁻³ alıkonma süresinde elde edilen metanol dönüşümü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	93
Şekil 83. Alumina katalizörü ile 0.27 s.g.cm ⁻³ alıkonma süresinde elde edilen DME ve formaldehit seçiciliği (S-DME ve S-FA) değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	94
Şekil 84. Nafyon/ alumina katalizörü ile 0.27 s.g.cm ⁻³ alıkonma süresinde elde edilen DME verimi değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	95
Şekil 85. cSZ3 ve sceSZ3 katalizörlerine ait metanol dönüşüm grafikleri.....	96
Şekil 86. cSZ3 ve sceSZ3 katalizörlerine ait DME seçiciliği grafikleri.....	96
Şekil 87. Zr-2 ve Zr-3 katalizörlerine ait karbon monoksit dönüşüm eğrileri (Karışım-1).....	98
Şekil 88. Zr-2 katalizörüne ait ürün seçiciliği grafiği (Karışım-1).....	99
Şekil 89. Zr-3 katalizörüne ait ürün seçiciliği grafiği (Karışım-1).....	99
Şekil 90. IMP-1 Katalizörüne ait CO dönüşüm eğrisi (Karışım-1).....	100

Şekil 91. IMP-1 katalizörü ile Karışım-2 kullanılarak elde edilen CO ₂ dönüşüm değerleri.....	101
Şekil 92. IMP-1 katalizörü ile Karışım-2 kullanılarak elde edilen CO dönüşüm değerleri.....	102
Şekil 93. IMP1 katalizörüne ait ürün seçiciliği grafiği (Karışım-1 ile)	102
Şekil 94. HS4 katalizörüne ait CO dönüşüm eğrisi grafiği.....	103
Şekil 95. HS4 katalizörüne ait ürün seçiciliği grafiği (Karışım_1).....	104
Şekil 96. IMP4 katalizörüne ait CO dönüşüm eğrisi grafiği.....	104
Şekil 97. IMP4 katalizörüne ait ürün seçiciliği grafiği (Karışım-1).....	105
Şekil 98. TRC75(L)-C katalizör karışımına ait CO dönüşüm eğrisi (Karışım-1).....	106
Şekil 99. TRC(75(L)-C katalizör karışımı ve HIFUEL-R120 katalizörü için CO dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması.....	106
Şekil 100. TRC75(L)-C katalizör karışımı ile elde edilen ürün seçiciliği grafiği (Karışım-1)	108
Şekil 101. TRC-75(L)-C katalizör karışımı ve HIFUEL-R120 ile elde edilen DME seçicilik değerlerinin karşılaştırılması (Karışım 1: % 50 CO + % 50 H ₂).....	108
Şekil 102. TRC75(L)-C Katalizörüne ait CO dönüşüm eğrisi (Karışım-2).....	109
Şekil 103. HIFUEL-R120 I katalizörüne ait ürün seçiciliği grafiği (CO dönüşümüne göre) (Karışım-2)..	110
Şekil 104. TRC75(L)-C katalizörüne ait ürün seçiciliği grafiği (CO dönüşümüne göre) (Karışım-2)...	110
Şekil 105. TRC-75(L)-C ile Karışım-1 ve Karışım-2 için DME ve CO ₂ seçiciliklerinin karşılaştırılması.....	112
Şekil 106. TRC-75(L) ve HIFUEL-R120 katalizörlerinin karışım ve ardışık yüklendiği reaktörlerde CO dönüşümlerinin mukayesesi.....	113
Şekil 107. TRC-75(L) ve HIFUEL-R120 katalizörlerinin karışım ve ardışık yüklendiği reaktörlerde DME seçiciliklerinin mukayesesi.....	113
Şekil 108. HF-AL-C katalizör karışımı ile elde edilen CO dönüşüm değerleri.....	114
Şekil 109. HF-AL-C katalizör karışımı ile elde edilen ürün seçicilikleri.....	115
Şekil 110. HF-AL-C ce HF-AL-C(40/60) katalizör karışımları ile elde edilen CO dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması.....	116
Şekil 111. HF-AL-C(40/60) katalizör karışımı ile CO'ya göre hesaplanan ürün seçicilikleri.....	117

Şekil 112. HF-AL-C(40/60) katalizör karışımı ile toplam giren karbona (CO+CO ₂ 'ye) göre hesaplanan ürün seçicilikleri.....	117
Şekil 113. HF-AL-C ve HF-AL-C(40/60) katalizör karışımları ile elde edilen CO'ya göre hesaplanmış DME seçiciliklerinin karşılaştırılması.....	118
Şekil 114. TRC-75(L)-C ve HF-AL-C katalizör karışımlarının CO dönüşümüne etkilerinin karşılaştırılması.....	119
Şekil 115. TRC-75(L)-C ve HF-AL-C katalizör karışımlarının CO'ya göre hesaplanan DME seçiciliğine etkisinin karşılaştırılması.....	119

ÖZET

Önemli bir motorlu taşıt yakıt alternatifi ve LPG katkı maddesi olarak değerlendirilen dimetil eterin (DME), metanol dehidrasyonu ile ve sentez gazından doğrudan sentezine yönelik katalizör geliştirme ve test çalışmaları iki paralel iş paketi altında yürütülmüştür. Metanol dehidrasyonu ile DME sentezi için geliştirilen katalizörlerden silikotungstik asit (STA) esaslı ve Nafyon-silika kompozit katalizörlerin yüksek performans verdiği, mezogözenekli STA-silika katalizörü (TRC-75(L)) ile %100'e yaklaşan DME seçiciliğine ulaşıldığı bulunmuştur. Doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen bu katalizörlerin yapısındaki yüzey aktif maddenin ayrılmasında kalsinasyon, süperkritik ekstraksiyon ve asit-alkol karışımı ile yıkama gibi kullanılan yöntemlerin katalizör performansını önemli ölçüde etkilediği bulunmuştur. Sentez gazından tek aşamada DME üretimine yönelik olarak STA, zirkonia, Cu, Zn, alumina, silika içerikli farklı kompozisyonlardaki katalizörler farklı yöntemlerle sentezlenmiş, bu katalizörlerden özellikle TRC-75(L) ile Cu-Zn-alumina esaslı bir katalizörün karışımı ile yürütülen deneylerde çok yüksek DME verimi elde edilebileceği bulunmuştur. Bazı katalizörler ile yürütülen deneylerde DME'nin yanı sıra etanol oluşumu önemli bir sonuç olarak değerlendirilmiştir. Bu iki fonksiyonlu katalizörlerle yüksek basınçlı sürekli reaktörde yürütülen çalışmalar sonunda, sentez gazından doğrudan DME sentezinin, metanol sentez ve dehidrasyon reaksiyonlarının farklı reaktörlerde yürütüldüğü iki aşamalı yöntemle göre çok daha yüksek DME seçiciliği verdiği bulunmuştur. Sentez gazı içinde CO₂ bulunmasının DME seçiciliğini önemli oranda artırması, karbon dioksitin reaktan olarak değerlendirilmesine olanak sağlaması açısından önemli bir sonuç olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Dimetil eter, dehidrasyon, katı asit katalizör, metanol, sentez gazı.

ABSTRACT

Dimethyl ether (DME) has been considered as an attractive transportation fuel alternate and LPG additive. In this project, catalyst development and test studies for DME synthesis by methanol dehydration and direct synthesis of DME from synthesis gas were performed in two parallel work packages. Among the catalysts developed for DME synthesis by methanol dehydration, silicotungstic acid (STA) based and Nafion-silica composite materials showed very good performance. With the STA-silica based mesoporous TRC-75(L) catalyst, DME selectivity values approaching to 100% were obtained. These materials were synthesized following a direct hydrothermal synthesis route and results proved that surfactant removal procedure used during catalyst synthesis, like calcination, supercritical extraction or washing with alcohol-acid mixtures, has strong influence on their catalytic performance. Catalysts containing STA, zirconia, Cu, Zn, alumina or silica and having different compositions were synthesized following different routes, for direct DME synthesis from synthesis gas. Among these bifunctional catalyst systems, the physical mixture of TRC-75(L) and a Cu-Zn-alumina based catalyst gave the highest DME yield. Formation of some ethanol together with DME with some of these catalysts is considered as a noteworthy result. Direct synthesis of DME in a high pressure flow reactor using such bifunctional catalyst mixtures was found to give much higher DME yields than the conventional two step procedure, involving methanol synthesis and dehydration reactions in two separate reactors. Increased selectivity of DME in the presence of CO₂ is considered as an important finding for the utilization of carbon dioxide as a reactant.

Key words. Dimethyl ether, dehydration, solid acid catalyst, methanol, synthesis gas.

1.GİRİŞ

Günümüzde, fosil yakıtların sınırsız bir şekilde tüketimi, küresel ısınma nedenleri arasında olan karbon gazları ile SO_x, NO_x gibi zararlı gazların emisyonunu önemli ölçüde artırarak çevre sorunlarını tehlikeli boyutlara taşımıştır. Ayrıca petrol rezervlerindeki azalma, petrol dışı motorlu taşıt yakıtlarının geliştirilmesi ve petrokimya ürünlerinin petrol dışı ham maddelerden üretimi konularında yürütülmekte olan araştırma faaliyetlerinde önemli artışa neden olmuştur. Günümüzde alkoller (metanol, etanol) ve metanolün dehidrasyonu ile üretilen dimetil eter (DME) alternatif temiz enerji kaynakları arasında önem kazanmıştır.

Bu projede, dizel yakıtının en iyi alternatifleri arasında değerlendirilen ve aynı zamanda petrokimya sanayinin temel girdisi olan olefinlerin sentezinde de kullanılabileceği düşünülen dimetil eterin sentezi için katalizör geliştirilmesi ve sentez çalışmaları iki paralel iş paketi kapsamında yürütülmüştür. Bu iş paketlerinin birincisi metanolden, ikincisi ise sentez gazından dimetil eter sentezi konularını kapsamaktadır.

2.LİTERATÜR

2.1. Dimetil Eter'in Önemi ve Potansiyel Üretim Yöntemleri

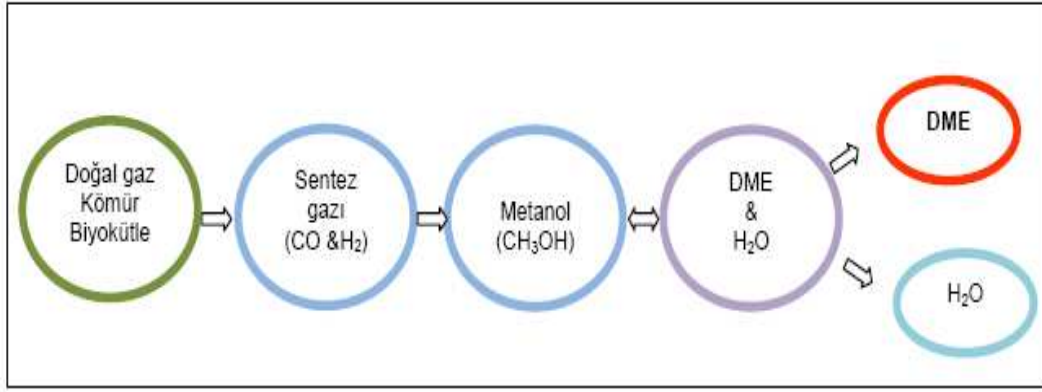
Dimetil eter (DME), oda sıcaklığında gaz halinde bulunan, kolay depolanan, yanma sonucu is, partikül, kükürt emisyonu olmayan, havaya karıştığında uzun sayılamayacak bir sürede bozduğundan dolayı ozon tabakasının incelmesine neden olmayan, petrol esaslı dizel yakıtıyla kıyaslandığında daha yüksek setan sayısına (55-60) ve uygun tutuşma sıcaklığına (350°C) sahip olan, ve yüksek verimle tam yanma sağlayabilen bir temiz motorlu taşıt yakıtı alternatifidir (OLAH ve ark., 2006; DOĞU ve VARISLI, 2007; SEMELBERGER ve ark., 2006; YARIPOUR ve ark., 2005; YAGI ve ark., 2010). Dizel motorlarda kullanılma potansiyelinin yanı sıra, özelliklerinin LPG'ye benzerlik göstermesinden dolayı LPG alternatifi ya da katkı bileşeni olarak kullanılma potansiyeli de mevcuttur (Tablo 1) (OGAWA ve ark., 2003; SONG ve ark., 2004). Ayrıca DME'den başlayarak çeşitli petrokimya ürünlerinin de sentezinin mümkün olabileceği literatürde ifade edilmektedir (CAI ve ark., 1995; SEMELBERGER ve ark., 2005).

Tablo.1. DME'nin yakıt olarak özellikleri (DOĞU ve VARISLI, 2007'den alıntı yapılmıştır)

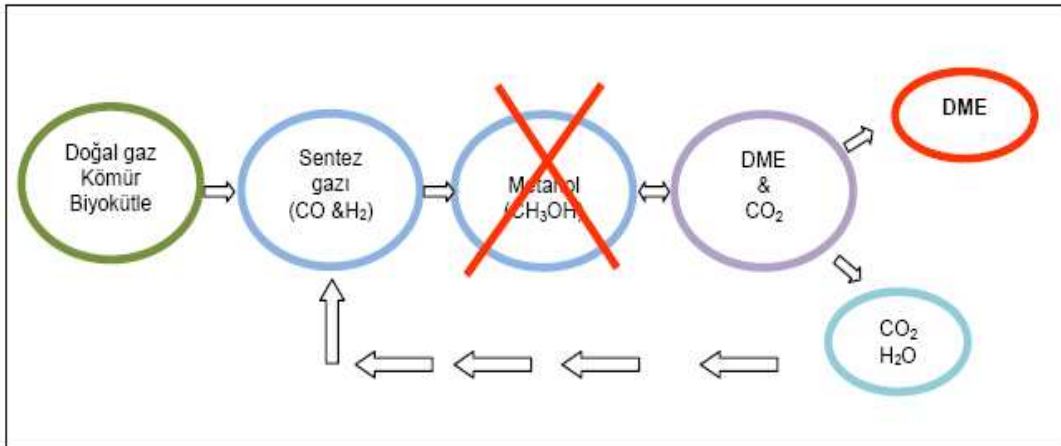
Özellikler	Dizel Yakıt	DME	Metanol	CH ₄	C ₃ H ₈
Setan Sayısı	40-55	55-60	5	3	5
Yanma Isısı (kJ/kg)	42000	28000	20000	48500	46000
Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı (°C)	320	350	460	532	470
Alevlenme Limitleri (hacim %)	0.6-6.5	3.4-17	5.5-36	5-15	2.1-19
Kaynama Sıcaklığı (°C)	180-350	-24.9	64.8	-161.5	-42

DME'nin, kömür gibi fosil yakıtların ya da biyo-kütlenin gazlaştırılmasıyla üretilen ve karbon monoksit ile hidrojen gazlarını içeren sentez gazından üretimi iki şekilde gerçekleştirilebilir. Bu iki yöntemden birincisi dolaylı yol olarak da tanımlanabilen metanolün dehidrasyon reaksiyonudur (Şekil 1). Bu yöntemde sentez gazından üretilen metanol asit karakterli katalizörler yardımı ile dehidrasyon reaksiyonu ile DME'ye dönüştürülebilmektedir (BERCIC ve LEVEC, 1993; MOLLAVI ve ark., 2008;

HASSANPOUR ve ark., 2010; SEO ve ark., 2008; POP ve ark., 2009; VISHWANATHAN., 2004; XU ve ark., 1997; YARIPOUR ve ark., 2005; FEI ve ark., 2006; JIANG ve ark., 2004). İkinci yol ise doğrudan sentez yöntemi olup sentez gazı içindeki karbon monoksit ile hidrojenin yüksek basınç altında doğrudan reaksiyona girerek DME oluşumunun gerçekleştirilmesidir (Şekil 2) (AGUAYO ve ark., 2007; ERENA ve ark., 2005; OGAWA ve ark., 2004; MAO ve ark., 2006; AN ve ark., 2008; MORADI ve ark., 2008; NAIK ve ark., 2008; HU ve ark., 2005; SOFIANOS ve SCURRELL, 1991; ILUATA ve ark., 2010). Yüksek basınçlı reaktör gerektiren bu ikinci yöntemde ürün dağılımı katalizörün özelliklerine önemli ölçüde bağlıdır. Her iki prosesin geliştirilmesi ve ekonomik olarak uygulama imkanı bulması yeni katalizörlerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır.



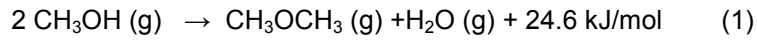
Şekil 1. Metanol dehidrasyonu ile DME sentezi.



Şekil 2. Sentez gazından DME üretimi.

2.2. Metanol Dehidrasyonu ile DME Sentezi

Metanol dehidrasyonu ile DME üretimi, asit karakteri taşıyan katalizörlerin varlığında atmosferik basınçta ve gaz fazında gerçekleştirilen egzotermik bir reaksiyondur. Aşağıda belirttiğimiz bu reaksiyon (1), bugüne kadar farklı katalizörler ve deneysel çalışma koşullarında denenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı kullanılan katalizöre göre değişiklikler gösteriyor olsa da genellikle 120-400°C arasındadır. En önemli yan ürün olarak formaldehit oluşmaktadır. Özellikle düşük sıcaklıklarda aktivite gösteren ve DME seçiciliği yüksek yeni katalizörlerin geliştirilmesi önem taşımaktadır.



DME sentezine yönelik olarak yapılan literatür çalışmalarında zeolitler (AN ve ark. 2008; MORADI ve ark., 2008; KIM ve ark., 2004) ya da alumina (AGUAUO ve ark., 2007; MAO ve ark., 2006; NAIK ve ark., 2008; ERENA ve ark., 2008; SIERRA ve ark., 2010; NG ve ark., 1999) kullanılarak gerçekleştirilen dehidrasyon testlerine raslamaktayız.

Literatürde belirtilen çalışmalar arasında Al_2O_3 , silika-alumina, zeolit yapılar geniş yer tutmaktadır. Xu ve arkadaşları (1997) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, H-ZSM-5, amorf yapıda silika-alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) ve titanyum içerikli zirkonyum ile metanol dehidrasyon reaksiyonunu denemişlerdir. Piston akış reaktörde ve 280°C sıcaklıkta katalizörlerin asit baz özelliklerinin sentez gazından metanol dehidrasyon reaksiyonu üzerine etkilerini inceledikleri çalışmalarında, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü için 250°C sıcaklıkta %90 metanol dönüşüm değerine ulaşılmışlardır. Bu çalışmada suyun katalitik aktivite üzerine etkisi de incelenmiş ve suyun kısmi basıncının aktiviteye olumsuz etkisi tespit edilmiştir. Suyun katalizör yüzeyindeki aktif merkezleri doldurduğu için DME oluşumunda gerekli olan aktivasyon enerjisini artırdığı ve metanol dönüşümünü de azalttığı tartışılmaktadır. Ayrıca, Titanyum dioksit (TiO_2) üzerine zirkonyum oksit (ZrO_2) eklenmesi ile saf TiO_2 'e göre katalitik aktivitenin artırıldığı görülmüştür. Fakat ZrO_2 'de bulunan asit merkezlerinin $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile kıyaslandığında daha düşük olması nedeniyle ZrO_2 'in, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e göre daha düşük aktivite verdiği belirtilmiştir.

Yüksek asidik karaktere sahip HZSM-5 katalizörünü sodyum ile farklı mol oranlarında (%80 e kadar) modifiye edilerek sabit yataklı mikro reaktörde 230-240°C de gerçekleştirilen deneylerde. sodyum yüklemesinin artırıldığında katalizördeki asiditenin azaldığı ve katalizörün hidrokarbon oluşumuna karşı gösterdiği direncin arttığı tespit edilmiştir (VISHWANATHAN ve ark. 2004). DME üretiminde katalizörün asit karakteri büyük önem taşımaktadır.

Yaripour ve arkadaşları (2005), sol jel metoduyla hazırlanan farklı katı asit katalizörler ile (γ -alumina ve silika ile modifiye edilmiş Al_2O_3) çalışmalar yürütmüşlerdir. Sabit yataklı reaktörde yapılan

deneyler 300°C sıcaklık ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yüzey alanları 250 m²/g'dan büyük olan alüminyum silikat örneklerinin aktiviteleri de test edilmiştir. Silika ile modifiye edilen alüminyum silikatların asiditesinin arttığı gözlenmiştir. Reaksiyon deneyleri sonucunda silika ile modifiye edilmiş γ -alüminanın aktivitesi artmıştır. Reaksiyonun Brönsted asit merkezlerinde gerçekleştiği belirtilmiştir.

Yaripour ve arkadaşları (2005) yaptıkları bir diğer çalışmada alüminyum fosfat ve silika/titanyum katalizörlerini kullanarak DME sentezlemişlerdir. 300°C sıcaklık ve atmosferik basınç altında sabit yataklı reaktörde yaptıkları çalışmada, γ -Al₂O₃ katalizörünün metanol dehidrasyon reaksiyonu için uygun bir katalizör olduğu ifade edilmiş ancak katalizör gözeneklerinde depolanan ağır hidrokarbon ürünlerden (kok) ötürü aktivitesini çok çabuk yitirdiği ve zehirlendiği belirtilmiştir. Bu hidrokarbonlar kuvvetli asit merkezleri üzerinde oluştuklarından ötürü kok oluşumunu engellemek ve de DME seçiciliğini 100%'ye ulaştırmak için bu asit merkezlerinin kuvvetinin azaltılması gerektiği vurgulanmıştır. Yayınladıkları çalışmada Al₂O₃ katalizörünü fosfor ile modifiye ederek kok miktarını ve yan ürün oluşumunu azalttıkları ifade edilmiştir. Öte yandan alüminyum miktarını fazla artırmanın katalizör yüzeyindeki asiditeyi azalttığı anlaşılmış ve alüminyum/fosfor mol oranı 2 (Al/P=2) olduğu zaman en iyi dönüşümü elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Son yıllarda yürütülen bir başka çalışmada Fei ve arkadaşları (2006) modifiye edilmiş HY zeolitlerini ve Cu-Mn-Zn ile desteklenmiş HY zeolitlerini kullanmışlardır. Deneyler yüksek basınçlı mikro reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Fe, Co, Cr, Ni, Zr ile modifiye edilmiş HY zeolitlerinin tamamında 3 saatlik deney süresi sonunda metanolün DME'e dönüşümünün düştüğü gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, Ni ve Zr modifiyeli HY katalizörlerinde 15 saatlik deney süresinde bile çok kuvvetli asit merkezlerinin olmayışından ötürü kararlı olduğu bulunmuştur. Ayrıca, Ni-HY ve de Zr-HY ile kok oluşumu da sınırlandırılmıştır.

Literatürde farklı tip zeolitlerle olan çalışmaları da görmekteyiz. Jiang ve arkadaşları (2004), metanolün dimetil etere dönüşümünde seçici bir katalizör olan SUZ-4 zeoliti ile çalışmıştır. SUZ-4 katalizöründe, piridin adsorpsiyon analizi sonucunda HZSM-5 ile kıyaslanabilecek kadar kuvvetli Brönsted asit merkezlerinin bulunduğu görülmüştür. Sabit yataklı reaktörde ve de atmosferik basınç altında gerçekleştirilen deneylerde, SUZ-4, 470-570 K arasında katalitik aktivite göstermiştir.

Metanol dehidrasyonunun ile DME sentezi için geliştirilecek katalizörlerin yüksek Brönsted asit merkezlerine sahip olmaları, bunun yanı sıra DME seçiciliklerinin çok yüksek ve koklaşma sonucu deaktivasyonlarının az olması gerekmektedir. Heteropoliasitler, H₂SO₄ ve HCl gibi mineral asitlerden daha kuvvetli olmaları sebebiyle dehidrasyon reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite gösterirler. Bu katalizörler yüksek asitlik özelliklerinden dolayı, birçok çalışmada alkol dehidrasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır (VAZQUEZ ve ark., 2000; HABER ve ark., 2002; VARIŞLI ve ark., 2007). Önceki çalışmalarımızda silikotungstik asitin (STA), etanol dehidrasyonu ile etilen ve dietil eter (DEE) üretiminde tungstofosforik asit ve molibdofosforik asite göre daha aktif olduğu gözlenmiştir (VARIŞLI ve ark., 2007; 2008). Yüzey alanlarının düşük olması ve gözeneksiz yapıda olmaları heteropoliasitlerin

alkol dehidrasyon reaksiyonlarındaki aktivitelerini önemli ölçüde düşürmektedir. Ayrıca polar çözücülerde çözünebiliyor olmaları sıvı faz reaksiyonlarda kullanımlarını engellemektedir. Bu sebeplerden dolayı, gözenekli yapıda yüksek yüzey alanına sahip ve polar çözücülerde çözünmeyen heteropoliasit bazlı katalizörler sentezlemek önemli bir konu olarak literatürde vurgulanmıştır. Nowinska ve arkadaşları (2003) tungstofosforik asit (%20) modifiyeli mezogözenekli SBA-3 katalizörü sentezlemişler ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak (400-500°C) yüzey alanlarının ve gözenek boyutlarının değiştiğini bulmuşlardır. Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları 785-1126 m²/g aralığında, gözenek boyutları ise 2.1-3.2 nm aralığında değişmektedir. Said ve arkadaşları (2007) ise emdirme yöntemi ile tungstofosforik asit-silika katalizörleri sentezlemişler ve yüksek yüzey alanlı (166-288 m²/g) malzemeler elde etmişlerdir. Ancak emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörler polar çözücülerle temas etmeleri durumunda aktivitelerini büyük ölçüde kaybetmektedirler.

Silikotungstik asit-silika katalizörleri önceki çalışmalarımızda (VARIŞLI ve ark., 2008) sentezlenmiş ve etanol dehidrasyonu ile etilen ve dietileter (DEE) üretimi reaksiyonunda denenmiştir. Bu katalizörlerin sentezinde doğrudan hidrotermal sentez yöntemi uygulanmış ve yüksek yüzey alanına sahip (108-393 m²/g) mezogözenekli suda aktivite kaybetmeyen asidik katalizörler elde edilmiştir. Sabit yataklı reaktör sisteminde bu katalizörlerin etanol dehidrasyonunda yüksek aktivite verdiği önceki çalışmamızda bulunmuştur (VARIŞLI ve ark., 2009). Bu projemizde de benzer sentez yöntemiyle (doğrudan hidrotermal sentez) silikotungstik asit-silika katalizörleri farklı W/Si oranında sentezlenerek aktivitelerinin metanol dehidrasyon reaksiyonuyla DME sentezinde denenmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür.

Nafyon, flor ve sülfonik asit içerikli polimer reçine özelliğinde bir malzemedir. Nafyon süperasit özelliklerinin olması, yüksek Brönsted asitliğine sahip olması ve polar çözücülerde çözünmemesi nedenleriyle alkilasyon, izomerizasyon, dehidrasyon, eterifikasyon, vd. gibi çeşitli reaksiyonda katalizör olarak kullanılma potansiyeli olan bir malzemedir. Ancak yüzey alanının çok düşük olması (0.02 m²/g) Nafyon'un aktivitesini ve katalizör olarak kullanılabilme potansiyelini büyük ölçüde kısıtlamaktadır. Dolayısıyla, Nafyonu gözenekli silika yapısı içinde dağıtarak nano-kompozit yapıda yeni katalizörler sentezlemek, yani nafyon-silika nano-kompozitleri oluşturmak Nafyon'un aktif bir katalizör olarak kullanım alanını genişletmek açısından büyük önem taşımaktadır. Harmer ve arkadaşları (1996) jelleştirme yöntemini kullanarak ağırlıkça %13 Nafyon içeren katalizörü α -metilstiren dimerizasyonu, benzen propilasyonu, vd. reaksiyonlarda denemiş ve aktivitesini test etmişlerdir. Bu projemizde yeni bir yöntem kullanılarak Nafyon/silika mezogözenekli kompozit katalizörlerin doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmesine dair çalışmalar yürütülmüştür.

2.3. Sentez Gazından Doğrudan DME Üretimi

Sentez gazından tek aşamada dimetil eter üretiminin en önemli özelliği, tek bir reaktörde ekonomik koşullarda gerçekleştirilebilme potansiyelidir. Bu reaksiyon, basıncın 3-10 MPa aralığında ve sıcaklığın 210-300°C arasında değiştiği reaktörlerde gerçekleştirilebilir. Düşük basınçta denge sınırlamaları sorun yaratmaktadır. Kullanılacak olan katalizörün iki fonksiyonlu olması, yani hem metanol sentezini hem de sentezlenen metanolün dehidrasyon reaksiyonunu gerçekleştirebilecek aktif merkezlere sahip olması beklenilmektedir. Katalizörün bazı aktif merkezleri metanol oluşumunu sağlarken (örneğin CuO/ZnO gibi) diğer aktif merkezleri metanolün dehidrasyonunu gerçekleştirmelidir

Doğrudan sentez gazından DME üretiminde gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar aşağıda belirtilmektedir (OGAWA ve ark. 2004).



Sentez gazından doğrudan DME sentezinin üç adımdan oluştuğu düşünülmektedir. Bunlar, metanol sentez reaksiyonu (4), metanol dehidrasyon reaksiyonu (1) ve su-gaz dönüşüm reaksiyonudur (6). Su-gazı dönüşüm reaksiyonunun yavaş gerçekleşmesi durumunda metanol sentez reaksiyonu (4) ile metanol dehidrasyonunun (1) birleşiminin, reaksiyon (3) sonucu DME üretimini gerçekleştirdiği düşünülmektedir. Ayrıca reaksiyon (2) ve reaksiyon (3)'den hangisinin DME sentezinde etkin olacağına kullanılan katalizöre göre değişeceği düşünülmektedir (HADIPOUR ve ark., 2008).

DME sentez reaksiyonu yüksek oranda egzotermik olup reaksiyon sıcaklığı büyük ölçüde metanol sentezi aşamasında artmaktadır. Bu da denge dönüşümünü olumsuz etkileyen bir durum olup reaksiyonda sıcaklık kontrolü önemli bir parametre olarak dikkate alınmalıdır (MAO ve ark. 2006).

Yukarıdaki reaksiyonlardan da görüldüğü gibi CO ve H₂ dimetil eter üretimi için gerekli temel ham maddelerdir. Bu gaz karışımı kömürün, doğal gazın, biyokütlenin gazlaştırılması ve su buharı

reformasyon reaksiyonu ile elde edilebilir (NG ve ark., 1999). Yapılan çalışmalarda, sentez gazı içindeki hidrojenin, karbon monoksit oranı sentez gazının üretim ham maddesine göre bir ile iki arasında değiştiği gözlenmiştir. Sentez gazı olarak gazlaştırılmış-kömür gazı kullanılırsa hidrojenin karbon monoksit oranı 0.5 ile 1.0 arasında değişim göstermektedir. Ancak sentez gazı üretiminde ham madde doğal gaz veya kömür yatağı metanı (coal bed methane) olarak seçilirse, elde edilen sentez gazının içindeki hidrojen/karbonmonoksit oranı 1.0 ile 2.0 arasında değişim göstermektedir (LIU ve ark., 2007).

Ng ve arkadaşları (1999), metanol ve su-gaz dönüşüm reaksiyonunu $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ile metanol dehidrasyon reaksiyonunu ise asidik bir bileşenle (örneğin $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) gerçekleştirmeyi denemişlerdir. Sentez gazından DME üretiminde geçen süreçte, besleme hattındaki, CO_x/H_2 oranı, CO_2 derişimi, sıcaklık ve reaktördeki alıkonuş süresinin etkileri önem taşımaktadır. Bu çalışmada elde ettikleri sonuçlar H_2 'nin CO_x 'e oranı arttığında metanol veriminin arttığını, diğer taraftan DME veriminin azaldığını göstermiştir. Ayrıca bu çalışmada farklı katalizör oranlarının etkisi de araştırılmıştır. Reaktöre beslenen metanol sentez katalizörünün metanol dehidrasyon katalizörüne oranı 1:1/2 olma durumunda yüksek DME seçiciliği elde edilmiştir.

Sun ve arkadaşları (2003) yaptıkları bir çalışmada sentez gazından DME üretimi için $\text{Cu-ZnO-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ katalizörünü sentezlemişlerdir. Zirkonyumun hem CO 'in hem de CO_2 'in hidrojenlenmesinden elde edilecek metanol sentezi için uygun olduğu ifade edilmiştir. En yüksek DME veriminin zirkonyumun kütlece %8 eklenerek sentezlenen katalizörle elde edildiği ifade edilmiş ve zirkonyum eklemenin Cu-ZnO/HZSM-5 katalizörünün stabilitesini artırdığını belirtilmiştir.

Sun ve arkadaşları (2004) bir diğer çalışmalarında, CO_2 'in hidrojenlenmesiyle doğrudan sentez yöntemiyle DME üretimi için Pd modifiyeli $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ (CZZA/H) katalizörü sentezlemişlerdir. Yaptıkları araştırmada CO_2 hidrojenlenmesinden DME sentezi ile ilgili literatürde sınırlı sayıda kaynak olduğunu ve bunlarında çoğunlukla CuO-ZnO bazlı katalizörlerden oluştuğunu belirtmişlerdir. Aktivite sonuçlarına göre Pd ilavesinin DME sentezini artırdığı ve CO oluşumunu yavaşlattığı belirtilmiştir. Böyle olmasına rağmen DME seçiciliği en yüksek değerine %75 ile %50 Pd ilavesi sırasında görülmüştür. Sonuç olarak bu katalizörle ilgili belirsizliklerin giderilmesi için daha fazla çalışma yapılması gerektiği vurgulanmıştır.

Kim ve arkadaşları (2004), çalışmalarında farklı Si/Al oranlarındaki Na-ZSM-5 ve H-ZSM-5 katalizörlerini kullanmışlardır. Metanol sentezinde $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ katalizörü kullanılmış ve bu katalizör ZSM-5 katalizörü ile karıştırılmıştır. Sabit yataklı yüksek basınçlı reaktörde gerçekleştirilen deneyler sonucunda H-ZSM-5 katalizörü Na-ZSM-5 katalizörüne göre daha yüksek aktivite göstermiştir. Si/Al oranının azaltılmasıyla bu iki katalizörün de aktivitesinin azaldığı görülmüştür. Bununla beraber, Si/Al oranı 100 olduğunda Na-ZSM-5 katalizörü ile hiç aktivite görülmemiştir. Bu katalizörle en yüksek aktivite ise Si/Al oranı 30 iken kaydedilmiştir. Ayrıca Si/Al oranı 30 olan Na-ZSM-5(30) katalizörünün DME verimi bu oranın 50 olduğu katalizörden daha yüksek bulunmuştur. Asidite testleri doğrultusunda H-ZSM-5(30) en çok asidik, Na-ZSM-5(100)'in ise en az asidik karakterde katalizörler olduklarına

karar verilmiştir. Sonuçta katalizörlerin asit kuvvetlerinin metanol dehidrasyon reaksiyon hızını etkilediği ifade edilmiştir.

Ramos ve arkadaşları (2005) metanol dehidrasyonu ile DME sentezinde katı asit katalizörlerin fonksiyonunu anlayabilmek için çeşitli karışımlardan oluşan metanol sentez katalizörü (Al_2O_3 , ZrO_2 , CuO) ve katı asit katalizörler (ZSM-5) ile çalışmışlardır. Amaçları doğrultusunda gerçekleştirilen deneylerde, Al_2O_3 , ZrO_2 , ZSM-5 içerikli malzemelerin DME seçiciliğine göre $CuO/ZnO/Al_2O_3/HZSM-5$ iki fonksiyonlu katalizörün en etkin katalizör olduğu bulunmuştur.

Erena ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada $CuO-ZnO-Al_2O_3/NAHZSM-5$ katalizörü ile çalışma şartlarının etkilerini araştırmışlar ve elde edilen sonuçlara göre bu katalizörün doğrudan DME sentezi için uygun olabileceğini ifade etmişlerdir. Bu katalizörün orta dereceli asit merkezlerinin varlığından dolayı yan ürün oluşumunu azalttığı ifade edilmiştir. Ayrıca, reaksiyon ortamında, hidrojenin yüksek konsantrasyonundan ötürü suyun adsorplanmasının da bu katalizörün katalitik aktivitesini yavaşlatmadığı belirtilmiştir. Sıcaklığın $275^{\circ}C$ olduğu bir deneyde %80 DME verimi elde edilmiştir.

Mao ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada yeni bir impregnasyon metodu kullanarak HZSM-5 zeolitlerini farklı içeriklerdeki magnezyum oksit bileşikleriyle modifiye etmişlerdir. Sentez gazından DME sentezlemek amacıyla HZSM-5 katalizörünü $CuO-ZnO-Al_2O_3$ ile birleştirmişlerdir. Reaksiyonlar basınçlı sabit yatak reaktörde yapılmıştır. Kütlece %5 den az olan MgO ilaveleri yüksek CO dönüşümü sağlamış ve DME seçiciliğini artırmıştır. Fazla MgO ilavesi dönüşümü ve seçiciliği düşürmüştür. Bu sonuçlar bu modifiyeli katalizörün aktivitesinin sadece asit merkezlerine bağlı olmadığını, ayrıca bu katalizördeki bazik merkezlerin de önemli olduğunu göstermiştir. Bazik merkezlerin çok kuvvetli olduğu durumlarda CO hidrojenlenmesinden DME'e olan dönüşümün gerektiği kadar gerçekleşmediği vurgulanmıştır. Ayrıca, uygun miktarlarda MgO ilavesinin katalitik aktiviteyi olumlu etkilediği belirtilmiştir.

Diğer bir çalışmada Mao ve arkadaşları (2006), doğrudan sentez yöntemiyle DME üretilmesi amacıyla hibrid katalizörler denemişlerdir ve metanol dehidrasyonunda sülfat modifiyeli $\gamma-Al_2O_3$ kullanmışlardır. $SO_4^{2-}/\gamma-Al_2O_3$ katalizörünün farklı sülfat miktarlarında ve kalsinasyon sıcaklıklarında gösterdiği asidik özellikleri incelemişlerdir. $\gamma-Al_2O_3$ katalizörüne sülfat eklenmesinin bu katalizörün aktivitesini artırdığı ve DME seçiciliğini de %60'a kadar artırdığı tespit edilmiştir. $\gamma-Al_2O_3$ katalizörüne sülfat eklenmesi sadece asidite merkezlerinin sayısını değil, ayrıca asidite kuvvetini de artırmıştır. Fakat kuvvetli asit merkezlerinin varlığının da DME seçiciliğini azalttığı ifade edilmektedir. Kütlece %10 sülfat eklenmesi ve katalizörün $550^{\circ}C$ 'de kalsine edilmesiyle $SO_4^{2-}/\gamma-Al_2O_3$ 'nın yüksek kararlılığa ulaştığı sonucuna varılmıştır.

Wang ve arkadaşları (2006) farklı molar oranlardaki bir grup $CuO-ZnO$ katalizörünü değişik reaksiyon şartlarının sentez gazından DME üretimi üzerine etkisini görmek için kullanmışlardır. Sonuç olarak Cu/Zn molar oranını değiştirmenin metanol sentezine ve de su-gaz dönüşüm reaksiyonuna etki

ettiği saptanmıştır. Artan CO₂ derişiminin metanol oluşum ve su-gazı değişim reaksiyonunu azalttığı ve hatta yüksek konsantrasyonlarda durdurduğu açıklanmıştır.

Moradi ve arkadaşlarının (2007) bir çalışmasında, çöktürme ve emdirme metodlarıyla CuO/ZnO/Al₂O₃ formunda çeşitli melez katalizörler sentezlenmiştir. Ayrıca, Al₂O₃ 'in etkisini görebilmek için farklı içeriklerdeki Cu/ZnO/γ-Al₂O₃ örnekleri hazırlanıp, reaksiyon testleri gaz sıvı karıştırmalı reaktörde 240°C sıcaklık ve 40 bar basınçta gerçekleştirilmiştir. Farklı metotlar arasında sol-jel impregnasyon metoduyla hazırlanan katalizörler bakırın iyi dağılması sonucunda aktivite testlerinde en iyi sonucu vermiştir. Al₂O₃'ün metanol sentezi ve metanol dehidrasyonunda aktif merkezler sağladığı düşünüldüğünden avantajlı olduğu belirtilmiştir. Kütlece %60 Al₂O₃ miktarının ve CuO/ZnO oranının iki olmasının bu reaksiyon için en uygun olduğu sonucuna varmışlardır.

Fei ve arkadaşları (2006) Cu'nun Cu-Mn-Zn/zeolite-Y katalizörüne etkisini araştırmıştır. Reaksiyon deneyleri yüksek basınç mikro reaktörde yapılmıştır. Bakır içeriği arttığında CO dönüşümünün arttığı ancak DME seçiciliğinin sabit kaldığı görülmüştür. Membran reaktör kullanılarak DME seçiciliğinin artırılması olasılığı ve DME veriminin geliştirilmesi için CO₂'nin metanole dönüşümünün yükseltilmesi Iliuta ve Larachi (2010) tarafından yürütülen modelleme çalışmasında incelenmiştir. Erena ve ark. (2008) ve Sierra ve ark. (2010), yaptıkları çalışmalarda kok oluşumu nedeniyle alumina esaslı hibrid katalizörlerde oluşan deaktivasyonu vurgulamışlardır.

Mezogözenekli MCM-41 ve SBA-15 türü silikat yapılı malzemelerin keşfi katalizör uygulamalarında yeni bir kulvar oluşturmuştur (KRESGE ve ark.,1992). Silikat yapısındaki bu malzemeler düzenli ve çok dar bir dağılıma sahip gözenekleri ve yüksek yüzey alanları ile çok cazip katalizör destek malzemeleridir. Destek malzemesi olarak önemli özelliklere sahip olan bu malzemeler asit merkezlerinin zayıflığı nedeniyle birçok reaksiyon için yüksek aktivite göstermemektedirler. Ancak bu malzemeler üzerine metallerin, metal oksitlerin ve asiditeyi artıracak katı asit kaynaklarının yüklenmesiyle seçimli ve aktif yeni katalizörlerin tasarımı mümkün olabilmektedir (GUCBILMEZ ve ark., 2005, 2006; ŞENER ve ark., 2006; NALBANT ve ark., 2007). Çalışma grubumuzda daha önce yürütülen bu çalışmalar sonunda bu tür katalizörlerin sentezi konusunda önemli bilgi birikimi oluşmuştur. Varisli ve arkadaşları (2008, 2009) tarafından yürütülen son çalışmalarda da heteropoliasitlerin bu tür malzemelerin yapısına yüklenebileceği gösterilmiştir. Yapılan bu literatür çalışması sonucunda DME sentezinde mezogözenekli MCM-41 yapısında SiO₂ temelli destek malzemelerinin kullanılarak hazırlanmış katalizörlerle yürütülen bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Projemizin ikinci iş paketi kapsamında, doğrudan hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak Cu, Al, Zr, STA vd. içeren mezogözenekli silikat yapısındaki katalizörlerin sentezi ve bu katalizörlerin sentez gazından DME üretimindeki aktivitelerinin test edilmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür.

3. KATALİZÖR SENTEZ VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

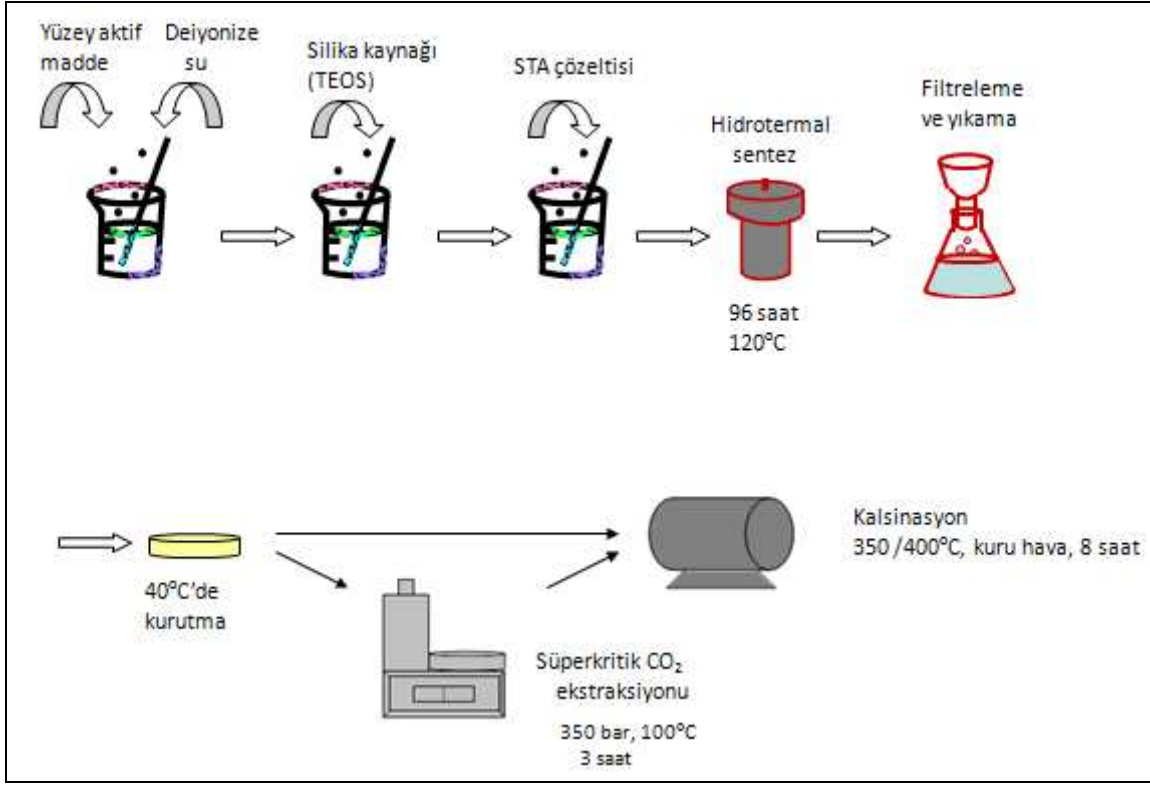
Projemiz iki paralel iş paketi halinde yürütülmüştür. Bu iş paketlerinin birincisinde metanol dehidrasyonu ile DME üretime yönelik yeni katalizörler sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve metanol dehidrasyon reaksiyonundaki performansları test edilmiştir. Projenin ikinci iş paketinde ise sentez gazından doğrudan DME sentezine yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Bu amaçla da çeşitli yeni katalizörler sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve yüksek basınçlı bir reaktörde bu katalizörlerin DME sentezindeki katalitik performansları test edilmiştir. Raporumuzun bu bölümünde DME sentezini gerçekleştirmek için her iki iş paketinde geliştirilen katalizörlerin sentez ve karakterizasyon çalışmaları detaylı olarak sunulmaktadır.

3.1. Metanol Dehidrasyon Reaksiyonu ile DME Üretimi İçin Katalizörler

Metanol dehidrasyonu ile DME üretimi için silikotungstik asit (STA)-silika, Nafyon-silika, Nafyon/alumina ve STA-zirkonia esaslı katalizörler sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin sentez yöntemi ve karakterizasyon çalışmaları bu bölümde detaylı bir şekilde sunulmuştur.

3.1.1. Silikotungstik Asit (STA)-SiO₂ Katalizörleri

STA-silika katalizörünün sentezi sırasında hidrotermal sentez yöntemi takip edilmiş ve mezogözenekli MCM-41'in sentez prosedürü bazı değişiklikler yapılarak uygulanmıştır. Malzemenin sentezi esnasında W/Si mol oranı 0.40 olarak alınmıştır. Sentez basamakları Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. Mezogözenekli Silikotungstik asit (STA)-Silika katalizörünün sentez basamakları.

3.1.1.1. Katalizör Sentez Metodu

Katalizör sentezinde yüzey aktif malzeme olarak CTMABr (Cetyltrimethylammonium bromide, $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$), silika kaynağı olarak TEOS (Tetraethylorthosilicate, $C_8H_{20}O_4Si$), çözücü olarak deiyonize su, katalizör asiditesini artıracak madde olarak ise STA (silikotungstik asit) kullanılmıştır. Sentez aşamaları aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır.

Sentez çözeltisi hazırlanışı

13.2 g of CTMABr 87 ml deiyonize suda çözülür ve 30°C'de 500 rpm hızla karıştırılır. Çözelti berraklaştığında 15.64 mL TEOS damla damla eklenir. Birkaç dakika sonra 5 mL deiyonize suda çözülen STA çözeltiye ilave edilir. Çözelti manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırılmıştır.

Hidrotermal Sentez

Elde edilen çözelti 1 saat karıştırıldıktan sonra Teflon kaba alınır ve paslanmaz çelikten otoklava yerleştirilip, kendi basıncı altında 96 saat boyunca sıcaklığı 120°C olarak ayarlanan fırında bekletilerek hidrotermal sentez gerçekleştirilmiştir.

Yıkama ve Kurutma

Otoklavdan çıkan katı beyaz renkli malzeme 300 mL deiyonize su ile karıştırılıp filtrelendirir. Bu işlem yıkama suyunun pH değeri sabitlenene kadar sürdürülmüştür. Yıkanan malzeme 40°C'de vakumlu etüvde kurutulmuştur.

Kalsinasyon

Kurutulan malzeme katı, tek parça halinde elde edilmiş ve havanda dövülerek küçük parçalara ayrıldıktan sonra 350°C'de kuru hava ile 8 saat süresince kalsine edilmiştir. Sentezlenen STA-silika katalizörü TRC-75(L) olarak adlandırılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının tesbitinde daha önceki çalışmalarımızda elde edilen sonuçlardan yararlanılmıştır (VARIŞLI ve ark., 2009). Kalsinasyon sıcaklığının 400°C'in üzerinde olma durumunda STA içerikli katalizörlerin asit karakterini ve aktivitesini önemli ölçüde kaybettiği bu önceki çalışmamızda bulunmuştu. Kalsinasyon sıcaklığının katalizörün karakteristik özellikleri ve katalitik aktivitesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, kurutulmuş malzemenin bir bölümü 400°C'de kalsine edilmiş [TRC-75-400], bir bölümü ise süperkritik ekstraksiyon cihazı kullanılarak, katalizör yapısı içindeki yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması amacıyla, süperkritik CO₂ ekstraksiyonu işlemine tabi tutulduktan sonra 350°C'de kalsine edilmiştir. Bu numune [TRC-75(L)-CO₂] olarak isimlendirilmiştir.

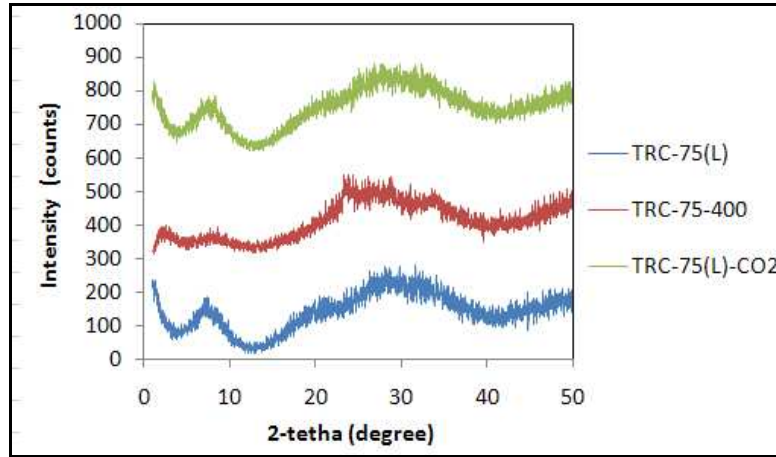
3.1.1.2. Karakterizasyon Sonuçları

Sentezlenen katalizörler XRD, azot adsorpsiyon-desorpsiyon, EDS ve SEM, FTIR, EDX, TEM, ve piridin adsorplanmış numunelerin DRIFTS (diffuse reflectance FT-IR spektroskopisi) analizleri ile karakterize edilmiştir. X-ışını kırınım analizi (XRD) ODTÜ Metalurji ve Malzeme mühendisliği bölümünde bulunan Rigaku D/MAX2200 difraktometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Veriler 2θ Bragg değerleri 1-50° arasında kaydedilmiştir. Azot gazı fiziksel adsorplanma tekniği kullanılarak yüzey alanı (BET), gözenek hacmi (BJH) ve gözenek çap dağılımı analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler ODTÜ Merkezi Laboratuvar'da bulunan Quantachrome Corporation, Autosorb-1-C/MS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Enerji dağılım spektroskopisinde (EDS) ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde bulunan JEOL 6400 cihazı kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümündeki JSM-6400 (JEOL) cihazı ile yapılmıştır. FTIR analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Bruker FTIR-IFS66/S cihazı ile yapılmıştır. EDX analizleri Bilkent Üniversitesi Kimya Bölümü'de bulunan SE mikroskopu ve EDX spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. SEM ve EDX verisi Zeiss EVO40 "Environmental SEM" cihazı ile alınmıştır. TEM analizleri Romanya'da Babes-Bolyai Üniversitesi'nin Biyoloji ve Jeoloji Fakültesi'nin Elektron Mikroskopi Merkezi'nde bulunan Jeol JEM 1010 Geçimli Elektron Mikroskopu cihazıyla yapılmıştır. Piridin adsorplanmış numuneler ODTÜ Kimya Mühendisliği Kinetik Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Spectrum One cihazı kullanılarak DRIFTS analizi

yapılmıştır. Bu analiz sonuçları katalizörlerin asit özelliklerinin belirlenmesi amacıyla değerlendirilmiştir.

XRD (X Işını Kırılım Deseni) Sonuçları

Şekil 4'te STA-silika katalizörlerine ait XRD sonuçları gösterilmiştir. 1-10° arasında gözlenen pikler mezogözenekli yapının kısmen oluştuğunu göstermektedir. Ancak MCM-41 yapısında gözlenen karakteristik d_{100} keskin pikleri ve bunların yansımaları bu katalizörlerin XRD dağılımında gözlenmemiştir. Bunun yerine bu aralıkta daha geniş pikler gözlenmiştir. Bu sonuçlar STA eklenmesiyle malzemenin düzenli gözeneklere sahip MCM-41 dokusunun bozulduğunu göstermektedir. Ayrıca 20-40° aralığında görülen geniş pik de amorf silika yapısını göstermektedir. Tungsten oksit için beklenen pikler görünmemektedir. Bu sonuç tungstenin, amorf silika içinde 5 nm den küçük partiküller halinde düzenli olarak dağılmış olduğunun bir göstergesidir. Sonuç olarak, elde edilen malzemenin MCM-41 yapısında olmayan STA içerikli yeni bir mezogözenekli bir malzeme olduğu anlaşılmıştır. İlerideki bölümlerde tartışılacak azot adsorpsiyon, SEMM, TEM, EDS sonuçları da bu değerlendirmeyi desteklemektedir.



Şekil 4. STA-silika katalizörlerinin XRD sonuçları.

EDS (Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi) Sonuçları

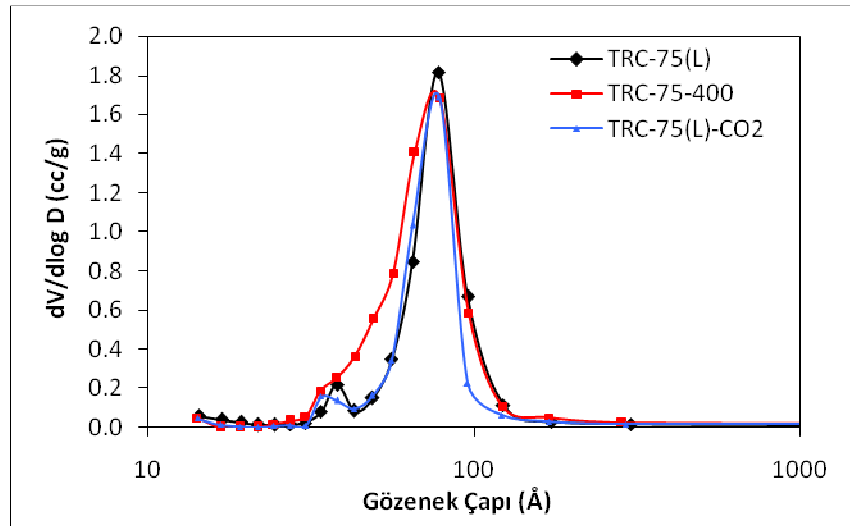
Sentezlenen STA-silika katalizörlerinin EDS yöntemiyle kompozisyonları belirlenmiştir. Bu sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. W/Si oranı 0.40 alınarak sentezlenen ve 350°C'de kalsine edilen TRC-75(L) katalizörünün ve süperkritik CO₂ ile işleme tutulan katalizörün her ikisinde de katalizör yapısındaki W/Si oranı 0.33 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, STA'nın katalizörün yapısına büyük ölçüde başarıyla girdiğini göstermiştir. Yapıdaki W/Si oranının sentez çözeltisinin altında olması, sentez sırasında bir miktar STA'nın yıkanarak kaybolduğunu göstermektedir.

Azot Adsorpsiyon Analiz Sonuçları

Saf STA'nın yüzey alanı 1 m²/g mertebesindedir. Sentezi yapılan STA içerikli malzemelerin yüzey alanları saf STA'ya göre büyük ölçüde artmış ve yüzey alan değerlerinin 187-252 m²/g arasında olduğu bulunmuştur. Katalizörlerin BJH gözenek hacimleri 0.32-0.47 cm³/g ve ortalama gözenek çapları ise 7.8 nm'dir (Tablo 2). Bu katalizörlerin gözenek boyutu dağılım grafikleri Şekil 5'te gösterilmiştir. Görüldüğü gibi gözenek dağılımları 5-10 nm aralığında oldukça dar bir aralıktadır. MCM-41 malzemesinin gözenek çapının 2-4 nm aralığında olduğu düşünüldüğünde, sentezlenen bu yeni malzemelerin daha büyük mezogözeneklere sahip oldukları ifade edilebilir.

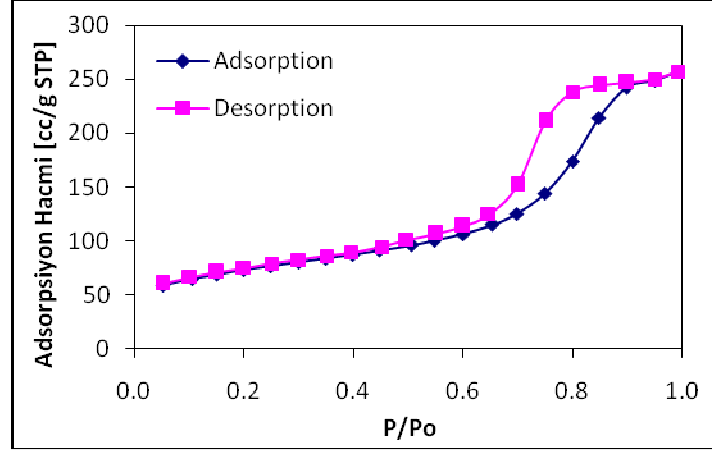
Tablo 2. Sentezlenen STA-silika katalizörlerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Katalizör	W/Si mol oranı (EDS)	Çoknoktalı BET Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH Desorpsiyon Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	BJH Desorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı (nm)
TRC-75(L)	0.33	252	0.37	7.8
TRC-75(L)-CO ₂	0.33	187	0.32	7.8
TRC-75-400	0.33	241	0.47	7.8



Şekil 5. STA-Silika katalizörlerinin gözenek boyutu dağılımları.

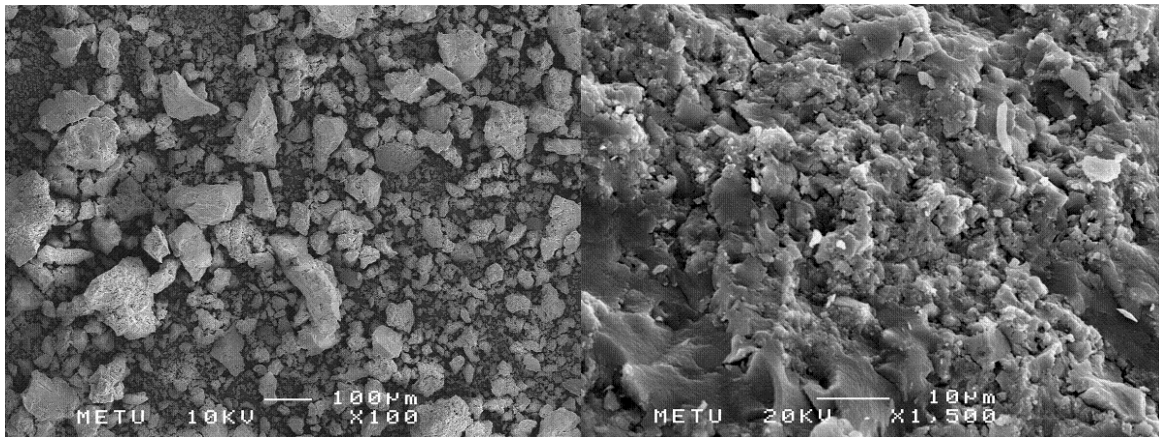
TRC-75(L) katalizörünün azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (Şekil 6) IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV'e girmektedir ve bu izoterm malzemenin mezogözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. TRC-75(L) katalizörünün azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analiz Sonuçları

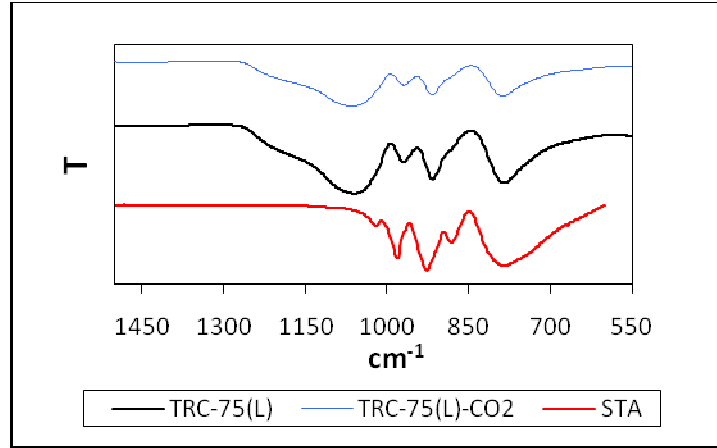
TRC-75(L) katalizörünün bazı SEM görüntüleri Şekil 7'de verilmiştir. Parçalanmış olan katalizörün ortalama tane boyutu 90 µm mertebesinde dir.



Şekil 7. TRC-75(L) katalizörünün SEM görüntüleri.

FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrometresi) Analizi

FTIR analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Bruker FTIR-IFS66/S cihazı ile yapılmıştır. Numuneler KBr ile karıştırılmış (1 mg numune, 300 mg KBr) ve pelet yapılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 8'de gösterilmektedir.

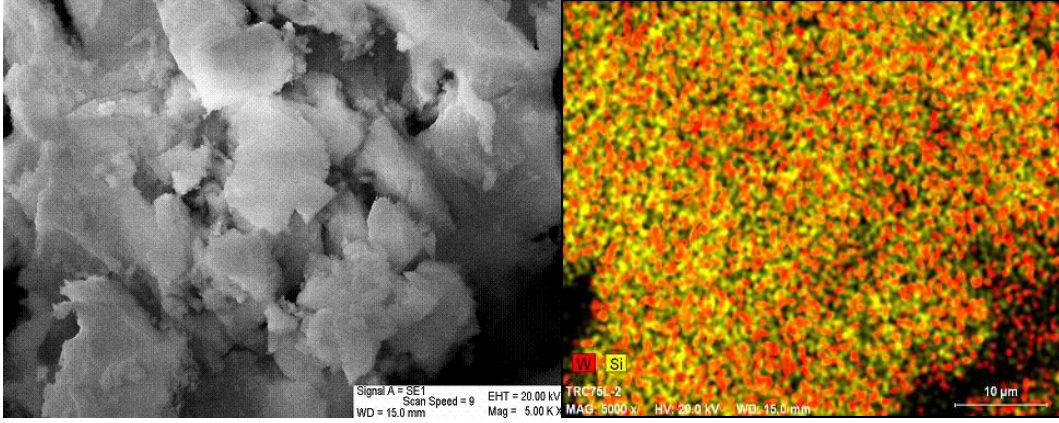


Şekil 8. STA-silika katalizörlerinin FTIR analizleri.

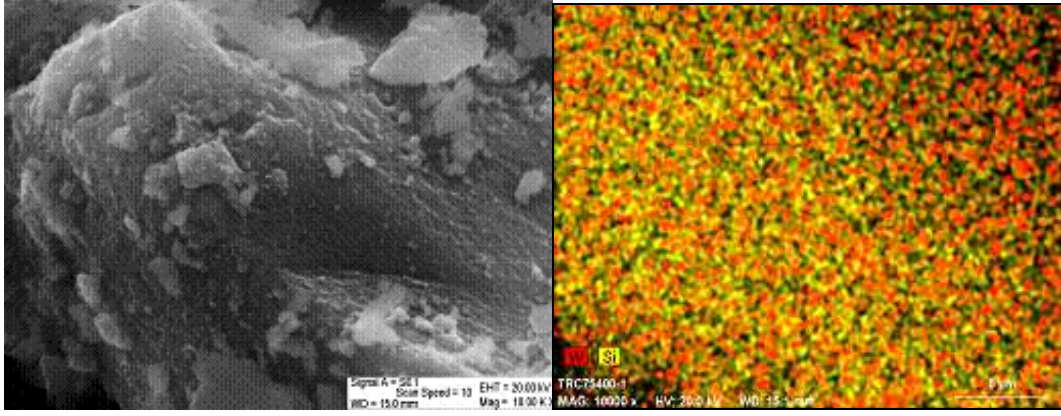
TRC-75(L) ve TRC-75(L)-CO₂ katalizörlerinin FTIR sonuçları saf silikotungstik asit (STA)'nın FTIR spektrumuyla karşılaştırmalı olarak verilmiştir. STA karakteristik IR piklerini 780 cm⁻¹ (W-O-W), 876 cm⁻¹ (W-O_{corner}-W), 921 cm⁻¹ (Si-O) and 977 cm⁻¹ (W=O)'de vermektedir. Sentezlenen STA-SiO₂ katalizörlerinin FTIR spektrumunda da aynı pikler gözlenmiştir. Bu sonuç, sentezlenen mezogözenekli asidik katalizörlerin yapısında bulunan STA'nın ciddi bir bozulmaya uğramadığını göstermektedir. Sentezlenmiş olan TRC-75 katalizörlerinde 1060 cm⁻¹ civarında gözlenen geniş pik Si-O-Si grubuna aittir.

EDX (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi) Analizi

EDX analizleri Bilkent Üniversitesi Kimya Bölümü'de bulunan SEM mikroskobu ve EDX spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. SEM ve EDX verisi Zeiss EVO40 "Environmental SEM" cihazı ile alınmıştır. EDX-mapping analizleri Şekil 9 ve 10'da gösterilmektedir.



Şekil 9. TRC-75(L) katalizörünün EDX-mapping analizi.

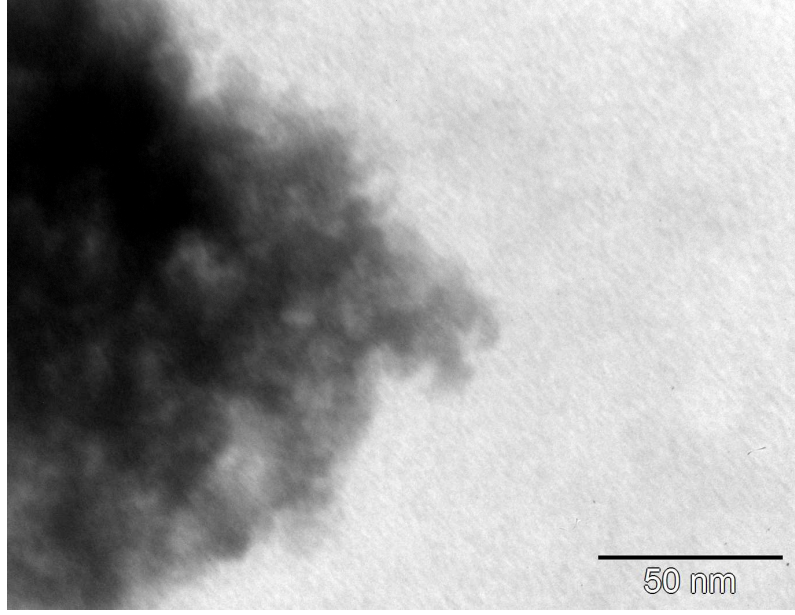


Şekil 10. TRC-75-400 katalizörünün EDX-mapping analizi.

EDX-mapping analizlerinde kırmızı renk W elementini, yeşil renk ise Si elementini göstermektedir. Katalizör tanelerinin üzerinde yapılan bu analizler, hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen STA-SiO₂ yapısındaki katalizörlerin içinde W ve Si elementlerinin homojen bir dağılıma sahip olduğunu açıkça göstermektedir.

TEM (Geçimli Elektron Mikroskobu) analizi

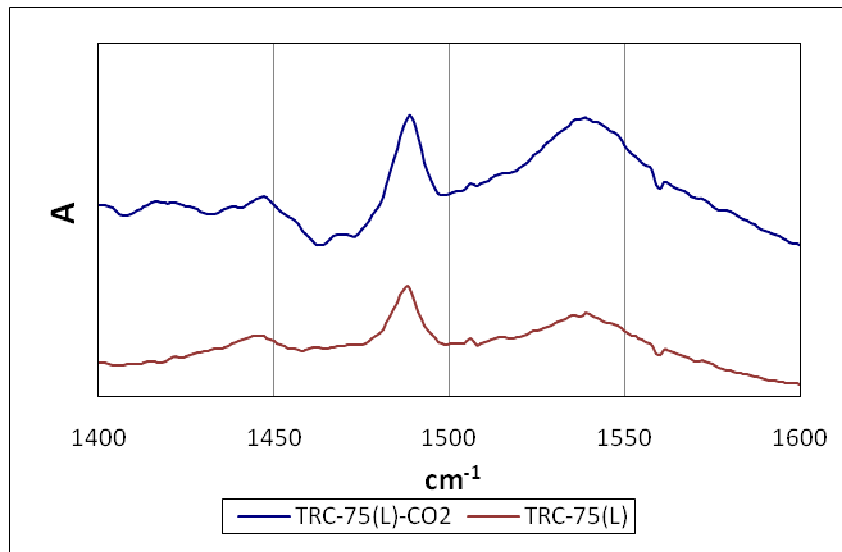
TEM analizleri Romanya'da Babes-Bolyai Üniversitesi'nin Biyoloji ve Jeoloji Fakültesi'nin Elektron Mikroskopi Merkezi'nde bulunan Jeol JEM 1010 Geçimli Elektron Mikroskobu cihazıyla yapılmıştır. Tipik bir TEM fotoğrafı Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 11. TRC-75(L) katalizörünün TEM görüntüsü.

Piridin Adsorpsiyon DRIFTS (Diffuse-reflectance FTIR spectroscopy) Analizi

Piridin adsorplanmış numuneler KBr ile karıştırılmış (0.0035 g katalizör, 0.07 g KBr) ve ODTÜ Kimya Mühendisliği Kinetik Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Spectrum One cihazı kullanılarak DRIFTS analizi yapılmıştır. Bu analizin amacı katalizörlerin yüzeyinde bulunan Brönsted ve Lewis asit merkezlerini karakterize etmektir. Sonuçlar Şekil 12'de gösterilmiştir.



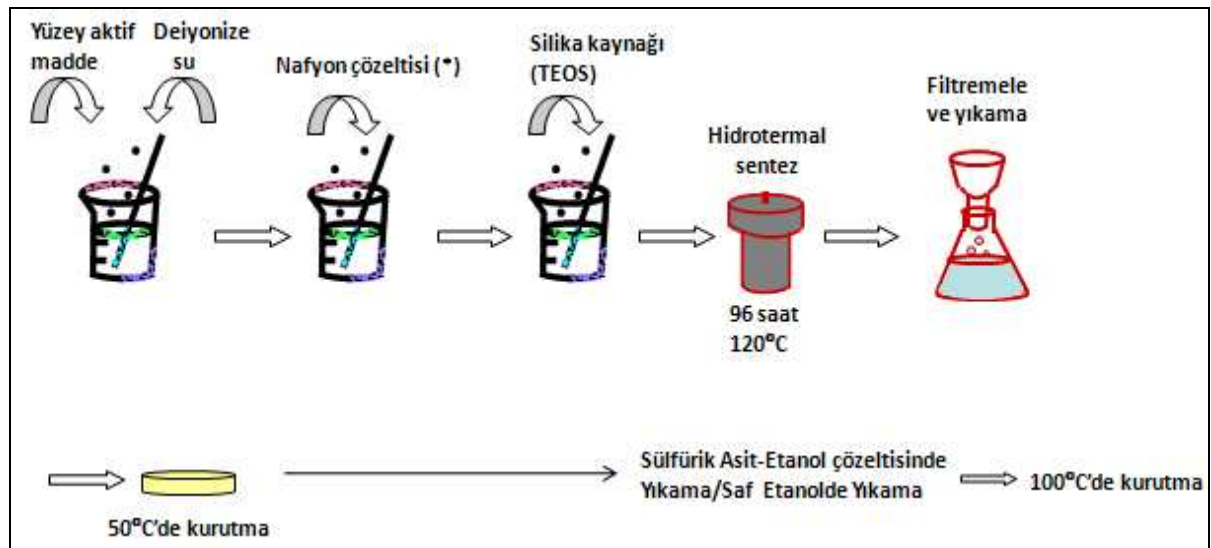
Şekil 12. STA-silika katalizörlerinin DRIFTS analizleri.

Katalizörlerin DRIFTS spektrasında 1539, 1488 and 1445 cm^{-1} 'de pikler gözlenmiştir. Bunlardan ilki (1539 cm^{-1}) katalizörün yüzeyindeki Brönsted asit sitelerine adsorplanan piridinyum iyonlarından kaynaklanmaktadır. İkincisi (1488 cm^{-1}) hem Brönsted hem de Lewis asit siteleriyle ilintilidir. Üçüncü ise (1445 cm^{-1}) Lewis asit sitelerinin varlığını göstermektedir. 1539 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin şiddetinden anlaşılacağı üzere, STA-SiO₂ katalizörlerinde Brönsted asit sitelerinin yoğunluğu Lewis asit sitelerine göre daha fazladır. 1445 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin düşük şiddette olması Lewis asit sitelerinin oldukça az olduğunu ve katalizörlerin asiditelerinin büyük oranda Brönsted asit sitelerinden kaynaklandığını göstermektedir. Bu sonuç, bu katalizörlerin alkol dehidrasyon reaksiyonlarında yüksek aktivite gösterme potansiyeline sahip olduğunun bir işaretidir.

3.1.2. Nafyon-Silika Katalizörleri

3.1.2.1. Katalizör Sentez Metodu

Bu çalışmada geliştirilmiş olan Nafyon-silika kompozit katalizörlerinin sentezi için de doğrudan hidrotermal sentez yöntemi takip edilmiş ve mezogözenekli MCM-41'in sentez yöntemi değiştirilerek uygulanmıştır (Şekil 13). Katalizörler farklı Nafyon oranlarında sentezlenmiştir. Bu amaçla Nafyon'un silikaya ağırlık olarak oranı 0.05, 0.15 ve 0.25 olarak alınmış ve sentezler sırasında iki farklı Nafyon kaynağı kullanılmıştır.



Şekil 13. Mezogözenekli Nafyon-Silika katalizörünün sentez basamakları.

Mezogözenekli Nafyon-silika katalizörü Şekil 8'de gösterilen basamaklar takip edilerek sentezlenmiştir. Yüzey aktif malzeme olarak CTMABr (Cetyltrimethylammonium bromide, $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$), silika kaynağı olarak TEOS (Tetraethylorthosilicate, $C_8H_{20}O_4Si$), çözücü olarak deiyonize su, aktif malzeme olarak ise ağırlıkça % 5 Nafyon içeren Nafyon 117 (Fluka) veya Nafyon perfluorine rezin çözeltisi (Aldrich) kullanılmıştır. Sentez aşamaları aşağıda detaylı olarak anlatılmaktadır.

Sentez çözeltisinin hazırlanması

Nano-kompozit katalizör sentezinde 13.2 gram yüzey aktif madde, 87 ml deiyonize su içerisinde çözülüp homojen bir çözelti elde edildikten sonra Nafyon kaynağı damla damla bu çözeltiye eklenmiş ve çözelti karışmaya bırakılmıştır. Daha sonra, silika kaynağı bu karışıma ilave edilmiş ve bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sentezlenen farklı Nafyon-silika katalizörlerinin Nafyon kaynakları, Nafyon/silika ağırlık oranları ve sentez çözeltilerinin pH değerleri Tablo 3'de gösterilmiştir.

Tablo 3. Sentezlenen malzemelerin Nafyon kaynakları, başlangıç çözeltisindeki Nafyon/silika ağırlık oranları ve hazırlanan sentez çözeltilerinin pH değerleri

Katalizör	Nafyon kaynağı	Nafyon/silika ağırlık oranı (başlangıç çözeltisi)	pH
NS1	1 *	0.05	1.6
NS3		0.15	1.6
NS4	2 **	0.15	0.9
NS5		0.25	0.7

*Nafion® 117 çözeltisi, alkoller ve su içinde ~5% (Fluka)

**Nafion perfluorinated ion-exchange resin, 5 % in su ve alkoller içinde (Aldrich)

Hidrotermal sentez

Elde edilen sentez çözeltisi Teflon bir kaba alınmış ve paslanmaz çelikten yapılmış bir otoklava yerleştirilerek 96 saat (4 gün) süreyle 120°C'de hidrotermal sentez gerçekleştirilmiştir.

Yıkama

Hidrotermal sentez sonunda elde edilen malzeme, her seferinde 300 mL deiyonize su ile karıştırılarak yıkama suyunun pH'ı sabitlenene kadar (yaklaşık 6-7 kez) yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra elde edilen katı malzeme vakum altında 50°C'de kurutulmuştur.

Sülfürik Asit-Etanol (SAE) Çözeltisi ile Yıkama:

Kurutma sonrası tek parça halinde katı beyaz renkli bir malzeme elde edilmiş ve istenen parçacık büyüklüğüne ulaşmaya kadar havanda dövülmüştür. Nafyon'un yapısındaki sülfonik asit gruplarının 280°C'nin üstünde bozulduğu bilinmektedir. Bu sebeple, Nafyon'un aktif sülfonik gruplarına zarar vermeden yüzey aktif maddeyi katalizörün yapısından uzaklaştırmak, böylece gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip katalizörler elde etmek amacıyla malzemeler, farklı koşullarda sülfürik asit-etanol karışımı (SAE) ile yıkanmıştır. Daha sonra, gözeneklere adsorplanan sülfürik asiti yapıdan uzaklaştırmak için ise malzemeler 6 saat boyunca saf etanol ile yıkanmıştır. Uygulanan farklı koşullar ve üretilen katalizörlerin isimleri Tablo 4'te verilmiştir. Son olarak katalizörler 100°C'de vakumlu etüvde kurutulmuş ve sentez işlemi sona ermiştir.

Tablo 4. Yıkama işleminin koşulları ve katalizörlerin isimlendirilmesi

Uygulanan malzeme	İşlem	Üretilen katalizör
NS1	1M SAE ile 12 saat kaynatma + Saf EtOH ile 12 saat kaynatma	NS1R
NS3	1M SAE ile 12 saat kaynatma + Saf EtOH ile 12 saat kaynatma	NS3R1
	2M SAE ile 6 saat kaynatma + Saf EtOH ile 6 saat kaynatma	NS3R2
	1M SAE'de 25°C'de 24 saat bekletme + Saf EtOH'de 6 saat bekletme	NSA
NS4	2M SAE ile 6 saat kaynatma + Saf EtOH ile 6 saat kaynatma	NS4R2
NS5		NS5R2

Not: SAE sülfürik asit-etanol karışımıdır.

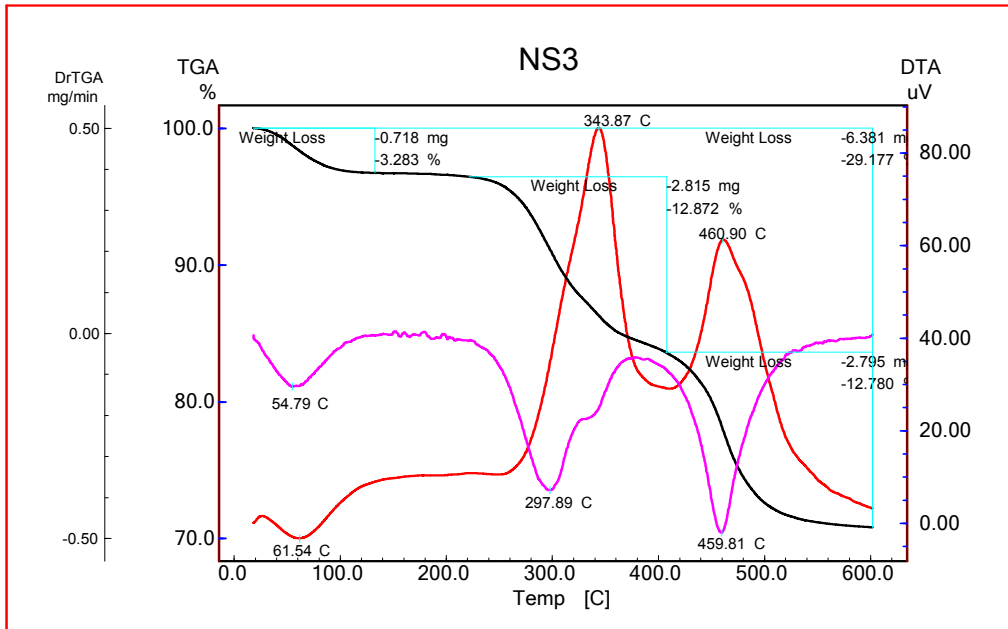
3.1.2.2. Karakterizasyon Sonuçları

Elde edilen Nafyon-silika katalizörleri TGA-DTA, XRD, Azot Adsorpsiyon ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Termal analizler (TGA ve DTA) ODTÜ Kimya Mühendisliği'nde bulunan Dupont 951 termal analiz sistemi kullanılarak yapılmıştır. Bu deneyler sırasında numunelerin üstünden kuru hava geçirilmiş ve sıcaklık 10°C/dakika artış hızı ile oda sıcaklığından 600°C'ye çıkarılmıştır. X-ışını

kırınım analizi (XRD) ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan Rigaku D/MAX2200 difraktometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Veriler 2θ Bragg açısında, 1-50° arasında kaydedilmiştir. Azot fiziksel adsorplanması tekniği kullanılarak yüzey alanı (BET), gözenek hacmi (BJH) ve gözenek çapı (BJH) analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler ODTÜ Merkezi Laboratuvar'da bulunan Quantachrome Corporation, Autosorb-1-C/MS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümündeki JSM-6400 (JEOL) cihazı ile yapılmıştır.

Termal Analizler

Tipik bir termal analiz sonucu olarak deiyonize suyla yıkanıp kurutulan NS3 malzemesine ait TGA-DTA sonuçları Şekil 14'te gösterilmiştir. Sıcaklığın 100°C'ye kadar artmasıyla gözlenen ilk ağırlık kaybı su buharı olup yaklaşık 200-400°C arasındaki ikinci ağırlık kaybı yüzey aktif malzemenin yapıdan ayrılmasını göstermektedir. 400-550°C aralığındaki üçüncü ağırlık azalması ise Nafyon'un bozularak malzemenin yapısından uzaklaştığını göstermektedir. TGA sonuçlarını esas alarak, Nafyon'un nanokompozit katalizörlerin yapısına girip girmediğini anlamak için içerdikleri Nafyon yüzdeleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 5'de başlangıç çözeltisindeki Nafyon/silika ağırlık oranlarıyla karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Bu hesaplama sonucunda Nafyon'un silika bazlı katalizörün yapısına başarıyla girdiği sonucu çıkarılmıştır.



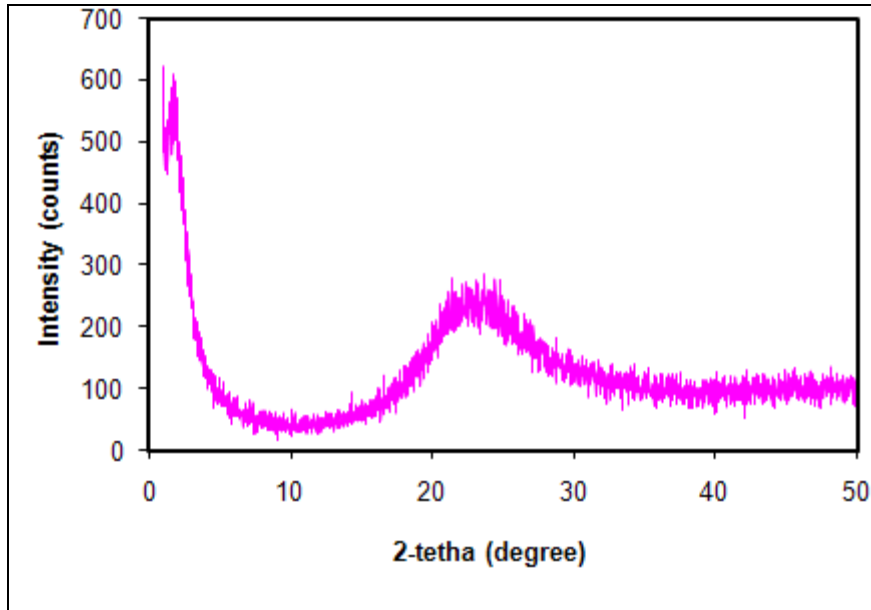
Şekil 14. NS3 katalizörünün TGA-DTA analizi

Tablo 5. Nafyon-silika katalizörlerinin başlangıç Nafyon/silika oranları ve elde edilen malzemelerin Nafyon içeriği

Katalizör	Nafyon/silika ağırlık oranı (başlangıç çözeltisi)	Elde edilen malzemenin Nafyon içeriği (%) (TGA sonuçlarına göre)
NS1	0.05	5.0
NS3	0.15	15.2
NS4	0.15	16.8
NS5	0.25	23.0

XRD (X-Işını Kırılım Deseni) Sonuçları

1M sülfürik asit-etanol (SAE) çözeltisiyle yıkanan NS1R katalizörüne ait XRD dağılım grafiği Şekil 15'te gösterilmiştir. Düşük açıda $2\theta=1^\circ$ 'deki keskin pik malzemenin mezogözenekli yapıda olduğunu göstermektedir; ancak $1-10^\circ$ arasındaki yansıma piklerinin gözlenmemesi MCM-41 karakteristik yapısının tam olarak oluşmadığına işaret etmektedir. $15-35^\circ\text{C}$ arasındaki geniş pik amorf silikaya aittir.



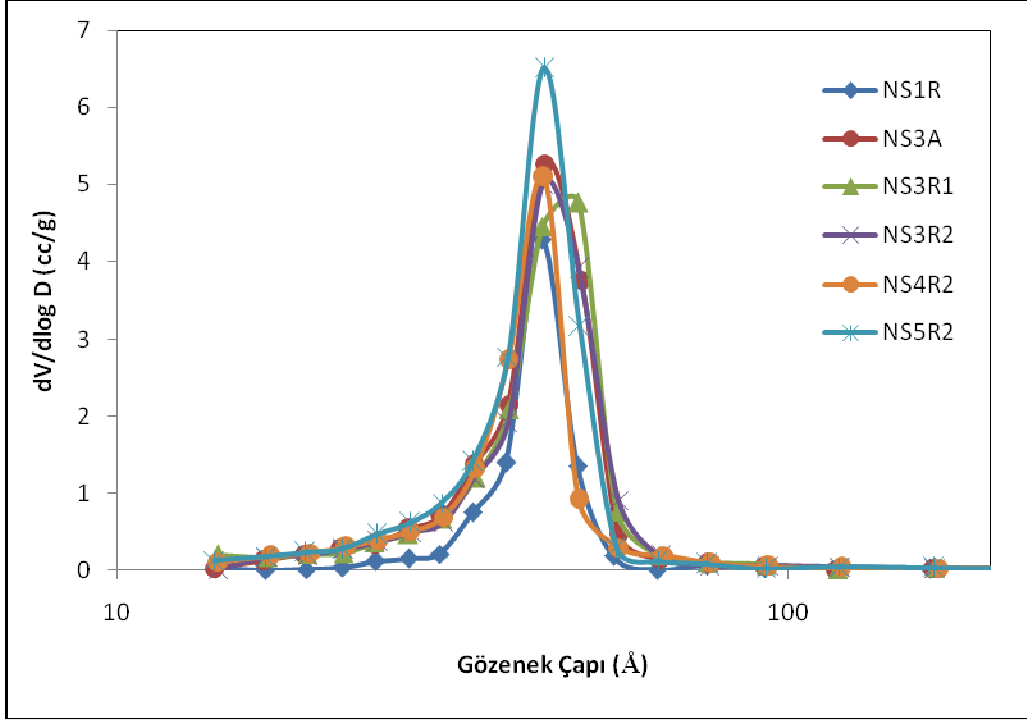
Şekil 15. NS1R katalizörünün XRD analizi.

Azot Adsorpsiyon Analiz Sonuçları

Sülfürik asit-etanol çözeltisiyle farklı koşullarda yıkanan Nafyon-silika katalizörlerinin fiziksel özellikleri Tablo 6'da verilmiştir. Nafyon-silika nanokompozitlerinin çoknoktalı BET yüzey alanları 594.8-792.4 m²/g, BJH gözenek hacimleri 0.71-0.97 cm³/g arasında, ortalama gözenek çapları ise 4.3 nm'dir. Gözenek boyutu dağılımları Şekil 16'da gösterilmiştir. Bu sonuçlar geniş yüzey alanlı, Nafyon içeren, silika bazlı mezogözenekli katalizörlerin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

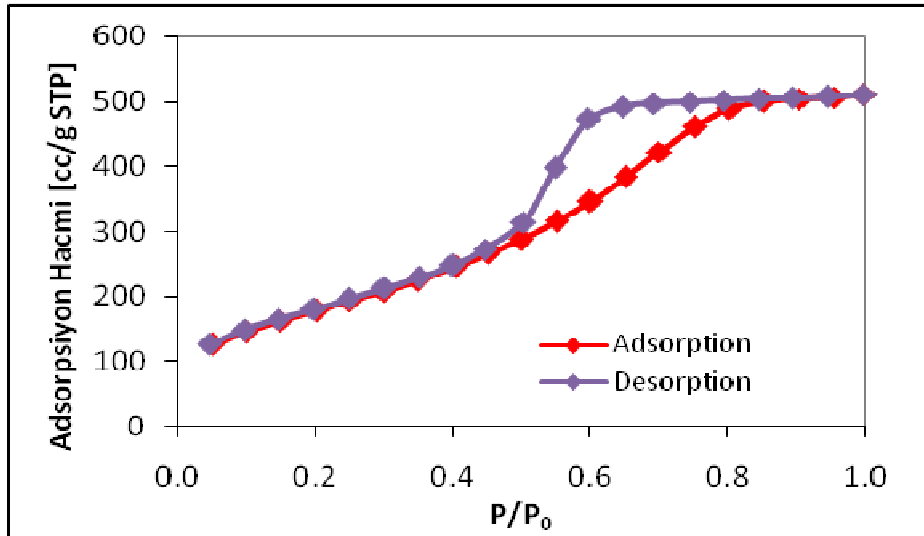
Tablo 6. Sentezlenen Nafyon-silika katalizörlerinin fiziksel özellikleri.

Katalizör	Nafyon/Silika Başlangıç çözeltisindeki ağırlık oranı	Çoknoktalı BET Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH (des.) Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	BJH (des.) Ort. Gözenek Çapı (nm)
NS1R	0.05	792.4	0.97	4.3
NS1350	0.05	658.8	0.83	4.3
NS3R1	0.15	678.3	0.87	4.3
NS3A	0.15	678.8	0.88	4.3
NS3R2	0.15	658.7	0.84	4.3
NS4R2	0.15	594.8	0.71	4.3
NS5R2	0.25	745.8	0.93	4.3



Şekil 16. Nafyon-Silika katalizörlerinin gözenek boyutu dağılımları.

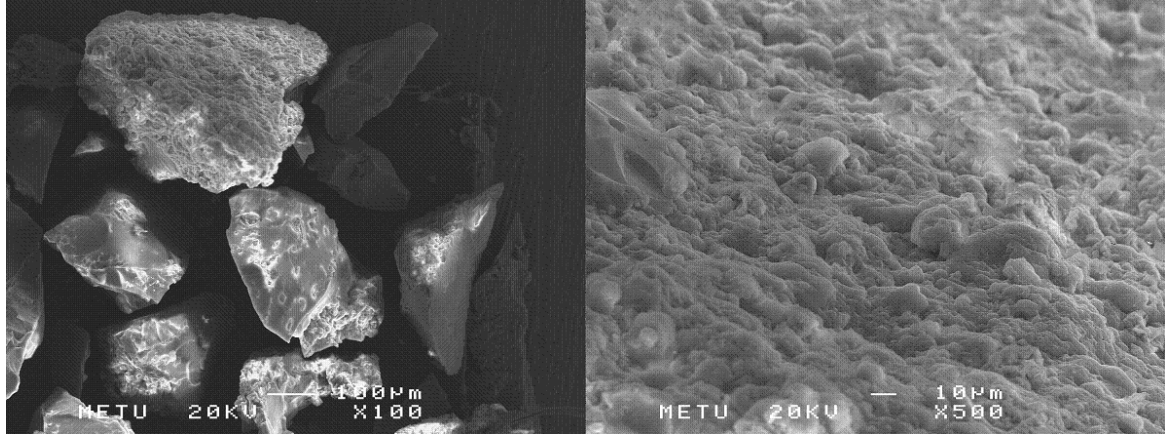
NS3R2 katalizörüne ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV'e girmektedir. Şekil 17'de verilen bu izoterm katalizörün mezogözenekli olduğunu göstermektedir. Gözlenen histerisis tipi H2'dir. Bu sonuç yapının mezogözenekli olduğunu ve gözeneklerin arasında kesişmelerin olduğu bir yapıyı göstermektedir.



Şekil 17. NS3R2 katalizörünün azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi.

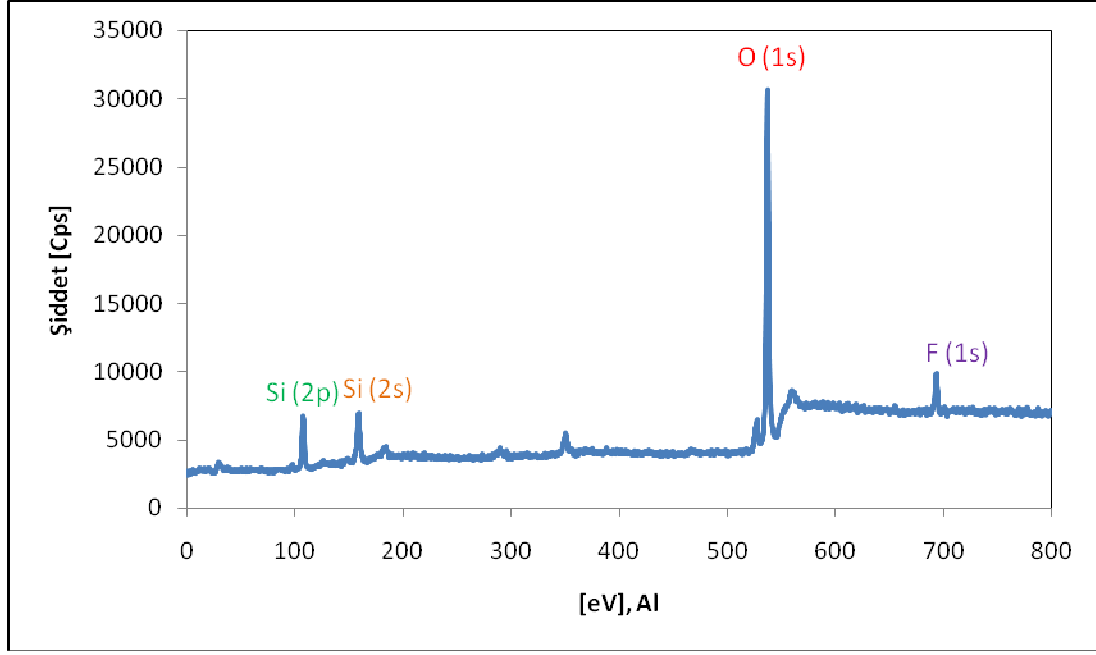
SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analiz Sonuçları

Sentezlenen Nafyon-silika katalizörlerinden NS4R2'nin SEM görüntüleri Şekil 18'te gösterilmiştir. Ortalama tane boyutu 250 μm 'dir.



Şekil 18. NS4R2 katalizörünün SEM görüntüleri.

Nafyon-silika katalizörlerinin XPS analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan SPECS EA-200 cihazıyla yapılmıştır. Bu analizle katalizörlerin yüzeyinde bulunan F/Si oranları hakkında bilgi elde edilmiştir. NS4R2 katalizörünün XPS spektrumu Şekil 19'da gösterilmiştir. Tablo 7'de ise sentezlenen tüm katalizörlerin F/Si oranları listelenmiştir. Başlangıç çözeltisindeki Nafyon/silika oranından katalizörlerin yapısındaki tahmini F/Si atomik oranları teorik olarak hesaplanmış ve Tablo 7'de verilmiştir. NS1R katalizörünün yüzeyindeki F/Si oranı XPS analizinde 0.16 olarak bulunmuştur. Bu değer beklenenin (0.12) üzerinde bulunması sentez sırasında bir miktar silikanın yapıdan uzaklaştığının bir göstergesi olabilir. Öte yandan, XPS analizinin yüzeyin elementel kompozisyonla ilgili bilgi vermesi nedeniyle bu sonuç Nafyon'un katalizörün dış yüzeyindeki oranının yığın yapıya göre daha yüksek olduğunun bir göstergesi olarak da kabul edilebilir. Bu sonuç, metanolün Nafyon'un aktif sülfonik asit gruplarıyla temasını arttıracığından olumlu olarak değerlendirilmiştir. Nafyon/silika oranı 0.25 olarak sentezlenen NS5R2 katalizörünün yüzeyindeki F/Si oranının beklenenin çok altında olması ise Nafyon'un belli bir oranın üzerinde yapıya girmediğini ve optimum bir Nafyon/SiO₂ oranının olduğunu göstermektedir.



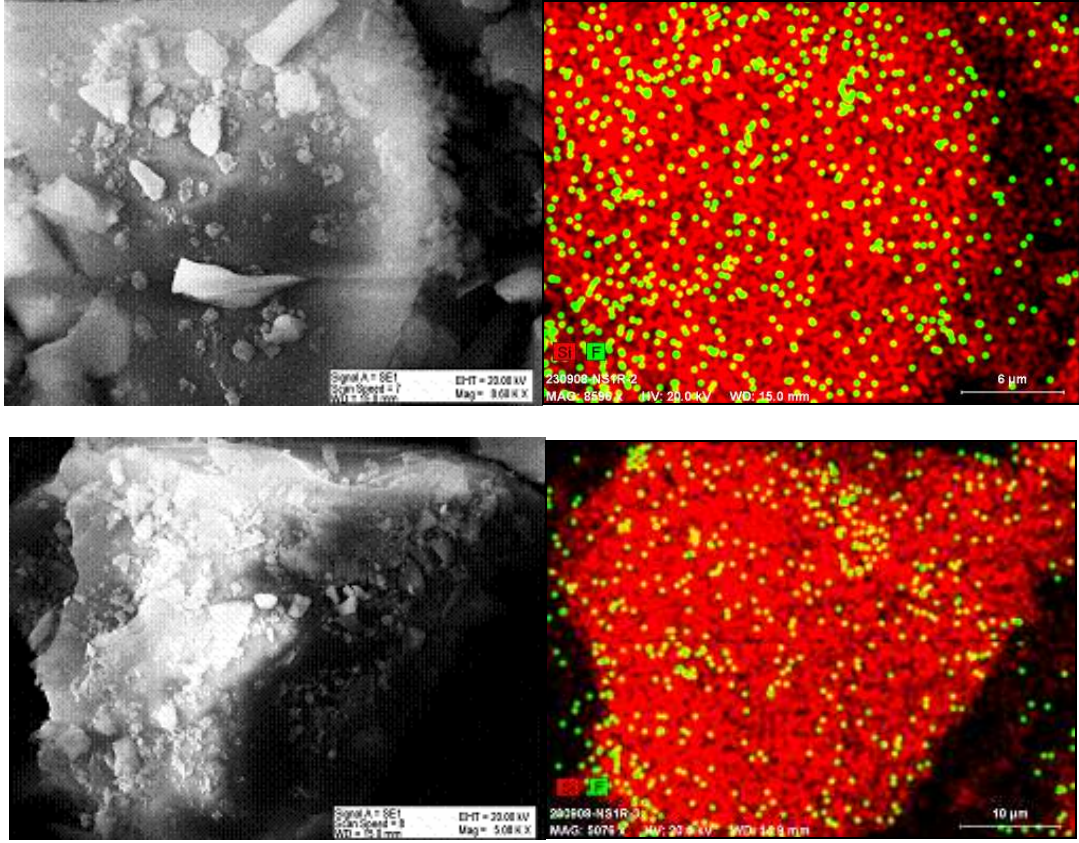
Şekil 19. NS4R2 katalizörünün XPS spektrumu.

Tablo 7. Nafyon-Silika katalizörlerinin XPS sonuçları.

Katalizör	Nafyon/Silika Başlangıç çözeltilisindeki ağırlık oranı	F/Si atomik oranı (teorik olarak)	F/Si atomik oranı (XPS sonucu)
NS1R	0.05	0.12	0.16
NS3R1	0.15	0.36	0.24
NS3A	0.15	0.36	0.20
NS3R2	0.15	0.36	0.34
NS4R2	0.15	0.36	0.26

EDX (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi) Analizi

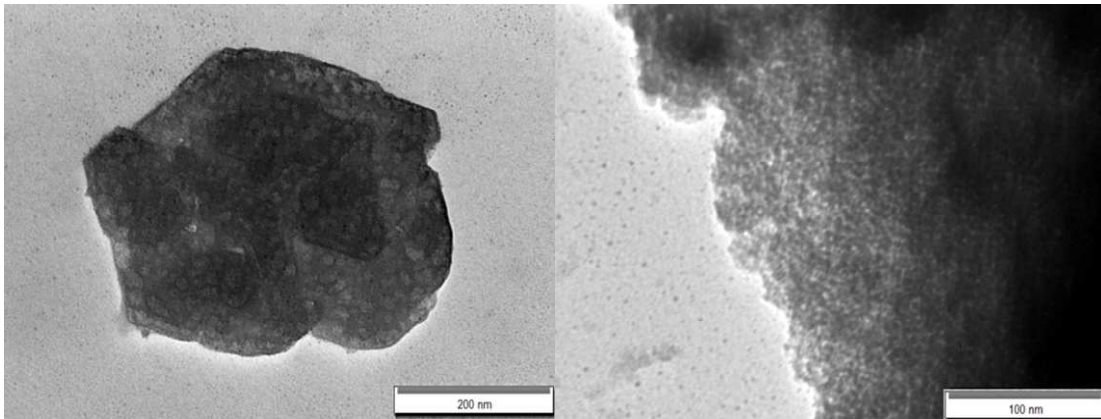
Şekil 20'de gösterilen EDX-mapping resimlerinde kırmızı renk Si elementini, yeşil renk ise F elementini göstermektedir. NS1R katalizörüne ait EDX-mapping analizleri, Nafyon'un mezogözenekli SiO₂ yapısındaki katalizör içinde iyi bir dağılıma sahip olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 20. NS1R katalizörünün EDX analizi.

TEM (Geçimli Elektron Mikroskobu) Analizi

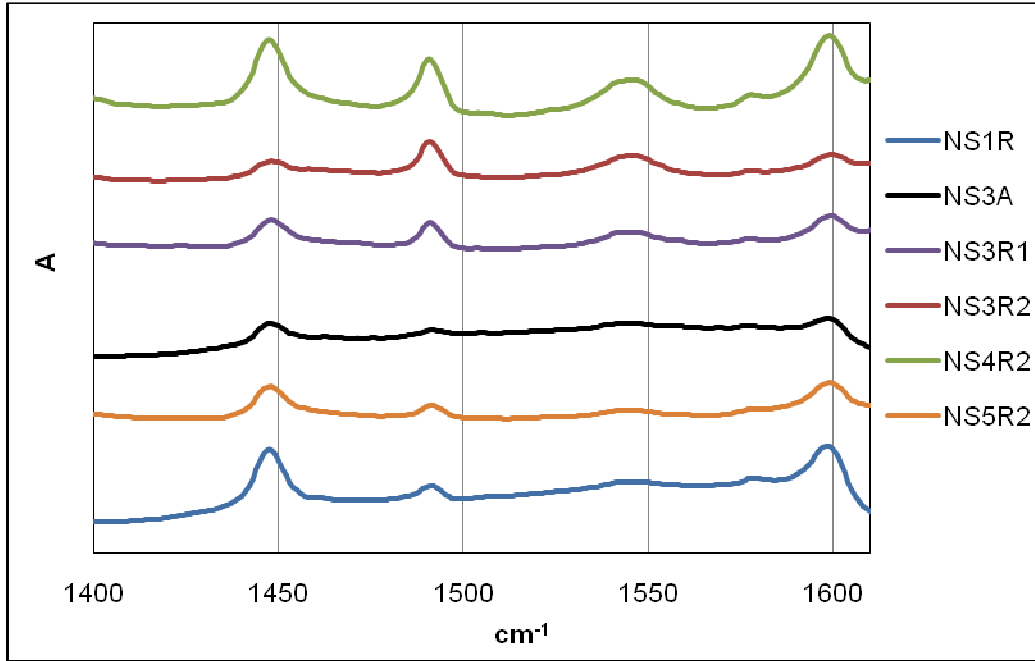
NS4R2 katalizörünün TEM resimleri Şekil 21’de gösterilmiştir. Bu resimler de 15-20 nm çapındaki Nafyon nanokürelerinin sentezlenen malzemenin yapısında çok iyi dağıldığını göstermektedir. 4-5 nm çapındaki gözenekler de bu TEM resimlerinde açıkça fark edilmektedir.



Şekil 21. NS4R2 katalizörünün TEM resimleri.

Piridin Adsorpsiyon DRIFTS (Diffuse-reflectance FTIR) Analizi

Piridin adsorpsiyon analizinin sonuçları Şekil 22'de verilmiştir. Katalizörler 1598, 1543, 1490 and 1446 cm^{-1} 'de pik vermiştir. 1543 cm^{-1} 'de gözlenen pik katalizörün yüzeyindeki Brönsted asit sitelerinin, 1598 ve 1446 cm^{-1} 'de gözlenen pikler Lewis asit sitelerinin göstergesidir. 1490 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise hem Brönsted hem de Lewis asit sitelerinden kaynaklanmaktadır. Nafyon-SiO₂ katalizörlerinden en yüksek Brönsted asitliğine sahip olan NS4R2 katalizörüdür. Katalizörler Brönsted asit şiddetlerine göre sıralandığında şu sıralama elde edilir: NS4R2>NS3R2>NS3R1>NS3A>NS5R2>NS1R.



Şekil 22. Nafyon-Silika katalizörlerinin DRIFTS sonuçları.

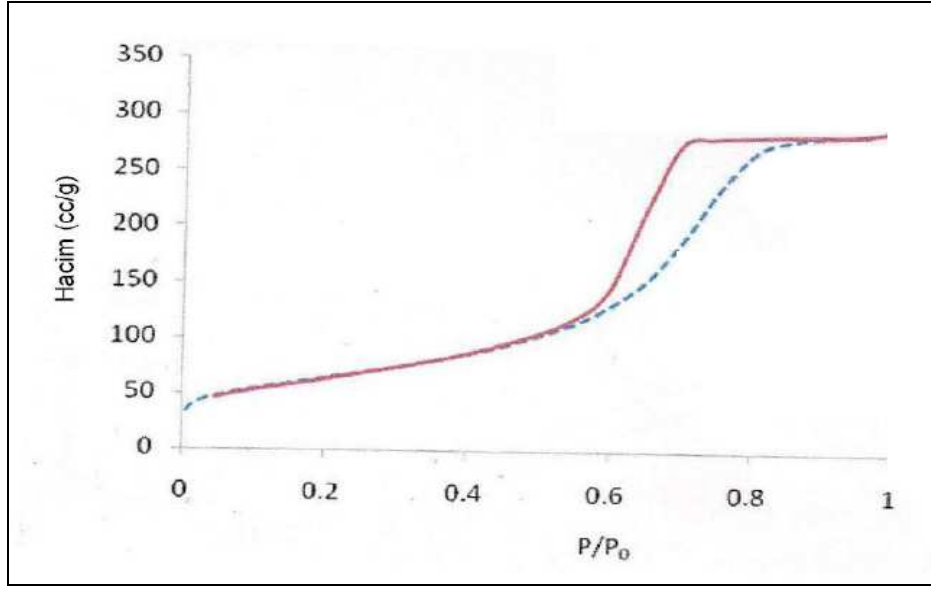
3.1.3. Alumina Katalizörü

3.1.3.1. Karakterizasyon Sonuçları

Raporumuzun bu kısmında aktivitesi metanol dehidrasyon reaksiyonunda test edilen ve TOYO firmasından temin edilmiş olan alumina katalizörüne ait (TOYO-1) karakterizasyon sonuçları bulunmaktadır.

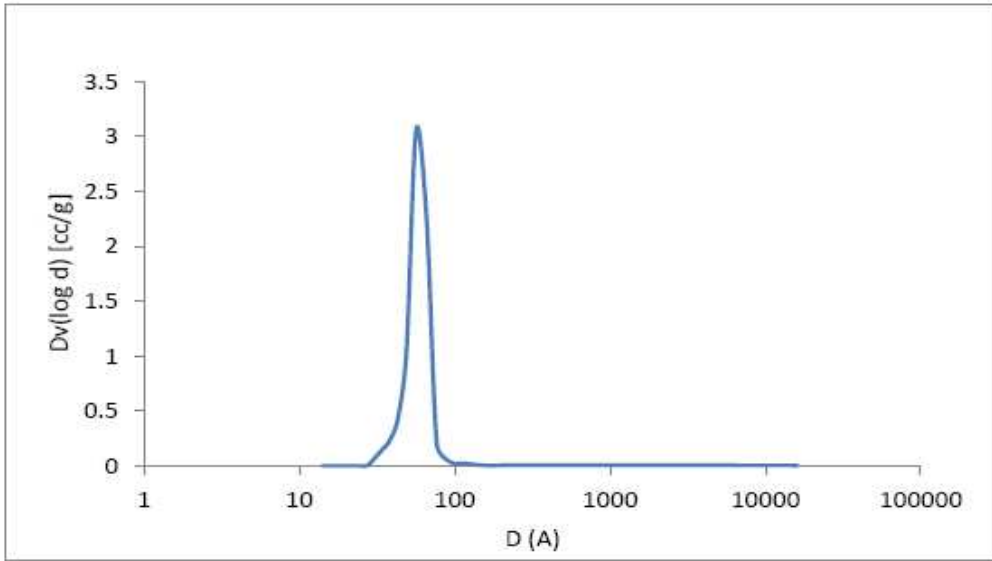
Azot Adsorpsiyon Analiz Sonuçları

Kullanılan alüminanın azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 23'te görülmektedir. Azot adsorpsiyon sonuçları doğrultusunda alüminanın adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)'ne göre tip 5 sınıfına girmektedir. Tip 4'te olduğu gibi tip 5'te de histerisis oluşumu mevcuttur. Ancak Tip 4'ten farklı olarak buradaki mezogözenekli adsorbanlar daha zayıf çekim ilgisine sahiptir.



Şekil 23. Alumina için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

Alüminanın gözenek boyutu dağılım grafiği Şekil 24'te görülmektedir. Bu malzeme 1 ile 10 nm arasında dar gözenek boyutu dağılımı sergilemektedir.



Şekil 24. Aluminanın gözenek boyutu dağılım grafiği.

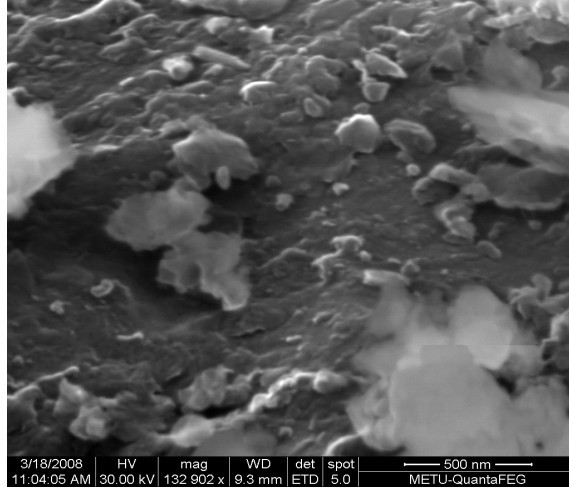
Kullanılan alumina'nın fiziksel özellikleri Tablo 8'de verilmiştir. BET yüzey alanı yaklaşık 230 m²/g olan katalizörün ayrıca tek noktalı yüzey alanı analizi de yapılmıştır. BJH adsorpsiyon gözenek hacmi ve gözenek çapı ise sırasıyla 0.47 cc/g ve 6.5 nm olarak bulunmuştur.

Tablo 8. Alumina katalizörünün fiziksel özellikleri.

Katalizör	Tek Noktalı Yüzey Alanı (m ² /g)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH Ads. Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH Ads. Gözenek Hacmi (cc/g)	BJH Ads. Gözenek Çapı(nm)
Alumina (TOYO-1)	215	232	441	0.47	6.5

SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analiz Sonuçları

Alumina'nın SEM görüntüsü Şekil 25'deki gibidir.



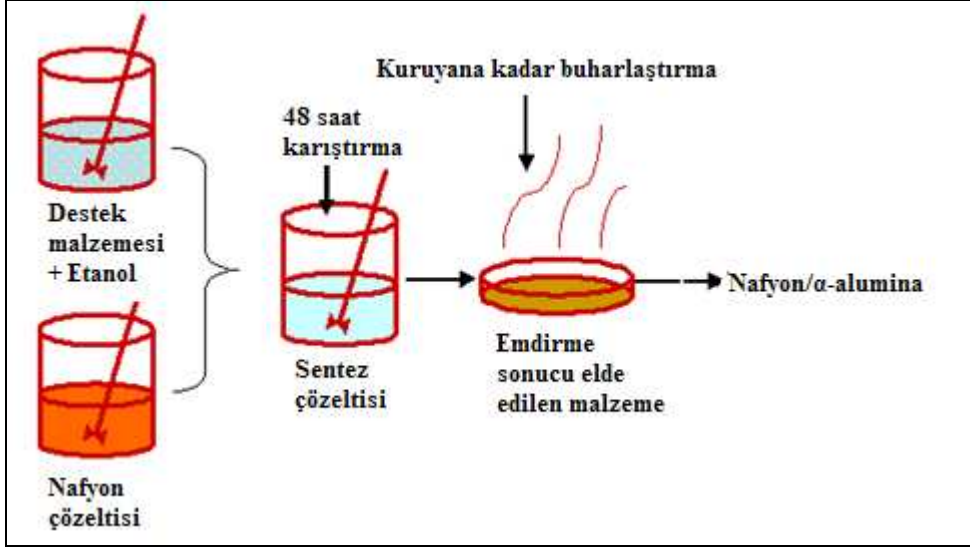
Şekil 25. Aluminanın SEM görüntüsü.

3.1.4. Nafyon/Alumina Katalizörü

Raporumuzun bu kısmında metanolden DME sentezinde kullanılmak üzere hazırladığımız nafyon esaslı yeni bir katalizöre ait detaylı bilgiler bulunmaktadır. Nafyon/alumina olarak nitelendirilen bu katalizör emdirme yöntemi ile ticari alumina (TOYO-1) (Toyo Engineering) katalizörü destek malzemesi olarak kullanılarak sentezlenmiştir. Şekil 26'da sentez sırasında takip edilen basamaklar özetlenmektedir.

3.1.4.1. Katalizör Sentez Metodu

İlk olarak alumina 120°C'de iki saat süreyle kurutulmuş, daha sonra 20 mL etanolde oda sıcaklığında iki saat karışmaya bırakılmıştır. Nafyon/ α -alumina ağırlık oranı 0.05 olacak şekilde uygun miktarda Nafyon çözeltisi (Aldrich) karışıma damla damla eklenmiştir. 48 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılan çözelti buharlaşarak kurumaya bırakıldıktan sonra elde edilen malzeme bir gece 100°C'ye ayarlanan etüvde vakum altında bekletilmiştir. Sentezlenen Nafyon/alumina katalizörüne NFAL1 ismi verilmiştir.



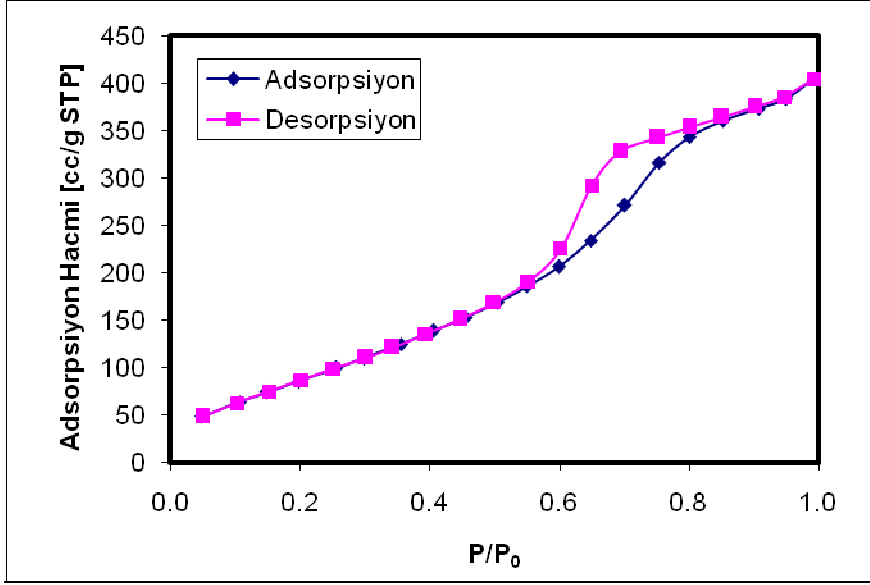
Şekil 26. Nafyon/alumina katalizörünün sentez basamakları.

Nafyon'u alumina'ya emdirerek sentezlenen Nafyon/alumina katalizörünün azot adsorpsiyon analizi ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan Quantachrome Corporation, Autosorb-1-C/MS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörün çoknoktalı BET yüzey alanı 391.6 m^2 ve BJH gözenek hacmi $0.72 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuştur.

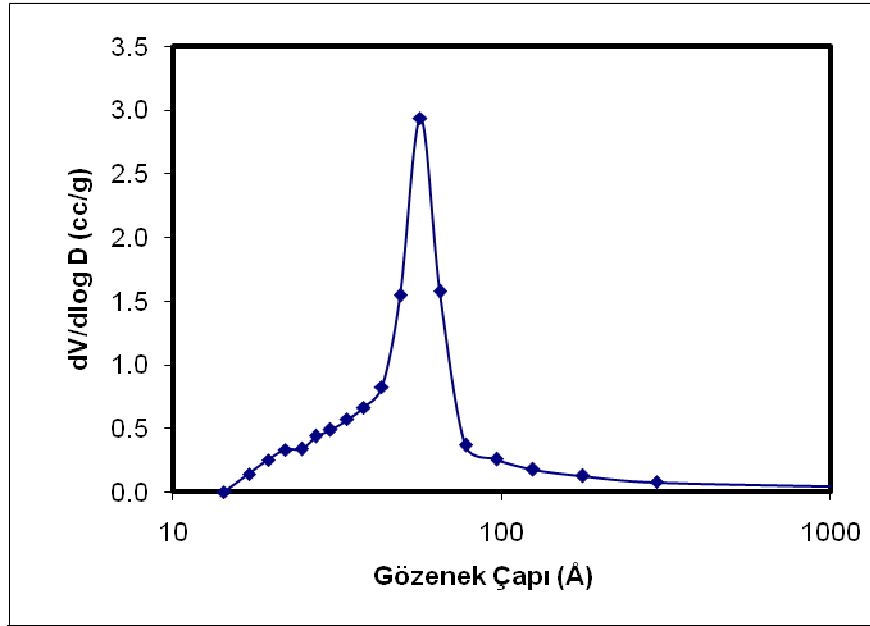
3.1.4.2. Karakterizasyon Sonuçları

Azot Adsorpsiyon Analiz Sonuçları

Nafyon/alumina katalizörünün azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 27'de gösterilmiştir. IUPAC sınıflandırmasına göre Tip 4'e giren bu izoterm katalizörün mezogözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 28'de gösterilen gözenek boyutu dağılım eğrisi ise katalizörün ortalama gözenek çapının 5.6 nm olduğunu göstermektedir.



Şekil 27. Nafyon/alumina katalizörünün azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



Şekil 28. Nafyon/ alumina katalizörünün gözenek dağılım eğrisi.

3.1.5. Superkritik Akışkan Ekstraksiyonu Uygulanarak Hazırlanan SZ3 Katalizörleri

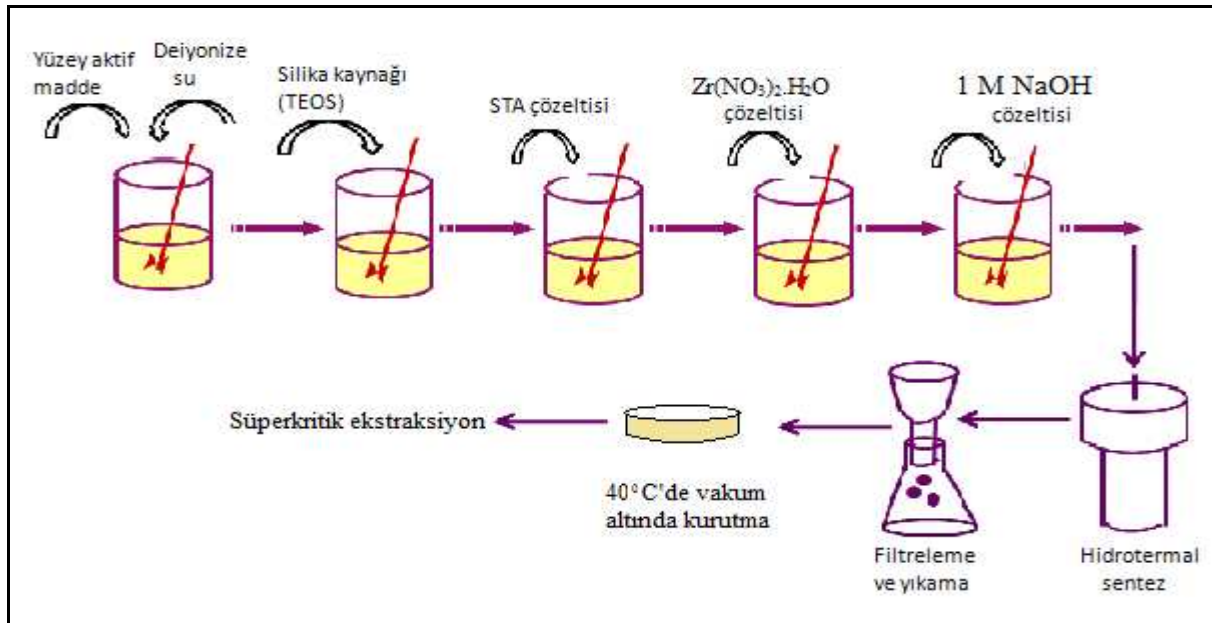
Mezogözenekli yapıların elde edilmesinde hidrotermal sentez sonrasında yüzey aktif maddenin yapıdan uzaklaştırılmasında kalsinasyon yerine süperkritik akışkan ekstraksiyonu katalizör aktif merkezlerinin korunması açısından avantajlar sağlamaktadır. Bu metodun katalizörde gözenek oluşumu, istenmeyen kimyasalların verimli bir şekilde yapıdan uzaklaştırılması, bu işlemlerin daha

kısa sürede gerçekleştirilebilme durumu gibi açılardan etkilerini incelemek amacı ile proje kapsamında temin edilen süperkritik akışkan ekstraksiyon sistemi ile bazı yeni katalizörler sentezlenmiştir. Sistem Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarı'nda kurulmuştur. Metanol dehidrasyon reaksiyonunda test edilmek üzere SZ3 diye adlandırılan silikotungstik asit ve zirkonyum temelli mezogözenekli silikat katalizörü süperkritik akışkan ekstraksiyonu işlemine tabi tutularak hazırlanmıştır ve raporumuzun bu kısmında detaylı bir şekilde sunulmaktadır.

3.1.5.1. Katalizör Sentez Metodu

SZ3 katalizörü doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiştir (Şekil 29). Sentez sırasında kullanılan malzemeler aşağıdaki gibidir.

- Setiltrimetilamonyum bromür (CTMABr), $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ (Yüzey aktif madde)
- Tetraetil ortosilikat (TEOS), $C_8H_{20}O_4Si$ (Silika kaynağı)
- Silikotungstik Asit (STA), $H_3PW_{12}O_{40}$ (Tungsten kaynağı)
- Zirkonyum nitrat $Zr(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (Zirkonyum kaynağı)
- Deionize su, Millipore Ultra-Pure Water System (Milli-QPlus)
- Baz kaynağı: 1M Sodyum Hidroksit (NaOH).



Şekil 29. SZ3 katalizörünün sentez basamakları.

Sentez çözeltisi, 13.2 g yüzey aktif malzemenin ve 87 ml deiyonize suyun 30°C'de 500 rpm'de karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Karışımın üzerine sırasıyla 15.64 ml TEOS, 6.77 g STA (W/Si=0.4) ve 2 g Zr (Zr/Si=0.12) çözeltileri damla damla eklenmiştir. Her maddenin eklenişinin ardından karışım 45 dakika karıştırılmaya bırakılmıştır. Bu sayede eklenmiş çözeltinin, karışım içinde homojen dağılması sağlanmıştır. Karışımın pH'ı TEOS sonrası 3.5, STA sonrası 1.5 ve Zr çözeltisi eklendikten sonra ise 0-0.5 arasındadır. Son pH değeri asidik aralıkta olan karışıma, pH'ın nötr hale gelmesi için 1M NaOH çözeltisinden gerekli miktarda damla damla eklenmiştir ve çözeltinin son pH değeri 6.5 olarak ölçülmüştür.

Hidrotermal sentez

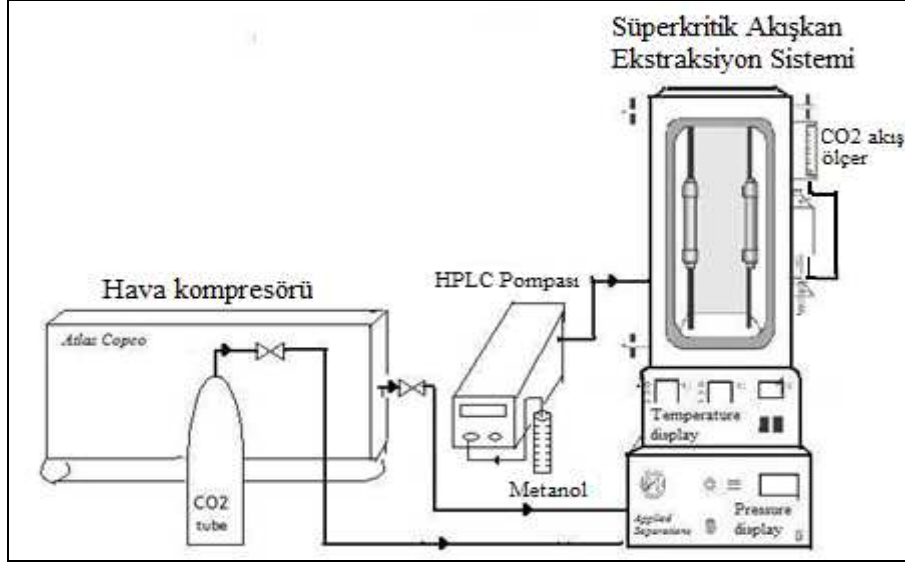
Elde edilen jel, 60 dakika karıştırılarak, homojenlik sağlanmış ve son karışım Teflon kaplara yerleştirilerek, paslanmaz çelik otoklavlarda 96 saatlik hidrotermal sentez için etüvde bekletilmiştir. Bu süreç içerisinde sıcaklık 120°C'dir.

Yıkama

Hidrotermal sentez sonrasında oluşan katı malzeme, 300 ml deiyonize suyla yıkanmış ve süzölmüştür. Yıkama işlemi, süzme işlemi sonrası elde edilen sıvının pH'ı sabit bir değere ulaşana kadar sürdürülmüştür. İşlem sonrasında elde edilen katı, 40°C'de vakum altında kurutulmuştur.

Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

Kurutulan malzeme, katalizör yapısındaki yüzey aktif malzenin ayrıştırılması için metanol ile modifiye edilmiş CO₂ ile süperkritik şartlar altında ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon sürecinde metanol kullanılması, yüzey aktif malzemenin CO₂ içerisinde çözünmesini artırdığı için, ekstraksiyonun verimini artırmaktadır. Şekil 30'da verildiği gibi, CO₂ basıncı hava kompresörü kullanılarak artırılmaktadır. Öte yandan, metanol, sisteme, akış hızının ayarlanabildiği HPLC pompası ile verilmektedir. CO₂'in akış hızı ise, sistemin çıkışında bulunan rotametre ile ölçülmektedir. Paslanmaz çelik kolona (24 ml) yerleştirilen 1.5g SZ3 katalizörü ekstraksiyonu için işletim koşulları aşağıdaki gibidir (Tablo 9).



Şekil 30. Süperkritik ekstraksiyon sistemi.

Tablo 9. Süperkritik ekstraksiyon koşulları.

Basınç	450 bar
Sıcaklık	85°C
CO ₂ akış hızı (gaz)	2.5 L/dk
Metanol akış hızı (sıvı)	0.45 ml/dk
Süre	3 saat

3.1.5.2. Karakterizasyon Sonuçları

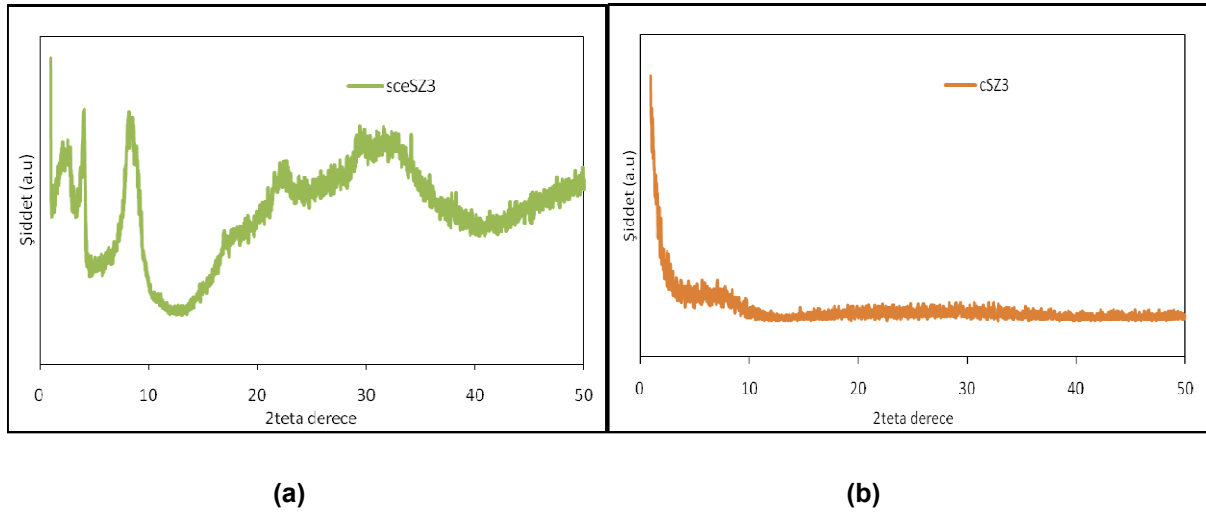
Elde edilen katalizörün, X-ışını Kırınım (XRD) analizi ve azot adsorpsiyon analizi yapılmıştır. Katalizöre dair Azot adsorpsiyonu analizi ODTÜ Merkez Labratuarında bulunan yüzey karakterizasyon cihazı Quantachrome 1C ile yapılmıştır. Bu analiz ile katalizörün yüzey alanı, gözenek boyutu ve dağılımı üzerine bilgiler elde edilmiştir. X-ışını kırınım analiz çalışmaları ise ODTÜ Metallurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde, Rigaku D/MAX2200 cihazıyla yapılmıştır.

Süperkritik ekstraksiyon ile yüzey aktif maddenin uzaklaştırıldığı bu katalizör sceSZ3 olarak isimlendirilecektir. Aynı katalizör hidrotermal sentez ve yıkama basamaklarından sonra süperkritik

ekstraksiyon yerine üzerinden kuru hava geçirilerek bir kuartz tüp reaktörde 350°C'da kalsine edilmiştir. Kalsine edilmiş bu katalizör cSZ3 olarak isimlendirilmiştir.

XRD (X Işını Kırılım Deseni) Sonuçları

X-ışını kırınım analizi malzeme yapısındaki kristal yapının tespitinde kullanılmaktadır. Şekil 31'de kalsine edilmiş cSZ3 ve süperkritik ekstraksiyona tabi tutulmuş sceSZ3 katalizörlerinin XRD desenleri yer almaktadır. Kalsine edilmiş numunenin esas olarak amorf yapıda olduğu görülmektedir. Küçük 2θ değerlerinde ($1-2^\circ$) görülen pik mezogözenekli silikat yapısından kaynaklanmaktadır. Bu yapı sceSZ3 XRD deseninde çok daha net olarak görülmektedir. Süperkritik ekstraksiyonla üretilen malzemede $2\theta=23^\circ$ ve 32° de görünen küçük geniş pikler $W_{20}O_{48}$ yapısında küçük kristallerin oluştuğunu, 28° deki küçük pik de ZrO_2 kristallerinin varlığını göstermektedir.



Şekil 31. sceSZ3 (a) ve cSZ3 (b) katalizörlerine ait XRD desenleri.

EDS (Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi) Sonuçları

SZ3 katalizöründe atomik oranların tespiti için EDS karakterizasyonu yapılmıştır. Sonuçlar STA ve ZrO_2 'nin yapıya iyi girdiğini göstermektedir. Katalizör sentezinde kullanılan çözeltideki W/Si ve Zr/Si oranları 0.40 ve 0.12'dir. EDS sonuçları, üretilen katı malzeme içindeki W/Si ve Zr/Si oranlarının 0.43 ve 0.19 olduğunu göstermiştir. EDS ile ölçülen Zr değerlerinin çözeltideki Zr değerlerinden yüksek olması, hidrotermal sentez ve yıkama basamakları sırasında bir miktar silisin katı faza geçmeden kaybedildiğini göstermektedir.

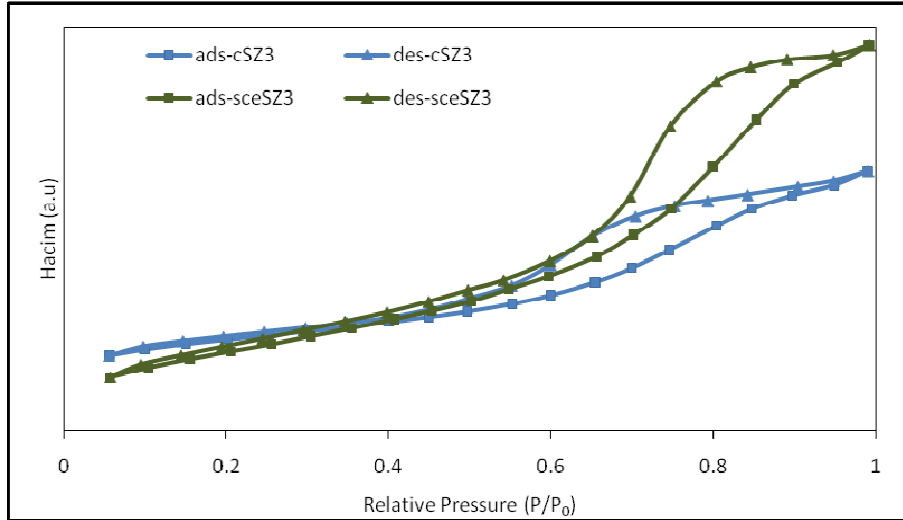
Azot Adsorpsiyon Analiz Sonuçları

Azot adsorpsiyonu sonucu elde edilen sonuçlar aşağıdaki Tablo 10'da verilmektedir ve bu tablodan da görüldüğü gibi süperkritik ekstraksiyon (sce) ile elde edilen katalizörün yüzey alanı bir miktar daha düşük olmakla beraber, gözenek hacmi daha yüksektir. Bu sonuç kalsine edilmiş numunelerde bir miktar sinterleşme olduğunu göstermektedir.

Tablo 10. Kalsine edilmiş ve süperkritik ekstraksiyonla elde edilen malzemelerin fiziksel özellikleri.

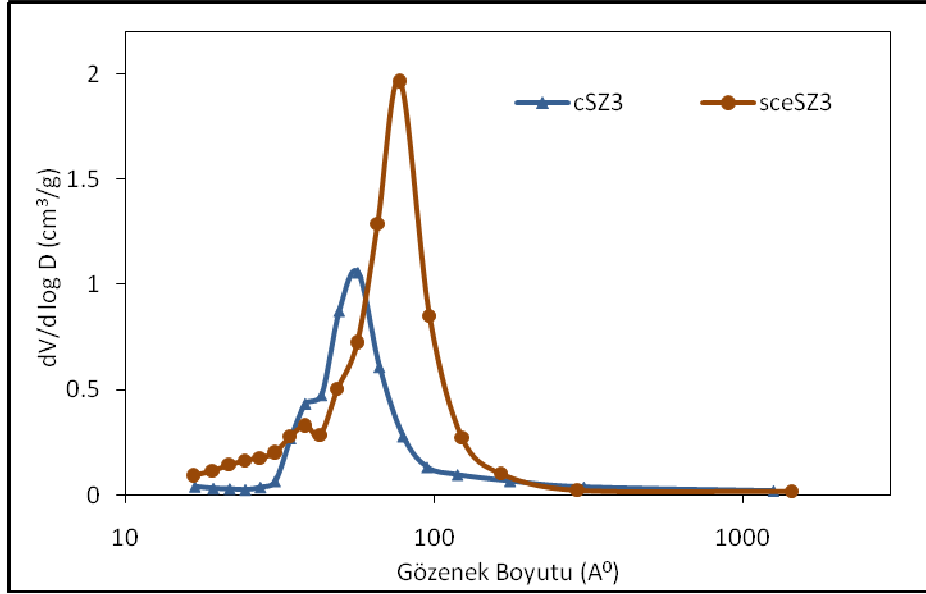
Katalizör	BET alanı (m ² /g)	BJH Adsorpsiyon gözenek hacmi (cm ³ /g)
cSZ3	280.4	0.31
sceSZ3	242.9	0.56

Azot adsorpsiyon desorpsiyon eğrisinde görüldüğü üzere cSZ3 katalizörü Tip IV izoterm özelliği gösterip H3 histerisis oluşturmaktadırlar (Şekil 32). Bu izoterm mezogözenekli yapıyı işaret etmektedir. Benzer azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi sceSZ3 için de bulunmuştur.



Şekil 32. Kalsine edilen cSZ3 ve süperkritik ekstraksiyona tabi tutulan sceSZ3 katalizörlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Hem cSZ3 hem de sceSZ3 katalizörleri için azot adsorpsiyon izotermiyle belirlenen gözenek dağılımlarının oldukça dar olduğu bulunmuştur (Şekil 33). Şekilden de görüldüğü gibi sce ile hazırlanan numunenin gözenekleri daha büyüktür.



Şekil 33. cSZ3 ve sceSZ3 katalizörlerinin gözenek boyutu dağılımları.

3.2. Doğrudan Sentez Gazından Dimetil Eter (DME) Üretimi İçin Katalizörler

Gerçekleştirilen literatür araştırmasının sonucunda sentez gazından doğrudan dimetil eter üretimi sırasında gerçekleşen reaksiyonlarda iyi sonuç alabilmek için hem metanol sentezi hem de metanol dehidrasyonu reaksiyonlarını katalizleyebilecek iki farklı aktif merkezli hibrit yapıdaki katalizörlerin sentezi üzerinde çalışılmıştır. Proje genelinde, ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Reaksiyon laboratuvarında, değişik sentez yöntemleri ile katalizörler sentezlenip, bu katalizörlerin karakterizasyon sonuçları incelenmiş ve uygun olan katalizörler proje kapsamında kurulan olan yüksek basınçlı reaktör sisteminde denenerek reaksiyon aktivite sonuçları elde edilmiştir. Metanol sentezi için genellikle Cu-Zn-alumina esaslı katalizörler kullanılmaktadır. Bu katalizörlerde esas aktif bileşen bakır oksittir. Çinko ise bakırın katalizör yapısı içindeki dağılımını olumlu etkileyerek aktiviteyi artırmaktadır. Reaktörde oluşan metanolün dimetil etere dönüşmesi için ise dehidrasyon aktivitesi olan katı asit katalizörlere ihtiyaç vardır. Raporumuzun bu bölümünde, sentez gazından doğrudan DME üretimine yönelik olarak tasarladığımız katalizörlerin sentez ve karakterizasyon sonuçları verilmektedir. Bu katalizörler, CuO-ZnO-Al₂O₃-MCM-41 (HS1 ve HS5), CuO-ZnO-(Al₂O₃/

SiO₂) (IMP-1), CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂-MCM-41 (Zr-1 ve Zr-2), ZrO₂ takviyeli mezogözenekli CuO-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ (Zr-3) , Na₂CO₃ takviyeli mezogözenekli CuO-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ (HS3 ve HS4) ve CuO-ZnO-ZrO₂@STA-SiO₂ (IMP-4) olarak tanımlanmışlardır. Ayrıca bu projenin birinci iş paketi kapsamında sentezlenen TRC-75(L) katalizörü ile ticari metanol reformlama katalizörünün (HIFUEL-R120) karışımından elde edilen TRC-75(L)-C ve yine HIFUEL-R120 ile alumina-TOYO2 katalizörünün karışımından oluşan HF-Al-C ile deneyler yürütülmüştür.

Doğrudan sentez gazından DME üretiminde, metanol sentezi ve metanol dehidrasyon reaksiyonlarının aynı anda gerçekleşmesi gerekmektedir. Bu nedenle doğrudan DME üretimi için iki aktif merkezli katalizörler kullanılmalıdır. Sentezlenen katalizörlerin bazı aktif merkezleri metanol oluşumunu sağlarken, örneğin (CuO/ZnO) bazı aktif merkezleri de metanol dehidrasyonunu sağlamalıdır. Katalizörün yapısında bulunan bakır (Cu) metali metanol oluşum reaksiyonunda aktif metal görevini üstlenmektedir. Bununla beraber yapıya eklenen çinko (Zn), bakırın katalizör yüzeyinde daha iyi bir şekilde dağılmasını ve ayrıca yapıya eklenen bir diğer metal olan zirkonyumun (Zr) da bakır metalinin yapıda daha yüksek kararlılıkta olmasını sağladıkları literatürde ifade edilmektedir. Katalizörün diğer aktif merkezinin ise metanol dehidrasyon reaksiyonunu gerçekleştirmek için asidik merkezler bulundurması gerekmektedir.

3.2.1. CuO-ZnO-Al₂O₃-MCM-41 Katalizörleri (HS1 ve HS5)

Projemiz kapsamında doğrudan sentez gazından DME sentez reaksiyonunda test edilmek üzere mezogözenekli MCM-41 benzeri, asit merkezleri olan ve CuO-ZnO-Al₂O₃ içeren katalizörler, asidik ve bazik hidrotermal sentez yöntemleriyle hazırlanmıştır ve bu katalizörlerin XRD, EDS, azot adsorpsiyon, SEM karakterizasyonları yapılmıştır.

3.2.1.1. Katalizör Sentez Metodu

Katalizörlerin hazırlanma aşamasında aşağıda belirttiğimiz kimyasallar kullanılmıştır;

- Setiltrimetilamonyum bromür (CTMABr), C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr (Yüzey aktif madde)
- Tetraetil ortosilikat (TEOS), C₈H₂₀O₄Si (Silika kaynağı)
- Deionize su, Millipore Ultra-Pure Water System (Milli-QPlus)
- Aliminyum kaynağı: Aluminum nitrat Al(NO₃)₃.9H₂O
- Bakır kaynağı: Bakır nitrat Cu(NO₃)₂.3H₂O
- Çinko kaynağı: Çinko nitrat Zn(NO₃)₂.6H₂O

- Baz kaynağı: 1M Sodyum Nitrat (NaOH).

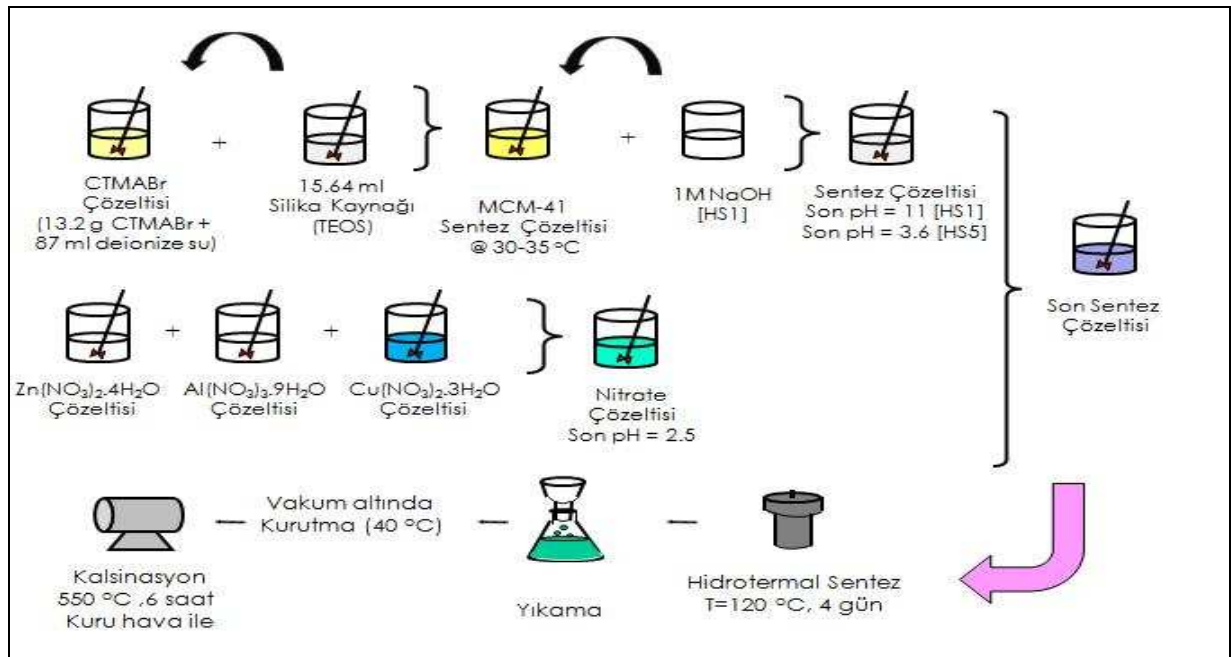
Katalizörlerin sentez yöntemi sentez çözeltisi hazırlama, hidrotermal sentez, yıkama, kurutma ve kalsinasyon olarak beş aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar şematik olarak Şekil 34'de verilmiştir ve devamında her basamakta yapılanlar ayrı başlıklar altında detaylı olarak anlatılmıştır.

Hidrotermal sentez yöntemi sentez çözeltisinin pH değerine bağlı olarak asidik ve bazik olarak nitelendirilmiş olup; detayları takip eden bölümde sunulacağı üzere, hazırlanılan $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ -MCM-41 katalizörlerinden HS1 bazik, HS5 ise asidik yöntem ile hazırlanmıştır.

Sentez çözeltisinin hazırlanması

Hidrotermal sentez için 13.2 gram yüzey aktif madde, 87 ml deiyonize su içerisinde çözülerek homojen bir çözelti elde edildikten sonra silika kaynağı eklenmiştir. Çözelti bir saat süreyle, sıcaklık $30-35\text{ }^\circ\text{C}$ arasında tutularak, manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldıktan sonra, HS1 katalizörü için sentez aşamasında elde edilen çözeltiye 1M NaOH çözeltisi eklenerek, sentez çözeltisinin son pH'ı 11 olarak ayarlanmıştır. Hazırlanan HS5 katalizöründe ise son pH 3.6 olarak ölçülmüştür. Aynı ayrı hazırlanmış olan bakır, alüminyum ve çinko nitrat çözeltileri aynı kapta sıra ile karıştırılarak son pH değeri 2.5 olan nitrat çözeltisi elde edilmiştir. Hazırlanan nitrat çözeltisi, başka bir kapta hazırlanmış olan Si-yüzey aktif madde sentez çözeltisine damla damla eklenerek bir saat daha karıştırılmıştır. Son sentez çözeltisinin pH'ı sırasıyla HS1 katalizörü için 8.0 ve HS5 katalizörü için 3.2 olarak ölçülmüştür.

Sentez çözeltisinin hazırlanma aşamasında hazırlanan çözeltinin homojen bir şekilde karıştırılması, ortamda bulunan bütün kimyasalların düzgün etkileşimi için dikkat edilmesi gereken önemli bir aşamadır.



Şekil 34. Mezogözenekli HS1 ve HS5 katalizörlerinin sentezinde takip edilen sentez basamakları.

Hidrotermal sentez

Bir saatlik karıştırmanın sonucunda elde edilen çözelti Teflon bir şişeye alınmış ve bu şişe paslanmaz çelikten yapılmış olan otoklava yerleştirilerek 96 saat (4 gün) süreyle 120°C'de kendi basıncı altında bekletilerek hidrotermal sentez gerçekleştirilmiştir.

Yıkama

Hidrotermal sentez sonunda elde edilen malzeme deiyonize suyla yıkama suyunun pH'ı sabitlenene kadar yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra elde edilen katı malzeme vakum altında 40°C'de kurutulmuştur.

Kalsinasyon

Kalsinasyon işlemi katalizörlerinin sentez aşamalarının son basamağıdır. Kalsinasyon ile sentezlenen malzeme içindeki yüzey aktif madde uzaklaştırılmakta ayrıca Cu, Zn ve Al oksitlerin oluşumu sağlanmaktadır. Kurutulmuş olan malzeme quartz membran filtreli bir quartz tüp içine yerleştirilmiştir. Tüp fırına yerleştirilen quartz tüpün sıcaklığı dakikada 1°C artacak şekilde 550°C'ye ısıtılmış ve üzerinden kuru hava geçirilerek 6 saat boyunca bu işleme devam edilmiştir. Kalsinasyon sonunda fırın kapatılmış fakat soğuma süresince kuru hava sistemden geçmeye devam etmiştir.

Kalsinasyon basamağının amacı gözeneklerde bulunan yüzey aktif malzemenin belirli sıcaklıkta kuru hava ile reaksiyona girmesi sağlanarak gözeneklerin boşaltılmasını ve ayrıca yapıya girmeyen diğer malzemelerin de yüksek sıcaklıkta yapıdan uzaklaşmalarını sağlamaktır. Bu aşamalar sonucunda istenilen gözenekli yapı elde edilmektedir. Kalsinasyonun gerçekleştirileceği sıcaklık malzemenin TGA-DSC analizleri yapıldıktan sonra yapının bozunmaması göz önünde bulundurularak belirlenmektedir. Kalsinasyon işleminin yanısıra yüzey aktif malzeme katalizör yapısından süperkritik CO₂ ekstraksiyonu ile de uzaklaştırılabilir. Gözenekli yapıların eldesinde süperkritik akışkan kullanılması yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kalsinasyon işlemine göre daha düşük sıcaklıklarda yüzey aktif maddenin uzaklaştırılmasını sağlama açısından önem taşımaktadır. Bu metodun katalizörde gözenek oluşumu, istenmeyen kimyasalların verimli bir şekilde yapıdan uzaklaştırılması, bu işlemlerin daha kısa sürede gerçekleştirilebilme durumu gibi açılardan etkilerini incelemek amacı ile proje kapsamında Süperkritik Akışkan Ekstraksiyon sistemi alınmıştır. Sistem Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Kinetik Reaksiyon Laboratuvar'ında kurulmuştur.

3.2.2 CuO-ZnO-(Al₂O₃/ SiO₂) Katalizörü (IMP-1)

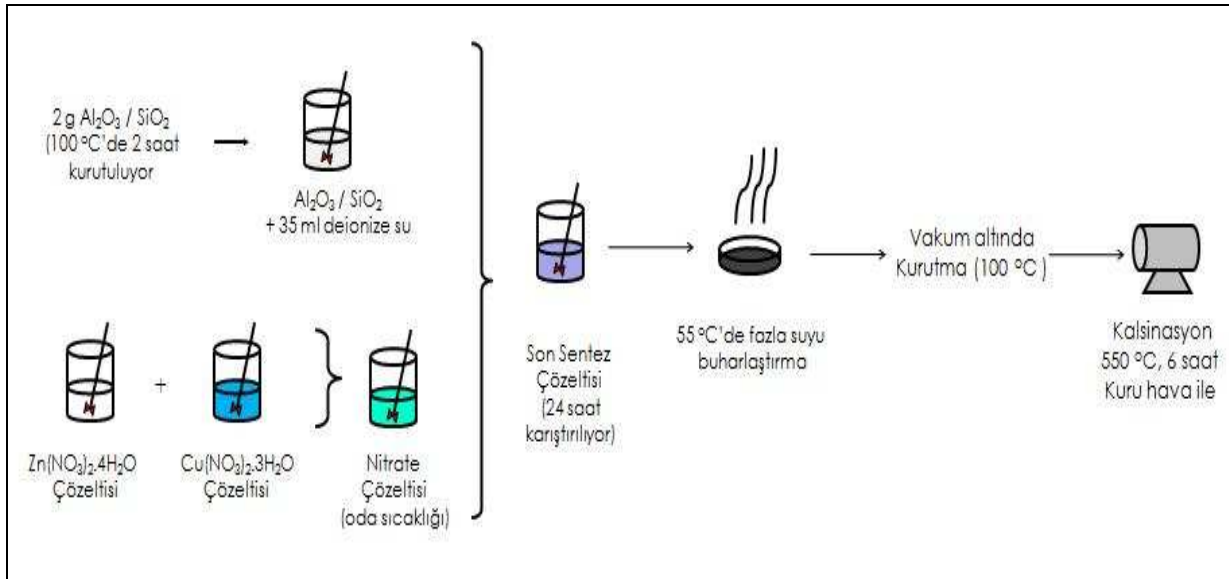
IMP-1 katalizörünün sentezinde bakır ve çinko metallerinin oksit bileşikleri mezogözenekli alüminyum-silikat (Al₂O₃/ SiO₂) yapısının üzerine emdirme yöntemi ile eklenmiştir. IMP1 katalizörünün sentezinde izlenen basamaklar sırasıyla sentez çözeltisinin hazırlanması, fazla suyun

buharlaştırılması, kurutma ve kalsinasyondur. Bu aşamalar Şekil 35'de verilmiştir ve devamında sentez aşamaları ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Bu katalizörün sentezinde kullanılan alüminyum silikat Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.2.2.1. Katalizör Sentez Metodu

Katalizörlerin hazırlanma aşamasında kullanılan kimyasallar aşağıdaki gibidir;

- Alumina-silikat ($\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$) (Aldrich)
- Deionize su, Millipore Ultra-Pure Water System (Milli-QPlus)
- Bakır kaynağı: Bakır nitrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Çinko kaynağı: Çinko nitrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Şekil 35. Mezogözenekli IMP1 katalizörünün sentezinde takip edilen sentez basamakları.

Sentez Çözeltisinin Hazırlanması

IMP-1 katalizörümüzün hazırlanmasında, destek malzemesi olarak alüminyum silikat kullanılmıştır. Ticari olarak temin edilen bu malzemenin içeriğindeki Al/Si kütlece oranı 0.03 dür. Bu malzeme, Cu ve Zn emdirme prosedürü uygulanmadan önce 2 saat süre ile 100°C'de kurutulmuştur. Bakır (Cu) metalinin kaynağı olarak $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve çinko (Zn) metalinin kaynağı olarak $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Alüminyum silikat suda süspense edildikten sonra bu karışımın üzerine

ayrı bir beher içinde hazırlanan bakır ve çinko nitrat çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmiş nitrat çözeltisi damlacıklar halinde ve karıştırmaya devam ederek eklenmiştir. Metallerin gözeneklerde dağılımını sağlamak için hazırlanan karışım manyetik karıştırıcıda 24 saat süre ile karıştırılmıştır.

Buharlaştırma ve Kurutma

Elde edilen çözelti içinde bulunan fazla su 55°C'de buharlaştırılmış ve elde edilen katı malzeme 40°C'de vakum altında bir gün boyunca kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonucunda elde edilen katı malzeme gözeneklerden yüzey aktif malzemenin uzaklaştırılması için kalsine edilmiştir.

Kalsinasyon

Sentezin son aşaması olan kalsinasyon basamağında, kuruyan malzeme membran filtreli quartz bir tüpe yerleştirilmiştir. Fırına yerleştirilen quartz tüp dakikada 1°C artacak şekilde 550°C ye ısıtılmış ve numune üzerinden kuru hava geçirilerek 6 saat boyunca bu işleme devam edilmiştir. Kalsinasyon sonunda fırın kapatılmış fakat sistem soğuyana kadar kuru havanın sistemden geçirilmesine devam edilmiştir.

3.2.2.2. HS1, HS5 ve IMP-1 Katalizörlerinin Karakterizasyon Sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin kimyasal kompozisyonları ODTÜ Metallurji ve Malzeme Mühendisliği'nde bulunan, JEOL 6400 marka enerji dağılım spektroskopisi (EDS) kullanılarak bulunmuştur. Yüzey alanı (BET, BJH) ve gözenek yapısı bilgileri ODTÜ Merkez Labratuarında bulunan yüzey karakterizasyon cihazı Quantachrome 1C ile ölçülmüştür. Hazırlanan katalizörlerin kristal yapısını belirlemek üzere X-ışını kırınım analiz çalışmaları, ODTÜ Metallurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde, Rigaku D/MAX2200 cihazla yürütülmüştür. Örneklerin yüzey morfolojileri hakkında bilgi veren taramalı elektron mikroskobu analizleri ODTÜ Metallurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde JEOL 6400 marka cihazla yürütülmüştür.

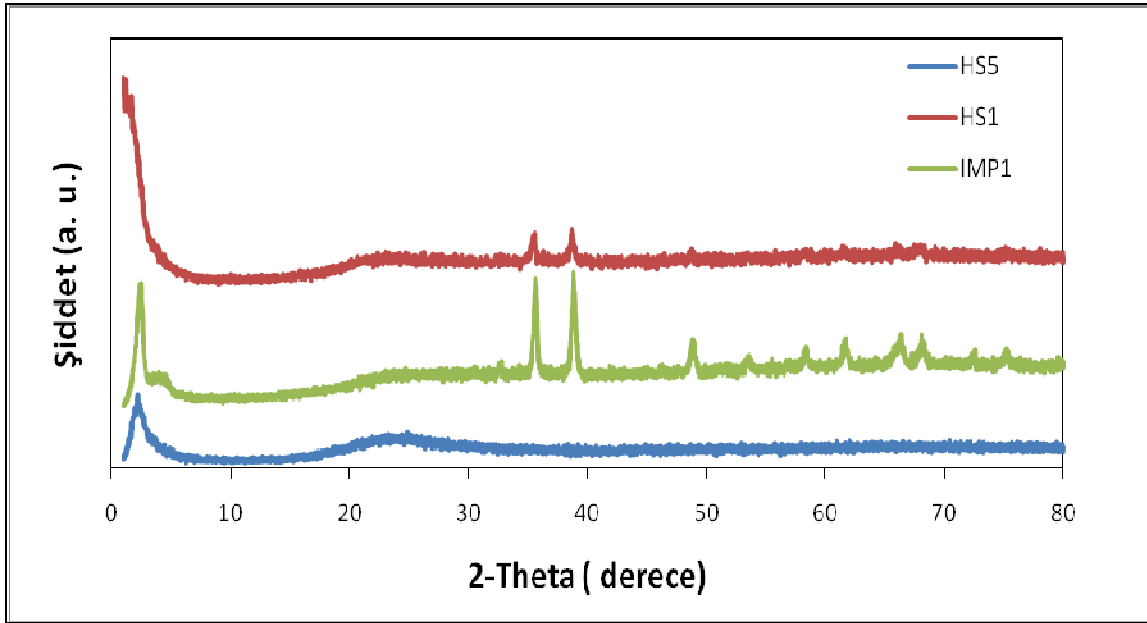
XRD (X Işını Kırınım Deseni) Sonuçları

Hidrotermal sentez ve emdirme yöntemi ile sentezlenen HS1, HS5 ve IMP1 katalizörlerinin X-ışını kırınım deseni sonuçları Şekil 36'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. X-ışını kırınım deseninde 2 ile 5 derece arasında görülen sinyaller mezogözenekli MCM-41 benzeri yapının oluştuğunu göstermektedir. Şekil 36'da doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ve emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin geniş açılı X-ışını kırınım desenleri gösterilmiştir. Hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen HS1 ve HS5 katalizörünün X-ışını kırınım desenlerinde küçük açılarda beklenen ana sinyalin görüldüğü ancak diğer daha küçük yansıma sinyallerinin görülmediği tesbit edilmiştir. Bu durum karakteristik MCM-41 yapısının tam olarak oluşmadığını göstermektedir. Bununla beraber emdirme yöntemi ile sentezlenen IMP1 katalizöründe karakteristik d_{100} sinyalinin yanı sıra bunun

birinci yansıması da görülmektedir. HS1 ve IMP1 katalizörlerinde $2\theta=35.6^\circ$ ve 38.7° de görülen pikler katalizörlerin yapısında 5 nm'den büyük bakır oksit kristallerinin oluştuğunu göstermektedir. Bu piklerin özellikle IMP-1 katalizöründe şiddetli olduğu dikkat çekmektedir.

EDS (Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi) Sonuçları

Silikat yapıllı destek malzemesi üzerine eklenen metallerin yapıya tutunup tutunmadığını kontrol etmek amacıyla EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 11'de sunulmaktadır. IMP1 katalizöründe beklenildiği gibi bakır ve çinko metalleri yapıya başarılı bir şekilde girmiştir. Benzer olarak bazik hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan HS1 katalizöründe de metallerin yapıya başarılı bir şekilde girdiği ancak asidik hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan HS5 katalizöründe özellikle çinko metalinin yapıya istenilen oranda girmediği gözlemlenmiştir. EDS sonuçları katalizörün sentez aşamasında pH değerinin önemini açık bir şekilde göstermektedirler.



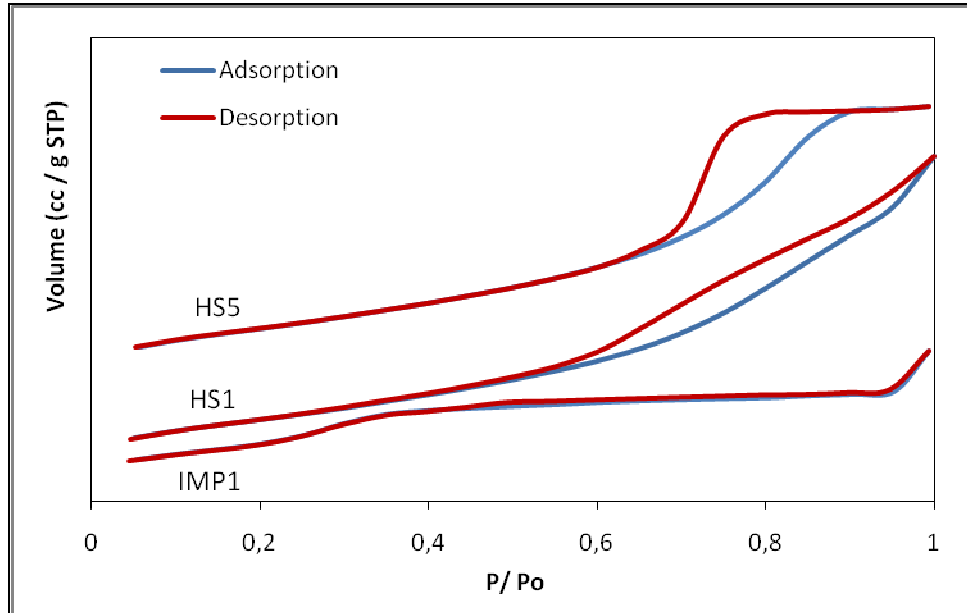
Şekil 36. Sentezlenen HS1, HS5 ve IMP1 katalizörlerinin geniş açılı X-ışını kırınım deseni.

Tablo 11. Sentezlenen HS1, HS5 ve IMP1 katalizörlerinin EDS Analiz sonuçları.

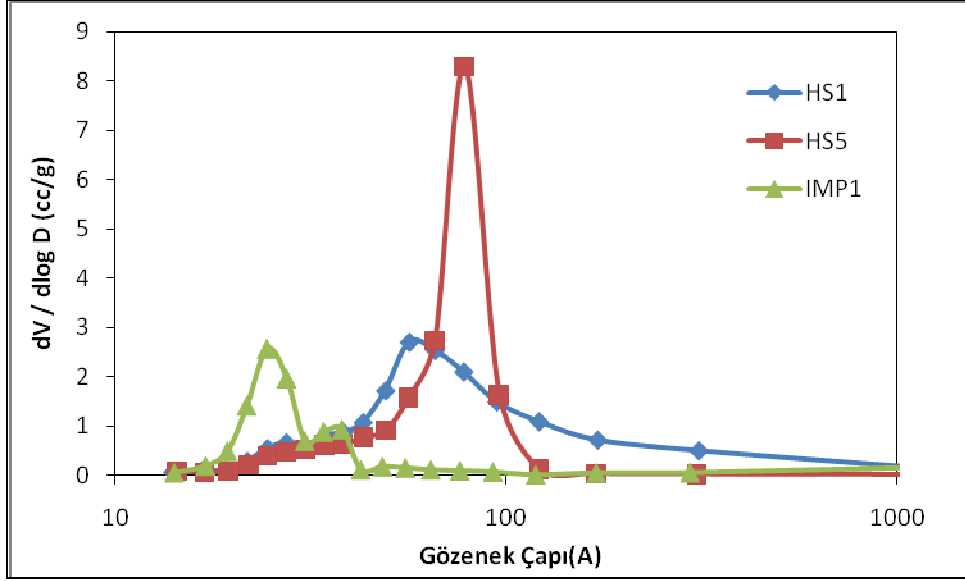
Numune	Al/Si (kütlece oranı)		Cu/Si (kütlece oranı)		Zn/Si (kütlece oranı)	
	Çözelti	Sonuç (EDS)	Çözelti	Sonuç (EDS)	Çözelti	Sonuç (EDS)
HS1	0.027	0.03	0.21	0.18	0.18	0.18
HS5	0.027	0.026	0.21	0.13	0.18	eser
IMP1	0.027	0.03	0.21	0.20	0.18	0.17

Azot Adsorpsiyon Analiz Sonuçları

Şekil 37’de sentezlenen HS1, HS5 ve IMP1 katalizörlerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri sunulmuştur. HS1 ve HS5 katalizörlerine ait sonuçlarında mezogözenekli bir yapının göstergesi olan Tip IV izotermi görülmektedir. Özellikle HS5 katalizörünün H2 histerisis özelliği taşıdığı görülmektedir. IMP-1 katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi de mezogözenekli bir yapıyı işaret etmekle birlikte gözenek çapının daha küçük olduğunu göstermektedir. Şekil 38’de verilen gözenek boyut dağılım grafikleri de bu yargıları doğrulamaktadır.



Şekil 37. Sentezlenen HS1, HS5 ve IMP1 katalizörlerine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



Şekil 38. Sentezlenen HS1, HS5 ve IMP1 katalizörlerine ait gözenek boyut dağılımları

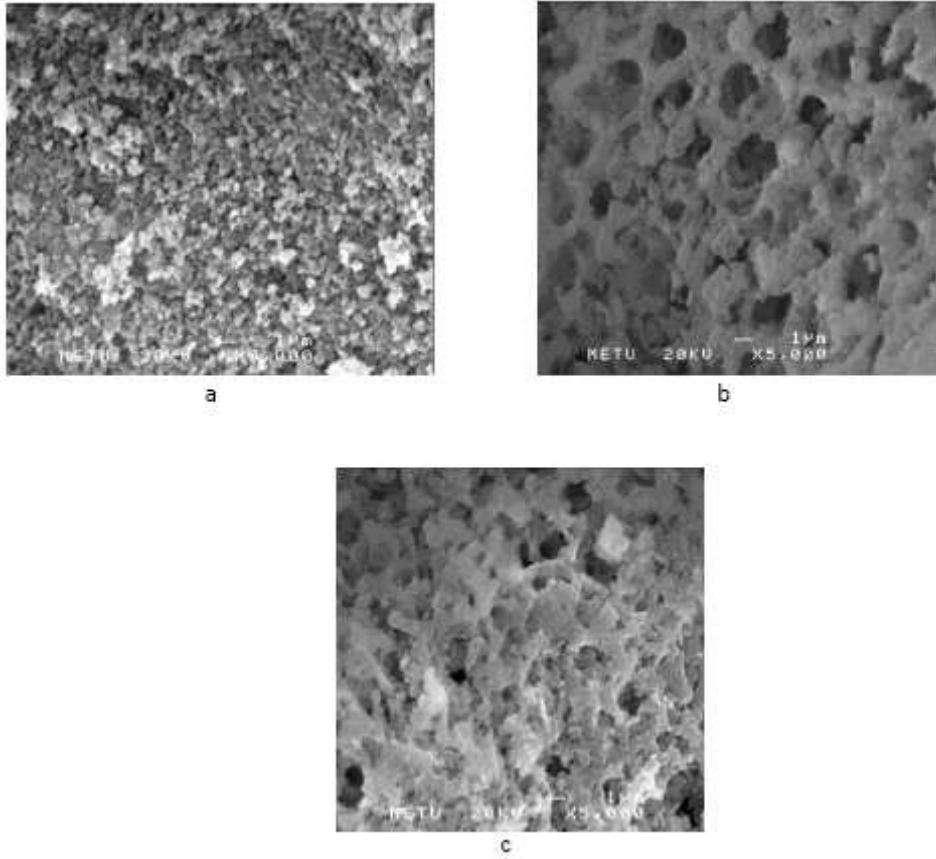
Azot adsorpsiyon analizi neticesinde, yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı değerleri belirlenmiştir ve Tablo 12'de sunulmuştur. Tabloda da görüldüğü gibi, sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları 700-800 m²/g mertebesindedir.

Tablo 12. Sentezlenen HS1, HS5 ve IMP1 katalizörlerinin fiziksel özellikleri.

Numune	BET Yüzey Alanı (m ² /g)		Ortalama Gözenek (nm) (BJH Desp.)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
	BET	BJH		
HS1	722	902	8.9	1.6
HS5	804	904	6.6	1.4
IMP1	669	771	3.7	0.73

SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analiz Sonuçları

Doğrudan sentez ve emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlere ait SEM fotoğrafları Şekil 39'da sunulmuştur.



Şekil 39. a)HS5 b) IMP1 c) HS1 katalizörlerine ait taramalı elektron mikroskopu (SEM) fotoğrafları.

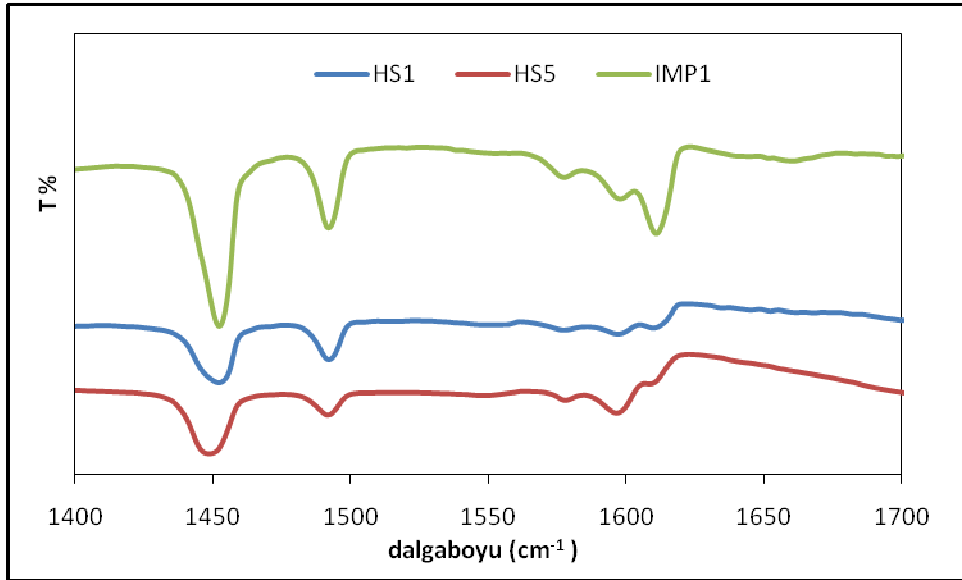
Bu katalizörlerin sentez yöntemleri ve karakterizasyon sonuçları Tablo 13’de özetlenmiştir.

Tablo 13. HS1, HS5 ve IMP1 katalizörleri sentez yöntemleri ve karakterizasyon sonuçları özeti.

Numune	Sentez Yöntemi	EDS Analiz Sonuçları (kütlece oranı)			BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek (nm) (BJH Desp.)	XRD Analiz Sonuçları
		Al/Si	Cu/Si	Zn/Si			
HS1	Bazik Hidrotermal Sentez(pH:11.0)	0.03	0.18	0.18	722	8.9	Kristal oluşumu (CuO)
HS5	Asidik Hidrotermal Sentez(pH:3.4)	0.026	0.13	eser	804	6.6	Amorf yapı
IMP1	Emdirme	0.03	0.20	0.17	669	3.7	Kristal oluşumu (CuO)

Piridin Adsorpsiyon DRIFTS (Diffuse-reflectance FTIR spectroscopy) Analizi

Raporumuzun bu kısmında HS1, HS5 ve IMP1 katalizörlere ait piridin adsorpsiyon DRIFTS analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Hazırlanan katalizörlerin yüzey asitlikleri incelenecek reaksiyonlar için önem taşımaktadır. Bu nedenle piridin adsorplanmış numunelerin diffuse-reflectance FTIR (DRIFTS) analizleri yapılmıştır (Şekil 40). Piridin adsorplanmış DRIFTS spektrasına göre, Lewis asit sitelerini ortaya koyan bantlar 1453, 1576, 1597 ve 1612 cm^{-1} de üç katalizörün de analiz sonuçlarında gözlemlenmektedir. Ayrıca 1540 cm^{-1} de çok düşük şiddete sahip Bronsted asit siteleri gözlenmektedir. Bu sonuçlar hazırlanmış olan katalizörlerde hem Lewis hem de Bronsted asit sitelerinin olduğunu ancak katalizörlerinün Lewis asitelerinin daha belirgin olduğunu göstermektedir.



Şekil 40. HS1, HS5 ve IMP1 katalizörlerine ait piridin adsorpsiyonu DRIFT spektrumları.

3.2.3. CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂ (10% & 20 % wt)-MCM-41 Katalizörleri (Zr-1 ve Zr-2)

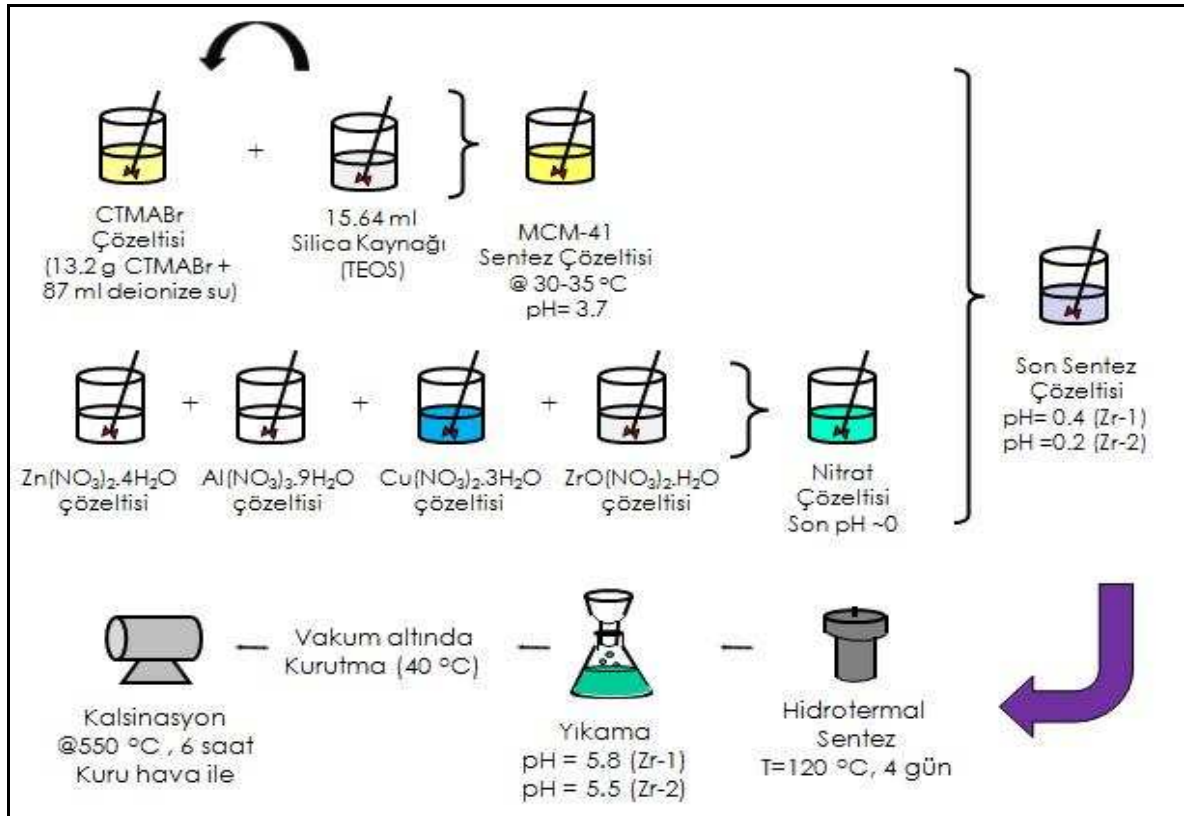
Daha önceki bölümlerde de belirtilmiş olduğu gibi zirkonyum (Zr), metanol oluşumunda aktif metal olan bakırın yapıdaki kararlılığını artırmaktadır. Bu nedenle projemizin bu kısmında yapılarında farklı oranlarda zirkonyum içeren katalizörler hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmıştır. Sentezlenen bu katalizörlere Zr-1 ve Zr-2 isimleri verilmiştir. Devam eden bölümlerde Zr-1 ve Zr-2 katalizörlerinin sentez aşamaları ve karakterizasyon sonuçları ayrıntılı olarak sunulmaktadır.

3.2.3.1. Katalizör Sentez Metodu

Katalizörlerin hazırlanma aşamasında kullanılan kimyasallar aşağıdaki gibidir;

- Setiltrimetilamonyum bromür (CTMABr), $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ (Yüzey aktif madde)
- Tetraetil ortosilikat (TEOS), $C_8H_{20}O_4Si$ (Silika kaynağı)
- Deionize su, Millipore Ultra-Pure Water System (Milli-QPlus)
- Aliminyum kaynağı: Alüminyum nitrat $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
- Bakır kaynağı: Bakır nitrat $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
- Çinko kaynağı: Çinko nitrat $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
- Zirkonyum kaynağı: Zirkonyum nitrat $ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$

Zr-1 ve Zr-2 katalizörleri doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmıştır. Daha önce de HS1 ve HS5 katalizörlerinin sentez prosedüründe anlatıldığı gibi katalizörler 5 basamakta sentezlenmiştir (Şekil 41). Bunlar sentez çözeltisi hazırlama, hidrotermal sentez, yıkama, kurutma ve kalsinasyon basamaklarıdır.



Şekil 41. Mezogözenekli Zr-1 ve Zr-2 katalizörlerinin sentezinde takip edilen sentez basamakları.

Sentez çözeltisinin hazırlanması

İki katalizörde de 13.2 gram yüzey aktif madde, 87 ml deiyonize su içerisinde çözülerek homojen bir çözelti elde edildikten sonra silika kaynağı eklenir ve çözelti bir saat daha sıcaklık 30-35 °C arasında tutularak manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Bu çözeltinin son pH değeri 3.7 olarak ölçülmüştür. Aynı sırada ayrı ayrı hazırlanmış olan bakır, alüminyum, çinko ve zirkonyum nitrat çözeltileri aynı kapta sıra ile karıştırılarak nitrat çözeltisi elde edilmiştir. Hazırlanan nitrat çözeltisi, başka bir kapta hazırlanmış olan MCM-41 sentez çözeltisine damla damla eklenerek bir saat daha karıştırılmıştır. Son sentez çözeltisinin pH'ı sırasıyla Zr-1 katalizörü için 0.4 ve Zr-2 katalizörü için 0.2 olarak ölçülmüştür.

Hidrotermal sentez

Bir saatlik karıştırmanın sonucunda elde edilen çözeltiler teflon bir şişeye alınır ve bu şişe paslanmaz çelikten yapılmış olan otoklava yerleştirilerek 96 saat (4 gün) süreyle 120°C'de hidrotermal sentez gerçekleştirilir.

Yıkama

Hidrotermal sentez sonunda elde edilen malzeme deiyonize suyla, yıkama suyunun pH'ı sabitlenene kadar yıkanır. Yıkama işleminden sonra elde edilen mavi renkli katı malzeme vakum altında 40°C'de kurutulur.

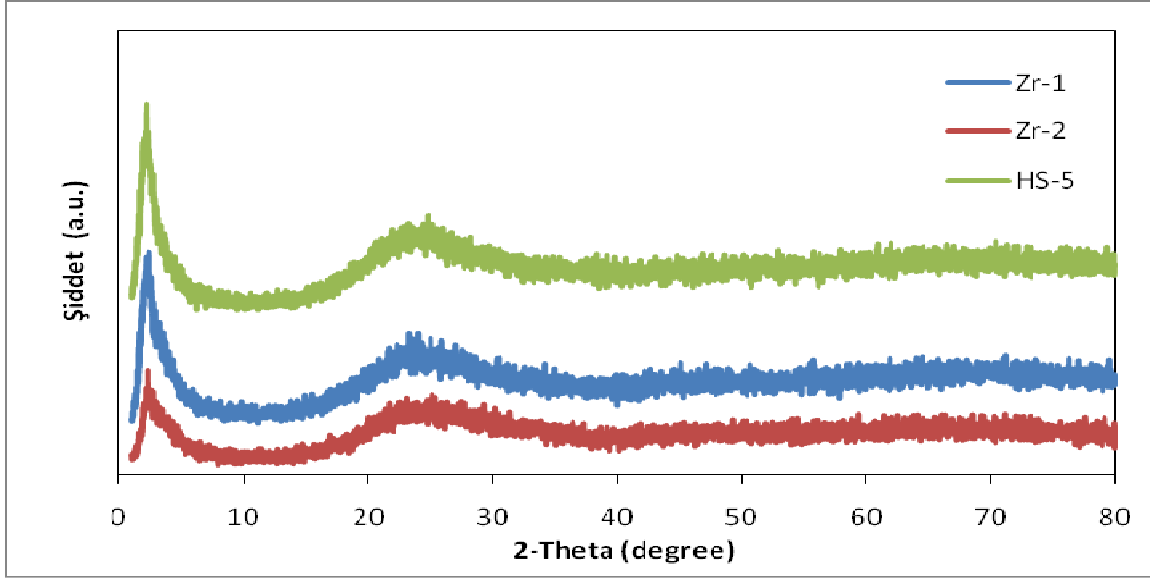
Kalsinasyon

Kalsinasyon katalizörlerin sentez aşamalarının son basamağıdır. Kuruyan malzemeler membran filtreli quartz bir tüpe yerleştirilir. Fırına yerleştirilen quartz tüpün sıcaklığı dakikada 1°C artacak şekilde 550°C ye ısıtılır ve numune üzerinden kuru hava geçirilerek 6 saat boyunca bu işlem devam eder. Kalsinasyon sonunda fırın kapatılır fakat kuru hava sistemden geçirilmeye devam eder.

3.2.3.2. Katakterizasyon Sonuçları

XRD (X- Işını Kırınım Deseni) Sonuçları

Hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan Zr-1 ve Zr-2 katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 42'de verilmiştir. Bu katalizörlerin sentez prosedürü, zirkonyum nitrat çözeltisinin yapıya eklenme basamağı hariç, HS5 katalizörü ile aynıdır. Bu katalizörlerin XRD sonuçları HS5 katalizörünün X-ışını kırınım deseni sonucu ile birlikte, karşılaştırmalı olarak Şekil 42'de verilmiştir. Sonuçlar sentezlenen Zr-1 ve Zr-2 katalizörlerinde küçük açıda görülen sinyalden mezogözenek yapısının oluştuğunu ve silikanın amorf yapıda bulunduğunu göstermektedir. Bakır, çinko ve zirkonyum oksitlere ait piklerin görülmemesi yapıda Cu, Zn ve Zr içeren büyük kristaller olmadığını göstermiştir.



Şekil 42. Sentezlenen Zr-1, Zr-2 ve katalizörlerinin geniş açılı X-ışını kırınım deseni.

EDS (Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi) Sonuçları

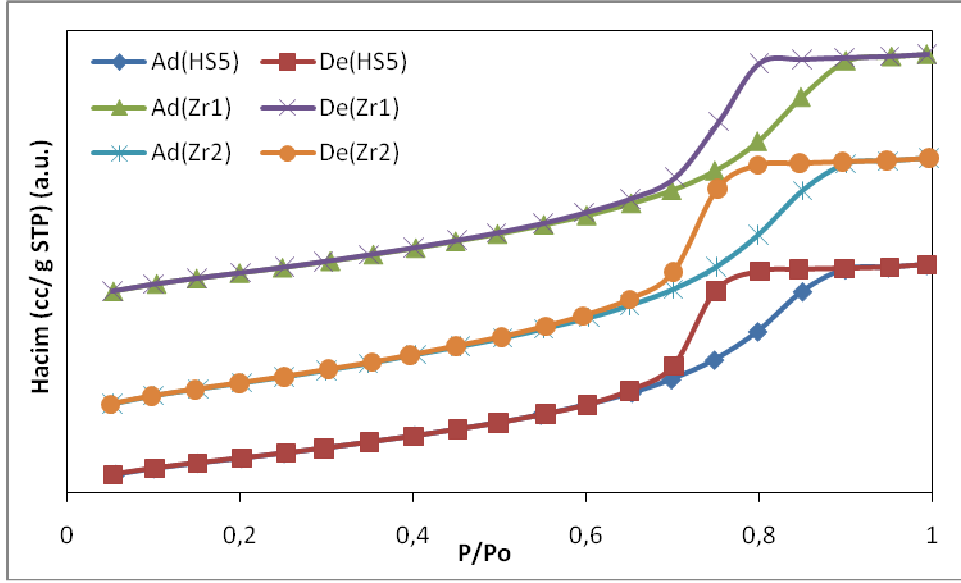
Zirkonyumun ve eklenen diğer aktif metallerin yapıya tutunup tutunmadığını kontrol etmek amacıyla EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 14'de sunulmaktadır. EDS sonuçlarından zirkonyumun katalizör yapısına başarılı bir şekilde girdiği görülmektedir. Ancak yapıya giren bakır metalinin silise kütlece oranı çözeltideki orana göre oldukça düşüktür. Çinko metalinin yapıya girmesi ise çok düşüktür. Zr-1 ve Zr-2 katalizörlerine ait EDS sonuçları karşılaştırıldığında, yapıya daha fazla zirkonyum yüklenmesiyle yapıya giren çinko metalinde de küçük bir artış görülmüştür.

Tablo 14. Sentezlenen Zr-1, Zr-2 ve HS5 katalizörlerinin EDS analiz sonuçları

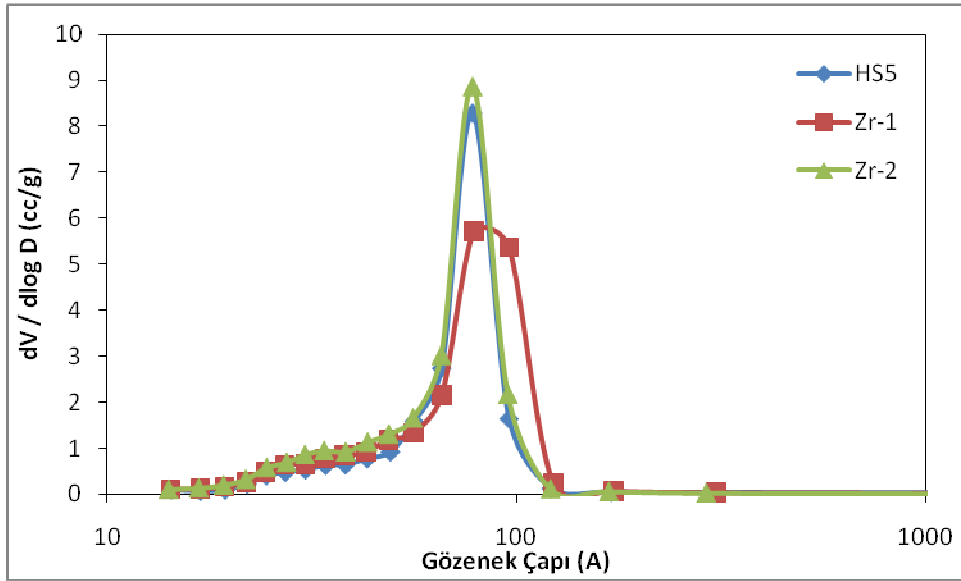
Numune	Al/Si (kütlece oranı)		Cu/Si (kütlece oranı)		Zn/Si (kütlece oranı)		Zr/Si (kütlece oranı)	
	Çözelti	Sonuç (EDS)	Çözelti	Sonuç (EDS)	Çözelti	Sonuç (EDS)	Çözelti	Sonuç (EDS)
Zr-1	0.027	0.026	0.21	0.11	0.18	eser	0.08	0.07
Zr-2	0.027	0.03	0.21	0.07	0.18	0.02	0.16	0.14
HS5	0.027	0.026	0.21	0.13	0.18	eser	-	-

Azot Adsorpsiyon Analiz Sonuçları

Şekil 43'de sentezlenen Zr-1, Zr-2 ve HS5 katalizörlerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri sunulmuştur. Bu sonuçlarda mezogözenekli bir yapının göstergesi olan Tip IV izotermi görülmektedir. Şekil 44'de verilen desorpsiyon eğrilerine dayanan gözenek çap dağılım grafiklerinden sentezlenen malzemelerin oldukça dar gözenek boyutuna sahip oldukları görülmektedir. Diğer taraftan H2 histerisis gözlenmektedir.



Şekil 43. Sentezlenen Zr-1, Zr-2 ve HS5 katalizörlerine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



Şekil 44. Sentezlenen Zr-1, Zr-2 ve HS5 katalizörlerine ait gözenek çap dağılımı eğrileri.

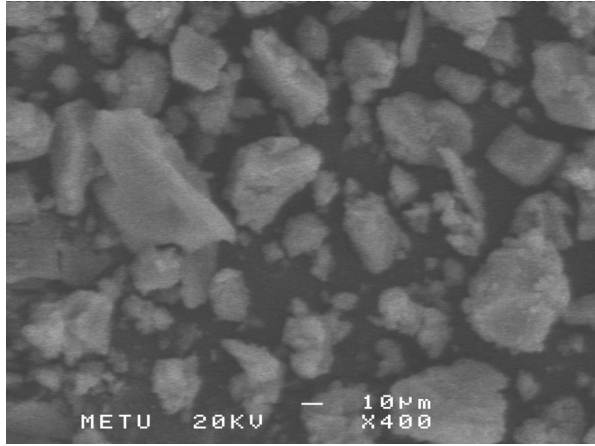
Azot fiziksel adsorplanma analizi neticesinde, yüzey alanı, gözenek hacmi, ve gözenek çapı değerleri belirlenmiştir ve Tablo 15'te sunulmuştur. Sonuçlar yüksek yüzey alanına sahip katalizörlerin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir.

Tablo 15. Sentezlenen Zr-1, Zr-2 ve HS5 katalizörlerinin fiziksel özellikleri.

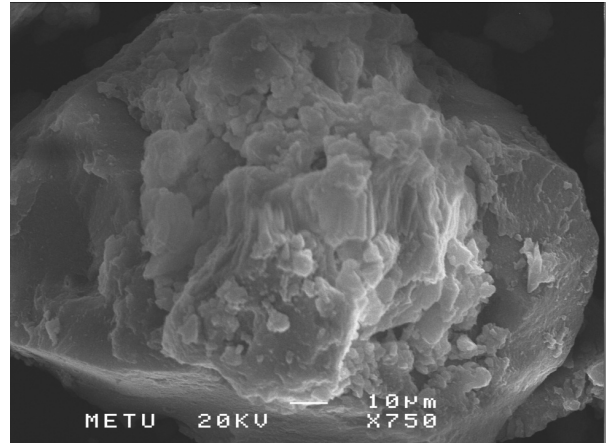
Numune	BET Yüzey Alanı (m ² /g)		Ortalama Gözenek (nm) (BJH Desp.)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
	BET	BJH		
Zr-1	858	986	7.9	1.7
Zr-2	958	1102	7.8	1.6
HS5	804	904	7.8	1.4

SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analiz Sonuçları

Doğrudan sentez ve emdirme yöntemi ile hazırlanan Zr-1 ve Zr-2 katalizörlerine ait SEM fotoğrafları aşağıda sunulmuştur (Şekil 45-46).



Şekil 45. Zr-1 katalizörünün taramalı elektron mikroskopu (SEM) fotoğrafı.

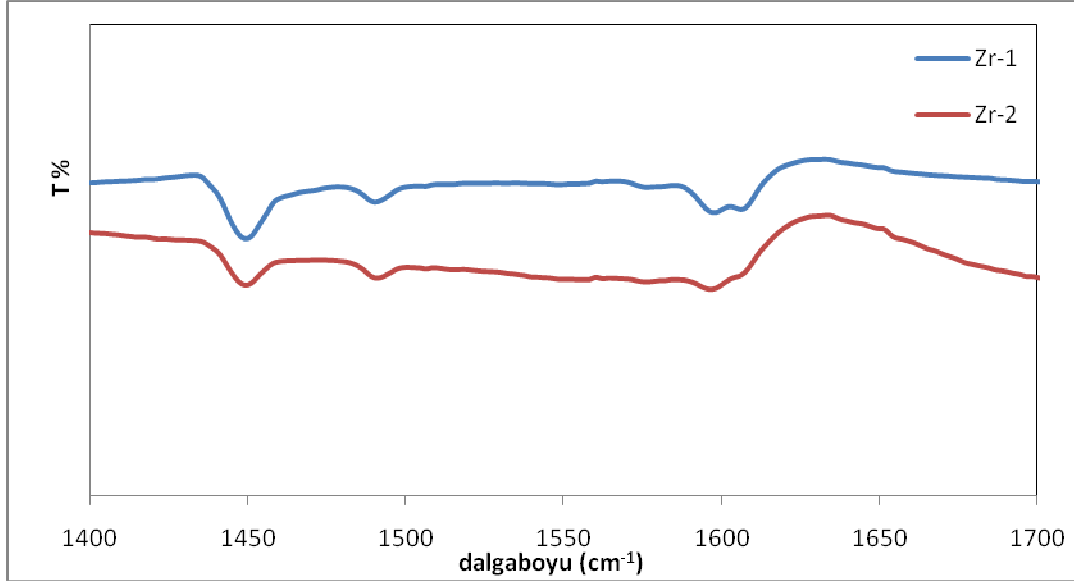


Şekil 46. Zr-2 katalizörünün taramalı elektron mikroskopu (SEM) fotoğrafı.

Piridin Adsorpsiyon DRIFTS (Diffuse-reflectance FTIR spectroscopy) Analizi

Raporumuzun bu kısmında Zr1 ve Zr2 katalizörlerin yüzey asitlikleri hakkında bilgi edinmek üzere yapılan piridin adsorplanmış numunelerin diffuse-reflectance FTIR spektroskopisi (DRIFTS)

analizleri sunulmaktadır (Şekil 47). Lewis asit sitelerini ortaya koyan bantlar 1453, 1581, 1600 ve 1613 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenmektedir. Metanol dehidrasyonu reaksiyonunda Bronsted asit siteleri önemli rol oynamaktadır. Elde edilen sonuçlarda her iki katalizörün DRIFTS analiz sonuçlarında Bronsted asit sitelerine ait pikler gözlemlenmemiştir. Bu sonuçlar hazırlanmış olan katalizörlerin metanol dehidrasyonu reaksiyonunda yetersiz kalabileceklerini göstermektedir. Bu yargılar raporumuzun ilerleyen kısımlarında vermiş olduğumuz katalizör aktivite sonuçları ile doğrulanmaktadır.



Şekil 47. Zr-1 ve Zr-2 katalizörlerine ait piridin adsorpsiyonu DRIFT spektrumları.

3.2.4. ZrO₂ Takviyeli Mezogözenekli CuO-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Yapısında Katalizör (Zr-3)

Raporumuzun önceki kısımlarında belirtilmiş olduğu gibi zirkonyum (Zr) metali, metanol oluşumunda aktif metal olan bakırın (Cu) katalizör yapısındaki kararlılığını artırmaktadır. Projemizin ilk kısmında farklı oranlarda Zirkonyum metali içeren katalizörler asidik hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanmıştı. Sentezlenen bu katalizörlere Zr-1 ve Zr-2 isimleri verilmişti. Bu iki katalizöre ait karakterizasyon sonuçları metallerin yapıya istenen oranda girmediğini göstermişti. Projemizin bu bölümünde ise zirkonyum metali takviyeli bir katalizör, hidrotermal sentezin pH değerinin asidik olmadığı bir ortamda sentezlenmiştir. Sentezlenen bu katalizöre Zr-3 ismi verilmiştir. Devam eden bölümlerde Zr-3 katalizörünün sentez aşamaları ve karakterizasyon sonuçları ayrıntılı olarak sunulmaktadır.

3.2.4.1. Katalizör Sentez Metodu

Katalizörün hazırlanma aşamasında kullanılan kimyasallar aşağıdaki gibidir;

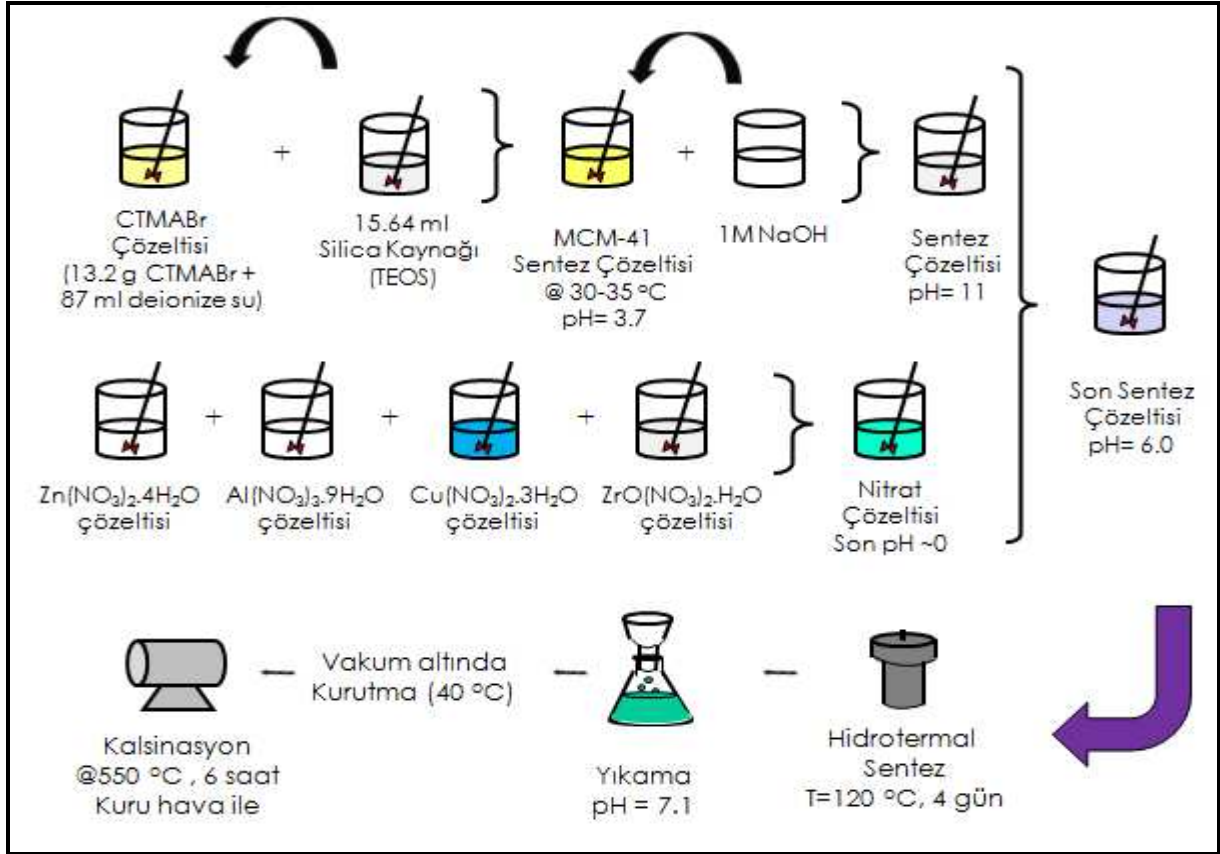
- Yüzey aktif madde: Setiltrimetilamonyum bromür (CTMABr), $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, Merck
- Si kaynağı: Tetraetil ortosilikat (TEOS), $C_8H_{20}O_4Si$, Merck
- Deionize su, Millipore Ultra-Pure Water System (Milli-QPlus)
- Alüminyum kaynağı: Alüminyum nitrat $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Merck
- Bakır kaynağı: Bakır nitrat $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, Merck
- Çinko kaynağı: Çinko nitrat $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, Merck
- Zirkonyum kaynağı: Zirkonyum nitrat $ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$, Aldrich
- Baz kaynağı: 1M Sodyum hidroksit, NaOH, Merck

Katalizör sentez yöntemi, sentez çözeltisi hazırlama, hidrotermal sentez, yıkama, kurutma ve kalsinasyon olarak beş aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar şematik olarak Şekil 48'de verilmiştir ve devamında her basamakta yapılanlar ayrı başlıklar altında detaylı olarak anlatılmıştır.

Hidrotermal sentez yöntemi sentez çözeltisinin pH değerine bağlı olarak nitelendirilmiş olup; detayları takip eden bölümde sunulacağı üzere, hazırlanan ZrO_2 takviyeli mezogözenekli CuO-ZnO- $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ katalizöründe asidik olmayan hidrotermal sentez yöntemi takip edilmiştir.

Sentez çözeltisinin hazırlanması

Hidrotermal sentez için 13.2 gram yüzey aktif madde, 87 ml deiyonize su içerisinde çözülerek homojen bir çözelti elde edildikten sonra Si kaynağı eklenir. Çözelti bir saat süreyle sıcaklık $30-35^\circ C$ arasında tutularak manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, Zr-3 katalizörü için sentez aşamasında elde edilen çözeltiliye, 1M NaOH çözeltisi eklenerek, sentez çözeltisinin son pH'ı 11 olarak ayarlanmıştır. Eş zamanlı olarak, ayrı ayrı hazırlanmış olan bakır, alüminyum, çinko ve zirkonyum nitrat çözeltileri aynı kapta sıra ile karıştırılmışlardır. Hazırlanan nitrat çözeltisi, başka bir kapta hazırlanmış olan Si-yüzey aktif madde sentez çözeltisine damla damla eklenerek bir saat süreyle karıştırılmıştır. Son sentez çözeltisinin pH'ı 6.0 olarak ölçülmüştür.



Şekil 48. Zr-3 katalizörünün sentezinde takip edilen sentez basamakları.

Hidrotermal sentez

Bir saatlik karıştırmanın sonucunda elde edilen çözelti teflon bir şişeye alınır ve bu şişe paslanmaz çelikten yapılmış olan otoklava yerleştirilerek 96 saat (4 gün) süreyle 120°C’de bekletilmiştir.

Yıkama

96 saatin sonunda elde edilen katı malzeme deiyonize suyla yıkama suyunun pH’ı sabitlenene kadar yıkanır. Yıkama işleminden sonra elde edilen mavi renkli katı malzeme vakum altında 40°C’de kurutulmuştur.

Kalsinasyon

Kalsinasyon işlemi katalizörlerinin sentez aşamalarının son basamağıdır. Kalsinasyon ile sentezlenen malzeme içindeki yüzey aktif madde uzaklaştırılmakta ayrıca Cu, Zn, Al ve Zr oksitlerin oluşumu sağlanmaktadır. Kurutulmuş olan malzeme quartz membran filtreli quartz bir tüpe yerleştirilmiştir. Tüp fırına yerleştirilen quartz tüp dakikada 1°C artacak şekilde 550°C ye ısıtılmış ve

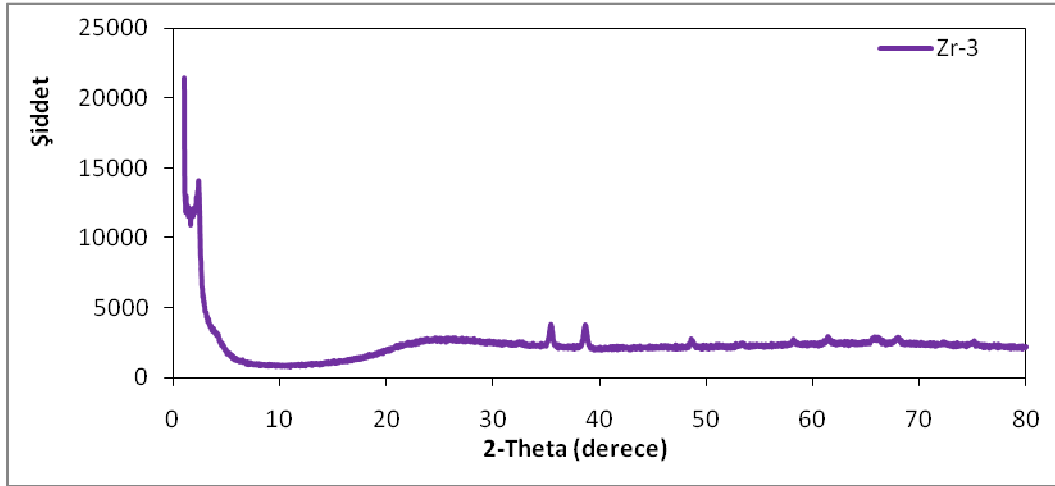
üzerinden kuru hava geçirilerek 6 saat boyunca bu işleme devam edilmiştir. Kalsinasyon sonunda fırın kapatılmış fakat soğuma süresince kuru hava sistemden geçmeye devam etmiştir.

3.2.4.2. Karakterizasyon Sonuçları

Raporumuzun bu kısmında Zr-3 katalizörüne ait X-ışını kırınım analizi (XRD), enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizi, azot adsorpsiyon analizi, taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi ve piridin adsorpsiyon DRIFTS analizi sonuçları ayrıntılı olarak sunulmuştur.

XRD (X Işını Kırılım Deseni) Sonuçları

Hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen Zr-3 katalizörüne ait geniş açılı X-ışını kırılım deseni sonucu Şekil 49'da verilmiştir. X-ışını kırınım deseninde 2 ile 5 derece arasında görülen sinyaller mezogözenekli MCM-41 benzeri yapının oluştuğunu göstermektedir. XRD deseninde $2\theta=35.6^\circ$ ve 38.7° de görülen sinyaller katalizörün yapısında 5 nm'den büyük bakır oksit kristallerinin oluştuğunu göstermektedir. Zr-1 ve Zr-2 katalizörlerinin XRD sonuçları ile karşılaştırıldığında, asidik sentez koşullarında elde edilen amorf yapı yerine artan pH değeri ile yapıda bakır oksit kristallerinin oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 49. Sentezlenen Zr-3 katalizörünün geniş açılı X-ışını kırınım deseni.

EDS (Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi) Sonuçları

Silikat yapıları destek malzemesi üzerine eklenen metallerin yapıya tutunup tutunmadığını kontrol etmek amacıyla EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar asidik olmayan hidrotermal sentez yöntemi ile metallerin yapıya başarılı bir şekilde girmiş olduklarını göstermektedir. Zr-1 ve Zr-2

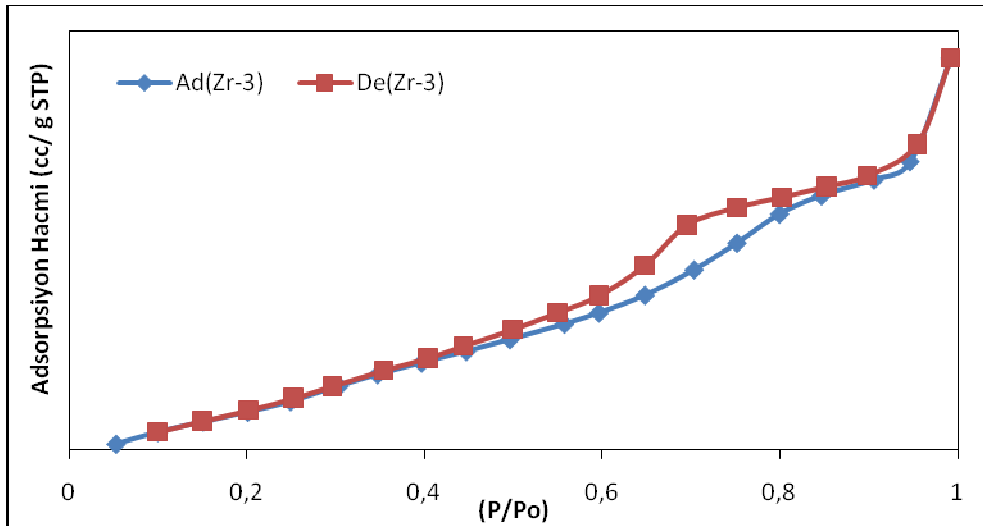
katalizörlerine ait EDS sonuçları ile karşılaştırıldığında artan pH değerinin metallerin yapıya tutunmasında olumlu bir etkisinin olduğu görülmektedir. Tablo 16'da Zr-3 katalizörüne ait EDS sonuçları Zr-1 ve Zr-2 katalizörlerine ait sonuçlar ile birlikte karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır.

Tablo 16. Sentezlenen Zr-1, Zr-2 ve Zr-3 katalizörlerinin EDS Analiz sonuçları.

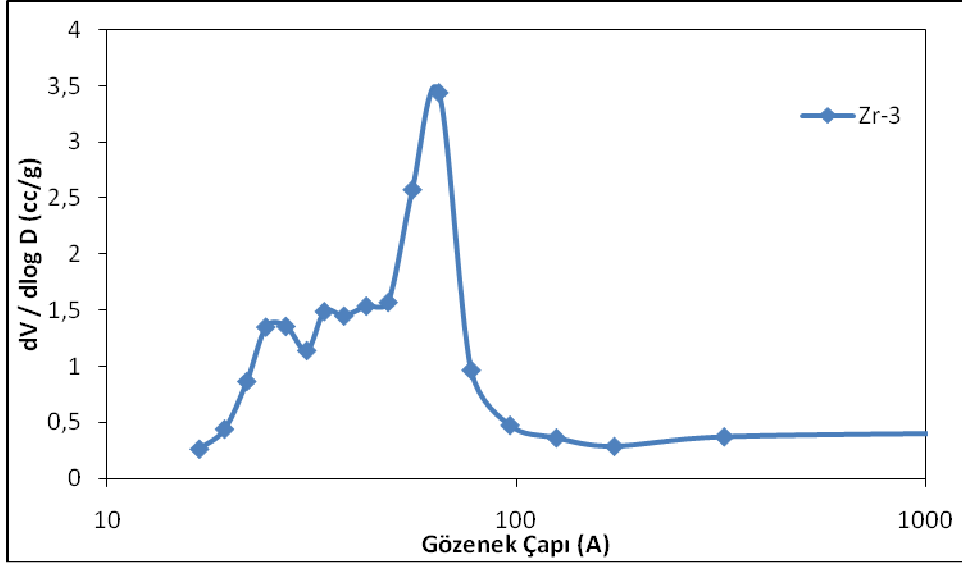
Numune	Al/Si (kütlece %)		Cu/Si (kütlece %)		Zn/Si (kütlece %)		Zr/Si (kütlece %)	
	Çözelti	EDS	Çözelti	EDS	Çözelti	EDS	Çözelti	EDS
Zr-1	0.027	0.026	0.21	0.11	0.18	Eser	0.08	0.07
Zr-2	0.027	0.03	0.21	0.07	0.18	0.02	0.16	0.14
Zr-3	0.027	0.031	0.21	0.20	0.18	0.18	0.16	0.13

Azot Adsorpsiyon Analiz Sonuçları

Şekil 50'de, Zr-3 katalizörüne ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri sunulmuştur. Bu sonuçlar mezogözenekli bir yapının göstergesi olan tip IV izoterminin varlığını göstermiştir. Şekil 51'de verilen gözenek boyut dağılım grafiğinde sentezlenen malzemenin gözenek boyut dağılımının çok dar olmadığını göstermiştir.



Şekil 50. Sentezlenen Zr-3 katalizörüne ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.



Şekil 51. Sentezlenen Zr-3 katalizörüne ait gözenek boyut dağılımı.

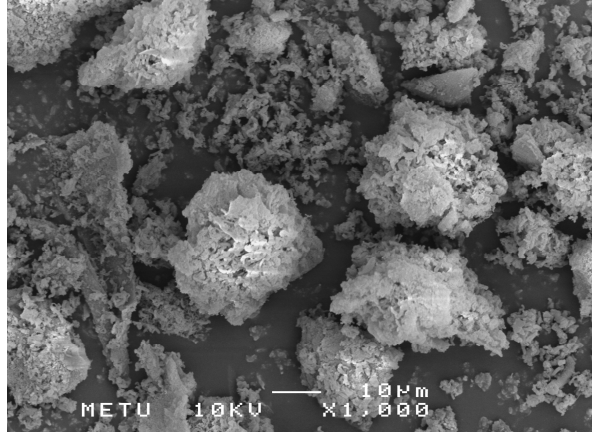
Sentezlenen Zr-3 katalizörünün azot fiziksel adsorplanma analizi ile, yüzey alanı, gözenek hacmi, ve gözenek çapı değerleri belirlenmiştir ve Tablo 17’de Zr-1 ve Zr-2 katalizörleri ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Sonuçlar yüksek yüzey alanına sahip katalizörlerin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir. Yapıya eklenen metallerin yapıya girmesine rağmen elde edilen yüksek yüzey alanı metallerin gözenekleri tıkamadan yapı duvarlarına girmiş olduğunu göstermektedir.

Tablo 17. Sentezlenen Zr-1, Zr-2 ve Zr-3 katalizörlerinin fiziksel özellikleri.

Numune	BET Yüzey Alanı (m ² /g)		Ortalama Gözenek (nm) (BJH Des.)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
	BET	BJH		
Zr-1	858	986	7.9	1.7
Zr-2	958	1102	7.8	1.6
Zr-3	869	1079	7.5	1.6

SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analiz Sonuçları

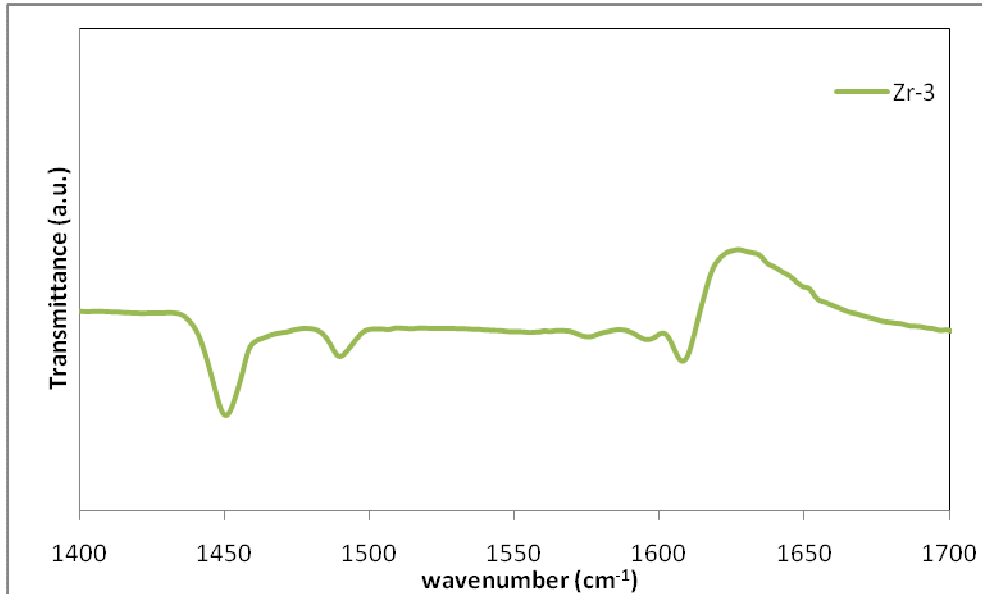
Hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan Zr-3 katalizörüne ait SEM fotoğrafı Şekil 52’de sunulmuştur. Sonuçlar aglomere olmuş 10-40 mikron boyutlarında katalizör tanelerinin varlığını göstermektedir.



Şekil 52. Zr-3 katalizörüne ait taramalı elektron mikroskopu (SEM) fotoğrafı.

Piridin Adsorpsiyon DRIFTS (Diffuse-reflectance FTIR spectroscopy) Analizi

Piridin adsorplanmış Zr-3 katalizörüne ait diffuse-reflectance FTIR (DRIFTS) analiz sonucu Şekil 53'de sunulmuştur. Lewis asit sitelerini ortaya koyan bantlar 1453 , 1581 , 1600 ve 1613 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenmektedir. Daha önce de belirtmiş olduğumuz gibi metanol dehidrasyonu reaksiyonunda Bronsted asit siteleri önemli rol oynamaktadır. Ancak Zr-3 katalizörüne ait diffuse-reflectance FTIR (DRIFTS) analiz sonuçlarında Bronsted asit sitelerine ait pikler gözlemlenmemiştir. Bu sonuç Zr-3 katalizörünün, sentez gazından DME sentez reaksiyonunun metanol dehidrasyon basamağında beklenen aktiviteyi göstermeme potansiyelini ortaya koymaktadır.



Şekil 53. Zr-3 katalizörüne ait piridin adsorpsiyonu DRIFT spektrumları.

3.2.5. Na₂CO₃ Takviyeli Mezogözenekli CuO-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Katalizörler (HS3 ve HS4)

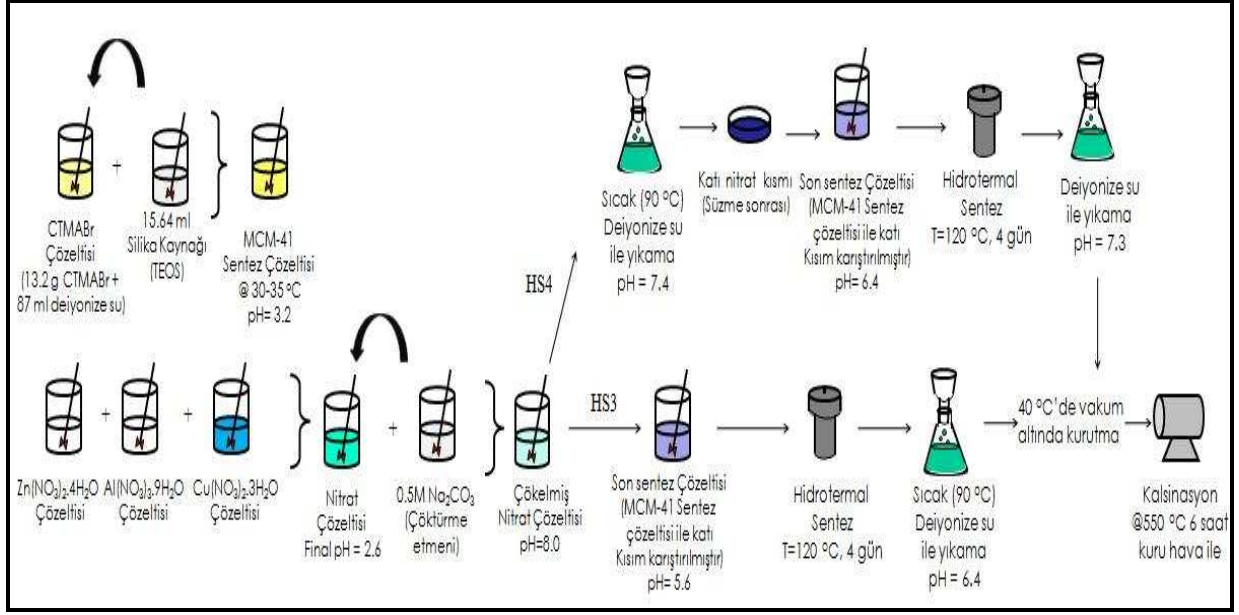
Projemiz kapsamında hidrotermal sentez yöntemi ile iki katalizör sentezi daha gerçekleştirilmiştir. Sentez sırasında önceki yöntemden farklı olarak metal nitrat çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmiş en son nitrat çözeltisinin içerisine sodyum karbonat (Na₂CO₃) çözeltisi eklenmiştir. Bu yöntemde nitrat çözeltisinin Na₂CO₃ ile çöktürülmesindeki amaç büyük metal oksit kristalleri oluşturarak metallerin yıkama ve filtreleme basamağından yapıdan uzaklaşmasını engellemektir. Yıkama basamaklarında sıcak deiyonize su (263K) kullanılarak, yapıda kalmış olan sodyum iyonlarının katalizör yapısında uzaklaştırılmaları ve bu iyonların katalizör aktivitesine olan olumsuz etkilerininin azaltılması amaçlanmıştır.

3.2.5.1. Katalizörler Sentez Metodu

Katalizörlerin hazırlanma aşamasında kullanılan kimyasallar aşağıdaki gibidir;

- Yüzey aktif madde: Setiltrimetilamonyum bromür (CTMABr), C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr, Merck
- Si kaynağı: Tetraetil ortosilikat (TEOS), C₈H₂₀O₄Si, Merck
- Deionize su, Millipore Ultra-Pure Water System (Milli-QPlus)
- Aliminyum kaynağı: Aluminum nitrat Al(NO₃).9H₂O, Merck
- Bakır kaynağı: Bakır nitrat Cu(NO₃)₂.3H₂O, Merck
- Çinko kaynağı: Çinko nitrat Zn(NO₃)₂.4H₂O, Merck
- Zirkonyum kaynağı: Zirkonyum nitrat ZrO(NO₃)₂.H₂O, Aldrich
- Çöktürme etmeni: 0.5M Sodyum Karbonat, Na₂CO₃, Merck (Laboratuarda hazırlanmıştır.)

HS3 ve HS4 katalizörleri hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmıştır. Daha önce de Zr-3 katalizörünün sentez yönteminde de anlatıldığı gibi genel olarak katalizörler beş basamakta sentezlenmiştir (Şekil 54). Bunlar sentez çözeltisi hazırlama, hidrotermal sentez, yıkama, kurutma ve kalsinasyon basamaklarıdır.



Şekil 54. HS3 ve HS4 katalizörlerinin sentezinde takip edilen sentez basamakları.

Sentez çözeltisinin hazırlanması

İki katalizörün hazırlanmasında da 13.2 gram yüzey aktif madde, 87 ml deiyonize su içerisinde çözülerek homojen bir çözelti elde edildikten sonra Si kaynağı eklenir ve çözelti bir saat süreyle sıcaklık 30-35°C arasında tutularak manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Hazırlanan sentez çözeltilerinin pH değerleri, 3.2 olarak bulunmuştur. Sentez çözeltisi hazırlama işlemlerine paralel olarak, ayrı ayrı hazırlanmış olan bakır, alüminyum ve çinko nitrat çözeltileri aynı kapta sıra ile karıştırılarak son pH değeri 2.6 olan nitrat çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen son nitrat çözeltisi bir saat süre ile manyetik karıştırıcıyla karıştırıldıktan sonra, hazırlanmış olan 0.5M Na₂CO₃ çözeltisi, son nitrat çözeltisinin içerisine son pH değeri 8.0 olacak şekilde damla damla eklenmiştir. Bu aşama sonrasında HS3 ile HS4 katalizörlerinin sentez yöntemlerinde farklı yollar izlenmiştir.

HS3 katalizörünün hazırlanma prosedüründe, 0.5M Na₂CO₃ çözeltisi eklendikten sonra içinde katı çökelmiş parçacıklar oluşan nitrat süspansiyonu iki saat daha manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır ve bu iki saat sürenin sonunda homojen bir karışım elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen çözelti başka bir kapta hazırlanmış olan Si-yüzey aktif madde sentez çözeltisine damla damla eklenerek bir saat daha karıştırılmıştır. Son sentez çözeltisinin pH değeri 5.6 olarak ölçülmüştür.

HS4 katalizörünün hazırlanma prosedüründe ise 0.5M Na₂CO₃ çözeltisi eklendikten sonra elde edilen süspansiyon, 12 saat bekledikten sonra sıcak deiyonize su (363K) ile yıkanmıştır. Yıkama suyunun pH değeri her aşamada ölçülerek, arka arkaya üç defa aynı değer pH değeri elde edildiğinde yıkama işlemine son verilmiştir. Yıkama suyunun son pH değeri 7.4 olarak ölçülmüştür. Yıkama işleminden sonra, filtrasyon kağıdının üzerinde kalan katı kısım başka bir kapta hazırlanmış olan Si-

yüze aktif madde sentez çözeltisine eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı ile bir saat daha karıştırma işlemi sonucunda homojen bir çözelti elde edilmiştir ve bu çözeltinin son pH değeri 6.4 olarak ölçülmüştür.

HS3 ve HS4 katalizörlerinin sentez çözeltilerinin hazırlanma sürecindeki basamaklar Tablo 18'de ayrıntılı olarak listelenmiştir.

Tablo 18. HS3 ve HS4 katalizörleri çözelti sentez aşamaları.

Katalizör	Çöktürme etmeni	Nitrat çözeltisine uygulanan işlemler	Yıkama suyunun sıcaklığı (Hidrotermal Sentez sonrası)
HS3	0.5M Na ₂ CO ₃ çözeltisi	Çöktürme + 2 saat karıştırma	363 K
HS4	0.5M Na ₂ CO ₃ çözeltisi	Çöktürme + 12 saat yillandırma + sıcak (363K) deiyonize su ile yıkama	298 K

Hidrotermal sentez

Bir saatlik karıştırmanın sonucunda elde edilen çözeltiler teflon bir şişeye alınır ve bu şişe paslanmaz çelikten yapılmış olan otoklava yerleştirilerek 96 saat (4 gün) süreyle 120°C'de bekletilir.

Yıkama

96 saatin sonunda elde edilen malzemeler, otoklavdan çıkartılarak 300ml deiyonize su içinde 5 gün bekletildikten sonra yıkama işlemine başlanılmıştır. HS3 katalizörü sıcak deiyonize su (363K) ile yıkanmıştır ve yıkama suyunun son pH değeri 6.4 olarak ölçülmüştür. HS4 katalizörünün yıkama işlemi ise oda sıcaklığındaki deiyonize su ile yapılmıştır ve yıkama suyunun son pH değeri 7.3 olarak ölçülmüştür. Yıkama işleminden sonra elde edilen malzemeler vakum altında 40°C'de kurutulmuşlardır.

Kalsinasyon

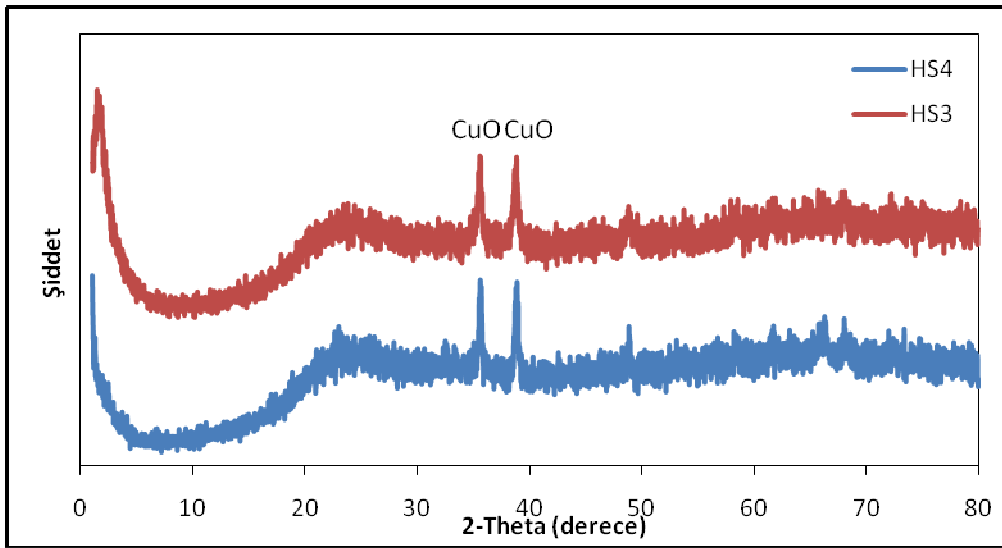
Kalsinasyon ile sentezlenen malzemelerin içindeki yüze aktif madde uzaklaştırılmakta ve ayrıca Cu, Zn, ve Al oksitlerin oluşumu sağlanmaktadır. Kurutulmuş olan malzemeler quartz membran filtreli quartz bir tüp içine yerleştirilmiştir. Tüp fırına yerleştirilen quartz tüp dakikada 1°C artacak şekilde 550°C ye ısıtılmış ve üzerinden kuru hava geçirilerek 6 saat boyunca bu işleme devam edilmiştir. Kalsinasyon sonunda fırın kapatılmış fakat soğuma süresince kuru hava sistemden geçmeye devam etmiştir.

3.2.5.2. Karakterizasyon Sonuçları

Raporumuzun bu bölümünde Na_2CO_3 takviyeli hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiş olan HS3 ve HS4 katalizörlerine ait X-ışını kırınım (XRD) analizi ve Enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizi sonuçları ayrıntılı olarak sunulmuştur.

XRD (X Işını Kırılım Deseni) Sonuçları

Na_2CO_3 takviyeli hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen HS3 ve HS4 katalizörlerine ait geniş açılı X-ışını kırılım deseni sonuçları Şekil 55'de verilmiştir. Mezogözenekli MCM-41 benzeri yapının oluştuğunu gösteren ana sinyal ($2\theta=2.20^\circ$) sadece HS3 katalizörüne ait X-ışını kırılım deseni sonucunda görülmektedir. Ancak yansıma sinyallerinin görülmemesi her iki katalizörde de MCM-41 yapısının büyük ölçüde bozulmuş olduğunu göstermektedir. Ayrıca $2\theta=35.54^\circ$ ve 38.94° de görülen sinyaller katalizörlerin yapısında 5 nm'den büyük bakır oksit kristallerinin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 55. Sentezlenen HS3 ve HS4 katalizörlerine ait geniş açılı X-ışını kırınım deseni.

EDS (Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi) Sonuçları

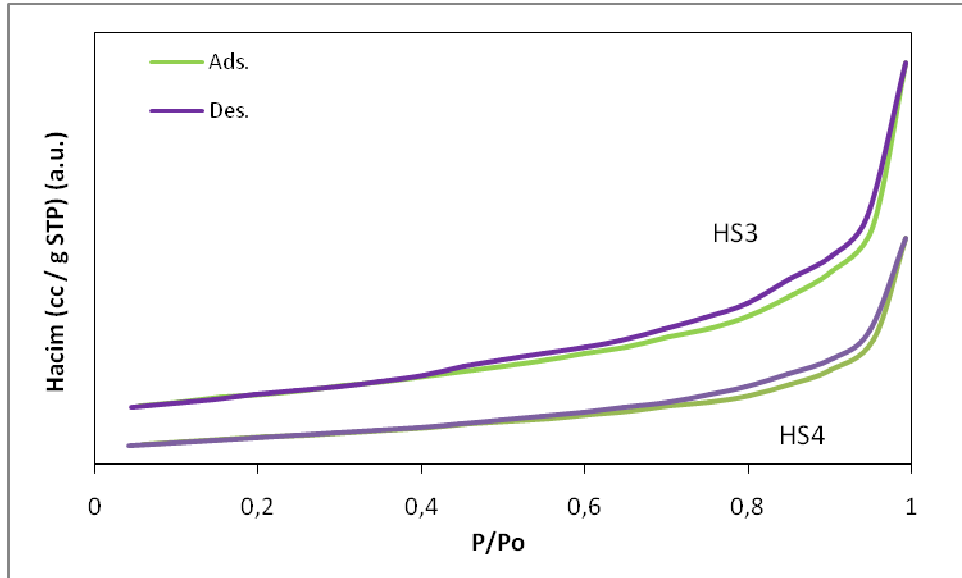
Sentezlenen katalizörlere ait EDS analiz sonuçları Na_2CO_3 takviyeli hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen HS3 ve HS4 katalizörlerinde bütün metallerin katalizör yapılarına başarılı bir şekilde girmiş olduğunu göstermektedir. Sonuçlar Tablo 19'da sunulmaktadır.

Tablo 19. Sentezlenen HS3 ve HS4 katalizörlerinin EDS Analiz sonuçları.

Numune	Al/Si (kütlece %)		Cu/Si (kütlece %)		Zn/Si (kütlece %)	
	Çözelti	EDS	Çözelti	EDS	Çözelti	EDS
HS3	0.027	0.03	0.21	0.22	0.18	0.17
HS4	0.027	0.03	0.21	0.23	0.18	0.15

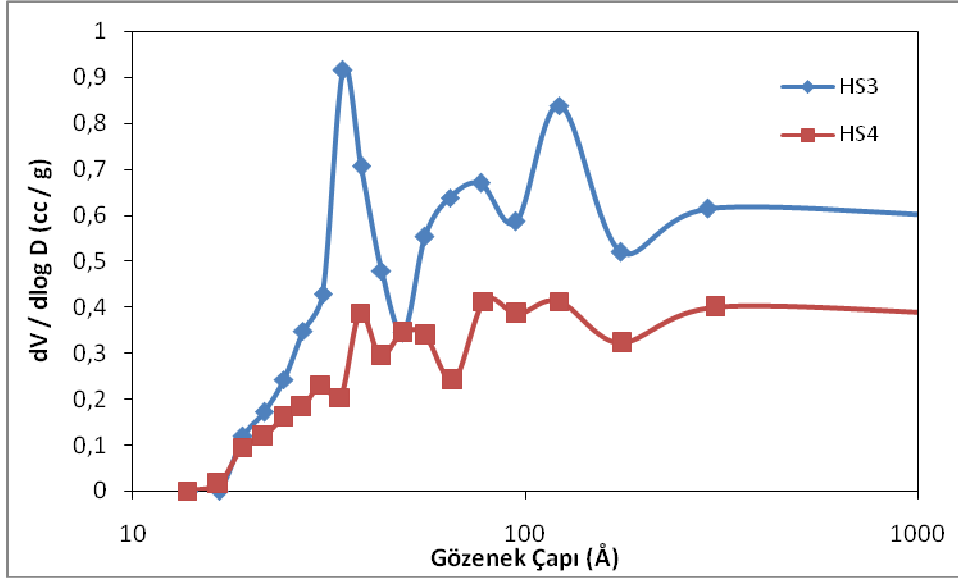
Azot Adsorpsiyon Analiz Sonuçları

Şekil 56'da sentezlenen HS3 ve HS4 katalizörlerine ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri sunulmuştur. HS3 ve HS4 katalizörlerine ait sonuçlarda Tip III ile kısmen mezogözenekli bir yapının göstergesi olan Tip IV izotermi arasında bir oluşum gözlemlenmiştir. Bu malzemelerin büyük ölçüde makro gözenekli oldukları anlaşılmaktadır. Ayrıca katalizörlerin H3 histerisis özelliği taşıdığı görülmektedir. Bu tip histerisisler genellikle "slit-shaped" yapıdaki gözeneklere sahip tabakalı parçacıklarda gözlemlenmektedir. Bu malzemelerin oldukça kompleks bir gözenek yapısının olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 56. Sentezlenen HS3 ve HS4 katalizörlerine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

Desorpsiyon verisi kullanılarak elde edilen gözenek boyutu dağılımı (BJH) grafikleri Şekil 57’de sunulmaktadır. Bu sonuçlar da katalizörlerin yapısında mezo gözeneklerin yanısıra makro gözeneklerin de bulunduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 57. Sentezlenen HS3 ve HS4 katalizörlerine ait gözenek çap dağılımı eğrileri.

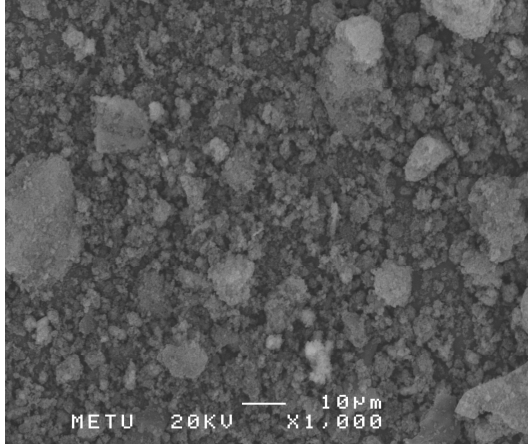
HS3 ve HS4 katalizörlerine ait çok noktalı BET ve BJH desorpsiyon yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek hacmi sonuçları Tablo 20’de sunulmaktadır. HS3 ve HS4 katalizörlerine ait BET yüzey alanı değerleri sırasıyla 207 m²/g ve 353 m²/g olarak bulunmuştur. Bu katalizörlerden elde edilen yüzey alanı sonuçları ile benzer yöntemle ancak Na₂CO₃ çöktürmesi yapılmadan elde edilen malzemelerin (HS1 ve HS5) yüzey alanı değerleri ile karşılaştırıldığında (sırasıyla 722 m²/g ve 804 m²/g), sonuçlar mezogözeneklerin metal oksit kristalleri ile tıkanmış olabileceğini ve bu tıkanıklığın katalizörlere ait yüzey alanı değerlerinde ciddi bir düşüşe neden olduğunu açık bir şekilde göstermektedir.

Tablo 20. Sentezlenen HS3 ve HS4 katalizörlerinin fiziksel özellikleri

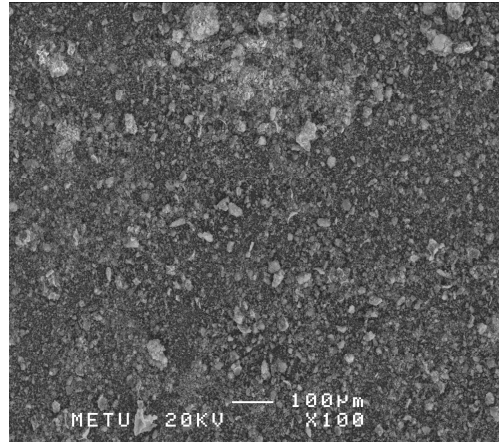
Numune	BET Yüzey Alanı (m ² /g)		Ortalama Gözenek (nm) (BJH Desp.)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
	BET	BJH		
HS3	353	400	11	1.24
HS4	207	234	12	0.74

SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analiz Sonuçları

Doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan HS3 ve HS4 katalizörlerine ait SEM fotoğrafları Şekil 58 ve Şekil 59'da sunulmaktadır. HS3 ve HS4 katalizörlerine ait ortalama parçacık çapları 1000 kez büyütülmüş SEM fotoğraflarından sırasıyla yaklaşık olarak 15 µm ve 10 µm olarak hesaplanmıştır.



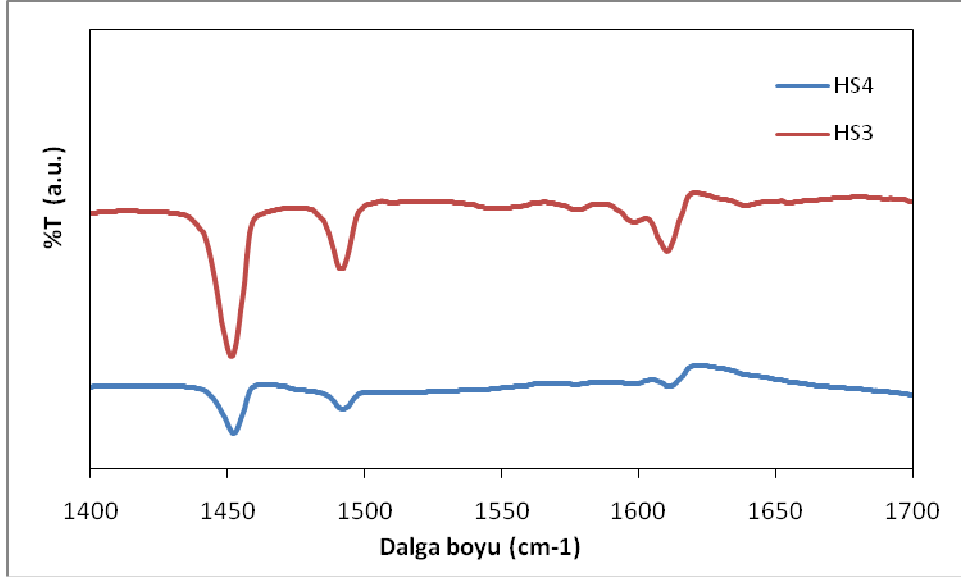
Şekil 58. HS3 katalizörünün taramalı elektron mikroskopu (SEM) fotoğrafı.



Şekil 59. HS4 katalizörünün taramalı electron mikroskopu (SEM) fotoğrafı.

Piridin Adsorpsiyon DRIFTS (Diffuse-reflectance FTIR spectroscopy) Analizi

Raporumuzun bu kısmında HS3 ve HS4 katalizörlerin yüzey asitlikleri hakkında bilgi edinmek üzere yapılan piridin adsorplanmış numunelerin diffuse-reflectance FTIR (DRIFTS) analizleri sunulmaktadır (Şekil 60). Lewis asit sitelerini ortaya koyan bantlar 1453, 1600 ve 1613 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenmektedir. Bronsted asit merkezlerine adsorplanmış piridinyum iyonunun 1540 cm^{-1} dolayında pik vermesi beklenir. Şekil 60'da böyle bir pik gözlenmemiştir. Metanol dehidrasyonu reaksiyonunda Bronsted asit merkezleri önemli rol oynamaktadır. Elde edilen her iki katalizörün DRIFTS analiz sonuçlarında da Bronsted asit merkezlerine ait pikler gözlemlenmemiştir. Bu sonuçlar hazırlanmış olan katalizörlerin metanol dehidrasyonu reaksiyonunda yetersiz kalabileceklerini göstermektedir.



Şekil 60. HS3 ve HS4 katalizörlerine ait piridin adsorpsiyonu DRIFT spektrumları.

3.2.6. CuO-ZnO-ZrO₂@STA-SiO₂ Yapısında Katalizör (IMP-4)

Proje kapsamında yürütülen katalizör sentezlerinin bu aşamasında ise emdirme yöntemi kullanılarak yeni bir katalizör sentezlenmiştir. Daha önce hazırlanmış olan katalizörlerin yüzey asiditelerinin beklenen düzeyde olmadığına tesbiti asit karakteri daha yüksek yeni katalizörlerin sentezini gündeme getirmiştir. Bu katalizörün sentezinde bakır, çinko ve zirkonyum metallerinin oksit bileşikleri, hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiş ve kalsine edilmiş olan silikotungstik asit (STA) aktif merkezli silika yapısındaki mezogözenekli katalizör üzerine emdirme yöntemi ile eklenmiştir. Sentezlenen bu katalizöre IMP-4 ismi verilmiştir. Projemizin metanol dehidrasyon reaksiyonu ile dimetil eter sentezi ile ilgili olan bölümlerinde de belirtmiş olduğumuz gibi, metanol dehidrasyon reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için asit merkezlere sahip katalizörler gerekmektedir. Bu nedenle, IMP-4 katalizörünün sentezinde alüminyum metaline alternatif olarak güçlü asit merkezlere sahip olan silikotungstik asit (STA) kullanılmıştır.

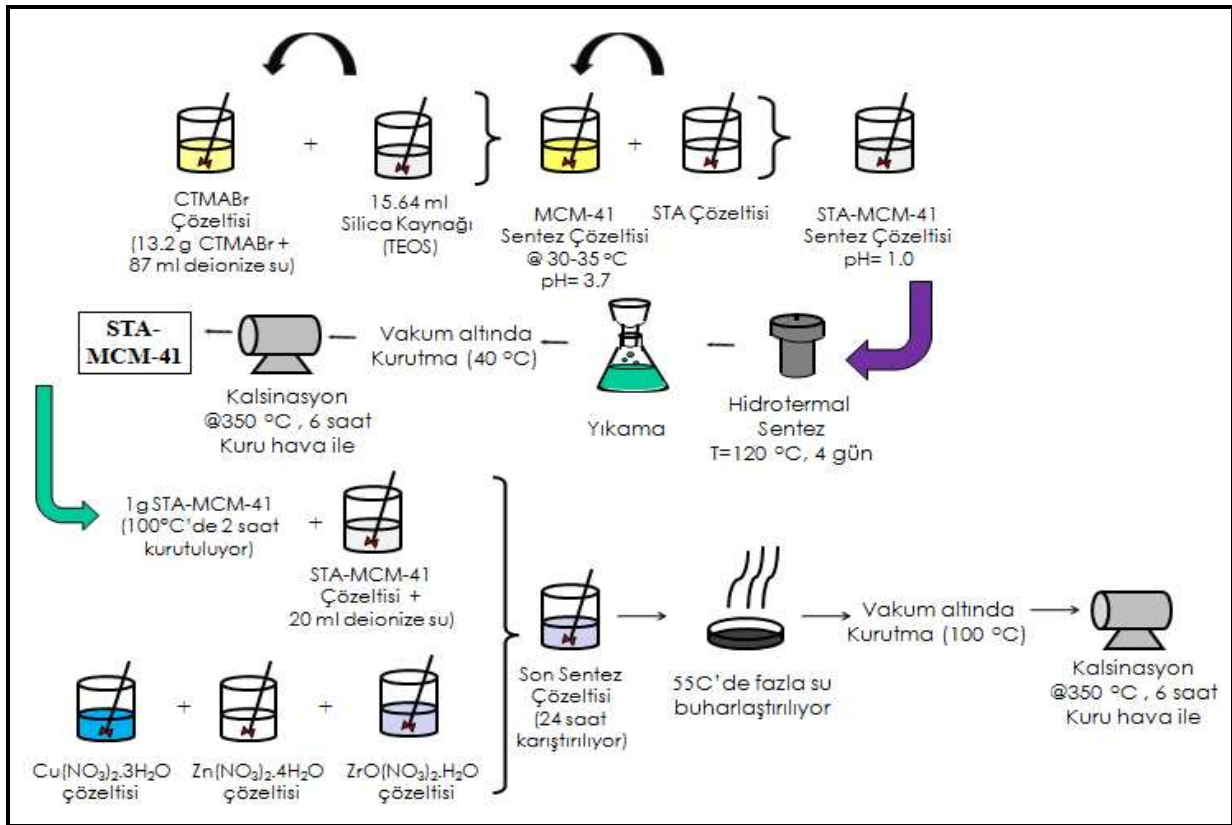
3.2.6.1. Katalizör Sentez Metodu

Katalizörlerin hazırlanma aşamasında kullanılan kimyasallar aşağıdaki gibidir;

- Yüzey aktif madde: Setiltrimetilamonyum bromür (CTMABr), C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr, Merck
- Si kaynağı: Tetraetil ortosilikat (TEOS), C₈H₂₀O₄Si, Merck

- Deionize su, Millipore Ultra-Pure Water System (Milli-QPlus)
- Silikotungstik asit (STA), Sigma-Aldrich
- Bakır kaynağı: Bakır nitrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck
- Çinko kaynağı: Çinko nitrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck
- Zirkonyum kaynağı: Zirkonyum nitrat $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich

STA-SiO₂ katalizörünün sentezi sırasında hidrotermal sentez yöntemi takip edilmiş ve mezogözenekli MCM-41'in sentez prosedürü bazı değişiklikler yapılarak uygulanmıştır. Sentez yöntemi daha önceki bir çalışmamızda geliştirilen yöntemin benzeridir (Varışlı ve ark., 2009). Malzemenin sentezi esnasında tungstenin silikaya kütlece oranı 0.40 olarak alınmıştır. IMP-4 katalizörünün sentez basamakları Şekil 61'de gösterilmiştir ve devamında sentez aşamaları detaylı olarak anlatılmıştır.



Şekil 61. IMP-4 Katalizörünün Sentez Basamakları.

Sentez çözeltisi hazırlanışı

STA-SiO₂ katalizörünün hazırlanma aşaması raporumuzun önceki bölümlerinde ve bir önceki gelişme raporumuzda verilmiştir. IMP-4 katalizörünün hazırlanmasında, öncelikle 1g kalsine edilmiş STA-SiO₂ katalizörü emdirme prosedürü uygulanmadan önce 2 saat süre ile 100°C'de kurutulmuştur. Kurutulmuş malzeme 20 ml deiyonize suda süspanse edildikten sonra bu karışımın üzerine manyetik karıştırıcı ile karıştırılmasına devam edilirken ayrı bir beher içinde hazırlanmış olan bakır, çinko ve zirkonyum nitrat çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmiş nitrat çözeltisi damlatılarak eklenmiştir. Metallerin gözeneklerde dağılımını sağlamak için hazırlanan karışım manyetik karıştırıcıda 24 saat süre ile karıştırılmıştır.

Buharlaştırma ve Kurutma

Elde edilen çözelti içinde bulunan fazla su 55°C'de buharlaştırılıp ve kalan katı malzeme 40°C'de vakum altında bir gün boyunca kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonucunda elde edilen katı malzeme gözeneklerden yüzey aktif malzemenin uzaklaştırılması için kalsine edilmiştir.

Kalsinasyon

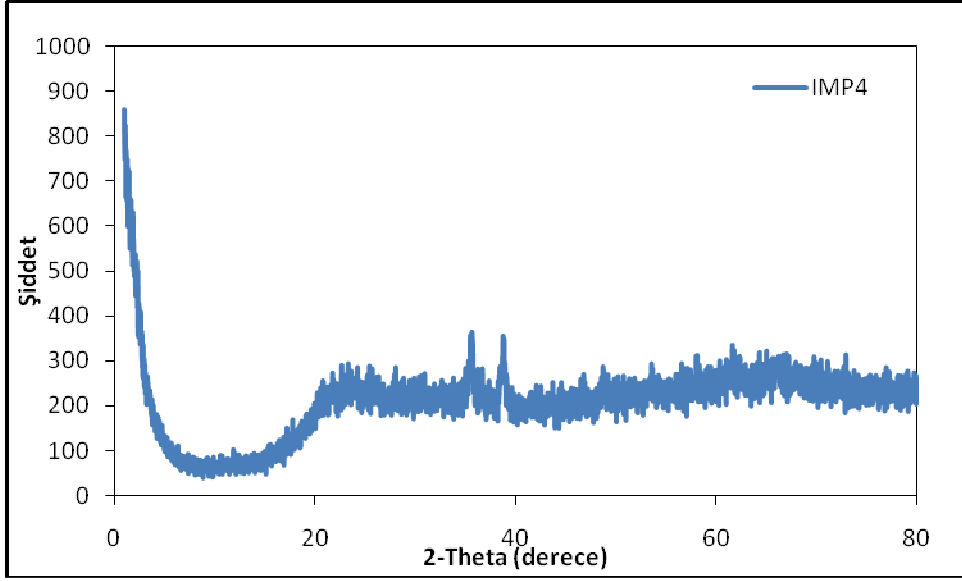
Sentezin son aşaması olan kalsinasyon basamağında, kuruyan malzeme membran filtreli quartz bir tüpe yerleştirilmiştir. Fırına yerleştirilen quartz tüp dakikada 1°C artacak şekilde 350°C ye ısıtılmış ve üzerinden kuru hava geçirilerek 6 saat boyunca bu işlem devam etmiştir. Kalsinasyon sonunda fırın kapatılmış, fakat kuru hava sistemden geçirilmeye devam etmiştir.

3.2.6.2. Karakterizasyon Sonuçları

Raporumuzun bu bölümünde emdirme yöntemi ile hazırlanan CuO-ZnO-ZrO₂@STA-SiO₂ yapısındaki, IMP-4 olarak isimlendirilmiş katalizöre ait X-ışını kırınım (XRD) analizi ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) analiz sonuçları ayrıntılı olarak sunulmuştur.

XRD (X Işını Kırılım Deseni) Sonuçları

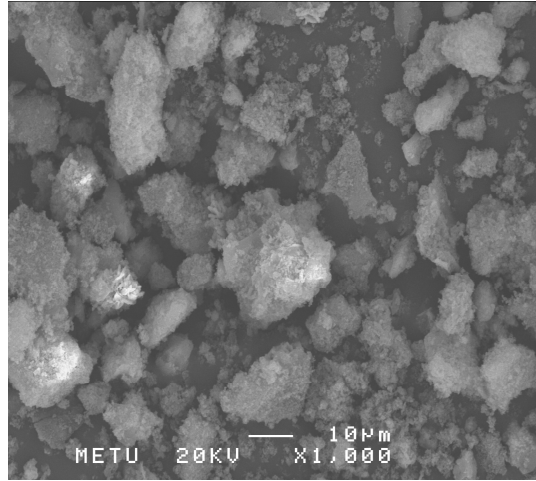
Emdirme yöntemi ile hazırlanan IMP-4 katalizörüne ait geniş açılı X-ışını kırılım deseni sonucu Şekil 62'de verilmiştir. X-ışını kırınım deseninde 2 ile 5 derece arasında görülmesi beklenen mezogözenekli MCM-41 benzeri yapısına ait piklerin oluşmamış olması malzemenin düzenli gözeneklere sahip MCM-41 dokusunun bozulduğunu göstermektedir. Ayrıca $2\theta=35.53^\circ$ ve 38.75° de görülen sinyaller katalizörün yapısında bakır oksit kristallerinin oluştuğunu göstermektedir. Son olarak 20-40° aralığında görülen geniş pik de amorf silika yapısını göstermektedir.



Şekil 62. Sentezlenen IMP-4 katalizörüne ait geniş açılı X-ışını kırınım deseni.

SEM (Taramalı Elektron Mikroskopi) Analiz Sonuçları

Emdirme yöntemi ile hazırlanan IMP-4 katalizörüne ait SEM fotoğrafı Şekil 63'de sunulmuştur.



Şekil 63. IMP-4 katalizörüne ait taramalı elektron mikroskopi (SEM) fotoğrafı.

3.2.7. Fiziksel Karıştırma Yöntemi ile Hazırlanan İki Fonksiyonlu Katalizörler

Hem metanol sentez hem de metanol dehidrasyon aktif merkezlerine sahip iki fonksiyonlu katalizörlerin sentezine yönelik çalışmaların yanı sıra metanol sentez ve metanol dehidrasyon özellikleri olan iki farklı katalizörün fiziksel karışımı ile de çalışmalar yürütülmüştür. Bu kapsamda yürütülen çalışmaların bir bölümü, projemizin birinci iş paketi kapsamında sentezlemiş olduğumuz ve metanol dehidrasyon reaksiyonu ile DME üretiminde yüksek aktivite gösteren katalizörün (TRC-75(L)) Cu-Zn-Alumina yapısındaki bir ticari katalizörün (HIFUEL-R120) karıştırılmasıyla yürütülmüştür. Bu katalizör karışımlarıyla sentez gazından DME üretimi, Karışım-1 (%50 CO + %50 H₂) ve Karışım-2 (%40 CO + %10 CO₂ + %50 H₂) olarak adlandırılan iki gaz karışımı ile etüd edilmiştir. Bu amaçla ticari metanol reformlama katalizörü (HiFUEL-R120-Alfa Aesar) ve bu proje kapsamında sentezlenmiş olan TRC-75(L) katalizörü karıştırılmıştır. Metanol reformlama katalizörleri genel olarak (CuO)_w(ZnO)_x(Al₂O₃)_yM_z formülü ile tanımlanmaktadır. Bu formüldeki M birleşigi; lantanum oksit, galyum oksit veya seryum oksit bileşiklerinden herhangi birini temsil etmektedir. Metanol sentezi reaksiyonu bakır, çinko ve alüminyum oksit bileşikleri içeren katalizörler üzerinde sentezlendiği için, fiziksel karıştırma yöntemi ile hazırlanan iki fonksiyonlu katalizörlerde metanol sentezi reaksiyonu için benzer kompozisyonu olan ticari HiFUEL-R120 metanol reformlama katalizörü kullanılmıştır. HiFUEL-R120 katalizörü 5.2mm x 3.0 mm boyutunda peletlerden oluşmaktadır. Bu peletler kırılarak ~0.2mm boyutlarına indirilmiştir. Metanol dehidrasyon reaksiyonu için ise proje kapsamında geliştirilmiş olan silikatungstik asit merkezli TRC-75(L) katalizörü kullanılmıştır. TRC-75(L) katalizörünün sentez yöntemi ve karakterizasyon sonuçları kapsamlı olarak raporumuzun önceki bölümlerinde verilmiştir

Doğrudan sentez gazından DME reaksiyonu için metanol reformlama katalizörü (HIFUEL-R120) ile metanol dehidrasyon katalizörleri (TRC-75(L)) kütlece eşit oranında karıştırılarak iki fonksiyonlu DME sentezi katalizörler karışımı elde edilmiştir ve bu karışım TRC75(L)-C olarak isimlendirilmiştir. TRC75(L)-C katalizörünün hazırlanmasında, 1 gram TRC75(L) katalizörü ile 1 gram ticari metanol reformlama katalizörü kuru fiziksel karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Her iki katalizörün parçacık boyutu karıştırılmadan önce kırılarak ~0.2mm boyutuna getirilmiştir.

Bu katalizör karışımıyla yürütülen deneylere ilave olarak HIFUEL-R120 ve TRC-75(L) katalizörleri karıştırılmadan seri şeklinde ardışık olarak reaktöre yüklenmiş ve bazı deneyler tekrarlanmıştır. Bu sistemle yürütülen deneylerde katalizör yatağı TRC-75(L)-S olarak ifade edilmiştir. Bu sonuçlar, HIFUEL-R120 ile TRC-75(L) katalizörlerinin karışımıyla elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Metanol sentez ve dehidrasyon özellikleri olan iki farklı katalizörün karışımıyla yürütülen bir ikinci grup deneyde ise Cu-Zn-Al esaslı HIFUEL-R120 metanol reformlama katalizörü ile γ-alumina (TOYO-2) karışımı kullanılmıştır. Bu deneylerin de büyük kısmı ağırlıkça eşit oranda karıştırılan katalizör karışımı ile yürütülmüştür. Diğer taraftan bir dizi deney de katalizörlerin farklı oranda

karıştırılmasıyla yürütülmüştür. Bu deneylerin sonuçları karşılaştırmalı olarak raporumuzun sonraki bölümlerinde verilmiştir.

3.2.7.2. Katalizör Karışımlarının Bileşimleri ve Bazı Karakteristikleri

Katalizör karışımında kullanılan TRC-75(L)'nin fiziksel özellikleri raporumuzun önceki bölümlerinde kapsamlı bir şekilde verildiği için burada tekrar verilmemiştir. Bu katalizör, projemiz kapsamında geliştirilmiş olan STA içerikli ve mezogözenekli bir katı asit katalizördür. Katalizör karışımında kullanılan ikinci katalizör ise metanol sentezinde aktivite göstermesi beklenen HIFUEL-R120 ticari katalizördür. Bu katalizör Cu-Zn-Alumina yapısındadır. EDS analiz sonuçları yapısındaki Al/Cu/Zn oranının 9/56/35 olduğunu göstermektedir. Katalizörle ilgili "Material Safety Data Sheet" içinde kompozisyonunun %50 bakır oksit, >%25 çinko oksit ve <%25 alüminum oksit içerdiği ve grafit esaslı bir katalizör olduğu belirtilmiştir. Katalizör 5.2x3.0 mm boyutlarında silindir şeklindedir. Ancak karışım içinde TRC-75(L) ile aynı boyutta olmasını sağlayabilmek amacıyla yaklaşık 0.2 mm boyutunda öğütülmüştür. Bu ticari katalizöre ait BET yüzey alanı 383 m²/g, ortalama gözenek çapı 7.9 nm (BJH desorpsiyon analizinden) ve gözenek hacmi ise 0.8 cm³/g olarak belirlenmiştir.

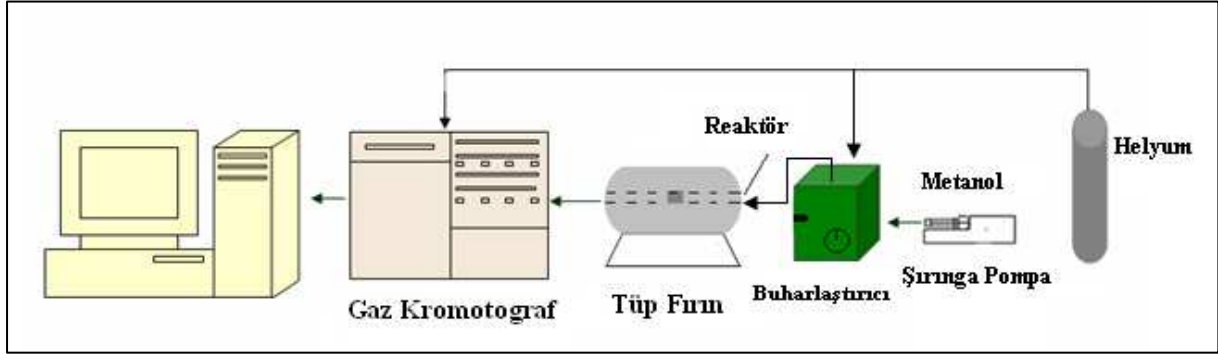
HIFUEL-R120 ile γ -alüminanın karışımlarıyla yürütülen deneylerde kullanılan γ -alümina TOYO firmasından temin edilmiş olup bu raporda TOYO-2 olarak belirtilmiştir. Bu γ -alümina yaklaşık 3 mm çapında küresel yapıdadır. Ancak katalizör karışımı hazırlamak için öğütülmüş ve TRC-75(L) ile aynı boyuta (yaklaşık 0.2 mm) getirilmiştir. Bu malzemenin XRD deseni γ -alümina ile uyumludur. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonunda elde edilen yüzey alanı (BET), gözenek hacmi (BJH) ve ortalama gözenek çapı (BJH ads.) sırasıyla 133.9g/m², 0.46 cm³/g ve 10.2 nm olarak bulunmuştur.

4. REAKSİYON DENEY SİSTEMLERİ

4.1. Metanol Dehidrasyon Reaksiyon Sistemi

Metanol dehidrasyonu ile dimetil eter (DME) sentezi reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 64'de verilmiştir. Helyum taşıyıcı gaz olarak kullanılmaktadır. Sıvı metanol şırınga pompa ile 2.1 ml/saat hızla sisteme beslenmekte ve buharlaştırıcıda gazlaştırılıp helyum ile karıştırılmaktadır. Helyumun akış hızının metanol ve helyumun toplam akış hızına oranı 0.48 olarak ayarlanmıştır. Katalizör paslanmaz çelikten yapılmış sabit yataklı diferansiyel reaktörün ortasına

yerleştirilmektedir. Sıcaklık ayarlı fırın yardımıyla reaktör istenilen sıcaklığa ısıtılmaktadır. Sistemdeki toplam gaz akış hızı 44.42 ml/dakikadır. Yoğunlaşmayı önlemek için tüm hatlar ısı bantları ile sarılarak sıcaklığın 150°C'de tutulması sağlanmaktadır. Sisteme bağlı Gaz Kromatografi (Varian CP 3800 GC) cihazı ile oluşan ürünlerin analizi anında yapılmaktadır. Gaz Kromatografi cihazının TCD detektörü ve numune alma vanası sırasıyla 225°C ve 200°C'ye ısıtılmaktadır. Elde edilen sonuçlara dayanarak metanol dönüşümü, dimetil eter (DME) seçiciliği ve DME verimi değerleri hesaplanmaktadır.



Şekil 64. Metanol dehidrasyonu reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney düzeneği.

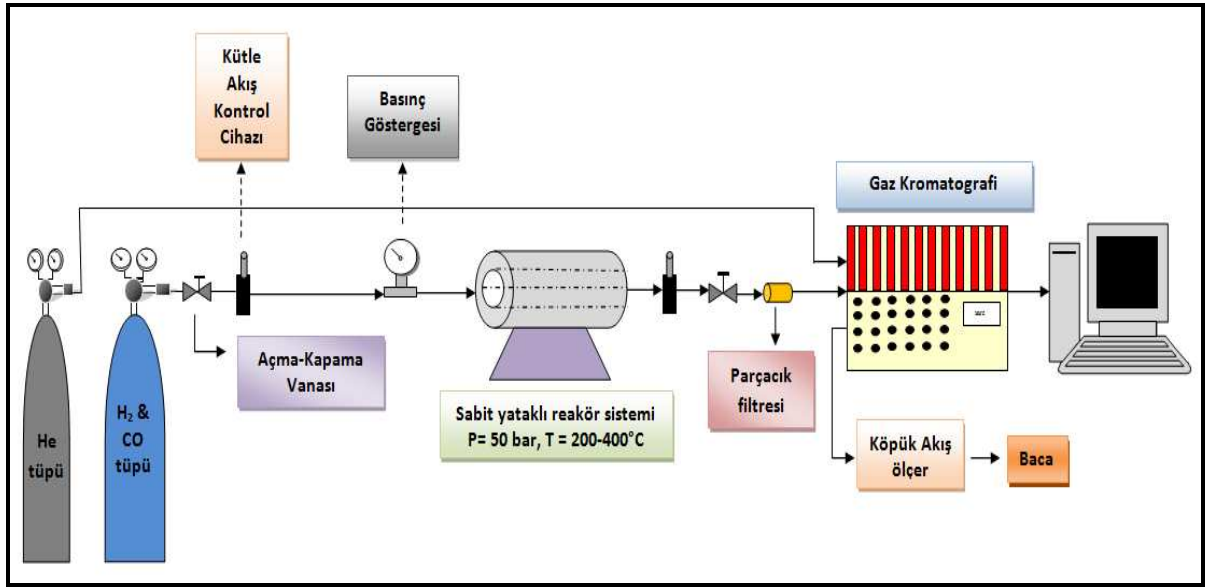
4.2. Yüksek Basıncılı Reaktör Sistemi

Projemiz kapsamında doğrudan sentez gazından dimetil eter sentezi basınçlandırılmış sabit yataklı reaktör sisteminde gerçekleştirilmektedir. Şekil 65'de ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü Kinetik Reaksiyon Laboratuvarında bu proje kapsamında kurulmuş olan yüksek basınçlı reaktör sistemini gösteren şema verilmiştir. Deneyle bir bölümünde reaktant olarak karbon monoksit ve hidrojen gazları, %50 karbon monoksit ve %50 hidrojen içeren bir karışım halinde reaksiyon sistemine beslenmiştir. Bu gaz karışımı Karışım-1 olarak adlandırılmıştır. İkinci bir deney grubunda ise reaktant içinde CO₂ olmasının etkisi etüd edilmiştir. Bu deneylelerde reaktant kompozisyonu %10 CO₂, %40 CO ve %50 H₂ olarak ayarlanmıştır. Bu gaz karışımı Karışım-2 olarak adlandırılmıştır. Doğrudan sentez gazından DME sentezi reaksiyonu denge sınırlamaları nedeniyle yüksek basınç gerektiren bir reaksiyondur (50 bar ve üzeri). Bu nedenle sistemde bulunan her elemanın yapım malzemesi paslanmaz çelik ve basınca dayanıklı olarak seçilmiştir.

Sistemde reaktöre yüksek basınçlı reaktant gazlarını ileten çelik boru hattına, gerektiğinde gaz akışını kesmek amacıyla bir açma-kapama vanası yerleştirilmiştir. Paslanmaz çelikten olan reaktör ısı ayarlı tüp fırın içine yerleştirilmiştir ve reaktör girişine, beslenen reaktant gazlarının toplam basıncını gözlemlemek amacıyla basınç göstergesi yerleştirilmiştir. Reaktör çıkışına sistem basıncını kontrol etmek amacıyla bir adet hassas iğne vana yerleştirilmiştir. Ayrıca sistemde bir adet de açma-kapama vanası bulunmaktadır. Son olarak çıkan ürünleri sürekli olarak analiz etmek için proje bütçesinden alınmış olan 'SRI 3680 Multigas #1 Gaz Kromatografi' cihazı sistemin çıkış gaz hattına bağlanmıştır.

Gaz kromatografi cihazı ile gerçekleştirilen analizlerde 'Carbosphere' kolon ve ısıl iletkenlik dedektörü (TCD) kullanılmıştır. Isıl iletkenlik dedektörünün sıcaklığı 200°C olarak ayarlanmıştır. Ayrıca gaz kromatograf cihazı için Helyum referans gaz olarak seçilmiştir ve bu gazın akış hızı 20ml/min olarak ayarlanmıştır.

Reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin bağlantı hatlarından geçerken yoğunlaşmalarını önlemek amacı ile sistemdeki bütün bağlantı hatları ısı bantları ile 150°C'ye ısıtılmıştır. Gaz kromatografinin gaz çıkış hattına yerleştirilen köpük akış ölçer ile sistem çıkışında gazların akış hızı ayrıca ölçülmektedir. Proje kapsamında gerçekleştirilen katalizör aktivite testlerinde reaktantların toplam akış hızı 50ml/dk (atmosferik basınçta ve oda sıcaklığında) olarak seçilmiştir.



Şekil 65. Yüksek basınçlı reaktör sistemi.

Proje kapsamında sentezlenen katalizörlerin aktivite test çalışmalarına başlamadan önce, sistemde kalibrasyon çalışmaları tamamlanmıştır. Kalibrasyon çalışmaları, reaksiyon sonucunda oluşumu muhtemel olan bütün ürünler için gerçekleştirilmiştir. Oluşması muhtemel olan bu ürünler tek başlarına ve/veya karışım halinde sisteme verilerek bütün ürünlerin kalibrasyon faktörü değerleri hesaplanmıştır.

Katalizör aktivite testleri 200-400°C sıcaklık değerleri aralığında ve 50 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir. Bütün aktivite testlerinde reaktör içerisine 0.2 g katalizör yüklenmiştir. Reaktantların reaktörden geçiş süreleri yüklenen katalizör miktarının toplam reaktant akış hızına bölümü ile hesaplanmıştır ve bu değer atmosferik basınç ve oda sıcaklığında 0.24 g.s/ml olarak sabit tutulmuştur.

Herbir katalizörün aktivite testinde, her sıcaklık değeri için ard arda gelen en az dört veri alınmıştır ve alınan bu verilerin ortalamaları seçicilik ve dönüşüm değerlerini hesaplamak için kullanılmıştır.

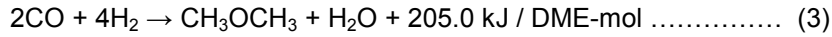
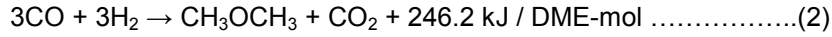
5. DOĞRUDAN SENTEZ GAZINDAN DME ÜRETİMİ REAKSİYONLARI

TERMODİNAMİK ANALİZİ

Doğrudan sentez gazından DME sentezi reaksiyonu yüksek basınç (50 bar ve üzeri) ve yüksek sıcaklık (210°C-290°C) gerektiren bir reaksiyondur.

Bu reaksiyon parametrelerine karar vermeden önce doğrudan sentez gazından DME üretimi reaksiyonun termodinamik analizleri yapılmıştır ve ulaşılan sonuçlar doğrultusunda reaksiyonun reaktant besleme oranlarına, reaksiyon sıcaklık aralığına ve reaksiyon basıncına karar verilmiştir.

Doğrudan sentez gazından DME üretimi, reaktant besleme oranlarına bağlı olarak esas olarak iki farklı reaksiyon ile gerçekleşebilir.



Reaksiyon (2)'de reaktantların stokiometrik oranı (H₂/CO) bir ve reaksiyon (3)'de bu oran ikidir. Bu toplam reaksiyonları oluşturan muhtemel reaksiyonlar hakkında geniş bilgi raporumuzun literatür bölümünde verilmiştir. Proje raporunun bu bölümünde bu iki reaksiyonun termodinamik analiz sonuçlarına yer verilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda iki reaksiyona ait farklı sıcaklık ve basınç değerleri için dönüşüm grafikleri çizilmiştir. Örnek olarak raporda termodinamik hesaplamalar Reaksiyon (2) üzerinden gösterilmektedir.

İlk basamak olarak reaksiyondaki reaktan ve ürünlerin farklı sıcaklıklardaki ısı kapasite (C_p) değerlerinin hesaplanması gerekmektedir. Isı kapasitesi sıcaklığa bağlı bir fonksiyondur ve herbir madde için aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır.

$$C_p (T) = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

Bu denklemin farklı sıcaklık değerlerinde sonuçlarını hesaplamak için Tablo 21'de verilen molar ısı kapasitesi sabitlerine ihtiyaç vardır.

Tablo 21. Molar Isı Kapasite Sabitleri (SANDLER, 1999).

Maddeler	a	b x 10 ²	c x 10 ⁵
CO	28.142	0.167	0.537
H ₂	29.088	-0.192	0.4
CH ₃ OCH ₃	17.02	17.91	-5.234
CO ₂	22.243	5.977	-3.499

(Sandler, Stanley I., Chemical and Engineering Thermodynamics, 3th Ed., Wiley, New York, 1999)

Reaksiyonun entalpi ve Gibbs serbest enerji değerlerinin bulunması için her bir reaktant ve ürün için 298.15 K'de oluşum entalpi ve oluşum Gibbs serbest enerji değerlerine gerek duyulmaktadır. Bu değerler Tablo 22'de listelenmiştir.

Tablo 22. Standart oluşum entalpi ve oluşum Gibbs serbest enerji değerleri (298.15 K) (MEYERS, 2005).

Maddeler	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)
CO	-110.5	-137.2
H ₂	0	0
CH ₃ OCH ₃	-184.2	-113.0
CO ₂	-393.5	-394.4

(Meyers, Robert A., Handbook of Petrochemicals Production Processes, McGraw Hill, 2005)

Bu değerleri kullanarak reaksiyon entalpi ve Gibbs serbest enerji değerleri aşağıda sıralanan denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta H_{rxn}^\circ = \Delta H_{f,CO_2}^\circ + \Delta H_{f,CH_3OCH_3}^\circ - 3\Delta H_{f,H_2}^\circ - 3\Delta H_{f,CO}^\circ$$

$$\Delta G_{rxn}^\circ = \Delta G_{f,CO_2}^\circ + \Delta G_{f,CH_3OCH_3}^\circ - 3\Delta G_{f,H_2}^\circ - 3\Delta G_{f,CO}^\circ$$

Son olarak da istenilen sıcaklık değerinde reaksiyon entalpisinin hesaplanması için aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$\Delta H_{R,T}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3) dT$$

a) Reaksiyon Denge Sabiti Hesaplamaları

Reaksiyon denge sabiti hesaplamaları için aşağıdaki denklemler kullanılmıştır. Denge sabiti hesabı için denklemler ideal olmayan gaz davranışı varsayımları göz önüne alınarak yazılmıştır.

$$K_{298} = \exp(-\Delta G_{298}^o / RT)$$

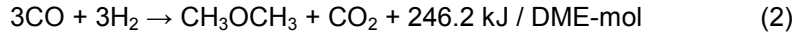
$$\frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{R,T}^o}{R}$$

$$K = K_{f/P} K_P$$

$$K_{f/P} = \frac{(f/P)_{CH_3OCH_3} \times (f/P)_{CO_2}}{(f/P)_{H_2}^3 \times (f/P)_{CO}^3}$$

$$K_P = \frac{(y_{CH_3OCH_3} P) \times (y_{CO_2} P)}{(y_{H_2} P)^3 \times (y_{CO} P)^3}$$

Daha önce de belirtildiği gibi termodinamik hesaplamalar aşağıdaki reaksiyon üzerinden yapılmaktadır. Denge ifadesindeki mol kesirleri denge dönüşüm oranı cinsinden yazılmıştır.



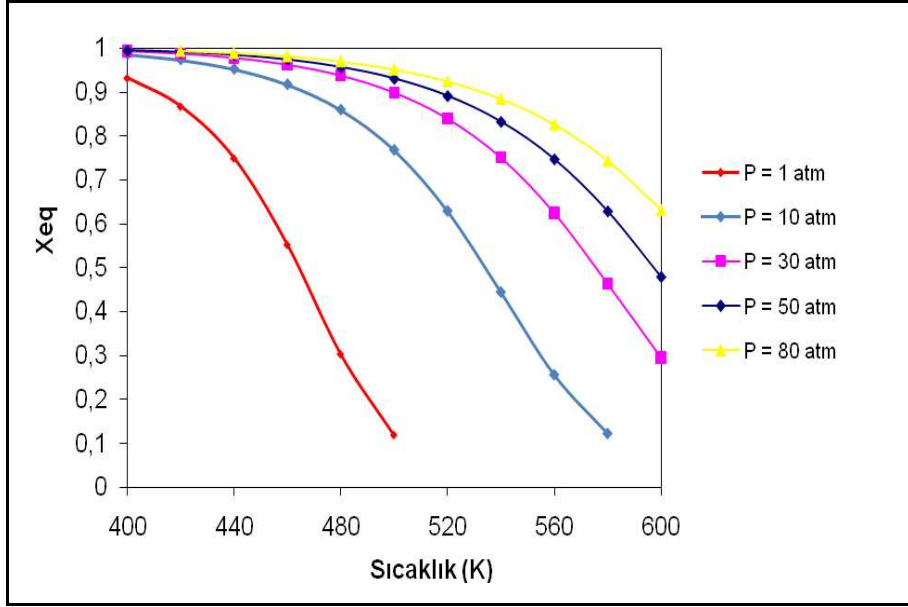
Son olarak da f/P oranlarının seçilen aralıktaki her sıcaklık değeri için ayrı ayrı hesaplanması gerekmektedir. Bu çalışmadaki sıcaklık aralığı literatür çalışmaları dikkate alınarak 400K-600K arası seçilmiştir. Fugasite hesapları Tablo 23'de listelenmiş, her gaz için ayrı ayrı bulunan kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri kullanılarak Peng-Robinson denklemi ile MATHCAD bilgisayar programı kullanılarak 400-600K arasındaki sıcaklıklar için hesaplanmıştır.

Tablo 23. Herbir gaz için kritik sıcaklık (K) ve kritik basınç (bar) değerleri (MEYERS, 2005).

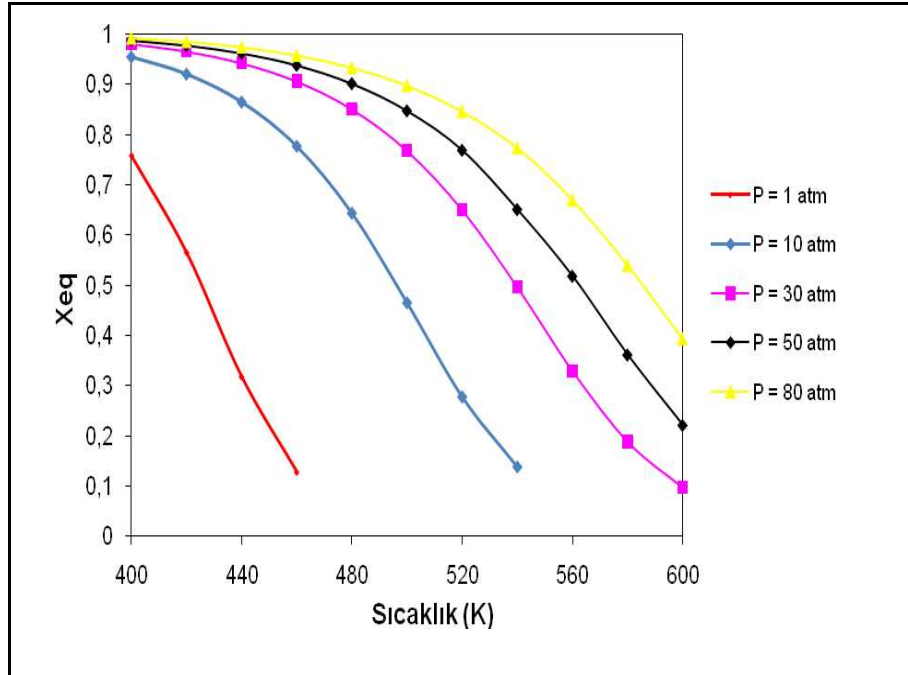
Maddeler	T _c (K)	P _c (bar)
CH ₃ OCH ₃	400.05	5.37
CO ₂	329.25	73.97
H ₂	33.3	12.97
CO	132.86	34.935

(Meyers, Robert A., Handbook of Petrochemicals Production Processes, McGraw Hill, 2005)

Yapılan bütün hesaplar Reaksiyon (3) için de aynı şekilde tekrar edilmiştir ve sonuç olarak iki reaksiyon denklemi için de aşağıda verilen farklı basınç değerlerinde denge dönüşümü-sıcaklık grafikleri elde edilmiştir (Şekil 66-67).



Şekil 66. Reaksiyon (2) için denge dönüşüm-sıcaklık grafiği (400-600K).



Şekil 67. Reaksiyon (3) için denge dönüşüm-sıcaklık grafiği (400-600K).

Grafikler incelendiğinde her iki reaksiyonun da basınca önemli bir şekilde bağlı olduğu açıkça görülmektedir. Çok yüksek basınçta karşılaşılabilecek güvenlik sorunları da dikkate alınarak doğrudan sentez gazından DME üretim reaksiyonu için 50 bar basınç ve 200-300°C sıcaklık aralığı seçilmiştir.

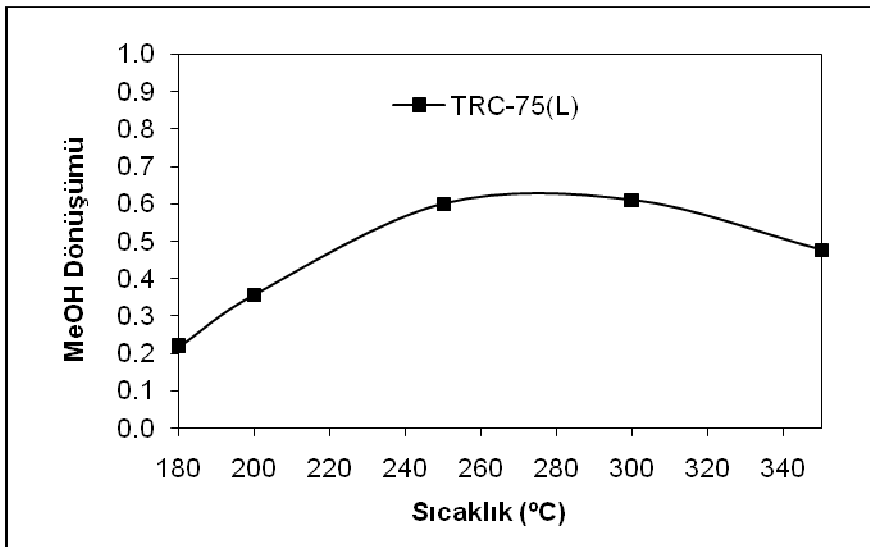
6.DİMİTİL ETER SENTEZ REAKSİYON SONUÇLARI

6.1. Metanol Dehidrasyon Reaksiyonu İle DME Üretimi

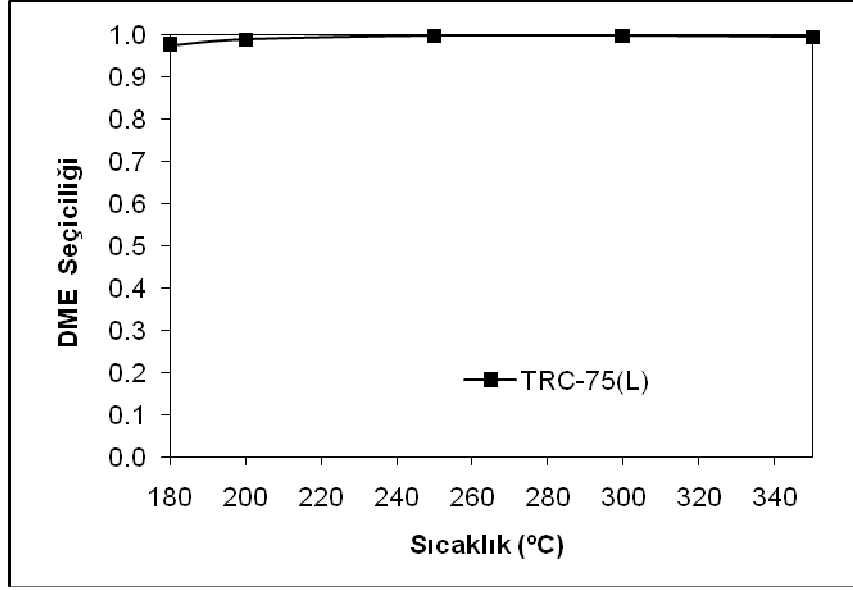
6.1.1. Silikotungstik asit (STA)-SiO₂ Katalizörü

Şekil 64'de gösterilen deney sisteminde TRC-75(L) katalizörü ile 180-350°C arasında aktivite test deneyleri yapılmıştır. Reaktöre 0.2 gr katalizör yerleştirilmiş ve alıkonma süresi 0.27 s.g.cm⁻³ olarak ayarlanmıştır (oda şartlarında). Şekil 68 ve 69'da metanol dönüşümü ve DME seçiciliği değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişim eğrileri gösterilmiştir.

TRC-75(L) katalizörü ile elde edilen en yüksek metanol dönüşümü değeri 250°C'de yaklaşık %60'dır. Sıcaklık yükseldikçe koklaşma sonucu katalizörün deaktive olması ve STA fazının yapısının bozulması sebebiyle metanol dönüşümü değerleri düşmektedir. DME seçiciliği ise 200°C'nin üzerinde yaklaşık %100'e ulaşmaktadır. Yan ürün olarak özellikle düşük sıcaklıklarda metanol dehidrojenasyonu reaksiyonu ile formaldehit oluşmaktadır.



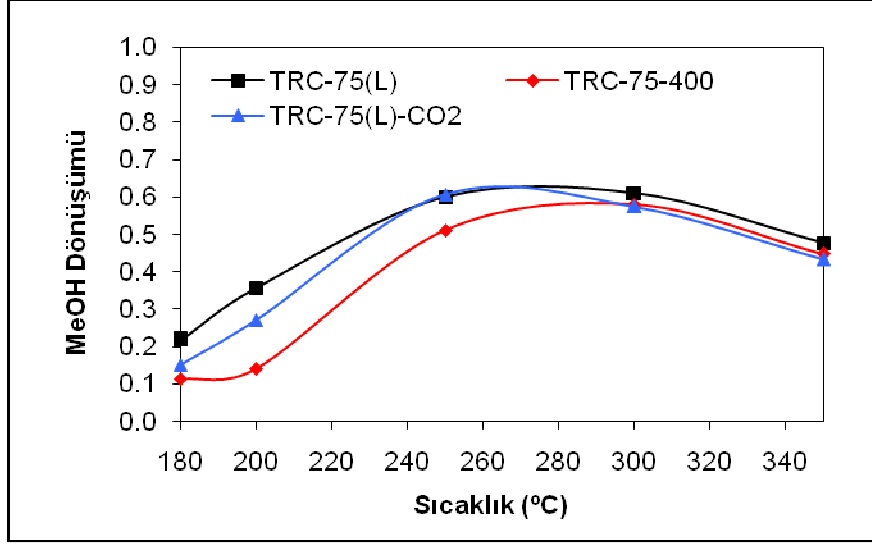
Şekil 68. TRC-75(L) katalizörü ile 0.27 s.g.cm⁻³ alıkonma süresinde elde edilen metanol dönüşümü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.



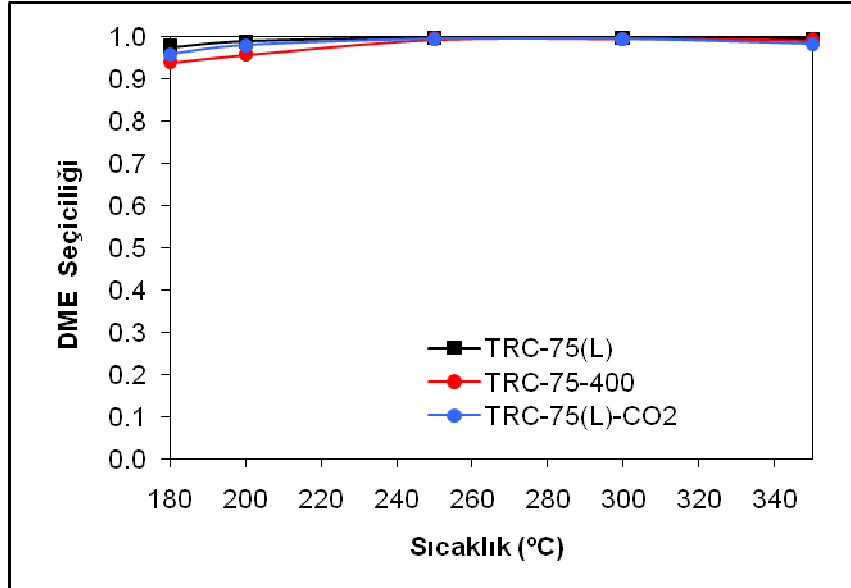
Şekil 69. TRC-75(L) katalizörü ile 0.27 s.g.cm^{-3} alıkonma süresinde elde edilen DME seçiciliği değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Sonuçlar TRC-75(L) katalizörünün metanolden DME üretimi için çok iyi bir katalizör olduğunu göstermektedir. Optimum reaksiyon sıcaklığı 250°C dir. Bu sıcaklıkta 0.3 saniyenin altında bir alıkonma süresinde %60 dolayında metanol dönüşümü ve %100 DME seçiciliği elde edilmiştir.

Bu raporumuz kapsamında, W/Si mol oranı 0.40 olarak sentezlenen ve yüzey aktif maddeyi yapıdan uzaklaştırmak için farklı yöntemler uygulanan katalizörlerin reaksiyon sonuçları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Şekil 70'de süperkritik CO_2 ekstraksiyonu uygulanan katalizör (TRC-75(L)- CO_2) ile 350°C 'de kalsine edilen katalizörün hemen hemen aynı metanol dönüşüm değerleri verdiği gözlenmektedir. Böylece, süperkritik CO_2 ekstraksiyonunun katalizörün yapısında herhangi bir bozulmaya sebep olmadığı sonucu çıkarılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının 400°C olduğu katalizör ise diğerlerine göre daha düşük metanol dönüşümü vermiştir. Bunun sebebi 400°C 'de STA'nın asit merkezlerinin bozulmaya başlamasıdır. Şekil 71'deki DME seçiciliği değerleri ise her üç katalizörün de %100'e varan DME seçiciliği verdiğini göstermektedir.



Şekil 70. W/Si oranı 0.40 olan STA-Silika katalizörleri ile 0.27 s.g.cm^{-3} alıkonma süresinde elde edilen metanol dönüşümü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.



Şekil 71. W/Si oranı 0.40 olan STA-Silika katalizörleri ile 0.27 s.g.cm^{-3} alıkonma süresinde elde edilen DME seçiciliği değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Farklı W/Si oranlarına sahip STA-silika katalizörlerinin metanol dehidrasyonu reaksiyonunda verdikleri aktivite sonuçları Şekil 72 ve 73'de gösterilmiştir. TRC-62(L), TRC-82(L) ve TRC-92(L) katalizörlerimizin sentezi ve karakterizasyonu (106M073) kodlu TUBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlarını detaylı bir şekilde sunan yayınlar yapılmıştır (VARIŞLI ve ark., 2009, 2010). Tüm bu katalizörlerin sentez yöntemi aynıdır. Sadece yapısındaki W/Si oranları

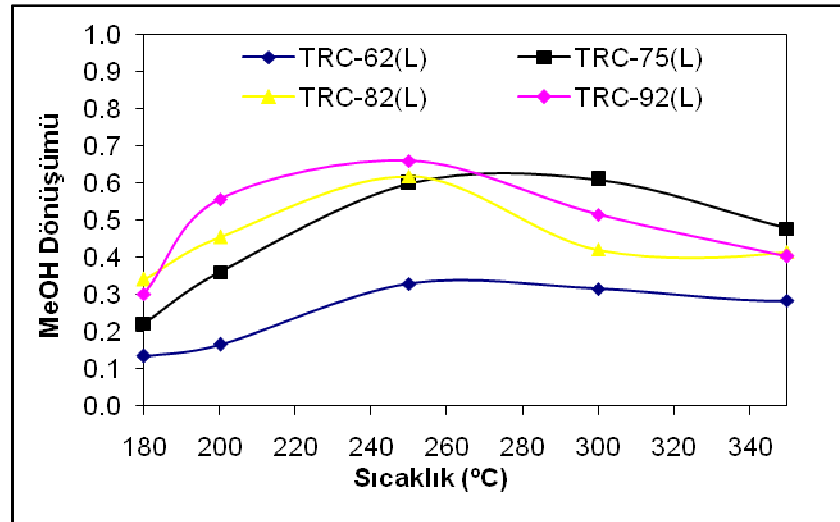
farklı olarak hazırlanmışlardır. Adı geçen projede bu katalizörler etanol dehidrasyonu ile etilen üretiminde denenmişlerdi. Bu projede ise bu katalizörlerin metanol dehidrasyonu ile DME sentezindeki aktiviteleri test edilmiştir.

EDS sonuçlarına göre metanol dehidrasyonu ile DME üretimi reaksiyonunda test edilen bu katalizörlerin içerdikleri W/Si oranları Tablo 24'te gösterilmiştir.

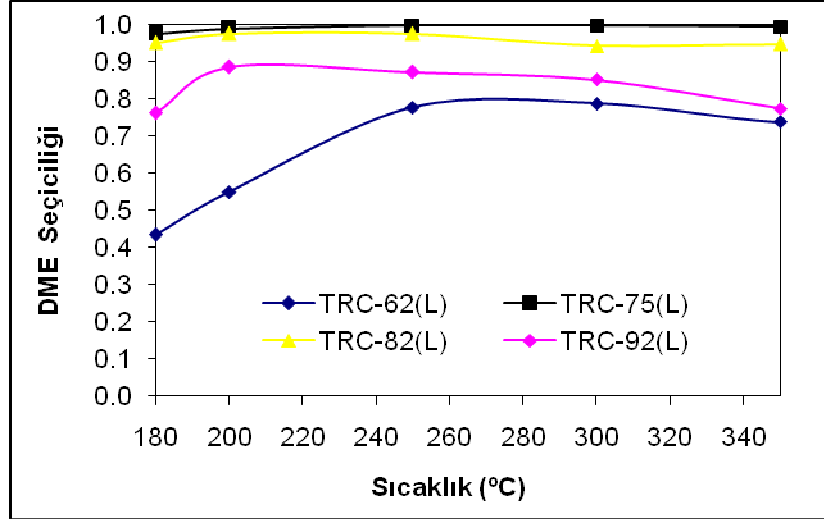
Tablo 24. Farklı oranlarda STA eklenerek sentezlenen STA-silika katalizörlerinin yapısındaki W/Si oranları.

Katalizör	W/Si atomik oran EDS
TRC-75(L)	0.33
TRC-62(L) *	0.16
TRC-82(L) *	0.47
TRC-92(L) *	0.78

*Varisli D., Ph.D. Tezi, ODTÜ (2007)



Şekil 72. Farklı W/Si oranına sahip STA-Silika katalizörleri ile 0.27 s.g.cm⁻³ alıkonma süresinde elde edilen metanol dönüşümü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

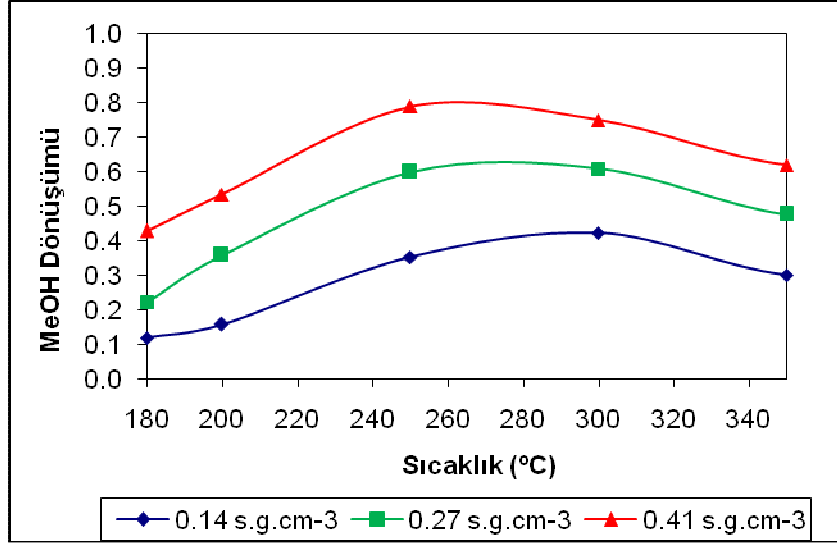


Şekil 73. Farklı W/Si oranına sahip STA-Silika katalizörleri ile 0.27 s.g.cm^{-3} alıkonma süresinde elde edilen DME seçiciliği değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

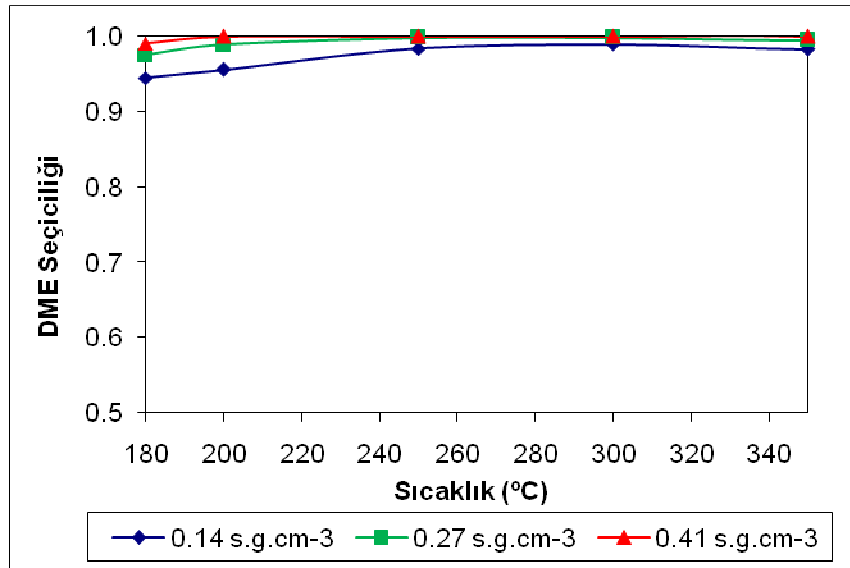
Yapısındaki W/Si oranı 0.16 olan TRC-62(L) katalizörü Şekil 72’de gösterildiği gibi 180-350°C aralığında en düşük metanol dönüşümünü vermiştir. DME seçiciliği değerleri de diğer katalizörlere göre düşüktür (Şekil 73). TRC-75(L) katalizörüne göre daha yüksek oranda STA içeren TRC-82(L) ve TRC-92(L) katalizörlerinin verdiği DME seçiciliği, TRC-75(L) katalizörünün verdiği DME seçiciliği değerlerinin altında kalmıştır. En yüksek aktivite 250°C’de %60 metanol dönüşümü ve 200°C’nin üstünde %100 DME seçiciliği veren TRC-75(L) katalizörü ile elde edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda yan ürün olarak formaldehit oluşumu gözlenmiştir.

Yapılan aktivite sonuçlarından sentezlenen STA-silika katalizörlerinden en yüksek aktiviteyi veren TRC-75(L) katalizörü olarak belirlenmiştir. Projemiz kapsamında yapış olduğumuz TRC-75(L) katalizörü ile farklı alıkonma sürelerinde gerçekleştirilmiş olan aktivite deney sonuçları rapor edilmiştir. Alıkonma süresinin metanol dönüşümü ve DME seçiciliğine etkisi incelenmiştir.

Elde edilen metanol dönüşümü ve DME seçiciliği değerleri Şekil 74 ve 75’de gösterilmiştir. Şekil 74’de gösterildiği gibi reaktöre yüklenen katalizörün miktarı arttıkça (0.1 g, 0.2 g, 0.3 g), yani alıkonma süresi arttırıldıkça ($0.14, 0.27, 0.41 \text{ s.g.cm}^{-3}$) metanol dönüşümü değerleri artmaktadır. 0.41 s.g.cm^{-3} ’te (0.3 g katalizör kullanılarak) gerçekleştirilen deney sonucunda en yüksek metanol dönüşümü (% 80 metanol dönüşümü) ve 180-350°C aralığında yaklaşık %100 DME seçiciliği elde edilmiştir (Şekil 75). Sonuçlar bu katalizörün DME sentezinde çok başarılı olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 74. TRC-75(L) katalizörü ile farklı alıkonma sürelerinde elde edilen metanol dönüşümü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

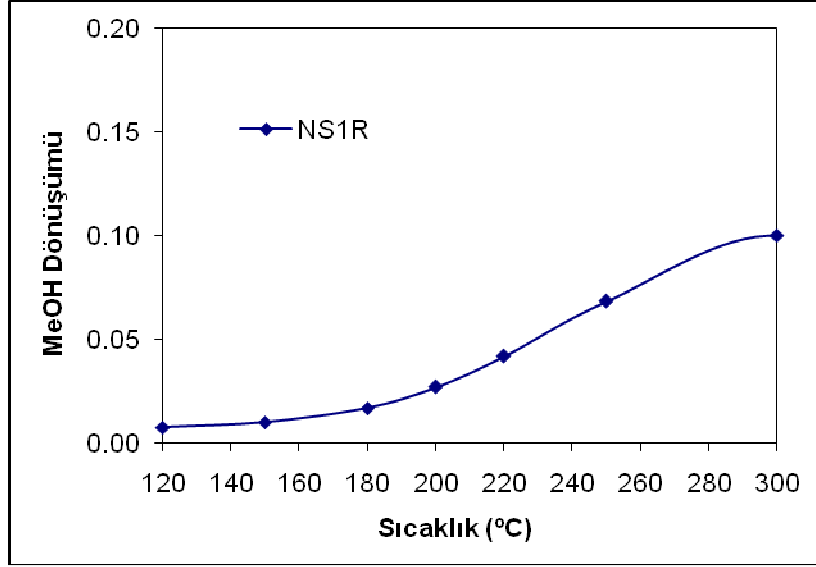


Şekil 75. TRC-75(L) katalizörü ile farklı alıkonma sürelerinde elde edilen DME seçiciliği değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

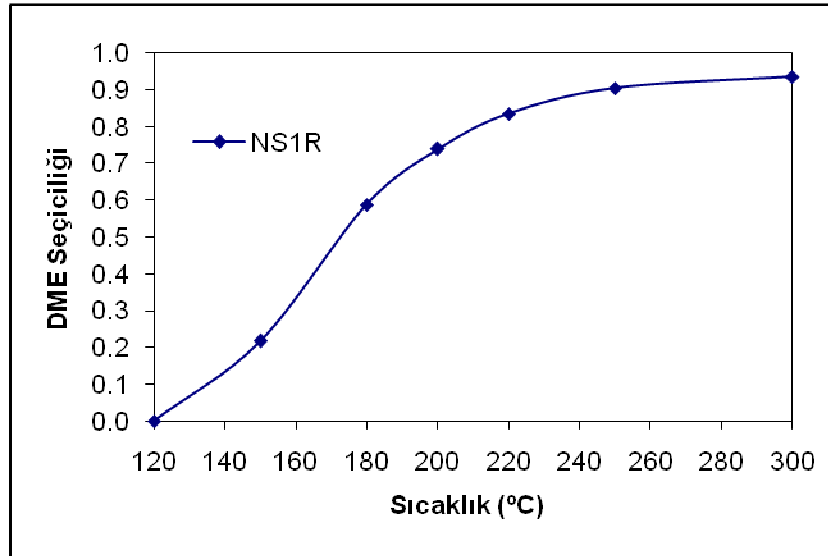
6.1.2. Nafyon-Silika Katalizörleri

Sentezlenen Nafyon-silika katalizörlerinin metanol dehidrasyonu ile DME sentezi reaksiyonundaki aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 76'da Nafyon/silika ağırlık oranı 0.05 alınarak

sentezlenen NS1R katalizörünün 120-300°C aralığında verdiği metanol dönüşümü değerleri gösterilmiştir. Bu katalizör 300°C'de yaklaşık %10 metanol dönüşümü vermiştir. Bu beklenenin altında bir dönüşüm değeridir. DME seçiciliği ise 300°C'de %90'a ulaşmıştır (Şekil 77). Düşük sıcaklıklarda metanol dehidrojenasyonu ile formaldehit oluşumu gözlenmiştir.

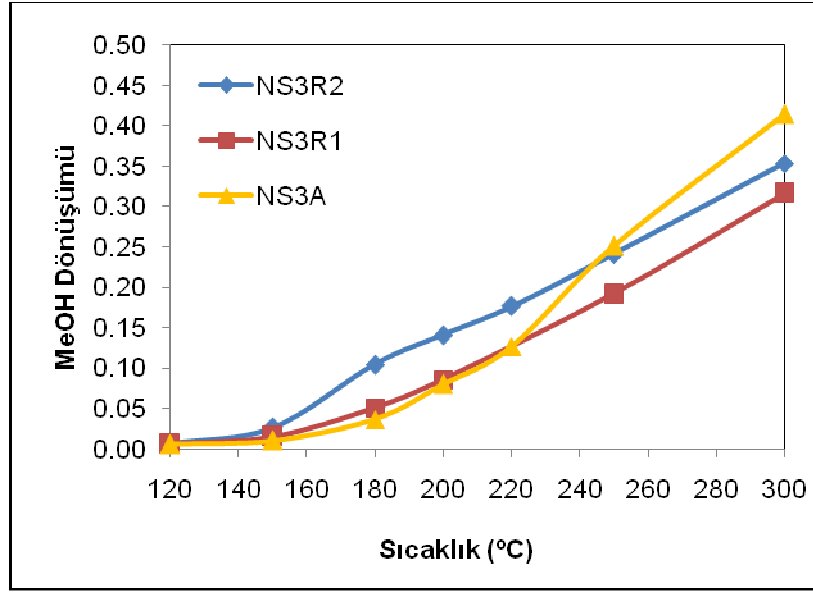


Şekil 76. NS1R katalizörü ile 0.27 s.g.cm⁻³ alıkonma süresinde elde edilen metanol dönüşümü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

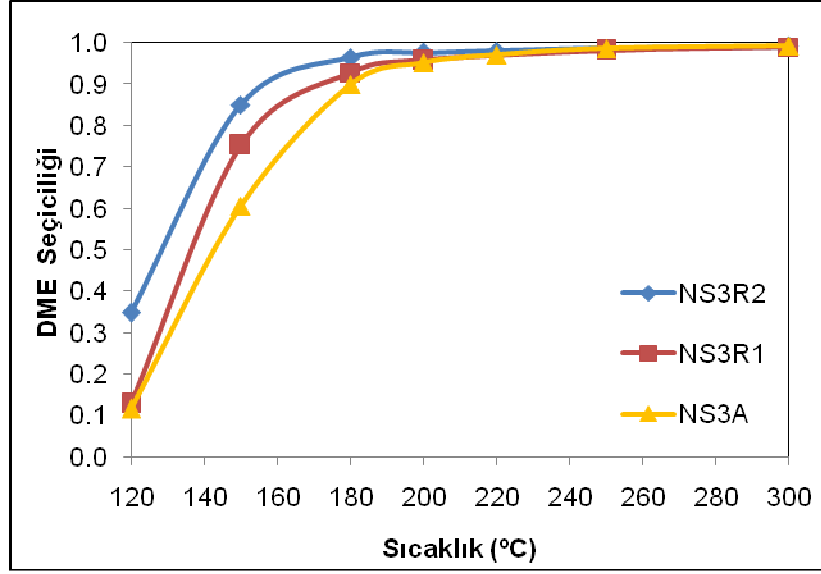


Şekil 77. NS1R katalizörü ile 0.27 s.g.cm⁻³ alıkonma süresinde elde edilen DME seçiciliği değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Raporumuzun önceki bölümlerinde de belirtildiği üzere, Nafyon/silika ağırlık oranı 0.15 alınarak sentezlenen ve %15 Nafyon içeren katalizörler (NS3 grubu) farklı koşullarda sülfürik asit-etanol çözeltisi ile yıkanmış ve NS3R2, NS3R1 ve NS3A katalizörleri elde edilmiştir. Şekil 78’de aynı alıkonma süresinde (0.27 s.g.cm⁻³) gerçekleştirilen deneylerde NS3R2 katalizörünün 120-250°C arasında en yüksek dönüşümü verdiği gözlenmektedir. Ayrıca Şekil 79’da gösterildiği gibi bu katalizör 120-300°C arasında en yüksek DME seçiciliğini vermiştir. Sonuç olarak, NS3R2 katalizörüne uygulanan yıkama yöntemi (2M sülfürik asit-etanol çözeltisi ile 6 saat kaynatma) diğer yöntemlere göre daha aktif katalizörlerin elde edilmesine olanak sağlamıştır.

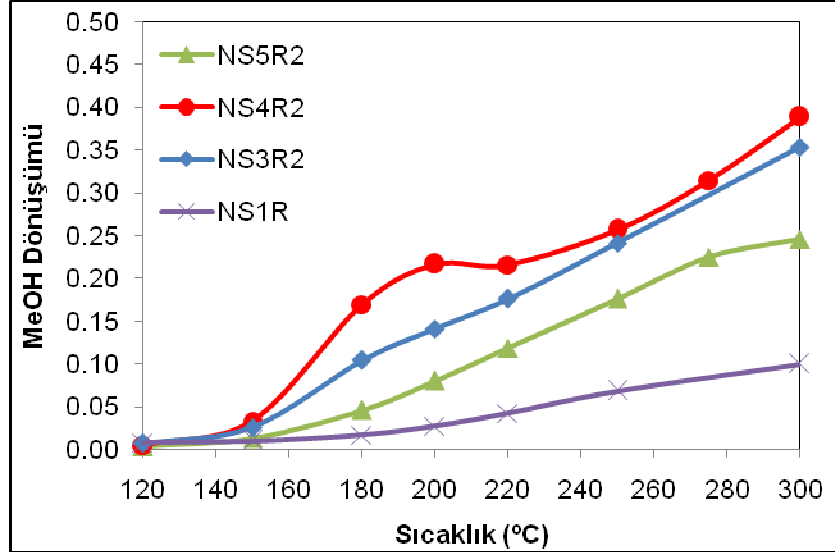


Şekil 78. NS3R2, NS3R1 ve NS3A katalizörleri ile 0.27 s.g.cm⁻³ alıkonma süresinde elde edilen metanol dönüşümü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

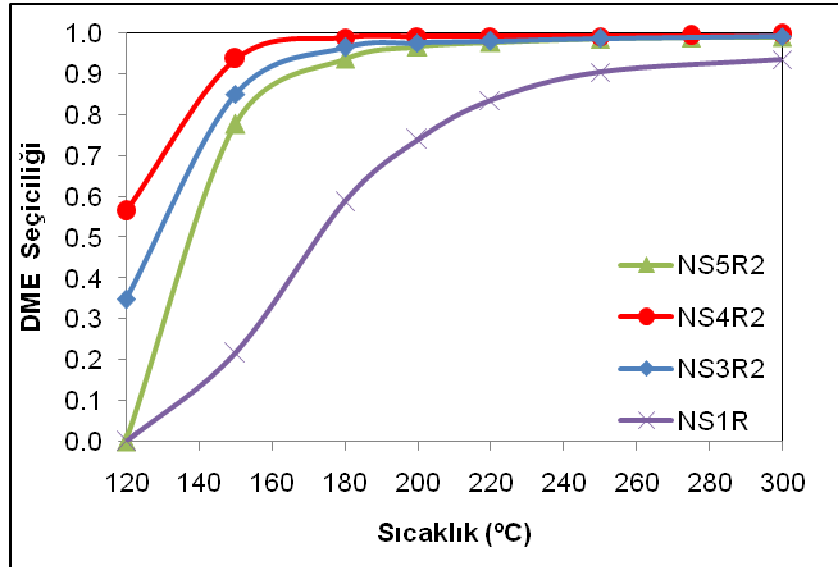


Şekil 79. NS3R2, NS3R1 ve NS3A katalizörleri ile 0.27 s.g.cm^{-3} alıkonma süresinde elde edilen DME seçiciliği değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Şekil 80 ve 81’de farklı Nafyon/silika ağırlık oranları ile ve farklı Nafyon çözeltileri kullanılarak sentezlenen katalizörlerin aktivite sonuçları gösterilmektedir. En düşük Nafyon içeriğine sahip NS1R katalizörü (Nafyon/silika=0.05) en düşük metanol dönüşümü ve DME seçiciliğini vermiştir. NS5R2 katalizörü ise en yüksek Nafyon içeriğine (Nafyon/silika=0.25) sahip olmasına rağmen verdiği metanol dönüşümü ve DME seçiciliği NS3R2 ve NS4R2 (Nafyon/silika=0.15)’nin altında kalmıştır. Bu çalışmada sentezlenen Nafyon-silika katalizörlerinin metanol dehidrasyonu reaksiyonundaki aktivite sonuçlarına dayanarak, optimum Nafyon/silika oranının 0.15 olduğu sonucuna varılmıştır. Çok yüksek Nafyon oranlarında gözeneklerin kısmen tıkanması, Nafyon’un kümeleşmesi ve dolayısıyla aktif Nafyon yüzey alanının azalması söz konusudur. Nafyon perflorine reçine çözeltisi (Aldrich) kullanılarak sentezlenen NS4R2 katalizörü ise 300°C ’de yaklaşık %40 metanol dönüşümü ve 180°C ’nin üzerinde yaklaşık %100 DME seçiciliği ile en yüksek aktiviteyi göstermiştir.



Şekil 80. NS5R2, NS4R2, NS3R2 ve NS1R katalizörleri ile 0.27 s.g.cm⁻³ alıkonma süresinde elde edilen metanol dönüşümü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

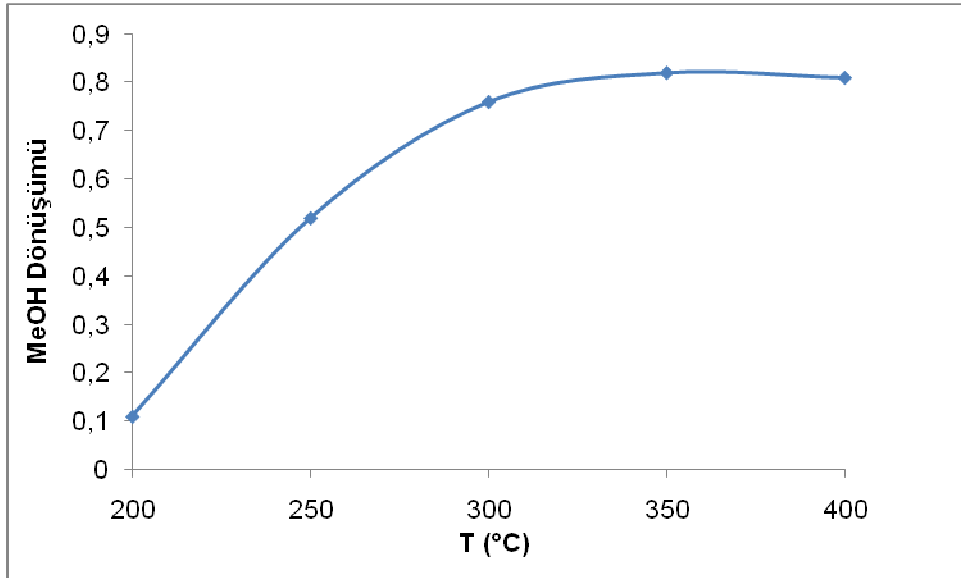


Şekil 81. NS5R2, NS4R2, NS3R2 ve NS1R katalizörleri ile 0.27 s.g.cm⁻³ alıkonma süresinde elde edilen DME seçiciliği değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

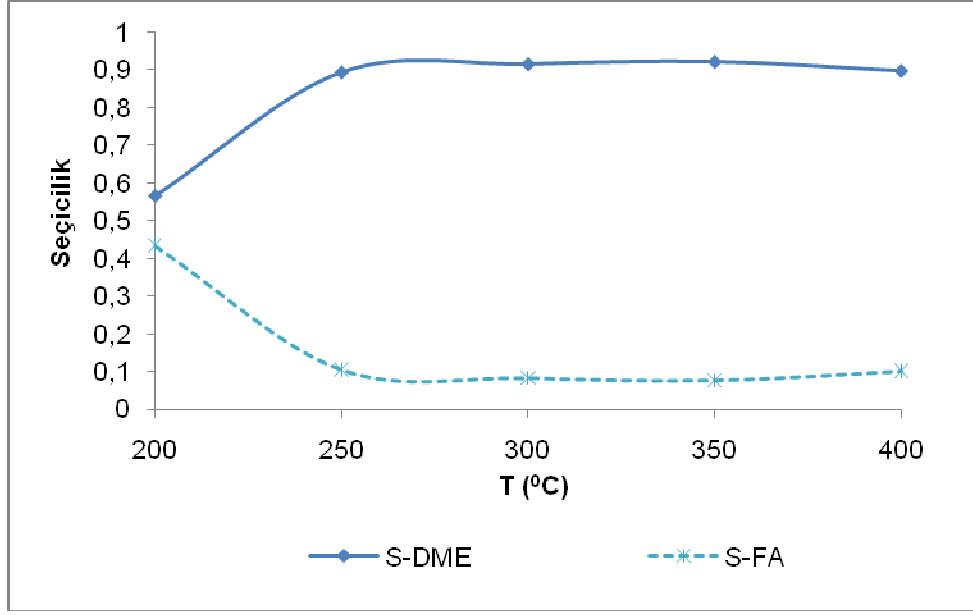
6.1.3. Alumina Katalizörü

Projemiz kapsamında, metanol dehidrasyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney düzeneğinde Alumina (TOYO1) katalizörü ile de 200-400°C arasında aktivite deneyleri yapılmıştır.

Reaktöre 0.2 g. katalizör yerleştirilmiş ve alıkonma süresi 0.27 s.g.cm^{-3} olarak ayarlanmıştır. Şekil 82 ve 83' de metanol dönüşümü ve DME seçiciliği değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişim eğrileri gösterilmiştir. Alumina katalizörü ile en yüksek metanol dönüşüm değeri 350°C 'de elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta elde edilen %80 metanol dönüşüm değeri aynı zamanda bu sıcaklıktaki denge dönüşüm değerine çok yakındır. Özellikle düşük sıcaklıklarda da yeterince yüksek metanol dönüşüm değerleri vermesi bu katalizörün literatürde varolan diğer alumina ve alumina bazlı katalizörlere göre üstünlüğünü ortaya koymaktadır. Katalizörün DME seçiciliği ise 250°C 'den sonra %90 civarındadır. Yan ürün olarak özellikle düşük sıcaklıklarda formaldehit oluşmaktadır. Ancak 250°C 'de ve sonraki sıcaklıklarda formaldehit seçiciliği azalarak %10 dolayına düşmüştür. Sonuçlar bu katalizörün metanolden DME üretimi için iyi bir katalizör olduğunu göstermektedir. Ancak bu projede geliştirilmiş olan TRC-75(L) katalizörünün düşük sıcaklıklarda aluminaya göre daha yüksek aktivite göstermesi TRC-75(L)'in önemli bir üstünlüğüdür.



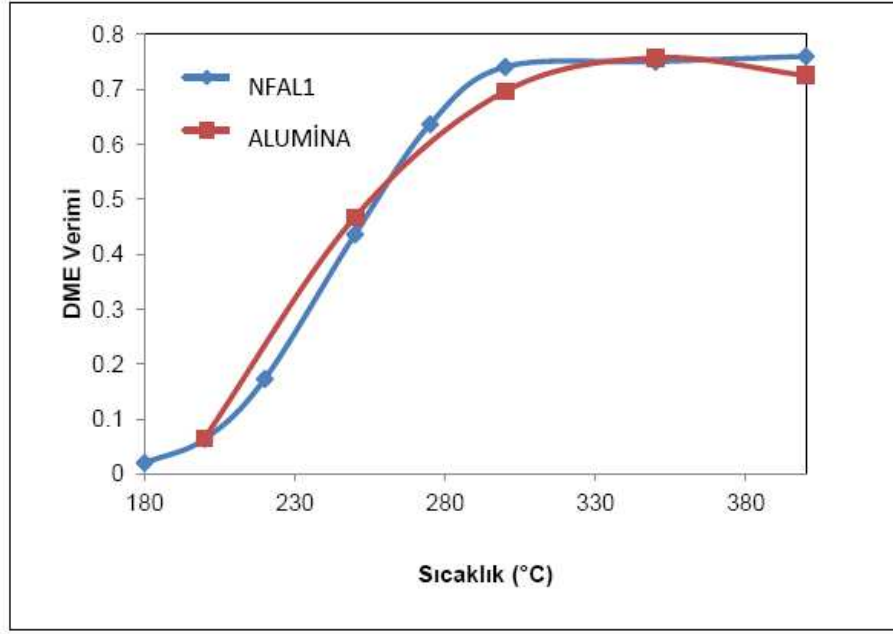
Şekil 82. Alumina katalizörü ile 0.27 s.g.cm^{-3} alıkonma süresinde elde edilen metanol dönüşümü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.



Şekil 83. Alumina katalizörü ile 0.27 s.g.cm^{-3} alıkonma süresinde elde edilen DME ve formaldehit seçiciliği (S-DME ve S-FA) değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

6.1.4. Nafyon/ alumina Katalizörü

Projemiz kapsamında NFAL1 şeklinde adlandırılan Nafyon/ alumina katalizörünün ve saf alumina katalizörünün (TOYO-1) metanol dehidrasyonundaki aktiviteleri incelenmiş olup ve elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 84'de sunulmaktadır. 300°C 'nin üzerinde NFAL1 katalizörüyle %70'in üzerinde DME verimi elde edilmiştir. Ancak saf alumina katalizörünün verdiği DME verimiyle karşılaştırıldığında Nafyon/alumina katalizörünün düşük sıcaklıklarda beklenen aktivite artışını gösteremediği gözlenmektedir. Bu sonuç, polimerik bir malzeme olan Nafyon'un emdirme yöntemiyle katalizörün yapısına istenildiği oranda dahil edilemediğinin bir göstergesidir. Bu sebepten dolayı, doğrudan hidrotermal sentez yönteminin Nafyon içerikli geniş yüzey alanına sahip aktif katalizörler elde etmenin daha uygun bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

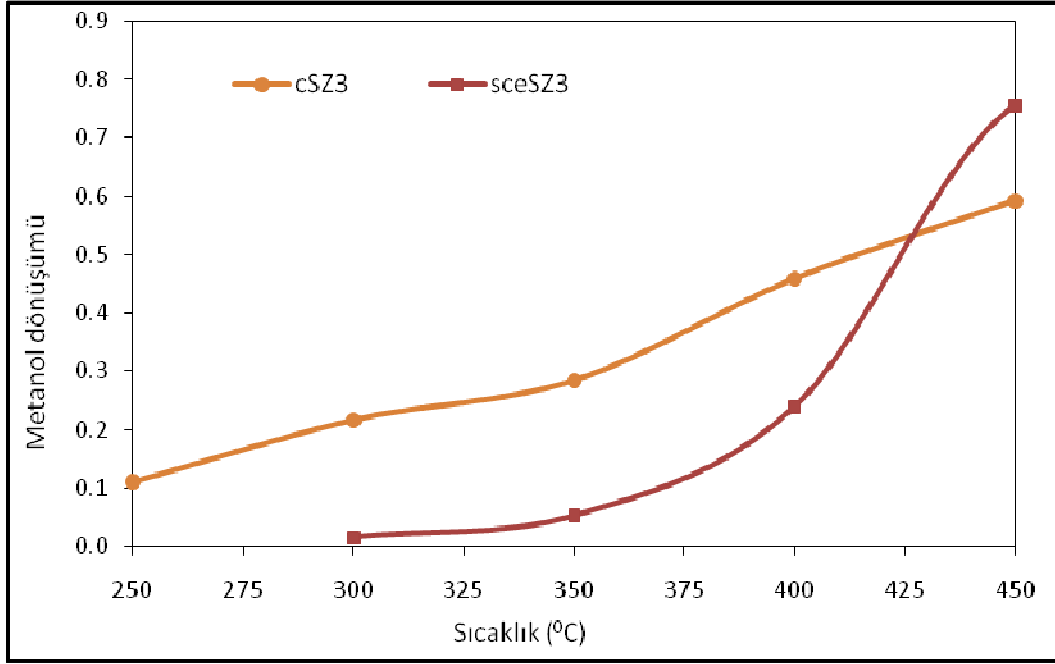


Şekil 84. Nafyon/ alumina katalizörü ile 0.27 s.g.cm^{-3} alıkonma süresinde elde edilen DME verimi değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

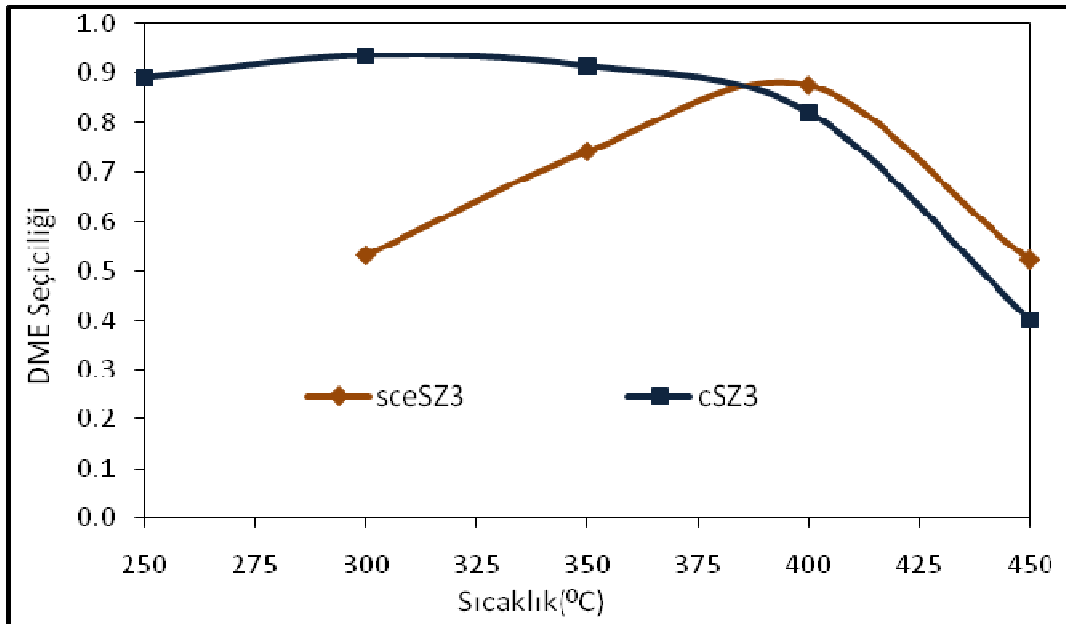
6.1.5. Superkritik Akışkan Ekstraksiyon Uygulanarak Hazırlanan SZ3 Katalizörleri

Önceki bölümlerde karakterizasyon sonuçları verilen edilmiş sceSZ3 ve cSZ3 katalizörleri metanol dehidrasyonu sisteminde test edilmiştir.

Paslanmaz çelikten yapılmış bir tüp reaktöre 0.2 gr katalizörün yerleştirildiği deney sisteminde ürünler TCD detektörü ile donanmış Gaz Kromatografı (Varian CP 3800 GC) ile incelenmiştir. sceSZ3 ve cSZ3 katalizörlerine ait metanol dönüşümü ve DME seçiciliği değerleri Şekil 85 ve 86'da verilmiştir. Görüldüğü gibi kalsine edilmiş cSZ3 katalizörü 250°C üzerinde aktivite göstermektedir. Diğer taraftan sceSZ3 katalizörü ancak 350°C üzerinde aktivite göstermiştir. DME seçicilikleri dikkate alındığında cSZ3'ün 350°C sıcaklığına kadar % 90 dolayında DME seçiciliği verdiği, sceSZ3'ün ise 400°C 'da maksimum DME seçiciliği olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar katalizör sentezi sırasında yüzey aktif maddenin yapıdan uzaklaştırılma prosedürünün katalizör aktivitesi üzerinde önemli etkileri olduğunu açıkça ortaya koymuştur.



Şekil 85. cSZ3 ve sceSZ3 katalizörlerine ait metanol dönüşüm grafikleri.



Şekil 86. cSZ3 ve sceSZ3 katalizörlerine ait DME seçiciliği grafikleri.

Bu sonuçlar SZ3 olarak adlandırılan katalizörlerin metanol dehidrasyon reaksiyonu ile DME üretiminde daha önceki bölümlerde tartışılan TRC-75(L) ve Nafyon-silika kompozit katalizörler kadar iyi sonuç vermediğini göstermiştir.

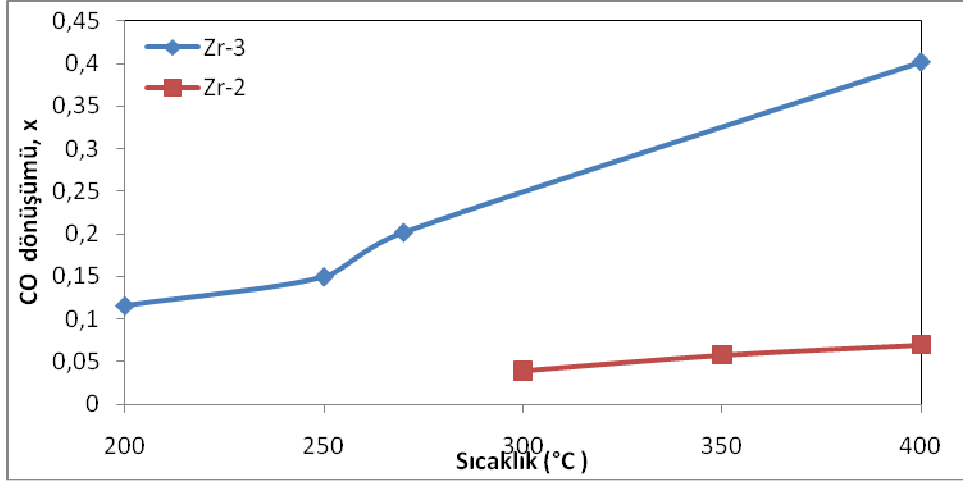
6.2. Doğrudan Sentez Gazından Dimetil Eter (DME) Üretimi Sonuçları

Projemiz kapsamında doğrudan sentez gazından DME sentez reaksiyonu basınçlandırılmış sabit yataklı reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaktant olan karbon monoksit ve hidrojen gazları, %50 karbon monoksit ve %50 hidrojen içeren bir karışım halinde (Karışım-1) reaksiyon sistemine beslenmektedir. Gerçekleştirilen çalışmalarımızda Karışım-1 gazı yanısıra hidrojen, karbon monoksit ve karbondioksit gazlarından 5:4:1 oranında oluşan bir ikinci karışım hazırlanmış (Karışım-2) ve aktivitesi yüksek katalizör sistemlerinde bu karışım da DME sentezi testlerinde kullanılmıştır. Bu karışımla yürütülen deneylerin amacı karbon dioksitin ürün dağılımı üzerindeki etkisini anlamaktır. Doğrudan sentez gazından DME sentezi reaksiyonu denge sınırlamaları nedeniyle yüksek basınç gerektiren bir reaksiyondur (50 bar ve üzeri). Çıkan ürünleri sürekli olarak analiz etmek için Gaz Kromatografi cihazı sistemin çıkış gaz hattına bağlanmıştır. Gaz kromatografi cihazı ile gerçekleştirilen analizlerde 'Carbosphere' kolon ve ısı iletkenlik dedektörü (TCD) kullanılmıştır. Katalizör aktivite testleri reaktantların toplam akış hızı 50 ml/dk (atmosferik basınçta), 200-400°C sıcaklık aralığında ve 50 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir. Bütün aktivite testlerinde reaktör içerisine 0.2 g katalizör yüklenmiştir. Reaktantların reaktörden geçiş zamanı (space time) yüklenen katalizör miktarının toplam reaktant akış hızına bölümü ile hesaplanmıştır ve atmosferik basınç ve oda sıcaklığında 0.24 g.s/ml olarak bulunmuştur. Reaktördeki gerçek alıkonuş süreleri sistem basıncı ve sıcaklığı dikkate alındığında 20-30 saniye mertebesindedir.

6.2.1. ZrO₂ Takviyeli Mezogözenekli CuO-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Yapısında Katalizörlerin (Zr-1, Zr-2 ve Zr-3) Karışım-1 ile Test Sonuçları

Raporumuzun bu bölümünde doğrudan sentez gazından DME reaksiyonu için sentezlenmiş olan Zr-1, Zr-2 ve Zr-3 katalizörlerinin aktivite test sonuçları verilmektedir. Karbon monoksit dönüşümü ve ürün seçiciliği sonuçlarının sıcaklıkla değişim grafikleri bu kısımda sunulmaktadır. ZrO₂ takviyeli mezogözenekli katalizörler doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmişlerdir. Bunlardan Zr-1 (son pH:0.2) ve Zr-2 (son pH:0.4) katalizörleri asidik, Zr-3 (son pH:6.0) katalizörü ise asidik olmayan hidrotermal sentez yöntemleri ile sentezlenmişlerdir. Herbir katalizörün aktivite deneyi için 0.2 katalizör reaktöre yüklenmiştir ve reaktant (H₂ + CO) toplam akış (Karışım-1) hızı 50 ml/dk olarak ayarlanmıştır.

Katalizörlerin aktivite test sonuçları hesaplanarak elde edilen karbon monoksit dönüşüm eğrileri Şekil 87'de sunulmaktadır.

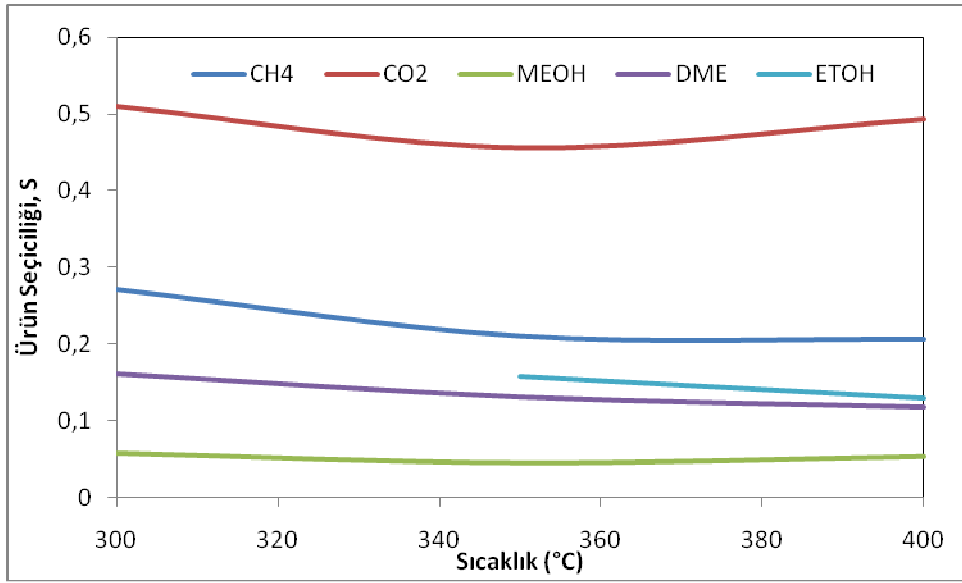
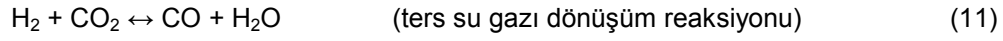
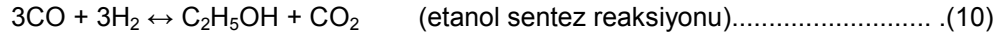
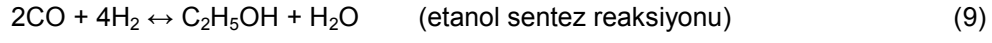
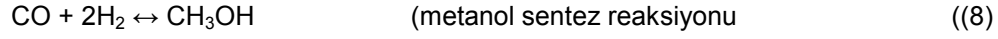
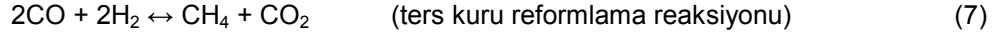


Şekil 87. Zr-2 ve Zr-3 katalizörlerine ait karbon monoksit dönüşüm eğrileri (Karışım-1).

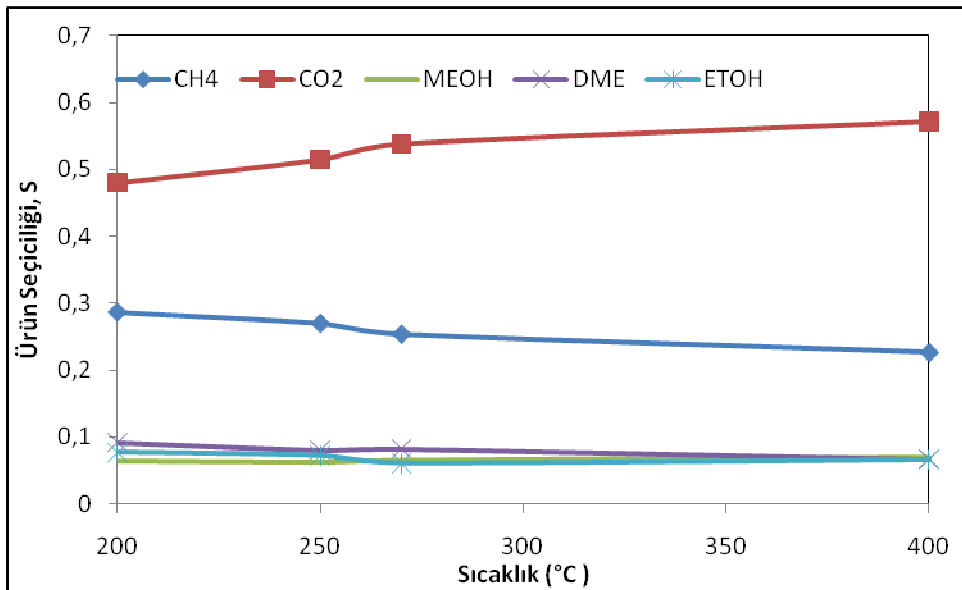
Zr-1 katalizörünün aktivite testleri sonucunda hiç karbon monoksit dönüşümü elde edilememiştir. Bu katalizörün karakterizasyon sonuçları Zr-2 katalizörü ile karşılaştırıldığında aradaki tek farkın yapıya giren az miktardaki çinko metali olduğu görülmektedir. Zr-1 katalizöründe yapıya hiç çinko metali tutunmazken, Zr-2 katalizöründe az miktarda çinko metalinin yapıya girmiş olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar yapıdaki çinko metalinin, metanol oluşumu reaksiyonu için ana metal olan bakırın yapıda dağılımı açısından olumlu bir etkisi olduğunu kanıtlayacak niteliktedir.

Zr-3 katalizörü ile elde edilen karbon monoksit dönüşüm değeri (%40), Zr-2 katalizörü dönüşüm değeri (%7) ile karşılaştırıldığında sentez çözeltilisinin son pH değerinin katalizör aktivitesi üzerindeki olumlu etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Daha önce belirtildiği gibi Bronsted asit siteleri metanol dehidrasyon reaksiyonunda önemli rol oynamaktadır. Ancak Zr-3 katalizörüne ait piridin adsorplanış DRIFTS analiz sonuçları incelendiğinde Zr-3 katalizöründe Bronsted asit sitelerin çok düşük şiddette olduğu gözlemlenmiştir. Bu da ürün dağılımını etkileyebilecek bir husustur.

Zr-2 ve Zr-3 katalizörlerine ait ürün seçiciliği sonuçları Şekil 88 ve Şekil 89'da sunulmuştur. DME ürün seçiciliği Zr-2 katalizörü için %13 ve Zr-3 katalizörü için %8 olarak bulunmuştur. Zr-3 katalizörü CO dönüşümü açısından çok daha aktif olmakla birlikte DME seçiciliği düşüktür. Bu da Bronsted Asit merkezlerinin yeterince güçlü olmamasından kaynaklanmaktadır. Her iki katalizörde de metanol ve etanol oluşumu gözlemlenmiştir. Metanol ile birlikte etanolün de oluşması ilginç bir sonuç olarak değerlendirilmiştir. Ürün seçiciliği grafikleri her iki katalizörde metanın (CH₄), karbon dioksit (CO₂) ile birlikte oluşumunu göstermektedir. Bu sonuç, ters kuru reformlama reaksiyonunun da bu sistemde yan reaksiyon olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Ancak, CO₂ seçiciliğinin metandan yüksek olması, CO₂'in sadece bu reaksiyondan değil, su-gazı dönüşüm reaksiyonu, DME sentezi reaksiyonu veya katalizör yüzeyindeki kok oluşumu reaksiyonlarından da meydana gelmiş olabileceğini göstermektedir. Bu ürünlerin oluşumu için reaksiyon sisteminde gerçekleştiği düşünülen reaksiyonlar aşağıda listelenmiştir.



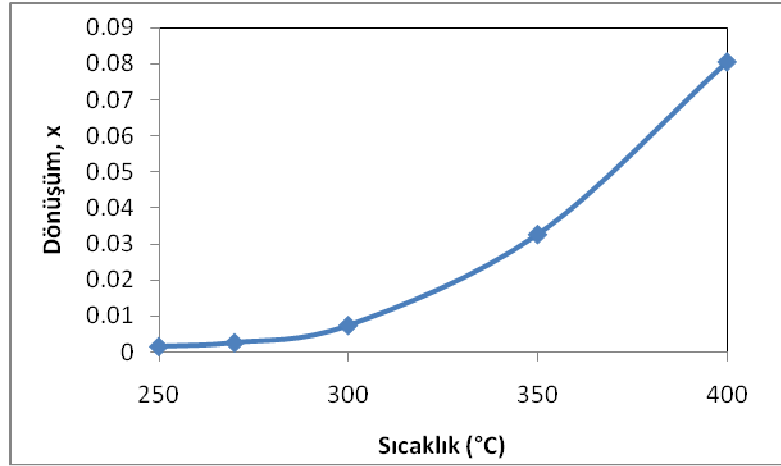
Şekil 88. Zr-2 katalizörüne ait ürün seçiciliği grafiği (Karışım-1).



Şekil 89. Zr-3 katalizörüne ait ürün seçiciliği grafiği (Karışım-1).

6.2.2. CuO-ZnO-(Al₂O₃/ SiO₂) Katalizörünün (IMP-1) ile Aktivite Test Sonuçları

Mezogözenekli alüminyum-silikat (Al₂O₃/ SiO₂) yapısının üzerine emdirme yöntemi ile bakır ve çinko metallerinin eklenerek IMP-1 katalizörünün sentezlenmiştir. Bu katalizörle hem Karışım-1 hem de Karışım-2 gaz karışımlarıyla deneyler yürütülmüştür. Karışım-1 (%50 H₂ + %50 CO) ile yürütülen deneylerde elde edilen CO dönüşüm değerleri Şekil 90'da verilmiştir.

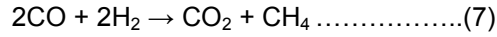


Şekil 90. IMP-1 Katalizörüne ait CO dönüşüm eğrisi (Karışım-1).

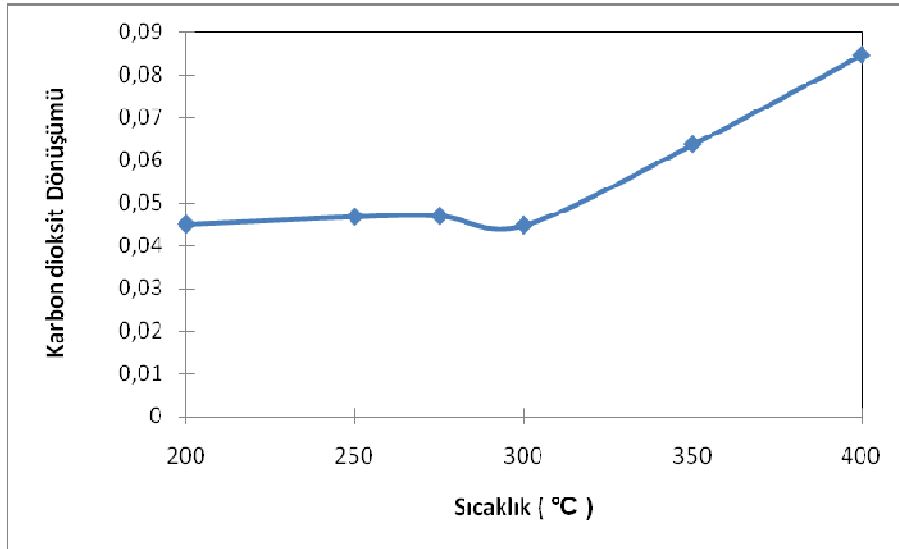
CO dönüşüm sonuçlarına bakıldığında 200°C'de hiç karbon monoksit dönüşümü elde edilmemiştir. IMP1 katalizörü 250-400°C arası aktivite göstermiştir ve karbon monoksit dönüşümü artan sıcaklık değeri ile doğru orantılı olarak artmıştır. Karbon monoksit dönüşümü 400°C'de yaklaşık %8 olarak bulunmuştur. Bu sonuç bu katalizörün de beklediğimiz aktiviteye sahip olmadığını göstermektedir. Katalizörün yüksek sıcaklıklarda aktivite göstermesi metanol ve DME üretimi açısından olumsuz bir durumdur. Yüksek sıcaklıklarda (300°C üzerinde) termodinamik sınırlamalar metanol oluşumunda oldukça önem kazanmaktadır.

Reaktör besleme hattında bir miktar CO₂ olmasının sonuçları ne şekilde etkilediğini görmek amacıyla bu katalizörle Karışım-2 ile de aynı şartlarda deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar CO₂'nin de reaktan olarak kullanıldığını göstermektedir. Şekil 91'de CO₂ dönüşüm değerleri verilmektedir. Görüldüğü gibi 200-300°C aralığında CO₂ dönüşümü %4.5 mertebesinde, 400°C'da bu %8 mertebesine kadar çıkmaktadır. 300°C altında reaksiyona giren CO₂'nin büyük ölçüde ters su gazı reaksiyonu ile (Reaksiyon 11) CO'ya dönüştüğü görülmüştür. Şekil 92'da görüldüğü gibi bu sıcaklık aralığında CO dönüşümü eksi değerlerdedir. Bu sonuç CO'nun bu sıcaklıklarda ürünlere dönüşmek yerine CO₂'den oluşmasının bir sonucudur.

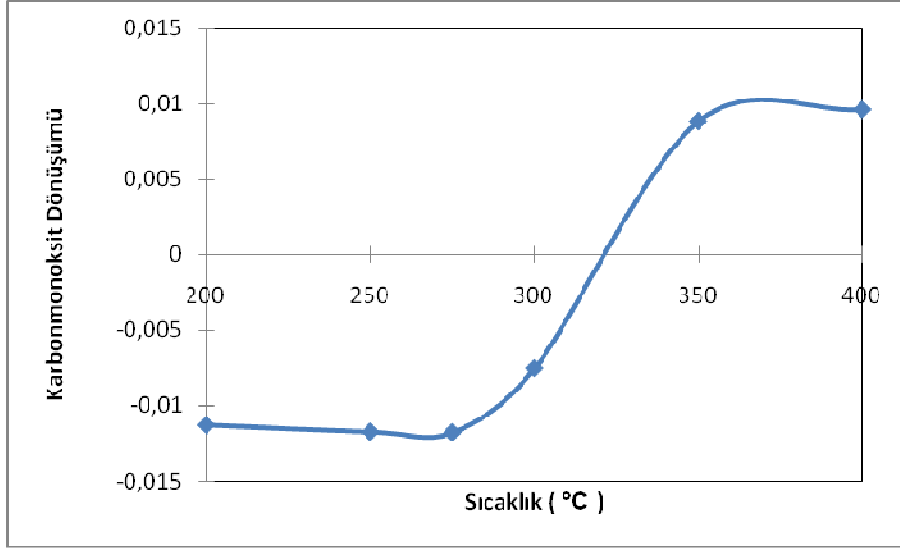
Şekil 93'de bu katalizör ile Karışım-1 kullanılarak elde edilen ürün seçiciliği grafiği verilmektedir. IMP-1 katalizörüne ait ürün seçiciliği sonuçları incelendiğinde, etanolün yanı sıra metan ve karbon dioksit oluşumu gözlemlenmiştir. DME oluşumunun gözlemlenmemiş olmasının, bu katalizörün düşük Bronsted asit sitelerine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca bu katalizörde %30 civarında formik asit oluşumu da gözlemlenmiştir. 350°C'den yüksek sıcaklıklarda %30 üzerinde etanol oluşumu gözlenmiş olup bu sonuç bu katalizörün sentez gazından etanol sentezi için umut verici olduğunu göstermektedir. Yüksek miktarda CO₂ ve CH₄ oluşumu, ters kuru reformlama reaksiyonu olarak da tanımlanabilecek olan



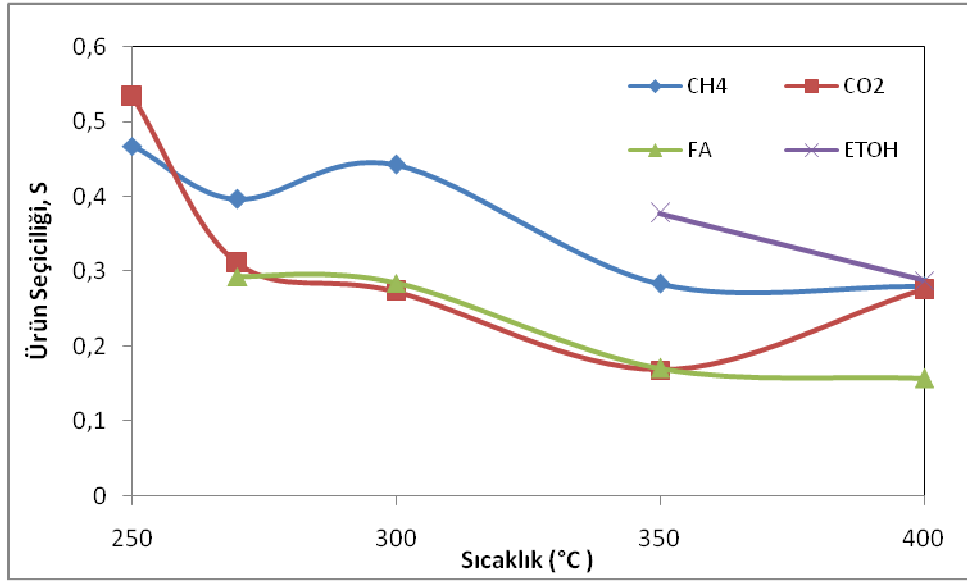
reaksiyonunun bu katalizör varlığında gerçekleştiğini göstermektedir. Metan ve karbon dioksit oluşumu ters kuru reformlama reaksiyonunun oluşumunu göstermektedir. Bununla beraber metan seçiciliğinden daha düşük olan karbon dioksit seçiciliği, üretilen karbon dioksit gazının muhtemelen ters su gazı dönüşüm reaksiyonunda kullanıldığını göstermektedir. Kuru reformlama reaksiyonu geri dönüşümlü bir reaksiyondur ve metanın reformlanması 600°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Karışım-2 ile yürütülen deneylerdeki ürün dağılımları da büyük bir farklılık göstermemiştir. Ancak bu durumda az miktarda DME oluşumu gözlenmiştir. Bu sonuçlar oldukça ilginç olmakla birlikte bu katalizör DME sentezinde yeterince aktivite göstermemiştir. Projemizin esas amacının DME sentezi olduğu dikkate alınarak bu katalizörle yürütülen çalışmalar daha ileri aşamalara götürülmemiştir.



Şekil 91. IMP-1 katalizörü ile Karışım-2 kullanılarak elde edilen CO₂ dönüşüm değerleri.



Şekil 92. IMP-1 katalizörü ile Karışım-2 kullanılarak elde edilen CO dönüşüm değerleri.

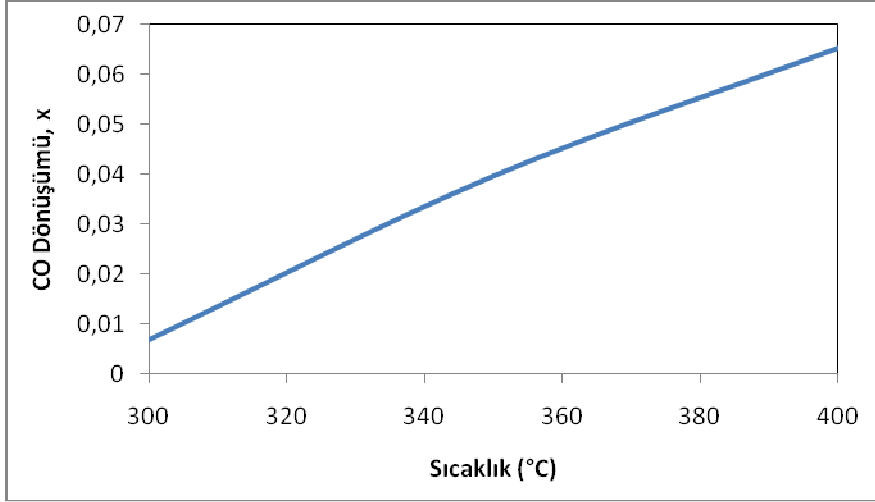


Şekil 93. IMP1 katalizörüne ait ürün seçiciliği grafiği (Karışım-1 ile).

6.2.3. Na₂CO₃ Takviyeli Mezogözenekli CuO-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ Yapısında Katalizörler (HS3 ve HS4) ile Karışım-1 Kullanılarak Elde Edilen Test Sonuçları.

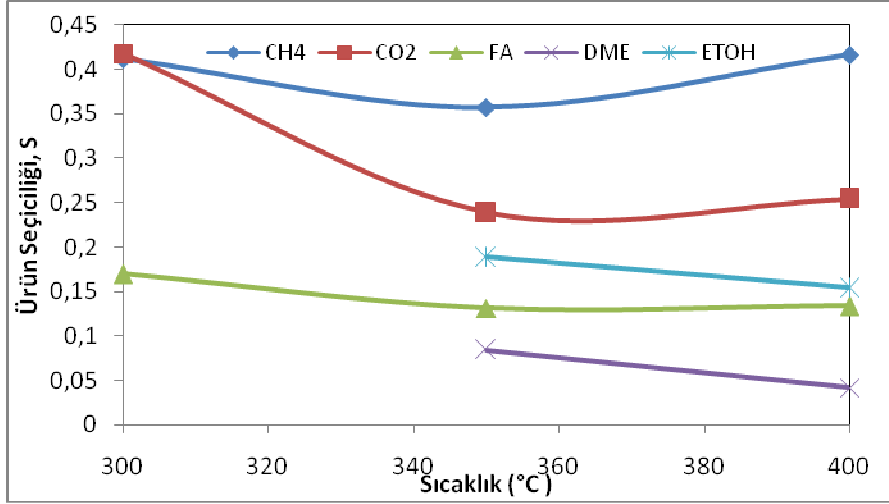
Sentezlenen HS serisi katalizörler sentez gazından DME üretiminde başarılı sonuç vermemişlerdir. Bunun en önemli sebebi katalizörlerin Bronsted asit merkezlerinin zayıf olmasıdır. Örnek olarak HS4 katalizörüne ait Karışım-1 ile elde edilmiş aktivite test sonuçları Şekil 94 ve 95'de

verilmiştir. HS4 katalizörü 300-400°C arasındaki sıcaklık değerlerinde aktivite göstermiştir. Bu katalizöre ait aktivite testinde 400°C da yaklaşık %7 karbon monoksit dönüşümü elde edilmiştir.



Şekil 94. HS4 katalizörüne ait CO dönüşüm eğrisi grafiği.

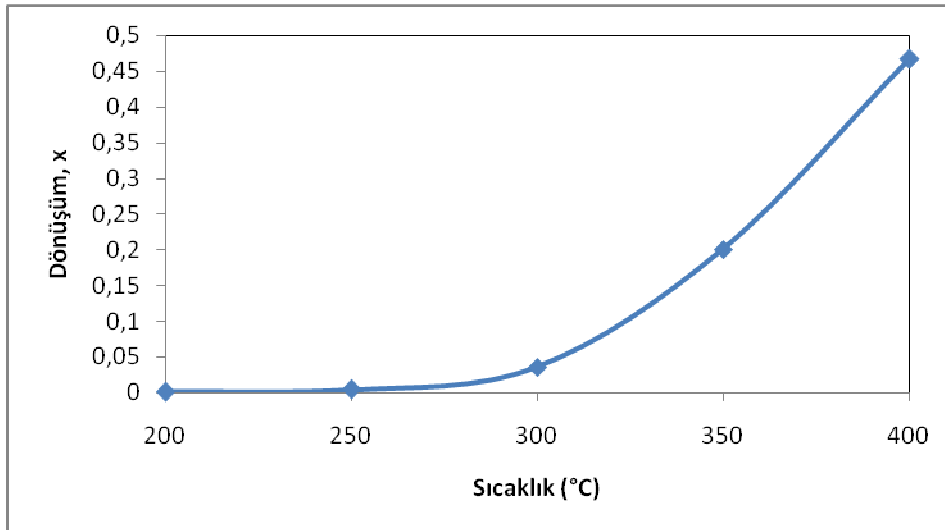
Bu katalizöre ait Karışım-1 gazı ile elde edilen ürün seçiciliği grafiği Şekil 95'de sunulmaktadır. DME ve etanol oluşumu 350°C sıcaklık değerinden sonra başlamıştır ve bu ürünlerin seçicilik değerleri sırasıyla %8 ve %18 olarak hesaplanmıştır. Karbon dioksit ve metan gazlarına ait benzer ürün seçiciliği eğrileri bu iki gazın ters kuru reformlama reaksiyonu sonucunda oluştuğunu göstermektedir. Ancak metan gazı seçiciliğinin karbon dioksit gazından daha yüksek miktarda oluşu, muhtemelen üretilen karbon dioksit gazının bir miktarının ters su gazı reaksiyonunda harcandığını göstermektedir. Dönüşüm oranı ve DME seçicilik değerlerinin düşüklüğü nedeniyle bu katalizörle daha kapsamlı çalışmalar yapılmamıştır. Proje kapsamında sentezlenen diğer HS serisi katalizörler de DME sentezinde beklenen verimi vermemişlerdir.



Şekil 95. HS4 katalizörüne ait ürün seçiciliği grafiği (Karışım_1)

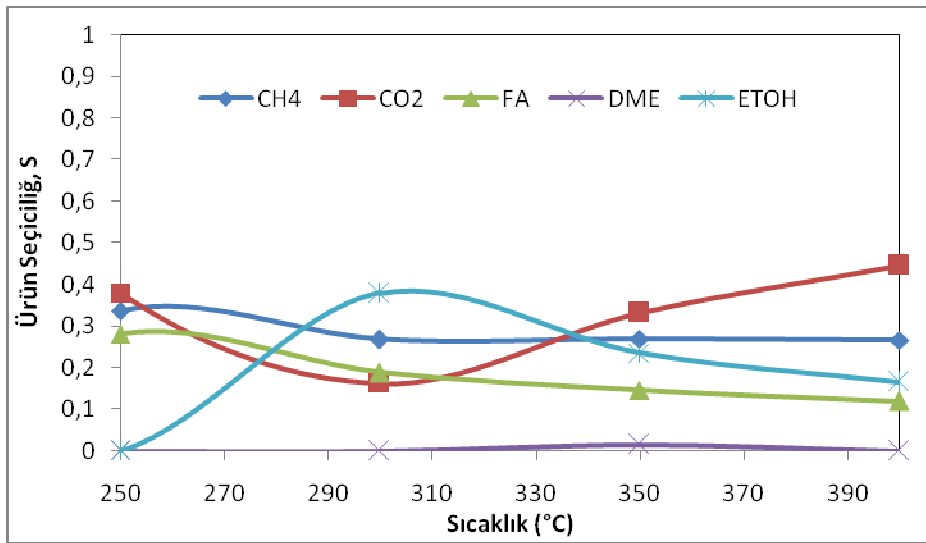
6.2.4. CuO-ZnO-ZrO₂@STA-SiO₂ Yapısında Katalizör (IMP-4) ile Aktivite Test Sonuçları

Raporumuzun bu kısmında IMP4 katalizörüne ait aktivite test sonuçlarına yer verilmektedir. Şekil 96'da IMP4 katalizörüne ait karbon monoksit dönüşüm eğrisi grafiği sunulmaktadır. IMP4 katalizörü 300°C'den yüksek sıcaklıklarda aktivite göstermiştir ve 400°C'de karbon monoksit dönüşümü yaklaşık %47 olarak hesaplanmıştır. Bu katalizörün de yüksek sıcaklıkta aktivite göstermesi, metanol ve dolayısıyla DME oluşumunda termodinamik sınırlamaları gündeme getirmektedir.



Şekil 96. IMP4 katalizörüne ait CO dönüşüm eğrisi grafiği.

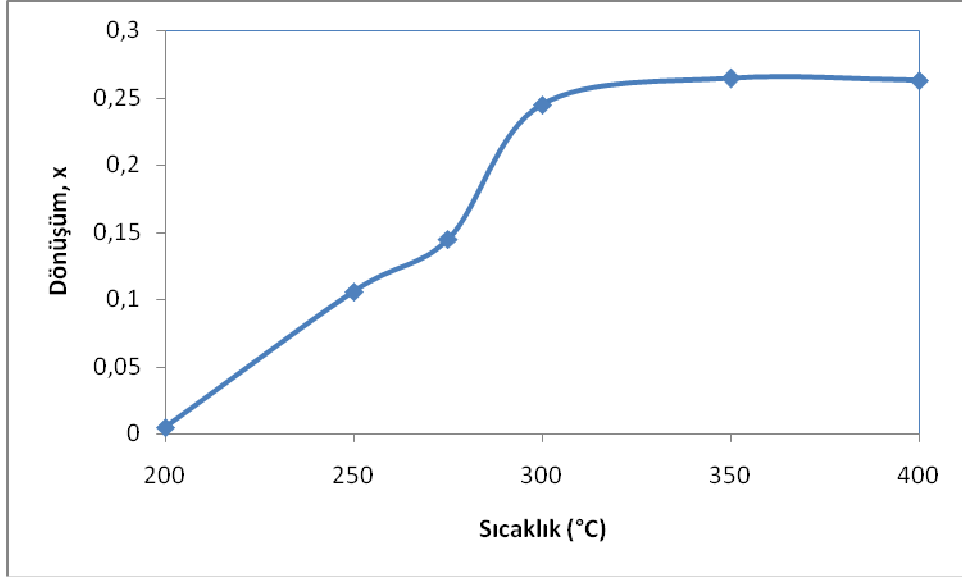
Şekil 97’de IMP4 katalizörüne ait ürün seçiciliği grafiği sunulmaktadır. Bu katalizör ile %40’a yakın etanol seçiciliği elde edilmiştir. Bu bakımdan oldukça ilginç bir katalizördür. Sentez gazından etanol üretiminde yüksek potansiyel taşımaktadır. Diğer taraftan katalizörün yüksek sıcaklıklarda aktivite göstermesi metanol sentezinde termodinamik sınırlamaları gündeme getirmektedir. Sonuç olarak DME oluşumu da çok düşük bulunmuştur. İki fonksiyonlu katalizörlerin doğrudan sentez gazından DME sentezi reaksiyonunda başarılı olabilmesi için öncelikle metanolün sentezlenmesi ve eş zamanlı olarak sentezlenen metanolün katalizör üzerinde dimetil etere dönüşmesi gerekmektedir. Bu katalizör ile denge sınırlaması nedeniyle çok az metanol üretildiği ve buna bağlı olarak DME seçiciliğinin büyük ölçüde bir düşüş gösterdiği düşünülmektedir.



Şekil 97. IMP4 katalizörüne ait ürün seçiciliği grafiği (Karışım-1).

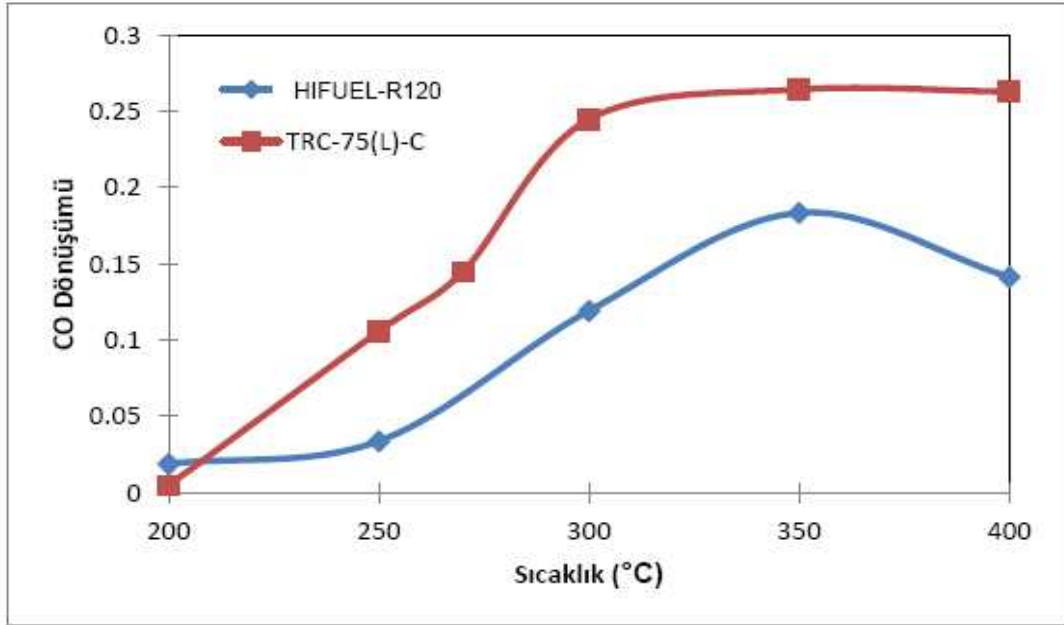
6.2.5. Fiziksel Karıştırma Yöntemi ile hazırlanan İki Fonksiyonlu TRC75(L)-C Katalizör Karışımının Doğrudan DME Sentez Aktivitesi

Eşmolar CO ve hidrojen gazları karışımı ile (Karışım-1) 50 bar basınçta, hazırlamış olduğumuz TRC75(L)-C katalizör karışımı ve Cu-Zn-Al esaslı ticari HIFUEL-R120 katalizörü ile aktivite test çalışmaları yürütülmüştür. Daha önceki bölümlerde tartışılmış olduğu gibi TRC75(L)-C katalizör karışımı %50 TRC-75(L) katı asit katalizörü ile %50 Cu-Zn-Al esaslı ticari HIFUEL-R120 katalizöründen oluşmaktadır. Şekil 98’de TRC-75(L)-C katalizör karışımı ile ve Karışım-1 gaz karışımı ile (% 50 CO+% 50 H₂) elde edilen CO dönüşüm değerleri verilmiştir.



Şekil 98. TRC75(L)-C katalizör karışımına ait CO dönüşüm eğrisi (Karışım-1).

Şekil 98'de görüldüğü gibi bu hibrit katalizör karışımı ile CO dönüşümü 200°C üzerinde başlamakta ve 300°C da maksimuma ulaşmaktadır. Bu katalizör karışımı ile elde edilen CO dönüşüm değerleri ile sadece HIFUEL-R120 metanol reformlama katalizörü ile elde edilen CO dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması Şekil 99'da verilmiştir.

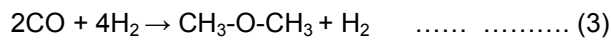
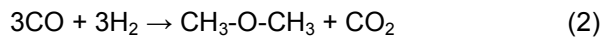


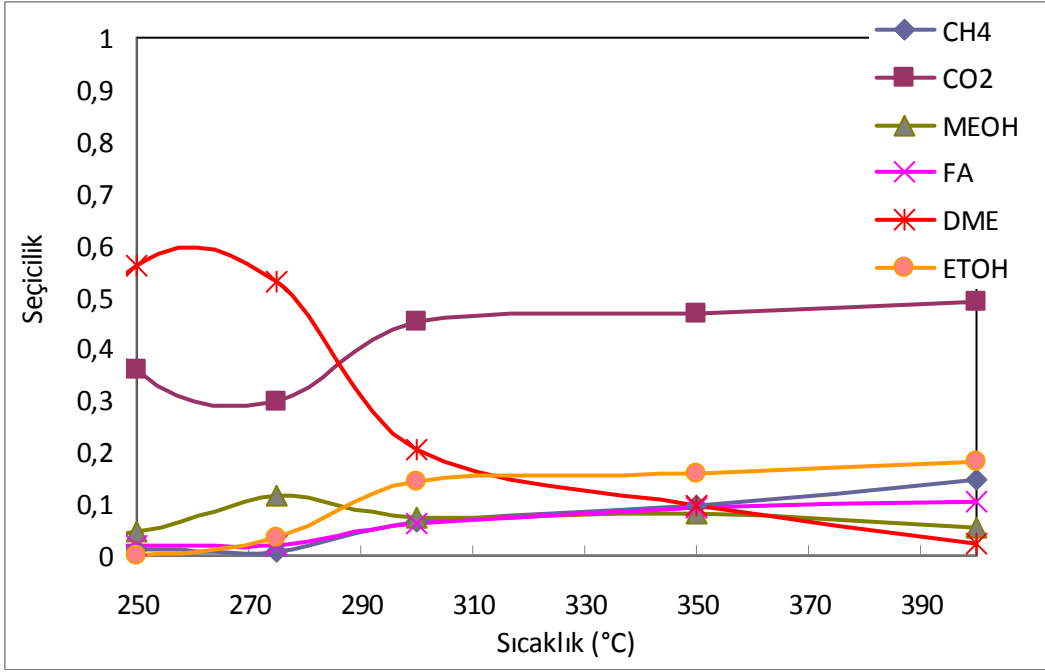
Şekil 99. TRC(75(L)-C katalizör karışımı ve HIFUEL-R120 katalizörü için CO dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması.

Şekil 99'da görüldüğü gibi TRC75(L)-C katalizör karışımıyla elde edilen CO dönüşüm değerleri HIFUEL-R120 metanol reformlama katalizörü ile elde edilen CO dönüşüm değerlerinden oldukça yüksektir. Bu durum Şekil 99'da açıkça görülmektedir. Örneğin 300°C'da HIFUEL-R-120 ile elde edilen CO dönüşümü %15 dolayında iken TRC75(L)-C karışımıyla dönüşüm değeri % 25'e ulaşmıştır. Bu sonucun en önemli nedeni HIFUEL-R120 katalizörü etkinliği ile oluşan metanolün reaktörde aynı noktada bulunan TRC-75(L) katalizörü etkinliği ile DME'ye dönüşmesi ve bu suretle metanol oluşum reaksiyonu denge sınırlamalarından uzaklaşılmasıdır. Beklenildiği gibi sadece HIFUEL-R120 katalizörü kullanıldığında, 200-300°C aralığında esas ürün metanoldür. Sıcaklık arttıkça denge sınırlamaları nedeniyle metanol oluşumu azalmaktadır. Bu da 350°C üzerinde CO dönüşümünde bir düşüşe neden olmaktadır. TRC-75(L)-C katalizör karışımı ile ise böyle bir düşüş gözlenmemiştir. HIFUEL-R120 katalizörü ile yapılan ön deneylerde DME oluşumu oldukça az olarak gözlenmiştir. Bu da katalizörün Bronsted asit merkezlerinin zayıf olmasından kaynaklanmaktadır. Bronsted asit merkezlerini güçlendirmek amacıyla HIFUEL-R-120 katalizörü ile TRC-75(L) katalizörünün karıştırılmasıyla hazırlanan TRC75(L)-C katalizör karışımıyla yürütülen deneylerde elde edilen ürün dağılımları Şekil 100'de verilmiştir.

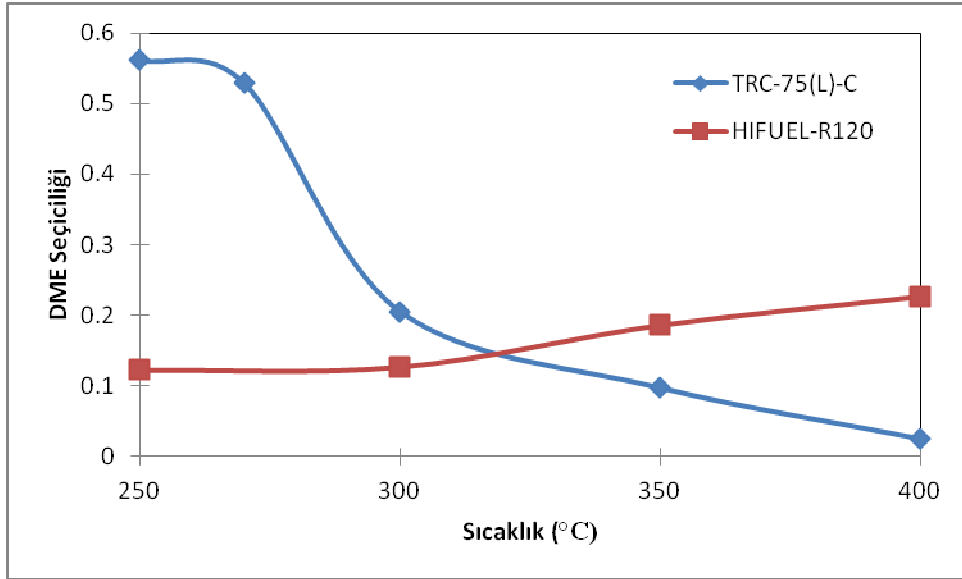
Şekil 100'den görüldüğü gibi 250°C da TRC75(L)-C katalizör karışımıyla DME seçiciliği %60 mertebesine ulaşmıştır. Bu sıcaklıkta HIFUEL-R120 katalizörü ile esas ürün metanol olup, karışım katalizörü içindeki TRC-75(L)'nin oluşan metanolü DME'ye dönüştürdüğü anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar doğrudan DME sentezi için oldukça ümit verici olarak değerlendirilmiştir. TRC-75(L)-C katalizör karışımıyla yüksek sıcaklıklarda DME oluşumu azalmış, buna karşın etanol oluşumu gözlenmiştir (Şekil 100). Bu şekilde görüldüğü gibi özellikle 300°C altında bir miktar metanol oluşumu, yüksek sıcaklıklarda ise metan ve formaldehit oluşumu gözlenmiştir. Metan oluşumu, CO ve H₂'nin reaksiyonu sonucunda ters kuru reformlama reaksiyonunun özellikle 250°C üzerinde ürün dağılımına katkı yaptığını göstermektedir.

Şekil 101'de bu projede geliştirilmiş olan TRC-75(L)-C katalizör karışımı ile HIFUEL-R120 katalizörünün DME seçiciliklerinin karşılaştırılması görülmektedir. Görüldüğü gibi 250°C da HIFUEL-R120 ile %10 mertebesinde olan DME seçiciliği TRC-75(L)-C ile %60 mertebesine yaklaşmıştır. TRC-75(L)-C katalizörü ile bu sıcaklıkta ikinci en yüksek seçiciliğe sahip ürün CO₂ olup seçiciliği %30'un üzerindedir. Ürün dağılımı içinde %10'un biraz üzerinde metanol gözlenmiştir. Bu sonuçlar projemiz kapsamında geliştirilen TRC75(L)-C katalizör karışımının sentez gazından DME üretiminde çok başarılı olduğunu göstermiştir. Sentez gazından DME üretimi aşağıdaki iki reaksiyonla oluşabilmektedir:





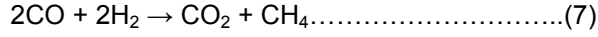
Şekil 100. TRC75(L)-C katalizör karışımı ile elde edilen ürün seçiciliği grafiği (Karışım-1).



Şekil 101. TRC-75(L)-C katalizör karışımı ve HIFUEL-R120 ile elde edilen DME seçicilik değerlerinin karşılaştırılması (Karışım 1: % 50 CO + % 50 H₂)

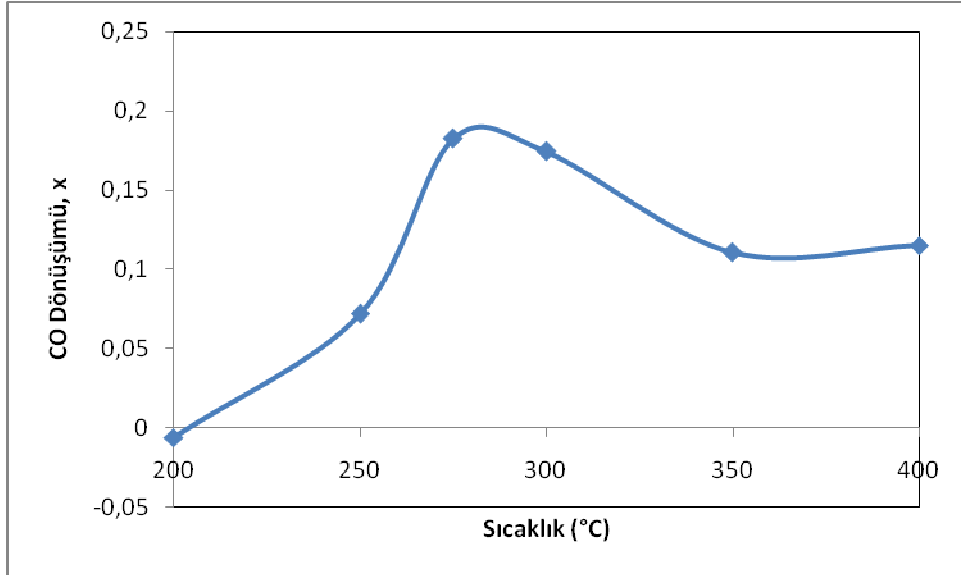
Elde ettiğimiz sonuçlar 250-275°C aralığında bu reaksiyonlardan her ikisinin de oluştuğunu göstermektedir. Reaksiyon 2'ye göre DME ve CO₂ seçiciliklerinin eşit ve %50 olmaları beklenir. Reaksiyon 3'e göre ise DME seçiciliğinin %100 olması gerekir. Bu sıcaklık aralığında elde

edilen DME ve CO₂ seçicikleri %60 ve %35 dolayında olup her iki reaksiyonun da önemli olduğuna işaret etmektedir. Bu sıcaklık aralığında bir miktar metanol oluşması seçicilik değerlerini düşürmektedir. Bu metanolün de DME'ye dönüşmesini sağlamak amacıyla katalizör karışımının asitliğini artırmak düşünülebilir. Sıcaklığın 300°C ve üzerinde olması durumunda DME seçiciliği düşmekte ancak CO₂, CH₄ ve etanol seçicilikleri artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ters kuru reformlama reaksiyonuyla CH₄ ve CO₂ oluştuğu düşünülmektedir.



Bu sonuçlar değerlendirilerek, aktivite testlerinin içinde CO₂ olan ikinci bir gaz karışımı ile tekrarlanmasına ve CO₂'nin ürün dağılımına etkisinin etüd edilmesine karar verilmiştir. Bu amaçla Karışım-2 olarak isimlendirilen ve % 50 H₂ + % 40 CO + % 10 CO₂ kompozisyonunda olan bir gaz karışımı hazırlanmış ve bazı deneyler bu karışımla tekrarlanmıştır.

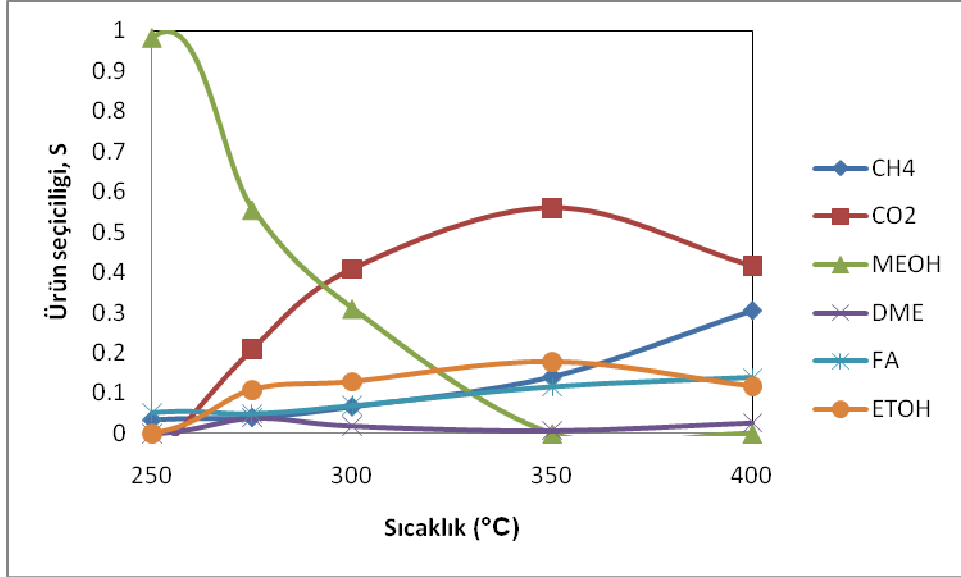
İki fonksiyonlu TRC-75(L)-C katalizörü ile Karışım-2 olarak isimlendirilen gaz karışımı ile elde edilen CO dönüşüm değerleri Şekil 102'de verilmiştir. Bu deneylerde CO₂'nin de reaktan olarak ürünlere dönüşüp dönüşmediğini anlayabilmek için CO ve CO₂ dönüşümleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Yapılan bu analiz sonucuna göre CO₂'nin sadece 200°C'da reaktan olarak devreye girmekte olduğu ve %5 oranında ürünlere dönüştüğü bulunmuştur. Bu sıcaklıkta, CO₂ metanol oluşumunda olumlu bir faktör olarak görünmektedir. Diğer taraftan daha yüksek sıcaklıklarda ürün içindeki CO₂'nin mol kesrinin arttığı, yani karbon dioksitin ürün olarak oluştuğu tespit edilmiştir.



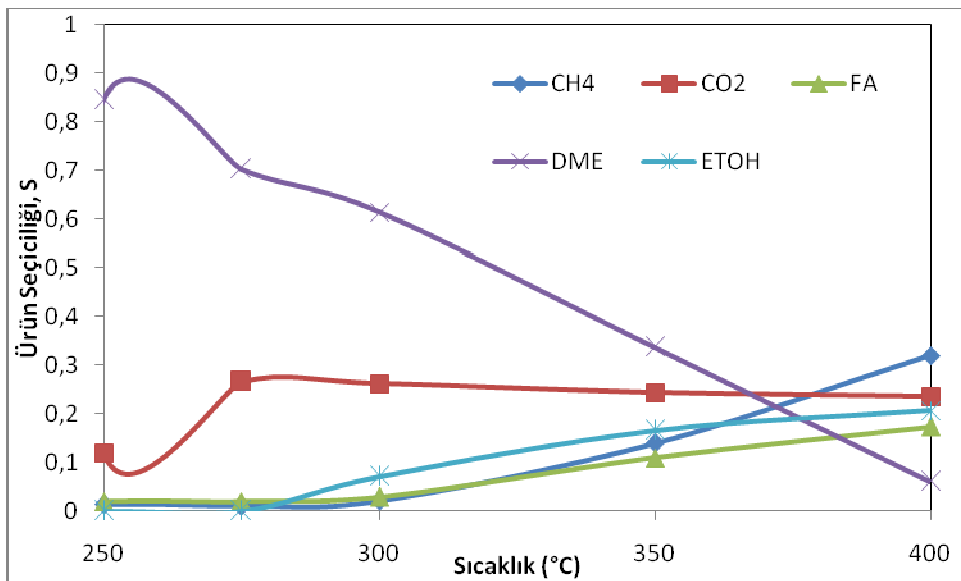
Şekil 102. TRC75(L)-C Katalizörüne ait CO dönüşüm eğrisi (Karışım-2).

Şekil 102'de görüldüğü gibi en yüksek CO dönüşümü 275°C dolayında elde edilmiştir. 250-275°C aralığı metanol oluşumunda termodinamik açıdan tercih edilen aralıktır. Sıcaklığın daha yüksek değerlere çıkmasının metanol ve dolayısıyla DME oluşumunu olumsuz etkilemesi beklenir.

Karışım-2 olarak adlandırılan ve içinde %10 CO₂ bulunan gaz karışımı ile yürütülen deneylerde HIFUEL-R120 metanol reformlama katalizörü ve iki fonksiyonlu TRC-75(L)-C katalizör karışımı ile yürütülen deneylerde elde edilen ürün dağılımları sırasıyla Şekil 103 ve Şekil 104'te verilmiştir.

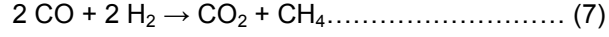
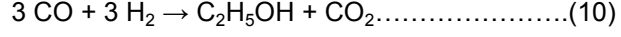


Şekil 103. HIFUEL-R120 katalizörüne ait ürün seçiciliği grafiği (CO dönüşümüne göre) (Karışım-2).

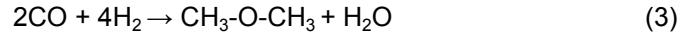


Şekil 104. TRC75(L)-C katalizörüne ait ürün seçiciliği grafiği (CO dönüşümüne göre) (Karışım-2).

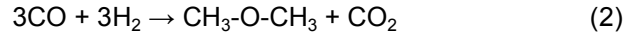
Şekil 103'den görüldüğü gibi HIFUEL-R120 katalizörü ile 250-275°C aralığında esas ürün metanoldür. Daha yüksek sıcaklıklarda ise etanol ve metanın yanı sıra önemli miktarda CO₂ oluşumu aşağıdaki reaksiyonları gündeme getirmektedir:



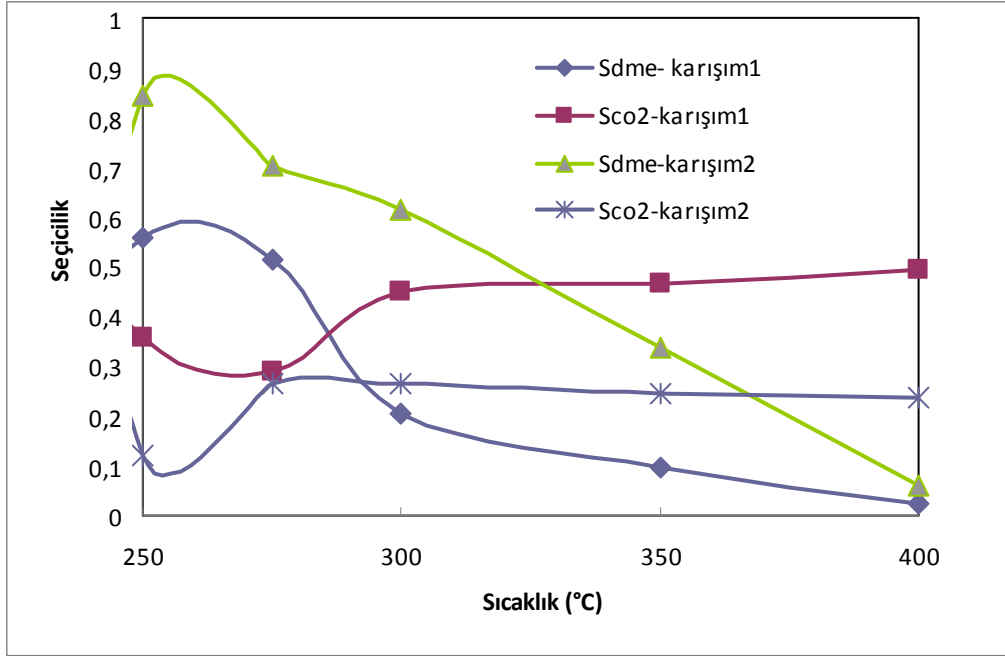
HIFUEL-R120 ile TRC-75(L) katalizörlerinin karışımı ile elde edilmiş olan iki fonksiyonlu TRC-75(L)-C katalizörü ile elde edilen ürün dağılımları (Şekil 104), özellikle 300°C altında esas ürünün DME olduğunu göstermiştir. Bu sonuç HIFUEL-R120 etkisiyle oluşan metanolün aynı noktada bulunan TRC-75(L) üzerinde DME'ye dönüştüğünü açıkça göstermektedir. Şekil 104'den görüldüğü gibi 250°C'da %85 dolayında olan DME seçiciliği sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır. Buna paralel olarak 250-275°C aralığında CO₂ seçiciliği artmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise metan, etanol ve formik asit oluşumu da gözlenmiştir. Bu sonuçlar, Karışım-2 olarak adlandırılan gaz karışımı ile 250°C'da DME oluşumunun büyük ölçüde aşağıdaki reaksiyon sonucunda gerçekleştiğini göstermektedir.



Sıcaklığın 275°C mertebesine artmasıyla DME seçiciliğinde gözlenen düşüş ve CO₂ seçiciliğinde gözlenen artış, DME oluşumunda aşağıdaki reaksiyonun da önem kazandığını göstermektedir.



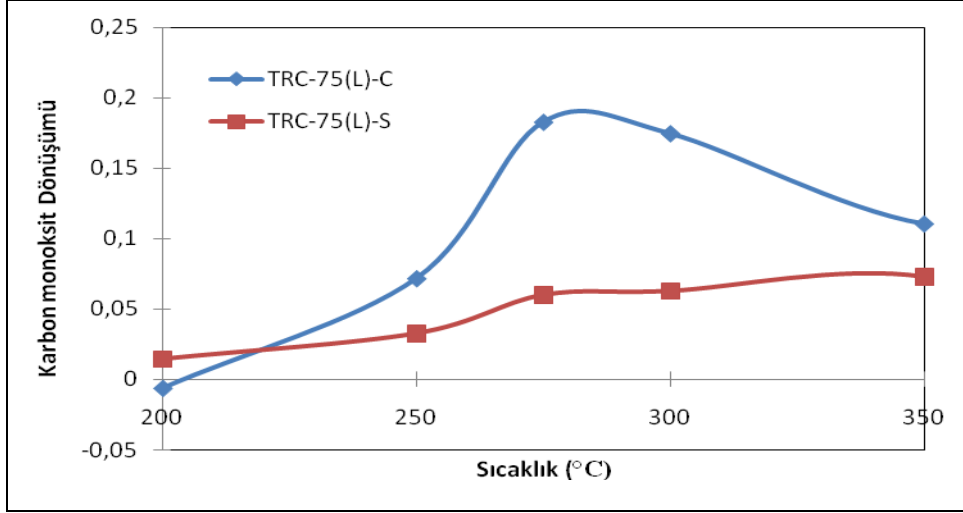
Karışım-1 ve Karışım-2 olarak isimlendirilen iki gaz karışımıyla elde edilen ürün dağılımlarının mukayesesi DME oluşumunda bu iki reaksiyonun katkılarını açıkça ortaya koymuştur. Şekil 105'den görüldüğü gibi içinde CO₂ bulunmayan gaz karışımıyla elde edilen DME seçiciliği %10 CO₂ bulunduran Karışım-2 gaz karışımıyla elde edilen DME seçiciliğinden düşüktür. CO₂ seçicilikleri için ise tam tersi bir durum söz konusudur. Bu sonuçlar Karışım-1 ile yürütülen deneylerde Reaksiyon (2) ile DME üretiminin daha etkin olduğunu, sisteme CO₂ eklenmesiyle DME üretiminde Reaksiyon (1)'in çok daha fazla önem kazandığını göstermektedir. Sistemde yüksek miktarda CO₂ olmasının Reaksiyon (2)'nin oluşumunu olumsuz etkilemesi beklenen bir sonuçtur. 250-275°C aralığında Karışım-1 ve Karışım-2 ile TRC-75(L)-C kullanılarak elde edilen CO dönüşüm değerleri aynı mertebededir. Hatta 275°C'da Karışım-2 ile elde edilen CO dönüşümü bir miktar daha yüksektir. Bu sıcaklık aralığında DME seçicilik değerlerinin de Karışım-2 ile daha yüksek olduğu değerlendirildiğinde reaktan gaz karışımı içine CO₂ eklenmesinin DME verimi açısından olumlu etki yaptığı söylenebilir.



Şekil 105. TRC-75(L)-C ile Karışım-1 ve Karışım-2 için DME ve CO₂ seçiciliklerinin karşılaştırılması.

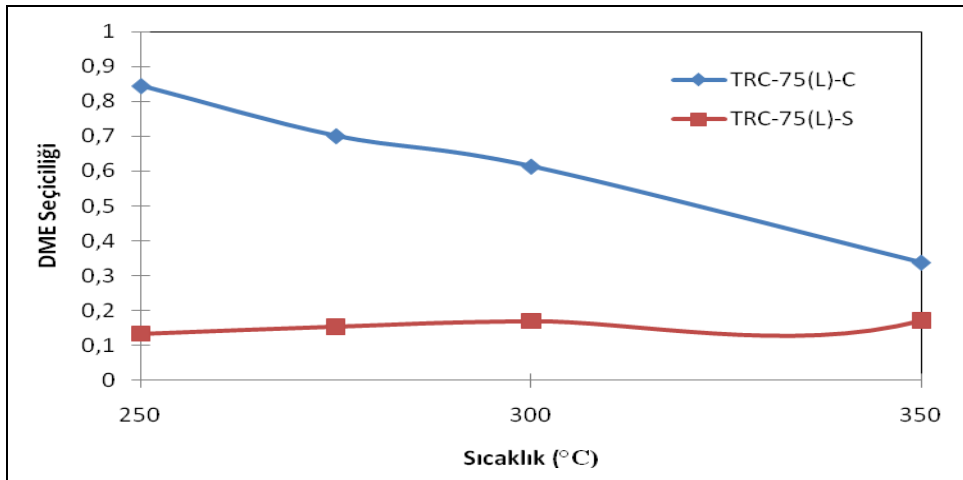
6.2.6 TRC-75(L) ve Cu-Zn-Al Esaslı Katalizörlerin Karışım ve Seri Olarak Yüklendiği Reaktörlerin DME Sentezindeki Performanslarının Karşılaştırılması.

TRC-75(L) ile Cu-Zn-Al esaslı HIFUEL-R120 katalizörünün fiziksel karışımı ile elde edilen doğrudan DME sentezi sonuçları bir önceki bölümde etraflıca tartışılmıştır. Bu karışım ile yürütülen deneylerde Cu-Zn-Al esaslı katalizör etkinliği ile üretilen metanolün aynı noktada bulunan TRC-75(L) üzerinde DME'ye dönüşmesi hem CO dönüşümünü hem de DME seçiciliğini önemli ölçüde artırmaktadır. Bu konuya daha kesin açıklık getirmek için Karışım-2 gaz karışımıyla HIFUEL-R120 ve TRC-75(L) katalizörlerinin reaktöre ardışık olarak seri şeklinde yüklendiği bir sistemde deneyler tekrarlanmıştır. Bu sistem TRC-75(L)-S olarak isimlendirilmiştir. Şekil 106'da görüldüğü gibi katalizörlerin seri olarak yüklendiği sistemde elde edilen CO dönüşüm değerleri iki katalizörün karışım olarak yüklendiği sisteme göre çok daha düşüktür. Bu sonuç daha önce tartıştığımız yorumları desteklemektedir. Katalizör karışımıyla yürütülen deneylerde oluşan metanolün TRC-75(L) etkisiyle aynı noktada DME'ye dönüşmesi metanol oluşumundaki denge sınırlamalarının aşılmasına da yardımcı olmaktadır. Şekil 106'da, 200°C'da katalizörlerin karışık olarak yüklendiği durumda CO dönüşüm değerleri negatif değerlere ulaşmıştır. Bu sonuç 200°C'da reaktan gaz karışımı içinde bulunan CO₂'nin CO'ya dönüşmesinin bir sonucudur. Bu sıcaklıkta ters su gazı reaksiyonu sonucunda sisteme beslenen CO₂ kısmen CO'ya dönüşmekte bu da ürün içindeki CO yüzdesini artırmaktadır.



Şekil 106. TRC-75(L) ve HIFUEL-R120 katalizörlerinin karışım ve ardışık yüklendiği reaktörlerde CO dönüşümlerinin mukayesesi.

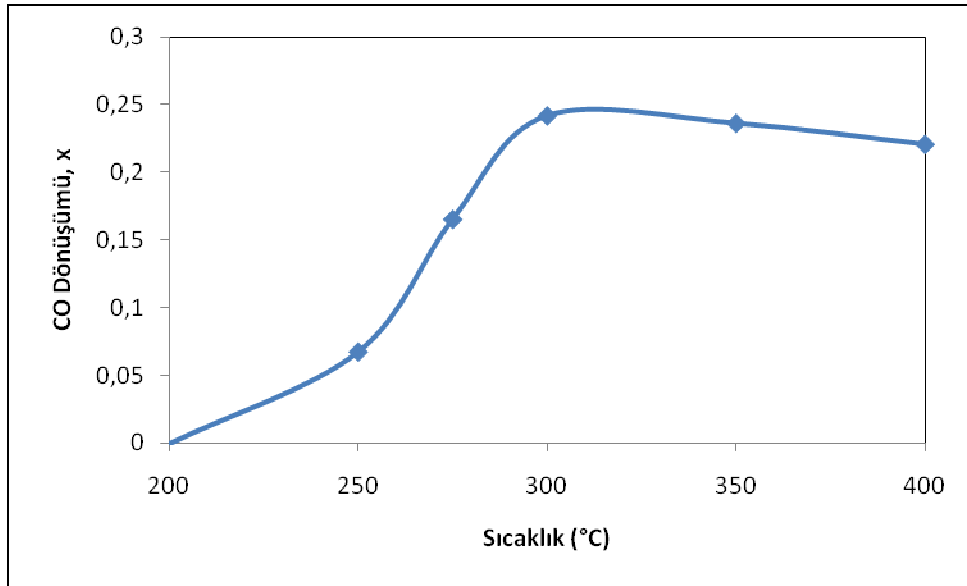
Katalizörlerin karışım halinde ve ardışık yüklendikleri durumdaki ürün dağılımlarının karşılaştırılması da, karışım durumunda elde edilen DME seçiciliğinin çok daha yüksek olduğunu göstermiştir (Şekil 107). TRC-75(L)-C ile 250°C da %85 mertebesinde olan DME seçiciliği TRC-75(L)-S ile %12 mertebesine düşmüştür. Bu sonuçlar uygulama açısından oldukça önemlidir. Sentez gazından başlayarak DME üretiminde metanol sentez ve metanol dehidrasyon reaktörlerinin seri olarak iki reaktör halinde işletilmesinin DME verimini önemli oranda düşürdüğü açıkça görülmektedir. Halbuki bu iki fonksiyonu taşıyan katalizörlerin karıştırılarak metanol sentez ve dehidrasyon reaksiyonlarını aynı reaktör içinde gerçekleştirmek DME verimini büyük ölçüde artırabilmektedir



Şekil 107. TRC-75(L) ve HIFUEL-R120 katalizörlerinin karışım ve ardışık yüklendiği reaktörlerde DME seçiciliklerinin mukayesesi.

6.2.7 Fiziksel Karıştırma Yöntemi ile Hazırlanan İki Fonksiyonlu HF-AL-C Katalizör Karışımının Doğrudan DME Sentez Aktivitesi

Sentez gazından doğrudan DME sentezi deneyleri ikinci bir katalizör karışımı ile de etüd edilmiştir. Bu amaçla HIFUEL-R120 metano reformlama katalizörü ile γ -aluminanın karışımlarıyla deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde kullanılan γ -alumina TOYO firmasından temin edilmiş olup bu raporda TOYO-2 olarak belirtilmiştir. Bu γ -alumina yaklaşık 3 mm çapında küresel yapıdadır. Ancak katalizör karışımı hazırlamak için öğütülmüş ve HIFUEL-R120 ile aynı boyuta (yaklaşık 0.2 mm) getirilmiştir. Bu deneylerde 0.1 g HIFUEL-R120 ve 0.1 g γ -alumina karıştırılarak reaktöre yüklenmiştir. Bu katalizör karışımı HF-AL-C olarak isimlendirilmiştir. Bu katalizör karışımı ile Karışım-2 gaz bileşeni ile (%40 CO, %10 CO₂, %50H₂) yürütülen deneylerde CO dönüşümü 200°C üzerinde başlamıştır (Şekil 108). 200°C'da CO dönüşümü sıfıra yakındır. CO dönüşümü sıcaklıkla artmakta ve 300°C'da maksimum değerine ulaşmaktadır.

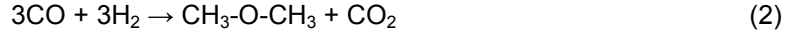


Şekil 108. HF-AL-C katalizör karışımı ile elde edilen CO dönüşüm değerleri.

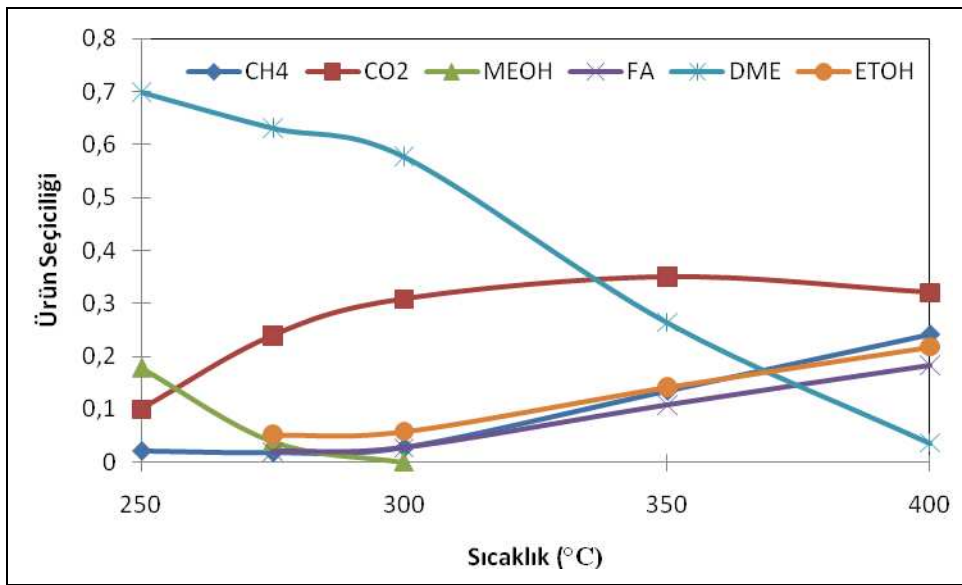
HF-AL-C katalizör karışımıyla elde edilen ürün dağılımları Şekil 109'da verilmiştir. Bu şekilde verilen ürün seçicilikleri reaksiyon sonucu dönüşen CO'ya göre tanımlanmışlardır. Şekilden de görüldüğü gibi 250°C'da %70 mertebesine ulaşan DME seçiciliği sıcaklığın artmasıyla düşüş göstermektedir. Sıcaklığın artması termodinamik sınırlamaları ve yan ürünlerin oluşumunu artırmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda etanol ve metan oluşumu artmıştır. Metan oluşumu yüksek sıcaklıklarda ters kuru reformlama reaksiyonu ile metan ve CO₂ oluşumunun önem kazandığını göstermektedir. 250°C'da DME seçiciliği %70 iken CO₂ seçiciliğinin %10 mertebesinde olması, DME'nin büyük ölçüde Reaksiyon (3) ile oluştuğunu göstermektedir.



Sıcaklığın artmasıyla DME seçiciliğinde gözlenen düşüş ve CO₂ seçiciliğinde gözlenen artış, DME oluşumunda aşağıdaki reaksiyonun da önem kazandığını göstermektedir.



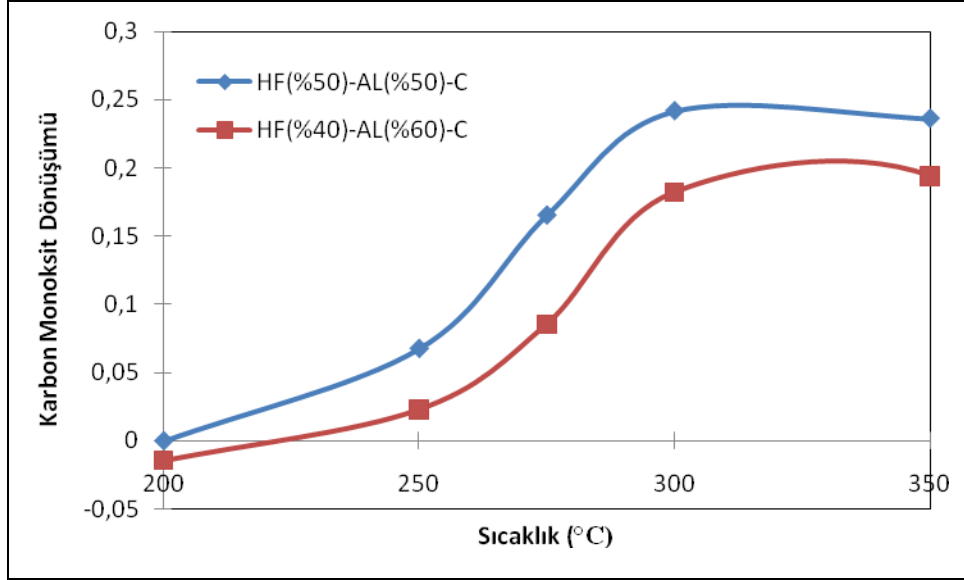
Yüksek sıcaklıklarda etanol oluşması da CO₂ seçiciliğinin artışına katkı sağlamaktadır.



Şekil 109. HF-AL-C katalizör karışımı ile elde edilen ürün seçicilikleri.

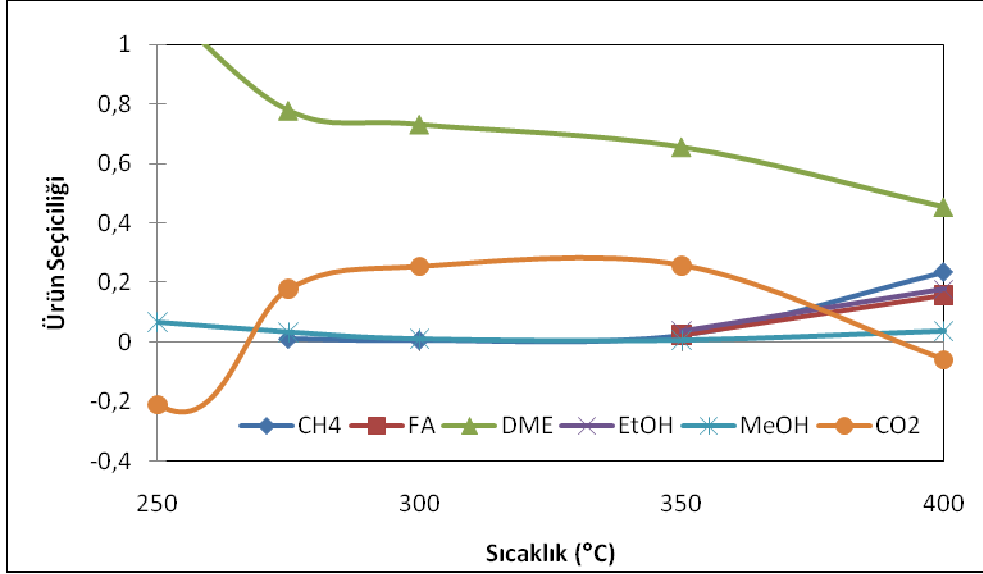
250-300°C aralığında ürün içinde metanol görünmesi oluşan metanolün tümünün DME'ye dönüşmediğinin bir göstergesidir. Katalizör karışımının asitliğinin artırılması ile bu metanolün de DME'ye dönüşmesi sağlanabilir. Bunun da katalizör karışımı içindeki γ -alumina/HIFUEL-R120 oranının artırılmasıyla sağlanabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla %40 HUFUEL-R120 ve %60 γ -alumina içeren ikinci bir katalizör karışımı hazırlanarak deneyler tekrarlanmıştır. Bu deneylerde de toplam katalizör miktarı 0.2 g olarak sabit tutulmuştur. Bu deneylerde kullanılan katalizör karışımı HF-AL-C(40/60) olarak isimlendirilmiştir. Şekil 110'da bu yeni katalizör karışımı ile elde edilen CO dönüşüm değerleri önceki %50 HF-R120 ve %50 γ -alumina karışımı (HF-AL-C) ile elde edilen dönüşüm değerleriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi HIFUEL-R120/ γ -alumina oranının azalması CO dönüşümünde düşüğe neden olmuştur. Bu beklenen bir sonuçtur. Katalizör karışımı içindeki Cu-Zn-Al esaslı katalizör bileşeninin azalması metanol oluşumunu ve dolayısıyla da CO dönüşümünü azaltmaktadır. Bu yeni katalizör karışımı (HF-AL-C(40/60)) ile elde

edilen önemli bir sonuç 200°C da CO₂'nin %5 dolayında dönüşüm vermesidir. CO₂ bu sıcaklıkta ters su gazı reaksiyonu ile CO'ya dönüşmekte ve dolayısı ile ürün içindeki CO artış göstermektedir. Bunun bir sonucu olarak da 200°C'da CO dönüşümü negatif değerlerde izlenimi vermektedir.

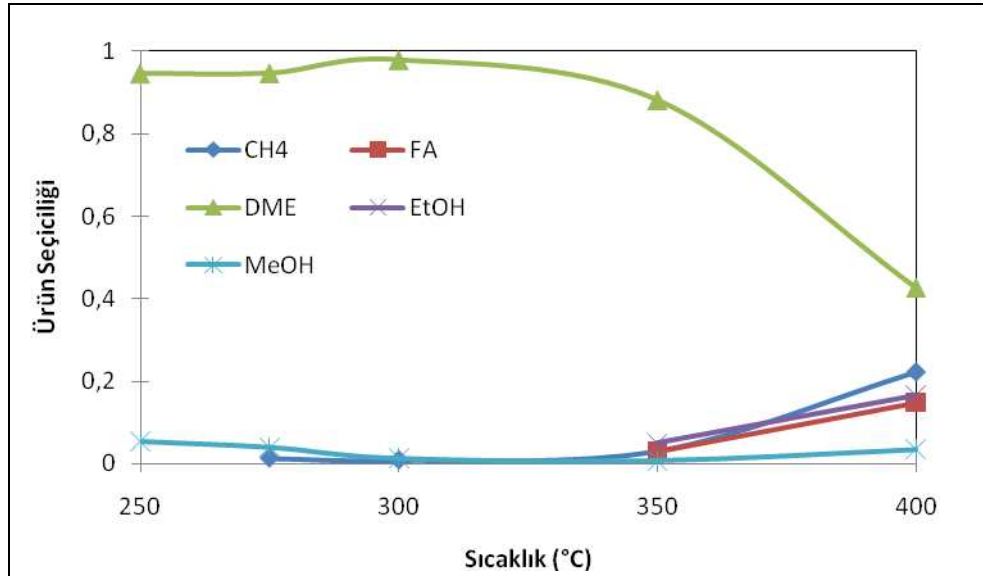


Şekil 110. HF-AL-C ve HF-AL-C(40/60) katalizör karışımları ile elde edilen CO dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması.

HF-AL-C(40/60) katalizör karışımı ile elde edilen ürün dağılımlarından hesaplanan ürün seçicilikleri Şekil 111'de verilmiştir. Bu şekildeki ürün seçicilikleri dönüşen CO miktarına göre hesaplanmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi CO'ya göre DME seçicilik değerleri oldukça yüksek elde edilmiştir. 300°C altında %80 mertebelerinde elde edilen DME seçicilikleri ümit vericidir. Bu karışım ile elde edilemeyen ürün içindeki metanol yüzdesi çok düşüktür. Bu da oluşan metanolün tümüne yakınının DME'ye dönüştüğünü göstermektedir. 250°C da CO'ya göre DME seçiciliği %100 değerinin üzerine çıkmaktadır (yaklaşık %120). Bunun nedeni bu sıcaklıkta CO₂'nin de reaktan olarak devreye girmesi ve DME oluşumuna katkı yapmasıdır. 250°C'da CO'ya göre CO₂ seçiciliğinin negatif değerlere ulaşması da bu sonucun bir göstergesidir. Bu sıcaklıkta bu katalizör karışımı ile CO₂'nin de reaktan olarak devreye girmesi ve DME üretimine katkı sağlaması önemli bir sonuç olarak dikkat çekmektedir. Bu durum dikkate alınarak, CO₂ ve CO'nun her ikisi de diğer ürünleri veren reaktanlar olarak değerlendirilebilir ve ürün seçicilik değerleri reaksiyona giren CO+CO₂'ye göre (yani toplam karbona göre) yeniden tanımlanabilir. Bu yeni tanıma göre hesaplanan ürün seçicilikleri Şekil 112'de verilmiştir. Görüldüğü gibi bu yeni tanıma göre, yani CO₂'nin CO ile birlikte reaktan olarak düşünüldüğü tanımda, DME seçicilik değerleri %95 değeri mertebesine ulaşmıştır.

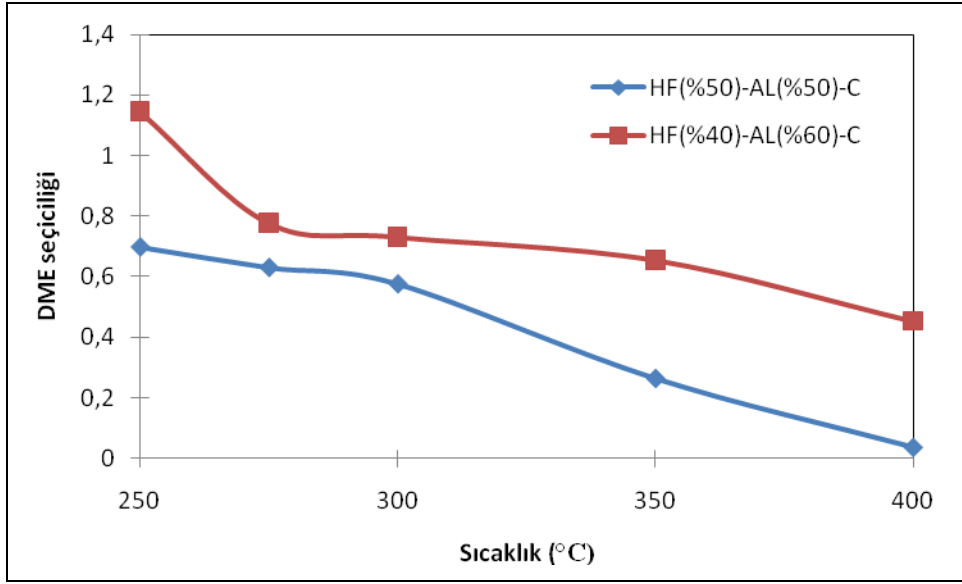


Şekil 111. HF-AL-C(40/60) katalizör karışımı ile CO'ya göre hesaplanan ürün seçicilikleri.



Şekil 112. HF-AL-C(40/60) katalizör karışımı ile toplam giren karbona (CO+CO₂'ye) göre hesaplanan ürün seçicilikleri

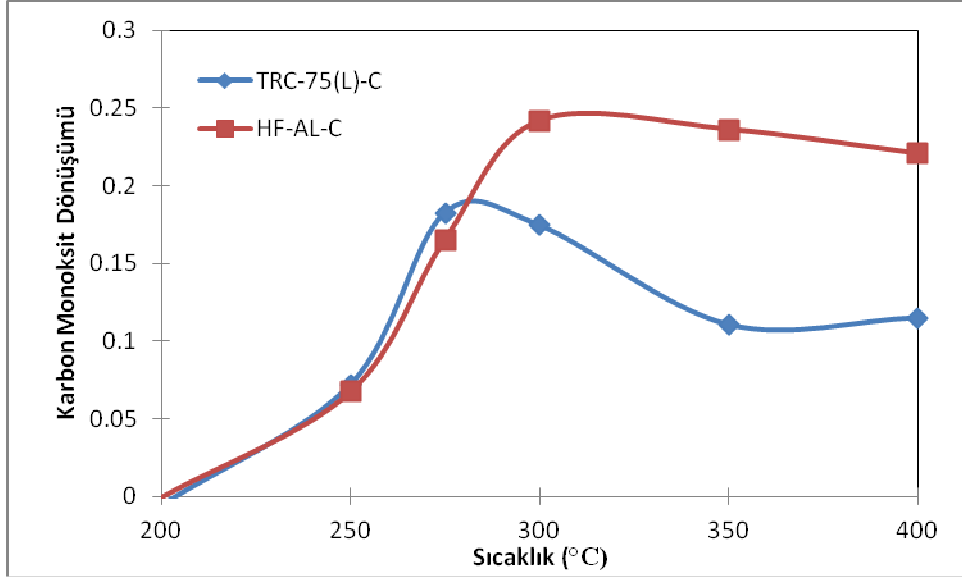
HIFUEL-R120 ile γ -alumina katalizörlerinin eşit oranda (HF-AL-C) ve %40+%60 oranlarında (HF-AL-C(40/60)) yüklendiği reaktörlerde elde edilen DME seçiciliklerinin (CO'ya göre) mukayesesi Şekil 113'de daha açık bir şekilde görülmektedir. Bu şekilden de görüldüğü gibi DME seçiciliği, açısından katalizörlerin %40+%60 oranında yüklenmesiyle önemli bir üstünlük elde edilmiştir. Bu durumda oluşan metanolün tümüne yakınının DME'ye dönüşümü sağlanabilmektedir.



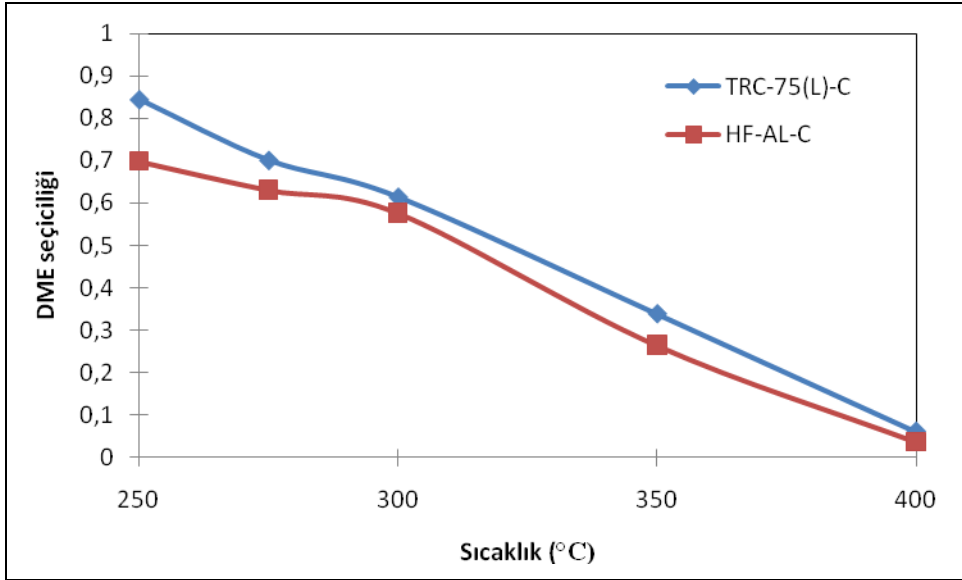
Şekil 113. HF-AL-C ve HF-AL-C(40/60) katalizör karışımları ile elde edilen CO'ya göre hesaplanmış DME seçiciliklerinin karşılaştırılması.

6.2.8. HF-AL-C ve TRC-75(L)-C Katalizör Karışımları ile Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması

Raporumuzun bu bölümünde HIFUL-R120 ile \square -alumina katalizörünün eşit oranda karıştırılarak (HF-AL-C) elde edilen sonuçlarla, HIFUEL-R120 katalizörü ile TRC-75(L)'in eşit oranda karıştırılmasıyla (TRC-75(L)-C) elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma Karışım-2 olarak adlandırılmış olan (%40 CO, %10 CO₂, %50 H₂) gaz karışımıyla elde edilen sonuçlara dayanmaktadır. Şekil 114'de görüldüğü gibi, CO dönüşümleri karşılaştırıldığında 275°C'a kadar her iki katalizör karışımıyla elde edilen değerler birbirine çok yakındır. Ancak 275°C üzerinde HF-AL-C ile daha yüksek dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçtan daha önemlisi DME seçicilikleri ile ilgili elde edilen sonuçtur. Şekil 115'de görüldüğü gibi TRC-75(L)-C ile elde edilen DME seçicilik değerleri (CO'ya göre) HF-AL-C ile elde edilen değerlerden önemli bir üstünlük göstermektedir. Özellikle düşük sıcaklıklarda bu üstünlük daha barizdir. 250°C'da TRC-75(L)-C ile %85 dolayında bir DME seçiciliği elde edilmişken HF-AL-C ile bu değer %70 mertebesinde kalmıştır. Bu sonuçlar projemiz kapsamında geliştirilmiş olan TRC-75(L)'in \square -alumina katalizörüne göre DME sentezindeki üstünlüğünü ortaya koymaktadır.



Şekil 114. TRC-75(L)-C ve HF-AL-C katalizör karışımlarının CO dönüşümüne etkilerinin karşılaştırılması.



Şekil 115. TRC-75(L)-C ve HF-AL-C katalizör karışımlarının CO'ya göre hesaplanan DME seçiciliğine etkisinin karşılaştırılması.

7.SONUÇ

Dimetil eter sentezinin iki paralel iş paketi halinde etüd edildiği projemizde elde edilen en önemli sonuçlar ve ileriye yönelik öneriler aşağıda özetlenmiştir.

Metanol dehidrasyon reaksiyonu ile DME üretimi iş paketi:

1. Silika esaslı ve silikotungstik asit ile aktifleştirilmiş mezogözenekli TRC-75(L) olarak isimlendirilen bir katalizör geliştirilmiş ve bu katalizörün metanol dehidrasyonu ile DME üretiminde yüksek performans verdiği bulunmuştur. Bu katalizör ile 180°C üzerinde 100% mertebesine yaklaşan DME seçicilik değerleri elde edilmiştir. Sürekli reaktörde yürütülen deneylerde optimum reaksiyon sıcaklığının 250°C dolayında olduğu bulunmuş ve bu sıcaklıkta %80 mertebesine ulaşan metanol dönüşümleri elde edilmiştir.
2. Mezogözenekli Nafyon-silika kompozit katalizörlerinin de doğrudan hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde sentezlenebileceği gösterilmiştir. Bu katalizörler de metanolden DME üretiminde yüksek aktivite göstermiş, 200°C üzerinde %100 mertebesine yaklaşan DME seçicilikleri elde edilmiştir. Bu katalizörlerde optimum Nafyon/silika oranı 0.15 olarak bulunmuştur.
3. Doğrudan hidrotermal sentez metodu ile üretilen katalizörlerin sentezinde yapıdan yüzey aktif maddenin uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemlerin, ve kalsinasyon sıcaklığının katalizör aktivitesini önemli ölçüde değiştirdiği bulunmuştur. Yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında STA ve Nafyon yapısındaki olası bozunmalar katalizör aktivitesini düşürmektedir. Kalsinasyon yerine süperkritik ekstraksiyon veya alkol-asit karışımıyla yıkama yöntemlerinin de başarıyla kullanılabileceği gösterilmiştir.

Sentez gazından doğrudan DME sentezi iş paketi:

1. Bu amaçla hem metanol sentez hem de metanol dehidrasyon aktivitesi olan iki fonksiyonlu katalizör sistemlerine ihtiyaç vardır. Bu tür sistemlerin aynı katalizör üzerinde iki fonksiyonun oluşturulması ya da iki farklı katalizörün fiziksel karışımı ile sağlanması değerlendirilmiş, sonuçlar fiziksel karışımla elde edilen hibrit katalizörlerin daha yüksek performans verdiğini göstermiştir.
2. STA esaslı mezogözenekli TRC-75(L) katalizörü ile Cu-Zn-alumina esaslı bir katalizörün karıştırılmasıyla elde edilen karışımın DME sentezi için en başarılı sonucu verdiği bulunmuştur. Bu katalizör karışımı ile içinde %50 CO ve %50 H₂ olan gaz karışımı ile 200-275°C aralığında %60 mertebesine yaklaşan DME seçicilikleri elde edilmiştir. Sadece Cu-Zn-alumina esaslı katalizör kullanılması durumunda esas ürün metanol iken bu katalizörün TRC-75(L) ile karıştırılması ile yürütülen deneylerde oluşan metanol DME ye dönüşmekte, bu da hem DME seçiciliği hem de CO dönüşümünü artırmaktadır.
3. Reaksiyon gazı içinde bir miktar CO₂ olması durumunda DME seçiciliğinin önemli artış göstermesi proses açısından çok değerli bir sonuç olarak tespit edilmiştir. Özellikle düşük sıcaklıklarda (200-250°C aralığında) CO₂ de reaktan olarak devreye girmekte ve CO'ya göre DME seçiciliği TRC-75(L) katalizörüyle %80'in üzerine çıkmaktadır.
4. □-alumina ve Cu-Zn-alumina katalizörlerinin fiziksel karışımı ile yürütülen deneylerde de yüksek DME verimi elde edilmiştir. TRC-75(L) ile yürütülen deneylere göre daha yüksek sıcaklıkta performans gösteren bu karışım ile 300°C'da %25 mertebesinde CO dönüşümü ve

%60 üzerinde DME seçiciliği elde edilmiştir. Sonuçlar TRC-75(L)'in γ -aluminaya göre karışım katalizörlerinde daha iyi performans verdiğini göstermektedir.

5. γ -alumina ve Cu-Zn-alumina karışımı ile yürütülen deneylerde karışım içindeki γ -alumina oranının artışının CO dönüşümünü azaltırken DME seçiciliğini artırdığı bulunmuştur. Özellikle düşük sıcaklıklarda CO₂'nin de DME oluşumuna reaktan olarak katkı yapması çok yüksek DME seçicilikleri elde edilmesine neden olmuştur. Bu durumda reaksiyona giren CO+CO₂ toplamına göre DME seçicilik değerler %90 mertebesinin üzerine çıkmıştır.
6. Metanol sentez ve dehidrasyon katalizörlerinin karışım halinde ve ardışık halde yüklendiği reaktörlerde elde edilen sonuçlar, karışım halinde çok daha yüksek DME verimi elde edilebileceğini göstermiştir. Bu da karışım halinde doğrudan DME sentez reaksiyonunun termodinamik sınırlamasının metanol sentezinin termodinamik sınırlamasından daha az olmasının bir sonucudur.
7. Sıcaklığın artmasıyla özellikle denge sınırlamalarının da etkisiyle DME seçiciliği azalmakta, buna karşı metan ve etanol seçicilikleri artmaktadır. Sentezlenmiş olan zirkonia içerikli bazı katalizörlerle yüksek sıcaklıklarda etanol elde edilmesi önemli bir sonuç olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca ürün içinde metan gözlenmesi ters kuru reformlama reaksiyonunun da oluştuğunu işaret etmektedir.

Bazı öneriler:

1. Bu çalışma kapsamında geliştirilmiş olan katalizörlerden özellikle STA esaslı TRC-75(L) ve Nafyon-silika katalizörlerinin yüksek performans gösterdikleri değerlendirilerek daha sonra yürütülecek çalışmalarda bu katalizörlerin pilot ölçekte denemeleri ve pilot ölçek çalışmalarında yürütülecek uzun süreli deneylerde katalizör deaktivasyonunun ve muhtemel kok oluşumunun etüd edilmesi önerilir. Uzun süreli deneylerde deaktivasyon gözlemlendiği takdirde katalizör rejenerasyon çalışmalarının da yapılması gerekecektir.
2. İleride yürütülmesi önerilen pilot ölçek reaktör çalışmalarında reaktör içindeki ısı transfer ve sıcaklık kontrolü önemli olacaktır. Araştırmanın bu yönde derinleştirilmesi önerilir. Bu bilgiler reaktör tasarım çalışmalarına ışık tutabilecektir.
3. Bu çalışmalara paralel olarak, metanol sentezi katalizörlerinin optimum tasarım ve sentezine yönelik çalışmaların da yürütülmesi önerilmektedir. Metanol sentezinin mevcut duruma göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi termodinamik sınırlamaları azaltacak ve verimi önemli şekilde artıracaktır. Bu da yeni katalizör sentezi ile mümkündür.
4. Projemiz kapsamında sentezlenen zirkonia esaslı bazı katalizörlerle elde edilen ürün içinde önemli oranda etanol gözlenmesi sentez gazından etanol sentezine yönelik yeni bir projenin planlanmasını gündeme getirmiştir.

REFERANSLAR

- AGUAYO, A. T., Erena, J., Mier, D., Arandes, J. M., Olazar, M., Bilbao, J., Kinetic Modeling of Dimethyl Ether Synthesis in a Single Step on a CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 5522-30 (2007).
- AN, X., Zuo, Y. Z., Zhang, Q., Wang, D. Z., Wang, J. F., Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation on a CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 Bifunctional Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 6547-54 (2008).
- BERCIC, G., Levec, J., Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether-Kinetic Investigation and Reactor Simulation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2478-84, (1993).
- CAI, G., Liu, Z., Shi, R., He, C., Yang, L., Sun, C., Chang, Y., Light Alkenes from Syngas via Dimethyl Ether, *Appl. Catal. A: Gen.* 125, 29-38, (1995).
- CIFTCI A., Sezgi, N. A., Dogu, T., Nafion-Incorporated Silicate Structured Nanocomposite Mesoporous Catalysts for Dimethyl Ether Synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 6753-62 (2010).
- CIFTCI, A., *Nanocomposite Nafion And Heteropolyacid Incorporated Mesoporous Catalysts For Dimethyl Ether Synthesis From Methanol*, (M.Sc. Thesis) Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendisliği Fakültesi, (2009).
- DOGU, T., Varisli, D., Alcohols as Alternates to Petroleum for Environmentally Clean Fuels and Petrochemicals. *Turk. J. Chem.* 31 551-67 (2007).
- ERENA, J., Garona, R., Arandes, J.M., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO-Al₂O₃/NaHZSM-5 bifunctional catalyst, *Catalysis Today*, 107-108, 467-73, (2005).
- ERENA, J., Sierra, I., Azar, M., Gayubo, A. G., Aguayo, A.T., Deactivation of a CuO-ZnO-Al₂O₃/gamma-Al₂O₃ Catalyst in the Synthesis of Dimethyl Ether, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 2238-47 (2008).
- FEI, J., Hou, Z., Zhu, B., Lou, H., Zheng, X., Synthesis of dimethyl ether (DME) on modified HY zeolite and modified HY zeolite-supported Cu-Mn-Zn catalysts, *Applied Catalysis*, 304, 49-54, (2006).
- GUCBILMEZ, Y., Dogu, T., Balci, S., Ethylene and Acetaldehyde Production by Selective Oxidation of Ethanol Using Mesoporous V-MCM-41 Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3496-3502, (2006).
- GUCBILMEZ, Y., Dogu, T., Balci, S., Vanadium incorporated high surface area MCM-41 catalysts, *Catalysis Today*, 100, 473-7, (2005).
- HABER, J., Pamin K., Matachowski L., Napruszewska B., Poltowicz J., Potassium and Silver Salts of Tungstophosphoric Acid as Catalysts in Dehydration of Ethanol and Hydration of Ethylene, *J. Catal.*, 207, 2, 296-306, (2002).
- HADIPOUR, A., Sohrabi, M., Synthesis of some bifunctional catalysts and determination of kinetic parameters for direct conversion of syngas to dimethyl ether, *Chemical Engineering Journal*, 137, 294-301, (2008).
- HARMER, M.A., Farneth W.E., Sun Q., High Surface Area Nafion Resin/Silica Nanocomposites: A New Class of Solid Acid Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 7708-15, (1996).

HASSANPOUR, S., Taghizadeh, M., Yaripour, F., Preparation, Characterization and Activity Evaluation of H-ZSM-5 Catalysts in Vapor Phase Methanol Dehydration to Dimethyl Ether, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 4063-9 (2010).

HU, J.L., Wang, Y., Cao, C. S., Elliott, D. C., Stevens, D. J., White, J. F., Conversion of Biomass Syngas to DME Using a Microchannel Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 1722-7, (2005).

ILUATA, I., Larachi, F. Fongarland, P., Dimethyl Ether Synthesis with in situ H₂O Removal in a Fixed Bed Membrane Reactor: Model and Simulations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 6870-7 (2010).

JIANG, S., Hwang, Y.K., Jhung, S.H., Chang, J.S., Hwang, J.S., Cai, T., Park, S.E., Zeolite SUZ-4 as Selective Dehydration Catalyst for Methanol Conversion to Dimethyl Ether, *Chemistry Letters*, 33, 1048-9, (2004).

KIM, J.H., Park, M.J., Kim S.J., Joo, O.S., Jung, K.D., DME synthesis from synthesis gas on the admixed catalysts of Cu/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5, *Applied Catalysis*, 264, 37-41, (2004).

KRESGE, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Varuli, J.C., Beck, J.S., Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid Crystal Template Mechanism, *Nature*, 359, 710 (1992).

LIU, D., Hua, X., Fang, D., Mathematical Simulation and Design of Three-Phase Bubble Column Reactor for Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 16, 193-9, (2007).

MAO, D., Yang, W., Xia, J., Zhang, B., Lu, G., The Direct Synthesis of dimethyl ether from syngas over hybrid catalysts with sulfate-modified γ -alumina as methanol dehydration components, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 250, 138-44, (2006).

MAO, D., Yang, W., Xia, J., Zhang, B., Song, Q., Chen, Q., Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component, *Journal of Catalysis*, 230, 140-9, (2005).

MOLLAVALI, M., Yaripour, F., Atashi, H., Sahebdehfar, S., Intrinsic Kinetics Study of Dimethyl Ether Synthesis from Methanol on Gamma-Al₂O₃ Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 3265-73 (2008).

MORADI, G., Ahmadpour, J., Nazari, M., Yaripour, F., Effects of Feed Composition and Space Velocity on Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 7672-9 (2008).

MORADI, G.R., Nosrati, S., Yaripour, F., Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas, *Catalysis Communications*, 8, 598-606, (2007).

NAIK, S. P., Du, H., Wan, H., Bui, V., Miller, J. D., Zmierzak, W. W., A Comparative Study of ZnO-CuO-Al₂O₃ Composite and Hybrid Catalysts for Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 9791-4 (2008).

NALBANT, A., Dogu, T., Balci, S., Ni and Cu Incorporated Mesoporous Nanocomposite Catalytic Materials, *J. Nanoscience & Technology*, 8, 549-56, (2008).

NG, K.L., Chadwick D., Toseland, B.A., Kinetics and modelling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas, *Chemical Engineering Science*, 54, 3587-92, (1999).

NOWINSKA K., Fórmaniak R., Kaleta W., Waclaw A., Heteropoly compounds incorporated into mesoporous material structure, *Applied Catalysis A-General*, 256, 115-23, (2003).

- OGAWA, T., Inoue, N., Shikada, T., Inokoshi, O., Ohno, Y., Direct Dimethyl Ether (DME) Synthesis from Natural Gas, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 147, 379-84, (2004).
- OGAWA, T., Inoue, N., Shikada, T., Ohnoi, Y., Direct Dimethyl Ether Synthesis. *J. Natural Gas Chem.* 12, 219-27, (2003).
- OLAH, G. A., Goeppert, A., Prakash, G. K. S., *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, (2006).
- POP, G., Bozga, G., Ganea, R., Natu, N., Methanol Conversion to Dimethyl Ether over H-SAPO-34 Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 7065-71 (2009).
- RAMOS, F.S., Duarte de Farias, A.M., Borges, L.E.P., Monteiro, J.L., Fraga, M.L., Sousa-Aguiar, E.F., Appel, L.G., Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures, *Catalysis Today*, 101, 39-44, (2005).
- SAID A. E. A. A., Wahab M. M. M. A. E., Alian A. M., Catalytic performance of Bronsted acid sites during esterification of acetic acid with ethyl alcohol over phosphotungesitic acid supported on silica, *J Chem Technol Biotechnol*, 82, 513–23, (2007).
- SEMELSBERGER, T. A., Borup, R. L., Greene, H. L. Dimethyl Ether (DME) as an Alternative Fuel, *J. Power Sources*, 156, 497-511 (2006).
- SEMELSBERGER, T.A., Ott, K.C., Borup,R.L., Greene, H.L., Role of acidity on the hydrolysis of dimethyl ether (DME) to methanol, *Appl. Catal., B* 61, 281-7, (2005).
- SENER, C., Dogu, T., ve Dogu, G., Effects of synthesis conditions on the structure of Pd incorporated MCM-41 type mesoporous nanocomposite catalytic materials with high Pd/Si ratios, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 94, 89-98, (2006).
- SEO, C. W., Jung, K. D., Lee, K. Y., Yoo, K. S., Influence of Structure Type of Al₂O₃ on Dehydration of Methanol for Dimethyl Ether Synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.*,47, 6573-8 (2008).
- SIERRA, I., Erena, J., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., Deactivation Kinetics for Direct Dimethyl Ether Synthesis on a CuO-ZnO-Al₂O₃/gamma-Al₂O₃ Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 481-9 (2010).
- SOFIANOS, A. C., Scurrall, M. S., Conversion of Synthesis Gas to Dimethyl Ether over Bifunctional Catalytic Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 2372-8 (1991).
- SONG, J., Huang, Z., Qiao, X. Q., Wang, W. L., Performance of a Controllable Premixed Combustion Engine Fuelled with Dimethyl Ether, *Energy Convers. Manage.* 45, 2223-32, (2004).
- SUN K., Lu W., Wang M., Xu X., Low-temperature synthesis of DME from CO₂/H₂ over Pd-modified CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂/HZSM-5 catalysts, *Catalysis Communications*, 5, 367-70, (2004).
- SUN, K., Lu, W., Qiu, F., Liu, S., Xu, X., Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: surface properties and catalytic performance, *Applied Catalysis*, 252, 243-9, (2003).
- VARISLI, D., Dogu T., Dogu G., Ethylene and Diethyl-ether Production by Dehydration of Ethanol over Different Heteropolyacid Catalysts, *Chemical Engineering Science*, 62, 5349-52, (2007).

VARISLI, D., Dogu T., Dogu G., Novel Mesoporous Nanocomposite WO_x-Silicate Acidic Catalysts : Ethylene And DEE From Ethanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 9394-9401, (2009).

VARISLI, D., Dogu, T., Dogu, G., Petrochemicals from ethanol over a W-Si-based nanocomposite bidisperse solid acid catalyst, *Chemical Engineering Science*, 65, 153-9, (2010).

VARISLI, D.; Dogu, T.; Dogu, G., Silicotungstic Acid Impregnated MCM-41-Like Mesoporous Solid Acid Catalysts For Dehydration Of Ethanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 12, 4071-6, (2008).

VAZQUEZ, P., Pizzio L., Cáceres C., Blanco M., Thomas H., Alesso E., Finkielstein L., Lantano B., Moltrasio G., Aguirre J., Silica-supported Heteropolyacids as Catalysts in Alcohol Dehydration Reactions, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 161, 223-32, (2000).

VISHWANATHAN, V., Jun, K.W., Kim, J.W., Roh, H.S., Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 276, 251-5, (2004).

WANG, L., Fang, D., Huang, X., Zhang, S., Qi, Y., Liu, Z., Influence of Reaction Conditions on Methanol Synthesis and WGS Reaction in the Syngas-to-DME Process, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 15, 38-44, (2006).

XU, M., Lunsford, J.H., Goodman, D.W., Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 149, 289-301, (1997).

YAGI, H., Ohno Y., Inoue, K., Okuyama, K., Aoki, S., Sullry Phase Reactor Technology for DME Direct Synthesis, *Int. J. Chemical Reactor Eng.* 8, A109, (2010).

YARIPOUR, F., Baghaei F., Schmidt I., Perregaard J., Catalytic Dehydration of Methanol to (Dimethyl-Ether) DME over Solid-Acid Catalysts, *Catalysis Communications*, 6, 2, 147-52, (2005).

YARIPOUR, F., Baghaei, F., Schmidt, I., Perregaard, J., Synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminum phosphate and silica-titania catalysts, *Catalysis Communication*, 6, 542-549, (2005).

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 108M571
Proje Başlığı: Dizel Alternatifi Dimetil Eter Sentezi: Katalitik Çalışmalar
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Yürütücü: Prof. Dr. Timur Doğu Araştırmacı: Y.Doç.Dr. Dilek Varışlı
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: -
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15.04.2009-15.10.2011
Öz (en çok 70 kelime) <p>Önemli bir motorlu taşıt yakıt alternatifi olan dimetil eterin, metanol dehidrasyonu ve sentez gazından doğrudan sentezine yönelik katalizör geliştirme ve test çalışmalarında, silicotungstik asit esaslı (TRC-75(L)) ve Nafyon-silika kompozit katalizörlerin yüksek performans verdiği bulunmuştur. Sentez gazından doğrudan DME üretiminde TRC-75(L) ile Cu-Zn-alumina esaslı katalizör karışımıyla elde edilen DME veriminin metanol sentez ve dehidrasyon reaksiyonlarının ardışık reaktörlerde yürütüldüğü prosese göre daha yüksek olduğu ve sentez gazında CO₂ bulunmasının DME seçiciliğini artırdığı bulunmuştur.</p>
Anahtar Kelimeler: Dimetil eter, dehidrasyon, katı asit katalizör, metanol, sentez gazı
<u>Fikri Ürün Bildirim Formu</u> Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> <small>Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.</small>
Projeden Yapılan Yayınlar: Proje kapsamında yapılan uluslararası yayınlar: <ol style="list-style-type: none">CIFTCI, A., Varışlı, D., Doğu, T., Dimethyl Ether Synthesis over Novel Silicotungstic Acid Incorporated Nanostructured Catalysts, <i>International Journal of Chemical Reactor Engineering</i>: Vol. 8, A45, (2010).CIFTCI, A., Sezgi N. A., Doğu T., Nafion-incorporated silicate structured nanocomposite mesoporous catalysts for dimethyl ether synthesis", <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i>, 49, 6753-62, (2010). (davetli makale)

3. ARINAN, A., Celik, G., Varisli, D., Dogu, T., Bi-Functional Catalytic Reactor for Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Synthesis Gas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (sunuldu)

Proje kapsamındaki uluslararası ve ulusal nitelikli kongre tebliğleri:

1. CİFTÇİ, A., Varisli, D., Dogu, T., Dimethyl Ether Synthesis over Novel Silicotungstic Acid Incorporated Nanostructured Catalysts, GPE 2009, 2nd International Congress on Green Process Engineering, , Venice- Italy, (2009) pp:24.
2. ARINAN, A., Varisli, D., Dogu, T., Bifunctional CuO-ZnO-Al₂O₃ incorporated mesoporous silicate structured catalysts for direct synthesis of dimethyl ether from syngas, EuropaCat IX, Salamanca-Spain, (2009) pp: 522.
3. CİFTÇİ, A., Dogu, T. Nafion/SiO₂ Nanoconposite Mesoporous Catalysts by Direct Hydrothermal Synthesis for Methanol Dehydration to Produce Dimethyl Ether, EuropaCat IX, Salamanca-Spain, (2009) pp: 513
4. ARINAN, A., Varisli, D., Dogu, T., Na₂CO₃ Modified Bifunctional CuO-ZnO-Al₂O₃ Incorporated Mesoporous Silicate Structured Catalysts for Synthesis of Alcohols and Dimethyl Ether from Synthesis Gas, EMCC 6, 6th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, Antalya-Turkey, (2010) pp:169.
5. ARINAN, A., Varisli, D., Dogu, T., Mesoporous Catalysts for Dimethyl Ether Synthesis from Synthesis Gas, 6th EFCATS Summer School, Izmir- Turkey (2010) pp:36.
6. ARINAN, A., Varisli D., Dogu T., ZrO₂ modified CuO-ZnO incorporated mesoporous catalysts for synthesis gas conversion, CHISA 2010 19th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague-Czech Republic, (2010) pp:345-6.
7. ARINAN, A., Varışlı, D., Dogu, T., İki Fonksiyonlu Katalizör Karışımı ile Sentez Gazından Doğrudan Dimetil Eter Sentezi, Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara-Türkiye, (2010) pp:549-50.
8. ARINAN, A., Varisli, D., Dogu, T., Synthesis of ZrO₂ Modified CuO-ZnO-Al₂O₃ Incorporated Mesoporous Silicate Structured Materials by One-pot Hydrothermal Synthesis Method, Üçüncü Ulusal Kataliz Kongresi (3rd. National Catalysis Congress) Zonguldak-Türkiye, (2010) pp:37.
9. TOKAY K.C., Dogu T., Dogu G., Dimethyl ether synthesis over alumina catalysts, Üçüncü Ulusal Kataliz Kongresi (3rd National Catalysis Congress), (3rd. National Catalysis Congress) Zonguldak-Türkiye, (2010) pp:100.

10. VARISLI, D., Ciftci, A., Tokay, K.C., Arinan, A., Dogu,T., Dimethyl Ether (DME) As An Environmentally Friendly Transportation Fuel Alternate, ICAT 10, International Conference on Energy and Automotive Technologies, Istanbul-Turkey, (2010).
11. ARINAN, A., Celik, G., Varisli, D., Dogu, T., Dogu, G., Bi-functional catalytic Reactor For Direct Synthesis of Dimethyl ether from Synthesis Gas, CAMURE 8 & ISMR 7 Catalysis in Multiphase Reactors Multifunctional Reactors, Finland, (2011) pp: 100.
12. ARINAN, A., Ciftci, A., Celik G., Varisli, D., Dogu T., Dogu G. Synthesis of Diesel Fuel Alternate Dimethyl Ether from Synthesis Gas and also by Methanol Dehydration over Heteropolyacid Based Catalysts, 12th Mediterranean Chemical Engineering Congress, Barcelona (2011) 13-006-O. (Sözlü sunum yapılacak)

Proje kapsamında tamamlanan tezler:

1. CİFTCİ, A., *Nanocomposite Nafion and Heteropolyacid Incorporated Mesoporous Catalysts for Dimethyl Ether Synthesis from Methanol*, (M.S. Tezi) Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendisliği Fakültesi, (2009).
2. ARINAN, A., *Direct Synthesis of Dimethyl Ether (DME) from Synthesis Gas Using Novel Catalysts*, (M.S. Tezi) Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendisliği Fakültesi, (2010).
3. TOKAY, K.C., *Dimethyl Ether (DME) Synthesis over Novel Mesoporous Catalysts*, (M.S. Tezi), Orta Doğu Teknik Üniversitesi, (2008). (kısmen projeye ilgili)
4. ORMAN, S. *Zr and Silicotungstic Acid Incorporated Silicate Structured Mesoporous Catalysts for Dimethyl Ether Synthesis*, (M.S. Tezi) Orta Doğu Teknik Üniversitesi (2010) (kısmen projeye ilgili)

Ekte Bulunan “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”, “Kazanımlar” Bölümünde Belirtilen Kriterlere Göre Proje Çıktılarınızın Başarı Öyküsü Niteliği Taşıdığını Düşünüyorsanız “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”nu doldurunuz.