



**METANOLDEN HAFİF OLEFİN ELDESİ İÇİN YENİ NESİL
KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Pınar DEĞİRMENCİOĞLU

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2024

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.

Pınar DEĞİRMENCİOĞLU

26/06/2024

METANOLDEN HAFİF OLEFİN ELDESİ İÇİN YENİ NESİL KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

(Doktora Tezi)

Pınar DEĞİRMENCİOĞLU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2024

ÖZET

Olefinler, en az bir C=C bağı içeren doymamış hidrokarbonlardır. Etilen ve propilen hafif olefinler olarak kabul edilmektedir. Petrol kaynakları tükendikçe biyolojik atıklardan türetilen metanolün olefinlere dönüştürülmesi (MTO) gibi petrolden bağımsız alternatif yöntemler bu önemli kimyasal yapı taşlarını üretmek için önem kazanmıştır. Tez çalışmasının amacı, MTO reaksiyonunda kullanılmak üzere reaksiyon koşullarında kararlı ve yüksek toplam hafif olefin seçiciliği gösteren yenilikçi katalizörler geliştirilmesidir. Bu çalışma kapsamında, MTO reaksiyonunda mordenit (MOR), HZSM-5 ve silika bazlı mikroküre ile kapsüllenmiş HZSM-5 katalizörlerinin aktiviteleri incelenmiştir. MOR zeoliti, MTO reaksiyonunda herhangi bir olefin seçiciliği göstermemiştir. Ancak, H₃PO₄ ile muamele işlemi ve Ce ilavesi, MOR katalizörlerin kararlılığını artırmış ve hafif olefin seçiciliğini %35'e kadar yükseltmiştir. Ticari HZSM-5, 300-550°C arasındaki reaksiyon sıcaklıklarında sabit yataklı sürekli akış reaksiyon sisteminde 450°C'de en yüksek metanol dönüşümünü (%97) ve toplam hafif olefin seçiciliğini (%51) göstermiştir. SEM-EDX, ICP-MS ve DRIFTS analizleri, HCl, H₃PO₄ ve H₂SO₄ muamelesinin HZSM-5 katalizörünün Si/Al oranını ve asitliğini etkilediğini göstermiştir. BET analizi, saf HZSM-5'in yüzey alanının dealüminasyon nedeniyle 316 m²/g'dan 447 m²/g'a yükseldiğini göstermiştir. En yüksek toplam hafif olefin seçiciliği, H₃PO₄-HZSM-5 katalizöründen %53 olarak elde edilmiştir. Katalizörlerin uzun süreli aktivite testleri sırasında, fosforik asit muamelesi katalizörün kararlılığını artırmış ve saf HZSM-5'in toplam olefin seçiciliğini %33 oranında artırmıştır. Farklı miktarlarda HZSM-5 (0,2, 0,5 ve 1 g), silika mikroküreler ile kapsüllenmiştir. Silika ile kapsüllenmiş HZSM-5 katalizörleri arasında, en yüksek toplam olefin seçiciliğini (%49) ve dimetil eter hariç en düşük yan ürünleri elde etmek için optimum HZSM-5 miktarının 0,5 g olduğu bulunmuştur. TGA sonucu, silika kapsüllemesinden sonra HZSM-5'in kok birikiminin %9,5'ten %4,7'ye (ağırlıkça) düştüğünü göstermiştir. Silika kapsüllenmiş katalizörler yeniden kullanılabilir niteliktedir. Metanol beslemesinin H₂O ile seyreltilmesi, Si-HZSM-5MS (0,5g) katalizörü için toplam hafif olefin seçiciliğini %59,3'ten %63,9'a kadar artırmıştır.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : Metanol, olefin, HZSM-5, silika, mikroküre
Sayfa Adedi : 104
Danışman : Prof. Dr. Hüseyin ARBAĞ

DEVELOPMENT OF NEW GENERATION CATALYSTS FOR THE PRODUCTION OF LIGHT OLEFINS FROM METHANOL

(Ph. D. Thesis)

Pınar DEĞİRMENCİOĞLU

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2024

ABSTRACT

Olefins are unsaturated hydrocarbons with at least one C=C bond. Ethylene and propylene are considered light olefins. As petroleum resources deplete, alternative methods independent of petroleum, such as converting bio-waste-derived methanol to olefins (MTO) have become important for producing these key chemical building blocks. The aim of this thesis is to develop innovative catalysts that are stable under reaction conditions and exhibit high total light olefin selectivity for use in the MTO reaction. Within the scope of this study, the activities of mordenite (MOR), HZSM-5, and silica-based microsphere encapsulated HZSM-5 catalysts were investigated in the MTO reaction. MOR zeolite did not show any olefin selectivity in the MTO reaction. However, H₃PO₄ treatment and Ce addition increased the stability of the MOR catalysts and raised the light olefin selectivity up to 35%. Commercial HZSM-5 showed the highest methanol conversion (97%) and total light olefin selectivity (51%) at 450°C in the fixed-bed continuous flow reaction system in between 300-550°C. SEM-EDX, ICP-MS, and DRIFTS analysis showed that HCl, H₃PO₄, and H₂SO₄ treatment affected the Si/Al ratio and acidity of the HZSM-5 catalyst. BET analysis showed the increase in the surface area of bare HZSM-5 (316 m²/g) up to 447 m²/g due to dealumination. The highest total light olefin selectivity was obtained as 53% from the H₃PO₄-HZSM-5 catalyst. During the long-term activity tests, phosphoric acid treatment enhanced the stability and increased the amount of the total olefin selectivity of bare HZSM-5 by 33%. Different amounts of HZSM-5 (0.2, 0.5, and 1 g) were encapsulated with silica microspheres. Among silica-encapsulated HZSM-5 catalysts, the optimum amount of HZSM-5 to achieve high total olefin selectivity (49%) and the lowest side products except dimethyl ether was found as 0.5 g. TGA result showed that the coke deposition of spent HZSM-5 decreased from 9.5% to 4.7% (by wt.) after silica encapsulation. The silica-encapsulated catalysts are regenerable. H₂O dilution of methanol feed increased the total light olefin selectivity of Si-HZSM-5MS (0.5g) catalyst from 59.3% up to 63.9%.

Science Code : 91209
Key Words : Methanol, olefin, HZSM-5, silica, microsphere
Page Number : 104
Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin ARBAĞ

TEŞEKKÜR

Deneyim ve tecrübeleriyle doktora tez çalışmamla ilgili beni yönlendiren ve güler yüzünü esirgemeyen kıymetli danışmanım Prof. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a teşekkürlerimi sunarım. Doktora eğitimim süresince her konuda bana karşı yardımını ve ilgisini eksik etmeyen kıymetli hocam Prof. Dr. Nuray OKTAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında bilgisiyle bana ışık tutan kıymetli hocalarım Prof.Dr. Kırallı MÜRTEZAOĞLU ve Prof. Dr. Nezihe AYAS'a teşekkürlerimi sunarım. Lisans hayatımdan beri hayata bakışı ve pozitifliği ile ufkumu açan kıymetli hocam Prof. Dr. Gökhan DEMİREL'e teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım sırasında gerek akademik tecrübesiyle gerek içtenliği, güler yüzü ve samimiyetiyle her zaman yanımda olan kıymetli hocam Dr. Öğr. Üyesi Birce KARAMAN'a teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarımı birlikte yürüttüğüm kıymetli arkadaşlarım Hale AKANSU, Merve ÖZCAN ve Mert Yekta DOĞAN'a ve Kinetik Laboratuvarı'ndaki arkadaşlarım Büşra ERYILDIRIM, Ezgi Çiğdem ARPACI ve Ogün TAŞTAN ile oda arkadaşım Doğa ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Beni yetiştirip bu günlere getiren, her koşulda arkamda duran ve sevgisini gösteren canım annem Filiz DEĞİRMENCİOĞLU ve canım babam Levent DEĞİRMENCİOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KATALİZÖR.....	5
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	7
3.1. Metanolden Olefin Eldesi (MTO) Reaksiyonu	7
3.2. Metanolden Olefin Eldesi (MTO) Reaksiyonunda Kullanılan Katalizörler	10
3.2.1. Mikroküre katalizörler	16
3.3. MTO Reaksiyonda Kullanılacak Katalizörde Sahip Olması İstenen Özellikler	18
4. DENEYSEL METOD	21
4.1. Asitle Muamele İşlemi	21
4.2. Silika Mikroküre Sentezi.....	22
4.3. HZSM-5 ve/veya Alüminyum İçerikli Silika Mikroküre Sentezi.....	24
4.3.1. Alüminyum içerikli silika mikroküre sentezi.....	24
4.3.2. HZSM-5 katkılı silika mikroküre sentezi.....	26
4.4. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları.....	27
4.4.1. X-ışını kırınım analizi (XRD)	28
4.4.2. N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizi (BET)	28

Sayfa

4.4.3. Taramalı elektron mikroskopisi/enerji dağılımlı x-ışını spektroskopis (SEM/EDX)	29
4.4.4. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)	29
4.4.5. Endüktif eşlenmiş plazma ve kütle spektroskopisi (ICP-MS)	29
4.4.6. Drifts ve ftır analizleri	29
4.4.7. Termogravimetrik analiz (TGA)	29
4.5. Metanolden Olefin Eldesi (MTO) Reaksiyon Sistemi	30
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
5.1. MTO Reaksiyon Sistemi Kurulumu ve Ticari HZSM-5 Katalizörü Varlığında Sistemin Tekrarlanabilirlik Testleri	35
5.2. Reaksiyon Sıcaklığının Sıcaklık Taraması ile Belirlenmesi	37
5.3. Mordenit Zeolitinin Karakterizasyon ve Aktivite Test Sonuçları	39
5.4. Metanolden Olefin Üretimi İçin Farklı Asitlerle Muamele Edilen HZSM-5'in Karakterizasyon Sonuçları	46
5.5. Metanolden Olefin Üretimi İçin Farklı Asitlerle Muamele Edilen HZSM-5'in Aktivite Testi ve Reaksiyon Sonrası Karakterizasyon Sonuçları	54
5.6. HZSM-5 Katkılı Silika Mikrokürelerin Karakterizasyon Sonuçları	59
5.7. HZSM-5 Katkılı Silika Mikrokürelerin Aktivite Testi ve Reaksiyon Sonrası Karakterizasyon Sonuçları	67
5.8. HZSM-5 Katkılı Silika Mikrokürenin Rejenerasyon Testi	72
5.9. Mikroenkapsülasyon ile Fiziksel Karışımın Karşılaştırılması	73
5.10. Beslemedeki Su Miktarının MTO'daki Ürün Dağılımına Etkisi	78
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	81
6.1. Sonuçlar	81
6.2. Öneriler	83
KAYNAKLAR	85
EKLER	93
EK-1. Kalibrasyon Faktörü (Beta Faktör) Hesabı	94

	Sayfa
EK-2. MTO Reaksiyonunda Dönüşüm ve Seçicilik Tanımları.....	96
EK-3. HZSM-5 Haricinde Aktivite Test Sisteminde Kullanılan Destek Malzemeleri ve Ürün Dağılımları	99
EK-4. Bağlı Kristalinite Hesabı	101
ÖZGEÇMİŞ	103



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. MTO reaksiyonunda kullanılan katalizörler ile ilgili literatürden çalışmalar	14
Çizelge 4.1. MTO reaksiyonunda kullanılan gaz kromatografi cihazına ait program....	32
Çizelge 4.2. GC’de FID dedektörde görülen bileşenler için hesaplanan beta faktörleri ve alıkonma süreleri	32
Çizelge 5.1. MTO reaksiyonu için tekrarlanabilirlik testinin ortalama sonuçları.....	36
Çizelge 5.2. 300-550°C’de 0,1 g HZSM-5 ile gerçekleştirilen sıcaklık taraması sonuçları.....	38
Çizelge 5.3. Toz ve pellet formundaki HZSM-5 katalizörün ürün dağılımı.....	39
Çizelge 5.4. MOR zeolitinin fiziksel özellikleri	41
Çizelge 5.5. Katalizörlerin fiziksel özellikleri	43
Çizelge 5.6. MOR ve asit muamelesi görmüş MOR zeolitlerin aktivite test sonucu	46
Çizelge 5.7. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel özellikleri.....	50
Çizelge 5.8. Sentezlenen katalizörlerin bağıl kristaliniteleri	51
Çizelge 5.9. Sentezlenen katalizörlerin asidik özellikleri	52
Çizelge 5.10. Sentezlenen katalizörlerin HZSM-5’e kıyasla bağıl kristaliniteleri	62
Çizelge 5.11. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel özellikleri.....	64
Çizelge 5.12. HZSM-5 katkılı silika mikrokürelerin aktivite test sonucu	70
Çizelge 5.13. Mikroenkapsülasyon ve fiziksel karışım yöntemlerinin ürün dağılımına etkisi.....	74
Çizelge 5.14. Toz HZSM-5 ve HZSM-5 içerikli silika mikrokürelerin ürün dağılımı...	76
Çizelge 5.15. Hacimce %50 metanol içeren besleme ile gerçekleştirilen aktivite test sonucu.....	79
Çizelge 5.16. HZSM-5 ile literatürde gerçekleştirilen MTO ve MTP reaksiyon sonuçları.....	80

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. MTO reaksiyon mekanizması.....	8
Şekil 4.1. Asit ile destek malzemesinin muamele edilme işlemi.....	22
Şekil 4.2. Mikroenkapsülasyon yöntemi ile silika mikroküre sentezi	24
Şekil 4.3. Mikroenkapsülasyon yöntemi ile alüminyum içerikli silika mikroküre sentezi	26
Şekil 4.4. Metanolden Olefin eldesi için kullanılan sürekli akış sabit yataklı reaksiyon sistemi.....	31
Şekil 5.1. 400°C ve 1 atm’de 0,1 g ticari HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen MTO reaksiyonundaki hafif olefin seçicilikleri ve metanol dönüşümü	36
Şekil 5.2. 1 atm ve 300-550 °C’de 0,1 g HZSM-5 ile gerçekleştirilen MTO reaksiyonundaki hafif olefin seçicilikleri.....	37
Şekil 5.3. 1 atm ve 300-550 °C’de 0,1 g HZSM-5 ile gerçekleştirilen MTO reaksiyonundaki metanol dönüşümleri	38
Şekil 5.4. Saf Mordenit zeolitine ait XRD spektrumu	40
Şekil 5.5. MOR zeolitinin BET izotermi	40
Şekil 5.6. MOR zeolitinin DRIFTS spektrumu	41
Şekil 5.7. MOR zeolitinin zamana bağlı metanol dönüşümü	42
Şekil 5.8. Saf ve asitle muamele edilen Mordenit zeolitine ait XRD spektrumu	43
Şekil 5.9. MOR ve asitle muamele edilen MOR zeolitlerin BET izotermi	44
Şekil 5.10. Sentezlenen katalizörlerin DRIFTS spektrumu	44
Şekil 5.11. MOR ve asitle muamele edilen MOR zeolitlerinin zamana bağlı metanol dönüşümü.....	45
Şekil 5.12. MOR ve asitle muamele edilen MOR zeolitlerinin zamana bağlı toplam hafif olefin seçiciliği	46
Şekil 5.13. Sentezlenen katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	48
Şekil 5.14. Sentezlenen katalizörlerin a) 0,1-0,5 nm aralığında ve b) 0,5-50 nm aralığındaki gözenek boyut dağılımları	49
Şekil 5.15. Saf HZSM-5, H ₃ PO ₄ -HZSM-5, H ₂ SO ₄ -HZSM-5 ve HCl-HZSM-5 zeolitlerinin XRD spektrumu	51

Şekil	Sayfa
Şekil 5.16. Piridin adsorblanan numunelerin IR spektrumları	52
Şekil 5.17. Sentezlenen katalizörlerin ortalama metanol dönüşümleri, etilen, propilen ve toplam hafif olefin seçicilikleri	56
Şekil 5.18. Saf ve H ₃ PO ₄ -HZSM-5'in zamana bağlı toplam hafif olefin seçicilikleri ...	56
Şekil 5.19. Saf ve asitle muamele edilen HZSM-5 katalizörlerin reaksiyon sonrası geniş açı XRD spektrumu	57
Şekil 5.20. Harcanan katalizörlerin TGA profilleri	59
Şekil 5.21. Sentezlenen katalizörlerin XRD spektrumu	61
Şekil 5.22. Sentezlenen katalizörlerin BET izotermi.....	65
Şekil 5.23. Sentezlenen katalizörlerin BJH desorpsiyon gözenek boyut dağılımları	65
Şekil 5.24. Sentezlenen katalizörlerin FTIR spektrumu	67
Şekil 5.25. Sentezlenen katalizörlerin DRIFTS spektrumu	67
Şekil 5.26. Katalizörlerin zamana bağlı toplam hafif olefin seçicilikleri	68
Şekil 5.27. Katalizörlerin zamana bağlı metanol dönüşümleri	69
Şekil 5.28. Si-HZSM-5-MS (0,5 g) katalizörünün reaksiyon sonrası kok oluşum profili.....	72
Şekil 5.29. Si-HZSM-5-MS (0,5 g) katalizörünün zamana bağlı rejenerasyon deney sonucu.....	73
Şekil 5.30. HZSM-5 ve silika kaplı HZSM-5 katkılı mikrokürelerin zamana bağlı metanol dönüşümü	76
Şekil 5.31. HZSM-5 ve silika kaplı HZSM-5 katkılı mikrokürelerin zamana bağlı toplam hafif olefin seçiciliği	76
Şekil 5.32. Saf HZSM-5, silika mikroküre ve HZSM-5 katkılı silika mikrokürelerin DRIFTS spektrumu	77
Şekil 5.33. 0,5 g HZSM-5 içeren silika mikrokürenin (Si-HZSM-5-MS (0,5 g)) toz halde ve hacimce %50 metanol-%50 su beslemesi ile gerçekleştirilen katalitik aktivite testi sonucu elde edilen ürün dağılımı	78

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. 20 000 büyütmede a) HZSM-5'in b) H ₃ PO ₄ -HZSM-5'in c) H ₂ SO ₄ -HZSM-5'in d) HCl-HZSM-5'in SEM görüntüsü	53
Resim 5.2. a) HZSM-5'in b) H ₃ PO ₄ -HZSM-5'in c) H ₂ SO ₄ -HZSM-5'in d) HCl-HZSM-5'in HRTEM görüntüleri.....	54
Resim 5.3. Reaksiyon sonrası a) HZSM-5 b) H ₃ PO ₄ -HZSM-5 c) H ₂ SO ₄ -HZSM-5 d) HCl-HZSM-5 katalizörlerinin 20 000 büyütmedeki SEM görüntüsü	58
Resim 5.4. 50 000 büyütmede a) HZSM-5'in b) SiO ₂ -MS'nin c) Si-HZSM-5-MS (0,2g)'nin d) Si-HZSM-5-MS (0,5g)'nin e) Si-HZSM-5-MS (1g)'nin f) Si-Al-HZSM-5-MS (Si/Al=20, 0,5 g)'nin SEM görüntüleri	61
Resim 5.5. a) SiO ₂ -MS'nin, b) HZSM-5'in, c ve d) Si-HZSM-5-MS (0,5g)'nin TEM görüntüleri	66
Resim 5.6. a) HZSM-5 b) Si-HZSM-5-MS (0,5 g) c) Al-Si-HZSM-5-MS (Si/Al=20, 0,5g HZSM-5) katalizörlere ait reaksiyon sonrası çekilen 50 000 büyütmedeki SEM görüntüleri	71
Resim 5.7. Reaksiyon öncesi a) HZSM-5'in b) Si-HZSM-5-MS (0,5g)'nin c) Si-HZSM-5-MS (0,5g H ₃ PO ₄ -HZSM-5)'nin ve reaksiyon sonrası d) HZSM-5'in e) Si-HZSM-5-MS (0,5g)'nin ve f) Si-HZSM-5-MS (0,5g H ₃ PO ₄ -HZSM-5)'nin görüntüsü	77

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

S	Seçicilik
X	Dönüşüm
β	Beta Faktör
θ	Kırınım açısı (°)

Kısaltmalar

Açıklamalar

BAS	Brønsted asit sitesi
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Jones-Halenda
DME	Dimetil eter
EDS	Enerji Dağılım X-Işını Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
GC	Gaz kromatografi
LAS	Lewis asit sitesi
MTO	Methanol to Olefins (Metanolden Olefin Eldesi)
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TAS	Toplam asit sitesi
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-ışını kırınım difraktometresi

1. GİRİŞ

Olefinler, diğer adıyla alkenler, yapılarında en az bir tane C=C bağı bulunduran doymamış hidrokarbonlardır. Hafif olefinler (C_nH_{2n}) ise olefinlerin 2 ile 4 arası karbon içeren alt grubuna verilen isimdir. Hafif olefinler etilen (C_2H_4), propilen (C_3H_6) ve bütendir (C_4H_8). Bunlardan etilen ve propilen, küresel pazarda petrokimya sektörü için önemli monomerler olup zincirlenme tepkimeleriyle polietilen ve polipropilene dönüşmekte, bu polimerler ise başta plastik sektörü olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Bunun haricinde ise etilen ve propilenden etilen oksit, propilen oksit, akrilonitril ve akrilik asit gibi değerli kimyasallar da üretilmektedir.

Etilen, polimerizasyon, oksidasyon, hidroliz ve alkilasyon gibi birçok reaksiyona girerek polietilen (PE), polietilen tereftalat (PET), polivinil klorür (PVC), polistiren (PS), lifler ve diğer kimyasallar gibi polimerlerin üretiminde kullanılabilir [1]. Genellikle petrol ya da doğal gaz kullanılarak üretilen etilen, ağır hidrokarbonların buharlı/katalitik parçalanması, Fischer-Tropsch reaksiyonu, metanolün olefinlere dönüşüm reaksiyonu (MTO) ve katalitik dehidrojenasyon yöntemleriyle de elde edilebilmektedir. Propilen ise endüstride etileni takip eden ikinci en sık kullanılan kimyasal olup bu monomere arzın 2030 yılına kadar 385 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir [2]. Etilen gibi propilen de reaktif bir kimyasal olup zincirleşme tepkimeleriyle polipropilene dönüşmektedir. Polipropilen plastik şişeler, plastik oyuncaklar, ambalaj ve plastik film yapımı, akrilonitril, akrilik asit ve bazı laboratuvar eşyalarının üretiminde kullanılmaktadır. Propilen üretmek için kullanılan yöntemler ticari veya ticari olmayan olarak sınıflandırılabilir. Buhar parçalanma (steam cracking) ve akışkan katalitik parçalanma gibi termal ve katalitik parçalama teknolojileri, yan ürün olarak propilen üreten ticari yöntemlerdir. Öte yandan, metanol indirgeme ve propan dehidrojenasyon gibi propilen üretimi için ticari olmayan işlemler de bulunmaktadır.

Yukarıda bahsedildiği gibi hafif olefinler başta naftanın parçalanması olmak üzere çeşitli yollardan elde edilmektedir. Ancak bu noktada prosesin sürdürülebilirliği açısından çevre dostu olması önem taşımaktadır. Son yıllarda pilot ölçekten çıkarak ticarileşen ve giderek önem kazanmakta olan bir hafif olefin üretim yöntemi olan Metanolden Olefin eldesi (MTO) reaksiyonu, diğer konvansiyonel olefin üretim metodlarına kıyasla çevre dostu bir yöntem olarak dikkat çekmekte ve atmosferik basınç altında yüksek ürün seçiciliği veren

bir reaksiyon olması sebebiyle hafif olefinlerin üretimi için sıklıkla tercih edilen bir seçenek olmaktadır.

Metanol, bilinen en basit yapıli alkol olup sentez gazının yanısıra geri dönüştürülmüş plastiklerin buharlı reformlanma reaksiyonu sonucunda da üretilebilmektedir. Oldukça ekzotermik karakterli olan MTO reaksiyoununda reaksiyon sıcaklığının ve açığa çıkan ısının kontrolü son derece önemli olan ve ürün dağılımını doğrudan etkileyen bir parametredir. Düşük sıcaklıklarda metanolden DME üretimi çalışmalarında artan sıcaklıkla metanolün DME seçiciliği azalamakta ve metanol olefinlere dönüşmektedir [2]. Metanolden olefin eldesi (MTO) reaksiyonu iki basamakta gerçekleşmektedir; ilk olarak metanolün dehidrasyonuila DME oluşmakta, sonraki basamakta ise DME'nin dehidrasyonu ile hafif olefinler elde edilmektedir. (Eş.1.1 -Eş. 1.2)



diğerleri* alkanlar, kok ve suyu temsil etmektedir [3].

Katalitik olarak gerçekleşen bu reaksiyonlarda sıklıkla moleküler elek olarak bilinen silika alümina fosfat yapısındaki SAPO türü zeolitler tercih edilmektedir [4-7]. Ayarlanabilen ürün dağılımı (P/E oranı) sayesinde önemli avantajı olan MTO reaksiyonunda kullanılan SAPO türü katalizörler, reaksiyon sonrası oluşan koktan hızlıca etkilenerek kısa sürede deaktive olmaktadır, bu da mevcut katalizörlerin iyileştirilmesi ya da yeni katalizörler geliştirilmesi adına önemli ve aşılması gereken bir problemdir. SAPO'nun hızlı deaktivasyon problemi göz önünde bulundurulduğunda literatürde MTO reaksiyonu için sıklıkla tercih edilen mezogözenekli yapıdaki Hydrogen Zeolite Socony Mobil-5 (HZSM-5) zeoliti ön plana çıkmaktadır. Sentetik ve kendine özgü bir kristal yapıya sahip olan HZSM-5 petrokimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir katalizördür. Yüksek termal stabilitesi, güçlü asidik yapısı ve şekil seçici özellikleri ile bilinen HZSM-5 hidrokarbon parçalanması ve izomerizasyon gibi reaksiyonlar için etkin rol üstlenmektedir.

Tez çalışması kapsamında MTO reaksiyonunda kullanılmak üzere kok oluşumuna dirençli, yüksek hafif olefin (C₂₌ ve C₃₌) seçiciliğine sahip, reaksiyon koşullarında kararlı ve uzun

ömürlü yeni nesil mikroküre katalizörlerin geliştirilmesi ve aktivite testlerinin gerçekleştirilmesi hedeflenmektedir. Bu sayede yüksek seçicilikte üretilecek plastiklerin yapıtaşı hafif olefinlerin petrolden bağımsız şekilde çevre dostu yollar ile sentezi gerçekleştirilirken yenilikçi katalizör geliştirme çalışmalarına da katkı sağlanması amaçlanmaktadır.



2. KATALİZÖR

Kimyasal reaksiyonun hızını artıran ve bu süreçte kendisi tükenmeyen maddeler katalizör olarak bilinmektedir. Katalizörler kullanıldıkları reaksiyonların aktivasyon enerjisini düşürerek veya mekanizmasını değiştirerek reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesini sağlarlar. Reaksiyon verimliliğini artırıp istenilen ürünlerin daha hızlı ve seçici şekilde oluşmasını sağlayan katalizörler, homojen ve heterojen olmak üzere iki başlık altında toplanmaktadır [8].

Homojen katalizörler kullanıldıkları reaksiyondaki reaktanlar ile aynı fazda bulunan katalizör türüdür [8]. Genellikle sıvı fazda olan bu katalizörler yüksek seçicilik ve aktivite göstermektedir. En önemli dezavantajı ise reaksiyon sonrasında katalizörün reaktanlardan ayrılmasının zor ve maliyetli olmasıdır.

Heterojen katalizörler ise reaktanlardan farklı bir fazda bulunan katalizörler olup bu tür katalizörler kullanıldıkları reaksiyondan kolaylıkla ayrılabilir. Gaz fazında gerçekleşen Metanolden Olefin Eldesi (MTO) reaksiyonunda asidik karakterli katı katalizörlerin kullanılması heterojen katalizörlerin kullanımına örnek gösterilebilir.

Aktif bileşen, destek malzemesi ve güçlendirici gibi bileşenlerden meydana gelen katalizörler kullanılacakları reaksiyonları hızlandırıp verimliliği artırır. Reaksiyona giren moleküller ile etkileşen kısım olan aktif bileşenin dağılımını ve yüzey alanını artırmak için bir destek malzemesine ihtiyaç vardır. Güçlendiriciler ise katalizörün olmazsa olmaz bileşeni değil, yapıya dahil edildiğinde aktiviteyi, seçiciliği ve dayanıklılığı artıran bileşenlerdir.



3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

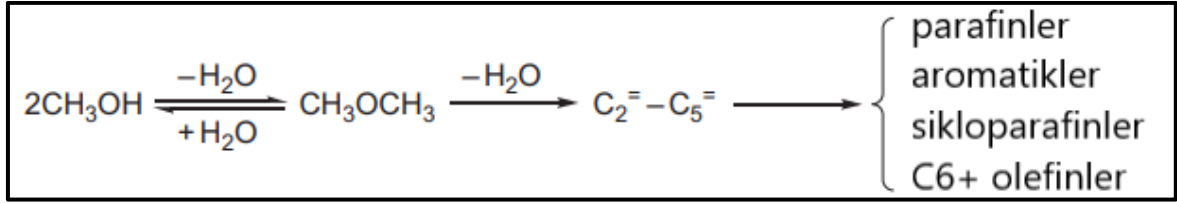
Tez kapsamında literatür araştırması iki ana başlık altında incelenmektedir. İlk bölümde metanolden olefin üretim reaksiyonu ile ilgili çalışmalar, ikinci bölümde ise bu reaksiyonda kullanılan katalizörlerden (HZSM-5, Mordenit (MOR) ve mikroküre ile ilgili) ve MTO reaksiyonunda ürün dağılımına etkisi olan parametrelerden bahsedilmektedir.

3.1. Metanolden Olefin Eldesi (MTO) Reaksiyonu

Metanolün olefinlere dönüşümü (MTO), kömür ve doğalgaz gibi petrol dışı kaynaklardan temel petrokimyasalların üretimine olanak tanıyan önemli reaksiyonlardan biridir. 1970'lerden bu yana, metanolün olefinlere dönüşüm süreçleri geliştirilmiş ve son 30 yıldaki büyük araştırma çabalarıyla MTO sürecinin ticarileştirilmesi 2010'da başarılmıştır [9]. 50 yılı aşkın süredir yapılan yoğun araştırmalara rağmen, MTO, karmaşık reaksiyon ağı içeren birçok basit adımdan oluşması nedeniyle kimya endüstrisi için hala güncelliğini koruyan en ilginç konulardan biridir. MTO reaksiyonu üzerine birçok araştırma yapılmış ve halen yapılmakta olup genellikle bu araştırma konuları arasında en önemlilerinin katalizör sentezi ve süreç araştırma geliştirme gibi konular olduğu görülmüştür.

Yapılan çalışmalar doğrultusunda ZSM-5 ve SAPO-34 gibi şekil seçimli (shape-selective) katalizörlerin kullanımının, metanolün etilen ve propilen gibi hafif olefinlere yüksek seçicilikle verimli bir şekilde dönüşümünü sağladığı bilinmektedir. Reaksiyon, kullanılan katalizörün asidik özelliklerine bağlı olarak doğrudan metanolün olefinlere dönüşümüyle sonuçlanabileceği gibi bir ara ürün oluşumu (örneğin dimetil eter) ve ardından hafif olefinlerin elde edilmesi şeklinde de yürüyebilen bir kinetiğe sahiptir. Genellikle MTO reaksiyonu için zeolit ya da zeotip katalizörler moleküler elek özellikleri ve asiditelerinden dolayı tercih edilmektedir. MTO'daki reaksiyon mekanizması ve ürün dağılımı, zeolit çerçevesindeki asit merkezlerinin konumuyla yakından ilgilidir; bu da asit merkezinin çevresel ortamını ve gözenek kanalının şekil seçiciliğini belirler [10]. Aynı zamanda katalizörün asiditesi, reaksiyonun deaktivasyon mekanizmasını da ilgilendiren kritik bir parametredir.

Petrokimyasal ürünleri petrol yerine hammadde olarak metanol kullanarak üretilebilir kılan MTO reaksiyonu [11] Şekil 3.1'de verilen mekanizma üzerinden yürümektedir:



Şekil 3.1. MTO reaksiyon mekanizması [12]

Metanol yüksek yüzey asitliğine sahip asidik alümina ya da alümina silikat benzeri katalizörler varlığında dehidrasyon reaksiyonu ile dimetil etere (DME) dönüşürken moleküler elek katalizörler varlığında ise dimetil eter hafif olefinlere dönüşmektedir. Olefinler ise kendi aralarında reaksiyona girerek daha yüksek zincirli olefinleri, parafinleri ya da hidrokarbonları oluşturabilmektedir.

Metanolden olefinlerin eldesi reaksiyonları oldukça karmaşık bir mekanizma üzerinden ilerlemekle birlikte gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [13].





Olefin eldesinde ilk olarak metanolden su çekilmesiyle DME oluşmakta, ardından oluşan DME ve metanol hızlıca dengeye ulaşarak oluşabilecek herhangi bir hidrokarbon için kaynak oluşturmaktadır. Metilasyon ajanı olarak bilinen metanol ve DME'nin katalizörlerdeki organik reaksiyon merkezlerine (metilbenzen türevi katyonlar) eklenmesiyle de hafif olefinler oluşmaktadır. Olefinler oluşuktan sonra ortamdaki metilasyon ajanı olan metanol ya da dimetil eterle hızlı otokatalitik reaksiyonlara girerek literatürde hidrokarbon havuzu (hydrocarbon pool) mekanizmasını oluşturmaktadır [14]. Böylelikle ardı ardına metilasyon (-CH₃ grubunun eklenmesi) tepkimeleriyle düşük karbonlu alken gruplarından daha yüksek karbonlu alkenler oluşmaktadır (örneğin zincirleme tepkimesiyle etilenden propilen, propilenden de bütün meydana gelmektedir).

Hidrokarbon havuzu mekanizması birbirine bağlı iki döngüden oluşmaktadır: olefin döngüsü ve aromatik döngü [15,16]. Olefin döngüsü, hafif olefinler (etilen, propilen ve bütün) ile daha kompleks alifatik bileşikler arasındaki metilasyon, oligomerizasyon veya çatlama reaksiyonlarını açıklarken aromatik döngü ise alifatiklerden hidrojen transfer reaksiyonlarıyla hafif parafinlerin (etan, propan, bütün) ve aromatiklerin oluşumunu, ardından aromatiklerin metilasyon reaksiyonlarıyla daha gelişmiş aromatlara dönüşümünü incelemektedir [17].

Metanolün parçalanmasıyla açığa çıkan metan, karbon monoksit ve hidrojen ile olefinlere hidrojen eklenmesiyle oluşan parafinler MTO reaksiyonunda istenmeyen yan ürünlerdir. Son derece ekzotermik olan MTO reaksiyonu sonucunda açığa çıkan ısı ortamdan mümkün olabildiğince uzaklaştırılarak katalizör yatak sıcaklığının sabit tutulması gerekmektedir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde hafif olefinlerin biyokütle gibi çevre dostu kaynaklardan elde edilmesi için hafif-orta asidik karakterli zeolitlerin tercih edildiği görülmektedir [1, 18]. Bu zeolitlerin tercih edilme nedenleri arasında yüksek seçicilik ve katalitik aktivite, termal ve mekanik dayanıklılık ve yeniden kullanılabilirlik gibi özellikler yer almaktadır. Zeolitler, köşe paylaşımı yaparak birbirine bağlı SiO₄ ve AlO₄ tetrahedralardan oluşan tamamen çapraz bağlı açık çerçeve yapılarına sahip kristal alüminosilikatlardır. Özel yapıları, küçük gözenek boyutları ve yüksek iç yüzey alanları

nedeniyle katalitik alanlarda geniş çapta kullanılmışlardır [19]. HZSM-5 ve SAPO-34 gibi zeolit türleri, bu özellikleri gösteren ve hafif olefinlerin biyokütle gibi kaynaklardan eldesinde başarılı sonuçlar veren yaygın olarak kullanılan destek malzemeleridir. HZSM-5, özellikle MTO’da, SAPO-34 ise MTO ve metanolden propilene (Methanol to Propylene, MTP) gibi reaksiyonlarda etkin performans göstermektedir. MTP reaksiyonu ise, şekil seçici (shape-selective) ve asidik katalizör kullanılan bir reaksiyondur. Katalizörün asitliği dönüşüm ve ürünlerin seçiciliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Ancak, MTP’nin hafif olefinlere (etilen ve propilen) karşı olan düşük seçiciliği, temel dezavantajlarından biri olarak kabul edilmiştir [20].

Destek malzemesi, katalitik aktivite ve karbon oluşum direncini yakından etkilediği için önem arz eden bir konudur. MTO reaksiyonunda destek malzemesi olarak genellikle alümina silikat yapıdaki zeolitler kullanılmaktadır. Fakat destek malzemesinin özellikleri, kullanılacağı reaksiyon özelinde istenilen şekilde değiştirilebilmektedir. Örneğin zeolitlerin asiditesinin ayarlanması için Si/Al oranını değiştirmek amacıyla reaksiyon öncesi muamele işlemleri (asit, baz veya buhar ile muamele) yapılmakta; kok oluşumuna direncini artırmak amacıyla yapılarına metal ilave edilmekte, ya da difüzyon limitasyonunu azaltıp ürün seçiciliğini artırmak amacıyla yapılarında mezogözeneklilik oluşturulmaya çalışılmaktadır.

3.2. Metanolden Olefin Eldesi (MTO) Reaksiyonunda Kullanılan Katalizörler

MTO reaksiyonunda kullanılacak katalizör reaktörün tasarımını belirlemede ve prosesin karlılığını şekillendirmede önemli bir etkindir. Düzenli mezogözenekli yapıları, geniş yüzey alanı ve güçlü asitliği olan moleküler elekler, birçok heterojen katalitik süreçte yaygın olarak kullanılan en verimli şekil-seçici katalizörler olarak kanıtlanmıştır [21]. Literatürde MTO reaksiyonu için kullanılan farklı destek malzemeleri incelendiğinde sıklıkla 8 halkalı Chabazite (CHA) yapıdaki ve küçük gözenek açıklığına sahip SAPO-34 veya 10 halkalı MFI yapısındaki ve yaklaşık 0,5 nm gözenek açıklığına sahip HZSM-5 ile ilgili çalışmalar görülmektedir. Han ve arkadaşları [22] 320°C’de 20 h⁻¹ akış hızı (WHSV) koşullarında sabit yataklı reaktör varlığında HZSM-5, GaZSM-5 ve AlZSM-5 katalizörlerin aktivitelerini incelemişlerdir. Bunun sonucunda MTO reaksiyonu için Si/Al ve Si/Ga oranı 75 olan GaZSM-5’ten daha fazla Brønsted asitliğine, Brønsted/Lewis (B/L) asidite oranına, toplam asiditeye ve yüzey alanına sahip olan AlZSM-5’in daha iyi

katalitik aktivite ve daha yüksek hafif olefin seçiciliği (%49,3) verdiği görülmüştür. Si/Al oranı 38 olan HZSM-5 ile 450°C ve 1 atm'de gerçekleştirilen metanolden propilen eldesi (MTP) reaksiyonunda Chen ve arkadaşları Mg metalinin H-ZSM-5'e eklenmesiyle Mg'nin kuvvetli Brønsted asit siteleriyle etkileşime girerek yeni orta şiddette asit siteleri oluşturduğunu ve bunların da propilen verimini artırdığını ayrıca kok oluşumunu azalttığını görmüşlerdir (4Mg-ZSM-5 ile maksimum %10,62 propilen verimi ve Propilen/Etilen oranı 2,3 olarak elde edilmiştir) [23].

Behbahani ve arkadaşları tarafından SAPO-34 katalizörü ile 400-430-460°C'de 1 atm basınç altında sabit yataklı reaktör ile yapılan MTO ve dimetil eterden olefin üretimi (dimethyl ether to olefins, DTO) reaksiyonlarındaki aktivite test sonuçlarında 460°C'de DTO'da %10,7 CH₄ oluşumu ve %78,8 hafif olefin seçiciliği (etilen+propilen+bütülen) gözlenirken aynı koşullarda MTO'da %8,1 CH₄ oluşumu ve %83,6 hafif olefin seçiciliğine ulaşılmıştır [24].

Mirza ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise K⁺ iyonu eklenmesiyle SAPO-34'teki kuvvetli asit sitelerine ek olarak yeni zayıf asit sitelerinin oluşumu gözlenmiş ve en yüksek hafif olefin seçiciliğinin K-SAPO-34 ile elde edildiği görülmüştür (% 82 hafif olefin (etilen+propilen) seçiciliği) [25]. Metanol dönüşümünün %98 olduğu 350°C'de gerçekleştirilen kararlılık testlerinde daha düzenli gözenek boyutu ve kristaliniteye sahip Fe-SAPO-34'ün, SAPO-34'e göre daha yüksek hafif olefin seçiciliği verdiği (sırasıyla %70 ve %60) görülmüştür.

HZSM-5 ve SAPO-34'ün yanısıra mordenit (MOR) türü zeolitlerin de MTO reaksiyonunda SAPO-34 ve HZSM-5 kadar sık olmasa da kullanılmaktadır. Mordenit, 12 halkalı bir kanal yapısına sahiptir. SAPO-34'ün 8 halkalı yapısı, onun daha düşük olefinlere (C₂=-C₄=) karşı daha yüksek seçicilik sergilemesine neden olurken, 12 halkalı kanallar nedeniyle C₄=-C₅= olefinlerinin seçicilikleri MOR ile daha fazla olmaktadır [26]. Buna karşın gözenek yapısı metanol ve su gibi küçük moleküllerin zeolit içinde hareket etmesini sağlayarak oluşabilecek yan ürünlere karşı seçici bir davranış göstermektedir. HZSM-5'e kıyasla daha geniş gözenek boyutuna sahip olan MOR zeolitinin Si/Al oranının düşük olması, orta şiddette asidik ortamda ilerleyen MTO reaksiyonu için istenen bir durum değildir. Bu sebeple MTO reaksiyonunda kullanılmadan önce katalizörün

asiditesinin ayarlanması ya da istenilen diğer özelliklerin kazandırılması için (örn. gözenek boyutunun genişletilmesi vb) birtakım modifikasyonlar yapılması gerekmektedir.

He ve arkadaşları MOR zeolitini piridin ile modifiye ederek katalizörün sahip olduğu olefin seçiciliğini ve katalitik ömrü artırmışlardır [26]. Piridin adsorplanarak modifiye edilen MOR zeolitleri ile 300°C ve WHSV: 2h⁻¹ koşullarında yapılan aktivite testi sonucunda MOR zeolitinin yapısındaki 12 halkalı kanalların olefinden çok alkan oluşumunda etkin olduğu, 8 halkalı yan ceplerin ise olefin oluşumunda aktif görev aldığı anlaşılmıştır. Çalışma sonucunda 12 halkalı kanallardaki asit sitelerinin MTO reaksiyonuna katkıda bulunmadığı ve oluşan kokun katalizörün dönüşümünü azaltıcı yönde etki gösterdiği görülmüştür.

Park ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise farklı asit yoğunluklarına sahip (Si/Al oranları 103, 55, 12 ve 5 olan) MOR zeolitleri MTO reaksiyonunda kullanılmıştır [27]. Asit sitelerindeki yüksek yoğunluğun hem gözeneklerin kapanmasına neden olduğu hem de aktif ara ürün olan alkilbenzenlerin kaybına sebep olarak deaktivasyon sürecini hızlandırdığı görülmüştür. 350°C’de 0,7 h⁻¹ WHSV’de 100 dakika boyunca gerçekleştirilen aktivite testlerinde en iyi performansı % 92,4 metanol dönüşümü ve % 68,5 toplam hafif olefin seçiciliği ile orta şiddette asidik olan MOR(12) zeolitinin verdiği görülmüştür.

Literatür araştırması sonucunda destek malzemesinin katalizörün aktivitesinde önemli rol oynadığı görülmüştür. MTO reaksiyonunda kullanılacak destek malzemesinin reaksiyon koşullarında kararlı olması, yan ürün ve kok oluşumunu minimum düzeyde tutabilmesi gerekmektedir. Literatür araştırmaları mezogözenekli ve yüksek asitliğe sahip destek malzemelerinin yüksek kok oluşumuna ve kısa katalitik ömre neden olduğunu göstermektedir. Bu sebeple tez kapsamında yürütülen çalışmada MTO reaksiyonunda mezogözenekli ya da mezogözenek ağırlıklı destek malzemelerinin kullanılmasının avantajlı olacağı görülmüştür.

MTO reaksiyonu üzerinde etkili olan parametreler arasında metanol/su oranı, reaksiyon sıcaklığı, katalizör özellikleri ve reaksiyon basıncı yer almaktadır. Metanol/su oranı reaksiyonun ürün dağılımını ve katalizör performansını etkileyen önemli bir parametredir. Wispelaere ve arkadaşlarının yürüttüğü SAPO-34’ün destek malzemesi olarak kullanıldığı

bir çalışmada suyun Brønsted asit sitelerine doğrudan erişim için metanol ve propilen ile rekabet ederek hidrokarbon havuz oluşumu için önemli olan bu moleküllerin etkin bir şekilde aktive edilmesini engellediği sonucuna ulaşılmıştır [28].

Zapater ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada ise SAPO-34 kullanılarak 400-550°C aralıklarında 50'şer derecelik aralıklarla ve su ya da inert gaz ile seyreltilmiş (hacimce %50, 66,6 ve 90) metanol kullanılarak akışkan yataklı reaktörde MTO reaksiyonu gerçekleştirilmiştir [29]. Yapılan katalitik aktivite testleri en yüksek hafif olefin verimine, aynı zamanda en düşük kok ve yan ürün oluşumuna 500°C'de ulaşıldığını ve beslemede hacimce %50 su ile seyreltilmiş metanol kullanıldığında katalitik deaktivasyon süresinin uzadığını göstermiştir. 500°C'nin üzerindeki sıcaklıkların zeolitlerin asit siteleri üzerinde kok oluşumuna neden olarak katalizörü deaktive ettiği, 400°C gibi düşük sıcaklıklarda ise C₅ hidrokarbonlarının gözenekleri tıkayarak katalizörü etkisiz hale getirdiği sonucuna varılmıştır. Sıcaklığın reaksiyon üzerindeki etkisinin inert ya da suyla seyreltmeden daha etkili bir parametre olduğu ortaya konmuştur.

Hajimirzaee ve arkadaşları ise HZSM-5 varlığında metanolden propilen eldesi reaksiyonunda reaksiyon koşullarının (sıcaklık, basınç, besleme bileşimi), katalizör modifikasyonunun ve destek malzeme katkısının ürün dağılımı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır [30]. γ -Al₂O₃'ün HZSM-5'e %25 oranında ilave edildiğinde propilen ve hafif olefin seçiciliğinin maksimuma ulaştığı görülmüştür. Cs, Ca, Fe ve P ile modifiye edilen HZSM-5'ler içerisinde Cs ile modifiye edilen HZSM-5'in asit sitelerin dağılımını değiştirerek en yüksek hafif olefin ve propilen seçiciliği verdiği belirlenmiştir. Çalışma sonucunda 400°C kadar yüksek bir sıcaklığın olefin elde edebilmek için gerekli olduğu, daha yüksek sıcaklıkların alkan seçiciliğini artırdığı; reaksiyon basıncının 1 bar'dan daha yüksek değerlerde olduğunda (2, 10 ve 20 bar) reaksiyonun ağır hidrokarbonlara kaydığı ve beslemedeki artan su miktarının olefin seçiciliğini artırdığı belirlenmiştir.

MTO reaksiyonunda kullanılan bazı katalizörler ile ilgili literatür tablosu Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1. MTO reaksiyonunda kullanılan katalizörler ile ilgili literatürden çalışmalar

Referans	Reaksiyon koşulları	Katalizör	Metanol Dönüşümü (%)	Toplam Hafif Olefin Seçiciliği (C ₂ -C ₃) (%)
[31]	400°C, 1 atm	ERI-zeoliti	97-100	55-64
		SAPO-34	97-100	76
[32]	475°C, 1 atm	SAPO-34	98	77
[33]	460°C, 1 atm	NaOH-TPAOH ile muamele edilen HZSM-5	99,8	56,7
[34]	470°C, 1 atm	MOx/HZSM-5 (%2 PbO/HZSM-5)	98,67	46,05 Propilen seçiciliği
[35]	500°C, 1 atm	ZSM-5/130	100	56
		ZSM-11/110	100	57
		ZSM-22/50	100	53
[36]	500°C, 1 atm	P ile modifiye edilen HZSM-5	99,9	48,3
[37]	400°C, 1 atm	Tartaririk asit ve amonyum ile modifiye edilen HZSM-5	100	25
		Hexafloro silikat ile modifiye edilen HZSM-5	100	35
[38]	450°C, 1 atm	Nitric acid/Oxalic asitle muamele edilen SAPO-34	100	83,2

Yukarıda verilen bilgiler doğrultusunda MTO reaksiyonunda beslemenin seyreltilmesinin, reaksiyon sıcaklığının 500°C'nin üzerinde olmamasının ve farklı modifikasyon tekniklerinin (metal ilavesi, farklı destek malzemesi katkısı) hafif olefin seçiciliğini artırıcı yönde katkı yaptığı görülmektedir.

Literatürdeki MTO reaksiyonunda kullanılan zeolitlerin asiditelerinin ayarlanmasıyla ilgili çalışmalar incelendiğinde dealüminasyon ve desilikasyon gibi işlemler ile zeolit yapılarından uzaklaştırılan Al ya da Si atomunun yarattığı yeni asiditenin ürün dağılımını ve seçiciliğini değiştirdiği görülmektedir. Örneğin HZSM-5'in MTO reaksiyonunda aktivitesinin test edildiği Rostamizadeh ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada yüksek

silika içerikli HZSM-5 katalizörü 5 saat boyunca üzerinden buhar geçirilerek dealüminasyon işlemine tabi tutulmuş ve ardından katalitik aktivitesi test edilmiştir [39]. Sabit yataklı reaksiyon sisteminde 480°C’de 0,9 h⁻¹ WHSV’de gerçekleştirilen deneylerde % 100 metanol dönüşümü ve % 42,9 toplam hafif olefin seçiciliği elde edilmiştir. Dealüminasyon işleminin yapıdaki alüminyum atomunu uzaklaştırarak asiditeyi azaltıp katalizördeki asiditeyi ayarlayarak mezogözenek hacmini artırdığı ve yeni mezogözenekler oluşturarak katalitik ömrü iki katına çıkardığı sonucuna ulaşılmıştır.

Zheng ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise SAPO-34 katalizörünün farklı konsantrasyondaki sitrik asit çözeltileriyle muamele edildikten sonra uğradığı desilikasyonun ürün dağılımındaki etkileri araştırılmıştır [40]. Yapılan farklı konsantrasyondaki sitrik asit muamelelerinin SAPO’nun gözenek yapısı ve seçiciliği üzerinde önemli değişimlere sebep olduğu ortaya konmuştur. Desilikasyonun yapıda ikincil gözeneklerin oluşumuna ve asit sitelerinin şiddeti ve miktarında artışa sebep olduğu belirlenmiştir. Asit ile muamele edilen SAPO-34’lerin saf SAPO-34’e kıyasla daha yüksek katalitik ömre sahip olduğu ve hafif olefin seçiciliklerinin arttığı 400°C’de WHSV: 1 h⁻¹’de yapılan aktivite testlerinde görülmüştür.

Behbahani ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada ise HZSM-5’teki şekil-seçiciliğe sebep olan fakat aynı zamanda katalizörün hızlı deaktivasyonundan sorumlu mezogözenekleri genişletmek ve aktif sitelere erişimi kolaylaştırıp difüzyon limitasyonunu azaltmak amacıyla HZSM-5 bir alkali çözelti ile muamele edilmiş ve ardından Sr metali yapıya ıslak emdirme ile ilave edilmiştir [41]. Yapıya Sr ilavesinin propilen seçiciliğini (%14,68’den %16,28’e) ve metanol dönüşümünü artırdığı (%92,9’dan %95,89’a) görülmüştür.

Literatürdeki metal yüklemesiyle katalizör modifikasyonu üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde MTO reaksiyonu için çeşitli metallerin ürün dağılımı ve kok oluşumu üzerinde etkili oldukları görülmüştür. Kedia ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada [42] katalitik siteleri aktif hale getirmek için borik asitle muamele edilen HZSM-5’e alkali ve geçiş metallerinden sırasıyla kalsiyum-magnezyum ve demir-bakır yüklemeleri yapılarak katalitik aktiviteleri MTO reaksiyonunda test edilmiştir. Çalışmada metal türlerinin etkisinin yanı sıra metal oksitlerin HZSM-5 ile fiziksel karışım halinde kullanılmasının da ürün dağılımındaki etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. 500°C’de sabit yataklı

reaktörde gerçekleştirilen aktivite test çalışmaları sonucunda fiziksel karışım katalizörlerinin doğrudan yapıya metal yüklenmesiyle sentezlenen katalizörlerden daha düşük olefin seçiciliği verdiği görülmüştür. Ek olarak en yüksek olefin seçiciliğinin CuO tuzuyla fiziksel karıştırılan borik asitle muamele edilmiş HZSM-5 ile elde edildiği, en düşük hafif olefin seçiciliğinin ise MgO içeren katalizör ile elde edildiği görülmüştür.

Bakare ve ark. tarafından yürütülen bir çalışmada ise Ca, Mg, ve Ba gibi alkali metaller içeren HZSM-5 (Si/Al=14) katalizörlerinin aktiviteleri MTO reaksiyonunda test edilmiştir [43]. 8 saat süren reaksiyon sonucunda %46 ile en yüksek propilen seçiciliği veren katalizörün Mg ilave edilen HZSM-5 olduğu, bunun sebebinin ise Mg ilavesiyle yapıdaki Brønsted asitlerinin zayıflamasından kaynaklı olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmaya göre MgO'nun homojen dağılımının HZSM-5'teki ekstra alüminyum oksit çerçevelerini (zeolit dış yüzeyinde veya çerçevesinde bulunan alüminyum oksitler) (extraframework aluminum oxide) nötrleyerek asiditeyi düşürdüğü; bu durumun ise metanol dönüşümü, olefin seçiciliği ve kok oluşumuna karşı direnç üzerinde olumlu etki yarattığı görülmüştür.

3.2.1. Mikroküre katalizörler

Mikrokürelerin ya da çekirdek-kabuk yapısındaki katalizörlerin MTO reaksiyonunda kullanımıyla ilgili çalışmalar son yıllarda araştırmaların sıklaştığı bir alan olarak karşımıza çıkmaktadır. Mikroküreler çekirdek-kabuk yapısına sahip malzemelerdir. Sahip oldukları yüksek yüzey alanı, düzenli gözenek boyutları ve yüksek gözenek hacmi değerleri sebebiyle katalizör olarak kullanıma uygun karakteristiktir. Mezogözenekli mikrokürelerin başlıca uygulama alanları arasında katalizör sentezi, kontrollü ilaç salınımı, su arıtım işlemleri yer almaktadır [44].

Mikroküreler katalizör olarak kullanıldıklarında aktif maddeyi taşıyıcı görev görmektedir [45]. Katalizörün etkin maddesinin enkapsülasyon ile yapı içinde tutulması, sentez koşullarının ayarlanmasıyla istenilen gözenek çapının elde edilerek katalitik deaktivasyonun geciktirilebilmesi gibi özellikler mikrokürelerin katalizör olarak tercih edilmesindeki başlıca nedenlerdir. Aktif maddenin mikroküre içinde nerede yer alacağı (çekirdek ya da kabuk), sentez yöntemine göre farklılık göstermektedir. Mezogözenekli silika küreler birbiri içinde karışmayan su/yağ veya yağ/su emülsiyon damlacıklarından

oluşmaktadır. Bu damlacıklar silikayı oluşturan hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları için mikroreaktör görevi görmektedir. Mezogözenekli silika mikrokürelerin oluşumunda silika kaynağı su fazında yer alırken aktif faz ise su ve yağdaki çözünürlüğüne bağlı olarak herhangi bir fazda yer alabilmektedir [45].

Literatür çalışmalarında MTO reaksiyonu için geliştirilen çekirdek-kabuk yapısındaki katalizörler oldukça azdır. Wang ve arkadaşları tarafından SAPO-34 ve HZSM-5 katalizörleri kullanılarak çekirdek-kabuk yapısında küresel katalizörlerin sentezi ve MTO reaksiyonunda aktivite testleri gerçekleştirilmiştir [46]. Çekirdekte SAPO-34, kabuk kısmında ise HZSM-5 bulunan modifiye katalizör ile (SAPO-34@ZSM-5) SAPO-34, HZSM-5 ve SAPO-HZSM-5 fiziksel karışımın aktivite test sonuçları karşılaştırıldığında elde edilen mikroküre yapısının saf SAPO-34'e göre katalitik ömrü 3 katına kadar, SAPO-HZSM-5 fiziksel karışımına göre ise katalitik ömrü 2,6 kat uzattığı görülmüştür. Bu durumun ise kabuktaki HZSM-5 ile çekirdekteki SAPO-34'ün farklı asiditelerinin ve çerçeve yapılarının birbirleriyle sinerjistik bir etki oluşturmamasından kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Lu ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada ise çekirdek-kabuk yapısındaki HZSM-5@SBA-15 kompozit malzemesinin metanolün aromatlara dönüşüm reaksiyonundaki performansı incelenmiş ve reaksiyon sonuçları HZSM-5@SiO₂ ile karşılaştırılarak incelenmiştir [47]. Buna göre her iki katalizörde de yer alan silika içerikli malzemenin kabuk kısmında katalizörün asit sitelerini azaltarak asiditesini düzenlediği ve kok oluşumunu azalttığı görülmüştür. Amorf silika kaplı HZSM-5@SiO₂'ye kıyasla SBA-15 ile kaplı HZSM-5@SBA-15 katalizörde kok oluşturuca ajanların ve reaksiyon sonrası çıkan ürünlerin daha kolay difüzlendiği, böylelikle istenilen ürün olan Benzen-Toluen-Xylene (BTX)'in seçiciliğinin ve katalizörün katalitik ömrünün SBA-15 kabuklu katalizörde daha yüksek olduğu kaydedilmiştir.

Meriç ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir çalışmada ise [48] metanın kuru reformlanma reaksiyonunda kullanılmak üzere Ni ve Si içerikli mikroküre katalizörleri sentezlenmiş, katalizörde biriken kokun yapıdaki Si varlığı ile SiC'e dönüşmesi sebebiyle mikroküre yapısının koku azaltıcı etki yarattığı gözlenmiştir.

Doktora çalışması kapsamında boş silika mikroküre, alümina katkılı silika mikroküre ve farklı miktarlarda HZSM-5'in enkapsüle edildiği silika mikroküreler sentezlenmiştir. Burada mikroküre sentezindeki amaç literatürde MTO'da sıkça kullanılan fakat kok oluşumuna bağlı hızlı deaktivasyon problemi olan SAPO-34'e alternatif bir katalizör geliştirebilmek ve bu katalizörün kok oluşumuna dirençli hale getirilerek katalitik ömrünün uzatılması ve aktivitesinin iyileştirilmesidir. Bu amaçla katalizörün çekirdek kısmında HZSM-5'in olması, kabuk kısmında ise silika mikrokürenin HZSM-5'i çevrelemesi ile kok oluşumuna dirençli katalizör geliştirilmesi hedeflenmektedir.

3.3. MTO Reaksiyonda Kullanılacak Katalizörde Sahip Olması İstenen Özellikler

Genellikle MTO sürecinde kullanılan katalizörler, zeolitler ve zeotip moleküler elekler de dahil olmak üzere mezogözenekli katı asitlerdir [26]. Mezogözenekli katı asit üzerinde yürüyen olefinlerin oluşum reaksiyonlarının doğası üzerinde asit gücü, asit sitelerinin yoğunluğu, katalizör topolojisi, kristalit boyutu, sıcaklık gibi parametrelerin etkisi vardır. Sentezlenecek katalizörün kullanılacağı reaksiyona göre sahip olması gereken asit türü ve şiddeti önemli parametrelerdir. MTO reaksiyonu asitle katalizlenen bir reaksiyon olduğundan zeolit asitliği, asit tipi (Brønsted veya Lewis asidi), yoğunluğu ve dağılımı katalizörün performansı üzerinde önemli etkiye sahip olan parametrelerdir [39]. Asidik zeolit katalizörler üzerinde gerçekleşen MTO reaksiyonunun ürün dağılımı, asit sitelerinin miktarı, türü (Brønsted veya Lewis), gücü (reaksiyonun aktivasyon enerjisini etkileyebilir) ve asit sitelerinin zeolit yapısı içindeki dağılımı (reaktan moleküllerin erişilebilirliğini etkileyebilir) ile değişmektedir. Asiditenin yanısıra katalizörün sahip olduğu topoloji ürün dağılımını yakından ilgilendiren bir diğer parametredir. Zeolitlerin sahip olduğu halkalı yapılar ve gözenek açıklıkları MTO reaksiyonu sonucunda oluşacak yan ürünleri (C_{5+} hidrokarbonlar, parafinler, aromatikler) geçirmeyecek fakat etilen ve propilen gibi daha küçük moleküllerin difüzyonuna izin verecek büyüklükte olmalıdır [49]. Zeolitlerin sahip olduğu topolojik yapı reaksiyon mekanizmasını ve ürün seçiciliğini etkileyen önemli bir parametredir [50]. Ayrıca gözenek açıklığı (küçük, orta, büyük örneğin 8 halka, 10 halkalı ya da 12 halkalı yapılar) ve boşluk büyüklüğü/şekli katalitik aktiviteyi, ürün dağılımını ve katalitik ömrü etkileyen önemli parametrelerdir. Bu parametreleri optimize etmek, MTO işleminde istenilen olefin ürünlerinin yüksek seçicilik ve verimlilikle elde edilmesi için önemlidir.

Sonuç olarak bir ticari MTO katalizörünün başarılı bir şekilde geliştirilmesi, birçok bilimsel ve mühendislik zorluğu içermektedir. Bunlar : olefin seçiciliğinin yanı sıra uzun vadeli katalizör stabilitesi, minimum yan ürünler gibi istenen özelliklere sahip katalizör tasarımı, katalizörün maliyet açısından rekabetçi olması, ve çevresel gereksinimler açısından düşük atık emisyonlara sebep olması gibi faktörlerdir.

Tez çalışması kapsamında MOR zeoliti ve HZSM-5 destek malzemesi asitle muamele edilerek dealüminasyonun ürün dağılımına etkileri incelenmiştir. Ayrıca MOR yapısına ağırlıkça %5 Ce ve %5 W metalleri ilave edilerek metallerin katalizör aktivitesi ve olefin seçiciliğine etkileri araştırılmıştır. MOR zeolitinin yanısıra siliko tungstik asit (STA), alümina içerikli TOYO ve γ -Al₂O₃ destek malzemeleri MTO reaksiyonunda aktivite testine tabi tutulmuştur. Çalışmanın bir başka aşamasında ise HZSM-5 malzemesi silika ile enkapsüle edilerek enkapsülasyon işleminin katalizör seçiciliği üzerindeki etkileri incelenmiştir.



4. DENEYSEL METOD

Tez çalışması kapsamında metanolden hafif olefin elde etmek için MOR ve HZSM-5 destekli asit ile muamele edilmiş katalizörler, ticari HZSM-5 ve/veya Mikroküre içerikli katalizörler sentezlenerek bu katalizörlerin katalitik aktivite test çalışmaları yürütülmüştür. Çalışma kapsamında boş silika mikroküre, farklı miktarlarda HZSM-5 içeren (0,2; 0,5 ve 1g) silika mikroküreler, alümina ve HZSM-5 katkılı silika mikroküre, HZSM-5 ve silika mikrokürenin fiziksel karışımı, ticari silika ile HZSM-5'in fiziksel karışımı; yanısıra 5M'lık farklı asit çözeltileriyle (H_3PO_4 , H_2SO_4 ve HCl) muamele edilen HZSM-5 ile 3 ve 6 M'lık H_3PO_4 ile muamele edilen MOR gibi çeşitli katalizörlerin sentezi ve aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bunlara ek olarak ticari destek malzemesi olarak kullanılan STA, $\gamma-Al_2O_3$ ve TOYO'nun katalitik aktivite testleri deneysel sistemde gerçekleştirilmiştir. Deneysel metodun ayrıntıları alt başlıklar halinde ilerleyen kısımlarda verilmektedir. Katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRD, N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon, SEM/EDX, DRIFTS, TEM, ICP-MS, reaksiyon sonrası TGA/DTA gibi karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir.

4.1. Asitle Muamele İşlemi

Sentezlenen ya da ticari olarak kullanılacak destek malzemesinin asiditesinin ayarlanması için farklı asitlerle muamele işlemleri gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında HZSM-5 ve MOR zeolitleri farklı asitler ile aşağıdaki adımlar takip edilerek muamele edilmiştir:

Kullanılan kimyasallar;

- Destek Malzeme: HZSM-5 (Zeolyst, CBV 2314, Si/Al:11,5) veya H-MOR
- Asit Kaynağı: Sülfürik Asit (H_2SO_4 , %98, Merck), Fosforik Asit (H_3PO_4 , %85, Merck) ve Hidroklorik Asit (HCl , %37, Merck)
- Çözücü: Deiyonize su

Sentez adımları;

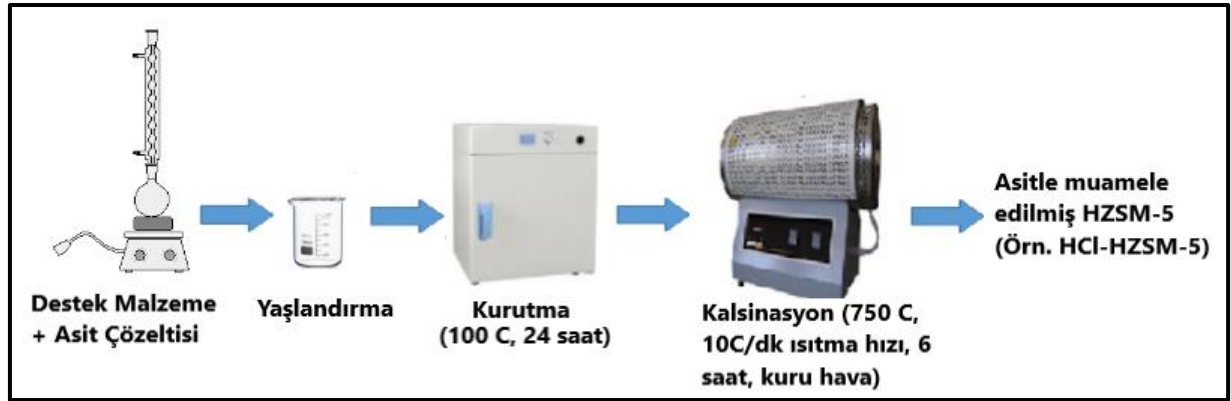
- Yeterli miktarda HZSM-5, 1 gram destek malzeme başına 5M* 25 mL asit çözeltisine eklendikten sonra geri akış kondensatörüne bağlı üç boyunlu jojenin içerisinde yağ

banyosu ile 70 °C'ye ısıtılır ve bu sıcaklıkta 24 saat boyunca 300 rpm'de ağzı kapalı biçimde karışmaya bırakılır.

- 24 saatin sonunda bir behere alınan asit-destek malzeme karışımı 3,5 saat boyunca ağzı kapalı şekilde oda koşullarında bekletilerek yaşılandırılır.
- Yaşılandırma sonrası katı-sıvı olarak net bir şekilde ayırma hazır hale gelen çözelti 3 kez 250 mL deiyonize su ile 30 dakikalık yıkamaya tabi tutulur.
- Yıkamadan sonra, katalizör 100 °C'de 24 saat boyunca kurutulur.
- Ardından katalizör öğütülerek toz haline getirilir ve oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar 10 °C/dakika'lık bir ısıtma hızı ile ısıtılarak 6 saat boyunca kuru hava akışı altında kalsine edilir. Elde edilen katalizörler, işlem gördükleri asitlere göre adlandırılır (H_2SO_4 -HZSM-5, H_3PO_4 -HZSM-5 ve HCl-HZSM-5).

* : 5M asit çözeltileri yalnızca HZSM-5'in muamelesi için kullanılırken H-MOR zeolitinin asitle muamelesi için 3 ve 6M'lık H_3PO_4 çözeltileri hazırlanmış ve aynı sentez reçetesi takip edilmiştir.

Asitle destek malzemesinin muamelesi Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1. Asit ile destek malzemesinin muamele edilme işlemi

4.2. Silika Mikroküre Sentezi

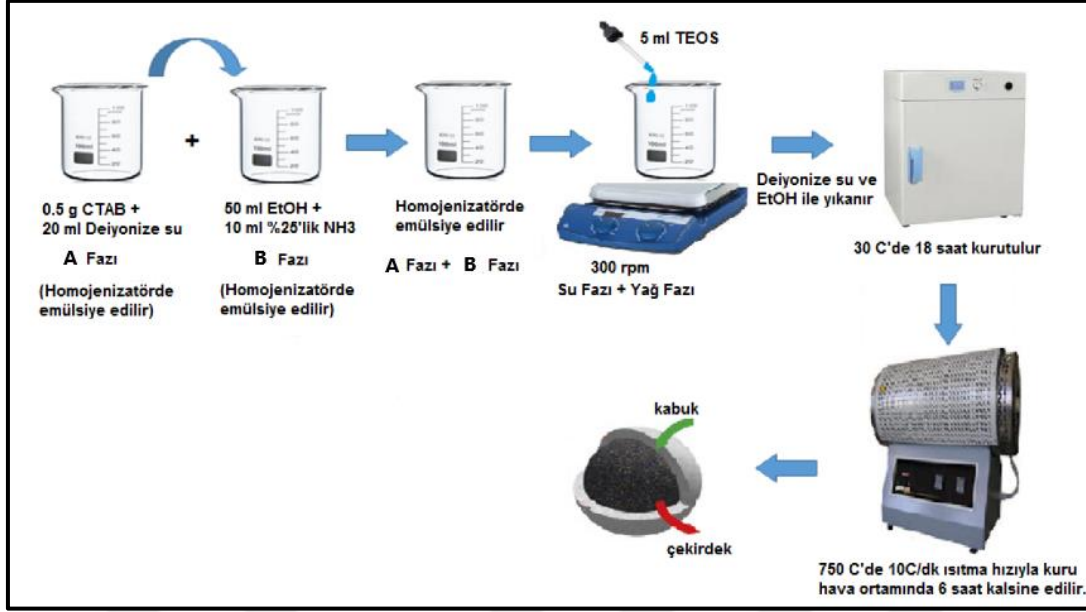
Silika mikroküreler, Değirmenci ve arkadaşları tarafından hazırlanan mikroenkapsülasyon yöntemini baz alan reçete ile hazırlanmıştır [51]. Aşağıda adımları anlatılan sentez prosedürünün şematiği Şekil 4.2'de verilmektedir.

Kullanılan kimyasallar;

- Etanol (C_2H_5OH , %100, Merck)
- Amonyak (NH_3 , %25, Merck)
- Yüzey Aktif Madde: Setiltrimetilamonyumbromür ($C_{19}H_{42}BrN$, CTAB, %98, Merck)
- Silika Kaynağı: Tetraetil ortosilikat ($SiC_8H_{20}O_4$, TEOS, %98, Merck)
- Çözücü: Deiyonize su

Sentez adımları;

- A fazı için 0,5 gr CTAB, 20 mL deiyonize su ile 5000 rpm'de homojenizatör ile 15 dakika boyunca emülsiye edilir. 50 mL Etanol, 10 mL %25'lik NH_3 ile 5000 rpm'de 5 dakika boyunca homojenizatör ile emülsiye edilir.
- B fazı için 50 mL Etanol, 10 mL %25'lik NH_3 ile 5000 rpm'de 5 dakika boyunca homojenizatör ile emülsiye edilir.
- A fazı B fazına eklenerek 5 dakika boyunca 5000 rpm'de homojenizatör ile emülsiye edilir.
- Elde edilen çözelti manyetik karıştırıcıya alınarak üzerine 5 mL TEOS damla damla ilave edilir ve çözeltinin ağzı kapatılarak 300 rpm'de oda sıcaklığında 6 saat boyunca karışmaya bırakılır.
- 6 saat sonunda katı oluşumu gözlenen çözelti 18 saat boyunca oda koşullarında ağzı kapalı olarak dinlenmeye bırakılır.
- Çözelti 18 saat sonunda filtrelendir, 3 kez 400'er mL'lik deiyonize su ile 300 rpm'de 40'er dakika boyunca karıştırılarak, 1 kez ise 250 mL'lik %70'lik yıkama etanolü ile 300 rpm'de 40 dakika boyunca yıkanır.
- 30°C'lik etüvde 18 saat boyunca kurutulur ve toz haline getirildikten sonra kuru hava ile 5 bar'da 60 ml/dakika akış hızında 10°C/dakika ısıtma hızı ile 750°C'ye ısıtılıp bu sıcaklıkta 6 saat bekletilir.
- Elde edilen katalizör SiO_2 -MS şeklinde isimlendirilir.



Şekil 4.2. Mikroenkapsülasyon yöntemi ile silika mikroküre sentezi

4.3. HZSM-5 ve/veya Alüminyum İçerikli Silika Mikroküre Sentezi

HZSM-5 içeren Silika Mikroküre ile Alüminyum ve Silika içeren HZSM-5 katkılı mikrokürelerin sentezi Bölüm 4.2'deki reçete esas alınarak aşağıdaki değişiklikler ile uygulanır.

4.3.1. Alüminyum içerikli silika mikroküre sentezi

Yapısında Alüminyum içeren silika mikroküre sentezinde Si/Al molar oranını istenilen şekilde ayarlayabilmek için gerekli Al tuzu miktarı hesaplanır. Ayrıca Alüminyum tuzunun yapıda çözünmesi için yukarıda verilen Silika Mikroküre reçetesinden farklı olarak ısıtma işlemi uygulanır.

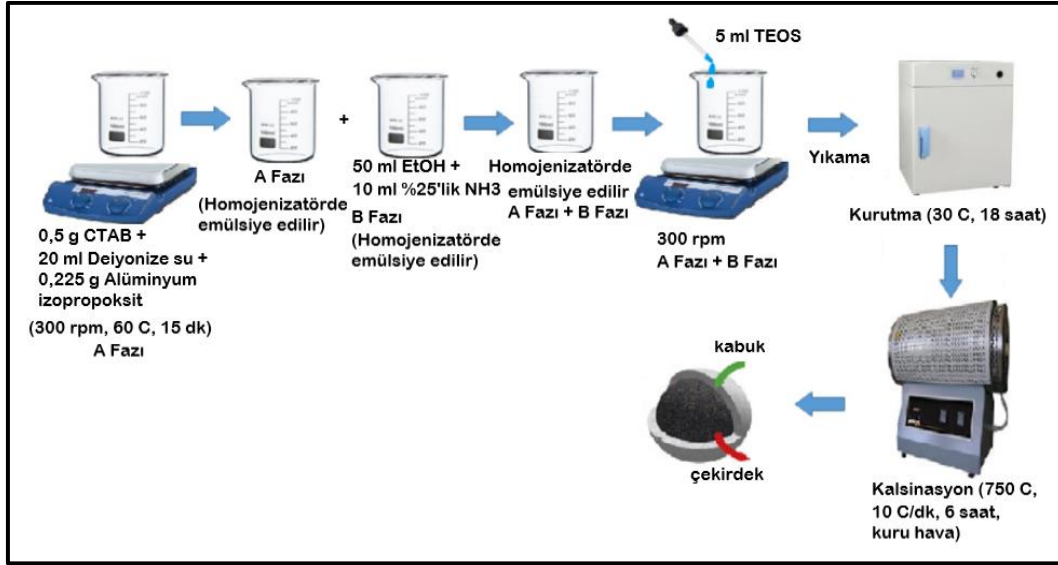
Kullanılan kimyasallar;

- Etanol (C₂H₅OH, %100, Merck)
- Amonyak (NH₃, %25, Merck)
- Yüzey Aktif Madde : Setiltrimetilamonyumbromür (C₁₉H₄₂BrN, CTAB, %98, Merck)
- Silika Kaynağı: Tetraetil ortosilikat (SiC₈H₂₀O₄, TEOS, %98, Merck)
- Alüminyum Kaynağı: Alüminyum triizopropilat (Al[OCH(CH₃)₂]₃, %98, Merck)
- Çözücü: Deiyonize su

Sentez adımları;

Alüminyum katkılı silika mikroküre sentezi için prosedür aşağıdaki gibi olup Şekil 4.3'te gösterilmektedir.

- A fazı için 0,5 gr CTAB, 20 mL deiyonize su ve 0,2225 gr $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ ile (Si/Al:20 için) manyetik karıştırıcıya alınarak ve ağzı kapatılarak 300 rpm'de 60°C'ye ısıtılır ve bu sıcaklıkta 15 dakika (rengi berrak oluncaya kadar) bekletilir.
- B fazı için 50 mL Etanol, 10 mL %25'lik NH_3 ile 5000 rpm'de 5 dakika boyunca homojenizatör ile emülsiye edilir.
- Manyetik karıştırıcıdan alınan A fazı 5000 rpm'de homojenizatör ile 15 dakika boyunca emülsiye edilir.
- A fazı B fazına eklenerek 5 dakika boyunca 5000 rpm'de homojenizatör ile emülsiye edilir.
- Elde edilen çözelti manyetik karıştırıcıya alınarak üzerine 5 mL TEOS damla damla ilave edilir ve çözeltinin ağzı kapatılarak 300 rpm'de oda sıcaklığında 6 saat boyunca karışmaya bırakılır.
- 6 saat sonunda çökelek oluşumu gözlenen çözelti 18 saat boyunca oda koşullarında ağzı kapalı olarak dinlenmeye bırakılır.
- Çözelti 18 saat sonunda filtelenir, 3 kez 400'er mL'lik deiyonize su ile 300 rpm'de 40'er dk boyunca karıştırılarak, 1 kez ise 250 mL'lik %70'lik yıkama etanolü ile 300 rpm'de 40 dk boyunca yıkanır.
- 30°C'lik etüvde 18 saat boyunca kurutulur ve toz haline getirildikten sonra kuru hava ile 5 bar'da 60 ml/dakika akış hızında 10°C/dakika ısıtma hızı ile 750°C'ye ısıtılıp bu sıcaklıkta 6 saat bekletilir.
- Elde edilen katalizör Al-Si-MS şeklinde isimlendirilir.



Şekil 4.3. Mikroenkapsülasyon yöntemi ile alüminyum içerikli silika mikroküre sentezi

4.3.2. HZSM-5 katkılı silika mikroküre sentezi

HZSM-5 silika ile enkapsüle edilerek kaplanırken Bölüm 4.2’de verilen Silika Mikroküre reçetesi esas alınarak aşağıdaki modifikasyonlar yapılır:

Kullanılan kimyasallar;

- Etanol (C_2H_5OH , %100, Merck)
- Amonyak (NH_3 , %25, Merck)
- Yüzey Aktif Madde: Setiltrimetilamonyumbromür ($C_{19}H_{42}BrN$, CTAB, %98, Merck)
- Silika Kaynağı: Tetraetil ortosilikat ($SiC_8H_{20}O_4$, TEOS, %98, Merck)
- Destek Malzeme: HZSM-5 (Zeolyst, CBV 2314, Si/Al:11,5)
- Çözücü: Deiyonize su

Sentez adımları;

- A fazı için 0,5 gr CTAB ve istenilen miktarda HZSM-5 (0,2, 0,5 ve 1,0 gr) 20 mL deiyonize su ile 5000 rpm’de homojenizatör ile 15 dakika boyunca emülsiyeye edilir.
- B fazı için 50 mL Etanol, 10 mL %25’lik NH_3 ile 5000 rpm’de 5 dakika boyunca homojenizatör ile emülsiyeye edilir.
- A fazı B fazına eklenerek 5 dakika boyunca 5000 rpm’de homojenizatör ile emülsiyeye edilir.

- Elde edilen çözelti manyetik karıştırıcıya alınarak üzerine 5 mL TEOS damla damla ilave edilir ve çözeltinin ağzı kapatılarak 300 rpm’de oda sıcaklığında 6 saat boyunca karışmaya bırakılır.
- 6 saat sonunda çökelek oluşumu gözlenen çözelti 18 saat boyunca oda koşullarında ağzı kapalı olarak dinlenmeye bırakılır.
- Çözelti 18 saat sonunda filtrelenir, 3 kez 400’er mL’lik deiyonize su ile 300 rpm’de 40’ar dakika boyunca karıştırılarak, 1 kez ise 250 mL’lik %70’lik yıkama etanolü ile 300 rpm’de 40 dakika boyunca yıkanır.
- 30°C’lik etüvde 18 saat boyunca kurutulur ve toz haline getirildikten sonra kuru hava ile 5 bar’da 60 ml/dakika akış hızında 10°C/dakika ısıtma hızı ile 750°C’ye ısıtılıp bu sıcaklıkta 6 saat bekletilir.
- Elde edilen katalizörler içerdikleri HZSM-5 miktarı “X” olacak şekilde (Si-HZSM-5-MS (X g)) isimlendirilir.

HZSM-5 katkılı silika mikroküre sentezinin şematığı Şekil 4.2’de verildiği gibi olup tek fark A fazına başlangıçta CTAB’ye ilaveten istenilen miktarda HZSM-5’in de eklenmesidir.

4.4. Sentezlenen Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları

Tez kapsamında sentezi tamamlanan katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla reaksiyon öncesi ve sonrasında birtakım analizler gerçekleştirilmiştir. Bunlar reaksiyon öncesi X-ışını kırınım analizi (XRD), N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizi (BET), Taramalı Elektron Mikroskopisi/Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM/EDX), Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM), Endüktif Eşlenmiş Plazma ve Kütle Spektroskopisi (ICP-MS), piridin adsorplanmış numunelerin Dağınık Yansıma Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (DRIFTS) analizi ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizidir. Reaksiyon sonrasında ise katalizörlerin termogravimetrik analizi (TGA/DTA) yapılmıştır. Elde edilen karakterizasyon sonuçlarına “Bulgular ve Tartışma” bölümünde verilmiştir.

4.4.1. X-ışını kırınım analizi (XRD)

X-ışını kırınım analizi, sentezlenen malzemenin kristal yapısı ve kristal boyutları hakkında bilgi almak için uygulanan bir karakterizasyon yöntemidir. Yöntem, numuneye gönderilen belirli dalga boyundaki X-ışınının numuneye özgül kristal örgü düzlemi ile θ açısı yaparak geri yansımaya dayanır. Yansıma açısı (θ) ile kristal örgü düzlemi arasındaki uzaklık (d), birbirleriyle Bragg yasası ile ilişkilendirilmektedir.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (4.1)$$

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

- λ : Dalga boyu (m)
- d : Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe (m)
- θ : Yansıma açısı ($^{\circ}$)

XRD analizi sonucunda her bir kristaldeki d değeri, 2θ açısıyla ilişkili pik vermektedir. Bragg yasası ile her kristal örgü düzlemi arasındaki mesafe, d değeri bulunur. Tez çalışması kapsamında sentezlenen numunelerin XRD analizleri, ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku Ultima-IV difraktometre cihazı kullanılarak düşük açı (3-10, 1° /dakika çekim hızında) ve yüksek açı (10-90, 2° /dakika çekim hızında) bölgelerinde gerçekleştirilmiştir.

4.4.2. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizi (BET)

Katalizörün yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek çapı ve gözenek dağılımını belirlemek için kullanılan BET analizi fizisorpsiyon, diğer adıyla fiziksel adsorpsiyon ile gözenekli katı veya toz numunelerdeki gözenek boyut ve dağılımının belirlenmesinde yüksek ve düşük basınçlarda kullanılmaktadır. Yapılan hesaplamaların kullanıldığı teorem olan Brunauer, Emmett ve Teller'ın baş harfleri olan BET, yönteme adını vermektedir. Sentezlenen numunelerin BET Analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan "QuantoChrome-Autosorb-1C" cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde numunedeki nemin giderilmesi için numuneler degaz işlemine tabi tutularak 120°C 'de 3 saat bekletilmişlerdir.

4.4.3. Taramalı elektron mikroskopisi/enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (SEM/EDX)

Sentezlenen katalizörlerin morfolojik analizleri ve yapılarındaki elementlerin tayini için Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan QUANTA 400F Field Emission cihazı kullanılarak SEM/EDX analizleri yapılmıştır.

4.4.4. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

Sentezlenen numunelerin TEM analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan JemJeol2100F200kVHRTEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

4.4.5. Endüktif eşlenmiş plazma ve kütle spektroskopisi (ICP-MS)

Erzurum Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Agilent-7800-ICP-MS cihazı kullanılarak yapılan ICP-MS analizi ile sentezlenen katalizörlerin elementel analizi ve Si/Al molar oranlarının tayini yapılmıştır.

4.4.6. Drifts ve ftr analizleri

Sentezlenen katalizörlerin yapılarındaki bağların tespit edilmesi amacıyla FT-IR analizi yapılmış ve analizden önce numuneler 3 saat boyunca 40°C'lik etüvde bekletilmiştir. FT-IR ve DRIFTS analizleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan JASCO FT/IR-4000 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. DRIFTS analizinde ise katalizörlerin yapısındaki asiditelerin türleri belirlenmiştir. Bu analizden önce de numunelerin asidik karakterini açığa çıkartabilmek amacıyla yapılarına bazik karakterli piridin damlatılarak piridinli ve piridinsiz numuneler ayrı etüvlerde 40°C'de 3'er saat bekletilmiştir.

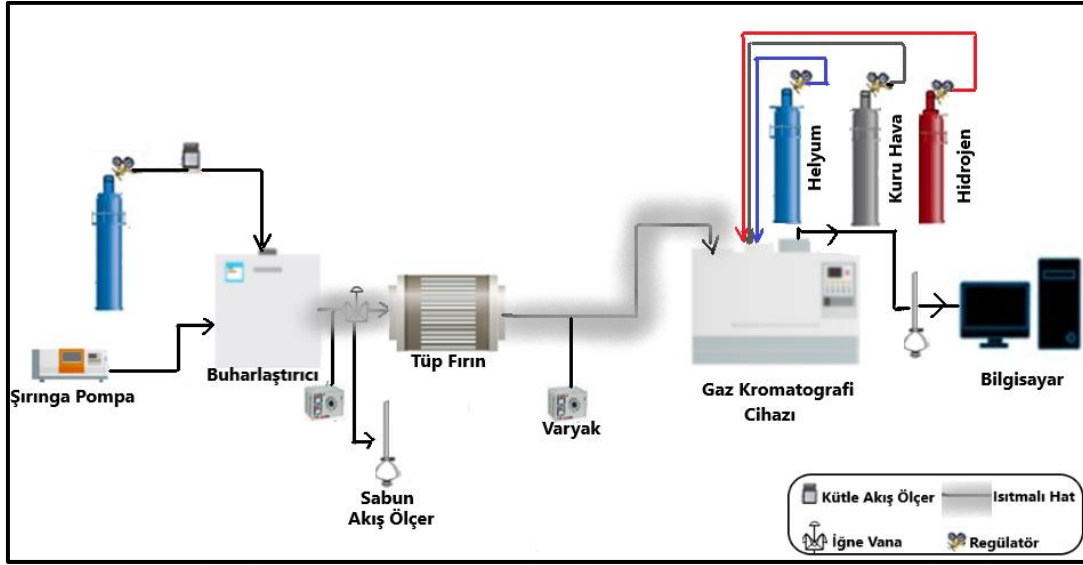
4.4.7. Termogravimetrik analiz (TGA)

Sentezlenen numunelerdeki kok oluşumuna ve yapılarındaki neme bağlı kütle kayıplarını incelemek amacıyla reaksiyon sonrasında Termogravimetrik Analiz yapılmıştır. TGA sırasında numunelerin oda sıcaklığından 950°C'ye dakikada 10°C'lik sıcaklık artışıyla getirilerek üzerlerinden kuru hava geçirilmiştir. TGA Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz Cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

4.5. Metanolden Olefin Eldesi (MTO) Reaksiyon Sistemi

Tez çalışması kapsamında metanolden olefin eldesi için kullanılan sürekli akışlı sabit yataklı reaksiyon sistemi Gazi Üniversitesi Kinetik Laboratuvarı'nda kurulmuştur. Deney düzeneği Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Reaksiyona beslenecek olan sıvı fazdaki metanolü (Merck, %99,9) reaktöre taşımak için kullanılan inert gaz (He) ve gaz akışının ayarlandığı kütle akış ölçer ile evaporatörden buhar fazında çıkan metanol daha hızlı bir şekilde reaktöre taşınır. Evaporatör çıkışından reaktör girişine kadar olan kısım ısıtıcı hat ile çevrilmiştir; buradaki amaç reaktanları ısıtarak reaksiyon öncesi gaz fazında kalmalarını sağlamak ve katalitik gerçekleşecek reaksiyonu hızlandırmaktır. Tüp fırının içerisinde hazırlanan katalizörlerin yerleştirildiği reaktör bulunmaktadır. Tüp fırın ile istenilen reaksiyon sıcaklığına ayarlanan reaktörün içerisinde katalitik gerçekleşen MTO reaksiyonu sonucu oluşan ürünler yine reaktör girişindekine benzer bir ısıtmalı hat sayesinde gaz kromatografi cihazına beslenir. Reaksiyonda oluşan ürünler ve reaksiyona girmeyen reaktanların analiz edildiği gaz kromatografi cihazında Termal İletkenlik Dedektörü (TCD) ve Alev İyonlaştırıcı Dedektör (FID) kullanılmakta ve kolon olarak sırasıyla Porapak-S ve HP-Plot-Q kullanılmıştır. MTO Reaksiyonu sonucu oluşan olefin ve hidrokarbonların analizinde dolgulu bir kolon olan HP -Plot-Q ve FID dedektör birlikte kullanılmıştır. Gaz kromatografi çıkışında GC'ye bağlı bir bilgisayar ve toplam akışın belirlendiği sabun akış ölçer bulunmaktadır. Gaz kromatografi cihazının FID dedektörünün çalışabilmesi için hidrojen gazı, TCD dedektörü için helyum gazı ve GC'nin valf hareketini sağlamak amacıyla kuru hava gazı kullanılmıştır. Sistemdeki her bir ekipman 1/4 inç'lik paslanmaz çelik boru hattı ve bağlantı elemanları ile birleştirilmiştir.



Şekil 4.4. Metanolden Olefin eldesi için kullanılan sürekli akış sabit yataklı reaksiyon sistemi

Reaktan olan metanolün akış hızı şırınga pompa ile (0,008 mL/dakika), taşıyıcı He gazının ise akış hızı kütle akış ölçer kullanılarak (35 mL/dakika) ayarlanmıştır. Reaktör olarak yüksek sıcaklıklara dayanaklı ortası filtreli quartz cam kullanılmış ve reaktör varyak ve ısıtıcı bantlar ile sıcaklık kontrolünün sağlandığı tüp fırına yerleştirilmiştir. Isıtmalı hatların sıcaklığı 100°C olarak ayarlanmış, böylelikle reaksiyon sonucu çıkan ürünlerin gaz fazında gaz kromatografi cihazına beslenmesi sağlanmıştır. Buharlaştırıcıdan çıkıp reaktöre girmeden önce gazların girişteki akış hızını ölçmek amacıyla giriş balon akış ölçer yerleştirilmiştir. Reaktör çıkışında ürünlerin ve reaksiyona girmeden çıkan reaktanların analizi sisteme online olarak bağlı olan, HP-Plot-Q kolon ve FID dedektörle donatılmış Agilent 6890N cihazıyla yapılmıştır. Gaz kromatografisinde taşıyıcı gaz olarak 5 atm basınçta ve 35 mL/dakika akış hızında helyum gazı kullanılmıştır. Ürünlerin analizi için kullanılan gaz kromatografi programında fırının açılış sıcaklığı 60°C'dir. Program başladığında bu sıcaklıkta 5 dakika beklenilerek ardından 10°C/dakika'lık ısıtma hızıyla 180°C'ye çıkılır ve bu sıcaklıkta 23 dakika beklenir. Ürünlerin toplam analiz süresi 40 dakikadır. Gaz kromatografi cihazının sıcaklık programı Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. MTO reaksiyonunda kullanılan gaz kromatografi cihazına ait program

Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (dk)	Sıcaklık artış hızı (°C/dk)
60	5	-
180	23	10

Metanolden olefin eldesi reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin gaz kromatografi cihazında oluşan spektrumdaki yerlerinin belirlenebilmesi amacıyla karışım gazı kullanılarak kalibrasyon yapılmıştır. Karışım gazı MTO reaksiyonunda çıkabilecek tüm ürünleri içeren (metan, etilen, etan, propilen, propan, i-bütan, n-bütan, l-büten, i-büten, i-pentan, n-pentan) özel bir karışımdır. Kalibrasyon işlemi ile her bir bileşenin beta faktörü, karbondioksitin beta faktörünü 1 kabul ederek ($\beta_{CO_2} = 1$) göreceli olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon faktörüyle ilgili detaylı hesaplamalar EK-1’de verilmektedir. Reaktan ve ürünler için hesaplanan kalibrasyon faktörleri bileşenlerin GC kolonunda alıkonma süreleriyle birlikte Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2. GC’de FID dedektörde görülen bileşenler için hesaplanan beta faktörleri ve alıkonma süreleri

Bileşen	GC’de Alıkonma Süresi (dk)	Beta Faktör (β)
CH ₄	1,9	0,491
C ₂ H ₄	2,8	0,25
C ₂ H ₆	3,3	0,252
C ₃ H ₆	8,3	0,164
C ₃ H ₈	8,8	0,162
CH ₃ OCH ₃	9,8	0,375
CH ₃ OH	10,9	1,981
i-C ₄ H ₁₀	12,7	0,122
n-C ₄ H ₁₀	13,01	0,153
1-C ₄ H ₈	13,09	0,095
i-C ₄ H ₈	13,5	0,119
n-C ₅ H ₁₂	16,97	0,095

Metanolden Olefin eldesi reaksiyonunun gerçekleştirilme aşamaları aşağıda verilmektedir.

1. 0,1 gram katalizör ortası filtreli quartz reaktörün tam ortasına gelecek şekilde doldurulur ve ön kısmından cam yünü ile desteklenerek katalizör yatağı sabitlenir ve reaktör tüp fırına yerleştirilir.
2. Reaktörün giriş ve çıkışı şilif ve bağlayıcı ile paslanmaz çelik borulara bağlandıktan sonra taşıyıcı gaz Helyum kütle akış ölçer ile sistemden 35 ml/dakika akış hızında geçirilir; bunun için evaporatör çıkışındaki iğne vana deney sistemine doğru çevrilerek gazın katalizör yatağı üzerinden akması sağlanır.
3. Eş zamanlı olarak evaporatör ve ısıtmalı hatların sıcaklığı 100°C'ye ayarlanır.
4. Quartz reaktörün yerleştirildiği tüp fırın 10°C/dakika'lık ısıtma hızı ile 500°C'ye kadar ısıtılır ve katalizörün üzerinden 35 ml/dakika akış hızında 1 saat boyunca He gazı geçirilir. (Aktivasyon işlemi)
5. Aktivite testi öncesinde Gaz Kromatografi cihazı açılır; cihazın bağlı olduğu kuru hava, helyum ve hidrojen gazları 5 bar basınç ile GC'ye beslenir. Ardından GC açılarak analizin yapılacağı metod sisteme yüklenir.
6. Katalizör 500°C'de 1 saat bekletildikten sonra tüp fırın reaksiyon sıcaklığına (450°C) ayarlanıp soğutur.
7. Tüp fırın reaksiyon sıcaklığına ulaştığında saf metanol içeren şırınga pompa 0,008 mL/dakika (gaz fazında 7 mL/dakika) besleme hızında çalıştırılarak sisteme saf metanol gönderilir.
8. Elde edilen ürünlerin analizi TCD ve FID dedektörün birlikte kullanıldığı gaz kromatografi cihazından yapılır. Olefin tayini için oluşturulan metod 40 dakika, GC'nin soğuması ise 5 dakika sürmektedir. İki ardışık veri arası 45 dakika, toplam deney süresi ise 4 saattir.

Sentezlenen katalizörlerin aktivite test sonuçları metanol dönüşümü ve istenilen ürünlerin (etilen ve propilen) seçicilikleri göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir. Metanol dönüşümü ve ürün seçiciliği sırasıyla Eş. 4.2 ve Eş. 4.3 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Metanol dönüşümü (\%)} = \frac{F_{\text{metOH o}} - F_{\text{metOH}}}{F_{\text{metOH o}}} * 100 \quad (4.2)$$

$$\text{Seçicilik}_i(\%) = \frac{F_i * i' \text{nin karbon sayısı}}{(\sum F_i * i' \text{nin karbon sayısı}) - F_{\text{metOH}}} * 100 \quad (4.3)$$

Dönüşüm ve seçicilikler ile ilgili örnek hesaplama EK-2’de verilmektedir. Burada F_i i bileşeninin molar akış hızını (mol/dakika) ve $F_{\text{metOH } 0}$ girişteki metanolün molar akış hızını (mol/dakika) göstermektedir. Tez kapsamında yapılan tüm deneysel çalışma ve hesaplamalara dair detaylı bilgiler “Bulgular ve Tartışma” bölümünde sunulmuştur.



5. BULGULAR VE TARTIŞMA

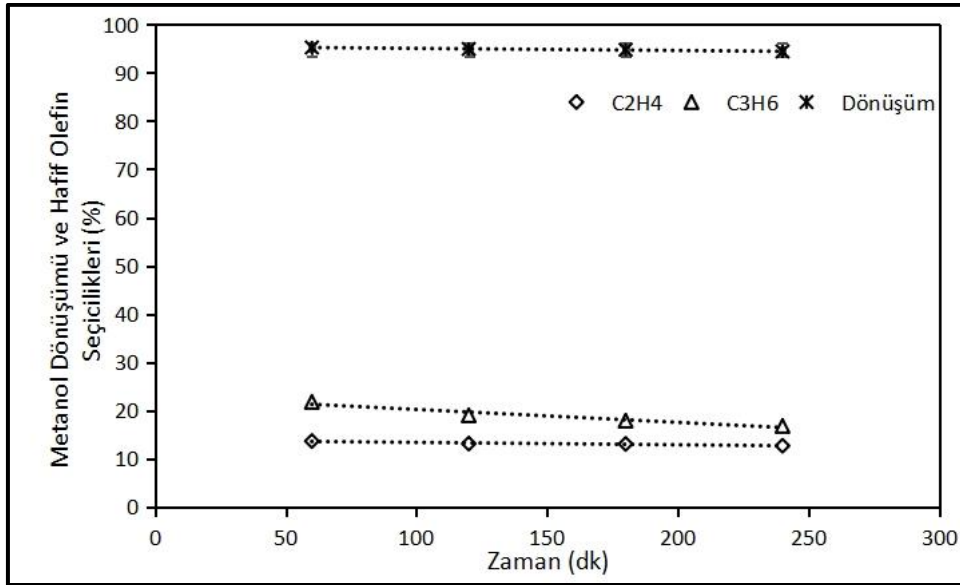
Tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon ve aktivite test sonuçlarına bu bölümde yer verilmektedir. Gerçekleştirilen çalışmalar ayrı başlıklar halinde aşağıdaki şekilde verilmiştir.

- MTO reaksiyon sistemi kurulumu ve ticari HZSM-5 katalizörü varlığında sistemin tekrarlanabilirlik testleri
- Reaksiyon sıcaklığının sıcaklık taraması ile belirlenmesi
- Mordenit zeolitinin karakterizasyon ve aktivite test sonuçları
- Metanolden olefin üretimi için farklı asitlerle muamele edilen HZSM-5 sentezi, karakterizasyonu ve aktivite test sonuçları
- HZSM-5 katkılı silika mikroküre sentezi, karakterizasyonu ve aktivite test sonuçları
- Mikroenkapsülasyon ile fiziksel karışım yöntemlerinin karşılaştırılması
- Beslemedeki su miktarının MTO'daki ürün dağılımına etkisinin incelenmesi

5.1. MTO Reaksiyon Sistemi Kurulumu ve Ticari HZSM-5 Katalizörü Varlığında Sistemin Tekrarlanabilirlik Testleri

Metanolden atmosferik basınç altında etilen ve propilen monomerlerini elde edebilmek için gerekli aktivite test sistemi sürekli akışlı sabit yataklı reaksiyon sisteminin kurulumu Gazi Üniversitesi Kinetik Laboratuvarı'nda tamamlanmış ve kurulan sistemdeki sonuçların tekrarlanabilirliği reaksiyon koşullarında ticari HZSM-5 varlığında test edilmiştir.

Ticari mezogözenekli HZSM-5 katalizörü ile MTO reaksiyonu atmosferik basınç ve 400°C'de 3 kez tekrarlanarak sonuçların (dönüşüm ve ürün dağılımı grafikleri) birbiriyle tutarlı olduğu görülmüştür. Metanol dönüşümü ve hafif olefin olarak etilen ve propilen seçicilikleri cinsinden aktivite test sonuçları Şekil 5.1'de yer almaktadır.



Şekil 5.1. 400°C ve 1 atm'de 0,1 g ticari HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen MTO reaksiyonundaki hafif olefin seçicilikleri ve metanol dönüşümü

Üç kez aynı koşullarda ve katalizör ile tekrarlanan deney verilerinin birbirleriyle kabul edilebilir bir standart sapma çerçevesinde uyumlu oldukları görülmektedir (Çizelge 5.1). Bu verilere göre ticari HZSM-5 kullanılarak 400°C'de gerçekleştirilen deneylerde ortalama %13,8 etilen (C₂H₄), %19,3 propilen (C₃H₆) olmak üzere toplam %33,2'lik hafif olefin seçiciliği ve %95 dönüşüm elde edilmiştir. Standart sapma değerlerinin %5'ten küçük olması da sistemden alınan verilerin güvenilirliğini ve deneyin tekrar edilebilirliğini kanıtlamıştır.

Çizelge 5.1. MTO reaksiyonu için tekrarlanabilirlik testinin ortalama sonuçları*

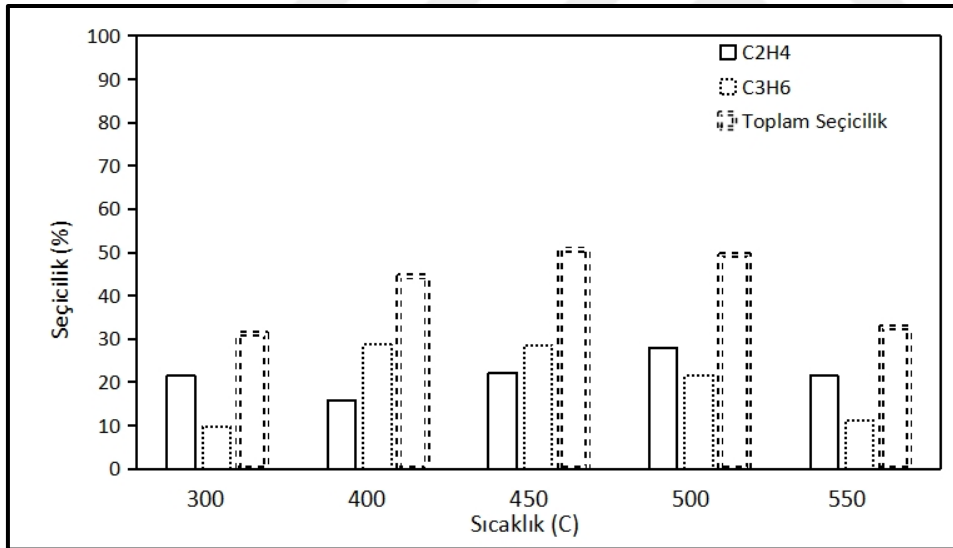
Süre (dk)	S C ₂ H ₄ (%)	S C ₃ H ₆ (%)	S Toplam (%)	X _A (%)
60	14,3	21,7	36,0	96
120	13,8	19,4	33,2	95
180	13,7	18,3	32,0	95
240	13,6	17,9	31,5	95
ORTALAMA (%)	13,8	19,3	33,2	95
STD SAPMA (%)	0,7	0,5	1,1	4

*üç set deneyin ortalama değerleri kullanılmıştır.

5.2. Reaksiyon Sıcaklığının Sıcaklık Taraması ile Belirlenmesi

Metanolden Olefin eldesi ekzotermik karakterli bir reaksiyon olup literatürdeki çalışmalarda genellikle reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık aralığı olarak 300-550°C verilmiştir. Sentezlenen katalizörler ile yapılacak deneylerin hangi sıcaklıkta gerçekleştirileceğini bulabilmek adına 0,1 g pellet haline getirilmiş ticari HZSM-5 ile sürekli akışlı sabit yataklı reaksiyon sisteminde 300-550°C arası taranarak her bir sıcaklıktaki ortalama toplam hafif olefin seçicilikleri ve metanol dönüşüm değerlerine bağlı olarak reaksiyon sıcaklığı belirlenmiştir.

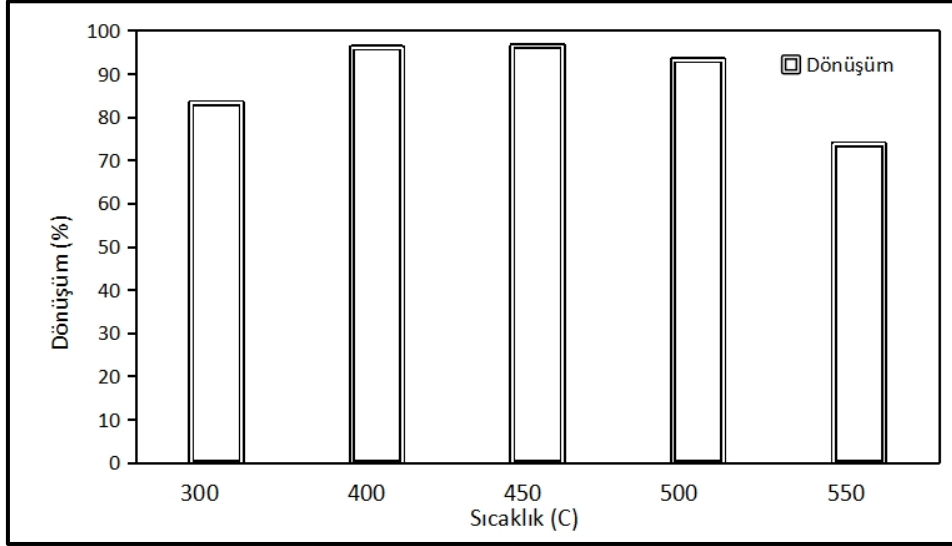
Ticari mezogözenekli HZSM-5 (Si/Al=11,5) kullanılarak atmosferik basınçta MTO reaksiyonunun gerçekleşebileceği sıcaklık aralığından (300-550°C) 300, 400, 450, 500 ve 550°C’de aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. İlgili deney sonuçları Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Çizelge 5.2’de verilmektedir.



Şekil 5.2. 1 atm ve 300-550 °C’de 0,1 g HZSM-5 ile gerçekleştirilen MTO reaksiyonundaki hafif olefin seçicilikleri

Şekil 5.2 incelendiğinde toplam hafif olefin seçiciliğinin 450°C’ye kadar artış gösterdiği, 400-500°C arasında sabit bir trendde olduğu ve 500°C’den sonra ise düşmeye başladığı görülmektedir. Hafif olefin seçiciliği açısından düşünüldüğünde en uygun reaksiyon sıcaklığının 450°C olduğu görülmektedir. 500°C ile 450°C’deki seçicilik değerleri arasında belirgin bir fark olmaması, daha düşük sıcaklıklarda da benzer bir seçiciliğin elde

edilebildiğini gösterdiğinden 450°C en yüksek hafif olefin seçiciliğinin elde edildiği sıcaklık olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.3. 1 atm ve 300-550 °C’de 0,1 g HZSM-5 ile gerçekleştirilen MTO reaksiyonundaki metanol dönüşümleri

Şekil 5.3 incelendiğinde toplam hafif olefin seçiciliğine benzer bir eğilimin metanol dönüşümünde de olduğu görülmektedir. Buna göre 450°C’ye kadar dönüşümün artış gösterdiği, 400-500°C arasında sabit bir trendde olduğu ve 500°C’den sonra ise düşmeye başladığı görülmektedir. Metanol dönüşümü açısından da en uygun reaksiyon sıcaklığının 450°C olduğu görülmüştür. Bundan sonra yapılacak aktivite testleri için en uygun sıcaklığın 450°C olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 5.2 ve 5.3’te grafikleri verilen data Çizelge 5.2’de görülmektedir.

Çizelge 5.2. 300-550°C’de 0,1 g HZSM-5 ile gerçekleştirilen sıcaklık taraması sonuçları

T (°C)	S C ₂ H ₄ , ort. %	S C ₃ H ₆ , ort. %	S Toplam, ort. %	X _A , ort. %
300	21	10	31	83
400	16	29	44	96
450	22	29	51	97
500	28	22	49	93
550	21	11	33	74

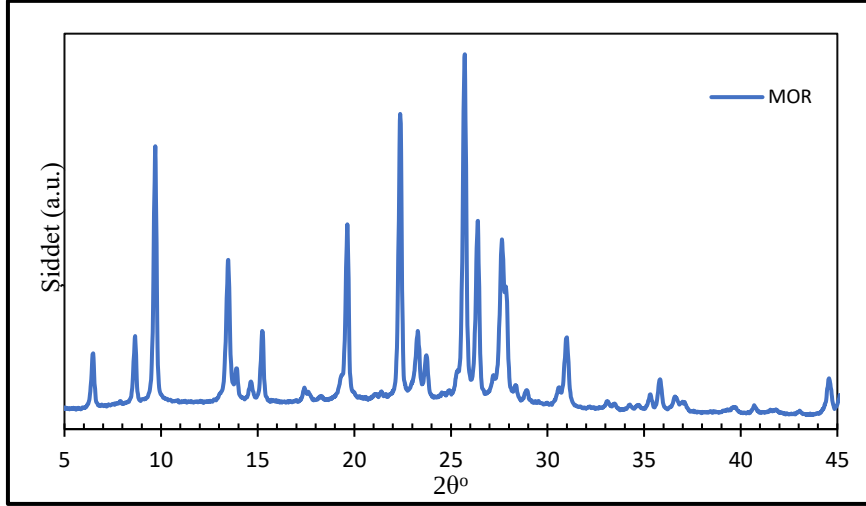
0,1 g pellet HZSM-5 ile yapılan sıcaklık taramasının ardından pellet ve toz yapıdaki katalizörün metanol dönüşümü ve toplam olefin seçiciliğine etkilerini görebilmek amacıyla 0,1 g toz halindeki HZSM-5 ile en uygun reaksiyon sıcaklığı olan 450°C’de aktivite testi gerçekleştirilmiştir. Pellet formundayken %93 dönüşüm ve %50 seçicilik veren HZSM-5, toz halinde reaksiyona girdiğinde ise %98 dönüşüm ve %46 toplam olefin seçiciliğine ulaşmıştır (Çizelge 5.3). Her iki data arasında çok büyük bir farkın olmaması ve toz halinde kullanılan katalizör ile reaktörde yaşanması muhtemel basınç düşüşü problemi göz önünde bulundurularak bundan sonra aktivitesi test edilecek katalizörlerin pellet formunda olmasına karar verilmiştir. Aktivite test sisteminde HZSM-5’in yanısıra kullanılan STA, TOYO ve γ -Al₂O₃ destek malzemelerine EK-3’te yer verilmiştir.

Çizelge 5.3. Toz ve pellet formundaki HZSM-5 katalizörün ürün dağılımı

Katalizör	Dönüşüm %	S DME %	S Etilen %	S Propilen %	S Toplam Hafif Olefin %
HZSM-5 pellet	93	1	23	27	50
HZSM-5 toz	98	0	20	26	46

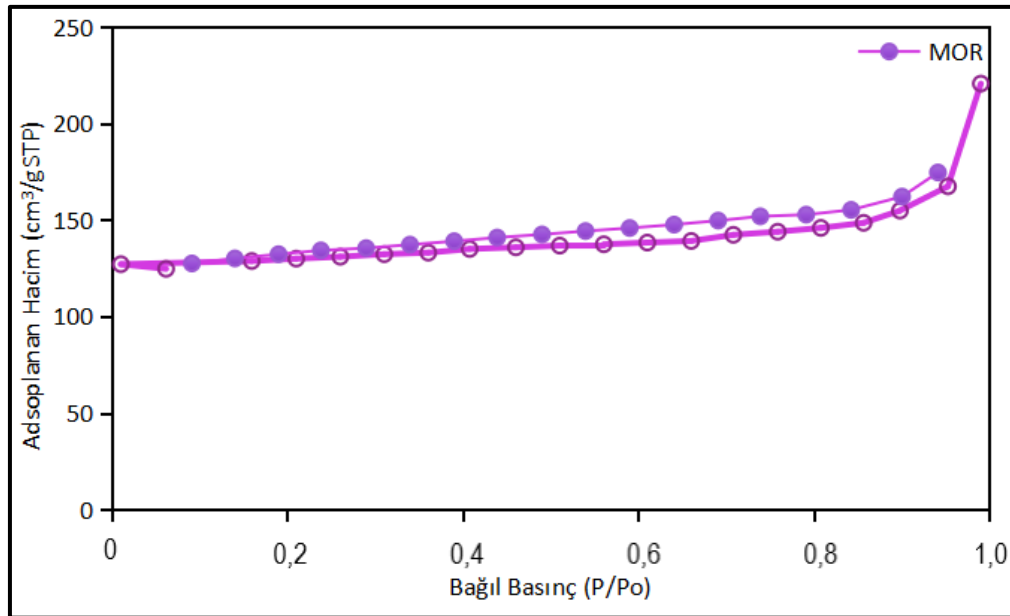
5.3. Mordenit Zeolitinin Karakterizasyon ve Aktivite Test Sonuçları

Alüminosilikat yapılı Mordenit zeolitinin metanolden olefin eldesi reaksiyonunda kullanılabilmesi için yapılan ön çalışmalar ve karakterizasyon sonuçlarına bu bölümde yer verilmiştir. Şekil 5.4’te XRD spektrumu verilen Mordenit zeoliti MOR karakteristiğine ait 5° ile 45° arasındaki 2 θ açılarında keskin kırınım pikleri vermiştir [52]. Kristal yapıdaki MOR zeolitine ait pik şiddetlerinin büyüklüğü yüksek kristallliği göstermektedir.



Şekil 5.4. Saf Mordenit zeolitine ait XRD spektrumu

MOR zeolitine ait N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 5.5'te verilmektedir. Buna göre adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri arasında çok geniş olmayan histeresis görülmüş, bu da yapıdaki mezogözeneklerin varlığını işaret etmiştir. Buna karşın ortalama gözenek boyutunun mezogözenekli olması (Çizelge 5.4) mordenitin ağırlıklı olarak mezogözeneklerden meydana geldiğini göstermektedir.

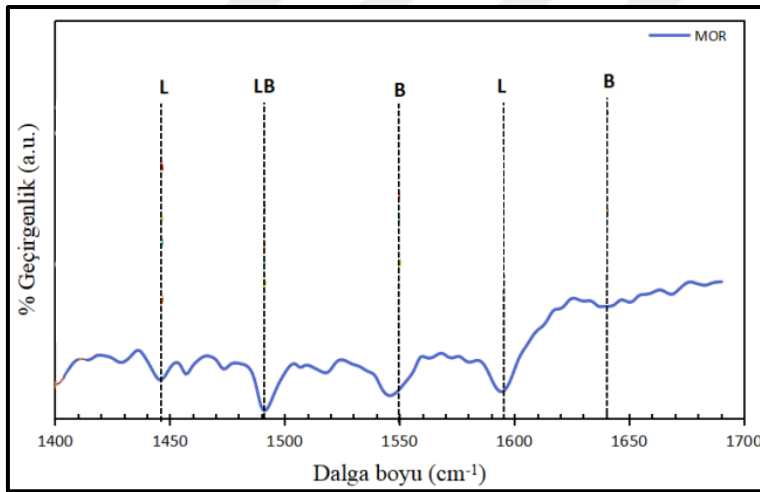


Şekil 5.5. MOR zeolitinin BET izotermi

Çizelge 5.4. MOR zeolitinin fiziksel özellikleri

Katalizör	Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH Des. Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	BJH Des. Gözenek Çapı (nm)
MOR	430	0,172	1,65

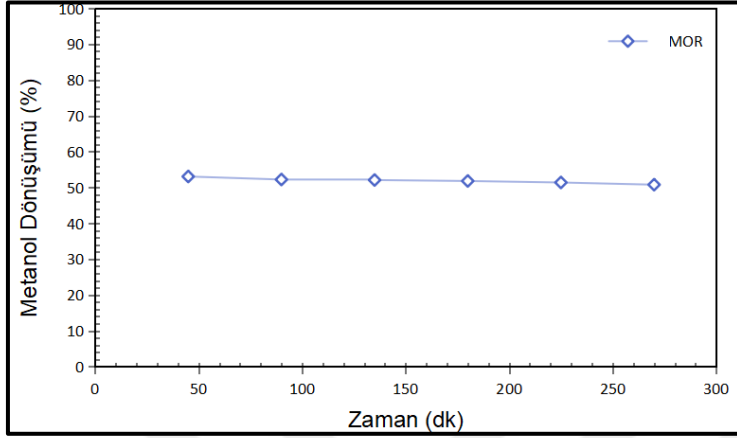
MOR zeolitinin asidik sitelerinin belirlenebilmesi amacıyla DRIFTS analizi gerçekleştirilmiştir. MOR zeolitindeki Lewis (1445 cm⁻¹), Lewis ve Brønsted (1490 cm⁻¹), Brønsted (1550 cm⁻¹), Lewis (1595 cm⁻¹) ve Brønsted (1640 cm⁻¹) asit siteleri [53] Şekil 5.6’da gösterilmektedir. Yapısında hem Lewis hem de Brønsted asiditesini birlikte bulunduran MOR zeolitinin ağırlıklı olarak Lewis asit sitesi içerdiği görülmektedir. Lewis asit siteleri, metanolden kok üretimi için gereken karbokasyonların oluşumunu hızlandırabilir. Brønsted asit siteleri ise metanolün su kaybederek olefin oluşturmalarını sağlamaktadır. Ancak Brønsted asit sitelerinin çok baskın olması, polimerizasyon ve kondenzasyon gibi yan reaksiyonları teşvik ederek MTO’daki kok oluşumunu artırabilmektedir.



Şekil 5.6. MOR zeolitinin DRIFTS spektrumu

450°C’de 4 saat boyunca sürdürülen aktivite testinde yüksek asiditeye sahip MOR zeoliti daha orta şiddetteki asit siteleri üzerinden ilerleyen MTO reaksiyonu için iyi bir performans sergileyememiştir. %52 metanol dönüşümü elde edilen reaksiyonda ürün dağılımında ağırlıklı olarak DME (%96) görülmüş, hafif olefinler ise oluşmamıştır. Bu da MOR zeolitinin MTO reaksiyonunda kullanılmadan önce asiditesinin bir takım modifikasyonlar ile ayarlanması gerektiğini göstermektedir. 450°C’de HZSM-5 ile yapılan aktivite test sonuçları ile karşılaştırıldığında HZSM-5’in metanol dönüşümü ve hafif olefin

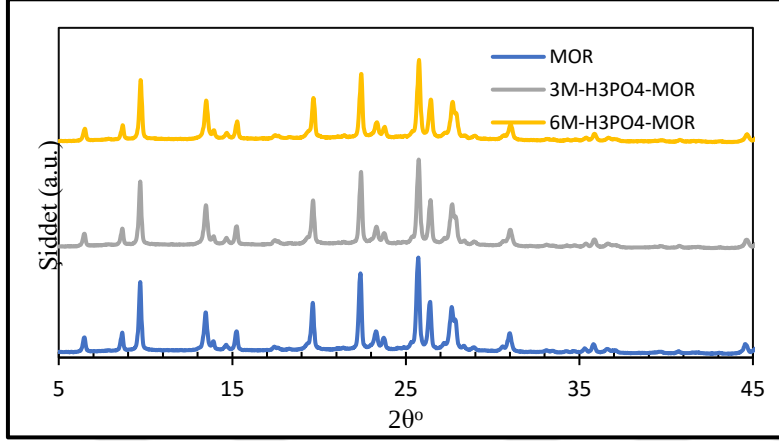
seçiciliğinin (sırasıyla %97 ve %51) MOR zeolitinden üstün olduğu (sırasıyla %52 ve %0) görülmüştür. 4 saat boyunca reaksiyon koşullarında kararlılığını koruyan Mordenit zeolitiyle ortalama %52 metanol dönüşümü elde edildiği görülmüştür (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. MOR zeolitinin zamana bağlı metanol dönüşümü (T: 450°C, MetOH/He :1/5)

Çalışma kapsamında MOR zeoliti fosforik asit ile muamele edilerek olefin seçiciliği artırılmaya çalışılmıştır. 3M ve 6M fosforik asit ile yapılan işlemler sonucunda 6M fosforik asitle muamele edilmiş Mordenit zeolitinin daha yüksek olefin seçiciliği verdiği ve toplam olefin seçiciliğini %22'ye kadar artırabildiği belirlenmiştir. 6M fosforik asit ile muamele edilerek hazırlanan katalizörün kararlılığını artırmak ve kok oluşumunu azaltmak için W ve Ce metalleri yapıya kütlece %5 oranında emdirilmiştir. Ce ilavesiyle düzenlenen asit şiddeti sayesinde toplam olefin seçiciliği %35'e kadar artırılabilmiştir. Ayrıca nadir toprak elementlerinin hidrokarbonların parçalanma reaksiyonlarında önemli rolü olduğu ve hafif olefin seçiciliğini artırdığı bilinmektedir [54]. Yapıya eklendiğinde asiditeyi azaltıcı etki gösteren Ce metali katalizörün kararlılığını korumasında yardımcı olmuştur [54]. Yapılan çalışma HZSM-5'e kıyasla MOR zeolitinin hiçbir ön muameleden geçirilmeden MTO reaksiyonunda kullanım için uygun olmadığını göstermektedir. Bu durumun iyileştirilebilmesi için MOR zeolitine yapılan asit muamelesi ve metal emdirme işlemlerinin etkileri bu bölümde incelenmektedir. 3 ve 6M'lık H₃PO₄ çözeltileri ile muamele edilen MOR zeolitleri ile bu zeolitlerden en iyi katalitik aktivite gösteren katalizöre kütlece %5 oranında Ce ve W emdirme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.8'de XRD spektrumu verilen Mordenit zeoliti ve farklı konsantrasyondaki fosforik asitle muamele edilen Mordenitler 5° ile 45° arasındaki 2θ açılarında keskin kırınım pikleri

vermiştir. Kristal yapıdaki MOR zeolitinin asit muamelesinden sonra azalan pik şiddetleri yapıdaki azalan kristallliği göstermektedir [52].

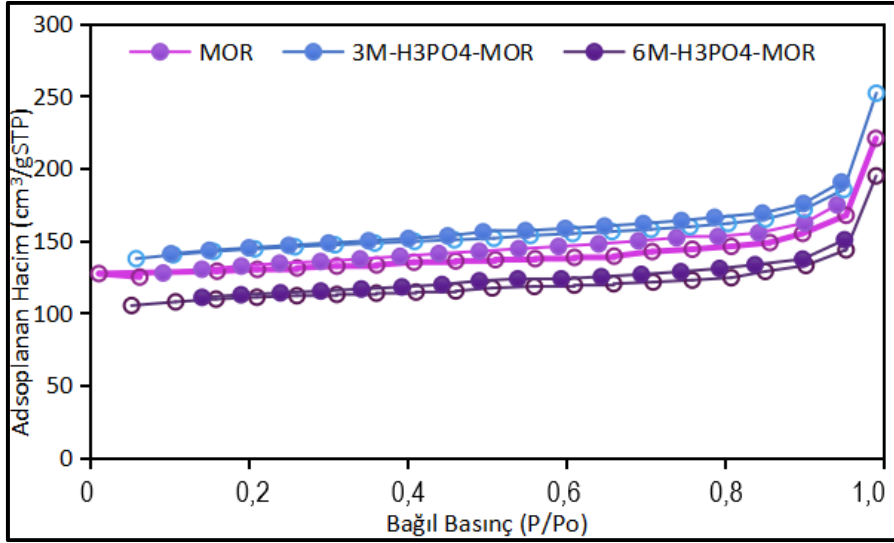


Şekil 5.8. Saf ve asitle muamele edilen Mordenit zeolitine ait XRD spektrumu

Sentezlenen katalizörlerin N_2 Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 5.9’da verilmektedir. Buna göre adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri arasında çok büyük olmayan histeresisler görülmüş, bu da yapıdaki mezogözeneklerin varlığını işaret etmiştir. Buna karşın ortalama gözenek boyutunun mezogözenekli olması (Çizelge 5.5) mordenit zeolitlerinin ağırlıklı olarak mezogözeneklerden meydana geldiğini göstermektedir. Katalizörlerin histeresis davranışı asitle muamele işleminden sonra çok fazla değişmeyerek korunmuştur; bu da yeni mezogözeneklerin oluşmadığını düşündürmektedir.

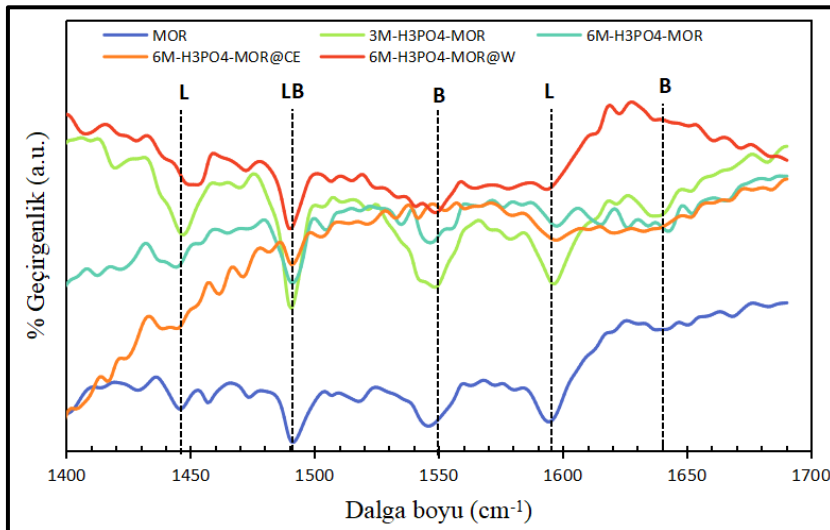
Çizelge 5.5. Katalizörlerin fiziksel özellikleri

Katalizör	Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH Des. Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	BJH Des. Gözenek Çapı (nm)
MOR	430	0,172	1,65
3M-H ₃ PO ₄ -MOR	481	0,198	1,70
6M-H ₃ PO ₄ -MOR	371	0,158	1,65



Şekil 5.9. MOR ve asitle muamele edilen MOR zeolitlerin BET izotermi

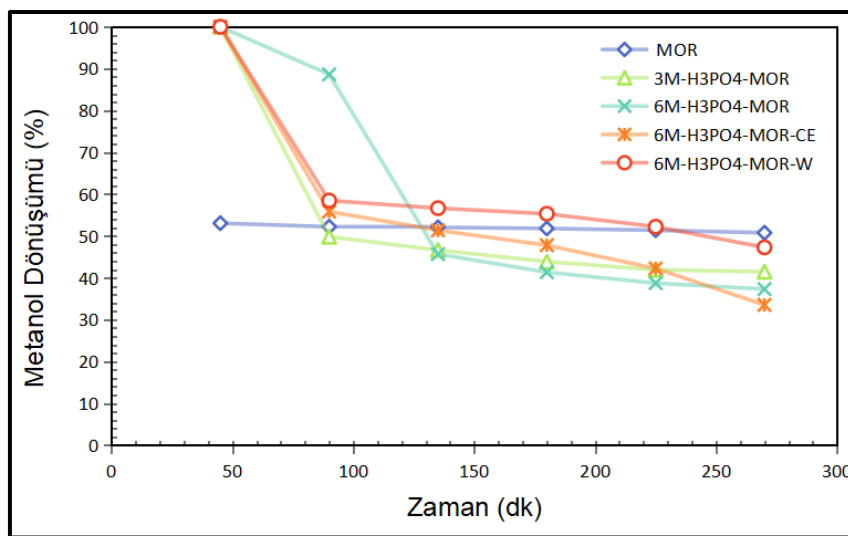
Sentezlenen katalizörlerdeki Lewis (1445 cm^{-1}), Lewis ve Brønsted (1490 cm^{-1}), Brønsted (1550 cm^{-1}), Lewis (1595 cm^{-1}) ve Brønsted (1640 cm^{-1}) asit siteleri Şekil 5.10’da gösterilmektedir. 3 M’lık asit muamelesinden sonra Mordenitin 1490 cm^{-1} ve 1550 cm^{-1} bölgesindeki piklerin şiddetindeki artış katalizörün Lewis ve Brønsted asit siteleri bakımından zenginleştiğini göstermektedir. Öte yandan 6M fosforik asit muamelesi katalizörün sahip olduğu toplam asiditeyi azaltıcı yönde etki göstermiş fakat Lewis ve Brønsted asit bölgelerinin birlikte bulunduğu yerde daha şiddetli pik vermiştir (Şekil 5.10).



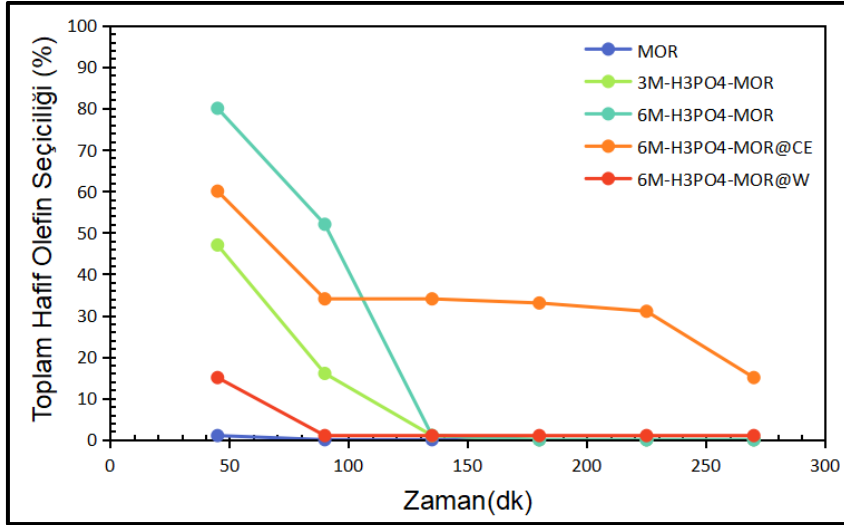
Şekil 5.10. Sentezlenen katalizörlerin DRIFTS spektrumu

Bir önceki bölümde reaksiyon koşullarında en iyi katalitik aktiviteyi gösteren 6M fosforik asitle muamele edilmiş Mordenit zeolitine kararlılığı artırmak ve kok oluşumunu azaltmak

için W ve Ce metalleri kütlece %5 oranında emdirilmiş ve katalizörlerin aktivite testindeki ürün dağılımları Çizelge 5.6’da verilmiştir. Zamana bağlı dönüşüm ve seçicilik grafikleri (Şekil 5.11 ve Şekil 5.12) incelendiğinde 4 saat boyunca reaksiyon koşullarında kararlılığını koruyan Mordenit zeolitiyle ortalama %52 metanol dönüşümü elde edildiği görülmüştür (Çizelge 5.6). % 52 oranında dönüşen metanolün hafif olefinlere değil dimetil etere (DME) dönüştüğü görülmektedir; bu durum ise Mordenitin yüksek asidik karakterinden kaynaklanmaktadır (Şekil 5.10). Yapısındaki Si/Al oranını ayarlayıcı yönde etki göstermesi ve dealüminasyon yaparak mevcut asiditeyi azaltması için 3 ve 6 M’lık fosforik asitle muamele edilen Mordenitin ise reaksiyon başlangıcında %100 dönüşüm verirken hemen sonrasında hızlı kok oluşumuna bağlı katalitik performanslarında düşüşler gözlenmiştir. Ortalama bazda bakıldığında metanol dönüşümü ve hafif olefin seçiciliğini sırasıyla %52’den %59’a ve %0’dan %22’ye artırarak en iyi katalizörün 6M-H₃PO₄-MOR olduğu tespit edilmiş ve bu katalizörün yapısına stabiliteyi artıracak ve kok oluşumunu azaltacak W ve Ce metalleri kütlece %5 oranında emdirme yöntemiyle eklenmiştir. Sentezlenen katalizörlerden yapısına W eklenen 6M-H₃PO₄-MOR@W katalizörünün yapısına metal yüklenmeyen katalizörlere göre stabilitesinde artış meydana gelse de (Şekil 5.11), katalizör reaksiyon sonucunda hafif olefinlere değil istenmeyen yan ürünlere dönüşmüştür (Çizelge 5.6). W’nin aksine Ce en iyi katalizöre ilave edildiğinde ise hem metanol dönüşümünde hem de toplam hafif olefin seçiciliğinde önemli artışlar gözlenmiştir (Çizelge 5.6).



Şekil 5.11. MOR ve asitle muamele edilen MOR zeolitlerinin zamana bağlı metanol dönüşümü (T: 450°C, MetOH/He :1/5)



Şekil 5.12. MOR ve asitle muamele edilen MOR zeolitlerinin zamana bağlı toplam hafif olefin seçiciliği (T: 450°C, MetOH/He :1/5)

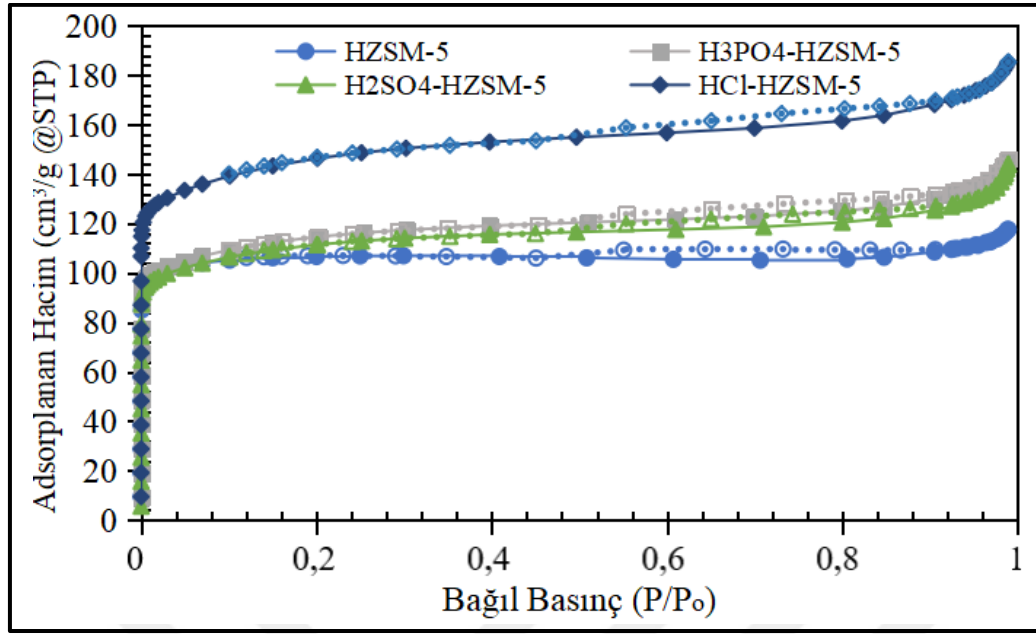
Çizelge 5.6. MOR ve asit muamelesi görmüş MOR zeolitlerin aktivite test sonucu

Katalizör	Metanol Dönüşümü (%)	Etilen Seçiciliği (%)	Propilen Seçiciliği (%)	Toplam Olefin Seçiciliği (%)	DME Seçiciliği (%)
MOR	52	0	0	0	96
3M-H ₃ PO ₄ -MOR	54	5	6	11	73
6M-H ₃ PO ₄ -MOR	59	9	14	22	65
6M-H ₃ PO ₄ -MOR@Ce	55	14	20	35	57
6M-H ₃ PO ₄ -MOR@W	62	1	2	3	79

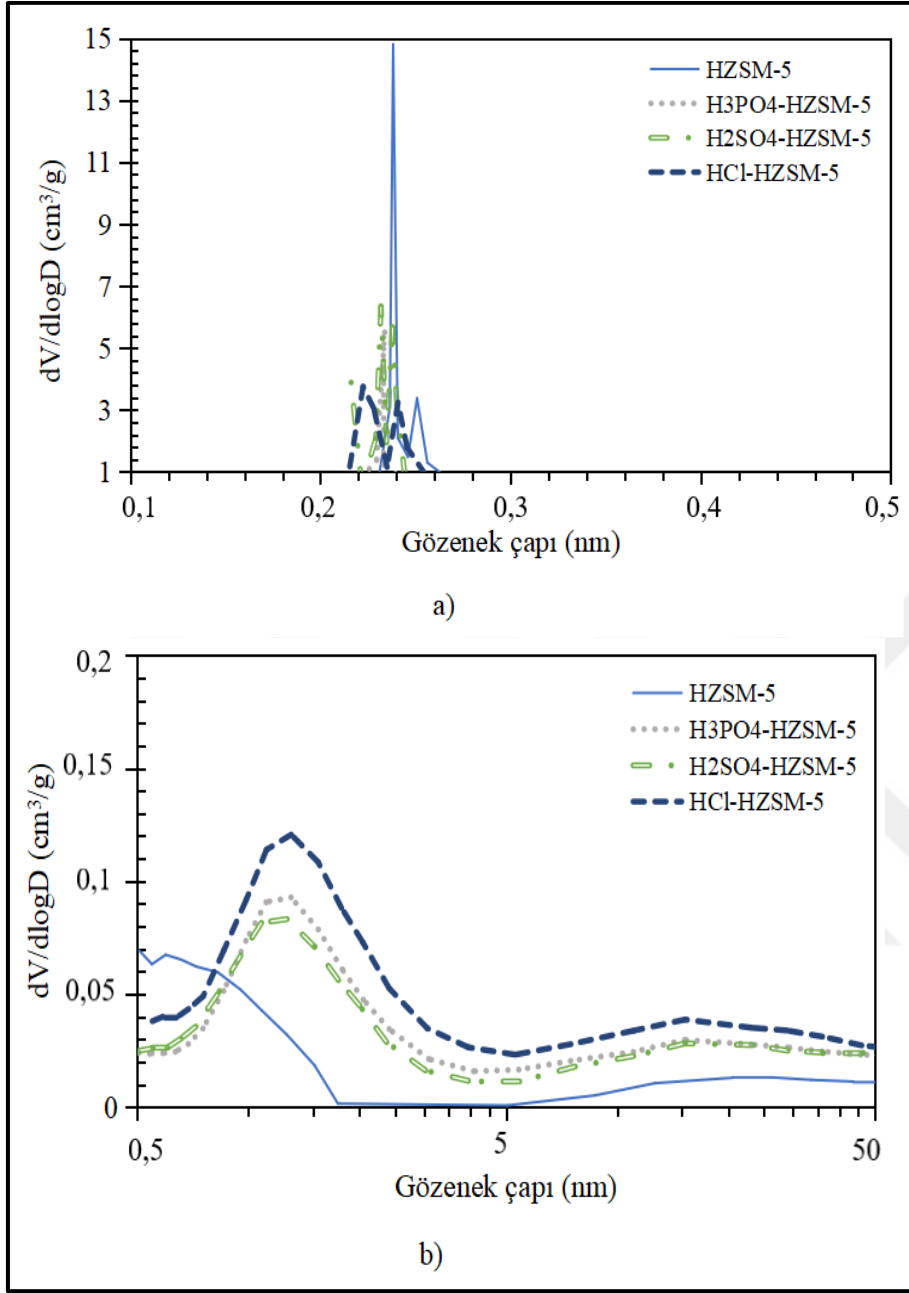
5.4. Metanolden Olefin Üretimi İçin Farklı Asitlerle Muamele Edilen HZSM-5'in Karakterizasyon Sonuçları

Yapılan literatür çalışmaları sonrasında kullanılan katalizörün asiditesinin MTO reaksiyonundaki ürün dağılımını ve seçicilikleri etkileyen en önemli parametrelerden biri olduğu anlaşılmıştır. Katalizörlerin asiditelerinin ayarlanması için ise sıklıkla uygulanan yöntemlerden olan asit ile muamele işlemi sayesinde destek malzemesinin yapısındaki alüminyum atomlarının uzaklaştırılarak asitliğin yeniden ayarlanması sağlanmaktadır. Çalışma kapsamında ticari HZSM-5 katalizörü 5M'lık [55] HCl, H₂SO₄ ve H₃PO₄ ile muamele edilerek asiditenin ürün dağılımındaki etkilerinin belirlenmesi amacıyla çeşitli karakterizasyon teknikleriyle fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri ve gözenek boyut dağılım grafikleri sırasıyla Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'te verilmektedir. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi, HZSM-5'in asit muamelesinden önce ve sonra ağırlıklı mezogözenekli

yapısının korunduğunu ortaya koymuştur. Şekil 5.13'teki Tip I ve Tip IV izotermi mikro ve mezogözeneklerin yapıda birlikte varlığını göstermiştir [56]. mezogözeneklerin dolması adsorpsiyon miktarının sıfır bağıl basınçta keskin bir şekilde artışıyla açıklanırken mezogözeneklerdeki kapiler kondenzasyonun yüksek bağıl basınçlarda histerezis döngülerine neden olduğu bilinmektedir [57]. Şekil 5.14 a ve b'de, saf ve asitle muamele edilmiş HZSM-5 katalizörlerin gözenek boyut dağılım grafikleri sırasıyla düşük (0,1-0,5 nm) ve geniş gözenek boyutu ölçeğinde (0,5-50 nm) verilmiştir. Şekil 5.14a'daki dar ve şiddetli pik, tüm katalizörlerin yapısında mezogözeneklerin mezogözeneklere olan üstünlüğünü destekler niteliktedir. Ayrıca, Şekil 5.14b, asit muamelesiyle birlikte pik yerlerinin daha yüksek gözenek boyutlarına kaydığını göstererek, zeolitlerin içinde mezogözenekli yapıların oluştuğunu kanıtlamıştır. Çizelge 5.7'de sentezlenen katalizörlerin fiziksel özellikleri verilmektedir. Buna göre asit muamelesinden sonra katalizörlerde saf HZSM-5'e kıyasla daha yüksek dış (mezogözenek) yüzey alanları gözlenmektedir. Mikrogözenekli HZSM-5'in toplam (çok noktalı) BET yüzey alanında asit muamelesinden sonra artış görülmektedir. mezogözeneklilik yüzey alanı dış (mezogözenek) yüzey alanı ile karşılaştırıldığında tüm katalizörlerin yapısında mikrogözeneklerin mezogözeneklerden daha üstün olduğu görülmektedir. Benzer şekilde, katalizörlerin mikrogözenek hacmi dış hacimlerinden daha yüksektir. Ancak, asitle muameleden sonra HZSM-5'in dış yüzey alanının artması ve mezogözenek yüzey alanının azalması, asit muamelesinin bazı mikro kanalların bozulmasına ve katalizörde mezogözeneklilik kanallarının oluşmasına yol açtığını göstermiştir. Çok noktalı BET yüzey alanı ve dış yüzey alanındaki artış, H_3PO_4 , H_2SO_4 ve HCl muameleleriyle HZSM-5'in yapısındaki bazı alüminyum çerçevelerinin uzaklaştırılmasından kaynaklanmıştır [58]. ICP-MS ve SEM/EDX analizlerinden elde edilen Si/Al molar oranı, asit muamelesinden sonra 10'dan 13'e yükselerek bunu desteklemiştir (Çizelge 5.7). Yığın fazdaki en yüksek Si/Al oranı, ICP-MS sonuçlarına göre H_2SO_4 -HZSM-5 ile 12,6 olarak elde edilmiştir. HZSM-5'in yüzeyindeki en yüksek Si/Al oranı ise SEM/EDX analizi ile H_3PO_4 ile işlem görmüş HZSM-5'ten 11,7 olarak elde edilmiştir. ICP-MS ve SEM/EDX sonuçları, asit işlemi sırasında dealüminasyonun gerçekleştiğini ve HZSM-5 yapısından bazı alüminyum atomlarının çıkarıldığını göstermiştir. Diğer asit işlemleri ile karşılaştırıldığında, HCl ile muamele işleminin HZSM-5'in yapısındaki mezogözenekliliği ve dış yüzey alanını belirgin şekilde artırdığı görülmüştür. Sonuçlar, HCl 'nin HZSM-5 yapısındaki mezo kanallara ek olarak yeni mikro kanalların oluşturulmasına yol açtığını göstermektedir [58, 59].



Şekil 5.13. Sentezlenen katalizörlerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi



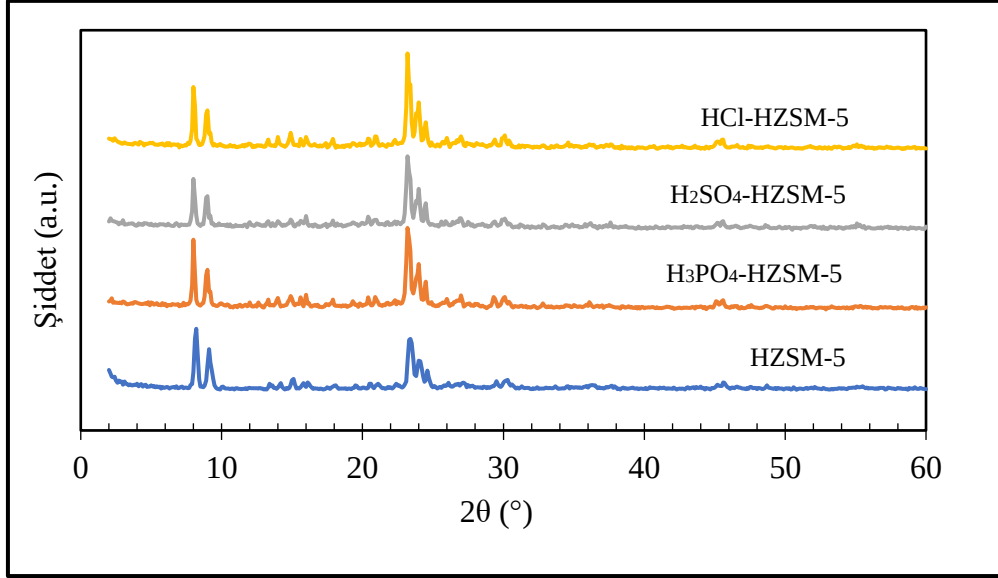
Şekil 5.14. Sentezlenen katalizörlerin a) 0,1-0,5 nm aralığında ve b) 0,5-50 nm aralığındaki gözenek boyut dağılımları

Çizelge 5.7. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel özellikleri

Katalizör	Çok noktalı BET Yüzey Alanı, S_{bet} (m^2/g)	Mikrogöz enek Alanı, S_{micro} (m^2/g)	Dış Yüzey Alanı, S_{ext} (m^2/g)	BJH Ads. Gözenek Hacmi, V_{pore} (cc/g)	Mikrogöz enek Hacmi, V_{micro} (cc/g)	Dış Hacim, V_{ext} (cc/g)	BJH Ads. Gözenek Boyutu, d_{pore} (nm)	Si/Al Molar Oranı (ICP-MS)	Si/Al Molar Oranı (SEM-EDX) *
HZSM-5	315,79	289,59	26,20	0,18	0,15	0,03	0,32	10,4	9,9
H ₃ PO ₄ -HZSM-5	348,93	244,93	104,00	0,23	0,13	0,10	0,36	12,0	11,7
H ₂ SO ₄ -HZSM-5	339,46	239,89	99,58	0,22	0,13	0,09	0,36	12,6	10,9
HCl-HZSM-5	447,47	303,47	144,00	0,29	0,16	0,13	0,37	12,3	10,7

*SEM/EDX'den elde edilen Si/Al molar oranları, iki farklı noktadaki ortalama değer kullanılarak elde edilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin kristalinitelerinin tayini için gerçekleştirilen XRD analizi sonrası elde edilen XRD spektrumu Şekil 5.15'te verilmektedir. Saf HZSM-5'in XRD analizinde, tüm katalizörlerde 2 θ : 8° ve 9°'de iki karakteristik pikin yanı sıra 23,2°, 24,0° ve 24,5°'de pikler gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla (101), (020), (501), (151) ve (303) ile uyumlu olup HZSM-5 zeolitinin MFI yapısını doğrulamıştır [58, 60] (JCPDS No. 44-0003). Asit muamelesi gören HZSM-5 katalizörlerinin XRD piklerinin saf HZSM-5'inkiyle uyumlu olduğu, asit muamelesinden sonra HZSM-5'in kristal yapısında bir bozulma gözlenmediği görülmüştür. Malzemelerin kristalinitelerini karşılaştırmak amacıyla her bir katalizörün 2 θ : 8° ve 23,2°'deki difraksiyon piklerinin şiddeti saf HZSM-5'le karşılaştırılmıştır. Asit muamelesi gören katalizörlerin saf HZSM-5'e göre bağlı kristallliği Çizelge 5.8'de verilmektedir. Bağlı kristalinite ile ilgili örnek hesaplama EK-4'te verilmiştir. Kristallüğün değişmesinin temel sebebinin HZSM-5'in asit muamelesinden sonra uğradığı dealüminasyon olduğu düşünülmektedir. Sonuçlar, HZSM-5 yapısında içeride ve dışarıda yer alan alüminyumların yapıdan uzaklaştırıldığını göstermiştir [61].



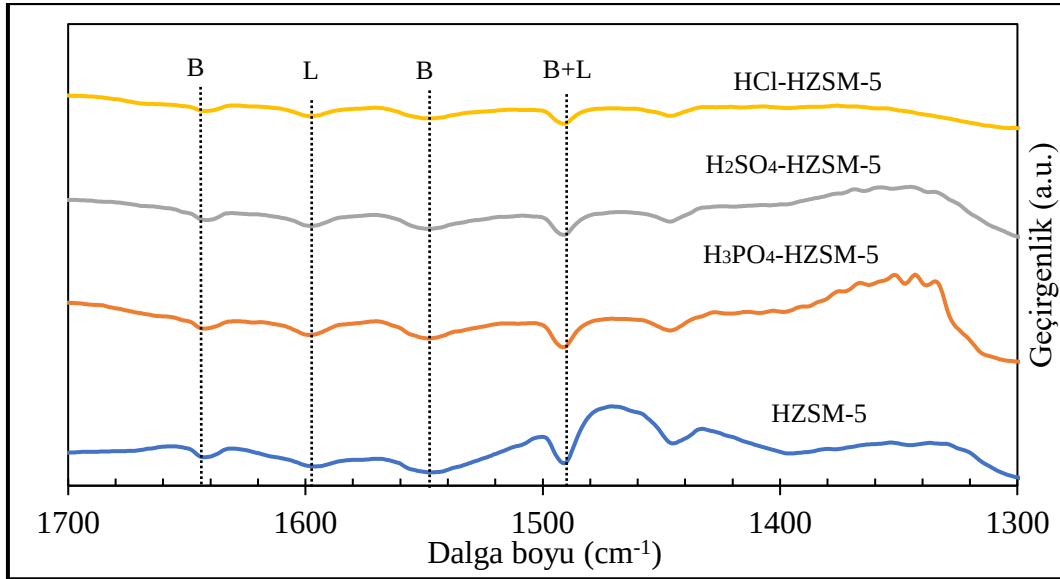
Şekil 5.15. Saf HZSM-5, H₃PO₄-HZSM-5, H₂SO₄-HZSM-5 ve HCl-HZSM-5 zeolitlerinin XRD spektrumu

Çizelge 5.8. Sentezlenen katalizörlerin bağıl kristaliniteleri

Katalizör	8°'deki Bağıl Kristalinite (101)	23,2°'deki Bağıl Kristalinite (501)
HZSM-5	1,00	1,00
H ₃ PO ₄ -HZSM-5	1,09	1,47
H ₂ SO ₄ -HZSM-5	0,79	1,41
HCl-HZSM-5	0,96	1,82

Sentezlenen katalizörlere ait DRIFTS spektrumu Şekil 5.16'da verilmektedir. 1448 cm⁻¹ ve 1545 cm⁻¹'deki pikler sırasıyla Lewis ve Brønsted asit sitelerine aittir [60]. 1493 cm⁻¹'deki pik ise hem Brønsted hem de Lewis asit sitelerinin birlikte yer aldığı yeri göstermektedir [62]. Brønsted asit sitelerinin, MTO reaksiyonunda katalizör aktivitesinde önemli bir rol oynadığı iyi bilinmektedir. Şekil 5.16'ya bakıldığında saf HZSM-5'in hem Brønsted asit siteleri hem de Lewis asit sitelerinin pik şiddetlerinde asitle muamele işleminden sonra bir azalma görülmektedir. 1448 ve 1545 cm⁻¹ bölgelerindeki pikler dikkate alınarak oluşturulan Çizelge 5.9'da dealüminasyon sonrası değişen Si/Al oranlarının saf HZSM-5'e kıyasla katalizörlerdeki Brønsted asit bölgelerinde azalmalar görülmüştür. Dealüminasyon ile çerçevesindeki Si-O-Al yapısı değişen katalizörlerin asiditelerinde de değişimler görülmüştür. HCl ile muamele işleminin katalizörlerin LAS/BAS oranı üzerindeki etkisi, H₂SO₄ ve H₃PO₄'ün etkisinden çok daha yüksek olmuştur, bu durum hem dış çerçevede yer alan alüminyum atomlarının uzaklaştırılması hem de HCl'nin aynı zamanda desilikasyon

etkisi yaratıp yapıdan silisyum atomlarının bazılarını da uzaklaştırmasıyla açıklanmaktadır. Bir zeolitteki çerçeve ve dışarıda yer alan alüminyumun Brønsted asitliği üzerine etkisi olduğundan, dealüminasyon ve desilikasyon ile bu bölgelerin daha fazla kaybı, HCl ile işlem görmüş HZSM-5'te Brønsted asit sitelerinin azalmasına neden olmuştur. H₂SO₄ ve H₃PO₄ ile işlem görmüş HZSM-5 için LAS/BAS oranları sırasıyla 0,45 ve 0,47 olarak elde edilmiştir.



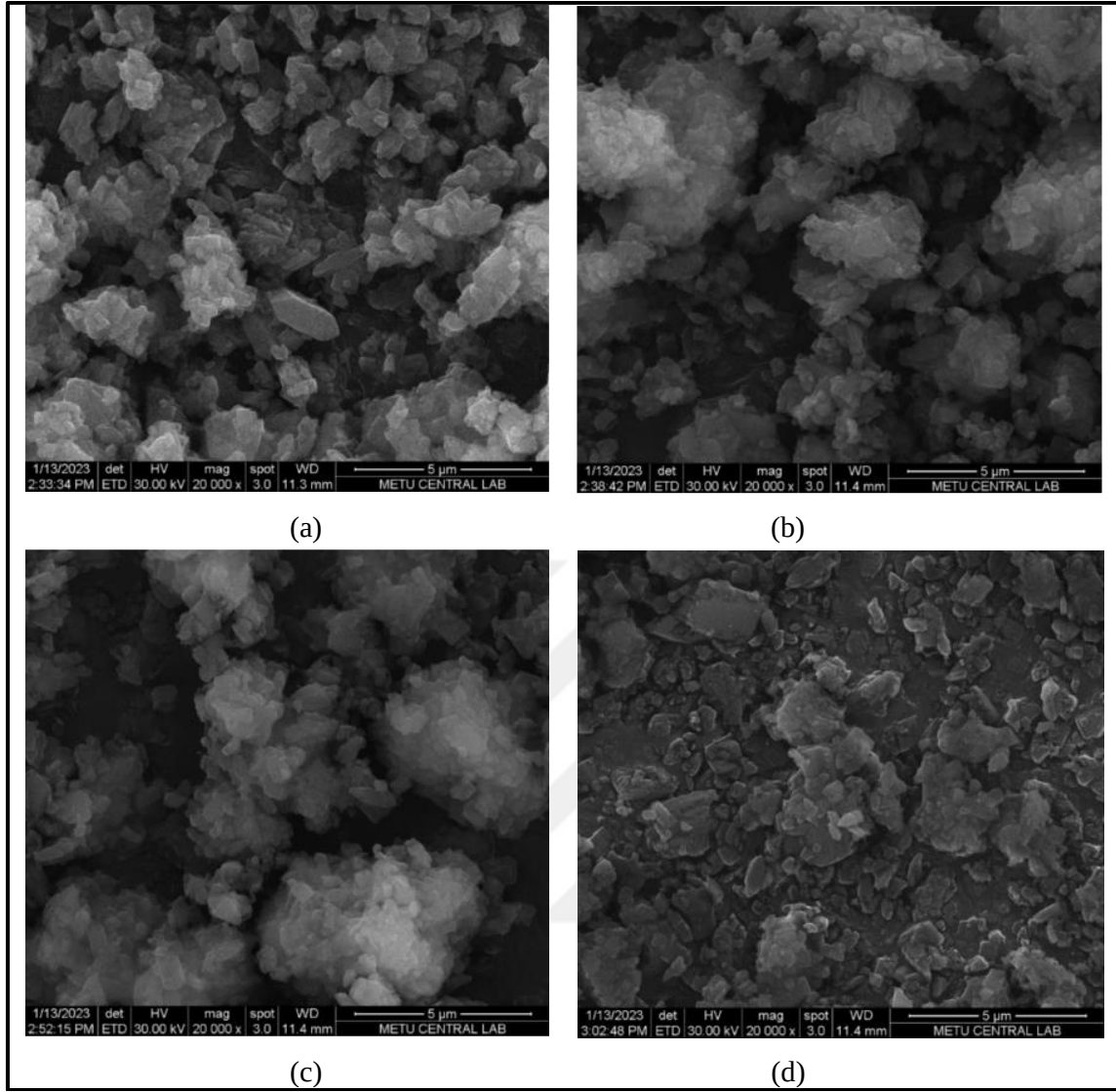
Şekil 5.16. Piridin adsorblanan numunelerin IR spektrumları (B ve L sırasıyla Brønsted ve Lewis asit sitelerini göstermektedir)

Çizelge 5.9. Sentezlenen katalizörlerin asidik özellikleri

Katalizör	LAS*	BAS*	TAS*	LAS %	BAS %	HZSM-5'e kıyasla % TAS	LAS/BAS
HZSM-5	1202	3584	4786	25	75	100	0,33
H ₃ PO ₄ -HZSM-5	836	1799	2635	32	68	55	0,47
H ₂ SO ₄ -HZSM-5	730	1609	2339	31	69	49	0,45
HCl-HZSM-5	440	718	1158	38	62	24	0,61

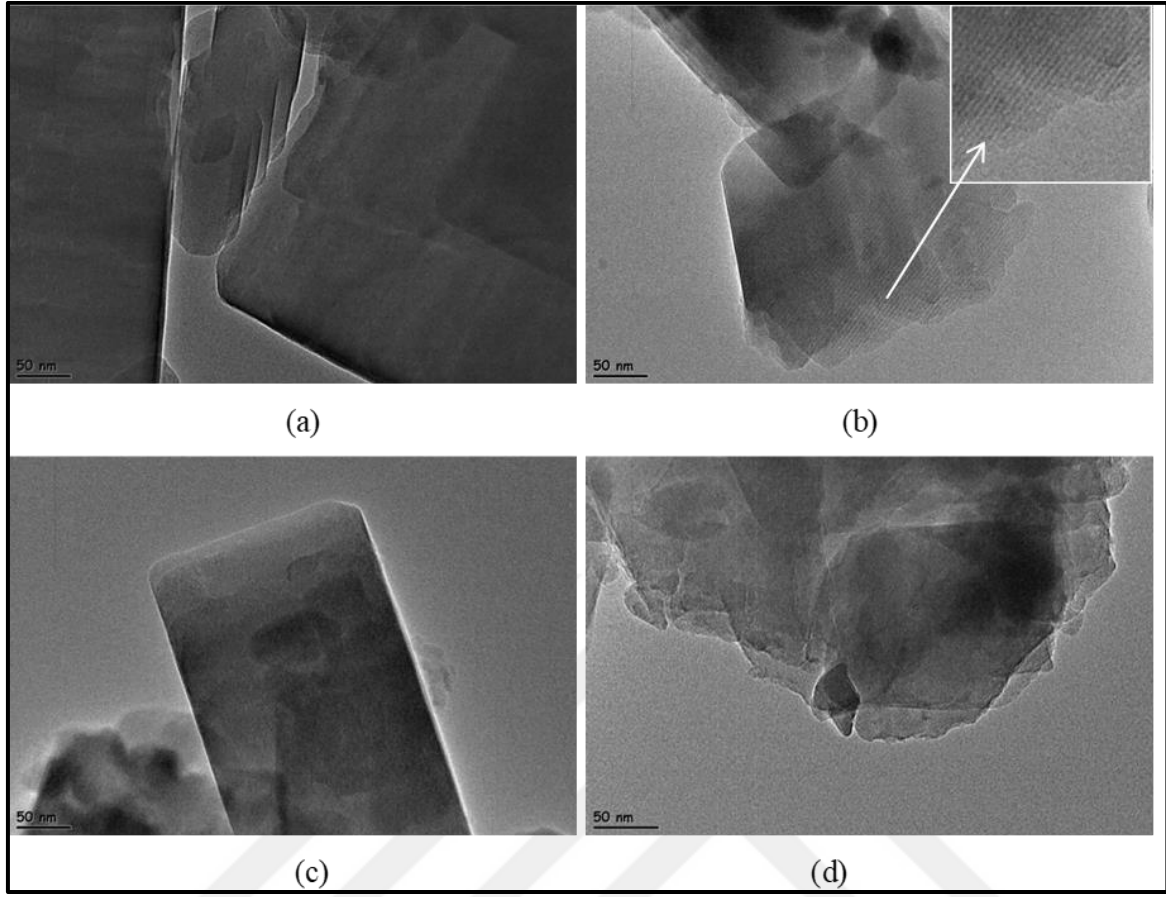
*LAS: DRIFTS spektrumundan elde edilen Lewis Asit Sitesi, BAS: Brønsted Asit Sitesi, TAS: Toplam Asit Sitesi

Saf ve asit muamelesi görmüş HZSM-5'lerin SEM görüntüleri Resim 5.1'de verilmektedir. Saf HZSM-5'te düzenli dikdörtgen kristal yapıyı gösteren şekillerin varlığı gözlenmiştir. Asit muamelesinden sonra parçacık boyutunda azalmalar ve hatta HCl ile muamele edilen katalizörün yapısında bozunmalar görülmüştür. Asitle muamele işleminden sonra azalan parçacık boyutu ile artan yüzey alanları BET sonuçları ile uyumludur.



Resim 5.1. 20 000 büyütmede a) HZSM-5'in b) H_3PO_4 -HZSM-5'in c) H_2SO_4 -HZSM-5'in d) HCl -HZSM-5'in SEM görüntüsü

Asit işleminden sonra morfolojide olası değişiklikleri gözlemlemek için yüksek çözünürlüklü TEM analizi (HRTEM) yapılmıştır (Resim 5.2). Tüm örneklerde yaklaşık 1 nm çapında silindirik kanallar gözlemlenmiştir; bu da örneklerin gözenekli yapısını ve kristalliliğini göstermektedir [63]. Her örnek dikdörtgen şeklinde düzgün bir yapı sergilemiştir. HCl ile işlenmiş HZSM-5 örneğinde, bu dikdörtgen şekilli yapılar diğer örneklerden daha fazla bozulma göstermiştir. Farklı asit türleri arasında, HCl 'nin yüzeyi modifiye edici etkisi, TEM görüntülerinden açıkça görülebilmektedir, bu durum N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon sonuçları ile de desteklenmektedir (Çizelge 5.7).



Resim 5.2. a) HZSM-5'in b) H_3PO_4 -HZSM-5'in c) H_2SO_4 -HZSM-5'in d) HCl -HZSM-5'in HRTEM görüntüleri

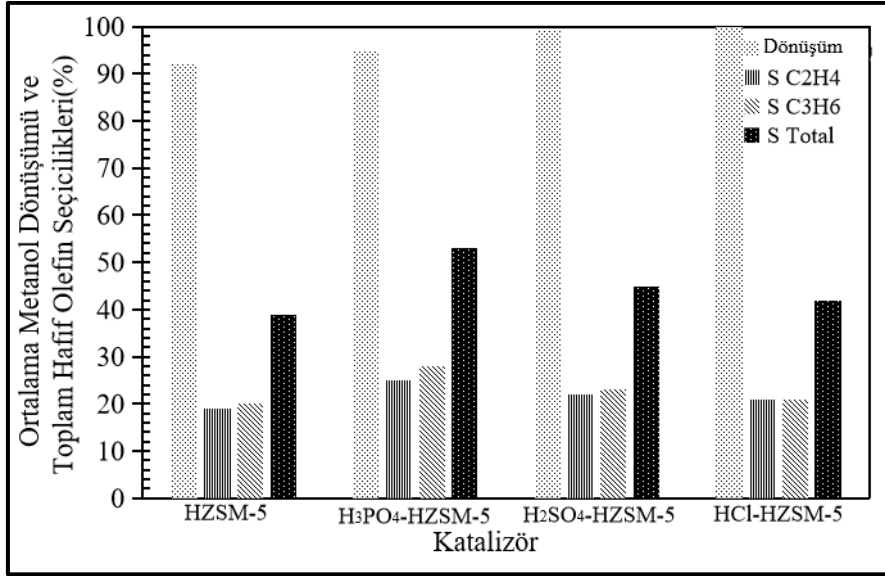
5.5. Metanolden Olefin Üretimi İçin Farklı Asitlerle Muamele Edilen HZSM-5'in Aktivite Testi ve Reaksiyon Sonrası Karakterizasyon Sonuçları

Katalizörlerin katalitik aktivite testleri, 4 saat boyunca atmosfer basıncında sürekli akışlı sabit yataklı reaksiyon sisteminde $450^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilmiştir. Saf ve asitle muamele edilen HZSM-5 katalizörlerin ortalama metanol dönüşümü ile ortalama etilen, propilen ve toplam hafif olefin seçiciliği, Şekil 5.17'de gösterilmiştir. Şekil 5.17'den görüldüğü gibi, tüm katalizörler için %90'ın üzerinde metanol dönüşümü elde edilmiştir. Ortalama metanol dönüşümü HZSM-5 için %92 iken asitle muamele işlemi hem ortalama metanol dönüşümünü hem de toplam hafif olefin seçiciliğini artırıcı etki göstermiştir. Hidroklorik asitle işlem görmüş HZSM-5 katalizörü tam dönüşüm verirken, fosforik asit ve sülfürik asitle işlem gören HZSM-5 katalizörleri sırasıyla %95 ve %99 metanol dönüşümü göstermiştir. Metanol dönüşümüne benzer şekilde, asitle muamele işlemi saf HZSM-5 katalizörün seçicilik değerlerini artırmıştır. Asitle muamele edilen katalizörler arasında, fosforik asitle işlem görmüş (H_3PO_4 -HZSM-5) katalizör, etilen (%25) ve propilen (%28)

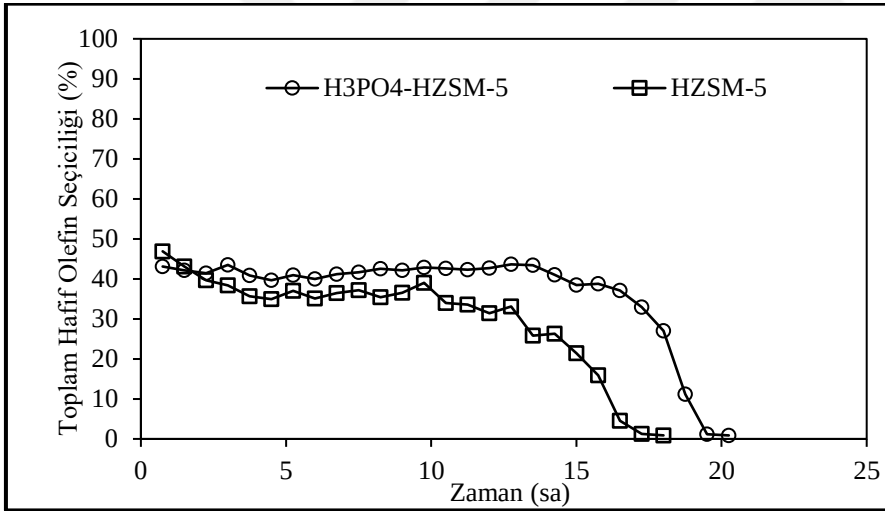
açısından en yüksek seçiciliği göstermiştir. Toplam hafif olefin seçicilikleri şu sırayı takip etmektedir: $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HZSM-5} > \text{H}_2\text{SO}_4\text{-HZSM-5} > \text{HCl-HZSM-5} > \text{HZSM-5}$.

Literatürde asitle muamele işleminden sonra Brønsted asit sitelerindeki azalmanın, propilen seçiciliğinin artmasına ve yan reaksiyonların azalmasına bağlı olarak hafif olefin seçiciliğini artırdığını belirtilmiştir [64]. Si/Al oranının ayarlanması Brønsted asitliğinin düzenlenmesi için önemlidir çünkü aktivite testi esnasında kok oluşumundan önemli derecede sorumlu olan asit siteleri Brønsted asit siteleridir. Şekil 5.18'den görüldüğü gibi, başlangıçta toplam olefin seçiciliği fosforik asit ile işlem görmüş HZSM-5 katalizöründen daha yüksek olsa da saf HZSM-5 katalizörünün seçiciliğinde zamanla bir azalma gözlenmiştir. Bu azalmanın, saf HZSM-5'te yüksek miktarda biriken kok nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir. Öte yandan HCl ile işlem görmüş HZSM-5'in % 100 metanol dönüşümü göstermesine rağmen, elde edilen hafif olefin seçiciliği diğer asitlerle işlem görmüş katalizörlere göre daha düşüktür, bu durum HCl ile işlem görmüş katalizörün daha düşük göreceli Brønsted asitliği ve daha yüksek LAS/BAS oranına sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Aktivite testi sonuçları, yüzey asitliğinin yanı sıra gözenek yapısının da MTO reaksiyonunu, asit muamelesiyle aktif sitelere erişilebilirliğin artması nedeniyle toplam hafif olefin seçiciliği ve metanol dönüşümü açısından etkileyen önemli bir parametre olduğunu göstermiştir. Reaktanların ve ürünlerin zeolit kanalları boyunca bu erişilebilir asit sitelere difüzyonu, tüm asit muamelesi görmüş katalizörlerin metanol dönüşümü ve toplam hafif olefin seçiciliği açısından aktivitesini artırmıştır [65]. Şekil 5.18'de saf ve fosforik asitle muamele edilen HZSM-5 'in zamana bağlı toplam hafif olefin seçicilikleri verilmektedir. Fosforik asitle muamele işlemi, Si/Al oranlarını değiştirerek Brønsted asitliğinin ayarlanmasından dolayı katalizörün kararlılığını ve ömrünü artırmıştır. 18 saatlik sürenin sonunda, HZSM-5 tamamen hafif olefin seçiciliğini kaybetmesine karşın H_3PO_4 ile muamele edilen HZSM-5, saf HZSM-5'e göre daha istikrarlı bir seçicilik eğilimi göstermiş ve fosforik asit muamelesi, toplam hafif olefin seçiciliği miktarını % 33 artırmıştır.



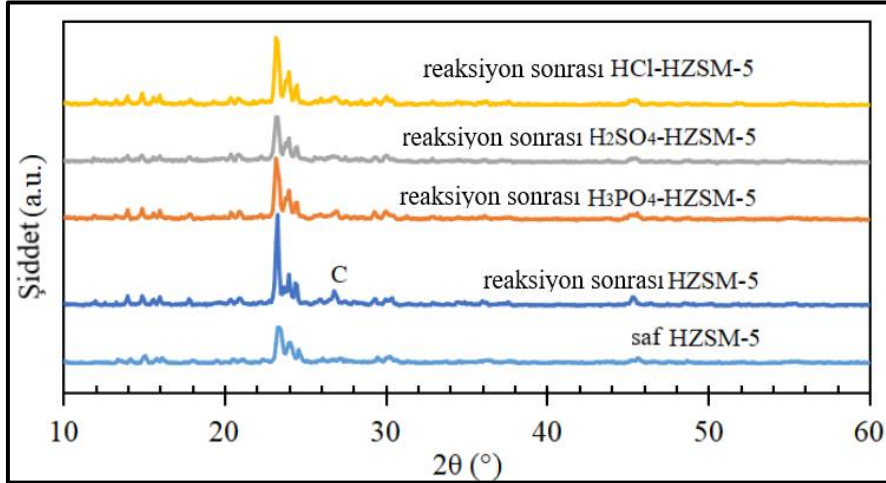
Şekil 5.17. Sentezlenen katalizörlerin ortalama metanol dönüşümleri, etilen, propilen ve toplam hafif olefin seçicilikleri (T: 450°C, MetOH/He: 1/5)



Şekil 5.18. Saf ve H₃PO₄-HZSM-5'in zamana bağlı toplam hafif olefin seçicilikleri (T: 450°C, MetOH/He: 1/5)

Katalitik aktivite testinden sonra yapısal değişiklikleri belirlemek için reaksiyon sonrası XRD analizi yapılmıştır. Karşılaştırmayı kolaylaştırmak için saf HZSM-5'in XRD deseni, Şekil 5.19'da verilmiştir. Şekil 5.19'dan görüldüğü gibi 4 saatlik reaksiyon testlerinden sonra MFI yapılarını koruyan reaksiyon sonrası katalizörlerin XRD deseninde herhangi bir yapısal değişiklik gözlenmemiştir. Saf ve reaksiyon sonrası HZSM-5 katalizörlerin XRD desenleri karşılaştırıldığında 2θ : 26,9°'da bir pikin belirgin hale geldiğini görülmüştür. 2θ : 26–27° arasındaki bu pik, zeolit gözeneklerindeki karbonlu türlerle ilişkilendirilmiştir (karbon fazı veya grafit, JCPDS No.: 41–1487) [66]. Bu pik, asit ile muamele edilen

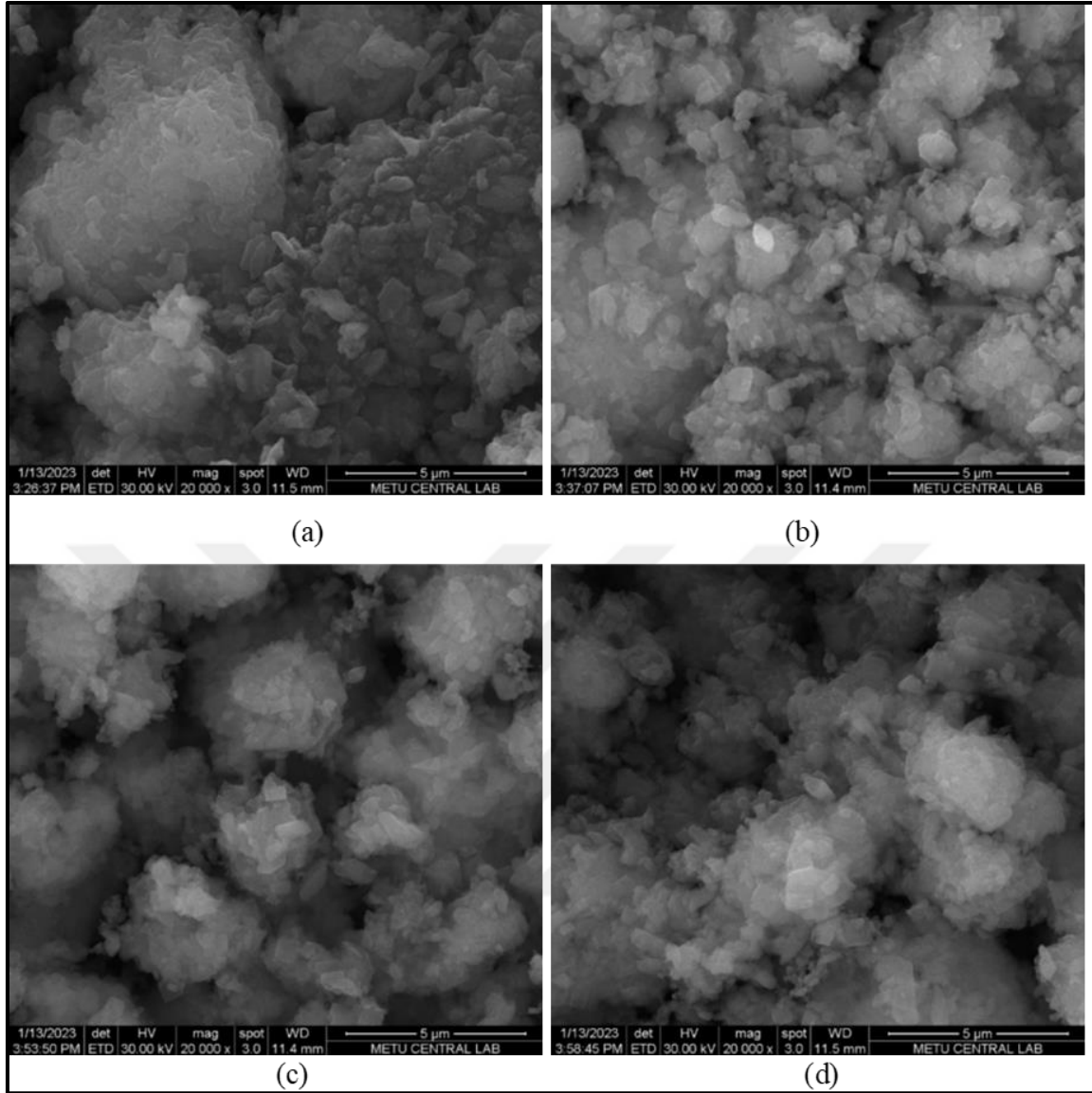
HZSM-5 örneklerinde belirgin değildir. En yüksek kok birikimi HZSM-5 katalizöründe elde edilmiş ve asitle muamele işleminin kok birikimini önemli ölçüde azalttığı görülmüştür; bu bağlamda sonuçlar TGA sonuçları ile uyum içindedir.



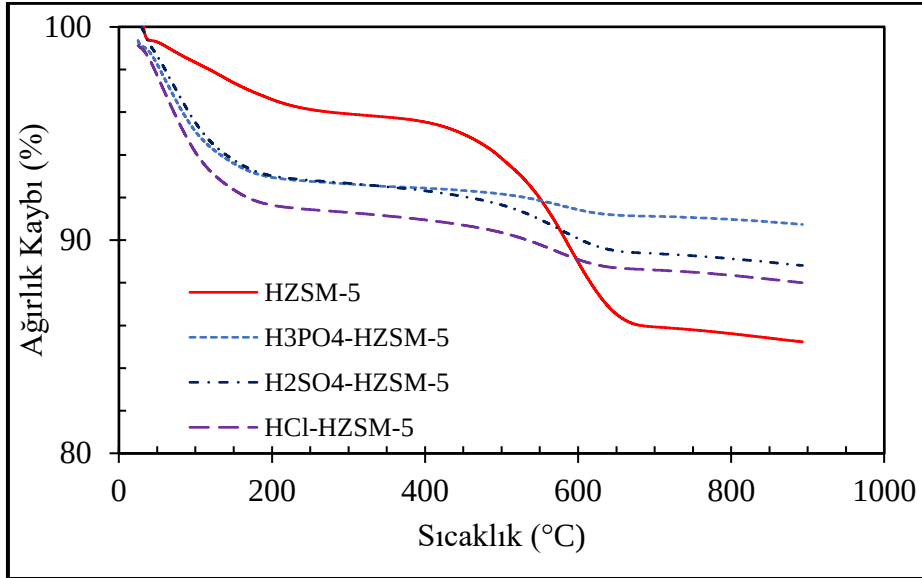
Şekil 5.19. Saf ve asitle muamele edilen HZSM-5 katalizörlerin reaksiyon sonrası geniş açı XRD spektrumu

Reaksiyon sonrası katalizörlerin SEM görüntüleri Resim 5.3'te verilmektedir. SEM analizi ile reaksiyondan sonra katalizörlerin morfolojisinde önemli değişiklikler gözlenmemiştir. En yüksek kok birikimi gösteren HZSM-5 katalizörü için bile SEM görüntülerinde grafit veya karbon filament şeklinde karbonlu bileşenler gözlenmemiştir.

Kok birikimi, asit sitelerin zehirlenmesi ve gözeneklerin tıkanması nedeniyle MTO reaksiyonunda katalizörün deaktivasyonunun ana nedenidir. Sentezlenen katalizörlerin aktivite testi sonrası çekilen TGA spektrumları Şekil 5.20'de verilmektedir. Literatürde bildirildiği üzere, 300°C'ye kadar olan ağırlık kaybı su kaybından kaynaklanmakta iken [67] özellikle 400-700°C arasındaki ağırlık kaybı, katalizör üzerinde biriken karbonlu bileşiklerin yanmasından dolayı meydana gelmektedir [68]. Bu nedenle, kok birikim yüzdesi 400 ile 700°C arasındaki bölge için hesaplanmıştır. Harcanan katalizörler arasında, en yüksek kok birikimi HZSM-5'te gözlenmiştir. Bunun nedeni, HZSM-5 katalizöründe güçlü BAS'ların ve daha yüksek miktarda asit sitesinin (TAS) bulunmasından kaynaklanmaktadır; bu da kok oluşumunu artırmaya katkıda bulunmuştur [68]. Özellikle H₃PO₄ ile muamele edilen HZSM-5, kok oluşumuna karşı en iyi direnci göstermiştir. Katalizörlerin reaksiyon sonrası kok birikimi şu şekildedir: HZSM-5 (% 9,5) > H₂SO₄-HZSM-5 (% 2,9) > HCl-HZSM-5 (% 2,3) > H₃PO₄-HZSM-5 (% 1,3).



Resim 5.3. Reaksiyon sonrası a) HZSM-5 b) H_3PO_4 -HZSM-5 c) H_2SO_4 -HZSM-5 d) HCl-HZSM-5 katalizörlerinin 20 000 büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 5.20. Harcanan katalizörlerin TGA profilleri

5.6. HZSM-5 Katkılı Silika Mikrokürelerin Karakterizasyon Sonuçları

Bu bölümde farklı miktarlarda HZSM-5 içeren silika mikroküre katalizörlerin karakterizasyon sonuçları verilmektedir. Mikroenkapsülasyon yöntemiyle hazırlanan HZSM-5 katkılı silika mikrokürelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla SEM-EDX, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizi, XRD, TEM ve ICP-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca katalizörlerin atmosferik basınç altında ve 450°C’de metanolden olefin eldesi reaksiyonunda (MetOH/He molar oranı 1/5) katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Aktivite test çalışmaları sonucunda en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizörler ile reaksiyon sonrasında kok oluşum yüzdesinin belirlenebilmesi amacıyla TGA analizi yapılmıştır.

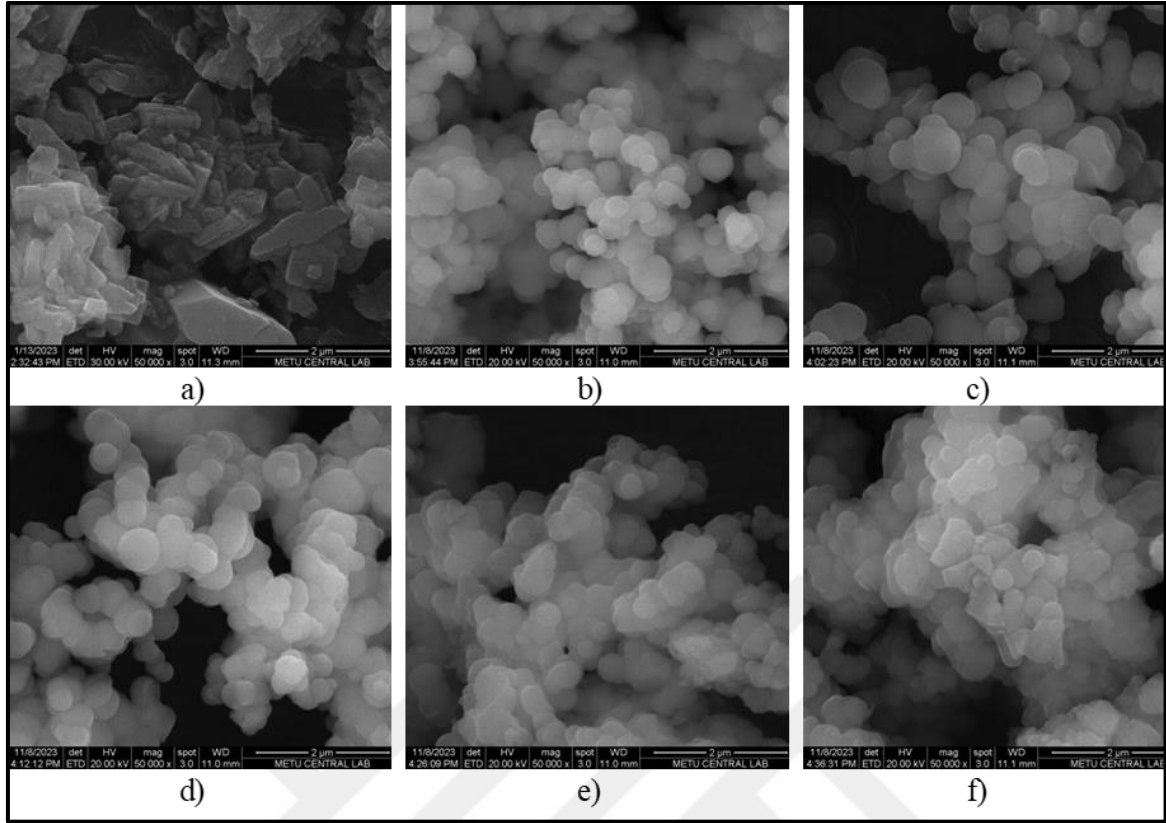
MTO reaksiyonu için literatürde sıkça tercih edilen ve yüksek katalitik aktivite gösteren SAPO türü zeolitlerin hızlı ve fazla miktarda kok oluşum dezavantajına çözüm olabilecek ve yüksek katalitik aktivite gösterip SAPO’ya alternatif olabilecek değişken miktarlarda HZSM-5 içerikli silika mikrokürelerin SEM görüntüleri Resim 5.4’te verilmektedir.

Silika ile kaplanmış HZSM-5 katalizörlerin morfolojisinde HZSM-5’in aksine düzgün dikdörtgenimsi yapılar yerine mikrokürenin karakteristiği olan küresel yapıların oluşumu görülmüştür (Resim 5.4). SiO₂ tabakası ile kaplanmış HZSM-5 örneklerinde, literatürle uyumlu olarak 315-415 nm boyutlarında yuvarlak şekilli yığınlar gözlenmiştir [69]. Silika

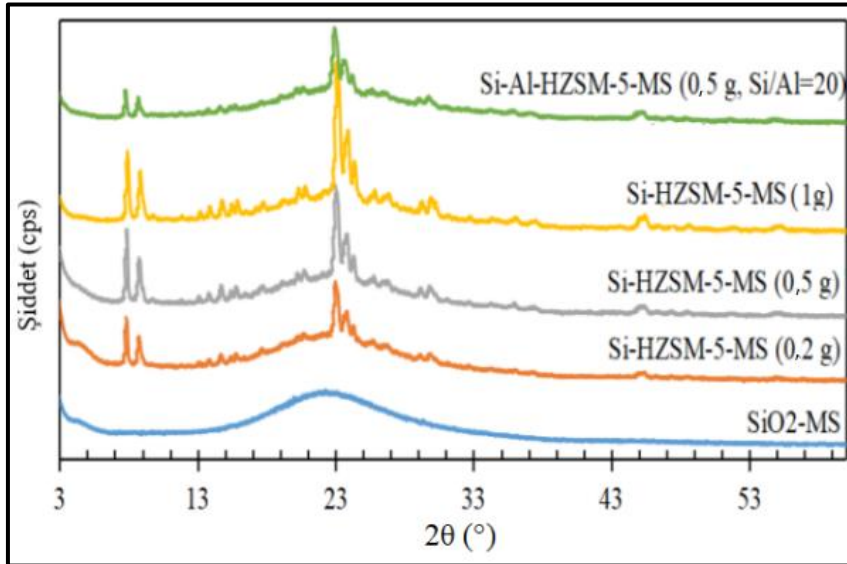
ve Alümina içerikli HZSM-5 mikroküre [Si-Al-HZSM-5-MS (0,5 g)] katalizörü hariç, katalizörlerin dış yüzeyinde dikdörtgenimsi yapılar gözlenmemiştir. SEM görüntülerinden mikroküre oluşturma yani HZSM-5'i silika kabuğu ile kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği görülmektedir. EDX analizleri, değişen Si/Al molar oranlarıyla yapıdaki HZSM-5'in varlığını kanıtlamıştır (Çizelge 5.11).

Sentezlenen katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 5.21'de verilmiştir. XRD spektrumunda MFI yapısının tüm karakteristik piklerinin görülmesi, SEM görüntüleriyle birlikte düşünüldüğünde HZSM-5'in başarılı bir şekilde silika kabuğu tarafından kaplandığını göstermektedir. Tüm mikrokürelerde 2 θ : 7,9 ve 8,8°'de MFI yapıya ait pikler görülmüştür [70]. 2 θ : 23,2, 23,9 ve 24,4°'deki pikler de MFI topolojisinin karakteristik pikleridir (JCPDS kart no 44-0003) [71]. Amorf silika haricinde (SiO₂-MS), enkapsüle edilmiş HZSM-5 örneklerinde HZSM-5'in karakteristik pikleri haricinde bir pik gözlenmemiştir. 7,9 ve 23,2°'deki piklerin şiddetinde, yapıda enkapsüle edilen HZSM-5 miktarının artmasıyla birlikte artış gözlenmiştir ve bu durum katalizörlerin kristalliliğinin artmasına neden olmuştur (Çizelge 5.10). Katalizörlerin bağıl kristalinitesi literatürde açıklandığı şekilde hesaplanmıştır [70].

Literatürde artan kristalinite ile difüzyon hızının artacağı görülmüştür [72], böylelikle oluşan ürünlerin katalizörden desorpsiyonu daha kolay gerçekleşeceğinden hafif olefin seçiciliklerinde artan kristalinite ile birlikte artış olması beklenmektedir. Tez çalışmasında katalizör yapısındaki HZSM-5 miktarı arttığında kristalinitenin de arttığı, ancak Al katkılı mikroküre katalizörde Al atomlarının gözenekleri kapatarak kristaliniteyi düşürdüğü görülmüştür (Çizelge 5.10).



Resim 5.4. 50 000 büyütmede a) HZSM-5'in b) SiO₂-MS'nin c) Si-HZSM-5-MS (0,2g)'nin d) Si-HZSM-5-MS (0,5g)'nin e) Si-HZSM-5-MS (1g)'nin f) Si-Al-HZSM-5-MS (Si/Al=20, 0,5 g)'nin SEM görüntüleri



Şekil 5.21. Sentezlenen katalizörlerin XRD spektrumu

Çizelge 5.10. Sentezlenen katalizörlerin HZSM-5'e kıyasla bağıl kristaliniteleri

Katalizör	Bağıl Kristalinite %*
Si-HZSM-5-MS (0,2 g)	59
Si-HZSM-5-MS (0,5 g)	94
Si-HZSM-5-MS (1 g)	124
Si-Al-HZSM-5-MS (0,5 g, Si/Al=20)	43

*Kristaliniteler saf HZSM-5'in kristalinitesi % 100 kabul edilerek hesaplanmıştır.

Çizelge 5.11'de sentezlenen katalizörlerin fiziksel özellikleri yer almaktadır. HZSM-5'in mikroküre içindeki konumuyla ilgili bilgi edinmek amacıyla Si/Al molar oranı belirleyici bir parametre olarak kullanılmıştır. Buna göre Al atomları silikanın aksine yalnızca HZSM-5'ten gelmektedir. ICP-MS ile yığın fazdaki Si/Al oranının SEM-EDX ile yüzeydeki Si/Al oranından daha düşük olması Al atomlarının katalizörün çekirdek kısmında yer aldığını ve böylelikle yığın fazdaki Si/Al oranını düşürdüğünü göstermektedir. Al atomlarının miktarı arttıkça, zeolitlerin asidik karakteri (asit sitelerin miktarı, asidik yoğunluk, vb.) etkilenecektir; bu da Brønsted asitliğine katkıda bulup katalitik performansı artırıcı etki gösterebilmektedir [73].

Mikroküre içerisine HZSM-5 ilavesiyle elde edilen katalizörlerin yüzey alanında önemli değişimler görülmektedir (Çizelge 5.11). Düşük HZSM-5 yüklenen katalizörde daha yüksek yüzey alanı görülürken, mikroküre içerisine ilave edilen HZSM-5 miktarı arttıkça toplam BET yüzey alanında azalmalar görülmüştür. Örneğin sentez esnasında katalizör yapısında 0,2 g HZSM-5 olacak şekilde hazırlanan Si-HZSM-5-MS (0,2g) numunesinin çok nokta yüzey alanı 578,2 m²/g iken, 1,0 g HZSM-5 içeren Si-HZSM-5-MS (1g) katalizörünün yüzey alanı 402,3 m²/g olarak belirlenmiştir. Si-HZSM-5-MS (0,5 g) katalizörüne Al ilavesiyle hazırlanan Si-Al-HZSM-5-MS (Si/Al=20, 0,5 g HZSM-5) katalizörünün yüzey alanı ise eklenen alüminyumun gözenekleri kapatması nedeniyle 380,2 m²/g'a kadar düşmüştür. Mikroküre yapısına eklenen HZSM-5 miktarı katalizör yapısındaki mikro ve mezogözeneklerin oluşumuna etki etmiştir. Hazırlanan katalizörler arasında en düşük mezogözenek alanı Si-HZSM-5-MS (0,5g) numunesinde belirlenmiştir. Diğer katalizörlere kıyasla daha yüksek mezogözenekli olan bu katalizörde difüzyon limitasyonunun daha az geçerliliği olacağı değerlendirilerek, bu katalizörün katalitik aktivitesinin diğerlerinden daha yüksek olacağı beklenmektedir [74]. İlgili reaksiyon sonuçları Aktivite testi bölümünde detaylandırılacaktır.

Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek boyutlarıyla ilgili bilgi edinmek amacıyla yapılan N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizi sonucu elde edilen izotermeler Şekil 5.22’de verilmektedir. Sentezlenen tüm katalizörlerde mikro ve mezogözeneklerin bir arada bulunduğu görülmektedir. Bağıl basınç sıfıra yakın değerlerdeyken dolan mezogözenekler adsorblanan azot hacminde ani artışa neden olurken mezogözeneklerdeki kapiler kondenzasyon ise yüksek bağıl basınçlarda histeresis döngülerinin oluşmasına sebep olmuştur [75].

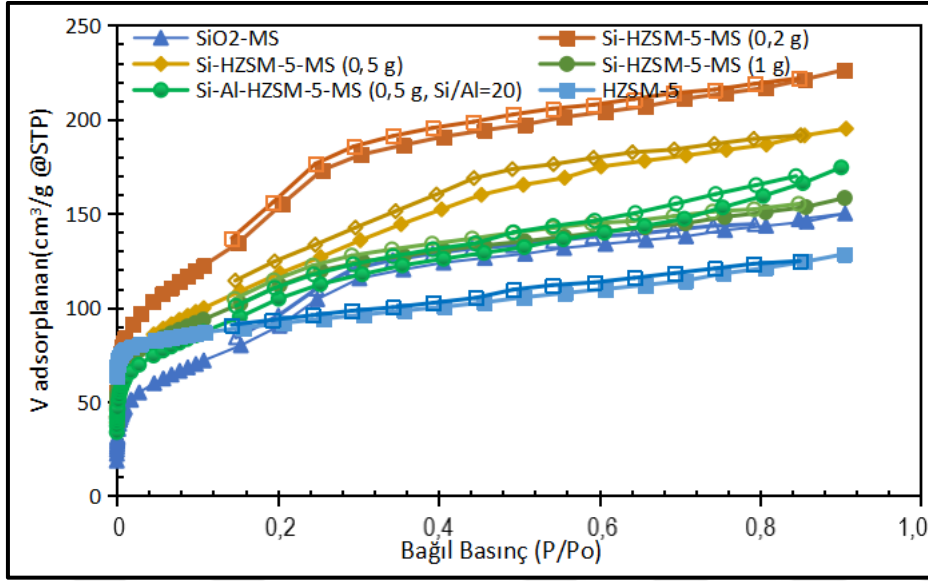
Katalizörler, H₄ Histeresis ile Tip I/IV izotermi göstermiştir, bu da yapıda hem mikro hem de mezogözeneklerin varlığını kanıtlamaktadır. Mikro ve mezogözeneklerin varlığı gözenek boyut dağılım grafiklerinden de görülmektedir (Şekil 5.23).

Si-HZSM-5-MS (0,5 g) örneğinin neredeyse hiç mezogözenek alanı olmadığı görülmektedir, bu da toplam BET yüzey alanına ağırlıklı olarak mezogözeneklerin katkısı olduğunu göstermektedir. mezogözeneklerin varlığı sayesinde reaktan ve ürünlerin zeolit gözenekleri boyunca difüzyon limitasyonlarını azaltarak hafif olefin seçiciliğini artırıcı yönde etki göstermesi beklenmektedir. HZSM-5 örneklerinin gözenek hacimleri enkapsülasyon işleminden sonra artış göstermiştir. Enkapsülasyon prosedürü ayrıca HZSM-5’in dış yüzey alanında bir artışa yol açmıştır, bu da katalizör içinde bazı mezogözenekli kanalların oluşturulduğunu düşündürmektedir. Saf HZSM-5’e kıyasla artan BET yüzey alanı, mezogözenekliliğin artmasına atfedilmiştir [74].

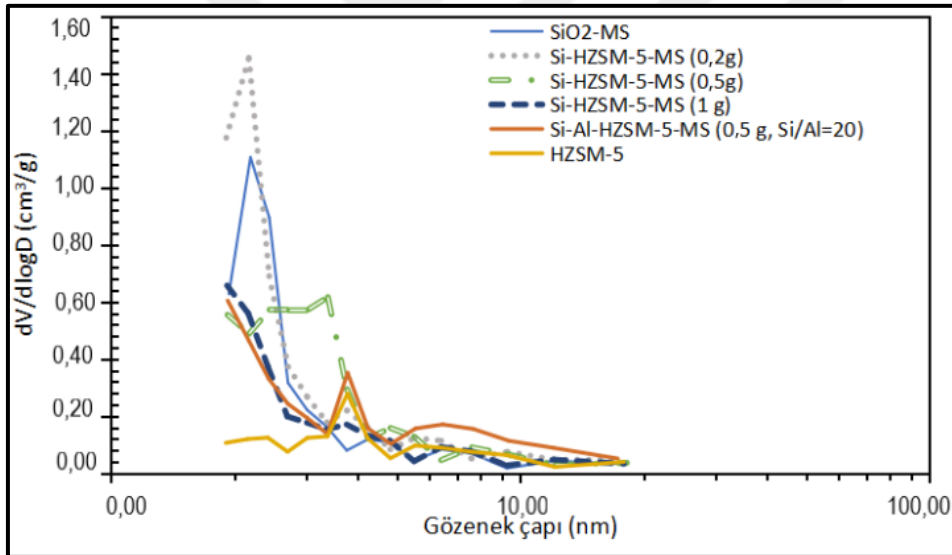
Sentezlenen katalizörlerde SEM-EDX ile belirlenen yüzeydeki Al miktarının ICP-MS ile belirlenen yığın fazdaki Al miktarından az olması, diğer bir deyişle Al atomunun katalizörün merkezine doğru gidildikçe artış göstermesi (azalan Si/Al oranı), bu atomun yalnızca HZSM-5’ten gelebileceği göz önünde bulundurulduğunda çekirdek-kabuk yapısındaki katalizörün çekirdeğine yakın kısımlarda HZSM-5’in, kabuğa yakın kısımlarında ise silikanın bulunduğunu düşündürmektedir. Ayrıca Resim 5.4’te SEM görüntüleri verilen katalizörlerde HZSM-5’e ait morfolojik görüntüler gözlenmeyişi de mikroenkapsülasyon işleminin başarıyla tamamlandığını göstermektedir.

Çizelge 5.11. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel özellikleri

Katalizör	Çok Noktalı BET Yüzey Alanı, S_{bet} (m^2/g)	Mikro gözenek Alanı, S_{micro} (m^2/g)	Mezo gözenek (Dış) Alanı, S_{ext} (m^2/g)	BJH Des. Gözenek Hacmi, V_{pore} (cc/g)	Mikro gözenek Hacmi, V_{micro} (cc/g)	Mezo gözenek Hacmi, V_{ext} (cc/g)	BJH Des. Gözenek Boyutu, d_{pore} (nm)	Si/Al Molar Oranı (ICP-MS)	Si/Al Molar Oranı (SEM - EDX)	% Mezo gözenek Alanı
SiO ₂ -MS	318,9	179,4	139,5	0,21	0,13	0,08	2,19	-	-	43,7
Si-HZSM-5-MS (0,2g)	578,2	435,3	142,9	0,28	0,21	0,07	2,17	44,5	58,5	24,7
Si-HZSM-5-MS (0,5g)	423,9	21,9	402	0,23	0,006	0,224	1,92	25,1	35,1	94,8
Si-HZSM-5-MS (1g)	402,3	301,6	100,7	0,16	0,14	0,02	1,92	18,2	26,5	25,0
Al-Si-HZSM-5-MS (Si/Al=20, 0,5 g HZSM-5)	380,8	242,2	138,6	0,19	0,11	0,08	1,93	9,7	17,2	36,4
HZSM-5	339,8	238,9	100,9	0,09	0,08	0,01	3,78	10,4	9,9	29,7



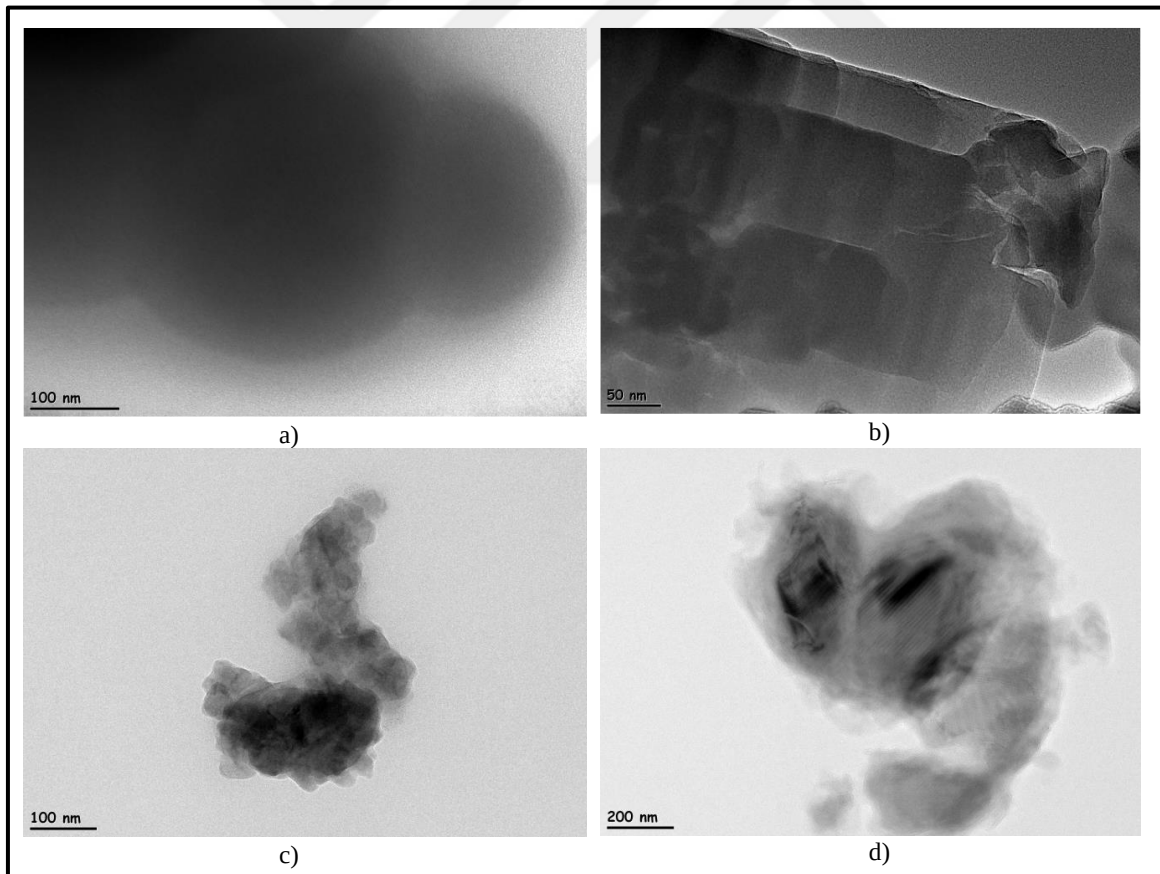
Şekil 5.22. Sentezlenen katalizörlerin BET izotermi



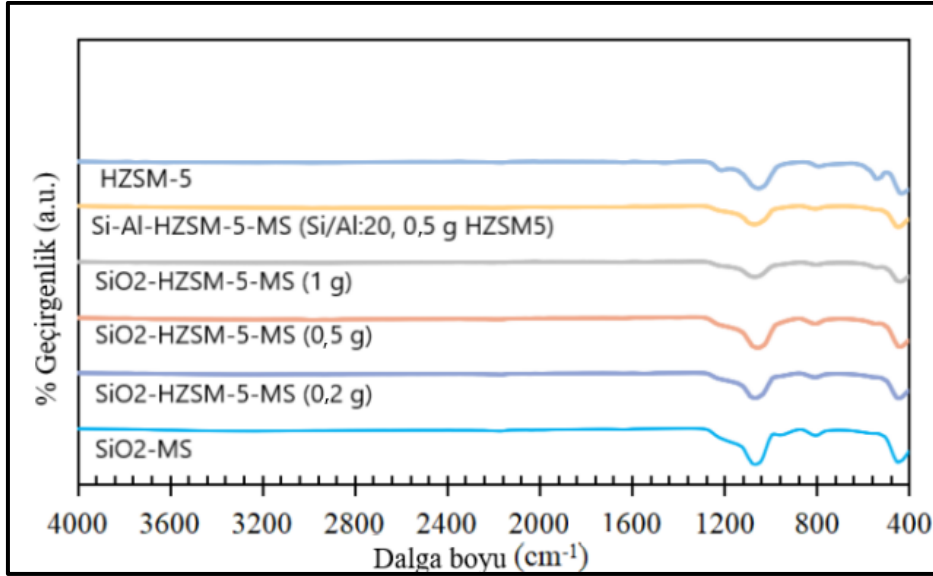
Şekil 5.23. Sentezlenen katalizörlerin BJH desorpsiyon gözenek boyut dağılımları

Sentezlenen katalizörlerden boş silika mikroküre, HZSM-5 ve 0,5 g HZSM-5 içeren silika mikroküreye ait TEM görüntüleri Resim 5.5'te verilmektedir. Resim 5.5'te katalizör içinde gözlemlenen kafes kırınım çizgilerinin, bu örneğin yüksek kristallliğini ortaya koyduğu görülmektedir. TEM sonuçları MFI yapısının karakteristik piklerinin gözlemlendiği XRD sonuçlarıyla uyumludur. Katalizörlerin FTIR ve DRIFTS spektrumları ise sırasıyla Şekil 5.24 ve 5.25'te verilmektedir. HZSM-5 ve HZSM-5 katkılı tüm mikrokürelerde FTIR spektrumunda benzer noktalarda görülen piklerin yalnızca şiddetinde değişimler gözlenmesi yapıda farklı bir bağ oluşmadığını göstermektedir. HZSM-5 zeolit

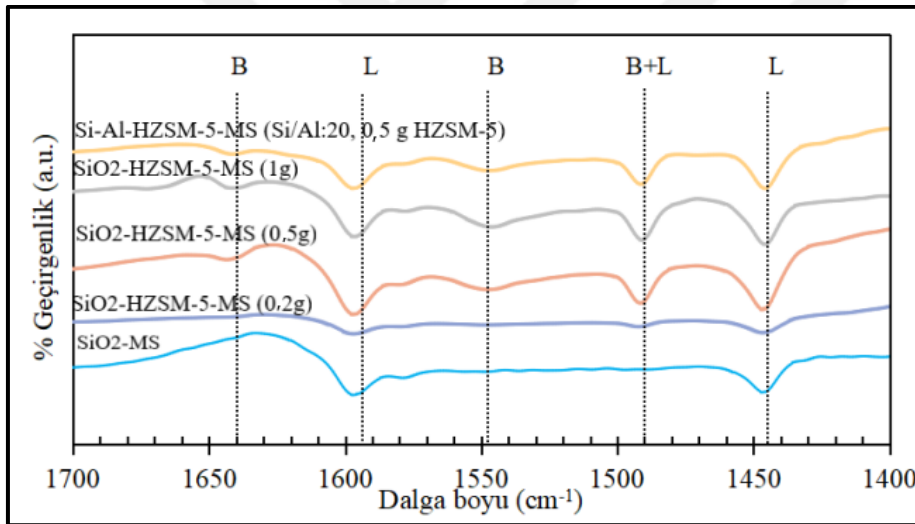
katalizörünün çerçeve titreşimi için 1220, 1075, 797, 542, 433 cm^{-1} absorpsiyon bantları karakteristik sinyaller olarak kabul edilmekte olup 433 cm^{-1} 'deki bandın iç tetrahedralin T–O bükülme titreşiminden (T = Si veya Al), 542 cm^{-1} 'deki bandın çift halkalı yapıdan, 797 cm^{-1} 'deki bandın dış simetrik gerilmeden 1075 cm^{-1} 'deki bandın iç asimetrik gerilmeden ve 1220 cm^{-1} 'deki bandın ise dış asimetrik gerilmeden olduğu bulunmuştur [76]. Sentezlenen diğer katalizörler içerisinde en yüksek şiddette Brønsted (1640 cm^{-1}) ve Brønsted-Lewis (1490 cm^{-1}) asit siteleri içeren Si-HZSM-5-MS (0,5g) katalizörünün aktivite testinde en yüksek seçicilikte hafif olefin vermesi beklenmektedir. HZSM-5 miktarı arttığında tüm asit sitelerinin yoğunluğunda artış olduğu DRIFTS spektrumundan görülmektedir (Şekil 5.25). Yapıya Al ilavesiyle 1640 cm^{-1} 'deki Brønsted asit sitesinin yoğunluğundaki azalma, katalizörün MTO reaksiyonu için yüksek aktivite gösterecek olan asit bölgelerinin azaldığını gösterdiğinden bu katalizör ile hafif olefin seçiciliğinin çok yüksek olması beklenmemektedir.



Resim 5.5. a) SiO₂-MS'nin, b) HZSM-5'in, c ve d) Si-HZSM-5-MS (0,5g)'nin TEM görüntüleri



Şekil 5.24. Sentezlenen katalizörlerin FTIR spektrumu



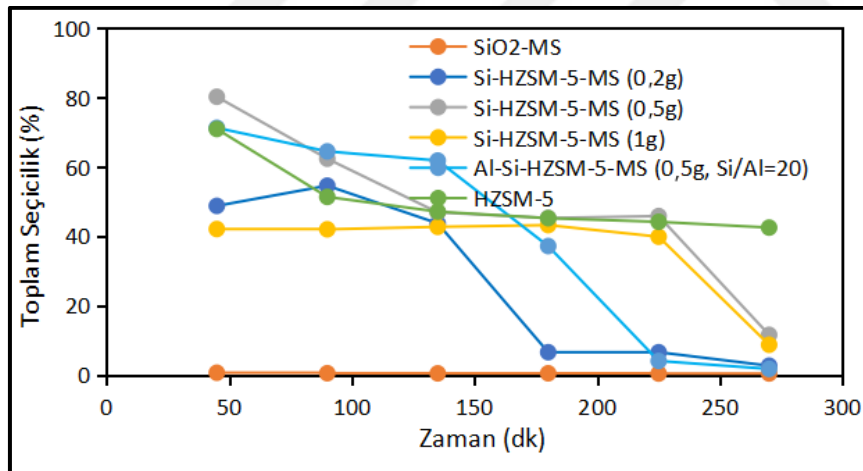
Şekil 5.25. Sentezlenen katalizörlerin DRIFTS spektrumu

5.7. HZSM-5 Katkılı Silika Mikrokürelerin Aktivite Testi ve Reaksiyon Sonrası Karakterizasyon Sonuçları

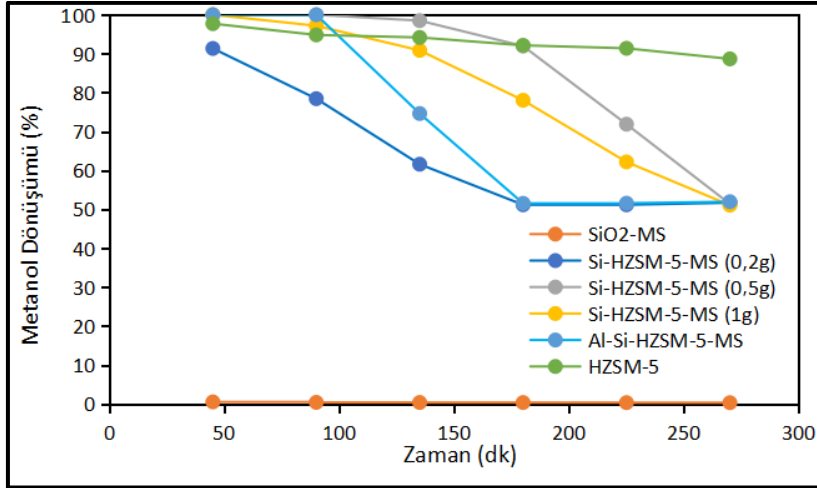
Sentezlenen HZSM-5 katkılı silika mikrokürelerin katalitik aktiviteleri 1 atm ve 450°C’de 4 saat boyunca incelenmiştir. Reaksiyon sonrası elde edilen ürün dağılımları ve metanol dönüşümü Çizelge 5.12’de verilmektedir. Buna göre hafif olefinlere karşı neredeyse hiç seçicilik göstermeyen silika mikroküre destek malzemesine HZSM-5 ilavesiyle toplam seçicilik değerleri ortalama olarak artış göstermiştir. Artan HZSM-5 miktarı ile mikroküre katalizörün dimetil eter seçiciliğinde azalma, yan ürün (diğer ürünler) seçiciliğinde artış

görülmüştür. Şekil 5.26 ve Şekil 5.27’de sırasıyla mikroküre katalizörlerin zamana bağlı hafif olefin seçicilikleri ve metanol dönüşümleri verilmektedir. Deney sonuçlarına bakılarak saf HZSM-5’e en yakın dönüşümü veren katalizörlerin 0,5 ve 1 g HZSM-5 içeren mikroküreler olduğu görülmüştür. Toplam ortalama yan ürün seçiciliğini en aza indiren, diğer bir deyişle yapıya girebilen optimum HZSM-5 miktarı 0,5 g olarak tespit edilmiştir. Yapısında 0,5 g HZSM-5 varken en yüksek mezogözenekliliğe sahip olan silika mikroküre katalizörün göstermiş olduğu üstün katalitik performans yapıya mezogözeneklerin eklenmesiyle ara ürünlerin mezogözeneklerde geçireceği zamanın azalmasından dolayı olefin üretim reaksiyonlarının desteklenerek etilen ve propilen seçiciliklerinin toplamında artış görülmesiyle açıklanabilir.

Optimum miktarda HZSM-5 içeren silika mikrokürenin yapısında asidik alümina da eklenerek ürün dağılımı ve metanol dönüşümü incelendiğinde ise ortalama metanol dönüşümünün artan asidite ile %69’lara kadar düştüğü görülmüştür, ayrıca toplam hafif olefin seçiciliği de %35’te sınırlı kalmaktadır.



Şekil 5.26. Katalizörlerin zamana bağlı toplam hafif olefin seçicilikleri (T: 450°C, MetOH/He: 1/5)



Şekil 5.27. Katalizörlerin zamana bağlı metanol dönüşümleri (T: 450°C, MetOH/He: 1/5)

%28 ve %35 toplam hafif olefin seçiciliği veren SiO₂-HZSM-5-MS (0,2 g) ve Si-Al-HZSM-5-MS (Si/Al=20) (0,5 g HZSM-5) katalizörlerin düşük olefin seçicilikleri sahip oldukları düşük kristalinite değerleri ile (sırasıyla %59 ve %43) desteklenebilir [72] (Çizelge 5.12). Bu malzemelerin XRD desenlerinde görülen HZSM-5 malzemesine ait düşük kristalinitenin hafif olefinlerin seçiciliğini etkilediği düşünülmektedir. MTO reaksiyonunda ana aktif bileşenin HZSM-5 olması nedeniyle HZSM-5 içeriği en az olan SiO₂-HZSM-5-MS (0,2 g) katalizörünün yeterli aktiviteyi gösteremediği değerlendirilmiştir. Öte yandan Al içeriği daha yüksek olan Si-Al-HZSM-5-MS (Si/Al=20) (0,5 g HZSM-5) katalizöründe ise Al ilavesinin Brønsted asiditesini değiştirerek yan ürünlerin artmasına neden olabileceği değerlendirilmiştir.

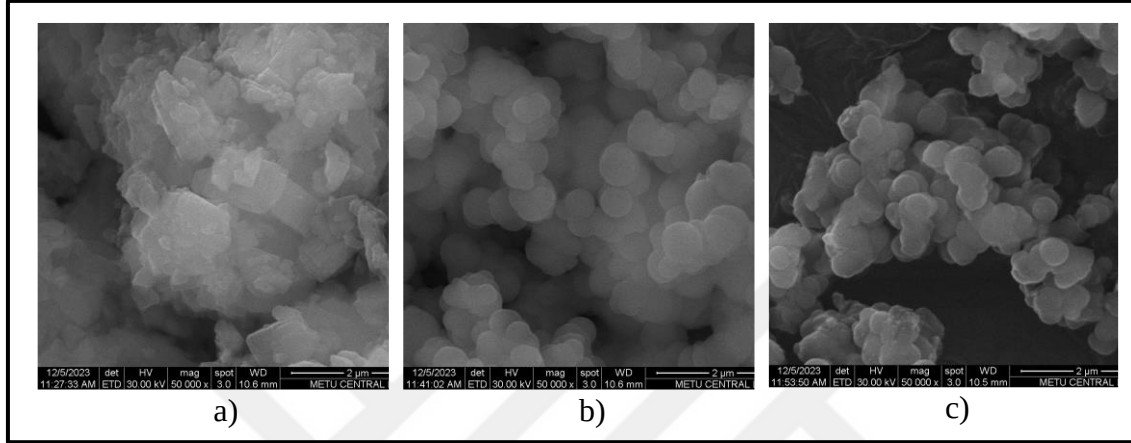
Aktivite testinde gerek ortalama metanol dönüşümü gerekse ortalama toplam hafif olefin seçiciliği bakımından en iyi performansı gösteren Si-HZSM-5-MS (0,5 g) katalizörünün bu performansına diğer katalizörlere kıyasla sahip olduğu fazladan mezogözeneklilik alanının sebep olduğu düşünülmektedir (Çizelge 5.13). Katalizörün toplam çok nokta BET yüzey alanının yaklaşık % 94,8'ini oluşturan dış yüzey alanının, bir diğer deyişle mezogözeneklilikten kaynaklı alanın, reaksiyon sonrası oluşan etilen ve propilen moleküllerinin desorpsiyonunu kolaylaştırıcı yönde etki gösterdiği, bu sebeple en yüksek seçicilik değerine ulaşıldığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.12. HZSM-5 katkılı silika mikrokürelerin aktivite test sonucu

Katalizör	X metanol, ort. %	S dme, ort. %	S etilen, ort. %	S propilen, ort. %	S toplam hafif olefin, ort. %	S diğer*, ort. %
HZSM-5	93	1	23	27	50	49
SiO ₂ -MS	0,4	98	0,3	0,3	0,6	1,4
SiO ₂ -HZSM-5-MS (0,2 g)	64	49	14	14	28	13
SiO ₂ -HZSM-5-MS (0,5 g)	86	15	20	29	49	36
SiO ₂ -HZSM-5-MS (1 g)	86	4	22	17	39	57
Al-Si-HZSM-5-MS (Si/Al=20, 0,5 g)	69	48	23	12	35	14

* diğer ürünler alkan grubu bileşenleri, metanı ve C₅₊ alkenleri temsil etmektedir.

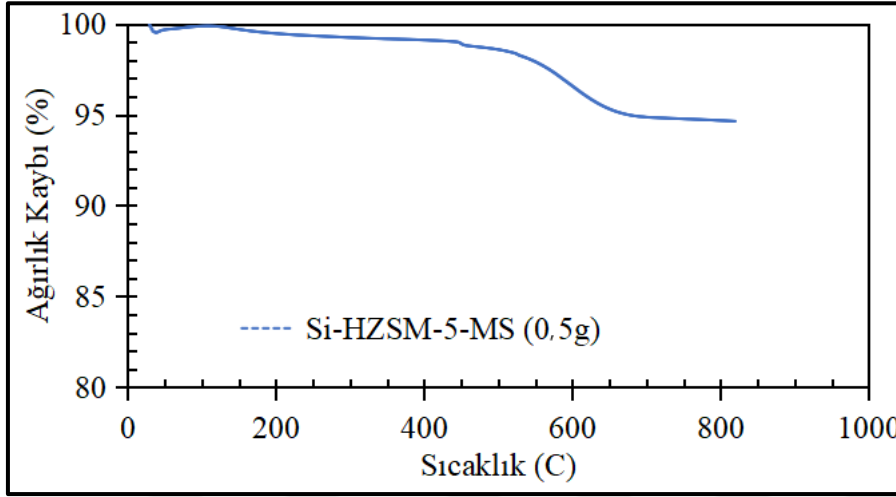
Reaksiyon sonrası karbon oluşumunu incelemek amacıyla reaksiyon sonrası katalizörlerin SEM-EDX analizi gerçekleştirilmiştir (Resim 5.6). Resim 5.6'daki reaksiyon sonrası SEM görüntülerine bakıldığında HZSM-5 ve mikroküre katalizörlerde reaksiyon sonrası yapısal herhangi bir deformasyon görülmemektedir. Ayrıca yapıda filament formunda karbon oluşumuna rastlanmamıştır.



Resim 5.6. a) HZSM-5 b) Si-HZSM-5-MS (0,5 g) c) Al-Si-HZSM-5-MS (Si/Al=20, 0,5g HZSM-5) katalizörlere ait reaksiyon sonrası çekilen 50 000 büyütmedeki SEM görüntüleri

Reaksiyon sonrası katalizörlerden en iyi katalitik aktiviteyi gösteren 0,5 g HZSM-5 içerikli silika mikrokürenin TGA profili Şekil 5.28'de verilmektedir. HZSM-5 katalizöründe önceki bölümde yer alan TGA profili dikkate alındığında (Şekil 5.20) diğer katalizörlere kıyasla ciddi bir kütle kaybı gözlenmiştir. Literatürde bildirildiği üzere, 300°C'ye kadar olan ağırlık kaybı su kaybına bağlanmıştır. Ancak, özellikle 400°C'den sonra, özellikle 500 ile 700°C arasındaki kütle kaybının, katalizör üzerinde biriken karbonlu malzemenin yanmasıyla ilişkilendirildiği bildirilmektedir [67, 68]. Bu nedenle, 400 ile 700°C arasındaki bölge için kok yüzdesi hesaplanmış ve en yüksek kok birikimi HZSM-5 üzerinde gözlenmiştir. Bunun nedeninin, HZSM-5 katalizöründe güçlü BAS'ların ve daha yüksek miktarda asidik sitelerin (TAS) bulunması olduğu düşünülmektedir [68]. Harcanan katalizörler arasında kok oluşumuna göre sıralama HZSM-5 > Si-HZSM-5-MS (0,5g) olduğu ve kok yüzdelерinin sırasıyla % 9,5 ve % 4,2 olduğu görülmüştür. HZSM-5'in silika ile kaplanarak kok oluşumunun azaltılmasının silikanın HZSM-5'in mevcut asiditesini düşürücü yönde etki yaratmasından ve asitliği düzenlemesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir [47]. Bu durum DRIFTS spektrumunda saf HZSM-5'e kıyasla azalan asit sitelerinin şiddetinden de görülmektedir (Şekil 5.25). Mezogözenekli olan silika

kabuğunun HZSM-5'in dağılımı iyileştirerek kok öncüllerinin katalizörden desorplanırken kolaylaştırıcı yönde etki yarattığı görülmüştür (Çizelge 5.12).

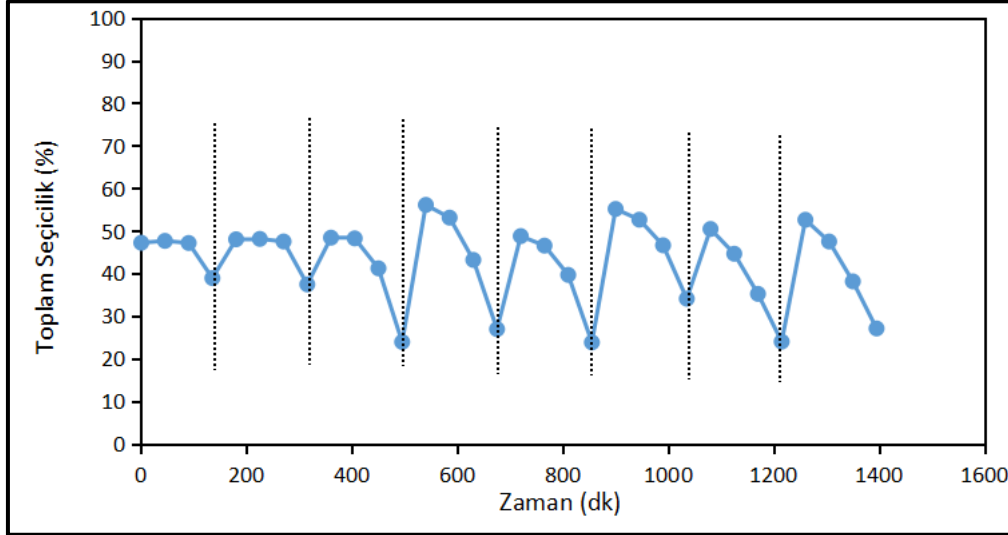


Şekil 5.28. Si-HZSM-5-MS (0,5 g) katalizörünün reaksiyon sonrası kok oluşum profili

5.8. HZSM-5 Katkılı Silika Mikrokürenin Rejenerasyon Testi

Katalitik aktivite testlerinde optimum miktardaki HZSM-5 içeriği ile diğer katalizörlere kıyasla daha yüksek hafif olefin seçiciliği (% 49) ve metanol dönüşümü (% 86) gösteren Si-HZSM-5-MS (0,5g) katalizörü katalitik aktivitesini kaybetmeye başladığı 3. saatten sonra (3'er saatlik periyotlar ile) aktivite testlerine tabi tutulmuş, ardından 60 ml/dakika akış hızında 750°C'ye 10°C/dakika'lık ısıtma hızıyla çıkılarak istenilen sıcaklıkta 75 dakika bekletildikten sonra üzerinden kuru hava geçirilerek rejenere edilmiştir. Rejenere edilen katalizör yeniden aktive edilerek (üzerinden 35 ml/dakika akış hızında 10°C/dakika'lık ısıtma hızıyla 500°C'ye çıkılıp bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmesi ve sonra reaksiyon sıcaklığı olan 450°C'ye soğutulması) 3 saatlik deneyde katalitik performansı incelenmiştir. Şekil 5.29'da verilen zamana bağlı rejenerasyon deney sonucuna bakıldığında katalizörün 3 saatlik deneyden sonra kuru hava akışı ile başarılı bir şekilde rejenere edildiği, ikinci 3 saatin başında katalizörün başlangıçtakine çok yakın hafif olefin seçiciliği göstermesinden anlaşılmaktadır. Üçüncü 3 saatin sonunda katalizörde deney sırasında ciddi miktarda biriken kokun katalizörün performansını aniden düşürdüğü gözlenmiştir. Üçüncü rejenerasyondan sonra takip eden diğer rejenerasyonlar sonrası hızlı kok oluşumuna bağlı olarak katalizör aktivitesini kararlı şekilde koruyamamış ve hızlıca deaktive olmuştur. Buna karşın 0,5 g HZSM-5 içeren silika mikroküre katalizör 8 ardışık

rejenerasyon testine başlangıçtaki hafif olefin seçicilik değerine yakın değerlere ulaşarak başarılı bir şekilde yanıt vermiştir.



Şekil 5.29. Si-HZSM-5-MS (0,5 g) katalizörünün zamana bağlı rejenerasyon deney sonucu (T: 450°C, MetOH/He: 1/5)

5.9. Mikroenkapsülasyon ile Fiziksel Karışımın Karşılaştırılması

Tezin bu bölümünde bir önceki başlıkta verilen ve 0,2 , 0,5 ve 1 g HZSM-5 içeren silika mikroküreler içinde en iyi katalitik aktiviteyi gösteren Si-HZSM-5-MS (0,5 g) ile silika mikroküre-HZSM-5 fiziksel karışımı ve ticari silika ile HZSM-5'in fiziksel karışımlarının katalitik aktiviteleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilecektir. Çizelge 5.13'te bahsedilen katalizörlerin katalitik aktivite test sonuçları yer almaktadır. Buna göre 1 g ticari silika ve 0,5 g HZSM-5 içeren fiziksel karışımdan 3'er pellet yapılarak ortalama alınan deney verileri doğrultusunda katalizör ortalama %73 metanol dönüşümü gösterirken toplam hafif olefin seçiciliği %42 olarak elde edilmiştir. Sentezlenen silika mikroküreden 1 gram ve ticari HZSM-5'ten 0,5 g alınarak hazırlanan fiziksel karışımdan elde edilen katalizör pelleti ile yapılan aktivite testi sonucunda ise %76 metanol dönüşümü ve %40 toplam hafif olefin seçiciliği elde edilmiştir. HZSM-5 fiziksel karışım olarak değil de doğrudan silika mikrokürenin yapısına mikroenkapsülasyon ile ilave edildiğinde ise ortalama metanol dönüşümü % 86, toplam hafif olefin seçiciliği ise %49 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar HZSM-5'in silika mikroküre yapısına eklendiğinde katalizörün sahip olduğu asiditenin reaksiyon koşulları için daha elverişli olduğunu ve mikroenkapsülasyon işlemi ile

mikroküre kaplamasının katalizördeki kok birikimini azaltmaya yardımcı olarak performansını iyileştirici yönde etki yaptığını doğrular niteliktedir.

Çizelge 5.13. Mikroenkapsülasyon ve fiziksel karışım yöntemlerinin ürün dağılımına etkisi

Katalizör	X metanol (%)	S etilen (%)	S propilen (%)	S toplam (%)
Si-HZSM-5-MS (0,5 g)	86	20	29	49
SiO ₂ -MS & HZSM-5 Fiziksel Karışım	76	16	24	40
Ticari SiO ₂ & HZSM-5 Fiziksel Karışım	73	16	26	42

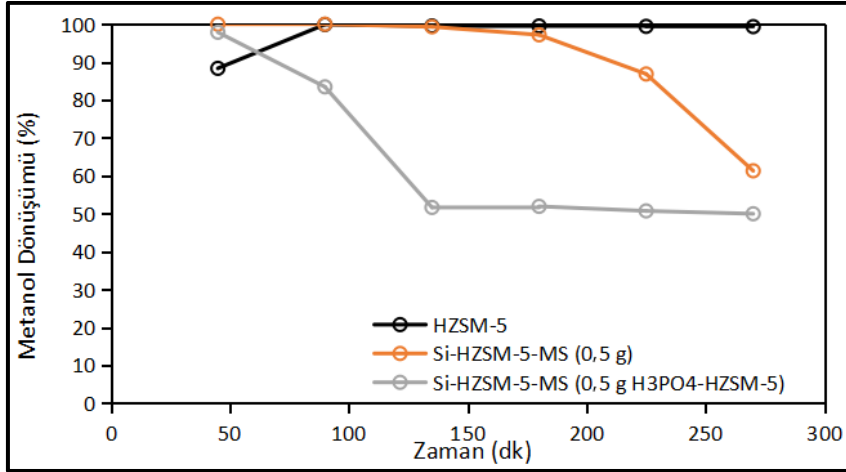
Buna göre HZSM-5'in silika yapısına sentez aşamasında dahil edildiği mikroenkapsülasyon yönteminde daha yüksek hafif olefin seçiciliği elde edildiği; sentezlenen silika mikroküre ve ticari silikaların ise HZSM-5 ile fiziken karıştırılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda birbirine yakın aktivite test sonucu elde edildiği görülmüştür. Deney sonuçları hafif olefin seçiciliği açısından en iyi katalizörün Si-HZSM-5-MS (0,5 g) olduğunu göstermektedir. Pellet formundaki kütle transfer direncini azaltmak amacıyla en iyi katalizör toz formunda da katalitik aktivite testine tabi tutulmuştur. Ayrıca saf HZSM-5 ve 5M H₃PO₄ ile muamele edilen HZSM-5 içeren silika mikroküre katalizörleri de toz halde aktivite testine tabi tutularak katalitik aktiviteleri ve ürün dağılımları değerlendirilmiştir (Çizelge 5.14).

Mikroenkapsülasyon yöntemiyle hazırlanan Si-HZSM-5 (0,5 g) katalizörünün toz formundaki katalitik performansının yine toz halindeki HZSM-5 ve 5M H₃PO₄ ile muamele edilen HZSM-5 içerikli SiO₂ mikroküre ile (Si-HZSM-5-MS (0,5 g H₃PO₄-HZSM-5)) karşılaştırılması aktivite testiyle gerçekleştirilmiştir. İlgili aktivite test sonuçları Şekil 5.30 ve Şekil 5.31'de verilmektedir. Pellet halinde katalitik aktivite testine tabi tutulduğunda ortalama %50 toplam olefin seçiciliği veren HZSM-5'in (Çizelge 5.12) aynı koşullar altında toz halinde kullanıldığında ise toplam hafif olefin seçiciliğinin ortalama olarak %46 olduğu görülmüştür (Çizelge 5.14). HZSM-5'in kararlı davranışı mikroküre ile kaplandıktan sonra da gözlenmiş; yapıdaki asiditenin MTO için daha elverişli hale

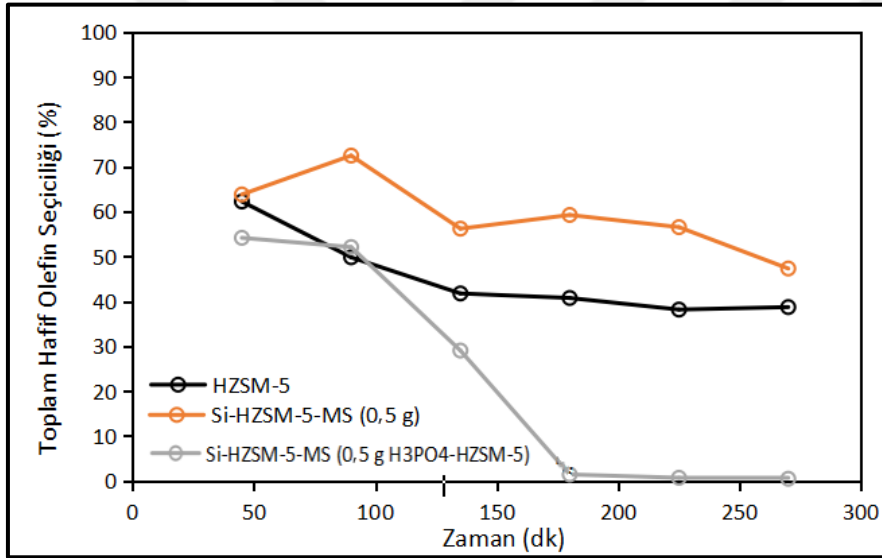
getirilmesiyle de toplam hafif olefin seçiciliğinde ortalama bazında %46'dan %59'a bir artış görülmüştür (Çizelge 5.14). Toz ve pellet HZSM-5'lerin aktivite test sonucunda benzer olefin seçiciliğine sahip olması (sırayla %46 ve %50), ayrıca Si-HZSM-5 (0,5g) katalizörünün toz haldeyken pelletteki ürün dağılımından daha yüksek hafif olefin seçiciliği göstermesi (sırasıyla % 59 ve %49) sonucunda reaksiyon sisteminde bu aşamadan sonra katalizörler toz formda aktivite testine tabi tutulmuştur.

Saf HZSM-5'in reaksiyon koşullarında kararlı olduğu görülmektedir (Şekil 5.30 ve Şekil 5.31). Silika kaplaması ise bu kararlı davranışın sürdürülmesinde yardımcı olmuştur. MTO için asıl aktif fazın HZSM-5 olması nedeniyle daha düşük miktarda HZSM-5 içeren Si-HZSM-5 (0,5 g) katalizöründe 200. dakikadan sonra katalitik aktivitede düşmeler başlamıştır. Öte yandan 5M H₃PO₄ ile muamele edilen HZSM-5 içerikli silika mikroküre katalizörün deney sırasındaki hızlı deaktivasyonu Şekil 5.30 ve 5.31'deki hızlıca azalan metanol dönüşümü ve toplam olefin seçicilik grafiklerinden görülmektedir. Katalizör asitle muamele edildikten sonra silika ile enkapsüle edildiğinde MTO reaksiyonu için aktif olan Brønsted asit sitelerinin şiddetinde azalma olduğu düşünülmektedir, bu durum da katalizörün yeteri kadar aktivite gösteremeyip hızlıca deaktive olmasına sebep olmuştur. 180. dakikadan itibaren etilen ve propilen seçiciliği göstermeyen katalizörde ağırlıklı olarak DME oluşumu gözlenmiştir, bu durum ise katalizörün asitliğinin MTO reaksiyonu için yeterli olmadığını, yalnızca metanolün dehidrasyonu ile dimetil eterin üretimine izin verecek asiditeye sahip olduğunu ve bu asiditenin zamanla oluşan kokla beraber kapanan gözenekler ile de birleştiğinde katalitik aktiviteyi düşürücü etki yaptığı görülmüştür.

Saf ve HZSM-5 katkılı mikroküre katalizörlerin asiditeleri hakkında bilgi edinmek için DRIFTS analizi gerçekleştirilmiştir. İlgili DRIFTS spektrumu Şekil 5.32'de verilmektedir. Buna göre saf HZSM-5 en yüksek şiddette Brønsted (1640 cm⁻¹ ve 1550 cm⁻¹) ve Brønsted-Lewis (1490 cm⁻¹) asit bölgelerinin piklerine sahip iken yapı silika ile kaplanarak mikroküre katalizör sentezlendiğinde 1445 cm⁻¹ dalga boyundaki pik haricindeki tüm piklerin şiddetinde azalmalar meydana gelmiştir. HZSM-5 fosforik asitle muamele edildikten sonra mikroküre ile kaplandığında ise 1595 cm⁻¹ ve 1445 cm⁻¹'deki Lewis asit sitelerindeki belirgin artış sebebiyle MTO reaksiyonunda düşük aktivite göstermiştir (Çizelge 5.14). MTO reaksiyonu için tek başına yüksek aktivite göstermeyen ve kok oluşumunu tetikleyen Lewis asit siteleri bu katalizörün düşük katalitik aktivitesini açıklamaktadır.



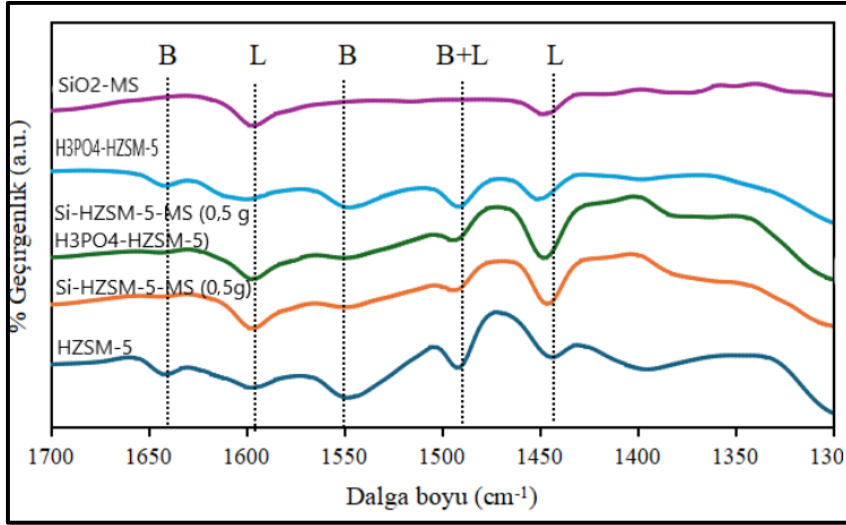
Şekil 5.30. HZSM-5 ve silika kaplı HZSM-5 katkıli mikrokürelerin zamana bağlı metanol dönüşümü



Şekil 5.31. HZSM-5 ve silika kaplı HZSM-5 katkıli mikrokürelerin zamana bağlı toplam hafif olefin seçiciliği

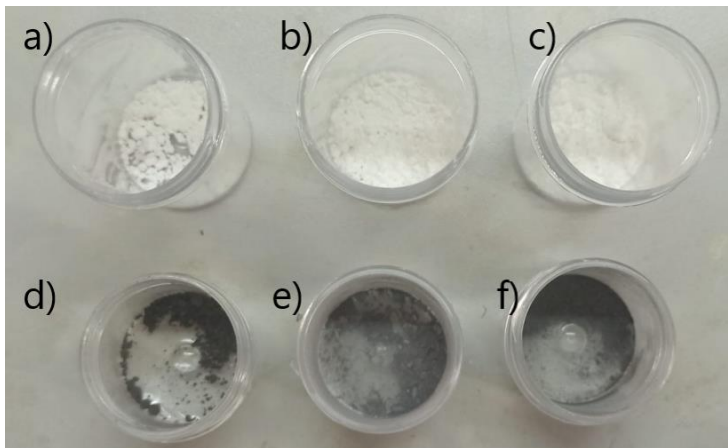
Çizelge 5.14. Toz HZSM-5 ve HZSM-5 içerikli silika mikrokürelerin ürün dağılımı

Katalizör	Dönüşüm %	S DME %	S Etilen %	S Propilen %	S Toplam %
HZSM-5 (toz)	98	0	20	26	46
Si-HZSM-5-MS (0,5 g) (toz)	91	3	23	36	59
Si-HZSM-5-MS (0,5 g H ₃ PO ₄ HZSM-5) (toz)	64	58	10	13	23



Şekil 5.32. Saf HZSM-5, silika mikroküre ve HZSM-5 katkılı silika mikrokürelerin DRIFTS spektrumu

Saf HZSM-5 ve HZSM-5 katkılı silika mikroküre katalizörlerin 4 saatlik aktivite testi öncesi ve sonrasında çekilen fotoğrafları Resim 5.7’de verilmektedir. HZSM-5’in diğer katalizörlere kıyasla daha siyah renkte olması yapısında daha fazla miktarda kok birikimi olabileceğini düşündürmektedir. Bu durum Şekil 5.32’deki DRIFTS spektrumu ile uyumludur; spektrumda en asidik katalizörün HZSM-5 olduğu görülmektedir. Öte yandan Si-HZSM-5-MS (0,5g H₃PO₄-HZSM-5)’e kıyasla yapısında sadece 0,5 g saf HZSM-5 bulunduran mikroküre katalizörün reaksiyon sonrasında asitle muamele gören katalizöre kıyasla daha açık renkli olduğu ve kok birikiminden H₃PO₄ ile muamele edilen katalizör kadar etkilenmediği düşünülmektedir.

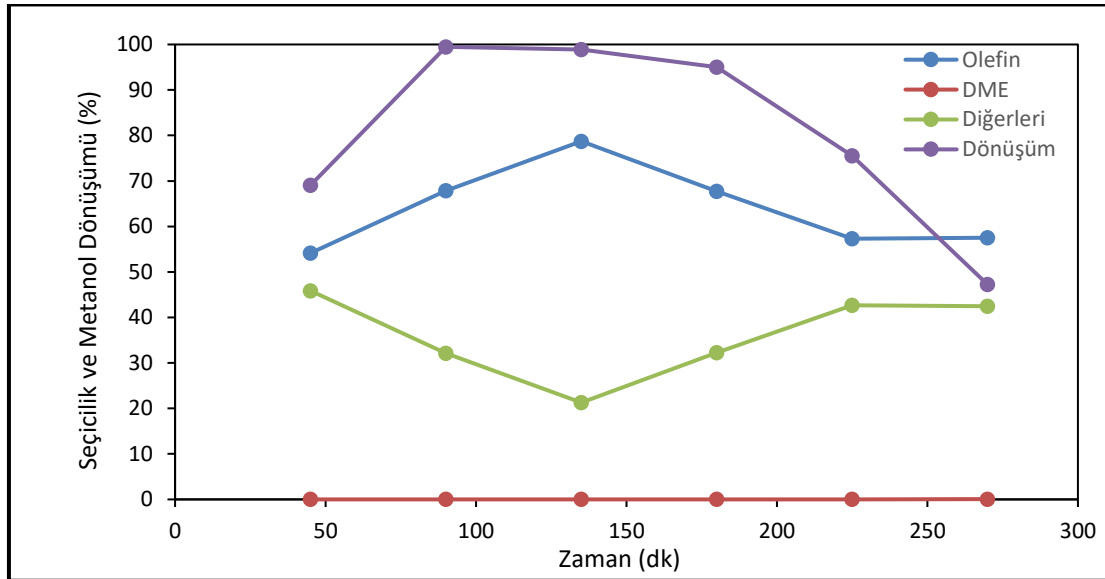


Resim 5.7. Reaksiyon öncesi a) HZSM-5’in b) Si-HZSM-5-MS (0,5g)’nin c) Si-HZSM-5-MS (0,5g H₃PO₄-HZSM-5)’nin ve reaksiyon sonrası d) HZSM-5’in, e) Si-HZSM-5-MS (0,5g)’nin ve f) Si-HZSM-5-MS (0,5g H₃PO₄-HZSM-5)’nin görüntüsü

Sonuç olarak, toz halde reaksiyona tabi tutulan Si-HZSM-5-MS (0,5g) katalizörün daha yüksek hafif olefin seçiciliği verdiği görülmüştür. Bu sebeple çalışmanın ilerleyen aşamalarına toz haldeki katalizörler kullanılarak devam edilmiştir. Toz haldeki katalizörler içerisinde HZSM-5'ten daha yüksek hafif olefin seçiciliğini gösteren katalizörün Si-HZSM-5-MS (0,5g) olduğu belirlenmiş ve katalizör toz haldeyken olefin seçiciliğini daha da artırmak ve mevcut kok oluşumunu azaltmak amacıyla reaktan beslemesi olarak saf metanol yerine hacimce %50 su ile seyreltilmiş metanol beslemesi kullanılarak bu durumun ürün dağılımına olan etkilerinin incelenmesine karar verilmiştir.

5.10. Beslemedeki Su Miktarının MTO'daki Ürün Dağılımına Etkisi

En iyi katalitik aktivitenin elde edildiği 0,5 g HZSM-5 içeren silika mikrokürenin toz hali ile deneydeki besleme olan saf metanol yerine besleme molar oranı yarıya düşürülerek (hacimce %50 metanol, %50 su) aynı deneysel koşullar altında ($P=1$ atm, $T=450^{\circ}\text{C}$) aktivite testi 4 saat boyunca tekrarlanmıştır. İlgili aktivite test sonuçları Şekil 5.33'te, ortalama ürün dağılımı ise Çizelge 5.15'te verilmektedir. Katalizörün metanolün dehidrasyonu için yeterli asiditeye sahip olmasından dolayı (Şekil 5.32) ara ürün olan DME oluşumu hiç gözlenmemiştir. DME'den su çekilmesiyle reaksiyon olefinlere doğru ilerlerken ortalama hafif olefin seçiciliği % 63,9'a ulaşmıştır (Çizelge 5.15).



Şekil 5.33. 0,5 g HZSM-5 içeren silika mikrokürenin (Si-HZSM-5-MS (0,5 g)) toz halde ve hacimce %50 metanol-%50 su beslemesi ile gerçekleştirilen katalitik aktivite testi sonucu elde edilen ürün dağılımı

Çizelge 5.15. Hacimce %50 metanol içeren besleme ile gerçekleştirilen aktivite test sonucu

Katalizör	Dönüşüm %	S DME %	S Etilen %	S Propilen %	S Toplam %
Si-HZSM-5-MS (0,5 g) (toz)	80,9	0	35,2	28,7	63,9

Su moleküllerinin mikroskobik seviyede katalizörün daha etkin kullanımını sağladığı bilinmektedir. MTO reaksiyonunda metanolle birlikte yapılan su beslemesinin olefin seçiciliğini artırdığı, kok oluşum hızını düşürdüğü ve katalitik ömrü uzattığı literatürdeki çalışmalarda görülmüştür [28, 77]. Bunun sebebinin ise suyun asit sitelerinin bir kısmını işgal ederek metanol veya alkenlerle etkileşim için kullanılamaz hale getirmesinden kaynaklandığı belirtilmektedir [28]. Ayrıca metanole katılan suyun (maksimum molce %73-80 oranında) katalizörün işleyebileceği ve olefinlere dönüştürebileceği metanol miktarını 8 katına kadar artırdığı görülmüştür [78]. MTO reaksiyonunda stokiometrik olarak, su, oluşan ürünlerin %56,3'ünü meydana getirmektedir. Park ve Froment'e göre, etilen metanolden üretilen birincil bir üründür ve propilen ise dimetil eter ve metoksiyondan üretilmektedir ki bu da metanolden gelmektedir. Dolayısıyla, metanol ile su beslemek, dimetil eterin konsantrasyonunun metanole göre düşük kalacağından etilen seçiciliğini artırmalıdır [78]. Çizelge 5.14'teki toz haldeki Si-HZSM-5-MS (0,5 g) katalizörünün ürün dağılımı ile Çizelge 5.15'teki beslemesi hacimce %50 metanol içeren toz haldeki Si-HZSM-5-MS (0,5 g) katalizörün ürün dağılımları karşılaştırıldığında hacimce %50 seyreltilmiş olan metanol beslendiğinde katalizörün etilen seçiciliğinde %23'ten %35'e bir artış gözlenmiştir; bu da literatür ile uyumlu bir sonuçtur. Sonuç olarak en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizör besleme molar oranı seyreltilerek toplam olefin seçiciliği %59,3'ten %63,9'a çıkartılmış ve katalitik aktivite geliştirilmiştir. İlgili katalizörün ve literatürde HZSM-5 ile yapılan MTO çalışmaları sonucundaki ürün dağılımlarını içeren tablo Çizelge 5.16'da yer almaktadır. Buna göre 0,5 g HZSM-5 kullanılarak silika ile enkapsülasyon yapıldığında literatürde gerçekleştirilen çalışmaların çoğundan daha üstün hafif olefin seçiciliği elde edilmiştir (%59,3). Toz haldeki saf HZSM-5 ile %46 olarak elde edilen toplam hafif olefin seçiciliği 0,5 gram HZSM-5'in silikayla kaplanmasıyla %59,3'e yükseltilmiştir. Çalışma sonucunda %59,3 toplam hafif olefin seçiciliği veren katalizörün kok oluşumunun azaltılarak termal kararlılık ve olefin seçiciliğinin artırılması amacıyla reaksiyon sistemindeki besleme olan saf metanol, hacimce %50'lik metanol olacak şekilde saf suyla seyreltilmiştir. Böylece besleme molar

oranının ürün dağılımı ve katalizör ömrü üzerine etkilerinin görülmesi hedeflenmiş ve en alt satırda verilen %63,9 toplam hafif olefin seçiciliği ile literatürde gerçekleştirilen çalışmalardaki kadar üstün performansta katalizör geliştirilmiştir.

Çizelge 5.16. HZSM-5 ile literatürde gerçekleştirilen MTO ve MTP reaksiyon sonuçları

Referans	Kullanılan Katalizör	X metanol (%)	S toplam hafif olefin (%)
[79]	P-modifiye edilmiş HZSM-5	99,7	44,4
[80]	P-modifiye edilmiş HZSM-5	99,6	23,1
[80]	P-modifiye edilmiş HZSM-5	Mevcut değil	35,5
[66]	B-HZSM-5	99,2	61,2
[22]	Ga-ZSM-5(150)	28,8	56,8
[81]	CS80 (Nano ZSM-5, tane boyutu 80 nm)	99,7	60,0
[81]	CS200 (Nano ZSM-5, tane boyutu 200 nm)	99,4	52,0
[33]	NaOH-TPAOH ile muamele edilen HZSM-5	99,8	56,7
[82]	Desilikasyona uğramış H-[B]-ZSM-5 (Des-8)	98,5	59,1
[83]	Kilden elde edilen HZSM-5 (Si/Al =68,7)	> 95	< 50
[84]	Z100-300 (Si/Al :100, Si/Sn:300 olan HZSM-5)	62,0	39,7
[85]	%80 ZSM-5&%20 Al ₂ O ₃ karışımı	100,0	47,6
[86]*	0.3M MGO	100,0	55,0
Bu çalışma	SiO ₂ ile kaplanmış HZSM-5 (Si-HZSM-5-MS (0,5g)-toz	90,8	59,3
Bu çalışma	SiO ₂ ile kaplanmış HZSM-5 (Si-HZSM-5-MS (0,5g)-toz (besleme %50 metanol-%50 su)	80,9	63,9

* İlk 4 saatteki datalar alınarak hesaplanmıştır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Tez kapsamında yapılan çalışmalar kapsamında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Ticari mezogözenekli HZSM-5 ile 300-550°C arasında gerçekleştirilen deneylerde en yüksek hafif olefin seçiciliği %51 ve en yüksek metanol dönüşümünün %97 olarak elde edildiği sıcaklık, en uygun reaksiyon sıcaklığı 450°C olarak belirlenmiştir.
- Mordenit zeolitinin HZSM-5 gibi herhangi bir ön işlemten geçirilmeden MTO reaksiyonunda kullanıma uygun olmadığı, 450°C'de HZSM-5 ile yapılan aktivite test sonuçları ile karşılaştırıldığında HZSM-5'in metanol dönüşümü ve hafif olefin seçiciliğinin (sırasıyla %97 ve %51) MOR zeolitinden üstün olduğu (sırasıyla %52 ve %0) görülmüştür.
- MOR zeolitinin katalitik aktivitesini iyileştirip metanol dönüşümü ve hafif olefin seçiciliği açısından daha iyi değerler elde edebilmek amacıyla 3 ve 6M'lık H_3PO_4 çözeltileri ile muamele edilen MOR zeolitlerinden iyi katalitik aktivite gösteren katalizöre kütlece %5 oranında Ce ve W emdirme işlemleri gerçekleştirilmiştir. MTO'da aktivite göstermeyen MOR zeoliti 6M H_3PO_4 muamelesinden sonra %59 dönüşüm ve %22 toplam olefin seçiciliği verirken bu katalizöre sırasıyla kütlece %5 Ce ve %5 W metalleri emdirildiğinde ise en iyi katalitik performans Ce metali varlığında %55 metanol dönüşümü ve %35 toplam hafif olefin seçiciliği şeklinde elde edilmiş, yapıdaki Ce varlığının yan ürün olan DME oluşumunu ve koku azaltarak katalitik performansı iyileştirdiği görülmüştür.
- 5 M'lık H_3PO_4 , H_2SO_4 ve HCl çözeltileri ile muamele edilen HZSM-5 katalizörlerinin asit muamelesinden sonra artan Si/Al molar oranı ile zeolitlerin dealüminasyona uğradığı ICP-MS ve SEM/EDX sonuçlarıyla kanıtlanmıştır. HCl ve H_2SO_4 ile muamele işlemi çoğunlukla çerçevede ve dış çerçevedeki Al atomlarının yapıdan uzaklaştırılmasına neden olurken, H_3PO_4 ile muamele edilen katalizörde çoğunlukla dış çerçevedeki Al atomlarının uzaklaştırıldığı XRD sonuçları ile görülmüştür. HCl ile muamele işleminin, yüzey alanı ve LAS/BAS oranını H_2SO_4 ve H_3PO_4 'ten çok daha fazla artırdığı görülmüştür.
- Asit ile muamele işleminden sonra, katalizörlerin Brønsted asiditesinin dealüminasyon yoluyla ayarlanması nedeniyle HZSM-5'in toplam hafif olefin seçiciliği ve metanol

dönüşümün arttığı gözlenmiştir. Asit ile işlem görmüş örnekler arasında, etilen ve propilen seçiciliği açısından en iyi katalitik aktiviteyi gösteren (%53 seçicilik) ve kok birikimine karşı direnci (%1,3) en yüksek olan katalizörün H₃PO₄ ile muamele edilen HZSM-5 olduğu görülmüştür.

- HZSM-5'in kok oluşumuna direncini artırmak ve çekirdek-kabuk yapısında bir katalizör oluşturmak amacıyla HZSM-5 katkılı silika mikrokürelerin sentezi başarılı bir şekilde mikroenkapsülasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve küresel görüntüler SEM sonuçları ile desteklenmiştir.
- Farklı miktarlarda HZSM-5 ilavesinden sonra tüm mikrokürelerin yüzey alanında artış görülmüş, en fazla mezogözeneklilik ise 0,5 g HZSM-5 içeren katalizörde görülmüştür. Bu durum uygun asidite ile birleştiğinde katalitik aktivite testinde oluşan ürünlerin katalizör yüzeyinden desorplanması daha elverişli hale gelmiş ve toplam hafif olefin seçiciliği bakımından en yüksek değere (% 49) bu katalizör ile ulaşılmıştır.
- Tek başına MTO reaksiyonunda metanol dönüşümü ve toplam hafif olefin seçiciliği göstermeyen silika mikrokürenin (SiO₂-MS), mikroenkapsülasyon yöntemi ile içerisine HZSM-5 ilave edildiğinde elde edilen hafif olefin seçiciliklerinde en iyi katalizör Si-HZSM-5-MS (0,5 g) için % 0,4'ten %86'ya çıkan metanol dönüşümü ve %0,6'dan %49'a çıkan toplam hafif olefin seçiciliği elde edilmiştir.
- Saf HZSM-5 ile %49 istenmeyen yan ürün seçiciliğine ulaşılırken 0,5 g HZSM-5'in silikayla kaplandığı mikroküre katalizörde silika kabuk kaplamasının HZSM-5'in yapıdaki dağılımını iyileştirmesi sebebiyle yan ürün oluşumu %13'e kadar düşerek minimum yan ürün oluşumu gözlenmiştir.
- En iyi katalizör olan Si-HZSM-5-MS (0,5 g) ile ard arda tekrar eden 3'er saatlik 8 rejenerasyon çalışması gerçekleştirilmiş, her bir rejenerasyon işleminden sonra elde edilen ilk verilerde katalizörün başlangıçtaki toplam olefin seçiciliğine yakın sonuçlar verdiği fakat 3. rejenerasyondan sonra katalitik aktivitesinde düşmelerin yaşandığı görülmüştür.
- En iyi katalizör olarak belirlenen 0,5 g HZSM-5 içeren silika mikroküre katalizör toz formda aynı reaksiyon koşullarında (T: 450°C, P: 1 atm, 0,1 g katalizör) katalitik aktivite testine tabi tutulduğunda dönüşüm ve seçicilik değerlerinde iyileşmeler gözlenmiştir. Örneğin pellet iken %86 dönüşüm, %15 DME seçiciliği ve %49 hafif olefin seçiciliği gösteren katalizör toz haldeyken %91 dönüşüm, %3 DME seçiciliği ve %59 hafif olefin seçiciliği göstermiştir.

- En iyi katalizör olarak belirlenen 0,5 g HZSM-5 içeren silika mikroküre katalizörün aktivitesini geliştirmek adına içerdiği HZSM-5, bir önceki çalışmada en iyi sonuç veren 5M H_3PO_4 ile muamele edilerek mikroenkapsülasyon ile yapıya eklendiğinde katalizörün asitliğinin MTO reaksiyonu için yeterli olmadığı, yalnızca metanolün dehidrasyonu ile dimetil eterin üretimine izin verecek asiditeye sahip olduğu ve bu asiditenin zamanla oluşan kokla beraber kapanan gözenekler ile de birleştiğinde katalitik aktiviteyi düşürücü etki yaptığı görülmüştür.
- Reaksiyon koşullarında en iyi performans gösteren katalizörün katalitik aktivitesinin daha da iyileştirilmesi adına reaktan beslemesinin suyla seyreltilerek hacimce %50 metanol- %50 su karışımı olması sağlanmış ve beslemedeki su miktarının MTO reaksiyonundaki ürün dağılımına etkisi incelendiğinde beslemede artan suyla birlikte katalizörün toplam olefin seçiciliğinin %59,3'ten %63,9'a çıkartıldığı görülmüştür. Bu durumun su moleküllerinin mikroskobik seviyede katalizörün daha etkin kullanımını sağladığından kaynaklandığı ve su beslemesinin olefin seçiciliğini artırıp kok oluşum hızını düşürmesi ve katalitik ömrü uzatmasından kaynaklandığı belirtilmektedir.
- Sonuç olarak toplam hafif olefin seçiciliği besleme olarak hacimce %50 metanol-su içeren karışım ile %7,8 oranında artırılarak literatürde yapılan bir çok çalışmadan üstün hafif olefin seçiciliğine sahip ve MTO reaksiyonunda kararlı kalabilen katalizör geliştirilmiştir.

6.2. Öneriler

MTO reaksiyonunda HZSM-5 katalizörler varlığında %50-65 bandında hafif olefin seçiciliği elde edilebilirken SAPO-34 katalizör ile bu değer %60-85 civarında olmaktadır. Yüksek hafif olefin seçiciliği elde edebilmek fakat SAPO'nun kok oluşumundan kolay deaktive olması sorununu da eş zamanlı olarak giderebilmek amacıyla mikrogözenekli SAPO-34 türü zeolitlerin silika gibi mezogözenekli bir kabuk ile kaplanarak çekirdek-kabuk yapısında katalizörler geliştirilmesi, böylelikle kok oluşumuna karşı dirençli katalizör ile mevcut toplam hafif olefin seçiciliğinin artırılması mümkün olabilir.



KAYNAKLAR

1. Almuqati, N. S., Aldawsari, A. M., Alharbi, K. N., González-Cortés, S., Alotibi, M. F., Alzaidi, F., Dilworth, J. R. and Edwards, P. P. (2024). Catalytic production of light Olefins: Perspective and prospective. *Fuel*, 366, 131270.
2. İnternet: Methanol to Olefins. URL: <https://www.cchem.berkeley.edu/~molsim/teaching/fall2009/mto/background.html>, Son Erişim Tarihi: 13.02.2024.
3. Arvidsson, M., Haro, P., Morandin, M. and Harvey, S. (2016). Comparative thermodynamic analysis of biomass gasification-based light olefin production using methanol or DME as the platform chemical. *Chemical Engineering Research and Design*, 115, 182-194.
4. Han, L., Guo, L., Xue, S., Wang, Z., Lu, T., Xu, J., Zhan, Y., and Wang, J. (2021). Polyacrylamide-assisted synthesis of hierarchical porous SAPO-34 zeolites with excellent MTO catalytic performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 311, 110676.
5. Sun, C., Zhao, A., Wang, Y., Wang, Z., Zhao, J., Zhao, T., Liu, W., Shi, M., Lu, J., Wu, S. and Bu, L. (2021). Organosilane-assistant synthesis of hierarchical SAPO-34 aggregates with superior MTO performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 310, 110619.
6. Liu, Z., Li, H., Zhang, T., Wang, Y., Shi, P., Wang, Y., Shi, P., Wang, Y., Subhan, F., Liu, X. and Yan, Z. (2020). Mother liquor induced preparation of SAPO-34 zeolite for MTO reaction. *Catalysis Today*, 358, 109-115.
7. Salmasi, M., Fatemi, S. and Najafabadi, A. T. (2011). Improvement of light olefins selectivity and catalyst lifetime in MTO reaction; using Ni and Mg-modified SAPO-34 synthesized by combination of two templates. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(4), 755-761.
8. İnternet: Catalysis. URL: <https://uen.pressbooks.pub/introductorychemistry/chapter/catalysis/#:~:text=Homogeneous%20catalysts%20are%20those%20which,in%20a%20liquid%20reaction%20mixture>, Son Erişim Tarihi: 17.07.2024.
9. Xu, S., Zhi, Y., Han, J., Zhang, W., Wu, X., Sun, T., Wei, Y. and Liu, Z. (2017). Advances in catalysis for methanol-to-olefins conversion. *In Advances in Catalysis Academic Press*, 61, 37-122.
10. Wang, S., Qin, Z., Dong, M., Wang, J., and Fan, W. (2022). Recent progress on MTO reaction mechanisms and regulation of acid site distribution in the zeolite framework. *Chem Catalysis*, 2(7), 1657-1685.
11. Tian, P., Wei, Y., Ye, M., and Liu, Z. (2015). Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization. *Acs Catalysis*, 5(3), 1922-1938.
12. Chang, C. D., and Silvestri, A. J. (1977). The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. *Journal of catalysis*, 47(2), 249-259.

13. Rostami, R. B., Lemraski, A. S., Ghavipour, M., Behbahani, R. M., Shahraki, B. H. and Hamule, T. (2016). Kinetic modelling of methanol conversion to light olefins process over silicoaluminophosphate (SAPO-34) catalyst. *Chemical Engineering Research and Design*, 106, 347-355.
14. Vicente, H., Aguayo, A. T., Castano, P. and Gayubo, A. G. (2024). Dual-cycle-based lumped kinetic model for methanol-to-aromatics (MTA) reaction over H-ZSM-5 zeolites of different Si/Al ratio. *Fuel*, 361, 130704.
15. Bjørgen, M., Svelle, S., Joensen, F., Nerlov, J., Kolboe, S., Bonino, F., Palumbo, L., Bordiga, S. and Olsbye, U. (2007). Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species. *Journal of Catalysis*, 249(2), 195-207.
16. Chen, J., Li, J., Yuan, C., Xu, S., Wei, Y., Wang, Q., Zhou, Y., Wang, J., Zhang, M., He, Y., Xu, S. and Liu, Z. (2014). Elucidating the olefin formation mechanism in the methanol to olefin reaction over AlPO-18 and SAPO-18. *Catalysis Science & Technology*, 4(9), 3268-3277.
17. Ilias, S., Khare, R., Malek, A. and Bhan, A. (2013). A descriptor for the relative propagation of the aromatic-and olefin-based cycles in methanol-to-hydrocarbons conversion on H-ZSM-5. *Journal of catalysis*, 303, 135-140.
18. Tian, P., Wei, Y., Ye, M. and Liu, Z. (2015). Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization. *Acs Catalysis*, 5(3), 1922-1938.
19. Wang, L., Wang, W., Liu, M., Ge, H., Zha, W., Wei, Y., Fei, E., Zhang, Z., Long, J., Sa, R., Wang, Y., Fu, X. and Yuan, R. (2019). Understanding structure-function relationships in HZSM-5 zeolite catalysts for photocatalytic oxidation of isopropyl alcohol. *Journal of Catalysis*, 377, 322-331.
20. Khani, Y., Pyo, S., Jeong, K. E., Kim, C. U., Khan, M. A., Jeon, B. H., Andrew Lin, K.Y., Choi, S.Q. and Park, Y. K. (2024). High propylene selectivity in methanol conversion over metal (Sm, Y, and Gd) modified HZSM-5 catalysts in the methanol to propylene process. *Catalysis Today*, 425, 114355.
21. Yang, M., Fan, D., Wei, Y., Tian, P. and Liu, Z. (2019). Recent progress in methanol-to-olefins (MTO) catalysts. *Advanced Materials*, 31(50), 1902181.
22. Han, Z., Zhou, F., Liu, Y., Qiao, K., Ma, H., Yu, L. and Wu, G. (2019). Synthesis of gallium-containing ZSM-5 zeolites by the seed-induced method and catalytic performance of GaZSM-5 and AlZSM-5 during the conversion of methanol to olefins. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 103, 149-159.
23. Chen, C., Zhang, Q., Meng, Z., Li, C. and Shan, H. (2015). Effect of magnesium modification over H-ZSM-5 in methanol to propylene reaction. *Applied Petrochemical Research*, 5, 277-284.
24. Behbahani, R. M., Rostami, R. B. and Lemraski, A. S. (2014). Methanol/dimethyl ether to light olefins over SAPO-34: Comprehensive comparison of the products distribution and catalyst performance. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 21, 532-539.

25. Mirza, K., Ghadiri, M., Haghighi, M. and Afghan, A. (2018). Hydrothermal synthesis of modified Fe, Ag and K-SAPO-34 nanostructured catalysts used in methanol conversion to light olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*, 260, 155-165.
26. He, T., Hou, G., Li, J., Liu, X., Xu, S., Han, X. and Bao, X. (2017). Highly selective methanol-to-olefin reaction on pyridine modified H-mordenite. *Journal of Energy Chemistry*, 26(3), 354-358.
27. Park, J. W., Kim, S. J., Seo, M., Kim, S. Y., Sugi, Y. and Seo, G. (2008). Product selectivity and catalytic deactivation of MOR zeolites with different acid site densities in methanol-to-olefin (MTO) reactions. *Applied Catalysis A: General*, 349(1-2), 76-85.
28. De Wispelaere, K., Wondergem, C. S., Ensing, B., Hemelsoet, K., Meijer, E. J., Weckhuysen, B. M., Speybroeck, V.V. and Ruiz-Martínez, J. (2016). Insight into the effect of water on the methanol-to-olefins conversion in H-SAPO-34 from molecular simulations and in situ microspectroscopy. *Acs Catalysis*, 6(3), 1991-2002.
29. Zapater, D., Lasobras, J., Soler, J., Herguido, J. and Menéndez, M. (2022). Temperature and dilution effects on MTO process with a SAPO-34-based catalyst in fluidized bed reactor. *Catalysis Today*, 394, 219-224.
30. Hajimirzaee, S., Ainte, M., Soltani, B., Behbahani, R. M., Leeke, G. A. and Wood, J. (2015). Dehydration of methanol to light olefins upon zeolite/alumina catalysts: Effect of reaction conditions, catalyst support and zeolite modification. *Chemical Engineering Research and Design*, 93, 541-553.
31. Alshafei, F. H., Park, Y., Zones, S. I. and Davis, M. E. (2021). Methanol-to-olefins catalysis on ERI-type molecular sieves: Towards enhancing ethylene selectivity. *Journal of Catalysis*, 404, 620-633.
32. Rui, P., Wang, B., Chen, F., Xiang, Y., Yang, J., Guo, T., Wu, Z., Liao, W. and Shu, X. (2021). The hydrothermal synthesis of hierarchical SAPO-34 with improved MTO performance. *New Journal of Chemistry*, 45(25), 11093-11100.
33. Ahmadpour, J. and Taghizadeh, M. (2015). Selective production of propylene from methanol over high-silica mesoporous ZSM-5 zeolites treated with NaOH and NaOH/tetrapropylammonium hydroxide. *Comptes Rendus Chimie*, 18(8), 834-847.
34. Zhang, H., Ning, Z., Shang, J., Liu, H., Han, S., Qu, W., Jiang, Y. and Guo, Y. (2017). A durable and highly selective PbO/HZSM-5 catalyst for methanol to propylene (MTP) conversion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 248, 173-178.
35. Dybala, M., Becker, P., Trefz, D., Klemm, E., Fischer, A., Jakob, H. and Hunger, M. (2016). Parameters influencing the selectivity to propene in the MTO conversion on 10-ring zeolites: Directly synthesized zeolites ZSM-5, ZSM-11 and ZSM-22. *Applied Catalysis A: General*, 510, 233-243.
36. Kaarsholm, M., Joensen, F., Nerlov, J., Cenni, R., Chaouki, J. and Patience, G. S. (2007). Phosphorous modified ZSM-5: Deactivation and product distribution for MTO. *Chemical Engineering Science*, 62(18-20), 5527-5532.

37. Park, G., Kang, J., Park, S. J., Kim, Y. T., Kwak, G. and Kim, S. (2022). Effect of acid modification of ZSM-5 catalyst on performance and coke formation for methanol-to-hydrocarbon reaction. *Molecular Catalysis*, 531, 112702.
38. Ren, S., Liu, G., Wu, X., Chen, X., Wu, M., Zeng, G., Liu, Z. and Sun, Y. (2017). Enhanced MTO performance over acid treated hierarchical SAPO-34. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(1), 123-130.
39. Rostamizadeh, M. and Yaripour, F. (2017). Dealumination of high silica H-ZSM-5 as long-lived nanocatalyst for methanol to olefin conversion. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, 454-463.
40. Zheng, T., Liu, H., He, P., Zhang, R., Meng, X., Xu, C., Liu, H., Yue, Y. and Liu, Z. (2022). Post synthesis of hierarchical SAPO-34 via citric acid etching: Mechanism of selective desilication. *Microporous and Mesoporous Materials*, 335, 111798.
41. Behbahani, R. M. and Mehr, A. S. (2014). Studying activity, product distribution and lifetime of Sr promoted alkali modified low Si ZSM-5 catalyst in MTO process. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 18, 433-438.
42. Kedia, A. O., Anand, N., Shah, V. and Kumar, D. (2024). Production of light olefins from methanol using catalytic fixed with different catalytic bed composition. *South African Journal of Chemical Engineering*, 47(1), 262-269.
43. Bakare, I. A., Muraza, O., Yoshioka, M., Yamani, Z. H. and Yokoi, T. (2016). Conversion of methanol to olefins over Al-rich ZSM-5 modified with alkaline earth metal oxides. *Catalysis Science & Technology*, 6(21), 7852-7859.
44. Gunduz, G. ve Degirmenci, L. (2016). Silika ile mikroenkapsüle edilmiş Fe₂O₃ içerikli kürelerin üretim prosesinin iyileştirilmesi ve katalitik aktivitelerinin belirlenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 31(2), 75-77.
45. Gündüz Meriç, G. (2019). *Metal içerikli silika mikro kürelerin sentezi, karakterizasyonu ve aktivitelerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik, 12-36.
46. Wang, Q., Wang, X., Dai, W., Zheng, J., Ma, X., Liu, Y., Zhang, L., Qin, B., Du, Y., Pan, M., Wang, Y., Li, W., Fan, B., Chen, S. and Li, R. (2023). Core-shell SAPO-34@ZSM-5 composite via in situ solid-solid transformation of pre-coating MCM-41 shell and its application in methanol-to-olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*, 353, 112498.
47. Chu, L. W. L. Y. S. and Li, L. W. J. (2018). Synthesis of core-shell HZSM-5@SBA-15 composite and its performance in the conversion of methanol to aromatics. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 20(1), 16.
48. Meric, G. G., Arbag, H. and Degirmenci, L. (2017). Coke minimization via SiC formation in dry reforming of methane conducted in the presence of Ni-based core-shell microsphere catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(26), 16579-16588.

49. Zhao, X., Wang, L., Li, J., Xu, S., Zhang, W., Wei, Y., Guo, X., Tian, P. and Liu, Z. (2017). Investigation of methanol conversion over high-Si beta zeolites and the reaction mechanism of their high propene selectivity. *Catalysis Science & Technology*, 7(24), 5882-5892.
50. Wang, Y., Yokoi, T. and Tatsumi, T. (2022). Selective production of light olefins over zeolite catalysts: Impacts of topology, acidity, and particle size. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112353.
51. Degirmenci, L. and Orbey, N. (2013). Microencapsulation of silicotungstic acid to retain catalytic activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(47), 16714-16718.
52. Li, X., Prins, R. and van Bokhoven, J. A. (2009). Synthesis and characterization of mesoporous mordenite. *Journal of Catalysis*, 262(2), 257-265.
53. Ravi, M., Sushkevich, V. L. and van Bokhoven, J. A. (2021). On the location of Lewis acidic aluminum in zeolite mordenite and the role of framework-associated aluminum in mediating the switch between Brønsted and Lewis acidity. *Chemical Science*, 12(11), 4094-4103.
54. Sedighi, M., Ghasemi, M. and Jahangiri, A. (2017). Catalytic performance of CeAPSO-34 molecular sieve with various cerium content for methanol conversion to olefin. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34, 997-1003.
55. Balbay, A., Selvitepe, N. and Saka, C. (2021). Fe doped-CoB catalysts with phosphoric acid-activated montmorillonite as support for efficient hydrogen production via NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(1), 425-438.
56. Yu, Z., Meng, X., Liu, N. and Shi, L. (2017). A novel disposal approach of deactivated resin catalyst for methyl tert-butyl ether synthesis: Preparation of low-cost activated carbons with remarkable performance on dibenzothiophene adsorption. *Fuel*, 207, 47-55.
57. Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., Sun, Y., Wang, W., Li, Q. and Wang, Y. (2013). Comparisons of porous, surface chemistry and adsorption properties of carbon derived from *Enteromorpha prolifera* activated by H₄P₂O₇ and KOH. *Chemical Engineering Journal*, 232, 582-590.
58. Meng, X., Lian, Z., Wang, X., Shi, L. and Liu, N. (2020). Effect of dealumination of HZSM-5 by acid treatment on catalytic properties in non-hydrocracking of diesel. *Fuel*, 270, 117426.
59. Yang, L., Wang, K., Yang, J. and Zhang, W. (2020). Role of hydrochloric acid treated HZSM-5 zeolite in Sm₂Ti₂O₇/nHZSM-5 composite for photocatalytic degradation of ofloxacin. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 10585-10596.
60. Feng, R., Yan, X., Hu, X., Zhang, Y., Wu, J. and Yan, Z. (2020). Phosphorus-modified b-axis oriented hierarchical ZSM-5 zeolites for enhancing catalytic performance in a methanol to propylene reaction. *Applied Catalysis A: General*, 594, 117464.

61. Valecillos, J., Epelde, E., Albo, J., Aguayo, A. T., Bilbao, J. and Castaño, P. (2020). Slowing down the deactivation of H-ZSM-5 zeolite catalyst in the methanol-to-olefin (MTO) reaction by P or Zn modifications. *Catalysis Today*, 348, 243-256.
62. Akansu, H., Arbag, H., Tasdemir, H. M., Yasyerli, S., Yasyerli, N. and Dogu, G. (2022). Nickel-based alumina supported catalysts for dry reforming of biogas in the absence and the presence of H₂S: Effect of manganese incorporation. *Catalysis Today*, 397, 37-49.
63. Chen, Z., Li, Z., Zhang, Y., Chevella, D., Li, G., Chen, Y., Guo, X., Liu, J. and Yu, J. (2020). A green route for the synthesis of nano-sized hierarchical ZSM-5 zeolite with excellent DTO catalytic performance. *Chemical Engineering Journal*, 388, 124322.
64. Chen, C., Zhang, Q., Meng, Z., Li, C. and Shan, H. (2015). Effect of magnesium modification over H-ZSM-5 in methanol to propylene reaction. *Applied Petrochemical Research*, 5, 277-284.
65. Sanhoob, M. A., Khan, A. and Ummer, A. C. (2022). ZSM-5 Catalysts for MTO: Effect and optimization of the tetrapropylammonium hydroxide concentration on synthesis and performance. *ACS Omega*, 7(25), 21654-21663.
66. Yaripour, F., Shariatnia, Z., Sahebdehfar, S. and Irandoukht, A. (2015). Effect of boron incorporation on the structure, products selectivities and lifetime of H-ZSM-5 nanocatalyst designed for application in methanol-to-olefins (MTO) reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 203, 41-53.
67. Ren, S., Liu, G., Wu, X., Chen, X., Wu, M., Zeng, G., Liu, Z. and Sun, Y. (2017). Enhanced MTO performance over acid treated hierarchical SAPO-34. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(1), 123-130.
68. Hambali, H. U., Jalil, A. A., Siang, T. J., Abdulrasheed, A. A., Fatah, N. A. A., Hussain, I. and Azami, M. S. (2019). Effect of ZSM-5 acidity in enhancement of methanol-to-olefins process. *Journal of Energy and Safety Technology (JEST)*, 2(1).
69. Catizzzone, E., Ferrarelli, G., Bruno, P., Giordano, G. and Migliori, M. (2024). Simultaneous catalytic dehydration of methanol and ethanol: How ZSM-5 acidity addresses conversion and products distribution. *Catalysis Today*, 427, 114436.
70. Al-Dughaiter, A. S. and de Lasa, H. (2014). HZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios. Characterization and NH₃ desorption kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(40), 15303-15316.
71. Huang, X., Wang, C., Zhu, Y., Xu, W., Sun, Q., Xing, A., Ma, L., Li, J., Han, Z. and Wang, Y. (2019). Facile synthesis of ZSM-5 nanosheet arrays by preferential growth over MFI zeolite [100] face for methanol conversion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 288, 109573.
72. Izadbakhsh, A., Farhadi, F., Khorasheh, F., Sahebdehfar, S., Asadi, M. and Feng, Y. Z. (2009). Effect of SAPO-34's composition on its physico-chemical properties and deactivation in MTO process. *Applied Catalysis A: General*, 364(1-2), 48-56.

73. Bocanegra, N. R., De la Rosa, J. R., Ortiz, C. J. L., González, P. C., Greenwell, H. C., Almaráz, V. E. B., Rangel, L. S., Vazquez, B. A., González, V. R. and Del Río, D. A. D. H. (2021). Catalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) over Pd-Ru/FAU zeolite catalysts. *Catalysis Today*, 360, 2-11.
74. Fathi, S., Sohrabi, M. and Falamaki, C. (2014). Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments: Comparative catalytic study in the MTG reactions. *Fuel*, 116, 529-537.
75. Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., Sun, Y., Wang, W., Li, Q. and Wang, Y. (2013). Comparisons of porous, surface chemistry and adsorption properties of carbon derived from enteromorpha prolifera activated by H4P2O7 and KOH. *Chemical Engineering Journal*, 232, 582-590.
76. Kostyniuk, A., Key, D. and Mdleleni, M. (2019). Effect of Fe-Mo promoters on HZSM-5 zeolite catalyst for 1-hexene aromatization. *Journal of Saudi Chemical Society*, 23(5), 612-626.
77. Marchi, A. J. and Froment, G. F. (1991). Catalytic conversion of methanol to light alkenes on SAPO molecular sieves. *Applied Catalysis*, 71(1), 139-152.
78. Wu, X. and Anthony, R. G. (2001). Effect of feed composition on methanol conversion to light olefins over SAPO-34. *Applied Catalysis A: General*, 218(1-2), 241-250.
79. Kaarsholm, M., Joensen, F., Nerlov, J., Cenni, R., Chaouki, J. and Patience, G. S. (2007). Phosphorous modified ZSM-5: Deactivation and product distribution for MTO. *Chemical Engineering Science*, 62(18-20), 5527-5532.
80. Paul, J. K. (1978). *Methanol technology and application in motor fuels*. New Jersey: Noyes Data Corporation, 429.
81. Li, Y., Zhou, J., Wen, H., Yin, H., Han, S. and Jiang, N. (2024). Synthesis of high-quality nano-H-ZSM-5 single crystals zeolite from montmorillonite and MTO catalytic studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 369, 113028.
82. Beheshti, M. S., Ahmadpour, J., Behzad, M., and Arabi, H. (2021). Preparation of hierarchical H-[B]-ZSM-5 zeolites by a desilication method as a highly selective catalyst for conversion of methanol to propylene. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 38, 101-121.
83. Pan, F., Lu, X., Zhu, Q., Zhang, Z., Yan, Y., Wang, T. and Chen, S. (2015). Direct synthesis of HZSM-5 from natural clay. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(7), 4058-4066.
84. Xue, Y., Li, J., Wang, P., Cui, X., Zheng, H., Niu, Y., Dong, M., Qin, Z., Wang, J. and Fan, W. (2021). Regulating Al distribution of ZSM-5 by Sn incorporation for improving catalytic properties in methanol to olefins. *Applied Catalysis B: Environmental*, 280, 119391.

85. Ghorbani, N., Halladj, R., Askari, S. and Yousefzadeh, M. (2024). Design and fabrication of the alumina nanofibers decorated with isolated ZSM-5 using electrospinning method: A novel catalyst for methanol conversion to light olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*, 364, 112858.
86. Han, S., Huang, R., Chen, S., Wang, Z., Jiang, N., and Park, S. E. (2021). Hierarchical Mg/ZSM-5 catalysts for methanol-to-propylene reaction via one-step acid treatment. *Research on Chemical Intermediates*, 47, 249-268.
87. Değirmenci, L. (2009). *Heteropoli asitlerin benzin katkı maddesi oksijenli bileşikleri üretiminde katalizör olarak değerlendirilmesi*. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 14-42.





EK-1. Kalibrasyon Faktörü (Beta Faktör) Hesabı

CO₂-CH₃OH karışımının (N_{CO₂}/N_{CH₃O}: 5) Agilent 6890N FID ve TCD dedektörlü gaz kromatografi cihazına 2 kez beslenmesiyle elde edilen metanol ve karbon dioksitin ortalama alan değerleri Çizelge 1.1’de verilmektedir. Gaz beslemesi reaksiyon koşullarındaki toplam akış hızını sağlayacak şekilde (450°C, Q_{CO₂} : 35 mL/dk, Q_{CH₃OH} : 7 mL/dk) ayarlanarak boş (katalizörsüz) reaktöre gönderilmiş ve gaz beslemesi Agilent 6890N çift dedektörlü gaz kromatografi cihazı ile analiz edilmiştir. Buna göre her iki dedektörde de görülebilen ortak bileşen olan karbon dioksitin beta faktörü 1 kabul edilerek metanolün beta faktörü aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$\beta_{CH_3OH} = \frac{N_{CH_3OH}}{N_{CO_2}} * \frac{A_{CO_2}}{A_{CH_3OH}} * \beta_{CO_2}$$

Burada N bileşenlerin molünü, A TCD dedektör için her bir bileşenin ortalama alan değerini ve β ise beta faktörü temsil etmektedir.

Çizelge 1.1. Bileşenlerin TCD alan değerleri ve beta faktör hesabı

N CH ₃ OH/N CO ₂	A CO ₂ , ORT.	A CH ₃ OH, ORT.	β CO ₂	β CH ₃ OH
0,2	48587,9	4904,3	1,0	1,981

Karbon dioksitin beta faktörü 1 olarak elde edildikten sonra gaz kromatografi cihazına beslenen gaz karışımından reaksiyon sonrası çıkması muhtemel diğer gazların beta faktörleri, ortalama alan değerleri ve mol sayıları kullanılarak karbon dioksit oranlayarak yukarıdaki formülden bulunmuş ve Çizelge 1.2’de verilmiştir.

EK-1. (devam) Kalibrasyon Faktörü (Beta Faktör) Hesabı

Çizelge 1.2. Standart gaz karışımının içindeki gazların beta faktörleri

Gaz	% Mol	Alıkonma Süresi (dk)	Ortalama Alan	β faktör
1-büten	1,011	13,111	5859,0	0,095
Etilen	0,991	2,936	2174,0	0,250
Etan	0,993	3,473	2165,8	0,252
Propilen	1,002	8,373	3344,8	0,164
Propan	0,998	8,872	3369,9	0,162
Metan	0,987	1,956	1102,5	0,491
Karbon monoksit	0,993	1,206	606,8	0,898
Karbon dioksit	0,996	2,395	546,5	1,000
Dimetil eter	1,002	9,953	1466,7	0,375
Hidrojen	1,018	0,664	373,6	1,495
İzobüten	1,018	13,539	4683,9	0,119
İzobütan	1,008	12,754	4519,2	0,122
n-bütan	1,008	13,04	3603,2	0,153
n-pentan	0,998	16,999	5756,9	0,095

EK-2. MTO Reaksiyonunda Dönüşüm ve Seçicilik Tanımları

$$\text{Metanol dönüşümü (\%)} = \frac{F_{\text{metOH } 0} - (F_i \cdot i' \text{nin karbon sayısı})}{F_{\text{metOH } 0}} * 100$$

$$F_{\text{metOH } 0} = \sum F_i * i' \text{nin karbon sayısı, (mol/dakika)}$$

$$F_i = A_i * \beta_i, \text{ (mol/dakika)}$$

$$\text{Seçicilik}_i(\%) = \frac{F_i * i' \text{nin karbon sayısı}}{(\sum F_i * i' \text{nin karbon sayısı}) - F_{\text{metOH}}} * 100$$

Çizelge 2.1. Örnek bir katalizör için GC'den elde edilen ürün dağılımı

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Beta Faktör	FID Alan Değerleri					
			45. dakika	90. dakika	135. dakika	180. dakika	225. dakika	270. dakika
CH ₄	1,9	0,491	102,7	227,1	213,7	123,6	98,3	86,5
C ₂ H ₄	2,3	0,25	835,9	1197,2	671,5	56,1	27,6	20,2
C ₂ H ₆	2,8	0,252	12,2	18,6	9,7	1,8	1,1	0,96
C ₃ H ₆	8,5	0,164	10628,0	1615,6	1011,1	38,1	13,6	8,7
C ₃ H ₈	8,8	0,162	323,6	390,4	103,2	2,1	0,62	0,0
CH ₃ OCH ₃	9,8	0,375	1,3	106,9	1919,8	4329,9	4144,7	4418,3
CH ₃ OH	10,9	1981,0	19,0	267,3	1356,2	1572,7	1558,1	1702,3
i-C ₄ H ₁₀	12,7	0,122	496,6	670,0	228,2	4,1	0,0	0,0
n-C ₄ H ₁₀	13,01	0,153	126,1	160,3	105,3	3,1	0,84	0,0
1-C ₄ H ₈	13,09	0,095	81,4	153,3	115,8	3,8	1,3	1,2
i-C ₄ H ₈	13,5	0,119	7,0	20,5	20,9	0,99	0,33	0,0
n-C ₅ H ₁₂	16,97	0,095	19,8	56,8	59,6	1,8	0,65	0,4
Diğerleri	13,6/16,6/20,5	0,1	437,8	743,0	362,2	9,6	2,0	1,2

Örnek hesaplama (45. dakikadaki alan değerleri için):

$$F_i = \beta_i * A_i$$

Örneğin CH₄ için;

$$F_{\text{CH}_4} = \beta_{\text{CH}_4} * A_{\text{CH}_4} = (102,7 * 0,491) = 50,4$$

EK-2. (devam) MTO Reaksiyonunda Dönüşüm ve Seçicilik Tanımları

Diğer bileşenler için de molar akış hızı yukarıdaki şekilde hesaplanarak Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bileşenlerin molar akış hızı tablosu

Bileşen	Alıkonma Süresi (dk)	Beta Faktör	Fi (mol/dk)
CH ₄	1,9	0,491	50,4
C ₂ H ₄	2,3	0,25	209,0
C ₂ H ₆	2,8	0,252	3,1
C ₃ H ₆	8,5	0,164	174,3
C ₃ H ₈	8,8	0,162	52,4
CH ₃ OCH ₃	9,8	0,375	0,5
CH ₃ OH	10,9	1981,0	37,6
i-C ₄ H ₁₀	12,7	0,122	60,6
n-C ₄ H ₁₀	13,01	0,153	19,3
1-C ₄ H ₈	13,09	0,095	7,7
i-C ₄ H ₈	13,5	0,119	0,8
n-C ₅ H ₁₂	16,97	0,095	1,9
Diğerleri	13,6/16,6/20,5	0,1	43,8

$$F_{\text{metOH } 0} = \sum F_i * i' \text{nin karbon sayısı, (mol/dakika)}$$

$$= (50,4*1) + (209,0*2) + (3,1*2) + (174,3*3) + (52,4*3) + (0,5*2) + (37,6*1) + (60,6*4) + (19,3*4) + (7,7*4) + (0,8*4) + (1,9*5) + (43,8*5) = 1775,4 \text{ mol/dakika}$$

$$\text{Metanol dönüşümü (\%)} = \frac{F_{\text{metOH } 0} - (F_i * i' \text{nin karbon sayısı})}{F_{\text{metOH } 0}} * 100$$

$$= \frac{1775,4 - 37,6}{1775,4} * 100 = \% 97,9$$

$$\text{Seçicilik}_i(\%) = \frac{F_i * i' \text{nin karbon sayısı}}{(\sum F_i * i' \text{nin karbon sayısı}) - F_{\text{metOH}}} * 100$$

EK-2. (devam) MTO Reaksiyonunda Dönüşüm ve Seçicilik Tanımları

Örneğin C₂H₄ için :

$$Se\check{c}icilik_i(\%) = \frac{F_{C_2H_4} \cdot 2}{(\sum F_i \cdot i / \text{nin karbon sayısı}) - F_{metOH}} \cdot 100 = \frac{209,0 \cdot 2}{(1775,4 - 37,6)} \cdot 100 = \% 24$$

Metanol haricindeki diğ er bileş enlerin seç icilikleri de yukarıdaki şekilde hesaplanarak Ç izelge 2.3'te verilmiştir.

Ç izelge 2.3. Bileş enlerin seç icilikleri

Bileş en	Alıkonma Süresi (dk)	Beta Faktör	Fi (mol/dk)	Si (%)
CH ₄	1,9	0,491	50,4	3
C ₂ H ₄	2,3	0,25	209,0	24
C ₂ H ₆	2,8	0,252	3,1	0
C ₃ H ₆	8,5	0,164	174,3	30
C ₃ H ₈	8,8	0,162	52,4	9
CH ₃ OCH ₃	9,8	0,375	0,5	0
CH ₃ OH	10,9	1981,0	37,6	-
i-C ₄ H ₁₀	12,7	0,122	60,6	14
n-C ₄ H ₁₀	13,01	0,153	19,3	4
1-C ₄ H ₈	13,09	0,095	7,7	2
i-C ₄ H ₈	13,5	0,119	0,8	0
n-C ₅ H ₁₂	16,97	0,095	1,9	1
Diğ erleri	13,6/16,6/20,5	0,1	43,8	13

Ürün seç iciliklerinin toplamı 100'dür. Aktivite testi sonucunda verilen toplam olefin seç icilikleri etien ve propilen için ayrı ayrı 45-270. dakikalar arasındaki seç icilik değ erlerinin ortalamaları alınarak ve ardından birbirleriyle toplanarak elde edilmiştir. Benzer şekilde dönüş üm değ eri de 45-270. dakikalar arası dönüş üm dataları için 6 verinin ortalaması olarak ifade edilmiştir.

EK-3. HZSM-5 Haricinde Aktivite Test Sisteminde Kullanılan Destek Malzemeleri ve Ürün Dağılımları

Süper asit olarak bilinen ve Brønsted asit bölgelerine sahip silikotungstik asit (STA) bir heteropoli asittir. Heteropoli asitlerin en önemli özelliği kuvvetli katı asit olmalarıdır. 400°C üzerinde proton yapısında bozunmalar görülen STA'nın [87]. belirlenen en uygun reaksiyon sıcaklığı olan 450°C'de kullanımı mümkün olmadığından 400°C'nin altında bir sıcaklık olan 300°C'de aktivasyon işlemine tabi tutularak MTO reaksiyonunda aktivite testi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün dağılımları Çizelge 3.1'de verilmektedir. Toplamda %17 dönüşüm ve %0 olefin seçiciliği görülen reaksiyonda ana ürün olarak DME oluşumu gözlenmiştir. Bu sebeple STA ile deneylere devam edilmemiştir.

Çizelge 3.1. STA ile 300°C'de gerçekleştirilen aktivite test sonucu

Süre (dk)	S C ₂ H ₄ , %	S C ₃ H ₆ , %	S Toplam, %	X _A , %
45	0	0	0	19,0
90	0	0	0	17,3
135	0	0	0	16,2
180	0	0	0	13,8
225	0	0	1	11,9
270	0	0	1	11,2
ORTALAMA	0	0	0	17

Merck marka ticari γ -Al₂O₃ 0,1 gramlık pellet haline getirildikten sonra MTO'daki performansı 450°C'de test edilmiştir. Aktivite test sonucu elde edilen ürün dağılımları zamana bağlı olarak Çizelge 3.2'de verilmektedir.

Çizelge 3.2. 450°C'de γ -Al₂O₃ ile gerçekleştirilen aktivite testi sonucu

Süre (dk)	S C ₂ H ₄ , %	S C ₃ H ₆ , %	S Toplam, %	X _A , %
45	0	0	0	51,8
90	0	0	0	51,8
135	0	0	0	51,8
180	0	0	0	51,8
225	0	0	0	52,2
270	0	0	0	52,2
Ortalama	0	0	0	52

EK-3. (devam) HZSM-5 Haricinde Aktivite Test Sisteminde Kullanılan Destek Malzemeleri ve Ürün Dağılımları

Yüksek asiditeye sahip olan γ -Al₂O₃ MTO'da istenilen hafif olefin seçiciliğini veremediği için ilerleyen çalışmalarda kullanılmamıştır.

Son olarak Al₂O₃ içerikli bir ticari katalizör olan TOYO ile 450°C'de aktivite testi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün dağılımı Çizelge 3.3'te verilmektedir. STA ve γ -Al₂O₃ ile ortak olarak dönüşüm verse de reaksiyon sonucu ana ürün olarak olefinler yerine DME ve metan oluşmuş, bu durum ise katalizörün asiditesinin dimetil eterin hidrasyonu ile olefin üretimi için uygun olmadığını göstermiştir.

Çizelge 3.3. 450°C'de TOYO ile gerçekleştirilen aktivite testi sonuçları

Süre (dk)	S C ₂ H ₄ , %	S C ₃ H ₆ , %	S Toplam, %	X _A , %
45	0	0	0	100,0
90	0	0	0	58,4
135	0	0	0	55,4
180	0	0	0	55,8
225	0	0	0	55,6
270	0	0	0	40,2
Ortalama	0	0	0	61

EK-4. Bağlı Kristalinite Hesabı

Yapıdaki kristal fazın yüzdesi hakkında bilgi edinmek amacıyla yapılan bağlı kristalinite hesabı aşağıda verilmektedir. Buna göre XRD spektrumunda HZSM-5 için sırasıyla (101) ve (501) pikleri olan 8 ve 23,2°'deki pikler esas alınarak hesaplamalar yapılmıştır. XRD spektrumunda her bir numune için piklerin sıfırlanma noktaları baz alınarak taban çizgisi çizilir. Çizilen bu taban çizgisi esas alınarak 8 ve 23,2°'deki pikler için y eksenindeki maksimum ve minimum noktalar arasındaki fark hesaplanır. Örneğin HZSM-5 için 8°'de y ekseninde 2153,95-2007,66 = 146,29 birimlik fark varken 23,2°'de y eksenindeki fark 2128,63-2035,99 = 92,64 birimdir. Bu farklar %100 olacak şekilde 1 birim olarak kabul edilerek diğer katalizörlerin HZSM-5'e göre bağlı kristaliniteleri 8 ve 23,2°'deki piklerdeki y eksenindeki mesafenin HZSM-5'in sırasıyla 8 ve 23,2°'deki piklerdeki y eksenindeki mesafesine oranlanarak bulunmuştur.

$$\text{Bağlı Kristalinite} = \frac{\text{Numunenin y eksenindeki farkı}}{\text{HZSM - 5'in y eksenindeki farkı}}$$

Çizelge 4.1. Asitle muamele edilen HZSM-5 katalizörlerin bağlı kristalinite hesabında kullanılan veriler

Katalizör	2θ : 8°'deki Δy (a.u.)	2θ : 23,2°'deki Δy (a.u.)
HZSM-5	146,29	92,64
H ₃ PO ₄ -HZSM-5	159,46	136,18
H ₂ SO ₄ -HZSM-5	115,57	130,62
HCl-HZSM-5	140,44	168,60

Örneğin Çizelge 4.1'deki veriler kullanılarak H₃PO₄-HZSM-5'in 8 ve 23,2°'lerdeki bağlı kristalinite hesabı aşağıdaki gibi yapılmıştır:

$$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HZSM} - 5 \text{'in } 8^\circ \text{'deki bağlı kristalinitesi} = \frac{\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HZSM} - 5 \text{'in } 8^\circ \text{'de y eksenindeki farkı}}{\text{HZSM} - 5 \text{'in } 8^\circ \text{'de y eksenindeki farkı}} = \frac{159,46}{146,29} = 1,09$$

EK-4. (devam) Bağlı Kristalinite Hesabı

Benzer şekilde $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HZSM} - 5$ 'in 23° 'deki bağlı kristalinitesi =

$$\frac{\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HZSM} - 5 \text{ 'in } 23,2^\circ \text{ 'de y eksenindeki farkı}}{\text{HZSM} - 5 \text{ 'in } 23,2^\circ \text{ 'de y eksenindeki farkı}} = \frac{136,18}{92,64} = 1,47$$

Diğer katalizörlerin bağlı kristaliniteleri yukarıda verilen şekilde hesaplanmıştır.





Gazili olmak ayrıcalıktır