



**TUNGSTOFOSFORİK ASİT İÇERİKLİ MEZOGÖZENEKLİ ALÜMİNA
KATALİZÖRLERİ İLE SENTEZ GAZINDAN DOĞRUDAN DİMETİL
ETER ÜRETİMİ: BASINÇ, SICAKLIK VE KATALİZÖR
ORANININ ETKİSİ**

Derya ERKAL USLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2019

Derya ERKAL USLU tarafından hazırlanan “TUNGSTOFOSFORİK ASİT İÇERİKLİ MEZOGÖZENEKLİ ALÜMİNA KATALİZÖRLERİ İLE SENTEZ GAZINDAN DOĞRUDAN DİMETİL ETER ÜRETİMİ: BASINÇ, SICAKLIK VE KATALİZÖR ORANININ ETKİSİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nuray OKTAR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Kırallı MÜRTEZAOĞLU

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Dilek VARIŞLI

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Levent DEĞİRMENCİ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 03/05/2019

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

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

Derya ERKAL USLU

3/05/2019

TUNGSTOFOSFORİK ASİT İÇERİKLİ MEZOGÖZENEKLİ ALÜMİNA
KATALİZÖRLERİ İLE SENTEZ GAZINDAN DOĞRUDAN DİMETİL ETER
ÜRETİMİ: BASINÇ, SICAKLIK VE KATALİZÖR ORANININ ETKİSİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Derya ERKAL USLU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2019

ÖZET

Metanol sentez ve metanol dehidrasyon reaksiyonlarını bir arada gerçekleştirebilen katalizör çiftleri kullanılarak, sentez gazından doğrudan elde edilebilen dimetil eter (DME), alternatif temiz dizel yakıt olarak oldukça umut vericidir. Bu tez çalışmasının amacı, tungstofosforik asit (TPA) içerikli mezogözenekli alümina katalizörü varlığında sentez gazından doğrudan yöntemle DME üretimidir. Gerçekleştirilen çalışmada, mezogözenekli alümina (SMA) sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Kütlece %5, 10 ve 25 oranında TPA, SMA yapısına emdirme ve tek kap yöntemleriyle yüklenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu XRD, N₂ fizisorpsiyon, FTIR, SEM-EDS, ICP-MS, TGA ve TPR teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin aktivite testleri yüksek basınca dayanıklı sürekli akışlı dolgu kolon reaktör sisteminde, H₂/CO =1/1 besleme oranı ile, 30-50 bar basınç, 200-300°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında reaksiyon basıncı ve sıcaklığının yanı sıra, katalizör çiftini oluşturan metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörlerinin kütsel oranlarının (1/1, 1/2, 2/1) ürün dağılımına etkisi de incelenmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre hedeflenen katalizör yapıları başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen TPA içerikli SMA katalizörleri arasında, sentez gazından doğrudan DME üretiminde en yüksek katalitik aktiviteyi emdirme yöntemi ile sentezlenen 25TPA@SMA katalizörü vermiştir. SMA600 katalizörü ile %44,8 CO dönüşümü, 25TPA@SMA katalizörü ile %56,5 CO dönüşümü elde edilmiştir. Bu nedenle alümina yapısına yüklenen TPA heteropoliasidinin çalışmada pozitif etki oluşturduğu sonucuna ulaşılmıştır. TPA'nın tek kap yöntemi ile SMA yapısına yüklenmesi ile sentezlenen 25TPA/SMA katalizörünün DME seçiciliği (%54,4), 25TPA@SMA katalizörünün DME seçiciliğinden (%52,6) daha yüksek elde edilmiştir. Ayrıca, TPA'nın düşük gözenek çapından kaynaklı kütle transfer sınırlamasının alümina destek malzemesi kullanılarak aşıldığı görülmüştür. Çalışmada optimum reaksiyon basıncı 50 bar ve reaksiyon sıcaklığı ise 275°C olarak belirlenmiştir. Metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörlerinin 2/1 kütsel oranında kullanıldığı reaksiyonda, 1/1 oranındakine göre CO dönüşümünde %23,6'lık artış sağlamıştır. Son olarak, bu tez çalışmasında üstün yanma performanslı, çevre dostu, kolay depolanma ve taşınma karakteristiklerine sahip DME'nin tek bir reaktörde ekonomik olarak üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bilim Kodu : 91209

Anahtar Kelimeler : Dimetil Eter (DME), Alümina, Tungstofosforik Asit (TPA)

Sayfa Adedi : 113

Danışman : Prof. Dr. Nuray OKTAR

DIRECT DIMETHYL ETHER SYNTHESIS FROM SYNGAS OVER MESOPOROUS
ALUMINA SUPPORTED TUNGSTOPHOSPHORIC ACID CATALYSTS: EFFECT OF
PRESSURE, TEMPERATURE AND CATALYST RATIO

(M. Sc. Thesis)

Derya ERKAL USLU

GAZI UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2019

ABSTRACT

Dimethyl ether (DME) is considered as a highly promising green diesel fuel alternate, which can be produced directly from synthesis gas, using hybrid catalyst pairs having methanol synthesis and dehydration sites. The aim of this study is direct DME synthesis from syngas over mesoporous alumina supported tungstophosphoric acid (TPA) based catalysts. In this work, mesoporous alumina (SMA) was synthesized following a sol-gel route. 5, 10 and 25% by mass of TPA was incorporated into SMA following impregnation and one-pot route. These catalysts were characterized by XRD, N₂ physisorption, pyridine adsorbed FTIR, SEM-EDS, ICP-MS, TGA and TPR techniques. Activity tests were performed in a fixed bed tubular reactor and at pressure range of 30-50 bar, temperature range of 200-300°C with CO/H₂=1/1 feed ratio. Besides the reaction pressure and temperature, the effect of mass ratio of methanol synthesis and methanol dehydration catalysts (1:1, 1:2, 2:1) on the product distribution was investigated. According to the characterization results, catalyst structures were successfully synthesized. Among the synthesized TPA-containing SMA catalysts, the highest catalytic activity in the direct synthesis of DME was obtained by the 25TPA@SMA catalyst synthesized by impregnation method. On the other hand, SMA600 and 25TPA@SMA catalysts gave 44,8% and 56,5% CO conversions respectively. Therefore, it was concluded that TPA heteropolyacid added to alumina structure had a positive effect in the study. DME selectivity of the 25TPA/SMA catalyst synthesized by one-pot method (54,4%) was obtained higher than the selectivity of 25TPA@SMA (52,6%). Also, it was observed that the mass transfer limitation of TPA due to low pore diameter was exceeded by using alumina support material. The optimum reaction conditions were determined as 50 bar and 275°C. When methanol synthesis and methanol dehydration catalysts were used at a mass ratio of 2/1, 23,6% increase in CO conversion was obtained compared to the 1/1 ratio. Finally, in this thesis, DME with superior combustion performance, environment-friendly properties, easy storage and transport characteristics was produced in a single reactor economically.

Science Code : 91209

Key Words : Dimethyl Ether (DME), Alumina, Tungstophosphoric Acid (TPA)

Page Number : 113

Supervisor : Prof. Dr. Nuray OKTAR

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim süresince değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak yol gösteren, her konuda bana yardımcı olan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Nuray OKTAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Engin bilgileriyle bana yol gösteren saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Gülşen DOĞU, Prof. Dr. Timur DOĞU ve Prof. Dr. Naime Aslı SEZGİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca birlikte, keyifle çalıştığımız Arş. Gör. Birce Pekmezci KARAMAN'a ve Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a yardımlarından, yönlendirmelerinden ve yakınlıklarından dolayı çok teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren canım aileme ve eşim Berk USLU'ya maddi ve manevi tüm desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Gazi Üniversitesi Kinetik Laboratuvarı çalışma arkadaşlarıma birlikte kıymetli ve güzel vakit geçirmemizi sağladıkları için teşekkür ederim.

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

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1. Temiz Bir Alternatif Yakıt Olarak Metanol ve Dimetil Eter	5
2.2. Metanol ve Dimetil Eterin Üretimi	9
2.2.1. Metanol üretimi.....	9
2.2.2. Dimetil eter üretimi	9
2.3. Tez Kapsamında Metanol / Dimetil Eter Üretiminde Kullanılan Katalizörler ...	11
2.3.1. Mezogözenekli alümina	13
2.3.2. Metanol sentez katalizörleri	15
2.3.3. Metanol dehidrasyon katalizörleri.....	17
2.4. Sentez Gazından Doğrudan/Dolaylı Yöntem ile DME Üretimi ile İlgili Literatür Çalışmaları	19
3. TERMODİNAMİK ANALİZ	25
3.1. Kinetik Hesaplamalar.....	26
3.2. GASEQ Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı Kullanılarak Yapılan Hesaplamalar	31
4. DENEYSEL YÖNTEM VE ÇALIŞMA	33
4.1. Katalizör Sentezi	33

	Sayfa
4.1.1. Mezogözenekli γ -alüminanın sol-jel yöntemi ile sentezi.....	34
4.1.2. TPA içerikli mezogözenekli alümina katalizörlerinin sentezi	37
4.1.3. Sentezlenen katalizörlerin adlandırılması	38
4.2. Karakterizasyon Çalışmaları	39
4.2.1. X-ışını kırınım difraktometresi (XRD)	39
4.2.2. N ₂ fizisorpsiyon analizi (BET yüzey alanı ölçümü)	40
4.2.3. Piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizi	40
4.2.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDS).....	41
4.2.5. Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS)	41
4.2.6. Termal gravimetrik analiz (TGA)	41
4.2.7. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR).....	42
4.3. Reaksiyon Sisteminin Kurulumu ve Kalibrasyon Çalışmaları.....	42
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	49
5.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları	50
5.1.1. SMA katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları.....	50
5.1.2. TPA içerikli SMA katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları.....	54
5.1.3. Metanol sentez katalizörünün karakterizasyon sonuçları	64
5.2. Sentez Gazından DME/Metanol Üretimi Reaksiyon Sonuçları.....	65
5.2.1. Ticari katalizör çifti (HF&TOYO) ile gerçekleştirilen reaksiyon çalışmaları	66
5.2.2. Emdirme yöntemiyle alümina yapısına yüklenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin reaksiyon çalışmaları	68
5.2.3. Tek kap yöntemiyle alümina yapısına yüklenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin reaksiyon çalışmaları	71
5.2.4. Metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörlerinin kütle oranının dönüşüm ve seçiciliğe etkisi	74
5.2.5. Sentez gazından doğrudan DME üretiminde reaksiyon basıncının etkisi	76

Sayfa

5.2.6. Sentez gazından doğrudan DME üretiminde reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	79
5.3. Reaksiyon Sonrası Katalizörlerde Kok Oluşumunun İncelenmesi	82
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	87
KAYNAKLAR	91
EKLER.....	97
EK-1. Termodinamik analiz.....	98
EK-2. Gaz kromatografi (GC) cihazının kalibrasyonu	100
EK-3. Sentez gazından doğrudan dimetil eter sentez reaksiyonunda CO dönüşümü ve ürün seçiciliği hesabı.....	103
EK-4. γ -Al ₂ O ₃ 'ya ait X-ışını kırınım verisi	105
EK-5. Katalizörlerin EDS spektrumları	106
EK-6. CuO, Cu ve ZnO'e ait X-ışını kırınım verileri	108
EK-7. Gaseq programı ile besleme gazında CO ₂ etkisinin incelenmesi	110
ÖZGEÇMİŞ	112

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Dimetil eterin fiziksel ve termofiziksel özelliklerinin diğer yakıtlar ile karşılaştırılması	8
Çizelge 3.1. Sentez gazından doğrudan yöntemle DME üretilmesinde gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar	25
Çizelge 3.2. DME sentezi için bileşenlerin sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi katsayıları ...	26
Çizelge 3.3. 25°C’de her bir maddenin standart oluşum entalpileri ve Gibbs serbest enerjileri	27
Çizelge 3.4. Denge bileşimi hesaplamaları.....	29
Çizelge 4.1. Tez kapsamında sentezlenen katalizörler ve adlandırılması.....	38
Çizelge 4.2. Gaz kromatografi cihazının sıcaklık programı	45
Çizelge 4.3. Reaktan ve ürünlerin gaz kromatografisinde alıkonma süreleri ve kalibrasyon faktörleri	46
Çizelge 5.1. γ -Al ₂ O ₃ ’ya ait X-ışını kırınım verisi.....	51
Çizelge 5.2. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen SMA katalizörlerinin fiziksel özellikleri.....	52
Çizelge 5.3. SMA, TPA ve TPA içerikli SMA katalizörlerinin fiziksel özellikleri	56
Çizelge 5.4. TPA içerikli SMA katalizörlerinin EDS analizi sonuçları	61
Çizelge 5.5. 25TPA@SMA katalizörüne ait ICP-MS sonucu.....	61
Çizelge 5.6. CuO, Cu, ZnO ve Al ₂ O ₃ ‘ya ait X-ışını kırınım verileri.....	65
Çizelge 5.7. Ticari katalizör çifti (TOYO&HF) kullanılarak gerçekleştirilen sentez gazından DME üretimi (50 bar, 275°C, H ₂ /CO=1/1) reaksiyon sonuçları	68
Çizelge 5.8. Emdirme yöntemi ile yapıya yüklenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerin aktivite sonuçları (275°C, 50 bar, H ₂ /CO=1/1).....	70
Çizelge 5.9. Tek-kap yöntemi ile yapıya yüklenmiş TPA içerikli alüminaların aktivite sonuçları (275°C, 50 bar)	73
Çizelge 5.10. Sentez gazından dimetil eter üretimi için reaksiyon şartları; metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörlerinin kütle oranının etkisi.	74
Çizelge 5.11. Sentez gazından dimetil eter üretimi için reaksiyon şartları; reaksiyon basıncının etkisi.....	77

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil		Sayfa
Şekil 2.1.	Dizel motor sisteminin DME yakıtı ile adaptasyonu.....	7
Şekil 2.2.	Sentez Gazından DME üretimi	11
Şekil 2.3.	Alüminanın sıcaklığa göre farklı formları	14
Şekil 2.4.	Keggin yapısı, ($PW_{12}O_{40}$) ³⁻	19
Şekil 3.1.	$3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ reaksiyonu için kinetik hesaplama ile elde edilmiş karbon monoksit denge dönüşüm eğrisi (50 atm, $H_2:CO=1:1$).....	30
Şekil 3.2.	Gaseq Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı ve kinetik hesaplamalar sonucunda elde edilen denge eğrilerinin karşılaştırılması	30
Şekil 3.3.	Doğrudan DME üretiminde ($H_2:CO=1:1$) CO dönüşümlerinin basınç ve sıcaklık ile değişimi	31
Şekil 3.4.	Metanol sentezinde ($H_2:CO=1:1$) CO dönüşümlerinin basınç ve sıcaklıkla değişimi	31
Şekil 3.5.	Doğrudan DME sentezi ve metanol sentezinde CO dönüşümlerinin karşılaştırılması (50 atm, $CO:H_2 = 1:1$).....	32
Şekil 4.1.	Sol-jel yöntemi ile oluşan yapılar	35
Şekil 4.2.	Mezogözenekli γ -alüminanın sol-jel yöntemi ile sentezinin şema ile gösterimi	36
Şekil 4.3.	Sentezlenen mezogözenekli γ -alümina katalizörlerine (SMA) emdirme yöntemi ile TPA eklenmesi	37
Şekil 4.4.	Sentez gazından doğrudan yöntemle DME üretiminin gerçekleştirildiği reaksiyon sisteminin şema ile gösterimi	43
Şekil 5.1.	Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen SMA katalizörlerinin ve ticari γ -alümina katalizörünün geniş açı XRD analiz sonuçları	51
Şekil 5.2.	Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen SMA katalizörlerinin ve ticari alümina katalizörünün N_2 fizisorpsiyon izotermi.....	52
Şekil 5.3.	Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen SMA katalizörlerinin ve ticari alümina katalizörünün gözenek çap dağılım eğrileri.....	53
Şekil 5.4.	TPA'nın geniş açı XRD analiz sonucu.....	55
Şekil 5.5.	TPA içerikli SMA katalizörlerinin geniş açı XRD analiz sonuçları.....	55

Şekil	Sayfa
Şekil 5.6. a) Emdirme yöntemi b) tek kap yöntemi ile yapıya yüklenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin N ₂ fizisorpsiyon izotermi 56	56
Şekil 5.7. a) Emdirme yöntemi b) tek kap yöntemi ile yapıya yüklenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin gözenek çap dağılım eğrileri 57	57
Şekil 5.8. TPA ve TPA içerikli katalizörlerin piridin adsorplanmış FTIR analiz sonuçları..... 62	62
Şekil 5.9. TPA ve TPA içerikli SMA katalizörlerinin TGA analizi sonuçları 63	63
Şekil 5.10. HifuelR-120 katalizörünün TPR analiz sonucu..... 64	64
Şekil 5.11. HifuelR-120 katalizörünün geniş aç XRD analiz sonucu..... 65	65
Şekil 5.12. Ticari katalizör çifti (TOYO&HF) kullanılarak gerçekleştirilen sentez gazından DME üretimi için CO dönüşümü (P:50 bar, T:275°C, H ₂ /CO=1/1)..... 66	66
Şekil 5.13. Ticari katalizör çifti (TOYO&HF) kullanılarak gerçekleştirilen sentez gazından DME üretimi için ürün seçicilikleri (P:50 bar, T:275°C, H ₂ /CO=1/1)..... 67	67
Şekil 5.14. Gaseq kimyasal denge hesaplamaları programı kullanılarak oluşturulan sentez gazından doğrudan DME üretimi reaksiyonu ($3\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$) için CO denge dönüşüm eğrisi (50 bar)..... 67	67
Şekil 5.15. HF&TPA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H ₂ /CO=1/1) 68	68
Şekil 5.16. HF&SMA600 katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H ₂ /CO=1/1) 69	69
Şekil 5.17. HF&5TPA@SMA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H ₂ /CO=1/1)..... 69	69
Şekil 5.18. HF&10TPA@SMA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H ₂ /CO=1/1)..... 69	69
Şekil 5.19. HF&25TPA@SMA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H ₂ /CO=1/1)..... 70	70
Şekil 5.20. HF&SMA380 katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H ₂ /CO=1/1) 72	72
Şekil 5.21. HF&5TPA/SMA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H ₂ /CO=1/1) 72	72
Şekil 5.22. HF&10TPA/SMA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H ₂ /CO=1/1) 72	72

Şekil	Sayfa
Şekil 5.23. HF&25TPA/SMA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H ₂ /CO=1/1)	73
Şekil 5.24. HF&5TPA@SMA=1/1 katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 30 bar, T: 275°C, H ₂ /CO=1/1)..	74
Şekil 5.25. HF&5TPA@SMA=2/1 katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 30 bar, T: 275°C, H ₂ /CO=1/1)..	75
Şekil 5.26. HF&5TPA@SMA=1/2 katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 30 bar, T: 275°C, H ₂ /CO=1/1)..	75
Şekil 5.27. Sentez gazından doğrudan DME üretimi için ortalama CO dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerinde metanol sentez (HF) ve metanol dehidrasyon katalizörlerinin (5TPA@SMA) kütleli oranlarının etkisi (P:30 bar, T:275°C, H ₂ /CO=1/1).....	76
Şekil 5.28. HF&25TPA@SMA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 30 bar, T: 275°C, H ₂ /CO=1/1).....	77
Şekil 5.29. HF&25TPA@SMA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 40 bar, T: 275°C, H ₂ /CO=1/1).....	77
Şekil 5.30. Sentez gazından DME üretimi için ortalama CO dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerinde reaksiyon basıncının etkisi (P:30-50 bar, T:275°C, H ₂ /CO=1/1, katalizör: 25TPA@SMA & HifuelR-120)	78
Şekil 5.31. Gaseq kimyasal denge hesaplamaları programı kullanılarak sentez gazından doğrudan DME üretimi reaksiyonu ($3\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$) için farklı reaksiyon basınçlarında (30-50 bar) oluşturulan CO denge dönüşüm eğrileri & deneysel sonuçlar (275°C, 30-50 bar, H ₂ /CO=1/1, katalizör: 25TPA@SMA & HifuelR-120)	79
Şekil 5.32. HF&SMA600 katalizör çifti ile sentez gazından DME üretimi için CO dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerinde reaksiyon sıcaklığının etkisi (P:50 bar, T:200-300°C, H ₂ /CO=1/1).....	80
Şekil 5.33. HF&5TPA@SMA katalizör çifti ile sentez gazından doğrudan DME üretimi için CO dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerinde reaksiyon sıcaklığının etkisi (P:50 bar, T:200-300°C, H ₂ /CO=1/1).....	80
Şekil 5.34. HF&5TPA/SMA katalizör çifti ile sentez gazından DME üretimi için CO dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerinde reaksiyon sıcaklığının etkisi (P:50 bar, T:200-300°C, H ₂ /CO=1/1).....	81
Şekil 5.35. SMA600, 5TPA@SMA ve 5TPA/SMA katalizörlerinin farklı reaksiyon sıcaklıklarında CO dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerindeki etkilerinin karşılaştırılması (P:50 bar, T:200-300°C, H ₂ /CO=1/1)	81

Şekil	Sayfa
Şekil 5.36. TPA içerikli SMA katalizörlerin reaksiyon sonrası XRD analiz sonuçları	83
Şekil 5.37. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA sonuçları	84
Şekil 5.38. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin reaksiyon sonrası DTA profilleri.....	85
Şekil 5.39. Tek-kap yöntemi ile sentezlenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA sonuçları	85
Şekil 5.40. Tek-kap yöntemi ile sentezlenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin reaksiyon sonrası DTA profilleri.....	86

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. a) 5 000 b) 50 000 büyütmede SMA600, 5TPA@SMA, 10TPA@SMA, 25TPA@SMA katalizörlerine ait SEM görüntüleri	58
Resim 5.2. a) 5 000 b) 50 000 büyütmede SMA380, 5TPA/SMA, 10TPA/SMA, 25TPA/SMA katalizörlerine ait SEM görüntüleri.....	58
Resim 5.3. SMA600, 10TPA@SMA ve 25TPA@SMA katalizörlerine ait 20 000 büyütmede a) SEM b) backscattering görüntüleri.....	59
Resim 5.4. SMA380, 10TPA/SMA ve 25TPA/SMA katalizörlerine ait 20 000 büyütmede a) SEM b) backscattering görüntüleri.....	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

C_p	Isı kapasitesi (J/mol.K)
G	Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
K	Denge sabiti
N	Normal
P	Basınç (bar)
S	Seçicilik
T	Sıcaklık (°C)
H	Entalpi (kJ/mol)
X	Dönüşüm
β	Kalibrasyon sabiti
φ	Fugasite katsayısı

Kısaltmalar

Açıklamalar

DME	Dimetil eter
GC	Gaz kromatografisi
gkat	Gram katalizör
HF	HifuelR-120
ICP-MS	Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
MeOH	Metanol
SMA	Sol-jel mezogözenekli alümina
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TGA	Termal gravimetrik analiz
TPA	Tungstofosforik asit
TPR	Sıcaklık programlı indirgeme
XRD	X-ışını kırınım difraktometresi

1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusu ve teknolojiadaki hızlı ilerlemeler ile birlikte enerji talebinin artması ve başta petrol olmak üzere fosil yakıtların hızla tükenmesi gelecek yüzyılın oldukça önemli problemlerinden birisidir. Günümüzde motorlu taşıtların yakıt gereksinimi, başta küresel ısınmaya yol açan CO₂ olmak üzere SO_x ve NO_x gibi zararlı gazların emisyonunu şiddetli bir şekilde arttıran fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Ulaşım sektörü, elektrik üretiminden sonra dünya genelinde en fazla CO₂ emisyonuna sebep olan sektördür. Diğer bir taraftan yaklaşık olarak %60'lık bir kısmı ulaşım sektöründe kullanılan fosil yakıtlar, yenilenebilir bir enerji kaynağı değildir. 40 yıl içerisinde aşırı kullanımından dolayı tükenmesi beklenen petrolün, ulaşım sektörü için bu hızdaki tüketimi birçok petrol kaynaklı petrokimyasal ürünün sentezini durdurabilir. İnsan sağlığını olumsuz yönde etkileyen çevresel sorunların gün geçtikçe artması ve fosil yakıtların tükenme aşamasına gelmesi temiz alternatif yakıtların geliştirilmesini ve üretilmesini bir zorunluluk haline getirmiştir [1,2]. Son zamanlarda, petrol dışı kaynaklardan çevre dostu motorlu taşıt yakıtlarının geliştirilmesi için çalışmalar artmıştır. Alternatif yakıtlar arasında dimetil eter (DME) ve metanol, üstün yanma performansı, çevre dostu özellikleri, kolay depolanma ve taşınma karakteristiklerine sahip olması nedenleriyle benzin ve dizel yakıtı alternatif olarak oldukça umut vericidir [3].

Metanol, MTO ("methanol to olefins") süreci ile hidrokarbonların üretiminde ham madde ve yüksek oktan sayısı nedeniyle de motorlu araçlarda benzin alternatifi olarak kullanılabilen kıymetli bir kimyasaldır. Metanolün benzin alternatifi olarak kullanımını cazip kılan faktörlerden biri de yanma sırasında oluşan NO_x ve partikül miktarının büyük ölçüde azalmasıdır. Metanolün kükürt içermemesi asit yağmurlarına sebep olan SO_x emisyonunun oluşmasını da engellemektedir [4,5].

DME toksik ya da kanserojen etkileri olmayan basit bir eterdir ve doğrudan C-C bağı içermediği için çevreye verdiği düşük partikül miktarı ve hava kirletici gazların emisyonu açısından üstün özelliklere sahiptir. DME'nin en önemli özelliği; yüksek miktarda oksijen içermesi nedeniyle yanma reaksiyonları sırasında tam yanma gerçekleştirerek yanmamış hidrokarbon miktarında ve CO salımında azalma göstermesidir. Otomatik ateşleme sıcaklığı ticari dizel yakıtı çok yakındır ve kaynama noktasının düşük olması, DME'yi ateşlemede gecikmeyi azalttığı için hızlı bir yakıt yapmaktadır. Ayrıca yüksek setan sayısına sahiptir ve alternatif dizel yakıt olarak kullanılabilir [3]. Fiziksel özellikleri bakımından LPG ile

oldukça benzer özelliklere sahip olduğundan dolayı LPG için var olan depolama ve taşıma teknolojileri DME için de kullanılabilir. Patlama limiti, LPG içeriğindeki propan ve bütana göre yüksek olduğu için kaçak durumunda daha güvenlidir. Son zamanlarda LPG maliyetinin artmasından dolayı taşıtlarda yakıt olarak, ayrıca pişirme ve ısıtma maksatlı olarak DME ve DME-LPG karışımları oldukça yaygın bir şekilde önerilmektedir [1,6]. Ayrıca aerosol ve soğutucu olarak kullanımının yanı sıra yakıt hücrelerinde kullanılabilmesi gibi potansiyel uygulamaları ile DME gün geçtikçe artan bir öneme sahip olmaktadır. Başta petrokimya sektörünün en önemli ham maddesi olan olefinler olmak üzere metil asetat, dimetil sülfat gibi önemli kimyasalların üretiminde de ham madde olarak önemli rol oynamaktadır [7].

DME, kömür gibi fosil yakıtların ya da biyokütlenin gazlaştırılması veya doğal gazın reformlanması gibi yöntemlerle üretilen sentez gazından (CO , H_2), doğrudan ve dolaylı yöntem olmak üzere iki şekilde üretilir. Dolaylı DME sentezi, sentez gazından bakır içerikli katalizör varlığında hidrojenasyon reaksiyonu ile elde edilen metanolün, asit katalizörleri varlığında dehidrasyon tepkimesi vermesi ile ayrı bir reaktörde gerçekleştirilir. Tez kapsamında yürütülmüş olan doğrudan DME sentezinde ise; hem metanol hem de dehidrasyon reaksiyonunu bir arada gerçekleştirebilecek özellikteki katalizör çiftleri kullanılarak, tek bir reaktörde sentez gazı doğrudan dimetil etere dönüştürülür. Doğrudan DME üretimi, metanol üretiminin termodinamik sınırlamalarından bağımsızdır ve daha yüksek dönüşümlere ulaşılabilmesine olanak vermektedir. Sentez gazından tek bir aşamada dimetil eter üretiminin en önemli avantajı, tek bir reaktörde ekonomik koşullarda üretilebilme potansiyelidir [1]. Metanol, sentez gazından doğrudan DME sentezi reaksiyonlarının ara ürünüdür. Ancak metanol de üstün yakıt özellikleri ile istenen bir yan üründür. Sentez gazından doğrudan metanol/DME üretimi neticesinde elde edilecek ürünün, DME ve metanolün kaynama noktalarının çok farklı olmaları nedeniyle, ayırma işlemi kolaylıkla gerçekleştirilebilir.

Doğrudan sentez prosesi için hem metanol sentezi hem de metanol dehidrasyon reaksiyonlarını bir arada gerçekleştirebilecek katalizör çiftleri kullanılmaktadır. Metanol sentezi için ticari olarak kullanılan katalizörler $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ yapısındadır. Metanolden dimetil eter üretimi için ise yüksek yüzey asiditesine sahip dehidrasyon katalizörlerinin kullanılması gerekmektedir. Bu nedenle sentez gazından doğrudan dimetil eter üretimi için bu katalizör çiftlerinin geliştirilmesi literatüre önemli bir katkı sağlayacaktır.

Tez kapsamında sentez gazından, metanol sentez ve metanol dehidrasyon reaksiyonlarını bir arada gerçekleştirebilecek özellikteki katalizör çiftleri kullanılarak, doğrudan yöntem ile tek bir reaktörde ekonomik olarak alternatif yakıt olan DME ve metanolün üretimi amaçlanmıştır. Bu maksatla konu hakkındaki literatür detaylı bir şekilde incelenmiştir. Farklı basınç, sıcaklık ve besleme molar oranlarında, sentez gazından DME/metanol üretimi için kinetik ve termodinamik analizler yapılmıştır. Bu çalışmalar Gaseq Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gaseq Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı'nın doğruluğu tarafımızdan yapılan bir örnek hesaplama ile gösterilmiştir. Deneysel çalışmalar için yüksek basınçlı, sürekli akışlı dolgulu kolon reaktör sisteminin tasarımı, bu kapsamda çalışma basıncına (30-50 bar) ve sıcaklığına (200-300°C) dayanıklı reaksiyon sisteminin kurulumu gerçekleştirilmiştir. Gazi Üniversitesi Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarı'nda kurulumu tamamlanan reaksiyon sisteminde doğru ve güvenilir verilerin elde edilebilmesi ve güvenli deney koşulları için gerekli tedbirler alınmış ve reaktan-ürün analizlerinin yapılabilmesi için saf kimyasal malzemeler kullanılarak kalibrasyon faktörleri belirlenmiştir. Ön deneylerde ticari katalizör çiftleri varlığında, 275°C sıcaklık, 50 bar basınç ve 5000 ml/sa.gkat gaz akış hızında, sentez gazından (CO:H₂ = 1:1) doğrudan DME üretilmiştir. Katalizör çifti, sentez gazından metanol üretimi için ticari HifuelR-120 (CuO/ZnO/Al₂O₃) katalizörü ve metanol dehidrasyonu için ticari TOYO (γ -Al₂O₃) katalizörünün kütlege 1:1 oranında fiziksel olarak karıştırılması ile elde edilmiştir.

Tez çalışmasında metanol dehidrasyon reaksiyonunda aktif olabilecek tungstofosforik asit (TPA) içerikli γ -alümina (γ -Al₂O₃) katalizörlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. γ -Al₂O₃ katalizörleri sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen mezogözenekli γ -alümina katı asit katalizörlerinin aktivitesinin artırılması için yapısına süper asit olan tungstofosforik asit (TPA) kütlege %5, 10 ve 25 içeriğinde yüklenmiştir. TPA'nın γ -alüminaların yapısına yüklenmesinde tek-kap ve emdirme yöntemleri kullanılmıştır. γ -Al₂O₃'nın sol-jel yöntemi ile sentezlenmesi sırasında TPA'nın tek kap yöntemi ile alümina yapısına doğrudan kazandırılması literatür için özgün nitelik taşımaktadır.

Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu X-ışını Kırınım Difraktometresi (XRD), N₂ fizisorpsiyonu (BET yüzey alanı ölçümü), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi (EDS), Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi

(ICP-MS), piridin adsorplanmış malzemelerin FTIR analizi, Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenmiş olan kütlece %5, 10 ve 25 TPA bileşimlerindeki metanol dehidrasyon katalizörlerinin sentez gazından ($\text{CO:H}_2 = 1:1$) doğrudan DME üretimindeki aktiviteleri 275°C , 50 bar'da ve 5000 ml/sa.gkat akış hızında incelenmiştir. Kütlece oranı 1:1 olan katalizör çiftlerinin metanol sentez fonksiyonu için ticari HifuelR-120 katalizörü kullanılmıştır. Tez kapsamında reaksiyon basıncı (30-50 bar), sıcaklığı ($200-300^\circ\text{C}$) ve katalizör çiftini oluşturan metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörlerinin kütle oranlarının (1:1, 1:2, 2:1) etkisi araştırılmıştır. Sentez gazından doğrudan DME sentezinin diğer proseslerle karşılaştırıldığında daha ekonomik olduğu görülmektedir. Bu sistemde tek bir reaktör kullanılarak bir basamakta hem metanol hem de DME sentezi gerçekleştirilmiş ve en yüksek aktiviteyi sağlayan katalizör ile optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir.

Tez çalışmasından elde edilen veriler uluslararası 6th Catalysis Conference (NCC-6), 12th National Chemical Engineering Congresses (UKMK-12), The 3rd International Porous and Powder Materials (PPM2017) kongrelerinde sunulmuştur.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatür araştırması kapsamında metanol ve dimetil eterin üstün yakıt özellikleri, çevre ve insan sağlığına etkileri, kullanımı ve üretimi gibi konular hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca; metanol üretimi, metanol dehidrasyonu ile dimetil eter üretimi ve doğrudan dimetil eter üretimi hakkındaki çalışmalar detaylı olarak incelenmiş, kullanılan katalizörler ile ilgili araştırmalara yer verilmiştir.

2.1. Temiz Bir Alternatif Yakıt Olarak Metanol ve Dimetil Eter

Metanol (CH_3OH) güvenli, depolanması ve nakledilmesi kolay en basit sıvı oksijenli alkoldür. Sahip olduğu özellikleri sayesinde hem kendi başına yakıt olarak hem de yakıt katkı maddesi olarak oldukça iyi bir alternatiftir. Elektrik üretimi için yakıt pillerinde kullanılabilir ve taşınabilir elektronik cihazlarda (cep telefonları, laptoplar vb.) uygulamaları bulunmaktadır. Ayrıca LNG'nin ("liquefied natural gas") boru hatlarında güvenli taşınabilmesi için metanole dönüştürülerek iletimi, metanolün farklı kullanım şekillerinden biridir. Enerji depolamada ve yakıt olarak kullanılmasının yanı sıra, formaldehit, asetik asit, polimer, boya ve birçok kimyasalın üretiminde başlangıç maddesi olarak da kullanılabilir. MTO ("Methanol to Olefins") işlemi ile katalitik olarak sentetik hidrokarbonların üretiminde kullanılan etilen ve propilene dönüştürülebilir [1].

Dimetil eter CH_3OCH_3 kimyasal formülüne sahip, metoksi metan olarak da bilinen basit bir eterdir. Standart sıcaklık ve basınç altında gaz halinde bulunur ve 6 atm ya da -25°C 'de sıvılaştırılabilir. Uçucu bir bileşiktir fakat toksik ve mutajenik değildir. Renksizdir, görünür mavi bir ışıkla yanar ve hoş bir kokusu vardır [8, 9].

DME oldukça çevre dostu bir alternatif yakıttır. Petrol kökenli yakıtların yanma reaksiyonunun sebep olduğu çevre sorunları doğal kaynakları ve canlı yaşamını tehdit etmektedir. Yanma ürünlerinden NO_x (azot oksitler) küresel iklim değişikliğinin en önemli nedenlerinden biridir. Ayrıca NO_x havadaki su buharı ile birleşerek nitrik asit oluşturmakta ve özellikle solunum yolu hastalıkları bulunan kişiler için tehlike oluşturmaktadır. DME'nin yanma prosesi sonucunda bilinen diğer yakıtlara kıyasla daha az NO_x oluşmaktadır. Bunun yanında DME, sülfür içermediğinden dolayı asit yağmurlarına yol açan SO_x emisyonuna sebep olmaz. Sadece, C-O ve C-H bağlarına sahiptir ve doğrudan C-C bağı içermediği için yandığı

zaman parçacık ya da kurum oluşturmaz. Atmosferde saatler içinde parçalanabildiği için ozon tabakasına da bir zararı bulunmamaktadır [1, 9, 10].

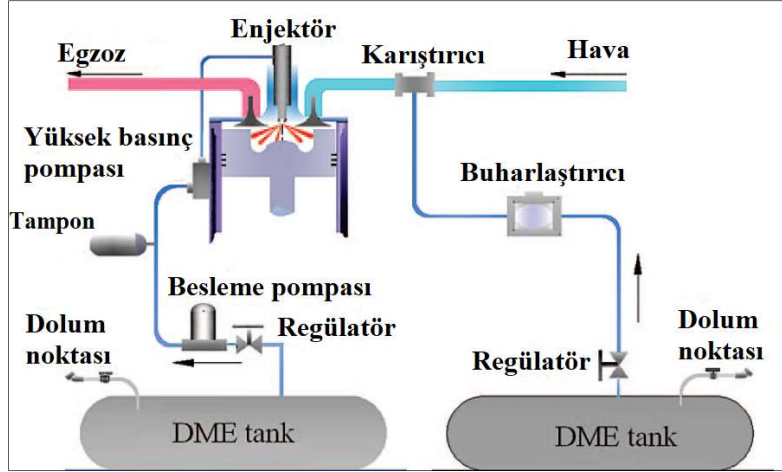
DME fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından LPG'ye oldukça benzemektedir ve böylece LPG gibi taşınabilir ve depolanabilir. DME'nin -25°C 'deki düşük kaynama sıcaklığından dolayı hava geçirmeyen konteynerlerde depolanması gerekir. DME kapalı ortamdaki bu saklama koşullarında, kendi buharının neden olduğu basınç ile $20-30^{\circ}\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda sıvılaşır. Bu özelliği sayesinde LPG'nin mevcut olan yakıt depolama koşulları DME için de uygulanabilir. Ayrıca patlama limiti, LPG içeriğindeki propan ve bütana göre yüksek olduğu için daha güvenlidir [1, 11, 12].

DME küttelece %35 civarında yüksek oksijen içeriğine sahiptir ve bu sayede tam yanma gösterir. Otomatik ateşleme sıcaklığı (350°C) ticari dizel yakıtı çok yakındır ve kaynama noktasının düşük olması, DME'yi ateşlemede gecikmeyi azalttığı için hızlı bir yakıt yapmaktadır. Kütlesel olarak DME yapısındaki C/H oranı dizel yakıtinkine kıyasla daha düşük olduğu için tam yanmada daha az CO_2 daha çok H_2O oluşturur [11].

DME'nin dizel motorlarda kullanımı, yakıt enjeksiyon sistemlerinde çok küçük modifikasyonlar ile mümkündür ve yeni enjeksiyon sistemli dizel motorlarda, DME yakıtlı taşıtlar test edilmiş ve geleneksel dizel yakıtı kıyasla, aynı performansta emisyon miktarında büyük bir azalma olduğu görülmüştür. DME'nin gizli ısısının (460 kJ/kg , -20°C 'de) ticari dizel yakıttan (250 kJ/kg , normal sıcaklık ve basınçta) daha yüksek olması DME'nin yanması sonucu oluşan NO_x konsantrasyonunu azaltmaktadır. Hava yakıt karışımı içindeki NO_x , yanma odası sıcaklığı yaklaşık 1800°C 'ye yükseldiğinde azot (N_2) ve oksijenin (O_2) birleşmesiyle oluşur. DME'nin buharlaşma prosesi boyunca dizel yakıtı kıyasla çok daha fazla ısı absorblandığı için yanma odalarında daha fazla sıcaklık düşüşü yaşanır ve eğer sıcaklık 1800°C 'nin üstüne yükselmez ise N_2 ve O_2 , NO gazını meydana getirmeden egzoz sisteminden dışarı atılır. Ayrıca DME'nin düşük kaynama noktası sayesinde hızlı bir şekilde buharlaşması, motorda ön karışımda meydana gelen yanmada sıcaklık düşüşüne yol açarak azot oksit oluşumunu azaltır [5, 9, 10]. Bu sebeplerden dolayı dimetil eter önemli bir temiz alternatif enerji haline gelmektedir.

Çalışmalar DME'nin dizel motorlarda kullanıldığında daha yüksek termal verim, ultra düşük emisyon ve dumansız yanma sağladığını göstermektedir. Ayrıca DME söz konusu

teknolojiye kolaylıkla adapte edilebilmektedir. DME yakıtının kullanıldığı dizel motorun adaptasyonuna yönelik sistem şeması aşağıda verilmiştir (Şekil 2.1). DME düşük kaynama sıcaklığı sayesinde hızlı bir şekilde buharlaşabilir ve hava ile homojen bir karışım oluşturabilir. Ayrıca yüksek setan sayısı ve nispeten düşük otomatik tutuşma sıcaklığı sayesinde karışımın tutuşmasını ve yanma prosesini kolaylaştırır [11, 14].



Şekil 2.1. Dizel motor sisteminin DME yakıtı ile adaptasyonu [14]

DME'nin dizel yakıtı kıyasla dezavantajı ısı değeri düşük olmasıdır (ticari yakıtı kıyasla yaklaşık olarak hacimce %35 daha az). Dizel yakıtı kıyasla bir diğer dezavantajı ise DME'nin düşük viskozitesi ve kayganlığından dolayı sızıntıya sebep olabilmesidir. Ancak Lubrizol, Hitec, Infineum R655, biyodizel ve diğer hidrokarbon yakıt katkı maddeleri ile kullanıldığında DME'nin viskozitesi artırılabilir [9-13]. Dizel yakıtı ve DME'nin enerji yoğunlukları farklı olduğu için, depolama tanklarında küçük modifikasyonlar gerekmektedir. Aynı enerji miktarına sahip DME ve dizel yakıt için, DME depolama tankları dizel yakıt tanklarının hacimce 1,7 katıdır. Ancak, DME patlayıcı peroksit oluşumuna neden olmadığından taşıma ve depolama açısından daha güvenlidir [5, 15].

DME dizel yakıtı daha yüksek setan sayısına sahiptir. Setan sayısı bir dizel yakıtın tutuşma kalitesinin ifadesidir ve setan sayısı yüksek olan yakıtın tutuşmaya yatkınlığı yüksek demektir. Setan sayısı, yakıtların diğer fiziksel özelliklerinden farklı olarak, yakıtların tutuşma kalitelerini kıyaslanabilir bir nitelik haline getirmek amacıyla yaratılmış suni bir kavramdır. Bu amaçla bir setan cetveli hazırlanmış ve bu cetvelin en üst noktasına tutuşma kalitesi en iyi olduğu bilinen bir hidrokarbon (n-hekzadekan, $C_{16}H_{34}$ ya da setan olarak bilinir) yerleştirilmiş ve bu hidrokarbonun setan sayısına 100 denilmiştir. Aynı şekilde

cetvelin en altına tutuşma kalitesinin en kötü olduğu bilinen bir başka hidrokarbon (α -metil naftalin, $C_{11}H_{10}$) yerleştirilmiş ve setan sayısına 0 denilmiştir. Herhangi bir dizel yakıtın tutuşma kalitesi bu alt ve üst referanslara göre 0-100 arasında bir değer ile ifade edilir. Yüksek setan sayısının, motorun emisyon değerlerini iyileştirmesi, sesini azaltması, soğuk havalardaki çalışma performansını artırması gibi olumlu sonuçları vardır. Dizel yakıtların setan sayısı 40-55 aralığında iken DME'nin setan sayısı 55'ten büyüktür [1, 9, 16]. Çizelge 2.1'de DME'nin bazı özelliklerinin diğer yakıtlar ile kıyaslaması verilmiştir.

Çizelge 2.1. Dimetil eterin fiziksel ve termofiziksel özelliklerinin diğer yakıtlar ile karşılaştırılması [1, 6, 17]

	DME	Metanol	Etanol	Metan	Propan	Bütan	Benzin	Dizel
Molekül formülü	CH_3OCH_3	CH_3OH	CH_3CH_2OH	CH_4	C_3H_8	C_4H_{10}	C_7H_{16}	$C_{14}H_{30}$
Molekül ağırlığı	46,07	32,04	46,07	16,04	44	58	100,2	198,4
Setan sayısı	55-60	5	40-50	0	5	10	5-20	40-55
Patlama limiti, %hacim	3,4-18	6,7-36	3,3-19	5-15	2,1-9,4	1,9-8,4	1,4-7,6	0,6-6,5
Tutuşma sıcaklığı, °C	350	385	365	540	470	430	228	320
Kaynama noktası, °C	-24,9	64	78	-162	-42	-0,5	38-204	125-400
Sülfür içeriği, ppm	0	0	0	7-25	0	0	200	250
Karbon içeriği, %kütle	30,8	37,5	29,4	74	81,8	82,8	85,5	87
Isıl değeri, kJ/ g	28,62	19,99	26,87	47,79	46,4	48	43,47	41,66

DME'nin diğer bir kullanım alanı da yakıt hücreleridir ve taşınabilir yakıt hücreleri için en iyi alternatif yakıt olarak düşünülmektedir. Diğer sıvı yakıtların aksine, DME etanolün düşük performansı, formik asidin yüksek korozyon etkisi ve metanolün toksisitesi gibi özellikleri taşımaz ve yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanıldığında, yüksek elektron transfer sayısına sahip olduğu için, teorik olarak yakıt gereksinimini azaltmaktadır. DME, metanolden daha düşük entalpiye sahip olduğundan, metanolden olefin eldesi (MTO) prosesleri için metanol yerine ham madde olarak da düşünülmektedir. Bu sayede, reaksiyon için gerekli olan ısı düşürülmüş olacaktır. Buna ilaveten, DME'nin olefin eldesi için kullanımı, olefinlerin petrokimya endüstrisinde ham madde olarak kullanılmasından dolayı önemlidir. Ayrıca DME, çevre dostu aerosol ve soğutucu olarak da yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü ozon tabakasını inceltici bir etkisi yoktur ve küresel ısınmaya sebep olma potansiyeli geleneksel kloroflorokarbonlara (CFCs, Freon) kıyasla daha azdır [17, 18]. Bunlara ilaveten, DME aynı zamanda, ısınma ve pişirme maksatlı olarak evsel kullanıma da

sahiptir. DME doğal gaz ile oldukça benzer özelliklere sahiptir ve wobe indeksleri (yakıtların değiştirilebilirliğinin göstergesi) neredeyse aynıdır. Pişirme ve ısıtma amacı ile kullanıldığında doğal gaz için tasarlanmış hiç bir ekipmanın değiştirilmesine gerek kalmamaktadır [5].

2.2. Metanol ve Dimetil Eterin Üretimi

Günümüzde DME'nin dünyadaki en büyük ticari üretici ve tüketicisi Çin'dir. Japonya, Kore, Mısır ve Brezilya gibi ülkelerde de, DME onlarca yıldır önemli bir enerji kaynağı haline gelmiştir. Bu bölümde metanol ve dimetil eterin üretimi ile ilgili olarak üretim yöntemleri, üretim sürecinin gelişmesi ve reaksiyon koşulları üzerinde durulmuş ve genel bazı bilgilere yer verilmiştir.

2.2.1. Metanol üretimi

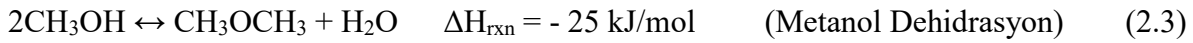
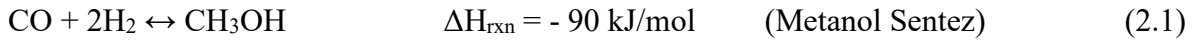
Metanolün sentez gazından yüksek basınç uygulamaları ilk defa BASF tarafından, 250-350 atm ve 320-450°C basınç ve sıcaklık aralığında, $ZnO-Cr_2O_3$ katalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1960'larda ICI ("Imperial Chemical Industries") tarafından çok daha aktif olan Cu/ZnO katalizörler kullanılarak, 250-300°C sıcaklık aralığında ve 100 atm basınçta metanol elde edilmiştir. Çok zaman geçmeden Lurgi tarafından hem sıcaklık hem de basınçta azalma sağlanarak, 230-250°C sıcaklık ve 40-50 atm basınç aralığında, metanol üretimi geliştirilmiştir. Metanol günümüzde, tam yanmamış fosil yakıtlardan (özellikle doğal gaz ve kömür) elde edilen sentez gazından üretilmektedir. Ayrıca düşük bir oranda biyokütleden (ağaç, tarımsal yan ürünler vb.) de üretilebilmektedir. Bunların yanı sıra metanın oksidatif dönüşümü ya da karbondioksitle reaksiyonundan da metanol elde edilebilir. Son 40 yıl içerisinde karbon oksitlerden metanol üretimi için çalışmalar devam etmektedir ve daha düşük reaksiyon basınçları hedeflenmektedir [1, 5].

2.2.2. Dimetil eter üretimi

Temiz bir alternatif yakıt ve önemli bir ham madde olan DME'nin potansiyeli 1990 yılında Amoco Corp. (ABD) tarafından fark edilmiş ve geliştirilmiştir. Ancak DME'yi yakıt olarak geniş bir ölçekte kullanan ilk ülke Çin'dir. Günümüzde dünyadaki en büyük DME üreticisi

olan Çin ürettiği metanolün yaklaşık olarak %50'sini DME üretiminde ve ürettiği DME'nin %90 civarını ise LPG ile karıştırarak kullanmaktadır [19].

DME'nin üretimi, kömür gibi fosil yakıtların ya da biyokütlenin gazlaştırılmasıyla üretilen sentez gazından (CO , H_2), doğrudan ve dolaylı yöntem olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilir. Dolaylı DME sentezi, daha önceden, yüksek basınçta, sentez gazından Cu/ZnO katalizörleri kullanılarak elde edilen metanolün, atmosferik basınçta, asit katalizörleri varlığında dehidrasyon tepkimesi vermesi ile gerçekleştirilir. Aşağıda metanol sentez ve metanol dehidrasyon tepkimeleri Eş. 2.1, Eş. 2.2 ve Eş. 2.3 ile verilmiştir.



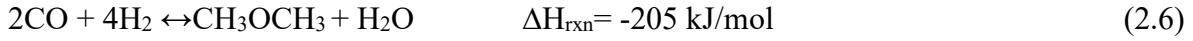
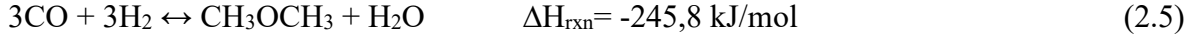
Metanol dehidrasyonunda ısı, sıvı metanolün buharlaştırılması ve DME'ye dönüştürülmesi için kullanılmakta olup, DME üretimi için kullanılan enerji DME ürününün sahip olduğu kalorifik değerın %20'sine eş değerde olmaktadır. Büyük metanol sentez üniteleri yaklaşık olarak günde 3000 ton üretim yapmakta iken metanol dehidrasyonu ile DME üretilen ünitelerde günde sadece 40-50 ton arasında üretim yapılmaktadır. Yakıt olarak DME kullanımı için bu rakamın 100 katına çıkması gerekmektedir. Yani metanol dehidrasyonu ile DME üretimi nispeten daha basit bir proses olsa da, metanol prosesinden daha pahalıdır [1]. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda tek bir reaktörde sentez gazından doğrudan DME üretimi ekonomik açıdan çok daha avantajlıdır.

Doğrudan DME sentezinde; hem metanol hem de dehidrasyon reaksiyonunu bir arada gerçekleştirebilecek aktif merkezlere sahip katalizör çiftleri / çift fonksiyonlu katalizörler kullanılarak, sentez gazı doğrudan dimetil etere dönüştürülür. Doğrudan DME sentez reaktörleri genellikle 240-280°C sıcaklık ve 30-70 atm basınç aralığında çalıştırılır [20].

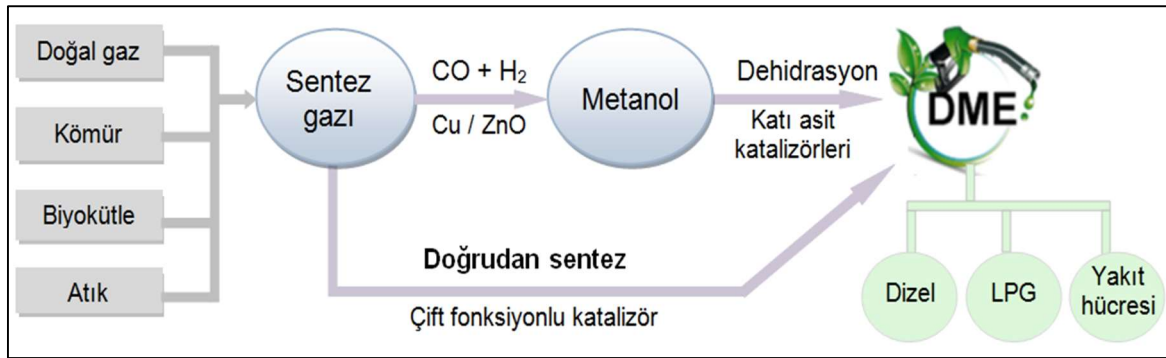
Yukarıdaki reaksiyonlara ilaveten bakır-çinko içerikli katalizörler varlığında oldukça hızlı gerçekleşen Eş. 2.4' deki su gazı reaksiyonu da meydana gelir.



Sentez gazından doğrudan DME sentezinin net reaksiyon denklemleri Eş. 2.5 ve Eş. 2.6' da verilmiştir [13, 21].



DME'nin sentez gazından doğrudan ve dolaylı yöntem ile üretimi ise Şekil 2.2'de özetlenmiştir.



Şekil 2.2. Sentez Gazından DME üretimi [22]

Kimyasal proses teknolojilerinin kalbi olan reaktörlere odaklı olarak, minimum enerji tüketimi ve enerji verimini arttırmaya yönelik çalışmalar son dönemlerde hız kazanmıştır. DME sentezi için araştırmacılar tarafından "slurry" reaktör ve sabit yatak reaktör olmak üzere iki tip reaktör teknolojisi ön plana çıkarılmıştır. DME sentez reaksiyonları oldukça ekzotermiktir ve katalizörlerin sıcaklık dayanımları sınırlı olduğu için ani sıcaklık artışlarında deaktive olma durumu söz konusudur. Sabit yatak reaktörlerde ısının uzaklaştırılma kapasitesi ve sentez gazından DME'ye dönüşüm oranı düşüktür. "Slurry" reaktör etkili bir sıcaklık kontrolü sağlasa da yüksek kütle transfer direncine sebep olduğu için DME sentezinde sürekli akışlı sabit yatak reaktörler daha kullanışlı olarak değerlendirilmiştir [23].

2.3. Tez Kapsamında Metanol / Dimetil Eter Üretiminde Kullanılan Katalizörler

Katalizörler bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek daha hızlı yürümesini sağlayan ve tepkime sonrasında kimyasal yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddelerdir. Genel olarak homojen ve heterojen katalizörler olarak iki grupta sınıflandırılır. Tepkime

karışımı ile aynı fazda bulunan katalizöre homojen katalizör, tepkime karışımında ikinci bir faz olarak bulunan katalizöre ise heterojen katalizör denilmektedir. Tez kapsamında sentezlenecek olan katalizörler ise; metaller gibi katalitik aktif maddelerin, destek malzemelere yüklenmesi ile oluşturulmuş heterojen katalizörlerdir.

Bir katalizörün performansı aktivite, seçicilik ve kararlılığı ile ortaya konulabilir. Aktivite genellikle belirli koşullarda katalizörün birim ağırlık, hacim ya da alanındaki dönüşüm oranı olarak ifade edilir. Aktivite reaksiyon için gerekli olan yüzey alanına, yüzeydeki veya aktif merkezdeki atomların konfigürasyonuna ve katalizörün kimyasal yapısına bağlıdır. Seçicilik katalizörün tercih edilen bir reaksiyonu katalizlemesine olan yeteneği olarak tanımlanabilir. Kararlılık ise katalizörün ne kadar süre aktivitesini koruyabildiğinin göstergesidir.

Teoride ideal bir katalizör bir kimyasal tepkimeye girip değişmeden çıkan, tepkimenin ihtiyaç duyduğu enerjiyi azaltan madde olarak bilinir. Fakat pratikte reaksiyonlar sırasında katalizör bazı kimyasal değişimlere maruz kalabilir ve katalizörün aktivitesinde azalma meydana gelir. Katalizörlerin deaktivasyonuna neden olan durumların başında genellikle zehirlenme, koklaşma ve sinterleşme gelir. Zehirlenme besleme akımındaki safsızlıkların ve tepkime ürünlerinin aktif merkezler üzerinde tersinmez bir şekilde tutunması sonucu meydana gelirken, koklaşma katalizör yüzeyindeki tortuların aktif merkezleri tıkaması sonucu oluşur. Sinterleşme ise özellikle yüksek sıcaklıklarda katalizör yüzey alanlarındaki azalma olarak bilinir [24].

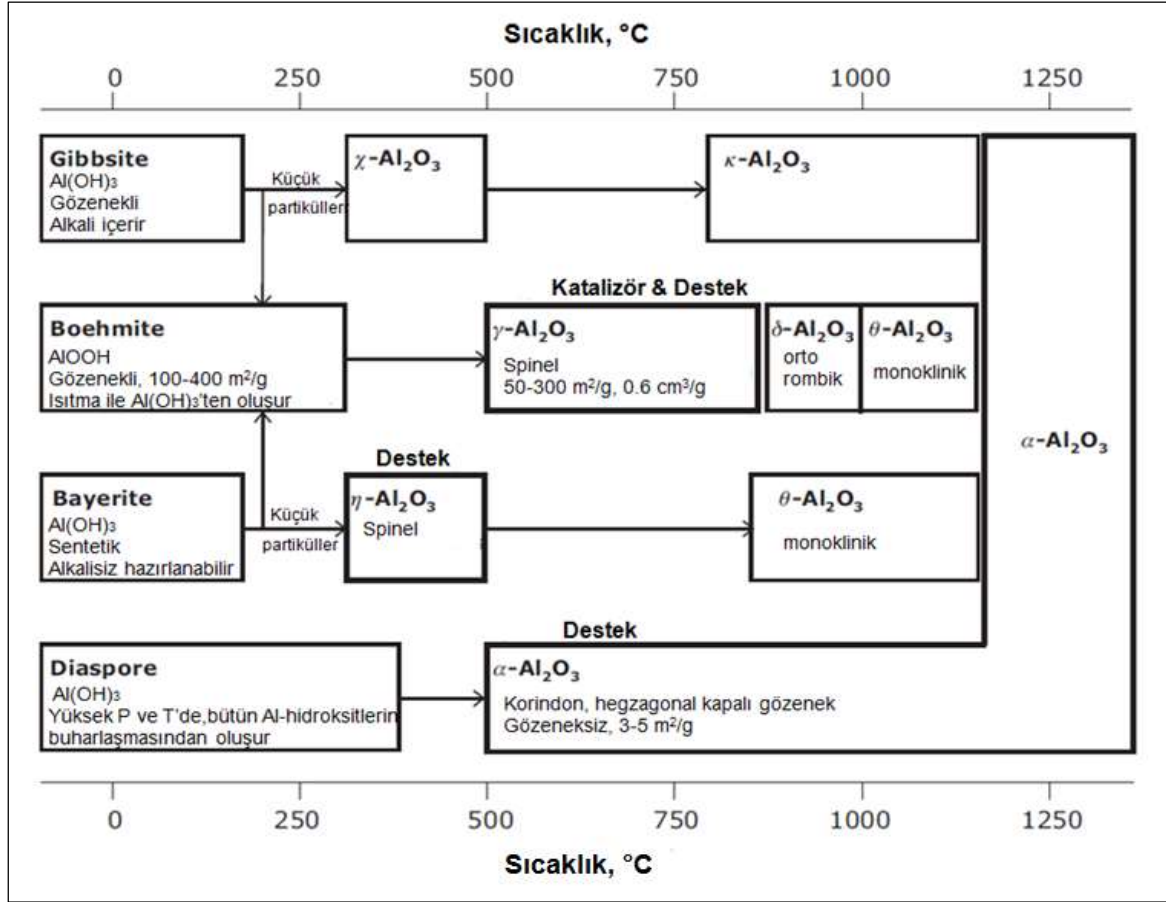
Bu bölümde tez çalışması kapsamında kullanılan katalizörler detaylı olarak anlatılmıştır. Metanol sentezi için Cu-ZnO içerikli katalizörler yaygın olarak kullanılırken, metanol dehidrasyonu için asidik karakterli katalizörler tercih edilmektedir. Mezogözenekli alüminanın metanol sentez katalizöründe destek malzemesi olarak kullanıldığında katalizörün yüzey alanının arttığı, Cu/ZnO partikül boyutlarının küçüldüğü ve reaksiyon sırasında bakırın sinterleşmesinin engellendiği ifade edilmektedir [25]. Silikaya göre çok daha kararlı olan, düzenli gözenek dağılımına sahip mezogözenekli alüminanın metanol dehidrasyonunda kullanımı da uygundur, bu nedenle tez kapsamında destek malzemesi olarak mezogözenekli alümina tercih edilmiştir.

2.3.1. Mezogözenekli alümina

Gözenek, katıların içermiş oldukları boşluklar olarak tanımlanırken, içinde boşluklar bulunan katı taneciklerin oluşturduğu malzemelere ise gözenekli malzemeler denilmektedir. “International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)”ye göre gözenekli malzemeler temel olarak gözenek çapına göre 3’e ayrılır. Çapları 2 nm’den küçük olanlara mikro gözenek, 2 nm ve 50 nm arasında olanlara mezo gözenek, 50 nm’den büyük olanlara ise makro gözenek adı verilmiştir [26]. Düzenli gözenek çap dağılımına sahip olan mezogözenekli malzemeler, yüksek yüzey alanına ve düşük difüzyon direncine sahip olmaları nedeniyle katalizör destek malzemesi olarak önem kazanmaktadır. Mezogözenekli alümina endüstriyel katalizör/katalizör destek malzemesi olarak kullanımı oldukça uygun olan ve petrol arıtma, emisyon kontrol prosesleri gibi geniş uygulama alanlarına da sahip bir malzemedir [27].

Alümina içerikli destek malzemeler, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Gibbsite ya da Bayerite) ya da AlOOH (Boehmite)’in termal dehidrasyonu ile üretilmektedir. Alüminyum doğada bauxite formunda bulunmaktadır. Bauxite temelde gibbsite, boehmite ve diaspor yapısını içermektedir. Alüminyum oksitler çok farklı yapılarda bulunmalarına rağmen, kristal yapıdaki gözeneksiz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile gözenekli amorf yapıdaki η ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazları ön plana çıkmaktadır. Şekil 2.3’te farklı sıcaklıklarda oluşan alümina formları verilmiştir. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ buharlı reformlanma reaksiyonları gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında ya da düşük yüzey alanı gerektiren durumlarda kullanılan oldukça kararlı bir malzemedir.

Bir destek malzemesi olarak $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 50-300 m^2/g yüzey alanı, 5-15 nm aralığında ayarlanabilir mezogözenek yapısı 0,6 cm^3/g gözenek hacmi ve yüksek termal kararlılık gibi özelliklere sahiptir. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ’nin termal kararlılığı, sinterleşme hızını azaltan ve alüminanın diğer fazlara dönüşmesini geciktiren lantan oksit ilavesi ile artırılabilir. γ -alüminanın yüzeyi 10-15 OH/nm^2 aralığında çeşitli hidroksiller içermektedir. Lineer olanlar Bronsted bazı (H^+ alan), köprülü olanlar ise Bronsted asididir (H^+ veren). Dehidroksilasyondan sonra yüzey, koordine olmayan Al^{3+} yapıları üzerinde Lewis asiditesi (elektron alımı) geliştirir. Sonuç olarak alümina, 7’nin altında pH değerine sahip, pozitif yüklü polianyondur ve çeşitli iyonik katalizörleri bağlamak için alternatif olarak kullanılabilir [28].



Şekil 2.3. Alüminanın sıcaklığa göre farklı formları [28]

Sentez yöntemi ve koşulları, malzemenin termal kararlılığını ve düzenli yapısını etkileyen en önemli parametrelerdir. Mezogözenekli alüminanın sentezi ile ilgili bazı çalışmalara bakıldığında; Yuan ve arkadaşları amorf veya kristal yapı, γ -fazda düzenli mezogözenekli alüminalar sentezlemek için kolay, tekrarlanabilir ve verimli yeni bir yöntem sunmuşlardır. Etanol çözücüsü içinde, farklı noniyonik blok kopolimer destek malzemesi ve pH düzenleyici olarak farklı asitler kullanmışlardır. Bu yöntem ile 2D hegzagonal yapıda düzenli mezogözenekli alümina kolayca elde edilebilmiş ve daha önemlisi 1000°C'ye kadar termal kararlılığa, yüksek yüzey alanına (400 m²/g), 0,70 cm³/g gözenek hacmine, ayarlanabilir gözenek boyutu ve fazla miktarda Lewis asit yüzeylerine sahip mezogözenekli alüminalar sentezlemişlerdir [29].

Hosseini ve arkadaşları birlikte çöktürme yöntemi ile sentezledikleri, yüksek yüzey alanına sahip ve oldukça aktif nano gözenekli γ -Al₂O₃ katalizörünü metanol dehidrasyonu ile DME üretimi prosesinde incelemişlerdir. Çalışmaya göre, 251 m²/g yüzey alanı, 8,95 nm ortalama gözenek çapı ve 0,82 cm³/g gözenek hacmine sahip, oldukça asidik bir katalizör elde

etmişlerdir. Metanolün dehidrasyon reaksiyonu adyabatik sabit yatak reaktör kullanılarak, 2 atm basınç ve 20 sa^{-1} gaz akış hızında, farklı sıcaklık uygulamaları ile gerçekleştirilmiş ve en yüksek metanol dönüşümü $300\text{-}350^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında yaklaşık %80 olarak elde edilmiştir. Dimetil eter seçiciliği %99,9 ve verim yaklaşık olarak %82,5 bulunmuştur [30].

2.3.2. Metanol sentez katalizörleri

$\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü endüstride kullanılan en yaygın metanol sentez katalizörüdür. Cu-ZnO içerikli katalizörlerde, metalik bakır metanolün sentezlenmesinde aktif yüzüdür. ZnO ise metalik bakırın optimal dağılımında aktif rol oynar. +3 değerlikli metallerin (M^{3+}) (örneğin Al^{3+}) Cu-ZnO içerikli katalizörlere eklenmesinde amaç, yüzey alanını ve bakır dağılımını arttırmaktır. Ayrıca bu metallerin ilavesi ile bakır partiküllerinin akım koşullarında sinterleşmesi de önlenir [3, 25].

Metanol sentez katalizörlerinin Cu-ZnO yapısına eklenen farklı metal oksitler ile aktivitelerinin artırılmasına yönelik çalışmalara literatürde çok sık rastlanmaktadır. Örneğin Flores ve arkadaşları bakır içerikli katalizörler üzerinde zirkonyum etkisini incelemişlerdir ve zirkonyumun bakır yüzey alanını arttırdığını görmüşlerdir. Zirkonyum oksit eklenmesi bakır dağılımını etkilemiş ve böylece daha fazla aktif yüzey ve yüksek dönüşümler elde edilmiştir [31]. Stoczynski ve arkadaşları da zirkonyumun katalitik aktiviteyi arttırmasının yanında, H_2O 'nun adsorplanmasını azalttığı sonucuna varmışlardır. Bunun sonucu olarak da metanol üretim verimi ve katalitik performans artmıştır. Ayrıca, B, Ga, In, Gd, Y, Mg ve Mn oksitlerinin, Cu/ZnO/ZrO_2 katalizörüne eklenmesi ile elde edilen sonuçları değerlendirmiş ve en yüksek metanol verimini Ga_2O_3 ile ve en düşük metanol verimini In_2O_3 ile görmüşlerdir [32]. Meshkini ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada ise Mn, Zr, Mg, Cr, W, Ce, Ba metalleri kullanılmış, Mn ve Zr desteğindeki katalizörlerin en fazla aktiviteyi gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca metal oksitlerin eklenmesinin bakır dağılımını ve aktif yüzeylerin sayısını değiştirdiği görülmüştür. Örneğin Mn-Zr desteğindeki katalizörün kullanımında Cu metali yüzey alanı $41,1 \text{ m}^2/\text{gkat}$ olarak en yüksek dağılıma sahip olmuştur [33]. Pokrovski ve arkadaşları ise Cu/ZrO_2 metanol sentez katalizörü üzerinde seryumun etkisini incelemişler ve seryum oksitlerin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığından dolayı, katalitik aktivitenin artmış olduğunu belirlemişlerdir [34].

Ren ve arkadaşları, CO₂'den metanol sentezi için emdirme yöntemi ile Cu/ γ -Al₂O₃ katalizörüne metal oksitlerin modifikasyonu konusunu çalışmışlardır. Zn, Zr ve Mg oksitlerinin eklenmesi, metal ve destek malzemesi arasındaki etkileşimi azalttığından dolayı, Cu dağılımı ve metalik Cu⁰ yüzey alanı artmıştır. Bu sayede Cu içerikli metanol sentez katalizörünün katalitik performansı artmıştır. En yüksek katalitik aktiviteye ZnO, ZrO₂ ve son olarak en yüksek bakır dağılımı, metalik Cu⁰ yüzey alanı ve en düşük partikül boyutunu sağlayan MgO'in eklenmesi ile ulaşılmıştır. Cu dağılımı kadar Cu partikül boyutunun da katalitik performansı etkilediği görülmüştür ve Cu partikül boyutu küçük olan katalizörlerin daha iyi dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Katalizör aktivasyon sıcaklığı partikül boyutu üzerinde etkilidir. Bu çalışmaya göre, metanol seçiciliği 250°C üzerindeki sıcaklıklardan itibaren azalmaya başlamıştır. Bu sıcaklıklarda Cu partiküllerinde kümeleşme meydana gelmiş ve CO seçiciliğinin de arttığı görülmüştür. Bu durum, daha büyük partikül boyutlarında daha kolay gerçekleşebilen ters su gazı reaksiyonunun oluştuğunun bir göstergesi olarak düşünülmüştür. Diğer bir taraftan hidrojenasyon sıcaklığının yüksek sıcaklık aralığında (>270°C) olması durumunda, CO seçiciliğinin yavaş bir artış gösterirken CH₄ seçiciliğinin hızlı bir artış göstermesi, metanlaşma reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir. Cu-ZnO-ZrO₂-MgO/Al₂O₃ katalizörünün en iyi aktiviteye sahip olmasının bir nedeni de MgO içeriğinin alkali oluşumuna neden olarak, katalizörler üzerinde daha fazla CH₄ oluşumuna engel olmasıdır. Reaksiyon basıncının, metanol sentezi üzerindeki etkisine bakıldığında, yüksek basınçların metanol oluşumunu hızlandırdığı görülmüştür (bu çalışmada 28 atm'den sonraki basınçlarda metanol seçiciliği üzerinde önemli bir değişiklik olmamıştır). Diğer bir taraftan yüksek basınçlarda CH₄ oluşumu üzerinde belirgin bir değişiklik olmazken, ters su gazı reaksiyonunun engellenmesi yüksek basınçlarda çalışılmasının metanol oluşumu açısından önemli olduğunu göstermiştir [35].

Metanol sentez katalizörleri 280°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda deaktivasyona uğramaktadır. Yüksek sentez gazı dönüşümü için reaksiyona uygun bir sıcaklık aralığında çalışılmalı ve sıcaklık kontrolü iyi bir şekilde yapılmalıdır [20, 23].

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen sentez gazından doğrudan yöntemle DME üretimi çalışmalarının tamamında, katalizör çiftinin metanol sentez reaksiyonunu aktive eden bileşeni olarak CuO-ZnO-Al₂O₃ yapısındaki ticari HifuelR-120 (Alfa Aesar) katalizörü kullanılmıştır.

2.3.3. Metanol dehidrasyon katalizörleri

Katalizörlerin yüksek Bronsted asitliği genellikle alkollerin dehidrasyonunda yüksek aktivite ortaya çıkarmaktadır. Metanolün dehidrasyonu reaksiyonunda en yaygın kullanılan katı asit katalizörleri, HZSM-5, HY, HMCM-49, HMCM-22, SAPOs ve Ferrierit gibi γ -Al₂O₃, silika-alümina ve zeolit içeren katalizörlerdir [3]. Metanol dehidrasyonu ile DME sentezi için geliştirilecek katalizörlerin yüksek Bronsted asit merkezlerine sahip olmaları, bunun yanı sıra DME seçiciliklerinin çok yüksek ve koklaşma sonucu deaktivasyonlarının az olması gerekmektedir. Fakat yüksek asitlik, kok oluşumu ve hızlı deaktivasyona yol açar. DME'in dehidrasyonunda zeolit kullanılmasının yan reaksiyonların oluşmasıyla hidrokarbon üretimi gibi bir dezavantajı da vardır [13]. Son yıllardaki araştırmalara göre heteropoli asitler (HPA), eterleşme reaksiyonları ile oksijenli yakıt eldesi ve alkollerin dehidrasyonu reaksiyonlarında yüksek aktivite göstermektedir. Alharbi ve arkadaşları yapmış oldukları metanol dehidrasyonu ile DME üretimi çalışmasında HZSM-5 zeoliti ve Keggin tipi heteropoli asitleri kıyasladıklarında katalizörlerin gözenek geometrileri ne olursa olsun aynı ya da benzer mekanizme ile dehidrasyon prosesinin yürüdüğünü belirlemişlerdir. Ayrıca metanol dehidrasyon prosesinde HZSM-5 zeolitine (Si/Al= 10-120) kıyasla heteropoli asitlerin daha yüksek katalitik aktivite gösterdiğini bulmuşlardır [36].

Heteropoli asit (HPA) katalizörler

Heteropoli asitler (HPA), basit yapı birimi olarak metal-oksijen oktahedral yapıya sahip, heteropoli anyonlardan oluşan bir poli-okso metalattır. Keggin, Wells-Dawson, Anderson-Evans-Perloff gibi yapı çeşitleri arasında, $X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$ ($M/X=12$) genel formülüne sahip, Keggin tipi HPA katalizörler, kolay hazırlanabilirlik ve yüksek kararlılık gibi özellikleri ile en önemli yapı çeşididir. Burada X merkez heteroatomu (Si^{+4} , P^{+5} , vb.), n oksidasyon basamağını ve M metal iyonlarını (W^{+6} , Mo^{+6} , V^{+5} , vb.) temsil etmektedir [37, 38]. Heteropoli asitlerde merkez atomu ya da metal iyonunun türü kadar, kararlılık gösterdiği sıcaklık da çalışmalar açısından büyük önem taşımaktadır. Çalışmalar metatungstik asidin ($H_8[W_{12}O_{40}].xH_2O$) 50°C'de bozunduğunu, ancak $[W_{12}O_{40}]^{8-}$ anyonunun merkezindeki boşluğun Si^{4+} ya da P^{+5} atomları ile dolduğunda bozunma sıcaklığının sırası ile 400 ya da 500°C'ye yükseldiğini göstermiştir. Pozitif yüklü bu atomların varlığı ısıt titrasyonlarının etkisini ve dolayısıyla bozunmayı azaltmıştır [39].

Heteropoli asit (HPA) bileşikleri, oldukça yüksek proton hareketlilikleri ile yüksek Bronsted asitliğine ve ayrıca iyi redoks özelliklerine sahiptirler. Bu özellikleri ile heteropoli asitler, asit katalizörü olarak ve oksidasyon reaksiyonları için uygun katalizörler haline gelmektedir. H_2SO_4 ya da Friedel-Craft tipi $AlCl_3$ ve BF_3 gibi çevreye zararlı asitlerin yerine kullanılabilme potansiyelleri de avantaj sağlamaktadır [37]. Heteropoli asitlerin üstün katalitik performansa sahip olabilmelerinin temelindeki önemli bir diğer sebep de, pseudo-sıvı (sıvımsı) davranışı göstermeleridir. HPA'lar ile, çevresel yönü açısından da toksik atıkların oluşumuna neden olmamaları ve yan reaksiyonlara sebep olma oranlarının düşük olmasından kaynaklı, ortalama deney koşulları altında çalışılması mümkündür [40].

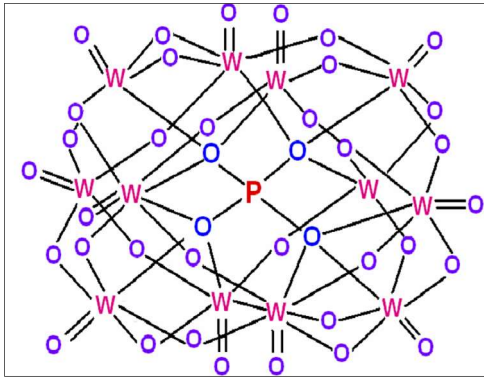
HPA'lar katı asit katalizörü olarak uygun potansiyele sahip olmasına rağmen, oldukça düşük yüzey alanı ($<1 \text{ m}^2/\text{g}$) ve su, alkol, eter gibi polar çözücülerdeki yüksek çözünürlük gibi özelliklerinden dolayı katalizör olarak pratik uygulamalarda kullanımları sınırlanmaktadır. Son zamanlardaki çalışmalar, HPA'ların katı asit katalizörleri olarak kullanımını sınırlayan bu özellikleri geliştirmeye yönelik olarak, HPA'ların destek katalizörleri ile kullanımı ve suda çözünmeyen HPA tuzlarının üretimi gibi konulara yönelmiştir [41]. Bazı araştırmacılar HPA'ların, SiO_2 , TiO_2 , aktif karbon, ZrO_2 , Al_2O_3 , MCM-41 ve H β zeolitleri gibi asidik ya da nötral destek katı malzemeleri üzerinde asiditelerinin artmasının yanı sıra termal kararlılıklarının da arttığını keşfetmişlerdir [42]. Çiftçi ve arkadaşları gerçekleştirdikleri çalışma ile, etanol ve metanolün dehidrasyonu reaksiyonlarında kullanılmak üzere MCM-41 destek malzemesine tungstofosforik asit (TPA) emdirilmesi yöntemi ile sentezledikleri katalizörlerin yüzey alanlarını saf TPA'ya kıyasla daha yüksek bulmuşlardır. Ayrıca etanol ve metanolün dehidrasyonu reaksiyonlarında MCM-41 destekli TPA oldukça yüksek aktivite göstermiştir [41].

Yüksek Bronsted asitliğinden dolayı tungstofosforik asit (TPA), asit katalizörü olarak en çok çalışma konusu olmuş Keggin tipi heteropoli asit katalizördür [38]. Bu tez çalışmasının da kapsamında yer alan TPA kimyasal yapı ve özellikleri bakımından daha detaylı olarak incelenmiştir.

Tungstofosforik asit (TPA)

$H_3PW_{12}O_{40}$ kimyasal formülüne sahip bir heteropoli asittir ve fosfotungstik asit (PTA), 12-fosfotungstik asit, 12-tungstofosforik asit isimleri ile de bilinmektedir. Normal koşullar

altında hidrat olarak bulunur ve renksiz-grimsi ya da açık sarı-yeşil kristaller şeklindedir. Erime noktası 89°C (24H₂O hidrat) olan bu heteropoli asit, kokusuzdur ve suda çözünür (200g/100 ml). Toksik değildir ancak asidikliğinden dolayı tahriş edici özelliği vardır. TPA Şekil 2.4'te belirtilen Keggin yapısındadır. Bu yapı tamamen tetrahedral simetriden oluşur ve merkezinde fosfor atomu olmak üzere, oksijen atomları ile bağıntılı 12 tungsten atomuna sahiptir.



Şekil 2.4. Keggin yapısı, (PW₁₂O₄₀)³⁻ [43]

Tungstofosforik asit 400°C'ye kadar termal kararlılığa sahiptir [43-45]. PW₁₂O₄₀³⁻ konjuge bazına sahip ve asetik asitte bağımsız olarak 3 proton verebilmektedir. Asidik kuvveti H₀ = -13,16 (süper asit)'dir [43].

2.4. Sentez Gazından Doğrudan/Dolaylı Yöntem ile DME Üretimi ile İlgili Literatür Çalışmaları

Bu bölümde sentez gazından doğrudan/dolaylı metanol/DME üretiminde kullanılan katalizörlerin reaksiyon sonuçları ile birlikte değerlendirildiği literatür çalışmalarına yer verilmiştir.

Xu ve arkadaşları çalışmalarında metanolden DME sentezi için, γ -Al₂O₃, H-ZSM5, amorf silika-alümina ve titanyum modifiyeli alümina ve zirkonyum gibi katı asit katalizörleri sentezlemişlerdir. Aktivite testlerini, dolgulu akış reaktörde, 280°C civarında gerçekleştirmiş ve bütün katalizörlerin DME oluşumunda seçici ve aktif olduğunu belirlemişlerdir. γ -Al₂O₃ katalizöründe 250°C'de %90 metanol dönüşümü elde edilmiştir. Ancak 188°C'de ürün akımında suyun varlığının, suyun kısmi basıncındaki değişim etkisi ile metanol dönüşümünü %17,5'ten %5,8'e düşürdüğü gözlenmiştir. Bu bulguya göre, katalitik aktiviteyi arttırmak için DME'nin sentez gazından doğrudan sentezinin üretimi

önerilmiştir. Çünkü tipik metanol sentez katalizörü Cu/ZnO/Al₂O₃ ile su gazı reaksiyonu hızlandırılmaktadır. Böylece, fazla su bertaraf edilebilmiş ve katalitik aktivite artırılmış olmaktadır. Titanyuma zirkonyum eklenmesi katalitik aktiviteyi arttırmış olsa da bu katalizörler düşük asitlikleri ve fazla metanol dönüşümü vermemeleri sebebiyle olumsuz olarak rapor edilmiştir [46].

Yaripour ve arkadaşları DME sentezi için metanol dehidrasyonunda kullanılmak üzere, birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış γ -alümina ve alüminyum fosfat modifiyeli katalizörler hazırlamışlardır. Fosfor modifikasyonu katalitik aktiviteyi olumlu yönde etkilemiştir. 573 K ve 16 atm reaksiyon koşullarında, neredeyse %100 DME seçiciliği ve %80 dönüşüm elde edilmiştir. Optimum fosfor içeriği Al/P=1,5 olarak belirlenmiştir [47]. Dimetil eter sentezi için metanol dehidrasyonu, aynı grup tarafından silika-titanyum ve alüminyum fosfat katalizörleri hazırlanarak da çalışılmıştır. Aktivite testleri sabit yatak reaktörde, 300°C sıcaklıkta ve 15600 sa⁻¹ gaz akış hızında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar silika-titanyum katalizörünün metanol dehidrasyonunda belirgin bir aktivite göstermediğini ortaya çıkarmıştır. Ancak fosfor modifiyeli alüminyum katalizörleri, ana ürün DME'nin yanında yan ürün olarak metan oluşumuna sebep olmuştur. Metan oluşumunun güçlü asidik yüzeylerden kaynaklandığı düşünülmüştür. Oysaki orta seviye asitlik, yüksek dönüşümler için daha çok tercih edilmektedir [48].

Yoo ve arkadaşları DME'nin doğrudan sentezi ile ilgili olarak yaptıkları çalışmada, metanol dehidrasyon fonksiyonu için, farklı asitliklerde ve farklı gözenek yapılarında SAPO katalizörlerini çalışmışlardır. Metanol sentez fonksiyonu için Cu/ZnO/ γ -Al₂O₃ katalizörünü kullanmışlardır. Katalitik aktivite testleri, 42 atm ve 260°C'de H₂/CO=1,5 besleme oranında, sabit yatak reaktörde gerçekleştirilmiştir. Aktivite sonuçlarına göre, yüksek asiditeye sahip malzemelerin gözeneklerde kok oluşumuna sebep olduğu ve bunu takiben aktivite azalmalarına yol açtığı görülmüştür. Diğer bir taraftan, istenen gözenek yapısında, orta seviye asiditeye sahip malzemelerin, yüksek asiditeye sahip malzemelerden daha kararlı olduğu sonucuna varılmıştır. DME'nin doğrudan sentezinde kullanılan sentezlenmiş SAPO katalizörlerinin hiçbirinde neredeyse hiç hidrokarbon oluşumu görülmemiştir. Kütlece %10 SAPO bileşiminde hazırlanan çift fonksiyonlu katalizör için, en yüksek CO dönüşümü %55 ve DME seçiciliği %63 olarak elde edilmiştir [49].

Liu ve arkadaşları CO_2 ve H_2 'den doğrudan DME sentezinde kullanılmak üzere, $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ çift fonksiyonlu katalizörünü hazırlamışlardır. Elde ettikleri sonuçlar $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ katalizöründe ZrO_2 varlığının spesifik yüzey alanını arttırdığını ve $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ arasındaki etkileşimden kaynaklı Cu'nın dış kabuk elektron öz kütlesinin azaldığını ortaya çıkarmıştır. Bu durum CuO'nin kimyasal kombinasyonunu değiştirmiştir. Ayrıca ZrO_2 ilavesi hidrokarbon seçiciliğini güçlü bir şekilde etkilemiş ve $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ çift fonksiyonlu katalizörü ile ZrO_2 'in kullanılmadığı duruma kıyasla daha fazla CO_2 dönüşümü ve DME verimi elde edilmiştir. Reaksiyon 260°C sıcaklık ve 3,0 MPa basınç koşullarında, $1500 \text{ ml.gkat}^{-1}.\text{sa.}^{-1}$ gaz akış hızında, kütlece %1 ZrO_2 içeren $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ çift fonksiyonlu katalizörü kullanılarak gerçekleştirildiğinde, %28,4 CO_2 dönüşümü ve %64,5 DME seçiciliği elde edilmiştir [50].

Khoshbin ve Haghighi çalışmalarında doğrudan DME sentezinde kullanılmak üzere $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ (CZA)/HZSM-5 nano yapıli katalizörünün hazırlanması için değişik bir yöntem olan ultrason tekniğini denemişler ve emdirme, birlikte çöktürme-fiziksel karıştırma ve birlikte çöktürme-ultrason yöntemleri ile hazırlanan CZA/HZSM-5 nano yapıli katalizörlerinin katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırladıkları CZA katalizörlerine HZSM-5 katalizörünü ekleyip argon atmosferinde, 90 W'da, bir prob kullanarak ultrason enerjisi vermişlerdir. Fiziksel karıştırma yönteminden farklı olarak katalizörler ultrason işleminden sonra 110°C 'de 24 saat kurutulmuştur. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu için BET, XRD, FESEM ("Field Emission Scanning Electron Microscopy"), TPR- H_2 ve FTIR teknikleri kullanılmıştır. Ultrason enerjisinin kullanımı sadece CuO'nin dağılımını değil aynı zamanda indirgenebilirliğini de arttırmıştır. Bundan dolayı, birlikte çöktürme-ultrason metoduyla hazırlanan CZA/HZSM-5 katalizörünün daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. DME seçiciliği ve CO dönüşümü açısından ultrason yönteminin etkisine bakılırsa, düşük sıcaklık için fiziksel karıştırma yöntemi ile daha yüksek seçicilik elde edilmiş olsa bile sıcaklık arttıkça ultrason yöntemi ile sentezlenen katalizörün daha aktif olduğu görülmüştür. Emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörde ise DME seçiciliği ve CO dönüşümü özellikle düşük sıcaklıklarda görülmemiştir. Bu durum emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizördeki CuO partikül boyutunun diğer yöntemlerdeki göre daha büyük olması, büyük partikül boyutlarında daha kolay gerçekleşebilen ters su gazı reaksiyonun CO dönüşümü ve buna bağlı olarak DME seçiciliğini düşürmesi ile açıklanmıştır. En fazla CO dönüşümü 40 atm basınç, 275°C sıcaklık, $600 \text{ cm}^3/\text{gr.sa.}$ gaz akış hızı, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ molar gaz besleme oranında birlikte

çöktürme-ultrason tekniği ile hazırlanmış CZA/HZSM-5 katalizörü kullanılarak %51 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak ultrason yöntemi cazip bir yöntem olarak dikkat çekmektedir [51].

Bonura ve arkadaşları CO₂ hidrojenasyonu ile, doğrudan DME üretimini sabit yatak reaktör kullanarak 220-260°C sıcaklık aralığı, 50 bar basınç koşullarında çalışmışlardır. Metanol dehidrasyon katalizörü olarak CuZnZr-demir hibrit katalizörünün tek bir pellet formunu kullanmışlardır. Katalizörün sentezinde metal yüklemesi ve elementel dağılım, emdirme ve jel-oksalat birlikte çöktürme yöntemleri kullanılmıştır. Elde ettikleri sonuçlarda aynı metal yüklemesi ile, Cu partikül boyutundaki küçülmenin CO₂ dönüşümünde lineer bir artışa sebep olduğu görülmüştür. CuZnZr:demir kütle oranı 1'den büyük olduğu durumda ve birlikte çöktürme yöntemi ile 260°C reaksiyon sıcaklığında, CO₂ dönüşümünü %23,6 ve DME, metanol, karbon monoksit seçiciliklerini sırası ile %47, 15 ve 38 olarak elde etmişlerdir. DME seçiciliğindeki azalmanın, su oluşumunun katalitik performans üzerindeki negatif etkisinden kaynaklandığı düşünülmüştür [52]. Bonura ve arkadaşlarının karbondioksitin hidrojenasyonu ile dimetil eter üretimini sabit yataklı reaktörde gerçekleştirdiği bir diğer çalışmalarında CuZnZr/Zeolit katalizörünün katalitik aktivitesi araştırılmıştır. Ferriyerit (FER) ve mordenit (MOR) olmak üzere iki farklı yapıda zeolit sentezlenip CuZnZr yüklemesi yapılarak karşılaştırıldığı çalışmada, basınç sabit tutulurken (50 bar), CO₂/H₂ = 1/3 oranı ve 200-280°C arasında reaksiyon sıcaklıkları denenmiştir. Hibrit FER tabanlı katalizörlerin MOR tabanlıya göre 280°C sıcaklıkta daha yüksek DME üretimi ve yaklaşık %30 CO₂ dönüşümü verdiği belirtilmektedir [53].

Asthana ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, çeşitli miktarlarda ZnO ve MgO içeriğine sahip Cu esaslı metanol sentez katalizörü ile γ -Al₂O₃ metanol dehidrasyon katalizöründen oluşturdukları hibrit katalizörlerinin aktivite test çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Hibrit katalizörleri hazırlamak için metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörlerini homojen bir şekilde kütlece 2:1 oranında karıştırmışlar ve sentezlenen katalizörleri TEM, SEM, BET yüzey analizi, XRD, NH₃-sıcaklık programlı desorplama, H₂-sıcaklık programlı indirgeme teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Sentez gazından doğrudan DME üretim reaksiyonu izotermal sabit yatak reaktörde, 30 bar ve 260°C'de gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerdeki %20 mol MgO içeriği katalizörün etkinliğini olumlu yönde arttırmış ve böylece CO dönüşümü (%19'dan %37'ye) ve DME seçiciliği (%36'dan %83'e) belirgin bir artış göstermiştir. Bunun yanı sıra CO₂ ve C₁-C₂ hidrokarbon seçiciliklerinin sırası ile %48'den

%14'e ve %8'den %2,5'a düşmesinde de etkili olmuştur. Ancak, XRD sonuçlarına göre %30 mol MgO içeriğinin yapıdaki kristallğin kaybına sebep olmasından dolayı katalitik aktivitenin düştüğünü belirlemişlerdir [54].

Ateka ve arkadaşları 250-300°C; 20-40 bar reaksiyon koşullarında, CO₂ içerikli sentez gazından DME üretimini çalışmışlardır. Metanol sentez basamağı için CuO-ZnO-ZrO₂ (CZZr) ve CuO-ZnO-MnO (CZMn) katalizörlerin metalik fonksiyonunu incelemiş ve ticari CuO-ZnO-Al₂O₃ katalizörü ile DME seçiciliği ve verimi üzerindeki etkisi bakımından karşılaştırılmıştır. Metanol dehidrasyon fonksiyonu için ise SAPO-18 katalizörünün asidik etkisi incelenmiş ve ticari γ -Al₂O₃ ile karşılaştırılmıştır. DME'nin tek basamakta üretimi için sentezledikleri çift fonksiyonlu katalizörde, metanol sentez katalizörünün metanol dehidrasyon katalizörüne olan kütle oranına 2/1 olarak karar vermişlerdir. CO₂/CO besleme molar oranını 0-1, H₂/CO_x molar oranını 3-4 aralığında çalışmışlardır. Sonuç olarak sentezledikleri CZZr/SAPO-18 ve CZMn/SAPO-18 katalizörleri ile birbirine benzer aktiviteler elde edilmiş ve 30 bar, 275°C reaksiyon koşullarında, ticari CZA/ γ -Al₂O₃ katalizör çiftine kıyasla daha yüksek DME verimi (%35) ve seçiciliği (%95) elde etmişlerdir. CZZr/SAPO-18 katalizörü daha yüksek CO₂ ayırma kapasitesine sahip olmasına rağmen, CZMn/SAPO-18 katalizörünün sentezi ekonomik açıdan daha avantajlı bulunmuştur [7].

Khoshbin ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada HZSM-5 destekli CuO-ZnO-Al₂O₃ katalizörü sentezlenerek doğrudan DME dönüşüm prosesinde kullanılmıştır. Çalışmada 10-40 bar arası basınç ve 225-300°C sıcaklık aralığında yapılan deneylerde GHSV = 600 cm³/g.sa. ve H₂/CO = 2 sabit reaksiyon koşullarında deneyler yapılmıştır. Deneylerde en iyi sonuçlar 300°C sıcaklık ve 40 bar basınçta elde edilmiştir. Yaklaşık %39 CO dönüşümü ve %29 DME verimi elde edildiği belirtilmektedir [55].

Bayat ve Doğu alümina destek malzemesine emdirilmiş silikotungstik asit (STA@MA) dehidrasyon katalizörünü ve ticari metanol sentez katalizörünü (Cu-ZnO-Al₂O₃) karıştırarak elde ettikleri katalizör çiftini, sentez gazından doğrudan yöntemle DME üretiminde test etmişlerdir ve STA heteropoli asidinin sağladığı güçlü yüzey asiditesinin olumlu etkisini gözlemlemişlerdir. Ayrıca, çalışmalarında reaksiyon sıcaklığı ve sentez gazı bileşimindeki CO₂ oranının etkisini (H₂/(CO+CO₂) oranı 1/1 olarak sabit kalacak şekilde) de incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre CO/CO₂ = 4/1 oranı, 275°C sıcaklık, 50 bar basınç ve ticari metanol sentez katalizörü & STA@MA katalizör çifti varlığında DME

seçiciliği %90 değerine ulaşmıştır. $\text{CO} + \text{CO}_2$ dönüşümü $\text{CO}/\text{CO}_2 = 4/1$ oranı için %33 civarında iken, $\text{CO}/\text{CO}_2 = 1/4$ oranı için %70 civarında elde edilmiştir. Ancak, CO_2/CO oranındaki artışın su gazı reaksiyonunun katılımını arttırmasından dolayı DME seçiciliğinin azaldığı tespit edilmiştir [56].

Gentzmen ve arkadaşları sentez gazından doğrudan DME üretiminde, metanol sentez fonksiyonu için geleneksel Cu/Zn içerikli katalizörler yerine Pd/Ga içerikli katalizörleri, metanol dehidrasyon fonksiyonu için ise $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerini kullanmışlardır. Cu/Zn içerikli metanol sentez katalizörlerine kıyasla, Pd/Ga içerikli katalizörlerin göstermiş olduğu aktivitenin umut verici bulunmasının yanında Pd/Ga içerikli katalizörlerin 300°C civarındaki sıcaklıkları tolere edebilmesi dikkat çekici bulunmuştur. Reaksiyon çalışmaları sürekli akışlı reaktörde, 50 bar basınç, 250-300°C sıcaklık aralığı ve 50 ml_{NŞA}/dk toplam akış hızında gerçekleştirilmiştir. Reaktörde ani oluşabilen sıcak noktaların önlenmesi amacı ile sentez gazı Ar ve N₂ ile seyreltilerek kullanılmıştır ($\text{H}_2:\text{CO}:\text{Ar}:\text{N}_2 = 3:3:10:4$). Sıcaklık artışı ile ekzotermik reaksiyonlarda beklenenin aksine %CO dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık artışı ile DME seçiciliği azalırken, CO₂ ve CH₄ seçiciliği artmıştır. %CO dönüşümü ve %DME seçiciliği sırası ile 250°C için 10,9 ve 52,4; 300°C için 34,0 ve 10,3 olarak elde edilmiştir [57].

Tez konusu ile ilgili yapılan literatür araştırması sonucunda DME'nin sentez gazından doğrudan yöntem ile üretiminin reaksiyonların tek bir reaktörde gerçekleşmesi açısından ekonomik yönü ile daha avantajlı olduğu ve doğrudan senteze yönelik çalışmaların önerildiği görülmektedir. Son zamanlarda gerçekleştirilen çalışmalarda destek bileşeni ile kullanılan heteropoli asitler (TPA, STA vb. gibi) sağladıkları yüksek yüzey alanı ve asidik karakterleri ile ön plana çıkmıştır. Araştırmalar sonucunda genel olarak metanol sentez çalışmalarının 200-250°C sıcaklık ve 30-50 atm basınç aralığında yürütülürken doğrudan DME sentez çalışmalarının 240-280°C sıcaklık ve 30-70 atm basınç aralığında yürütüldüğü görülmüştür.

3. TERMODİNAMİK ANALİZ

DME sentez reaksiyonlarının kinetik ve termodinamik hesaplamaları, deneylerin uygulama parametrelerini belirlemek için oldukça önemlidir. DME sentezinde, yüksek dönüşümlere ulaşabilmek için yüksek basınca (30 atm ve üzeri) ve ortalama bir sıcaklığa (200-300°C) ihtiyaç vardır.

DME sentezinde gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar Çizelge 3.1’de belirtilmiştir. 1 ve 2 no.lu reaksiyonlar toplam reaksiyonların stokiometrisini vermektedir. 3 ve 4 no.lu reaksiyonlar sırası ile CO ve CO₂ hidrojenasyonu ile metanol sentezi, 5 no.lu reaksiyon metanol dehidrasyonu ve 6 no.lu reaksiyon CO₂’den doğrudan DME sentez reaksiyonudur. 7 no.lu reaksiyon ise su gazı reaksiyonunu göstermektedir. Reaksiyon şartlarına göre DME’nin yanı sıra CO₂ ya da H₂O da oluşan ürünlerdir. Etanol, formik asit, asetik asit ve metan ise yan reaksiyonlar sonucu oluşabilmektedir. Sentez gazından doğrudan DME üretiminde gerçekleşmesi muhtemel tüm reaksiyonlar ekzotermik olduğu için reaktörde sıcaklık kontrolü çok önemlidir [23].

Çizelge 3.1. Sentez gazından doğrudan yöntemle DME üretilmesinde gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar [18, 23]

Gerçekleşmesi Muhtemel Temel Reaksiyonlar		
Reaksiyon		Reaksiyon Entalpisi, kJ/mol
1) Toplam Reaksiyon Denklemi	$3\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$	$\Delta H_{\text{rxn}} = -246$
2) Toplam Reaksiyon Denklemi	$2\text{CO} + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{\text{rxn}} = -205$
3) Metanol Sentez Reaksiyonu	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$\Delta H_{\text{rxn}} = -90$
4) Metanol Sentez Reaksiyonu	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{\text{rxn}} = -49$
5) Metanol Dehidrasyon Reaksiyonu	$2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{\text{rxn}} = -25$
6) CO ₂ ’den Doğrudan DME Sent. Reak.	$2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{\text{rxn}} = -122,4$
Gerçekleşmesi Muhtemel Yan Reaksiyonlar		
7) Su Gazı Reaksiyonu	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\Delta H_{\text{rxn}} = -41$
8) Ters Kuru Reformlanma Reaksiyonu	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	$\Delta H_{\text{rxn}} = -247,1$
9) Formik Asit Oluşum Reaksiyonu	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$	$\Delta H_{\text{rxn}} = -31,5$
10) Boudouard Reaksiyonu (C oluşumu)	$2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	$\Delta H_{\text{rxn}} = -172,4$
11) Etanol Oluşumu	$3\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CO}_2$	$\Delta H_{\text{rxn}} = -339,7$

Çizelge 3.1’de belirtilen reaksiyonların toplu olarak bir arada gerçekleşmesi, CO ya da CO₂’in hidrojen ile reaksiyonundan oluşan metanol ile sinerjik bir etkiye sahiptir. Metanolün dehidrasyonu reaksiyonunda, su ve DME oluşmaktadır. Termodinamik açıdan oluşan su, su gazı reaksiyonunda dengeyi ürünler tarafına kaydırmaktadır. Dolayısıyla hidrojen miktarı artmaktadır. Bu sayede metanol oluşum reaksiyonunun girenler tarafındaki hidrojen miktarı artacak ve denge ürünler yönüne kayarak daha fazla metanol oluşumuna imkan sağlayacaktır. Böylece daha fazla DME ve su oluşarak döngü devam edecek ve DME’nin seçiciliği artacaktır [58].

Tarafımızdan gerçekleştirilen termodinamik analizde Çizelge 3.1’deki 1 no.lu reaksiyonunun ($3\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$) eşit molar karbon monoksit ve hidrojen besleme kompozisyonunda kinetik analizi yapılmış ve bu reaksiyona ait denge eğrisi oluşturulmuştur. Kinetik hesaplama ile elde edilen denge eğrisi, Gaseq Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı kullanılarak elde edilen denge eğrisi ile karşılaştırılmış ve programın doğruluğu yapılan bu örnek hesaplama ile kanıtlanmıştır. Daha sonra Gaseq Programı kullanılarak farklı reaksiyon sıcaklıkları ve basınçları için denge eğrileri oluşturulmuştur.

3.1. Kinetik Hesaplamalar

Sabit basınçta sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi katsayıları literatürden elde edilmiş ve Çizelge 3.2’de verilmiştir. Eş. 3.1’de ise ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı ifadesi yer almaktadır.

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

Çizelge 3.2. DME sentezi için bileşenlerin sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi katsayıları [59]

Bileşenler	a	b x10 ²	c x10 ⁵	d x10 ⁹
H ₂	29,088	-0,192	0,400	-0,870
CO	28,142	0,167	0,537	-2,221
CO ₂	22,243	5,977	-3,499	7,464
CH ₃ OCH ₃	17,02	17,91	-5,234	-1,918

Belirli bir sıcaklıkta reaksiyon ısısını hesaplamak için, molar ısı kapasitesi katsayıları (Çizelge 3.2) her bir bileşen için Eş. 3.1’de yerine yazılır ve Cp değerini Eş. 3.2’deki gibi belirtebilmek için, bileşenler için yazılan Cp değerleri stokiometrik katsayıları ile çarpılır ve sonra ürünler ile reaktanların farkı şeklinde ifade edilir.

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

ΔC_p ifadesi Eş. 3.2’den CO ve H₂’den dimetil eter sentez reaksiyonu için;

$$\Delta C_p = -132,427 + 23,962 \times 10^{-2} T - 11,44 \times 10^{-5} T^2 + 14,891 \times 10^{-9} T^3 \quad (3.3)$$

olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon entalpisi ve denge sabitini elde edebilmek için gerekli olan standart oluşum entalpileri ve Gibbs serbest enerjileri 25°C’de her bir maddenin bir mol gaz fazı için Çizelge 3.3’te verilmiştir.

Çizelge 3.3. 25°C’de her bir maddenin standart oluşum entalpileri ve Gibbs serbest enerjileri [59]

Bileşenler	ΔH°_f , kJ/mol	ΔG°_f , kJ/mol
H_2	0	0
CO	-110,5	-137,2
CO_2	-393,5	-394,2
CH_3OCH_3	-184,2	-113,0

Bir reaksiyonun reaksiyon entalpisi, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Eş. 3.4’te belirtildiği gibi ifade edilir. Eş. 3.3’deki ifade Eş. 3.4’te yerine yazılır.

$$\Delta H_{rxn}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T (\Delta C_p) dT \quad (3.4)$$

Reaksiyon entalpisi Eş. 3.4’ten;

$$\Delta H_{298}^\circ = -246200 \text{ J/mol} \quad (3.5)$$

$$\Delta H_{rxn}^\circ = -216387,4 - 132,427T + 11,981 \times 10^{-2} T^2 - 3,848 \times 10^{-5} T^3 + 3,723 \times 10^{-9} T^4 ; \text{ J/mol} \quad (3.6)$$

olarak hesaplanmıştır.

Denge sabiti, Van't Hoff eşitliğinden faydalanarak hesaplanır. Bu eşitliğin diferansiyel formu aşağıda verilmiştir.

$$d(\ln K_T) = \frac{\Delta H_{rxn}^{\circ}}{RT^2} dT \quad (3.7)$$

$$\ln \frac{K_T}{K_{298}} = \int_{T_{298}}^T \frac{\Delta H_{rxn}^{\circ}}{R} \cdot \frac{1}{T^2} \cdot dT \quad (3.8)$$

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

25°C için denge sabiti K değeri aşağıda ifade edilmiştir.

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -RT \ln K_{298} \Rightarrow \ln K_{298} = -\Delta G_{298}^{\circ} / RT \quad (3.10)$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -95600 \text{ J/mol} \quad (3.11)$$

$$\ln K_{298} = 38,584 \quad (3.12)$$

Eş. 3.12'den elde edilen $\ln K_{298}$ değeri ve Eş. 3.6'dan elde edilen ΔH_{rxn}° ifadesi, Eş. 3.9'da yerine koyularak elde edilen sıcaklığa bağlı denge sabiti ifadesi Eş. 3.13 ile verilmiştir.

$$\ln K_T = 37,91 + 26025,31T^{-1} - 15,927 \ln T + 1,44 \times 10^{-2} T - 0,233 \times 10^{-5} T^2 + 0,15 \times 10^{-9} T^3 \quad (3.13)$$

Eş. 3.14'te sıcaklığa bağlı denge sabitinin fugasite ve basınca bağlı diğer bir ifadesi yer almaktadır.

$$K_T = K_{\phi} \cdot K_P \quad (3.14)$$

$$K_P = \frac{P_{CH_3OCH_3} \cdot P_{CO_2}}{P_{CO}^3 \cdot P_{H_2}^3} = \frac{y_{CH_3OCH_3} \cdot y_{CO_2}}{y_{CO}^3 \cdot y_{H_2}^3 \cdot P^4} \quad (3.15)$$

Gerçekleştirilen literatür araştırmalarında başlangıç koşulları için, hidrojen mol miktarı genellikle sabit tutulup karbon monoksit mol miktarı en fazla hidrojen mol miktarına eşit olacak şekilde reaksiyon çalışmaları yürütüldüğü için sınırlayıcı reaktan karbon monoksittir. Bu sebeple, hesaplamalarda karbonmonoksit dönüşüm sonuçları verilmiştir.

100 mol/saat akış hızı temel olarak alındığına, başlangıç akış hızları ve denge bileşimlerinin hesaplamaları Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Denge bileşimi hesaplamaları

Bileşen	Giriş Akış Hızı, mol/saat	Çıkış Akış Hızı, mol/saat	Çıkış Molar Bileşimi, y_i
CO	50	$50-50X_{CO}$	$50(1-X_{CO}) / [(100-(200/3)X_{CO})]$
H ₂	50	$50-50X_{CO}$	$50(1-X_{CO}) / [(100-(200/3)X_{CO})]$
CO ₂	-	$(50/3)X_{CO}$	$(50/3)X_{CO} / [(100-(200/3)X_{CO})]$
CH ₃ OCH ₃	-	$(50/3)X_{CO}$	$(50/3)X_{CO} / [(100-(200/3)X_{CO})]$
Toplam	100	$100-(200/3)X_{CO}$	

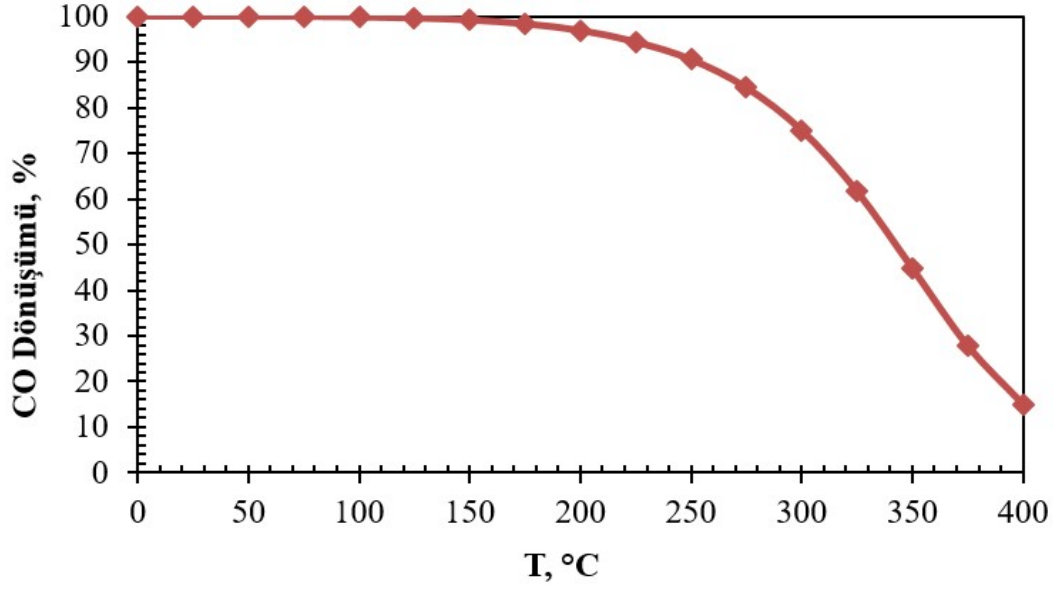
$$K_{\phi} = \frac{\phi_{CH_3OCH_3} \cdot \phi_{CO_2}}{\phi_{CO}^3 \cdot \phi_{H_2}^3} \quad (3.16)$$

50 atm basınçta bileşenlerin Peng-Robinson Eşitliğine göre fugasite katsayılarının hesaplamaları ve elde edilen sonuçlar Ek-1’de verilmiştir.

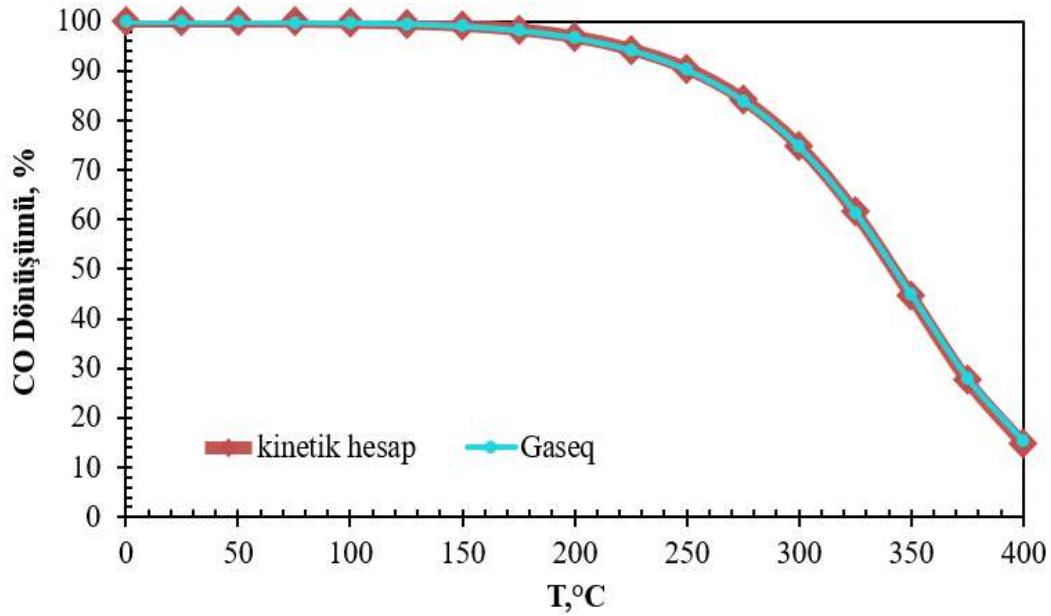
Son olarak Eş. 3.13 ve Eş. 3.14 kullanılarak karbon monoksit denge dönüşümleri kinetik yöntem ile hesaplanmıştır. Belirtilen şartlar için elde edilen CO denge dönüşüm eğrisi Şekil 3.1’de verilmiştir.

50 atm basınç ve H₂:CO=1:1 besleme molar oranı koşullarında, $3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ reaksiyonu için karbon monoksit denge dönüşüm eğrisi GASEQ Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı kullanılarak da oluşturulmuştur. Sonuçlar Şekil 3.2’de karşılaştırılmış ve aynı denge dönüşüm eğrisinin elde edildiği gösterilmiştir. Böylece çalışma kapsamında kullanılan GASEQ Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı’nın doğruluğu belirlenmiştir. Farklı basınçlardaki denge

hesaplamaları GASEQ programı kullanılarak tamamlanmıştır. Ayrıca, sentez gazından doğrudan DME üretiminin termodinamik üstünlüğü bu program kullanılarak vurgulanmıştır.



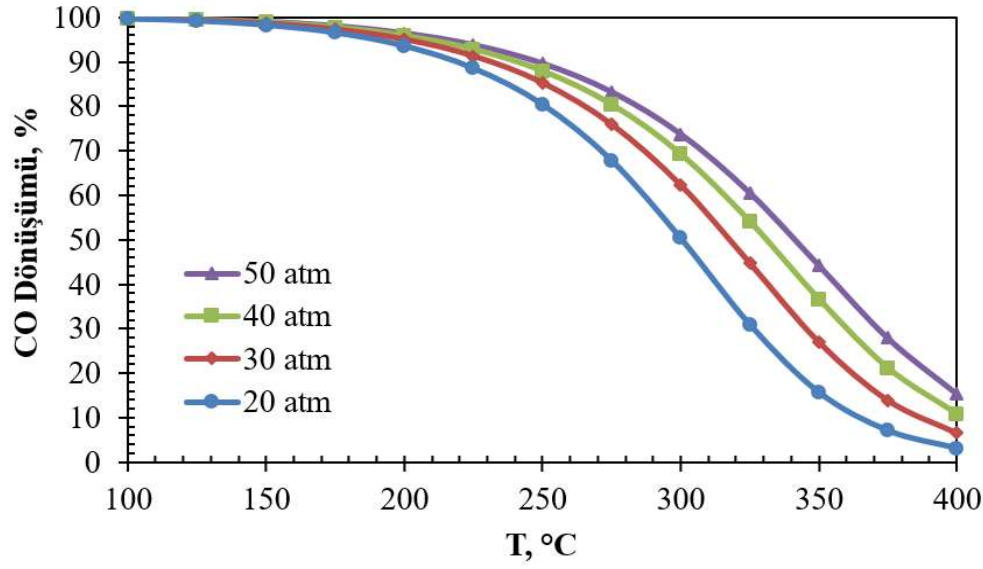
Şekil 3.1. $3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ reaksiyonu için kinetik hesaplama ile elde edilmiş karbon monoksit denge dönüşüm eğrisi (50 atm, $H_2:CO=1:1$)



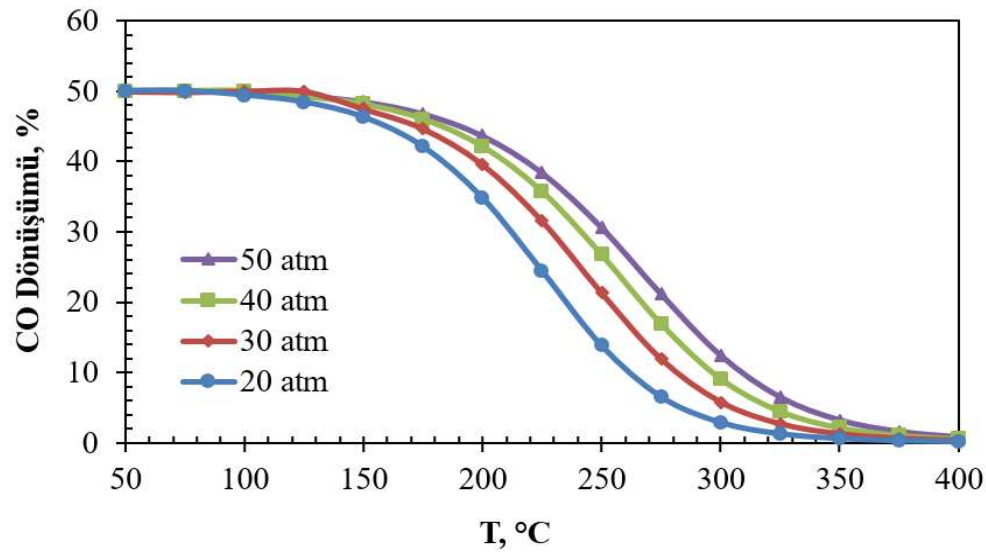
Şekil 3.2. Gaseq Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı ve kinetik hesaplamalar sonucunda elde edilen denge eğrilerinin karşılaştırılması

3.2. GASEQ Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı Kullanılarak Yapılan Hesaplamalar

Kinetik hesaplama ve Gaseq Programı kullanılarak elde edilen denge eğrilerinin birbirine oldukça yakın denge dönüşüm verileri ile oluşturuldukları dikkate alınarak, Gaseq Kimyasal Denge Hesaplamaları Programı ile doğrudan DME üretimi (Şekil 3.3) ve metanol sentezi (Şekil 3.4) için farklı basınç ve sıcaklıklarda CO denge dönüşümleri hesaplanmış ve denge eğrileri oluşturulmuştur.



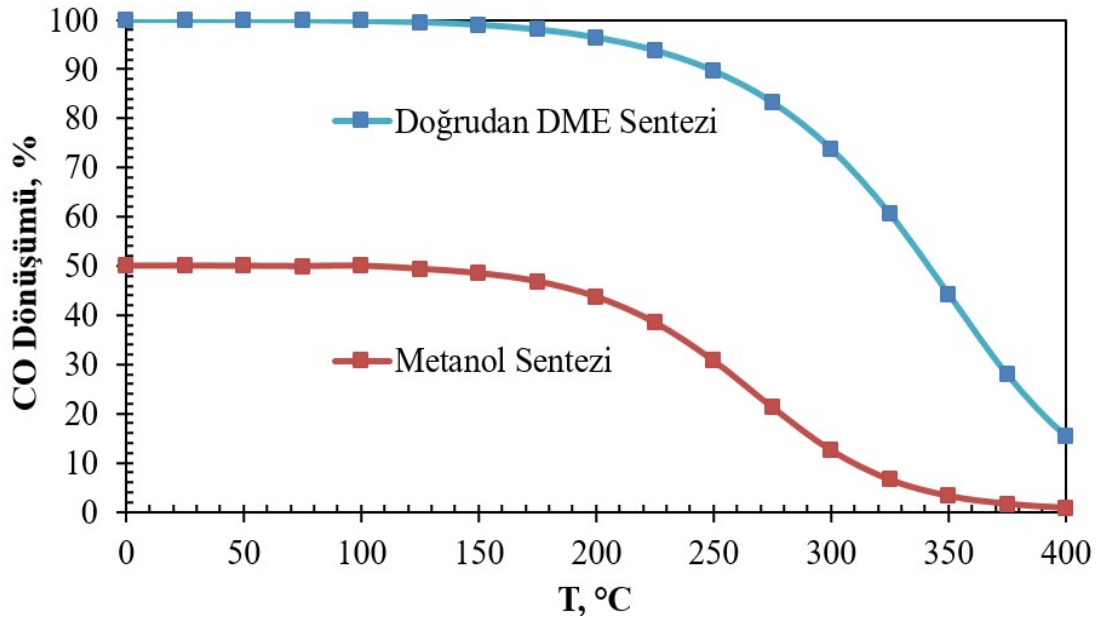
Şekil 3.3. Doğrudan DME üretiminde ($H_2:CO=1:1$) CO dönüşümlerinin basınç ve sıcaklık ile değişimi



Şekil 3.4. Metanol sentezinde ($H_2:CO=1:1$) CO dönüşümlerinin basınç ve sıcaklıkla değişimi

Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 incelendiğinde, doğrudan DME sentez ve metanol sentez reaksiyonları için reaksiyonların ekzotermik yapısından dolayı sıcaklık azaldıkça, CO dönüşümünün arttığı görülmektedir. İdeal gaz yasasına göre aynı sıcaklık ve hacim koşullarında gazların basınçları mol sayıları ile orantılıdır. Çizelge 3.1’deki 1 ve 2 numaralı reaksiyonlara bakıldığında reaktanlar tarafındaki mol sayısının ürünler tarafındakinden daha fazla olduğu görülmektedir. Basınç artışı ile birlikte reaktanlar tarafındaki mol sayısı artacağından dolayı Le Chatelier prensibine göre reaksiyonun yönü ürünler tarafına kaymaktadır ve böylece basınç artışı ile birlikte CO dönüşümü artmaktadır.

Termodinamik açıdan incelendiğinde ve literatür çalışmaları dikkate alındığında sentez gazından doğrudan DME üretiminin daha avantajlı olduğu belirtilmektedir. Şekil 3.5’te 50 atm ve $H_2:CO=1:1$ koşullarında, doğrudan DME sentezi ve metanol sentezinin termodinamik açıdan karşılaştırılması verilmiştir. Doğrudan DME üretimi metanol sentez reaksiyonunun termodinamik sınırlamalarından bağımsızdır ve çok daha yüksek CO dönüşümü elde edilebilmektedir. Ayrıca, tek bir reaktörde gerçekleşmesi açısından da ekonomik yönü ile daha avantajlıdır.



Şekil 3.5. Doğrudan DME sentezi ve metanol sentezinde CO dönüşümlerinin karşılaştırılması (50 atm, $CO:H_2 = 1:1$)

Termodinamik analiz sonucunda elde edilen bu bulgular çalışma kapsamında yapılan deneylerde yol gösterici olmuştur.

4. DENEYSEL YÖNTEM VE ÇALIŞMA

Tez çalışması kapsamında öncelikli olarak sentez gazından alternatif bir yakıt kaynağı olan dimetil eter ve metanolün aynı reaktörde üretiminin gerçekleştirileceği yüksek basınca dayanıklı, sürekli akışlı dolgulu kolon reaktör sisteminin kurulumu yapılmıştır. Kurulumu tamamlanan reaksiyon sisteminde akış kontrolünün sağlanması, tutarlı besleme molar oranının elde edilmesi ve gaz kaçaklarının giderilmesi hususları üzerinde önemle durulmuştur.

Katalizör sentezi çalışmaları doğrudan DME üretiminde kullanılacak olan katalizör çiftinin, metanol dehidrasyon reaksiyonunda aktif olacak asidik karakterdeki bileşenin sentezi amaçlanmıştır. Bu amaçla tungstosforik asit (TPA) içeren mezogözenekli γ -alümina katalizörleri sentezlenmiştir. Mezogözenekli γ -alüminanın sentezinde sol-jel yöntemi kullanılmış ve elde edilen alüminanın aktivitesi ticari γ -alümina (TOYO) katalizörü ile karşılaştırılmıştır. TPA heteropoli asidinin yapıya eklenmesinde emdirme ve tek-kap yöntemleri kullanılmıştır. Sentezlenen tüm katalizörlerin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve bir sonraki bölümde reaksiyon sonuçları ile birlikte değerlendirilmiştir. Doğrudan DME üretiminde kullanılacak olan katalizör çiftinin, metanol sentezinde aktif olacak bileşeni için ise CuO-ZnO-Al₂O₃ yapısındaki ticari HifuelR-120 katalizörü kullanılmıştır.

4.1. Katalizör Sentezi

Metanolün dehidrasyonu için kullanılacak asidik karakterli katalizörün destek malzemesi olarak, düzenli gözenek çap dağılımı, yüksek yüzey alanı, yüksek termal kararlılık ve düşük difüzyon direnci gibi uygun özelliklere sahip olan γ -alümina belirlenmiştir. Ayrıca literatür bilgisi dahilinde γ -alüminanın 7'nin altında pH değerine sahip olmasından dolayı dehidrasyon reaksiyonları için avantaj sağlayacağı düşünülmüştür. Mezogözenekli γ -alüminanın sentezinde sol-jel prosedürü takip edilmiştir.

Sentezlenen γ -alüminalar kalsinasyon sıcaklığının etkisini incelemek amacıyla farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Alümina katalizörlerinin karakterizasyon sonuçlarına göre daha üstün özelliklerin sağlandığı sıcaklık belirlenmiş ve alümina malzemesine farklı oranlarda tungstosforik asit yüklenmiştir. TPA'nın alümina

yapısına yüklenmesinde tek-kap ve emdirme prosedürleri uygulanmıştır. TPA yapısal özelliklerini 400°C civarında kaybettiği için tek-kap yöntemi ile yapıya eklenmiş TPA içerikli alüminanın sentezinde kalsinasyon işlemi 400°C'den düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir [39, 44, 45].

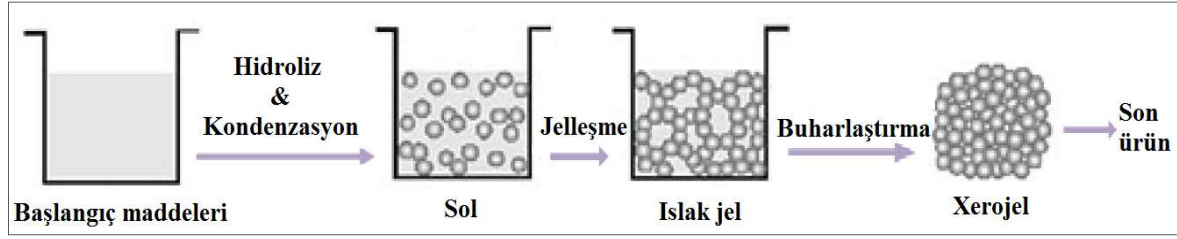
4.1.1. Mezogözenekli γ -alüminanın sol-jel yöntemi ile sentezi

Sol-jel yöntemi laboratuvar koşullarında iyi uygulanabilen bir metottur ve bu metodun büyük ölçekli üretimler için de kullanımı giderek artmaktadır. Oldukça ılımlı koşullarda yürütülebilen bir teknik olan sol-jel yöntemi ile ön başlatıcının son ürüne dönüşümü sırasında reaksiyon boyunca moleküler seviyede kontrol imkanı olduğundan, çok yüksek saflıkta ve homojenlikte, tek tip kristal morfolojisine sahip nano boyutlu partiküllerin sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Sol-jel yöntemi genel olarak; ön başlatıcının hidrolizi, sol-jel aktif türlerinin alkol ya da su kondenzasyonu, jelleşme, yaşlanma, kurutma ve yüksek sıcaklık işlemi temel basamaklarından oluşmaktadır.

Sol-jel prosesinde kullanılan bileşenleri ön başlatıcılar, çözücüler ve katalizörler şeklinde üç gruba ayırabiliriz. Ön başlatıcılar metal tuzları ve metal alkoksitler olarak iki ana grupta tanımlanabilir. Metal tuzlarının genel formülü M_mX_n şeklindedir. Burada M metal, X bir anyonik grup, m ve n de stokiyometrik sabitlerdir. Alkoksitler ise $M(OR)_n$ genel formülü ile ifade edilirler. Çözücü seçimi ön başlatıcının türüne göre yapılır. Çözücü, su veya bir organik çözücü olabilir. Örneğin alkoksit ve su birbiri ile karışmadığından metal tuzları için su, metal alkoksitler için alkol kullanımı tercih edilir. Sol-jel prosesinde gerçekleşen reaksiyonları daha hızlı ve eksiksiz tamamlayabilmek için asit ya da baz katalizörler kullanılır. Katalizörün asidik ya da bazik karakterde olması hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına etki ederek jelleşme süresini değiştirir ve elde edilecek malzemenin yapısını etkiler.

Sol-jel prosesinin ilk aşaması solün oluşumudur. Sıvı içindeki koloidal katı partiküllerinin stabil süspansiyonu olarak tanımlanan sol, ön başlatıcının su, bir eş çözücü ve katalizör ile karışımından oluşan ilk yapıdır. Sol yapı peptizasyon sonucu oluşur. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sırasında gerçekleşen peptizasyon, çökeltilerin bir çözücü yardımı ile dağılması olarak tanımlanabilen bir dekoagülasyon olayıdır. Koagülasyon ise koloidal tanelerin elektrik yükünün sıfır olması sonucu büyüyerek çökelmeleridir. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları solün viskozitesini jel yapı oluşana kadar düşürür. Daha

sonra sol üzerinde yoğunlaşma reaksiyonları oluşur ve jelleşme işlemi başlar. Jelleşme, tüm çözelti hacmini kapsayan bir ağ oluşturmak için büyüyen polimer ağlarının bir araya gelmesiyle meydana gelir. Bu jelleşme noktasında, hem viskozite hem de elastik modülü giderek artar. Sıvı içindeki gözenekli bir ağ yapı olarak hayal edilebilecek olan jel sıvı tabakası, katı gibi görünmesine rağmen ıslak bir çözeltidir. Islak jelde alkol, su gibi maddeler de mevcuttur. Buharlaştırma işlemi ile su, organik çözücüler gibi maddeler uzaklaştırılabilir. Bu prosesin en önemli adımı, bu jelin çatlak oluşumuna imkan vermeden kurutulmasıdır. Kurutma işleminden sonra jel büzülür ve xerojel (kuru jel) yapısı elde edilir. Xerogel stabil, şeffaf ve birçok organik çözücüde ve suda çözünmez özelliktedir. Sonrasında uygulanan ısı işlemler sayesinde tasarlanan malzemeye ulaşılır [60]. Şekil 4.1’de sol-jel işlemi sırasında oluşan yapılar özetlenmiştir.

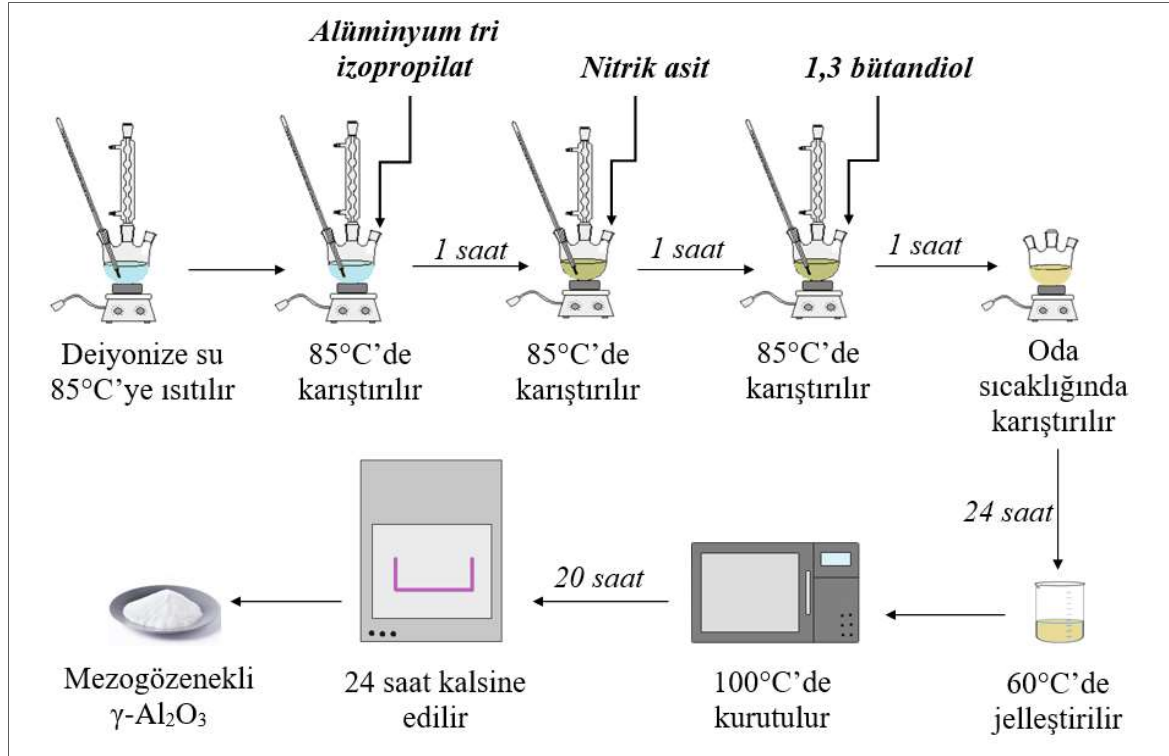


Şekil 4.1. Sol-jel yöntemi ile oluşan yapılar

Sol-jel yöntemi ile mezogözenekli alüminanın sentezlenmesi Arbag ve arkadaşlarının yapmış oldukları sentez çalışması temel alınarak gerçekleştirilmiştir [61]. Sentezde kullanılan kimyasallar ve sentez basamakları aşağıda belirtilmiş ve mezogözenekli alüminanın (γ - Al_2O_3) sol-jel yöntemi ile sentezlenmesinin şematik gösterimi Şekil 4.2’de verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar;

- Çözücü: deiyonize su
- Ön başlatıcı: Alüminyum triizopropilat, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ /Merck
- Katalizör: Nitrik asit (%65), HNO_3 /Merck
- Çözücü: 1,3 Bütandiol, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ /Merck



Şekil 4.2. Mezogözenekli γ -alüminanın sol-jel yöntemi ile sentezinin şema ile gösterimi

Sol-jel sentez basamakları;

- İlk olarak deiyonize su 85°C'ye ısıtılmış ve buharlaşmadan kaynaklanacak kayıpları önlemek için geri soğutucu sistemi kurulmuştur.
- 3,877g alüminyum triizopropilat ısıtılmış suya ilave edilmiş ve 1 saat boyunca 275 rpm karıştırma hızı ile 85°C'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.
- 0,233 ml nitrik asit, olası ani ve bölgesel sıcaklık artışlarının önlenmesi için kuvvetli bir karıştırma altında, bu çözeltiye ilave edilmiş ve çözelti 85°C'de 1 saat boyunca karışmaya bırakılmıştır.
- Daha sonra 1,3 bütandiol karışıma ilave edilip, 85°C'de 1 saat boyunca karıştırılmıştır.
- 1 saatin sonunda ısıtıcı kapatılarak çözelti 24 saat boyunca orta şiddette karıştırmaya tabi tutulmuştur (yaşlandırma).
- Oluşan homojen çözelti geniş bir behere alınıp, karıştırma yapılmaksızın 60°C'de tutulmuştur. Böylece yaklaşık olarak 3 saat sonunda jel oluşumu gözlenmiştir. Jel oluşmaya başladıktan sonra çözelti zamanla viskoz bir hal aldığı ve katılaştığında ısıtıcı kapatılmıştır.

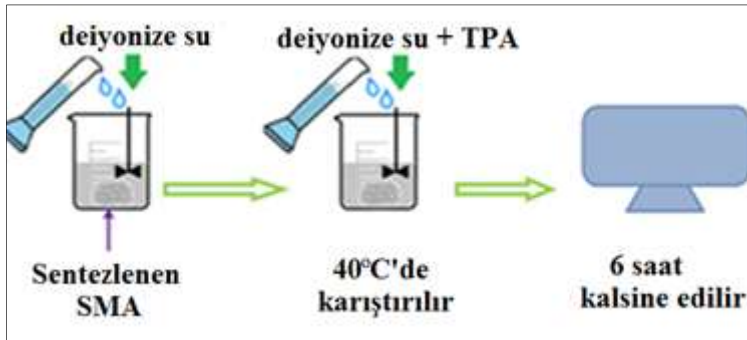
- Bu noktadan sonra ıslak jelin 100°C’de, 20 saat boyunca buharlaştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve xerojel yapısı elde edilmiştir.
- Kurutma sonrasında elde edilen xerojel, farklı sıcaklıklarda (380, 600 ve 800°C) 24 saat boyunca kül fırında yüksek sıcaklık işlemine tabi tutulmuştur.
- Sentez sonunda 600 ve 800°C sıcaklıkta kalsine edilen mezoalüminalar beyaz renkte, 380°C sıcaklıkta kalsine edilen mezoalümina açık sarı renkte elde edilmiştir.
- Sentezlenen sol-jel alümina malzemesi SMA kısaltması ile adlandırılmıştır.

4.1.2. TPA içerikli mezogözenekli alümina katalizörlerinin sentezi

Sentez gazından doğrudan yöntem ile DME üretimi için kullanılan katalizör çiftlerinde metanol dehidrasyon fonksiyonunun sağlanması için katı asit katalizörleri kullanılmaktadır. Tez çalışması kapsamında mezogözenekli alümina destek malzemesinin yapısına heteropoli asit olan TPA ($H_3PW_{12}O_{40}$ /Merck) eklenerek asiditesi yüksek dehidrasyon katalizörlerinin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Öncelikli olarak kütlece %5, 10 ve 25 TPA içerikli katalizörler aşağıda prosedürleri belirtilen emdirme ve tek kap yöntemlerine göre alümina yapısına eklenmiştir.

Emdirme yöntemi

Sentezlenen mezogözenekli γ - Al_2O_3 destek malzemesinin yapısına TPA’nın emdirme yöntemi ile eklenmesi aşağıda belirtilen prosedüre uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Emdirme yönteminin şematik gösterimi Şekil 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.3. Sentezlenen mezogözenekli γ -alüminaya (SMA) emdirme yöntemi ile TPA eklenmesi

- Sol-jel yöntemi ile sentezlenen 1 g SMA malzemesi bir behere alınmış ve üzerine 15 ml deiyonize su eklenmiştir.
- Manyetik karıştırıcı 40°C ve 275 rpm'e ayarlanmıştır.
- TPA deiyonize su ile çözülerek SMA ve deiyonize su karışımına eklenmiştir.
- Elde edilen karışım 40°C'de karıştırılarak, bu işleme karışımdaki deiyonize suyun tamamı uzaklaştırılıncaya kadar devam edilmiştir.
- Son olarak katalizör kuru hava akışında, 350°C'de 6 saat kalsine edilmiştir.

Tek kap yöntemi

Tek kap yöntemine göre TPA yüklemesi mezogözenekli alüminanın sentezi sırasında gerçekleştirilmiştir. Bu yönteme ait sentez basamakları, sol-jel yöntemiyle mezogözenekli alümina sentez basamakları (Şekil 4.2) ile aynıdır. Bu iki metot arasındaki tek fark TPA'nın 1,3, bütandiolde çözülerek eklenmesidir. TPA alümina yapısına sentez sırasında doğrudan eklendiği için TPA yapısının 400°C'den yüksek sıcaklıklarda değişikliğe uğraması durumu göz önünde bulundurularak tek kap yöntemi için kül fırın sıcaklığı 380°C olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu sıcaklıkta γ -alümina yapısının oluşup oluşmadığı sonuçlar ve değerlendirme bölümünde XRD analiz sonuçlarına göre yorumlanmıştır.

4.1.3. Sentezlenen katalizörlerin adlandırılması

Tez kapsamında sentezlenen tüm katalizörler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Tez kapsamında sentezlenen katalizörler ve adlandırılması

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen γ -alümina katalizörleri	Emdirme yöntemi ile TPA yüklemesi	Tek kap yöntemi ile TPA yüklemesi
SMA380	5TPA@SMA	5TPA/SMA
SMA600	10TPA@SMA	10TPA/SMA
SMA800	25TPA@SMA	25TPA/SMA

Metanol dehidrasyon katalizörlerinin destek malzemesi olarak sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş mezogözenekli γ -alümina katalizörleri kullanılmış ve "SMA" olarak adlandırılmıştır. SMA katalizörlerine farklı kütle oranlarında emdirme ve tek-kap

yöntemlerine göre TPA eklenmiştir. Emdirme yöntemi ile TPA yüklemesi yapılan katalizörler “@” işareti ile gösterilirken tek kap yöntemiyle sentezlenen katalizörlerde “/” işareti kullanılmıştır. XTPA@Y veya XTPA/Y olarak isimlendirilen katalizörlerde X, destek malzemesine yüklenen kütlece yüzde TPA oranını, Y destek malzemesini göstermektedir. Örnek olarak, 5TPA@SMA katalizörünün isimlendirilmesi açıklanırsa; Sol-jel metodu ile hazırlanmış mezogözenekli alümina destek malzemesine kütlece %5 oranında TPA’nın emdirme yöntemiyle eklendiği ifade edilmektedir. Ticari HifuelR-120 metanol sentez katalizörü “HF” kısaltması ile kullanılmıştır.

4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen katalizörlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin faz yapılarının belirlenmesi için X-ışını kırınım desenleri, yüzey alanlarının, gözenek çap dağılımının ve gözenek hacimlerinin bulunması için N₂ fizisorpsiyon, katalizör yapısına yüklenen metal miktarının belirlenmesi için EDS ve endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS), malzemelerin yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinmek için SEM, yapılarındaki asit sitelerinin belirlenmesi için piridin adsorplanmış malzemelerin FTIR analizi, katalizörlerin ısı davranışı hakkında bilgi edinmek için termal gravimetrik analiz (TGA) ve indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi için sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizleri yapılmıştır.

4.2.1. X-ışını kırınım difraktometresi (XRD)

XRD yöntemi kristal yapısı ve kristal boyutlarının belirlenebilmesi için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Numuneye gönderilen belirli dalga boyundaki X-ışınlarının, numune atom düzlemlerinden difraksiyonu ile faz karakterizasyonu yapmaya yönelik bir tekniktir. X ışınlarının dalga boyu çok küçük olduğu için malzemenin içine kadar girer. Numune özel aralığı olan cam kaba doldurulur. İçerisinde numune bulunan bu yarığa X ışını demeti gönderilir. Bu sırada toz bir eksen etrafında döndürülerek ışınların farklı kristal örgü düzlemlerinden yansıması sağlanır. Gelen X ışını kristal örgü düzlemi ile θ açısı yapar ve aynı açıyla geri yansır. Yansıma açısı (θ) ile kristal örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında aşağıdaki eşitlikle ifade edilen matematiksel bir bağıntı (Bragg yasası) vardır.

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

Burada;

λ : Dalga boyu

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

d : Malzemenin örgü düzlemleri arasındaki mesafe

Θ : Kırınım açısıdır.

Bu eşitlikten yararlanılarak, her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve d değeri olarak isimlendirilen kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler bulunur. Bir kristaldeki her d değeri 2θ açısı ile bağlantılı olarak pik verir. 2θ açısı ile d değeri yani yansıyan ışın ile düzlem arasındaki mesafeden faydalanarak numunenin kristal yapısı hakkında bilgi edinilebilir [62].

XRD analizleri, ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku Ultima-IV difraktometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler sırasında voltaj ve akım sırasıyla 40 kV ve 30 mA olarak ayarlanmıştır. Çekimler $2^\circ/\text{dk}$ hızında düşük ve yüksek açı bölgeleri için gerçekleştirilmiştir.

4.2.2. N₂ fizisorpsiyon analizi (BET yüzey alanı ölçümü)

Azot fizisorpsiyon deneyleri malzemenin yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve gözenek dağılımı (makro, mezo, mikro) gibi fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Yüzey alanı Brunauer, Emmett ve Teller (BET) tarafından geliştirilen metoda göre hesaplanırken gözenek boyut dağılımı, Atmrett, Joyner ve Halenda (BJH) metoduyla hesaplanmaktadır.

Malzemelerin azot fizisorpsiyon analizleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan “QuantoChrome-Autosorb-1C Cihazı” ile gerçekleştirilmiştir. Analize başlamadan önce numunelerin gözeneklerindeki safsızlıkların uzaklaştırılması için numuneler 3 saat 120°C 'de bekletilerek degaz (gaz giderme) işlemi gerçekleştirilmiştir.

4.2.3. Piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizi

Piridin adsorplanmış numunelerin analizleri Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) kullanılarak yapılmıştır. Bu metot ile sentezi yapılan malzemelerin

asit bölgelerinin karakteristiklerine bakılabilmektedir. Analiz sayesinde Bronsted ve Lewis asit bölgelerinin göreceli karşılaştırmaları da yapılabilmektedir. Spektrum malzeme yüzeyinden yansıyan kızıl ötesi ışınların belirlenmesi ile sağlanmaktadır.

Malzemelerin piridin adsorplanmış DRITFS analizleri ODTÜ Kimya Mühendisliği Kinetik Laboratuvarı'nda bulunan "Perkin Elmer Spectrum One" cihazı ile yapılmıştır. Numuneler önce 110°C fırında 12 saat kurutulmuştur. Numunelerin önce piridinsiz halde spektrumu çekilmiştir. Daha sonra 0,035g numuneye 1 ml piridin eklenip 2 saat, 40°C sıcaklıkta kurutulduktan sonra tekrar spektrumları çekilmiştir. Analizlerde "background"ın belirlenmesinde KBr kullanılmıştır. Piridin eklenmeyen numunelerin spektrumlarından piridin eklenen numunelerin spektrumları çıkarılarak asit bölgelerinin pikleri elde edilmiştir.

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

Sentezlenen malzemelerin morfolojileri ve hangi elementlerden oluştuğu hakkında bilgi edinmek için SEM-EDS analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan QUANTA 400F Field Emission cihazı ile yapılmıştır. Numuneler hazırlanırken önce bir karbon bant üzerine tutturulup sonra altın ve paladyum ile kaplanmıştır. Görüntülemelerde 20kV veya 30kV enerji değeri verilmiştir. EDS analizleri, SEM görüntülerinin alındığı QUANTA 400F Field Emission SEM cihazındaki EDAX detektörü ile yapılmıştır.

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

ICP-MS analizi sentezde hedeflenen metal oranlarının sentez sonrasında elde edilen metal oranlarıyla uyumlu olup olmadığının belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Analizin yapılmasında, ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer DRC II model ICP-MS cihazdan yararlanılmıştır.

4.2.6. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Reaksiyon sonrası kullanılmış katalizörde karbon varlığının belirlenmesi ve katalizörlerin ısıl kararlılığı hakkında bilgi edinmek için termal gravimetrik analiz yapılmıştır. Katalizörlerin analizi, hava ortamında 60 ml/dk akış hızı ile 5°C/dk ısıtma hızıyla, oda

sıcaklığından 900°C'ye ısıtılarak ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Shimadzu TA-60 WS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

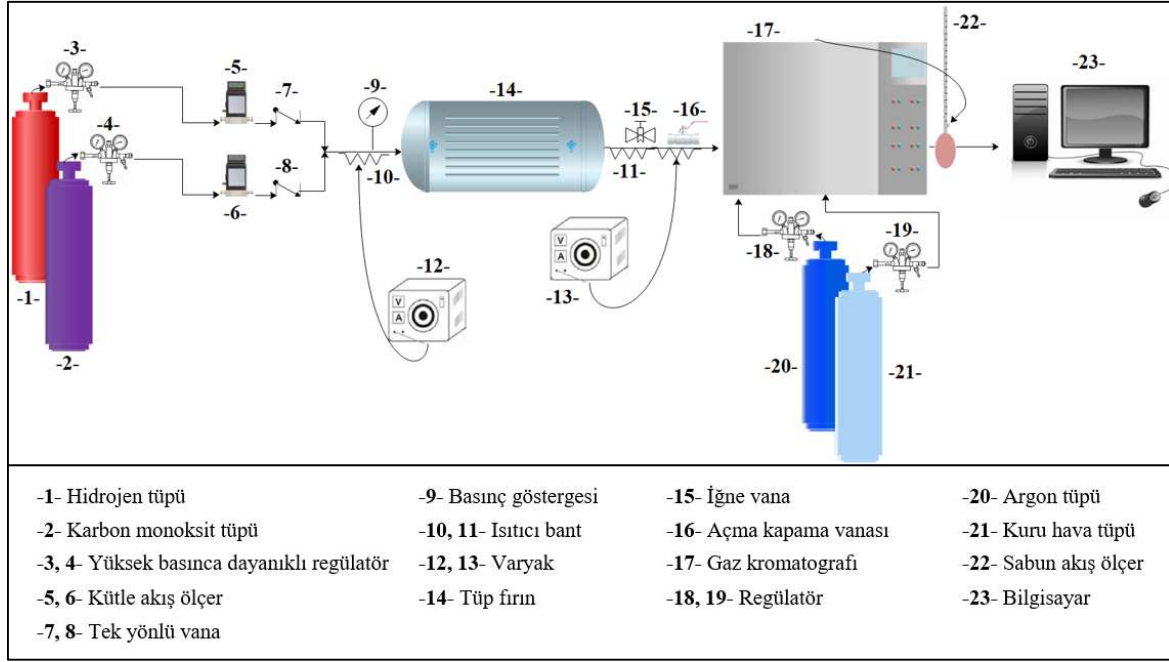
4.2.7. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR)

Katalizör yapısındaki metallerin indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Katalizörler indirgenmeden önce He ile 10°C/dk sıcaklık artışıyla oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat He ortamında bekletilmiştir. Numuneler 10°C/dk sıcaklık artışıyla oda sıcaklığından 900°C'ye kadar %5 H₂ - %95 N₂ gaz karışımı ile indirgenmiştir. TPR analizleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Chembet 3000 cihazı ile yapılmıştır.

4.3. Reaksiyon Sisteminin Kurulumu ve Kalibrasyon Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında sentez gazından doğrudan yöntemle DME üretiminin gerçekleştirildiği yüksek basınca dayanıklı sürekli akışlı dolgulu kolon reaktör sistemi Gazi Üniversitesi Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarları'nda kurulmuştur. Kurulum aşamasında ve deneysel çalışmalar esnasında; akış kontrolünün sağlanması, tutarlı besleme molar oranının elde edilmesi, kaçakların giderilmesi ve sistem güvenliği hususları üzerinde önemle durulmuştur. Reaksiyonların gerçekleştirildiği deney sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.4'te verilmiştir.

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



Şekil 4.4. Sentez gazından doğrudan yöntemle DME üretiminin gerçekleştirildiği reaksiyon sisteminin şema ile gösterimi

CO ve H₂ gazları basınçlı tüplerden, yüksek basınca dayanıklı regülatörler yardımı ile sisteme gönderilmiştir. Bu gazların akışları, %1 hassasiyet ile çalışan yüksek basınca dayanıklı kütle akış ölçerler kullanılarak ayarlanmıştır. Sisteme gönderilen gazların tek bir yönde akışı tek yönlü vanalar kullanılarak sağlanmıştır. Reaktör, reaksiyonun sabit sıcaklıkta gerçekleşmesinin sağlandığı sıcaklık kontrollü tüp fırının içerisine yerleştirilmiştir. Tüp fırın öncesindeki hat, varyaklar ve ısıtıcı bantlar yardımı ile 200°C'lik ön ısıtma işlemine tabi tutulurken, tüp fırın sonrasındaki hat ise metanol gibi oda sıcaklığında sıvı halde bulunan ürünlerin yoğunlaşmasının önlenmesi amacı ile yine 200°C'lik ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Böylece reaksiyondan çıkan ürünlerin gaz halde gaz kromatografı cihazına gönderilebilmesi sağlanmış olmaktadır. Tüp fırın sonrasındaki iğne vana ve açma kapama vanası ile sistemin basınçlandırılması ve gaz akışının kontrolü sağlanmıştır. Reaktanların çıkıştaki akışlarının ölçülmesi için sabun akış ölçer kullanılmıştır. Reaksiyon öncesi/sonrasındaki gaz ürünlerin analizi ise sisteme online olarak bağlı olan gaz kromatografı (GC) cihazı ile yapılmıştır.

Gaz kromatografisi, bir karışımda bulunan gazları veya ısıtılınca bozunmadan kolayca gaz haline gelebilen maddeleri ayırmak, belirlemek ve tayin etmek için kullanılır. Analizler gaz karışımının taşıyıcı bir gazla sabit faz üzerinden geçirilmesiyle gerçekleştirilir. Gaz kromatografisinde taşıyıcı gazla karışımdaki bileşenler arasında etkileşme olmaması istenir.

Ancak, bir taşıyıcı gaz her ayırma için kullanılamaz. Taşıyıcı olarak kullanılan başlıca gazlar; helyum, hidrojen, azot ve argondur. Hangi taşıyıcı gazın kullanılacağı daha çok detektöre bağlıdır. Örneğin, bir kromatografte alev iyonlaşma dedektörü varsa bu cihazla yapılan işlemlerde hidrojen kullanılmaz. Ayrıca, doymamış organik bileşikleri indirgemesi nedeniyle de hidrojen taşıyıcı gaz olarak çok fazla tercih edilmez [63].

Gaz kromatografisi, gaz-sıvı kromatografisi (gaz, sıvı yüzeyinde adsorplanır veya bağlanır.) ve gaz-katı kromatografisi (gaz, katı yüzeyinde adsorplanır veya bağlanır.) olmak üzere genel olarak ikiye ayrılır. Tez çalışması kapsamında reaksiyon sonrası gazların analizi için gaz-katı kromatografisi (GSC) kullanılmıştır. GSC’de sabit faz, kolon içinde yer alan polar katı bir maddedir. Bu katı fazla bileşenler arasında fiziksel etkileşimler olur ve bileşen moleküllerinin alıkonma sürelerinde oluşan farklılık kolon içinde bileşenlerin bandlar halinde ayrılmasını sağlar. Ayrılan bandlar farklı zamanlarda detektörden geçer. Detektör her bileşen türü için ayrı bir sinyal verir. Bu sinyaller bir bilgisayara aktarılır [63].

Termal iletkenlik detektörü bütün bileşenlere cevap verebilmesinden dolayı en çok kullanılan detektörler arasındadır. Termal iletkenlik (J/K.m.s), bir bileşenin ısıyı sıcak bir bölgeden soğuk bir bölgeye taşıma kapasitesinin bir ölçüsüdür. Böyle detektörlerde taşıyıcı gaz kromatogram süresince bir filament üzerinden geçer. Taşıyıcı gaz ile birlikte sürüklenen reaksiyon bileşenleri taşıyıcı gazın termal iletkenliğini etkiler. Termal iletkenliğin düşmesi filamentin sıcaklığının artmasına ve dolayısıyla direncinin artmasına sebep olur. Direncin yükselmesi sonucu, filamentin iki ucu arasındaki potansiyel farkı değişir. Bu potansiyel değişikliği detektörde standart flamente karşı ölçülür ve kromatogramdaki pikler, ölçülen bu potansiyel değişikliklerine göre oluşur [63].

Maddelerin kalibrasyon faktörlerini (β) tayin etmek için önce maddenin alıkonma zamanını tayin etmek gerekir. Alıkonma zamanını tayin etmek oldukça zordur. Çünkü, alıkonma zamanını etkileyen bir çok faktör vardır. Bunlar başlıca;

- Taşıyıcı gazın akış hızı
- Sabit fazın polaritesi
- Kolon uzunluğu ve yapımı
- Kolona konulan numune miktarı (pik kuyruklanması)
- Kolon sıcaklığının ayarlanması gibi faktörlerdir [63].

Tez çalışmasında reaktan ve ürün gazları, PorapakQ kolon ve termal iletkenlik dedektörü (TCD) ile donatılmış Agilent 6890N gaz kromatografi cihazı ile analiz edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak uygun fiyatı ve analiz edilen ürünlere ait piklerde uygun ayırma koşulları sağlamasından dolayı, 5 atm’de 38 ml/dk akış hızı ile argon gazı kullanılmıştır.

Gaz kromatografisinde sıcaklık ayarlaması çok önemli bir işlemdir. Çünkü, sıcaklık yükseltildince bileşenlerin alıkonma süreleri azalır ve piklerin şekli düzelir. Alıkonma süresinin azalması özellikle piklerinin görünmesi uzun zaman alan veya hiç görünmeyen bileşenler için daha da çok önemlidir [63].

GC’de, analiz süresinin daha kısa tutulması ve daha fazla deney sonucu elde edilebilmesi için kademeli olarak artan sıcaklık programının kullanımı tercih edilmiştir. Birçok deneme sonucunda en iyi ayırmanın elde edilebildiği GC cihazının sıcaklık programı Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Gaz kromatografi cihazının sıcaklık programı

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

Gaz kromatografisinde fırının başlangıç sıcaklığı 38°C’dir. Bu sıcaklıkta 5 dakikalık analiz sonrasında 3°C/dk ısıtma hızı ile sıcaklık 120°C’ye yükseltilmekte ve 0,1 dakika bu sıcaklıkta bekletilmektedir. Daha sonra 120°C’den 140°C’ye 20°C/dk ısıtma hızı ile yükseltilmekte ve 6,6 dakika analiz edilmektedir. Analizler arasındaki fırın sıcaklığının başlangıç sıcaklığına düşme süresi de dikkate alınarak toplam analiz süresi 50 dakikadır.

Sentez gazından DME/metanol üretimi sonucunda oluşan ürünler (CH_3OH (MeOH), CH_3OCH_3 (DME), CO_2 , CH_4) ve reaktanlara (CO , H_2) ait piklerin kromatogramda yerlerinin belirlenebilmesi için, her bir reaktan ve ürün sisteme ayrı ayrı gönderilerek kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon sonrasında her bir ürün ve reaktanın kalibrasyon faktörü (β) ve kromatogramdaki yeri belirlenmiştir. Gerçekleştirilen kalibrasyon hesaplamaları Ek-2’de

verilmiştir. Kalibrasyon faktörleri (β), sınırlayıcı reaktan olan CO'in kalibrasyon faktörü 1 kabul edilerek hesaplanmıştır. Kalibrasyon faktörleri ve gazların alıkonma süreleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Reaktan ve ürünlerin gaz kromatografisinde alıkonma süreleri ve kalibrasyon faktörleri

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

Polar bileşenleri ayırmak için, polar sabit fazın kullanılması benzer benzeri çözer kuralına göre daha uygundur. Alkollerin, polar bir kolondan en son çıkmalarının nedeni, polar sabit fazla hidrojen bağları vermeleridir [63].

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

1. Sentez gazından metanol sentezlemek için belirli miktardaki, 290°C'de indirgeme işlemine tabi tutulmuş (indirgemenin amacı metanol sentez katalizörü içindeki metalik bakır formunun elde edilmesidir) metanol sentez katalizörü kullanılır. Doğrudan yöntem ile DME sentezlemek için ise belirlenen oranda indirgenmiş metanol sentez katalizörü ve asidik karakterli metanol dehidrasyon katalizörü fiziksel olarak karıştırılır. Elde edilen bu katalizör çifti 1/4 inç paslanmaz çelik boru olan sabit yatak borusal akış reaktörünün merkezine yerleştirilir ve iki tarafından kuvars yün ile yüksek basınç etkisi altında kaymaması için kuvvetli bir şekilde desteklenir.
2. Katalizör ile doldurulan reaktör tam ortasına gelecek şekilde tüp fırına yerleştirilir.
3. Gaz kromatografi cihazının referans (kuru hava) ve taşıyıcı gazları (Ar) açılır. Daha sonra cihaz ve bilgisayar açılır. Gaz kromatografi cihazının programında, termal

iletkenlik dedektörünün (TCD) sıcaklığı 200°C olarak, enjeksiyon sıcaklığı 150°C olarak ve taşıyıcı gaz akış hızı 38 ml/dk olarak ayarlanır. Fırının sıcaklığı ise Çizelge 4.2’de verilen sıcaklık programına göre ayarlanır.

4. Sistemin basınçlandırılabilmesi için tüp fırın çıkışındaki açma kapama vanası ve iğne vana kapatılır. Sistem istenilen basınca gazlar (CO, H₂) yardımıyla getirilir ve gazlar kapatılır.
5. Daha sonra iğne vana ve açma kapama vanası sistem basıncı sabit kalacak şekilde açılır.
6. CO ve H₂ gazlarının akışları, GC öncesindeki iğne vana ve GC çıkışındaki sabun akış ölçer (oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta) kullanılarak, sistem basıncı istenilen reaksiyon basıncındayken, sırası ile kütle akış ölçerlerden ayarlanır.
7. Varyaklar ve ısıtıcı bantlar ile sistem ön ısıtma ve reaksiyon sonrası ısıtma için 200°C’ye ısıtılır.
8. Tüp fırının sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına ayarlanır.
9. Sistem basıncı sabit tutulduktan sonra reaksiyon sonucu gaz kromatografına gelen gazların 50 dakikada bir analizi yapılır.

Katalizörlerin aktivite testleri sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilmesinde reaksiyonda ana reaktan olan karbon monoksit (CO) için dönüşüm, ürünler (CH₃OCH₃ (DME), CH₃OH (MeOH), CH₄, CO₂) için seçicilik tanımlamaları yapılmıştır. Karbon monoksit (CO) dönüşümü Eş. 4.2’de verildiği gibi tüketilen karbon monoksitin başlangıçtaki miktarına oranı olarak tanımlanmıştır;

$$\text{Karbon monoksit (CO) Dönüşümü : } X_{CO} = \frac{(CO_{giren} - CO_{çıkan})}{CO_{giren}} \quad (4.2)$$

Reaksiyon sonucu oluşan CH₃OCH₃, CH₃OH, CH₄, CO₂ ürünleri için ise seçicilik tanımlaması yapılmıştır. Seçicilik tanımlanırken harcanan karbon monoksit miktarı göz önüne alınmıştır. Eş. 4.3’te verildiği gibi seçicilikler üretilen CH₃OCH₃, CH₃OH, CH₄ ve CO₂ miktarlarının tüketilen karbon monoksit miktarına oranı olarak tanımlanmıştır. Bu eşitlikte belirtilen i harfi reaksiyon sonucu oluşan ürünleri temsil etmektedir. Ayrıca dimetil eterin seçiciliğinin hesaplanması için gereken ifade Eş. 4.4’te verilmiştir.

$$i \text{ ürünü için seçicilik: } S_i = \frac{i \text{ ürünü miktarı, mol}}{(CO_{giren} - CO_{çıkan}), mol} \quad (4.3)$$

$$\text{Dimetil eter için seçicilik: } S_{DME} = \frac{2 * DME \text{ miktarı, mol}}{(CO_{giren} - CO_{çıkan}), mol} \quad (4.4)$$

CO dönüşümü ve ürün seçiciliğinin hesaplanmasına dair örnek bir hesaplama Ek-3'te verilmiştir.

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Teknolojideki hızlı ilerleme ve hızlı nüfus artışına paralel olarak petrol kaynaklarının hızlı tüketimi, petrol dışı alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesini zorunlu kılmıştır. Çevre dostu alternatif yakıtlar arasında dimetil eter (DME) ile metanol, temiz yanma özellikleri, kolay depolanma ve taşınma karakteristikleri ve sırasıyla yüksek setan ve oktan sayılarına sahip olmaları nedenleriyle dizel yakıtı ve benzin alternatifi olarak önemli bir yer tutmaktadır. Gerçekleştirilen bu çalışmada sentez gazından doğrudan DME/metanol sentezi için uygun katalizör çiftlerinin geliştirilmesi ve optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca bu çalışma ile metanol sentez ve metanol dehidrasyon reaksiyonlarının tek bir reaktörde daha ekonomik olarak gerçekleştirilmesi ve metanol sentez reaksiyonunun denge sınırlamalarının büyük ölçüde aşılması sağlanarak, yüksek seçicilikle alternatif yakıt üretiminin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmaları aşağıdaki başlıklar altında toplamak mümkündür;

Sentez gazından doğrudan dimetil eter/metanol üretimi için katalizör çiftlerinin geliştirilmesi ve karakterizasyon çalışmalarının yapılması;

1. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş mezogözenekli alümina katalizörlerinin (SMA380, SMA600, SMA800) faz yapılarının belirlenmesi için XRD analizi; yüzey alanı, gözenek çap dağılımı ve gözenek hacimlerinin belirlenmesi için ise N₂ fizisorpsiyon analizi yapılmıştır. Karakterizasyon sonuçları ticari γ -alümina (TOYO) katalizörü ile karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır.
2. Uygun kalsinasyon sıcaklıkları belirlendikten sonra emdirme ve tek kap yöntemleri ile mezogözenekli alüminaların yapısına kütlece %5, 10 ve 25 TPA yüklenmiştir. TPA içerikli alümina katalizörlerinin karakterizasyonunda XRD ve N₂ fizisorpsiyon analizlerine ilaveten Lewis ve Bronsted asiditelerinin belirlenebilmesi için pridin adsorplanmış DRIFTS analizleri gerçekleştirilmiştir.
3. Malzemelerin yüzey morfolojisinin ve hangi elementlerden oluştuğunun incelenmesi için SEM ve EDS analizi yapılmıştır. Ayrıca sentezde kullanılan metal oranının sentez sonrasında elde edilen metal oranıyla uyumlu olup olmadığını belirlemek amacıyla EDS analizinin yanı sıra 25TPA@SMA katalizörü için ICP-MS analizi de yapılmıştır.

4. HifuelR-120 ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$) katalizöründe metalik bakır kullanımının önemli olmasından dolayı TPR analizi ile katalizör yapısındaki indirgenme sıcaklıkları belirlenmiştir.
5. Reaksiyonda kullanılan katalizör çiftlerinde herhangi bir kok oluşumunun meydana gelip gelmediği XRD ve TGA analizleri ile incelenmiştir.

Sentez gazından doğrudan DME üretim çalışmaları ve katalitik aktivite testleri;

1. Öncelikle ticari TOYO & HF katalizör çifti kullanılarak, 50 bar basınç, 275°C sıcaklık, 5000 ml/sa.gkat koşullarında gerçekleştirilen sentez gazından doğrudan DME üretimi reaksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.
2. Sentezlenen TPA içerikli SMA metanol dehidrasyon katalizörlerinin sentez gazından doğrudan DME üretimindeki aktiviteleri test edilmiştir (metanol sentez fonksiyonu için ticari HF katalizörü kullanılmıştır). Reaksiyon sonuçları ticari γ -alümina (TOYO) katalizörü ile karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır (50 bar, 275°C, 5000 ml/sa.gkat).
3. Sentezlenen asidik yapıdaki metanol dehidrasyon katalizörü ve ticari metanol sentez katalizörünün fiziksel olarak karıştırılması ile elde edilen katalizör çiftleri kullanılarak sentez gazından doğrudan DME üretimi üzerinde basınç (30-50 bar), sıcaklık (200-300°C), metanol sentez ve dehidrasyon katalizörlerinin kütle oranının (1:1, 1:2, 2:1) etkileri incelenerek en yüksek CO dönüşümü ve DME seçiciliği için optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir.

Sonuçlar karakterizasyon sonuçları, reaksiyon sonuçları ve reaksiyon sonrasında katalizörlerdeki kok analizleri olmak üzere üç ana başlıkta değerlendirilmiştir.

5.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Tez kapsamında sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları; sol-jel mezoalümina (SMA) katalizörleri, TPA içerikli mezoalümina katalizörleri ve metanol sentez katalizörü alt başlıkları ile incelenmiştir.

5.1.1. SMA katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları

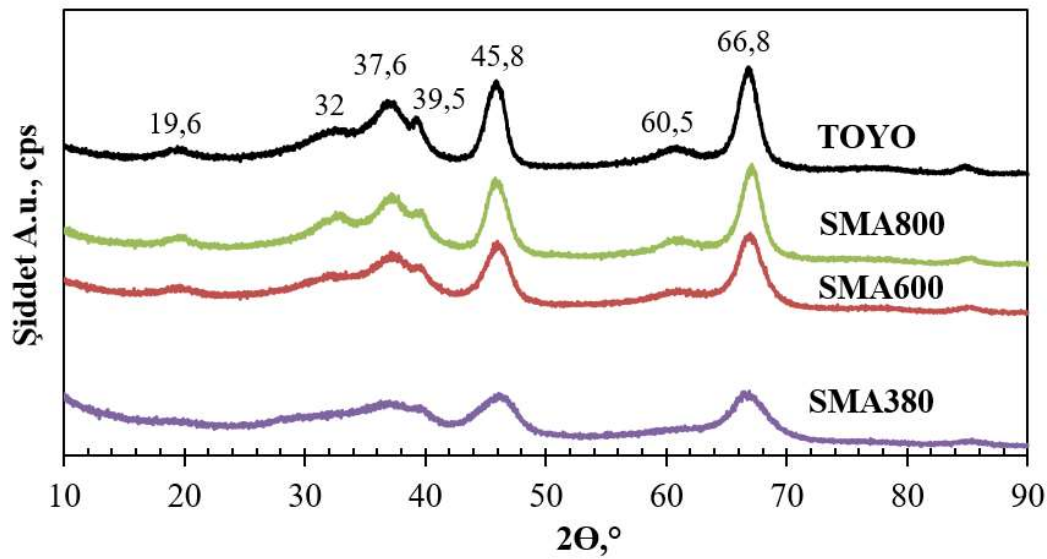
Şekil 2.3'te verilen alüminanın sıcaklığa göre farklı formları incelendiğinde γ -alümina yapısının 500-850°C sıcaklık aralığında olduğu görülmektedir. Sol-jel yöntemi ile

sentezlenen alümina katalizörlerine 600 ve 800°C sıcaklıklarda, kül fırında yüksek sıcaklık işlemi uygulanmış ve uygun kalsinasyon sıcaklığı belirlenmeye çalışılmıştır. Tek-kap yönteminde TPA alümina katalizörünün yapısına doğrudan yüklendiğinden, TPA'nın 400°C'den yüksek sıcaklıklarda bozunması göz önünde bulundurularak, SMA katalizörü için 380°C kalsinasyon sıcaklığının etkisi de incelenmiştir [43-45]. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen SMA katalizörlerinin fiziksel özellikleri ticari γ -alümina (TOYO) katalizörü ile karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için XRD (Şekil 5.1) ve N₂ fizisorpsiyon analizleri (Şekil 5.2 ve 5.3) gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.1'de γ -Al₂O₃'ya ait 29-63 no.lu karakteristik X-ışını kırınım verileri yer almaktadır (Ek-4). Malzemelerin XRD analiz sonuçları literatürde verilen değerler temel alınarak yorumlanmıştır.

Çizelge 5.1. γ -Al₂O₃'ya ait X-ışını kırınım verisi [64]

2 θ *	Şiddet	2 θ *	Şiddet
100	66,8	40	39,5
80	45,8	35	19,6
65	37,6	10	60,5
45	32		

* 2 θ değerleri Ek 4'te verilen çizelge değerleri sonucunda Bragg Yasası'na göre hesaplanmıştır.



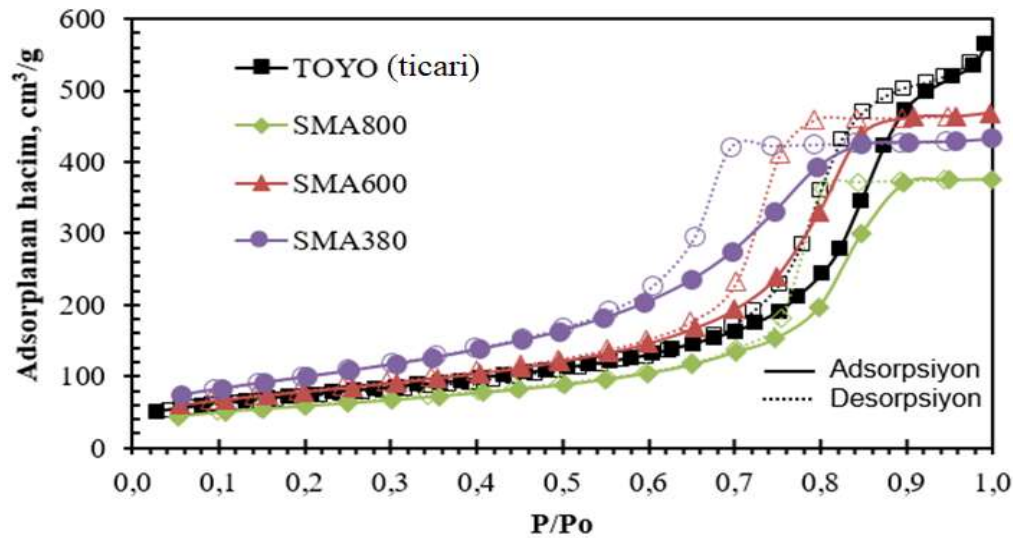
Şekil 5.1. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (380, 600, 800°C) sentezlenen SMA katalizörlerinin ve ticari γ -alümina katalizörünün geniş açı XRD analiz sonuçları

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenmiş bütün malzemelerin geniş açı XRD analiz sonuçlarının literatürdeki değerler (Çizelge 5.1) ile tutarlı olduğu görülmüştür. γ - Al_2O_3 'ya ait $66,8^\circ$; $45,8^\circ$; $37,6^\circ$; 32° ; $39,5^\circ$ 2θ değerleri 380°C , 600°C ve 800°C sıcaklıklarında kalsine edilen bütün SMA malzemelerinde görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça malzemenin kristal yapısı belirginleşmiştir. Mezogözenekli alüminanın sol-jel yöntemi ile sentezlenmesinde düzgün kristal yapı 600°C ve 800°C sıcaklıklarında sağlanmıştır. 250 - 500°C sıcaklık aralığında alüminanın η - Al_2O_3 ve χ - Al_2O_3 fazları da oluşabilir (Şekil 2.3). 380°C sıcaklıkta kalsine edilen SMA380 katalizöründe, kalsine edildiği sıcaklık dikkate alındığında, birden fazla faz oluşumu beklenebilir. Ancak, XRD analiz sonucuna göre $66,8^\circ$; $45,8^\circ$; $37,6^\circ$; 32° ; $39,5^\circ$ 2θ değerlerinde oluşan pikler γ - Al_2O_3 'ya ait piklerdir ve SMA600, SMA800, TOYO katalizörlerinde görülen piklerden farklı bir pik görülmemiştir.

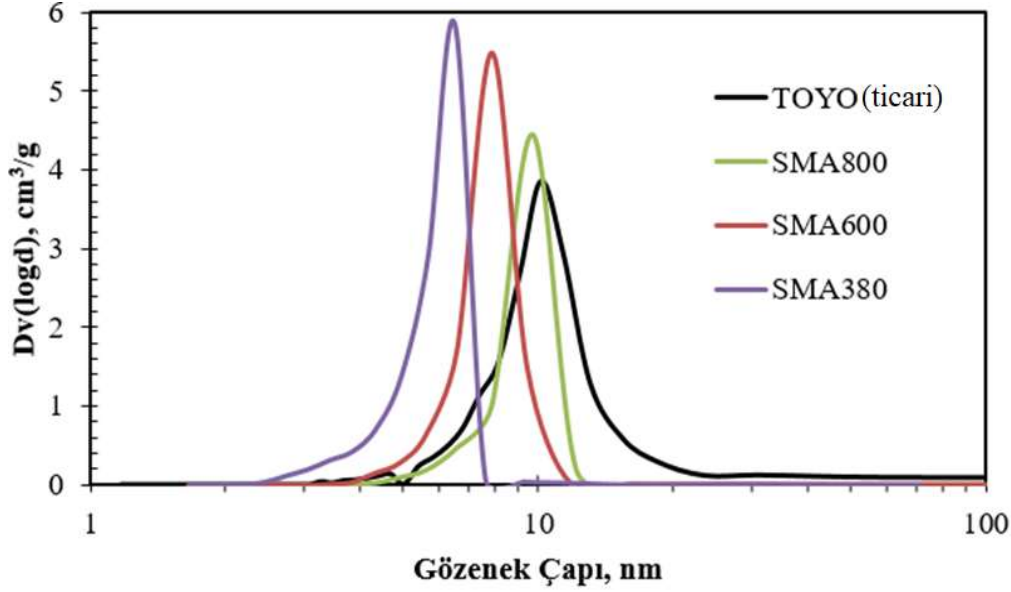
Çizelge 5.2. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen SMA katalizörlerinin fiziksel özellikleri

Katalizör	Çok Noktalı BET Yüzey Alanı, m^2/g	BJH Desorpsiyon Gözenek Hacmi, cm^3/g	BJH Desorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı, nm	Mikro Gözeneklilik*, %
SMA380	398	0,62	5,5	17
SMA600	282	0,77	7,9	13
SMA800	207	0,60	9,8	12
TOYO	254	0,91	10	11

*Mikro gözeneklilik değerleri 0,05 ve 0,95 P/P_0 değerlerindeki adsorplanan hacim verilerinin oranlanması ile bulunmuştur.



Şekil 5.2. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen SMA katalizörlerinin ve ticari alümina katalizörünün N_2 fizisorpsiyon izotermi



Şekil 5.3. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen SMA katalizörlerinin ve ticari alümina katalizörünün gözenek çap dağılım eğrileri

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında sentezlenen SMA katalizörlerinin yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi gibi fiziksel özellikleri Çizelge 5.2’de verilmiştir. Çizelge 5.2’de verilen sonuçlara bakıldığında, kalsinasyon sıcaklığı arttıkça yüzey alanı azalırken gözenek çapı değerlerinin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile gözenek çapında meydana gelen artış katalizörden uzaklaşan yapılardan ve katalizör yapısındaki duvarların yıkılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Gözenek çapının artması ile katalizörün toplam yüzey alanındaki azalma beklenen bir durumdur.

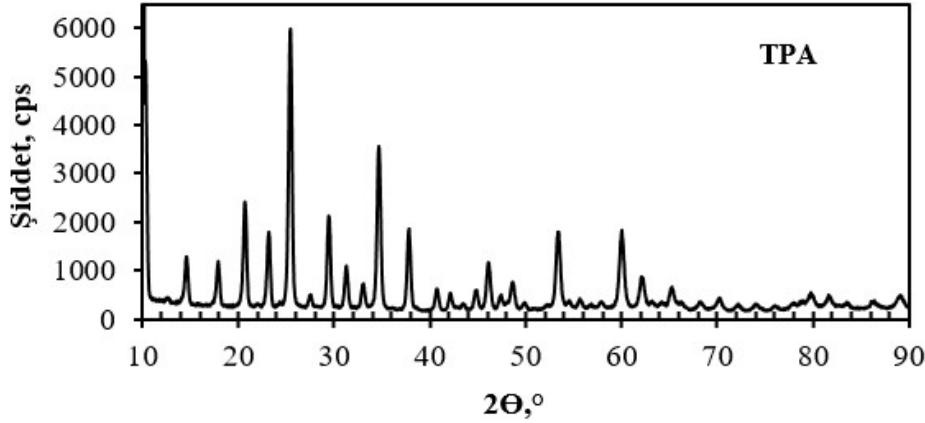
Şekil 5.2’de malzemelerin N_2 fizisorpsiyon izotermelerinde histeresis oluşumu görülmektedir. Histeresis oluşumu tip-IV izotermine yani mezogözenek yapısını ifade eden izotermine en önemli özelliğidir. TOYO katalizörüne ait histeresis oluşumunun başladığı P/P_0 değerinin (0,70) SMA380 ve SMA600 katalizörlerinden (sırası ile 0,55 ve 0,64) daha büyük bir değerde olması TOYO katalizörünün daha büyük gözeneklere sahip olduğu şeklinde yorumlanabilir. SMA800 katalizörüne ait histeresis oluşumunun başladığı P/P_0 değerinin ticari TOYO katalizörü ile elde edilen değere oldukça yakın olması bu iki katalizörün gözenek çaplarının birbirine yakın olduğu sonucunu göstermektedir. Nitekim gözenek çapları hakkında yapılan bu değerlendirmeler Çizelge 5.2’deki verilerle örtüşmektedir. Bütün katalizörlerin izotermelerinde, histeresis tiplerinin düzenli gözenek yapısını ifade eden TİP-1 (bazı kaynaklara göre TİP-A) yapısında olduğu görülmektedir. TOYO, SMA600 ve SMA800 katalizörlerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin paralel konumda olması

göz önünde bulundurulduğunda SMA380 katalizörüne kıyasla daha düzenli gözenek yapısına sahip olduğu söylenebilir. Şekil 5.3'te verilen BJH desorpsiyon gözenek çap dağılımına göre, IUPAC sınıflandırması temel alındığında, farklı sıcaklıklarda kalsine edilen SMA katalizörlerinin ve TOYO ticari katalizörünün mezogözenekli yapıda ve tek tip gözenek çap dağılımına sahip oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

N₂ fizisorpsiyon analizi sonuçlarına göre SMA600 katalizörünün yüzey alanının (282 m²/g) ticari katalizöre (254 m²/g) oldukça yakın olduğu ve gözenek çapları arasında belirgin bir farklılık bulunmadığı belirlenmiştir. Ayrıca, en iyi gözenek boyut dağılımının SMA600 katalizörü ile elde edildiğinin düşünülmesi sebebi ile de emdirme yönteminde kullanılacak alümina destek malzemesinin kalsinasyon sıcaklığı 600°C olarak seçilmiştir. Ayrıca, sentez gazından doğrudan yöntem ile DME üretimi reaksiyonları için 600°C'de kalsine edilen alümina destek malzemesinin fiziksel özelliklerinin uygun ve yeterli bulunmasından dolayı 800°C'lik bir kalsinasyon sıcaklığına gerek duyulmamıştır. TPA içerikli SMA katalizörlerinin tek kap yöntemi ile sentezinde ise TPA yapısının 400°C üzerindeki sıcaklıklarda bozunması nedeniyle kalsinasyon sıcaklığı 380°C olarak seçilmiştir [43-45].

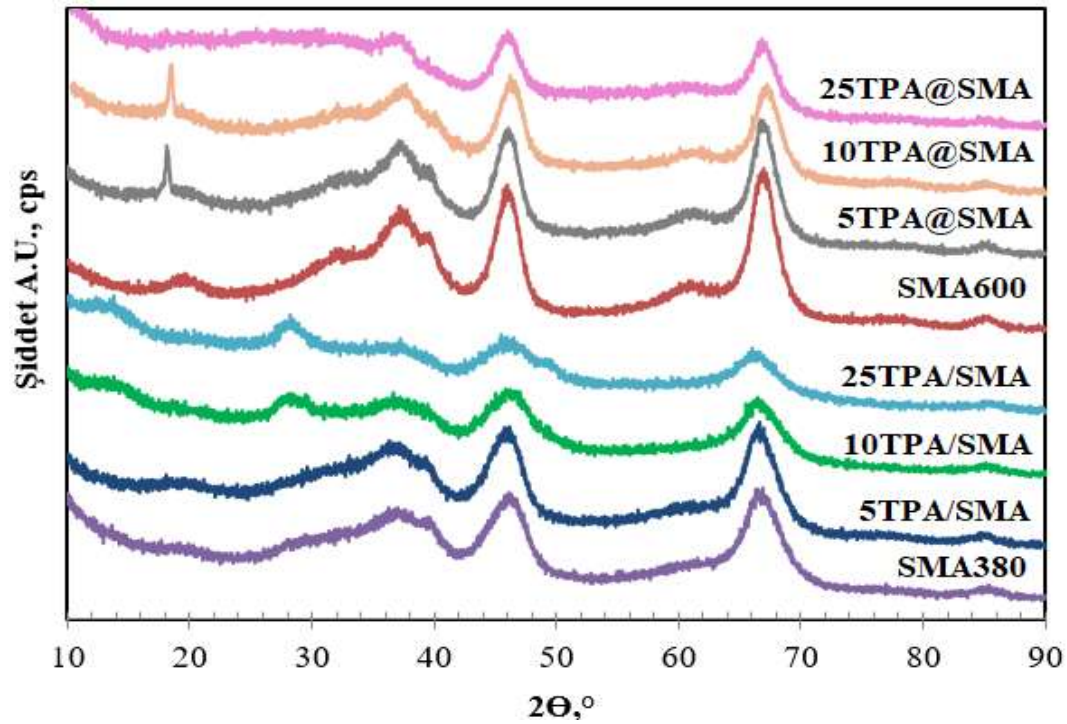
5.1.2. TPA içerikli SMA katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları

Asidik karakterli dehidrasyon katalizörlerinin elde edilmesi için SMA destek malzemelerine farklı kütle oranlarında (%5, 10 ve 25) ve farklı yöntemler ile (emdirme ve tek-kap) TPA yüklenmiştir. TPA içerikli SMA katalizörlerinin faz yapılarının belirlenmesi, yüzey alanlarının, gözenek çap dağılımının ve gözenek hacimlerinin bulunması, yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinilmesi, metal içeriklerinin belirlenmesi ve yapılarındaki asit sitelerinin belirlenmesi amacı ile, XRD, N₂ fizisorpsiyon, SEM-EDS, ICP-MS ve piridin adsorplanmış malzemelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. TPA'ya ait XRD analiz sonucu Şekil 5.4'te verilmiştir. Ayrıca, TPA'nın alümina destek malzemesi ile birlikte kullanımının, TPA'nın ısı bozunması üzerindeki etkisinin incelenmesi için emdirme ve tek kap yöntemleri ile sentezlenmiş katalizörler (25TPA@SMA ve 25TPA/SMA) TGA yöntemi ile analiz edilmiştir.



Şekil 5.4. TPA'nın geniş açı XRD analiz sonucu

XRD analiz sonucuna göre (Şekil 5.4) TPA'ya ait temel piklerin 25°, 34°, 21°, 53° ve 60° 2θ değerlerinde görüldüğü belirlenmiştir.



Şekil 5.5. TPA içerikli SMA katalizörlerinin geniş açı XRD analiz sonuçları

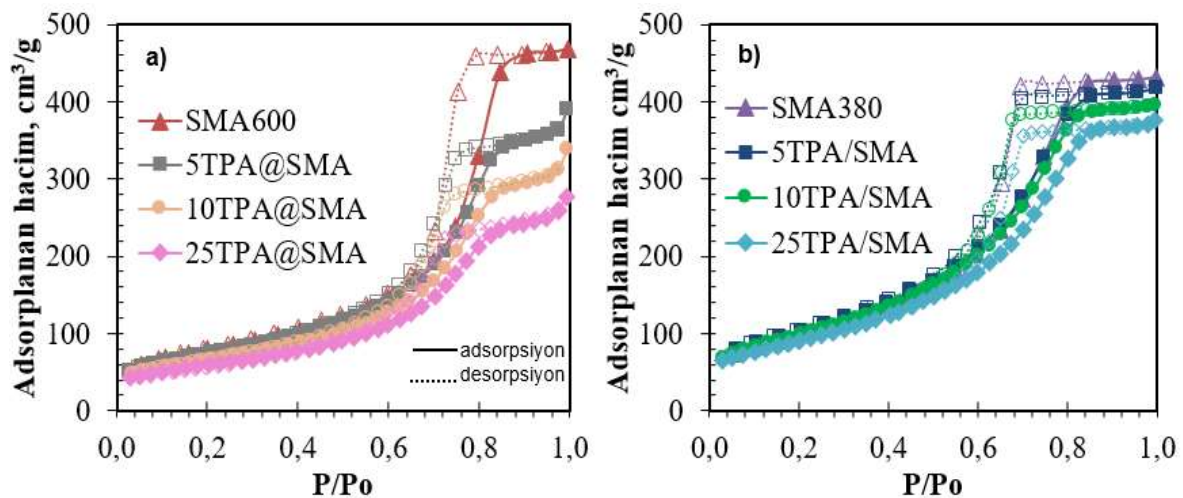
TPA içerikli SMA katalizörlerinin XRD analiz sonuçları Şekil 5.5'te verilmiştir. γ - Al_2O_3 'ya ait temel piklerin gözlemlendiği 66,8°; 45,8°; 37,6°; 32 ve 39,5° 2θ değerleri TPA içerikli SMA katalizörlerinin X-ışını kırınım desenlerinin (Şekil 5.5) tamamında gözlemlenmiş ve literatüre göre (Çizelge 5.1) γ - Al_2O_3 yapısının elde edildiği belirlenmiştir. TPA'ya ait 25°, 34°, 21°, 53° ve 60° 2θ değerlerinde görülmesi beklenen temel piklerin X-ışını kırınım

desenlerinin $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ya ait pikler tarafından örtüldüğü ve TPA'nın alümina yapısına çok iyi bir dağılım gösterdiği anlaşılmıştır. Yapıya yüklenen TPA miktarı arttıkça hem emdirme hem de tek kap yöntemleriyle sentezlenen katalizörlerde kristal yapılarının belirginliği azalmıştır. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinde tek-kap yöntemi ile sentezlenen katalizörlere göre daha düzgün kristal yapı elde edilmiştir.

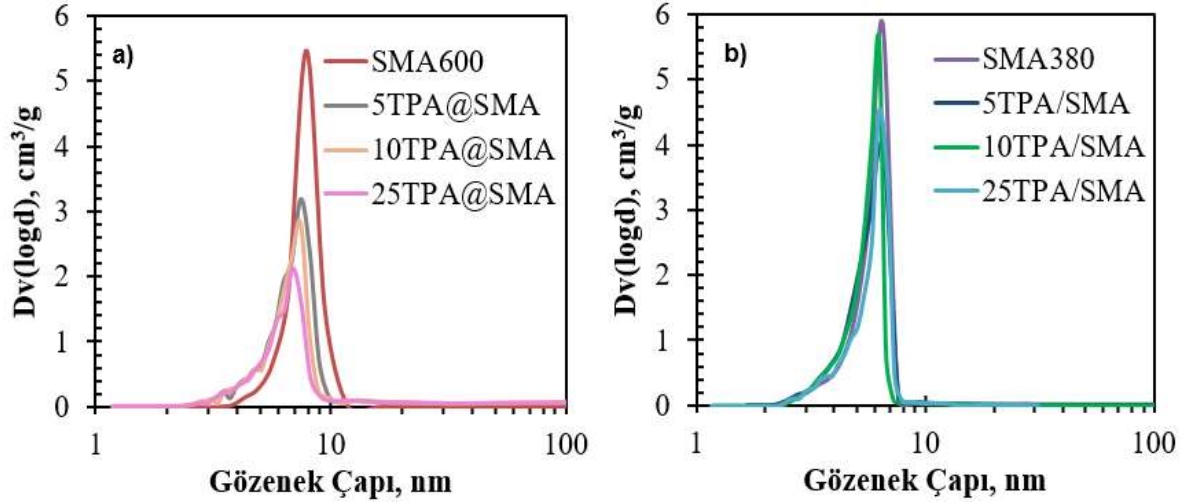
Çizelge 5.3. SMA, TPA ve TPA içerikli SMA katalizörlerinin fiziksel özellikleri

Katalizör	Çok Noktalı BET Yüzey Alanı, m^2/g	BJH Desorpsiyon Gözenek Hacmi, cm^3/g	BJH Desorpsiyon Ortalama Gözenek çapı, nm	Mikro Gözeneklilik*, %
TPA	20	0,06	3,6	25
SMA600	282	0,77	7,9	13
5TPA@SMA	263	0,60	7,4	16
10TPA@SMA	236	0,55	7,4	17
25TPA@SMA	207	0,45	6,9	18
SMA380	398	0,62	5,5	17
5TPA/SMA	375	0,69	6,5	19
10TPA/SMA	353	0,66	6,3	19
25TPA/SMA	322	0,62	6,3	19

*Mikro gözeneklilik değerleri 0,05 ve 0,95 P/P_0 değerlerindeki adsorplanan hacim verilerinin oranlanması ile bulunmuştur.



Şekil 5.6. a) Emdirme yöntemi b) tek kap yöntemi ile yapıya yüklenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin N_2 fizisorpsiyon izotermi

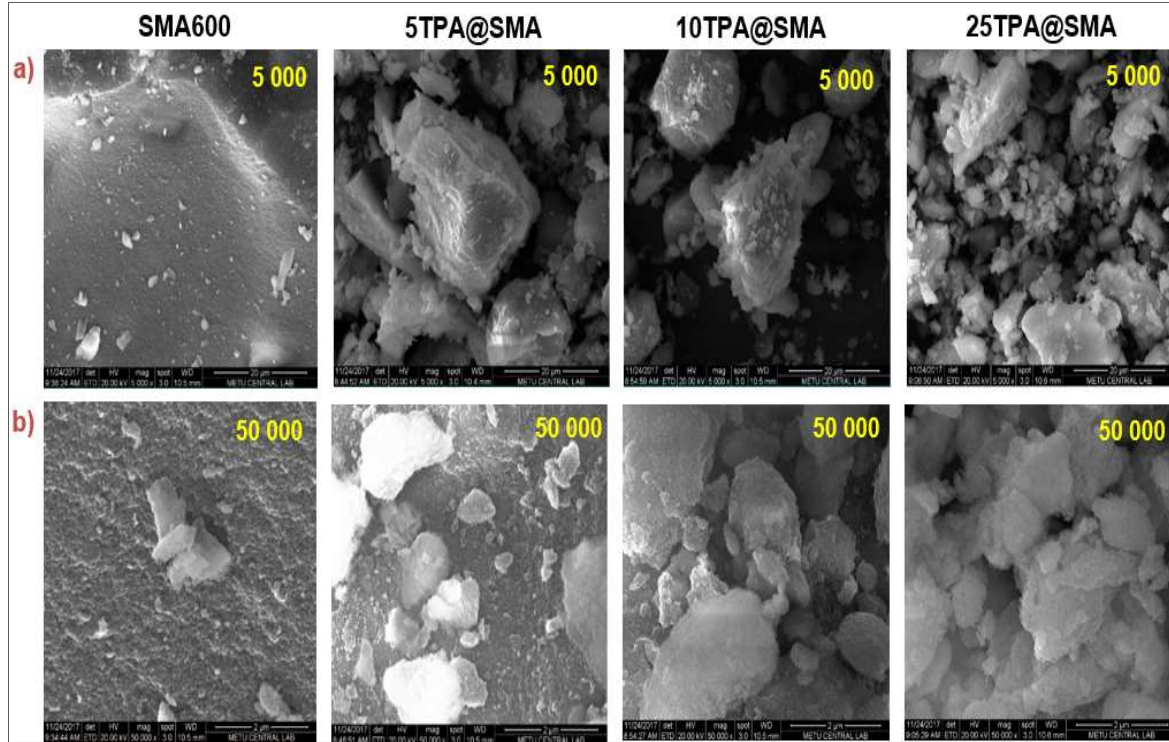


Şekil 5.7. a) Emdirme yöntemi b) tek kap yöntemi ile yapıya yüklenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin gözenek çap dağılım eğrileri

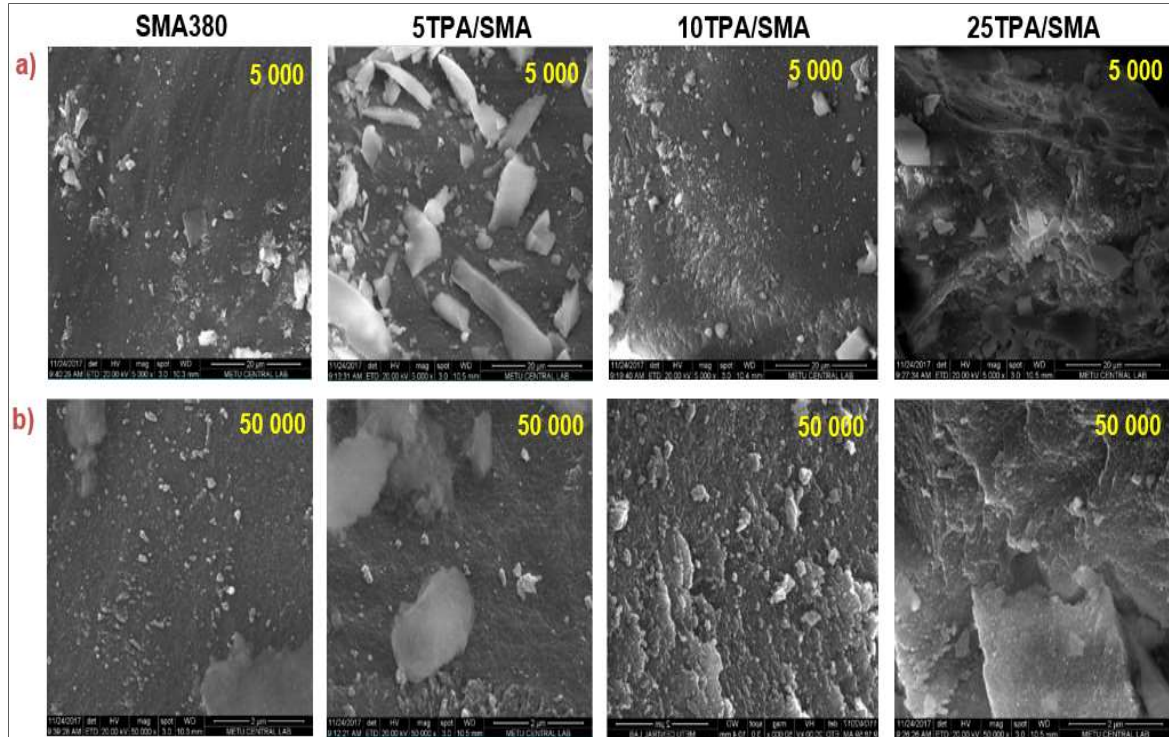
Çizelge 5.3, Şekil 5.6 ve Şekil 5.7’de TPA ve TPA içerikli SMA katalizörlerinin sırası ile fiziksel özellikleri, N₂ fizisorpsiyon izotermi ve BJH desorpsiyon gözenek boyut dağılımları verilmiştir. Çizelge 5.3’te verilen gözenek çapı verilerine bakılarak, IUPAC sınıflandırmasına göre, bütün katalizörlerin mezogözenek yapısında olduğu ve Şekil 5.6’daki N₂ fizisorpsiyon izotermi izotermi mezogözenek yapısını belirten Tip IV izotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir. Yapıya yüklenen TPA’nın izotermi histeresis oluşumlarının başlangıç bağıl basınç (P/P_0) değerini düşürdüğü ve gözenek çaplarında azalmaya sebep olduğu söylenebilir. TPA’nın çok düşük yüzey alanı (20 m²/g) ve gözenek çapına (3,6 nm) sahip olmasından dolayı alümina yapısına eklendiğinde bulunduğu gözenekleri kapatarak gözenek çapında azalmaya sebep olması beklenen bir durumdur. Alümina yapısına yüklenen TPA miktarı arttıkça mikro gözeneklilik yüzde değerlerindeki artış da bu durumu destekler niteliktedir.

TPA içerikli SMA katalizörlerinin gözenek çap dağılım eğrilerine (Şekil 5.7) bakıldığında sentezlenen katalizörlerin mezogözenek yapısını gösterdiği ve tek tip gözenek boyut dağılımlarına sahip oldukları görülmektedir.

Emdirme ve tek kap yöntemleri ile sentezlenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin taramalı elektron mikroskopisi (SEM) görüntüleri sırası ile Resim 5.1 ve Resim 5.2’de verilmiştir.



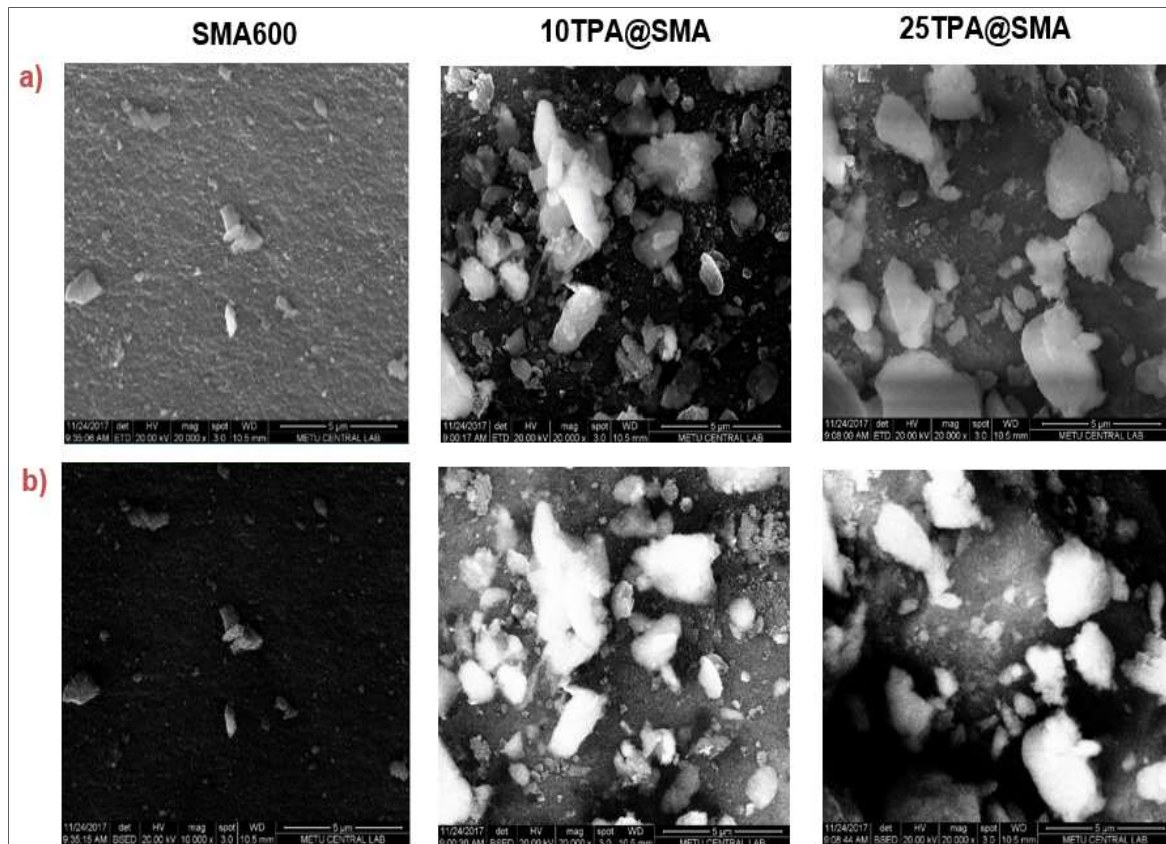
Resim 5.1. a) 5 000 b) 50 000 büyütmede SMA600, 5TPA@SMA, 10TPA@SMA, 25TPA@SMA katalizörlerine ait SEM görüntüleri



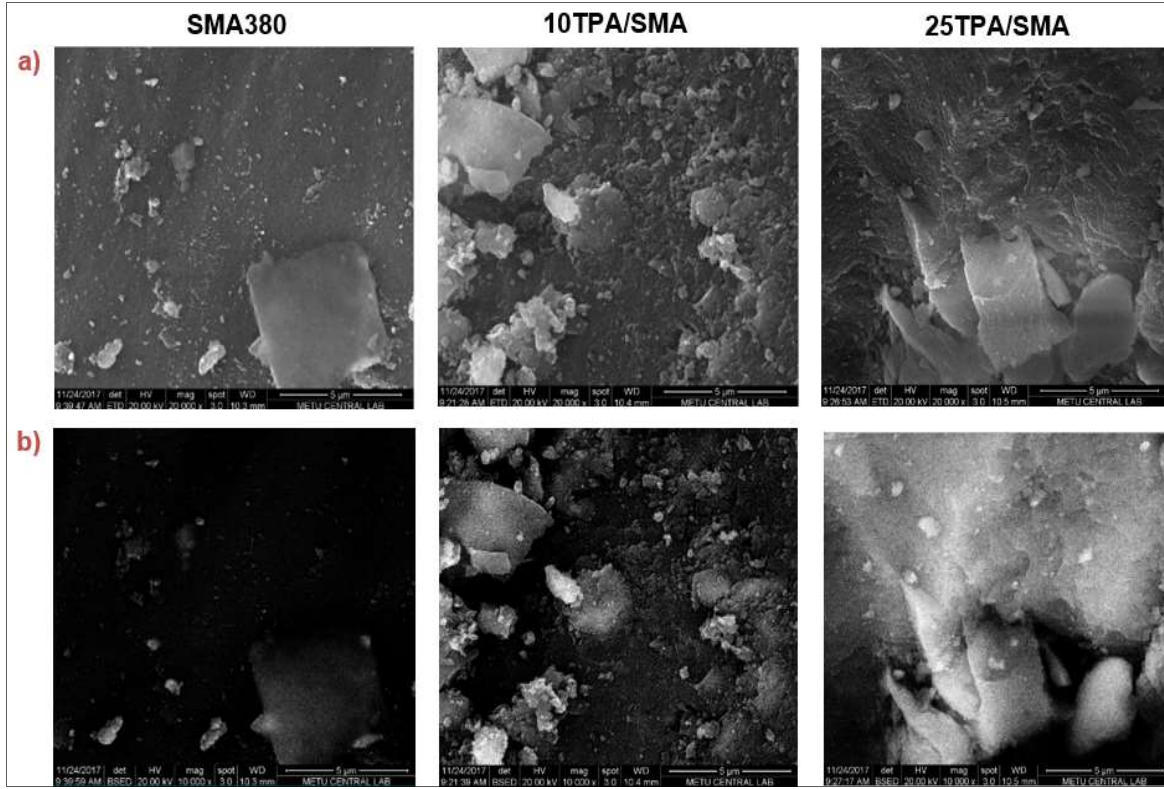
Resim 5.2. a) 5 000 b) 50 000 büyütmede SMA380, 5TPA/SMA, 10TPA/SMA, 25TPA/SMA katalizörlerine ait SEM görüntüleri

Kütlece farklı oranlarda TPA içeren, emdirme ve tek kap yöntemleri ile sentezlenmiş katalizörlerin aynı bölge üzerinden 5 000 ve 50 000 büyütmedeki SEM görüntüleri (Resim 5.1 ve 5.2) incelendiğinde, bütün katalizörlerde yapıya yüklenen TPA ile birlikte yüzey morfolojisinde değişimler gözlenmiştir. TPA miktarı arttıkça yüzeydeki beyaz renkli bölgelerin de arttığı ve TPA'nın katalizörlerin yüzeyinde biriktiği görülmektedir. Emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerdeki TPA yüklemesi ile oluşan değişim, tek kap yöntemi ile sentezlenen katalizörlere kıyasla daha belirgin olarak göze çarpmaktadır. Bu durum tek kap yöntemi ile yapıya yüklenen TPA'nın alüminanın yığın yapısına ve gözeneklerine yerleştiği ve bu sebeple yüzeydeki kümeleşmenin emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlere göre daha az olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca katalizörlerin yüzey morfolojilerindeki farklılıkların emdirme ve tek kap yöntemlerinde farklı kalsinasyon sıcaklıkları uygulanmasından kaynaklı olabileceği de düşünülmüştür.

TPA içerikli SMA katalizörlerinin 20 000 büyütmedeki SEM ve backscattering görüntüleri karşılaştırmalı olarak Resim 5.3 ve Resim 5.4'te verilmiştir.



Resim 5.3. SMA600, 10TPA@SMA ve 25TPA@SMA katalizörlerine ait 20 000 büyütmede a) SEM b) backscattering görüntüleri



Resim 5.4. SMA380, 10TPA/SMA ve 25TPA/SMA katalizörlerine ait 20 000 büyütmede a) SEM b) backscattering görüntüleri

Malzemelerin backscattering görüntülerinde atom kütlesi yüksek olan elementler daha parlak olarak görülmektedir. SMA katalizörleri ile bu katalizörlerin yapısına emdirme (Resim 5.3) ve tek kap (Resim 5.4) yöntemleriyle TPA eklenmesiyle elde edilen katalizörlerin SEM ve backscattering görüntüleri incelenmiştir. SMA380 ve SMA600 katalizörlerinde TPA bulunmadığından dolayı backscattering görüntülerinde parlak alanlara rastlanmamıştır. Fakat kütlece %10 ve %25 TPA içeren katalizörlerde atom kütlesi yüksek olan tungsten belirgin bir parlaklık ile gözlenebilmektedir. Emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerde TPA kümeleşmeleri tek kap yöntemiyle sentezlenenlerdekinden daha fazladır. Örneğin, 10TPA/SMA katalizörünün backscattering görüntüsüne göre TPA, alümina destek malzemesinin yapısına 10TPA@SMA katalizörüne kıyasla daha iyi bir dağılım göstermiştir.

TPA içerikli SMA katalizörlerinin enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDS) ile elde edilen analiz sonuçları Çizelge 5.4'te verilmiştir. Çizelge 5.4'teki yüzde bileşim sonuçları katalizörlerin 3 ayrı noktasından alınan verilerin ortalamasıdır.

Katalizörlerin EDS spektrumları Ek-5'te yer almaktadır. Analiz sırasında kullanılan banttan gelen C piki ihmal edilerek kütlece yüzde bileşimler yeniden hesaplanmıştır. TPA'nın

(H₃PW₁₂O₄₀) kütlece %76,6'sı W'den oluşmaktadır. Bu oran kullanılarak analiz sonucunda bilinen %W değerinden katalizördeki TPA yüzdesi hesaplanmıştır. Al₂O₃ destek malzemesi kütlece %53 oranında Al ve %47 oranında O atomu içermektedir. Sentezlenen SMA600 ve SMA380 katalizörlerindeki kütlece % Al ve O değerlerinin bu yüzdeler ile uyumlu olduğu görülmektedir. Sentezlenen alümina katalizörlere yüklenmesi planlanan kütlece %5, 10 ve 25 TPA ile EDS analizi sonucunda elde edilen kütlece TPA bileşimleri karşılaştırıldığında belirgin bir farklılık görülmediği belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre en büyük mutlak hata 25TPA@SMA katalizöründe 7,7 olarak hesaplanmıştır. TPA alümina yapısına tam olarak homojen bir dağılım göstermediğinden, sonucun yüklenmek istenen miktar ile birebir aynı elde edilememesi normal bir durumdur.

Çizelge 5.4. TPA içerikli SMA katalizörlerinin EDS analizi sonuçları

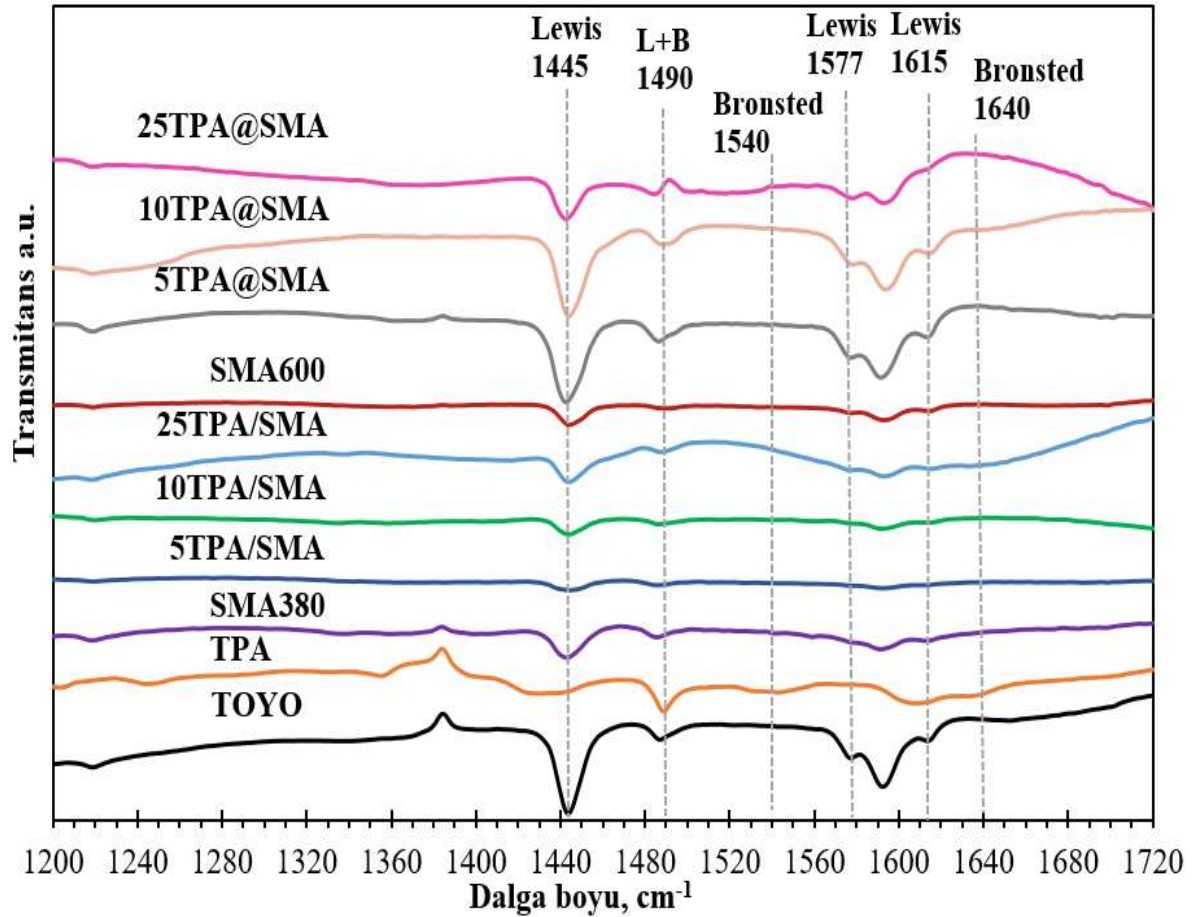
Katalizör	Sentez Yöntemi	Yüklenen TPA miktarı, %	Kütlece O, %	Kütlece Al, %	Kütlece W, %	Kütlece TPA, %
SMA600	-	-	45,5	54,5	-	-
5TPA@SMA	emdirme	5	43,4	50,3	6,3	8,2
10TPA@SMA	emdirme	10	39,6	49	11,4	14,8
25TPA@SMA	emdirme	25	36	39	25	32,7
SMA380	-	-	47	53	-	-
5TPA/SMA	tek kap	5	44,7	49,2	6,1	8
10TPA/SMA	tek kap	10	44,4	47,2	8,4	11
25TPA/SMA	tek kap	25	44,7	39	16,3	21,3

Katalizörlerin istenen kütle oranlarda sentezlenebilirliğinin kontrolü, EDS analizine ilaveten, 25TPA@SMA katalizörü için ICP-MS analizi kullanılarak da gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. 25TPA@SMA katalizörüne ait ICP-MS sonucu

Katalizör	Sentez Yöntemi	Kütlece % TPA		
		Sentez	EDS	ICP-MS
25TPA@SMA	Sol-jel / Emdirme	25	32,7	22,5

Sonuçlara bakıldığında ICP-MS analizi sonucunun yüklenmek istenen kütlece %TPA miktarına yakın olduğu görülmektedir. Bu durum TPA'nın yapıya istenilen oranda yerleştiğini göstermektedir. EDS analizinin katalizörün sadece yüzey morfolojisini incelemeye yönelik olmasından dolayı EDS analizi sonucunda daha yüksek yüzdeli TPA değeri elde edilmiştir.

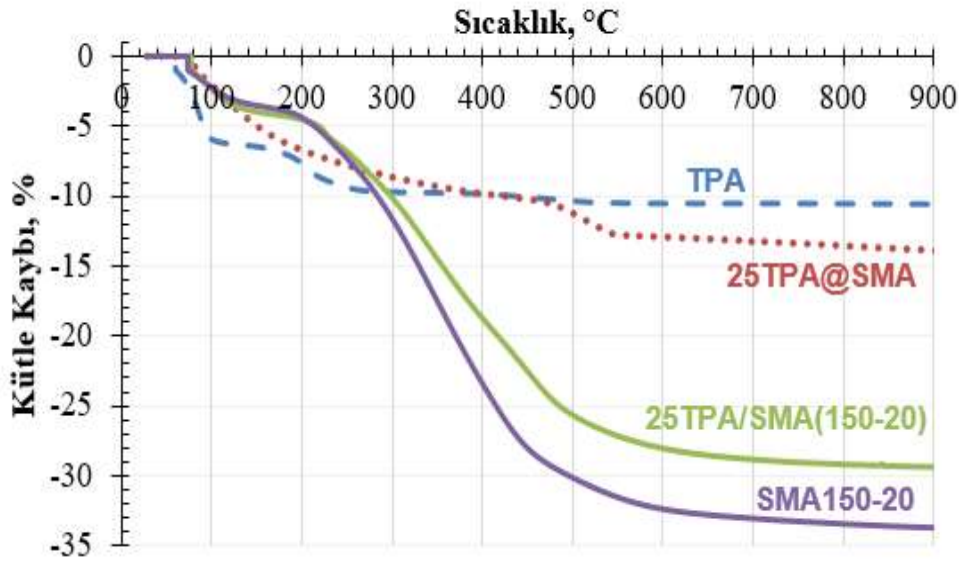


Şekil 5.8. TPA ve TPA içerikli katalizörlerin piridin adsorplanmış FTIR analiz sonuçları

Şekil 5.8’de TPA içerikli katalizörlere ait piridin adsorplanmış FTIR analiz sonuçları verilmiştir. 1445 ve 1615 cm^{-1} dalga boyunda kuvvetli Lewis asiditesi, 1577 cm^{-1} dalga boyunda zayıf Lewis asiditesi görülmektedir. Bronsted asiditesi 1540 ve 1640 cm^{-1} dalga boylarında izlenebilmektedir. 1490 cm^{-1} dalga boyunda ise hem Lewis hem de Bronsted asiditeleri görülmektedir. 1595 cm^{-1} ’de görülen pik hidrojen ve piridinin bağ oluşumundan kaynaklanmaktadır [65]. 1445 cm^{-1} dalga boyundaki relatif pik şiddetleri incelendiğinde (Şekil 5.8) SMA600 katalizörüne emdirme yöntemi ile TPA yüklendiğinde Lewis asiditesinin arttığı ancak en yüksek Lewis asidite değerinin 5TPA@SMA katalizöründe olduğu görülmektedir. Emdirme yöntemi ile yapıya yüklenen TPA miktarı arttıkça Lewis

asidite değerinde azalma olduğu gözlenmiştir. 1640 cm^{-1} dalga boyundaki relatif pik şiddetleri incelendiğinde TPA ve 25TPA/SMA katalizörlerinde çok az miktarda Bronsted asiditesi olduğu belirlenmiştir. Diğer katalizörlerde Bronsted asiditesi izlenememiştir.

Şekil 5.9’da TPA ve TPA içerikli SMA katalizörlerinin termal gravimetrik analiz (TGA) sonuçları verilmiştir. Burada TPA’nın ısıl bozunması üzerinde alümina destek malzemesinin etkisi incelenmiştir.

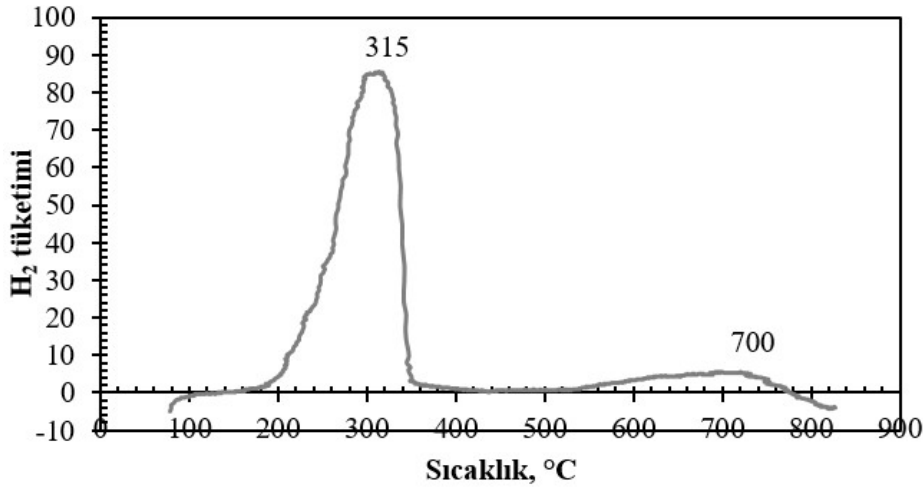


Şekil 5.9. TPA ve TPA içerikli SMA katalizörlerinin TGA analizi sonuçları

TPA ve TPA içerikli SMA katalizörlerinin sıcaklıkla değişen kütle kayıpları inceleneceği için TGA analizinden önce normal sentez prosedürlerinden farklı olarak 25TPA@SMA katalizörü 350°C 'de kalsine edilmemiştir. 25TPA/SMA katalizörü normal sentez prosedüründeki gibi 380°C 'de kalsine edilmemiş, yalnızca 150°C 'de 20 saat etüvde kurutulmuştur (SMA(150-20)). Tek kap yöntemi ile sentezlenen 25TPA/SMA(150-20) katalizöründe, 150°C 'de alümina yapısının tam olarak oluşmamasından ve kalsinasyon ile yapıdan uzaklaşması gereken bileşiklerin bu sıcaklık aralığında uzaklaşmaya devam etmesinden dolayı, 200°C 'den 650°C 'ye kadar yaklaşık olarak %27'lik bir kütle kaybı söz konusudur. TPA içermeyen 150°C 'de 20 saat kurutma ile sentezlenmiş SMA150-20 katalizöründeki yaklaşık %35'lik kütle kaybı da bu sonucu destekler niteliktedir. 25TPA@SMA katalizörünün tez kapsamındaki çalışma sıcaklığı ($200\text{-}300^{\circ}\text{C}$) aralığındaki kütle kaybı dikkate alındığında, TPA'nın alümina destek malzemesine emdirilmesinin çok az da olsa TPA'nın ısıl dayanımını arttırdığı yorumu yapılabilir.

5.1.3. Metanol sentez katalizörünün karakterizasyon sonuçları

Çalışmada kullanılan HifuelR-120 metanol sentez katalizörü daha önce belirtildiği üzere CuO-ZnO-Al₂O₃ yapısında bakır içeriği zengin ticari metanol reformlanma katalizörüdür. HifuelR-120'nin analiz sonucu BET yüzey alanı 77 m²/g ve BJH gözenek çapı 2,5 nm olarak bulunmuştur. Sentez gazından metanol sentez reaksiyonu için katalizörün indirgenmiş halde yani metalik bakır formunda olması gerektiğinden HifuelR-120 katalizörü indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 5.10'da HifuelR-120 katalizörünün TPR analiz sonucu verilmiştir.



Şekil 5.10. HifuelR-120 katalizörünün TPR analiz sonucu

HifuelR-120 katalizörünün TPR analizinde iki pik görülmektedir. Bu piklerden 315°C civarında olan şiddetli pik CuO'nin bakıra ve 700°C civarında olan pik ise ZnO'nin çinkoya indirgenme pikidir. Cu'nun 300°C ve üzeri sıcaklıklarda sinterleşmeye başladığı bilinmektedir [20, 23]. Bu durum göz önünde bulundurularak reaksiyon öncesinde HifuelR-120 katalizörüne 290°C'de H₂ akışı ile indirgeme işlemi uygulanmıştır.

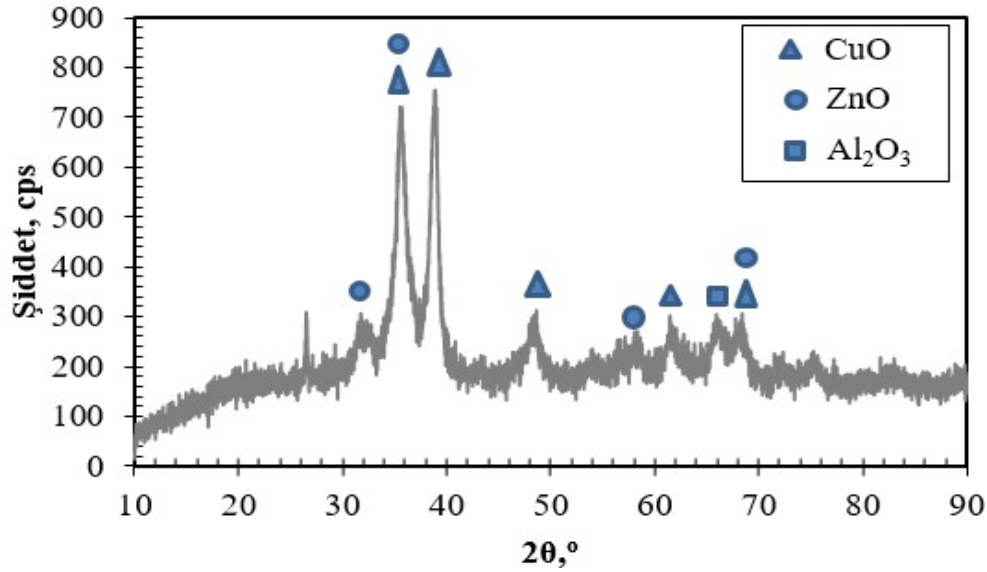
HifuelR-120 (HF) katalizörünün XRD analiz sonucu Şekil 5.11'de verilmiştir. Çizelge 5.6'da HifuelR-120 bileşimindeki yapıların literatürdeki karakteristik X-ışını kırınım verileri (Ek-6) yer almaktadır.

Literatüre göre (Çizelge 5.6) CuO'nin belirleyici ilk üç piki 35,6; 38,7; 38,9 derecelerinde, ZnO'nin belirleyici ilk üç piki 36,2; 31,8; 34,4 derecelerinde ve Al₂O₃'ün belirleyici ilk üç piki 66,8; 45,8; 37,6 derecelerinde gözlemlenmektedir. Çalışmada kullanılan HF

katalizörünün XRD analiz sonucunun (Şekil 5.11) literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür [66].

Çizelge 5.6. CuO, Cu, ZnO ve Al₂O₃ 'ya ait X-ışını kırınım verileri [66]

CuO		Cu		ZnO		γ -Al ₂ O ₃	
Şiddet	2 θ	Şiddet	2 θ	Şiddet	2 θ	Şiddet	2 θ
100	35,6	100	43,3	100	36,2	100	66,8
96	38,7	46	50,4	71	31,8	80	45,8
49	35,5	20	74	56	34,4	65	37,6
30	38,9	17	90	40	56,6	45	32
25	48,8			35	62,9	40	39,5
20	61,6			29	47,5	35	19,6



Şekil 5.11. HifuelR-120 katalizörünün geniş açı XRD analiz sonucu

5.2. Sentez Gazından DME/Metanol Üretimi Reaksiyon Sonuçları

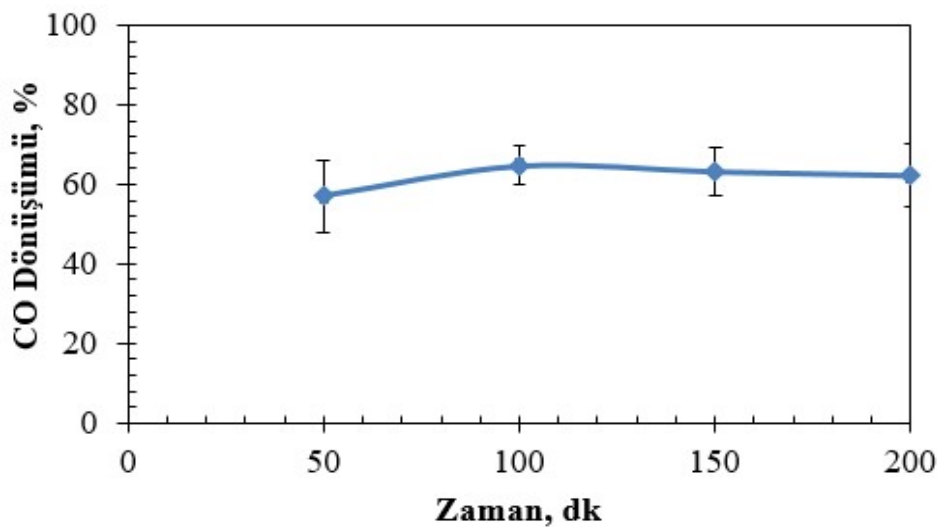
Katalizörlerin aktivite test çalışmaları sürekli akışlı, yüksek basınca dayanıklı dolgulu kolon reaktör sisteminde test edilmiştir. Reaksiyonlar 200-300°C sıcaklık aralığı, 30-50 bar basınç aralığı ve 5000 ml/(sa.gkat) gaz akış hızında yürütülmüştür. Ticari metanol sentez katalizörünün kullanıldığı reaksiyonlar (HifuelR-120) için, reaksiyondan önce katalizörün yapısındaki CuO'nun doğrudan DME sentez reaksiyonunda aktif bileşen olan metalik Cu formuna dönüşmesi için 1 saat süre ile 290°C'de indirgeme işlemi yapılmıştır. Ticari

metanol dehidrasyon katalizörünün (TOYO) kullanıldığı reaksiyonlar için ise katalizör yapısında olası nem içeriğine karşı 120°C’de 2 saat kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

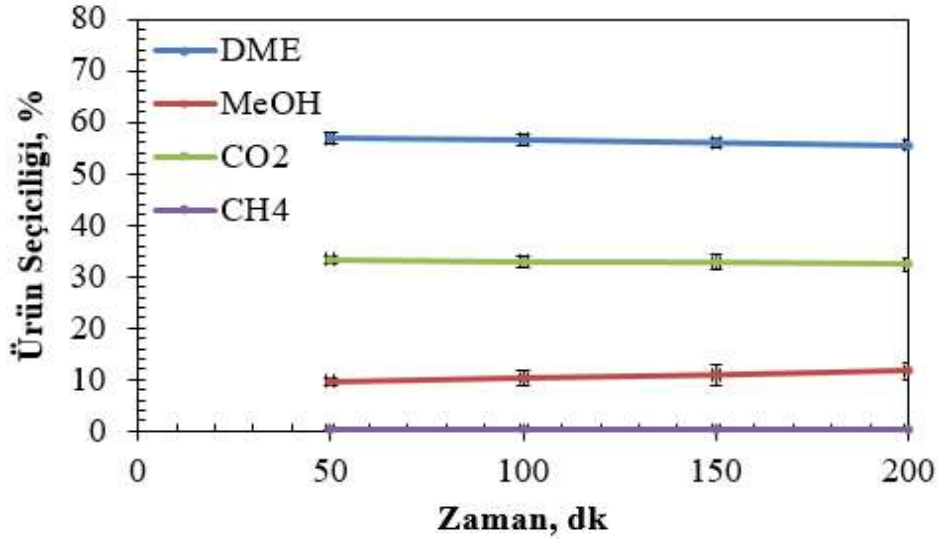
5.2.1. Ticari katalizör çifti (HF&TOYO) ile gerçekleştirilen reaksiyon çalışmaları

Reaksiyon çalışmalarında ticari katalizör çifti olarak metanol dehidrasyon fonksiyonu için γ -alümina (TOYO), metanol sentez fonksiyonu için ise CuO-ZnO-Al₂O₃ yapısındaki HifuelR-120 (HF) katalizörleri kullanılmıştır. Reaksiyon çalışmaları 50 bar basınç, 275°C sıcaklık, 1/1 besleme (H₂/CO) oranında 5000 ml/sa.gkat akış hızı koşullarında gerçekleştirilmiştir. Katalizör çifti ticari metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörlerinin toplamda 0,6 gram olacak şekilde kütlece 1/1 oranında fiziksel olarak karıştırılması ile elde edilmiştir.

Ticari katalizör çifti kullanılarak gerçekleştirilen bu reaksiyon çalışmaları deney sisteminin güvenilirliğinin test edilmesi amacı ile tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve CO dönüşümü ve ürün seçiciliğinin zamanla değişim grafikleri hata barları ile birlikte Şekil 5.12 ve Şekil 5.13’te verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda aynı şartlardaki deneysel verilerin birbirine yakın olduğu ve deneysel hatanın CO dönüşümü için %7, ürün seçiciliği için ise %0,2-2 olduğu görülmüştür. Ortalama CO dönüşümü ve DME seçiciliği sırası ile %61,8 ve %56,3 olarak bulunmuştur.

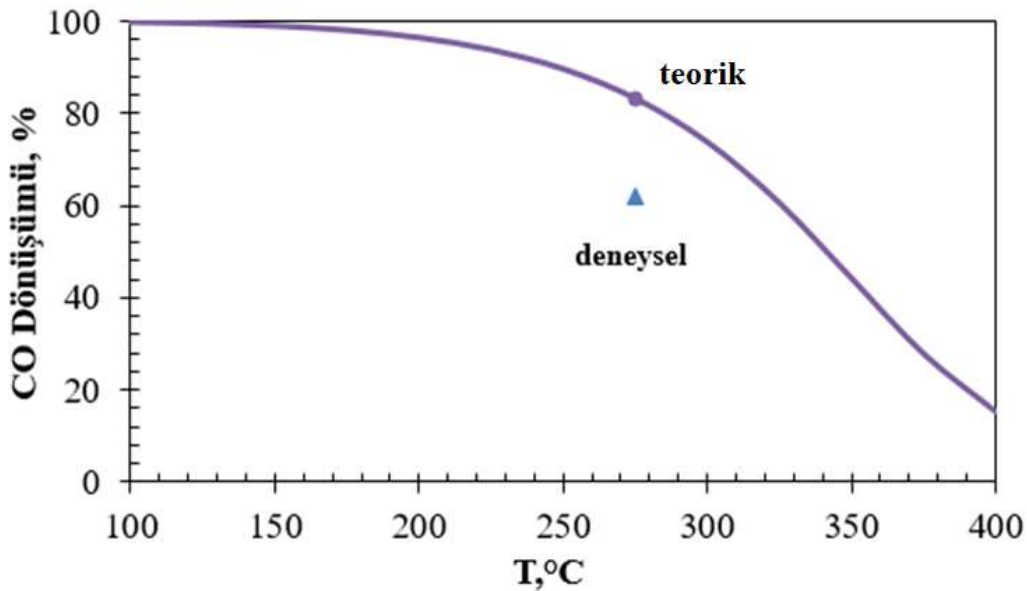


Şekil 5.12. Ticari katalizör çifti (TOYO&HF) kullanılarak gerçekleştirilen sentez gazından DME üretimi için CO dönüşümü (P:50 bar, T:275°C, H₂/CO=1/1)



Şekil 5.13. Ticari katalizör çifti (TOYO&HF) kullanılarak gerçekleştirilen sentez gazından DME üretimi için ürün seçicilikleri (P:50 bar, T:275°C, H₂/CO=1/1)

Gerçekleştirilen termodinamik hesaplamalar doğrultusunda (Şekil 5.14) 275°C ve 50 bar reaksiyon koşullarında CO denge dönüşümü %83, DME seçiciliği %66 bulunmuştur. Çalışma kapsamında aynı şartlar için elde edilen deneysel sonuçlar ve denge hesaplamaları sonucunda bulunan dönüşüm ve seçicilik değerlerindeki farklılığın yan ürünlerin oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.14. Gaseq kimyasal denge hesaplamaları programı kullanılarak oluşturulan sentez gazından doğrudan DME üretimi reaksiyonu ($3\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$) için CO denge dönüşüm eğrisi (50 bar)

Çizelge 5.7. Ticari katalizör çifti (TOYO&HF) kullanılarak gerçekleştirilen sentez gazından DME üretimi (50 bar, 275°C, H₂/CO=1/1) reaksiyon sonuçları

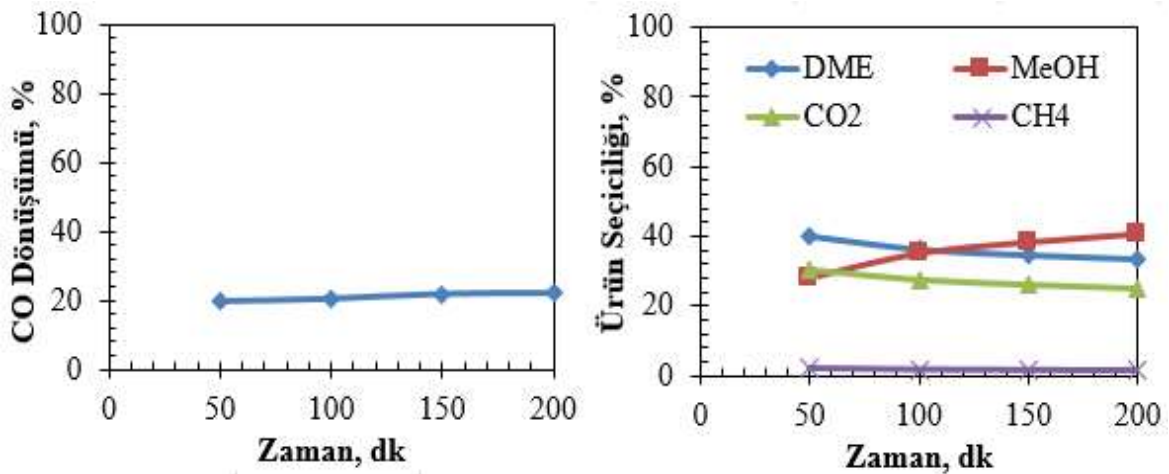
CO Dönüşümü*, %	Seçicilik*, %			
61,8	DME	MeOH	CO ₂	CH ₄
	56,3	10,6	32,9	0,2

*Tekrarlanarak elde edilen deneysel verilerin ortalamasıdır.

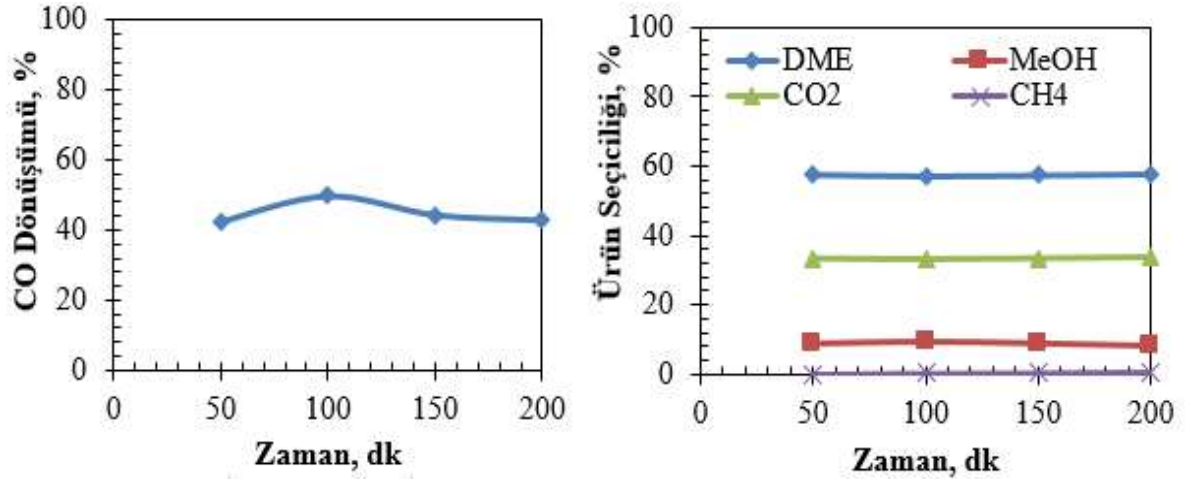
Karbonmonoksit ve hidrojen reaksiyonunda; DME ve metanol ürünlerinin yanı sıra su gazı reaksiyonu ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) ve ters kuru reformlanma reaksiyonunun ($2\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$) etkisi ile CH₄ ve CO₂ gibi yan ürünler de oluşmaktadır. Ayrıca eser miktarda, karbondioksit hidrojenasyonu ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$) ile formik asit, karbonmonoksit hidrojenasyonu ($3\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CO}_2$) ile etanol ve $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ reaksiyonu ile asetik asit oluştuğu da belirlenmiştir.

5.2.2. Emdirme yöntemi ile alümina yapısına yüklenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin reaksiyon çalışmaları

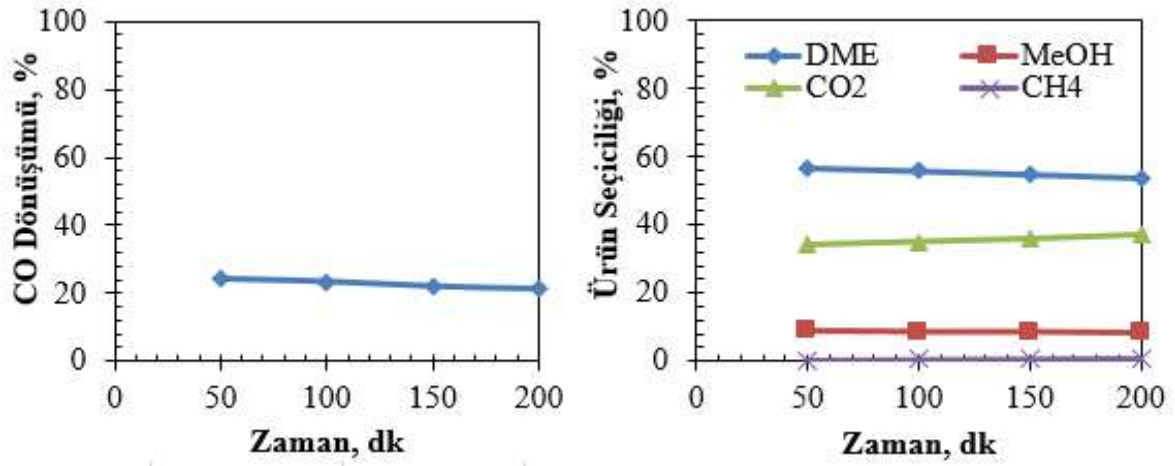
Sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş ve emdirme yöntemi ile yapısına TPA yüklenmiş SMA katalizörlerinin aktivite testleri 50 bar, 275°C, H₂/CO=1/1 ve 5000 ml/(sa.gkat) reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. Metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörleri 1/1 oranında fiziksel olarak karıştırılarak elde edilmiştir. Katalizörlerin aktivite test sonuçları Şekil 5.15-5.19 ve Çizelge 5.8’de verilmiştir.



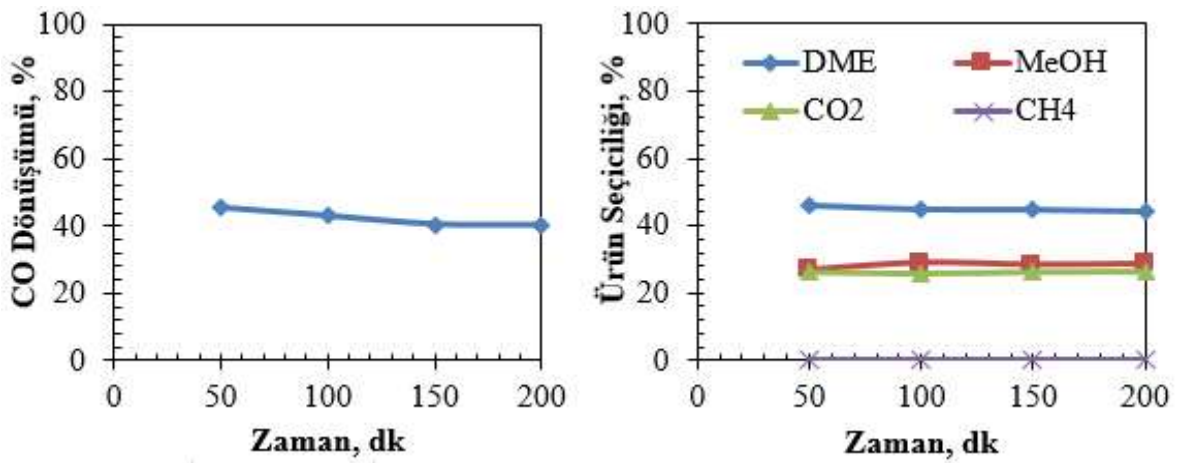
Şekil 5.15. HF&TPA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H₂/CO=1/1)



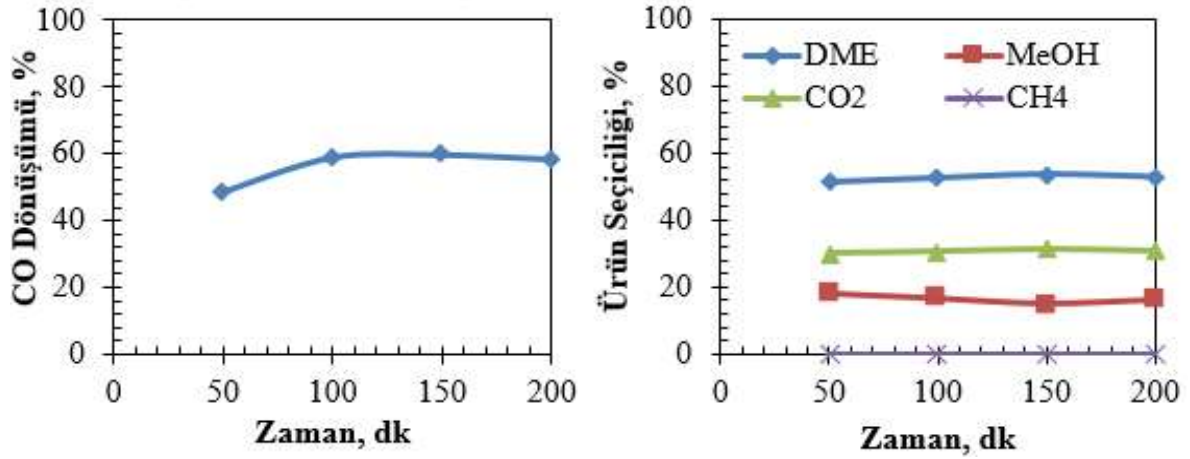
Şekil 5.16. HF&SMA600 katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H₂/CO=1/1)



Şekil 5.17. HF&5TPA@SMA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H₂/CO=1/1)



Şekil 5.18. HF&10TPA@SMA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H₂/CO=1/1)



Şekil 5.19. HF&25TPA@SMA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H₂/CO=1/1)

Çizelge 5.8. Emdirme yöntemi ile yapıya yüklenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerin aktivite sonuçları (275°C, 50 bar, H₂/CO=1/1)

Katalizör Çifti	CO Dönüşümü*, %	Seçicilik*, %			
		CH ₄	CO ₂	MeOH	DME
TPA& HF	21	1,7	27	35,3	36
SMA600& HF	44,8	0,2	33,4	8,9	57,5
5TPA@SMA & HF	22,6	0,6	35,5	8,5	55,4
10TPA@SMA& HF	42,2	0,3	26,2	28,3	45,2
25TPA@SMA& HF	56,5	0,1	30,7	16,5	52,7

*Yatışkın durumdaki deneysel verilerin ortalamasıdır.

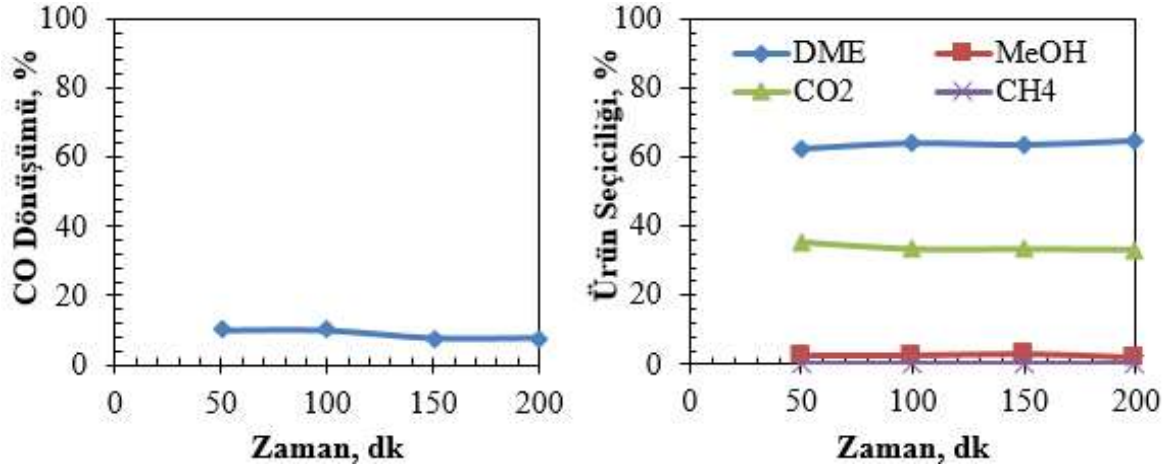
Sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin sentez gazından DME üretimindeki aktivite sonuçlarına göre, alümina destek malzemesi kullanılmayıp sadece TPA ve HF katalizör çifti ile reaksiyon gerçekleştirildiğinde CO dönüşümü (%21) ve DME seçiciliğinin (%36) alümina destekli katalizörlerin sonuçlarından çok daha düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca saf TPA-HF çifti ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda ürün seçicilikleri incelendiğinde (Şekil 5.15), DME seçiciliği zamanla düşerken metanol seçiciliği artmaktadır, bu sonuç TPA'nın kararlı bir aktivite gösteremediğinin işaretidir. TPA alümina destek malzemesi ile birlikte kullanıldığında katalizörlerin daha kararlı aktiviteler gösterdikleri belirlenmiştir. TPA'nın mezogözenekli alümina destek malzemesi ile birlikte kullanılması, TPA'nın düşük gözenek çapından kaynaklı kütle transfer sınırlamasını ortadan kaldırmış ve daha yüksek aktivitelere ulaşılmasını sağlamıştır. Ayrıca TGA analizi (Şekil

5.9) sonucuna göre TPA'nın alümina destek malzemesi ile birlikte kullanımının TPA'nın ısı dayanımını arttırmasının, daha yüksek aktivitelere ulaşılmasını sağlamada etkili olduğu da düşünülmektedir. Destek malzemesinin heteropoli asitlerde yüzey alanını arttırarak daha yüksek aktivitelere ulaşılmasını sağladığı da bilinmektedir [42, 56]. Çiftçi ve arkadaşları da gerçekleştirdikleri çalışmalarında MCM-41 destek malzemesine TPA emdirerek, desteksiz TPA'ya kıyasla daha yüksek aktiviteye ulaştıklarını belirtmişlerdir [41].

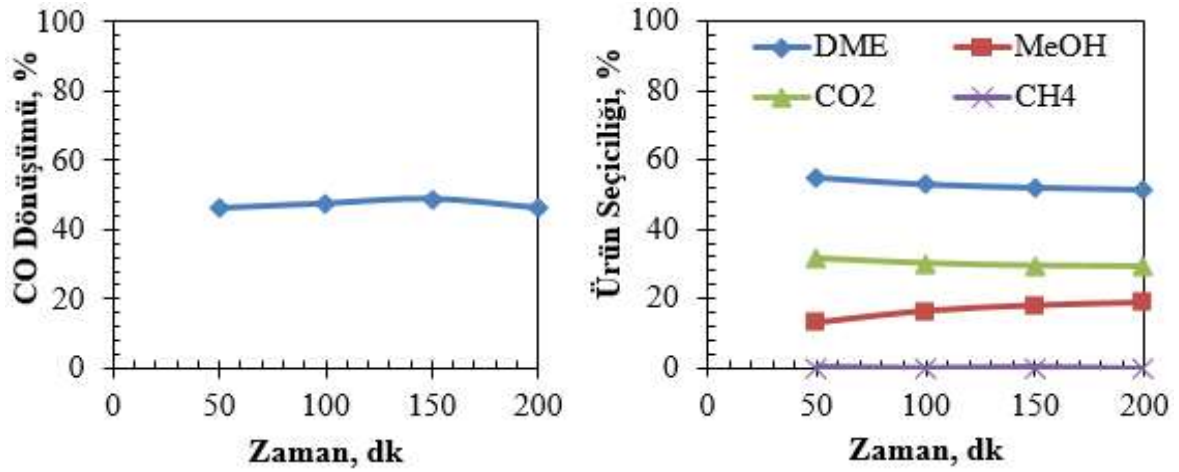
5TPA@SMA ve 10TPA@SMA katalizörlerinin Lewis asiditeleri (Şekil 5.8) SMA600 ve 25TPA@SMA katalizörlerine kıyasla daha yüksektir. Yüksek asitlikten orta seviye asitlik katalizörlerin daha yüksek aktivite vermesini sağlamaktadır [13]. Reaksiyon sonuçlarına göre en yüksek CO dönüşümünün (%56,5) 25TPA@SMA katalizörü ile elde edildiği görülmektedir. En yüksek DME seçiciliği (%57,5) ise SMA600 katalizörü ile elde edilmiştir. 25TPA@SMA katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyonda DME seçiciliğinin daha düşük olması; DME üretimi ile birlikte ortamda su miktarının da artması ile açıklanabilir ($2\text{CO} + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Ortamdaki su miktarı artışının, metanol dehidrasyon reaksiyonunun ($2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) dengesini reaktanlar tarafına kaydırarak metanol seçiciliğini arttırdığı düşünülmektedir. Ayrıca, "Boudouard" reaksiyonu ile karbon oluşumu da DME seçiciliğinin düşmesine sebep olmuş olabilir. Reaksiyon sonrası kok oluşumu Bölüm 5.3'te incelenmiştir. 25TPA@SMA ve 5TPA@SMA katalizörleri ile elde edilen DME seçicilikleri (%52,6 ve 55,4) arasında belirgin bir farklılık görülmemiştir. Ayrıca, 10TPA@SMA ve 25TPA@SMA katalizörü ile elde edilen ürün dağılımındaki CO_2 miktarı 5TPA@SMA ve SMA600 katalizörlerine kıyasla daha düşüktür ve diğer bir temiz alternatif yakıt olan metanol seçiciliği de daha fazladır.

5.2.3. Tek kap yöntemiyle alümina yapısına yüklenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerin reaksiyon çalışmaları

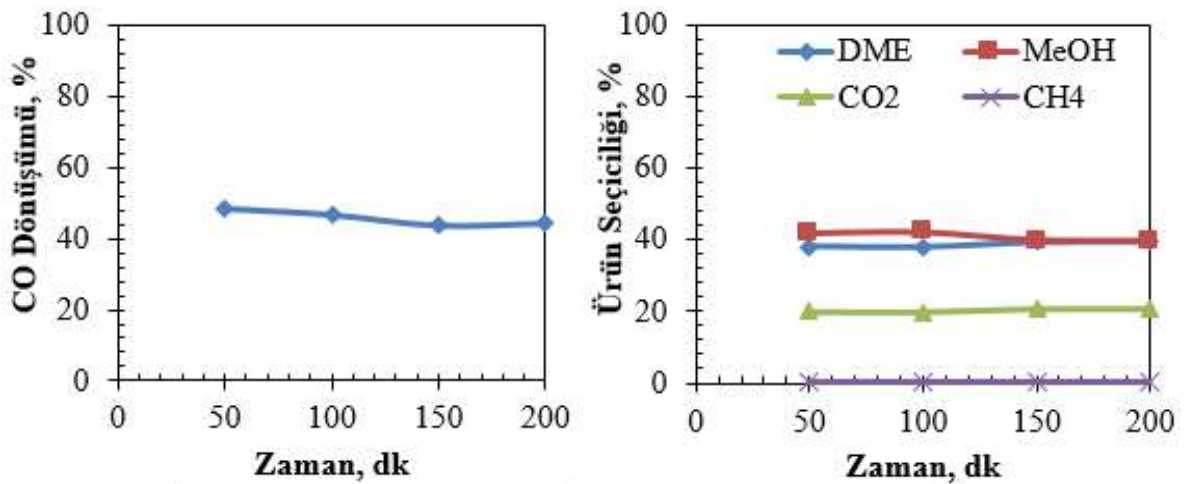
Tek kap yöntemiyle sentezlenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin sentez gazından doğrudan DME üretimindeki aktivite çalışmaları 50 bar, 275°C, $\text{H}_2/\text{CO}=1/1$ ve 5000 ml/(sa.gkat) koşullarında gerçekleştirilmiştir. Metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörleri 1/1 oranında fiziksel olarak karıştırılarak elde edilmiştir. Katalizörlerin aktivite test sonuçları Şekil 5.20-5.23 ve Çizelge 5.9'da verilmiştir.



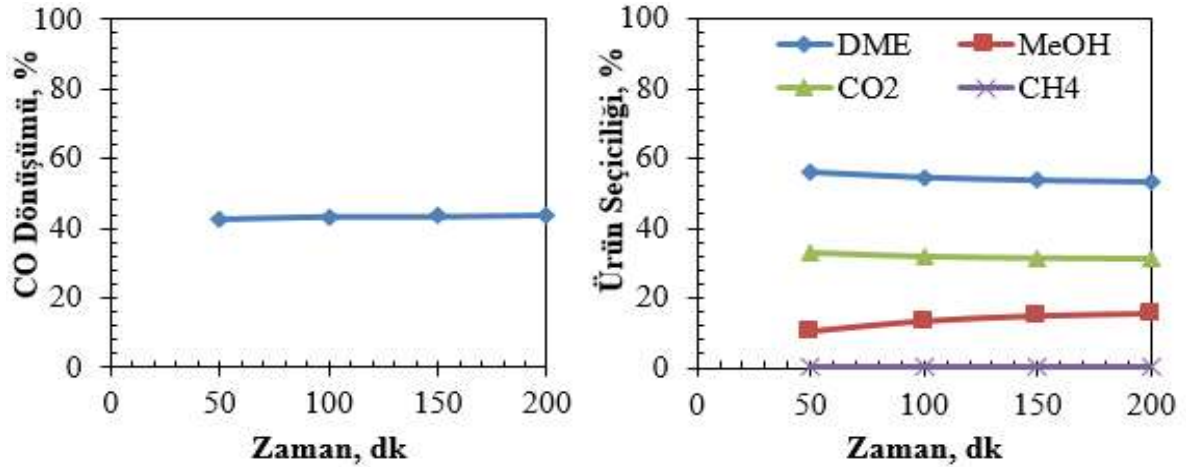
Şekil 5.20. HF&SMA380 katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H₂/CO=1/1)



Şekil 5.21. HF&5TPA/SMA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H₂/CO=1/1)



Şekil 5.22. HF&10TPA/SMA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H₂/CO=1/1)



Şekil 5.23. HF&25TPA/SMA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 50 bar, T: 275°C, H₂/CO=1/1)

Çizelge 5.9. Tek-kap yöntemi ile yapıya yüklenmiş TPA içerikli alüminaların aktivite sonuçları (275°C, 50 bar)

Katalizör Çifti	CO Dönüşümü*, %	Ürün Seçiciliği*, %			
		CH ₄	CO ₂	MeOH	DME
TPA & HF	21	1,7	27	35,3	36
SMA380 & HF	8,8	0,1	33,9	2,4	63,6
5TPA/SMA&HF	47	0,1	30,2	16,6	53,1
10TPA/SMA&HF	45,7	0,1	20,3	40,9	38,7
25TPA/SMA&HF	44,3	0,2	31,8	13,6	54,4

*Yatışkın durumdaki deneysel verilerin ortalamasıdır.

TPA & HF katalizör çifti ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucuna göre, tek kap yöntemi ile sentezlenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin aktivitesinin daha yüksek olduğu ve alümina destek malzemesi ile TPA'nın düşük gözenek çapından kaynaklı dehidrasyon reaksiyonlarındaki kütle transfer sınırlamasının aşıldığı görülmektedir. TPA'nın alümina destek malzemesi ile kullanılması, emdirme yönteminin yanı sıra tek kap yönteminde de daha kararlı aktivite göstermesini sağlamıştır.

SMA katalizörlerine yüklenen TPA miktarı ile birlikte CO dönüşümünde azalma olduğu görülmektedir. Benzer durumla literatürdeki bazı çalışmalarda da karşılaşılmıştır ve orta seviyedeki asitlik yüksek asitliğe kıyasla CO dönüşümü açısından daha uygun bulunmuştur [47, 49, 67]. Tek kap yöntemi ile sentezlenen SMA katalizörlerinde en yüksek CO dönüşümü

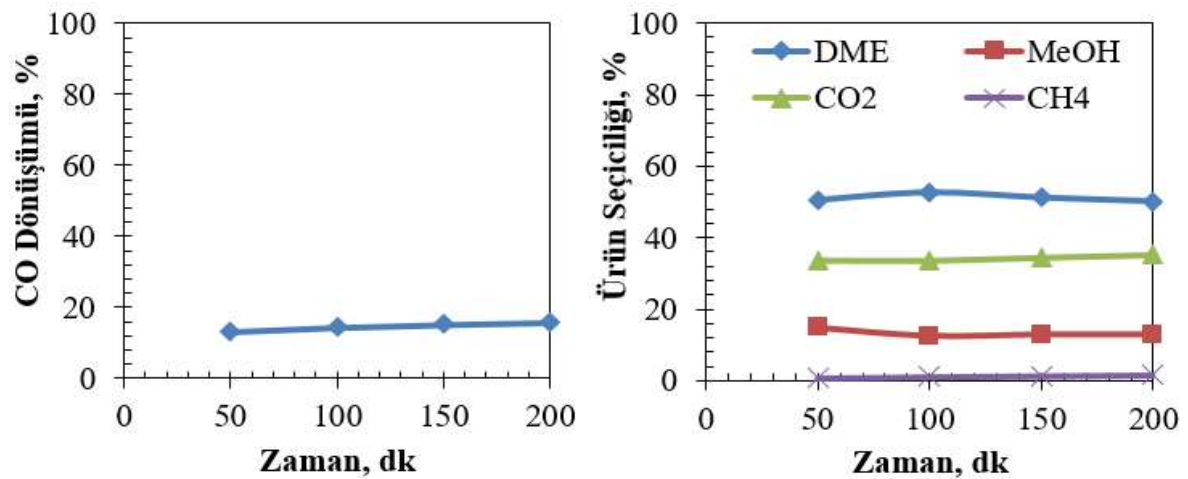
(%47) 5TPA/SMA katalizörü ile, en yüksek DME seçiciliği (%54,4) 25TPA/SMA katalizörü ile elde edilmiştir. Metanol dehidrasyon reaksiyonları Bronsted asitliği varlığında daha baskın olarak gerçekleşmektedir [13]. 25TPA/SMA katalizöründe çok az da olsa Bronsted asiditesinin görülmesinin sonucu olarak DME seçiciliği daha yüksek elde edilmiştir.

5.2.4. Metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörlerinin kütle oranının dönüşüm ve seçiciliğe etkisi

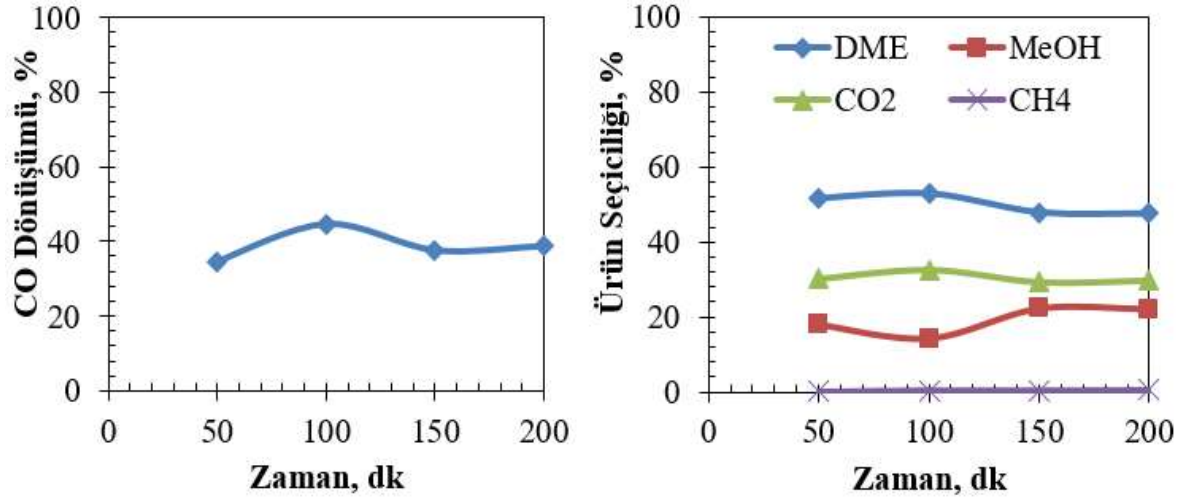
Bu bölüm Çizelge 5.10’da belirtilen reaksiyon koşullarında, metanol sentez katalizörü (ticari HifuelR-120) ve asidik karakterli metanol dehidrasyon katalizörünün (5TPA@SMA) farklı kütle oranlarında (1/1, 1/2, 2/1) fiziksel olarak karıştırılması ile elde edilen katalizör çiftlerinin CO dönüşümü ve ürün seçiciliğine etkisinin incelendiği sonuçları (Şekil 5.24-5.27) içermektedir.

Çizelge 5.10. Sentez gazından dimetil eter üretimi için reaksiyon şartları; metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörlerinin kütle oranının etkisi

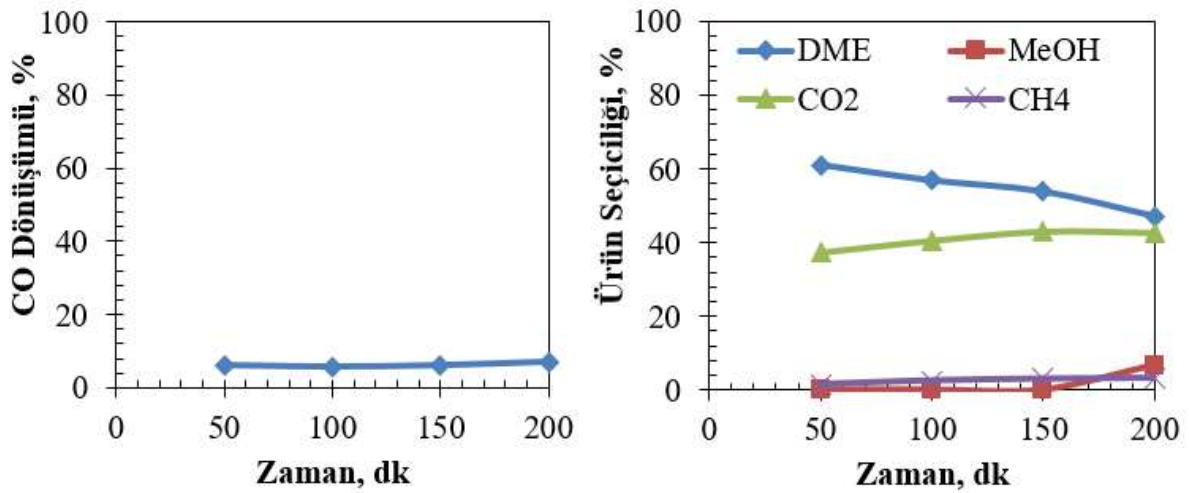
Sıcaklık, °C	275
Basınç, bar	30
Besleme oranı	CO/H ₂ = 1:1
Gaz akış hızı, ml/(sa.gkat)	5000
Katalizör çifti	5TPA@SMA & HifuelR-120
5TPA@SMA / HifuelR-120 kütle oranı	1/1, 1/2, 2/1



Şekil 5.24. HF&5TPA@SMA=1/1 katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 30 bar, T: 275°C, H₂/CO=1/1)



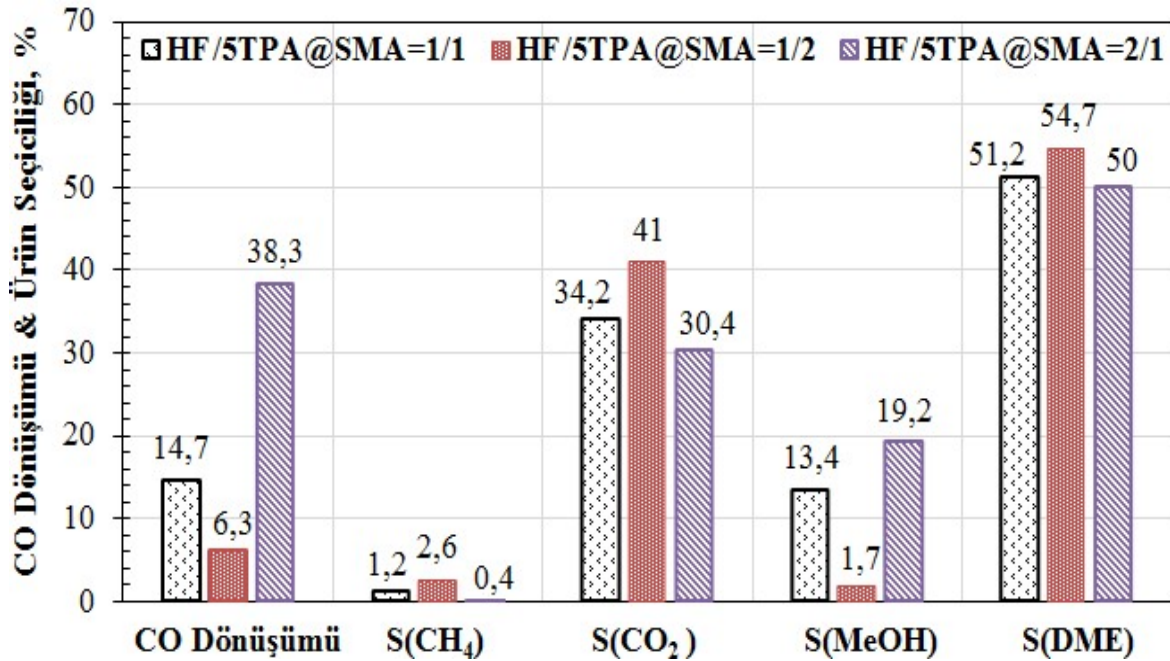
Şekil 5.25. HF&5TPA@SMA=2/1 katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 30 bar, T: 275°C, H₂/CO=1/1)



Şekil 5.26. HF&5TPA@SMA=1/2 katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 30 bar, T: 275°C, H₂/CO=1/1)

Metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörlerinin kütle oranlarının etkisinin araştırıldığı reaksiyon çalışmalarının sonuçlarına bakıldığında (Şekil 5.24-5.27) en fazla CO dönüşümü HifuelR-120/5TPA@SMA = 2/1 oranında elde edilirken, DME seçiciliklerinin yaklaşık olarak %50 civarında olduğu görülmektedir. Bu bölümdeki çalışmada en yüksek DME seçiciliği (%54,7) katalizör oranının HifuelR-120/5TPA@SMA = 1/2 olduğu durumda elde edilmiştir. HifuelR-120/5TPA@SMA=1/2 oranında hazırlanan katalizör çifti kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon çalışmasında metanol dehidrasyon reaksiyonunun ($2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) gerçekleşmesini sağlayan asidik katalizör miktarının daha fazla olması, metanol sentez ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$) reaksiyonuna göre oluşan metanolün

neredeyse tamamının DME ve CO₂'ye dönüşmesini sağlamıştır. Metanol seçiciliğinin (%1,7) oldukça düşük olan değeri bu sonucu destekler niteliktedir. Bayat da sentez gazından DME üretiminde, mezogözenekli alümina katalizörüne STA yükleyerek elde ettikleri metanol dehidrasyon katalizörü ile Cu-ZnO-Al₂O₃ yapısındaki metanol sentez katalizörünün kütle oranını çalışmıştır. Elde edilen sonuçlara göre metanol dehidrasyon katalizörünün metanol sentez katalizörü ile 2/1 oranında karıştırıldığında DME seçiciliği, katalizörlerin 1/1 oranda karıştırıldığı duruma kıyasla daha yüksek bulunmuştur [72]. HifuelR-120/5TPA@SMA =1/2 katalizör oranında elde edilen CO dönüşüm miktarı (%6,3) diğer katalizör oranlarına kıyasla daha düşüktür. Bayat'ın çalışmasında da metanol dehidrasyon katalizörünün kütlece daha fazla miktarda olması CO dönüşümünü düşürmüştür [72].



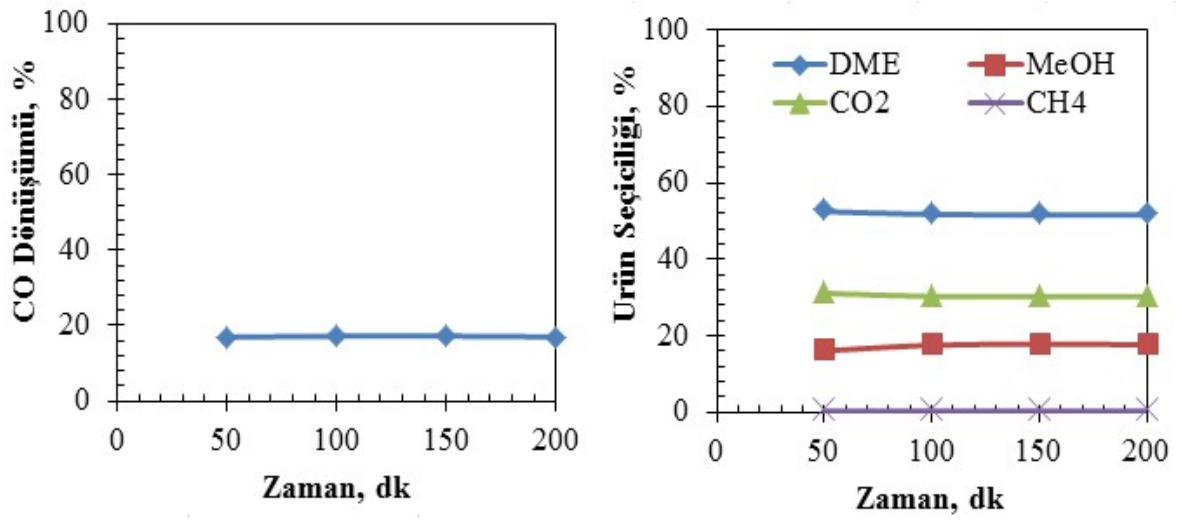
Şekil 5.27. Sentez gazından doğrudan DME üretimi için ortalama CO dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerinde metanol sentez (HF) ve metanol dehidrasyon katalizörlerinin (5TPA@SMA) kütle oranlarının etkisi (P:30 bar, T:275°C, H₂/CO=1/1)

5.2.5. Sentez gazından doğrudan DME üretiminde reaksiyon basıncının etkisi

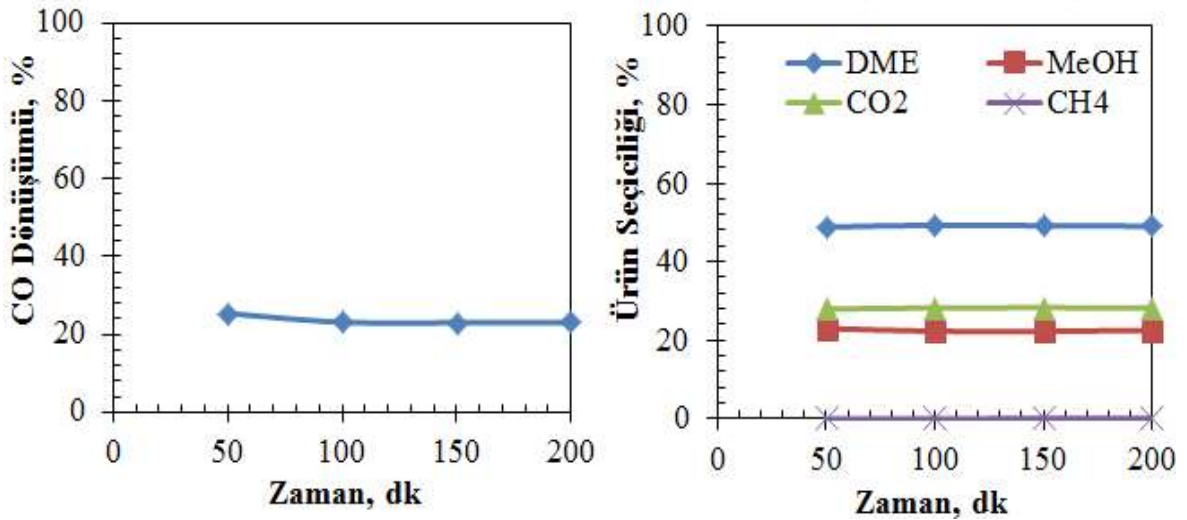
Çizelge 5.11'de belirtilen reaksiyon koşullarında, metanol sentez katalizörü (HifuelR-120) ve asidik karakterli metanol dehidrasyon katalizörünün (25TPA@SMA) 1/1 oranda fiziksel olarak karıştırılması ile elde edilen katalizör çiftleri kullanılarak reaksiyon basıncının CO dönüşümü ve ürün seçiciliği üzerindeki etkisi Şekil 5.28 ve Şekil 5.29'da verilmiştir.

Çizelge 5.11. Sentez gazından dimetil eter üretimi için reaksiyon şartları; reaksiyon basıncının etkisi

Sıcaklık, °C	275
Basınç, bar	30, 40, 50
Besleme oranı	CO/H ₂ = 1:1
Gaz akış hızı, ml/(sa.gkat)	5000
Katalizör çifti	25TPA@SMA & HifuelR-120
25TPA@ SMA / HifuelR-120 kütleli oranı	1/1



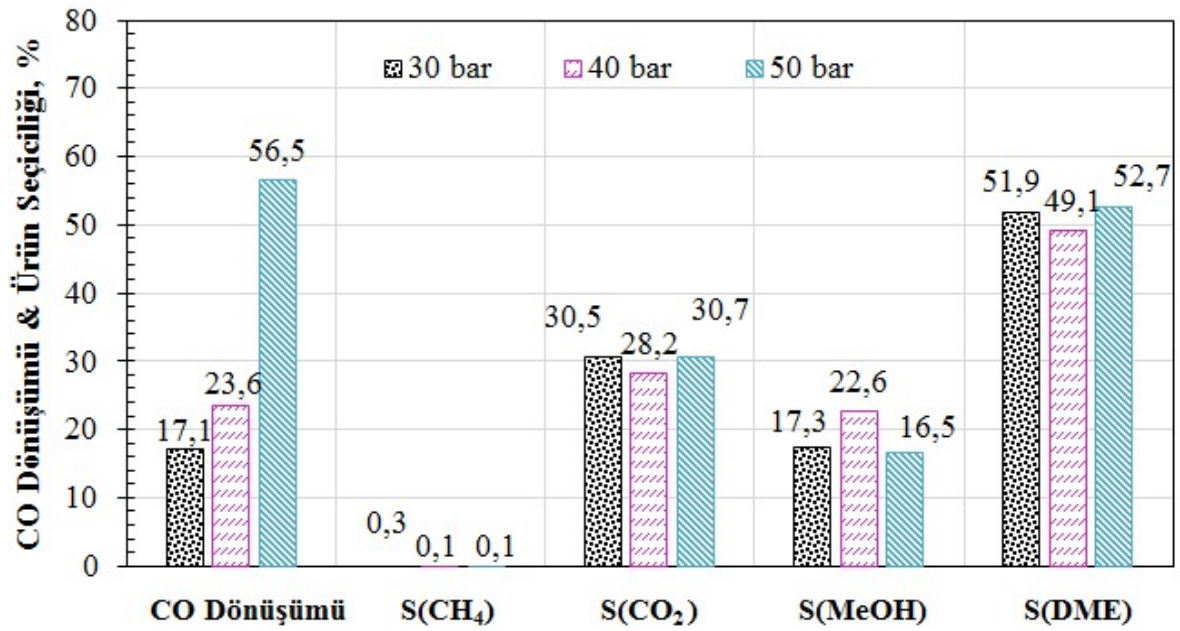
Şekil 5.28. HF&25TPA@SMA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 30 bar, T: 275°C, H₂/CO=1/1)



Şekil 5.29. HF&25TPA@SMA katalizör çifti ile doğrudan dimetil eter sentezi için CO dönüşümü ve ürün seçiciliği (P: 40 bar, T: 275°C, H₂/CO=1/1)

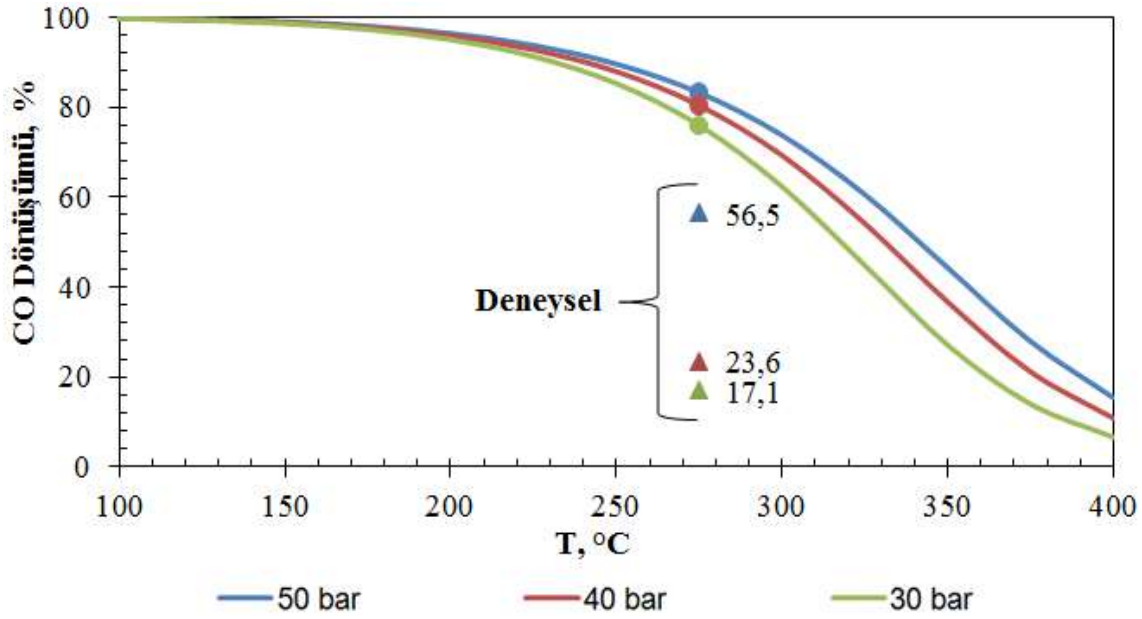
Şekil 5.28 ve Şekil 5.29'a göre 30 ve 40 bar'da gerçekleştirilen reaksiyonlar için 25TPA@SMA katalizörü kararlı bir aktivite göstermiştir.

Şekil 5.30'da 30, 40 ve 50 bar basınç değerlerindeki reaksiyon sonuçlarının karşılaştırılması, Şekil 5.31'de de reaksiyon sonuçlarının Gaseq kimyasal denge hesaplamaları programı kullanılarak farklı reaksiyon basınçlarında (30-50 bar) oluşturulan CO denge dönüşüm eğrileri ile karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 5.30. Sentez gazından DME üretimi için ortalama CO dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerinde reaksiyon basıncının etkisi (P:30-50 bar, T:275°C, H₂/CO=1/1, katalizör: 25TPA@SMA & HifuelR-120)

Reaksiyon sonuçlarına göre basınç arttıkça CO dönüşümünün de belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. İdeal gaz yasasına göre gazların hacimleri, sabit sıcaklık ve basınç koşullarında mol sayıları ile doğru orantılıdır. Sentez gazından doğrudan DME üretimi reaksiyonunda ($3\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$) reaktanlar tarafındaki mol sayısı ürünler tarafındakinden daha fazlasıdır. Bu durumda basınç arttıkça mol sayısı da artmaktadır ve Le Chatelier Prensibi'ne göre reaksiyonda dengenin yönü ürünler tarafına kayarak CO dönüşümünü arttırmaktadır. En yüksek CO dönüşümü ve DME seçiciliği 50 bar basınç değerinde sırası ile %56,5 ve %52,7 olarak elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar denge dönüşüm eğrileri üzerinde 275°C'deki sonuçlarla karşılaştırıldığında, reaksiyon sonuçlarının daha düşük bulunduğu görülmektedir. Bunun nedeni reaksiyonlarda DME'nin yanı sıra metanol, karbondioksit, metan gibi yan ürünlerin de oluşmasıdır.



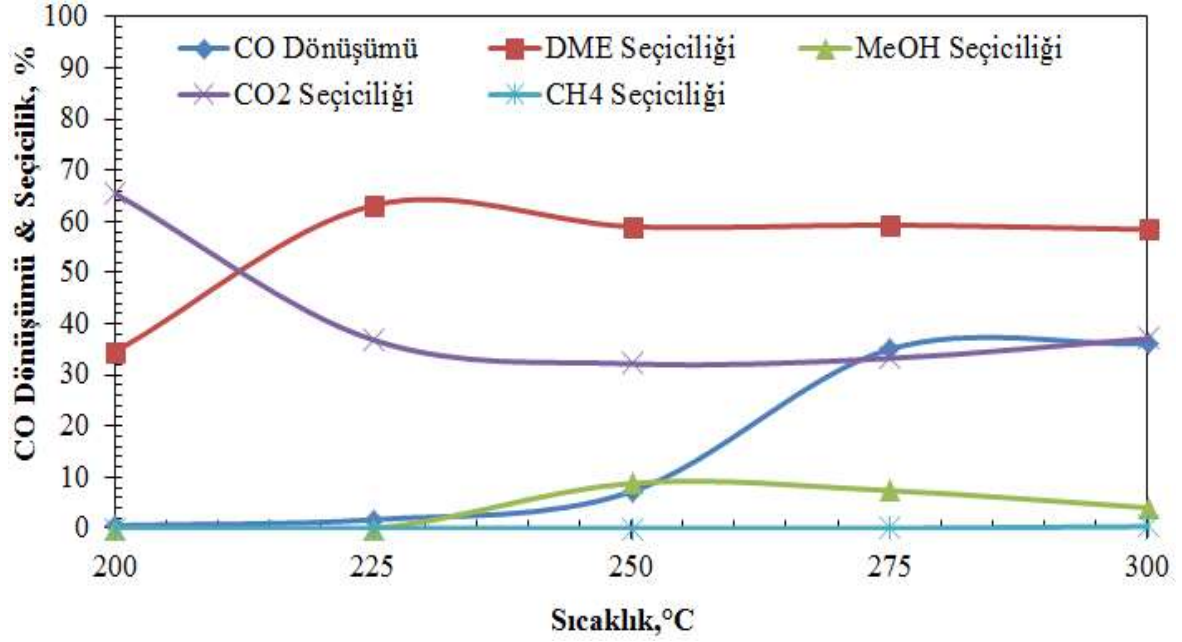
Şekil 5.31. Gaseq kimyasal denge hesaplamaları programı kullanılarak sentez gazından doğrudan DME üretimi reaksiyonu ($3\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$) için farklı reaksiyon basınçlarında (30-50 bar) oluşturulan CO denge dönüşüm eğrileri & deneysel sonuçlar (275°C, 30-50 bar, $\text{H}_2/\text{CO}=1/1$, katalizör: 25TPA@SMA & HifuelR-120)

5.2.6. Sentez gazından doğrudan DME üretiminde reaksiyon sıcaklığının etkisi

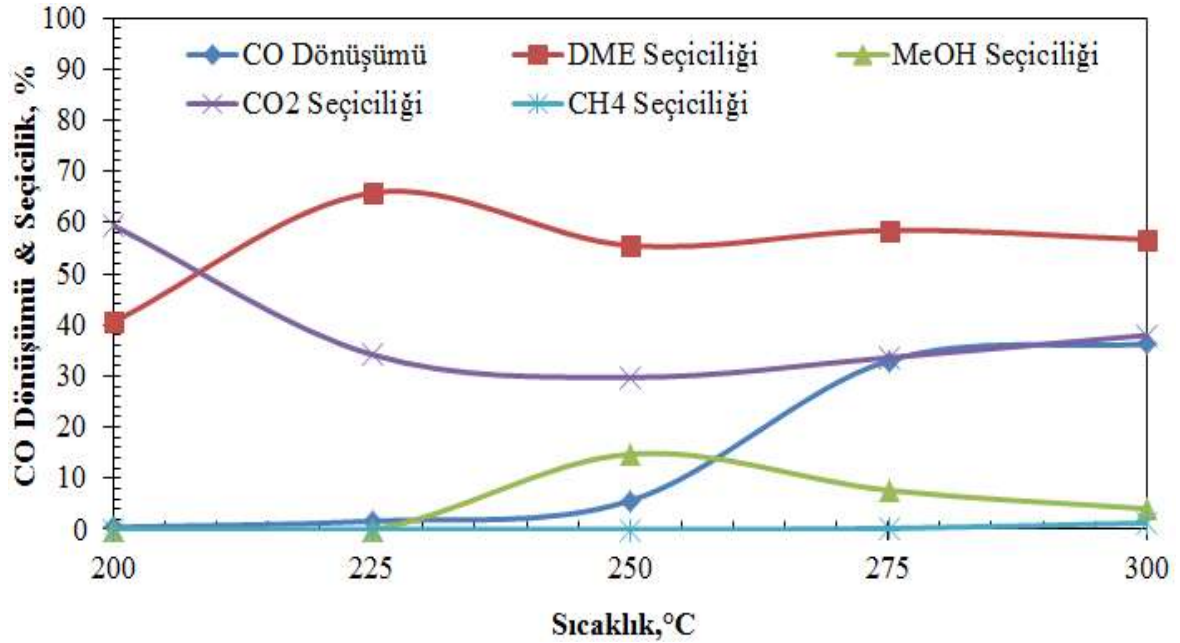
Reaksiyon sıcaklığının CO dönüşümü ve ürün seçiciliği üzerindeki etkisinin test edildiği çalışmalar 200-300°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. SMA600, 5TPA@SMA ve 5TPA/SMA katalizörleri ile HifuelR-120 katalizörü 1/1 oranında fiziksel olarak karıştırılarak katalizör çiftleri elde edilmiştir. Çalışmada TPA aktivitesinin sıcaklık ile değişkenlik gösterip göstermeyeceği de test edildiğinden 5TPA@SMA katalizörü 350°C'de (emdirme yöntemiyle hazırlanan numunelerin kalsinasyon sıcaklığı) kalsine edilmemiştir. 5TPA/SMA katalizörü ise 380°C'de (tek-kap yöntemiyle hazırlanan numunelerin kalsinasyon sıcaklığı) kalsine edilmeyip sadece 150°C'de 20 saat kurutulmuştur. Reaksiyonlar 50 bar basınç, 5000 ml/(sa.gkat) gaz akış hızı ve $\text{H}_2/\text{CO}=1/1$ molar oranında gerçekleştirilmiştir. Aktivite sonuçları Şekil 5.32-5.35 arasında verilmiştir.

Reaksiyonlar her bir katalizör için 500 dakika süre ile gerçekleştirilmiş ve 500 dakika süre boyunca farklı sıcaklıklarda veriler alınmıştır. Bir reaksiyon çalışmasında 0, 50 ve 100. dakikalarda alınan veriler 200°C'de, 150 ve 200. dakikalarda alınan veriler 225°C'de, 250 ve 300. dakikalarda alınan veriler 250°C'de, 350, 400 ve 450. dakikalarda alınan veriler 275°C'de ve son olarak 500. dakikada alınan veri 300°C'de gerçekleştirilen reaksiyonun

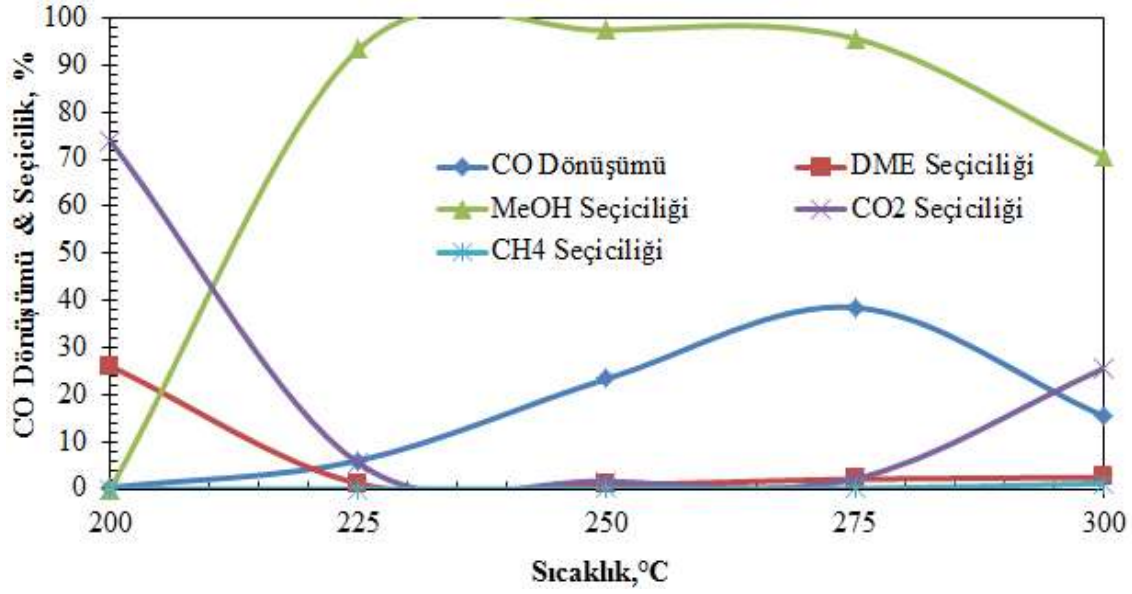
sonuçlarını vermektedir. Her bir sıcaklık için o sıcaklıkta alınan verilerin ortalaması aktivite sonuçlarına yansıtılmıştır.



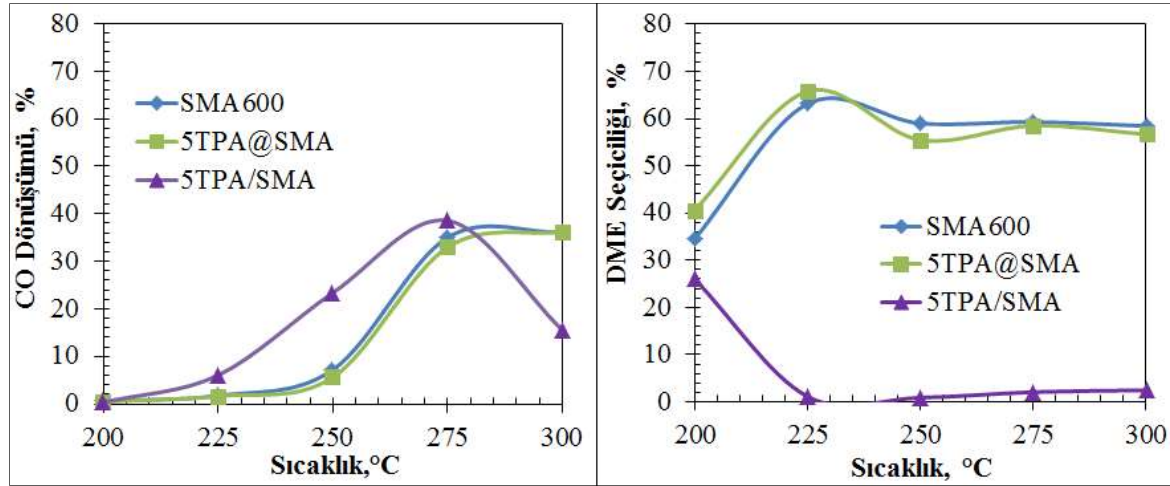
Şekil 5.32. HF&SMA600 katalizör çifti ile sentez gazından DME üretimi için CO dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerinde reaksiyon sıcaklığının etkisi (P:50 bar, T:200-300°C, H₂/CO=1/1)



Şekil 5.33. HF&5TPA@SMA katalizör çifti ile sentez gazından DME üretimi için CO dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerinde reaksiyon sıcaklığının etkisi (P:50 bar, T:200-300°C, H₂/CO=1/1)



Şekil 5.34. HF&5TPA/SMA katalizör çifti ile sentez gazından DME üretimi için CO dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerindeki reaksiyon sıcaklığının etkisi (P:50 bar, T:200-300°C, H₂/CO=1/1)



Şekil 5.35. SMA600, 5TPA@SMA ve 5TPA/SMA katalizörlerinin farklı reaksiyon sıcaklıklarında CO dönüşümü ve ürün seçicilikleri üzerindeki etkilerinin karşılaştırılması (P:50 bar, T:200-300°C, H₂/CO=1/1)

SMA600, 5TPA@SMA ve 5TPA/SMA katalizörlerinin sentez gazından doğrudan DME üretiminde farklı reaksiyon sıcaklıklarındaki aktiviteleri incelendiğinde, üç katalizör için de en yüksek CO dönüşümü 275°C sıcaklıkta elde edilmiştir. SMA600 ve 5TPA@SMA katalizörleri ile elde edilen CO dönüşümü ve DME seçiciliği değerlerinde belirgin bir farklılık görülmemekle beraber 5TPA/SMA katalizörünün DME seçiciliği oldukça düşük bulunmuştur. Bunun sebebinin, katalizörün kalsinasyon işlemi yerine sadece düşük

sıcaklıkta kurutulmasından dolayı γ -alümina yapısının tam olarak oluşmamasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

275°C'den yüksek sıcaklıkta su gazı ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) reaksiyonunun etkisi ile CO_2 seçiciliğinin arttığı ve DME seçiciliğinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca, 275°C üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında Cu partiküllerinin tersinmez bir şekilde sinterleşmesinden dolayı hidrojenasyon katalizörünün deaktive olduğu bilinmektedir [68].

Sentez gazından DME/metanol üretimi reaksiyonlarının ekzotermik yapısından dolayı düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşüm değerlerinin elde edilmesi termodinamik açıdan beklenen bir durumdur. Ancak katalizörler 275°C'den düşük sıcaklıklarda yüksek aktiviteler gösterememiştir. Literatürde sıcaklık arttıkça CO dönüşümünün de arttığı benzer durumlar görülmektedir [55, 56].

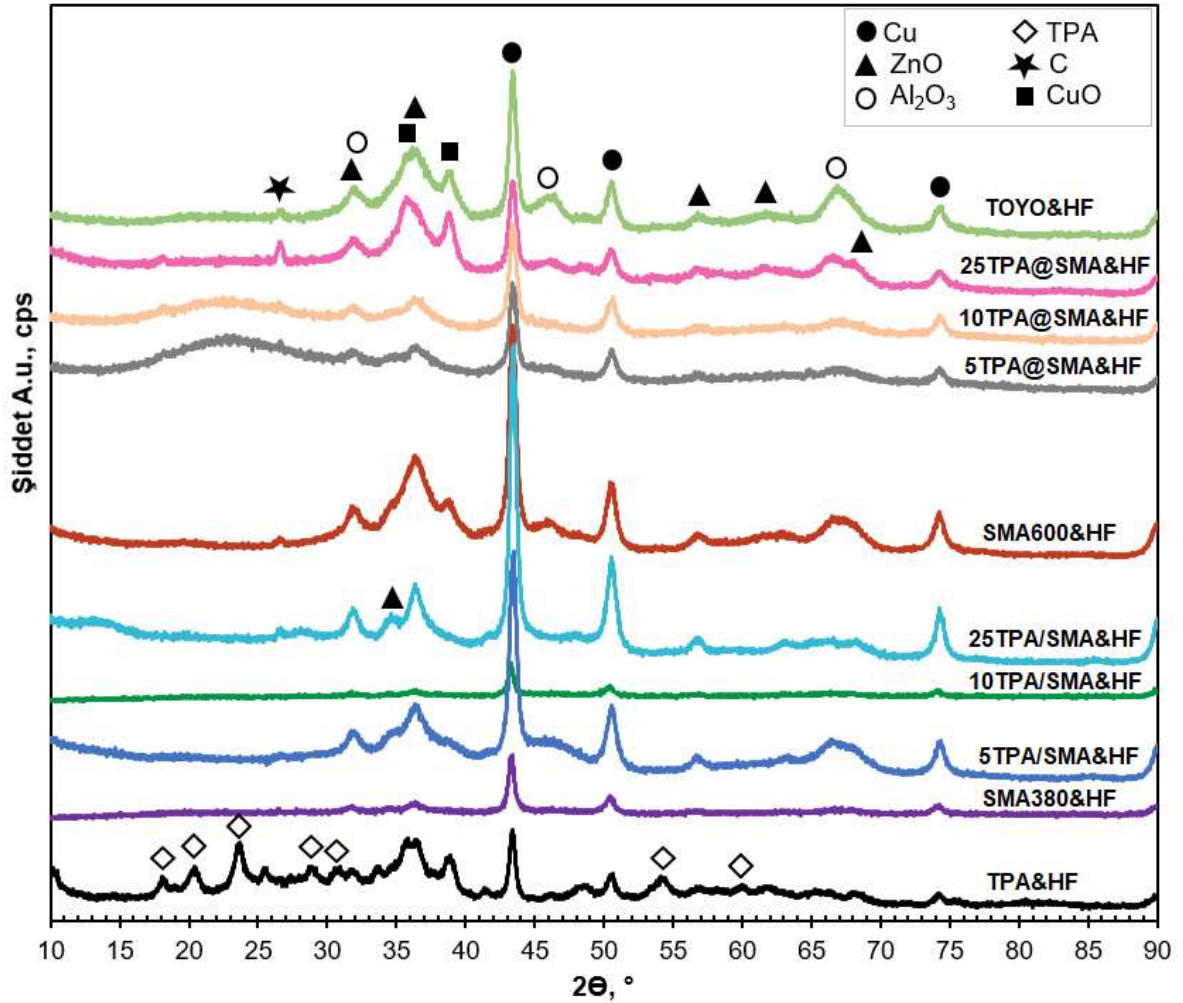
Pelaez ve arkadaşlarının sentez gazından doğrudan DME üretiminde $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin deaktivasyonunu inceledikleri çalışmada görüldüğü üzere; ürünlerde su miktarının artması, γ -alümina katalizörünün oldukça hidrofilik yapıda olmasından dolayı dehidrasyon katalizörünün Lewis asit bölgelerini etkilemekte ve CO dönüşümünde keskin bir düşüşe neden olmaktadır. Bu etki tersinmez değildir ve sürekli akışlı reaktörde reaksiyonun ilk saatlerinde görülmektedir. Bu durum yüksek reaksiyon sıcaklıkları ile (270°C ve üzeri) önlenebilir [68]. Sonuç olarak, reaksiyonun başlatıldığı ilk anda alınan CO dönüşümü değerinin ortalamanın altında olması ve CO dönüşümünün, 275°C'den önceki sıcaklıklarda düşük olmasının nedeni γ -alümina katalizörünün hidrofilik yapısının dezavantajı ile açıklanabilir.

Belirtilen sebeplerle ve elde edilen sonuçlara göre, sentez gazından doğrudan DME üretimi çalışması için optimum reaksiyon sıcaklığı 275°C olarak belirlenmiştir.

5.3. Reaksiyon Sonrası Katalizörlerde Kok Oluşumunun İncelenmesi

Sentez gazından metanol/DME üretimi reaksiyonları ile birlikte "Boudouard" ($2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) yan reaksiyonu da oluşabilmektedir. Bu reaksiyon katalizör yüzeyinde kok oluşumuna neden olup, katalizörün aktif bölgelerini tıkayarak katalizörün deaktivasyonuna

yol açabilmektedir. Reaksiyon sırasında oluşabilecek kokun tespit edilebilmesi için reaksiyonlarda kullanılan katalizörlerin XRD ve TGA-DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.36'da sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş TPA içerikli katalizörlerin ve ticari katalizörlerin (TPA, TOYO), HifuelR-120 ticari metanol sentez katalizörü ile fiziksel olarak karıştırılması sonucu oluşturulmuş katalizör çiftlerinin reaksiyon sonrası XRD analiz sonuçları verilmiştir.

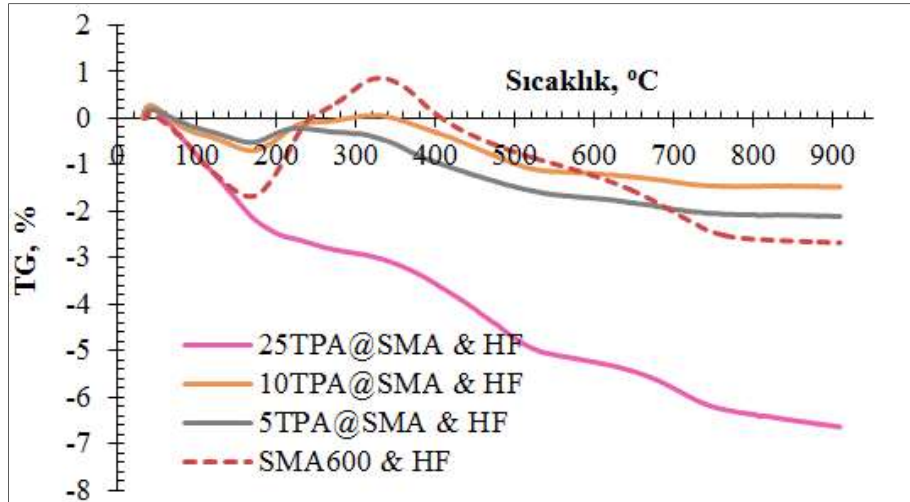


Şekil 5.36. TPA içerikli SMA katalizörlerin reaksiyon sonrası XRD analiz sonuçları

Şekil 5.36'ya bakıldığında metalik bakıra ait karakteristik pikler ($2\theta = 43,3^\circ; 50,4^\circ$) bütün katalizörlerin reaksiyon sonrası XRD analiz sonuçlarında gözlemlenmiştir. Bu durum HifuelR-120 metanol sentez katalizöründeki CuO'nun başarılı bir şekilde metalik Cu formuna indirgendiğini göstermektedir. Literatüre göre elementel karbona ait karakteristik pik $2\theta=26^\circ$ 'de görülmektedir [69]. Katalizörlerin XRD desenleri incelendiğinde alümina yapısına yüklenen TPA miktarındaki artış ile birlikte elementel karbona ait pikin şiddetinde artış gözlenmiştir ve özellikle 25TPA@SMA ve 25TPA/SMA katalizörlerinde reaksiyon

sonrasında elementel karbon oluşumu belirginleşmiştir. Bu durum asit miktarının artışı ile kok oluşumunun da artmasından kaynaklanmaktadır [13]. Ancak, reaksiyon sonrasında oluşan karbon, alümina (TOYO, SMA380, SMA600) ve TPA içerikli alümina katalizörlerinin yapısında değişikliğe yol açmamıştır ve katalizörlerin yapıları korunmuştur. Ayrıca TPA&HF katalizör çiftinin analiz sonucuna göre, 275°C sıcaklık koşulunda gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında TPA'ya ait karakteristik piklerin gözlemlenebilmesi TPA'nın bu sıcaklıkta yapısını koruduğunu göstermektedir.

Şekil 5.37-5.40'ta katalizörlerin reaksiyon sonrası TGA-DTA sonuçları verilmiştir. Gerçekleştirilen termogravimetrik analizler ile alümina yapısına yüklenen TPA'nın reaksiyon sırasında oluşabilecek kok miktarına etkisi araştırılmıştır.

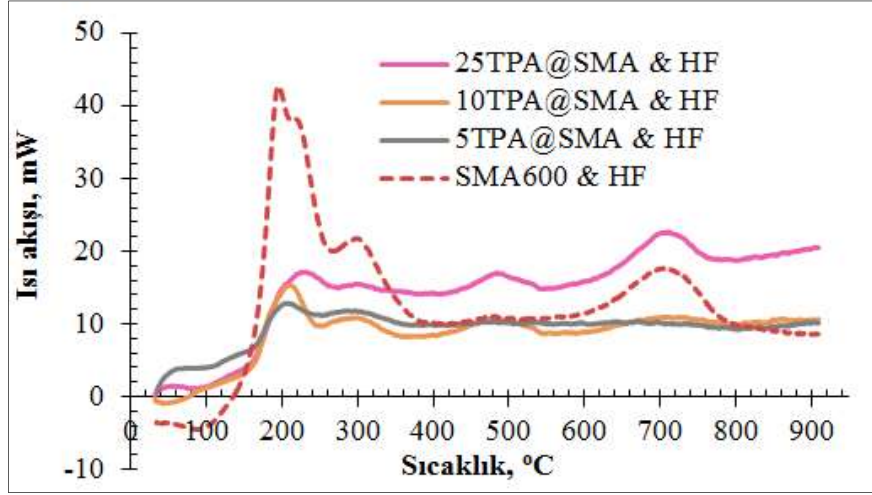


Şekil 5.37. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA sonuçları

TPA'nın emdirme yöntemi ile alümina yapısına kazandırıldığı katalizörlerin reaksiyon sonrası TGA analizi sonuçlarına göre en fazla kütle kaybı sentez gazından doğrudan DME üretiminde yüksek aktivite gösteren 25TPA@SMA katalizöründe görülmüştür.

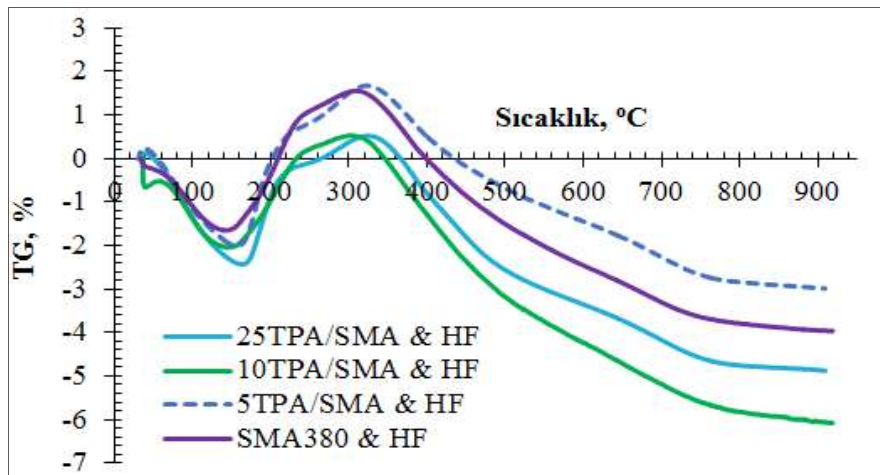
Literatüre göre grafit karbon türünün 750°C sıcaklığın üstünde oluştuğu, amorf karbon yapısının 500°C sıcaklığın altında ve filament karbon türünün ise 500-750°C sıcaklık aralığında meydana geldiği belirtilmektedir [65, 70]. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin reaksiyon sonrası analiz sonuçlarına göre kütlece %10 ve %25 TPA içeren SMA katalizörlerinde amorf karbon yapısının oluştuğu, 25TPA@SMA

katalizöründe amorf karbona ilaveten filament karbon türünün de oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca SMA600 katalizöründe de filament karbon oluşumu görülmektedir.

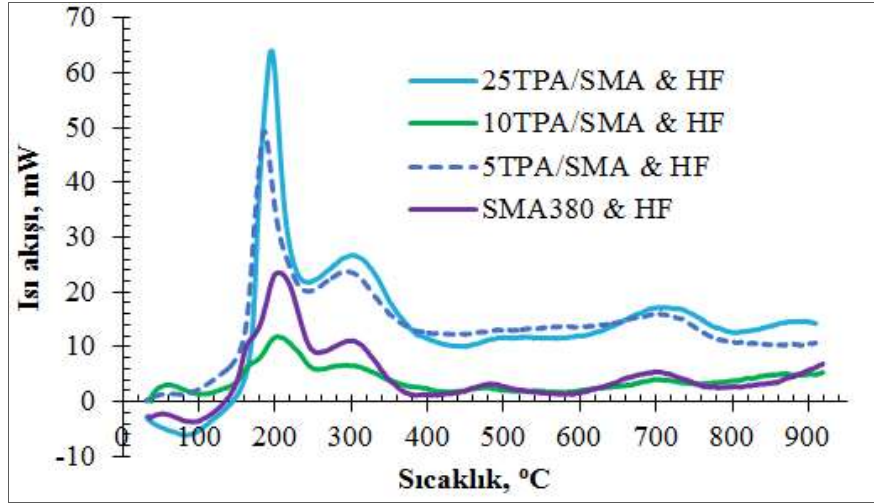


Şekil 5.38. Emdirme yöntemi ile sentezlenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin reaksiyon sonrası DTA profilleri

Şekil 5.39 ve 5.40'ta tek kap yöntemi ile sentezlenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin TGA-DTA analizi sonuçları verilmiştir. Sonuçlara göre en fazla kütle kaybı 10TPA/SMA katalizöründe görülmüştür. 200°C'ye kadar olan kütle kayıplarının yapıdaki suyun, katalizör yüzeyine adsorplanmış karbondioksitin veya kolay oksitlenebilen karbon türlerinin katalizör yapısından uzaklaşmasından kaynaklanmış olduğu düşünülmektedir. DTA sonuçlarına göre tek kap yöntemi ile sentezlenmiş katalizörlerde filament karbon yapısının oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 5.39. Tek-kap yöntemi ile sentezlenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin reaksiyon sonrası TGA sonuçları



Şekil 5.40. Tek-kap yöntemi ile sentezlenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin reaksiyon sonrası DTA profilleri

Emdirme ve tek-kap yöntemleri ile sentezlenmiş TPA içerikli SMA katalizörlerinin reaksiyon sonrası kok oluşumları XRD analizi ve TGA-DTA sonuçlarına göre incelendiğinde; en fazla kok oluşumu 25TPA@SMA ve 25TPA/SMA katalizörlerinde görülmüştür. Katalizörün yapısındaki TPA miktarının fazlalığı sonucu asitliğin artması ile birlikte kok oluşumu da artmıştır [13]. En fazla CO dönüşümünün (%56,5) elde edildiği 25TPA@SMA katalizöründe CO'nun bir kısmının “Boudouard” reaksiyonu ile karbona dönüşmüş olabileceği söylenebilir. Aynı şekilde SMA600 ve 25TPA/SMA katalizörleri ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda da benzer durum söz konusudur.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Teknolojideki hızlı ilerleme ve nüfus artışına paralel olarak petrol kaynaklarının hızlı tüketimi, petrol dışı alternatif temiz enerji kaynaklarının geliştirilmesini zorunlu kılmıştır. Son zamanlarda, DME ve metanol üstün özellikleri sayesinde alternatif temiz yakıtlar olarak öne çıkmıştır. Tez çalışması kapsamında, katalizör çiftleri kullanılarak sentez gazından metanol ve DME alternatif yakıtlarının tek bir reaktör içinde üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu suretle metanol sentez aşamasındaki termodinamik sınırlamalar büyük ölçüde aşılmıştır. Metanol dehidrasyon reaksiyonu için γ -alümina destekli asit katalizörlerinin sentezi hedeflenmiş ve γ -alümina katalizörünün aktivitesinin artırılması için yapısına farklı bileşimlerde, bir süper asit olan tungstofosforik asit (TPA) yüklenmiştir. Sentezlenen metanol dehidrasyon katalizörlerinin aktiviteleri, ticari metanol sentez katalizörü HifuelR-120 ile fiziksel olarak karıştırılarak, sentez gazından doğrudan DME üretiminde test edilmiştir. Farklı basınç (30-50 bar) ve sıcaklıkların (200-300°C) reaksiyon çalışmaları üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, katalizör çiftlerindeki metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörlerinin farklı kütle oranları (2/1, 1/1, 1/2) da incelenerek sentez gazından metanol/DME üretimindeki ürün dağılımına etkisi hakkında detaylı bilgi birikimi elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar doğrultusunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- Sol-jel (SMA) yöntemi ile sentezlenen alümina katalizörlerinin ve TPA içerikli γ -alümina katalizörlerinin XRD analiz sonuçlarına göre başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür. Ayrıca, N_2 fizisorpsiyon analizi sonuçlarına göre IUPAC sınıflandırmasında mezogözenekli yapıda oldukları belirlenmiştir. Yapıya yüklenen TPA ile birlikte gözenek çaplarında azalma meydana gelmiştir. Bu sonuç TPA'nın gözeneklere dolmasından kaynaklanmaktadır.
- SEM, EDS ve ICP-MS sonuçlarına göre kütlece %5, 10 ve 25 TPA, mezogözenekli γ -alümina katalizörlerinin yapısına başarılı bir şekilde yüklenmiştir. Tek-kap yöntemi ile TPA alümina yapısına daha iyi bir dağılım göstermiştir.
- Piridin adsorplanmış FTIR analiz sonuçlarına göre SMA katalizörlerinin yapılarına yüklenen TPA ile birlikte Lewis ve Bronsted asiditeleri artmıştır. Metanolün dehidrasyonu reaksiyonunda Bronsted asiditesi önemli rol oynamaktadır [13]. Sentezlenen katalizörlerde 25TPA/SMA katalizöründe çok az miktarda Bronsted asiditesi belirlenmiştir ve bu durum tek-kap yöntemi ile sentezlenen diğer TPA içerikli SMA katalizörlerine kıyasla DME seçiciliğinin (%54,4) daha yüksek olmasını

sağlamıştır. En yüksek Lewis asiditesi 5TPA@SMA ve 10TPA@SMA katalizörlerinde görülmüştür. Orta seviye asitlikteki katalizörler ile yüksek seviye asitlikteki katalizöre kıyasla daha yüksek aktivite sonuçları elde edilmiştir.

- Sentezlenen TPA içerikli SMA katalizörleri arasında, sentez gazından doğrudan DME üretiminde en yüksek DME seçiciliğine (%57,5) SMA600 katalizörü ile, en yüksek CO dönüşümüne ise 25TPA@SMA katalizörü ile ulaşılmıştır. SMA600 katalizörü ile %44,8 CO dönüşümü elde edilirken, 25TPA@SMA katalizörü ile %56,5 CO dönüşümü elde edilmiştir. Bu nedenle alümina yapısına yüklenen TPA'nın çalışmada pozitif etki oluşturduğu sonucuna ulaşılmıştır. TPA'nın tek kap yöntemi ile SMA yapısına yüklenmesi ile elde edilen 25TPA/SMA katalizörü ile 25TPA@SMA katalizörü ile elde edilenden (%52,6) daha yüksek DME seçiciliği (%54,4) elde edilmiştir. Ancak, 25TPA/SMA katalizöründe CO dönüşümü %44,3'tür. Ayrıca, 25 TPA@SMA katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyonun ürün dağılımında, temiz bir alternatif yakıt olan metanolün seçiciliği (%16,5) SMA600 ve 25TPA/SMA katalizörlerine kıyasla (sırası ile %8,9 ve %13,6) daha yüksektir. En iyi katalitik aktivite, CO dönüşümü ve ürün seçicilikleri birlikte değerlendirildiğinde 25TPA@SMA katalizörü ile elde edilmiştir.
- Alümina destek malzemesi ile kullanılmayan TPA'nın reaksiyon sonuçları incelendiğinde, %21 CO dönüşümü ve %36 DME seçiciliği elde edildiği görülmüştür. TPA içerikli SMA katalizörleri ile karşılaştırıldığında, TPA destek malzemesi ile kullanılmadığı durumda, daha düşük ve kararsız aktivite göstermiştir. TPA'nın düşük gözenek çapından kaynaklı dehidrasyon reaksiyonlarındaki sınırlaması alümina destek malzemesi kullanılarak aşılmıştır.
- Metanol sentez (HifuelR-120) ve metanol dehidrasyon (5TPA@SMA) katalizörlerinin kütle oranlarının etkisinin incelendiği reaksiyon çalışmalarının (30 bar, 275°C) sonuçlarına göre, 5TPA@SMA/HifuelR-120 katalizör oranları 2/1 ve 1/2 için sırası ile DME seçicilikleri %54,7 ve %50; CO dönüşümleri %6,3 ve %38,3 olarak elde edilmiştir. Her iki oranda kullanılan katalizörler ile %50 civarında DME seçiciliği elde edilirken, katalizör çiftinin kütle olarak daha fazla metanol sentez katalizörü içermesi daha fazla CO dönüşümüne ulaşılmasını sağlamıştır.
- İdeal gaz yasasına göre basınç arttıkça mol sayısı da artmaktadır ve reaksiyonda ($3\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$) dengenin yönü, reaktanlar tarafında daha fazla mol sayısı olduğu için ürünler tarafına kayarak CO dönüşümünü arttırmaktadır. Basınç etkisinin incelendiği çalışmada en yüksek DME seçiciliği ve CO dönüşümü 50 bar

basınçta ve 275°C sıcaklıkta, 25TPA@SMA katalizörü ile sırasıyla %52,7 ve %56,5 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak sentez gazından doğrudan DME/metanol üretiminde optimum reaksiyon basıncı 50 bar, optimum reaksiyon sıcaklığı 275°C olarak belirlenmiştir.

Öneriler;

- Literatürde yapılan çalışmalarda besleme gazına karbon dioksit eklenmesinin DME seçiciliğini arttırdığı belirlenmiştir [21, 50, 71]. Tez çalışması kapsamı dışında Ek-7'deki Gaseq programı ile oluşturulan denge eğrileri de dikkate alındığında DME üretiminde sentez gazının %5-10 civarında CO₂ içermesi DME seçiciliği üzerinde olumlu etki yaratmaktadır. Sentez gazının fazla miktarda CO₂ içermesi ters su gazı reaksiyonuna neden olarak, CO dönüşümünü azaltmaktadır. Bir sera gazı olan CO₂'nin doğaya salımının azaltılarak DME gibi önemli bir yakıta dönüştürülmesi açısından, besleme gazı bileşiminde CO₂'nin etkisinin incelenmesi önemli bir çalışma olma potansiyeli taşımaktadır.
- Metanol dehidrasyon katalizörlerinin sentezine paralel olarak, metanol sentez katalizörlerinin sentezi de literatürde yoğun olarak çalışılmaktadır. Ayrıca, sentez gazından doğrudan DME üretiminde metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörleri fiziksel olarak karıştırılmadan tek fonksiyonlu katalizör üretimi de ilgi çekicidir. Bu katalizörlerin tasarımı üzerine çalışmalar yürütülebilir.
- Reaksiyonlar ekzotermik olduğu için reaktör tasarımında sıcaklık kontrolü önemlidir. Bu yönde araştırmalar geliştirilebilir.
- $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$ ve $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$ reaksiyonları göz önünde bulundurulduğunda, sentez gazı bileşiminde H₂'nin fazla olduğu besleme koşulları çalışma konusu olabilir.
- Sentez gazından doğrudan DME/metanol üretiminde gerçekleşen reaksiyonlarda oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması üzerine çalışma yürütülmesi önerilir.

KAYNAKLAR

1. Dogu, T., Varisli, D. (2007). Alcohols as alternatives to petroleum for environmentally clean fuels and petrochemicals, *Turkish Journal of Chemistry*, 31, 551-567.
2. Wang, Z., He, T., Li J., Wu, J., Qin, J., Liu, G., Han, D., Zi, Z., Li Z., Wu, J. (2016). Design and operation of a pilot plant for biomass to liquid fuels by integrating gasification, DME synthesis and DME to gasoline. *Fuel*, 186, 587-596.
3. Chen, W.H., Lin, B.J., Lee, H.M., Huang M.H. (2012). One-Step synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing CO₂ with high space velocity. *Applied Energy*, 98, 92-101.
4. Santos, B. A. V., Loureiro, J., Ribeiro, A. M., Rodrigues, A., Cunha, A. (2015). Methanol production by bi-reforming. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 93, 510-526.
5. Olah, G.A. (2005). Beyond oil and gas: the methanol economy, *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 2636-2639.
6. Arya, P.K., Tupkari S., Satish K., Thakre G.D., Shukla, B.M. (2016). DME blended LPG as a cooking fuel option for Indian household: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1591-1601.
7. Ateka, A., Sierra I., Erena J., Bilbao, J., Aguayo, T. (2016). Performance of CuO–ZnO–ZrO₂ and CuO–ZnO–MnO asmetallic functions and SAPO-18 as acid function of the catalyst for the synthesis of DME co-feeding CO₂. *Fuel Processing Technology*, 152, 34-45.
8. Yoon, E.S., Han, C. (2009). A review of sustainable energy-recent development and future prospects of dimethyl ether (DME). *10th International Symposium on Process System Engineering*, PSE2009, 169-175.
9. Park, S.H., Lee, C.S. (2009). Applicability of dimethyl ether (DME) in a compression ignition engine as an alternative fuel. *Energy Conversion and Management*, 86, 848-863.
10. İlkılıç, C., Behçet, R., Aydın, S., Aydın, H. (2009, 13-15 Mayıs). *Dizel motorlarında azot oksitlerin oluşumu ve kontrol yöntemleri*. 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumunda (IATS'09) sunuldu, Karabük.
11. Smolec, R., Idzior, M., Karpiuk, W.,Kozak, M. (2017). Assessment of the potential of dimethyl ether as an alternative fuel for compression ignition engines. *Combustion Engines*, 169(2), 181-186.
12. Arcoumanis, C., Bae, C., Crookes, R., Kinoshita, E. (2008). The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: a review. *Fuel*, 87, 1014-1030
13. Tokay K.C., Dogu T, Dogu G. (2012). Dimethyl ether synthesis over alumina based catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 184, 278.

14. Junjun Z., Xinqi Q., Zhen, W., Bin, G., Zhen, H. (2009). Experimental investigation of low-temperature combustion (LTC) in an engine fueled with dimethyl ether (DME). *Energy and Fuel*, 23, 170-174.
15. Azizi, Z., Rezaeimanesh, M., Tohidian, T., Rahimpour, M.R. (2014). Dimethyl Ether: A Review of Technologies and Production Challenges, *Chemical Engineering and Processing*, 82, 150–172.
16. Öcal, M. (2007). Mühendis ve makina. *TMMOB Aylık Yayın Organı*, 48 (568), 24-25.
17. Semelsberger, T.A., Borup, R.L., Greene, H.L. (2006). Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources*, 156, 497–511.
18. Çelik, G. (2012). *Bi-Functional Nanostructured Novel Catalysts For Dimethyl Ether Synthesis*. M. Sc. Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
19. URL:<http://gasprocessingnews.com/features/201606/dme-technology-advances-provide-clean-alternative-to-diesel.aspx>, Son Erişim Tarihi: 05.06.2018. (Archived by WebCite® at <http://www.webcitation.org/78DrgS7OL>)
20. Ogawa T., Inoue N., Shikada T., Inokoshi O., Ohno Y. (2004). Direct dimethyl ether (DME) synthesis from natural gas. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 147, 379-384.
21. Pontzen, F., Liebner, W., Gronemann, V., Rothaemel, M., Ahlers, B. (2011). CO₂-based methanol and DME-efficient technologies for industrial scale production. *Catalysis Today*, 171, 242-250.
22. Sun, J., Yang, G., Yoneyama Y., Tsubaki, N. (2014). Catalysis chemistry of dimethyl ether synthesis. *Catalysis*, 4, 3346-3356.
23. Lu, W.Z., Teng, L., Xiao, W. (2003). Theoretical analysis of fluidized-bed reactor for dimethyl ether synthesis from syngas. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 1542-6580.
24. Erdemir, S. (2007), *Schiff Bazı ve Polimerlerin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi*, Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
25. Sun, K., Lu, W., Qiu, F., Liu, S., Xu, X. (2003). Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: surface properties and catalytic performance”, *Applied Catalysis A: General*, 252, 243-249.
26. Schüth, F., Sing, K., and Weitkamp, J. (2002). *Handbook of porous solids*. Weinheim: Wiley-VCH, 10, 24.
27. Marquez-Alvarez C., Zilkova N., Perez-Pariente J., Cejka J. (2008). Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 50, 222-286.

28. Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J.W. (2003). *Concept of modern catalysis and kinetics*. Weinheim: Wiley-VCH.
29. Yuan Q., Yin A. X., Luo C., Sun L.D., Zhang Y.W., Duan W. T., Liu H. C., Yan C. H. (2008). Facile synthesis for ordered mesoporous gamma-aluminas with high thermal stability, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 3465–3472.
30. Hosseini, S. Y., Khosravi-Nikou, M. R. (2016). Synthesis and characterization of nano-sized γ - Al_2O_3 for investigation the effect of temperature on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether, *Energy Sources, Part a: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38 (7), 914-920.
31. Flores, J.H., Peixoto D.P.B., Appel, L.G., Avillez, R.R., Pais da Silva, M.I. (2011). The influence of different methanol synthesis catalysts on direct synthesis of DME from syngas. *Catalysis Today*, 172, 218-225.
32. Stoczynski, J., Grabowski, R., Olszewski, P., Koztowska, A., Stoch, J., Lachowska, M., Skrzypek, J. (2006). Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol from CO₂ and H₂". *Applied Catalysis: A General*, 310, 127-137.
33. Meshkini, F., Taghizadeh, M., Bahmani, M. (2010). Investigating the effect of metal oxide additives on the properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in methanol synthesis from syngas using factorial experimental design. *Fuel*, 89, 170-175.
34. Pokrovski Konstantin, A., Rhodes, M.D., Bell, A.T. (2005). Effects of cerium incorporation into zirconia on the activity of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis via CO hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 235, 368-377.
35. Ren, H., Xu, C., Zhao, H., Wang, Y., Liu, J., Liu, J. (2015). Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts modified by ZnO, ZrO₂ and MgO. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 261-267.
36. Alharbi, W., Kozhevnikova, E.F., Kozhevnikov, I.V. (2015). Dehydration of methanol to dimethyl ether over heteropoly acid catalysts: the relationship between reaction rate and catalyst acid strength. *Catalysis*, 5, 7186–7193.
37. Salinas, E., Cortez, J.G, Schifter, I., Garcia, E., Navarrete, J., Carrilo, A., Lopez, T., Lottici P., Bersani, D. (2000). Thermal stability of 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. *Applied Catalysis A: General*, 193, 215–225.
38. Corma, A. (1997). Solid acid catalyst. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1997, 2, 63-75.
39. Moffat, J. B. (2002). Fundamental and applied catalysis: metal-oxygen clusters the surface and catalytic properties of heteropoly oxometalates. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers. 41-44.
40. Misono, M. (2000). Acid catalysts for clean production. Green aspects of heteropolyacid catalysts, *C. R. Acad. Sci. Paris, Serie IIc, Chimie/Chemistry*, 3, 471–475.

41. Çiftci, A., Varisli, D., Tokay, K., Sezgi N., Dogu, T. (2012). Dimethyl ether, diethyl ether & ethylene from alcohols over tungstophosphoric acid based mesoporous catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 207-208, 85-93.
42. Mu, M., Fang, W., Liu, Y., Chen, L. (2015). Iron (III)-modified tungstophosphoric acid supported on titania catalyst: synthesis, characterization, and friedel-craft acylation of m-xylene, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 8893–8899.
43. Mane, S.R. (2012). *Studies on preparation, properties and applications of chemically deposited heteropolyoxometalate polymeric thin films*. 100-103.
44. Armatas, G. S., Katsoulidis, A. P., Petrakis, D. E., and Pomonis, P. J. (2010). Supporting information for synthesis and acidic catalytic properties of ordered mesoporous alumina-tungstophosphoric acid composites. *Journal of Materials Chemistry*, 969-971.
45. Okuhara, T., Misono, M. (1994). *Encyclopedia of inorganic chemistry*. Editor R Bruce King John Wiley and Sons.
46. Xu, M., Lunsford, J.H., Goodman, D.W. (1997). Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 149, 289-301.
47. Yaripour F., Baghaei F., Schmidt I., Perregaard J. (2005). Synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminum phosphate and silica–titania catalysts, *Catalysis Communications*, 6, 542-549.
48. Yaripour F., Mollavali M., Mohammadi Jam Sh., Atashi H. (2009). Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by aluminum phosphate catalysts, *Energy&Fuels*, 23, 1896-1900.
49. Yoo K.S., Kim J.H., Park M.J., Kim S.J., Joo O.S., Jung K.D. (2007). Influence of solid acid catalyst on DME production directly from synthesis gas over the admixed catalyst of Cu/ZnO/Al₂O₃ and various SAPO catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 330, 57-62.
50. Liu, R., Qin, Z., Ji H., Su, T. (2013). Synthesis of dimethyl ether from CO₂ and H₂ using a Cu-Fe-Zr/HZSM-5 catalyst system, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 16648-16655.
51. Khoshbin, R., Haghighi, M. (2013). Direct syngas to DME as a clean fuel: the beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 nanocatalyst, *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 1111-1122.
52. Bonura, G., Cannila, C., Frusteri, L., Mezzapica, A., Frusteri, F. (2017). DME production by CO₂ hydrogenation: key factors affecting the behaviour of CuZnZr/Ferrierite catalysts, *Catalysis Today*, 281, 337–344.
53. Bonura, G., Frusteri, F., Cannilla, C., Ferrante, G.D., Aloise, A., Catizzzone, E., Migliori, M., Giordano. (2016). Catalytic features of CuZnZr-Zeolite hybrid systems for the direct CO₂-to-DME hydrogenation reaction, *Catalysis Today*, 277, 48–54.

54. Asthana, S., Samanta, C., Bhaumik, A., Banerjee, B., Voolapalli, R.K., Saha, B. (2016). Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over Cu-based catalysts: enhanced selectivity in the presence of MgO, *Journal of Catalysis*, 334, 89-101.
55. Khosbin, R., Haghighi, M., Margan, P. (2016). Combustion dispersion of CuO-ZnO-Al₂O₃ nanocatalyst over HZSM-5 used in DME production as a green fuel, *Energy Conversion and Management*, 120, 1-12.
56. Bayat, A. ve Dogu, T. (2016). Optimization of CO₂/CO ratio and temperature for dimethyl ether synthesis from syngas over a new bifunctional catalyst pair containing heteropolyacid impregnated mesoporous alumina, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 11431-11439.
57. Gentzmen, M., Doronkin, D. E., Sheppard, T. L., Grunwaldt J., Sauer, J., Silke, B. (2018). An intermetallic Pd₂Ga nanoparticle catalyst for the single-step conversion of CO-rich synthesis gas to dimethyl ether, *Applied Catalysis A: General*, 562, 206-214.
58. Garcia, T.A., Martínez, A. (2012). Direct synthesis of DME from syngas on hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalysts: New insights into the role of zeolite acidity, *Applied Catalysis A-General*, 411, 170-179.
59. Sandler S.I. (1999). Chemical and Engineering Thermodynamics, 3th Ed., New York, Wiley.
60. Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., ve Kalpaklı, Y. (2013). General principles of sol-gel. *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Sigma 31, 456-476.
61. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, T., and Dogu, G. (2013). Coke minimization in dry reforming of methane by Ni based mesoporous alumina catalysts synthesized following different routes: effects of W and Mg. *Topics in Catalysis*, 56, 1695-1707.
62. Bradley, S., Gattuso, M., Bertolacini, R. (1989). Characterization and catalyst development. *American Chemical Society*, 13-22.
63. Gündüz, T. (2015). *Kromatografi ve elektroforez*. (1. baskı). Ankara: Gazi Kitapevi Tic. Ltd. Şti. 64, 69, 71, 72, 92, 93, 100, 106.
64. Selected Powder Diffraction Data for Education & [and] Training: Search Manual and Data Cards” Swarthmore, Pa. : JCPDS, 1988.
65. Arbag, H. (2018). Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 6561-6574.
66. Swanson, H.E., Tatge E. (1953). Standard x-ray diffraction powder patterns, vol 1, 16, 49, vol 2, 26.
67. Bahruji, H., Armstrong, R.D., Esquius J. R., Jones, W., Bowker, M., Hutchings, G. J. (2018). Hydrogenation of CO₂ to dimethyl ether over brønsted acidic PdZn catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57, 6821-6829.

68. Pelaez, R., Bryce, E., Marin, P., Ordonez, S. (2018). Catalyst deactivation in the direct synthesis of dimethyl ether from syngas over CuO/ZnO/Al₂O₃ and γ -Al₂O₃ mechanical mixtures, *Fuel Processing Technology*, 179, 378–386.
69. Li, Z.Q., Lu C.J., Xia, Z.P., Zhou, Y., Luo, Z. (2007). X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon, *Carbon*, 45, 1686-1695.
70. Arbag H., Yasyerli S., Yasyerli N., Dogu G., Dogu T., Osojnic I.G.C., Pintar A. (2015). Coke minimization during conversion of biogas to syngas by bimetallic tungsten-nickel incorporated mesoporous alumina synthesized by the one-pot route, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(8), 2290–2301.
71. Sierra, I., Erena, J., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. (2010). Deactivation kinetics for direct dimethyl ether synthesis on a CuO-ZnO-Al₂O₃/ γ -Al₂O₃ Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 481-489.
72. Bayat, A. (2013). *Dimethyl ether from synthesis gas over bifunctional hybrid catalyst mixtures*. M. Sc. Thesis, Middle East Technical University, Ankara.

EKLER

EK-1. Termodinamik analiz

Kinetik Hesaplamalar; Peng-Robinson Eşitliğine Göre Fugasite Katsayılarının Hesaplanması

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (1.1)$$

$$a(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (1.2)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.3)$$

$$\sqrt{\alpha(T)} = 1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \Rightarrow \alpha(T) = \left[1 + \kappa \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right) \right]^2 \quad (1.4)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2 \quad (1.5)$$

Çizelge 1.1. Bileşenlerin kritik sıcaklık, kritik basınç ve Pitzer Acentric Faktör değerleri [59]

	T _c (K)	P _c (MPa)	ω
CO ₂	304,2	7,376	0,225
CO	132,9	3,496	0,049
H ₂	33,2	1,297	-0,22
CH ₃ OCH ₃	400	5,37	0,274

Peng-Robinson eşitliğinin sıkıştırılabilirlik faktörüne bağlı kübik formu Eş. 1.6'daki gibi ifade edilir.

$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - AB + B^2 + B^3 = 0 \quad (1.6)$$

Burada, $A = \frac{aP}{(RT)^2}$ ve $B = \frac{bP}{(RT)}$ yerine yazılarak her bir bileşen için sıkıştırılabilirlik faktörü hesaplanır. Böylece her bir bileşenin fugasite katsayısı Eş. 1.7 kullanılarak bulunmuş olur.

EK-1. (devam) Termodinamik analiz

$$\ln \phi_i = (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right] \quad (1.7)$$

Çizelge 1.2. 50 atm basınçta bileşenlerin Peng-Robinson Eşitliğine göre hesaplanmış fugasite katsayıları

T, °C	ϕ CO ₂	ϕ CH ₃ OCH ₃	ϕ H ₂	Φ CO	K ϕ
0	0,54	0,04	1,00	0,96	0,02
25	0,88	0,10	1,00	0,97	0,09
50	0,79	0,20	1,00	0,98	0,15
75	0,84	0,33	1,00	0,99	0,27
100	0,87	0,49	1,00	1,00	0,41
125	0,90	0,66	1,00	1,00	0,56
150	0,92	0,72	1,00	1,00	0,62
175	0,93	0,77	1,00	1,00	0,67
200	0,95	0,81	1,00	1,00	0,71
225	0,96	0,84	1,00	1,00	0,74
250	0,96	0,87	1,00	1,00	0,77
275	0,97	0,89	1,00	1,00	0,79
300	0,98	0,91	1,00	1,00	0,81
325	0,98	0,92	1,00	1,00	0,83
350	0,99	0,93	1,00	1,00	0,85
375	0,99	0,94	1,00	1,00	0,86
400	0,99	0,95	1,00	1,00	0,87

EK-2. Gaz kromatografi (GC) cihazının kalibrasyonu

Kalibrasyon deneyleri, reaktan ve ürünlerin alıkonma sürelerini ve kalibrasyon faktörlerini belirlemek üzere yapılmıştır. Bütün kalibrasyon hesaplamaları için basınç 1 atm'dir.

2.1. Karbon Monoksit (CO), Karbon Dioksit (CO₂), Metan (CH₄), Hidrojen (H₂) ve Dimetil Eterin (CH₃OCH₃) Kalibrasyonu

Karbon monoksitin kalibrasyon faktörü 1,0 olarak alınmak üzere, karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO₂), metan (CH₄), hidrojen (H₂) ve dimetil eterin (CH₃OCH₃) kalibrasyon faktörleri ve alıkonma süreleri bu bölümde belirtilen yöntem ile belirlenmiştir. Kalibrasyon deneyleri her bir gazın ayrı ayrı karbon monoksit gazı ile birlikte, belirli bir hacimsel akış hızı oranında, GC'ye gönderilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen alan ve gazların alıkonma süreleri, 3 kez tekrar edilen analizin ortalaması olarak belirlenmiştir.

CO ve H₂ için kalibrasyon faktörü hesabı:

$$\left. \begin{array}{l} CO; 25ml / dk \\ H_2; 25ml / dk \end{array} \right\} 50ml / dk \text{ toplam akış hızı}$$

Bileşen	Gazların alıkonma süresi, dk	Alan
CO	1,50	7888,96
H ₂	1,23	74301,5

kalibrasyon faktörünün (β) hesaplanması;

Aynı basınç ve sıcaklık koşullarında, gazların hacimleri, mol sayıları ile doğru orantılı (*Gay-Lussac Yasası*) olduğundan;

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

CO ve CH₄ için kalibrasyon faktörü hesabı:

$$\left. \begin{array}{l} CO; 25ml / dk \\ CH_4; 25ml / dk \end{array} \right\} 50ml / dk \text{ toplam akış hızı}$$

EK-2. (devam) Gaz kromatografî (GC) cihazının kalibrasyonu

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

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

CO ve CO₂ için kalibrasyon faktörü hesabı:

$$\left. \begin{array}{l} CO; 25ml / dk \\ CO_2; 20,45ml / dk \end{array} \right\} 45,45ml / dk \text{ toplam akış hızı}$$

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

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

CO ve DME için kalibrasyon faktörü hesabı

$$\left. \begin{array}{l} CO; 45ml / dk \\ DME; 5ml / dk \end{array} \right\} 50ml / dk \text{ toplam akış hızı}$$

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

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

2.2. Metanolün Kalibrasyonu

Metanol 200°C'ye ısıtılmış sisteme, şırınga pompa ile gönderilmiş ve GC'de gaz fazında analizi yapılmıştır.

EK-2. (devam) Gaz kromatografı (GC) cihazının kalibrasyonu

$$\left. \begin{array}{l} CO; 45 \text{ ml} / dk \\ MeOH; 5 \text{ ml} / dk \end{array} \right\} 50 \text{ ml} / dk \text{ toplam akış hızı}$$

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} ; \quad n = V_{MEOH, sıvı} (\text{ml} / dk) \times \rho_{MEOH, sıvı} (\text{g} / \text{ml}) \times \frac{1}{M_{MEOH}} (\text{mol} / \text{g})$$

T: 200°C (Hat sıcaklığı)

R: 82,05746 ml.atm/(mol.K)

M_{MEOH} : 32,04 g/mol

KN_{MEOH} : 64,7°C

$\rho_{MEOH, sıvı}$: 0,791 g/ml (20°C'de)

Şırınga pompa ile sisteme gönderilmesi gereken hacimsel akış hızının hesaplanması;

$$n = V_{MEOH, sıvı} (\text{ml} / dk) \times 0,791 (\text{g} / \text{ml}) \times \frac{1}{32,04} (\text{mol} / \text{g}) = 0,0247 \times V_{MEOH, sıvı} (\text{mol} / dk)$$

$$V_{MEOH, gaz} = \frac{nRT}{P} \Rightarrow 5 (\text{ml} / dk) = \frac{0,0247 \times V_{MEOH, sıvı} (\text{mol} / dk) \times 82,05746 (\text{ml.atm.mol}^{-1}.K^{-1}) \times 473 (K)}{1 (\text{atm})}$$

$V_{MEOH, sıvı} = 0,0052$ ml/dk akış hızına sahip metanol şırınga pompa ile sisteme gönderilmiş ve gaz olarak analizi yapılmıştır.

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

Aynı basınç ve sıcaklık koşullarında (200°C, 1 atm) gazların hacimleri, mol sayıları ile orantılı olduğundan;

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

EK-3. Sentez gazından doğrudan dimetil eter sentez reaksiyonunda CO dönüşümü ve ürün seçiciliği hesabı

Sentez gazından doğrudan dimetil eter sentez reaksiyonu, 275°C sıcaklıkta, 50 atm'de ve besleme molar oranı CO/H_2 : 1/1 (5000 ml/sa.gkat) olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak SMA600 ve HifuelR-120 katalizör çifti (1:1) kullanılmıştır. Deney sırasında 100. dakikada alınan verilerin sonuçları Çizelge 3.1'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. GC analiz sonuçları (Örnek; 100.dakika)

Ürün	Gazların Alıkonma Zamanı, dk.	Beta Sabiti	Alan
CO	1,5	1	6296,0
CH ₄	2,2	0,26	50,4
CO ₂	4,3	0,87	2372,9
CH ₃ OH	27,0	1,74	341,7
DME	28,3	0,27	6625,6

100. dakikada alınan ürünlerin mol miktarları 3.1'deki denklem kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.

$$A \text{ 'nın mol miktarı } (n_A) = (Alan)_A \times \beta_A \quad (3.1)$$

Çizelge 3.2. Reaktör çıkışında buhar fazındaki ürünlerin mol miktarları

Ürün	Alan	Beta Sabiti	Mol Miktarı
CO	6296,0	1	6296,0
CH ₄	50,4	0,26	13,1
CO ₂	2372,9	0,87	2064,4
CH ₃ OH	341,7	1,74	594,6
DME	6625,6	0,27	1788,9

Başlangıçta sisteme beslenen karbon monoksitin (n_{CO}^0) miktarını bulmak için karbon dengliği Eş.3.2'de belirtildiği gibi yapılmıştır. Yapılan hesaplamalarda reaksiyon sırasında oluşabilecek kok miktarı sıfır kabul edilmiştir.

$$n_{\text{CO}}^0 = n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{DME}} * 2 \quad (3.2)$$

EK-3. (devam) Sentez gazından doğrudan dimetil eter sentez reaksiyonunda CO dönüşümü ve ürün seçiciliği hesabı

$$n_{CO}^o = 6296,0 + 13,1 + 2064,4 + 594,6 + 1788,9 \times 2$$

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

Reaksiyonda harcanan CO miktarı başlangıçtaki CO ve ürünlerdeki CO miktarlarının farkı alınarak hesaplanır.

$$\text{Reaksiyonda harcanan CO} = 12545,9 - 6296,00 = 6249,9 \text{ mol}$$

CO dönüşümü Eş.3.3'te belirtildiği şekilde hesaplanır.

$$\text{CO Dönüşümü; } X_{CO} = \frac{(CO_{giren} - CO_{çıkan})}{CO_{giren}} \quad (3.3)$$

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

Dimetil eter ve metanol ürün seçicilikleri Eş.3.4 ve 3.5'te belirtildiği gibi tanımlanmıştır. Diğer ürünler için seçicilik değerleri yine Eş. 3.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$S_{DME} = \frac{2 \times n_{DME}}{n_{CO}^o - n_{CO}} \quad (3.4)$$

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

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

$$S_{MEOH} = \frac{n_{MEOH}}{n_{CO}^o - n_{CO}} \quad (3.5)$$

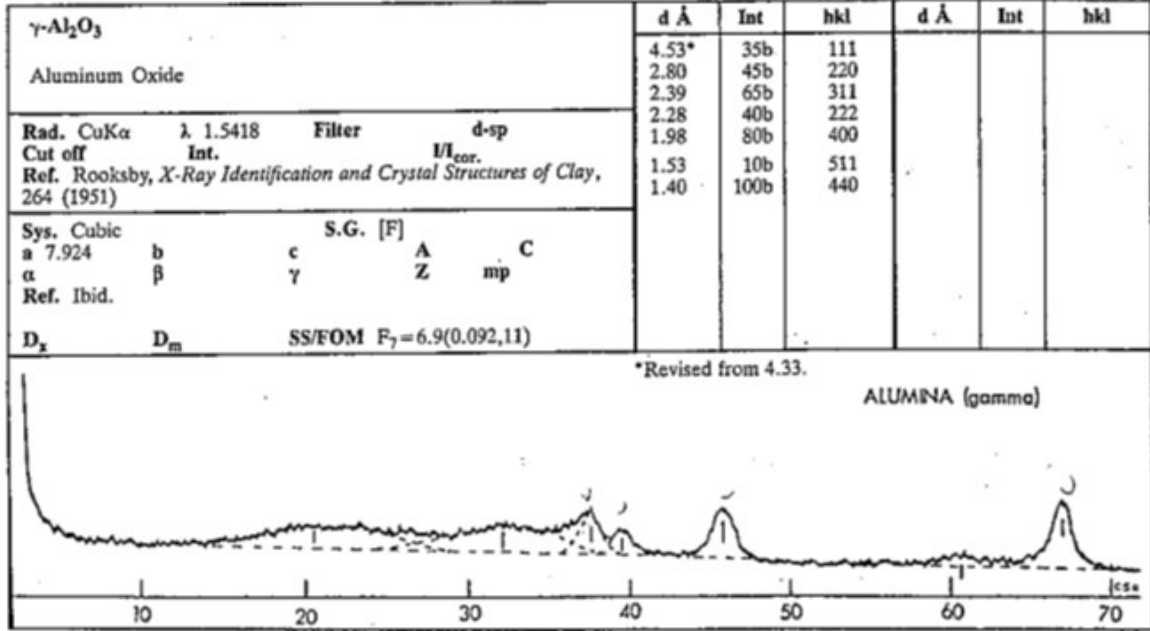
$$\% S_{MEOH} = \frac{594,6}{12545,9 - 6296,0} \times 100$$

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

olarak seçicilik değerleri bulunmuştur.

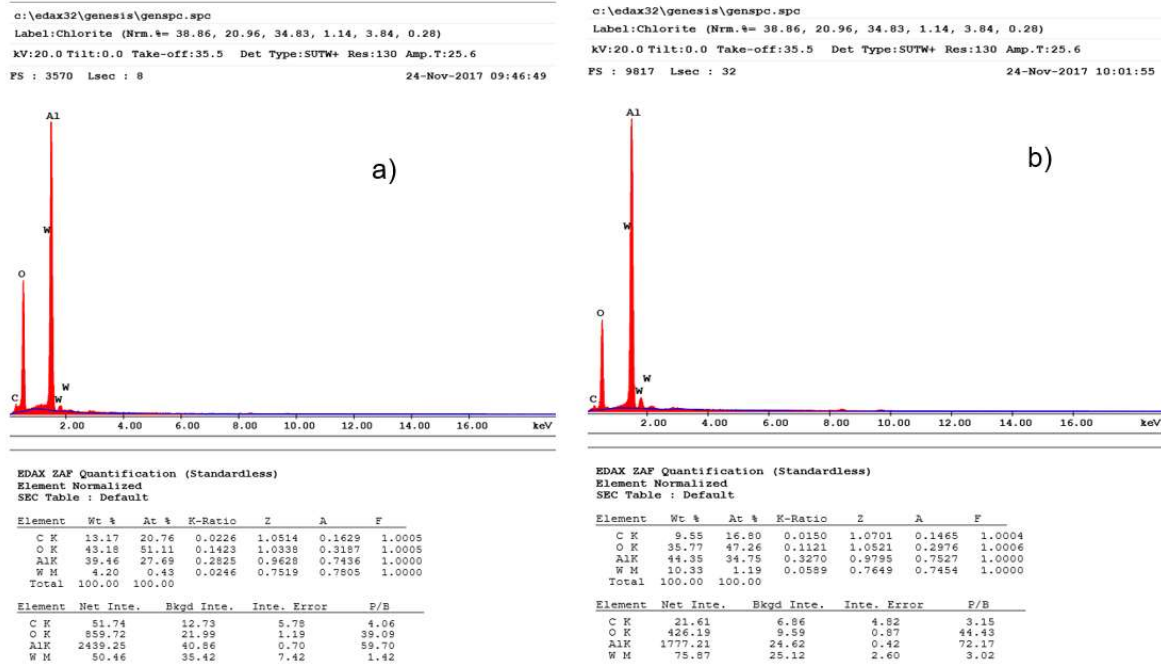
EK-4. γ - Al_2O_3 'ya ait X-ışını kırınım verisi

29-63

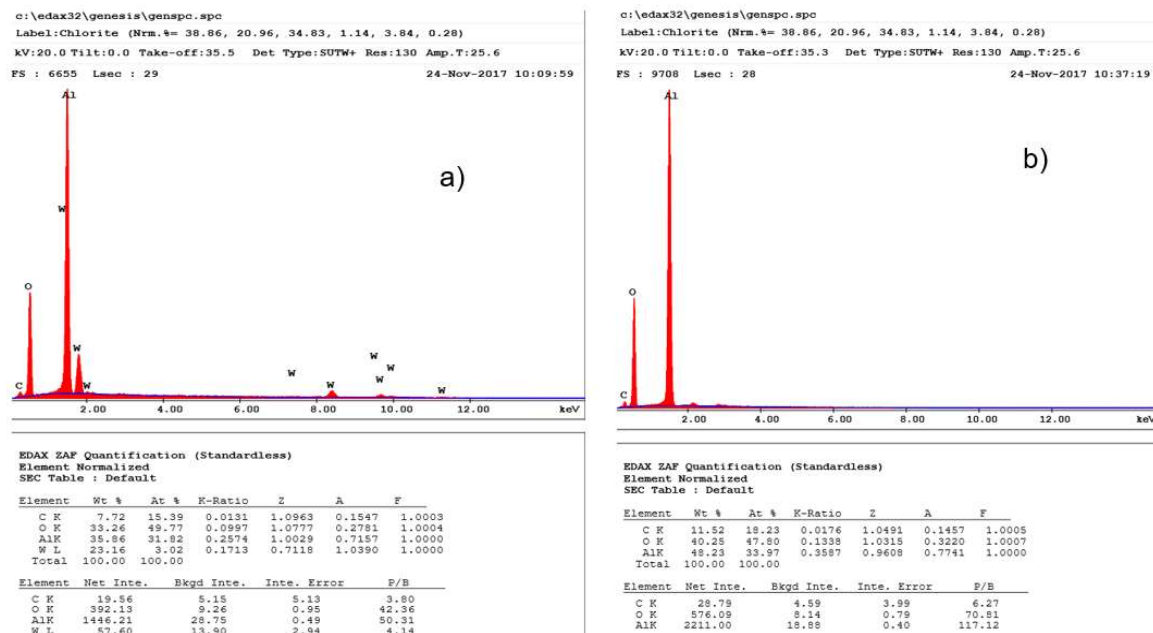


EK-5. Katalizörlerin EDS spektrumları

5TPA@SMA hariç tüm katalizörlerin EDS spektrumları 3 ayrı noktadan alınan verilerin ortalamasına göre oluşturulmuştur. 5TPA@SMA katalizörü için 3 ayrı spektrum mevcuttur bunlardan sadece biri verilmiştir.

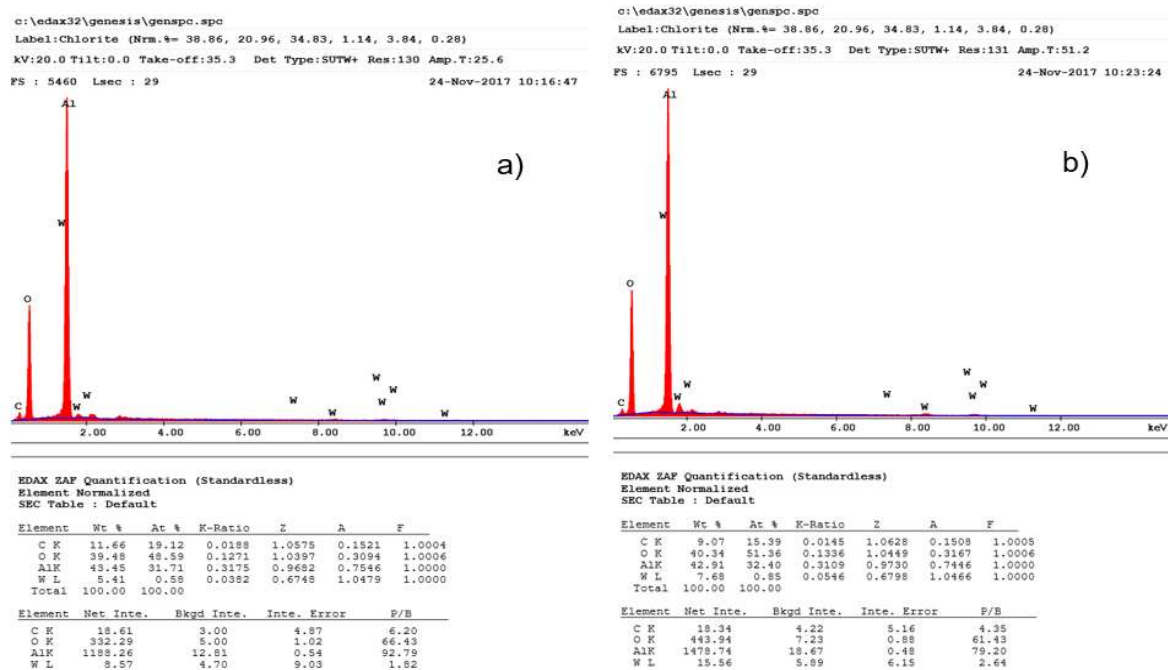


Şekil 5.1. a) 5TPA@SMA b) 10TPA@SMA katalizörünün EDS spektrumu

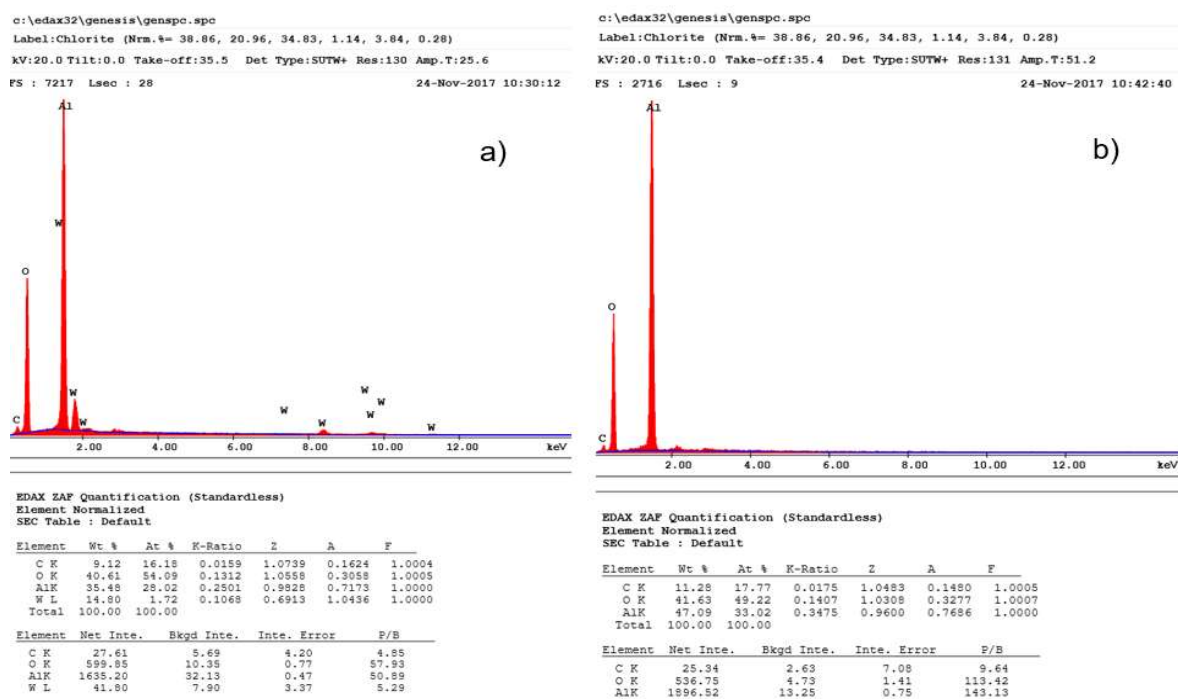


Şekil 5.2. a) 25TPA@SMA b) SMA600 katalizörünün EDS spektrumu

EK-5. (devam) Katalizörlerin EDS spektrumları



Şekil 5.3. a) 5TPA/SMA b) 10TPA/SMA katalizörünün EDS spektrumu



Şekil 5.4. a) 25TPA/SMA b) SMA380 katalizörünün EDS spektrumu

EK-6. CuO, Cu ve ZnO'e ait X-ışını kırınım verileri

TABLE 5. Copper (cubic)

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

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

*As first published.

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

lines only.

Şekil 6.1. Cu'a ait XRD verileri

EK-6. (devam) CuO, Cu ve ZnO'e ait X-ışını kırınım verileri

TABLE 26. Cupric oxide, CuO (monoclinic)

hkl	1922 Niggli Cu, 1.5405 Å		1929 Posnjak and Tunell Mo		1935 Waldo -----		1935 Tunell, Posnjak, and Kaanda Mo, 0.7093 Å		1935 Tunell, Posnjak, and Kaanda Cu, 1.5405 Å		1938 Hanswalt, Rinn, and Frevel Mo, 0.7093 Å		1938 Billiet and Vandendriesache Cu, 1.5405 Å		1942 Harcourt Cu, 1.5405 Å		1953 Swanson and Tutge Cu, 1.5405 Å, 26°C	
	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
110	2.76	vs	-----	-----	-----	-----	2.75	10	2.743	20	-----	-----	2.75	20	-----	-----	2.751	12
002	2.52	vs	2.520	100	2.54	s	2.52	90	2.518	100	2.52	100	2.52	100	2.49	100	2.530	49
111	2.31	s	2.324	100	2.33	s	2.30	100	2.312	90	2.32	100	2.31	100	2.32	100	2.523	100
200	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1.958	8	-----	-----	-----	-----	-----	-----	2.323	96
112	1.84	mv	1.868	60	1.869	m	1.859	60	1.856	60	1.85	20	1.861	60	1.87	25	2.312	30
202	1.71	m	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1.959	3
112	1.68	m-s	1.715	20	1.713	w	1.705	30	1.707	20	1.70	8	1.706	20	1.71	6	1.866	25
020	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1.619	<3	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1.778	2
021	1.56	s-vs	1.583	30	1.581	vs	1.579	50	1.578	30	1.57	8	1.579	30	1.58	13	1.714	8
202	1.50	m-s	1.506	40	1.504	m	1.501	60	1.503	50	1.50	15	1.506	50	1.51	25	-----	-----
113	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1.414	10	-----	-----	1.416	10	-----	-----	1.581	14
022	1.40	w-m	1.410	60	1.413	m	1.408	70	1.404	30	1.408	20	1.404	30	1.41	13	1.505	20
311	1.36	m-s	1.379	50	1.373	m	1.373	70	1.373	50	1.370	20	1.376	50	1.378	25	1.418	12
220	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1.410	15
113	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1.375	19

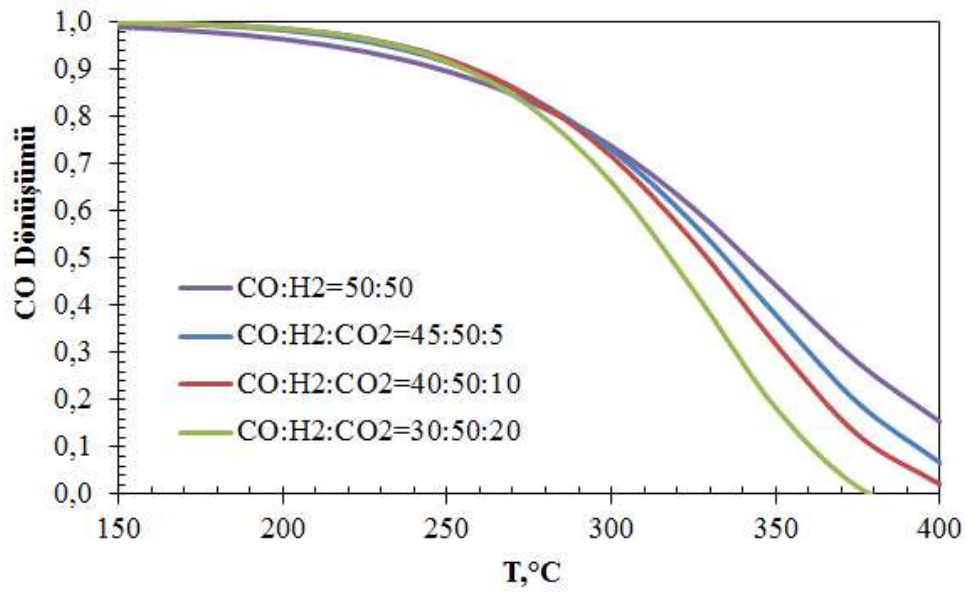
Şekil 6.2. CuO'e ait XRD verileri

Zinc oxide, ZnO

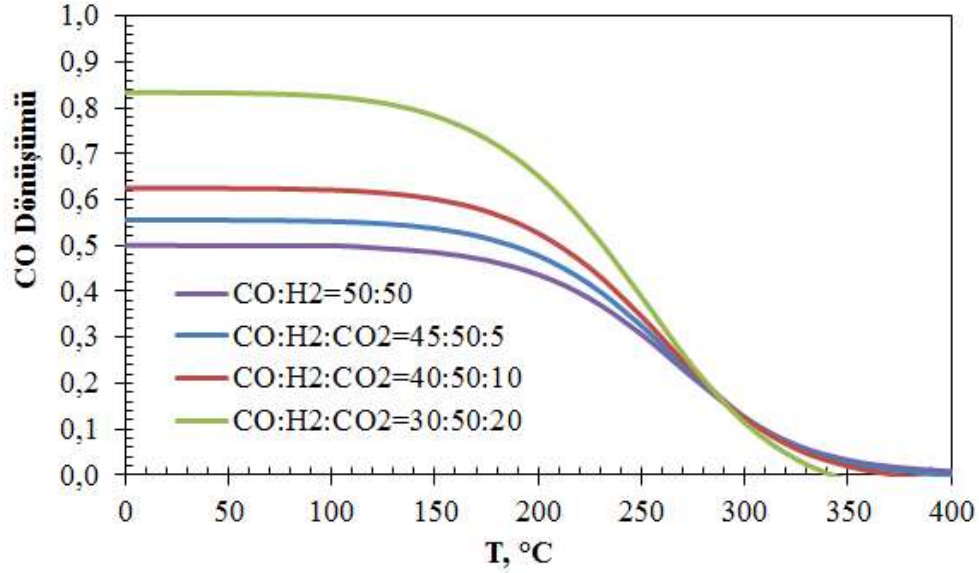
hkl	1922 Aminoff Fe, 1.93597 Å		1922 Weber Cu, 1.5405 Å		1938 Hanswalt, Rinn, and Frevel Mo, 0.7093 Å		----- United Steel Co, 1.7902 Å		1953 Swanson and Fuyat Cu, 1.5405 Å, 26°C	
	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
100	2.79	100	2.81	90	2.82	50	2.82	80	2.816	71
002	2.59	80	2.61	60	2.62	30	2.61	70	2.602	56
101	2.44	100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

Şekil 6.3. ZnO'e ait XRD verileri

EK-7. Gaseq programı ile besleme gazında CO₂ etkisinin incelenmesi



Şekil 7.1. Doğrudan DME üretiminde farklı kompozisyonlarda CO₂ içeren besleme için hesaplanan CO denge dönüşümleri (50 atm)



Şekil 7.2. Metanol sentezinde farklı kompozisyonlarda CO₂ içeren besleme için hesaplanan CO denge dönüşümleri (50 atm)

EK-7. (devam) Gaseq programı ile besleme gazında CO₂ etkisinin incelenmesiÇizelge 7.1. Besleme gazındaki CO₂ miktarına ve basınca göre CO denge dönüşümü ve metanol/DME seçiciliğindeki değişim (T= 275 °C)

	CO:H ₂ =50:50			CO:H ₂ :CO ₂ =45:50:5			CO:H ₂ :CO ₂ =40:50:10			CO:H ₂ :CO ₂ = 30:50:20		
Basınç, atm	X _{CO}	S _{DME}	S _{MEOH}	X _{CO}	S _{DME}	S _{MEOH}	X _{CO}	S _{DME}	S _{MEOH}	X _{CO}	S _{DME}	S _{MEOH}
20	0,68	0,66	0,02	0,66	0,98	0,02	0,64	0,97	0,03	0,57	0,95	0,05
30	0,76	0,66	0,02	0,76	0,98	0,02	0,75	0,97	0,03	0,70	0,95	0,05
40	0,81	0,66	0,02	0,81	0,98	0,02	0,81	0,97	0,03	0,78	0,94	0,06
50	0,83	0,66	0,02	0,84	0,98	0,02	0,84	0,97	0,03	0,82	0,94	0,06

Çizelge 7.1’de ve şekillerde (Şekil 7.1 ve Şekil 7.2) de açıkça görüldüğü gibi, besleme gazında CO₂ miktarındaki artış DME seçiciliğini ve CO dönüşümünü arttırmaktadır. Fakat belirli bir molar bileşime kadar etkisi pozitif iken %20’lik gibi bir katılımla DME seçiciliğini düşürmektedir. Bunun sebebi fazla miktardaki CO₂ katılımlarının, su gazı reaksiyonunda ürünler tarafındaki CO₂ miktarını etkilemesi ve denge yönünü reaktanlar tarafına kaydırarak CO oluşumunu arttırmasıdır. Bu sebeple CO dönüşümü azalmaktadır. Ayrıca, DME seçiciliği azalırken metanol seçiciliği artmaktadır. Çünkü fazla miktardaki CO₂ metanol sentez reaksiyonlarını daha baskın hale getirmektedir. Sonuç olarak sentez gazının %5-10 CO₂ ihtiva etmesi hem DME seçiciliğini arttırmakta hem de bir sera gazı olan CO₂’in DME gibi önemli bir yakıta dönüşmesini sağlamaktadır. Metanol sentez reaksiyonlarında CO₂ etkisi incelendiğinde, sentez gazı içindeki CO₂ miktarı arttıkça orantılı olarak metanol oluşumunun ve CO dönüşümünün arttırdığı görülmektedir.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Erkal Uslu, Derya
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 18.02.1991, İngiltere-Pemburg
 e-mail : deryaerkal91@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2014
Lise	Çankaya Milli Piyango Anadolu Lisesi,	2009

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2018-Halen	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK)	Bilimsel Programlar Uzm. Yrd.
2015-2018	Gazi Üniversitesi	TÜBİTAK projesinde bursiyer

Yabancı Dil

İngilizce

Projeler

- Erkal, D., (Bursiyer), Karbon Dioksit İçeriği Zengin Sentez Gazından İki Fonksiyonlu Katalizör Sistemleriyle Dimetil Eter-Metanol Üretimi, TÜBİTAK-1001, 115M377, (474.825 TL), 2015-2018.
- Erkal, D., (Araştırmacı), Metanol Dehidrasyon Katalizörünün Sentezi, Karakterizasyonu ve Doğrudan Dimetil Eter Üretiminde Kullanılması: Sistem Basıncının Etkisi, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP), 06/2017-09, (14.935 TL), 2016-2017.

Kongreler

1. Erkal, D., Oktar, N., Dogu G., Sezgi N.A., Dogu, T. (2017, 12-15 September). Effect of Pressure on Direct Dimethyl Ether (DME) Synthesis from Syngas over Tungstophosphoric Acid (TPA) Impregnated Mesoporous Alumina Catalyst, 3rd International Porous Powder Materials (PPM2017), Kuşadası Turkey.
2. Erkal, D., Pekmezci, B., Oktar, N., Dogu G., Sezgi N.A., Dogu, T. (2016, 27-30 April). Effects of Synthesis Route and Calcination Temperature on Structural and Acidic Properties of Mesoporous γ -Al₂O₃, The 6th Catalysis Conferance (NCC6), Bursa Technical University- Bursa Turkey.
3. Pekmezci, B., Erkal D., Oktar, N., Dogu G., Sezgi N.A., Dogu, T. (2016, 23-26 Ağustos). Sentez Gazından DME/Methanol Üretimi, 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK 2016), Wyndham Grand İzmir.

Hobiler

Puzzle, seramik, kil vb. çalışmalar, sinema, müzik



GAZİ GELECEKTİR..