

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

84279

YÜKSEK MOLEKÜLLÜ ALKOLLERİN SENTEZ GAZINDAN ÜRETİMİ İÇİN
METAL OKSİT KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU

Adıgüzel Mehmet YÜCEER

TC YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MALATYA

1999

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

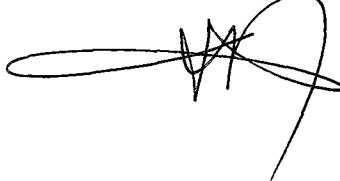
YÜKSEK MOLEKÜLLÜ ALKOLLERİN SENTEZ GAZINDAN ÜRETİMİ İÇİN
METAL OKSİT KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU

Adıgüzel Mehmet YÜCEER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

“Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne”

İş bu çalışma , jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim dalında BİLİM UZMANLIĞI TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan Prof. Dr. Kadim Ceylan 
Adı, Soyadı ve Ünvanı

Üye A. Bayraktar
Doç. Dr. Ahmet BAYSAR (Danışman)
Adı, Soyadı ve Ünvanı

Üye Doç. Dr. Ahmet Ekmeletoğlu 
Adı, Soyadı ve Ünvanı

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

22.10.1999


Prof. Dr. Sait Kemal Kaya
Enstitü Müdürü

ÖZET

Ülkemizde, zengin kömür kaynaklarından bol miktarda sentez gazının (H_2+CO karışımı) üretilmesi mümkündür. Bu gazın değerli kimyasal ürünlere, bilhassa yüksek moleküllü alkollere (C_1-C_5 karışımı) dönüştürülmesi önem arz etmektedir. Sentez gazından elde edilen alkoller temiz ve çevre kirliliğini arttırmayan enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Bu amaçla yüksek moleküllü alkollerin üretimi için birlikte çöktürme metodu ile metal oksit (Cu/Co/Zr, Cu/Co/Zn/Al, Cu/Co/Zn/Al-Si) katalizörleri hazırlanmıştır. Bu katalizörler çeşitli fiziksel tekniklerle (BET, XRD vs.) karakterize edilmeye çalışılmıştır.

Hazırlanan katalizörlerin yüksek yüzey alanına sahip olduğu tesbit edilmiştir. K_4 katalizörünün yüzey alanı $336 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Zr ve ticari Al-Si içeren katalizörlerin amorf yapıya sahip olduğu ve birlikte çöktürme metodu ile hazırlanan K_5 katalizöründe ZnO fazının bulunduğu XRD difraktogramları ile tesbit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Alkol sentezi, metal oksit katalizörü.

ABSTRACT

It is possible to produce large amounts of synthesis gas (H_2+CO) from Turkey's abundant coal reserves. Conversion of synthesis gas especially to higher alcohols (C_1-C_5 alcohols) has great importance. Alcohols produced from synthesis gas may be used as clean energy source. For this purpose, various catalysts ($Cu/Co/Zr$, $Cu/Co/Zn/Al$, $Cu/Co/Zn/Al-Si$) for the synthesis of higher alcohols were prepared by the precipitation method. The catalysts were characterized by physical techniques such as BET surface area, XRD etc..

The catalysts were found to have high surface area. The surface area of K_4 catalyst was $336\text{ m}^2/\text{g}$. Catalysts containing Zr and Al-Si were amorphous. Only the K_5 catalyst exhibited ZnO crystalline structure on the XRD diffractogram.

Key words: Alcohol synthesis, metal oxide catalysts.

TEŞEKKÜR

Gerek çalışma konumun seçiminde ve gerekse çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam sayın Doç. Dr. Ahmet BAYSAR'a teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca çalışmalarım sırasında bana destek olan Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Kadim CEYLAN' a, Bölüm Hocalarıma ve diğer bütün mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım ile ilgili analizlerimin yapılmasında yardımlarını gördüğüm İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim elemanlarından Dr. Ahmet GÜLTEK'e, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. İsmail BOZ'a ve çalışmalarım da ilgi ve yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşım Ar. Gör. M. Zeki KÜÇÜK'e teşekkür ederim. Ayrıca maddi desteği dolayısıyla Devlet Planlama Teşkilatı'na* teşekkür ederim.

Ocak 1999

Araş. Gör. A. Mehmet YÜCEER

* Bu çalışma Devlet Planlama Teşkilatı tarafından 96 K 12104 No'lu ve "Yüksek Moleküllü Alkollerin Sentez Gazından Üretimi İçin Metal Oksit Katalizörlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu" konulu proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLULARIN LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	ix
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Katalizör Özellikleri ve Etkileri.....	3
2.1.1. Selektivite.....	3
2.1.2. Aktivite.....	4
2.1.3. Katalizör Deaktivasyonu.....	4
2.1.3.1. Zehirlenme.....	4
2.1.3.2. Kirlenme.....	5
2.1.3.3. Sinterleşme.....	5
2.2. Genel Üretim Metodları.....	5
2.2.1. Çöktürme Metodu.....	6
2.2.2. İmpregnasyon (Emdirme) Metodu.....	6
2.2.3. Şekillendirme İşlemleri.....	7
2.2.4. Kalsinasyon.....	8
2.2.5. Şekillendirme Metodları ile Katalizör Hazırlanması.....	9
2.3. Destek (Taşıyıcı) Faz.....	10
2.4. Promotörler.....	12
2.4.1. Tekstürel Promotörler.....	12

2.4.2. Yapısal (Strüktürel) Promotörler.....	12
2.5. Sentez Gazından Alkol Üretimi.....	13
2.6. Katalizörlerin Fiziksel Yapısı.....	14
2.6.1. Promote Edilmiş Zn Katalizörleri.....	15
2.6.2. Promote Edilmiş Cu/Zn Katalizörleri.....	17
2.6.3. Promote Edilmiş Zn/Cu/Al veya Cr Katalizörleri.....	20
2.6.4. Promote Edilmiş Cu/Co Katalizörleri.....	21
2.7. Alkol Katalizörlerinin Verimliliği.....	23
2.8. Yüksek Moleküllü Alkol Üretimi ve Termodinamik.....	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
3.1. Katalizör Materyalleri.....	30
3.2. Deneyleerin Yapılışı.....	30
3.2.1. Deney Düzenegi.....	30
3.2.2. Katalizörlerin Hazırlanması.....	32
3.2.3. Çöktürme İşlemi.....	32
3.2.4. Çalışmalarda Kullanılan Parametreler.....	34
4. DENEYSSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	35
4.1 TGA Sonuçları.....	35
4.2 BET Yüzey Alanı Tayin Sonuçları.....	38
4.3 XRD Sonuçları.....	40
4.4. FTIR Sonuçları.....	45
4.5. Öneriler.....	49
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	61

TABLOLARIN LİSTESİ

	Sayfa
Tablo.1.1 Bazı Katalizörler ve Katalizledikleri Reaksiyonlar.....	2
Tablo.2.1. Cu/Co/Al ₂ O ₃ Katalizörü İçin Kalsinasyon Sıcaklığının Yüzey Alanı ve Kristal Boyutuna Etkisi.....	9
Tablo 2.2. Yüksek Alkol Sentez Katalizörleri	15
Tablo.2.3. 90/5/5 oranlı Zn/Cu/Cr Oksitlerine Eklenen K ₂ CO ₃ Konsantrasyonu Artışına Bağlı Olarak Yüzey Alanı Değişimi.....	18
Tablo.2.4. Modifiye Edilmiş Metanol Katalizörleri ve Kobalt Katalizörleri Üzerinde Yüksek Alkol Dağılımı.....	27
Tablo 2.5. Reaksiyon Serbest Enerjileri.....	29
Tablo.4.1. Katalizör Yüzey Alanları.....	38

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	Sayfa	
Şekil.2.1	Kuru (dry) ve Yaş (wet) Şekillendirme Metodlar ile Katalizör Hazırlama Basamakları.....	11
Şekil.2.2.	CO+CO ₂ Karışımının Alkollere ve Metana Dönüşümünde Sıcaklığın Etkisi	24
Şekil 3.1	Deney düzeneği.....	31
Şekil.4.1	ZrCl ₄ 'ün hidrolizi ile elde edilen prekürsörün TGA Eğrisi.....	36
Şekil.4.2	Ağırlıkça 5/5/10/80 Oranlı Cu/Co/Zn/Al-Si Prekürsörünün (P ₄) TGA Eğrisi	37
Şekil.4.3	5/5/80/10 Oranlı Cu/Co/Zn/Al Prekürsörünün (P ₅) TGA Eğrisi.....	39
Şekil.4.4	ZrO ₂ 'in X-Ray Difraktogramı.....	41
Şekil.4.5	5/25/70 Oranlı Cu/Co/Zr Katalizörünün (K ₁) X-Ray Difraktogramı.....	42
Şekil.4.6	5/5/90 Oranlı Cu/Co/Zr Prekürsörünün (P ₂) X-Ray Difraktogramı.....	43
Şekil.4.7	5/5/90 Oranlı Cu/Co/Zr Katalizörünün (K ₂) X-Ray Difraktogramı.....	44
Şekil.4.8	5/5/90 Oranlı Cu/Co/Zr Katalizörünün (K ₃) X-Ray Difraktogramı.....	46
Şekil.4.9	Ağırlıkça 5/5/10/80 Oranlı Cu/Co/Zn/Al-Si Katalizörünün (K ₄) X-Ray Difraktogramı.....	47
Şekil.4.10	5/5/80/10 Oranlı Cu/Co/Zn/Al Katalizörünün (K ₅) X-Ray Difraktogramı.....	48
Şekil.4.11	5/5/90 Oranlı Cu/Co/Zr Katalizörünün (K ₂) FTIR Spektrumu.....	50
Şekil.4.12	5/5/90 Oranlı Cu/Co/Zr Katalizörünün (K ₃) FTIR Spektrumu.....	51
Şekil.4.13	Alümina Silika (Al-Si) Katalizör Desteğinin FTIR Spektrumu.....	52
Şekil.4.14	Ağırlıkça 5/5/10/80 Oranlı Cu/Co/Zn/Al-Si Katalizörünün (K ₄) FTIR Spektrumu.....	53
Şekil.4.15	5/5/80/10 Oranlı Cu/Co/Zn/Al Katalizörünün (K ₅) FTIR Spektrumu.....	54

KISALTMALAR VE SİMGELER

Å: Angström

A.B.D.: Amerika Birleşik Devletleri

BET: Brauner-Emmett-Teller

dk: Dakika

ESR: Electron Spin-Rezonans

ETBE: Etil tersiyer bütül eter

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

g: Gram

HT-XRD: High Temperature X-Ray Diffraction

I.F.P.: Institute Français du Petrole

IPA: İzopropil alkol

$K_{n=1..5}$: n nolu katalizör

m: Metre

mg: Miligram

M: Molarite

ml: Mililitre

MTBE: Metil tersiyer bütül eter

MTG: Metanol/benzin

$P_{n=4,5}$: n nolu prekürsör

SBA: Sekonder bütül alkol

S.G.: Sentez gazı

STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy

TAME: Tersiyer amil eter

TEM: Transmission Electron Microscopy

TGA: Thermal Gravimetric Analysis

XRD: X-Ray Diffraction

XPS: X-Ray Photo Electron Spectroscopy

$YK_{n=4,5}$: Kaynar su ile tekrar yıkanmış n nolu katalizör

1. GİRİŞ

Kimyasal bir reaksiyonun hızını ve yönünü, kendisi sezilebilir bir derecede harcanmadan etkileyen katalizörler, kimyasal proseslerin veriminin yükseltilmesinde önemli rol oynar ve ekonomiklik sağlar. Katalizörlerin kimyasal proseslerde kullanımı hızlı bir şekilde gelişmektedir. Bir çok katalizör halen endüstride kullanılmakta ve daha verimli bir çok yeni katalizör geliştirilmektedir. Katalizörün proseslerdeki bu etkisi, önemli ölçüde hazırlama ve üretim metoduna bağlıdır. Bu sebepten, bir katalizörün istenilen özelliklerde (aktivite, selektivite, mekanik-fiziksel dayanıklılık v.b.) hazırlanabilmesi ve üretilebilmesi çok önemlidir. Tablo.1.1’de çeşitli katalizörler ve katalizledikleri reaksiyonlar özetlenmiştir (1).

Sentez gazından ($\text{CO}+\text{H}_2$) önce metanol üretimi ve daha sonra da yüksek moleküllü alkollerin üretimi bir çok çalışmanın konusu olmuştur. 1927-1945 yılları arasında Almanya ve A.B.D.’de sentez gazından metanol üretimi Zn/Cr katalizörü üzerinde gerçekleştirilmiştir (2). 1950’den sonra bazı değişiklikler ve ilaveler yapılarak sentez gazından metanol ve yüksek moleküllü alkollerin üretimi $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Alkali}$ katalizörü üzerinde gerçekleştirilmiştir (3). Petrol rezervlerinin tükenme tehlikesine karşın alternatif yakıtların üretilmesinin gerekliliği, sentez gazından yüksek moleküllü alkollerin üretimi prosesinin önemini arttırmıştır.

Sentez gazından üretilen metanol ve yüksek moleküllü alkoller, benzine karıştırılarak (blend) yada kimyasal madde olarak kullanılabilir. 21. yüzyıla girerken artan hava kirliliği özellikle büyük yerleşim yerlerinde önemli ölçüde egsoz gazlarından kaynaklanmaktadır. Bu kirliliği minimum düzeye indirmek amacıyla metanol ve özellikle yüksek moleküllü alkollerin temiz otomobil yakıtı olarak benzine karıştırılması önerilmektedir. Alkollerin benzine karıştırılarak (blend) kullanımı Avrupa ülkelerinde gittikçe artmaktadır. Bu işlemde, metanolün faz ayrılması ve yüksek uçuculuğu gibi dezavantajları olduğundan dolayı, yüksek moleküllü alkollerin benzine karıştırılması daha uygundur (2). Alkoller, uzun süreden beri saf veya benzine karıştırılarak oktan sayısını arttırmak, motor performansını iyileştirmek ve kirliliği azaltmak için nakil yakıtları olarak kullanılmaktadır (1).

Tablo.1.1. Bazı Katalizörler ve Katalizledikleri Reaksiyonlar (1).

Ürün	Reaksiyon	Katalizör
Sentez gazı (S.G.)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2$	Ni
Metanol	$\text{S.G.} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	Cu-Zn- Al_2O_3
Yüksek Alkoller	$\text{S.G.} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$	Cu-Zn- K- Al_2O_3 ; Cu-Co- Cr_2O_3 ;K-MoS ₂ ;Rh-Mo- Al_2O_3
Fisher-Tropsch	$\text{S.G.} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Fe, K
Hidrojen (shift)	$\text{S.G.} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	Fe_2O_3 - Cr_2O_3 ; Cu-Zn
Etanol	Şeker, Nişasta $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Enzimler
IPA, SBA ^a	Olefin+ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH}$	H_3PO_4 - SiO_2
MTBE;ETBE;TAME ^b	Olefin+Alkol \rightarrow Eter	Asit reçinesi
İzobütülen	TBA $\rightarrow i\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$	H_3PO_4 - SiO_2
İzobütülen	$\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow i\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$	Cr_2O_3 - Al_2O_3
Benzin (MTG) ^c	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_m$	ZSM 5 zeolit
Çevre Koruma (egsoz konverteri)	$\text{CO}, \text{HC}, \text{NO}_x \rightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$	Pt, Pd, Rh- Al_2O_3

^aIPA: İzopropil alkol, SBA: Sekonder bütül alkol.

^bMTBE: Metil tersiyer bütül eter, ETBE: Etil tersiyer bütül eter.

TAME: Tersiyer amil eter.

^cMTG: Metanol/benzin.

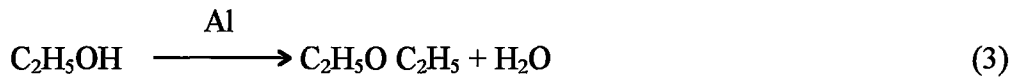
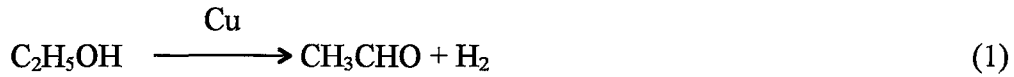
2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Katalizörlerde Aranılan Özellikler

Katalizörlerin kimyasal bileşim, yüzey alanı (genellikle aktivite ile ilgili olup por çapına bağlıdır), stabilite (ısı, zehirlenme ve proses şartlarına karşı çok duyarlı olmamalıdır), mekanik dayanıklılık (sertlik, sürtünme direnci v.s.) ve partikül büyüklüğü (kullanılan procese göre değişir) gibi önemli özellikleri taşıması istenir (4).

2.1.1. Selektivite

Katalizörün, istenilen ürün yada ürünlerin oluşumunu hızlandırma derecesidir. Sıcaklık, basınç, tepkiyenlerin derişimi, katalizör yapısı, dönüşüm yüzdesi v.b. gibi faktörler selektiviteyi etkiler. Selektivitenin daha iyi anlaşılması için en çok kullanılan örnek etanol'ün bozunmasıdır.



1. reaksiyonda bakır hidrojeni adsorplarken, 2. ve 3. reaksiyonlarda alüminyum, suyu adsorplamaktadır.

2.1.2. Aktivite

Bir reaksiyonun kimyasal dengeye yaklaşma hızı olarak tarif edilir. Genel olarak sıcaklığın artması ile aktivite de artar. Fakat, artan sıcaklık çoğu zaman katalizörün ömrünü kısaltır. Katalizörler zamanla aktivitelerini kaybederler. Dolayısıyla zehirlenme, mekanik aşınma, sıcaklık v.b. gibi nedenlerle katalizörün yapısı (kristal yapısı, tane büyüklüğü, gözeneklilik v.b.) değişir.

2.1.3. Katalizör deaktivasyonu

Reaktanların içerdiği safsızlıkların yada reaksiyon esnasında oluşan yan ürünlerin etkisi ile istenen reaksiyonun hızının düşmesi veya tamamen durması, aktivitede azalma veya yokolma gibi olaylar, katalizörün deaktive olduğunu gösterir. Aktivite, genellikle katalizör gözeneklerine madde birikmesi ile azalır veya gözeneklerin dolması ile yok olur. Deaktivasyon olayı, zehirlenme, kirlenme ve aktif alanın sinterleşme ile azalması olmak üzere üç şekilde gerçekleşir.

2.1.3.1. Zehirlenme

Genellikle besleme ile gelen safsızlıklar, katalizörün zehirlenmesine sebep olur. Zehirlenme, kimyasal ve adsorptif olarak gerçekleşir. Kimyasal zehirlenmede katalizör, zehir ile kimyasal bağ oluşturur ve bu tür zehirlenme genelde tersinmezdir. Adsorptif zehirlenmede ise zehir, katalizör yüzeyine güçlü bir şekilde adsorblanır ve bu tür zehirlenme genelde tersinir olup, uygun bir rejenerasyon ile katalizör aktivitesi yeniden kazandırılabilir.

2.1.3.2. Kirlenme

Toz ve karbon siyahı gibi maddelerle gözeneklerin fiziksel olarak tıkanması olaydır. Toz, karbon depoziti v.b. gibi safsızlıklar katalizör yüzeyine birikerek aktif merkezleri kapatır. Fakat uygun bir rejenerasyonla kirlenme giderilebilir.

2.1.3. 3. Sinterleşme

Etkin katalitik alanın azalmasına sebep olan fiziksel bir olay olup, tersinmez bir prosestir. Katalizör yapısındaki aktif merkezler kaybolur ve katalizörün yüzey alanı azalır. Sinterleşme sonucunda destek maddesi üzerine metal kristalleri birikir veya destek maddesi ihtiva etmeyen bir katalizör için yüzey alanı azalır.

2.2. Genel Üretim Metodları

En yaygın kullanılan katalizörler, ya alümina ya da silika gibi bir taşıyıcı üzerine desteklenmiş metal veya desteklenmemiş metal oksitler olarak hazırlanır. Taşıyıcılı metal katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler arasında birlikte çöktürme (co-precipitation) ve impregnasyon (emdirme veya aşılama) yöntemleri en yaygın kullanımı olanlardır. İmpregnasyon, katalizör hazırlanmasında kullanılan en kolay yöntem olmasına karşın birlikte çöktürme, endüstriyel kullanım potansiyeline sahip bir yöntemdir (4).

2.2.1. *Çöktürme metodu*

Çöktürme işlemi, başlangıçta iki veya daha fazla çözelti karışımının yada materyallerin süspansiyonlarının karıştırılması ile gerçekleştirilir. Çöktürme işlemi, filtrasyon, yıkama, kurutma, ısıtma-kalsinasyon ve şekillendirme işlemleri takib eder.

Genel olarak metal-iyonu içeren bir çözelti, bir alkali hidroksit çözeltisi (amonyum hidroksit gibi) veya alkali karbonat çözeltisi (amonyum karbonat, potasyum karbonat gibi) ile temas ettirilir ve karıştırılır. Çöken bileşikler ısıtma işlemi ile kolayca oksitlere dönüştürülebilir.

Katı bir ürünün, destek üzerine çöktürülmesini kapsayan çöktürme işlemi, aşırı-doyurmayı sağlayan kimyasal bir reaksiyon, nükleasyon ve kristalizasyon gibi basamakları içerir. Küçük katalitik parçacıkların destek üzerinde tekdüze bir katman oluşturabilmesi için homojen bir çözelti, düşük bir aşırı doyurma ve desteğin çekirdeğe sıkıca bağlanması gereklidir (5,6).

Çöktürme adımı, reaktan çözeltilerinin derişimi, katalizörün bileşimini belirler. Çözelti konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı, pH, iyonik kuvvet, çöktürme süresi gibi özellikler, nükleasyon ve kristal büyüme hızını, dolayısıyla çökeltinin özelliklerini etkiler.

Çöktürme işleminde, metal nitratların ayrı ayrı çöktürülmeleri yerine birlikte çöktürülmeleri daha uygundur. Çok iyi bir karıştırma ve uygun bir sıcaklık dağılımı ile çöktürülerek hazırlanan katalizörlerin kristal büyüklüğü etkin olabilir.

2.2.2. *İmpregnasyon (Emdirme) metodu*

İmpregnasyon, katalizör hazırlanmasında kullanılan en kolay yöntemdir. İki çeşit impregnasyon metodu vardır. Bunlar;

- a. Kuru (Dry) İmpregnasyon.
- b. Yaş (Wet) İmpregnasyon.

Kuru (dry) impregnasyon işleminde genellikle poröz taşıyıcılar bir yada daha fazla uygun metalik bileşikler ile kuru halde karıştırılır ve elde edilen karışım öğütülerek homojen bir dağılım sağlanır. Yaş (wet) impregnasyonda ise poröz taşıyıcılar bir yada daha fazla uygun metalik bileşiklerin sulu çözeltileriyle temas ettirilir, daha sonra taşıyıcı kurutulur ve aktive edilir. Katalizör parçacıklarının şekli ve büyüklüğü taşıyıcının şekil ve büyüklüğünü alır. Süzme ve şekillendirme basamakları ortadan kalktığından dolayı impregnasyon tekniğinde daha az ekipmana ihtiyaç duyulur. Bu proses, metalin destek üzerine iyi bir şekilde dağılımını sağladığından ekonomik olup, destekli metal katalizörlerin hazırlanmasında tercih edilir (4).

İmpregnasyon, endüstride kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Burada amaç, istenilen metal içeriğini sağlayacak derişimdeki metal tuzu çözeltilisiyle destek yüzeyinin kaplanmasını sağlamaktır. Çözücü, sonradan ortamdan uzaklaştırılır (7,8). Sulu bir çözeltide impregnasyon adımı için aktif çökelek, istenilen şekilde destek yüzeyinde kararlı olarak çökmelidir.

2.2.3. Şekillendirme işlemleri

Şekillendirme işlemleri, birkaç faktör arasında bir balans çıkarılarak gerçekleştirilmelidir. Bu faktörler, gerekli uzunluk, pore yapısı, son katalizörde yüksek aktivite ve ekonomikliktir. Yüksek erime noktasına sahip sert maddeler, uygun katkı maddeleri olmaksızın pelletler halinde yapılamazlar. Baskı gücünde bir artış yapılırsa pore hacmi azalması ve difüzyon limitasyonu meydana gelir. Genellikle ticari katalizörler, katalizör pelletinin birim haciminin yaklaşık %0.5'i kadar boşluk kesrine sahiptir (4). Katalizörler, granülleme, küreselleştirme, tabletleme ve ekstrusyon (kalıba sokma) işlemlerinden biri ile şekillendirilebilirler.

Granüller, öğütme ve eleme ile kolayca üretilebilir. Fakat, granüle edilen katalizörler daha az sıklıkta kullanılır ve tekrar işlenmesi zordur. Ayrıca, granüller aynı ölçülü pelletlerden oluşan dolgulu yatak içinde daha yüksek bir basınç düşüşüne sebep olarak kolayca toz haline gelip parçalanabilir.

Küreler, sulu çamur yada sprey-kurutma ile mikroküresel şekilde üretilebilirler. Akışkan yatakta kullanılırlar, daha geniş küreler sürekli dönen granulatörlerde şekillendirilirler. İnce toz, sıvı püskürtmesi ile dönen yatay bir silindirde yada dönen eğik bir demir tavada biraraya gelir ve birbiri üzerine kartopu gibi yuvarlanarak şekillendirilir. Bu işlem, genellikle katalizör destek maddesi üretimi gibi büyük ölçekli proseslerde kullanılır.

Tabletleme işlemi, toz halindeki katalizörün, pelletler yada halkalar şeklinde bir kalıba preslenmesi ile gerçekleştirilir. Şekil verme devresinde genellikle karışıma stearik asit gibi bir kalıp yağlayıcı eklenir. Bu proses, yalnızca toz karışımları için kullanılır. Toz, kalıbın üst ve altından zımbalanarak pres edilir. Tabletleme işleminde, tablet alanı önemli bir ölçüdür. Bu işlem ekstrusyon işleminden daha pahalı bir işlemdir.

Ekstrusyon (kalıba sokma) işleminde, ince bir çamur lapası bir kalıp içerisine extruse edilerek spagetti şeklinde kısa silindirler olarak zıt kenarlar üzerinde kesilir. Su muhtevası, son mekanik özellikler üzerinde önemli olabilir. Bazı kritik konsantrasyonlarda ekstrusyon işlemi zor olabilir (4).

2.2.4. Kalsinasyon

Kalsinasyon, yüksek sıcaklıkta oksijen yada hava ile oksitli halde olmayan maddeleri oksitli hale getirme işlemidir. Bu işlem sırasında çökeltide bulunan istenmeyen anyon ve katyonlar, istenmeyen uçucu maddeler giderilir. Fakat, çok yüksek sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon işleminde katalizör yüzey alanı azalır ve kristal büyümesi meydana gelir. Bu durum, metal ile destek maddesinin birleşmesi açısından önem taşır. Genellikle kalsinasyon sıcaklıkları 300-600 °C arasındadır. Silika bir çok metal ile bu sıcaklık aralığında sezilebilir bir şekilde reaksiyona girmez. Cu/Co/Al₂O₃ katalizörü için kalsinasyon sıcaklık artışının yüzey alanı ve kristal boyutuna etkisi incelenmiş, kalsinasyon sıcaklık artışının yüzey alanını azalttığı ve kristal boyutunu büyüttüğü sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo.2.1'de verilmiştir (9).

Kalsine edilmiş katalizör kullanılmadan hemen önce metalik hale indirgenmelidir. Metale indirgeme işlemi, saf H₂ ile veya inert bir gaz (N₂ veya H₂) ile seyreltilmiş H₂ karışımı ile gerçekleştirilebilir. Termodinamik hesaplamalar göstermiştir ki 8. grup elementlerinin oksitleri 570-770 °C sıcaklıklar arasında metal hale indirgenir. Bu sıcaklık maddenin yapısına ve taşıyıcıya bağlıdır (4).

Metal oksitlerin metal hale indirgenmesinde, metal bileşikleri akışkan hidrojen yada azot/hidrojen karışımı ile temas ettirilerek sıcaklık yükseltilir ve indirgeme işlemi gerçekleştirilir. Aşırı hidrojen kullanılması su oluşumuna sebep olur. Eğer, yüksek konsantrasyonlarda su buharı oluşursa, sinterleşme meydana gelebilir ve yüzey hidroksile olacağından indirgeme reaksiyonu gecikir. İndirgeme işlemi kısmi olarak gerçekleşir yani bu işlem sonunda saf metal elde edilemez.

Tablo.2.1. Cu/Co/Al₂O₃ katalizörü için kalsinasyon sıcaklığının yüzey alanı ve kristal boyutuna etkisi (9).

Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Bet Yüzey Alanı (m ² /g)	XRD, Kristal Boyutu (Å) CuO
400	73	—
500	62	94
600	35	140
700	22	168

2.2.5. Şekillendirme metodları ile katalizör hazırlanması

Katalizör hazırlamada kullanılacak olan başlangıç maddeleri suda çözülerek bir çözelti oluşturulur. Uygun sıcaklık, pH ve karıştırma hızı yardımıyla çöktürme işlemi gerçekleştirilir. Filtrasyon ve çökeltinin yıkanmasından sonra elde edilen çökelek kurutulur. Kurutulan çökelek kalsinasyon işlemine tabi tutularak oksit haline getirilir, öğütülerek şekillendirilir ve kurutulur. Bu işlem kuru (dry) şekillendirme

metodu ile katalizör hazırlama işlemidir. Buna karşın yaş (wet) şekillendirme metodu ile katalizör hazırlama işleminde kuru şekillendirme metodundan farklı olarak çökelti yıkandıktan sonra şekillendirilir ve kalsine edilir. Kuru ve yaş şekillendirme metodları ile katalizör hazırlama adımları Şekil.2.1.'de verilmiştir (10).

2.3. Destek (Taşıyıcı) Faz

Mekanik maksatla kullanılan poröz yapıya sahip olup, az miktardaki katalizörün homojen olarak dağılmasını sağlar. Genelde, destek fazı yalnız başına katalitik aktiviteye sahip değildir veya çok küçük bir aktivitesi vardır. Bazı katalizörler pahalı veya çok aktif olduğundan, saf olarak kullanılamaz ve seyreltilmeleri gerekir. Seyreltme işlemi için kullanılan maddelere taşıyıcı (support) denir. Alümina, silika, aktif karbon, magnezyum oksit v.b. gibi maddeler yaygın olarak kullanılan taşıyıcılardır.

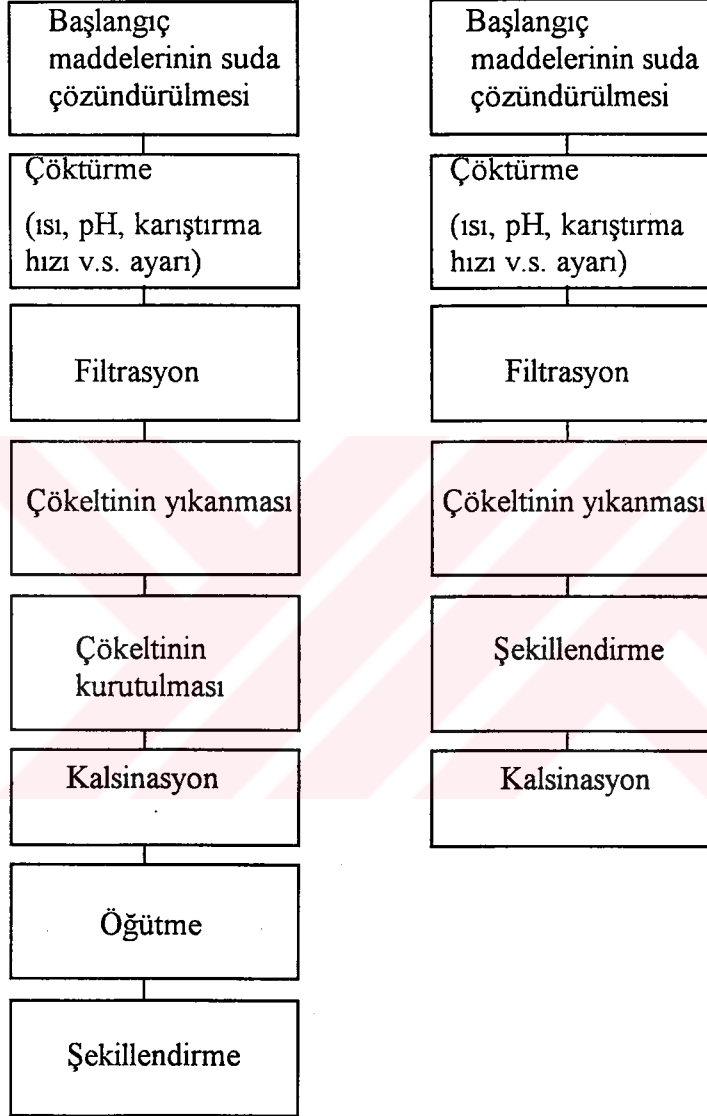
Taşıyıcı-katalizör karışımı, katalizör üretimi sırasında beraberce çöktürülerek, katalizör çözeltisi taşıyıcıya emdirilir ve elde edilen karışım kurutulur. Taşıyıcı, katalizörün aktivitesini ve selektivitesini etkileyebilir. Hidrojenasyon katalizörlerinde, silika, alümina, silika-alümina, titanyum dioksit gibi taşıyıcılar yaygın bir şekilde kullanılır (11,12,13).

Bir taşıyıcı aşağıda belirtilen özelliklere sahip olmalıdır;

- İnerit olmalıdır.
- Mekanik özelliklere sahip olmalıdır.
- Reaksiyon ve rejenerasyon şartlarında kararlı olmalıdır.
- Yüksek yüzey alanına sahip olmalıdır.
- Maliyeti düşük olmalı ve istenilen düzeyde poröziteye sahip olmalıdır (Küçük gözeneklerin çok olması katalizörün yüzey alanının yüksek olduğu anlamına gelir. Fakat, 5 nm'den küçük gözenekler kolaylıkla tıkanır).

A) Kuru (dry) şekillendirme

B) Yaş (wet) şekillendirme



Şekil. 2.1. Kuru (dry) ve ıslak (wet) şekillendirme metodları ile katalizör hazırlama basamakları (10).

2.4. Promotörler

Tek başına katalitik etkiye sahip olmadığı halde, çok az miktarda katalizöre eklendiğinde katalizörün selektivitesini arttıran ve diğer özelliklerini iyileştiren maddelerdir. Promotörler, tekstürel ve yapısal olarak iki gruba ayrılır.

2.4.1. Tekstürel promotörler

Genellikle, metastabil olan mikrokristalin yapıyı stabilize eder ve özellikle yüksek sıcaklıklarda mikrokristallerin büyümesini ve sinterleşmeyi önler. Promotörler, mikrokristallerin yüzeyinde ince bir zar oluşturur.

Destek materyali doğrudan aktif öge dağılımını ve katalizör morfolojisini etkiler. Desteklenmiş metal katalizörleri endüstride yoğun bir şekilde kullanılır. Birim hacimde geniş yüzey alanı, ısısal-kararlı destek materyallerinde optimum kristal boyutunda aktif metal ögelerin en uygun bir biçimde dağılmasını sağlayarak katalizör morfolojisini düzenlemek, destek katalizörlerinin hazırlama amaçlarındandır. Destek matrikslerinde dağılmış aktif ögelerin kendisine özgü etkin ve spesifik konumu, destek üzerine yükleme şekline, yüzey yapısına ve yüzey aktif ögelerin etkileşimine önemli ölçüde bağlıdır. Yükleme işlemi, iyon değiştirme, adsorpsiyon, çöktürme, impregnasyon gibi metodlarla gerçekleştirilebilir (14).

2.4.2. Yapısal (strüktürel) promotörler

Ana katalizörün kimyasal bileşimini ve kristal yapısını etkileyen yapısal promotörler, ana katalizörün kristal yapısına girerek, katı çözelti (tek faz) oluşturur ve katalizörde aktif merkezlerin sayısını arttırarak reaktanların aktif merkezlerde güçlü bir

şekilde adsorbe olmasını önler. Böylece, adsorplanmış moleküllerin daha kolay reaksiyon vermesi sağlanır ve ürünlerin yüzeyden desorpsiyonunu kolaylaştırır. Yapısal promotörler, reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürürken, tektürel promotörler aktivasyon enerjisini etkilemezler.

2.5. Sentez Gazından Alkol Üretimi

Genellikle CO₂ içeren, H₂ ve CO karışımından meydana gelen sentez gazının katalitik dönüşümü ile elde edilen alkollerin, sıvı enerji kaynağı ve temiz yakıt olarak kullanımının önemi gittikçe artmaktadır (15). Çünkü sentez gazı, dünyada mevcut bulunan bol kömür rezervlerinden kolayca üretilebilmektedir. Sentez gazından elde edilen yakıtlar, kükürt dioksit içermez ve oksijen içeren bileşiklerin benzine karıştırılması, karbon monoksit seviyesini azaltacak şekilde olabilir.

Karbon oksitleri ve hidrojen katalitik hidrojenasyon reaksiyonu ile hidrokarbon üretimi, elde edilen ürünlerin ekonomik değerlerinin yanısıra karbon monoksitin tüketilmesi nedeniyle çevre koruması açısından önem taşımaktadır. Bu reaksiyonun temel ürünleri metan, metanol, düşük karbon sayılı olefinler ve yüksek karbon sayılı parafinler olabilmektedir. Reaksiyon ürün dağılımı, kullanılan katalizörün özelliklerinin yanısıra sıcaklık, basınç, reaktan bileşimi ve dönüşüm oranı gibi parametrelere bağlı olarak değişim göstermektedir. Sentez gazından elde edilen alkoller, yakıtlar ve kimyasallar için alternatif bir prosestir (2,16).

Alkoller, saf halde kullanıldıkları gibi benzine karıştırılarak da kullanılabilirler (2,17). Yaygın bir şekilde çözücü olarak kullanılan metanol, motorun itme gücünü arttırdığından uçak yakıtlarına ve yarış otomobilleri yakıtına karıştırılarak kullanılır (18).

Sentez gazından kolay bir şekilde üretilen metanol, yalnız başına benzine karıştırıldığında bazı problemler ortaya çıkmaktadır. Bu problemlerden en önemlileri, metanolün faz ayrılması ve yüksek uçuculuğundan dolayı buhar kilitleme eğilimi göstermesidir (2,18,19). Bunlardan başka, bazı yapı materyallerinin korozyonuna

sebebiyet vermesi ve buharlaşmanın sebep olduğu kayıplar gibi nedenler de metanolün benzine karıştırılmasında meydana gelen dezavantajlardandır.

Bu problemleri en aza indirmek için metanolün yalnız başına değil, yüksek moleküllü alkoller ile birlikte benzine karıştırılması daha uygundur. Benzine kosolvent olarak eklenen yüksek moleküllü alkoller, metanol/benzin karışımının su toleransını artırır ve buhar kitleme eğilimini büyük ölçüde indirir. Bu sebeplerden dolayı yüksek moleküllü alkollerin üretimi çok fazla önem arz etmektedir.

Alkollerin benzine karıştırılarak kullanımı Avrupa ülkelerinde gittikçe artmaktadır. İtalya'da 2000 ton/gün kapasiteli bir fabrikada sentez gazından %70 metanol ve %30 yüksek karbonlu alkoller üretilmektedir. Üretilen alkol karışımı yakındaki bir rafineriye taşınarak otomobil yakıtına karıştırılmaktadır (2).

Fransız Petrol Araştırma Enstitüsü (I.F.P.) yöntemiyle benzine direkt olarak karıştırılması uygun olan metanol ve yüksek moleküllü alkoller üretilmektedir (3).

2.6. Katalizörlerin Fiziksel Yapısı

Metanol sentezi, iyi geliştirilmiş endüstriyel bir prosestir. Metanol sentez katalizörleri, iki sınıfta gruplandırılır.

1. Yüksek basınç çinko katalizörleri.
2. Düşük basınç bakır katalizörleri.

İlk zamanlar, genellikle çinko oksit ve bir promotörden meydana gelen katalizörler, daha sonraları bakır oksit, çinko oksit ve bir promotörden meydana gelen katalizörlere modifiye edilmiştir.

Karbon monoksit ve hidrojenden yüksek moleküllü alkollerin (C_2-C_5 alkoller) direkt sentezi ilk olarak 1920'lerde gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörlere alkali tuzların ilavesi, yüksek moleküllü alkol sentezi için aktive edici olmuştur. Alkali tuzlarla çöktürülerek hazırlanan katalizörler için metanol sentezi süresince yüksek alkol verimliliğinde artış gözlenmiştir. Yüksek moleküllü alkollerin sentezi için, modifiye edilmiş metanol sentez katalizörleri tipik olarak aşağıdaki karakteristik özellikleri taşımalıdır (20).

1. Metanol için selektif bir bileşen (Zn v.b.).
2. Yüksek moleküllü alkolleri promote edici özelliğe sahip bir yada daha çok bileşen (K, Cs v.b.).
3. Bir ya da daha çok stabilizör yada yapısal promotör (Al, Cr v.b.).

Fransız Petrol Araştırma Enstitüsü (I.F.P.), bakır, kobalt, metal oksit (krom, demir, yada manganeden seçilmiş) ve alkali metal tuz içeren bir katalizör geliştirerek ana ürün olarak yüksek alkolleri elde etmiştir. Yüksek alkol sentez katalizörlerindeki gelişmeler Tablo.2.2.'de özetlenmiştir.

Tablo 2.2. Yüksek alkol sentez katalizörleri

Çalışmacı/Yazar	Katalizör	Yıl
Frolich ve Lewis (21)	ZnO/Cr ₂ O ₃ /K ₂ O	1928
Farbenindustrie, G. R. (23)	K ₂ CO ₃ /V ₂ O ₅ /CuO	1930
Patart (24)	ZnO/CuO/K ₂ O	1930
Frolich ve Cryder (25)	ZnO/MnO/Cr ₂ O ₃ /K ₂ O ₃	1930
Morgan ve arkadaşları (26)	Cr ₂ O ₃ /MnO/Alkali hidroksit	1932
Taylor (27)	Cu/Mn/Co/Alkali oksitleri	1934
Pospekhov ve Shokol (28)	%82 Cu/ %16 ZnO/ %2 Cr ₂ O ₃ /K ₂ O	1937
Nippon Chemical Ind. Co. (29)	Zn/Cu/Cr/K oksitleri	1943
Sueta ve Niwa, Japan patent (30)	Zn/Cu/Cr/K/Ca oksitleri	1948
Sugier ve Freund (31)	Cu/Co/Cr, Fe, V yada Mn/ K oksitleri	1978
Chang ve Perkins (32)	Cu/Co/Zr/K oksitleri	1984

2.6.1. Promote Edilmiş Zn Katalizörleri

Metanol ve yüksek moleküllü alkol sentezinin her ikisi için de, metal oksit karışımı katalizörlerinin ana bileşeni olarak çinko oksit kullanılır. Fakat, alkali

bileşenin çinko okside eklenmesiyle reaksiyon şartları altında kristal büyümesi meydana geldiğinden dolayı bu katalizörlerin yüksek molekülü alkol sentezi için kullanılması uygun değildir. Metal oksitlerin çinko okside eklenmesi stabiliteyi düzeltmeyi amaçlar. Örneğin, kristal büyümesini önlemek için çinko okside krom eklenir. Buna rağmen, bu katalizör zayıf bir hidrojenasyon katalizörü olup, indirgenmesi zordur (20).

Genellikle çinko oksit tabanlı katalizörler, stabilizör olarak krom yada alümina içerirler. Bileşiminde oksit karışımı içeren birkaç katalizör Frolich ve Lewis (21) tarafından çalışılmıştır. Özellikle Cr-K, Fe-Cr-K, Zn-Cr-K oksit katalizörleri incelenmiş ve bunların arasında Zn-Cr-K katalizörü ile yüksek molekülü alkol verimi için daha iyi sonuçlar bulunmuştur. ZnO, amonyum dikromat ve potasyum karbonatın bir karışımı ile hazırlanmış metal oksit karışımlarının XRD ve ESR çalışmalarında aktif katalizörün, çinko kromat ($ZnCr_2O_4$) spineli ve ZnO karışımı içerdiği gözlenmiştir. Spinel yapı, katalitik olarak aktif olmamasına rağmen, çinko oksidin stabilitesini arttırmıştır. Ticari yüksek basınç metanol sentez katalizörü üzerinde yapılan x-ray difraksiyon çalışmalarında ZnO ve $ZnCr_2O_4$ fazları bulunmuştur (22).

Çinko oksit, çinko-krom katalizöründe karbon oksitlerin hidrojenasyonu için selektif olup, katalizör verimliliğinin tanımlanmasında önemli rol oynar. Bu katalizörlerde, iki tür çinko fazı bulunur. Bunlardan biri stokiometrik (okside olmuş) yüzey ve bir diğeri süperstokiometrik (indirgenmiş) yüzey olarak bilinir (33).

Diğer bazı metal oksitler, ZnO için stabilizör olarak çalışılmıştır. Sovyetler Birliği'nde bazı alkali promotörlü katalizörler geliştirilmiştir (17). Bu katalizörler, Zn, Al_2O_3 , V_2O_5 ve Zn, Al_2O_3 , MnO'den meydana gelir ve yüksek molekülü alkoller için oldukça aktiftir.

Katalizörler üzerinde alkali promotörlerin aktive etme özelliğinin olduğuna inanılmaktadır. Promotör olarak kullanılan alkali kısımlar kolayca metalik hale indirgenemezler. Çünkü indirgeme olayı, alkali kısımların karakterini yok edebilir (20). Promote edilmemiş Zn/Cu katalizörleri, KOH ile promote edilmiş Zn/Cu katalizörleri Darkfield Elektron Mikroskopisi tekniği ile karşılaştırılmış ve alkali ilavesinden sonra katalizörlerde meydana gelen fiziksel değişimler incelenerek aşağıdaki sonuçlara varılmıştır (34);

- Metanole doğru katalizör selektivitesinde değişim.

- Metanol dönüşümü üzerinde karbon dioksit bağımlılığının değişimi.
- C₂-C₄ alkollerine doğru selektivite değişimi.

Yüksek basınç çinko kromit katalizörüne alkali metal ilavesi, ürün dağılımını yüksek alkollere doğru kaydırır ve katalizörün selektivitesini artırır (35,36,37). Cu/ZnO katalizörüne potasyum karbonat ilavesi, başlıca 2-metil 1-propanol olmak üzere yüksek alkol selektivitesini artırır. Alkali oksitlerin metanol katalizörüne eklenmesi etanol, n-propanol ve izobütil alkol oluşumunu artırır. Bu sebeplerden dolayı, alkali tuzların ilavesi ile metanol sentez katalizörünün yüksek alkol sentezi için modifiye edilmesi fikri gelişmiştir.

Bir çok araştırmacı, promote edilmiş yüksek moleküllü alkol katalizörleri üzerinde yaptıkları çalışmalarda alkali metallerin etkinliklerini Cs>Rb>K şeklinde sıralamalarına rağmen Rb ve Cs'un endüstriyel proseslerde kullanılmadığını belirtmektedir (17,20,34,38-41).

Baysar ve Schrader (41) tarafından yapılan çalışmada, potasyum karbonat ile promote edilmiş Cu/ZnO katalizörü üzerinde, promotör konsantrasyonun ürün dağılımına ve katalizör yüzey alanına etkisi araştırılmıştır. Optimum promotör konsantrasyonun % 0.5 K₂CO₃ olduğu bulunmuş ve K₂CO₃ ilavesinin artması ile yüzey alanının azaldığı görülmüştür (34). Tablo.2.3.'de Zn/Cu/Cr katalizörüne potasyum karbonat ilavesinin yüzey alanına etkisi verilmiştir.

2.6.2. Promote edilmiş Cu/Zn katalizörleri

Bakır katalizörü geliştirilmeden önce, metanol üretimi için yüksek sıcaklık ve yüksek basınç gerektiren ZnO katalizörü kullanılmıştır (42,43). Yüksek basınç prosesi, Zn/Cr/K tabanlı katalizörler üzerinde yüksek dönüşüm verir ve üretilen metanol, ağırlıkça %20 C₂+alkoller içerir (3). Ancak, sentez için yüksek basınç ve sıcaklık gerektiğinden, katalitik aktivite hızlı bir şekilde azalmakta ve reaksiyon şartlarından dolayı katalizörün ömrü çok kısa olmaktadır.

Tablo.2.3. 90/5/5 Zn/Cu/Cr oksitlerine eklenen K_2CO_3 konsantrasyonu artışına bağlı olarak yüzey alanı değişimi (41).

90/5/5 Zn/Cu/Cr oksitlerine eklenen K_2CO_3 miktarı (Ağırlıkça %)	Yüzey Alanı (m^2/g)
0.0	82
0.5	56
1.0	49
2.0	40
3.0	34
5.0	39
10	16

Düşük basınç ve sıcaklıklarda kullanılan sentezlerde metanol veya yüksek moleküllü alkol sentez katalizörlerinin her ikisi de bakır içerir. Bakır içeren katalizörlerin yüksek aktiviteye sahip oldukları uzun zaman önce keşfedilmiştir (44). Cu/ Al_2O_3 katalizörünün yüzey karakteristiği incelenmiş ve düşük bakır içeriğinde destek maddesi ile iyi dağılan yüzey türlerinde bakır iyonları XRD ile tayin edilememiştir. Sonuçlar yüzey yapısının CuO ve $CuAl_2O_4$ fazlarından farklı olduğunu göstermiştir. Yüksek oranda bakır içeren katalizörlerde CuO fazının oluştuğu XRD ile tayin edilmiştir. Metal ilavesi ve kalsinasyon sıcaklığı artışı ile CuO fazı kristal büyüklüğünün arttığı gözlenmiştir (42,45).

Bakır, yalnız başına çinko okside benzer fakir bir hidrojenasyon katalizörüdür. Fakat, ZnO ile karıştırıldığı zaman, katalitik aktiviteleri belirgin bir şekilde artar. Katalizör üzerinde bakırın kimyasal ve elektronik etkileri olduğu önerilmiştir (46). Bakır ihtiva eden bir katalizörde, metalik bakır ve Cu(I) olmak üzere iki şekilde bakır fazı bulunur. Cu/Zn katalizörü üzerinde yapılan x-ray çalışmalarında ZnO içinde bakırın çözünmediği gözlenmiştir. ZnO içinde Cu^+ iyonu çözeltisinin aktif faz olabileceğine inanılmıştır. Bakır (Cu^+), ayrışmadan kimyasal adsorpsiyon gerçekleştirir ve karbon monoksidi aktive eder. Çinko oksit ise, hidrojeni aktive eder (47,48). ZnO

içinde çok iyi bir şekilde dağılan Cu^+ , metanol sentez aktivitesi ve bakır ile çinko arasındaki etkileşim açısından önem taşır (49).

Cu ve Zn nitrat çözeltilerinin sodyum karbonat ile birlikte çöktürülerek hazırlanan ZnO/CuO prekürsörünün x-ray difraktogramında hidrozinkit ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) fazı bulunduğu gözlenmiş ve Cu/Zn:30/70 atomik oranı için rosasit ($\text{Cu, Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ fazı bulunmuştur. Bu katalizörlerin bütün oranlarında hidrozinkit, rosasit ve bakır hidroksit nitrat ($\text{Cu}_2(\text{NO})_3(\text{OH})_3$ fazları bulunmuştur (44). Ayrıca, Klier ve arkadaşları (48,51) yaptıkları çalışmada 30/70 oranlı Cu/Zn prekürsörünün yapısında aurichalcit ($\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}_{0.7})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ fazının bulunduğunu, prekürsörün diğer oranlarında hidrozinkit ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$), rosasit ($(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) ve bakır hidroksi nitrat ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$) fazlarının bulunduğunu belirtmiştir. Prekürsörlerde Cu/Zn atomik oranı 31/69'a eşit ya da daha az olduğunda bir tek faz (hidrozinkit) bulunduğu belirtilmiştir. 31/69'dan daha büyük Cu/Zn oranlarında bakır hidroksit nitrat ve hidrozinkit fazları görülmüştür (52).

Çöktürme süresince, çözelti içinden karbon dioksit gaz kabarcıklarının geçmesi ile amonyum bikarbonat tarafından Zn ve Cu nitratlarının birlikte çöktürülmesi ile hazırlanan iki bileşenli prekürsörlerin x-ray difraktogramlarında, hidrozinkit ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$), simitsonit (ZnCO_3) ve rosasit ($(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) fazları görülmüştür (46).

Cu/Zn prekürsörleri XRD, STEM, TEM, elektron diffraksiyon spektroskopisi (EDS) ile test edilmiş ve Cu/Zn 30/70 oranı için yine tek bir faz, aurichalcit ($\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{3.5})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ görülmüştür. Cu/Zn oranı 30/70'den daha küçük olduğu durumlar için aurichalcit ile hidrozinkit fazlarının karışımı bulunmuştur. 0/100 oranlı Cu/Zn prekürsörü için saf hidrozinkit fazı görülmüştür (53).

Aktif Cu/Zn katalizöründe bakırın yüksek konsantrasyonlarına ihtiyaç yoktur. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan 30/70 oranlı Cu/Zn oksitleri, özellikle metanol sentezi için aktiftir (48,50,51). Yüksek oranda CuO ihtiva eden katalizörlere nazaran, düşük oranda CuO içeren katalizörlerin yüzey yapısının daha kararlı olduğu belirlenmiştir (54). Selektif bir metanol katalizörü, güçlü termal karakteri ile bir promotörle aktive edilerek, yüksek moleküllü alkol sentezi için modifiye edilebilir.

2.6.3. Promote edilmiş Zn/Cu/Al veya Cr katalizörleri

Metanol sentezi için kullanılan üç bileşenli Zn/Cu/Al veya Zn/Cu/Cr oksit katalizörleri, iki bileşenli Cu/Zn yada Zn/Cr oksit katalizörlerine nazaran daha aktiftir. Bu üç bileşenli katalizörlere alkali ilavesi ile, yüksek moleküllü alkol üretimi aktif olarak gerçekleştirilebilir. Katalizörlerde bulunan Cr_2O_3 ve Al_2O_3 'nın ana rolü, stabiliteyi arttırmak ve yüzey alanının artmasını sağlayarak katalizörü daha aktif hale getirmektir (48,55). Edwards ve Schrader (55) CuO ile destek maddesinin iyi bir dağılım sağlaması halinde, katalizör aktivitesinin yükseldiğini belirtmiştir.

Son zamanlarda, iki ve üç bileşenli katalizörler değişik fiziksel ve kimyasal yöntemlerle karakterize edilmiştir (46,47,50,53). Zn/Cu ve Zn/Cu/Cr prekürsörleri x-ray fotoelektron spektroskopisi ile tayin edilmiştir (54,56-58). XRD ve XPS analizlerinde çöktürme ile hazırlanan Cu/Zn prekürsörünün $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ve $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ gibi iki farklı Cu^{+2} türüne sahip olduğu gözlenmiştir. Kalsine edilmiş katalizörler, yüzeyde mevcut olan üç çeşit bakır türüne (kristal CuO, amorf CuO tabakası ve ZnO kafesinde çözülmüş Cu^{+2} iyonları) sahiptir. Cu^{+2} den farklı olarak, ZnO kafesinde çözülmüş iki bakır ($\text{Cu}^0\text{-Cu}^+$) tabakasının, karbon monoksit hidrojenasyonu için aktif bölge oluşturduğu yazarların ortak görüşüdür (48,57,58). Bart ve Sneed (59) Cu-ZnO- Al_2O_3 katalizörü üzerinde çalışmalar yapmış ve katalitik olarak aktif merkezlerin (özellikle $\text{Cu}^0\text{-Cu}^+$) önemini belirtmişlerdir. H_2 , CO, CO_2 beslemesi kullanılarak, Cu-ZnO- Al_2O_3 katalizörünün verimliliği araştırılmış ve verimliliğin metal Cu yüzey alanı ile orantılı olduğu kanıtlanmıştır. Cu^+ varlığının önemli ölçüde gaz fazı bileşimine bağlı olduğu önerilmiştir. Endüstriyel şartlarda, katalizörlerin hem metalik bakır ve hem de oksitli bakır ihtiva ettiği belirtilmiştir (59).

90/5/5 oranlı Zn/Cu/Cr prekürsörleri vakum altında $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat süre ile kurutulmuş ve x-ray çalışmaları yapılmıştır. Prekürsör yapısında, hidrozin kat ve aurichalcit fazları karışımının bulunduğu görülmüştür. $320\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiş Zn/Cu/Cr katalizörünün XRD analizinde yalnızca çinko oksit fazı görülmüştür. X-ray difraktogramında katalizör içinde az miktarda bulunan bakır ve krom fazları görülemez. Kalsine edilmemiş ve kalsine edilmiş katalizörlere küçük bir miktar K_2CO_3 eklendiğinde herhangi bir faz değişimi görülmediği halde, ağırlıkça % 4 K_2CO_3

ilave edildiğinde prekürsör ve katalizörün her ikisinde de K_2CO_3 ve $K_2CO_3 \cdot 11/2 H_2O$ şeklinde olmak üzere iki tür K_2CO_3 fazı gözlenmiştir (41).

Cu/Cr katalizörleri üzerinde yapılan XRD ve XPS çalışmalarında, CO'in kimyasal adsorpsiyonu ve metanol oluşumu için Cu^{+2} nin aktif merkez olduğu önerilmiştir (60). Cu^+ bölgesi reaksiyon şartları altında kararlı olup, $CuCrO_2$ kristal fazı şeklinde bulunmuştur. Cu/Zn/ Al_2O_3 katalizörünün XRD diffraktogramında az miktarda hydrotalcit fazı $(Cu,Zn)_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ olduğu belirtilmiştir (47,61).

Ağırlıkça 60/30/10 oranlı CuO/ZnO/ Al_2O_3 katalizörü ve yine ağırlıkça 30/70 oranlı CuO/ZnO katalizörlerinin indirgenme çalışmalarında İn situ XRD tekniği kullanılmıştır. Katalizör örnekleri, 30 °C sıcaklıkta Cu, Zn ve Al nitrat tuzlarına Na_2CO_3 ilavesi ile birlikte çöktürülerek hazırlanmıştır. Her iki, iki ve üç komponentli katalizörde de indirgeme işlemi süresince Cu_2O fazı görülmüş ve bu faz, metalik bakırın oluşumuna yol göstermiştir. İndirgenme mekanizmasının, kristal bölgelerde veya metal oksit karışımı üzerinde dağılmış CuO'den bağımsız olduğu belirtilmiştir (56).

$H_2/CO/CO_2$ içinde endüstriyel Cu/Zn/Al katalizörünün indirgenmesi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak XPS ile çalışılmıştır. 50°C sıcaklıkta indirgeme, bakırın kimyasal yapısında Cu^{+2} nin Cu^+ ya dönüşmesi şeklinde bir değişime sebep olmuştur. 100 °C'de Cu^{+2} nin, Cu^+ ya indirgendiği görülmüştür. İndirgenme sıcaklığının 100 °C'ye yükseltilmesi bütün Cu^{+2} nin indirgenmesini sağlamıştır (62).

2.6.4. Promote edilmiş Cu/Co katalizörleri

İlk olarak I.F.P. tarafından geliştirilen Cu/Co katalizörlerinin yüksek selektiviteye sahip olduğu çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir (63,64). Modifiye edilmiş metanol sentez katalizörleri, primer izobütanol ve dallanmış alkol oluşumunu, kobalt içeren katalizörler ise düz zincirli alkol oluşumunu sağlar (65,66).

Potasyum hidroksit ile impregne edilmiş ve %2 grafit içeren kullanılmamış Cu/Co/Zn/Al katalizörü üzerinde yapılan XRD çalışmalarında, CuO fazı görülmüştür. Katalizörler, yüksek sıcaklıkta (>450°C) azot gazı altında ısıtıldığında kristal spinel faz

oluşmuştur. Kullanılmış Cu/Co/Zn/Al içeren katalizörlerde ise ZnO, Co₂C (spinel) ve metalik bakır fazları görülmüştür. %2 grafit içeren kullanılmamış Cu/Co/Zn/Al katalizörlerin amorf yapıya sahip olduğu gözlenmiştir (67). Yüksek miktarda çinko oksit içeren kullanılmış katalizörler için XRD çalışmaları yapılmıştır. Potasyum ilave edilmiş örneklerin HT-XRD ile indirgenmesi çalışmalarında ZnO (zinkit) fazı bulunmuştur. Potasyum eklenmemiş örneklerde, spinel ZnAl₂O₄ fazı bulunmuş ve Zn/Al atomik oranı 3/4 olduğunda spinel fazın kararsız olduğu belirtilmiştir (68,69).

Yüksek alkol sentezi için bakır ve kobalt alanları arasındaki dağılımın önemli olduğu belirtilmiştir (64,67,69). Co₂C oluşumu ile bulunan ve yüksek miktarda bakır kristalleri içeren katalizörler yüksek alkoller için düşük selektivitededir. Cu/Co/Cr ve Cu/Co/Al katalizörleri incelenmiş ve spinel tip yapıya sahip oldukları bulunmuştur. Bu katalizörlerde CoAl₂O₄, Co₃O₄ (CoCo₂O₄), CuAl₂O₄ ve γ -Al₂O₃ fazları görülmüştür. Alkali ilave edilmiş bileşimin termal aktivasyonu, spinel yapıda verimli bulunmuştur. XRD ile her ne kadar küçük şiddet değişimleri gözlenmişse de spinel faz, kobalt içinde güçlü bir şekilde tüketilmektedir. X-ray ile gözlenen kobalt karbit (Co₂C) fazı, elektron mikroskopisi ile büyük kristaller şeklinde görülmüştür (64).

Kobalt ile ilgili olarak şunlar söylenebilir; kobalt, prekürsör içinde spinel yapıda kısmen birleşmelidir. Aktive edilmiş katalizörlerde metalik kobalt saf olarak mevcut olmalı yada bakır ile alaşım halinde bulunmalıdır. Kobalt alüminat yada kobalt kromit, kobalt içinde substokiometrik olarak, yüksek alkol sentezi için aktiftir. Bakır ise, metanol sentezi için aktif faz'dır. Cu⁺ alüminat veya kromit (II), kobaltın indirgenmesini hızlandırır ve alaşım ile metalik kobalt'ı modifiye edebilir. Alkali kısım ise asidite özelliği gösterir ve böylece, alkol dehidretasyonu önlenir. Bununla beraber bilinir ki, metanol sentez katalizörlerinin alkalinizasyonu, izobütanol sentez verimini artırır (20). Sonuç olarak alkali kısım, kobaltın elektronik özelliklerini modifiye eder (64).

2.7. Alkol Katalizörlerinin Verimliliği

Sentez gazından Zn/Cr katalizörü üzerinde metanol üretiminin gerçekleştirildiği ilk zamanlarda 800 atm gibi çok yüksek bir basınca ihtiyaç duyulduğundan proses şartları ağır olmuş, ağır reaksiyon şartlarından dolayı katalitik aktivite hızlı bir şekilde azalmış ve katalizörün ömrü çok kısa olmuştur (2). Yüksek basınç prosesi (3,20) ile Zn/Cr/K katalizörü üzerinde 20-28 MPa basınçta metanol içinde %10-20 C₂+alkoller üretilmiştir. Fakat bu durum, yüksek işletme maliyeti gerektirmiştir. Yüksek sıcaklıklarda reaksiyonun gerçekleştirilmesi uygun değildir. Çünkü, yüksek sıcaklıklarda katalizör aktivitesi azalır, bakır sinterleşir ve hidrokarbon oluşumu artar.

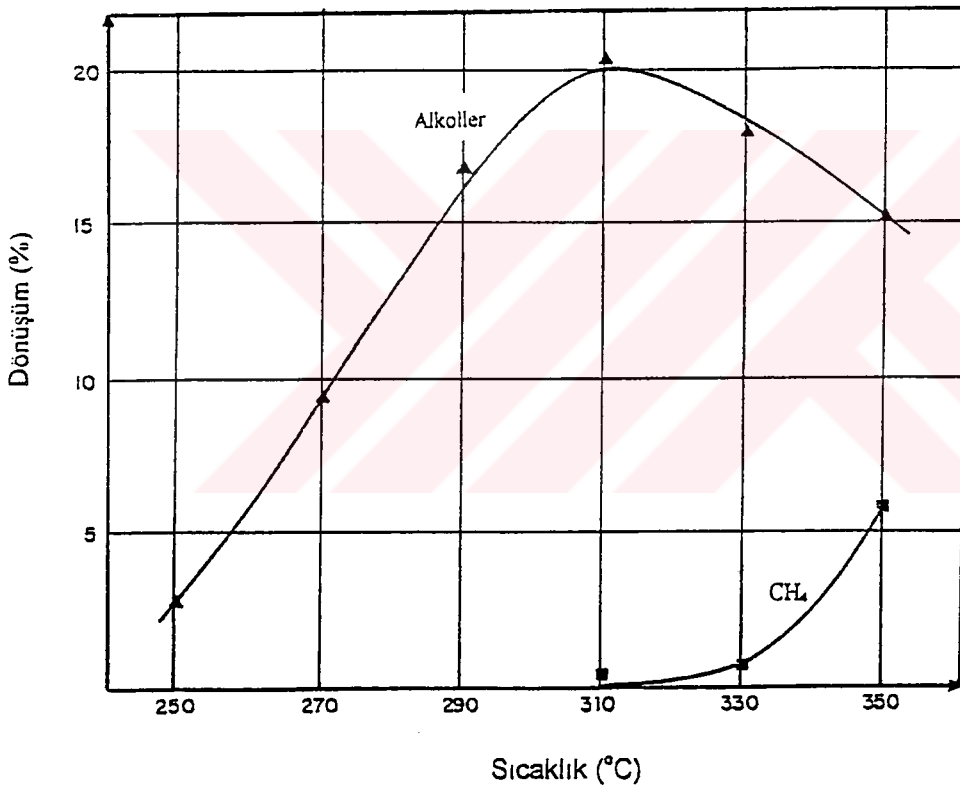
Daha sonra, metanol katalizörüne bakırın katılmasıyla düşük basınçlarda kullanılabilen katalizörler elde edilmiştir. Alkaline Cu tabanlı metanol sentez katalizörleri 380 °C sıcaklık ve 15 MPa basınç şartlarında gerçekleştirilen reaksiyon ile üretilen alkoller içinde %20-30 oranında yüksek alkoller bulunmuştur (64).

Yüksek alkol sentezi için H₂ ve CO'nun kısmi basınçlarının etkili olduğu Natta (20) tarafından belirtilmiştir. Metanol sentezi için hidrojen bakımından zengin besleme kullanılması gerekirken, yüksek alkol sentezi için aşırı miktarda karbon monoksit kullanılması gereklidir. Sentez gazında bulunan CO₂'nin varlığı, yüksek moleküllü alkollerin oluşumunu olumlu yönde etkiler. Proses şartlarında, H₂/CO oranının etkisi kritiktir. Bu oran 4'den büyük olursa yüksek alkol seçiciliği olumsuz yönde etkilenir. Eğer bu oran 1'den küçük olursa toplam dönüşüm azalır. CO+CO₂ karışımının alkollere ve metan'a dönüşümünde sıcaklığın etkisi Şekil.2.2'de verilmiştir. Alkol seçiciliği ve ürün dağılımı 310-320 °C'ye kadar etkilenmemektedir. Bununla beraber daha yüksek sıcaklıklarda metan oluşumu önem kazanır ve alkol seçiciliği azalır (70).

Promote edilmiş Cu/Al düşük basınç metanol sentez katalizörü üzerinde promotörlerin aktivasyon etkisi incelenmiştir. 170-250 °C sıcaklık, 16.7 h⁻¹ işletme hızında bir mikrореaktörde atmosferik basınçta yapılan çalışmalarda maksimum metanol dönüşümü (molce %93-99) ve maksimum H₂ selektivitesi (molce %99-93) bulunmuştur (71).

Stiles (72), Cu/Zn/Al₂O₃ katalizörü üzerinde metanol sentezi için, 200-300 °C sıcaklık ve 50-100 atm basınç gerektiğini belirtmiştir. Katalizörde, alüminanın yanısıra silika ve zirkonia gibi maddeler termal stabilizatör olarak kullanılmıştır.

%0.5 K₂CO₃ ile promote edilmiş Cu/Zn katalizörü üzerinde sıcaklığın etkisi incelenmiş ve 260 °C sıcaklıkta metanol selektivitesi %96.5 ve bütanol selektivitesi ihmal edilecek kadar az iken, 285 °C sıcaklıkta metanol selektivitesi %73.7'ye düşmüş ve bütanol selektivitesi %7.2'ye yükselmiştir. Böylece, operasyon sıcaklığının yükseltilmesi, yüksek alkollerin oluşumunu arttırmıştır. Aynı katalizör kullanılarak, 13.2 MPa basınç ve 285 °C sıcaklık şartlarında yapılan çalışmada, üretilen alkol karışımının %50 civarında yüksek alkol içerdiği belirtilmiştir (38,39).



Şekil.2.2. CO+CO₂ karışımının alkollere ve metana dönüşümünde sıcaklığın etkisi (70).

Sugier ve arkadaşları (31) hazırladıkları bir katalizör ile %70 verimle yüksek moleküllü alkoller üretebilmişlerdir. Katalizör, esas olarak 4 ana elementten; bakır, kobalt, alkali bir metal, krom, vanadyum, demir veya manganezden seçilmiş bir

metal'den (Cu/Co/Cr,Fe,V,Mn) meydana gelmiştir. Promotör olarak, K ve Cs kullanıldığında verimli bir şekilde alkoller elde edilmiş ve C₂+ alkol seçiciliği yüksek bulunmuştur.

Cu/Co/Al,Ce, Cr, Fe, La, Mn, Pr, Nd, Y, Zn'dan seçilmiş bir metal ve en az bir alkaliden meydana gelen katalizörlerle yapılan aktivite çalışmalarında ağırlıkça %20-50 civarında C₂+ alkoller üretilmiştir. Yan ürün olarak, hidrokarbonlar, metil ve etil esterler, ketonlar v.s. bulunmuştur (3). Cu/Co/Cr katalizörü üzerinde yapılan çalışmalarda, $3 \geq \text{Cu/Co} \geq 1$ ve $\text{Cu/Cr} \geq 0.5$ olan bölgelerde yan ürün olarak C₁-C₆ hidrokarbonları, ana ürün olarakta C₁-C₆ alkoller karışımı bulunmuştur. Cu/Co oranının ayarlanması ile yüksek alkol verimliliği artmıştır. Operasyon şartlarında alkali bileşen ihtiva etmeyen katalizörlerin seçici olmadığı belirtilmiş, alkali kısımların varlığında ise 563 K den daha düşük sıcaklıklarda metanasyon önlenememiştir (64).

Cu/Co/Zn/Al/Na bileşenlerinden meydana gelmiş katalizörler üzerinde, 563 K sıcaklık ve 6 MPa basınç şartları altında alkol verimliliği üzerine çalışmalar yapılmış ve ağırlıkça % 55-60 C₂ + alkoller üretilmiştir. CO'in alkollere dönüşümünde %65-70 oranında seçicilik bulunmuştur. Seçiciliğin, hazırlama ve aktivasyon prosedürüne yüksek oranda bağlı olduğu gözlenmiştir (73). Yüksek moleküllü alkol sentezi, metanol sentezinden daha yüksek sıcaklıklarda ve daha düşük işletme hızında gerçekleşir. İlk ürün olarak metanol elde edilir ve işletme hızı arttırılırsa metanol/yüksek moleküllü alkol oranı artar (20,26).

Chang ve Perkins (32), sentez gazının yüksek selektivite ile yüksek moleküllü alkollere dönüşümü için aşağıda belirtilen metallere önermişlerdir;

- Bakır.
- VI B, VII B veya VIII B grubundan bir metal.
- IV B veya V B grubundan bir metal.

Bu amaçla, Cu/Co/Zr/Alkali metal katalizörü ile 200-300 °C sıcaklık ve 50-100 atm basınç şartları altında %70 verim ve yüksek seçicilikle C₂+ alkoller üretilmiştir. Bu katalizörlerde zirkonyum, titanyum ve vanadyum, dayanıklılığı ve yüzey alanını arttırmak için kullanılmıştır.

Smith ve Anderson (74), üç metal oksit (Cu, Zn, Al) ve bir alkali (potasyum) içeren katalizör kullanarak, metanol ile birlikte yüksek moleküllü alkollerin üretilbileceğini ve üretilen bu alkollerin alternatif yakıt olarak kullanılabileceğini

önermişlerdir. Bu sentez için, 400 °C sıcaklık ve 20 MPa basınç gereklidir. Promotörün aktive etme özelliği kullanılan katalizörün tipinden bağımsızdır. Cs, Rb, K, pratik olarak kullanılan promotörlerdir .

Baysar ve Schrader (41), hazırladığı K/Zn/Cu/Cr oksitleri katalizörünü % 0.5-10 K ile impregne etmiş ve 285 °C sıcaklık, 60 atm basınç şartları altında % 80 metanol ve %20 C₂+alkollerin üretilebileceğini bildirmişlerdir. Yapılan in-situ FTIR adsorpsiyon çalışmasında katalizör yüzeyinde format, metoksi, etoksi, asetat gruplarının adsorplandığı ve bu grupların ara ürünleri teşkil edebileceği önerilmiştir.

Modifiye edilmiş metanol sentez katalizörleri başlıca izobütil alkol ve dallanmış alkollerin oluşumuna yol gösterirken (20,65,66), kobalt içeren katalizörler düz zincirli alkollerin oluşumuna yol göstermektedir (70). Modifiye edilmiş metanol sentez katalizörleri ve kobalt içeren katalizörler üzerinde yapılan önemli çalışmalarda bulunan yüksek alkol dağılımı Tablo.2.4.'de verilmiştir.

2.8. Yüksek Moleküllü Alkol Üretimi ve Termodinamik

Karbon monoksit ve hidrojenin katalitik dönüşümü ile alkol üretimi uzun zamandır bilinmektedir. Bu katalitik dönüşüm, metanol sentezi için endüstriyel bir proses olmuştur. Bununla beraber modifiye edilmiş metanol sentez katalizörleri üzerinde yüksek moleküllü alkol sentezi düşük verimlerde gerçekleştirilebilmiştir. Yüksek alkol sentezi, termodinamik olarak metanol sentezinden daha iyi ilerler. Böylece, uygun ve selektif katalizörler ile yüksek alkol üretimi artırılabilir. Yüksek alkollerin termodinamiği Natta (22) tarafından incelenmiştir.

Karbon monoksidin hidrojenasyonu, yüksek moleküllü ürünlerin oluşumuna yol gösterir. Sentez gazından oluşacak muhtemel reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

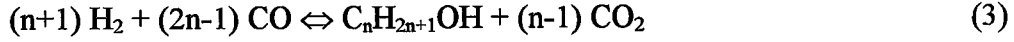
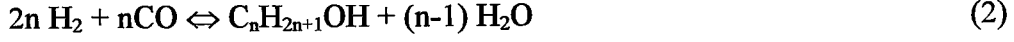
Alkol Sentezi;



Tablo.2.4. Modifiye Edilmiş Metanol Katalizörleri ve Kobalt Katalizörleri Üzerinde Yüksek Alkol Dağılımı

Yazar	Runge ve Zepf (66)		Smith ve Anderson(74)		Natta (20)		Natta (20)		Sugier ve arkadaşları (70)	
	Zn/Cr/K		Cu/Zn/Al/K		Zn/K		Zn/K		Cu/Co/Cr/K	
Sıcaklık °C	440		285		400-420		400-420		320	
Basınç, atm	253		130		400		350-400		60	
Besleme, H ₂ /CO/CO ₂	5/1/0		1/2/0		1/4/0		1/4/0		1/2/0	
Ağırlıkça Bileşim (%)										
İşletme Süresi, (hr ⁻¹)	20000		3200		17000		10000		40000	
Metanol	69.8		61.3	-- ^a	-- ^a		-- ^a		19.3	
Etanol	4.6		4.3	11.3	4.2		3.3		35.3	
Propanol	1.0		5.9	15.6	15.3		15.7		19.0	
2-metil 1-propanol	13.4		3.7	35.9	46.7		51.4		--	
Bütanol	-- ^b		-- ^b	--	6.25		5.4		11.8	
Pentanol	1.4		10.3	27.0	15.10		15.0		6.8	
Hexanol	2.9		--	--	7.8		4.3		1.9	

^aMetanol dahil edilmemiştir.^bBulunmamıştır



Su-Gazı reaksiyonu;



Fischer Tropsch sentezi



Gerçekleşebilecek diğer bazı reaksiyonlar



Yukarıda belirtilen her bir reaksiyon, kullanılan reaksiyon şartlarına bağlı olarak yer alabilir. Yüksek alkoller istenilen ürün olduğundan, reaksiyon şartları yüksek alkol üretimini gerçekleştirebilecek (reaksiyon 2 veya 3) şekilde seçilmelidir. Komplike bir sistem için denge ürünleri açık olarak belirli değildir. Fakat, bu reaksiyonların serbest enerjileri göz önünde tutularak bazı bilgiler elde edilebilir. Yukarıda verilen reaksiyonlar için, reaksiyon serbest enerjileri Tablo. 2.5'de verilmiştir.

Tablo.2.5 incelendiğinde, yüksek alkol sentez reaksiyonunun, Fischer Tropsch ve diğer sentez gazı reaksiyonları ile karşılaştırıldığı zaman termodinamik olarak, etkin

olmadığı görülür. Bu sebepten, yüksek alkol sentezi için yüksek seçiciliğe sahip katalizörlere ve uygun reaksiyon şartlarına ihtiyaç vardır. Operasyon basıncının artması yüksek alkol verimini artırır. Birçok alkol, tipik endüstriyel sıcaklıklarda pozitif serbest enerjiye sahiptir. Anderson ve arkadaşları (75) tarafından, gerçekleşebilecek karbon monoksit reaksiyonları için denge ürün verimleri hesaplanmış ve operasyon şartlarında seçici olmayan bir katalizör için ana ürünün metan olduğu belirtilmiştir. Bu sebepten, selektif katalizörlerin gerekliliği ve yüksek basınç operasyonunun önemi belirtilmiştir .

Yüksek alkol sentezinde kullanılan katalizörün karakteristiği ve kinetik faktörler, yapı üzerinde ve elde edilen ürün dağılımı üzerinde büyük oranda etkilidir. Tabii ki sıcaklık, basınç, reaktan konsantrasyonu ve işletme hızı gibi reaksiyon şartlarının ürün dağılımı üzerindeki etkisi de iyi bilinmelidir (46).

Tablo 2.5. Reaksiyon serbest enerjileri (20).

ΔG° (kcal/mol)			
T (K)	400	500	600
1.Reaksiyon	-0.8	5.0	10.8
2.Reaksiyon	-17.5	-5.7	6.3
4.Reaksiyon	-5.8	-4.9	-3.9
5.Reaksiyon	-19.3	-11.1	-2.7
6.Reaksiyon	-40.5	-29.2	-17.7
7.Reaksiyon	-28.6	-23.0	-17.3
8.Reaksiyon	-34.4	-27.9	-21.2
9.Reaksiyon	-24.3	-20.0	-15.7
10.Reaksiyon	-6.2	4.23	15.2
11.Reaksiyon	-8.87	11.7	14.6

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Katalizör Materyalleri

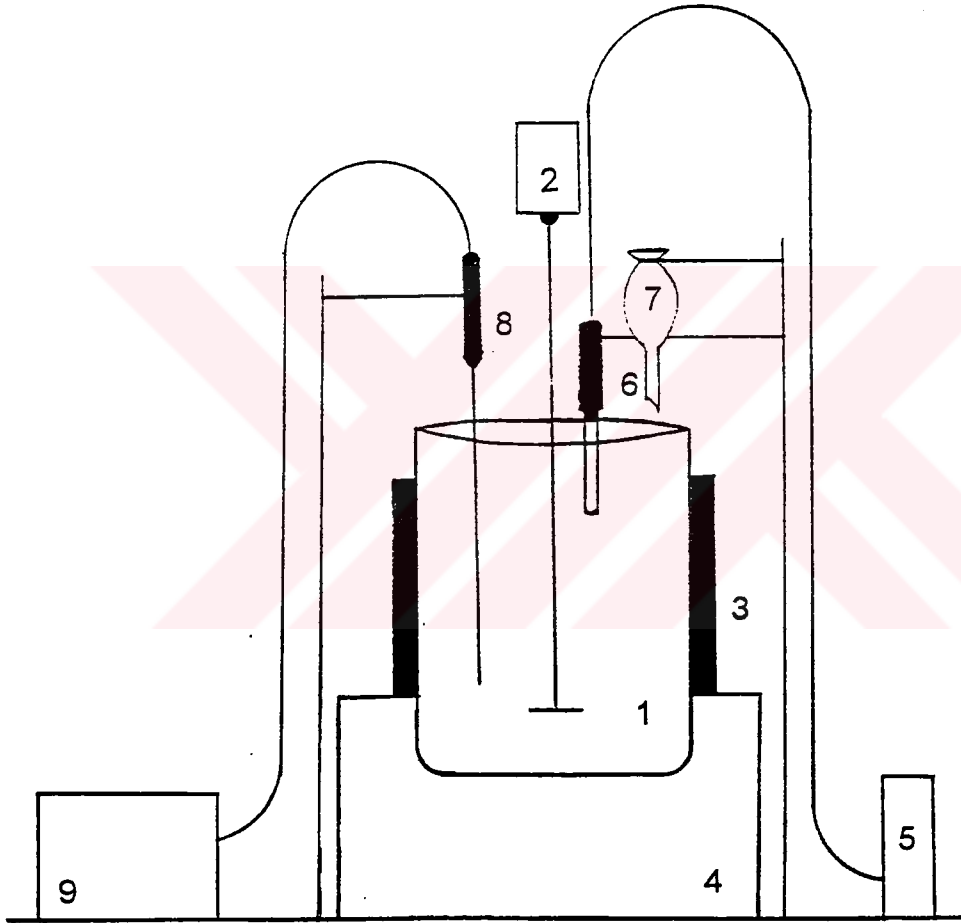
Katalizörlerin hazırlanması için, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ZrCl_4 , Al-Si destek katalizörü ve çöktürme işlemini gerçekleştirmek için K_2CO_3 kimyasalları kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar, analitik safliktadır.

Katalizörler, metal nitratların sulu çözeltilerinde metal karbonatlar şeklinde birlikte çöktürme (co-precipitation) yöntemine göre hazırlanmıştır. Bu şekilde çeşitli kompozisyonlarda $\text{Cu}/\text{Co}/\text{Zr}$, $\text{Cu}/\text{Co}/\text{Zn}/\text{Al}$, $\text{Cu}/\text{Co}/\text{Zn}/\text{Al}/\text{Si}$ katalizörleri hazırlanmıştır.

3.2. Deneylerin Yapılışı

3.2.1. Çöktürme işleminin yapıldığı düzenek

Deney düzeneği, çöktürme işleminin gerçekleştirildiği 1500 mL hacminde, ısı kaybını önlemek için etrafı cam yünü ve onun üzeri de alüminyum folyo ile kaplanmış bir cam reaktör, buna bağlı 0-2500 devir/dakika'lık dönme hızına sahip mekanik bir karıştırıcı, sıcaklık değişimini izlemek için termokapl ve buna bağlı sıcaklık göstergesi, çöktürme sıcaklığının ayarlanması için reaktörün yerleştirildiği bir ısıtıcı, ortamın pH değişimini izlemek için bir pH metre ve reaktöre 1 M K_2CO_3 çözeltisi ilavesini sağlayan bir damlatma hunisinden ibaret olup, Şekil.3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil.3.1. Deney düzeneği (1. Cam reaktör, 2. Mekanik karıştırıcı, 3. Isı kaybını önleyen ceket, 4. Isıtıcı, 5. pH metre, 6. pH probu, 7. Damlatma hunisi, 8. Termokapl, 9. Sıcaklık göstergesi).

3.2.2. Katalizörlerin hazırlanması

Katalizörler, belirlenen oranlarda metal nitratların 1 M K_2CO_3 çözeltisi ile metal karbonatlar halinde birlikte çöktürülmesi, elde edilen çökeleğin süzülmesi ve kurutulması, kurutulan maddenin öğütülerek toz haline getirilmesi ve kalsinasyon işlemi ile metal karbonatların, metal oksitlere dönüştürülmesi adımları takip edilerek hazırlanmıştır.

Zirkonyum, diğer metaller ile ortak olarak çöktürülemediği için zirkonyum tetra klorürden, ZrO_2 hazırlanmıştır. Bir miktar $ZrCl_4$ alınarak üzerine saf su ilave edilmiş ve hidroliz olayı gerçekleştirilmiştir. Hidroliz olayı gerçekleştirildikten sonra kab muhtevası saf su ile yıkanarak bir çekerocak altında ısıtmaya başlanmıştır. Isıtılan madde açık sarı bir renk almıştır. Isıtma işlemi süresince istenmeyen ve buharlaşabilen safsızlıkların buharlaştırma yolu ile ortamdaki uzaklaştırılması sağlanmıştır. İkinci bir yıkama yapılarak buharlaştırma işlemi tekrarlanmıştır. Isıtma ve buharlaştırma işlemi tamamlanınca geriye kalan madde soğumaya bırakılmış ve bu süreç içinde maddenin kristallendiği görülmüştür. Elde edilen madde 80 °C'de etüvde kurutulmuş ve daha sonra havanda toz haline getirilmiştir. Bu işlemler sonunda elde edilen maddenin zirkonil klorür ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) olduğu tahmin edilmektedir. Hazırlanan toz madde 300 °C sıcaklıkta kalsinasyon fırınında 10 saat süre ile kalsine edilmiş ve böylece katalizör hazırlanmasında kullanılan ZrO_2 elde edilmiştir. Bu şekilde elde edilen ZrO_2 beyaz renktedir.

3.2.3. Çöktürme işlemi

Hesaplanan miktarlarda bakır, kobalt, çinko ve alüminyum nitratları ve/veya hazırlanan katalizörün içereceği maddelere göre ZrO_2 , zirkonil klorür yada Al-Si katalizör desteği birlikte reaksiyon kabına konarak karıştırılmaya ve ısıtmaya başlanmıştır. Aynı zamanda ısıtılan ve karıştırılan çözeltiye, 1 M K_2CO_3 çözeltisi damla damla ilave edilmeye başlanmıştır. pH ve sıcaklık değişimi sürekli olarak

izlenmiş ve ~80-90 °C sıcaklık ve pH~7.0 civarında çöktürme işlemi tamamlanmıştır. Çöktürme süresince karıştırma hızı~350 devir/dakika olarak sabit tutulmuştur. Çökelti ile su fazının birbirinden ayrılması beklenerek üstte kalan su fazı alınmıştır. Geriye kalan çökelek saf su ile yıkanarak süzgeç kağıdından süzölmüş ve yıkama işlemi tekrarlanmıştır. Filtrasyondan sonra elde edilen madde etüvde 80 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Kurutulan madde havanda toz haline getirilmiş ve 350 °C sıcaklıkta kalsinasyon fırınında 6 saat süreyle kalsine edilmiştir. 5/25/70 oranlı Cu/Co/Zr katalizörü (K₁) ve 5/5/90 oranlı Cu/Co/Zr katalizörü (K₃) hazırlanırken her iki çökelek de açık eflatun rengini almış, kalsinasyon işleminden sonra, K₁ ve K₃ katalizörlerinin her ikisi de koyu siyah renk almışlardır. Ayrıca, 5/5/90 oranlı Cu/Co/Zr katalizörü (K₂) hazırlanırken zirkonyum tetra klorürün hidrolizi ile elde edilen zirkonil klorür (ZrOCl₂.8H₂O), Cu ve Co nitratları birlikte çöktürölmeye çalışılmış ve elde edilen çökelek, açık eflatun rengini almıştır. Kurutulan çökelek (P₂) yine açık eflatun renginde olmuştur. Kalsinasyon işleminden sonra katalizör, kına rengine yakın bir renk almıştır. Ağırlıkça 5/5/10/80 oranlı Cu/Co/Zn/Al-Si (K₄) katalizörü hazırlanırken elde edilen çökelek grimsi mavi renkte olmuş, kurutulan çökelek (P₄) açık eflatun rengini almış ve kalsinasyon işleminden sonra elde edilen madde açık siyah renge dönüşmüştür. 5/5/80/10 oranlı Cu/Co/Zn/Al katalizörü (K₅) hazırlanırken elde edilen çökelek grimsi mavi renkte olmuş, kurutulan çökelek (P₅) açık eflatun rengini almış ve kalsinasyon işleminden sonra elde edilen madde kına rengine dönüşmüştür. Çöktürme işleminden önce hazırlanan metal nitratları karışımının sulu çözeltisi asidik özellik göstermiştir. Çöktürme işlemi için kullanılan 1M K₂CO₃ çözeltisinin pH değeri ≅11.0 olarak ölçölmüştür.

Hazırlanan K₄ ve K₅ katalizörleri kaynar su ile tekrar yıkanarak filtre edilmiş ve 120 °C sıcaklıkta 6 saat kurutulmuştur. Yıkama sonunda, K₄ katalizör süzöntüsünün pH'ı yaklaşık 7 değerinde sabit kalırken, K₅ katalizör süzöntüsünün pH'ı yaklaşık 11 bulunmuştur. Böylece YK₄ ve YK₅ katalizörleri elde edilmiştir. Kaynar su ile yıkama işleminde, katalizörlerin ihtiva edebileceği klorür iyonlarının uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

3.2.4. Çalışmalarda kullanılan parametreler

Çöktürme işleminde, sıcaklık, pH, karıştırma hızı gibi parametrelerin katalizör özellikleri üzerinde önemli etkisi vardır. Sıcaklığın 80-90 °C arasında olması ve nötr ortamda ($\text{pH} \cong 7$) çöktürme olması istenir. Bunun için katalizörlerin çöktürülmesi sırasında pH'ın 7 civarında, sıcaklığın 80-90 °C arasında kalmasına özen gösterilmiştir. Karıştırma hızı ise 350 rpm de sabit tutulmuştur.



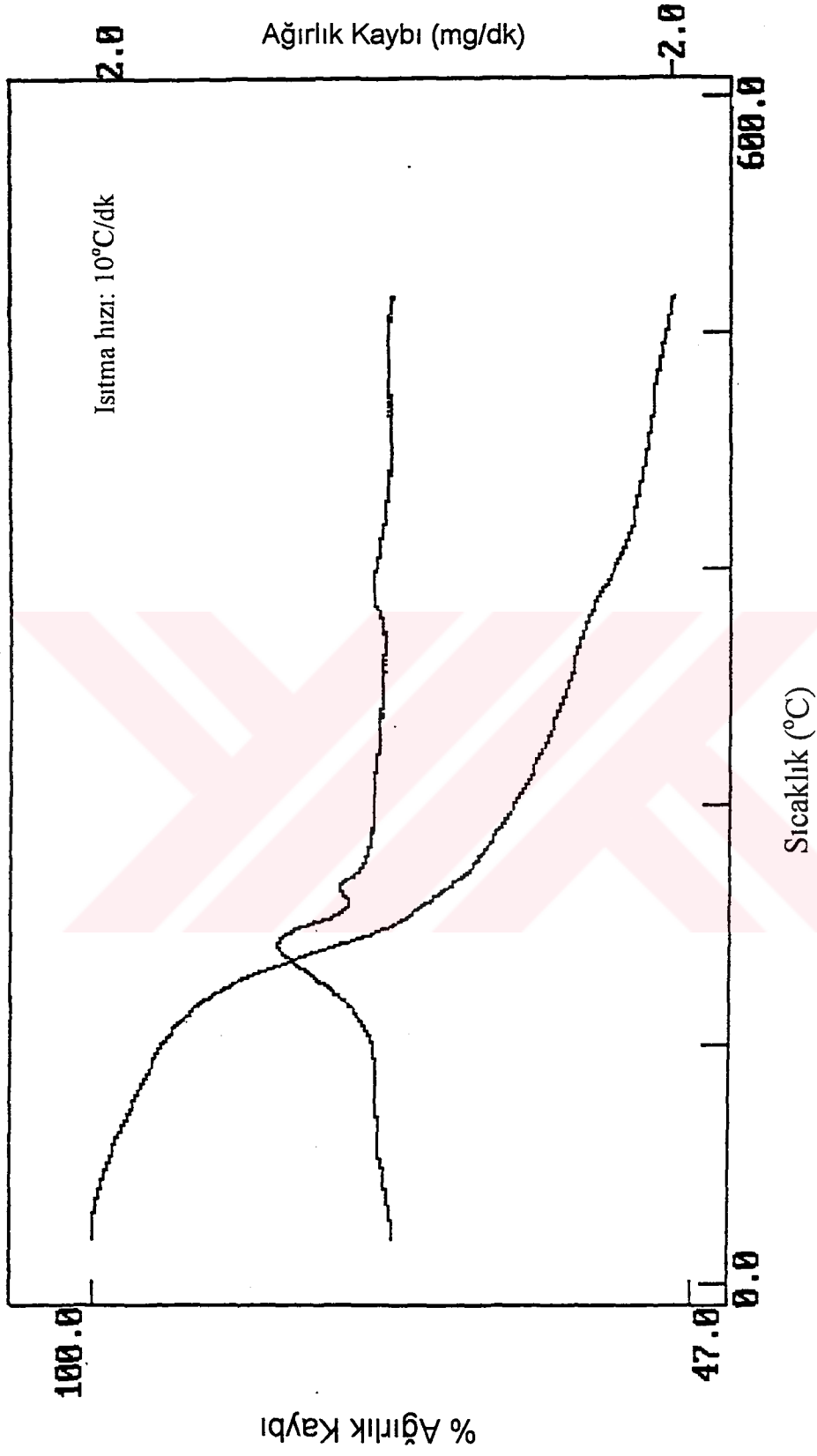
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, farklı oranlarda hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu çeşitli tekniklerle yapılmaya çalışılmıştır. Bunun için aşağıda da belirtildiği gibi bazı prekürsörlerin kalsinasyonunun ilerleyişi Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile tesbit edilmiştir. Ayrıca hazırlanan katalizörlerin BET yüzey alanı ölçülmüş, x-ray difraktogramları ve FTIR spektrumları alınmıştır. Bu çalışmalardaki amaç, katalizörlerin yapısı ve yüzey hali hakkında bilgi edinmektir.

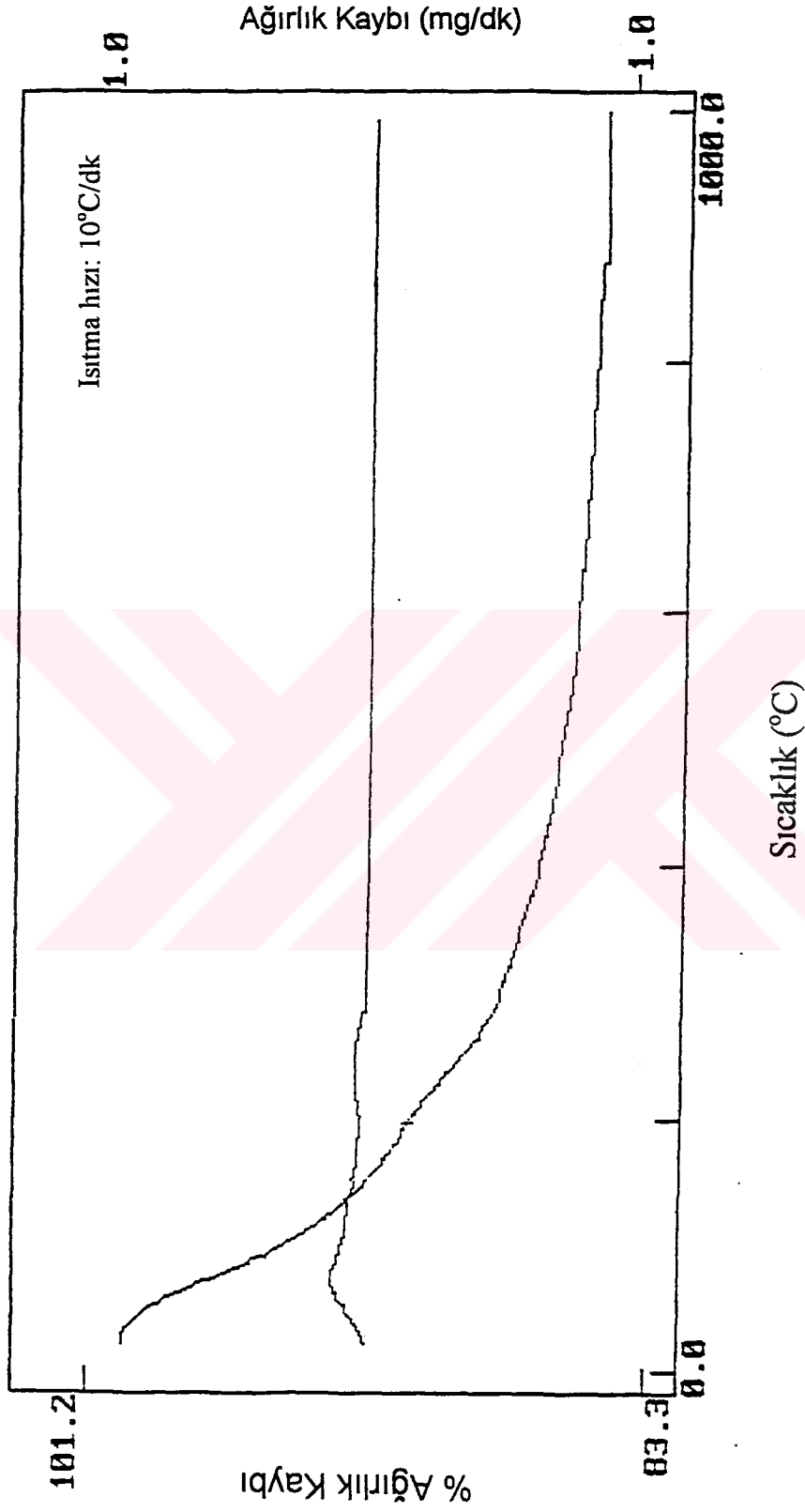
4.1. TGA Sonuçları

Prekürsörlerin TGA analizleri İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yapılmıştır. TGA eğrileri Shimadzu TGA-50 Termal Gravimetrik Analiz cihazından 10 °C/dakika ısıtma hızı ile alınmıştır. Şekil.4.1'de ZrCl₄'ün hidrolizi ile elde edilen prekürsörün TGA eğrisi verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi 155 °C ve 190 °C sıcaklık civarında iki pik gözlenmiştir. Ayrıca 360 °C sıcaklık civarında da geniş bir pik gözlenmiştir. ZrCl₄'ün hidrolizi sonucu elde edilen maddenin zirkonil klorür (ZrOCl₂.8H₂O) olduğu tahmin edilmektedir. Bu madde kısmen kararsız olup, 150 °C'de ihtiva ettiği 6 mol suyu ve 210 °C'de geriye kalan 2 mol suyu bıraktığı belirtilmektedir (76). Şekilde 500 °C'ye kadar olan bölgedeki ağırlık kaybı yaklaşık % 52'ye karşılık gelmektedir. TGA eğrisinden de anlaşıldığı gibi ısıtmaya devam edilmesi halinde bu kaybın artacağı görülmektedir. Örnek madde tamamen ZrO₂'e dönüştüğünde ağırlık kaybı % 62 olacaktır.

Ağırlıkça 5/5/10/80 oranlı Cu/Co/Zn/Al-Si prekürsörünün (P₄) TGA eğrisi Şekil.4.2'de verilmiştir. Kalsinasyon işleminin ısıtma süresince yaklaşık 350 °C sıcaklıkta hemen hemen tamamlandığı görülmektedir. Prekürsörün kalsinasyonu sonucu toplam ağırlık kaybının % 15 civarında olduğu görülmektedir.



Şekil.4.1. ZrCl₄'ün hidrolizi ile elde edilen prekürsörün TGA eğrisi



Şekil.4.2. Ağırlıkça 5/5/10/80 oranlı Cu/Co/Zn/Al-Si prekürsörünün (P₄) TGA eğrisi

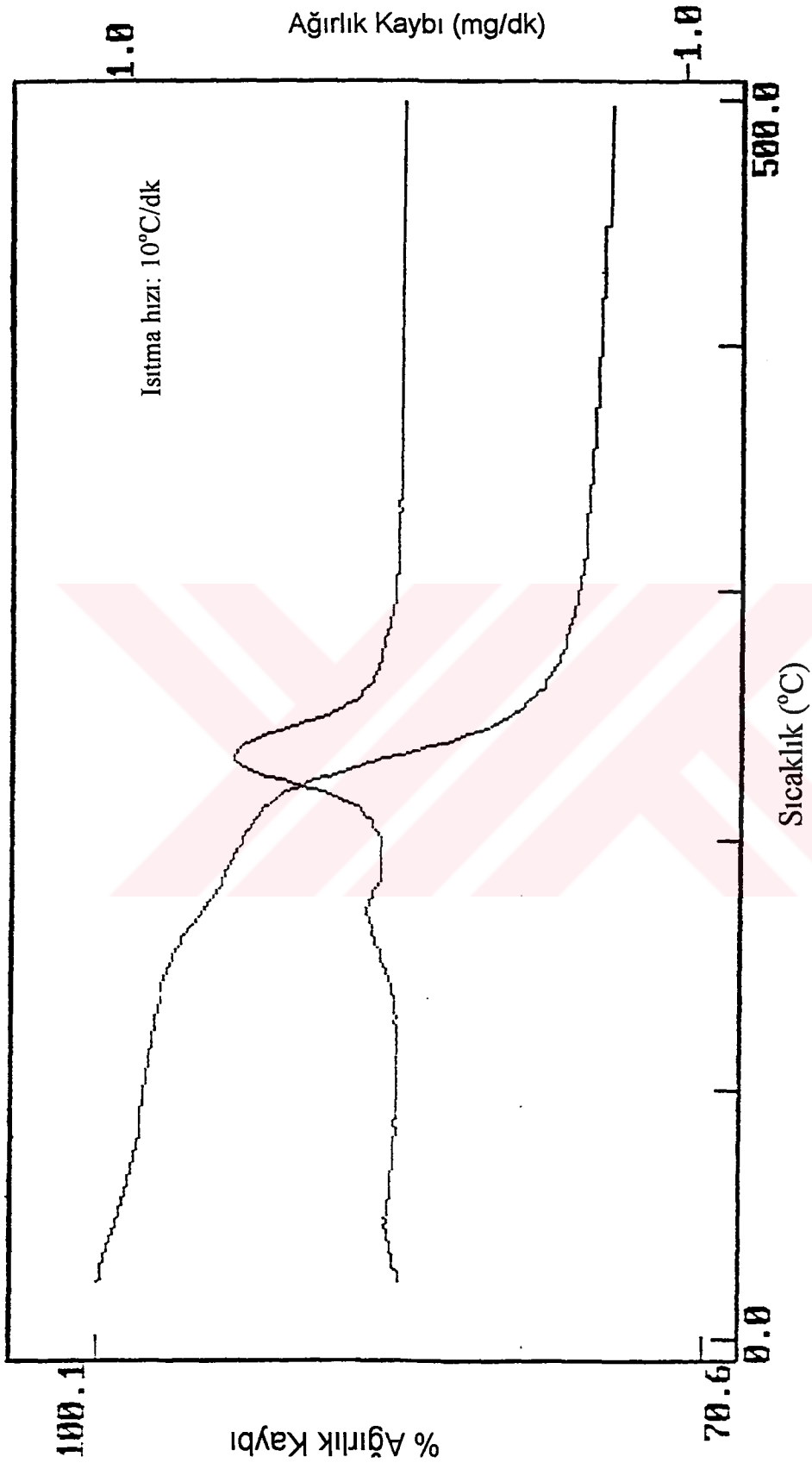
Şekil.4.3'de 5/5/80/10 oranlı Cu/Co/Zn/Al prekürsörünün (P₅) kalsinasyonu için TGA eğrisi verilmiştir. Kalsinasyon işleminin yaklaşık 350 °C sıcaklıkta tamamlandığı ve ağırlık kaybının büyük bir bölümünün 200-260 °C sıcaklıklar arasında gerçekleştiği görülmektedir. Kalsinasyon sonucu toplam ağırlık kaybı % 25 civarındadır.

4.2. BET Yüzey Alanı Tayin Sonuçları

Hazırlanan prekürsör ve katalizör örneklerinin BET yüzey alanı ölçümleri İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Quantachrome Monosorb yüzey alanı tayin cihazı ile yapılmıştır. Adsorbant olarak azot gazı kullanılmıştır. Analiz hücrelerine alınan örneklerin yüzey alanı tayini 130 °C'de yarım saat ön ısıtma işlemine tabi tutulduktan sonra sıvı azot sıcaklığında (-195 °C) yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo.4.1'de verilmiştir. Tablo incelendiğinde K₄ katalizörünün en yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Hazırlanan bütün katalizörlerin yüzey alanı katalitik sentez için elverişli bölgede olduğu görülmektedir.

Tablo.4.1. Katalizör yüzey alanları

Örnek	ZrO ₂	K ₁	K ₂	K ₃	P ₄	K ₄	YK ₄	P ₅	K ₅	YK ₅
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	72	83	75	79	249	336	322	94	105	113



Şekil.4.3. 5/5/80/10 oranlı Cu/Co/Zn/Al prekürsörünün (P₃) TGA eğrisi

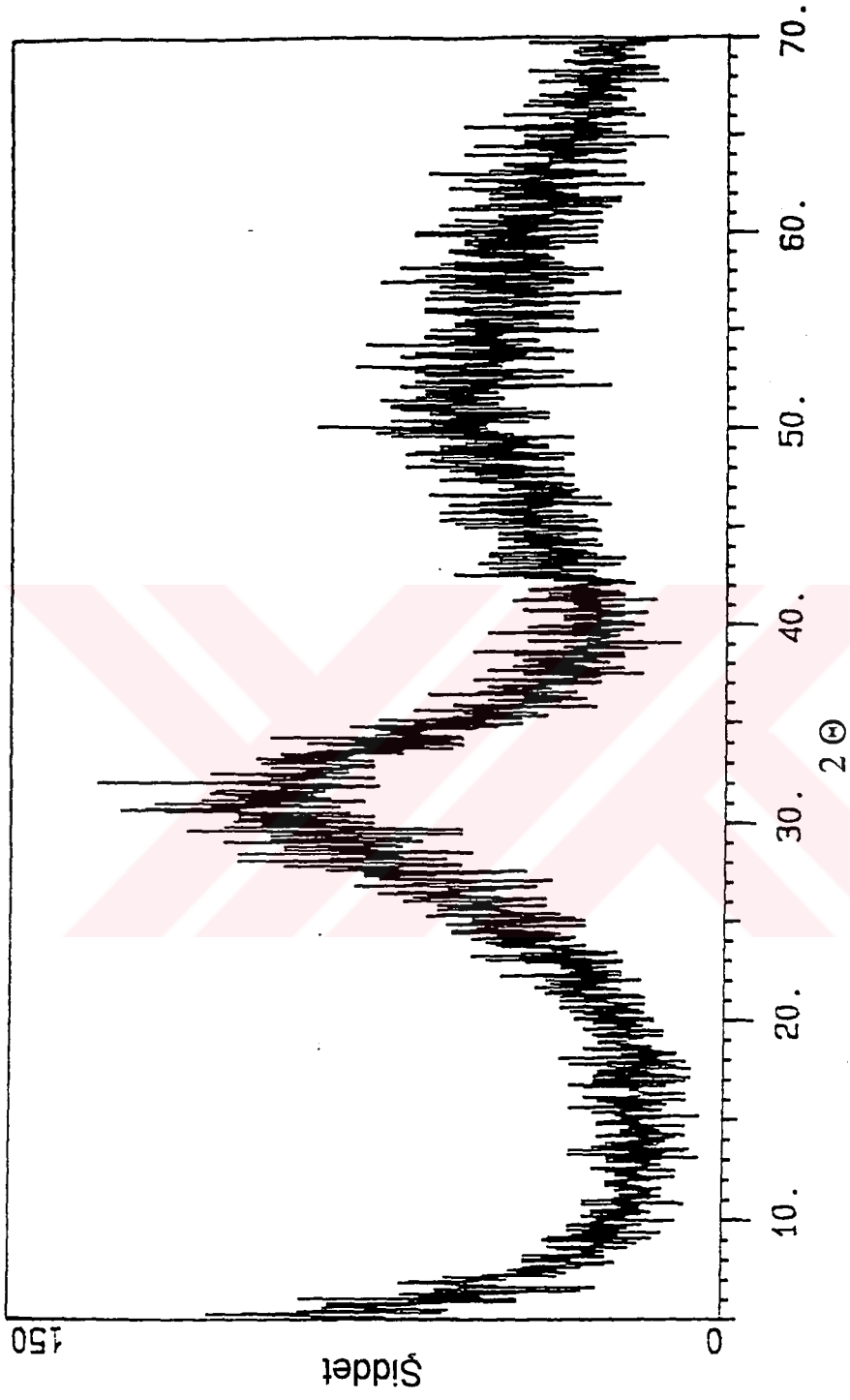
4.3. XRD Sonuçları

ZrO₂, K₁, P₂, K₂ ve K₃ örneklerinin x-ray difraksiyon tayinleri Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde Rigaku D-Max III Series Model Cu tüplü ve Ni filtreli X-Ray Diffractometer (XRD) cihazında alınmıştır. K₄ ve K₅ katalizörlerinin x-ray difraktogramları, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünde Philips PM 9901/00 Ni filtreli Cu K α Model X-Ray Diffractometer (XRD) cihazında alınmıştır.

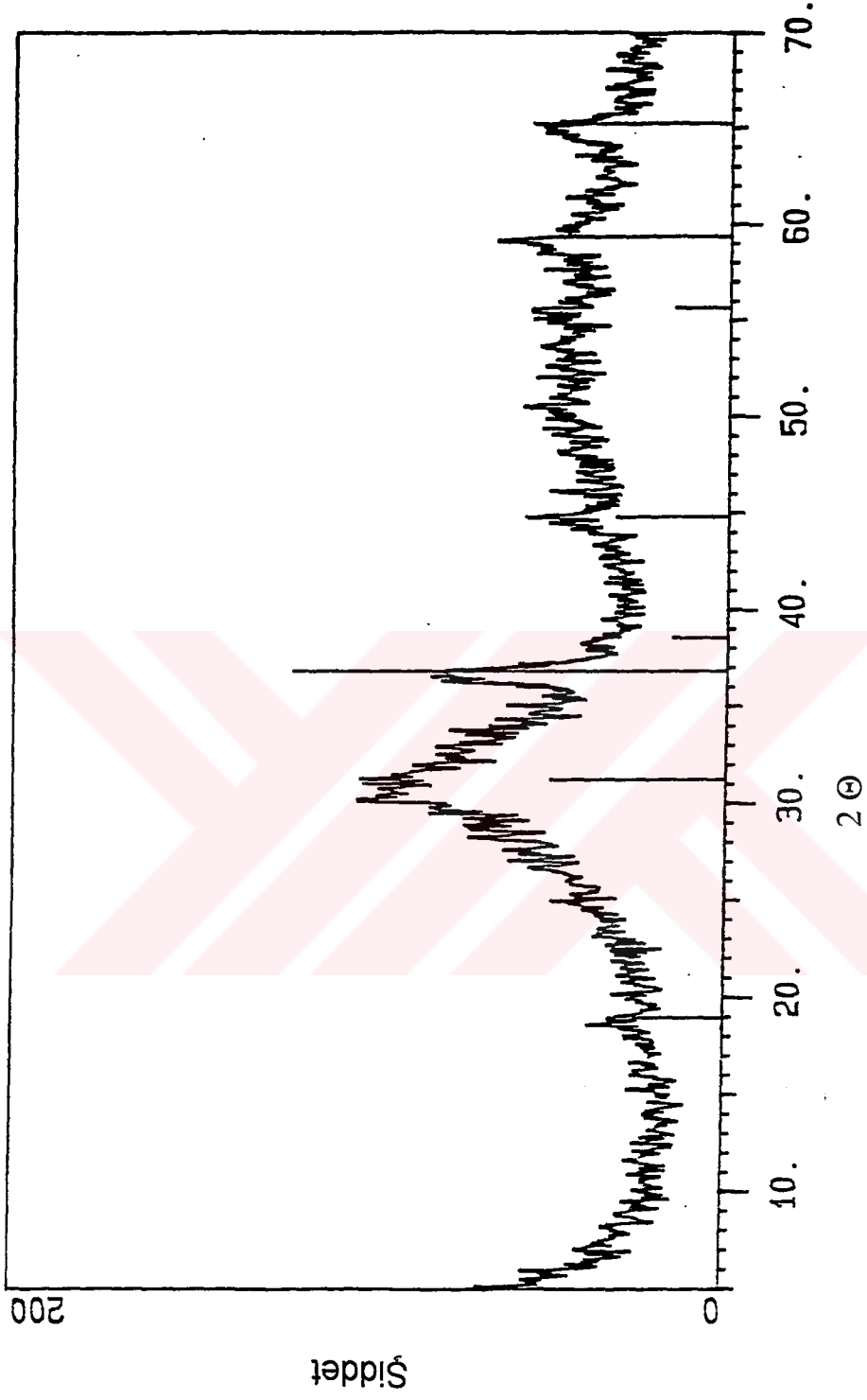
Şekil.4.4'de ZrCl₄'ün hidrolizi ile elde edilen ZrOCl₂.8H₂O prekürsörünün 300 °C sıcaklıkta kalsine edilmesi ile elde edilen ZrO₂'in x-ray difraktogramı verilmiştir. ZrO₂'in kristal yapıya sahip olmadığı, düzensiz veya amorf yapıda olduğu görülmektedir.

5/25/70 oranlı Cu/Co/Zr (K₁) katalizörünün x-ray difraktogramı Şekil 4.5'de verilmiştir. Bu katalizörde, büyük oranda düzensiz yapılanma olduğu ve amorf hale daha yakın olduğu görülmektedir. İşaretlenen piklerin Co₃O₄ fazına ait olduğu tesbit edilmiştir. Courty (64) ve arkadaşları Cu/Co/Al/Zn/Na katalizörünün x-ray difraktogramında Co₃O₄ fazının bulunduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Co içeren çeşitli katalizörlerin yapısında da Co₃O₄ fazının bulunduğu tesbit edilmiştir (9,77,78). Şekil.4.5'de Cu fazı gözlenmemiştir. ZrO₂ ve zirkonyum içeren katalizörlerin amorf yapıda olduğu literatürde belirtilmektedir. Bianchi ve arkadaşları (79) ZrO₂, 5/95 oranlı Cu/Zr, 5/5/90 oranlı Cu/Zn/Zr katalizörlerinin amorf yapıya sahip olduğunu bildirmişlerdir. Wokaun ve arkadaşları da (80) birlikte veya ardışık çöktürme metodu ile hazırladıkları Cu/Zr, Ni/Zr, Au/Zr katalizörlerinin amorf yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir.

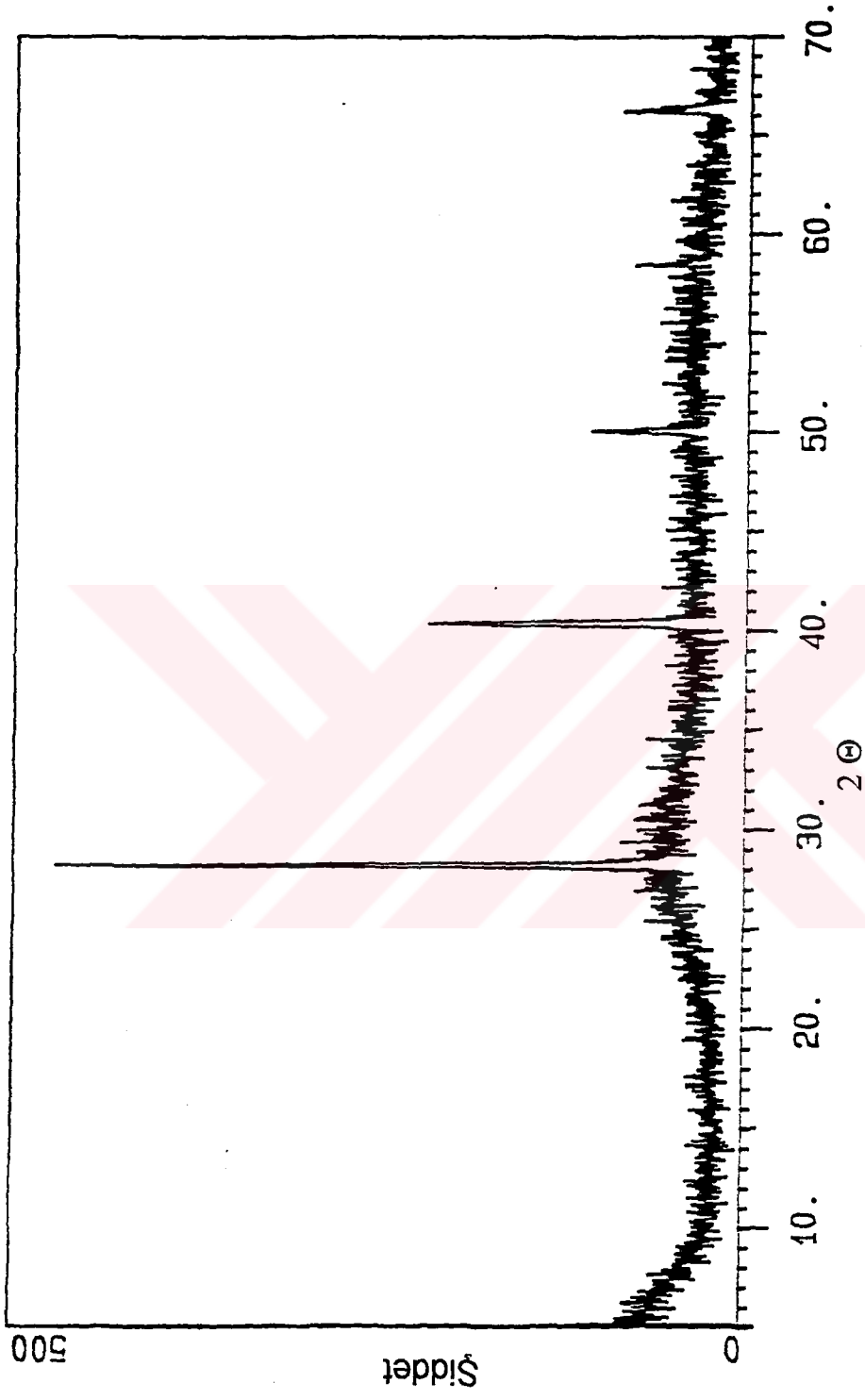
Şekil.4.6'da 5/5/90 oranlı Cu/Co/Zr prekürsörünün (P₂), Şekil.4.7'de 5/5/90 oranlı Cu/Co/Zr katalizörünün (K₂) ve Şekil 4.8'de ise 5/5/90 oranlı Cu/Co/Zr katalizörünün (K₃) x-ray difraktogramları verilmiştir. Şekil.4.6 ve Şekil.4.7'de keskin pikler görülmektedir. Bu piklerin KCl fazına karşılık geldiği tahmin edilmektedir. Bu katalizör, ZrO₂ tabanlı diğer katalizörlerin aksine direkt ZrO₂ yerine ZrOCl₂.8H₂O'dan hazırlanmıştır. K₂ katalizörü hazırlanırken çökeltilme sırasında yeşilimsi jel türü bir



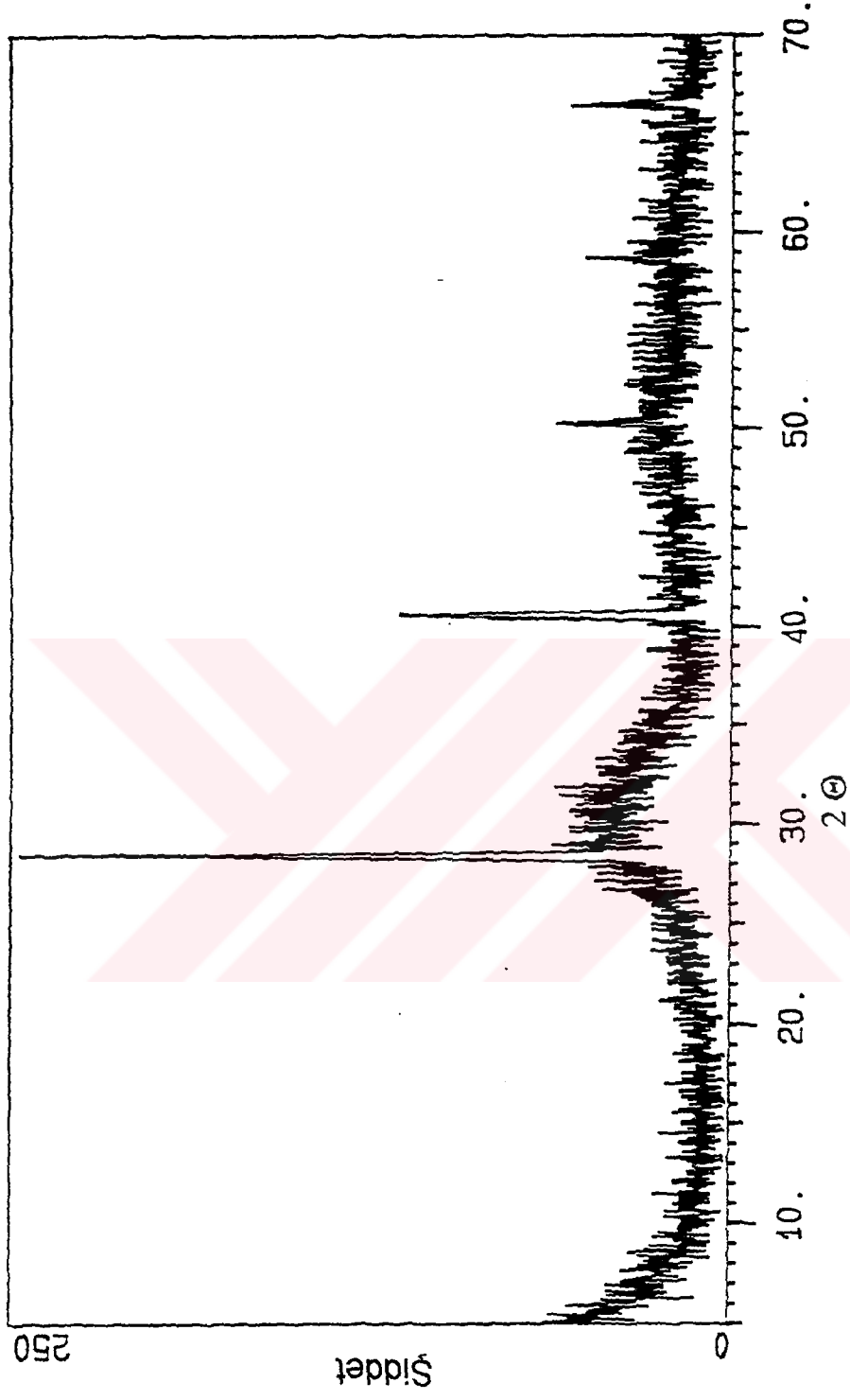
Şekil.4.4. ZrO_2 'in x-ray difraktogramı



Şekil 4.5. 5/25/70 oranlı Cu/Co/Zr katalizörünün (K₁) x-ray difraktogramı



Şekil.4.6. 5/5/90 oranlı Cu/Co/Zr prekürsörünün (P₂) x-ray difraktogramı



Şekil. 4.7. 5/5/90 oranlı Cu/Co/Zr katalizörünün (K_2) x-ray diffraktogramı

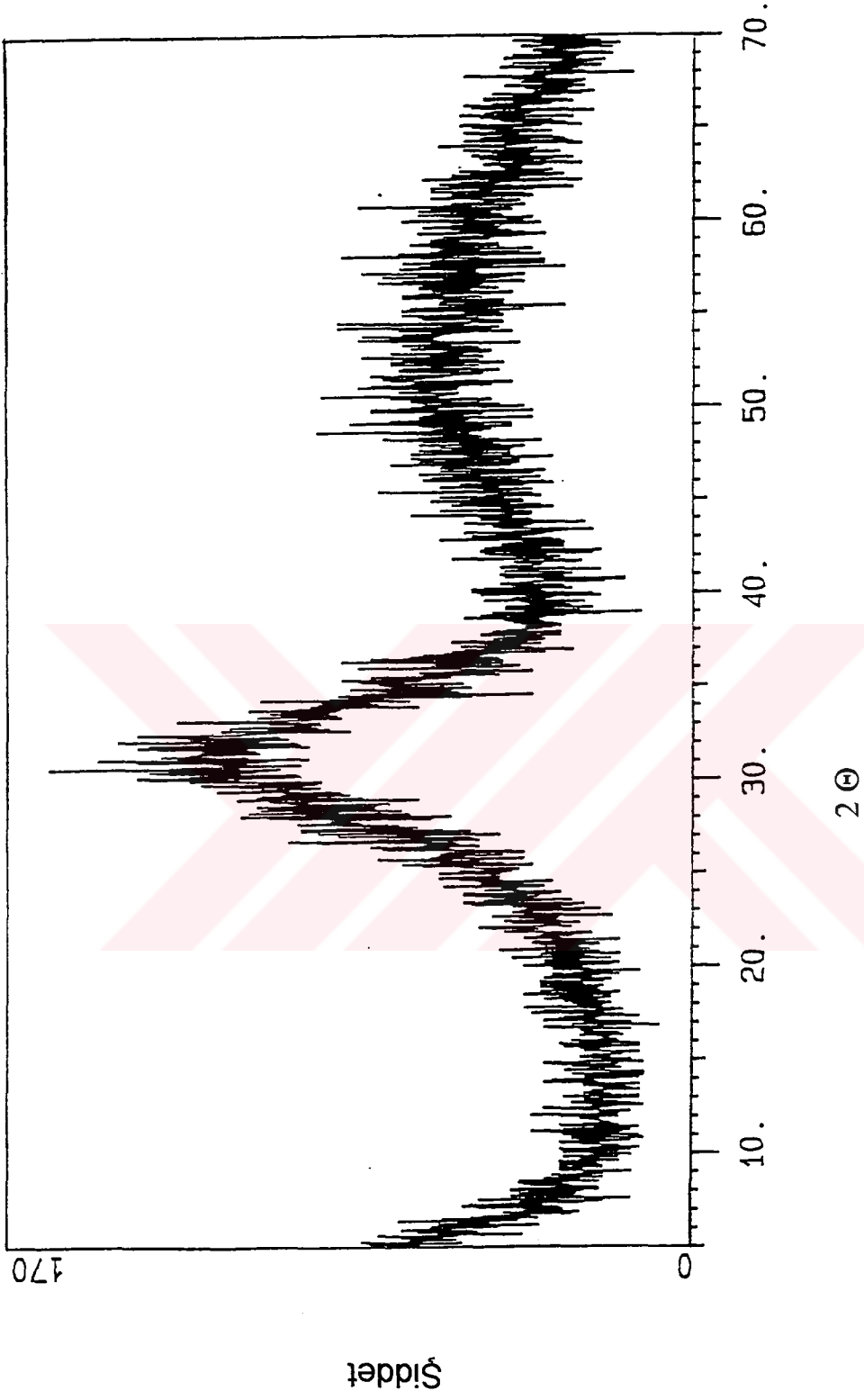
madde oluşmuştur. Çökeltme işlemi, K_2CO_3 ile yapıldığından KCl kristallerinin reaksiyon sırasında oluşması muhtemeldir. Dolayısıyla hem prekürsörde ve hemde katalizörde KCl fazı gözlenmiştir. Şekil.4.8’de baskın olarak ZrO_2 fazı görülmektedir. K_2 ve K_3 katalizörlerinin bileşim yüzdeleri aynı olmakla birlikte hazırlama metodlarının farklı olmasından dolayı farklı difraktogramlar elde edilmiştir. Bu iki katalizörün yüzey alanları birbirine çok yakın bulunmuştur. Fakat, çöktürme sırasında farklı fazların oluştuğu da açıktır.

Şekil.4.9’da ağırlıkça 5/5/10/80 oranlı Cu/Co/Zn/Al-Si katalizörünün (K_4) x-ray difraktogramı görülmektedir. Birlikte çöktürme metodu ile hazırlanan 5/5/80/10 oranlı Cu/Co/Zn/Al katalizörünün (K_5) x-ray difraktogramı Şekil.4.10’da verilmiştir. K_4 katalizörü tamamen amorf yapıya sahip olmakla birlikte K_5 katalizörü büyük oranda kristal yapıya sahiptir. Şekil.4.10’da görüldüğü gibi elde edilen pikler ZnO fazına aittir. Zira, bu katalizör büyük oranda (%80) ZnO içermektedir. K_4 katalizöründe ise ağırlıklı faz alümina-silika olduğundan bu katalizör amorf yapıyı göstermiş ve düşük oranda Cu, Co ve Zn ihtiva ettiği için bu bileşiklere ait pikler gözlenmemiştir. 90/5/5 oranlı Zn/Cu/Cr katalizöründe sadece ZnO fazının x-ray difraktogramı ile gözlemediği, diğer bileşenlere ait piklerin gözlenmediği Baysar (46) tarafından bildirilmiştir. Dolayısıyla bu çalışmanın sonuçları literatür ile uyum içindedir.

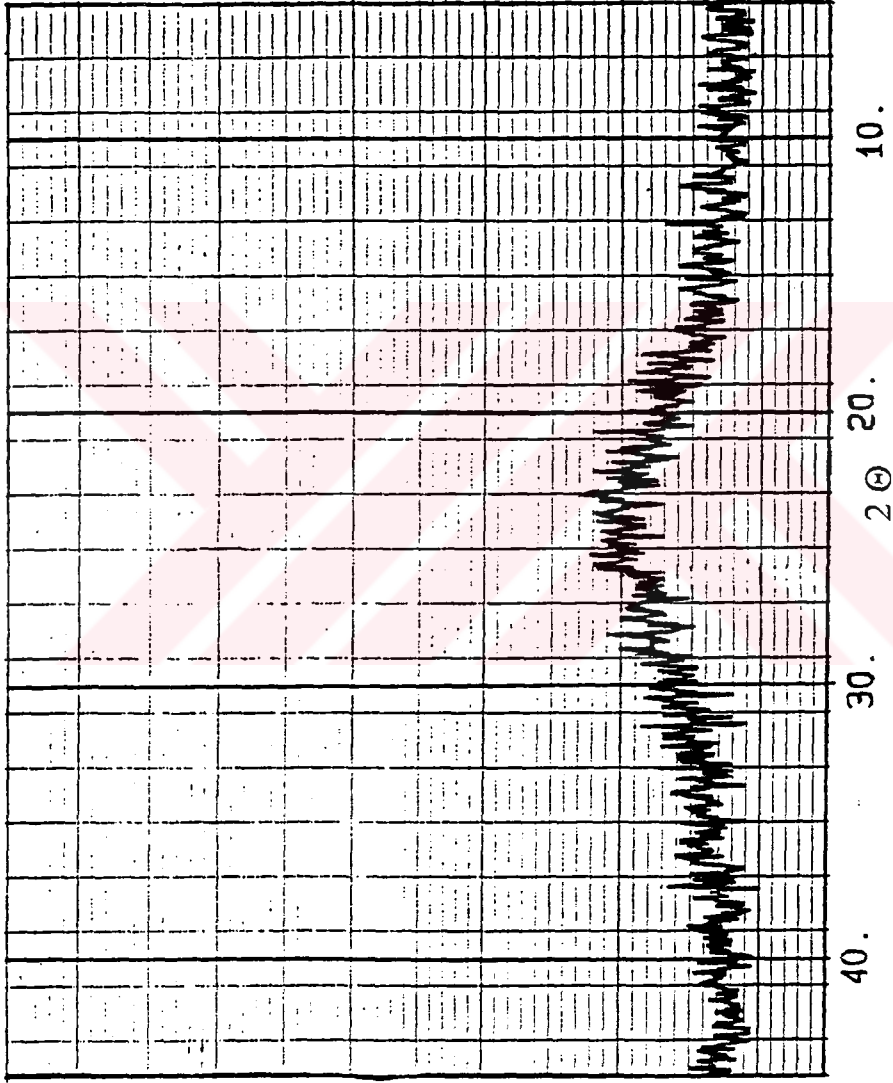
4.4. FTIR Sonuçları

Katalizörlerin FTIR spektrumları İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Mattson 1000 FTIR Spectrometer cihazı ile alınmıştır. K_2 , K_3 , Al-Si, K_4 ve K_5 katalizörlerinin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil.4.11-15’de gösterilmiştir. Spektrumlar KBr ile seyreltilmiş örneklerden alınmıştır.

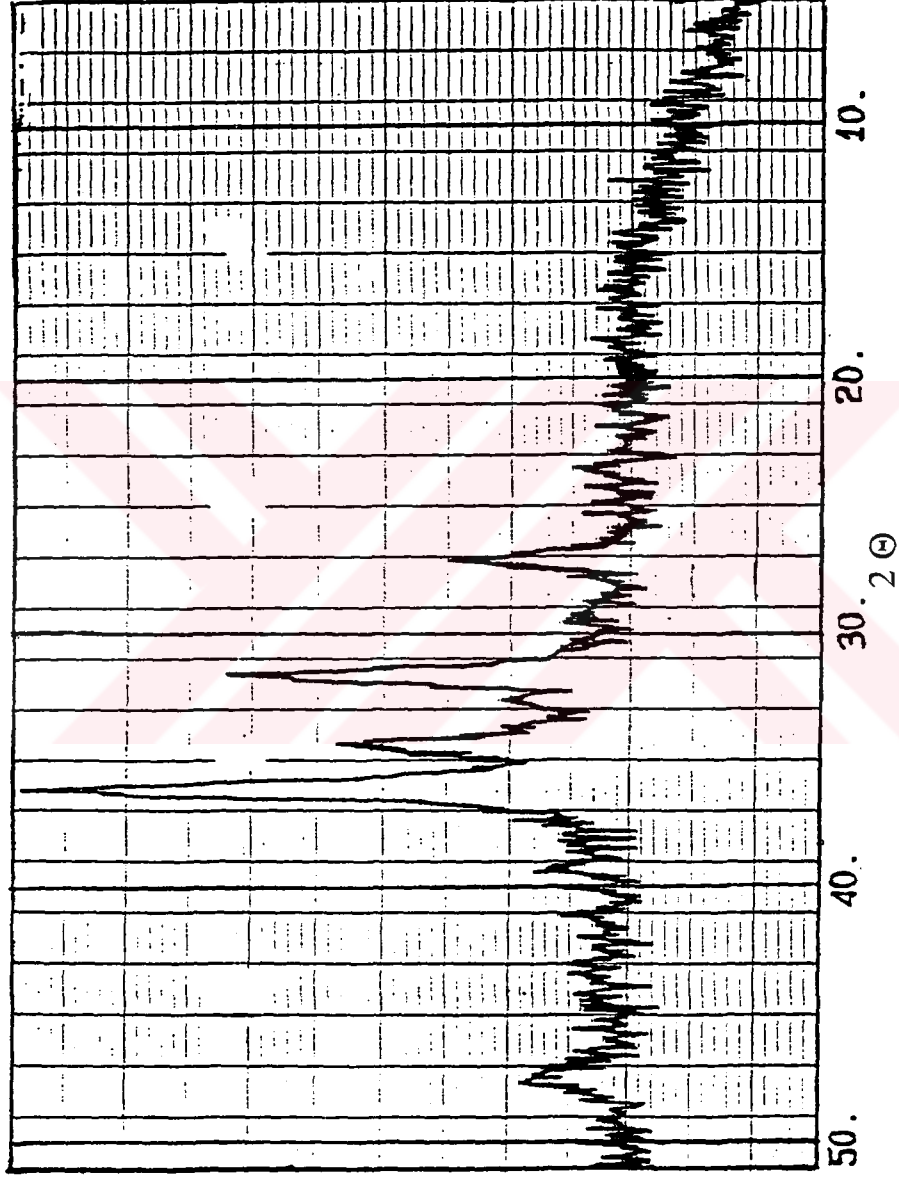
Bütün spektrumlarda geniş bir hidroksil piki 3450 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. 1540 ve 1400 cm^{-1} civarındaki pikler yüzey karbonatına denk gelmektedir (46). 1100 cm^{-1} altındaki pikler ise metal-oksijen bağlarına karşılık gelmektedir. Şekil.4.13 ve



Şekil.4.8. 5/5/90 oranlı Cu/Co/Zr katalizörünün (K₃) x-ray difraktogramı



Şekil.4.9. Ağırlıkça 5/5/10/80 oranlı Cu/Co/Zn/Al-Si katalizörünün (K_4) x-ray difraktogramı



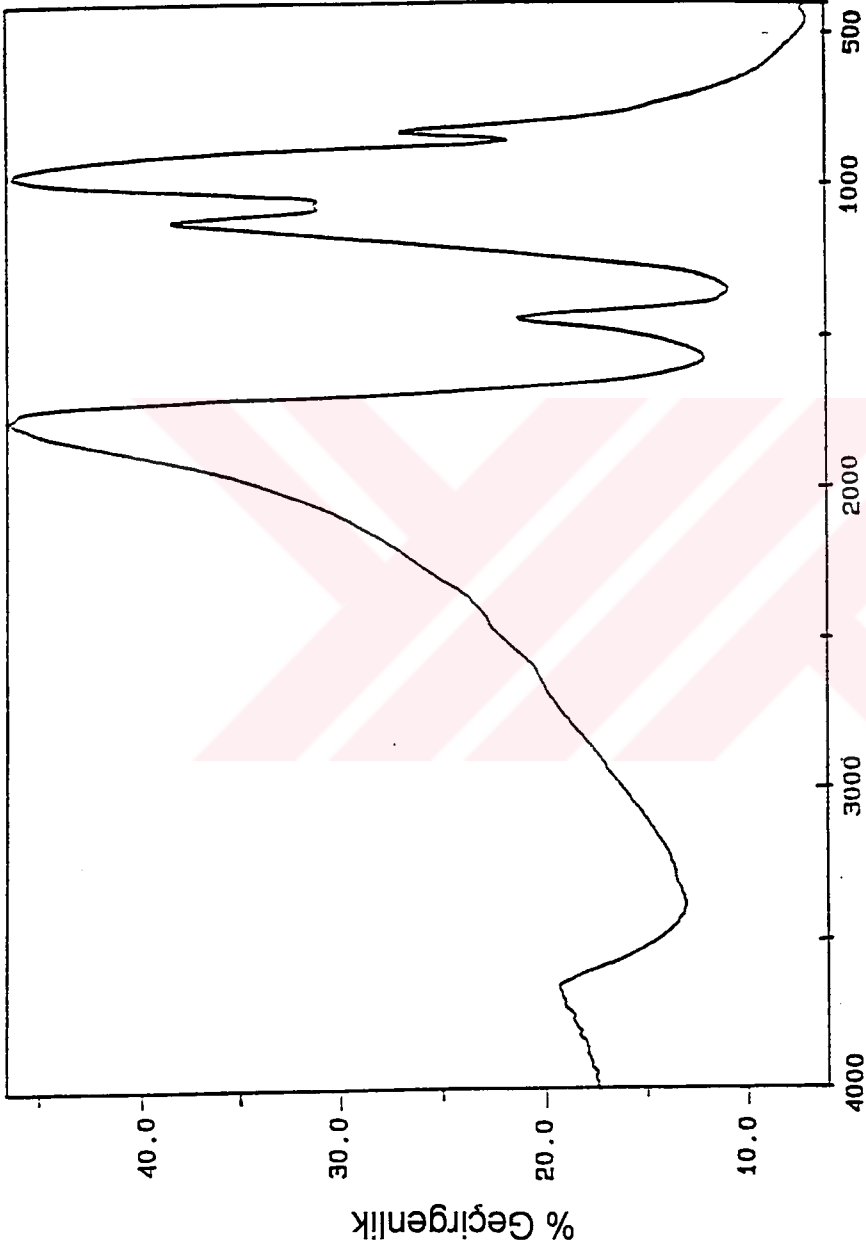
Şiddet

Şekil.4.10. 5/5/80/10 oranlı Cu/Co/Zn/Al katalizörünün (K₅) x-ray difraktogramı

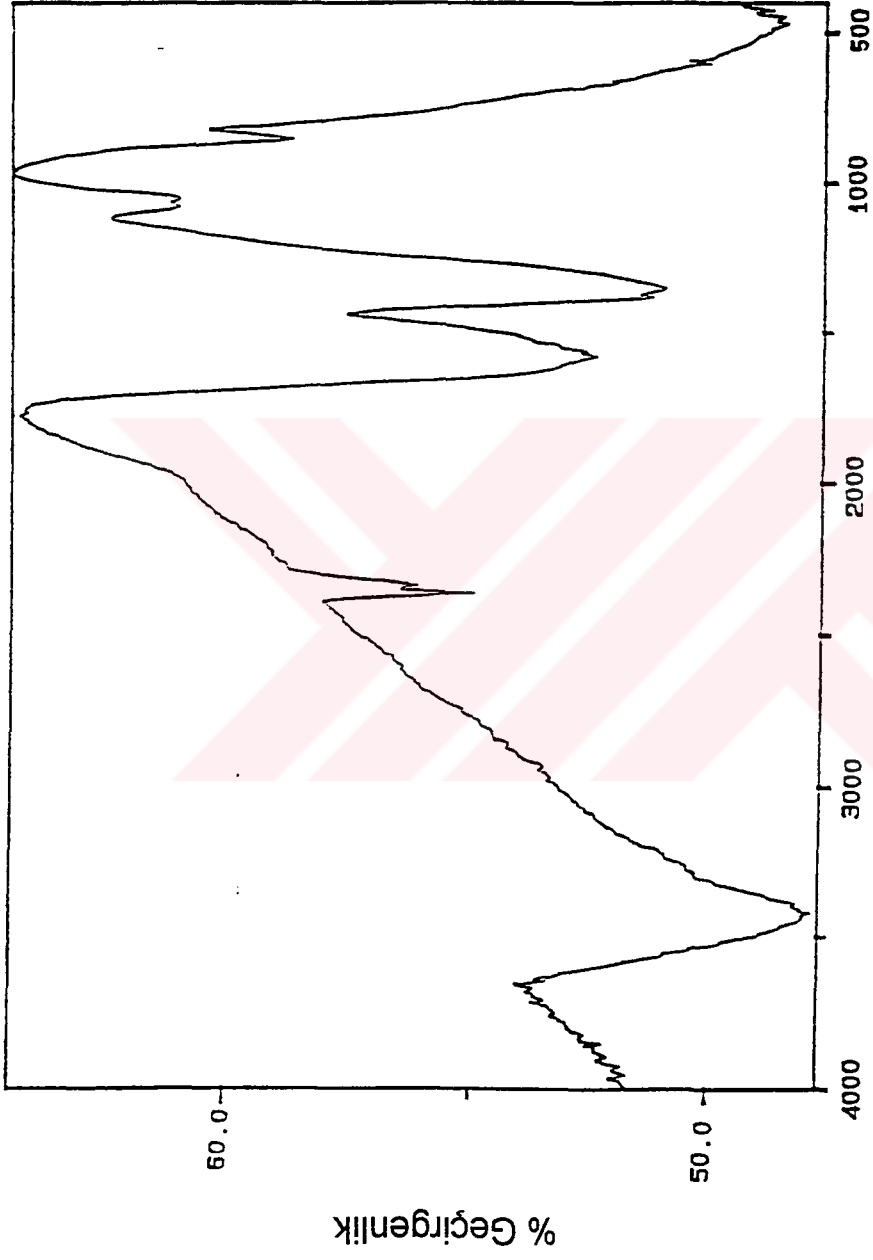
4.14'de elde edilen pikler birbiri ile örtüşmektedir. Dolayısıyla, Şekil.4.13'de elde edilen spektrum %80 Al-Si içerdiğinden saf Al-Si'nin verdiği spektrumu vermiştir. Şekil.4.15'de ise ağırlıklı faz Zn olduğundan yüzey karbonatları ve alumina'ya ait pikler görülmektedir.

4.5. Öneriler

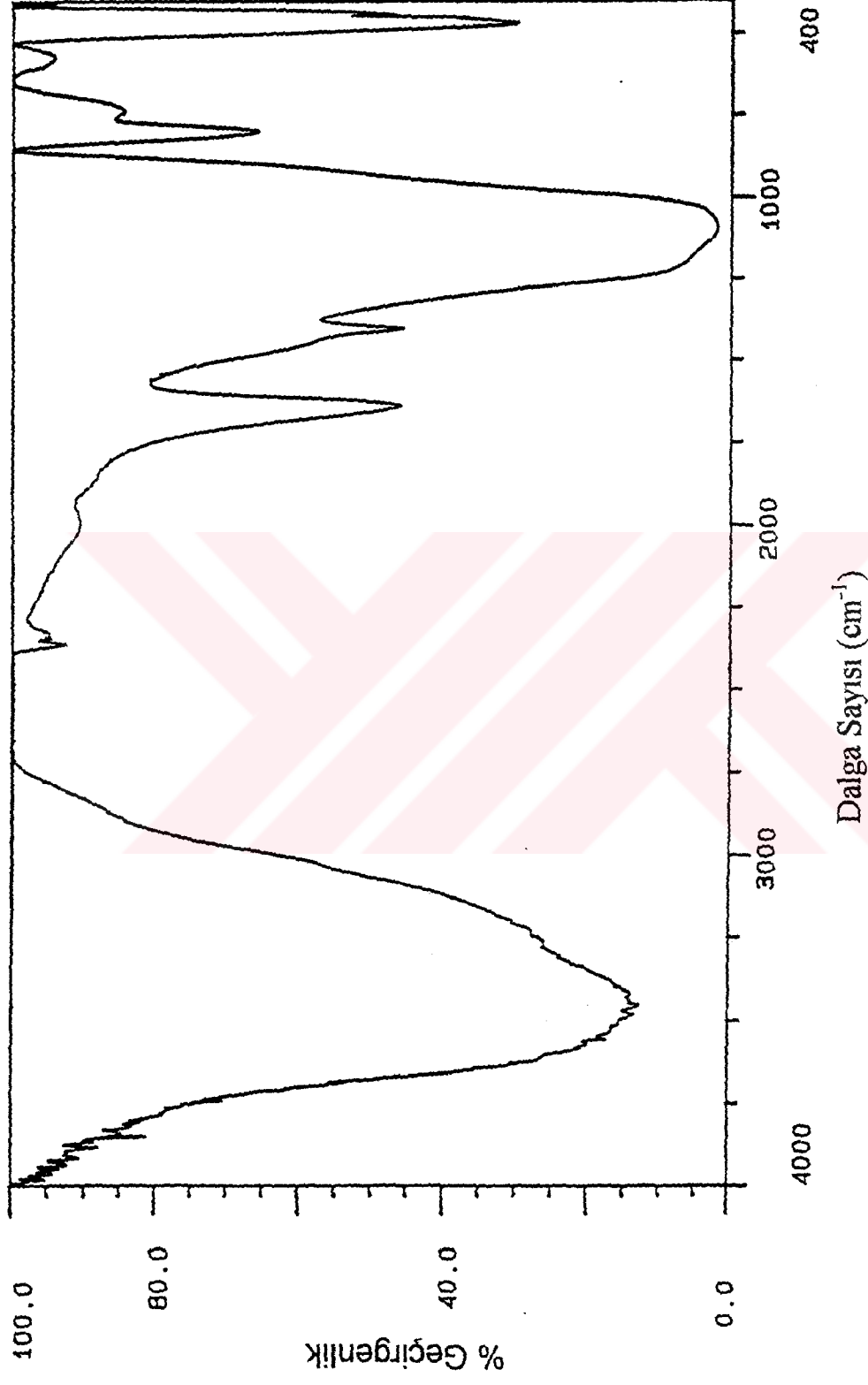
Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlarda Cu, Co, Zr, Zn, Al, Al-Si içeren katalizörler hazırlanmıştır. Bu katalizörlerin karakterizasyonu çeşitli yüzey teknikleri ile yapılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin yüksek yüzey alanına sahip olduğu ve çoğunlukla amorf yapıda olduğu gözlenmiştir. Katalizörlerin yüksek moleküllü alkol sentezinde etkin olup olmadığı reaktivite çalışmaları ile belirlenebilecektir. Katalizörlerin aktivitelerinin 300 °C sıcaklık ve 40-50 atm basınçta test edilmesi önerilmektedir. Ayrıca, reaksiyon mekanizmasına ışık tutabilecek in-situ adsorpsiyon çalışmalarının da yapılması gerekmektedir. Bu şekilde yüzeyde reaksiyon şartlarında adsorbe olan gruplar belirlenebilecek, reaksiyonun ara basamakları ve ürünleri hakkında bilgi elde edilebilecektir. Bu konudaki çalışmaların bir sonraki basamak olarak yapılması planlanmıştır.



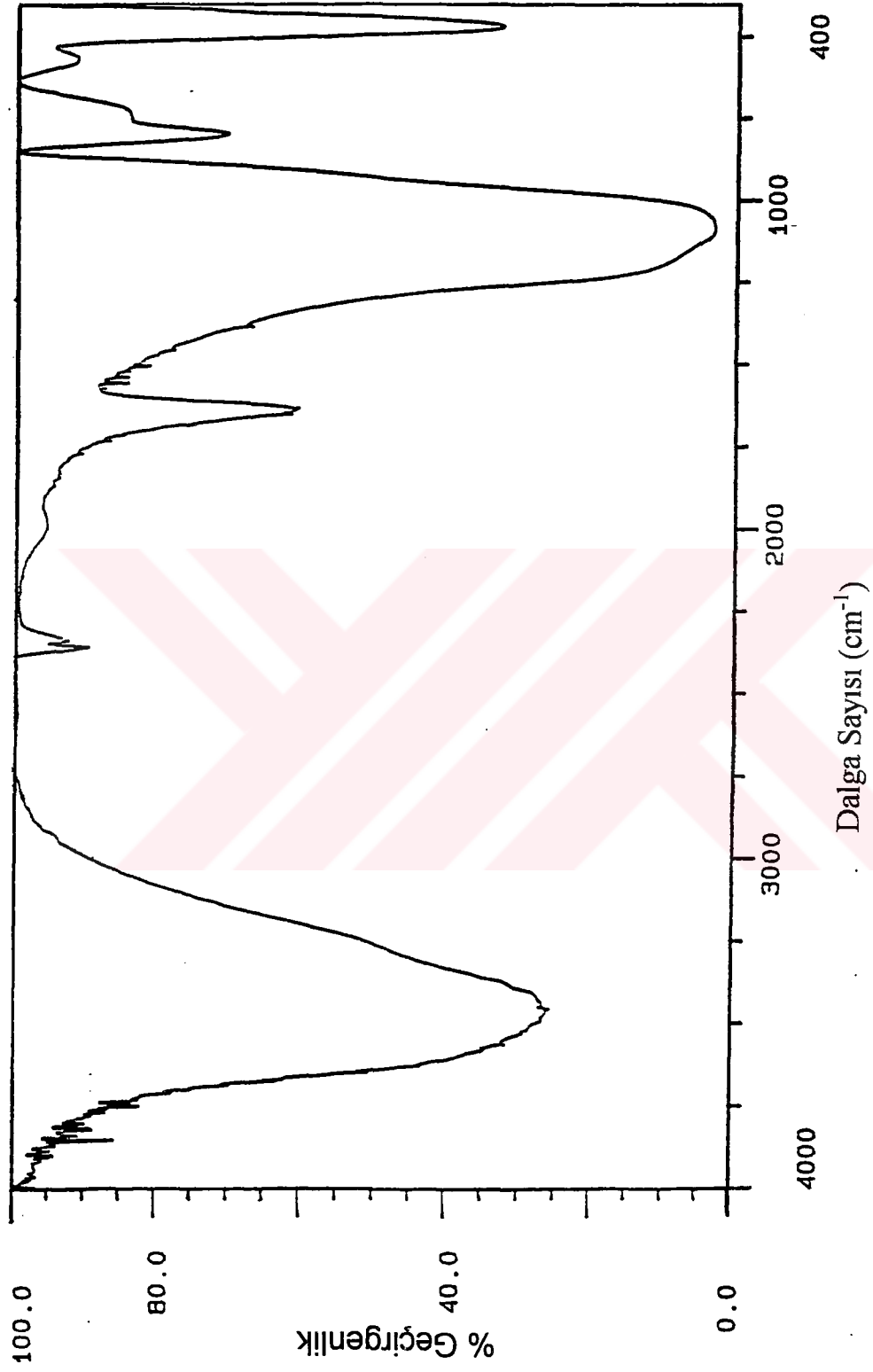
Şekil.4.11. 5/5/90 oranlı Cu/Co/Zr katalizörünün (K₂) FTIR spektrumu



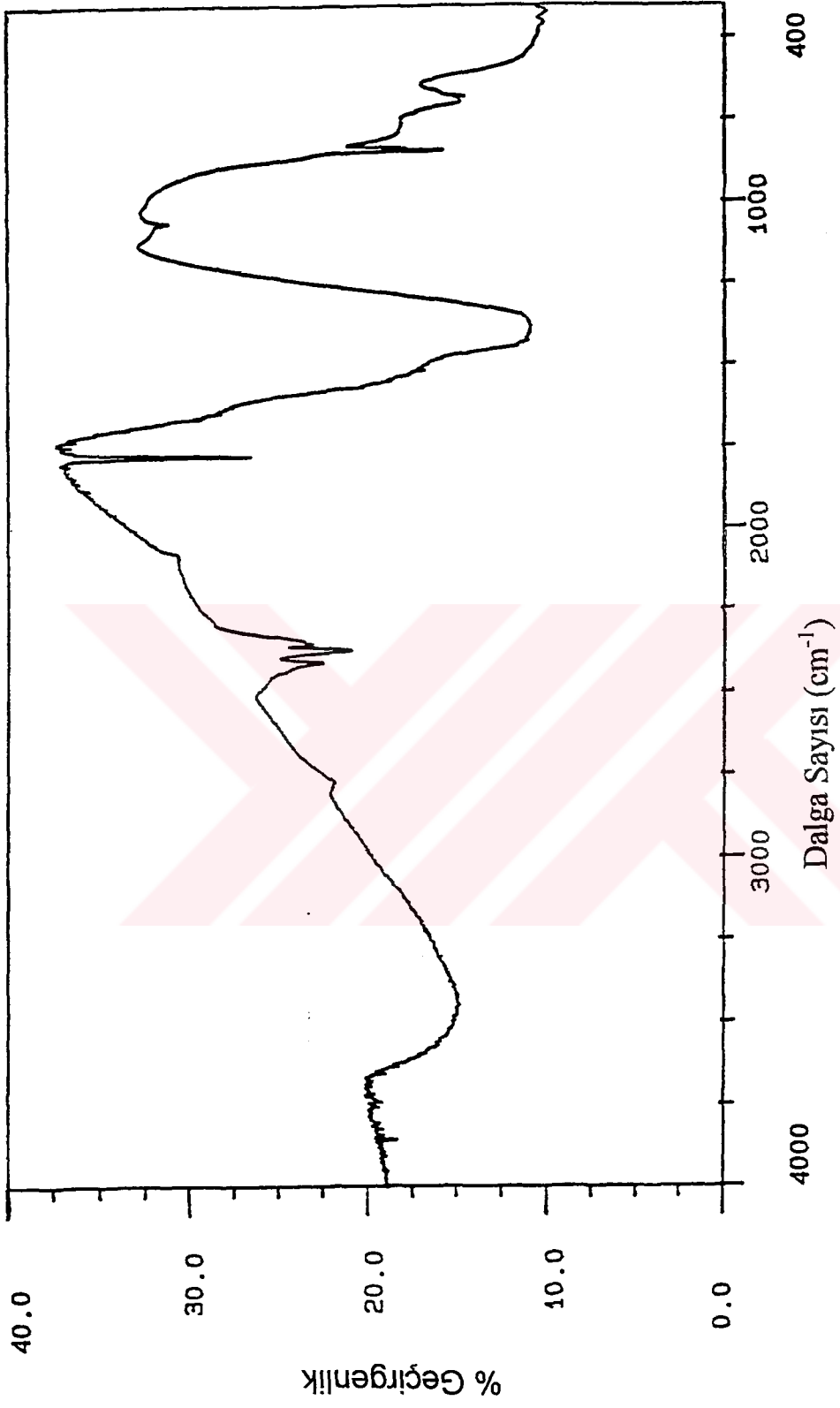
Şekil.4.12. 5/5/90 oranlı Cu/Co/Zr katalizörünün (K₃) FTIR spektrumu



Şekil.4.13. Al-Si katalizör desteğinin FTIR spektrumu



Şekil.4.14. Ağırlıkça 5/5/10/80 oranlı Cu/Co/Zn/Al-Si katalizörünün (K₄) FTIR spektrumu



Şekil.4.15. 5/5/80/10 oranlı Cu/Co/Zn/Al katalizörünün (K₅) FTIR spektrumu

5. KAYNAKLAR

- 1 Mills, G. A., Status and future opportunities for conversion of synthesis gas to liquid fuels, *Fuel*, 73 (8), 1243, 1994.
- 2 Ricci, R. and Paggini, A., Fattore, V., Ancilotti, F. and Sposini, M., The production of methanol and higher alcohols synthesis gas, *Chemia Stosowana*, 1, 155, 1984.
- 3 Courty, Ph., Arlie, J. P., Convers, A., Mikitenko, P. and Sugier, A., C₁-C₆ alcohols from synthesis gas, *Hydrocarbon Processing*, 105, November 1984.
- 4 Satterfield, C.N., *Heterogeneous Catalysis In Practice*, McGraw Hill Book Company, p.70, Boston(1980).
- 5 Anderson, J. R., *Structure of Metallics Catalysts*, Academic Press, London (1975).
- 6 Richardson, J. T., *Principles of catalysts Development*, pp. 95, Cp. 6, Plenum Pub. Co, New York (1989).
- 7 Lee, S. Y. and Aris, R., The distribution of active ingredients catalysts, *Catal. Rev.*, 27, 207, 1981.
- 8 Komiyama, M., Design and preparation of impregnated catalysts, *Catal. Rev.*, 27, 341, 1985.
- 9 Di Cosimo, J. I. and Apesteguia, C. R., Use of the methanol decomposition reaction for identifying surface species in Cu/Co catalysts, *J. of Molecular Catalysis*, 91, 369-386, 1994.
- 10 Mukhlynov, I., Dobkina, E., Deryuzhkina, V., Soroko, V., *Catalyst Technology*, 108, 1976.
- 11 Janardonarao, M., Direct catalytic conversion of synthesis gas to lower olefins, *Ind. Chem. Res.*, 29, 1735, 1990.

- 12 Lapidus, A., Krylova, A., Kazanski, V., Borokov, V., Zaitsev, A., Hydrocarbon synthesis from CO and H₂ on impregnated cobalt catalysts I. Physicochemical properties of 10% Co-Silica, *Applied Catal.*, 73, 65, 1991.
- 13 Lapidus, A., Krylova, A., Rathousky, J., Zukov, A., Jancalkova, M., Hydrocarbon synthesis from CO and H₂ on impregnated cobalt catalysts II. Activity of 10% Co-Alumina and 10% Co-Silica catalysts in Fischer Tropsch synthesis, *Applied Catal.*, 80, 1, 1992.
- 14 Acres, G. J. K., Bird, A. J., Jenkins, J. W., and King, F., The Chemical Society, London, Special Period Reports, Catalysis, (Kemball, C. and Dowden, D. A. Eds.), Vol. 4, 2, London, (1981).
- 15 Tronconi, E. and Groppi, G., Addition of propene to carbon monoxide-hydrogen in higher alcohol synthesis over unpromoted and caesium promoted ZnCrO catalysts, *Applied Catal. A: General*, 79, 191, 1991.
- 16 Somorjai, G. A., The catalytic hydrogenation of carbon monoxide, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 23 (1,2), 189, 1981.
- 17 Kotowski, W., Szczawnicki, M., Klimtec, J. and Gorski, R., Recent developments in catalysts for synthesis of methanol and higher alcohols from CO, CO₂, H₂, *Chemia Stosowana*, 28 (1), 169, 1984.
- 18 Smith, K. J., Kinetic modelling of higher alcohols synthesis over alkali promoted Cu/ZnO and MoS₂ catalysts, *Chem. Eng. Sci.*, 45 (8), 2639, 1990.
- 19 Keller, J. L., Alcohols as motor fuel, *Hydrocarbon Processing*, 127, May 1979.
- 20 Natta, G., Columbo, U., Pasquon, I., In "Catalysis", Emmett, P. H., ed., Reinhold: Vol. 5, Chap. 3, New York, 1957.
- 21 Frolich, P. K., Lewis, W. K., *Ind. Eng. Chem.*, 20, 354, 1928.
- 22 McCutchen, M. S., Marquez, M. A. and Roberts, G. W., *Chem. Eng. Sci.*, 51 (11), 2959, 1996.
- 23 I. G. Farbenindustrie, G. R., Patent 627 757, 1930.
- 24 Patart, G., U.S. Patent 1 770 165, 1930.
- 25 Frolich, P. K. and Cryder, Catalysts for the formation of alcohols from carbon monoxide and hydrogen, D. S., *Ind. Eng. Chem.*, 22, 1051, 1930.

- 26 Morgan, G. T., Hardy, D. V. N., Procter, R. H., Methanol condensation as modified by alkalized catalysts, *J. Soc. Chem., Ind.* 1932.
- 27 Taylor, R. J., Catalytic synthesis with carbon monoxide and hydrogen under pressure, *J. Chem. Soc. (London)*, 1429, 1934.
- 28 Pospokhov, D. A. and Shokol, a. A. *Mem. Inst. Chem. Ukrain Acad. Sci.*, 4, 205, 1937.
- 29 Nippon Chemical Ind. Co., Japan Patent. 157 787, 1943.
- 30 Sueta, H. and Niwa, A., Japan Patent 176 614, 1948.
- 31 Sugier, A. and Freund, E., "Process for Manufacturing Alcohols, Particularly Linear Saturated Primary Alcohols, From Synthesis Gas", U.S. Patent 4 122 110, Oct. 24, 1978.
- 32 Chang, C. D. and Perkins, P.D., "Catalysts for the Conversion of Synthesis Gas to Higher Alcohols", U.S. Patent 4 440 668, Apr. 3, 1984.
- 33 Leonov, V. E., Kalinichenko, L. M., Vedernikova, T. F., Vivdenko, O. A., *Khim. Prom.*, 10, 590, 1983.
- 34 Vedage, G. A., Himelfarb, P., Simmons, G. W., Klier, K., Alkali promoted Cu/ZnO catalysts for low alcohol synthesis, *Prep. Am. Chem. Soc., Div. of Petroleum Chem.*, 28, 1261, 1983.
- 35 Tronconi, E., Lietti, L., Forzatti, P. and Pasquon, I., *Applied Catalysis*, 47, 317, 1989.
- 36 Tronconi, E., Lietti, L., Groppi, G., Forzatti, P. and Pasquon, I., *J. of Catal.*, 124, 376, 1992.
- 37 Krupay, B. W. and Amenomiyama, Y., Alkali-promoted alumina catalysts.I. Chemisorption and oxygen exchange of CO and CO₂ on K-promoted alumina catalysts, *J. of Catal.*, 67, 362, 1981.
- 38 Smith, K. J., Anderson, R. B., The synthesis of higher alcohols on Cu/ZnO catalysts promoted with K₂CO₃, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 29 (5), 269, 1984.
- 39 Smith, K. J., Anderson, R. B., Achain growth scheme for the higher alcohols synthesis, *J. of Catal.*, 85,428, 1984.
- 40 Chernobrivets, V. L., Rusov, M. T., Vlasenko, V. M., *Ukr. Khim. Zh.*, 1969.

- 41 Baysar, A. and Schrader, G. L., "In situ FTIR spectroscopy of adsorbed species on mixed metal oxide catalysts for higher alcohol synthesis", *Tr. J. of Chemistry*, 18, 223-241, 1994.
- 42 Natta, G. In "Catalysis", Emmett, P. H., ed., Reinhold: New York, Vol.3, Chap. 8, 1955.
- 43 Klier, K., Methanol synthesis, *Adv. Catalysis*, 31, 243, 1983.
- 44 Fenske, M. R., Frolich, P. K., *Ind. Eng. Chem.*, 21, 1052, 1929.
- 45 Strohmeier, B. R., et. al., Surface spectroscopic characterization of Cu/Al₂O₃ catalysts, *J. of Catal.*, 94, 514, 1985.
- 46 Baysar, A., Master. Thesis, Iowa State University, Ames, IA, 1985.
- 47 Herman, R. G., Klier, K., Simmons, G. W., Finn, B. P., Bulko, J. B., Kobylinski, T. P., Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂. I. Phase composition, electronic properties and activities of the Cu/ZnO/M₂O₃ catalysts, *J. Catal.*, 56, 407, 1979.
- 48 Klier, K., Chatikavani, J. V., Herman, R. G., and Simmons, G. W., Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂, *J. Catal.*, 74, 343, 1982.
- 49 Li, J. L., Inui, T., Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminium oxide, precipitated at different pHs and temperatures, *Applied Catalysis A: General*, 137, 105, 1996.
- 50 Himelfarb, P. B., Simmons, G. W., Klier, K., Microstructure of Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalysts studied by scanning and transmission electron microscopy and diffraction methods, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div., Fuel. Chem.* 29 (5), 233, 1984.
- 51 Klier, K., Chemical Industries, Marcel Dekker Inc., New York, 1981, pp. 195.
- 52 Petrini, G., Montina, F., Bossi, A., Garbassi, G., In "Studies in Surface Science and Catalysis. Preparation of Catalysis III", Poncelet, G., Grange, P., Jacobs, P. A., Eds., Elsevier: The Netherlands, 1983, Vol. 16, pp. 735.
- 53 Himelfarb, P. B., Simmons, G. W., Klier, K., Herman, R. G., Precursors of copper-zinc oxide methanol synthesis catalysts, *J. Catal.*, 93, 442, 1985.
- 54 Okamoto, Y., Fukino, K., Imanaka, T., Teranishi, S., Surface characterization of CuO-ZnO methanol synthesis catalysts by X-ray Photoelectron spectroscopy. I. Precursor and calcined catalysts, *J. Phys. Chem.*, 87, 3740, 1983.

- 55 Edwards, J. F., Schrader, G. L., In situ fourier transform infrared study of methanol synthesis on mixed metal oxide catalysts, *J. Catal.*, 94, 175, 1985a.
- 56 Himelfarb, P. B., Wawner, F. E. Jr., Beiser, A. Jr., Vines, S. N., Oxidation states of copper during reduction of cupric oxide in methanol catalysts, *J. Catal.*, 83, 469, 1983.
- 57 Petrini, G., Garbassi, F., *J. Catal.*, 90, 113, 1984.
- 58 Garbassi, F., Petrini, G., XPS study on the low-temperature CO shift reaction catalysts. I. The unreduced copper-zinc system, *J. Catal.*, 90, 106, 1984.
- 59 Bart, J. C. J. and Sneed, R. P. A., Copper-zinc oxide -alumina methanol synthesis catalysis revisited, *Catal. Today*, 2 (1), 1, 1987.
- 60 Monnier, G. R., Hanrahan, M. J., Apai, G. J., *J. Catal.*, 92, 119, 1985.
- 61 Busetto, C., Del Piero, G., Manara, G., Trifiro, F., Vaccari, A., Catalysts for low-temperature methanol synthesis preparation of Cu-Zn-Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors, *J. Catal.*, 85, 260, 1984.
- 62 Fleisch, T. H., Mieville, R. L., *J. Catal.*, 90, 165, 1984.
- 63 Xiaoding, Xu. and Scholten, J. J. F., Stability of copper/cobalt catalysts alcohols from synthesis gas, *Applied Catalysis A:General*, 82, 91-109, 1992.
- 64 Courty, Ph., Durand, D., Freund, E. and Sugier, A., C₁-C₆ alcohols from synthesis gas on copper-cobalt catalysts, *J. Molecular Catal.*, 17, 241, 1982.
- 65 Smith, K. J., Anderson, R. B., The higher alcohol synthesis over promoted Cu/ZnO catalysts, *Canadian Journal Chem. Eng.*, 61, 40, 1983.
- 66 Runge, F., Zeph, K., *Brennst. Chem.*, 35, 167, 1954.
- 67 Xu, X. D., Doesburg, E. B. M. and Scholten, J. J. F., *Catal. Today*, 2, 125, 1987.
- 68 Garbowski, E., Guenm, M., Marion, M. C. and Primet, M., *Appl. Catal.*, 64, 209, 1990.
- 69 Pan, W. X., Cao, R. and Griffin, G. L., *J. Catal.*, 114, 447, 1988.
- 70 Sugier, A. and Freund, E., The I.F.P. way to produce C₁C₅ alcohols for use as agasoline blending component, *J. of Catalysis, Proc.*, 4th int. symposium. Alcohol fuels technology, 1, 179, 1980.
- 71 Idem, R. O., Bakhshi, N. N., *Industrial&Engineering Chem. Res.*, 34(5), 1548, 1995.

- 72 Stiles, A. B., "Methanol synthesis catalysts, U.S. Patent 4 111 847, Sep. 5, 1978.
- 73 Yang, C. H., Khan, M. K. Z., Massoth, F. E., Oblad, A. G., Am. Chem. Soc. Div., Perkins, P. D., U. S. Patent 4 440 668, 1984.
- 74 Smith, K. J., Anderson, R. B. , The Higher alcohol synthesis over promoted Cu/ZnO catalysts, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 61, 40-45, 1983.
- 75 Anderson, R. B., Lee, C. B., Machiels, The thermodynamics of the hydrogenation of oxides of carbon, J. C. Can. J. Chem. Eng. 54, 590, 1976.
- 76 Weast, R. C., Handbook of Chemistry and Physics, CRC press 64 th edition, 1983-1984.
- 77 Topsøe, N. Y. and Topsøe, H., Adsorption studies on hydrodesulfurization Catalysts, J. Catal., 75, 354, 1982.
- 78 Cheng, C. P. and Schrader, G. L., J. Catal, 60, 276, 1979.
- 79 Bianchi, D., Gass, J. L., Khalfallah, M. and Teichner, S. C., Intermediate species on zirconia methanol aerogel catalyst. I. State of the catalyst surface before and after the adsorption of hydrogen, Applied Catalysis A: General, 101, 297-315, 1993.
- 80 Wokaun, A., Weigel, J., Kilo, M., Baiker, A., Metal/zirconia catalysts for the synthesis of methanol: Characterization by vibrational spectroscopy, Fresenius J. Anal. Chem., 349, 71-75, 1994.

ÖZGEÇMİŞ

02.02.1974 tarihinde Malatya'nın Yeşilyurt ilçesine bağlı Yakınca Kasabasında doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Yakınca'da tamamladı. Daha sonra Malatya II. Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi Elektronik Bölümünü bitirdi. 1994 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Bir süre köy okullarında vekil öğretmen olarak çalıştı. 1995 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitime başladı. 1996 yılında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen aynı görevde çalışmaya devam etmektedir.

T.C. MÜHÜR VE MÜHÜR KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ