
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

SİLİKA DESTEKLİ KATALİZÖRLER VARLIĞINDA ALTERNATİF YAKIT ÜRETİMİ: DİMETİL ETER - METANOL

Merve ÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2020

Merve ÇELİK tarafından hazırlanan "SİLİKA DESTEKLİ KATALİZÖRLER VARLIĞINDA ALTERNATİF YAKIT ÜRETİMİ: DİMETİL ETER - METANOL" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nuray OKTAR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

Başkan: Prof. Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

Üye: Doç. Dr. Levent DEĞİRMENCİ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

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

Tez Savunma Tarihi: 17/06/2020

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

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

- 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 çalışmasında 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.

Merve ÇELİK
17/06/2020

SİLİKA DESTEKLİ KATALİZÖRLER VARLIĞINDA ALTERNATİF YAKIT ÜRETİMİ: DİMETİL ETER - METANOL

(Yüksek Lisans Tezi)

Merve ÇELİK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2020

ÖZET

Yüksek lisans tezi kapsamında, alternatif temiz yakıt olarak sentez gazından DME / MeOH üretimi katalizör çiftleri varlığında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada doğrudan yöntem ile DME üretiminde kullanılan katalizör çiftlerinin, metanol dehidrasyon reaksiyonunda aktif olan asidik karakterli bileşeni sentezlenmiştir. Bu kapsamda hidrotermal yöntem kullanılarak mezogözenekli SBA-15 destek malzemesi hazırlanmıştır ve SBA-15'in yapısına emdirme yöntemi kullanılarak kütlece farklı oranlarda (%5, 10 ve 25) STA ilave edilmiştir. Metanol sentez katalizörü olarak ise $CuO/ZnO/Al_2O_3$ içerikli ticari HifuelR-120 (HF) katalizörü kullanılmıştır. Aktiviteleri incelenen katalizör çiftleri metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörlerinin kütlece 1/1 oranında fiziksel karışımı ile hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacı ile N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM-EDS, TPR, piridin adsorplanmış FTIR ve TG analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin basınca dayanıklı sürekli akış dolgulu kolon reaktör sisteminde 275^oC sıcaklık, 50 bar basınç, H_2/CO = 1/1 sabit molar besleme oranı ve 50 ml/dk akış hızı reaksiyon koşulları kullanılarak aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizör çiftleri arasında en yüksek katalitik aktivite değerine HF/25STA@SBA-15 katalizörü ile ulaşılmıştır. HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti varlığında %41,1 CO dönüşümü ve %56,6 DME seçiciliği elde edilmiştir. Çalışmada HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti varlığında 30-50 bar basınç ve 200-300^oC sıcaklık aralığındaki reaksiyon parametrelerinin aktiviteye etkisi de incelenmiştir. Optimum reaksiyon sıcaklığı ve basıncı sırasıyla 275^oC ve 50 bar olarak belirlenmiştir. Ayrıca doğrudan DME sentezinde oluşan CO_2 gazının reaksiyondan uzaklaştırılması için HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti ile birlikte kütlece 1/15 oranında kullanılan Huntitin 275^oC sıcaklık ve 50 bar basınç reaksiyon koşullarında DME seçiciliğine etkisi incelenmiştir. HF/25STA@SBA-15/Huntit varlığında gerçekleştirilen aktivite test çalışmasında Huntitin CO_2 tutma kapasitesinin reaksiyon süresince giderek azaldığı görülmüştür. Huntit varlığında gerçekleştirilen aktivite testi sonucunda ortalama CO dönüşümü ve DME seçiciliği sırasıyla %41,7 ve %56,8 olarak elde edilmiştir. Çalışma kapsamında sentez gazından doğrudan DME üretimi tek bir reaktörde gerçekleştirilerek metanol sentez reaksiyonun termodinamik sınırlamaları bertaraf edilmiştir ve daha yüksek CO dönüşümüne ulaşılmıştır.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : Silika, Mezogözenekli, Alternatif Yakıt, Yakıt, DME, MeOH
Sayfa Adedi : 127
Danışman : Prof. Dr. Nuray OKTAR

ALTERNATIVE FUEL PRODUCTION IN THE PRESENCE OF SUPPORTED SILICA CATALYSTS: DIMETHYL ETHER - METHANOL

(M. Sc. Thesis)

Merve ÇELİK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2020

ABSTRACT

Within the scope of the master thesis, production of DME/MeOH from synthesis gas as an alternative clean fuel was carried out in the presence of admixed catalyst pairs. In this study, the acidic component of the catalyst pairs used in direct synthesis of DME, which is active in the methanol dehydration reaction, was synthesized. For this purpose, the mesoporous SBA-15 support material was synthesized by hydrothermal method and STA incorporated into the structure of SBA-15 in different ratios by mass (5, 10 and 25%) by using impregnation method. Commercial HifuelR-120 catalyst containing $CuO/ZnO/Al_2O_3$ was used as a methanol synthesis catalyst. The admixed catalyst pairs used in this study were prepared with physically mixture of methanol synthesis and methanol dehydration catalysts by 1/1 mass ratio. N_2 adsorption-desorption, XRD, SEM-EDS, TPR, pyridine adsorbed FTIR and TG analyzes were performed to determine the structural and physical properties of the prepared catalysts. Activity tests of catalysts were carried out in a pressure resistant fixed bed tubular reactor experiment system by using 275^oC temperature, 50 bar pressure, 50 ml/min flow rate with syngas feed composition H_2/CO = 1/1 molar ratio as a reaction parameters. Among the prepared catalyst pairs, HF/25STA@SBA-15 catalyst pair exhibited highest catalytic activity values with 41.1% CO conversion and 56.6% DME selectivity. In the presence of HF/25STA@SBA-15 catalyst pair, the effect of reaction parameters on the activity in the pressure range of 30-50 bar and temperature range of 200-300^oC was also investigated. The optimum reaction temperature and pressure were determined as 275^oC and 50 bar, respectively. Also, Huntite as a sorbent was used in mass ratio of 1/15 with HF/25STA@SBA-15 catalyst pair to remove CO_2 gas formed in DME synthesis from the reaction medium. And the effect of sorbent on CO conversion and DME selectivity at 275^oC temperature and 50 bar pressure reaction conditions was investigated. In the activity test performed in the presence of HF/25STA@SBA-15/Huntite, CO_2 sorption capacity of Huntite was gradually decreasing during the reaction period. As a result of the activity test performed in the presence of sorbent, the average CO conversion and DME selectivity were obtained as 41.7% and 56.8%, respectively. In the study, the direct synthesis of DME from synthesis gas was carried out in a single reactor, and the thermodynamic limitations of the methanol synthesis reaction were overcome, thus higher CO conversion was achieved.

Science Code : 91209
Key Words : Silica, Mesoporous, Alternative Fuel, Fuel, DME, MeOH
Page Number : 127
Supervisor : Prof. Dr. Nuray OKTAR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübeleriyle beni aydınlatan, paylaşımda bulunduğum her konuda bana rehberlik ederek cesaretlendiren ve yardımcı olan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Nuray OKTAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda değerli bilgileriyle bana yol gösteren hocalarım Sayın Prof. Dr. Gülşen DOĞU ve Prof. Dr. Timur DOĞU'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışma grubumuzda değerli bilgi ve görüşlerinden faydalandığım Prof. Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU'na teşekkür ederim.

Hayatım boyunca hayallerimi, hedeflerimi, başarılarımı ve mutluluklarımı paylaştığım, her konuda beni destekleyen ve imkânlarını esirgemeyen canım babam Mükremin ÇELİK ve canım annem Havva ÇELİK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca yardımlarını ve bilgilerini benden esirgemeyen hocalarım Birce PEKMEZCİ KARAMAN ve Doç. Dr. Hüseyin ARBAĞ'a çok teşekkür ederim.

Gazi Üniversitesi Kinetik Laboratuvarı'ndaki çalışma arkadaşlarım Şahika ÖZEL ŞAHİN, Büşra ERYILDIRIM, Pınar ÇİTLİ, Derya ERKAL USLU, Nurbanu ÇAKIRYILMAZ ŞAHİNGÖZ, Hale AKANSU, Pelin YAĞANOĞLU ve Merve AKCA'ya teşekkür ederim.

Bu çalışmaya sağladıkları destekten dolayı TÜBİTAK'a (Proje No: 115M377) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi

RESİMLERİN LİSTESİ xiv

SİMGELER VE KISALTMALAR xv

1. GİRİŞ 1

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 5

2.1. Alternatif Yakıt Olarak Metanol ve DME 5

2.1.1. Metanol sentezi 10

2.1.2. Dimetil eter sentezi 11

2.2. Metanol / Dimetil Eter Sentezinde Kullanılan Katalizörler 12

2.2.1. Metanol sentez katalizörleri 12

2.2.2. Metanol dehidrasyonu ile DME sentez katalizörleri 15

2.2.3. Sentez gazından doğrudan dimetil eter üretimi için literatürde yapılan çalışmalar 26

3. DENEYSEL METOT 35

3.1. Katalizör Sentezi 35

3.1.1. Mezogözenekli SBA-15 sentezi 36

3.1.2. Emdirme yöntemi ile STA içerikli SBA-15 sentezi (STA@SBA-15) 37

3.1.3. Doğrudan DME sentezi için katalizör çiftlerinin hazırlanması 39

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları 40

3.2.1. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi 40

Sayfa

3.2.2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağılım x-ışını spektroskopisi (EDS) 41

3.2.3. X-ışını kırınım deseni (XRD) 41

3.2.4. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR) 42

3.2.5. Piridin adsorplanmış katalizörlerin FTIR analizleri 42

3.2.6. Termogravimetrik analiz (TGA) 42

3.3. Sentez Gazından Doğrudan Dimetil eter Sentezi Deneyleri 43

3.3.1. Dolgulu kolon sürekli akış reaktör sistemi 44

4. TERMODİNAMİK ANALİZ 49

4.1. Kinetik Hesaplamalar 50

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ 59

5.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları 59

5.1.1. SBA-15 destek malzemesinin karakterizasyon sonuçları 59

5.1.2. STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları 63

5.1.3. Metanol sentez katalizörünün karakterizasyon sonuçları 75

5.2. HifuelR-120 Metanol Sentez Katalizörünün Aktivite Sonuçları 77

5.3. Emdirme Yöntemi ile SBA-15 Yapısına Yüklenmiş STA İçerikli Katalizörlerin Aktivite Sonuçları 79

5.4. Reaksiyon Basıncının Sentez Gazından Doğrudan Dimetil Eter Üretimine Etkisi 86

5.5. Reaksiyon Sıcaklığının Sentez Gazından Doğrudan Dimetil Eter Üretimine Etkisi 90

5.6. Doğrudan DME Sentezinde Huntit ile CO_2 Tutma Çalışmasının Aktiviteye Etkisi 93

5.7. Reaksiyon sonrası katalizörlerin karakterizasyon sonuçları 95

5.7.1. Karbon Analizi 95

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 99

KAYNAKLAR 103

Sayfa

EKLER 113

EK-1. Gaz kromatografi cihazının kalibrasyonu 114

EK-2. Sentez gazından doğrudan yöntem ile DME üretim reaksiyonunda dönüşüm ve seçicilik hesabı 118

EK-3. 5STA@SBA-15 katalizörüne ait EDS analizi 121

EK-4. 10STA@SBA-15 katalizörüne ait EDS analizi 122

EK-5. 25STA@SBA-15 katalizörüne ait EDS analizi 123

EK-6. 25STA@SBA-15 katalizörüne ait tekrarlanan EDS analizi 124

EK-7. HF/25STA@SBA-15 katalizör çiftine ait reaksiyon sonrası EDS analizi 125

ÖZGEÇMİŞ 126

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 3.1. Çalışma kapsamında sentezlenen metanol dehidrasyon katalizörleri ve STA oranları 39

Çizelge 3.2. Çalışma kapsamında aktivite testleri gerçekleştirilen katalizörler ve hazırlanma metodu 39

Çizelge 3.3. Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlere uygulanan reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmalarının özeti 43

Çizelge 3.4. Gaz kromatografisinde reaktan ve ürünlere ait alıkonma süreleri ve kalibrasyon sabitleri 45

Çizelge 3.5. Gaz kromatografi cihazında kullanılan sıcaklık programı 46

Çizelge 4.1. Sentez gazından doğrudan yöntem ile DME üretiminde gerçekleşmesindeki muhtemel reaksiyonlar 49

Çizelge 4.2. Bileşenlerin Gibbs serbest enerjisi ve standart oluşum entalpisi değerleri [86] 50

Çizelge 4.3. Bileşenlerin ısı kapasitesi katsayıları 51

Çizelge 4.4. $3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ reaksiyonu için denge bileşimi hesaplamaları 53

Çizelge 4.5. $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ reaksiyonu için denge bileşimi hesaplamaları 56

Çizelge 5.1. Sentezlenen SBA-15 malzemesinin yapısal ve fiziksel özellikleri 59

Çizelge 5.2. Sentezlenen STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özellikleri 63

Çizelge 5.3. STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin EDS analizi sonuçları 73

Çizelge 5.4. Ticari HifuelR-120 katalizörünün yapısal ve fiziksel özellikleri 75

Çizelge 5.5. HifuelR-120 metanol sentez katalizörünün aktivite verileri (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275^oC, 50 bar) 79

Çizelge 5.6. STA içerikli SBA-15 katalizörleri ile oluşturulan katalizör çiftlerinin aktivite sonuçları (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275^oC, 50 bar) 85

Çizelge 5.7. HF/25STA@SBA-15/Huntit katalizör çifti+sorbent varlığındaki aktivite verileri (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 50 ml/dk, 275^oC, 50 bar) 95

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Sentez gazından DME üretim yöntemleri 12

Şekil 3.1. Hidrotermal sentez yöntemi ile SBA-15 sentezinin şematik gösterimi 37

Şekil 3.2. STA@SBA-15 katalizörlerinin emdirme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi 38

Şekil 3.3. Sentez gazından doğrudan yöntem ile DME üretiminin gerçekleştirildiği deney sisteminin şematik gösterimi 44

Şekil 3.4. Reaktanlar ve ürünler için gaz kromatogram örneği 46

Şekil 4.1. $3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ toplam reaksiyon denklemi için kinetik hesaplamalardan ve Gaseq programından elde edilen termodinamik denge eğrilerinin karşılaştırılması (H_2/CO = 1/1, 50 bar) 54

Şekil 4.2. Sentez gazından doğrudan DME üretiminde $3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ toplam reaksiyon denklemi için Gaseq programından elde edilen termodinamik denge eğrileri (H_2/CO = 1/1) 54

Şekil 4.3. Sentez gazından metanol üretiminde $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ reaksiyonu için kinetik hesaplamalardan elde edilen termodinamik denge eğrileri (H_2/CO = 1/1) 57

Şekil 5.1. SBA-15 malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi..... 60

Şekil 5.2. SBA-15 malzemesinin gözenek çap dağılımı 60

Şekil 5.3. SBA-15 malzemesinin dar açı XRD deseni 61

Şekil 5.4. SBA-15 malzemesinin geniş açı XRD deseni 62

Şekil 5.5. Saf SBA-15 ve STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsion izotermi 64

Şekil 5.6. STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin gözenek çap dağılımı 65

Şekil 5.7. STA malzemesinin geniş açı XRD deseni 66

Şekil 5.8. SBA-15 ve STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin dar açı XRD deseni 66

Şekil 5.9. SBA-15 ve STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin geniş açı XRD deseni..... 67

Şekil 5.10. Piridin adsorplanmış STA malzemesinin FTIR analiz sonucu 68

Şekil 5.11. Piridin adsorplanmış SBA-15 ve STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin FTIR analiz sonuçları 69

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.12. Ticari HifuelR-120 azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 76

Şekil 5.13. HifuelR-120 metanol sentez katalizörü için geniş açı XRD deseni 76

Şekil 5.14. HifuelR-120 katalizörünün TPR analizi..... 77

Şekil 5.15. HifuelR-120 katalizörü varlığında MeOH sentezi için a) CO dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 275^oC, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 50 bar) 78

Şekil 5.16. HF/SBA-15 katalizör çifti varlığında doğrudan DME sentezi için a) CO dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275^oC, 50 bar) 81

Şekil 5.17. HF/5STA@SBA-15katalizör çifti varlığında doğrudan DME sentezi için a) CO dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275^oC, 50 bar)..... 82

Şekil 5.18. HF/10STA@SBA-15 katalizör çifti varlığında doğrudan DME sentezi için a) CO dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275^oC, 50 bar)..... 83

Şekil 5.19. HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti varlığında doğrudan DME sentezi için a) CO dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275^oC, 50 bar)..... 84

Şekil 5.20. Katalizör çiftlerinin CO dönüşümü ve ürün seçicilikleri cinsinden aktivite sonuçları (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275^oC, 50 bar) 86

Şekil 5.21. HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti varlığında doğrudan DME sentezi için a) CO dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275^oC, 30 bar)..... 87

Şekil 5.22. HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti varlığında doğrudan DME sentezi için a) CO dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275^oC, 40 bar)..... 88

Şekil 5.23. HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti ile sentez gazından doğrudan DME üretiminde reaksiyon basıncının ortalama CO dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275^oC, 30-50 bar) 89

Şekil 5.24. Sentez gazından doğrudan DME üretiminde toplam reaksiyon denklemi ($3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$) için farklı reaksiyon basınçlarında elde edilen CO denge dönüşüm eğrileri ve deneysel veriler (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 275°C, 30-50 bar, 5 000 ml/sa.g_{kat}, katalizör: HF/25STA@SBA-15)..... 90

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.25. HF/25STA@SBA-15 katalizörü ile sentez gazından doğrudan DME üretiminde reaksiyon sıcaklığının a) CO dönüşümüne b) ürün seçiciliğine etkisi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 200-300^oC, 50 bar) 92

Şekil 5.26. HF/25STA@SBA-15/Huntit ile sentez gazından doğrudan DME üretiminde Huntit kullanımının ortalama CO dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 50 ml/dk, 275^oC, 50 bar) 94

Şekil 5.27. Reaksiyon sonrası katalizör çiftlerinin geniş açı XRD deseni 96

Şekil 5.28. 200 dakikalık aktivite testi sonrasında HF/SBA-15, HF/5STA@SBA-15, HF/10STA@SBA-15 ve HF/25STA@SBA-15 katalizör çiftlerinin TGA sonuçları 97

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 2.1. SBA-15'in şematik gösterimi 23

Resim 5.1. a) 20 000 b) 50 000 büyütmede SBA-15 destek malzemesinin SEM görüntüleri 62

Resim 5.2. 5STA@SBA-15 malzemesinin a) 20 000 b) 50 000, 10STA@SBA-15 malzemesinin c) 20 000 d) 50 000, 25STA@SBA-15 malzemesinin e) 20 000 f) 50 000 büyütmede SEM görüntüleri 71

Resim 5.3. 3 000 büyütmede 5STA@SBA-15 malzemesinin a) SEM b) backscattering, 10STA@SBA-15 malzemesinin c) SEM d) backscattering, 25STA@SBA-15 malzemesinin e) SEM f) backscattering görüntüleri 72

Resim 5.4. a) 20 000 b) 50 000 büyütmede 25STA@SBA-15 katalizörlerinin tekrarlanan SEM görüntüleri 74

Resim 5.5. 25STA@SBA-15 katalizörlerinin tekrarlanan 3 000 büyütmede a) SEM b) backscattering görüntüleri 74

Resim 5.6. a) 50 000 b) 100 000 büyütmede HF/25STA@SBA-15 katalizör çiftinin reaksiyon sonrası SEM görüntüleri 98

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	**Açıklamalar**
Cp	Isı kapasitesi (J/mol.K)
G	Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
H	Entalpi (kJ/mol)
K	Denge sabiti
P	Basınç (bar)
S	Seçicilik
T	Sıcaklık (°C)
X	Dönüşüm
β	Kalibrasyon sabiti

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
DME	Dimetil eter
EDS	Enerji Dağılım X-Işını Spektroskopisi
GC	Gaz kromatografisi
g_{kat}	Gram katalizör
HF	HifuelR-120
MeOH	Metanol
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
STA	Silikotungstik asit
TGA	Termogravimetrik Analiz
TPR	Sıcaklık programlı indirgeme
XRD	X-ışını kırınım difraktometresi

1. GİRİŞ

Teknolojinin ve endüstrinin hızlı gelişmesi ile orantılı artan enerji ihtiyacı, artan nüfus ile fosil kaynakların hızlı tükenmesi, bu kaynakların yanması sonucunda oluşan küresel ısınma sorunları alternatif temiz yakıt teknolojilerini geliştirme çabalarını hızlandırmıştır [1-5]. Fosil yakıtların kullanılması atmosferdeki CO_2, NO_x ve SO_x emisyonlarının her geçen gün artmasına, sera gazı etkisi ile küresel ısınmaya ve hava kirliliğine sebep olmaktadır [6,7].

Alkoller ve eterler motorlu taşıtlarda kullanılmak üzere yanma özellikleri ve çevre dostu yönleri ile alternatif yakıtlar olarak kabul edilmektedir [8]. Son yıllarda petrol dışı alternatif enerji kaynaklarından (biyokütle, atık, kömür, doğal gaz, çeşitli sera gazları) elde edilebilen DME geniş kullanım alanı ile dikkat çekmektedir [5,9]. Alternatif temiz yakıt adaylarından olan yüksek oktan sayısına sahip metanol ve yüksek setan sayısına sahip DME; kolay depolanma, üstün yanma özellikleri ve taşınma karakteristikleri ile benzin ve dizel yakıtlara alternatif olarak ön plana çıkmaktadır [9-13].

Metanol ve DME, alternatif yakıt olarak kullanımlarının yanı sıra, metanolden olefin eldesine (MTO) ilerleyen süreçte etilen ve propilen üretmek için kanıtlanmış ve giderek artan bir şekilde kullanılan başlangıç maddeleridir. Etilen ve propilen daha sonra değerli ürün olarak polietilen ve polipropilene veya çeşitli hidrokarbonlara dönüştürülebilmektedir. Metanol ayrıca benzinin, dizel yakıtın ve aromatiklerin doğrudan üretimi için metanolden benzin eldesine (MTG) ilerleyen proseste başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Halen petrol veya doğal gaz kaynaklarından elde edilebilen tüm ürünler bu nedenle metanol üzerinden de üretilebilir. Ayrıca, metanolün dehidrasyonunu sadece DME oluşumu ile sınırlamamak gereklidir. Aslında, bir asit katalizörünün varlığı ile birbirini izleyen hidrokarbonların (metanolden hidrokarbonların eldesi, MTH), hafif olefinlerin (metanolden olefinlerin eldesi, MTO) veya alkanların (metanolden benzin eldesi, MTG) oluşumu sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olarak gerçekleştirilebilir [9].

Alternatif bir temiz yakıt olarak DME uçucu bir organik bileşiktir, ancak toksik, teratojenik, kanserojen ve mutajenik değildir [14, 15]. Geleneksel dizel yakıtlara kıyasla DME'yi yakıt olarak kullanmanın avantajları arasında yüksek oksijen içeriği (kütlece %34,8), SO_x emisyonunun oluşmaması, düşük NO_x ve hidrokarbon emisyonu, daha az

motor vuruntusu ve sıfıra yakın partikül oluşumu yer almaktadır [10, 16]. Doğrudan C-C bağı içermeyen DME, yüksek setan sayısı ile dizel yakıt için alternatif bir adaydır. Ticari dizele kıyasla DME'nin daha düşük bir kaynama noktasına sahip oluşu motorun içerisine sıvı DME enjekte edildiğinde daha hızlı bir buharlaşmaya neden olarak yanmayı iyileştirir. Ayrıca DME'nin dizel yakıttan daha düşük bir otomatik ateşleme sıcaklığına (DME: 508K, dizel yakıt: 523K) sahip oluşu dizel yakıtın gösterdiğinden daha yüksek bir setan sayısı elde etmesini sağlar. Yüksek setan sayısı dizel yakıtlar için kolay tutuşma, tam yanma ve düşük emisyonlu egzoz gazları ile sonuçlanır. Ayrıca motorun çalışması sırasında oluşan vuruntuyu azaltmakla kalmaz, aynı zamanda motorun ısınması sırasındaki yakıt tüketimini de azaltır [17]. DME, LPG ile arasındaki benzer kimyasal-fiziksel özelliklere bağlı olarak LPG gibi ısıtma ve pişirme yakıtı olarak veya LPG ile birlikte bir karıştırma maddesi olarak da kullanılabilir [3, 13, 14]. LPG tabanlı sistemlerde kullanılan depolama tankları ve yakıt hatları gibi mevcut altyapı DME için de kullanıma uygundur [17].

DME üretimine gün geçtikçe artan ilgi; aerosol, soğutucu ve alternatif yakıt olarak (potansiyel olarak evsel ve otomotiv kullanımı için) uygulama alanlarını, yakıt hücrelerinde kullanımının yanı sıra metil asetat, metil format ve dimetil sülfat gibi değerli kimyasalların sentezinde önemli bir hammadde olarak değerlendirilmesini ve DME'den hafif olefinlerin eldesini sağlayan DTO (DME to olefin) sürecindeki önemli teknolojik gelişmeleri de teşvik etmiştir [18, 19].

DME; biyokütle, atık ve kömür gibi kaynakların gazlaştırılması veya doğal gazın reformlanması gibi yöntemler ile elde edilebilen sentez gazından doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yöntem ile sentezlenebilmektedir. Dolaylı DME sentez yönteminde; bakır içerikli katalizör varlığında metanol sentezi ve asit katalizör varlığında ise metanol dehidrasyonu iki ayrı reaktörde gerçekleşmektedir [2, 5, 9]. Tez çalışması kapmasında tercih edilen doğrudan DME sentez yönteminde ise; metanol sentez ve metanol dehidrasyon reaksiyonlarının bir arada gerçekleşmesini sağlayan katalizör çiftleri varlığında sentez gazı tek bir reaktörde DME'ye dönüştürülür. Ayrıca doğrudan DME sentezinde elde edilen metanol üstün yakıt özellikleri sayesinde istenilen değerli bir yan ürün özelliği taşımaktadır.

Doğrudan DME sentez sürecini katalizleyen çift fonksiyonlu katalizörlerin / katalizör çiftlerinin metanolü sentezleyen Cu içerikli metalik fonksiyonu ve metanolü dehidrasyona

uğratarak DME'ye dönüştüren asidik fonksiyonu olmak üzere iki ayrı aktif yönü bulunmaktadır. Metanol sentez katalizörü çoğunlukla $CuO/ZnO/Al_2O_3$ içerikli olup metalik fonksiyon göstermektedir. Metalik fonksiyon olarak katalizör yapısındaki CuO indirgenerek metanol sentezi için aktif bölgeleri oluşturan metalik Cu formuna dönüştürülmektedir. Asidik karakterli metanol dehidrasyon katalizörleri ise yüksek yüzey asiditesi ile metanolden DME sentezindeki aktiviteyi ve seçiciliği artırmaktadır [2, 20].

Tez çalışması kapsamında üstün özellikli katalizör çiftleri geliştirilerek sentez gazından doğrudan yöntem ile yüksek seçicilikte DME sentezi amaçlanmıştır. Çalışmada metanol dehidrasyon katalizörünün destek malzemesi olarak silika içerikli SBA-15 malzemesi kullanılmıştır ve SBA-15 sentezi hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Mezogözenekli SBA-15 destek malzemesinin yapısına yüzey asiditesini artırmak amacı ile kütlece farklı oranlarda STA (silikotungstik asit) ilave edilerek metanol dehidrasyon katalizörleri emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Metanol sentez katalizörü olarak $CuO/ZnO/Al_2O_3$ içerikli ticari HifuelR-120 katalizörü kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan katalizörlerin yüzey alanının, gözenek boyutunun ve dağılımının belirlenmesi için N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, kristal yapısının belirlenmesi için X-ışını Kırınım Deseni (XRD), morfolojik yapısının belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), metal konsantrasyonunun belirlenmesi için Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi (EDS), yüzey asitliklerinin belirlenebilmesi için Piridin Adsorplanmış FTIR, indirgenme sıcaklığının belirlenmesi için sıcaklık programlı indirgeme (TPR) ve reaksiyon sonrasında karbon oluşumuna bağlı olarak meydana gelen kütle kaybının belirlenmesi için Termogravimetrik (TG) analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen mehanol dehidrasyon katalizörleri ve ticari metanol sentez katalizörü kullanılarak kütlece 1/1 oranda fiziksel karışım ile çift fonksiyonlu katalizör çiftleri elde edilmiştir. Sentez gazından (H_2, CO) doğrudan DME üretimi için hazırlanan katalizör çiftlerinin aktivite testleri basınca dayanıklı dolgulu kolon sürekli akış reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Metanolün dehidrasyon sürecinde önem taşıyan Bronsted yüzey asiditesine sahip STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin sentezlenmesi ve ticari HifuelR-120 katalizörü ile birlikte üstün özellikli katalizör çiftlerinin oluşturulması; ayrıca yüksek performanslı katalizör çifti varlığında 30-50 bar basınç aralığında ve 200-300°C sıcaklık aralığındaki reaksiyon şartlarının incelenerek yüksek seçicilikte DME eldesi için optimize edilmesi özgün nitelik taşımaktadır. Diğer bir özgün değer, DME sentezinde oluşan CO_2'in reaksiyon ortamından sorbent aracılığıyla uzaklaştırılması ve DME seçiciliğine etkisinin değerlendirilmesidir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Tez kapsamında yapılan literatür araştırmalarında alternatif yakıt olarak metanol ve DME'nin özellikleri, çevreye etkileri ve kullanım alanları, metanol sentez katalizörleri varlığında metanol sentezi, metanol dehidrasyon katalizörleri varlığında DME sentezi, çift fonksiyonlu katalizörler / katalizör çiftleri varlığında sentez gazından doğrudan DME üretimi ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalara yer verilmiştir.

2.1. Alternatif Yakıt Olarak Metanol ve DME

Metanol, metil alkol olarak da bilinen CH_3OH kimyasal formülüne sahip en basit yapılı alkoldür. Metanol doğrudan alternatif yakıt veya yakıt katkısı olarak kullanımının yanı sıra çeşitli endüstriyel kimyasalların (asetik asit, formaldehit, metil metakrilat ve MTBE) üretimi için de değerli bir başlangıç hammaddesi olarak kullanılmaktadır [21].

Alkoller, yakıt hücrelerinde kullanılan hidrojen gazına kıyasla enerji depolamada avantaja sahiptir. Metanol kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmek için yakıt hücrelerinde de kullanılabilir ve içten yanmalı motorlar için de mükemmel bir yakıt karışımı oluşturulabildiği kanıtlanmıştır [7, 22]. Metanol, dizel motorlarda yakıt olarak pratik olmayan düşük setan sayısına sahiptir [22]. Ancak metanolün yüksek oktan sayısı, partikül ve SO_x oluşturmadan, düşük NO_x emisyonu ile gösterdiği temiz yanma özellikleri ve güvenli depolanması ile benzine alternatif bir yakıt özelliği taşımaktadır [9, 23].

Metanol üretimi literatürde Cu içerikli katalizörler varlığında 220-280^oC sıcaklık ve 50-80 bar basınç aralığında gerçekleştirilmektedir [21]. Metanol sentezi termodinamik sınırlamaları olan ekzotermik denge reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Termodinamik olarak Le Chatelier prensibine göre, metanol oluşum reaksiyonlarının ekzotermik doğası ve reaksiyonlar ilerlediğinde molekül sayısındaki azalma nedeni ile yüksek basınç ve düşük sıcaklık koşullarının kullanılması gerektiği açıktır. Metanolün katı asit katalizörleri varlığında dehidrasyonu sonucunda da DME sentezi gerçekleşmektedir [22].

Dimetil eter (DME) IUPAC adı metoksimetan olarak da bilinen CH_3OCH_3 kimyasal formülüne sahip en basit yapılı eterdir [13]. DME standart sıcaklık ve basınçta gaz halindedir ve 6 atm veya -25°C'de sıvılaştırılabilir [15, 24]. DME uçucu bir organik

bileşiktir ancak toksik, teratojenik, kanserojen ve mutajenik değildir [14, 15]. Renksizdir, görünür bir mavi alevle yanar, saf halde veya aerosol formülasyonlarında peroksit oluşturmaz [25]. DME'nin temiz bir alternatif yakıt ve kimya endüstrisinde hammadde olarak kullanılmasına artan bir ilgi vardır [25, 26]. Bunun yanı sıra, DME çevre dostu aerosol itici ve soğutucu madde olarak da kullanılmaktadır. Ozon tabasını inceltici etkisi olmayan ve düşük küresel ısınma potansiyelinden dolayı DME ön plana çıkmaktadır. Böylece DME ozon tabakasının incelmesine neden olan geleneksel kloroflorokarbonlar (CFC), Freon ve R-134a'nın yerini almaktadır [2, 25, 27].

DME'nin özellikleri arasında yer alan yaklaşık 55-60 olan yüksek setan sayısı, depolama, taşıma ve dağıtımdaki kolaylığı farklı alanlarda (otomotiv, evsel ve elektrik enerjisi üretimi) alternatif bir temiz yakıt olarak kullanımına olanak tanımaktadır [26]. Doğrudan C-C bağı içermeyen DME, yüksek setan sayısı sayesinde dizel yakıt için alternatif bir adaydır. DME'yi yakıt olarak kullanmanın avantajları arasında; geleneksel dizel yakıta kıyasla yüksek oksijen içeriği (kütlece %34,8), düşük NO_x ve hidrokarbon emisyonları, DME yakıtında kükürt bulunmaması nedeni ile SO_x emisyonu oluşturmaması, daha az motor gürültüsü ve sıfıra yakın kurum üretimi yer almaktadır [14, 16].

LPG ve DME'nin benzer fiziksel özellikleri, DME'nin LPG içeriğindeki propan ve bütanın yerine ısıtma ve pişirme amaçlı evsel alanda yakıt olarak kullanılmasına olanak tanır. Dünya LP Gaz Birliği'ne (World LP Gas Association-WLPGA) göre; DME, LPG endüstrisinde bir karışım maddesi veya LPG yerine doğrudan bir alternatif olarak kullanılabilir. Hacimce yaklaşık % 15-20 DME içerikli LPG karışımı depolama, dağıtım ve kullanım için mevcut LPG altyapısını da etkilemeyecektir [13].

Evsel alanda ısıtma ve pişirme amaçlı kullanılabilen DME ile doğal gaz oldukça benzer özelliklere sahiptir. Yakıt gazlarının yer değiştirebilirliğinin bir göstergesi olan Wobbe endeksleri DME (46 198 kJ/m^3) ve doğal gaz (45 130 kJ/m^3) için yaklaşık aynı değerdedir. Pişirme ve ısıtma amacı ile DME kullanımında doğal gaz için tasarlanmış mevcut alt yapıda değişikliğe gerek yoktur [13, 28, 29]. DME ve diğer farklı yakıtların fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. DME ve diğer yakıtların fiziksel özellikleri [1, 7, 30, 31]

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

Egzoz emisyonlarını karşılaştırmak için dizel yakıt ve DME ile gerçekleştirilen sıkıştırma ateşlemeli direkt enjeksiyonlu motor testlerinden elde edilen verilerle DME'nin kirletici emisyonları büyük ölçüde azaltarak temiz bir atmosfere olan katkısı gösterilmiştir. Bir DME motorunun çalışması için ise yakıt enjeksiyon sistemlerinde modifikasyonlar ile yeni bir depolama sistemi ve yakıt dağıtım sistemi gerektirmektedir. Motorda modifikasyona ihtiyaç duyulmamaktadır. Bununla birlikte, dizel yakıta eşdeğer bir sürüş menzili elde etmek için DME'nin düşük enerji yoğunluğu nedeni ile yakıt depolama tankı geleneksel dizel yakıta kıyasla iki katı büyüklüğünde olmalıdır [1].

DME'nin yapısında yer alan C-O bağ enerjisinin (359 kJ/mol) C-H bağ enerjisinden (410,4 kJ/mol) daha düşük değere sahip oluşu DME'nin diğer yakıt türlerine göre daha kısa bir ateşleme gecikmesi ve daha yüksek setan sayısı ile sonuçlanır [32]. DME'nin alternatif yakıt olarak kullanımının diğer avantajları ise düşük kaynama noktasına sahip oluşu ve yüksek buharlaşma gizli ısısıdır. DME'nin gizli ısısı -20°C'de 460 kJ/kg iken, geleneksel dizel yakıtın normal sıcaklık ve basınçta gizli ısısı yaklaşık 250 kJ/kg'dır [32, 33]. Dizel yanma işlemine kıyasla DME daha yüksek gizli ısısı ile NO_x oluşum konsantrasyonunu azaltmaktadır. Enjekte edilen sıvı DME spreyi buharlaşma işlemi sırasında çok fazla ısı absorblamaktadır ve bu nedenle yanma odasında dizele kıyasla daha büyük bir sıcaklık düşüşü gerçekleşir. Ayrıca DME'nin düşük kaynama noktası sıcaklığının yanma odasına sıvı yakıt enjekte edildiğinde sıvı DME spreyinin hızlı buharlaşmasını desteklemesi yanma

sırasında NO_x oluşumunda azalma ve motorda ön karışım ile oluşan yanmada sıcaklık düşüşü ile sonuçlanır [32, 34]. İçten yanmalı motorlarda yanma odasının sıcaklığı 1800^oC'nin üzerine ulaştığında hava ve yakıt karışımının içindeki N_2 ve O_2 birleşerek NO_x oluşumu gerçekleşmektedir. NO_x emisyonları (NO, NO_2, N_2O_3, N_2O) oldukça reaktif gazlardır ve ozon tabakasının tahribine sebep olmaktadır [35]. NO oluşumunda (azot monoksit) kritik hususlar maksimum silindir basıncının eldesi ve yanmanın ilk başlangıç noktasıdır. Silindir basıncının yükselmesi ile artan sıcaklığın ardından hacim genişlemesi sonucu silindir basıncının ve sıcaklığın düşüşü NO oluşumunu engelleyerek O_2 ve N_2 gazlarına parçalanmayı destekler ve böylece gazların egzoz ile çıkışı gerçekleşir. Dizel yakıta alternatif olarak DME'nin kullanımı, yanmada meydana gelen sıcaklık düşüşü ile NO_x oluşumunu azaltan performans sergilemektedir [32]. DME'nin daha kısa ateşleme gecikmesi, ateşleme gecikmesi sırasında enjekte edilen daha az miktardaki yakıt ve daha az yakılan yakıt miktarı nedeni ile dizel yanmasından daha düşük NO_x emisyonlarına yol açtığı bildirilmiştir [34].

DME'nin ısıl değeri (28,3 MJ/kg) dizelin (42,5 MJ/kg) ısıl değerinden daha düşüktür ancak metanol (19,5 MJ/kg) ve etanolden (27 MJ/kg) daha yüksektir. Sıkıştırma ateşlemeli (CI) motorlarda DME'nin setan sayısının (55-60) dizel yakıttan (40-55) daha yüksek oluşu ve daha düşük otomatik ateşleme sıcaklığı motor devrini çalıştırmak için yeterlidir [32]. Geleneksel dizel yakıta kıyasla hacimsel olarak daha düşük bir patlama limitine sahip olan DME'nin kullanımı daha güvenlidir [34].

DME'nin dezavantajları düşük yoğunluk ve düşük viskozite özellikleridir. Bu durum yakıt enjeksiyon sisteminde ve pompa gibi hareketli parçaların yüzey aşınmasına ayrıca enjeksiyon sistemine yakıt beslemede sızıntıya neden olur. DME'nin viskozitesini ve yağlanmasını arttırarak yüzey aşınmasını önlemek için uygun katkı maddelerinin eklenmesi gerekmektedir. DME'nin viskozitesini ve kayganlığını arttırmak amacı ile biyodizel, Infineum R655, Hitec, Lubrizol, dimetil karbonat (DMC), yağ asitleri ve diğer hidrokarbon yakıtların katkı maddesi olarak kullanılması önerilmektedir [32, 34, 36]. Ayrıca DME sızıntısını önlemek için geleneksel elastomerlerden yapılan sızdırmazlık malzemelerinin çoğu, teflon kaplı o-halkalar veya PTFE (politetrafloroetilen) esaslı yüksek gerilimli sızdırmazlık bileşenleri gibi antikorozif malzemeler ile yer değiştirmesi gerekmektedir [34]. DME'nin düşük sıvı yoğunluğu ve düşük kalorifik değeri nedeni ile

dizel yakıta kıyasla aynı miktarda enerjiyi sağlamak için 1,8 kat daha yüksek bir hacimde silindire DME enjekte edilmesini gerektirmektedir [34].

DME ayrıca çeşitli kimyasalların (metil asetat, aromatikler, asetik asit, hafif olefinler, benzin, yüksek eterler, formaldehit, etanol, oksijenatlar) üretimi için metanol yerine değerli bir ara madde olarak kullanılmaktadır [13]. Bunların yanı sıra dizel ve benzin yakıt katkıları (oligomerizasyon ile dimetoksimetan ve polioksimetilen dimetil eterler gibi) üretmek için de potansiyel bir besleme stoğudur [26]. DME, düşük sıcaklıklarda verimli bir şekilde hidrojene dönüştürülebilir özelliği ile yakıt hücreleri uygulamalarında da umut verici bir H_2 taşıyıcı hammadde olarak kabul edilmektedir [37, 38]. Yakıt hücresinde kullanılabilen metanol, toksit ve aynı zamanda polimer elektrolit membranından geçmeye eğilimli olup yakıt hücresi performansının düşmesine neden olmaktadır. Metanol yerine toksik olmayan DME mevcut altyapı ve teknolojiler kullanılarak rahatlıkla depolanabilir ve taşınabilir. DME metanol ile karşılaştırıldığında CO_2'e tam oksidasyon için gerekli olan yüksek elektron transfer sayısı teorik yakıt gereksinimlerini azaltmaktadır. Bunlara ek olarak, DME metanole kıyasla anot tarafından katot tarafına geçişi azaltan daha küçük bir dipol momente ($D_{DME} < D_{MeOH}$; 1,3 < 1,69) sahiptir ve yapısında C-C bağı olmadığından minimum kinetik enerji kaybı ile tam oksidasyonu mümkündür. Yakıt hücresinde diğer sıvı yakıtların kullanımına ilişkin dezavantajlar arasında etanolün düşük performans göstermesi, formik asitin ise yüksek korozyona neden oluşu yer almaktadır [39,40]. DME'nin diğer kullanım alanları arasında çözücü madde, seramik için fırın yakıtı, kaynak ve kesim işlemlerine ek olarak lehimleme uygulamaları yer almaktadır [13]. Ayrıca DME pestisit, parlatma maddesi ve pas önleyici madde olarak da kullanılmaktadır [2].

DME üretim süreci için gereken sentez gazı biyokütle, atık ve kömür gibi kaynakların gazlaşırılması veya doğal gazın reformlanması ile elde edilmektedir. Sentez gazının eldesi için petrol kaynaklı olmayan birçok hammadde seçeneği bulunmaktadır ve DME sentezi tek bir hammadde ile sınırlı değildir. Bu kaynaklardan elde edilen sentez gazı karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO_2) ve hidrojen (H_2) içermektedir. Sentez gazından DME üretimi ise doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Dolaylı sentez yönteminde konvansiyonel olarak sentez gazından metanol üretimi ve metanol dehidrasyonu ile DME sentezi ayrı reaktörlerde gerçekleşmektedir. Dolaylı sentez yönteminde metanol sentez reaksiyonu termodinamik sınırlamalara sahiptir ve bu durum sentez gazının DME'ye dönüşümünü sınırlamaktadır. Doğrudan sentez yönteminde ise

metanol sentez ve metanol dehidrasyon reaksiyonları tek bir reaktörde eş zamanlı olarak gerçekleştirilerek alternatif yakıt olarak DME eldesinde ekonomik bir çözüm yolu sunulmuştur. Doğrudan sentez yöntemi ile metanol sentez reaksiyonun sahip olduğu termodinamik sınırlamalar hafifletilerek sentez gazı dönüşümü artmaktadır [1, 2, 20, 41, 42].

2.1.1. Metanol sentezi

Sentez gazından metanol üretimi BASF tarafından 1923'te geliştirilen, sadece yüksek sıcaklıkta (350-400ºC) ve yüksek basınçta (240-350 bar) aktif olan ilk ticari ZnO-Cr_2O_3 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Metanol sentez reaksiyonunun termodinamik sınırlamaları ile ilişkili olarak yüksek basınç ve sıcaklık gerektiren reaksiyon koşulları diğer tekniklerin araştırılmasına yol açmıştır. 1960 yılında ICI (Imperial Chemical Industries), reaksiyon koşullarını hafifleterek nafta/doğal gazdan metanolün seçici üretimini destekleyen Cu/ZnO katalizörünü geliştirmiştir. ZnO, Cu nanoparçacıkları arasında geometrik bir aralayıcı görevi görür ve bu nedenle aktif Cu metalinin Cu/ZnO katalizöründe optimal dağılımda tutulmasında önemli bir rol oynar, sonuç olarak gaz halindeki reaktanların ulaşabileceği çok sayıda aktif bölge sağlar [20]. Böylece geliştirilen Cu esaslı katalizör varlığında, reaksiyon koşulları 50-100 bar basınç ve 200-300°C sıcaklık aralığında olan metanol üretim süreci sanayileştirilmiştir [13, 43]. Daha sonra diğer metallerle kombine edilen Cu/ZnO esaslı katalizör üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Bunlar arasında, birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan Cu/ZnO esaslı katalizörler daha yüksek dönüşüm ve seçicilik göstermiştir. Liretatürde çoğunlukla metanol sentez katalizörü olarak kullanılan Cu/ZnO/Al_2O_3'daki metalik Cu, metanol sentezi ve su gazı reaksiyonları için aktif bölgeleri oluşturmaktadır. Katalitik dönüşüm ve seçicilik değerleri katalizörün içeriğindeki bakırın dağılımına ve metal yüzey alanına bağlılık göstermektedir [13]. Ayrıca, Cu/ZnO içerikli yapıya Al^{3+} gibi üç değerlikli iyonların ilave edilmesinin, Cu dağılımını ve metal yüzey alanı ile birlikte kararlılığı da arttırdığı bulunmuştur. Sentez gazından metanol üretiminde, CO hidrojenasyonu ile metanol sentezi (Eş. 2.1), CO_2 hidrojenasyonu ile metanol sentezi (Eş. 2.2) ve su gazı reaksiyonu (Eş 2.3) olmak üzere denge reaksiyonları yer almaktadır. Bu üç denge reaksiyonu eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir. Eş.2.2 ve Eş 2.3'ün birleşiminden Eş.2.1'in oluştuğu görülmektedir [20].

$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ $\Delta H^o_{298} = -90{,}2$ kJ/mol (2.1)

$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$ $\Delta H^o_{298} = -49{,}4$ kJ/mol (2.2)

$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ $\Delta H^o_{298} = -41{,}2$ kJ/mol (2.3)

MeOH, kolay depolanabilirlik ve taşınabilirlik özelliği ile yakıt katkı maddesi veya temiz sıvı yakıt olarak kullanılabilmesinin yanı sıra bir başlangıç hammaddesi olarak kullanımı ile yüksek oktanlı benzine, aromatiklere, olefinlere veya formaldehit, asetik asit ve metil tersiyer bütil eter gibi diğer kimyasallara da dönüştürülebilir [11,12].

2.1.2. Dimetil eter sentezi

Dimetil eter (DME), 1990 yılından önce aerosol sprey kutularında itici olarak sınırlı bir ticari uygulama alanına sahip olmuştur. Haldor Topsøe, Amoco ve Navistar International Corporation'ın 1990'lardaki öncü işbirliğine dayalı araştırma çabaları sayesinde DME'nin yüksek setan sayısı ve düşük partikül madde emisyonları nedeni ile sıkıştırma ateşlemeli motorlar için umut verici bir alternatif yakıt olarak ortaya çıkışı çok dikkat çekmiştir [44].

DME sentezi, biyokütle, atık ve kömür gibi kaynakların gazlaştırılması veya doğal gazın reformlanması ile üretilen sentez gazından doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yöntem ile gerçekleştirilebilir [2]. Dolaylı sentez yönteminde, sentez gazı karışımı bakır içerikli bir katalizör varlığında metanole dönüştürülür; daha sonra ayrı bir reaktörde katı asit katalizörü varlığında metanol dehidrasyonu gerçekleşerek DME sentezlenmektedir. Dolaylı DME sentezinde, metanol sentez reaksiyonunun termodinamik sınırlamaları sentez gazının metanole dönüştürülmesini kısıtlamaktadır. Bu durum, yüksek sentez gazı dönüşümünü sağlamak için yüksek basınç ve büyük geri dönüş akımı gerektirmektedir [44]. Doğrudan sentez yönteminde ise, metanol sentezi ve metanol dehidrasyonu için iki aktif bölgeye sahip katalizörler kullanılarak tek bir reaktörde eş zamanlı olarak DME sentezlenmektedir [2, 16, 45]. Metanol sentezini ve yerinde dehidrasyonunu aynı anda tetikleyen doğrudan DME sentezi, tek bir reaktörde çift fonksiyonlu katalizörler / katalizör çiftleri varlığında gerçekleştirilerek daha yüksek CO dönüşümü ve daha yüksek DME seçiciliği ile metanol sentezinin termodinamik kısıtlamalarını hafifletir [20]. Dolayısıyla, doğrudan DME sentezi termodinamik olarak dolaylı sentez yaklaşımından daha

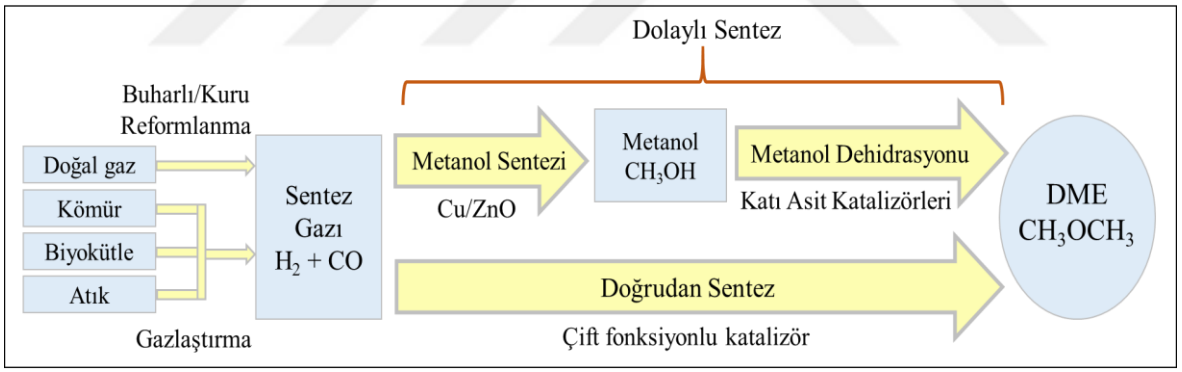
elverişlidir. Doğrudan DME sentezi, oldukça ekzotermik olan metanol oluşumu, metanol dehidrasyonu ve su gazı denge reaksiyonlarından oluşan bir süreçtir [2]. Doğrudan DME sentezinde metanol sentez (Eş. 2.1), su gazı (Eş. 2.3) ve metanol dehidrasyon (Eş. 2.4) reaksiyonlarının kombinasyonu ile oluşan toplam reaksiyon denklemleri Eş. 2.5 ve Eş. 2.6'da verilmiştir [13,25].

$$2CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -25\ kJ/mol \qquad (2.4)$$

$$3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -246\ kJ/mol \qquad (2.5)$$

$$2CO + 4H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -205\ kJ/mol \qquad (2.6)$$

Sentez gazından DME üretimi için kullanılan doğrudan ve dolaylı sentez yöntemlerinin şematik gösterimi Şekil 2.1'de verilmiştir. Literatürde gerçekleştirilen doğrudan DME sentez çalışmalarının çoğunlukla sabit yataklı reaktörlerde 200-300°C sıcaklık aralığında ve 30-70 bar basınç aralığında gerçekleştirildiği görülmüştür [13].



Şekil 2.1. Sentez gazından DME üretim yöntemleri [3]

2.2. Metanol / Dimetil Eter Sentezinde Kullanılan Katalizörler

2.2.1. Metanol sentez katalizörleri

Literatürde Cu içerikli katalizörler metanol sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Araştırmacılar Cu'ın katalizör içerisindeki dağılımını ve yüzey alanını iyileştirmek amacı ile ayrıca katalizörün kararlılığını artırmak için farklı metal oksitlerin katalizör yapısına ilave edilmesini incelemiştir [46]. DME sentezinde metalik fonksiyona sahip olan metanol sentez katalizörleri genellikle Cu, Zn, Zr, Cr, Al ve bazen Ti, Mg, Ce, Co, Ga, Mn metal

oksitlerini içermektedir. Genel olarak, metanol sentez katalizörleri metal tuzları karışımının sulu bir çözeltisinden birlikte çöktürme ile hazırlanmaktadır [25,46]. Günümüzde metanol, 220-300°C sıcaklık ve 50-100 bar basınçta Cu-ZnO-Al_2O_3 katalizörü varlığında sentez gazından endüstriyel olarak gaz fazında üretilmektedir [43].

Cu-ZnO-Al_2O_3 (CZA) genellikle %50-70 mol CuO, %20-50 mol ZnO ve %5-20 mol Al_2O_3'dan oluşan tipik bir metanol sentez katalizörü örneğidir [13]. Özellikle Cu-ZnO-Al_2O_3 katalizörü birçok araştırmacı tarafından araştırılmış ve metanol üretiminde en iyi sonuçları göstermiştir. Aktif metanol sentez katalizörleri, metanol üretimini ve DME verimini arttırmak için geliştirilmiştir. Cu-Zn-Al oksit esaslı metalik katalizörler genellikle hidrotalsit benzeri bir öncünün oluşturulması amacıyla geleneksel birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmaktadır [45].

Cu-ZnO-Al_2O_3'teki metalik Cu kümeleri, metanol sentez ve su gazı reaksiyonları için aktif bölgeleri oluşturmaktadır. Metal yüzey alanı ve yapı içerisindeki Cu dağılımı; dönüşüm ve seçiciliği etkilemektedir. ZnO'nun katalizör yapısındaki rolü, metalik Cu'ın nanoparçacıkları arasındaki geometrik boşluğun optimal dağılımını sağlamak, Cu parçacıklarının sinterleşmesini önlemek ve zehirlenmeyi azaltmaktır. Katalizörün yapısındaki Al_2O_3 ise yüzey alanını artırmak için kullanılmaktadır. Al_2O_3'nın ayrıca CO'in aktivasyonunu ve adsorpsiyonunu hızlandırdığı, metal partiküllerinin sinterleşmesini engellediği ve aynı zamanda katalizörün kararlılığını da arttırdığı bilinmektedir [47]. CuO-ZnO içerikli katalizörlere +3 değerlikli (M^{3+}; örneğin Al^{3+}) metallerin eklemensinin amacı, hem bakır dağılımını hem de yüzey alanını artırmak ve bunların yanı sıra katalizörün termal ve kimyasal kararlılığını arttırmaktır [2, 13]. Cu-ZnO-Al_2O_3 katalizöründe alümina kullanımı, CO_2 hidrojenasyonu ile metanol sentezinde oluşan su ve Al_2O_3'ün güçlü hidrofilikliği nedeni ile dezavantajlıdır. Bu sorunu çözmek için, düşük hidrofilik özelliklere sahip ZrO_2 gibi destekleyici metal oksitler kullanılmaktadır. Böylece ZrO_2 su içeren reaksiyon ortamında CuO-ZnO'in aktif bölgelerinin hidrotermal kararlılığını desteklemektedir [13, 45].

Literatürde Cu içerikli ZrO_2 katalizörünün performansını daha da arttırmak için Ti desteği yapıya dahil edilmiştir. Katalizör yapısına Zr ve Ti ilavesi CuO ve ZnO'nun kristal boyutunun azalmasına ve CuO-ZnO etkileşiminin artmasını sağlamıştır. Oksalat çökeltme

yöntemi ile hazırlanan Cu-ZnO-ZrO_2-TiO_2 kuaterner katalizörü her iki Zr ve Ti desteğin varlığına bağlı olarak daha yüksek dönüşüm göstermiştir [48].

Angelo ve arkadaşları CeO_2 desteğinin Cu-ZnO-Al_2O_3 katalizörüne ilavesinin aktiviteye etkisini araştırmışlardır. CeO_2 ilavesinin Cu kristalin boyutunu azalttığını ancak reaksiyona olumlu herhangi bir etkisinin olmadığını belirtmişlerdir. [49].

Fornero ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada karbon oksitlerin hidrojenasyonu ile metanol sentezinde kullanılmak üzere iyon değişimi ve ıslak emdirme yöntemleri kullanılarak Cu-Ga_2O_3-ZrO_2 içerikli katalizörler hazırlanmıştır. İyon değiştirme ile hazırlanan Cu-ZrO_2'nin yapısına Ga_2O_3 ilave edilmiştir. Çalışmada Cu-Ga_2O_3-ZrO_2 katalizörü Cu-Ga_2O_3 ve Cu-ZrO_2 katalizörlerinden daha iyi performans göstermiştir [50].

Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada CO_2 hidrojenasyonu ile metanol eldesi için birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak CuO-ZnO-ZrO_2-M_xO_y (CZZM, M = Cr, Mo ve W) katalizörleri hazırlanmıştır. Sonuçlar CuO-ZnO-ZrO_2 katalizörüne WO_3 ve MoO_3 ilavesi ile metanol veriminin ve seçiciliğin arttığını, ancak Cr_2O_3 ilavesi ile bir miktar azaldığını göstermiştir. Cr_2O_3'in yapıya eklenmesi, CZZ katalizörünün aktif bileşenlerinin dağılımının azalmasına yol açmıştır ve bu yüzden S_{BET} (yüzey alanı, m^2/g), indirgenebilirlik, S_{Cu} (metalik bakır yüzey alanı, m^2/g) ve CO_2 adsorpsiyon kapasitesi azalma ile sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, MoO_3 ve WO_3'in katkısı ise tam tersi etkilere neden olmuştur. Metanol verimindeki fark, katalizörlerin CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzey alanları ile ilişki göstermiş olup S_{Cu} ile doğrudan bir korelasyon göstermemiştir. Ayrıca, çalışmada metanol seçiciliğinin Cu ve Zn'nun yüzey içeriği oranı (Zn/Cu) ile ilişkili olduğu da görülmüştür [12].

Ren ve arkadaşları (2015), CO_2 hidrojenasyonu ile metanol sentez süreci için emdirme yöntemi kullanılarak ZnO, ZrO_2 ve MgO ile modifiye edilmiş Cu/γ-Al_2O_3 katalizörleri üzerine çalışmışlardır. Metal oksitlerin kullanımı ile geliştirilen katalizörün eş zamanlı modifikasyon çalışmasında Cu partiküllerinin iyi bir dağılıma sahip olduğu, metalik Cu^0 yüzey alanının artırılabildiği ve küçük boyutlu Cu^0 partiküllerinin oluşumunu destekleyerek katalizör performansının geliştirildiği sonucuna varılmıştır. Cu-ZnO-ZrO_2-MgO/Al_2O_3 (CZZMA) üzerinde hidrojenasyon sıcaklığının etkisi incelendiğinde CO_2 dönüşümünün düşük sıcaklık bölgesinde (< 270^oC) hızlı olduğu ve yüksek sıcaklık

bölgesinde (> 270°C) ise yavaşladığı gözlenmiştir. Mevcut çalışmada metalik Cu^0 partiküllerinin oluşumu için CZZMA katalizörünün 250°C üzerindeki sıcaklıkta H_2 ile aktivasyonunda Cu^0 partiküllerinin kümeleşerek partikül boyunun artmasına, Cu dağılımının ve yüzey alanının azalmasına bağlı olarak metanol dönüşümünde azalma meydana gelmesine neden olmuştur. Çalışmada yüksek reaksiyon sıcaklığının CO_2 hidrojenasyonuna yardımcı olduğunu gösterilmektedir, ancak bu durum metalik Cu^0 partiküllerinin daha büyük boyutta kümeleşmesine yol açmaktadır. Cu içerikli katalizörler üzerindeki Cu^0 bölgeleri, CO_2'in metanole hidrojenasyonu için katalitik aktif merkezleri oluşturmaktadır. Reaksiyon sıcaklığı ayrıca metalik Cu^0 partikül boyutunu etkileyen önemli bir faktör olmuştur. Yüksek reaksiyon sıcaklığı bölgesinde (>270°C) CO seçiciliği yavaş bir artış sergilerken CH_4 seçiciliği ise artan reaksiyon sıcaklığı ile hızlı bir artış göstermiştir. Daha büyük boyutlu Cu^0 partiküllerinin oluşumu muhtemelen CO'in daha fazla hidrojenasyonu ile ters su gazı reaksiyonuna ve metanlaşmaya neden olmuştur. Reaksiyon basıncının etkisi incelendiğinde artan reaksiyon basıncı ile CO_2 dönüşümünün ve MeOH seçiciliğinin hızla arttığı bulunmuştur. Ayrıca, reaksiyon basıncının metanlaşma ile CH_4 oluşumu üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı ancak yüksek basıncın ters su gazı reaksiyonunu engellediği de bulunmuştur. 28 atm'nin üzerinde artan hidrojenasyon basıncının MeOH oluşumunu iyileştirmek için belirgin bir işlevi olmamıştır [11].

Tez çalışmasında metanol sentez katalizörü olarak Cu/Zn/Al = 6/3/1 molar oranına sahip $CuO/ZnO/Al_2O_3$ içerikli ticari HifuelR-120 (Alfa Aesar) katalizörü kullanılmıştır.

2.2.2. Metanol dehidrasyonu ile DME sentez katalizörleri

Literatürde alkollerin dehidrasyon çalışmaları katı asit katalizörlerin varlığında gerçekleştirilmektedir. Bronsted asitliği, bir katalizörün alkol dehidrasyon reaksiyonundaki aktivitesinin temel etkeni olarak rapor edilmiştir. Katalizörün yüksek Bronsted asiditesinin genel olarak alkollerin yüksek dehidrasyon aktivitesi ile sonuçlandığı bildirilmiştir [15, 51-53]

Heteropoli asit katalizörler

Heteropoli asitler (HPA'lar), temel yapısal birimler olarak metal-oksijen oktahedra içeren polioksometalat anyonları (heteropolianyonlar) kapsayan karmaşık proton

asitleridir [54, 55]. HPA'lar yüksek Bronsted asitliği ve yüksek proton hareketliliği olan bir yapıya sahiptir [56]. Bronsted asiditesine sahip olan HPA'lar, asitle katalizlenen reaksiyonlarda kullanılabilecek katı asit katalizörleri arasında yer almaktadır [57]. Asitlikleri H_2SO_4 ve HCl gibi olağan mineral asitlerden daha kuvvetlidir [58]. Bu malzemelerin yığın ve yüzey asiditesi ile pseudo-sıvı (sıvımsı) davranışı olduğu bildirilmiştir. HPA'ların redoks özelliği katalitik uygulamalar için ek bir avantaj oluşturmaktadır. Yüksek asitlik ve redoks özelliklerine sahip olmasının yanı sıra, HPA'lar asidik reçine katalizörlerinden özellikle 120-150°C sıcaklıktaki maksimum çalışma aralığında daha kararlıdır. Bununla birlikte HPA'lar, katalizörün çeşitli uygulamalarda kullanılmasına olanak tanıyan kontrol edilebilir çok işlevliliği sağlayan asidik ve redoks özelliklerinde değişiklikler ile sentezlenebilmektedir. Bu eşsiz özelliği ile katalizörler asidik iyon değişim reçinelerinden ayırt edilirler [57]. Ayrıca, polar çözücülerde yüksek çözünürlükleri nedeni ile kullanımları buhar fazı reaksiyonları ile sınırlıdır [59].

Farklı moleküler yapılar sergileyebilen HPA'lar arasında Keggin ve Dawson yapıları katalitik uygulamalar için en çok kullanılan poli-oksometalat çeşididir [57, 60]. Keggin tipi HPA'ların genel formülü $H_{8-n}[X^{n+}M_{12}O_{40}]$ olup yapıdaki X heteroatom da denilen merkez atomunu (P^{+5}, Si^{+4}, Al^{+3}, Co^{+2}), n oksidasyon basamağını ve M metal iyonunu (W^{+6}, Mo^{+6}, V^{+5}) temsil etmektedir [60]. Keggin yapısı, on iki kenar paylaşımlı metal-oksijen oktahedra (MO_6) ile çevrili merkezi bir tetrahedrondan (XO_4) meydana gelmektedir. Merkezi tetrahedron, merkez atoma bağlı dört oksijen atomundan oluşmaktadır. Geçiş metali atomunun her biri, Keggin biriminin dış kenarında oniki oktahedra oluşturmak için altı oksijen atomuna bağlanmaktadır. Keggin yapısında dört tip oksijen atomu yer almaktadır. Bunlar; merkezi oksijen, terminal oksijen ve iki tip köprü oksijenidir. Merkezi oksijen atomları, merkez atomu ile geçiş metal atomlarını köprü ile birleştirmektedir. Terminal oksijenler tek bir geçiş metal atomu ile çift bağ oluştururken köprü oksijen atomları ise iki farklı geçiş metal atomu ile tekli bağ oluşturmaktadır [61]. Silikotungstik asit (STA), tungstofosforik asit (TPA) ve molibdofosforik asit (MPA) en popüler Keggin tipi heteropoli asitler arasındadır [57]. Bu üç HPA katalizörünün asitlik kuvvetlerinin TPA> STA> MPA sıralamasını izlediği bildirilmiştir [53]. Dawson tipi heteropoliasitler ise iki Keggin molekülünün kombinasyonu ile oluşmaktadır. Bu katalizörlerin aktivitesi ve kararlılığı, metal ile birlikte merkezi atomun yapısına ve tipine bağlıdır [57].

Çok güçlü asitlikleri nedeni ile HPA'ların alkollerin dehidrasyon çalışmalarında doğrudan katalizör olarak veya destek malzemeleri ile birlikte kullanımı literatürde dikkat çekmektedir. HPA'lar metanol dehidrasyon sürecini katalizlemek için de kullanılmaktadır. HPA'lardaki heteroatom yüksek Bronsted asiditesi özelliği ile düşük reaksiyon sıcaklığında zeolit (örneğin; ZSM-5) gibi diğer katı katalizörlerden genellikle daha iyi katalitik performans sunmaktadır [17, 58]. Heteropoli asitlerin katalizör olarak kullanımında başlıca dezavantajları çok düşük yüzey alanı değerleri (1 m^2/g'dan düşük), gözeneksiz yapıları, reaksiyon ortamında kayıp ve deaktivasyonudur [51, 56, 58, 62]. HPA esaslı katalizörlerin yüzey alanını arttırmak amacı ile genellikle destek malzemelerinin yapısına dahil edilerek kullanımı tercih edilmektedir. Böylece, HPA'lar desteğin geniş yüzey alanına dağılım göstererek katalitik aktiviteyi önemli ölçüde artırmaktadır [58]. Literatürde HPA'lar çoğunlukla silika, alümina-silika, HZSM-5, ZrO_2 gibi desteklerin yapısına ilave edilerek veya birlikte sentezlenerek kullanılmıştır [63].

HPA'lar katı halde oldukça yüksek termal kararlılığa sahiptir. Keggin tipi $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW), $H_4SiW_{12}O_{40}$ (SiW), $H_3PMo_{12}O_{40}$ (PMo) ve $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (SiMo) yapılarında sırası ile 465, 445, 375 ve 350°C sıcaklıklarda bozulmalar meydana gelmektedir [54]. Termal bozulmalar HPA'ların asitliklerinin kaybına neden olmaktadır [54, 64].

Varışlı ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği etanol dehidrasyon çalışmalarında STA'nın TPA'dan daha yüksek etanol dehidrasyon aktivitesi sergilemesi sadece asitlik kuvvetlerinin farklılıkları ile açıklanamamaktadır. Bu durum, STA'nın (dört) TPA'ya (üç) kıyasla daha fazla sayıda Keggin protonunun varlığı, iki heteropoli asidin dehidrasyon davranışları ve termal kararlılıkları ile açıklanmıştır. Yapılan çalışmalarda etanolün dehidrasyon reaksiyonu ile etilen ve dietil eter (DEE) eldesinde 200^oC'nin üzerindeki sıcaklıklarda STA'nın TPA'dan çok daha kararlı olduğu görülmüştür [53].

HPA'ların bir diğer avantajı asidik ve redoks özelliklerinin atomik ve moleküler seviyede kontrol edilmesinin mümkün olmasıdır [65]. Bu özellikleri ile HPA'lar katı asit katalizörü ve oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanım için uygun hale gelmektedir [54, 66]. Friedel-crafts kimyasında Lewis asitliğine (BF_3, $AlCl_3$, $FeCl_3$, , $TiCl_3$, $ZnCl_2$) veya Bronsted asitliğine sahip (HF, H_2SO_4) çevre için zararlı homojen katalizörler yerine heteropoli asitler heterojen katalizör olarak kullanılmaktadır [55, 67].

Değirmenci ve arkadaşları, ETBE (etil tersiyer butil eter) sentez çalışmasında kullanılmak üzere TPA-K ve STA katalizörlerine uygulanan ısıl işlemin katalitik aktiviteye olan etkisini incelemişlerdir. TPA-K'ya 473K üzerindeki sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanması aktivitesinde önemli bir azalmaya neden olmuştur. STA'nın ısıl işlem ile deaktivasyonu ise 673K ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmiştir, böylece TPA-K'ya kıyasla daha kararlı bir aktivite sergilemiştir. TGA-DTA ve FTIR çalışmaları, STA'nın karakteristik yapısında 773 ve 873K sıcaklıklarda büyük bozulmalar olduğunu göstermiştir. TPA-K'nın karakteristik Keggin yapısı esasen 573K'de korunmuş olmasına rağmen, protonlarının kaybı nedeni ile aktivitesi bu sıcaklıkta önemli ölçüde azalmıştır. Yüksek sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlem, STA ve TPA-K'da kimyasal olarak bağlı su kaybına, protonların kaybına ve sonuç olarak katalizörlerin asitlik kaybı ile birlikte deaktivasyonuna neden olmuştur. Katalizörler üzerindeki FTIR, TGA-DTA ve piridin adsorplanmış FTIR analizleri, ısıl işlem sonrasında STA ve TPA-K'nin yapısal değişiklikleri ile ilgili sonuçları desteklemiştir [57].

Metanol dehidrasyon reaksiyonu için geliştirilen STA-SiO_2 katalizörlerinde kalsinasyon sıcaklığının 350°C'den 400°C'ye yükseltilmesi STA yapısındaki kısmi bozulmadan ve Bronsted asiditesindeki kayıptan kaynaklı DME veriminde bir miktar azalmaya neden olmuştur [8].

Literatürde etanol dehidrasyon reaksiyonu ile etilen ve dietil eter eldesinde aktivitesi incelenen STA içerikli olan W-Si-nanokompozit katı asit katalizörün özellikle 475 ve 550°C sıcaklıkta kalsine edilmesi ile Keggin yapısının tamamen tahrip olduğu belirlenmiştir. 400°C'de kalsine edilen katalizör, yaklaşık 200°C'de en yüksek DEE seçiciliğini gösterirken bu katalizör ile 260°C'nin üzerinde etilen seçicilik değerleri %100'e yaklaşmıştır [59].

Thomas ve arkadaşları ise gerçekleştirdikleri ^{1}H NMR çalışmasında 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda saf STA protonlarının kaybolduğunu ve Bronsted asiditesinin azaldığını göstermiştir [59, 63].

Çiftçi ve arkadaşları (2012), TPA içerikli silika yapılı katalizörleri emdirme ve tek-kap hidrotermal yöntemi ile sentezlemişlerdir. TPA@MCM-41 ve TRC-W40 katalizörlerinin katalitik aktiviteleri etanol ve metanolün buhar fazındaki dehidrasyon reaksiyonlarında test

edilmiştir. TPA emdirilmiş MCM-41 katalizörü ile 300°C sıcaklık ve 0,27s.g/cm^3 alıkonma süresi reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen dehidrasyon çalışmasında etanolün fraksiyonel dönüşüm değeri 1,0'a yaklaşmıştır. Etanol dehidrasyon reaksiyonunda dietil eter seçiciliği sıcaklığın 180°C'den 400°C'ye yükseltmesi ile azalan bir eğilim göstermiştir. Metanol dehidrasyonu durumunda, maksimum DME verimi 220°C'de görülmüştür, ancak bu sırada kok oluşumu katalizör deaktivasyonuna neden olmuştur. TPA@MCM-41 katalizörü ile metanolden DME üretiminde en iyi çalışma sıcaklığı yaklaşık 200°C olarak belirlenmiştir. Tek-kap hidrotermal yöntem ile sentezlenen TRC-W40 katalizörleri metanol ve etanol dehidrasyonundaki aktivite testlerinde oldukça kararlı bir katalitik performans göstermiştir. Yüksek sıcaklıklarda etilen seçiciliği %100'e yaklaşırken 250°C'nin altındaki sıcaklıklarda ana ürün DEE olmuştur. 180-300°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen metanol dehidrasyonunda yaklaşık %100 olan çok yüksek DME seçicilik değerlerine ulaşılmıştır. TPA@MCM-41 katalizörünün çok daha yüksek yüzey alanı nedeni ile saf TPA'dan daha yüksek aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir. TPA@MCM-41 katalizörün aktivitesinin ve Bronsted asiditesinin, tek-kap hidrotermal yöntem ile hazırlanan TRC-W40 malzemesinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca tek-kap hidrotermal yöntem ile hazırlanan TRC-W40 katalizörü daha kararlı bir yapı göstermiş olup böylece 300°C'ye kadar herhangi bir kok oluşumuna neden olmamıştır [51].

Tokay ve arkadaşları (2012), emdirme yöntemi ile hazırlanan alümina içerikli SBA-15 (Al@SBA-15), tek-kap hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan alüminasilikat (AlSi3) ve ticari alümina (Al-T) katalizörlerinin atmosferik basınçta, 200-400°C sıcaklık aralığında ve 0,27 s.g/cm^3 alıkonma süresinde metanol dehidrasyonundaki aktivitelerini test etmişlerdir. Çalışmada emdirme yöntemiyle yapıya ilave edilen alüminanın SBA-15'in düzenli gözenek yapısını bozmadığı ayrıca sentezlenen katalizörün DME oluşumunu kolaylaştıran yüksek Bronsted asiditesine sahip olduğu görülmüştür. Alüminasilikat malzemesi ise yüksek yüzey alanına (937 m^2/g) ve gözenek hacmine (1,46 cm^3/g) sahip mezogözenekli bir malzeme olarak sentezlenmiştir. Al@SBA-15 ve Al-T katalizörlerinin metanol dehidrasyonundaki aktiviteleri diğer alümina bazlı katalizörden daha üstün olmuştur. Al@SBA-15 katalizörü ile 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda dengeye yakın metanol dönüşüm değerlerine ve yaklaşık %100 DME seçiciliğine ulaşılmıştır. Al@SBA-15 ile elde edilen yüksek DME verim değerlerinin, yüksek Bronsted asiditesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. 300°C'nin altındaki sıcaklıklarda ise Al-T katalizörü ile daha yüksek

metanol dönüşümleri gözlenmiştir. Bununla birlikte çalışmadaki aktivite testlerinde özellikle düşük sıcaklıklarda (< 300°C) bir miktar formaldehit oluşumu da saptanmıştır [15].

Çiftçi ve arkadaşları (2010), hidrotermal yöntem ile STA içerikli silika malzemesi hazırlayarak katı asit katalizörleri varlığında metanol dehidrasyonu ile DME sentez çalışmaları yürütmüşlerdir. Çalışmada W/Si atom oranı, kalsinasyon sıcaklığı ve sentez prosedürünün bu yeni mezogözenekli malzemelerin katalitik performansına etkileri araştırılmıştır. Mezogözenekli silika yapılı katalizörler, W/Si oranlarına bağlı olarak 108-393 m^2/g yüzey alanı değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu katalizörler ile çok yüksek metanol dehidrasyon aktivitesine ve %100'e yaklaşan çok yüksek DME seçicilik değerlerine ulaşılmıştır. W/Si atomik oranı 0,33 olan STA-SiO_2 mezogözenekli nanokompozit katalizörü 250°C'de ve 0,27 $s.g/cm^3$ alıkonma süresinde %99'un üzerinde DME seçiciliği ve %60'ın üzerinde metanol dönüşümü ile en yüksek aktiviteyi göstermiştir. STA içerikli silika yapılı katalizörlerin metanol dehidrasyonu için en iyi çalışma sıcaklığının 200-250°C arasında olduğu saptanmıştır. Ayrıca düşük sıcaklıklarda yan ürün olarak formaldehit oluşumu da gözlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının 350°C'den 400°C'ye çıkarılması bazı Bronsted asitliğinin kaybına ve STA yapısının kısmi deformasyonundan kaynaklandığı düşünülen DME veriminde bir miktar azalmaya neden olmuştur. Süper kritik CO_2 ile muamele edilen malzemelerin katalizör yapısında veya aktivite kaybında herhangi bir kusura neden olmadığı belirtilmiştir [8].

Catizzone ve arkadaşları (2019), farklı asitliklere sahip FER tipi zeolit ve ticari γ-Al_2O_3 katalizörleri varlığında metanolden DME eldesinde besleme akımına su ilave edilmesi ile malzemelerin katalitik davranışlarına olan etkisini incelemişlerdir. FER tipi zeolitler, farklı Si/Al oranlarında (10, 25 ve 45) hazırlanarak farklı asitlik seviyelerine sahip katalizörler elde edilmiştir. 140-240°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen katalitik testlerde 200°C'ye kadar olan sıcaklık aralığı için metanol dönüşümü açısından katalizörlerin katalitik aktivite sonucu FER10> FER25> FER45> γ-Al_2O_3 şeklinde sıralanırken daha yüksek sıcaklıklarda aktivite sonucu FER10> FER25> γ-Al_2O_3> FER45 olarak bulunmuştur. Suyun metanol ile birlikte beslenmesindeki davranışı incelenen zeolitlerin üzerinde alkol dönüşümü hafifçe azalırken, bu durum MeOH-DME dönüşümünün geleneksel katalizörü olan γ-Al_2O_3'nın katalitik aktivitesini oldukça engellemiştir. İncelenen tüm zeolitler şaşırtıcı bir şekilde yüksek bir su direnci sergilemiştir. Çalışmada incelenen zeolitler için su metanol ile

birlikte beslendiğinde reaksiyon sırasında oluşan kokun hem miktarının hem de başlangıç biriktirme oranının azaldığı ancak bu durumda ise hem metanol dönüşümü hem de DME seçiciliği üzerinde önemli bir etkinin gözlenmediği belirtilmiştir [68].

Varışlı ve arkadaşları (2009), hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan ve Al/Si molar oranları 0,03 ila 0,18 arasında değişen mezogözenekli alüminosilikat katalizörlerinin aktivitelerini metanol dehidrasyon reaksiyonunda test etmişlerdir. Farklı Al/Si molar oranlarına sahip alüminosilikatlar varlığında DME oluşumunun 200°C'ye kadar düşük sıcaklıklarda bile gerçekleştiği gözlenmiştir. 200-400°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen aktivite testlerinde DME sentezi için optimum Al/Si molar oranı 0,09 olarak belirlenmiştir. En düşük alümina içeriğine sahip olan AlSi(C) katalizörü ile 0,61 DME seçicilik değeri elde edilmiştir. AlSi(C) katalizörü düşük sıcaklıklarda en yüksek DME seçiciliğini gösterse de aktivitesinin diğer katalizörlerden daha az olduğu gözlenmiştir. Al/Si'nin molar oranının 0,03'ten 0,09'a ve sonra 0,18'e arttırılması, 300°C'nin altındaki sıcaklıklar için DME seçiciliğinde bir azalmaya neden olmuştur. Bununla birlikte, tüm alüminosilikat katalizörleri için 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda elde edilen DME seçicilik değerleri %100'e yaklaşmıştır. Ayrıca saf silikotungstik asit (STA) ve STA emdirilmiş alüminosilikatın (STAMAS) aktivitesi de 180-300°C sıcaklık aralığında test edilmiştir. STAMAS, 180°C'ye kadar düşük reaksiyon sıcaklıklarında bile saf STA'dan çok daha iyi aktivite göstermiştir. Bu durum STA'nın alüminosilikat yapısına emdirme yöntemi ile ilave edilerek yüksek yüzey alanlı bir katı asit katalizörünün elde edilmesi ile açıklanmıştır. 250°C üzerindeki sıcaklıklarda saf STA kok oluşumu ile birlikte deaktive olurken STAMAS katalizöründe 250°C sıcaklığın üzerinde bile bir deaktivasyon gözlenmemiştir. STAMAS, metanol dehidrasyon reaksiyonunda alüminosilikatlardan ve saf STA'dan daha yüksek aktiviteye sahip olup, 250°C'ye kadar düşük sıcaklıklarda bile yaklaşık 0,8'lik bir metanol dönüşüm değeri ve çok yüksek DME seçiciliği göstermiştir [58].

Rutkowska ve arkadaşları (2015), metanolden dimetil eter sentezi sürecinde mikro-mezogözenekli zeolit malzemelerin etkinliğini ve kararlılığını incelemiştir. ZSM-5'in gözenekliliği ve asitliği, DME sentezindeki aktivitesini arttırmak için desilikasyon (alkalin ortam içinde silikon ekstraksiyonu) ile modifiye edilmiştir. DME sentezinde önemli bir parametre olan katalizör asitliği, asit bölgelerinin çok yüksek yüzey yoğunluğu ve ek olarak mikrogözeneklerin varlığı, yan ürünlerin oluşumundan ve katalizörün kok

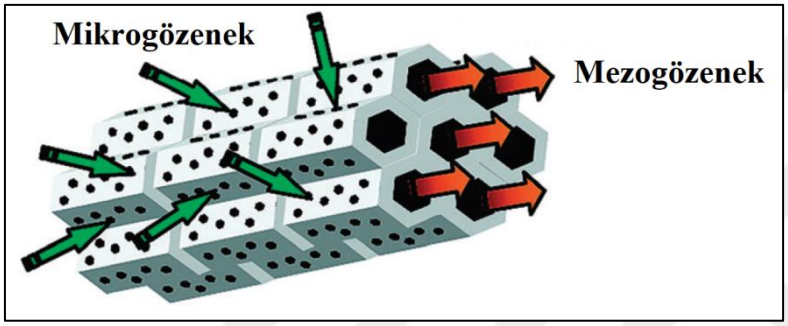
biriktirerek zehirlenmesinden sorumludur. Alkali işlemi sonucunda ZSM-5'in BET yüzey alanında ve mezogözenek hacminde önemli bir gelişme saptanmıştır. Yapılan çalışma mikro-mezogözenekli zeolitlerin, klasik ZSM-5 zeolitine kıyasla kok tortuları ile zehirlenmeye karşı daha dirençli olduğunu göstermiştir. Bu durum kok oluşumunda daha az aktif olan asit bölgelerinin alkali işlemi sırasında modifikasyonu ile açıklanabilir. Bir başka önemli husus, alkali ile işlenmiş numuneler daha açık gözenekli bir yapı sergilemiştir ve bu nedenle kok oluşumu ile gözeneklerin tıkanma riskinin daha düşük olduğu yorumlanmıştır. Zeolitin desilikasyonu ile elde edilen mikro-mezogözenekli ZSM-5 katalizörü, DME sentezinde geleneksel zeolit ile karşılaştırıldığında daha yüksek katalitik aktivite ve kararlılık sergilemiştir [6].

Çiftçi ve arkadaşları (2010), tek-kap hidrotermal sentez prosedürünü uygulayarak mezogözenekli asidik nafyon-silika nanokompozit malzemeler geliştirmiştir ve metanolden dimetil eter sentezinde katalizörlerin aktivitelerini test etmişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin yüksek yüzey alanı değerlerine (595-792 m^2/g) ve güçlü Bronsted ile Lewis asit bölgelerine sahip iyi dağılım göstermiş bir yapıda oldukları belirlenmiştir. Sentez çözeltisindeki optimum nafyon/silika oranının 0,15 olduğu sonucuna varılmıştır. Bu oranın üzerinde katalizörün Bronsted asitliğinin azalması ile birlikte sentezlenen katalizörlerin aktivitesi de azalmıştır. Katalizörlerin aktivite eğilimleri, 120-300°C aralığında artan sıcaklıkla sürekli bir artış göstermiştir. Sentezlenen malzemeler arasında 595 m^2/g yüzey alanına ve en yüksek Bronsted asiditesine sahip olan katalizör, 0,27s.g/cm^3 alıkonma süresinde 300°C'de %40 metanol dönüşümü ve 180°C'den yüksek sıcaklıklarda yaklaşık %100 DME seçiciliği vermiştir. Ayrıca geliştirilen bu asidik katalizörün oldukça kararlı olduğu ve 6 saatlik reaksiyon süresi boyunca kok oluşumuna bağlı olarak katalizörün deaktivasyona uğramadığı belirlenmiştir. Çalışmada sentezlenen mezogözenekli nafyon-silika nanokompozit katalizörlerin, metanolden DME sentezi için oldukça aktif ve kararlı olduğu sonucuna varılmıştır [52].

SBA-15 destek malzemesi

Gözenekli katı malzemeler baskın gözenek boyutlarına bağlı olarak IUPAC tarafından üç sınıfa ayrılmıştır. Bunlar; 2 nm'den küçük gözenek çapına sahip mikrogözenekli malzemeler, 2-50 nm arasında gözenek çapına sahip mezogözenekli malzemeler ve 50 nm'yi aşan gözenek çapı ile makrogözenekli malzemeler olarak adlandırılmıştır [69].

Literatürde SBA-1 (kübik), SBA-11 (kübik), SBA-12 (üç boyutlu-3D hekzagonal), SBA-14 (lamel), SBA-15 (iki boyutlu-2D hekzagonal) ve SBA-16 (kübik kafes yapılı) gibi SBA ailesine dahil çok çeşitli silika malzemeleri yer almaktadır. SBA-15 malzemesi istenen özellikleri ile ilgi çeken ve en yoğun şekilde incelenen SBA yapısıdır [70]. SBA-15, 2D hekzagonal sıralı yapıda, homojen gözenek boyut dağılımlı ve yapısında mikrogözenekleri de bulunduran silika içerikli mezogözenekli (4-14 nm arasında) bir malzemedir [70]. 600-1000 m^2/g arasında yüksek yüzey alanına sahiptir [71]. SBA-15 malzemesinin mikrogözenekli duvarlarının ve mezogözenekli kanallarının şematik gösterimi Resim 2.1'de verilmektedir.



Resim 2.1. SBA-15'in şematik gösterimi [72]

SBA-15'in yapısındaki mikrogözeneklerin boyutu sentez koşullarına bağlı olmakla birlikte 0,5-3 nm arasında değişiklik göstermektedir. MCM-41, MCM-48 ve HMS gibi ince gözenekli duvarlara sahip diğer mezogözenekli malzemelere kıyasla, SBA-15 malzemesi yüksek hidrotermal ve termal kararlılıktan sorumlu 3-6 nm arasında değişen kalın mikrogözenekli silika duvarlardan oluşmaktadır [70]. Hekzagonal sıralı mezogözenekleri birbirine bağlayan mikrogözenekli duvarların varlığı SBA-15'in kataliz süreci için daha uygun olmasını sağlayarak gözenekli yapı içinde difüzyonu kolaylaştırmaktadır [73]. SBA-15 malzemelerinin X-ışını kırınım desenleri, düşük açılarda 2D hekzagonal olarak yapılandırılmış gözenekleri (p6mm boşluk grubu) ortaya koyarken, gözenek duvarlarının amorf doğası nedeni ile yüksek açılarda kırınım deseni gözlenememektedir [70].

SBA-15 malzemesi çoğunlukla asidik ortamda iyonik olmayan triblok kopolimer ($EO_nPO_mEO_n$) ve silika kaynağı (tetraetil ortosilikat, sodyum silikat gibi) eşliğinde sentezlenmektedir [70]. Triblok kopolimer Pluronik 123'ün (P123) yapı yönlendirme maddesi olarak kullanıldığı SBA-15'in şablon destekli sentezi homojen ve tek tip gözenek boyut dağılımı oluşturma avantajına sahiptir ve ayrıca malzemenin iç duvarları şablon

kullanımı ile güçlendirilmektedir. SBA-15 yapısındaki mezogözeneklerin duvarlarındaki mikrogözenekler, sulu çözeltiye yönlendirilen triblok kopolimerlerindeki polietilen oksit (PEO) bloklarından kaynaklanırken, polipropilen oksit (PPO) blokları daha hidrofobiktir ve mezogözenekli iç yapıyı oluşturmaktadır. Sentez aşamasında ilave edilen hidroklorik asit (HCl), başlatıcının çökelmesini sağlamak ve pH'ı silikanın izoelektrik noktasının (pI = 2) çok altında tutmak için kullanılmaktadır [74].

Aktaş ve arkadaşları, sentez çözeltisindeki pH değerinin MCF ve SBA-15 mezogözenekli malzemelerin yapısal özellikleri, morfolojisi ve asidik özellikleri üzerindeki etkisini incelemişler ve malzemeleri N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, TEM, SEM, FTIR ve piridin adsorplanmış FTIR analizleri ile karakterize etmişlerdir. SBA-15 ve MCF malzemeleri pH 1,0'da ve 1,0'dan yüksek pH değerlerinde sentezlendiğinde oldukça farklı yapısal ve morfolojik özellikler sergilemiştir. XRD, TEM ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm analizleri SBA-15'in mezogözeneklerinin uzun sıralı dizilişinin ve MCF'nin kafes-pencere yapısının daha yüksek pH (1,0'dan 1,5'e yükseltildiğinde) değerlerindeki sentez çözeltisi ile önemli ölçüde bozulduğunu göstermiştir. Sentezin pH değeri 1,5'e yükseltildiğinde yüzey alanı ve mikrogözenekliliğin toplam gözenek hacmine olan katkısı önemli ölçüde artarken, ortalama mezogözenek çapı azalmıştır. Bu durumun mezogözeneklerin daha yüksek pH'ta ikincil gözenekler ile köprülenmesinden ve korona bölgesinin artan katkısından kaynaklandığı düşünülmüştür. MCF ve SBA-15 malzemelerinin pH 1,5'teki sentez çalışmalarında gözenek yapılarının oldukça karmaşık ve birbirine bağlanmış durumda olduğu görülmüştür. Ayrıca pH değeri 2,0 olan sentez çözeltisinden sıralı gözenekleri olmayan tamamen amorf malzemeler elde edilmiştir. SBA-15 benzeri malzemeler söz konusu olduğunda, 1,0'dan yüksek pH değerlerinde karakteristik yapının deforme olmaya başladığı belirtilmiştir. MCF'nin kafes-pencere yapısı sadece 1,0'dan daha düşük pH değerlerinde oluşturulmuştur. SBA-15 ve MCF benzeri malzemelerin toplam gözenek hacmine mikrogözenek katkısı, pH 1,0'dan 1,5'e yükseltildiğinde sırası ile %35'ten %67'ye ve %26'dan %51'e yükselmiştir [75].

Obalı ve arkadaşları, sentezlenen saf SBA-15'in ve farklı alüminyum kaynakları ile farklı Al/Si oranlarında hazırlanan alüminyum içerikli sıralı mezogözenekli SBA tipi katalizörlerin performansını polipropilen bozunma reaksiyonunda termogravimetrik analizör vasıtasıyla incelemişlerdir. SBA-15 malzemesi, yüzey aktif madde olarak triblok kopolimeri Pluronik 123 (P123), silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS) ve 2M

HC1 kullanılarak hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Hidrotermal olarak SBA-15 sentezi 48 saat boyunca 100°C'de teflon astarlı paslanmaz çelik otoklav içinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katı numunenin triblok kopolimerinin ayrıştırılması için akan hava ortamında 8 saat boyunca 540°C'de kalsine edilmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan Al içerikli katalizörlerin sentezinde Al kaynağı olarak alüminyum izopropoksit ve alüminyum sülfat kullanılmıştır. Sentezlenen malzemeler yüksek yüzey alanı ve Tip IV ile uyumlu izotermler sergilemiştir. Katalizörlerin Al MAS NMR spektrumları ile yapıdaki tetrahedral ve oktahedral olarak koordine edilmiş alüminyum türleri saptanmıştır. Sentezlenmiş katalizörlerin TEM görüntüleri, silindirik kanallara sahip mezogözeneklerin düzgün sıralı altıgen dizilişlerini göstermiştir. Alüminyum yüklemesi ile piridin adsorplanmış malzemelerin DRIFT analizi, Lewis asit bölgelerine ek olarak sentezlenmiş katalizörlerde Bronsted asit bölgelerinin varlığını da ortaya koymuştur. TGA sonuçları, SBA tipi katalizörlerin yapısına ilave edilen alüminyumun varlığı polipropilen bozunma reaksiyonunun sıcaklığında ve bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi değerinde belirgin bir düşüş göstermiştir [76].

Melendez ve arkadaşları, asidik koşullar altında sentezlenen küresel SBA-15 silika malzemesinin yapısal düzenine ve kararlılığına; Pluronik 123 (P123) yüzey aktif maddesinin, hidroklorik asitin (HCl) ve silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikatın (TEOS) konsantrasyon etkisini incelemişlerdir. Ayrıca çalışmada sıcaklık ve reaksiyon süresinin malzeme sentezi üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Sentezlenen malzemeler N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri, düşük açılı X-ışını kırınımı (SAXS), transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile karakterize edilmiştir. Çalışmalar sonucunda sentez koşullarının SBA-15 malzemesinin yapısal düzenini ve kararlılığını etkilediği bulunmuştur. Ayrıca, hidrotermal sentez yöntemi ile yapısal olarak daha düzenli bir silika elde etmek için 80^oC'den yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon süresi (24 saat) tercih edilmiştir. Mezogözenekli SBA-15 partikülleri düzenli bir gözenek yapısı ve 2 ila 5 μm boyutlarında düzenli küresel bir morfoloji sergilemiştir [71].

Tez çalışması kapsamında metanol dehidrasyon reaksiyonunda kullanmak amacı ile yüksek yüzey alanlı, mezogözenekli, üstün termal dayanım özelliklerine sahip SBA-15 destek / katalizör malzemesinin kullanımı tercih edilmiştir. Alkollerin dehidrasyon çalışmalarında önemli bir etken olduğu görülen Bronsted asiditesinin güçlendirilmesi

amacı ile SBA-15 malzemesinin yapısına Keggin tipi heteropoli asit olan STA ilave edilmiştir.

2.2.3. Sentez gazından doğrudan dimetil eter üretimi için literatürde yapılan çalışmalar

Sentez gazından doğrudan DME üretiminde kullanılan çift fonksiyonlu / hibrit katalizörlerin hazırlanması amacı ile ıslak emdirme, fiziksel karıştırma, birlikte çöktürme, kaplama ve sol-jel gibi çeşitli sentez yöntemlerinin kullanımı literatürde yer almaktadır. Bunlar arasında fiziksel karıştırma ve birlikte çöktürme yöntemleri en sık kullanılan katalizör hazırlama yöntemleridir. Doğrudan DME sentezi, metanol sentezi için metalik fonksiyona (CuO, ZrO_2, ZnO, Al_2O_3 gibi) ve metanol dehidrasyonu için ise asit fonksiyona (γ-Al_2O_3, Al_2O_3-SiO_2, mezogözenekli SiO_2, HZSM-5, HY, SAPO'lar gibi) sahip çift fonksiyonlu / hibrit katalizörler kullanılarak tek bir reaktörde ekonomik olarak gerçekleştirilmektedir [2, 13, 20].

Flores ve arkadaşları (2011), katalizör yapısında destekleyici metal olarak Zr kullanarak veya kullanmadan farklı çöktürme koşulları altında Cu-Zn-Al esaslı metanol sentez katalizörleri hazırlamışlardır ve performanslarını ticari katalizörle kıyaslamıştır. Hazırlanan metanol sentez katalizörü ve dehidrasyon bileşeni olarak H-ferrit (Si/Al = 10) kullanılarak oluşturan hibrit katalizörler varlığında 5 MPa basınç ve 250^oC sıcaklıkta, toplam 24ml/dk akış hızına sahip H_2/CO = 2/1 molar besleme oranındaki sentez gazından doğrudan DME sentezi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Zr içermeyen HS-25, HS-80, LS-80 ve yüksek pH katalizörlerinde bulunan Cu yüzey alanı ile CO dönüşümü arasında doğrudan bir ilişkisi kurulamamıştır ve bu katalizörlerde daha düşük CO dönüşümleri gözlenmiştir. Zr içerikli katalizörler yapısal özelliklerde değişiklikler sunarak Cu yüzey alanının artmasını desteklemiş ve CO dönüşümünde bir artış sergilemiştir. Ancak aktivitedeki artışın metalik bölgelerle orantılı olmadığı ve yapısal değişikliklere bağlı sinerjik bir etkiden kaynaklandığı düşünülmüştür. Daha yüksek CO dönüşümleri Zr esaslı katalizörler (CZZr ve CZAZr) varlığında gözlenmiştir. CZAZr katalizörü, ticari numune kadar yüksek CO dönüşümü (%37,6) gösterirken DME seçiciliğinde (yaklaşık %67 C_{mol}) daha yüksek bir değere ulaşmıştır. XRD sonuçlarına göre daha yüksek Al içeriğine sahip numunelerde CuO'in daha düşük kristalliğinden dolayı Al içeriğinin CuO'in indirgenebilirliğini etkilediği görülmüştür [45].

Cai ve arkadaşları (2016), çeşitli zeolit parçacık boyutlarına sahip hibrit katalizörlerin 260°C sıcaklıkta, 20 bar basınçta, 3600-14 400 cm^3/g_{kat}.sa alıkonma süresi aralığında H_2/CO = 2/1 molar besleme oranında sentez gazı kullanarak doğrudan DME üretimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Hibrit katalizörler, Cu/Zn/Al = 60/30/10 atomik orana sahip CZA ($CuO-ZnO-Al_2O_3$) metanol sentez katalizörünün ve metanol dehidrasyon katalizörü olan zeolitin ağırlıkça 5/3 oranında fiziksel olarak karıştırıldıktan sonra granül haline getirilerek hazırlanmıştır. Çalışmada DME sentezinde hibrit katalizörlerin zeolit parçacık boyutları, asitliği ve katalitik performansı arasındaki ilişkiler incelenmiştir. 260°C sıcaklıkta ve 20 bar basınçta gerçekleştirilen aktivite testlerinde CO dönüşümü CZA-ZSM-5@95> CZA-ZSM-5@110> CZA-ZSM-5@80> CZA-ZSM-5@65> CZA-ZSM-5@500> CZA-ZSM-5@800 katalizörlerinde sırasıyla azalma göstermiştir. Nano boyutta zeolit parçacıkları (60-100 nm) içeren hibrit katalizörler, birbirine geçmiş kristal aglomeratları olan zeolitlerden daha yüksek CO dönüşüm oranı ve daha yüksek DME üretkenliği göstermiştir. Bu durum, termodinamik dengede bir kayma sonucunda metanolün bakır katalizörden küçük zeolit parçacıklarındaki asit bölgelerine daha fazla taşınması ile yorumlanmaktadır. Katalizör deaktivasyonu, zeolitlerin dış yüzeyi üzerindeki asit bölgelerinin varlığında bakırın sinterleşmesi ile ilişkilendirilmiştir. Katalizör deaktivasyonunun, dış yüzeyi üzerinde daha düşük asit bölgesi konsantrasyonuna sahip ZSM-5 zeolit katalizörlerinde daha az olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, doğrudan DME sentezi için iki fonksiyonlu hibrit CZA-ZSM-5 katalizörlerinin performansı ile zeolit parçacık boyutları arasında nicel bir korelasyonu işaret etmiştir [77].

Hua ve arkadaşları (2017), biyokütleden elde edilen $H_2/CO/CO_2/N_2$= 36/36/18/10 molar besleme kompozisyonuna sahip sentez gazından doğrudan DME üreminde $CuO-ZnO-MO_x$/HZSM-5 hibrit katalizörlerinin katalitik performanslarını 180-270°C sıcaklık aralığında, 3 Mpa basınç ve 4800 h^{-1} alıkonma süresinde değerlendirmişlerdir. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan $CuO-ZnO-MO_x$ katalizörlerinin yapısındaki MO_x (M = Zr, Al, Cr, Ti) varlığı fizikokimyasal olarak katalizörün özelliklerini ve doğrudan DME sentezinde kullanılan hibrit katalizörün katalitik performansını etkilemiştir. Metanol sentez katalizöründe yüksek BET yüzey alanı (104,2 m^2/g) ve Cu yüzey alanı (7 m^2/g) $CuO-ZnO-ZrO_2$ numunesinde elde edilmiştir. CO dönüşümünün Cu yüzey alanındaki artış ile birlikte arttığı, ancak aralarındaki ilişkinin doğrusal olmadığı belirtilmiştir. CuO'in indirgenme sıcaklığı CuO ve MO_x arasındaki etkileşimden etkilenmekte olup $CuO-ZnO-ZrO_2$ ve $CuO-ZnO-TiO_2$ katalizörlerinde daha düşük bir indirgenme sıcaklığı gözlenmiştir. Tüm CuO-

$ZnO\text{-}MO_x$ katalizörleri için Cu^0, hem indirgenmiş hem de kullanılmış numunelerin yüzeyinde saptanabilen baskın bakır türü olmuştur. En yüksek CO dönüşümü (%55,2) ve DME verimi (%33,9) CZZ/HZSM-5 katalizörü varlığında 250°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan hibrit katalizörlerin katalitik aktivitesi CZZ/HZSM-5>CZA/HZSM-5>CZC/HZSM-5>CZT/HZSM-5 sırası ile azalma göstermiştir [18].

Liu ve arkadaşları (2015), CO_2 hidrojenasyonu ile DME üretimi için HZSM-5 ile kaplanmış $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ nanopartikülleri oluşturmak üzere kapsül katalizör ("core-shell" yapılı) geliştirmişlerdir. $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ kompozit nanoparçacıklar şablon olarak karbon küre kullanılarak başarıyla hazırlanmıştır ve daha sonra karbonlar kalsinasyon yoluyla uzaklaştırılmıştır. $HZSM\text{-}5@CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ kapsül katalizörü hidrotermal olarak hazırlanmıştır. Katalizörün aktivitesi CO_2/H_2 = 1/3 hacimsel orana sahip sentez gazı kullanılarak sabit yataklı bir reaktörde, 1 800 ml/g_{kat}.sa alıkonma süresi, 3 MPa basınç ve 270°C sıcaklık reaksiyon koşullarında test edilmiştir. Bu şartlar altında CO_2 dönüşümü, DME verimi ve DME seçiciliği sırasıyla %48,3, %23,4 ve %48,5 olarak bulunmuştur. CO_2'ten doğrudan DME sentezinin ardışık reaksiyonlarında, zeolit kapsül katalizörleri geleneksel hibrit katalizöre kıyasla DME için son derece iyi bir seçicilik sergilemiştir ve DME'nin alkan ve alken oluşturmak üzere daha fazla dehidrasyonunu bastırmıştır [78].

Asthana ve arkadaşları (2016), farklı miktarlarda ZnO ve MgO içerikli Cu esaslı metanol sentez katalizörlerinin ve $\gamma\text{-}Al_2O_3$ metanol dehidrasyon katalizörünün kütlece 2/1 oranında fiziksel karışımı ile oluşturdukları hibrit katalizörlerin aktivitelerini sentez gazından doğrudan DME üretiminde test etmişlerdir. Doğrudan DME sentez çalışmalarını; izotermal olarak sabit yataklı reaktörde 1 ila 3 aralığında değişen H_2/CO sentez gazı besleme oranını kullanarak 2 000 - 4 000 ml/g_{kat}.sa alıkonma süresi, 260°C sıcaklık ve 30 bar basınç reaksiyon koşullarında gerçekleştirmişlerdir. Maksimum etkinlik, 2 000 ml/g_{kat}.sa alıkonma süresinde ve H_2/CO = 1,5 sentez gazı kompozisyonunda molce %20 MgO içeren $CZM(20)\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3$ hibrit katalizörü eşliğinde elde edilmiştir. %20 MgO içerikli katalizörün CO dönüşümünde %19'dan %37'ye ve DME seçiciliğinde ise %50'den %83'e artış gözlenmiştir. Ayrıca %20 MgO içeriği yan ürün olan $C_1\text{-}C_2$ hidrokarbon seçiciliğinin %8'den %2,5'e ve CO_2 seçiciliğinin %48'den %14'e düşürülmesinde etkili olmuştur. XRD sonuçlarında metanol sentez katalizörüne %30 mol MgO ilave edildiğinde katalizörün yapısındaki kristalliğin kaybolduğunu ve bu durumun katalitik aktivitede azalmaya neden olduğunu belirtmişlerdir [79].

Ateka ve arkadaşları (2018), sabit yataklı bir reaktörde 275°C sıcaklık, 30 bar basınç ve 5,02 g_{kat}.sa/mol_C alıkonma süresinin uygulandığı reaksiyon koşullarında H_2/CO_x= 3 molar besleme oranına sahip CO_2 içerikli sentez gazından doğrudan DME üretimi üzerine çalışmışlardır. Sırası ile metalik ve asit fonksiyonları olarak CuO-ZnO-MnO ve SAPO-18 katalizörlerinin reaktör yatağına kütlece 2/1 oranında yerleştirilmesinde üç katalitik yatak konfigürasyonu değerlendirilmiştir. Bunlar; metalik ve asit fonksiyonlu katalizörlerin cam yünü ile ayrılarak sıralı konumlandırılması, farklı boyutlardaki metalik (125-250 μm) ve asit (355-500 μm) fonksiyonlarının fiziksel karışımı ve son olarak homojen karıştırılıp 125-500 μm boyutlarında hazırlanan çift fonksiyonlu CZMn/S-18 katalizör konfigürasyonlarıdır. Diğer yapılandırmalara kıyasla CZMn/S-18 katalizörü fazlar arasında daha iyi bir temas sağladığı için daha yüksek DME seçiciliği ve verimi sağlamıştır. Çift fonksiyonlu CZMn/S-18 katalizörü için beslemedeki CO_2 içeriği ve reaksiyon sıcaklığının etkileri değerlendirilmiştir. DME üretimi sentez gazı içeriğinde artan CO_2 miktarı ile azalsa da, beslemedeki 0,5'ten yüksek bir $CO_2/(CO_2+CO)$ oranı için bu etkinin azaldığı görülmüştür. En yüksek DME seçiciliğine (%94) ve DME verimine (%21) orta derecede deaktivasyona sebep olan kok oluşumu ile çift fonksiyonlu CZMn/S-18 katalizörü varlığında H_2+CO içerikli besleme gazı bileşimi kullanılarak 275°C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Reaksiyon sıcaklığının etkisi incelendiğinde 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yan reaksiyonların etkisi ile parafin oluşumu ve kok oluşumuna bağlı olarak katalizör deaktivasyonu ile DME verimi azalmıştır. Sonuç olarak, en uygun çalışma sıcaklığı olarak 275°C olarak seçilmiştir [80].

Wang ve arkadaşları (2016), sentez gazından doğrudan DME üretiminde kullanmak amacı ile Cu molar oranı %5 ila 25 arasında değişen sıralı mezogözenekli Cu/Al_2O_3 katalizörleri geliştirmişlerdir. Cu/Al_2O_3 çift fonksiyonlu katalizörler XRD, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM-EDS ve H_2-TPR analizleri ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları katalizörlerin sıralı mezogözenekli bir yapıya sahip olduğunu ve bakırın homojen bir şekilde yapıda dağıldığını göstermektedir. Katalizörlerin aktivite testleri 260-320°C sıcaklık aralığında, 5 Mpa basınç ve 1 500 ml/sa.g_{kat} alıkonma süresinde yürütülmüştür. %10 Cu içerikli Cu/Al_2O_3 katalizörünün sıcaklık taraması sonucuna göre 260°C'den 300°C'ye artan reaksiyon sıcaklığı ile CO dönüşümü % 32,6'dan %71,7'ye çarpıcı bir şekilde artarken reaksiyon sıcaklığı 320°C'ye yükseltildikten sonra nispeten sabit kalmıştır. Yapılan daha önceki çalışmalarda 280°C üzerinde bakırın sinterleşerek aktivitesini kaybettiği dikkate alındığında bu çalışmada Cu'nun sinterleşmesini önleyen alümina

matrisine dahil edilmesi ve yüksek oranda dağılım göstermesi 320°C'de bile CO dönüşümünü arttırmıştır. Bununla birlikte, reaksiyon sıcaklığının artırılması ile DME seçiciliği ise %65,8'den %46,55'e düşmüştür. Bu arada, hidrokarbon seçiciliği de %1,2'den %22,7'ye önemli ölçüde artmıştır ve bu durumun DME'nin 320°C'de hidrokarbonlara parçalanmasından kaynaklandığı öne sürülmüştür. En yüksek CO dönüşümü (%52,9) ve DME seçiciliği (%66,1) %15 Cu molar oranına sahip Cu/Al_2O_3 katalizörü ile ulaşılmıştır. Ayrıca, mezogözenekli Cu/Al_2O_3 katalizörleri doğrudan DME eldesinde 56 saat boyunca mükemmel kararlılık göstermiştir[81].

Song ve arkadaşları (2014), doğrudan DME sentezinde metanol sentez reaksiyonu için molce %1 ila 10 arasında ZrO_2 içeren Cu-ZnO-Al_2O_3-ZrO_2 (CZAZ) katalizörleri geliştirmişlerdir. Cu-ZnO-Al_2O_3/γ-Al_2O_3 çift fonksiyonlu katalizöre ZrO_2 (< %5) ilavesi yüksek yüzey alanı sağlayan Cu bakır dağılımını ve iyi indirgenebilirliği önemli ölçüde geliştirmiştir. Daha fazla ZrO_2 ilavesi ise Cu yüzey alanının ve dağılımının azalmasına ayrıca Cu kristal boyutunun artmasına neden olmuştur. Çift fonksiyonlu Cu-ZnO-Al_2O_3-ZrO_2/γ-Al_2O_3 katalizörlerinin aktivite testleri sürekli akış tipi sabit yataklı bir reaktörde $H_2/CO/CO_2/CH_4$ = 52/24/23/1 hacimce besleme gazı kompozisyonu kullanılarak 270°C, 5 MPa ve 1500 sa^{-1} reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. Zr ilavesinin artması ile %3 mol Zr yüklemesinde hem CO hem de CO_2 dönüşümü maksimuma ulaşmıştır ve daha fazla Zr ilavesinde dönüşüm azalma eğilimi göstermiştir. %3 mol Zr'ye sahip iki fonksiyonlu Cu-ZnO-Al_2O_3-ZrO_2/γ-Al_2O_3 katalizörü en iyi katalitik aktiviteyi ve kararlılığı sergilemiştir. CO dönüşümü, indirgenmiş katalizördeki Cu yüzey alanı ile ilişkilidir. Bu yüzden Cu yüzey alanı, biyokütleden elde edilen sentez gazlarından DME'nin doğrudan sentezi için önemli bir rol oynamaktadır. Çift fonksiyonlu katalizörlerde yüksek indirgenebilirlik ve yüksek Cu yüzey alanına sahip iyi dağılmış bakır parçacıkları yüksek katalitik performanstan sorumlu olmuştur. En yüksek CO dönüşümü CZAZ(3)/A katalizörü ile molce %79,3 ve en düşük CO dönüşümü ise CZAZ(10)/A katalizörü ile molce %67,8 olarak bulunmuştur [82].

Wang ve arkadaşları (2014), çekirdek-kabuk ("core-shell") yapılı çift fonksiyonlu CuO-ZnO-Al_2O_3@SiO_2-Al_2O_3 katalizörleri, metanol sentez katalizörünün (CuO-ZnO-Al_2O_3) çekirdekte ve metanol dehidrasyon katalizörünün (amorf SiO_2-Al_2O_3) kabukta konumlandırılması ile hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin çekirdek-kabuk yapısı ve asidik özelliği XRD, SEM ve NH_3-TPD ile

karakterize edilmiştir. Sonuçlar, amorf SiO_2-Al_2O_3 kabuğunun çekirdekte yer alan metanol sentez katalizörünün yüzeyini kapladığını göstermiştir. SiO_2-Al_2O_3 kabuğunun asitliği ve kalınlığı, sentez gazından DME eldesindeki katalitik performansı doğrudan etkilemiştir. Çalışmada çekirdek-kabuk katalizörü üzerindeki SiO_2-Al_2O_3 kabuğunun asitliğinin ve kalınlığının sentez prosedüründeki Si/Al oranının değiştirilmesiyle ayarlanabildiği belirtilmiştir. Sentezde kullanılan Si/Al molar oranının 1/45'ten 1/5'e arttırılmasıyla SiO_2/Al_2O_3 kabuğunun kalınlığı da 10,1 μm'den 18,0 μm'ye yükselmiştir. Katalizörlerin kabuk kalınlığı, EDS çizgi analizi ("EDS line analysis") ile katalizörün kabuk ve çekirdek bölgelerinde değişen Al Kα sinyallerinden yola çıkılarak belirlenmiştir. Orta derecede asitlik ve uygun kabuk kalınlığı, yüksek katalitik performansı sağlayan temel faktörler olmuştur. Bu çalışmada 220-320°C sıcaklık, 2-6 MPa basınç ve 1 000 - 4 000 ml/sa.g_{kat}'de alıkonma süresi aralığındaki reaksiyon parametrelerinin sentez gazından doğrudan DME üretim sürecinde katalitik performans üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sentezlenen çekirdek-kabuk katalizörleri sabit yataklı reaktörde 260°C, 5 MPa ve 1500 ml/sa.g_{kat}'de yüksek performans göstermiştir. Bu çekirdek-kabuk yapı katalizörü, doğrudan DME reaksiyonunda 48 saat boyunca mükemmel katalitik kararlılık sergilemiştir. Orta derecede asiditeye ve uygun kabuk kalınlığına (11,7 μm) sahip çekirdek-kabuk yapılı çift fonksiyonlu katalizörün CO dönüşümü ve DME seçiciliği sırası ile molce %71,1 ve %61,9 olarak bulunmuştur [83].

Çelik ve arkadaşları (2013), metanol dehidrasyonu için STA içeren mezogözenekli silika [TRC-75 (L)] ve metanol sentezi için Cu-Zn içerikli ticari Hifuel-R120 katalizörlerinin karışımı ile hazırlanan iki fonksiyonlu katalizörler varlığında sentez gazından doğrudan DME üretimi üzerine çalışmışlardır. Deneysel çalışmalarda farklı sentez gazı bileşimleri ile 50 bar basınç, 200-400^oC sıcaklık aralığı ve 15 000 ml/g.sa reaksiyon koşulları kullanılmıştır. Metanol dehidrasyon bileşeni olarak TRC-75 (L)'nin kullanıldığı katalizör karışımı ticari γ-alüminanın kullanıldığı karışım ile kıyaslandığında daha yüksek DME seçicilik değerleri elde edilmiştir. Beslemedeki sentez gazı bileşiminde CO_2 bulunması DME seçiciliğinde önemli artışa neden olmuştur. 250-275°C sıcaklık aralığında ve %10 CO_2 içeren sentez gazı bileşimi ($CO_2/CO/H_2$ = 10/40/50) ile yaklaşık 0,85'lik DME seçiciliğinin elde edildiği gösterilmiştir. Besleme akımının CO_2 içermediği durumda (CO/H_2 = 50/50), DME seçiciliği aynı sıcaklık aralığında 0,6'dan daha az olmuştur. Çalışma sonucunda; CO dönüşümü ve DME seçiciliği açısından DME'nin sentez gazından

doğrudan yöntem ile eldesinin, iki aşamalı dolaylı sentez yöntemine kıyasla avantajlara sahip olduğu kanıtlanmıştır [62].

Khosbin ve arkadaşları (2016), HZSM-5 destekli CuO-ZnO-Al_2O_3 nanokatalizörler varlığında 10-40 bar basınç, 225-300^oC sıcaklık aralığındaki değişken çalışma koşullarında ve sabit 600 cm^3/g.sa alıkonma süresinde H_2/CO = 2 molar oranına sahip sentez gazı bileşimi kullanarak doğrudan DME üretimi üzerine çalışmışlardır. Katalizörlerin performans testleri sonucunda en iyi katalitik aktiviteye 40 bar basınç ve 300^oC sıcaklık reaksiyon koşullarında ulaşılmıştır. En yüksek CO dönüşümünün ve DME veriminin sırasıyla %39 ve %29 olduğu bildirilmiştir [84].

Bayat ve arkadaşları (2016), sentez gazından doğrudan DME eldesi çalışmalarını çift fonksiyonlu hibrit katalizörler varlığında farklı sentez gazı bileşim oranları kullanarak, 180-300°C sıcaklık aralığında ve 50 bar basınçta gerçekleştirmiştir. Çalışmada, Cu içerikli ticari metanol sentez katalizörünün ve metanol dehidrasyon katalizörü olarak sentezlenen STA içerikli mezogözenekli alüminanın (MA) hibrit katalizör karışımı hazırlanarak kullanılmıştır. CO_2/CO oranındaki ve reaksiyon sıcaklığındaki artış ile birlikte $CO+CO_2$ toplam fraksiyonel dönüşümünün ve DME verim değerlerinin arttığı gözlenmiştir. $H_2/CO/CO_2$ = 50/10/40 sentez gazı bileşimi için 275°C'de $CO+CO_2$ dönüşümünün ve DME veriminin sırası ile 0,70 ve 0,55 değerlerine ulaştığı gösterilmiştir. $H_2/(CO+CO_2)$ oranını sabit tutarak farklı CO_2/CO oranlarına sahip besleme akımları ile elde edilen deneysel sonuçlar, CO_2'in hem CO + CO_2 dönüşümü hem de DME verimi üzerindeki olumlu etkisini kanıtlamıştır. 275°C sıcaklıkta CO/CO_2 = 40/10 oranına sahip besleme akışı ile 0,9'a ulaşan çok yüksek DME seçicilik değerlerinin elde edildiği gösterilmiştir. Sentez gazı bileşimindeki CO_2/CO = 10/40 oranının daha da artışı, ters su gazı reaksiyonunun artan etkisinden dolayı daha yüksek miktarda su oluşmasına neden olmuştur ve bu durum DME seçiciliğinde bir miktar azalma ile sonuçlanmıştır. Ayrıca bu sonuç 275°C'den yüksek sıcaklıklarda oluşan yan ürünler (metan gibi) ve 300°C'den yüksek sıcaklıklarda başlayan katalizörün deaktivasyon problemleri ile de ilişkilendirilmiştir. MA yapısına emdirme yöntemi ile ilave edilen STA'nın, sentez gazından doğrudan DME eldesinde metanolün DME'ye dehidrasyonunu kolaylaştıran daha güçlü yüzey asiditesine sahip bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlar ile sentez gazı bileşiminin ve reaksiyon sıcaklığının, ürün dağılımları ve DME verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu kanıtlamıştır [85].

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen literatür araştırması sonucunda; doğrudan yöntem ile DME üretim sürecinin dolaylı üretim yöntemine kıyasla daha yüksek CO dönüşümü ve daha düşük DME üretim maliyetleri ile sonuçlanan ekonomik ve avantajlı reaktör bir tasarımı sağladığı görülmektedir. Alkollerin dehidrasyon çalışmalarında kullanımı ön planda olan HPA'ların (TPA, STA ve MPA) destek malzemeleri ile birlikte kullanımı katı asit katalizörüne yüksek yüzey alanı sağlarken aynı zamanda katalizörün Bronsted asiditesini de kuvvetlendirmeleri avantaj sağlamıştır. Literatürde yer alan metanol sentez çalışmaları genellikle 220-280°C sıcaklık ve 50-80 bar basınç aralığında gerçekleştirilirken doğrudan yöntem ile DME üretim çalışmalarının 200-300°C sıcaklık aralığında ve 30-70 bar basınç aralığında gerçekleştirildiği görülmüştür [13, 21].

Tez çalışması kapsamında, sentez gazından doğrudan DME üretimi için hazırlanan katalizör çiftlerinin metanol dehidrasyonunda aktif olan asidik karakterli bileşeninin sentezi gerçekleştirilmiştir. Yüksek yüzey alanına ve termal dayanıma sahip olan mezogözenekli SBA-15 destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Yüksek Bronsted asitliğine sahip Keggin tipi heteropoli asitlerden biri olan STA metanol dehidrasyon katalizörünün asiditesini arttırmak amacı ile destek malzemesinin yapısına ilave edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmanın özgünlüğünde; yüksek seçicilikte DME sentezi için kütlece farklı oranlarda (%5, 10 ve 25) STA içeren metanol dehidrasyon katalizörlerinin sentezlenmesi ve ticari HifuelR-120 metanol sentez katalizörü ile kombinasyonu sonucu kok oluşumuna direnç gösteren kararlı katalizör çiftlerinin hazırlanması ön plana çıkmaktadır. Bu kapsamda yüksek performansa sahip katalizör çifti varlığında doğrudan yöntem ile DME sentezi için reaksiyon koşullarının optimize edilerek yüksek CO dönüşümü ile yüksek seçicilikte DME üretimi de yer almaktadır. Ayrıca, sorbent malzemesi olarak Huntit minerali kullanılarak CO_2'in reaksiyon ortamından uzaklaştırılmasının CO dönüşümüne ve DME ürün seçiciliğine olan etkileri de incelenmişitir.

3. DENEYSEL METOT

Bu çalışma kapsamında sentez gazından doğrudan DME üretiminde kullanmak üzere hazırlanacak katalizör çiftlerinin metanol dehidrasyon reaksiyonunda aktivite gösteren asidik karakterli bileşeninin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Metanol dehidrasyonu için mezogözenekli SBA-15 destek malzemesi ve STA içerikli SBA-15 katalizörleri hazırlanmıştır. Metanol sentez reaksiyonunu katalizleyen metalik fonksiyonlu bileşen olarak ise CuO-ZnO-Al_2O_3 içerikli ticari HifuelR-120 (HF) katalizörü kullanılmıştır. Sentez gazından doğrudan yöntem ile DME üretimi için metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörleri kullanılarak fiziksel karıştırma yöntemi ile iki fonksiyonlu katalizör çiftleri hazırlanmıştır. Alternatif temiz yakıt kaynaklarının elde edilmesi amacı ile sentez gazından DME / MeOH üretim çalışmalarının yürütüldüğü basınca dayanıklı reaktör sisteminin kurulumu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilmiştir. Metanol sentez katalizörünün ve hazırlanan katalizör çiftlerinin sürekli akış dolgulu kolon reaktör sisteminde aktivite test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Doğrudan DME sentezinde metanol dehidrasyonu için hazırlanan SBA-15 malzemesinin ve STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin aktiviteye etkileri değerlendirilmiştir. Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek amacı ile N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi (EDS), X-ışını Kırınım Deseni (XRD), Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR), Piridin Adsorplanmış FTIR ve Termogravimetrik (TG) analizleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen katalizör sentezleri, karakterizasyon çalışmaları ve reaksiyon çalışmalarından elde edilen aktivite test sonuçları alt başlıklar halinde verilmiştir.

3.1. Katalizör Sentezi

Metanol dehidrasyon reaksiyonu için destek malzemesi olarak iki boyutlu hekzagonal yapıya, yüksek yüzey alanına, yüksek termal kararlılığa ve homojen gözenek boyut dağılımına sahip mezogözenekli SBA-15 malzemesi hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. SBA-15 destek malzemesinin asiditesini ve katalitik aktivitesini artırmak amacı ile Keggin tipi bir heteropoli asit olan STA destek malzemesinin yapısına emdirme yöntemi ile kütlece farklı oranlarda ilave edilmiştir. Metanol sentez çalışmalarında toz formda ticari HifuelR-120 katalizörü kullanılmıştır. Doğrudan DME sentezinde sürecinde

iki aktif yönü bulunan katalizör çiftleri metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörlerinin kütlesel olarak 1/1 oranda fiziksel karışımı ile hazırlanmıştır.

3.1.1. Mezogözenekli SBA-15 sentezi

Metanol dehidrasyon reaksiyonunu katalizleyen asidik kararkterli katalizörlerin destek malzemesi olarak silika içerikli SBA-15 malzemesi hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Destek malzemesinin sentezinde kullanılan kimyasallar ve hidrotermal sentez basamakları aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

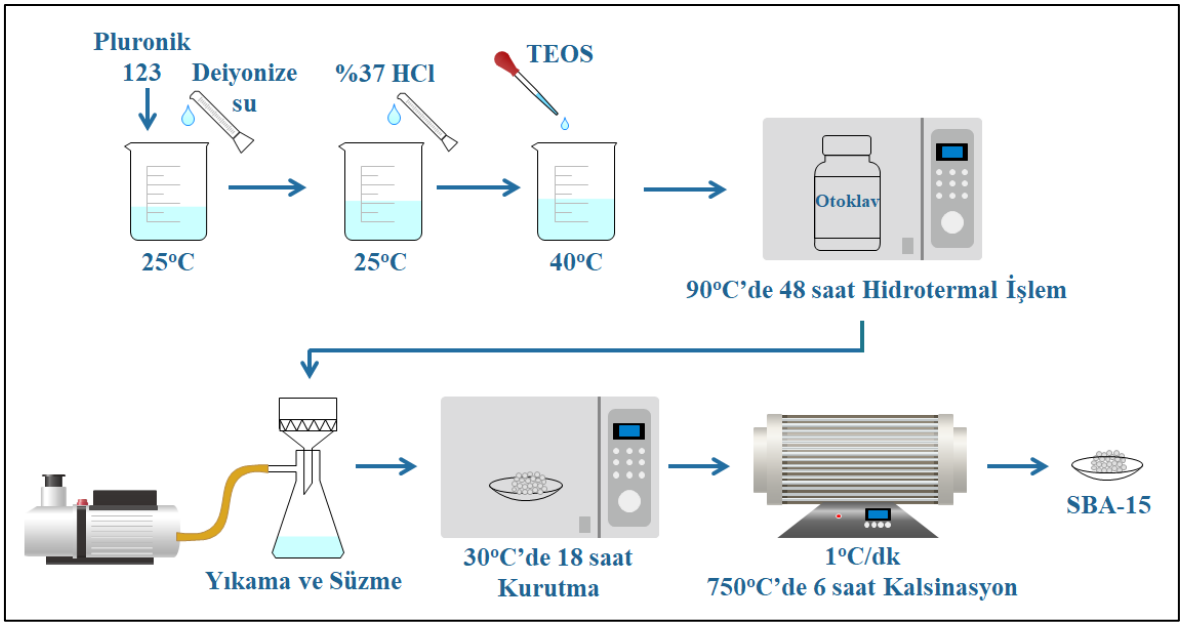
- Yüzey aktif madde: triblok kopolimer P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ (polietilen glikol-blok-polipropilen glikol-blok-polietilen glikol), MWav = 5800, Sigma-Aldrich)
- Silika kaynağı: TEOS (tetraetilortosilikat, Merck)
- Asit kaynağı: HCI asit (%37, Merck)
- Çözücü: deiyonize su (“Reverse Osmosis System” isimli euRO 10-DI model cihazdan elde edilmiştir)

Sentez basamakları

1. Yüzey aktif madde P123 ile deiyonize su 30°C sıcaklıkta P123 çözünene kadar karıştırılır.
2. Yüzey aktif madde çözündükten sonra %37’lik HCI çözeltiye eklenir ve 30 dakika karışması beklenir.
3. Manyetik karıştırıcının sıcaklığı 40°C sıcaklığa ayarlandıktan sonra silika kaynağı TEOS çözeltiye damla damla ilave edilir ve yaklaşık 3 saat karışması beklenir.
4. Elde edilen beyaz renkli çözelti otoklava alınır ve etüvde 90°C sıcaklıkta 48 saat hidrotermal işleme tabii tutulur.
5. Oluşan heterojen çözelti süzülür ve kalan katı malzeme deiyonize su ile yıkanır.
6. Yıkama işleminden sonra elde edilen katı numune etüvde 30°C sıcaklıkta 24 saat kurutulur.

7. Sentezlenen toz malzeme tüp fırında oda sıcaklığından 1°C/dk sıcaklık artışıyla 750°C'ye kadar ısıtılır 6 saat boyunca 750°C sıcaklıkta kuru hava ortamında kalsine edilir.

SBA-15 malzemesinin hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilen sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Hidrotermal sentez yöntemi ile SBA-15 sentezinin şematik gösterimi

3.1.2. Emdirme yöntemi ile STA içerikli SBA-15 sentezi (STA@SBA-15)

Sentez gazından doğrudan DME üretiminde kullanılan katalizör çiftlerinin asit karakterli bileşeni olarak metanol dehidrasyon katalizörleri geliştirilmiştir. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen SBA-15 malzemesinin yapısına emdirme yöntemi ile kütlece farklı oranlarda (%5, 10 ve 25) STA ilave edilerek metanol dehidrasyon katalizörlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin sentezinde kullanılan kimyasallar ve emdirme yönteminin sentez basamakları aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

<u>Kullanılan kimyasallar</u>

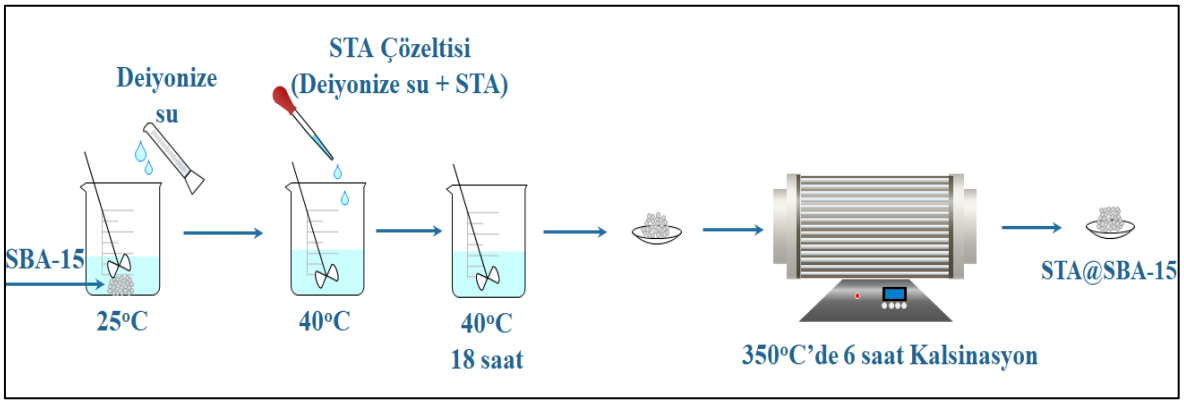
- Destek Malzemesi; SBA-15
- Asit kaynağı; STA (silikotungstik asit-$H_4[Si(W_3O_{10})_4]$ x H_2O, Merck)

- Çözücü; deiyonize su (“Reverse Osmosis System” isimli euRO 10-DI model cihazdan elde edilmiştir)

Sentez basamakları

1. Destek malzemesi SBA-15’ten istenilen miktarda alınır ve üzerine deiyonize su eklendikten sonra manyetik karıştırıcıda 40°C’de karışmaya bırakılır.
2. Asit kaynağı olan STA deiyonize su ile çözülerek 40°C’deki SBA-15 ve deiyonize su karışımına damla damla ilave edilir.
3. Elde edilen karışımdaki deiyonize suyun tamamı uzaklaşıncaya kadar karıştırılmaya devam edilir.
4. Deiyonize suyun uzaklaşmasından sonra katı numune beherden alınır porselen kapta dövülerek toz haline getirilir.
5. Sentezlenen toz malzeme tüp fırında oda sıcaklığından 8°C/dk sıcaklık artışı ile 350°C’ye kadar ısıtılır ve 6 saat boyunca 350°C sıcaklıkta kuru hava ortamında kalsine edilir.

STA@SBA-15 katalizörlerinin emdirme yöntemi ile gerçekleştirilen sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. STA@SBA-15 katalizörlerinin emdirme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi

Çalışma kapsamında sentezlenen katalizörler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışma kapsamında sentezlenen metanol dehidrasyon katalizörleri ve STA oranları

Katalizörler	Destek malzemesi ve Hazırlanma metodu	Kütlece STA Miktarı ve STA Yükleme Metodu
SBA-15	Hidrotermal	-
5STA@SBA-15	SBA-15, Emdirme	%5 STA, Emdirme
10STA@SBA-15	SBA-15, Emdirme	%10 STA, Emdirme
25STA@SBA-15	SBA-15, Emdirme	%25 STA, Emdirme

3.1.3. Doğrudan DME sentezi için katalizör çiftlerinin hazırlanması

Tez kapsamında sentez gazından doğrudan yöntem ile DME üretim çalışmaları katalizör çiftleri varlığında gerçekleştirilmiştir. Metanol sentez ve dehidrasyon reaksiyonlarının bir arada tek bir reaktörde eş zamanlı olarak gerçekleşmesini sağlayan katalizör çiftleri fiziksel karışım yöntemi ile hazırlanmıştır. Aktivite çalışmalarında, ticari metanol sentez ve hazırlanan metanol dehidrasyon katalizörlerinin toplamda 0,6 gr olacak şekilde kütlece 1/1 oranda karıştırılması ile oluşturulan katalizör çiftleri test edilmiştir. Çalışma kapsamında aktivite testleri gerçekleştirilen katalizörler Çizelge 3.2'de verilmiştir. Ayrıca çalışma kapsamında sorbent olarak Huntit malzemesinin kullanımı ile CO_2 tutma çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamdaki reaksiyon çalışmasında katalizör çifti/sorbent malzemesinin kütlece 1/15 oranında fiziksel karışımı kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Çalışma kapsamında aktivite testleri gerçekleştirilen katalizörler ve hazırlanma metodu

Katalizörler	Hazırlanma metodu	Kütlece STA Miktarı ve STA Yükleme Metodu
HifuelR-120 (HF)	Ticari katalizör	-
HF/SBA-15	Fiziksel Karıştırma	-
HF/5STA@SBA-15	Fiziksel Karıştırma	%5 STA, Emdirme
HF/10STA@SBA-15	Fiziksel Karıştırma	%10 STA, Emdirme
HF/25STA@SBA-15	Fiziksel Karıştırma	%25 STA, Emdirme
HF/25STA@SBA-15/Huntit	Fiziksel Karıştırma	%25 STA, Emdirme

Mehanol dehidrasyon reaksiyonu için destek/katalizör olarak hazırlanan SBA-15 malzemesinin sentezi hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Silika içerikli SBA-15 katalizörünün yapısına kütlece farklı oranlarda emdirme yöntemi ile STA yüklemesi yapıldığını belirtmek için katalizörlerin adlandırılmasında '@' işareti kullanılmıştır. Katalizörlerin adlandırılması; 'kütlece %STA oranı@destek malzemesi' olarak ifade edilmiştir. Örneğin; 10STA@SBA-15 katalizörü için yapılan kısaltma açıklanırsa; mezogözenekli SBA-15 destek malzemesinin yapısına kütlece %10 oranında STA'nın emdirilerek ilave edildiğini göstermektedir. Doğrudan DME sentezi için katalizör çiftlerinin fiziksel karıştırma yöntemi ile hazırlandığını ifade ederken katalizörün adlandırılmasında '/' işareti kullanılmıştır. Örneğin; HF/SBA-15 katalizör çifti için yapılan kısaltma ticari HifuelR-120 katalizörünün SBA-15 malzemesi ile fiziksel karışımını göstermektedir.

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışma kapsamında metanol dehidrasyonu için sentezlenen SBA-15 silika destek malzemesinin, STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin ve ayrıca metanol sentezi için kullanılan ticari HifuelR-120 katalizörünün kimyasal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacı ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin reaksiyon öncesinde N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), Enerji Dağılım X-ışını Spektroskopisi (EDS), X-ışını Kırınım Deseni (XRD), Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) ve Piridin Adsorplanmış FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası katalizörlerin karakterizasyonu için ise; SEM, EDS, XRD ve Termogravimetrik (TG) analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

Hazırlanan katalizörlerin; gözenek boyutunun, gözenek çap dağılımının, gözenek hacimlerinin ve yüzey alanının belirlenmesi için N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi yapılmıştır. Katalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nde yer alan "QuantoChrome-Autosorb-1C" cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analize başlamadan önce numunelerin gözeneklerindeki safsızlıkların uzaklaştırılarak gözeneklerinin açılması için 250^oC sıcaklıkta bekletilerek degaz işlemi

uygulanmıştır. Elde edilen N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analiz verileri "Sonuçlar ve Değerlendirilmesi" bölümünde verilmiştir.

3.2.2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağılım x-ışını spektroskopisi (EDS)

SEM-EDS analizi malzemenin çok küçük bir yüzeyine yüksek enerjili elektronların odaklanarak numune yüzeyinde taratılması esasına dayanır. Hazırlanan malzemelerin morfolojik yapılarını belirlemek amacıyla SEM analizi ve analiz edilen malzemenin elementel bileşimini karakterize etmek amacıyla da EDS analizi; Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'ndaki "QUANTA 400F Field Emission" SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen SEM-EDS analiz verileri "Sonuçlar ve Değerlendirilmesi" bölümünde verilmiştir.

3.2.3. X-ışını kırınım deseni (XRD)

Hazırlanan katalizörlerin kristal yapı tayinini ve kristal boyutlarının belirlenmesi amacıyla X-ışını kırınım analizi yapılmaktadır. XRD analizinde numune üzerinde θ açısıyla gönderilen X-ışınları aynı θ açısıyla geri yansımaktadır. Yansıma açısı (θ) ile malzemenin kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafenin (d) belirlenmesi amacıyla Bragg yasası (Eş. 3.1) kullanılmaktadır;

$$\lambda n = 2d \sin\theta \qquad (3.1)$$

Burada;

λ: Dalga boyu

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

d: Malzemenin örgü düzlemleri arasındaki mesafe

θ: Kırınım açısı

Hazırlanan katalizörlerin kristal yapısını belirlemek için XRD analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında X-ışını kaynağı Cu Kα olan "Rigaku marka D/MAX 2200" cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD analiz verileri "Sonuçlar ve Değerlendirilmesi" bölümünde verilmiştir.

3.2.4. Sıcaklık programlı indirgeme (TPR)

Hazırlanan katalizörün yapısında bulunan metallerin indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi amacı ile sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizi gerçekleştirilmiştir. Katalizörler indirgenmeden önce 10^oC/dakika sıcaklık artışıyla oda sıcaklığından 150^oC'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1,5 saat boyunca He ortamında degaz işlemi uygulanmıştır. Numuneler 10^oC/dakika sıcaklık artışı ile oda sıcaklığından 900^oC sıcaklığa kadar %5 H_2 - %95 N_2 gaz karışımı kullanılarak indirgenmiştir. TPR analizleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan "Chembet 3000" cihazı ile yapılmıştır. Elde edilen TPR analiz verileri "Sonuçlar ve Değerlendirilmesi" bölümünde verilmiştir.

3.2.5. Piridin adsorplanmış katalizörlerin FTIR analizleri

Hazırlanan katalizörlerin yapısındaki yüzey asitliklerinin belirlenebilmesi amacı ile piridin adsorplanmış katalizörlerin FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Analizi gerçekleştirilecek numuneden piridinli ve piridinsiz olmak üzere iki ayrı örnek hazırlanmıştır. Örnekler ayrı etüvlerde 40^oC sıcaklıkla 2 saat boyunca kurutulmuştur. Aynı malzeme için piridin adsorplanan ve adsorplanmayan numunelerin spektrumu ayrı ayrı oluşturulmuştur. Piridinsiz numune ile öncelikle "background" piki alınmıştır. Piridin ilave edilmeyen numunelerin spektrumlarından piridin ilave edilen numunelerin spektrumları çıkarılarak Lewis ve Bronsted asit bölgelerinin pikleri elde edilmiştir. Analizler Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan "JASCO marka FT/IR-4700 model" FTIR cihazı ile yapılmıştır. Elde edilen FTIR analiz verileri "Sonuçlar ve Değerlendirilmesi" bölümünde verilmiştir.

3.2.6. Termogravimetrik analiz (TGA)

Reaksiyon çalışmaları sonrasında katalizörlerde muhtemel karbon oluşumu nedeni ile meydana gelen kütle değişiminin belirlenmesi için termogravimetrik analiz

gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin TG analizleri 10°C/dakika ısıtma hızında, 25-900 ^{o}C sıcaklık aralığında ve kuru hava ortamında yapılmıştır. TG analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan "TA Instruments SDT 650 Simultane DSC/TGA" cihazı ile yapılmıştır. Elde edilen TG analiz verileri "Sonuçlar ve Değerlendirilmesi" bölümünde verilmiştir.

Tez çalışması kapsamında hazırlanan katalizörlere uygulanan reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmaları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlere uygulanan reaksiyon öncesi ve sonrası karakterizasyon çalışmalarının özeti

Katalizör	BET	SEM	EDS	XRD	TPR	FTIR	TGA
Reaksiyon Öncesi							
HifuelR-120 (HF)	✓			✓	✓		
SBA-15	✓	✓		✓		✓	
5STA@SBA-15	✓	✓	✓	✓		✓	
10STA@SBA-15	✓	✓	✓	✓		✓	
25STA@SBA-15	✓	✓	✓	✓		✓	
Reaksiyon Sonrası*							
HF/SBA-15				✓			✓
HF/5STA@SBA-15				✓			✓
HF/10STA@SBA-15				✓			✓
HF/25STA@SBA-15		✓	✓	✓			✓

*Reaksiyon sonrasında reaktörden çıkarılan dehidrasyon katalizörleri HifuelR-120 (HF) ile karışım halindedir.

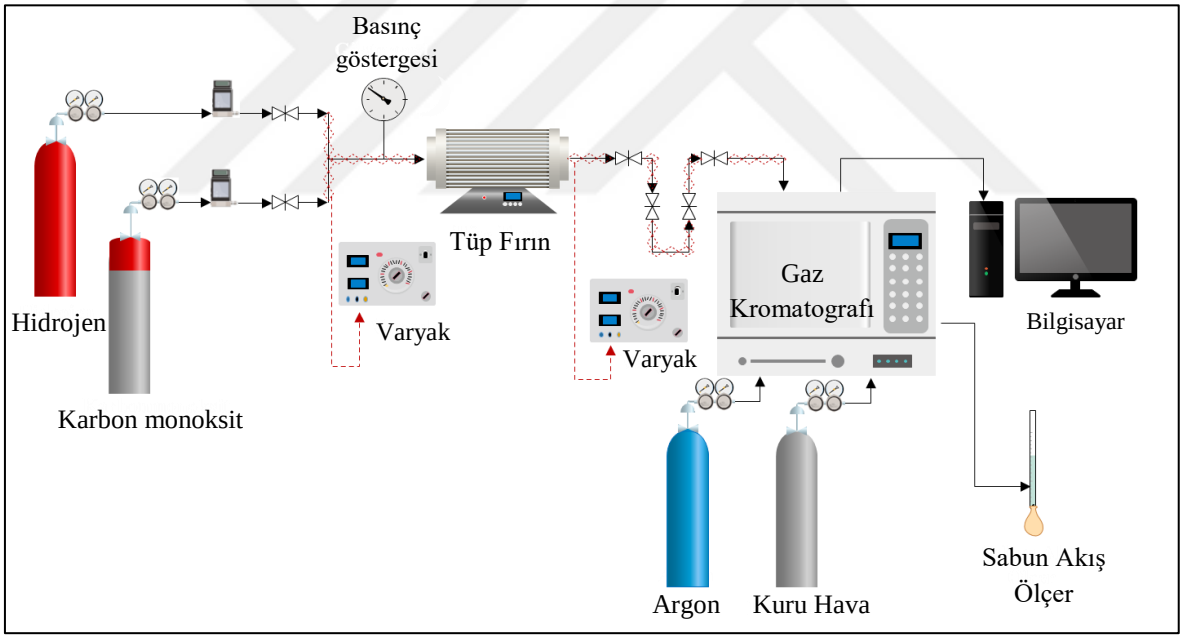
3.3. Sentez Gazından Doğrudan Dimetil eter Sentezi Deneyleri

Tez çalışması kapsamında hazırlanan katalizör çiftlerinin aktivite deneyleri ısıtmanın tüp fırın ile sağlandığı basınca dayanıklı dolgulu kolon sürekli akış reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Dolgulu kolon sürekli akış reaktör sistemi

Çalışma kapsamında sentez gazından doğrudan yöntem ile DME üretimi Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Kinetik Laboratuvarı'nda yer alan yüksek basınca dayanıklı sürekli akış dolgulu kolon reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Aktivite testlerinin gerçekleştirildiği deney sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir.

Deneylerin gerçekleştirildiği dolgulu kolon sürekli akış reaktör sistemi; besleme gaz karışımının (H_2/CO = 1/1) oluşturulduğu bölüm, reaktörün yerleştirildiği ve reaksiyonun sabit sıcaklıkta gerçekleşmesinin sağlandığı sıcaklık kontrollü tüp fırın bölümü ve çıkan ürünler ile reaktanların analizini gerçekleştirmek amacı ile kullanılan gaz kromatografi cihazının bulunduğu bölüm olmak üzere üç temel bölümden oluşmaktadır.



Şekil 3.3. Sentez gazından doğrudan yöntem ile DME üretiminin gerçekleştirildiği deney sisteminin şematik gösterimi

Deney sisteminde yer alan başlıca ekipmanlar; yüksek basınca dayanıklı regülatörler, 1/4 inç'lik paslanmaz çelik boru hattı, gazların akışını ayarlamak amacıyla kullanılan kütle akış ölçerler ve iğne vanalar, ısıtıcı bantlara gerekli gücü sağlayan varyaklar, tüp fırın ve gaz kromatografi cihazıdır. Deney sisteminde reaktanların ve reaksiyon sonrasında oluşan ürünlerin analizi için termal iletkenlik detektörü ve Propak-Q kolon içeren online olarak sisteme bağlı Agilent 6890N marka gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Gaz

kromatografi cihazında referans gaz olarak kuru hava (numunenin analizi için vananın dönmesini sağlar) ve taşıyıcı gaz olarak Argon (Ar) kullanılmıştır. Doğrudan dimetil eter sentez reaksiyonu deneyleri 50 ml/dk toplam akış hızında gerçekleştirilmiştir.

Sentez gazından DME / MeOH üretiminde kullanılan reaktanlara (CO, H_2) ve oluşan ürünlere (DME, MeOH, CH_4, CO_2) ait piklerin kromatogramdaki yerlerinin belirlenebilmesi amacı ile her bir reaktan ve ürünün sistemde ayrı ayrı kalibrasyonları gerçekleştirilmiştir. Reaktan ve ürünlerin kalibrasyon faktörü (β) hesabı, sınırlayıcı reaktan olan karbonmonoksitin (CO) kalibrasyon faktörü (β_{CO}) 1,0 kabul edilerek yapılmıştır. Gaz kromatografında gazların alıkonma süreleri ve belirlenen kalibrasyon sabitleri (β) Çizelge 3.4'te verilmiştir. Kalibrasyon sabitlerinin belirlenmesi için yapılan hesaplamalar EK-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Gaz kromatografisinde reaktan ve ürünlere ait alıkonma süreleri ve kalibrasyon sabitleri

Bileşikler	Alıkonma Süresi, dk	Kalibrasyon Sabiti (β)
H_2	1,2	0,11
CO	1,5	1,0
CH_4	2,2	0,26
CO_2	4,3	0,87
H_2O	16,3	-
MeOH	27,0	1,74
DME	28,3	0,27

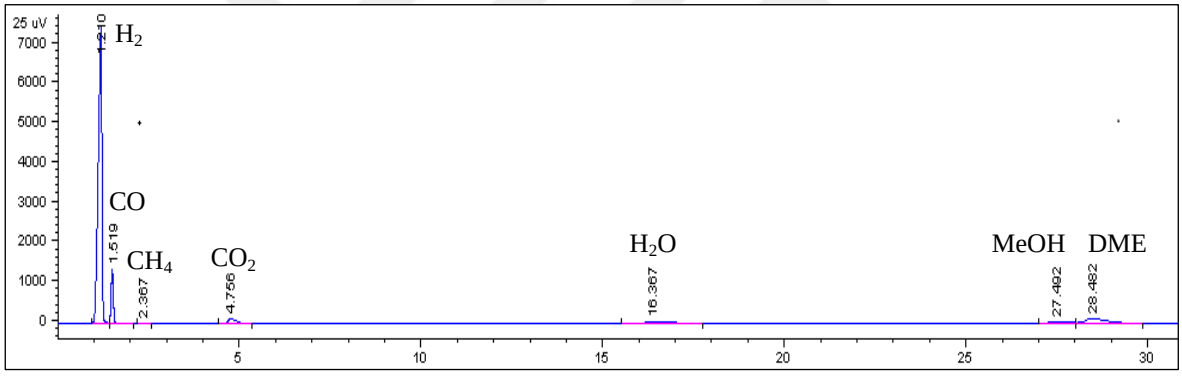
Aktivite testlerinde gaz kromatografisindeki analiz süresinin kısaltılması ve daha fazla deneysel veri elde edebilmek için kademeli olarak artış gösteren sıcaklık programı kullanılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda analizlerde üç aşamalı bir sıcaklık programı belirlenmiştir. Gaz kromatografisinde gerçekleştirilen analizlerde kullanmak için belirlenen sıcaklık programı Çizelge 3.5'te verilmiştir. Gaz kromatografisinde fırındaki başlangıç sıcaklığı 38°C'dir. 38°C'de 5 dakikalık analizin ardından sıcaklık 3°C/dk ısıtma hızı ile 120°C'ye yükseltilmekte ve bu sıcaklıkta 0,1 dakika bekletilmektedir. Sonrasında sıcaklık 120°C'den 20°C/dk ısıtma hızı ile 140°C'ye yükseltilmekte ve 6,6 dakika boyunca analiz

gerçekleştirilmektedir. Gaz kromatografisinde fırının başlangıç sıcaklığına düşerek cihazın yeni bir analize hazır olması için gereken toplam süre 50 dakikadır.

Çizelge 3.5. Gaz kromatografi cihazında kullanılan sıcaklık programı

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

Gaz kromatografi cihazının kalibrasyonundan sonra aktivite testlerinden elde edilen bir kromatogram örneği Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Reaktanlar ve ürünler için gaz kromatogram örneği

Sentez gazından DME / MeOH üretim deneylerinin yapılışında izlenen basamaklar aşağıda verilmiştir:

1. Sentez gazından metanol elde etmek için ticari HifuelR-120 katalizörü ve metanol dehidrasyonu ile DME eldesi için hazırlanan STA içerikli SBA-15 katalizörleri toplam 0,6 gram olacak şekilde kütlece 1/1 oranda fiziksel olarak karıştırılır. Reaksiyon çHazırlanan katalizör çiftleri 1/4 inç'lik paslanmaz çelik reaktörün merkezine yerleştirilir. Katalizörün yüksek basınç etkisiyle kaymasını önlemek amacıyla reaktörün her iki ucundan cam yünü ile desteklenmesi sağlanır.
2. Katalizör çiftinin yerleştirildiği reaktör gerekli reaksiyon sıcaklığının sağladığı tüp fırının içine yerleştirilerek reaktör ile sistem arasındaki gerekli bağlantılar yapılır.

3. Gaz kromatografi cihazına ait taşıyıcı (Ar) ve referans (kuru hava) gazlar açılır. Deney sisteminde online ölçüm yapan GC ve bilgisayar açılır. GC'de analiz için gerekli sıcaklık programı Çizelge 3.5'teki gibi ayarlanır.
4. Sistemin basınçlanması için tüp fırından sonraki iğne vanalar kapatılarak sisteme CO ve H_2 besleme gazları verilir. Deney sitemi istenilen reaksiyon basıncına getirildikten sonra gazlar kapatılır. Tüp fırından sonraki iğne vanalar sistem basıncı sabit kalacak şekilde açılır.
5. Sistem istenilen reaksiyon basıncındayken tüp fırından önce yer alan kütle akış ölçerler ile H_2 ve CO gazlarının akış hızı ayarlanır. Gaz kromatografisinden sonra yer alan sabun akış ölçer aracılığıyla gazın akış hızı kontrolü gerçekleştirilir. Reaksiyon için gerekli besleme gaz kompozisyonu H_2/CO = 1/1'dir.
6. Reaktörden önceki hatlara ön ısıtma ve reaktörden sonraki hatlara reaksiyon sonucunda oluşan suyun sıvılaşmasını önlemek amacıyla varyaklar ile ısıtıcı bantların sıcaklığı 200°C sıcaklığa getirilir.
7. Reaktörün yerleştirildiği tüp fırının sıcaklığı istenilen reaksiyon sıcaklığına ayarlanır.
8. Reaksiyonlar sonucunda oluşan ürünler ve reaksiyona girmeyen reaktanların analizi her 50 dakikada bir gaz kromatografi cihazı ile online olarak gerçekleştirilir.

Tez çalışması kapsamında hazırlanan katalizörler kullanılarak sentez gazından DME/MeOH üretiminin gerçekleştirildiği deney sisteminde toplamda 200 dakika olacak şekilde aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon çalışmalarında H_2/CO = 1/1 molar oranda sentez gazı besleme kompozisyonu, 50 ml/dk akış hızı, 200-300°C sıcaklık ve 30-50 bar basınç aralığında reaksiyon koşulları kullanılmıştır. Ayrıca sentez gazından doğrudan DME üretiminde yüksek aktivite gösteren katalizör çifti ile birlikte sorbent malzeme kullanılarak CO_2 tutma çalışması da gerçekleştirilmiştir ve deney süresi boyunca DME seçiciliğine etkisi incelenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin aktivite testleri ile elde edilen sonuçlar "Sonuçlar ve Değerlendirilmesi" bölümünde verilmiştir.

Çalışma kapsamın hazırlanan katalizörlerin aktivite test sonuçlarının değerlendirilmesi için ana reaktan olarak karbon monoksit (CO) cinsinden dönüşüm ve oluşan ürünler (DME, MeOH, CH_4, CO_2) için seçicilik tanımlamaları yapılmıştır. CO dönüşümü tüketilen karbon monoksitin başlangıçtaki miktarına oranı olarak Eş. 3.1'deki gibi tanımlanmıştır.

Karbon monoksit (CO) dönüşümü: $$X_{CO} = \frac{(CO_{giren} - CO_{çıkan})}{CO_{giren}} \quad (3.1)$$

Reaksiyon sonucunda oluşan ürünler (DME, MeOH, CH_4, CO_2) için ise seçicilik tanımlaması yapılmıştır. Seçicilik tanımında harcanan CO miktarı dikkate alınmıştır. Ürünlerin seçiciliği, reaksiyonda oluşan DME, MeOH, CH_4 ve CO_2 miktarlarının tüketilen CO miktarına oranı olarak Eş. 3.2'deki gibi tanımlanmıştır. Eş. 3.2'de yer alan 'i' harfi reaksiyon sonucunda oluşan DME, MeOH, CH_4 ve CO_2 ürünlerini temsil etmektedir.

i ürünü için seçicilik:

$$S_i = \frac{i\ ürünü\ miktarı, mol}{\left(CO_{giren} - CO_{çıkan}\right), mol} \tag{3.2}$$

Eşitlik 3.3'te ise DME seçiciliğinin hesaplanabilmesi için gereken seçicilik tanımı verilmiştir.

DME için seçicilik:

$$S_{DME} = \frac{2 * DME\ miktarı, mol}{\left(CO_{giren} - CO_{çıkan}\right), mol} \tag{3.3}$$

Aktivite sonucunda elde edilen veriye göre CO dönüşümü ve ürün seçicilikleri için örnek bir hesaplama EK-2'de verilmiştir.

4. TERMODİNAMİK ANALİZ

Termodinamik ve kinetik hesaplamalar, sentez gazından doğrudan yöntem ile DME üretimindeki reaksiyon kinetiğinin incelenerek deneysel süreçteki çalışma parametrelerinin belirlenmesinde önem taşımaktadır. DME sentez çalışmalarında yüksek dönüşüm değerlerine ulaşabilmek için 30 bar ve üzerinde basınç, 200-300°C aralığında reaksiyon sıcaklığı gerekmektedir.

DME sentez sürecinde gerçekleşmesi muhtemel temel ve yan reaksiyonlar Çizelge 4.1'de verilmiştir. Reaksiyon (1); metanol sentez (3), metanol dehidrasyon (5) ve su gazı reaksiyonunun (7) kombinasyonu ile oluşan toplam reaksiyon denklemini vermektedir. Reaksiyon (2) ise, su gazı reaksiyonu gerçekleşmediğinde metanol sentez (3) ve metanol dehidrasyon (5) reaksiyonlarının kombinasyonu ile oluşan toplam reaksiyon denklemidir. DME sentez çalışmalarında CO_2 ve H_2O'da oluşan ürünler arasındadır. Yan reaksiyonların sonucunda ise metan, formik asit, etanol ve asetik asit oluşumu gözlenebilmektedir.

Çizelge 4.1. Sentez gazından doğrudan yöntem ile DME üretiminde gerçekleşmesindeki muhtemel reaksiyonlar [13, 30]

Gerçekleşmesi Muhtemel Temel Reaksiyonlar		
Reaksiyon		Reaksiyon Entalpisi, kJ/mol
1) Toplam Reaksiyon Denklemi	$3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$	ΔH^{o}_{298} = - 246,2
2) Toplam Reaksiyon Denklemi	$2CO + 4H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$	ΔH^{o}_{298}= - 205
3) Metanol Sentez Reaksiyonu	$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$	ΔH^{o}_{298}= - 90,2
4) Metanol Sentez Reaksiyonu	$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$	ΔH^{o}_{298}= - 49,4
5) Metanol Dehidrasyon Reaksiyonu	$2CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$	ΔH^{o}_{298}= - 25
6) CO_2'ten Doğrudan DME Sentez Reaksiyonu	$2CO_2 + 6H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + 3H_2O$	ΔH^{o}_{298}= - 122,6
Gerçekleşmesi Muhtemel Yan Reaksiyonlar		
7) Su Gazı Reaksiyonu	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	ΔH^{o}_{298}= - 41,2
8) Ters Kuru Reformlanma Reaksiyonu	$2CO + 2H_2 \leftrightarrow CO_2 + CH_4$	ΔH^{o}_{298}= -247,4
9) Ters Buharlı Reformlanma Reaksiyonu	$CO + 3H_2 \leftrightarrow H_2O + CH_4$	ΔH^{o}_{298}= -206
10) Formik Asit Oluşum Reaksiyonu	$CO_2 + H_2 \rightarrow HCOOH$	ΔH^{o}_{298}= -30,9
11) Boudouard Reaksiyonu (C oluşumu)	$2CO \rightarrow C + CO_2$	ΔH^{o}_{298}= -172,5
12) Etanol Oluşumu	$3CO + 3H_2 \rightarrow C_2H_5OH + CO_2$	ΔH^{o}_{298}= -297,3

Dolaylı yöntem ile DME sentezinde, oldukça ekzotermik ve tersinir karakterli metanol sentez reaksiyonunun termodinamik sınırlamaları sentez gazının metanole dönüşümünü engellemektedir. Bu yöntemde yüksek sentez gazı dönüşümünü sağlamak için yüksek basınç ve büyük geri dönüş akımı gerekmektedir. Doğrudan DME sentezi, metanolü sürekli olarak DME'ye dönüştürerek metanol sentezinin termodinamik sınırlamalarını hafifletir ve daha yüksek CO dönüşümü ve daha yüksek DME seçiciliği sağlar. Dolayısıyla, doğrudan DME sentezi, dolaylı sentez yaklaşımından termodinamik olarak daha elverişlidir [20, 42, 44].

Çalışma kapsamında metanol ve dimetil eter sentez reaksiyonları için termodinamik denge dönüşümleri kinetik hesaplamalar ve Gaseq programı (Gaseq Chemical Equilibrium Program) kullanılarak belirlenmiştir. Doğrudan DME sentezinin termodinamik denge hesaplamaları için toplam reaksiyon denklemi olan $3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ dikkate alınmıştır. Sentez gazından metanol üretimi için ise metanol sentez reaksiyonu olan $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ reaksiyon denklemine göre termodinamik denge hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Doğrudan DME sentezi ve metanol sentez reaksiyonları için eş molar CO ve H_2 besleme kompozisyonu ($H_2/CO = 1/1$) kullanılarak termodinamik denge dönüşümleri hesaplanmıştır.

4.1. Kinetik Hesaplamalar

$3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ toplam reaksiyon denklemi için kinetik hesaplamalar;

Termodinamik analiz çalışmalarında reaksiyon entalpisi ve Van't Hoff eşitliği ile denge sabiti hesaplamalarında kullanılan Gibbs serbest enerjisi ve oluşum entalpisi değerleri her bir bileşen için Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Bileşenlerin Gibbs serbest enerjisi ve standart oluşum entalpisi değerleri [86]

Bileşen	ΔG^o_{298}, kJ/mol	ΔH^o_{298}, kJ/mol
CO	-137,2	-110,5
H_2	0	0
CO_2	-394,2	-393,5
CH_3OCH_3	-113	-184,2
CH_3OH	-162	-200,7

298 K'de reaksiyon entalpisi ve Gibbs serbest enerjisi Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.3'e göre hesaplanmıştır.

$$\Delta G^{o}_{298} = \sum_{i} |\nu_i| . \Delta G^{o}_{298,i} = \sum_{ürünler} |\nu_i| . \Delta G^{o}_{298} - \sum_{reaktanlar} |\nu_i| . \Delta G^{o}_{298} \quad (4.1)$$

$$\Delta G^{o}_{298} = (-113 - 394,2) - (3x(-137,2) + 3x(0)) = -95,6 \text{ kJ/mol} = -95\ 600 \text{ kJ/kmol} \quad (4.2)$$

$$\Delta H^{o}_{298} = \sum_{i} |\nu_i| . \Delta H^{o}_{298,i} = \sum_{ürünler} |\nu_i| . \Delta H^{o}_{298} - \sum_{reaktanlar} |\nu_i| . \Delta H^{o}_{298} \quad (4.3)$$

$$\Delta H^{o}_{298} = (-184,2 - 393,5) - (3x(-110,5) + 3x(0)) = -246,2 \text{ kJ/mol} = -246\ 200 \text{ kJ/kmol} \quad (4.4)$$

Sabit basınçta bileşenlerin sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi katsayıları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Eşitlik 4.5'te sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi ifadesi verilmiştir.

Çizelge 4.3. Bileşenlerin ısı kapasitesi katsayıları [86]

Bileşen	a	bx10^2	cx10^5	dx10^9
CO	28,142	0,167	0,537	-2,221
H_2	29,088	-0,192	0,4	-0,87
CO_2	22,243	5,977	-3,499	7,464
CH_3OCH_3	17,02	17,91	-5,234	-1,918
CH_3OH	19,038	9,146	-1,218	-8,034

$$Cp_T = a + bxT + cxT^2 + dxT^3 \qquad \text{[J/(mol.K)], T=[K]} \quad (4.5)$$

Bileşenlerin ısı kapasitesi katsayıları stokiometrik katsayısıları ile çarpılarak ve "ürünler – girenler" tanımlaması göz önünde bulundurularak Eşitlik 4.6'da yer alan ΔCp değeri hesaplanmıştır.

$$\Delta \text{Cp} = \Delta a + \Delta bxT + \Delta cxT^2 + \Delta dxT^3 \qquad \text{[J/(mol.K)]} \quad (4.6)$$

$3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ toplam reaksiyon denklemi için;

$$\Delta Cp = -132,427 + 23,962x10^{-2}T - 11,544x10^{-5}T^2 + 14,819x10^{-9}T^3 \quad (4.7)$$

olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon entalpisinin hesaplanması için sıcaklığa bağlı olarak Eşitlik 4.8'deki ifade kullanılmıştır. Eşitlik 4.7'deki ifade Eşitlik 4.8'de yerine yazılarak reaksiyon entalpisi;

$$\Delta H^{o}_{reaksiyon} = \Delta H^{o}_{298} + \int_{T_R}^{T} \Delta Cp.dT \tag{4.8}$$

$$\Delta H^{o}_{reaksiyon} = 216387,3 - 132,427T + 11,981x10^{-2}T^{2} - 3,85x10^{-5}T^{3} + 3,7x10^{-9}T^{4} \tag{4.9}$$

olarak hesaplanmıştır. 298 K için denge sabiti olan K_{298} Eşitlik 4.10'dan hesaplanmıştır.

$$\Delta G^{o}_{298} = -RTlnK_{298} \tag{4.10}$$

$$lnK_{298} = 38,58 \tag{4.11}$$

Van't Hoff eşitliği kullanılarak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak denge sabiti Eşitlik 4.12'de verilen diferansiyel ifadeden hesaplanmıştır.

$$d(\ln K_T) = \frac{\Delta H^{\circ}_{reaksiyon}}{RT^{2}}\, dT \tag{4.12}$$

$$\ln \frac{K_T}{K_{298}} = \int_{T_R}^{T} \frac{\Delta H^{o}_{reaksiyon}}{RT^{2}}.dT \tag{4.13}$$

$$\ln K_T = K_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta H^{o}_{reaksiyon}}{RT^{2}}.dT \tag{4.14}$$

$$\ln K_T = 37,92 + 26022,02\ T^{-1} - 15,93 + 1,44\times10^{-2}T - 2,41\times10^{-6}T^{2} + 14,85\times10^{-11}T^{3} \tag{4.15}$$

Reaksiyon denge sabiti denge dönüşümünün fonksiyonu olarak Eşitlik 4.16'daki gibi ifade edilirse:

$$K_T = K_y K_\phi P^{\Delta n} \tag{4.16}$$

K_y: denge dönüşümleri cinsinden denge sabiti,

K_ϕ: fugasiteler cinsinden denge sabitidir.

Eşitlik 4.16'da yer alan K_y, K_ϕ ve Δn ifadesi aşağıdaki gibi tanımlandığında;

$$K_y = \frac{y_{CH_3OCH_3} \cdot y_{CO_2}}{y_{H_2}^3 \cdot y_{CO}^3} \tag{4.17}$$

$$K_\phi = \frac{\phi_{CH_3OCH_3} \cdot \phi_{CO_2}}{\phi_{H_2}^3 \cdot \phi_{CO}^3} \tag{4.18}$$

Δn = ürünlerin reaksiyon stokiometrisi-girenlerin reaksiyon stokiometrisi (4.19)

Δn = (1+1) – (3+3) = - 4 (4.20)

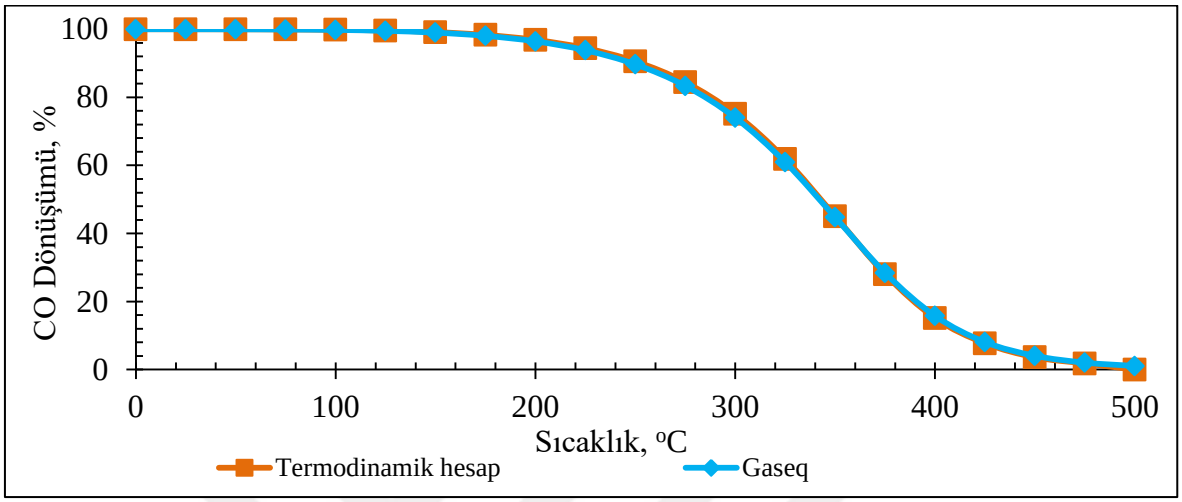
$$K_T = \frac{y_{CH_3OCH_3} \cdot y_{CO_2}}{y_{H_2}^3 \cdot y_{CO}^3} \cdot \frac{\phi_{CH_3OCH_3} \cdot \phi_{CO_2}}{\phi_{H_2}^3 \cdot \phi_{CO}^3} \cdot P^{-4} \tag{4.21}$$

Eş. 4.21'deki sıcaklığa bağlı denge sabiti ifadesi elde edilir. $3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ reaksiyonunda eş molar CO ve H_2 besleme kompozisyonu (H_2/CO = 1/1) için 100 mol/sa akış hızı esas alındığında Eşitlik 4.17'de tanımlanan K_y ifadesi için denge bileşimi hesaplamaları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. $3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ reaksiyonu için denge bileşimi hesaplamaları

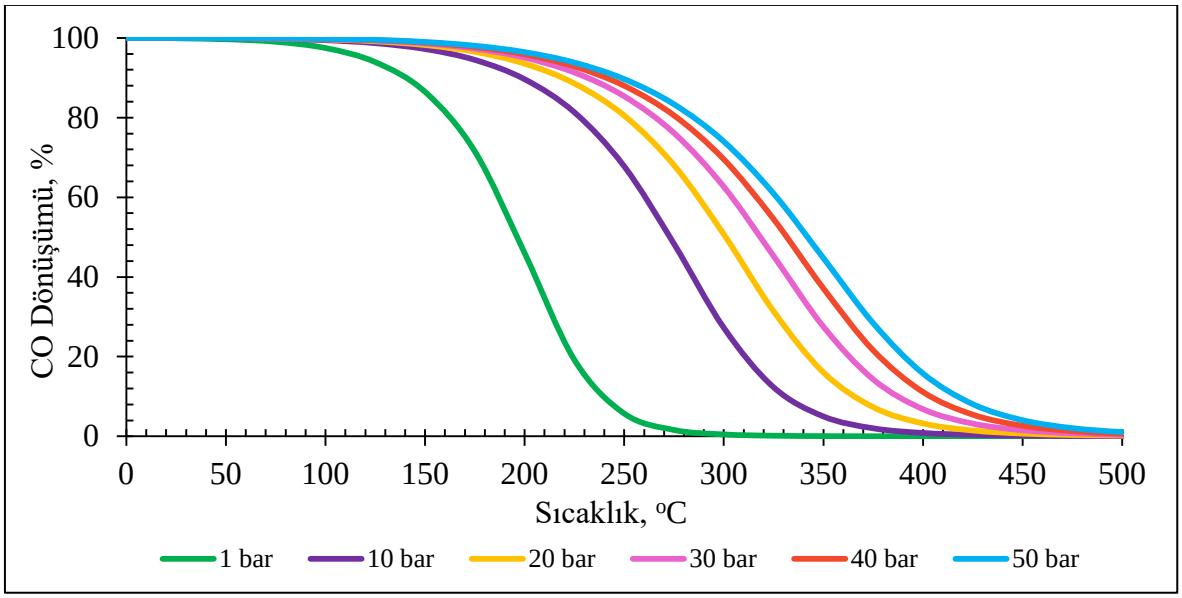
Bileşen	Giriş Akış Hızı, mol/saat	Denge Değeri, mol/saat	Molar Bileşim, y_i
CO	50	50-50Xco	(50-50Xco)/(100-(200/3)Xco)
H_2	50	50-50Xco	(50-50Xco)/(100-(200/3)Xco)
CO_2	-	(50/3)Xco	((50/3)Xco)/(100-(200/3)Xco)
CH_3OCH_3	-	(50/3)Xco	((50/3)Xco)/(100-(200/3)Xco)
Toplam	100	100-(200/3)Xco	

Gaseq programından ve kinetik hesaplamalardan elde edilen termodinamik denge dönüşüm eğrilerinin Şekil 4.1'de birbirleri ile uyumlu olduğu görülmekte olup yapılan termodinamik analizler ile Gaseq programının doğruluğu kanıtlanmıştır.



Şekil 4.1. $3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ toplam reaksiyon denklemi için kinetik hesaplamalardan ve Gaseq programından elde edilen termodinamik denge eğrilerinin karşılaştırılması (H_2/CO = 1/1, 50 bar)

Doğrudan DME üretiminde, H_2/CO = 1/1 eş molar sentez gazı besleme oranı kullanılarak faklı basınçlar (1-50 bar basınç aralığında) için oluşturulan termodinamik denge eğrileri Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Sentez gazından doğrudan DME üretiminde $3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ toplam reaksiyon denklemi için Gaseq programından elde edilen termodinamik denge eğrileri (H_2/CO = 1/1)

$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ reaksiyonu için kinetik hesaplamalar;

298 K'de reaksiyon entalpisi ve Gibbs serbest enerjisi Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.3'te tanımlanan ifadeden;

ΔG^o_{298} = -24 800 kJ/kmol (4.22)

ΔH^o_{298} = -90 200 kJ/kmol (4.23)

Bileşenlerin ısı kapasitesi katsayıları stokiometrik katsayısıları ile çarpılarak ve "ürünler – girenler" tanımlaması göz önünde bulundurularak Eşitlik 4.6'da yer alan ΔCp değeri hesaplanmıştır.

$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ reaksiyon denklemi için;

$$\Delta Cp = -67,28 + 9,363\times10^{-2}T - 2,555\times10^{-5}T^2 - 4,073\times10^{-9}T^3 \quad (4.24)$$

olarak bulunmuştur. Eşitlik 4.24'teki ifade Eşitlik 4.8'de yerine yazılarak reaksiyon entalpisi;

$$\Delta H^o_{reaksiyon} = -106325,5 - 67,28T + 4,68\times10^{-2}T^2 - 8,52\times10^{-6}T^3 - 1,02\times10^{-9}T^4 \quad (4.25)$$

olarak hesaplanmıştır. 298 K için denge sabiti olan K_{298} Eşitlik 4.10'dan hesaplanmıştır.

$$lnK_{298} = 10,01 \quad (4.26)$$

Van't Hoff eşitliği kullanılarak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak denge sabiti Eşitlik 4.12'de verilen diferansiyel ifade;

$$\ln K_T = 24,58 + 8910,52\ T^{-1} - 8,09 + 5,63\times10^{-3}T - 5,12\times10^{-7}T^2 + 4,08\ \times10^{-11}T^3 \quad (4.27)$$

şeklinde $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ reaksiyon denklemi için düzenlenmiştir.

Reaksiyon denge sabiti denge dönüşümünün fonksiyonu olarak Eş. 4.16'daki gibi ifade edildiğinde:

$$K_T = K_y K_\phi P^{\Delta n} \tag{4.16}$$

ve Eşitlik 4.16'da yer alan K_y, K_ϕ ve Δn ifadesi aşağıdaki gibi metanol sentez reaksiyonuna göre düzenlendiğinde;

$$K_y = \frac{y_{CH_3OH}}{y_{H_2}^2 . y_{CO}} \tag{4.28}$$

$$K_\phi = \frac{\phi_{CH_3OH}}{\phi_{H_2}^2 . \phi_{CO}} \tag{4.29}$$

$$\Delta n = (1) - (2+1) = -2 \tag{4.30}$$

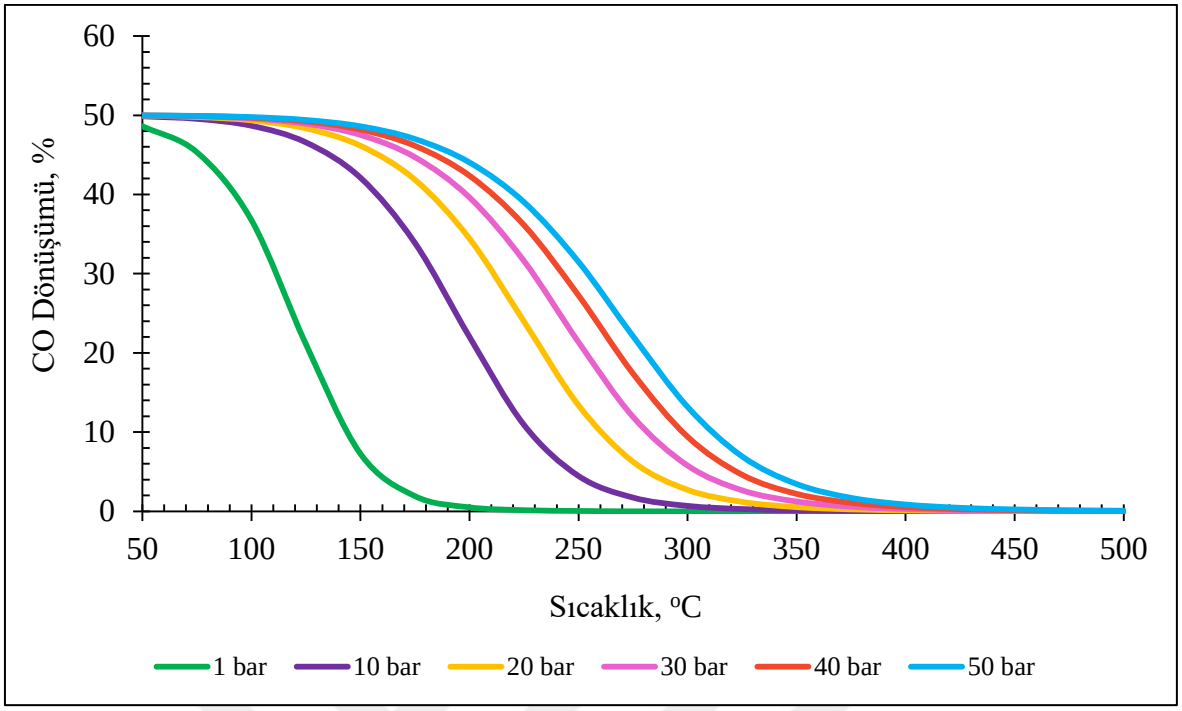
$$K_T = \frac{y_{CH_3OH}}{y_{H_2}^2 . y_{CO}} . \frac{\phi_{CH_3OH}}{\phi_{H_2}^2 . \phi_{CO}} . P^{-2} \tag{4.31}$$

olarak bulunmuştur. CO + $2H_2$ ↔ CH_3OH reaksiyonunda eş molar CO ve H_2 besleme kompozisyonu (H_2/CO = 1/1) için 100 mol/sa akış hızı esas alındığında Eşitlik 4.28'de tanımlanan K_y ifadesi için denge bileşimi hesaplamaları Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. CO + $2H_2$ ↔ CH_3OH reaksiyonu için denge bileşimi hesaplamaları

Bileşen	Giriş Akış Hızı, mol/sa	Denge Değeri, mol/sa	Molar Kompozisyon
CO	50	50-50Xco	(50-50Xco)/(100-100Xco)
H_2	50	50-100Xco	(50-100Xco)/(100-100Xco)
CH_3OCH_3	-	50Xco	(50Xco)/(100-100Xco)
Toplam	100	100-100Xco	

Metanol sentezinde H_2/CO = 1/1 eş molar sentez gazı besleme oranı kullanılarak faklı basınçlar (1-50 bar) için oluşturulan termodinamik denge eğrileri Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Sentez gazından metanol üretiminde CO + $2H_2$ ↔ CH_3OH reaksiyonu için kinetik hesaplamalardan elde edilen termodinamik denge eğrileri (H_2/CO = 1/1)

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilen termodinamik denge eğrileri incelendiğinde doğrudan DME sentez ve metanol sentez reaksiyonlarının ekzotermik reaksiyonlar olduğu ve sıcaklık azaldıkça CO dönüşümünün arttığı görülmektedir. Le Chatelier prensibine göre basınç artışı ile birlikte reaktanlar tarafında mol sayısı artacağı için reaksiyon ürünler yönüne doğru kayarak CO dönüşümü artmaktadır. Ayrıca doğrudan DME sentez ve metanol sentez reaksiyonlarında aynı sıcaklıkta elde edilen CO denge dönüşüm değerleri karşılaştırıldığında doğrudan DME sentezinde daha yüksek CO dönüşümlerine ulaşılarak metanol sentez reaksiyonundaki termodinamik sınırlamaların aşıldığı görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

Tez çalışması kapsamında hazırlanan katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacı ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarının sonuçları mezogözenekli metanol dehidrasyon katalizörleri ve ticari metanol sentez katalizörü için alt başlıklar halinde incelenmiştir. Ayrıca, aktivite testlerinde denenen katalizör çiftlerinin reaksiyon sonrasında kok analizlerinin gerçekleştirilmesi amacıyla da karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

5.1.1. SBA-15 destek malzemesinin karakterizasyon sonuçları

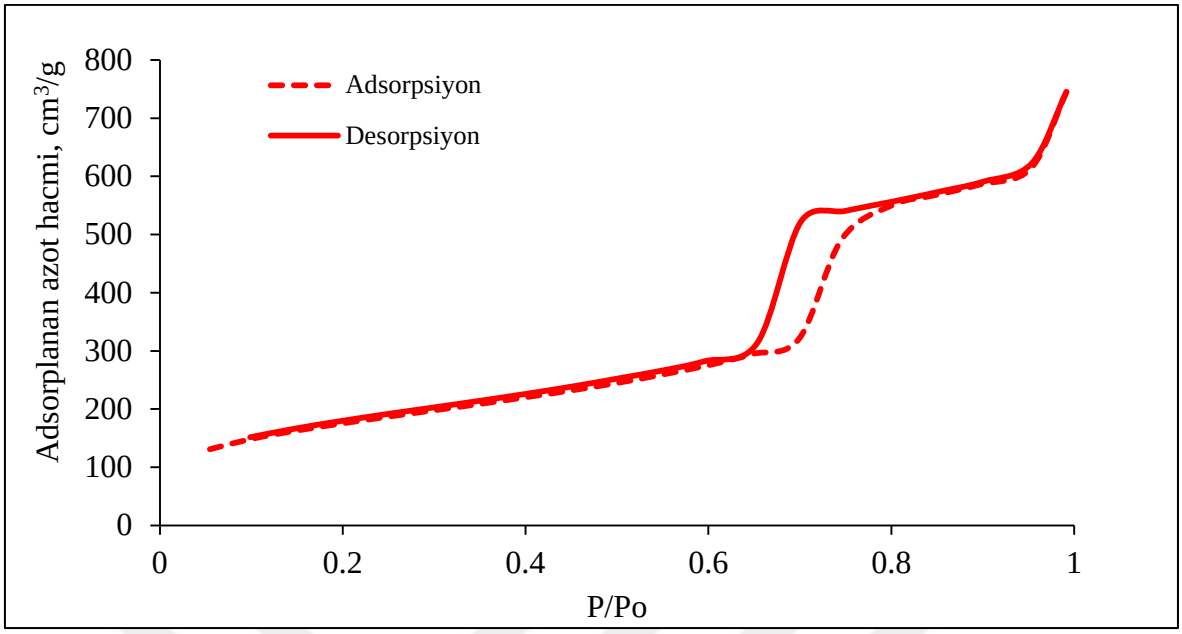
Hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan mezogözenekli SBA-15 destek malzemesinin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM ve piridin adsorplanmış numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen SBA-15 malzemesinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ile belirlenen yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi gibi fiziksel özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. SBA-15 destek malzemesinin çoklu nokta yüzey alanı 670 m^2/g olarak belirlenmiştir. SBA-15 malzemesinin BJH ("Barrett-Joynes-Halenda") yöntemi ile belirlenen ortalama gözenek çapı ise 7,72 nm olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.1. Sentezlenen SBA-15 malzemesinin yapısal ve fiziksel özellikleri

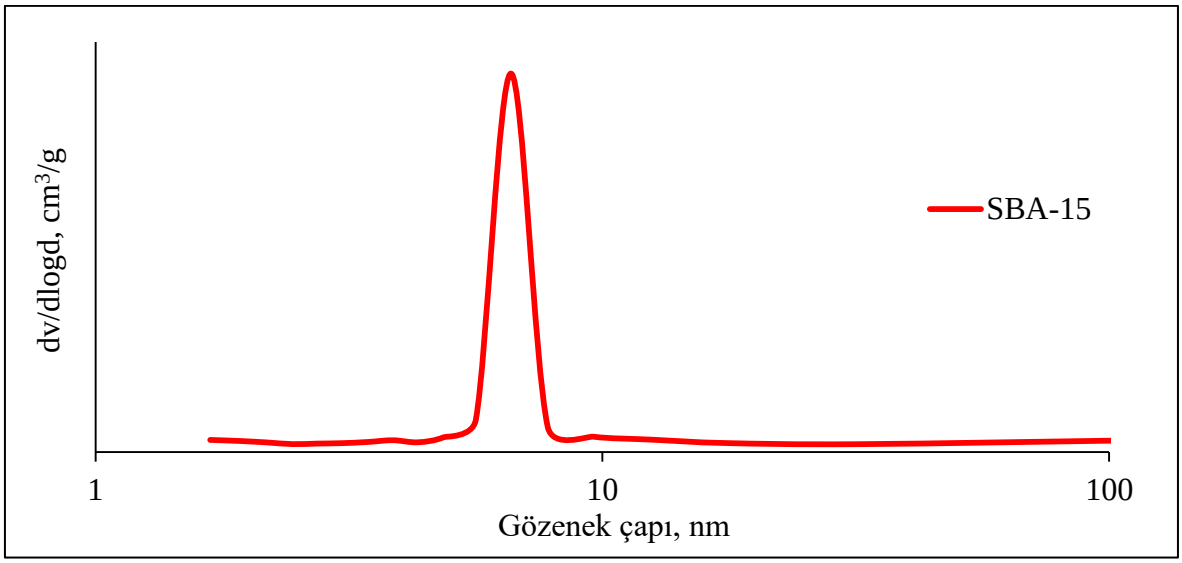
Numune Adı	BET çoklu nokta yüzey alanı, m^2/g	BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapı, nm	Ortalama gözenek hacmi, cm^3/g
SBA-15	670	7,72	1,14

SBA-15 destek malzemesinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Şekil 5.1'de verilmiştir. Sentezlenen SBA-15 destek malzemesi için elde edilen N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izoterm ile uyumlu ve malzemenin mezogözenekli yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.1. SBA-15 malzemesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

SBA-15 destek malzemesinin BJH yöntemi ile belirlenen gözenek çap dağılımı Şekil 5.2'de verilmiştir. Gözenek çap dağılımı grafiği ise sentezlenen SBA-15 malzemesinin mezogözenekli bir yapıda olduğunu desteklemekte ve tek tip gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir.

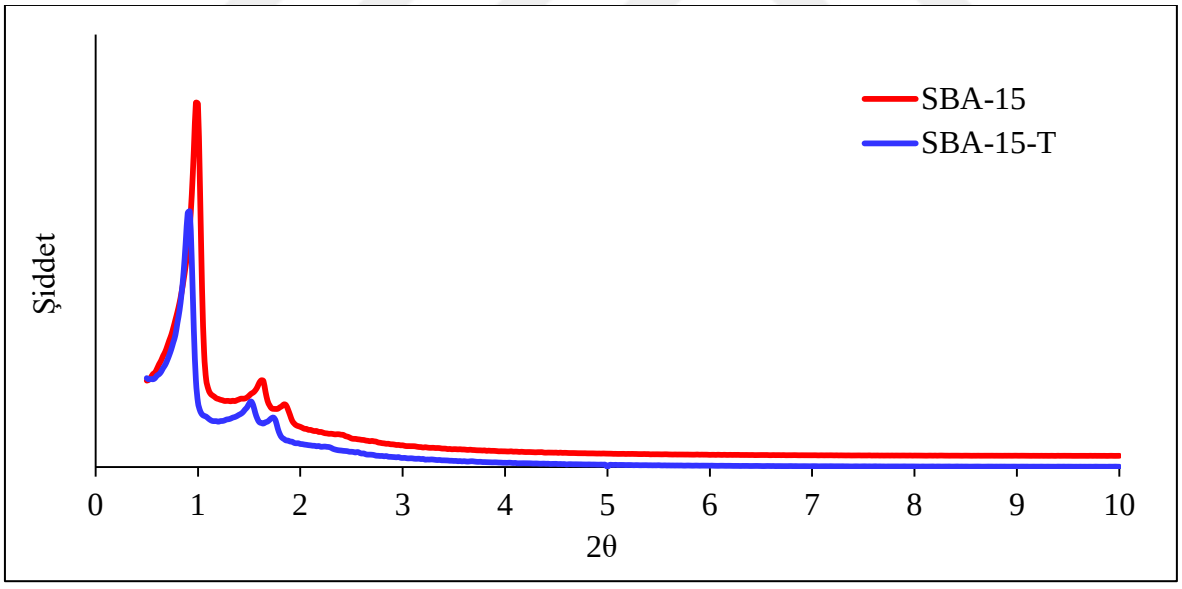


Şekil 5.2. SBA-15 malzemesinin gözenek çap dağılımı

Literatürde yer alan silika içerikli SBA-15 destek malzemesinin tek tip gözenek boyut dağılımı (4-14 nm arasında) ile mezogözenekli bir yapıda ve yüksek yüzey alanına (600-1000 m^2/g arasında) sahip olduğu bilinmektedir [70, 75]. Çalışma kapsamında hidrotermal

yöntem ile sentezi gerçekleştirilen SBA-15 destek malzemesinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analiz sonuçları literatür ile uyumlu bulunmuştur.

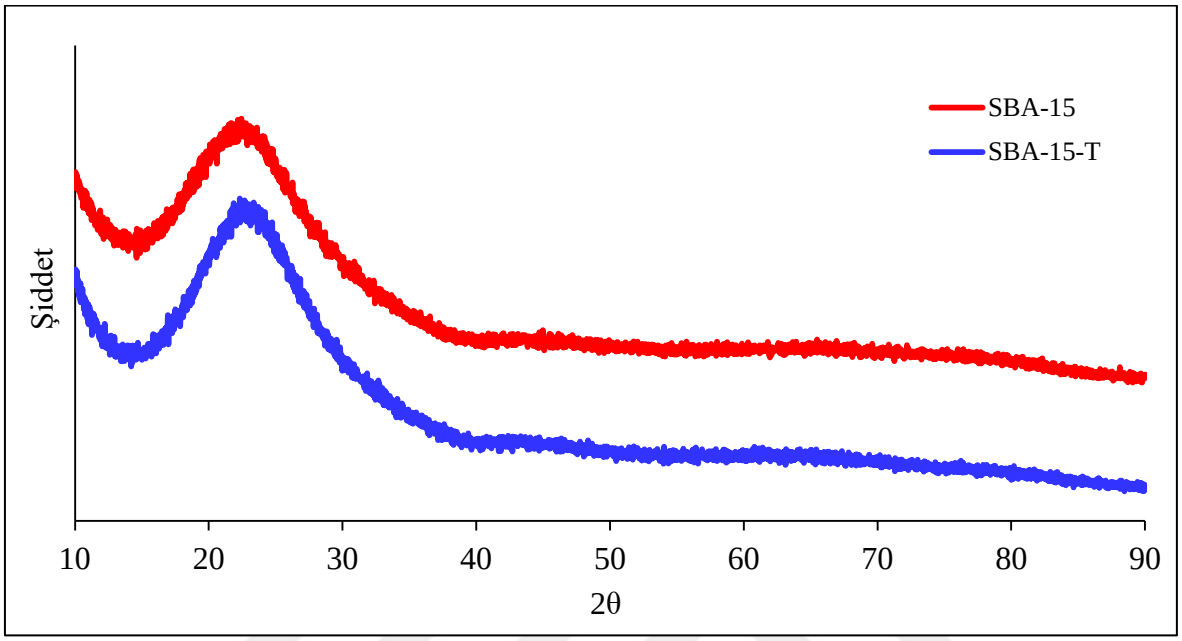
Hidrotermal sentez yöntemiyle hazırlanan ve 750°C'de kalsine edilen SBA-15 destek malzemesinin kristal yapısını belirlemek amacı ile yapılan XRD analizinin sonucunda elde edilen X-ışını kırınım desenleri Şekil 5.3'te ve Şekil 5.4'te verilmiştir. Literatürde SBA-15 malzemesine ait 2θ: 1°-10° dar açı aralığındaki XRD deseninde üç karakteristik pik belirlenmiştir [70, 76, 87]. Gerçekleştirilen dar açı aralığındaki XRD analizi sonucunda sentezlenen SBA-15 destek malzemesinin mezogözenekli 2D hekzagonal yapısının oluştuğunu gösteren üç karakteristik kırınım piki (2θ: 0,98°, 1,62° ve 1,84°) gözlenmiştir (Şekil 5.3). Aynı özelliklere sahip silika içerikli SBA-15 malzemenin elde edilebilirliğini ve hidrotermal sentez yönteminin tekrarlanabilirliğini göstermek için tekrar sentezi gerçekleştirilmiştir. Tekrar sentezlenen SBA-15 malzemesi SBA-15-T şeklinde adlandırılmıştır. SBA-15-T malzemesi için karakteristik dar açı kırınım pikleri 2θ: 0,92°, 1,52° ve 1,74° değerlerinde gözlenmiştir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. SBA-15 malzemesinin dar açı XRD deseni

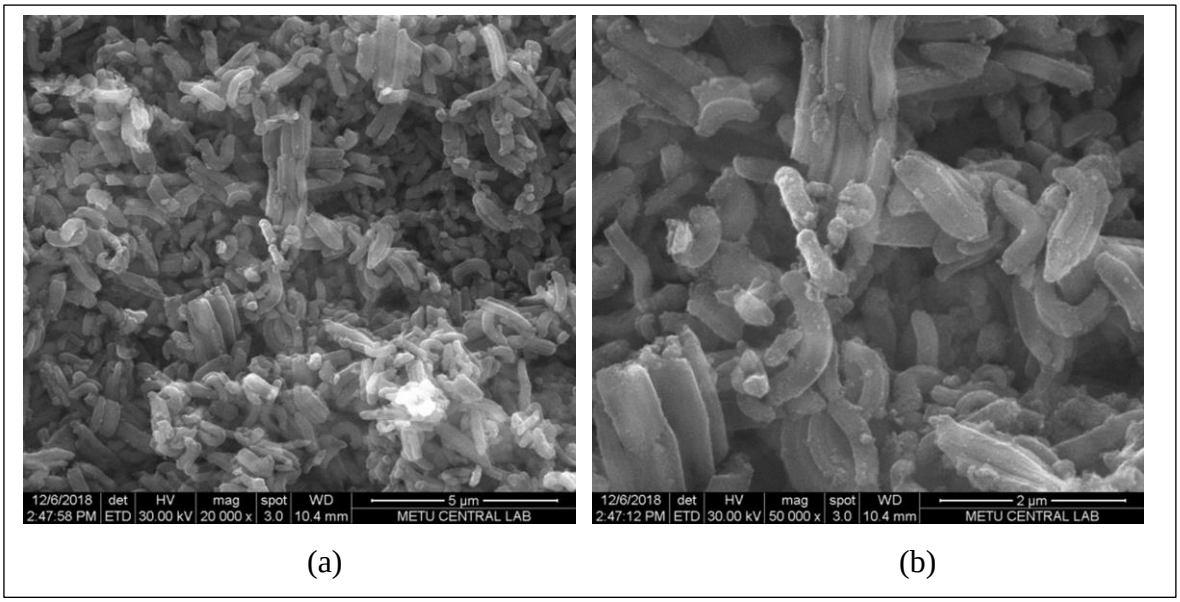
SBA-15 malzemesinin geniş açı aralığındaki XRD analizi sonucunda gözenek duvarlarının amorf yapısından dolayı yüksek açılarda kırınım modeli gözlenmemektedir [70]. Hazırlanan SBA-15 malzemelerinin 2θ: 10°-90° aralığındaki geniş açı XRD deseni Şekil 5.4'te verilmiştir. XRD analiz sonucuna göre 2θ: 15°-40° aralığında görülen geniş yayvan pikler SBA-15 malzemesinin amorf yapıda olduğunu göstermektedir [70, 88].

XRD analizi sonucunda elde edilen kırım desenlerine göre SBA-15 malzemelerine ait karakteristik dar açı kırınım pikleri ve geniş açıda görülen amorf yapı piki aynı özelliklere sahip malzemelerin başarılı bir şekilde sentezlenebildiğini desteklemektedir.



Şekil 5.4. SBA-15 malzemesinin geniş açı XRD deseni

Hidrotermal yöntem ile sentezi gerçekleştirilen SBA-15 malzemesinin yüzey morfolojisinin belirlenmesi için çekilen SEM görüntüleri Resim 5.1'de verilmiştir.



(a) (b)

Resim 5.1. a) 20 000 b) 50 000 büyütmede SBA-15 destek malzemesinin SEM görüntüleri

Sentezlenen SBA-15 malzemesinin uzayan ince çubuksu bir morfolojik yapıya sahip olduğu görülmektedir. SBA-15 malzemesinin sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilerek elde edilen SEM analiz sonuçları literatür ile uyumlu olmuştur [70, 87, 88].

5.1.2. STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin karakterizasyon sonuçları

Metanol dehidrasyon reaksiyonunda aktivite gösteren asidik karakterli katalizörlerin elde edilmesi amacıyla SBA-15 destek malzemesinin yapısına emdirme yöntemi ile kütlece farklı oranlarda (%5, 10 ve 25) STA ilave edilmiştir. Böylece katalizörlerin Bronsted asit bölgelerinin güçlendirilmesi amaçlanarak aktiviteye olan etkisi değerlendirilmiştir. STA içerikli dehidrasyon katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacı ile N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM-EDS ve piridin adsorplanmış katalizörlerin FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon sonuçları, metanol dehidrasyon katalizörüne STA ilavesinin etkisini incelemek amacıyla SBA-15 destek malzemesinin özellikleri ile birlikte verilmiştir.

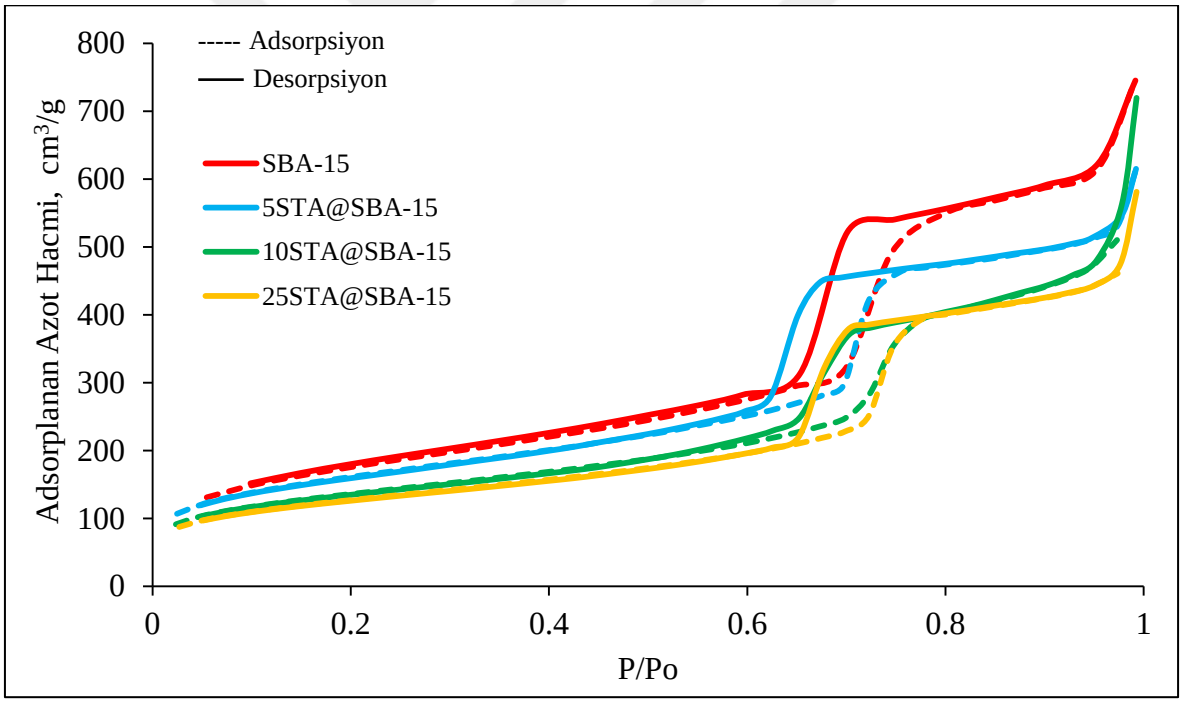
Emdirme yöntemi ile sentezlenen STA@SBA-15 katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ile belirlenen yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi gibi fiziksel özellikleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Saf SBA-15 destek malzemesinin yapısına ilave edilen kütlece STA oranının artması ile katalizörün yüzey alanında düşüş görülmüştür. Katalizörün yapısına STA ilavesi SBA-15'in yüzey alanını 670 m^2/g'dan 493 m^2/g'a düşürmüştür. Katalizörün yüzey alanındaki bu azalmanın SBA-15 malzemesinin yapısına STA ilavesi ile birlikte yapıdaki bazı gözeneklerin kapanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sentezlenen malzemelerin BJH yöntemi ile belirlenen ortalama gözenek çapları 7,72 ve 8,07 nm arasında değişiklik göstermektedir.

Çizelge 5.2. Sentezlenen STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin yapısal ve fiziksel özellikleri

Numune Adı	BET çoklu nokta yüzey alanı, m^2/g	BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapı, nm	Ortalama gözenek hacmi, cm^3/g
SBA-15	670	7,72	1,14
5STA@SBA-15	667	7,35	0,96
10STA@SBA-15	544	8,07	1,11
25STA@SBA-15	493	8,05	0,89

Çizelge 5.2'de verilen malzemelerin ortalama gözenek hacmindeki değişikliklerin yapıya ilave edilen STA'nın katalizör yüzeyinde bir araya gelerek kendi içinde gözenekli bir yapı oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 10STA@SBA-15 katalizörünün ortalama gözenek hacmindeki artış, SBA-15 destek malzemesinin yapısına STA ilavesi ile katalizör yüzeyinde yeni mezogözenekli yapıların oluşumu şeklinde yorumlanmıştır. Bu durum, mezogözenekli SBA-15 desteğine emdirilen STA'nın destek malzemesinin yüzeyinde kümeleşme eğiliminde olduğunu işaret etmektedir.

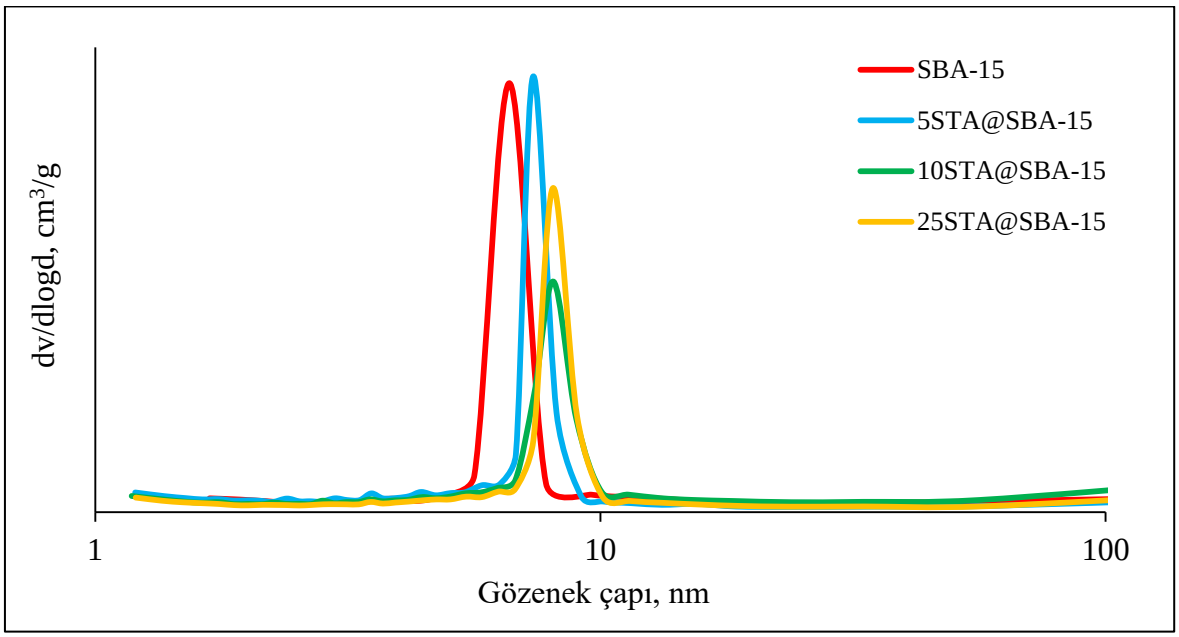
STA@SBA-15 malzemelerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Şekil 5.5'te verilmiştir. Sentezlenen STA@SBA-15 malzemelerinin farklı bağıl basınçlarda belirlenen N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izoterm ile uyumlu ve malzemelerin mezogözenekli yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.5. Saf SBA-15 ve STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin azot adsorpsiyon-desorpsion izotermi

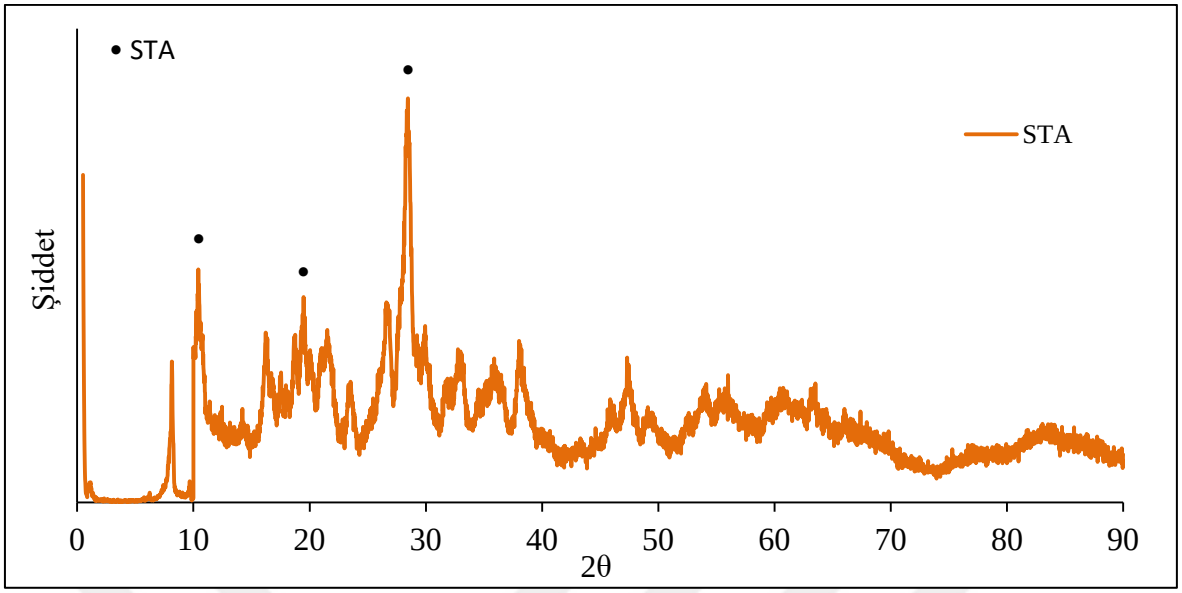
Metanol dehidrasyon katalizörlerinin tamamında adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri arasında histerisis gözlenmiştir. Tüm katalizörlerde mezogözenekli malzemelerin bir özelliği olan ve düzenli gözenek çap dağılımını ifade eden H1 histerisi oluşmuştur.

Metanol dehidrasyon katalizörlerinin BJH yöntemi ile belirlenen gözenek çap dağılımları Şekil 5.6'da verilmiştir. Gözenek çap dağılımı grafiği sentezlenen STA@SBA-15 malzemelerinin mezogözenekli yapıda ve tek tip gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Malzemelerin gözenek çap dağılım eğrilerinin yapıya STA ilavesiyle birlikte hafifçe sağa doğru kaydığı görülmektedir. Bu durum, heteropoli asit olan STA'nın destek malzemesinin yapısına ilavesinde farklı yapıların bir araya gelerek yeni gözenek yapılarının oluşumu ile açıklanmıştır.



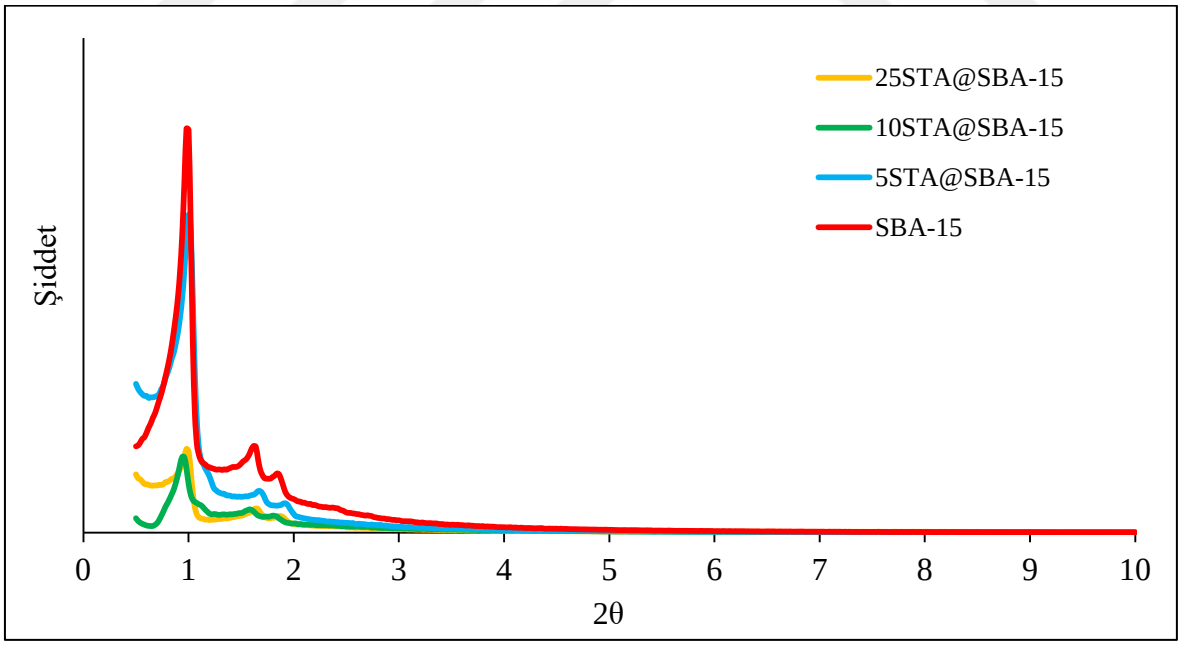
Şekil 5.6. STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin gözenek çap dağılımı

Literatürde STA'ya ait karakteristik XRD pikleri 2θ: 10,39°; 25,5°; 29,51°; 34,74°; 37,86° değerlerinde elde edilmiştir. Bunların yanı sıra, 2θ: 14,68°; 17,98°; 20,78°; 23,25°; 31,34°; 33,08°; 40,80°; 44,88°; 46,17°; 48,69° değerlerinde bazı düşük yoğunluklu tepe noktaları da bulunmaktadır. 2θ: 25,5° ve 34,74° değerlerinde gözlenen iki XRD piki, saf STA'nın karakteristik piklerini vermektedir [58, 89]. Tez kapsamında saf STA için gerçekleştirilen XRD analizinde (Şekil 5.7) karakteristik kırınım pikleri 2θ: 10,42°; 19,48°; 26,6°; 28,46°; 35,88° ve 38,02° değerlerinde gözlenmiştir. Ayrıca daha düşük yoğunluklu 2θ: 8,14°; 16,22°; 21,52°; 32,76° ve 47,32° değerlerinde de tepe noktaları saptanmıştır.

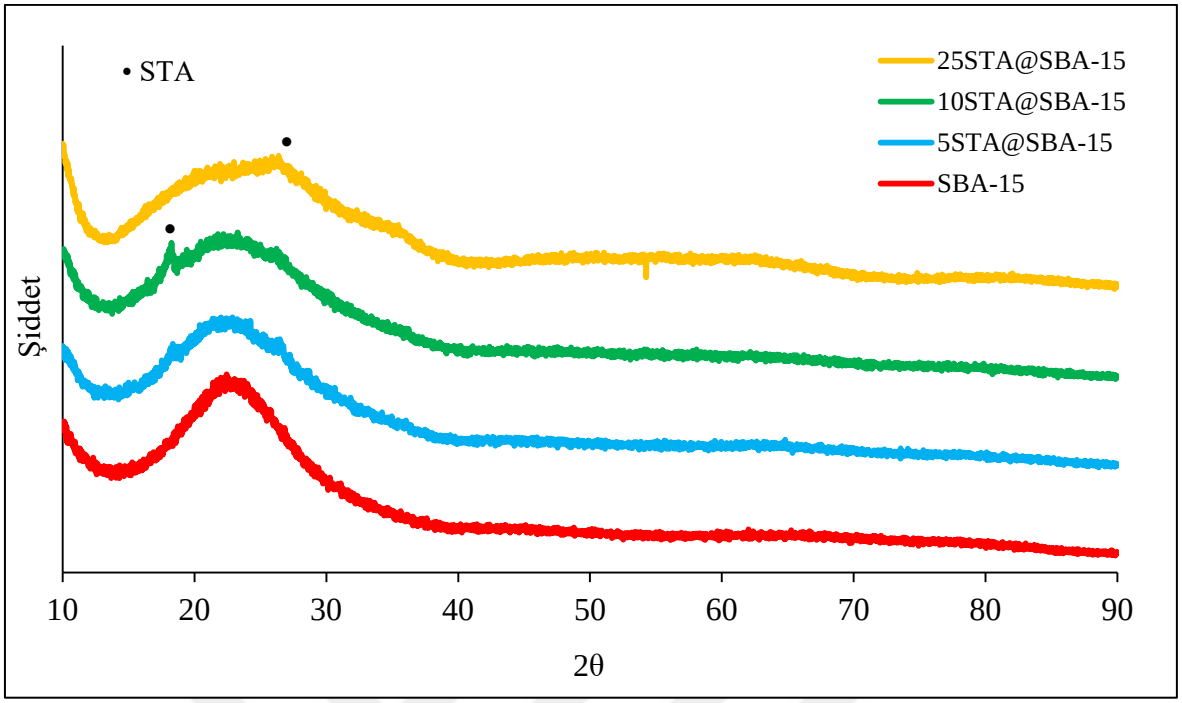


Şekil 5.7. STA malzemesinin geniş açı XRD deseni

STA içerikli SBA-15 destekli metanol dehidrasyon katalizörlerinin kristal yapısını belirlemek amacı ile yapılan XRD analizinin sonucunda elde edilen dar ve geniş açı X-ışını kırınım desenleri Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.8. SBA-15 ve STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin dar açı XRD deseni

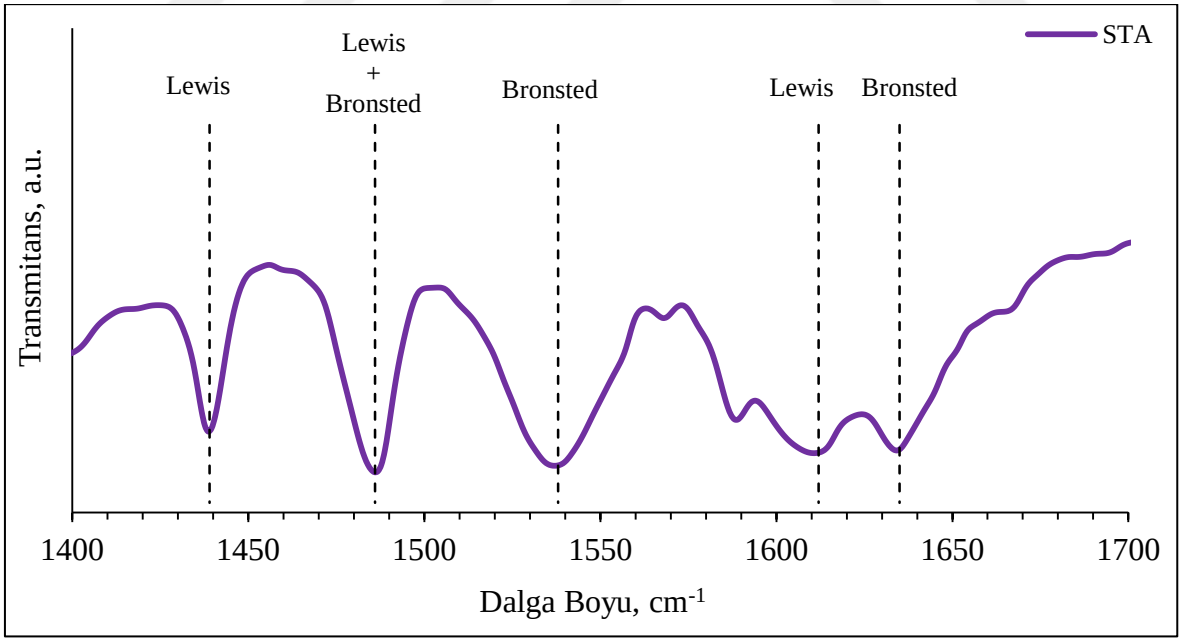


Şekil 5.9. SBA-15 ve STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin geniş açı XRD deseni

Dar açılı XRD analiz sonuçlarında emdirme yöntemi ile hazırlanan STA@SBA-15 katalizörlerine ait mezogözenekli hekzagonal yapının korunduğunu gösteren üç karakteristik pik gözlenmiştir (Şekil 5.8). Sentezlenen katalizörlerin 2θ: 1°-10° aralığındaki dar açı karakteristik pikleri 5STA@SBA-15 için 2θ: 1°, $1{,}68^o$ ve $1{,}92^o$; 10STA@SBA-15 için 2θ: $0{,}94^o$, $1{,}58^o$ ve $1{,}8^o$ ve 25STA@SBA-15 için 2θ: $0{,}98^o$, $1{,}64^o$ ve $1{,}88^o$ değerlerinde gözlenmiştir. Geniş açılı XRD analizinin sonucunda ise 2θ: 15° - 40° aralığında SBA-15'in amorf yapısına ait geniş yayvan pikler yapıya STA ilavesi sonrasında da gözlenmiş olup, bu durum emdirme sonrası malzemenin amorf yapısının korunduğunun bir göstergesidir (Şekil 5.9). STA içerikli katalizörlerde STA'ya ait karakteristik XRD piklerinin şiddetli olarak görülememesinin iki nedeni bulunmaktadır. Şekil 5.9'da verilen geniş açı XRD deseninde STA'nın karakteristik pikleri SBA-15'in 2θ: 15° - 40° aralığında görülen yayvan amorf pik ile çakışmasından dolayı tam olarak gözlenememektedir. Ayrıca, XRD deseninde STA'ya ait karakteristik piklerin görülmemesinin diğer bir nedeni ise STA'nın destek malzemesinin yapısında iyi bir dağılım göstermesinden kaynaklanmaktadır [90]. 10STA@SBA-15 katalizörüne kıyasla daha iyi bir STA dağılımına sahip olan 5STA@SBA-15 ve 25STA@SBA-15 katalizörlerinin geniş açı XRD analizinde STA'ya ait karakteristik pikler çok düşük şiddette gözlenmiştir ve ayrıca amorf yapı piki ile çakışmıştır. 10STA@SBA-15 katalizörünün XRD deseninde ise STA'nın destek malzemesi üzerindeki kümeleşme eğiliminden dolayı karakteristik pikinin (2θ: $18{,}24^o$)

şiddeti de artmıştır. Aynı zamanda bu durum Çizelge 5.2'de verilen 10STA@SBA-15 katalizörünün ortalama gözenek hacminde ve gözenek boyutunda izlenen artışı da açıklamaktadır. Dehidrasyon katalizörleri için elde edilen XRD sonuçları çalışma kapsamında gerçekleştirilen N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri ve SEM-Backscattering görüntüleri ile desteklenmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre STA@SBA-15 katalizörlerinin sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

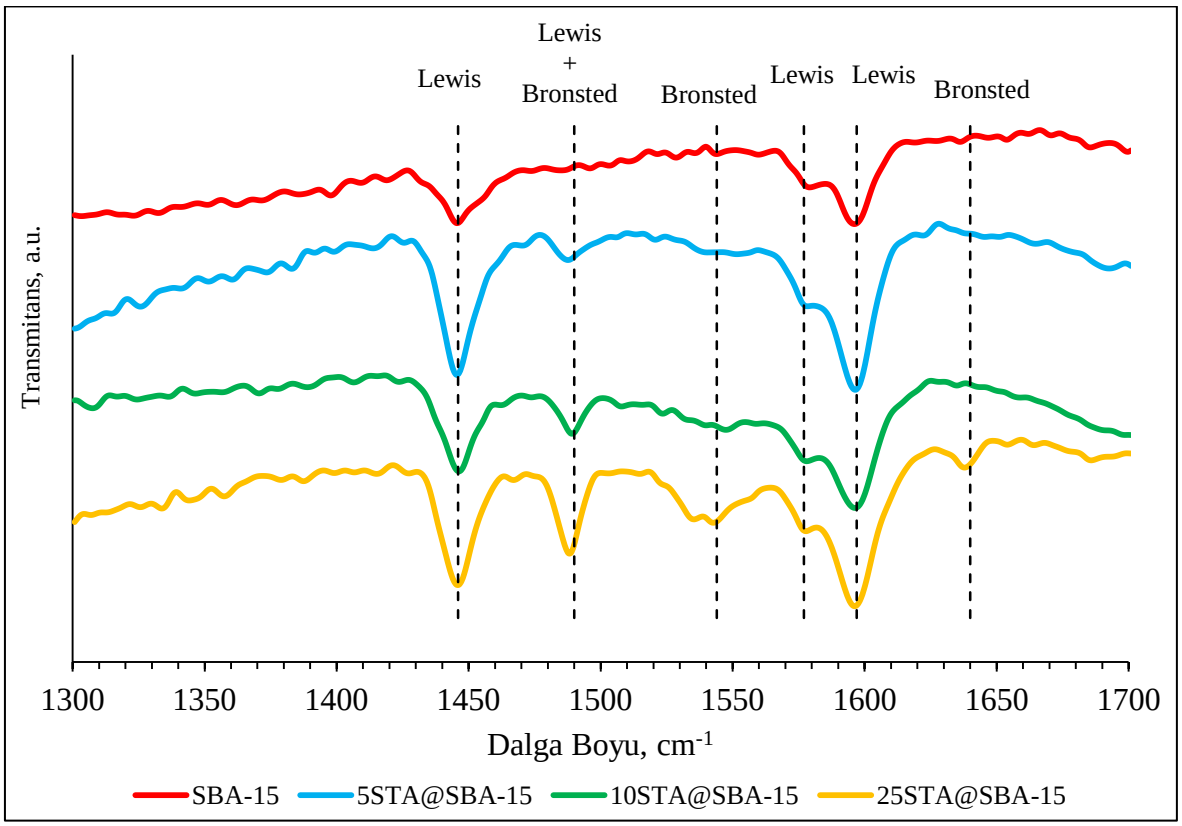
Keggin tipi bir heteropoli asit olan STA'nın ve sentezlenen malzemelerin yüzey asitliklerinin belirlenebilmesi amacı ile piridin adsorplanmış FTIR çalışması yapılmıştır. Piridin adsorplanmış FTIR çalışmaları için literatüre bakıldığında Bronsted asiditesinin 1540 ve 1640 cm^{-1} dalga boylarında, Lewis asiditesinin ise 1440-1450, 1598 ve 1600-1630 cm^{-1} dalga boylarında pik verdiği görülmektedir [58, 85, 91, 92]. Ayrıca 1490 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen absorbans pikinin hem Lewis hem de Bronsted asit bölgelerine bağlı olduğu bildirilmektedir [92]. Literatürde heteropoliasitlerin çok yüksek Bronsted asiditesine sahip olduğu da bilinmektedir [51]. Saf STA malzemesi için gerçekleştirilen piridin adsorplanmış FTIR analizinin sonucu Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10. Piridin adsorplanmış STA malzemesinin FTIR analiz sonucu

STA malzemesine ait FTIR spektrumunda 1538 ve 1635 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen absorbans pikleri Bronsted, 1439 ve 1612 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen absorbans pikleri ise Lewis asit bölgelerinin yapıda var olduğunu göstermektedir. Ayrıca STA'nın FTIR

spektrumunda hem Lewis hem de Bronsted asit bölgelerine bağlı olarak oluşan 1486 cm^{-1} dalga boyunda absorbans piki de görülmüştür. Çalışma kapsamında, doğrudan DME sentezinde kullanılan asit karakterli metanol dehidrasyon katalizörlerinin Bronsted asit bölgelerinin güçlendirilerek geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, metanol dehidrasyon reaksiyonunu katalizlemesi için sentezlenen malzemelerin piridin adsorplanmış FTIR analizi sonucunda elde edilen 1300-1700 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki spektrumları Şekil 5.11'de verilmiştir.

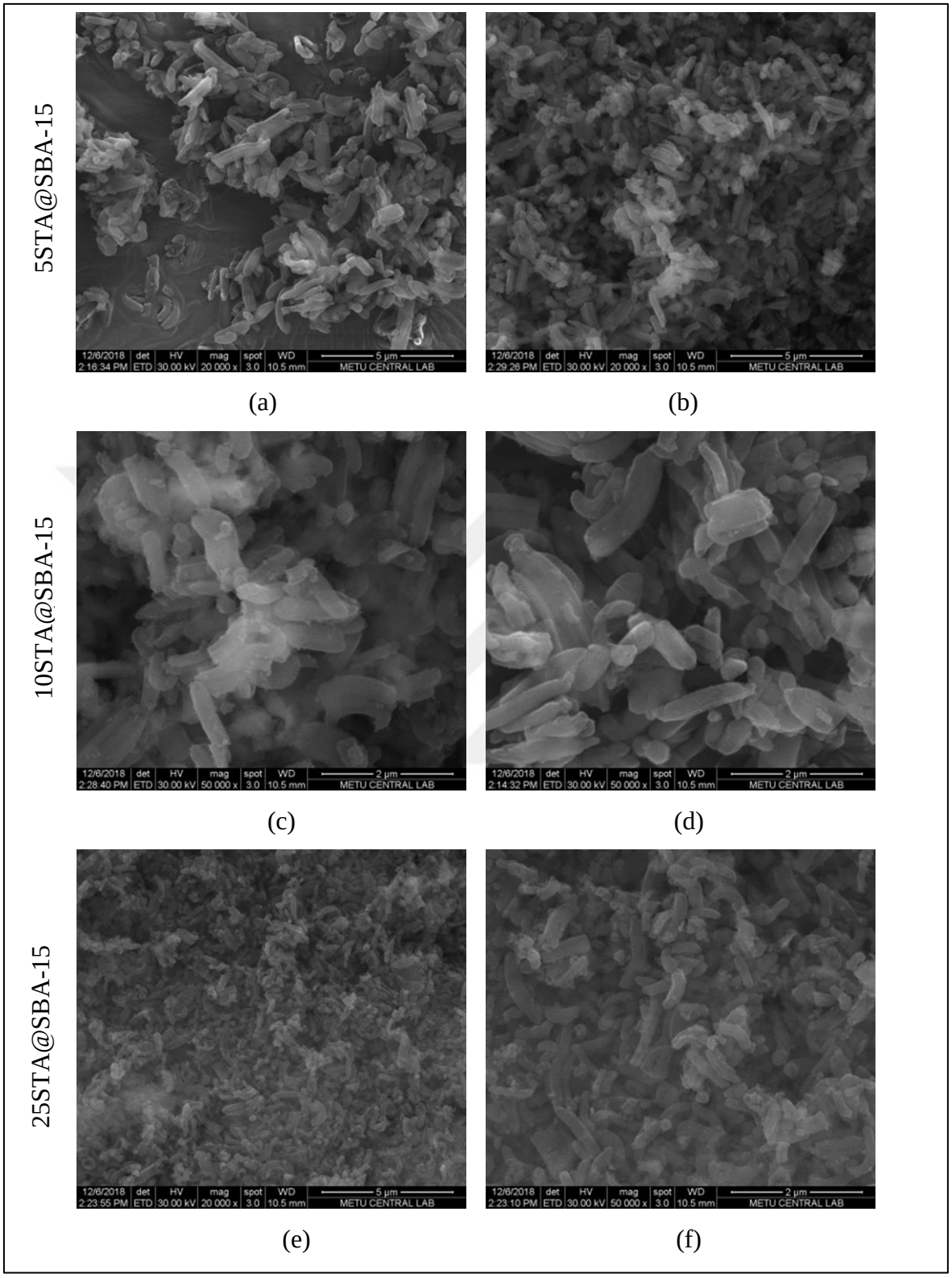


Şekil 5.11. Piridin adsorplanmış SBA-15 ve STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin FTIR analiz sonuçları

Sentezlenen SBA-15 malzemesinin FTIR analizinde Lewis asit bölgelerinin 1446 ve 1597 cm^{-1} dalga boylarında pik verdiği belirlenmiştir. SBA-15 malzemesinin literatürde yer alan FTIR spektrumunda 1445 ve 1598 cm^{-1} dalga boylarında Lewis asit bölgesine karşılık gelen adsorbans pikleri görülmüştür [75]. Ayrıca SBA-15 malzemesinde Bronsted asit bölgesini temsil eden 1640 cm^{-1} dalga boyunda adsorbans pikinin gözlenmediği ancak 1541 cm^{-1}'de ise zayıf bir pikin gözlendiği bildirilmiştir. Bu durum SBA-15 malzemesinin Bronsted asiditesinin çok zayıf olduğunu göstermiştir [75]. STA@SBA-15 malzemeleri için gerçekleştirilen piridin adsorplanmış FTIR analizlerinde 1544 ve 1640 cm^{-1} dalga

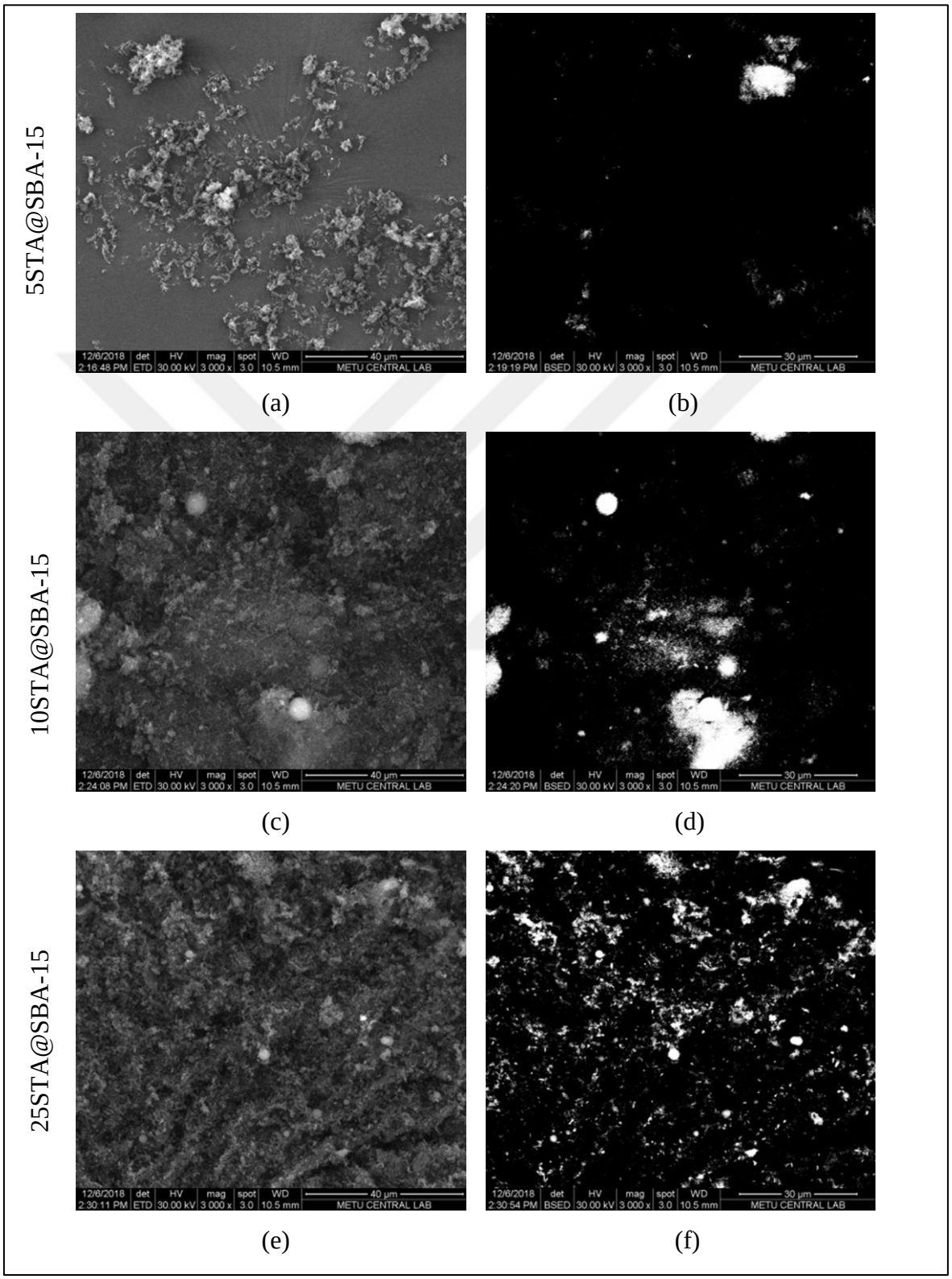
boyunda gözlenen absorbans pikleri Bronsted asit bölgelerine karşılık gelmektedir. Metanol dehidrasyon katalizörleri için elde edilen FTIR spektrumlarında, katalizör yapısındaki kütlece STA miktarı arttıkça katalizörün Bronsted yüzey asiditesinin de arttığı görülmektedir (Şekil 5.11). 25STA@SBA-15 malzemesinin diğer malzemelere kıyasla aynı dalga boyunda Bronsted asit bölgelerini temsil eden absorbans piklerinin şiddetinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. STA@SBA-15 malzemelerinde Bronsted asit bölgelerinin yanı sıra, FTIR spektrumunda 1446 ve 1597 cm^{-1}'deki absorbans pikleri ile Lewis asit bölgelerinin varlığı da belirlenmiştir. Ayrıca hazırlanan katalizörlerde 1490 cm^{-1}'de, hem Lewis hem de Bronsted asit bölgelerinde piridinyum iyonlarının adsorpsiyonuna karşılık gelen pik elde edilmiştir. 1640 ve 1544 cm^{-1}'deki dalga boylarında STA ilavesi ile birlikte absorbans piklerinin şiddetinin artması hem Lewis ve hem de Bronsted asit bölgelerini temsil eden 1490 cm^{-1}'deki dalga boyundaki absorbans pikinin şiddetine olan katkıyı da arttırmıştır. SBA-15 katalizörünün yapısına emdirme yöntemi ile STA ilavesinde Bronsted asit bölgelerinin yanı sıra Lewis asit bölgelerinin adsorbans piklerinin şiddetinde artış gözlenmiştir. Ayrıca, katalizörler arasında aynı dalga boyunda 1446 ve 1597 cm^{-1}'de gözlenen absorbans piklerine bakıldığında Lewis asit bölgesini temsil eden en yüksek absorbans piklerinin 5STA@SBA-15 katalizöründe oluştuğu görülmektedir.

Metanol dehidrasyon katalizölerinin yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacı ile SEM görüntüleri incelenmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan kütlece farklı oranlarda STA içeren metanol dehidrasyon katalizörlerinin 20 000 ve 50 000 büyütmedeki SEM görüntüleri Resim 5.2'de verilmiştir.



Resim 5.2. 5STA@SBA-15 malzemesinin a) 20 000 b) 50 000, 10STA@SBA-15 malzemesinin c) 20 000 d) 50 000, 25STA@SBA-15 malzemesinin e) 20 000 f) 50 000 büyütmede SEM görüntüleri

STA içerikli SBA-15 emdirme katalizörlerinin 3 000 büyütmedeki SEM ve backscattering görüntüleri Resim 5.3'te verilmiştir.



Resim 5.3. 3 000 büyütmede 5STA@SBA-15 malzemesinin a) SEM b) backscattering, 10STA@SBA-15 malzemesinin c) SEM d) backscattering, 25STA@SBA-15 malzemesinin e) SEM f) backscattering görüntüleri

STA içerikli katalizörlerin SEM görüntüleri (Resim 5.1) SBA-15 destek malzemesinin görüntüleri (Resim 5.2) ile karşılaştırılarak incelendiğinde destek malzemesinin yapısına STA ilavesi ile birlikte katalizörlerin yüzey morfolojisinin değişmediği ve aynı morfolojik yapıyı koruduğu görülmektedir. Hazırlanan STA içerikli katalizörlerin backscattering görüntülerinde (Resim 5.3) STA'nın yapısında yer alan tungsten (W) metalinden kaynaklı parlamalar gözlenmiştir. Atom kütlesi yüksek olan elementlerin backscattering görüntülerinde daha parlak olarak görülmesi özelliği ile katalizörlerin yapısındaki STA tayinini doğrulamıştır. 25STA@SBA-15 katalizörünün backscattering görüntüsüne göre STA'nın hazırlanan diğer dehidrasyon katalizörlerine kıyasla destek malzemesinin yapısında daha iyi bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir.

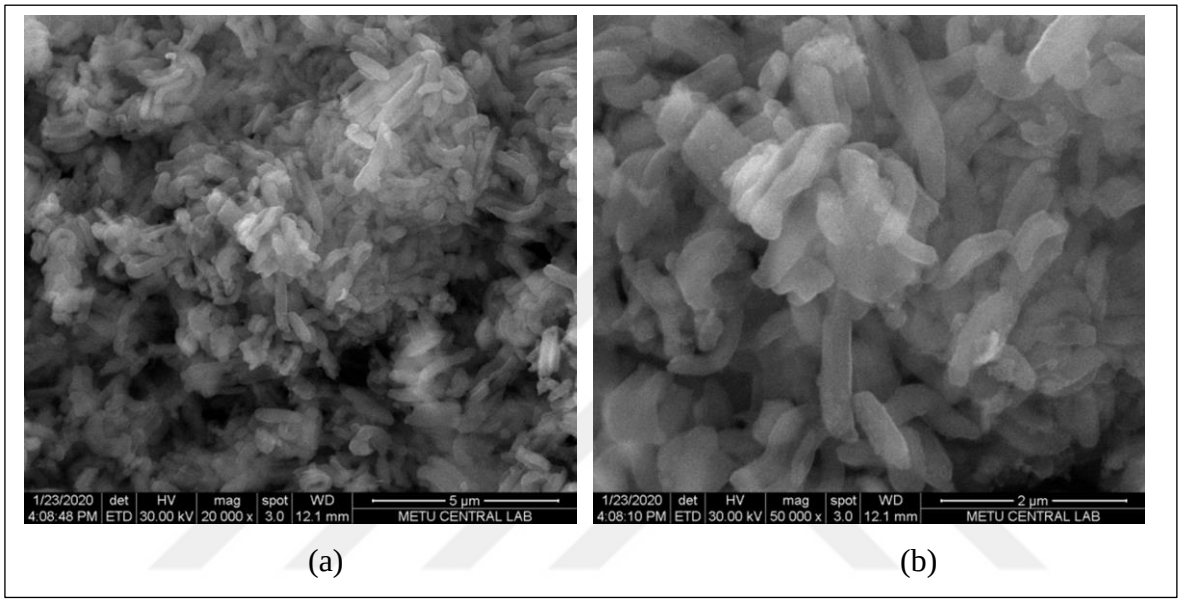
STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin elementel bileşimini karakterize etmek amacı ile gerçekleştirilen EDS (Enerji Dağılımı X- Işını Spektroskopisi) analizinin sonuçları Çizelge 5.3'te verilmiştir. STA'nın ($H_4SiW_{12}O_{40}$) kütlece %77,1'i W'dan oluşmaktadır. EDS analizi sonucunda elde edilen kütlece %W değerinden katalizörün yapısındaki kütlece STA yüzdesi hesaplanmıştır. Hazırlanan metanol dehidrasyon katalizörlerin EDS spektrumları EK-3'te, EK-4'te, EK-5'te ve EK-6'da verilmiştir.

Çizelge 5.3. STA içerikli SBA-15 katalizörlerinin EDS analizi sonuçları

Katalizör	Sentez Yöntemi	Kütlece İlave edilen STA miktarı, %	Kütlece Si, %	Kütlece W, %	Kütlece STA, %
5STA@SBA-15	Emdirme	5	53,41	3,17	4,11
10STA@SBA-15	Emdirme	10	45,27	7,15	9,27
25STA@SBA-15	Emdirme	25	39,69	8,36	10,84
25STA@SBA-15 (tekrar)	Emdirme	25	30,58	19,69	25,54

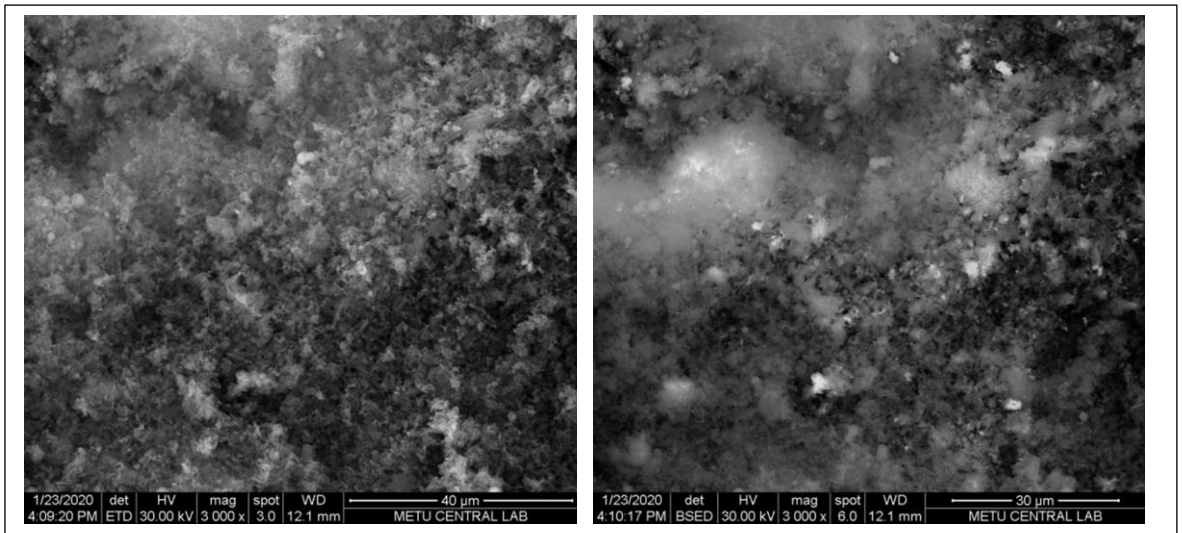
Sentezlenen SBA-15 destek malzemesinin yapısına kütlece istenen oranlarda (%5, 10 ve 25) STA yüklemesinin kontrolü için gerçekleştirilen EDS analizi sonucunda, destek malzemesinin yapısına yüklenmesi amaçlanan kütlece STA miktarları karşılaştırıldığında ulaşılan değerler birbirine yakın çıkmıştır. Analiz sonuçlarına göre 25STA@SBA-15 malzemesinde kütlece %10,84 STA içeriğinin saptanması EDS analizinin sadece yüzey

morfolojisine odaklanmaya yönelik gerçekleşmesinden ve hata payı ile birlikte analiz sonucunun yüksek hassasiyet taşımamasından kaynaklanmaktadır. Bu durum, 25STA@SBA-15 malzemesi için tekrarlanan EDS analizi sonucunda katalizör yapısında kütlece %25,54 STA saptanması ile desteklenmiştir. 25STA@SBA-15 malzemesi için tekrarlanan 20 000 ve 50 000 büyütmedeki SEM görüntüleri Resim 5.4'te ve 3 000 büyütmedeki SEM ve backscattering görüntüleri Resim 5.5'te verilmiştir.



(a) (b)

Resim 5.4. a) 20 000 b) 50 000 büyütmede 25STA@SBA-15 katalizörlerinin tekrarlanan SEM görüntüleri



(a) (b)

Resim 5.5. 25STA@SBA-15 katalizörlerinin tekrarlanan 3 000 büyütmede a) SEM b) backscattering görüntüleri

25STA@SBA-15 malzemesinin SEM görüntülerinden, SBA-15'ten kaynaklı uzayan ince çubuksu bir morfolojik yapıya sahip olduğu (Resim 5.4) ve backscattering görüntülerindeki yansımalarla da STA içeriğindeki W metalinin homojen dağılım gösterdiği (Resim 5.5) belirlenmiştir.

5.1.3. Metanol sentez katalizörünün karakterizasyon sonuçları

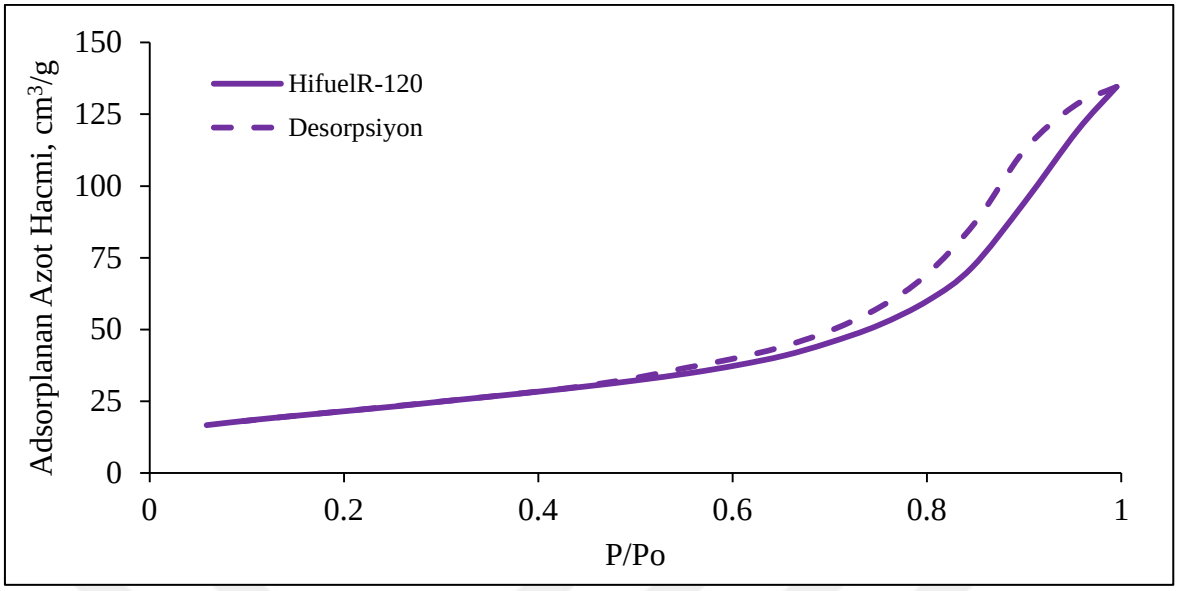
Çalışma kapsamında metanol sentez katalizörü olarak CuO-ZnO-Al_2O_3 içerikli ticari HifuelR-120 katalizörü kullanılmıştır. Metanol sentez katalizörünün yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi amacı ile N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD ve TPR analizi gerçekleştirilmiştir.

Ticari HifuelR-120 metanol sentez katalizörünün N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ile belirlenen yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve ortalama gözenek hacmi gibi fiziksel özellikleri Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Ticari HifuelR-120 katalizörünün yapısal ve fiziksel özellikleri

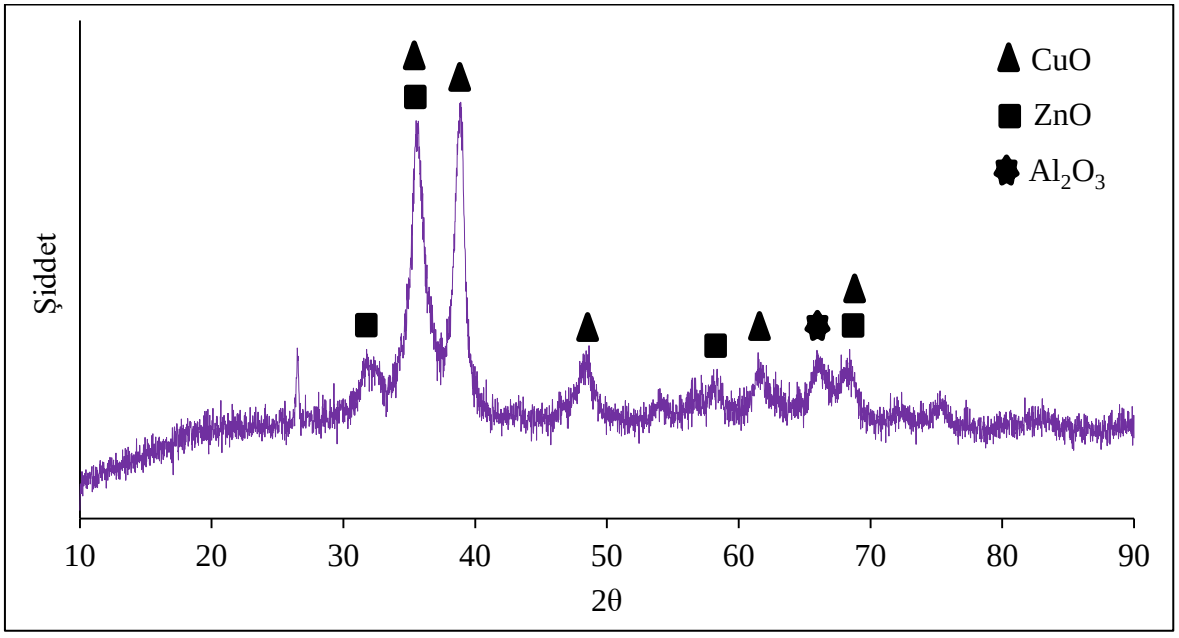
Numune Adı	BET çoklu nokta yüzey alanı, m^2/g	BJH adsorpsiyon ortalama gözenek çapı, nm	Ortalama gözenek hacmi, cm^3/g
HifuelR-120	78,05	2,47	0,21

HifuelR-120 ticari katalizörünün BJH yöntemi ile belirlenen yüzey alanı 78,05 m^2/g ve otalama gözenek çapı 2,47 nm olarak bulunmuştur. HifuelR-120 katalizörünün N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Şekil 5.12'de verilmiştir. Ticari HifuelR-120 katalizörü için elde edilen N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izoterm ile uyumlu ve malzemenin mezogözenekli yapıya sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.12). Ayrıca katalizörün adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri arasında histerisis gözlenmiştir.



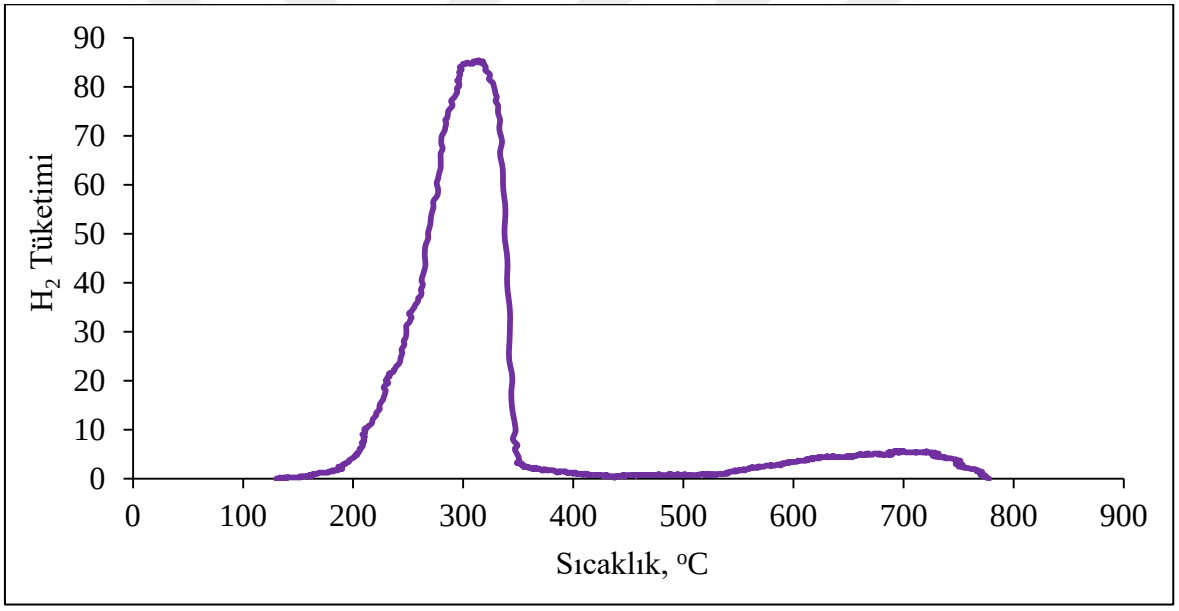
Şekil 5.12. Ticari HifuelR-120 azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

HifuelR-120 katalizörü için gerçekleştirilen XRD analizi sonucunda elde edilen geniş açı X-ışını kırınım deseni Şekil 5.13'te verilmiştir. Literatürde elementel Cu için karakteristik XRD pikleri (2θ: 43,3°; 50,4°; 74°,9°), CuO için karakteristik XRD pikleri (2θ: 35,6°; 38,7°; 35,5°), ZnO için karakteristik XRD pikleri (2θ: 36,2°; 31,8°; 34,4°), γ-Al_2O_3 için karakteristik XRD pikleri (2θ: 66,8°; 45,8°; 37,6°) değerlerinde görülmektedir [93]. HifuelR-120 katalizörü için gerçekleştirilen XRD analiz sonuçları ile literatürde yer alan CuO, ZnO ve γ-Al_2O_3'nın karakteristik piklerinin örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 5.13. HifuelR-120 metanol sentez katalizörü için geniş açı XRD deseni

Çalışma kapsamında metanol sentez katalizörünün indirgenme sıcaklığını belirlenmek amacıyla sıcaklık programlı indirgeme (TPR) analizi gerçekleştirilmiştir. HifuelR-120 katalizörü için TPR analiz sonucu Şekil 5.14'te verilmiştir. HifuelR-120 ticari katalizörün TPR analizinin sonucunda iki pik görülmüştür. Yaklaşık 315°C sıcaklıktaki ilk pik CuO'in metalik bakıra ($CuO \rightarrow Cu^0$) indirgendiğini ve yaklaşık 700°C sıcaklıktaki ikinci pik ise ZnO'in çinkoya indirgendiğini göstermektedir. Literatürde 300°C ve üzerindeki yüksek sıcaklıklarda bakır katalizörlerin kullanımının, bakır parçacıklarının sinterleşmesine ve kok oluşumuna neden olduğu bilinmektedir [16, 94, 95]. Zengin bakır içeriğine sahip ticari HifuelR-120 katalizörüne bakırın metalik formunu elde etmek amacı ile indirgeme işlemi uygulanmıştır. HifuelR-120 katalizörü aktivite testlerinden önce 290°C sıcaklıkta 1 saat boyunca H_2 ortamında indirgenmiştir.

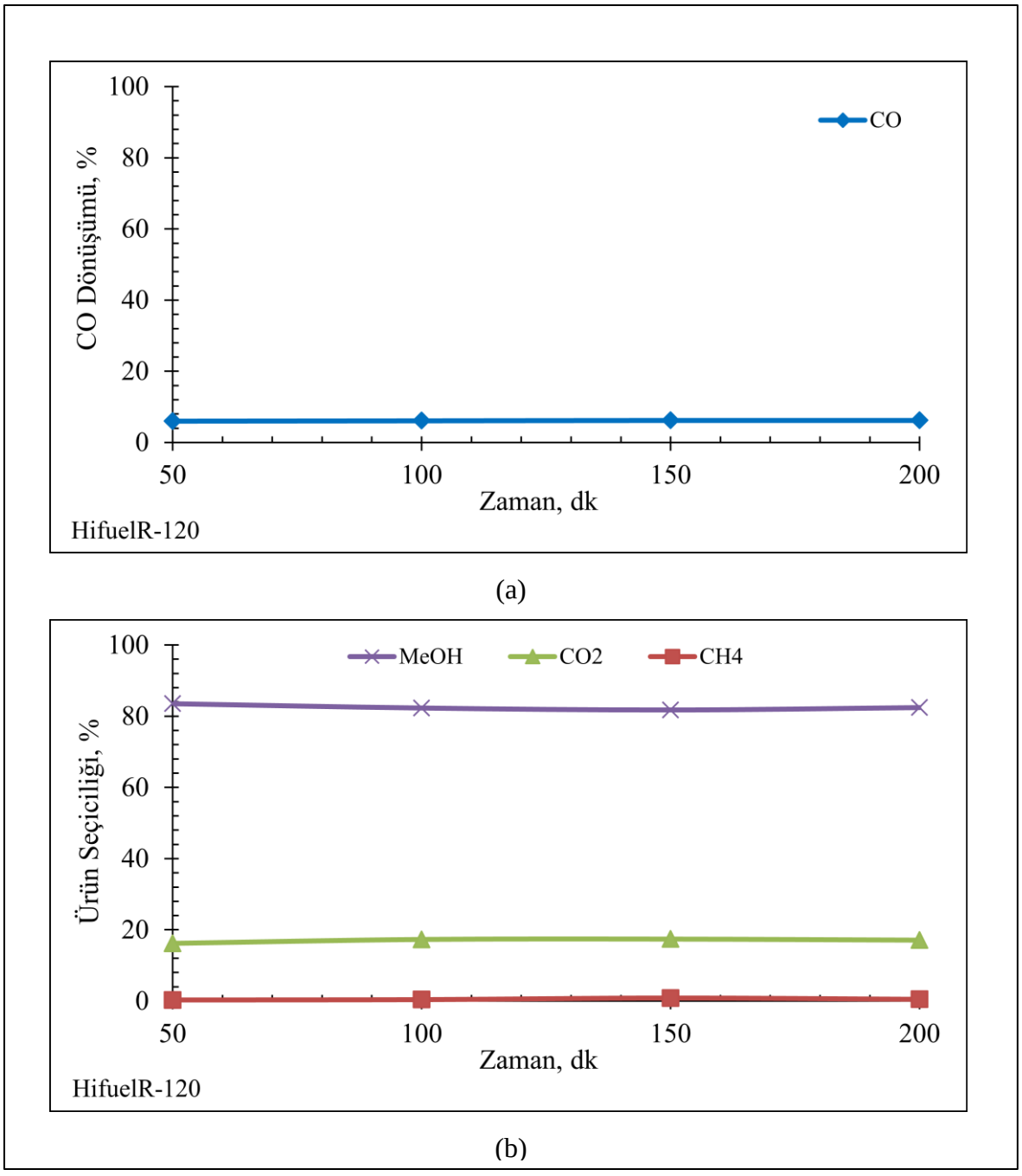


Şekil 5.14. HifuelR-120 katalizörünün TPR analizi

5.2. HifuelR-120 Metanol Sentez Katalizörünün Aktivite Sonuçları

Tez çalışması kapsamında $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ içerikli Cu/Zn/Al = 6/3/1 molar oranına sahip ticari HifuelR-120 (Alfa Aesar) katalizörü varlığında sentez gazından metanol üretim çalışmaları yürütülmüştür. Reaksiyon çalışmalarından önce HifuelR-120 katalizörü metanol sentezinde aktif rol alan Cu'ın metalik formunu elde etmek amacıyla 290°C'de H_2 ortamında 1 saat indirgeme işlemine tabii tutulmuştur. Metanol sentezi için aktivite test çalışmaları; HifuelR-120 katalizörü varlığında dolgulu kolon sürekli akış reaktör sisteminde 275°C sıcaklık, 50 bar basınç, 5 000 ml/sa.g_{kat} alıkonma süresi ve H_2/CO = 1/1

molar besleme oranında sentez gazının kullanıldığı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. Aktivitesi değerlendirilen HifuelR-120 katalizörü toplamda 0,6 gr olacak şekilde reaktöre yerleştirilmiştir ve katalizörün aktivitesi 200 dakikalık reaksiyon süresince incelenmiştir. HifuelR-120 katalizörü için gerçekleştirilen aktivite test sonuçları Şekil 5.15'te verilmiştir.



Şekil 5.15. HifuelR-120 katalizörü varlığında MeOH sentezi için a) CO dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 275°C, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 50 bar)

Metanol sentez çalışmaları için yatışkın koşuldaki deneysel verilerin ortalama değerleri Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. HifuelR-120 metanol sentez katalizörünün aktivite verileri (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275^oC, 50 bar)

Katalizör	CO Dönüşümü*, %	Ürün Seçiciliği*, %		
		CH_4	CO_2	MeOH
HifuelR-120	6	0,5	17	82,5

*Yatışkın koşuldaki deneysel verilerin ortalamasıdır.

Metanol sentez katalizörü varlığında gerçekleştirilen aktivite testi sonucunda ortalama CO dönüşümü %6 ve MeOH seçiciliği %82,5 olarak bulunmuştur. CO ve H_2 içerikli sentez gazının reaksiyonu sonucunda, metanın ters kuru reformlanma ($2CO + 2H_2 \leftrightarrow CO_2 + CH_4$), su gazı ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) ve metanın ters buharlı reformlanma ($CO + 3H_2 \leftrightarrow H_2O + CH_4$) yan reaksiyonlarının etkisi ile oluşan CH_4 ve CO_2 seçiciliği sırasıyla % 0,5 ve %17 olarak bulunmuştur.

HifuelR-120 katalizörü ile gerçekleştirilen aktivite çalışmalarında metanol sentez reaksiyonunun termodinamik sınırlamalarından dolayı düşük CO dönüşümü gözlenmiştir. Metanol sentezinin ve dehidrasyonunun eş zamanlı oluşumunu tetikleyen doğrudan yöntem ile DME sentezi, tek bir reaktörde, hibrit katalizörler varlığında, daha yüksek CO dönüşümü ve DME seçiciliği sağlayarak metanol sentezinin termodinamik sınırlamalarını hafifletmektedir [1, 2, 20, 41, 42].

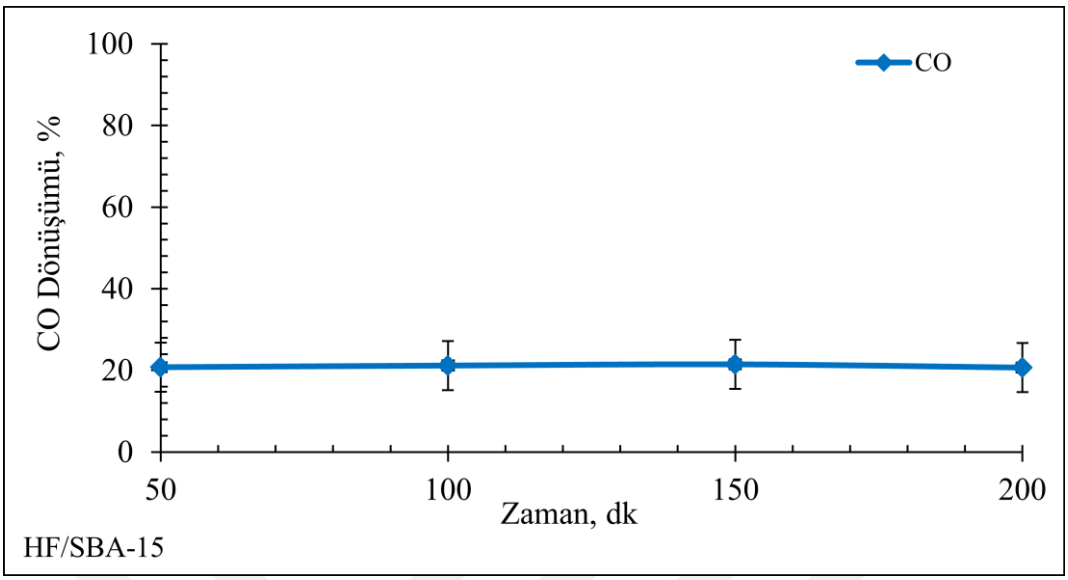
Tez çalışması kapsamında, metanol sentez reaksiyonunun sahip olduğu termodinamik sınırlamaların aşılarak daha yüksek CO dönüşümüne ve DME seçiciliğine ulaşmak amacı ile iki fonksiyonlu katalizör çiftleri varlığında sentez gazından doğrudan DME üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

5.3. Emdirme Yöntemi ile SBA-15 Yapısına Yüklenmiş STA İçerikli Katalizörlerin Aktivite Sonuçları

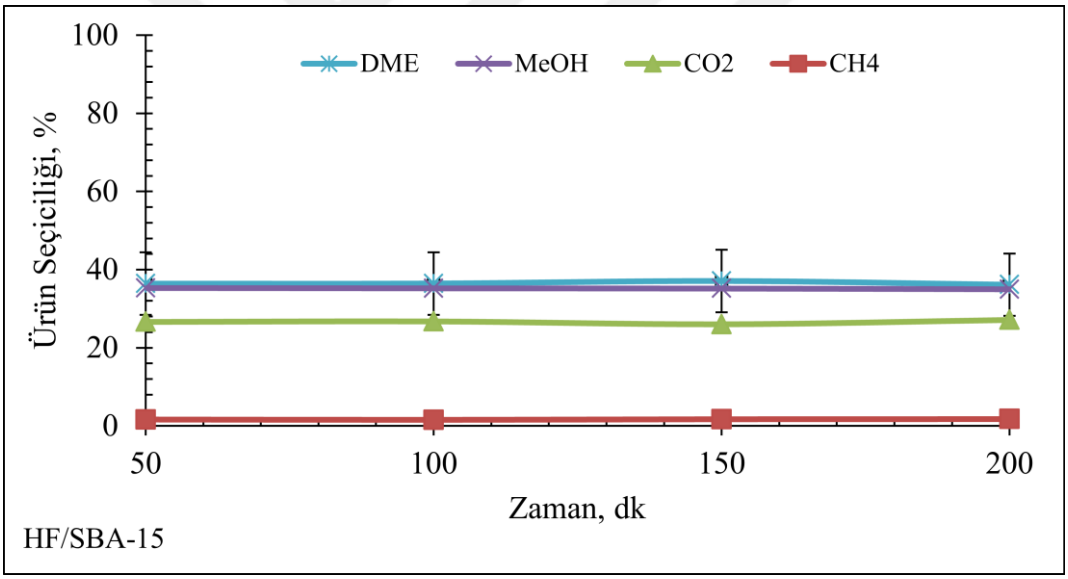
Tez çalışması kapsamında hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş SBA-15 destek malzemesinin yapısına katalizörün asiditesini ve ürün seçiciliğini artırması amacı ile emdirme yöntemi kullanılarak STA ilave edilmiştir. Metanol sentez katalizörü olarak ise

$CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ içerikli ticari HifuelR-120 katalizörü kullanılmıştır. Aktiviteleri değerlendirilen katalizör çiftleri, ticari metanol sentez katalizörünün ve hazırlanan metanol dehidrasyon katalizörlerinin kütlece 1/1 oranda fiziksel karışımı ile toplamda 0,6 gram olacak şekilde hazırlanmıştır. Yüksek yüzey asiditesine sahip STA içerikli SBA-15 metanol dehidrasyon katalizörlerinin ve Cu içerikli HifuelR-120 metanol sentez katalizörünün kombinasyonu ile oluşturulan katalizör çiftlerinin doğrudan DME sentezinde aktiviteleri test edilmiştir. Aktivite test çalışmaları katalizör çiftleri varlığında sürekli akışlı dolgulu reaktörde 275^oC sıcaklık, 50 bar basınç, 5000 ml/sa.g_{kat} alıkonma süresi ve H_2/CO = 1/1 molar besleme oranında sentez gazının kullanıldığı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. Katalizör çiftlerinin aktiviteleri 200 dakikalık reaksiyon süresince incelenmiştir. Katalizör çiftlerinin aktivite test sonuçları Şekil 5.16 - 5.19'da verilmiştir.

Deney sisteminin güvenilirliği ve sonuçların tekrarlanabilirği açısından HF/SBA-15 katalizör çifti kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarından elde edilen CO dönüşümü ve DME ürün seçiciliğinin zamanla değişimi hata barları ile birlikte Şekil 5.16'da gösterilmektedir. Aynı reaksiyon şartlarında tekrarlanan deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen verilerde deneysel hatanın CO dönüşümü için %6, DME seçiciliği için ise %8 olduğu görülmüştür.

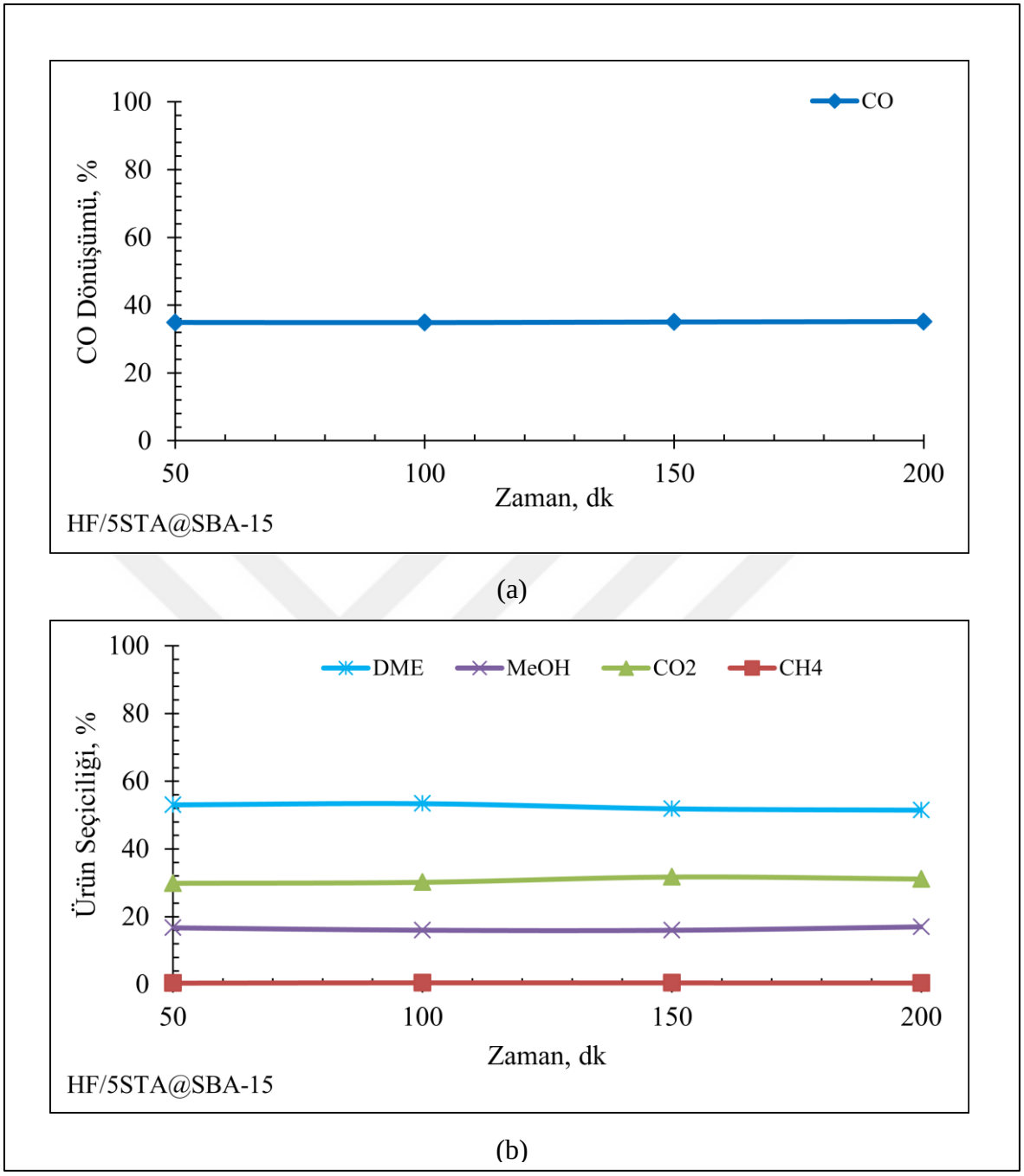


(a)

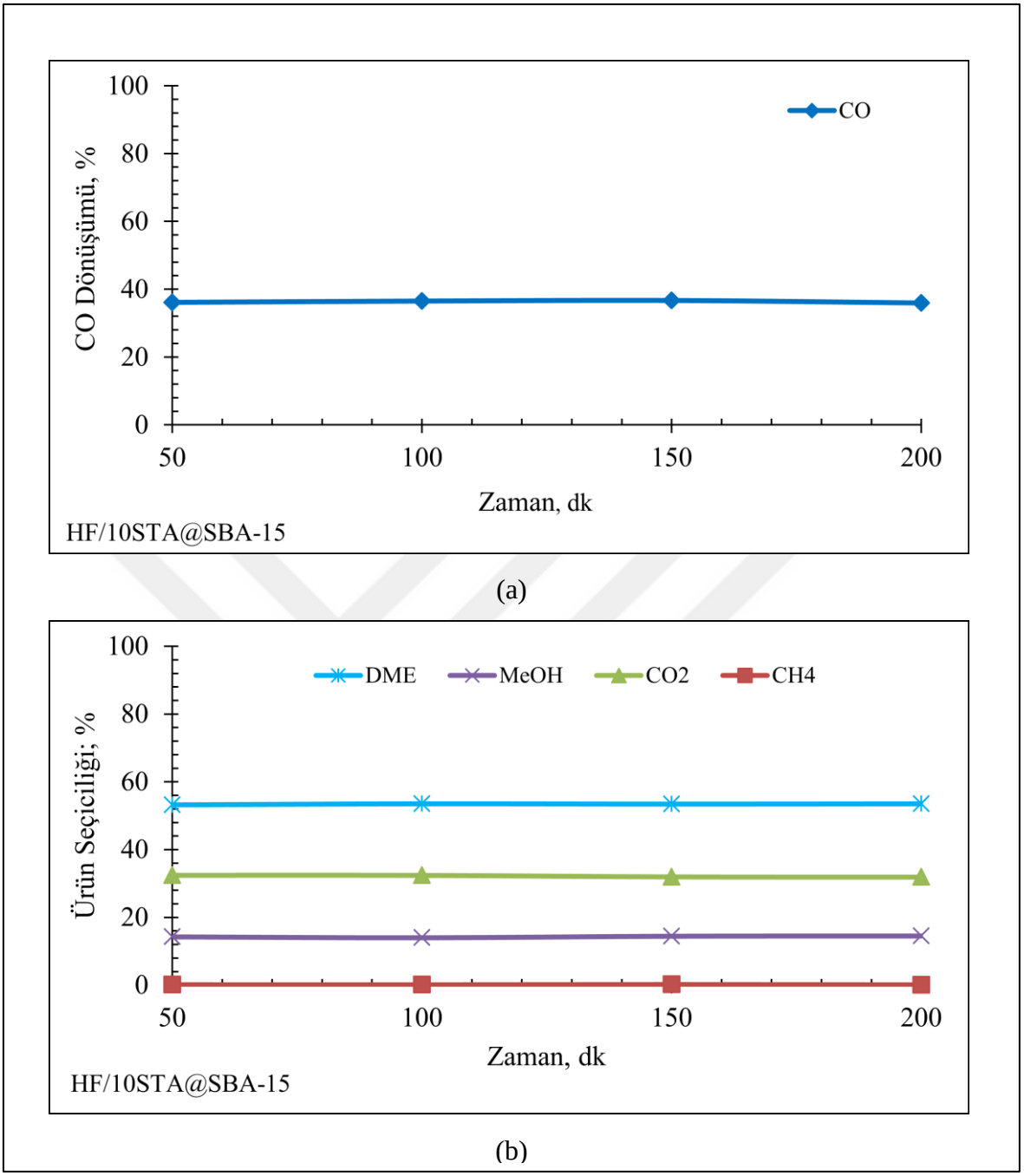


(b)

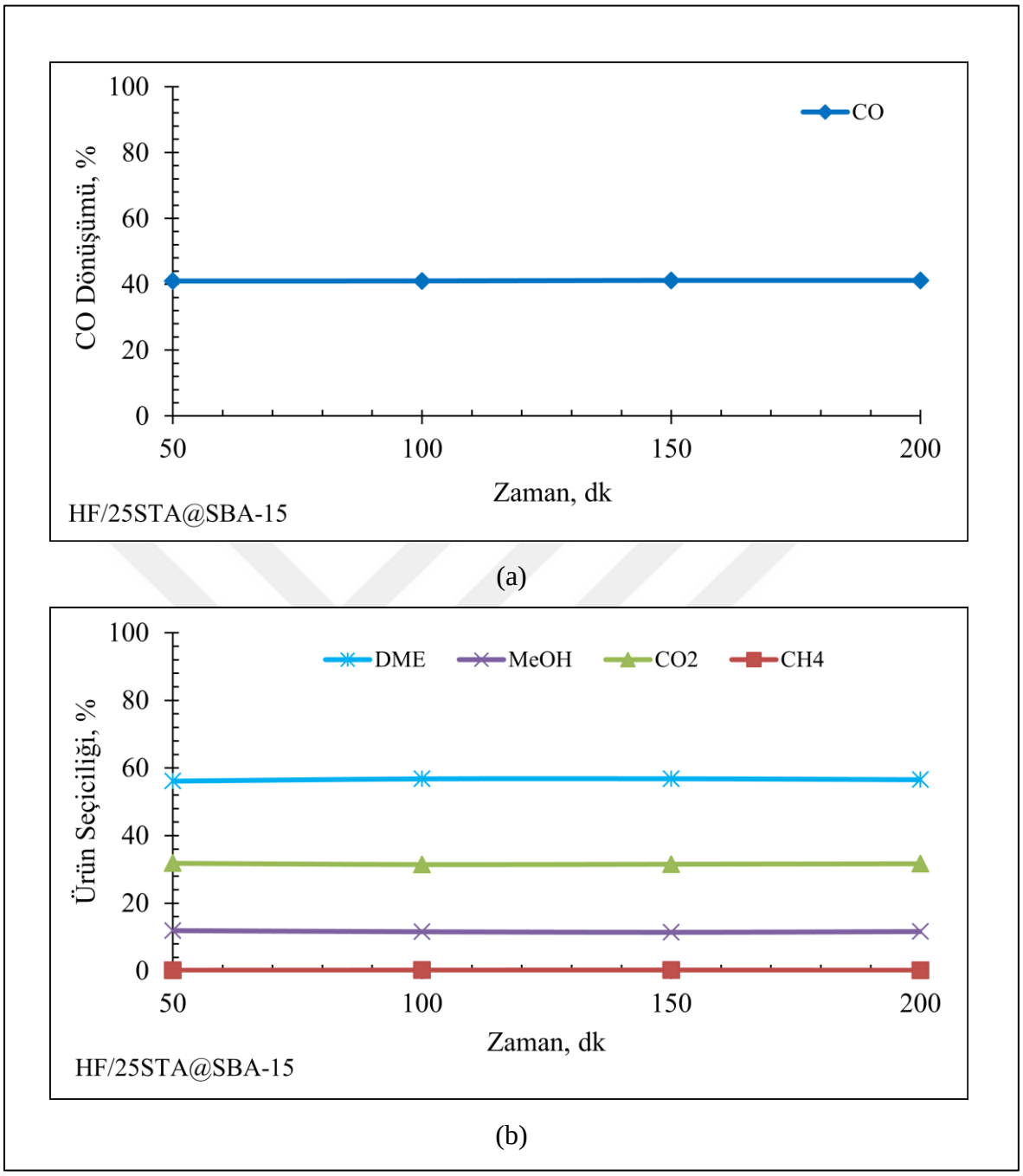
Şekil 5.16. HF/SBA-15 katalizör çifti varlığında doğrudan DME sentezi için a) CO dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275^oC, 50 bar)



Şekil 5.17. HF/5STA@SBA-15katalizör çifti varlığında doğrudan DME sentezi için a) CO dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275^oC, 50 bar)



Şekil 5.18. HF/10STA@SBA-15 katalizör çifti varlığında doğrudan DME sentezi için a) CO dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275°C, 50 bar)



Şekil 5.19. HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti varlığında doğrudan DME sentezi için a) CO dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275°C, 50 bar)

Çalışma kapsamında kullanılan tüm katalizör çiftleri 200 dakikalık reaksiyon süresi boyunca aktif ve kararlı bir aktivite göstermiştir. Reaksiyon çalışmalarında metanol dehidrasyon katalizörü olarak STA içerikli katalizörler ile kıyaslanabilirlik açısından öncelikle saf SBA-15 destek malzemesinin aktivitesi incelenmiştir. HF/SBA-15 katalizör çiftinin aktivite test sonuçları Şekil 5.16'da verilmiştir. Piridin adsorplanmış FTIR

analizinde Lewis asit bölgelerine sahip olduğu belirlenen saf SBA-15 malzemesinin katalizör çiftinin asit fonksiyonu olarak yer aldığı aktivite testlerinde, %21,1 CO dönüşümü, %35,2 MeOH ve %36,5 DME seçiciliği elde edilmiştir. Ters kuru reformlanma ($2CO + 2H_2 \leftrightarrow CO_2 + CH_4$) ve ters buharlı reformlanma ($CO + 3H_2 \leftrightarrow H_2O + CH_4$) yan reaksiyonlarının oluşumu ile en yüksek CH_4 seçiciliği %1,7'ye ulaşarak HF/SBA-15 katalizör çiftinin varlığında görülmüştür.

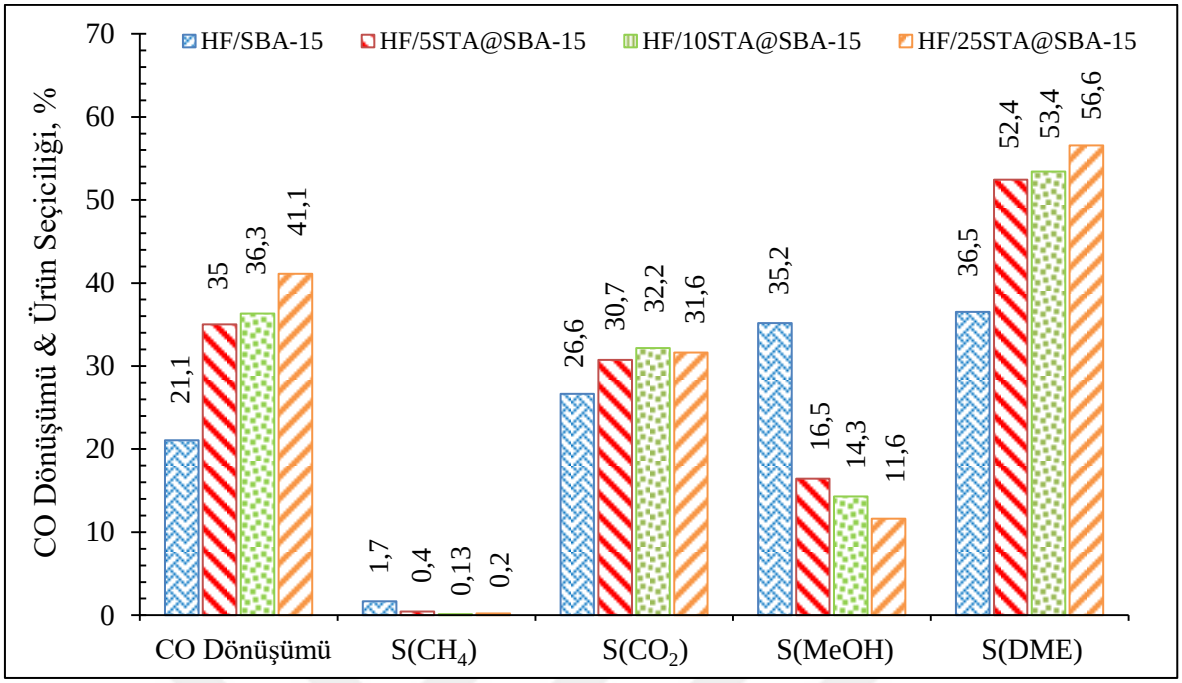
Literatürde, düşük yüzey alanına ve gözeneksiz bir yapıya sahip olan heteropoli asitlerin mezogözenekli destek malzemelerinin yapısına dahil edilerek alkollerin dehidrasyon çalışmalarında kullanımı mevcuttur [51, 58, 62, 90]. Çalışma kapsamında düşük yüzey alanına sahip Keggin tipi bir heteropoli asit olan STA yüksek yüzey alanına sahip SBA-15 destek malzemesi ile birlikte kullanılarak yüksek aktivite değerlerine ulaşmak amaçlanmıştır.

Sentez gazından doğrudan DME üretiminde STA içerikli katalizör çiftlerinden elde edilen aktivite sonuçlarının HF/SBA-15 katalizör çiftinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Mezogözenekli SBA-15 malzemesinin yapısına STA ilavesi ile birlikte katalizörlerin Bronsted asiditesinin yanı sıra aktivitelerinin de artığı görülmüştür. Bu durumda, yapıya STA ilavesi ile birlikte CO dönüşümü (%21,1'den %41,1'e) ve DME seçiciliği (%36,5'ten %56,6'ya) artış göstermiş olup, MeOH seçiciliği (%35,2'den %11,6'ya) azalmıştır. Ayrıca SBA-15 malzemesine kıyasla STA içerikli katalizörlerin kullanımı ile CH_4 seçiciliğinin de azaldığı gözlenmiştir. Doğrudan DME üretim çalışmaları için yatışkın koşuldaki deneysel verilerin ortalama değerleri Çizelge 5.6'da ve Şekil 5.20'de verilmiştir.

Çizelge 5.6. STA içerikli SBA-15 katalizörleri ile oluşturulan katalizör çiftlerinin aktivite sonuçları (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275^oC, 50 bar)

Katalizör Çifti	CO Dönüşümü*, %	Ürün Seçiciliği*, %			
		CH_4	CO_2	MeOH	DME
HF/SBA-15	21,1	1,7	26,6	35,2	36,5
HF/5STA@SBA-15	35	0,4	30,7	16,5	52,4
HF/10STA@SBA-15	36,3	0,13	32,2	14,3	53,4
HF/25STA@SBA-15	41,1	0,2	31,6	11,6	56,6

*Yatışkın koşuldaki deneysel verilerin ortalamasıdır.



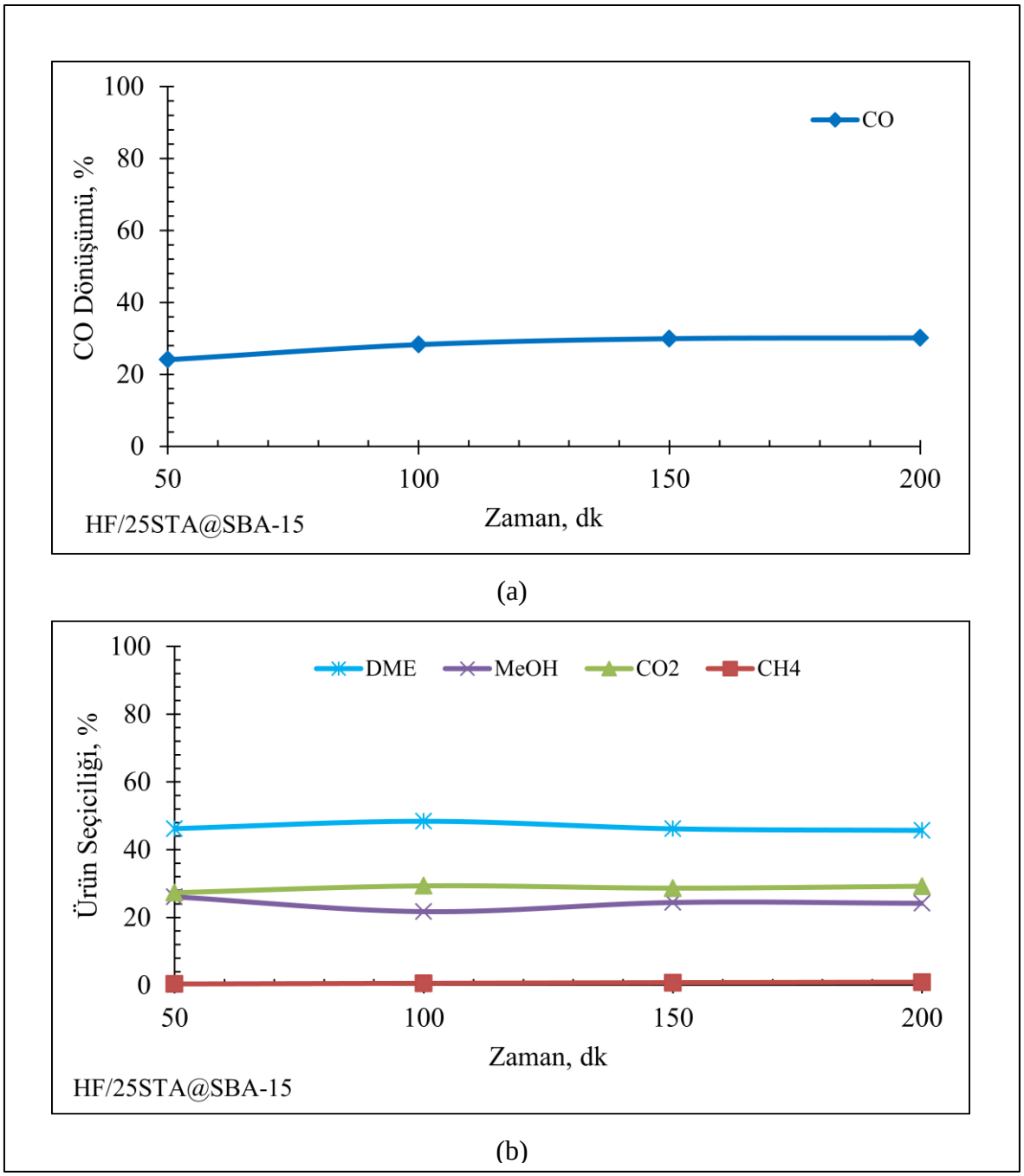
Şekil 5.20. Katalizör çiftlerinin CO dönüşümü ve ürün seçicilikleri cinsinden aktivite sonuçları (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275°C, 50 bar)

Literatürde alkollerin dehidrasyon çalışmaları Bronsted asitliğine sahip katalizörlerle gerçekleştirilmektedir. Bronsted asit bölgelerine sahip katalizörlerin kullanıldığı çalışmalarda daha iyi aktivite sonuçları elde edilmiştir [15, 51-53]. FTIR analiz sonuçlarına göre (Şekil 5.11) en yüksek Bronsted asit bölgelerine sahip olan 25STA@SBA-15 malzemesi, katalizör çiftinin asit fonksiyonu olarak yer aldığı aktivite testlerinde en iyi katalitik aktiviteyi göstermiştir. Aktivite testlerinin sonucuna göre en aktif katalizör çifti olan HF/25STA@SBA-15 varlığında %41,1 CO dönüşümüne ve %56,6 DME seçiciliğine ulaşılmıştır. Ayrıca %11,9 MeOH seçiciliği görülmüştür. Termodinamik açıdan $3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ toplam reaksiyon denklemi ele alındığında ise 50 bar basınç ve 275°C sıcaklıkta %83,3 CO denge dönüşümü ile %66,6 DME seçiciliği elde edilmektedir.

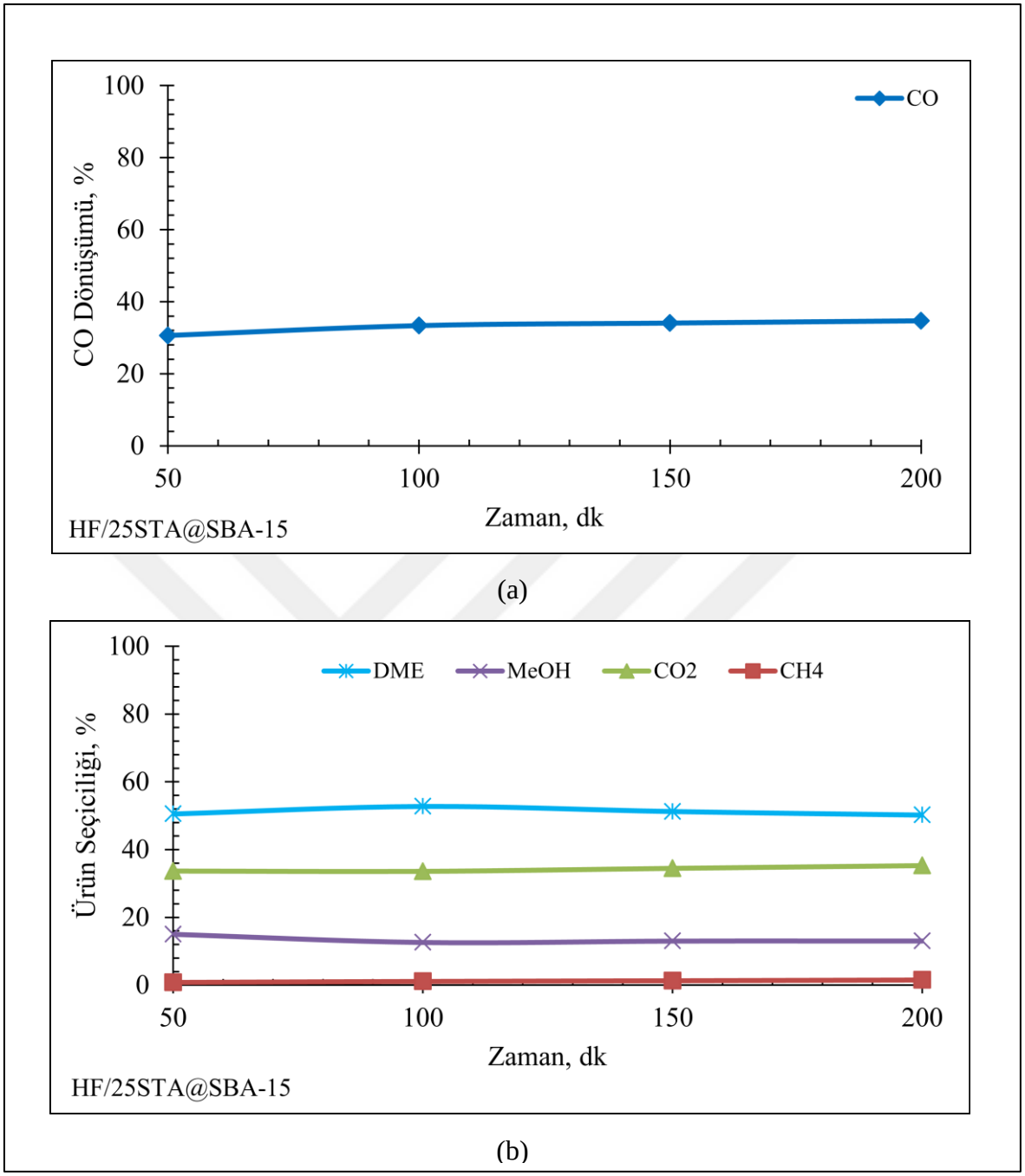
5.4. Reaksiyon Basıncının Sentez Gazından Doğrudan Dimetil Eter Üretimine Etkisi

Aktivite test çalışmalarında HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti kullanılarak farklı reaksiyon basınçlarının (30, 40 ve 50 bar) CO dönüşümüne ve ürün seçiciliğine olan etkisi incelenmiştir. Reaksiyon çalışmasında kullanılan katalizör çifti, ticari HifuelR-120 metanol sentez ve 25STA@SBA-15 metanol dehidrasyon katalizörlerinin kütlece 1/1 oranda fiziksel olarak karıştırılması ile (toplam 0,6 gr) hazırlanmıştır. Reaksiyon basıncının etkisinin incelendiği aktivite test çalışmaları HF/25STA@SBA-15 katalizörü varlığında

275°C sıcaklık, 5 000 ml/sa.g_{kat} alıkonma süresi ve H_2/CO = 1/1 molar besleme oranında sentez gazının kullanıldığı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.21 ve Şekil 5.22'de verilen aktivite sonuçlarına göre HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti 30 ve 40 bar basınçta gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında 200 dakikalık reaksiyon süresi boyunca kararlı aktivite göstermiştir.



Şekil 5.21. HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti varlığında doğrudan DME sentezi için a) CO dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275°C, 30 bar)

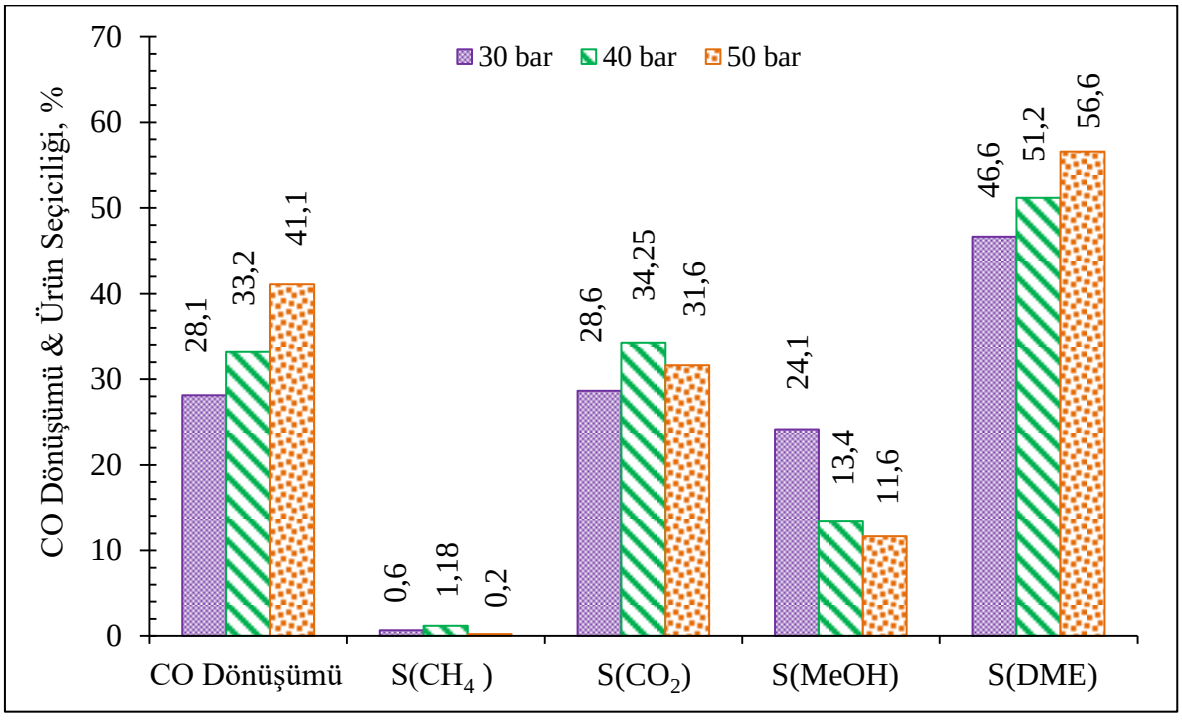


Şekil 5.22. HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti varlığında doğrudan DME sentezi için a) CO dönüşümünün b) ürün seçiciliğinin zamana göre değişimi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275°C, 40 bar)

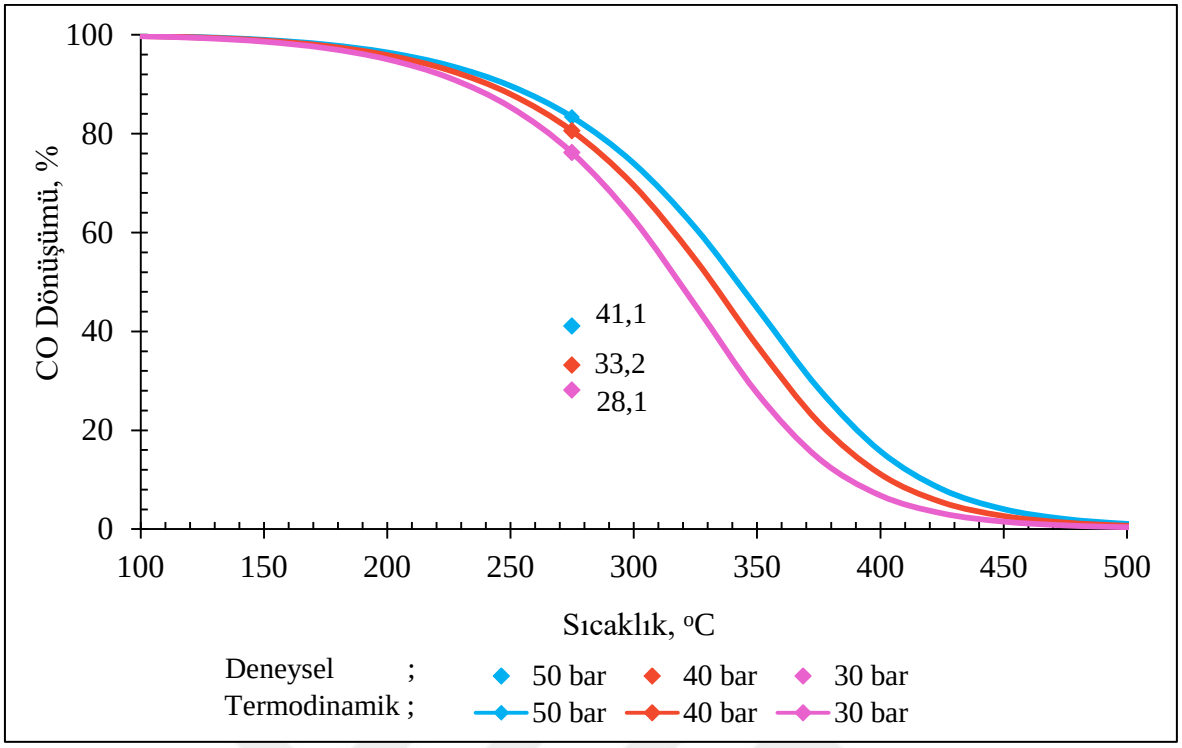
Sentez gazından DME üretiminde gerçekleşen ekzotermik yapılı reaksiyonlar nedeni ile artan basınç etkisi DME sentezini kolaylaştırmaktadır ve bu durum termodinamik denge ve Le Chatelier prensibi ile tutarlıdır [13]. Sentez gazından doğrudan DME üretiminde toplam reaksiyon denklemi ($3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$) incelendiğinde reaktanlar tarafındaki bileşenlerin mol sayısının ürünler tafınana kıyasla daha fazla olduğu

görülmektedir. Le Chatelier prensibine göre basıncın artması ile reaktanlar tarafındaki bileşenlerin mol sayısı da artacaktır ve sonuçta reaksiyonun denge yönü ürünler tarafına kayarak CO dönüşümü artış gösterecektir. Bu durum, reaksiyon basıncının aktiviteye olan etkisi incelendiğinde, reaksiyon basıncının artışı ile birlikte CO dönüşümünde görülen artışı açıklamaktadır. %41,1 CO dönüşümü ve %56,6 DME seçiciliği ile en iyi katalitik aktivite sonucu, HF/25STA@SBA-15 katalizörü varlığında 275°C sıcaklık ve 50 bar basınç reaksiyon koşullarının kullanıldığı deneysel çalışmadan elde edilmiştir.

30, 40 ve 50 bar reaksiyon basınçlarında gerçekleştirilen aktivite testlerinin sonuçları Şekil 5.23'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Farklı reaksiyon basınçlarında (30, 40 ve 50 bar) sentez gazından doğrudan DME üretimi için Gaseq programından elde edilen denge dönüşüm eğrileri ve deneysel çalışmalardan elde edilen CO denge dönüşüm değerleri Şekil 5.24'te karşılaştırmalı olarak birlikte verilmiştir. 275°C sıcaklıkta, farklı reaksiyon basınçlarında elde edilen deneysel verilere bakıldığında, reaksiyon sonuçlarının termodinamik denge değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 5.24). Bu durum, yan reaksiyonlar ile birlikte DME'nin yanı sıra CO_2, CH_4, MeOH gibi yan ürünlerin de oluşmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.23. HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti ile sentez gazından doğrudan DME üretiminde reaksiyon basıncının ortalama CO dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 275°C, 30-50 bar)



Şekil 5.24. Sentez gazından doğrudan DME üretiminde toplam reaksiyon denklemi ($3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$) için farklı reaksiyon basınçlarında elde edilen CO denge dönüşüm eğrileri ve deneysel veriler (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 275°C, 30-50 bar, 5 000 ml/sa.g_{kat}, katalizör: HF/25STA@SBA-15)

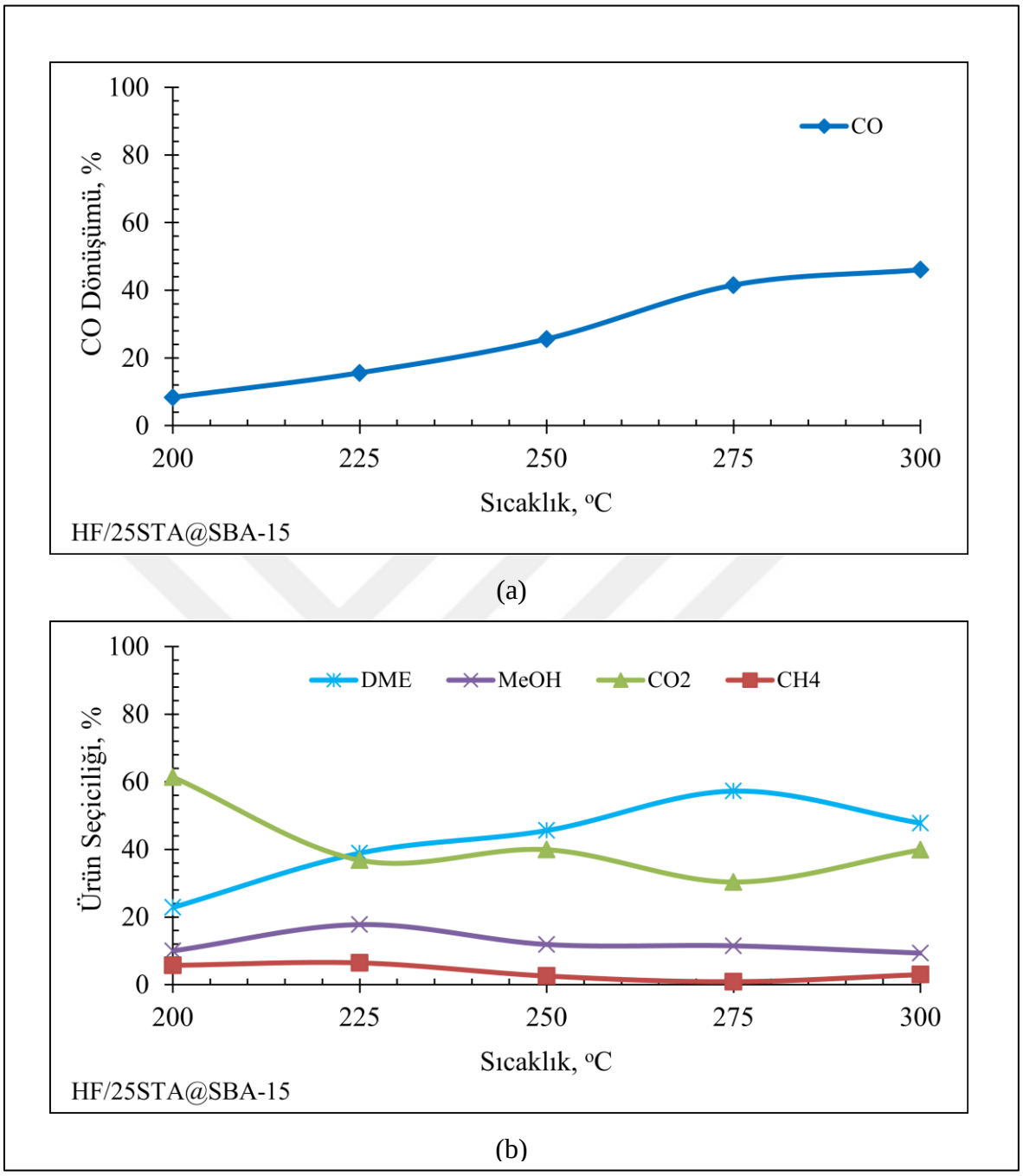
HF/25STA@SBA-15 katalizörü varlığında sabit sıcaklıkta farklı reaksiyon basınçlarının aktiviteye olan etkisini incelemek için gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarının sonucunda basınç artışı ile birlikte CO dönüşümünün (%28,1'den %41,1'e) ve DME seçiciliğinin (%46,6'dan 56,6'ya) arttığı görülmüştür. Çalışma kapsamında optimum reaksiyon basıncı 50 bar olarak belirlenmiştir.

5.5. Reaksiyon Sıcaklığının Sentez Gazından Doğrudan Dimetil Eter Üretimine Etkisi

Aktivite test çalışmalarında HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti kullanılarak farklı reaksiyon sıcaklıklarının (200-300°C arasında) CO dönüşümüne ve ürün seçiciliğine olan etkisi incelenmiştir. Reaksiyon çalışmasında kullanılan katalizör çifti, ticari HifuelR-120 metanol sentez ve 25STA@SBA-15 metanol dehidrasyon katalizörlerinin kütlece 1/1 oranda fiziksel olarak karıştırılması ile (toplam 0,6 gr) hazırlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı etkisinin incelendiği aktivite test çalışması HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti varlığında 50 bar basınç, 5 000 ml/sa.g_{kat} alıkonma süresi ve H_2/CO = 1/1 molar besleme oranında

sentez gazının kullanıldığı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı etkisinin incelendiği aktivite test çalışması 500 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon çalışmasının 0, 50 ve 100. dakikalarında alınan veriler 200°C'de, 150 ve 200. dakikalarında alınan veriler 225°C'de, 250 ve 300. dakikalarında alınan veriler 250°C'de, 350 ve 400. dakikalarında alınan veriler 275°C'de ve son olarak 450 ve 500. dakikalarında alınan veriler ise 300°C'de gerçekleştirilen reaksiyonun aktivite sonuçlarını vermektedir. Her bir reaksiyon sıcaklığı için mevcut sıcaklıkta elde edilen verilerin ortalaması kullanılmıştır. 200-300°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen aktivite test sonuçları Şekil 5.25'te verilmiştir.

Termodinamik açıdan DME / MeOH sentez reaksiyonlarının ekzotermik yapısından kaynaklı düşük sıcaklık değerlerinde daha yüksek CO dönüşüm değerlerinin görülmesi beklenmektedir. Gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarında ise CO dönüşümünün sıcaklık artışı ile birlikte arttığı görülmektedir. Literatürde de buna benzer aktivite sonuçları gözlenmiştir [80, 81, 85, 96]. Ayrıca literatürde 300°C ve üzerindeki sıcaklıklarda metanol sentez katalizörünün içeriğinde yer alan Cu parçacıklarının sinterleştiği ve kok oluşumunun meydana geldiği belirtilmektedir [16, 94, 96]. Sıcaklık etkisini incelemek için gerçekleştirilen çalışmada 275°C'den yüksek sıcaklıkta yan reaksiyonların da oluşumu ile DME seçiciliğinin azaldığı görülmüştür. Metanol dehidrasyon reaksiyonu ($2CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$) ile oluşan H_2O, su gazı reaksiyonunda ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) CO ile reaksiyona girerek CO_2 oluşturmaktadır. Ayrıca 275°C'den yüksek sıcaklıkta CO_2 seçiciliğinin yanı sıra ters kuru reformlanma ($2CO + 2H_2 \leftrightarrow CO_2 + CH_4$) ve buharlı reformlanma ($CO + 3H_2 \leftrightarrow H_2O + CH_4$) yan reaksiyonlarının etkisi ile CH_4 seçiciliği de artış göstermiştir. En yüksek DME seçiciliği 275°C'de %57,2 olarak elde edilmiştir. Sentez gazından doğrudan DME üretimi için sıcaklık etkisinin incelendiği aktivite testi sonucunda optimum reaksiyon çalışma sıcaklığı 275°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.25. HF/25STA@SBA-15 katalizörü ile sentez gazından doğrudan DME üretiminde reaksiyon sıcaklığının a) CO dönüşümüne b) ürün seçiciliğine etkisi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 5 000 ml/sa.g_{kat}, 200-300°C, 50 bar)

HF/25STA@SBA-15 katalizörü varlığında sabit basınçta farklı reaksiyon sıcaklıklarının aktiviteye olan etkisini incelemek için gerçekleştirilen reaksiyon çalışmalarının sonucunda sıcaklık artışı ile birlikte CO dönüşümünün (%8,36'dan %46,07'ye) arttığı görülmüştür. DME seçiciliği ise 275°C'ye kadar (%22,85'den 57,25'e) artış göstermiştir. Ancak daha yüksek reaksiyon sıcaklığında düşüşe geçmiştir. Bu durum 300°C ve üzerindeki

sıcaklıklarda yan reaksiyonların etkisi ve kok oluşumuna bağlı olarak katalizör deaktivasyonu ile açıklanmaktır. Bu nedenle çalışma kapsamında optimum reaksiyon sıcaklığı 275°C olarak belirlenmiştir.

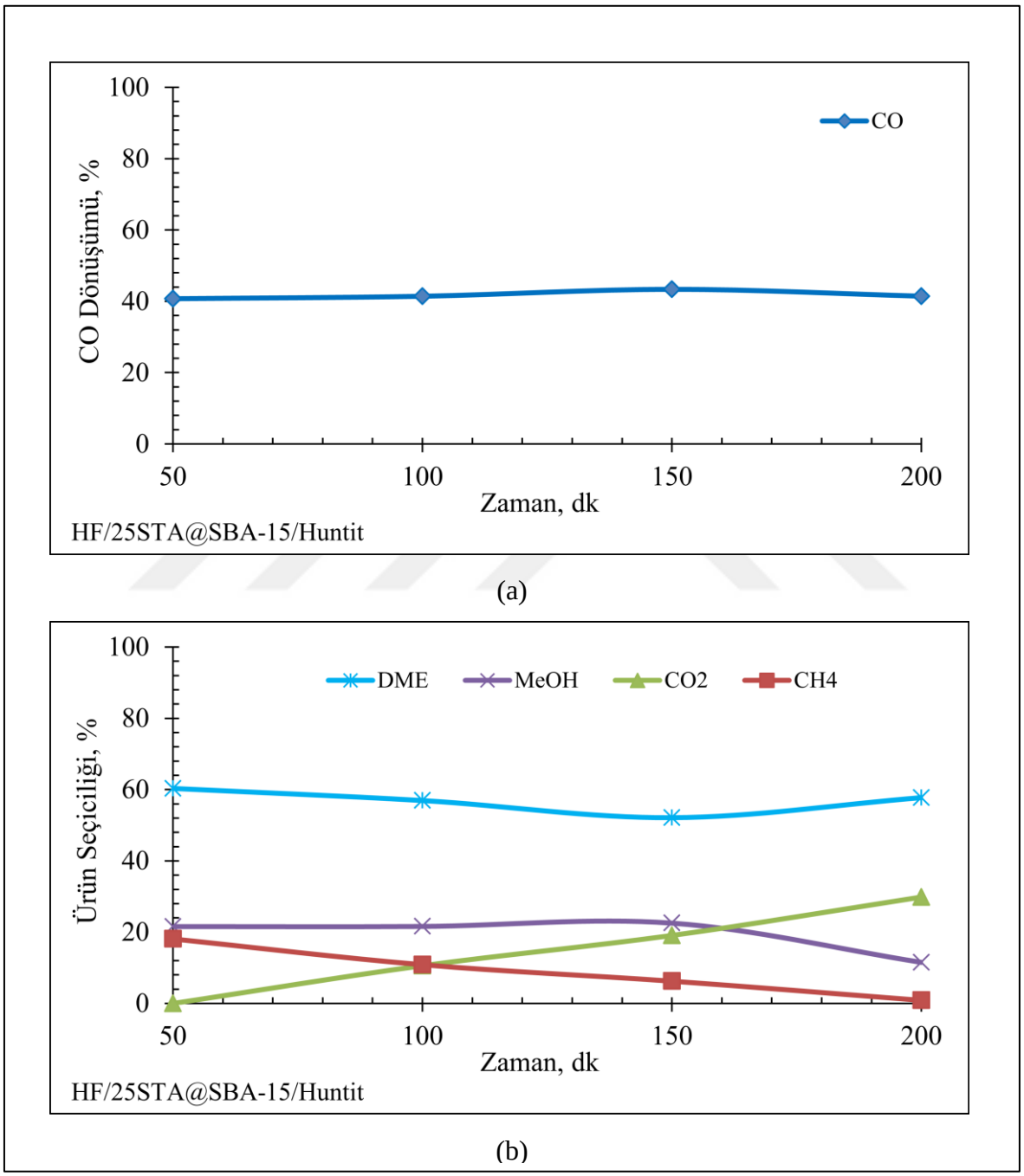
5.6. Doğrudan DME Sentezinde Huntit ile CO_2 Tutma Çalışmasının Aktiviteye Etkisi

$Mg_3Ca(CO_3)_4$ kimyasal formülüne sahip Huntit mineralinin sorbent özelliğinden faydalanılarak sentez gazından (H_2, CO) doğrudan DME üretiminde oluşan CO_2'in reaksiyondan uzaklaştırılmasının aktiviteye olan etkisi incelenmiştir. Huntit minerali MgO ve CaO içerikli yapıya sahip olan bir malzemedir. Aktivite testinden önce huntit malzemesi 450^oC sıcaklıkta kül fırında kalsine edilerek yapısındaki CO_2 uzaklaştırılması ve yapısında bulunan karbonatların oksit formuna dönüştürülmesi ($Mg_3Ca(CO_3)_4 \rightarrow 3MgO + CaO + 4CO_2$) amaçlanmıştır. Literatürde, metanol ve etanol buharlı reformlanma reaksiyon çalışmalarında su gazı reaksiyonu ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) ile oluşan CO_2'in reaksiyondan uzaklaştırılması için hidrotalsit ve CaO gibi sorbent malzemelerin kullanımı mevcuttur [97, 98, 99].

Aktivite test çalışmalarında yüksek CO dönüşümü ve DME seçiciliği ile en iyi katalitik aktiviteyi gösteren HF/25STA@SBA-15 katalizör çiftinin huntit minerali eşliğinde aktivite testi tekrarlanmıştır. Metanol sentez ve metanol dehidrasyon katalizörlerinden oluşan katalizör çifti (0,6 gr) ve Huntit minerali kütlece 1/15 oranında reaktöre sıralı bir şekilde yerleştirilerek aktivite test çalışması 275^oC sıcaklık, 50 bar basınç, H_2/CO = 1/1 molar besleme oranı ve 50 ml/dk akış hızı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. Aktivite testinde Huntit malzemesinin kullanımında, Le Chatelier prensibine göre reaksiyon sırasında oluşan CO_2 ürününün ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon dengesinin ($3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$) ürünler yönüne kaydırılarak reaktan dönüşümünün ve ürün seçiciliğinin artırılması amaçlanmıştır.

Reaksiyon esnasında huntit mineralinin tutma kapasitesi ile ilişkili olarak reaksiyonun 50. dakikasında en yüksek DME seçiciliği (%60,3) elde edilmiştir. 50. dakikadan sonra huntitin CO_2'e doymuş hale geldiği ve fazla CO_2'in reaksiyon ortamına salınmaya başladığı görülmüştür. HF/25STA@SBA-15/Huntit varlığında gerçekleştirilen reaksiyon çalışmasının sonucunda ortalama CO dönüşümü ve DME seçiciliği sırasıyla %41,7 ve %56,8 olarak bulunmuştur. Ayrıca CO_2'in tutulması ile birlikte aktivite testinde ters kuru

reformlanma ($2CO + 2H_2 \leftrightarrow CO_2 + CH_4$) ve ters buharlı reformlanma ($CO + 3H_2 \leftrightarrow H_2O + CH_4$) yan reaksiyonlarının aktifleşmesi sonucu CH_4 seçiciliğinde artış gözlenmiştir. İlerleyen reaksiyon süresince Huntit malzemesinin CO_2 tutma kapasitesinin azalarak CO_2 seçiciliğinin arttığı ve CH_4 seçiciliğinin ise azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 5.26. HF/25STA@SBA-15/Huntit ile sentez gazından doğrudan DME üretiminde Huntit kullanımının ortalama CO dönüşümüne ve ürün seçiciliklerine etkisi (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 50 ml/dk, 275°C, 50 bar)

Katalizör çifti ve CO_2 tutucu Huntit sorbent malzemesi varlığında gerçekleştirilen sentez gazından doğrudan DME üretim çalışması için yatışkın koşuldaki deneysel verilerin ortalama değerleri Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. HF/25STA@SBA-15/Huntit katalizör çifti+sorbent varlığındaki aktivite verileri (Reaksiyon koşulları: H_2/CO = 1/1, 50 ml/dk, 275^oC, 50 bar)

Katalizör	CO Dönüşümü*, %	Ürün Seçiciliği*, %			
		CH_4	CO_2	MeOH	DME
HF/25STA@SBA-15/Huntit	41,7	9,02	14,88	19,3	56,8

*Yatışkın koşuldaki deneysel verilerin ortalamasıdır.

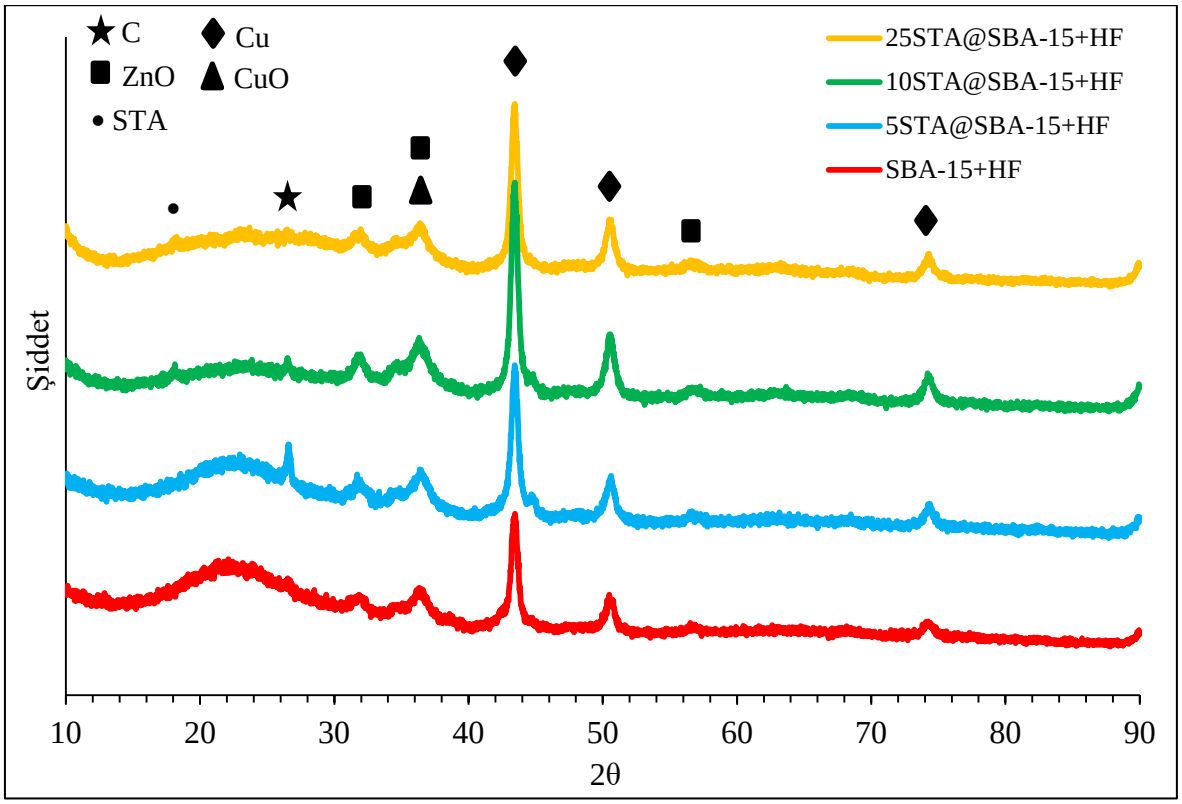
5.7. Reaksiyon sonrası katalizörlerin karakterizasyon sonuçları

5.7.1. Karbon Analizi

Sentez gazından DME / MeOH üretiminde Boudouard yan reaksiyonunun ($2CO \leftrightarrow C + CO_2$) etkisi ile oluşan karbon katalizör yapısında birikerek ve gözenekleri tıkayarak katalizörün aktivitesinin düşmesine sebep olabilmektedir. Sentez gazından DME / MeOH üretim çalışmalarında kullanılan katalizör çiftlerinde reaksiyon sonrasında kok oluşumunu tespit etmek için XRD, TGA ve SEM-EDS analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Çalışmada; 275^oC sıcaklık, 50 bar basınç, 5000 ml/sa.g_{kat} alıkonma süresi ve H_2/CO =1/1 molar besleme oranı reaksiyon koşullarında aktiviteleri incelenen katalizör çiftlerinin reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon çalışmalarında ticari metanol sentez (HifuelR-120) ve hazırlanan metanol dehidrasyon katalizörlerinin fiziksel karışımı ile oluşturulan katalizör çiftlerinin reaksiyon sonrası geniş açılı XRD analiz sonuçları Şekil 5.27'de verilmiştir. Literatürde elementel bakıra ait 2θ: 43,3^o, 50,4^o, 74,1^o değerlerinde görülen karakteristik kırınım pikleri reaksiyon sonrası XRD analiz sonuçları ile uyumludur [93, 100]. Gerçekleştirilen XRD analiz sonucunda gözlenen metalik Cu piki HifuelR-120 metanol sentez katalizörünün içeriğinde yer alan CuO'in başarıyla indirgendiğini göstermektedir. Ayrıca, literatüre 2θ: 36,2^o, 31,8^o, 34,4^o, 56,6^o değerlerinde karakteristik ZnO piklerinin ve 2θ: 35,6^o değerinde ise karakteristik CuO pikinin olduğu bilinmektedir [93]. Reaksiyon sonrası katalizör çiftlerine ait XRD analiz sonuçlarında metanol sentez katazöründen kaynaklanan

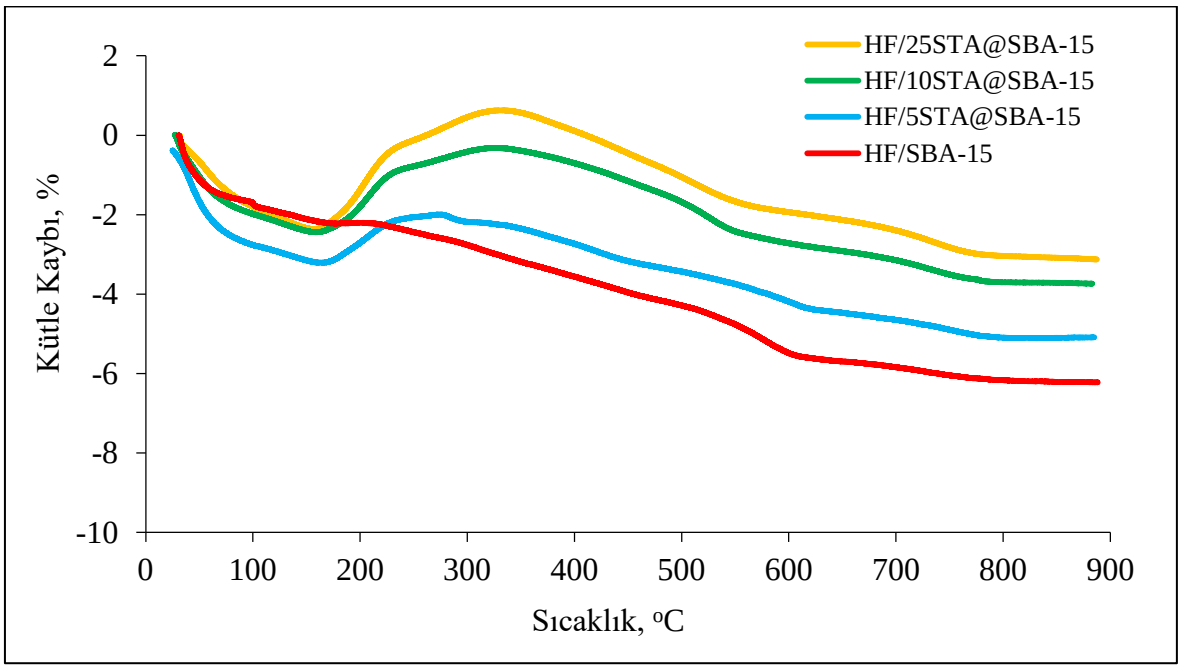
karakteristik pikler literatür ile uyumluluk göstermiştir. Literatürde geniş açı XRD kırınım deseninde 2θ: 26° değerinde elementel karbona ait karakteristik pikin görüldüğü belirtilmiştir [88, 101, 102]. Çalışma kapsamında aktiviteleri incelenen katalizör çiftlerinin reaksiyon sonrası geniş açı XRD desenlerinde 2θ: 26,6° değerinde gözlenen elementel karbona ait karakteristik kırınım pikinin katalizör yüzeyinde biriken koktan kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 5.7).



Şekil 5.27. Reaksiyon sonrası katalizör çiftlerinin geniş açı XRD deseni

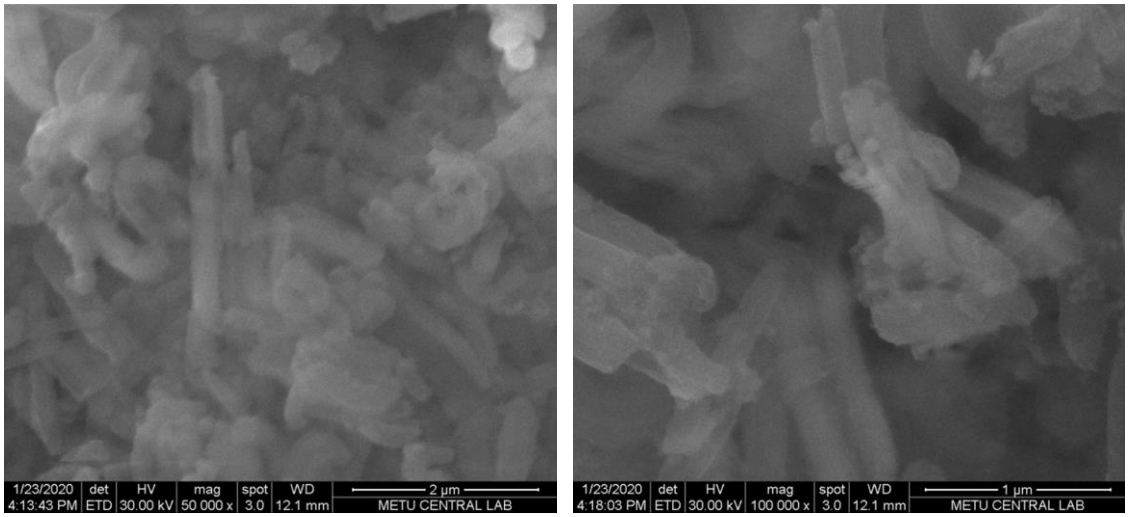
Sentez gazından doğrudan DME üretim çalışmalarında 200 dakikalık reaksiyon süresince test edilen katalizör çiftlerinin TGA sonuçları Şekil 5.28'de verilmiştir. TG analizinde 200°C sıcaklığa kadar gerçekleşen kütle kayıplarının; yapıdaki suyun, kolay oksitlenebilen karbon türlerinin veya katalizör yüzeyine adsorplanmış CO_2'in uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Termogravimetrik analizde 400°C sıcaklıktan itibaren başlayan kütle kayıplarının ise reaksiyon esnasında katalizör yüzeyinde biriken karbon türlerinin uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [103]. TG analizinde katalizörün yüzeyinde biriken kok hava ortamında oksijen ile yakılarak kütle kaybına sebep olmaktadır. Meydana gelen bu kütle kaybı ile katalizörün yapısında yer alan kok miktarı bulunabilmektedir. Reaksiyon sonrası katalizör çiftleri için gerçekleştirilen TG

analizinde 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gözlenen kütle artışı katalizör yapısındaki metallerin (esas olarak bakır) oksidasyonundan kaynaklanmaktadır [103]. Reaksiyon sonrası HF/SBA-15, HF/5STA@SBA-15, HF/10STA@SBA-15 ve HF/25STA@SBA-15 katalizör çiftlerinin TGA sonuçlarına göre gerçekleşen kütle kayıpları sırasıyla %2,58, %2,26, %2,96 ve %3,13 olarak bulunmuştur. Malzemeler arasında %3,13 ile en fazla karbon birikimine sahip olduğu belirlenen HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti doğrudan DME sentez çalışmalarında en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiştir.



Şekil 5.28. 200 dakikalık aktivite testi sonrasında HF/SBA-15, HF/5STA@SBA-15, HF/10STA@SBA-15 ve HF/25STA@SBA-15 katalizör çiftlerinin TGA sonuçları

Doğrudan DME sentez çalışması sonrasında katalizör çiftleri arasında en iyi aktiviteyi gösteren HF/25STA@SBA-15 katalizörünün reaksiyon sonrasına ait SEM görüntüleri Resim 5.6'da verilmiştir. Fiziksel karışım yöntemi ile hazırlanan HF/25STA@SBA-15 katalizörünün reaksiyon sonrası SEM görüntüleri, içeriğinde yer alan 25STA@SBA-15 metanol dehidrasyon katalizörünün reaksiyon öncesindeki SEM görüntüleri (Resim 5.2) ile kıyaslandığında katalizör yapısındaki SBA-15'in morfolojik yapısının korunduğu görünmektedir.



(a) (b)

Resim 5.6. a) 50 000 b) 100 000 büyütmede HF/25STA@SBA-15 katalizör çiftinin reaksiyon sonrası SEM görüntüleri

Reaksiyon sonrası SEM görüntülerinde karbon oluşumuna dair görüntülere rastlanılmamıştır. HF/25STA@SBA-15 katalizör çiftinin reaksiyon sonrasına ait SEM görüntülerinde karbon gözlenmemesinin sebebi TG analiz sonuçları ile desteklenen düşük karbon yüzdesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. HF/25STA@SBA-15 katalizör çiftinin reaksiyon sonrasına ait EDS analiz sonucunda elde edilen spektrumda da karbon oluşumuna dair bir pik gözlenememiştir. HF/25STA@SBA-15 katalizör çiftinin reaksiyon sonrasına ait EDS analiz sonucu EK-7'de verilmiştir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, metanol sentez reaksiyonun sahip olduğu termodinamik sınırlamalar aşılarak katalizör çiftleri varlığında sentez gazından doğrudan DME üretimi ile CO dönüşümünün ve DME seçiciliğinin artırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla geliştirilen katalizör çiftlerinin metanol dehidrasyon reaksiyonunda aktivite gösteren asidik karakterli bileşeninin sentezi gerçekleştirilmiştir. Metanol dehidrasyon katalizörü olarak emdirme yöntemi ile mezogözenekli STA içerikli SBA-15 katalizörleri geliştirilmiştir. Metanol sentez katalizörü olarak CuO-ZnO-Al_2O_3 içerikli ticari HifuelR-120 katalizörü kullanılmıştır. Sentez gazından doğrudan DME üretim çalışmaları için metanol sentez ve dehidrasyon katalizörlerinin kütlece 1/1 oranında fiziksel olarak karışımları ile katalizör çiftleri hazırlanmıştır. Katalizörlerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için reaksiyon öncesinde N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM-EDS, XRD, TPR ve Piridin Adsorplanmış FTIR analizleri ayrıca reaksiyon sonrasında da XRD, SEM-EDS ve TG analizleri gerçekleştirilmiştir. Metanol sentez katalizörünün ve hazırlanan katalizör çiftlerinin sürekli akış dolgulu kolon reaksiyon sisteminde H_2/CO = 1/1 molar sentez gazı kompozisyonu kullanılarak 50 bar basınç, 275^oC sıcaklık ve 5 000 ml/sa.g_{kat} alıkonma süresi reaksiyon koşullarında aktiviteleri test edilmiştir. En iyi katalitik aktivitenin elde edildiği katalizör çifti ile 200-300^oC sıcaklık aralığında ve 30-50 bar basınç aralığında tarama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca doğrudan DME sentezinde reaksiyon ortamında oluşan CO_2'in uzaklaştırılması için sorbent malzemesi olarak Huntit kullanımının da aktiviteye etkisi incelenmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- SBA-15 destek malzemesi hidrotermal yöntem ile sentezlenerek N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizinden mezogözenekli yapıda olduğu ve XRD analizinden hekzagonal yapının elde edildiği saptanmıştır. Sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmuştur.
- Emdirme yöntemi ile sentezlenen STA içerikli SBA-15 destekli asidik karakterli metanol dehidrasyon katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizinden elde edilen izotermler katalizörlerin mezogönekli bir yapıda olduğunu göstermiştir.
- Ticari HifuelR-120 katalizörü (CuO-ZnO-Al_2O_3) için gerçekleştirilen TPR analizi sonucunda CuO'in metalik Cu formuna indirgenme sıcaklığı 290^oC olarak belirlenmiştir.

- SEM görüntülerinde, sentezlenen SBA-15 malzemesinin uzayan ince çubuksu bir morfolojik yapıya sahip olduğu ve yapıya STA ilavesi ile katalizörlerin morfolojik yapısının korunduğu görülmüştür.
- SEM-EDS analizi ile kütlece %5, 10 ve 25 STA içerikli SBA-15 emdirme katalizörlerinin hedeflenen STA yüzdesi ile başarıyla sentezlendiği belirlenmiştir. Kütlece %5 ve 25 STA içerikli dehidrasyon katalizörlerinin SEM-Backscattering görüntüleri ile STA'nın içeriğinde yer alan W metalinin katalizör yapısında daha iyi bir dağılım gösterdiği saptanmıştır. Kütlece %10 STA içerikli emdirme katalizörlerinin yapısında ise bir miktar kümeleşme olduğu belirlenmiştir ve bu sonuç N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon ve XRD analizleri ile desteklenmiştir.
- Metanol dehidrasyon çalışmalarında aktif rol oynayan asidik karakterli katalizörün Bronsted asiditesi STA ilavesi ile güçlendirilmiştir ve edilen sonuçlar piridin adsorplanmış FTIR analizi ile desteklenmiştir.
- Termodinamik sınırlamalara sahip olan metanol sentez reaksiyonu ticari HifuelR-120 katalizörü varlığında 275°C ve 50 bar reaksiyon koşullarında gerçekleştirilerek %6 CO dönüşümü ve %82,5 MeOH seçiciliği elde edilmiştir.
- Termodinamik sınırlamalar aşılarak daha yüksek CO dönüşümü ve ürün seçiciliği elde etmek amacıyla sentez gazından doğrudan yöntem ile DME üretimi geliştirilen katalizör çiftleri varlığında gerçekleştirilmiştir.
- Doğrudan sentez yöntemi ile termodinamik sınırlamalar aşılarak 275°C ve 50 bar reaksiyon koşullarında en yüksek CO dönüşümüne (%41,1) ve DME seçiciliğine (%56,6) HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti ile ulaşılmıştır.
- En iyi katalitik aktiviteyi gösteren HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti varlığında 30-50 bar basınç ve 200-300°C sıcaklık aralığındaki reaksiyon koşullarının aktiviye olan etikisi incelenmiştir. En uygun reaksiyon sıcaklığı 275°C ve en uygun reaksiyon basıncı 50 bar olarak bulunmuştur.
- Reaksiyon sonrası katalizör çiftlerinde karbon analizi için XRD, TG ve SEM-EDS analiz yöntemleri ile karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. TG analizinde HF/SBA-15, HF/5STA@SBA-15, HF/10STA@SBA-15 ve HF/25STA@SBA-15 katalizör çiftlerinin yapısındaki kütle kayıpları sırasıyla %2,58, %2,26, %2,96 ve %3,13 olarak bulunmuştur. XRD analiz sonucunda HF/5STA@SBA-15 ve HF/10STA@SBA-15 katalizör çiflerinde amorf pik ile örtüşen karbon pikinin şiddeti daha belirgin olarak gözlenmiştir. Ancak en yüksek katalitik aktiviteye sahip HF/25STA@SBA-15 katalizör

çiftinin SEM-EDS analizinde, TG analizindeki düşük kütle kaybı ile bağlantılı olarak karbon oluşumu gözlenememiştir.

- Sentez gazından doğrudan DME üretiminde $3CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ toplam reaksiyon denklemi ele alındığında, ürünler tarafında yer alan CO_2'in sorbent malzeme olarak Huntit kullanımı ile tutularak Le Chatelier prensibine göre reaksiyon dengesinin ürünler yönüne kaydırılması amaçlanmıştır. En iyi katalitik aktiveyi gösteren HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti ve Huntit minerali varlığında 275^oC ve 50 bar reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen aktivite testinde reaksiyonun 50. dakikasında en yüksek DME seçiciliğine (%60,2) ulaşılmıştır. HF/25STA@SBA-15/Huntit varlığında gerçekleştirilen reaksiyon çalışması sonucunda ortalama CO dönüşümü ve DME seçiciliği sırasıyla %41,7 ve %56,8 olarak elde edilmiştir.

Öneriler;

Sentez gazından DME / MeOH üretim sürecinde gerçekleşen ekzotermik yapılı reaksiyonların oluşumu nedeniyle katalizörün deaktivasyonunu önlemek için reaksiyon sıcaklığının kontrolü önem taşımaktadır. Bu kapsamda sıcaklık kontrollünün kolaylıkla sağlanabileceği ekonomik bir reaktör tasarımı geliştirilebilir.

Literatürde son zamanlarda küresel ısınmaya sebep olan ve sera gazı etkisi yaratan CO_2'in hidrojenasyonu ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. CO_2'in temiz alternatif enerji kaynağının üretiminde ham madde olarak kullanımı giderek artan enerji ihtiyacına çözüm olarak sunulabilir.

KAYNAKLAR

1. Semelsberger, T. A., Borup, R. L. and Greene, H. L. (2006). Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources*, 156, 497-511.

2. Azizi, Z., Rezaeimanesh, M., Tohidian, T. and Rahimpour, M. R. (2014). Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 82, 150-172.

3. Sun, J., Yang, G., Yoneyama, Y. and Tsubaki, N. (2014). Catalysis Chemistry of Dimethyl Ether Synthesis. *American Chemical Society Catalysis*, 4(10), 3307-3805.

4. Nakyai, T. and Saebea, D. (2019). Exergoeconomic comparison of syngas production from biomass, coal, and natural gas for dimethyl ether synthesis in single-step and two-step processes. *Journal of Cleaner Production*, 241, 118334.

5. Takeishi, K. (2010). Dimethyl ether and catalyst development for production from syngas. *Biofuels*, 1(1), 217-226.

6. Rutkowska, M., Macina, D., Mirocha-Kubień, N., Piwowarska, Z. and Chmielarz, L. (2015). Hierarchically structured ZSM-5 obtained by desilication as new catalyst for DME synthesis from methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174-175, 336-343.

7. Dogu, T. and Varisli, D. (2007). Alcohols as alternatives to petroleum for environmentally clean fuels and petrochemicals. *Turkish Journal of Chemistry*, 31, 551-567.

8. Ciftci, A., Varisli, D. and Dogu, T. (2010). Dimethyl ether synthesis over novel silicotungstic acid incorporated nanostructured catalysts. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8(1), 1542-6580.

9. Olah, G. A., Goeppert, A. and Prakash, G. K. S. (2009). Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. *The Journal of Organic Chemistry*, 74(2), 487-498.

10. Erdener, H., Arınan, A. and Orman, S. (2011). Future fossil fuel alternative; di-methyl ether (DME) a review. *International Journal of Renewable Energy Research*, 1(4), 252-258.

11. Ren, H., Xu, C. H., Zhao, H. Y., Wang, Y. X., Liu, J. and Liu, J. Y. (2015). Methanol synthesis from CO_2 hydrogenation over Cu/γ-Al_2O_3 catalysts modified by ZnO, ZrO_2 and MgO. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 261-267.

12. Wang, G., Mao, D., Guo, X. and Yu, J. (2019). Methanol synthesis from CO_2 hydrogenation over CuO-ZnO-ZrO_2-MxOy catalysts (M = Cr, Mo and W). *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 4197-4207.

13. Mondal, U. and Yadav, G. D. (2019). Perspective of dimethyl ether as fuel: Part I. Catalysis. *Journal of CO_2 Utilization*, 32, 299-320.

14. Katırcıoğlu, T. Y. and Çelik, M. (2019). A review on synthesis of dimethyl ether from syngas over bifunctional/hybrid catalysts. *Global Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 7(1), 1-24.

15. Tokay, K. C., Dogu, T. and Dogu, G. (2012). Dimethyl ether synthesis over alumina based catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 184, 278-285.

16. Peláez, R., Bryce, E., Marín, P. and Ordóñez, S. (2018). Catalyst deactivation in the direct synthesis of dimethyl ether from syngas over $CuO/ZnO/Al_2O_3$ and γ-Al_2O_3 mechanical mixtures. *Fuel Processing Technology*, 179, 378–386.

17. Catizzone, E., Bonura, G., Migliori, M., Frusteri, F. and Giordano, G. (2018). CO_2 recycling to dimethyl ether: state-of-the-art and perspectives. *Molecules*, 23(1), 1-28.

18. Hua, Y., Guo, X., Mao, D., Lu, G., Rempel, G. L. and Ng, F. T. T. (2017). Single-step synthesis of dimethyl ether from biomass-derived syngas over CuO-ZnO-MOx (M = Zr, Al, Cr, Ti)/HZSM-5 hybrid catalyst: Effects of MOx. *Applied Catalysis A, General*, 540, 68-74.

19. Keshavarz, A. R., Rezaei, M. and Yaripour, F. (2010). Nanocrystalline gamma-alumina: A highly active catalyst for dimethyl ether synthesis. *Powder Technology*, 199(2), 176-179.

20. Saravanan, K., Ham, H., Tsubaki, N. and Bae, J. W. (2017). Recent progress for direct synthesis of dimethyl ether from syngas on the heterogeneous bifunctional hybrid catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 217, 494-522.

21. Guil-López, R., Mota, N., Llorente, J., Millán, E., Pawelec, B., García, R., Fierro, J. L. G. and Navarro, R. M. (2019). Structure and activity of Cu/ZnO catalysts co-modified with aluminium and gallium for methanol synthesis. *Data in Brief*, 24(2019), 1040104.

22. Álvarez, A., Bansode, A., Urakawa, A., Bavykina, A. V., Wezendonk, T. A., Makkee, M. and Kapteijn, F. (2017). Challenges in the greener production of formates/formic acid, methanol, and DME by heterogeneously catalyzed CO_2 hydrogenation processes. *Chemical Reviews*, 117(14), 9804-9838.

23. İnternet: Olah, G. A. (2010). Selective oxidative conversion of methane to methanol, dimethyl ether and derived products, US 7, 846, 978 B2. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. URL: https://patentimages.storage.googleapis.com/33/b7/f0/0ce82c2e36a8d1/US7846978.pdf, Son Erişim Tarihi: 02.07.2019.

24. Abu-Dahrieh, J., Rooney, D., Goguet, A. and Saih, Y. (2012). Activity and deactivation studies for direct dimethyl ether synthesis using $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ with NH_4ZSM-5, HZSM-5 or γ-Al_2O_3. *Chemical Engineering Journal*, 203, 201-211.

25. Bozga, G., Apan, I. T. and Bozga, R. E. (2013). Dimethyl ether synthesis catalysts, processes and reactors. *Recent Patents on Catalysis*, 2, 68-81.

26. Ateka, A., Ereña, J., Sánchez-Contador, M., Perez-Uriarte, P., Bilbao, J. and Aguayo, A. T. (2018). Capability of the direct dimethyl ether synthesis process for the conversion of carbon dioxide. *Applied Sciences*, 8(5), 677.

27. Ateka, A., Sierra, I., Ereña, J., Bilbao, J. and Aguayo, A. T. (2016). Performance of CuO-ZnO-ZrO_2 and CuO-ZnO-MnO as metallic functions and SAPO-18 as acid function of the catalyst for the synthesis of DME co-feeding CO_2. *Fuel Processing Technology*, 152, 34-45.

28. Olah, G. A. (2005). Beyond oil and gas: the methanol economy. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 2636-2639.

29. Gómez Montoya, J. P., Amador Diaz, G. J. and Amell Arrieta, A. A. (2018). Effect of equivalence ratio on knocking tendency in spark ignition engines fueled with fuel blends of biogas, natural gas, propane and hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(51), 23041-23049.

30. Çelik, G. (2012). *Bi-functional nanostructured novel catalysts for dimethyl ether synthesis*. M. Sc. Thesis, Middle East Technical University, Ankara, 10, 109-119.

31. Arya, P. K., Tupkari, S., K., S., Thakre, G. D. and Shukla, B. M. (2016). DME blended LPG as a cooking fuel option for Indian household: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1591-1601.

32. Park, S. H. and Lee, C. S. (2014). Applicability of dimethyl ether (DME) in a compression ignition engine as an alternative fuel. *Energy Conversion and Management*, 86, 848-863.

33. Sezer, İ. (2011). Thermodynamic, performance and emission investigation of a diesel engine running on dimethyl ether and diethyl ether. *International Journal of Thermal Sciences*, 50(8), 1594-1603.

34. Kropiwnicki, J., Dominiczak, P., Kneba, Z., Makowski, S., Cieśliński, J. T. and Ziółkowski, M. (2017). Analysis of the possibilities of using of DME fuel in motor boat drive systems. *Combustion Engines*, 171(4), 74-80.

35. İlkılıç, C., Behçet, R., Aydın, S. ve Aydın, H. (2009). *Dizel motorlarında azot oksitlerin oluşumu ve kontrol yöntemleri.* 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, Karabük.

36. Vassiliev, A., Jensen, J. O., Li, Q., Pan, C., Cleemann, L. N., Steenberg, T. and Bjerrum, N. J. (2013). A direct DME high temperature PEM fuel cell. *ECS Transactions*, 50(2), 869-876.

37. Chen, W. H., Lin, B. J., Lee, H. M. and Huang, M. H. (2012). One-step synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing CO_2 with high space velocity. *Applied Energy*, 98, 92-101.

38. Bonura, G., Cordaro, M., Spadaro, L., Cannilla, C., Arena, F. and Frusteri, F. (2013). Hybrid Cu-ZnO-ZrO_2/H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO_2 hydrogenation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 16-24.

39. Li, Q., Wu, G., Johnston, C. M. and Zelenay, P. (2014). Direct Dimethyl Ether Fuel Cell with Much Improved Performance. *Electrocatalysis*, 5(3), 310-317.

40. Serov, A. and Kwak, C. (2009). Progress in development of direct dimethyl ether fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(1-2), 1-10.

41. Khandan, N., Kazemeini, M. and Aghaziarati, M. (2012). Direct production of dimethyl ether from synthesis gas utilizing bifunctional catalysts. *Applied Petrochemical Research*, 1(1-4), 21-27.

42. Tan, Y., Xie, H., Cui, H., Han, Y. and Zhong, B. (2005). Modification of Cu-based methanol synthesis catalyst for dimethyl ether synthesis from syngas in slurry phase. *Catalysis Today*, 104, 25-29.

43. Din, I. U., Shaharun, M. S., Alotaibi, M. A., Abdulrahman A. I. and Naeem, A. (2019). Recent developments on heterogeneous catalytic CO_2 reduction to methanol. *Journal of CO_2 Utilization*, 34, 20-33.

44. Dadgar, F., Myrstad, R., Pfeifer, P., Holmen, A. and Venvik, H. J. (2016). Direct dimethyl ether synthesis from synthesis gas: The influence of methanol dehydration on methanol synthesis reaction. *Catalysis Today*, 270, 76-84.

45. Flores, J. H., Peixoto, D. P. B., Appel, L. G., de Avillez, R. R. and Pais da Silva, M. I. (2011). The influence of different methanol synthesis catalysts on direct synthesis of DME from syngas. *Catalysis Today*, 172, 218-225.

46. Sánchez-Contador, M., Ateka, A., Aguayo, A.T. and Bilbao, J. (2018). Direct synthesis of dimethyl ether from CO and CO_2 over a core-shell structured CuO-ZnO-ZrO_2@SAPO-11 catalyst. *Fuel Processing Technology*, 179, 258-268.

47. Ali, K. A., Abdullah, A. Z. and Mohamed, A. R. (2015). Recent development in catalytic technologies for methanol synthesis from renewable sources: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Review*s, 44, 508-518.

48. Xiao, J., Mao, D., Guo, X. and Yu, J. (2015). Effect of TiO_2, ZrO_2, and TiO_2-ZrO_2 on the performance of CuO-ZnO catalyst for CO_2 hydrogenation to methanol. *Applied Surface Science*, 338, 146–153.

49. Angelo, L., Kobl, K., Tejada, L. M. M., Zimmermann, Y., Parkhomenko, K. and Roger, A. C. (2015). Study of CuZnMOx oxides (M = Al, Zr, Ce, CeZr) for the catalytic hydrogenation of CO_2 into methanol. *Comptes Rendus Chimie*, 18(3), 250-260.

50. Fornero, E. L., Sanguineti, P. B., Chiavassa, D. L., Bonivardi, A. L. and Baltanás, M. A. (2013). Performance of ternary Cu–Ga_2O_3–ZrO_2 catalysts in the synthesis of methanol using CO_2-rich gas mixtures. *Catalysis Today*, 213, 163-170.

51. Ciftci, A., Varisli, D., Cem Tokay, K., Aslı Sezgi, N. and Dogu, T. (2012). Dimethyl ether, diethyl ether & ethylene from alcohols over tungstophosphoric acid based mesoporous catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 207-208, 85-93.

52. Ciftci, A., Sezgi, N. A. and Dogu, T. (2010). Nafion-incorporated silicate structured nanocomposite mesoporous catalysts for dimethyl ether synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(15), 6753-6762.

53. Varisli, D., Dogu, T. and Dogu, G. (2007). Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts. *Chemical Engineering Science*, 62(18-20), 5349-5352.

54. Kozhevnikov, I. V. (1998). Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. *Chemical Reviews*, 98(1), 171-198.

55. López-Salinas, E., Hernández-Cortéz, J., Schifter, I., Torres-García, E., Navarrete, J., Gutiérrez-Carrillo, A. and Bersani, D. (2000). Thermal stability of 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. *Applied Catalysis A: General*, 193(1-2), 215-225.

56. Varisli, D., Dogu, T. and Dogu, G. (2009). Novel mesoporous nanocomposite WOx-silicate acidic catalysts: ethylene and diethylether from ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(21), 9394-9401.

57. Degirmenci, L., Oktar, N. and Dogu, G. (2010). ETBE synthesis over silicotungstic acid and tungstophosphoric acid catalysts calcined at different temperatures. *Fuel Processing Technology*, 91(7), 737-742.

58. Varisli, D., Tokay, K. C., Ciftci, A., Dogu, T. and Dogu, G. (2009). Methanol dehydration reaction to produce clean diesel alternative dimethylether over mesoporous aluminosilicate-based catalysts. *Turkish Journal of Chemistry*, 33, 355-366.

59. Varisli, D., Dogu, T. and Dogu, G. (2010). Petrochemicals from ethanol over a W-Si-based nanocomposite bidisperse solid acid catalyst. *Chemical Engineering Science*, 65(1), 153-159.

60. Ladera, R. M., Fierro, J. L. G., Ojeda, M. and Rojas, S. (2014). TiO_2-supported heteropoly acids for low-temperature synthesis of dimethyl ether from methanol. *Journal of Catalysis*, 312, 195-203.

61. Bardin, B. B., Davis, R. J. and Neurock, M. (2000). Ammonia adsorption on Keggin-type heteropolyacid catalysts explored by density functional quantum chemistry calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(15), 3556-3562.

62. Celik, G., Arinan, A., Bayat, A., Ozbelge, H. O., Dogu, T. and Varisli, D. (2013). Performance of silicotungstic acid incorporated mesoporous catalyst in direct synthesis of dimethyl ether from syngas in the presence and absence of CO_2. *Topics in Catalysis*, 56(18-20), 1764-1774.

63. Thomas, A., Dablemont, C., Basset, J. M. and Lefebvre, F. (2005). Comparison of $H_3PW_{12}O_{40}$ and $H_4SiW_{12}O_{40}$ heteropolyacids supported on silica by ^1H MAS NMR. *Comptes Rendus Chimie*, 8(11-12), 1969-1974.

64. Wang, Y., Liu, J. and Li, W. (2000). Synthesis of 2-butoxy ethanol with narrow-range distribution catalyzed by supported heteropolyacids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 159(1), 71-75.

65. Okuhara, T., Mizuno, N. and Misono, M. (2001). Catalysis by heteropoly compounds-recent developments. *Applied Catalysis A: General*, 222, 63-77.

66. Li, G., Ding, Y., Wang, J., Wang, X. and Suo, J. (2007). New progress of Keggin and Wells-Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 262(1-2), 67-76.

67. Yadav, G. D. and More, S. R. (2012). Cesium modified heteropoly acid supported on clay as catalyst in selective synthesis of acetylferrocene. *Current Catalysis*, 1, 32-40.

68. Catizzone, E., Migliori, M., Purita, A. and Giordano, G. (2019). Ferrierite vs. γ-Al_2O_3: The superiority of zeolites in terms of water-resistance in vapour-phase dehydration of methanol to dimethyl ether. *Journal of Energy Chemistry*, 30, 162-169.

69. Alothman, Z. (2012). A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5(12), 2874-2902.

70. Meynen, V., Cool, P. and Vansant, E. F. (2009). Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 125(3), 170-223.

71. Meléndez-Ortiz, H. I., Puente-Urbina, B., Castruita-de Leon, G., Mata-Padilla, J. M. and García-Uriostegui, L. (2016). Synthesis of spherical SBA-15 mesoporous silica. Influence of reaction conditions on the structural order and stability. *Ceramics International*, 42(6), 7564-7570.

72. Gibson, L. T. (2014). Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5163-5172.

73. Fulvio, P. F., Pikus, S. and Jaroniec, M. (2005). Short-time synthesis of SBA-15 using various silica sources. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(2), 717-720.

74. Arumugam, A. and Ponnusami, V. (2013). Synthesis of SBA-15 from low cost silica precursor obtained from sugarcane leaf ash and its application as a support matrix for lipase in biodiesel production. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 67(2), 244-250.

75. Aktas, O., Yasyerli, S., Dogu, G. and Dogu, T. (2011). Structural variations of MCF and SBA-15-like mesoporous materials as a result of differences in synthesis solution pH. *Materials Chemistry and Physics*, 131(1-2), 151-159.

76. Obalı, Z., Sezgi, N. A. and Doğu, T. (2011). The synthesis and characterization of aluminum loaded SBA-type materials as catalyst for polypropylene degradation reaction. *Chemical Engineering Journal*, 176-177, 202-210.

77. Cai, M., Palčić, A., Subramanian, V., Moldovan, S., Ersen, O., Valtchev, V. and Khodakov, A. Y. (2016). Direct dimethyl ether synthesis from syngas on copper-zeolite hybrid catalysts with a wide range of zeolite particle sizes. *Journal of Catalysis*, 338, 227-238.

78. Liu, R., Tian, H., Yang, A., Zha, F., Ding, J. and Chang, Y. (2015). Preparation of HZSM-5 membrane packed CuO-ZnO-Al_2O_3 nanoparticles for catalysing carbon dioxide hydrogenation to dimethyl ether. *Applied Surface Science*, 345, 1-9.

79. Asthana, S., Samanta, C., Bhaumik, A., Banerjee, B., Voolapalli, R. K. and Saha, B. (2016). Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over Cu-based catalysts: Enhanced selectivity in the presence of MgO. *Journal of Catalysis*, 334, 89-101.

80. Ateka, A., Sánchez-Contador, M., Ereña, J., Aguayo, A. T. and Bilbao, J. (2018). Catalyst configuration for the direct synthesis of dimethyl ether from CO and CO_2 hydrogenation on CuO-ZnO-MnO/SAPO-18 catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 124(1), 401-418.

81. Wang, Y., Chen, Y., Yu, F., Pan, D., Fan, B., Ma, J. and Li, R. (2016). One-step synthesis of dimethyl ether from syngas on ordered mesoporous copper incorporated alumina. *Journal of Energy Chemistry*, 25(5), 775-781.

82. Song, F., Tan, Y., Xie, H., Zhang, Q. and Han, Y. (2014). Direct synthesis of dimethyl ether from biomass-derived syngas over Cu-ZnO-Al_2O_3-ZrO_2(x)/γ-Al_2O_3 bifunctional catalysts: Effect of Zr-loading. *Fuel Processing Technology*, 126, 88-94.

83. Wang, Y., Wang, W., Chen, Y., Ma, J. and Li, R. (2014). Synthesis of dimethyl ether from syngas over core-shell structure catalyst CuO-ZnO-Al_2O_3@SiO_2-Al_2O_3. *Chemical Engineering Journal*, 250, 248-256.

84. Khoshbin, R., Haghighi, M. and Margan, P. (2016). Combustion dispersion of CuO-ZnO-Al_2O_3 nanocatalyst over HZSM-5 used in DME production as a green fuel: Effect of citric acid to nitrate ratio on catalyst properties and performance. *Energy Conversion and Management*, 120, 1-12.

85. Bayat, A. and Dogu, T. (2016). Optimization of CO_2/CO ratio and temperature for dimethyl ether synthesis from syngas over a new bifunctional catalyst pair containing heteropolyacid impregnated mesoporous alumina. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(44), 11431-11439.

86. Sandler, S. I. (1999). *Chemical and engineering thermodynamics* (3th Ed.). New York: Wiley.

87. Zhao, D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279(5350), 548-552.

88. Erdogan, B., Arbag, H. and Yasyerli, N. (2018). SBA-15 supported mesoporous Ni and Co catalysts with high coke resistance for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(3), 1396-1405.

89. Varışlı, D. (2007). *Kinetic studies for dimethyl ether and diethyl ether production.* PhD. Thesis, Middle East Technical University, Ankara, 90-92.

90. Varisli, D., Dogu, T. and Dogu, G. (2008). Silicotungstic acid impregnated MCM-41-like mesoporous solid acid catalysts for dehydration of ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(12), 4071-4076.

91. Yaşyerli, S. ve Aktaş, Ö. (2012). Propanın oksidatif dehidrojenasyonu için doğrudan sentez ve emdirme yöntemleriyle hazırlanmış MCF destekli V-Mo-Nb katalizörleri. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 27(1), 49-58.

92. Tasdemir, H. M. (2018). The catalytic activity enhancement of commercial TiO_2 and Nb_2O_5 catalysts by iron for elemental sulfur production from H_2S. *Catalysis Letters*, 149, 473-485.

93. Swanson, H. E. and Tatge E. (1953). *Standard x-ray diffraction powder patterns.* (Vol 1-Vol 2). Washington, DC: National Bureau of Standards, 16-49, 26.

94. Twigg, M. V. and Spencer, M. S. (2001). Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions. *Applied Catalysis A: General*, 212(1-2), 161-174.

95. Li, D., Xu, S., Cai, Y., Chen, C., Zhan, Y. and Jiang, L. (2017). Characterization and catalytic performance of $Cu/ZnO/Al_2O_3$ water-gas shift catalysts derived from Cu-Zn-Al layered double hydroxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(12), 3175-3183.

96. Khoshbin, R., Haghighi, M. and Margan, P. (2016). Combustion dispersion of $CuO-ZnO-Al_2O_3$ nanocatalyst over HZSM-5 used in DME production as a green fuel: Effect of citric acid to nitrate ratio on catalyst properties and performance. *Energy Conversion and Management*, 120, 1-12.

97. Gunduz, S. and Dogu, T. (2011). Sorption-enhanced reforming of ethanol over Ni- and Co-incorporated MCM-41 type catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(26), 8796-8805.

98. Değirmencioğlu, P. (2018). *Methanol steam reforming over silica aerogel supported catalyst for hydrogen production*. M. Sc. Thesis, Middle East Technical University, Ankara, 79-81.

99. Sarıyer, M., Bozdağ, A.A., Sezgi, N. A. and Doğu, T. (2019). Performance comparison of microwave and conventionally heated reactors for sorption enhanced reforming of ethanol over Ni impregnated SBA-15. *Chemical Engineering Journal*, 377, 120-138.

100. Dong, X., Ma, X., Xu, H. and Ge, Q. (2016). Comparative study of silica-supported copper catalysts prepared by different methods: Formation and transition of copper phyllosilicate. *Catalysis Science & Technology*, 6(12), 4151-4158.

101. Arbag, H. (2018). Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(13), 6561-6574.

102. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N., Dogu, G., Dogu, T., Osojnik Crnivec, I. G. and Pintar, A. (2015). Coke minimization during conversion of biogas to syngas by bimetallic tungsten-nickel incorporated mesoporous alumina synthesized by the one-pot route. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(8), 2290-2301.

103. Pekmezci Karaman, B., Cakiryilmaz, N., Arbag, H., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2017). Performance comparison of mesoporous alumina supported Cu & Ni based catalysts in acetic acid reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(42), 26257-26269.

EKLER

EK-1. Gaz kromatografi cihazının kalibrasyonu

Gaz kromatografi cihazında kalibrasyon çalışmaları reaktanların ve ürünlerin alıkonma sürelerini ve kalibrasyon faktörleni (β) saptamak amacı ile gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon faktörü hesaplamalarında basınç 1 atm'dir.

Karbonmonoksit (CO), Hidrojen (H_2), Metan (CH_4), Karbondioksit (CO_2) ve Dimetil Eterin (CH_3OCH_3) Kalibrasyonu

Kalibrasyon çalışmalarında sınırlayıcı reaktan olarak karbonmonoksitin (CO) kalibrasyon faktörü (β_{CO}) 1,0 alınarak hidrojen (H_2), metan (CH_4), karbondioksit (CO_2) ve dimetil eterin (CH_3OCH_3) kalibrasyon faktörü ve alıkonma sürelerinin, ayrıca karbonmonoksit (CO) alıkonma süresinin belirlenmesindeki detaylı hesaplamalar sırası ile verilmiştir.

Kalibrasyon sürecince her bir gaz belirli hacimsel akış hızı oranında sınırlayıcı reaktan CO ile birlikte gaz kromatografisine gönderilmiştir. Gaz kromatografi cihazının analiz sonucunda verdiği kromatogramdan elde edilen alan ve GC'ye verilen gazların alıkonma süresi 3'er kez tekrarlanan analizlerin ortalaması alınarak belirlenmiştir.

CO ve H_2 için kalibrasyon faktörü hesabı:

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

Çizelge 1.1. H_2 kalibrasyonu sonucunda bileşenlerin alıkonma süresi ve alan değerleri

Bileşen	Alıkonma süresi, dk	Alan
CO	1,50	7888,96
H_2	1,23	74301,5

Aynı basınç ve sıcaklık şartlarında gazların hacimleri ile mol sayıları doğru orantılı *(Gay-Lussac Yasasına göre)* olduğunda;

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

EK-1. (devam) Gaz kromatografi cihazının kalibrasyonu

CO ve CH_4 için kalibrasyon faktörü hesabı:

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

Çizelge 1.2. CH_4 kalibrasyonu sonucunda bileşenlerin alıkonma süresi ve alan değerleri

Bileşen	Alıkonma süresi, dk	Alan
CO	1,50	7302,15
CH_4	2,23	28033,75

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

CO ve CO_2 için kalibrasyon faktörü hesabı:

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

Çizelge 1.3. CO_2 kalibrasyonu sonucunda bileşenlerin alıkonma süresi ve alan değerleri

Bileşen	Alıkonma süresi, dk	Alan
CO	1,50	8424,12
CO_2	4,32	7907,52

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

CO ve DME için kalibrasyon faktörü hesabı:

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

Çizelge 1.4. DME kalibrasyonu sonucunda bileşenlerin alıkonma süresi ve alan değerleri

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

EK-1. (devam) Gaz kromatografi cihazının kalibrasyonu

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

Metanolün Kalibrasyonu

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

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

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

T: 200°C (Hat sıcaklığı)

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

M_{MEOH}: 32,04 g/mol

KN_{MEOH}: 64,7°C

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

Sisteme şırınga pompa ile gönderilmesi gereken metanolün hacimsel akış hızının hesaplanması;

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

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

$V_{MEOH,sıvı} = 0,0052$ ml/dk hacimsel akış hızında şırınga pompa ile sisteme gönderilen metanolün gaz olarak analizi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 1.5. Metanol kalibrasyonu sonucunda bileşenlerin alıkonma süresi ve alan değerleri

Bileşen	Alıkonma süresi, dk	Alan
CO	1,50	14694,6
CH_3OH	27,0	940,26

EK-1. (devam) Gaz kromatografi cihazının kalibrasyonu

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

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

olarak hesaplanmıştır.

EK-2. Sentez gazından doğrudan yöntem ile DME üretim reaksiyonunda dönüşüm ve seçicilik hesabı

Sentez gazından doğrudan DME üretimi için 50 bar basınç, 275°C sıcaklık, 5000 ml/sa.g_{kat} alıkonma süresi ve ve H_2/CO = 1/1 molar besleme oranında sentez gazı kullanılarak aktivite testi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon çalışmasında SBA-15 ve HifuelR-120 katalizörlerinin kütlece 1/1 oranda fiziksel karışımlarından oluşan katalizör çifti kullanılmıştır. Belirtilen reaksiyon koşulları için HF/SBA-15 katalizör çiftinin 150. dakikada gaz kromatografisinden elde edilen analiz sonuçları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Gaz kromatografi analiz sonuçları (Örnek; 150. dakika)

Bileşikler	Alıkonma Süresi, dk	Kalibrasyon Sabiti (β)	Alan
CO	1,5	1,0	1044,7
CH_4	2,2	0,26	16,8
CO_2	4,3	0,87	90,9
MeOH	27,0	1,74	58,18
DME	28,3	0,27	189,9

150. dakikada ürünlerin mol miktarları Eşitlik 2.1'deki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

A'nın mol miktarı; $(n_A) = (Alan)_A \times \beta_A$ (2.1)

CO mol miktarı (reaktör çıkışı) = 1044,7 x 1 = 1044,7 mol

CH_4 mol miktarı (reaktör çıkışı) = 16,8 x 0,26 = 4,368 mol

CO_2 mol miktarı (reaktör çıkışı) = 90,9 x 0,87 = 79,083 mol

MeOH mol miktarı (reaktör çıkışı) = 58,18 x 1,74 = 101,23 mol

DME mol miktarı (reaktör çıkışı) = 189,9 x 0,27 = 51,273 mol

150. dakikada analizi gerçekleştirilen reaktör çıkısındaki buhar fazı ürünlerinin mol miktarları Çizgede 2.2'de verilmiştir.

EK-2. (devam) Sentez gazından doğrudan yöntem ile DME üretim reaksiyonunda dönüşüm ve seçicilik hesabı

Çizelge 2.2. Buhar fazındaki ürünlerin reaktör çıkışındaki mol miktarları (Örnek; 150. dakika)

Bileşikler	Alan	Kalibrasyon Sabiti (β)	Mol Miktarı
CO	1044,7	1,0	1044,7
CH_4	16,8	0,26	4,368
CO_2	90,9	0,87	79,083
MeOH	58,18	1,74	101,23
DME	189,9	0,27	51,273

Başlangıçta reaktöre beslenen karbon monoksitin mol miktarını (n^o_{CO}) bulmak için Eşitlik 2.2'deki gibi karbon denkliği yapılmıştır. Hesaplamalarda reaksiyon süresince oluşabilecek kok miktarı için sıfır kabulü ($n_C = 0$) yapılmıştır.

$$n^o_{CO} = n_{CO} + n_{CH4} + n_{CO2} + n_{MeOH} + 2\,x\,n_{DME} \quad (2.2)$$

$$n^o_{CO} = 1044{,}7 + 4{,}368 + 79{,}083 + 101{,}23 + 2\,x\,51{,}273$$

$$n^o_{CO} = 1331{,}93\ mol$$

Reaksiyonda harcanan karbon monoksit miktarı başlangıçtaki CO (n^o_{CO}) ve ürünlerdeki CO (n_{CO}) miktarlarının farkı alınarak hesaplanmıştır.

$$Reaksiyondan\ harcanan\ CO = n^o_{CO} - n_{CO} = 1331{,}93 - 1044{,}7 = 287{,}23\ mol$$

CO dönüşümü Eşitlik 2.3'te tanımlanan denklem ile hesaplanmıştır.

CO Dönüşümü; $X_{CO} = \frac{(CO_{giren} - CO_{çıkan})}{CO_{giren}}$ (2.3)

% CO Dönüşümü $= \frac{1331{,}93 - 1044{,}7}{1331{,}93}$ x 100 = %21,56

DME ve MeOH ürün seçicilikleri Eşitlik 2.4 ve 2.5'teki gibi tanımlanmıştır. Diğer ürünlerin seçicilik değerleri de Eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

EK-2. (devam) Sentez gazından doğrudan yöntem ile DME üretim reaksiyonunda dönüşüm ve seçicilik hesabı

DME ürün seçiciliği; $\%\ S_{DME} = \frac{2\ x\ n_{DME}}{n^{o}_{CO} - n_{CO}}\ x\ 100$ (2.4)

$\%\ S_{DME} = \frac{2\ x\ 51{,}273}{1331{,}93 - 1044{,}7}\ x\ 100$

$\%\ S_{DME}$ = % 36

MeOH ürün seçiciliği; $\%\ S_{MeOH} = \frac{n_{MeOH}}{n^{o}_{CO} - n_{CO}}\ x\ 100$ (2.5)

$\%\ S_{MeOH} = \frac{101{,}23}{1331{,}93 - 1044{,}7}\ x\ 100$

$\%\ S_{MeOH}$ = % 35

CH_4 ürün seçiciliği; $\%\ S_{CH4} = \frac{n_{CH4}}{n^{o}_{CH4} - n_{CH4}}\ x\ 100$ (2.6)

$\%\ S_{CH4} = \frac{4{,}368}{1331{,}93 - 1044{,}7}\ x\ 100$

$\%\ S_{CH4}$ = % 1,52

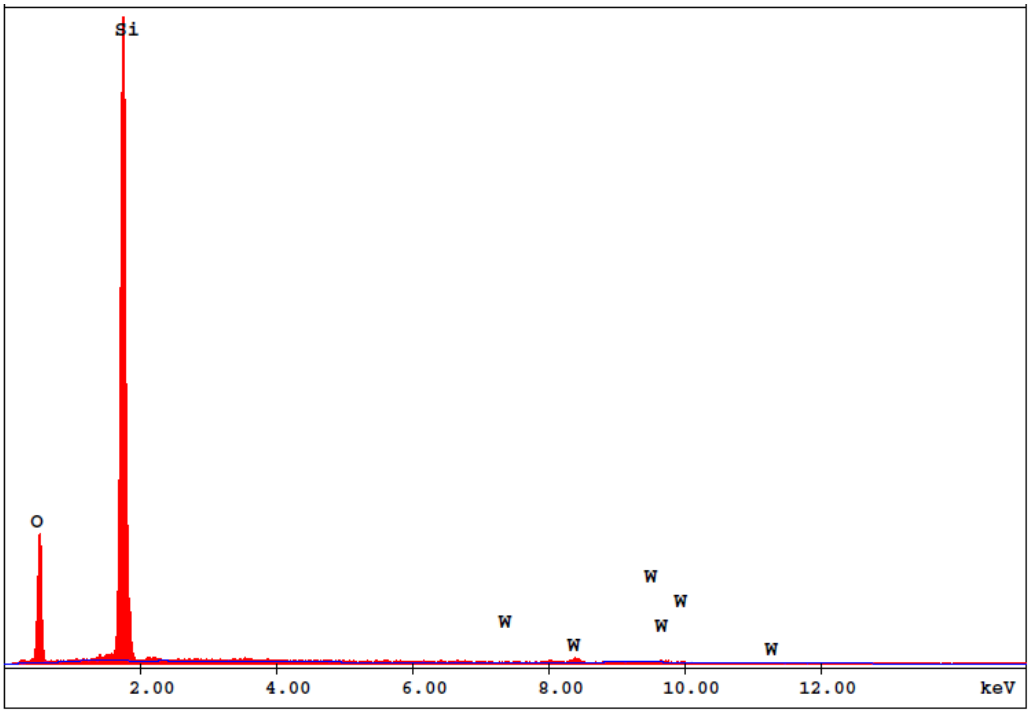
CO_2 ürün seçiciliği; $\%\ S_{CO2} = \frac{n_{CO2}}{n^{o}_{CO2} - n_{CO2}}\ x\ 100$ (2.7)

$\%\ S_{CO2} = \frac{79{,}083}{1331{,}93 - 1044{,}7}\ x\ 100$

$\%\ S_{CO2}$ = % 27,53

EK-3. 5STA@SBA-15 katalizörüne ait EDS analizi

5STA@SBA-15 katalizör için gerçekleştirilen EDS analizinin verileri “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir. Tek noktadan alınan EDS analizi sonuçları Şekil 3.1 ve Çizelge 3.1’de verilmiştir.



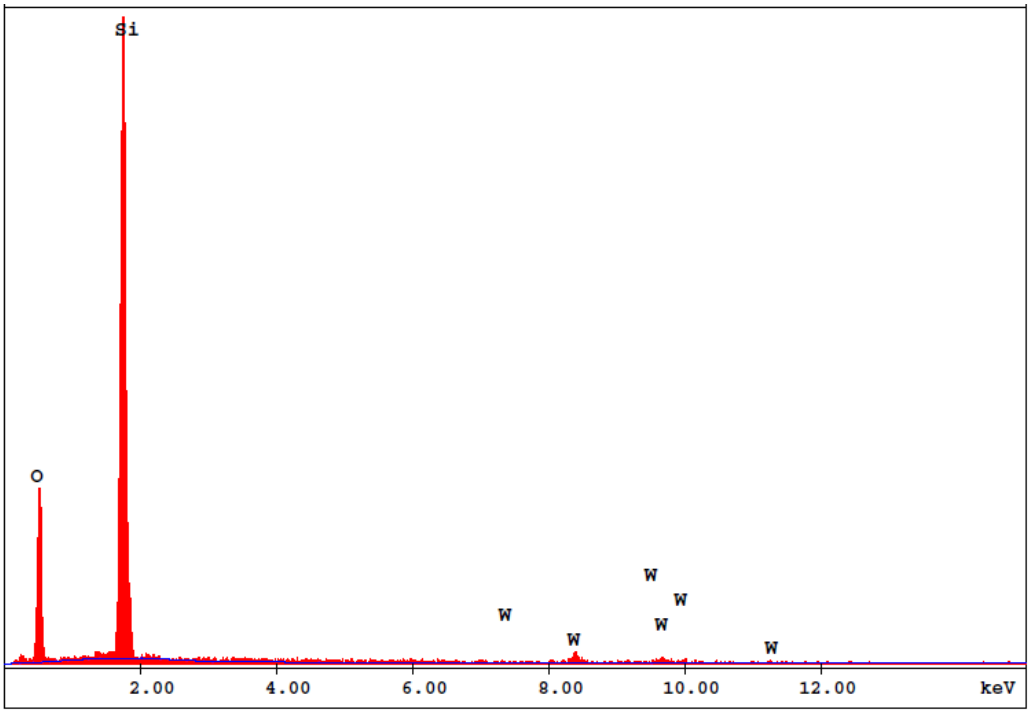
Şekil 3.1. 5STA@SBA-15 katalizörüne ait EDS analizi grafiği

Çizelge 3.1. 5STA@SBA-15 katalizörüne ait EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece, %
O	43,41
Si	53,41
W	3,17

EK-4. 10STA@SBA-15 katalizörüne ait EDS analizi

10STA@SBA-15 katalizör için gerçekleştirilen EDS analizinin verileri “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir. Tek noktadan alınan EDS analizi sonuçları Şekil 4.1 ve Çizelge 4.1’de verilmiştir.



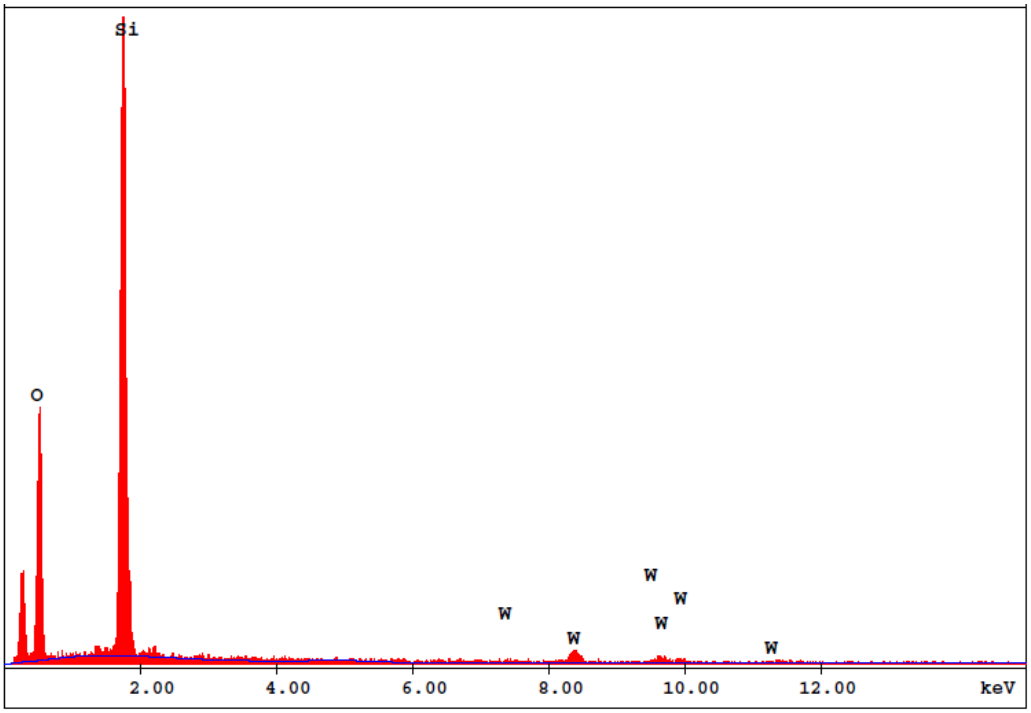
Şekil 4.1. 10STA@SBA-15 katalizörüne ait EDS analizi grafiği

Çizelge 4.1. 10STA@SBA-15 katalizörüne ait EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece, %
O	47,58
Si	45,27
W	7,15

EK-5. 25STA@SBA-15 katalizörüne ait EDS analizi

25STA@SBA-15 katalizör için gerçekleştirilen EDS analizinin verileri “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir. Tek noktadan alınan EDS analizi sonuçları Şekil 5.1 ve Çizelge 5.1’de verilmiştir.



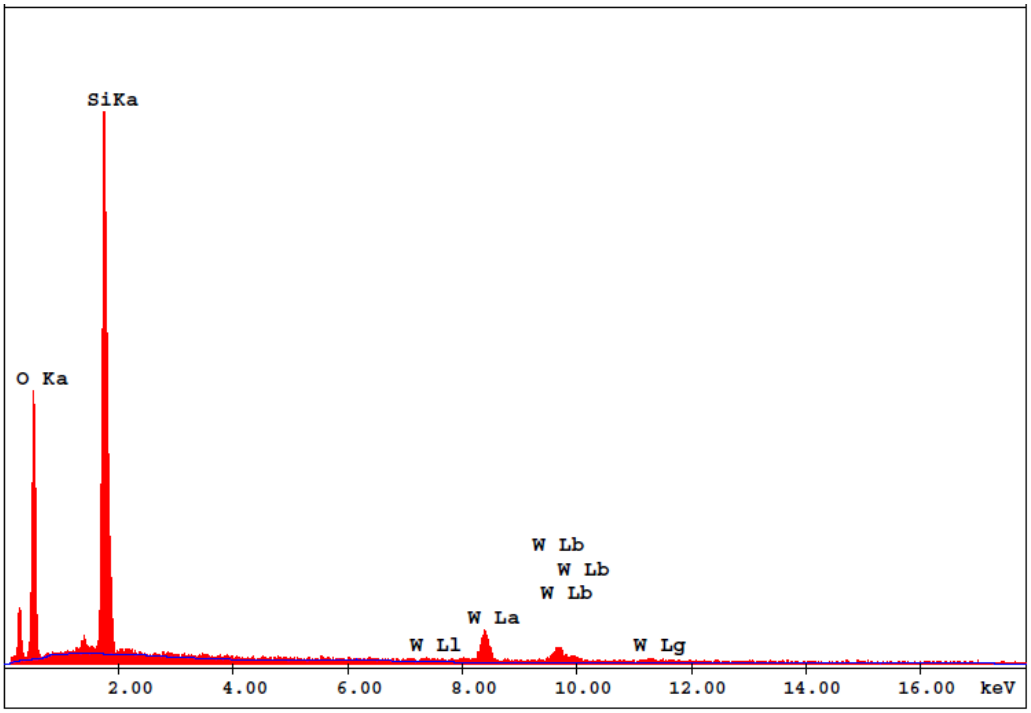
Şekil 5.1. 25STA@SBA-15 katalizörüne ait EDS analizi grafiği

Çizelge 5.1. 25STA@SBA-15 katalizörüne ait EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece, %
O	51,94
Si	39,69
W	8,36

EK-6. 25STA@SBA-15 katalizörüne ait tekrarlanan EDS analizi

25STA@SBA-15 katalizörü için tekrarlanan EDS analizinin verileri “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir. Tek noktadan alınan EDS analizi sonuçları Şekil 6.1 ve Çizelge 6.1’de verilmiştir.



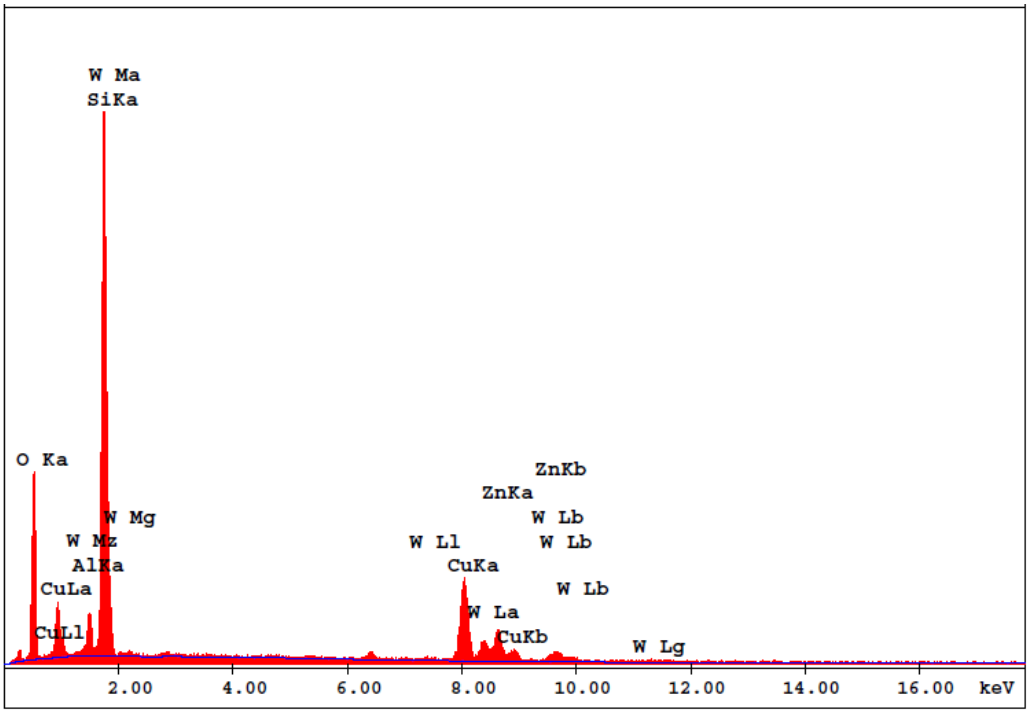
Şekil 6.1. 25STA@SBA-15 katalizörüne ait tekrarlanan EDS analizi grafiği

Çizelge 6.1. 25STA@SBA-15 katalizörüne ait tekrarlanan EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece, %
O	49,74
Si	30,58
W	19,69

EK-7. HF/25STA@SBA-15 katalizör çiftine ait reaksiyon sonrası EDS analizi

HF/25STA@SBA-15 katalizör çifti için reaksiyon sonrasında gerçekleştirilen EDS analizinin verileri “Sonuçlar ve Değerlendirilmesi” bölümünde verilmiştir. Tek noktadan alınan EDS analizi sonuçları Şekil 7.1 ve Çizelge 7.1’de verilmiştir.



Şekil 7.1. HF/25STA@SBA-15 katalizör çiftine ait reaksiyon sonrası EDS analizi grafiği

Çizelge 7.1. HF/25STA@SBA-15 katalizör çiftine ait reaksiyon sonrası EDS analizi sonuçları

Element	Kütlece, %
O	31,85
Al	3,32
Si	32,35
Cu	15,47
W	10,62
Zn	6,39

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler



Soyadı, adı : ÇELİK, Merve

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 16.09.1993, Ankara

Medeni hali : Bekar

Telefon : 0 (554) 576 20 24

e-mail : mervecelik93@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2015
Lise	Kocatepe Mimar Kemal Lisesi	2011

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2020-Halen	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2018-2019	Gazi Üniversitesi	Kısmi Zamanlı Öğrenci Asistanı

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Celik, M. (2018). *Karbon dioksit içeriği zengin sentez gazından iki fonksiyonlu katalizör sistemleriyle dimetil eter-metanol üretimi*. TÜBİTAK-1001, 115M377, (Bursiyer).

2. Katırcıoglu, T. Y. and Celik, M. (2019). A review on synthesis of dimethyl ether from syngas over bifunctional/hybrid catalysts. *Global Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 7(1), 1-24.

3. Celik, M., Karaman, B., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2019, June). *Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over silicotungstic acid containing catalyst.* 4th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC 2019), Edirne, Turkey.

4. Celik, M., Karaman, B., Oktar, N., Dogu, G. and Dogu, T. (2018, September). *Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over SBA-15: Effect of STA incorporation onto product distribution.* 9th Eastern Mediterrenean Chemical Engineering Conference (EMCC-9), Ankara, Turkey.

Hobiler

Yüzme, badminton, voleybol, pilates, doğa yürüyüşleri, bisiklete binme.



GAZİ GELECEKTİR..