

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

121090

YÜKSEK LİSANS TEZİ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
TEZ YANLANTASYON MERKEZİ

BAKIR İÇEREN SEÇİMLİ BİR YÜKSEK ALKOL SENTEZ  
KATALİZÖRÜNÜN  
HAZIRLANMASI VE TANIMLANMASI

Tuba Gürkaynak  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
(Proses ve Reaktör Tasarımı Programı)

Danışman  
Doç. Dr. İsmail Boz

Haziran-2002

121090

158

İSTANBUL

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Araştırma Fonu Tarafından desteklenmiştir.

Proje No : T-969/19022001

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma 16/07/2002 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. M. Ali Gürkaynak



Prof. Dr. Saadet Özgümiş



Doç. Dr. Serpil Göksel



Doç. Dr. İsmail Boz



Doç. Dr. Muzaffer Yaşar

## ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışmasında, bilgi ve deneyimleriyle bana her konuda destek olan danışmanım Sayın Doç.Dr.İsmail Boz'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim. Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca engin bilgi ve tecrübeleriyle, maddi manevi desteğini her zaman hissettiğim sevgili hocam Prof.Dr.M.Ali Gürkaynak'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca bana her zaman yardımcı olan S.Gülin Pozan'a, Solmaz Akmaz'a, Gülşen Albayrak'a ve diğer Kimya Mühendisliği Bölümü arkadaşlarıma teşekkür ederim.Çalışmalarımız esnasında oluşan bir çok teknik aksaklığın giderilmesinde bize bilgi ve deneyimleriyle her zaman yardımcı olan Öksüzömer Ailesine ve özellikle Elektronik Mühendisi Hamdi Öksüzömer'e ve Kimya Mühendisi M.Ali Faruk Öksüzömer'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans çalışmalarım sırasında XRD yapı analizlerinin yapılmasını sağlayan Jeoloji Bölümüne, Elementel Analizlerinin yapılmasını sağlayan Çevre Mühendisliği Bölümüne ve diğer yardımları için Kimya Bölümü arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans eğitim süresince beni sürekli destekleyen, uzakta da olsalar maddi manevi yardımlarını her zaman hissettiğim biricik anneme, babama ve canım kardeşime teşekkür ederim.

TUBA GÜRKAYNAK

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>I</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>II</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>III</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>IV</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>V</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>VI</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
I.Yüksek Alkol Sentezi.....	1
I.1.Metanol Sentezi.....	2
I.2.Fisher-Tropchs Senetzi.....	2
I.3.Yüksek Alkol Sentezi.....	3
I.3.1.Yüksel Alkol Sentezinde Kullanılan Diğer Katalizörler.....	5
I.3.2.Yüksek Alkol Sentezinin Termodinamik Açından İncelenmesi.....	7
I.3.3.Yüksek Alkol Sentezine Etki den Faktörler.....	8
I.3.3.1.H <sub>2</sub> /CO Sentez Gazı Oranı.....	8
I.3.3.2.Basınç.....	8
I.3.3.3.Sıcaklık.....	9
I.3.3.4.Gaz Akış Hızı.....	9
I.3.3.5.Cu/Co Oksit Katalizörleri Üzerinden Y.A.Sentezi Mekanizması... ..	10
<b>2.MATERYAL VE METODLAR</b> .....	<b>12</b>
II.1.Katalizör Hazırlanması.....	12
II.2.Katalizörlerin Tanımlanması.....	14
II.2.1.XRD Analizleri.....	14
II.2.2.Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi.....	16
II.2.3.Katalizör Yüzey Alanı Tayini (BET).....	16
II.2.4.Sıcaklık Progrmlı İndirgeme (TPR).....	17
II.2.5.Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....	18
II.2.6.Alev Spektrofotometresi.....	18
II.2.7.Termal Gravmetrik Analiz.....	19
II.3.Katalizör Etkinliklerinin Ölçülmesi.....	19
II.3.1.Deneysel Metod.....	19
II.3.2.Sabit Yataklı Reaktörler.....	20
II.3.2.1.Akış Göstergeleri.....	20
II.3.2.2.Gaz Tüpleri.....	20
II.3.2.3.Gaz Kromotografisi.....	21

<b>3.BULGULAR</b> .....	<b>23</b>
<b>III.1 X-Işını Kırınımı Yapı Analizi Sonuçları</b> .....	<b>23</b>
<b>III.2 TPR-Temperatür Programlı İndirgeme Analiz Sonuçları</b> .....	<b>28</b>
<b>III.3 TGA-Termo Gravmetrik Analiz Sonuçları</b> .....	<b>31</b>
<b>III.4 SEM-Taramalı Elektron Mikroskopu Analiz Sonuçları</b> .....	<b>34</b>
<b>III.5 Atomik Absorbsiyon Analiz Sonuçları</b> .....	<b>36</b>
<b>4.TARTIşMA VE SONUÇ</b> .....	<b>37</b>
<b>5.KAYNAKLAR</b> .....	<b>43</b>
<b>6.ÖZGEçMİş</b> .....	<b>46</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil-I-1	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / CuO /ZnO /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oksit katalizörleri üzerinden Yüksek Alkol Sentezi .....	10
Şekil-II-2	KAT A için XRD Difraktogramı .....	15
Şekil-II-3	Alev Spektrofotometresi Kalibrasyon Eğrisi .....	19
Şekil-III-4	KAT A- KAT C- KAT E Katalizörlerine ait Difraktogramlar.....	26
Şekil-III-5	KAT B- KAT D- KAT F Katalizörlerine ait Difraktogramlar.....	27
Şekil-III-6	KAT A %2 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %2 MgO pH 7, KAT B %2 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %2 MgO pH 9 .....	28
Şekil-III-7	KAT C %2 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %8 MgO pH 7, KAT D %2 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %8MgO pH 9 .....	28
Şekil-III-8	KAT E %8 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %2 MgO pH 7, KAT F %8 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %2 MgO pH 9 .....	29
Şekil-III-9	KAT G %8 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %8 MgO pH 7, KAT H %8 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %8 MgO pH 9 .....	29
Şekil-III-10	KAT I %0 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %0 MgO pH 7, KAT J %0 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %0 MgO pH 9 .....	30
Şekil-III-11	KAT A %2 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %2 MgO pH 7 .....	31
Şekil-III-12	KAT B %2 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %2 MgO pH 9 .....	31
Şekil-III-13	KAT C %2 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %8 MgO pH 7 .....	32
Şekil-III-14	KAT D %2 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %8 MgO pH 9 .....	32
Şekil-III-15	KAT E %8 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %2 MgO pH 7 .....	33
Şekil-III-16	KAT F %8 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %2 MgO pH 9 .....	33
Şekil-III-17	KAT C %2 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %8 MgO pH 7 .....	34
Şekil-III-18	KAT D %2 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %8 MgO pH 9 .....	34
Şekil-III-19	KAT E %8 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %2 MgO pH 7 .....	35
Şekil-III-20	KAT F %8 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %2 MgO pH 9 .....	35

## TABLO LİSTESİ

Tablo-1	Verim izobütanol, toplam alkol, ve toplam hidrokarbon olarak alkali destekli Zn/Cr katalizörleri için (g/kg katalizör/saat) türünden H <sub>2</sub> /CO =1 oranı .....	3
Tablo-2	Verim izobütanol, toplam alkol, ve diğer ürünler olarak alkali destekli Zr/Zn/Mn katalizörleri için (g/kg katalizör/saat) türünden H <sub>2</sub> /CO =1 oranı .....	5
Tablo-3	Yukarıda verilen denklemler kullanılarak aynı n sayısı için farklı sıcaklıklardaki Gibbs serbest enerjileri .....	8
Tablo-4	Değişik İşletme Basıncı (P) ve Sıcaklığındaki (T) değerleri için dengedeki % MeOH oranları.....	9
Tablo-5	Plackett-Burman Deneysel Tasarım Tekniği.....	13
Tablo-6	Hazırlanan Katalizörlerin Bileşimi.....	13
Tablo-7	Hazırlanan Katalizörlerin Difraktogramlarından BRAGG YASASI kullanılarak Hesaplanan d (A <sup>o</sup> ) Değerleri.....	23
Tablo-8	hkl yüzeyindeki birim hücre kristal boyutu.....	25
Tablo-9	Hazırlanan Katalizör Numunelerinde Cu <sup>+2</sup> -Co <sup>+2</sup> Analiz Sonuçları.....	36
Tablo-10	1 atm 280°C 6000 GHSV h <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> /CO=1 (%60 H <sub>2</sub> % 30 CO %10 N <sub>2</sub> ) Değerlerinde 4 saat sonundaki Etkinlikler (µmol/ g kat dakika ).....	36
Tablo-11	Katalizör Numunelerinde Bulunan Fazlar.....	41
Tablo-12	Hazırlanan Katalizörlerde Olması Muhtemel Hidroksikarbonatlar.....	41



## ÖZET

### **Bakır İçeren seçimli Bir Yüksek Alkol Sentez Katalizörünün Hazırlanması ve Tanımlanması**

Alkoller direkt yakıt ve yakıtlarda katkı maddesi olarak yada yüksek oktan ve setan sayılı eter eldesinde ara ürün olarak kullanılırlar. Sentez gazından H<sub>2</sub>/CO yüksek alkol sentezi, özellikle isobutanol sentezi için katalizörler geliştirilmiştir.

Bu çalışmada sentez gazından yüksek alkol sentezi için hazırlanan CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO) oksit katalizörlerine seçilen değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Katalizör numuneleri metal nitratlarını ve NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> karışımı içeren iki ayrı çözeltiden birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmıştır. Toplam Cu, Zn, Al oranları daha önceden hazırlanmış metanol sentez katalizörleriyle aynı alınmıştır. Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO oksit derişimleri için 2-8% w/w alt ve üst limit olarak seçilmiştir. Plackett Burman istatistiksel tekniği kullanılarak Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO oksit derişiminin ve çöktürme pH'sının etkisi incelenmiştir.

Kurutulmuş numunelerin kristal yapı tayini X-Ray difraksiyon cihazı ile yapılmıştır. Difraktogramlar özellikle Kolwezite (Cu,Co)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub> ve Rosasit (Cu,Zn)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> olmak üzere bir çok hidrokalsit yapısı içermektedir. pH 7'de hazırlanan örnekler keskin pikler vermiştir buda yüksek kristali niteye işaret eder. Birim gözedeki kristal boyutları Scherrer Denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Numunelerin indirgenebilirliği Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) cihazı ile %10 H<sub>2</sub> ve %90 N<sub>2</sub> akışı altında 10°C/dak ile 700°C'ye kadar incelenmiştir. TPR profilleri CuO ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve/veya CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'ün indirgendiğini gösterir. İlk pik 473 K-673 K arasında, ikinci pik ise 673 K'den 798 K'e kadar genişleyen bir piktir. pH 9'da hazırlanan numunelerin pH 7'de hazırlanan numunelere oranla daha kolay indirgenebildiği görülmüştür.

Numunelerin termal gravmetrik (TGA) analizi 10°C/dak ile 800°C'ye kadar incelenmiştir. Hazırlanan numunelerin yüzey alanları BET yöntemi kullanılarak tayin edilmiştir.

Yüksek alkol sentezi için hazırlanan katalizörlerin etkinlik ve seçimlilik testleri 30% CO, 60% H<sub>2</sub> and 10% N<sub>2</sub> sentez gazı karışımıyla diferansiyel modda çalışan sabit yataklı bir reaktörde atmosferik basınçta 250°C-300°C arasında yapılmıştır. Etkinlik testlerinin sonuçları online olarak çalışan bir gaz kromatografi cihazından alınmış ve bütün alkoller FID detektörü bulunan bir HP Innowax kolonunda analiz edilmiştir

## SUMMARY

### Preparation and Characterization of Selective Higher alcohol Synthesis Catalysts with Copper Content

Alcohols can be directly used as fuels and fuel additives or as intermediates to form high octane or high cetane ethers, catalysts have been improved to synthesize the higher alcohols, more selectively especially isobutanol from coal or natural gas-derived H<sub>2</sub>/CO synthesis gas.

The effects of selected preparative variables on the performance of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO) oxide catalysts during the conversion of synthesis gas to higher alcohols have been studied. Preparation of the catalysts involved co-precipitation from two solutions, one of which contained the metal nitrates and the other sodium carbonate. The overall ratios of Cu,Zn,Al were chosen to match the ratios reported for methanol synthesis catalysts. Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO oxide concentration ranged between 2-8% w/w as of common oxides. Using the Plackett Burman statistical technique, the influence of Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO oxide concentration and pH (co-precipitated) was investigated.

X-Ray diffraction was used to determine the crystallinity of the dried precursors and calcined samples before and after use in reaction. The diffractograms indicates varying amounts of the hydrotalcite phase especially Kolwezite (Cu,Co)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub> and rosasite (Cu,Zn)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>. The samples precipitated at pH 7 gave sharp peaks showing highly crystalline structure. The crystallite size was measured by using Scherrer Equation.

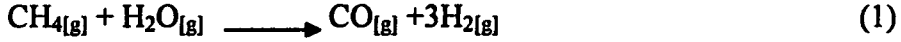
The reducibility of the samples was also determined by temperature-programmed reduction with a heating rate of 10°C/min up to 700°C under %10 H<sub>2</sub> and %90 N<sub>2</sub> flow. The TPR traces for the catalyst corresponds to the reduction of CuO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and/or CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The first is a large peak occurring between 473 K-673 K, the second feature is a plot extending from 673 K to 798 K, ascribed to the reduction of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and/or CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Samples prepared at pH 9 seem to be reducing more easily than samples at pH 7

Thermal Gravimetric Analysis was carried out on samples which were heated 10 °C /min to 800°C Surface areas of the calcined samples were determined by nitrogen adsorption at (BET Method) in a Quantochrome monobet apparatus.

The activity and selectivity of the catalysts samples for the synthesis of higher alcohols from 30% CO, 60% H<sub>2</sub>, and 10% N<sub>2</sub> containing synthesis gas mixture were determined in a differential packed bed reactor at atmospheric pressure between 250°C and 300°C. The analysis of the activity results were taken from an online gas chromatograph and all alcohols were analyzed in a HP Innowax Coloum Equipment with FID detector and a Poraplat Q Coloum attached to a TCD.

## I- GİRİŞ

Günümüzde sentez gazından ( $H_2/CO/CO_2$ ) başlayarak  $CuO/ZnO/Al_2O_3$  katalizörlerinden katalitik olarak Metanol üretimi seçimliliği yüksek (%99.5) ve ticari bir süreçtir. Sentez gazı metanın 800-850 °C'lerde Ni esaslı katalizörler üzerinden su buharı-reformingi ile elde edilir.



Bu süreç sonucu elde edilen hidrojen zengin sentez gazı direkt metanol sentezi için uygundur. Hemen hemen her durumda sentez gazı içinde bir miktarda  $CO_2$  içerir. Düşük derişimlerdeki  $CO_2$  (%2 v/v) yüksek dönüşüm için gereklidir. Metanol başlıca iki yöntemle sentezlenir;

- Düşük sıcaklık (200-250 °C) düşük basınçta (5-10 MPa) bakır esaslı katalizörler ( $CuO/ZnO/Cr_2O_3$  ve  $CuO/ZnO/Al_2O_3$ ) üzerinden
- Yüksek sıcaklık (400°C) yüksek basınçta (10-20 MPa) bakır içermeyen ( $ZnO/Cr_2O_3$ ) katalizörler üzerinden sentez gazı kullanılarak üretilebilir.

Ticari olarak düşük sıcaklık ve düşük basınç süreci tercih edilir. Son 15 yıldır çalışmalar, Metanol sentezini yüksek alkol sentezine (özellikle izobütanol) sentezine kaydırarak, etkinliği ve seçimliliği en az Metanol sentezi kadar yüksek katalizörler geliştirmek yönündedir. Elde edilen alkoller ya doğrudan yakıt yada yakıtta oktan ve setan sayısını yükseltmek üzere katkı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca izobütanol bir başka yakıt katkı maddesi olan metiltersiyerbütileter (MTBE) eldesinde de kullanılmaktadır. İzobütanol asit katalizör üzerinden dehidratasyonla isobütene dönüştürülür, isobüten de metanolla birleşerek MTBE'yi oluşturur (1, 2).



Metanol ve yüksek alkol karışımları [ $C_1-C_5$ ] araba yakıtlarında vuruntu önleyici madde olarak kullanılırlar ve bir çok teknik avantajları vardır. Başlıca avantajları aşağıdaki listede verilmiştir [3] .

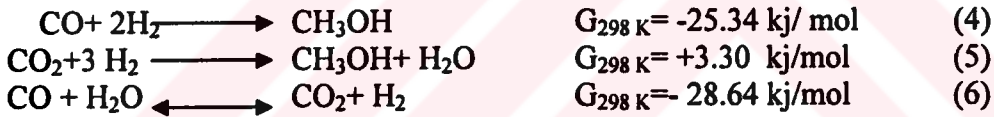
- Uçuculuk
- Hidrokarbon çözünürlüğünün artması
- Metanol ile beraber kullanıldığında suyu ayırma probleminin ortadan kalkması
- Daha yüksek yanma ısısı
- Çevresel zararı bulunan kurşun içerikli vuruntu önleyici maddelere bir alternatif

## I.1 METANOL SENTEZİ

Metanol sentezi iyi bilinen ve yaklaşık 1920'lerden beri çalışılan bir konudur. Sentez gazından elde edilen Metanol çok kullanılan ve ucuz bir kimyasaldır. Arabalarda yüksek alkol karışımı ile birlikte kullanılmaya başlandıktan sonra önemi daha da artmıştır. Uygun çalışma koşullarında geleneksel Metanol sentez katalizörlerine alkali metal katılmasıyla bir yüksek alkol Metanol karışımının elde edilebildiği bilinmektedir [5].

Literatürde bir çok Metanol sentez katalizörüne rastlanmaktadır. 1970'lerden beri ZnO esaslı olan katalizörler tercih edilmiştir. İlk CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veya Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> endüstriyel katalizörü Imperial Chemical Industries, tarafından yapılmıştır. CuO esaslı yüksek aktiviteli katalizörler ile 493-553 K ve 5-10 MPa da yapılan çalışmalar, ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerde ise daha yüksek sıcaklıkta (623-773K) ve basınç (30-40Mpa) değerlerinde yapılmıştır.

Metanol endüstriyel olarak CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>'nin 10:10:80 oranında karıştırılmasıyla 5-10 MPa ve 493-553<sup>0</sup>K de üretilmektedir. Metanol sentezinin ana reaksiyonları;



## I.2 FİŞER-TROPSCH, FT SENTEZİ

Fisher-Tropsch sentezi ürünleri genellikle çeşitli uzunluklardaki parafinlerden oluşur. Halen yüksek hidrokarbonlara geçişte oluşan ara ürünler hakkında bazı eksiklikler olsa da, genel olarak metan oluşumunun parçalanmış olarak yüzeyde tutunan CO'nin hidrojenasyonu ile oluştuğu, yüksek hidrokarbon oluşumunun ise hidrojenasyonla parçalanmış olan CO tarafından oluşturulan C<sub>y</sub>H<sub>x</sub> türüne CO veya CH<sub>x</sub> türlerinin katılmasıyla oluştuğu kabul edilmektedir FT sentezi ana ürünleri vakslar, yağ, H<sub>2</sub>O, düz zincirli gaz fazı hidrokarbonlarıdır. Anderson (1984) cobalt içerikli katalizörlerin aktif FT katalizörleri olduğunu belirtilmiştir. FT sentezinin sıvı fazında gerçekleştiği bilinmektedir. Bazı endüstriyel katalizör bileşimleri Co/ThO<sub>2</sub>/kieselguhr = 100/18/200 ve [w/w]Co/ThO<sub>2</sub>/MgO/kieselguhr = 100/5/8/200 [w/w] şeklindedir [12].

Bunun yanı sıra modifiye edilmiş kobalt katalizörleriyle çok küçük miktarlarda alkol üretimi de gerçekleştirilmiştir. 1940'lardan sonra kobalt esaslı katalizörler Fe esaslı olanlarla yer değiştirmiştir. Fe katalizörleri ekonomik açıdan daha uygun ve daha çok bulunabilen katalizörlerdir [13].

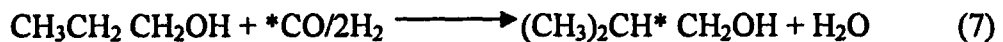
### 1.3 YÜKSEK ALKOL SENTEZİ

Bu yüzyılın ortalarına kadar alkali destekli  $ZnO/Cr_2O_3$  katalizörleri yüksek alkol karışımı elde etmek amacıyla kullanılmıştır, ancak bu süreçler seçimliliği çok düşük olduğu görülmüştür. Genellikle çok miktarlarda hidrokarbon oluşumu ile sonuçlanmıştır [4]. Daha sonra katalizörler ağır metal iyon çiftleri ile geliştirilmiş, seçimliliği ve etkinliğini yükseltmiş ve Tablo-1'deki sonuçlar elde edilmiştir. Tablodaki verilerde Herman ve Lietti tarafından sekiz tane düz ve dallanmış alkolün yanı sıra küçük miktarlarda ikincil alkol tespit edilmiştir. Epling ise bu tabloda sadece oksijenli bileşiklerden metanol, isopropanol, n-propanol ve izobütanolü tablolamıştır [6]. Aynı tabloda Beretta ise 14 adet  $C_1-C_7$  alkolünü rapor etmiştir [7]. İzobütanol bütün çalışmalarda yüksek sıcaklık koşullarında "çinko-krom" katalizörleri üzerinden elde edilmek istenilen ana üründür. Yapılan bir çalışmada farklı Zn/Cr ve alkali oranları kullanılarak elde edilen değerler Tablo-1'de verilmiştir.

**Tablo-1  $H_2/CO = 1$  oranı için alkali destekli Zn/Cr katalizörleri kullanıldığı durumda izobütanol verimi, toplam alkol, ve toplam hidrokarbon miktarları (g/kg katalizör/saat) türünden verilmiştir.**

Promoter	Sıcaklık (derece)	Basınç (Mpa)	GHSV (1/saat)	İsobütanol	toplam alkol	toplam HC
Cs	405	8,5	8000	84	218	
Cs	390	7,6	7300	50	172	27
Cs	405	7,6	18375	74	288	20
K	440	10,3	1200	103	167	101
Cs	440	10,3	1200	116	214	35
Cs+Pd	400	6,9		80	166	48
Cs+Pd	440	10,3		142	227	77

1980'li yıllarda, bakır esaslı, çinko içeren alkali destekli katalizörlerin yüksek alkol sentezi ( $C_2-C_4$ ) için bakır içermeyen katalizörlerden daha aktif ve seçimli olduğu tespit edilmiştir. Karışımdaki en baskın alkol; metanol ve diğeri de izobütanol'dür. Yüksek alkol sentezinin karbon zinciri büyümesi mekanizmasına göre oluşan  $\beta$ -karbon katılması merkezli bir alkol kondenzasyonu olduğu söylenmiştir. N-propanol'den izobütanol oluşumunun büyüme basamağı aşağıda gösterildiği gibidir. ( $\beta$ -karbonu oksijen bağlı olan karbona komşu olan karbon olarak tanımlanmıştır)



Ürün seçimliliğini etkileyen en önemli faktörlerden biri her bir C-C bağı oluşum hızının bağlı değeridir.  $C_1 \longrightarrow C_2 \longrightarrow C_3 \longrightarrow C_4$  Smith tarafından yapılan çalışmalarda hızı belirleyen en yavaş adımın  $C_1 \longrightarrow C_2$  basamağı olduğu bulunmuştur. Şuna dikkat edilmelidir ki metanolden etanol oluşumunda format oluşumunu destekleyen  $\beta$ -karbonu yoktur.



Diğer basamakların  $C_2 \rightarrow C_3$  ve  $C_3 \rightarrow C_4$  hızlı ilerlediği ve bunun da karışımdaki metanol miktarının hızla azalmasına sebep olduğu görülmüştür. İzobütanol gibi dallanmış alkoller süreçte son ürünleri oluşturur. Yukarıda verilen denklemde, alkolün yapısında bulunan oksijen  $*CO/H_2$  reaktanlarından oluşan  $C_1$  ara ürününden elde edilmiştir.

Alkali kationlarının promote edici etkisi bazik özelliğin artmasıyla  $K < Rb < Cs$  şeklinde artar [9]. Yüksek alkol sentezinde başlangıç sentez gazında genellikle  $CO_2$  bulunmaz ve  $H_2/CO$  mol oranı  $\leq 1$  olarak alınır.

Aynı dönemlerde, yüksek alkol sentezinin alkali katkılı metal sülfid katalizörleri, özellikle  $MoS_2$ , üzerinden de yapılabildiği gözlenmiştir. Reaksiyon koşulları düşük sıcaklık süreci Cu esaslı katalizörlerle hemen hemen aynıdır ( $H_2/CO=1$ , 275-325 °C ve 7,5-10 Mpa). Bir farklılığı ise sülfid esaslı katalizörler üzerinden elde edilen alkollerin düz zincirli olması ve C-C bağı oluşumunun bağı CO katılmasıyla ilerlemesidir. N-propanolden n-bütanol oluşumu aşağıdaki denkleme göre gerçekleştirilmektedir.



Alkali promoteli sülfid katalizörler ile yapılan reaksiyonlardan elde edilen alkollerin dışında %15-20 dolaylarında hidrokarbon özellikle metan tespit edilmiştir. Alkoller ve hidrokarbonlardaki karbon sayısı dağılımı Anderson-Schulz-Flory (ASF) dağılımı şeklindedir. Metanol ana üründür ve  $C_1 \rightarrow C_2$  basamağının hızlı olduğu düşünülmüştür. Gene metal kationları içinde  $Cs^+$ 'un en etkili olduğu görülmüştür. Sülfid katalizörlerinin  $CO_2$ 'e karşı duyarlı olmadığı tespit edilmesine rağmen yüksek miktarlardaki  $CO_2$ 'in CO dönüşümünü olumsuz etkilediği görülmüştür. ASF dağılımından dolayı hidrokarbon oluşumu sınırlı seçimlilikte yüksek alkol oluşumuna sebep olmuştur. Sülfid katalizörlerinin CuO/ZnO katalizörlerinde daha az aktif olduğu tespit edilmiştir. Sülfid katalizörlerini daha seçimli ve aktif yapmak için bir yenilemenin gerekli olduğu düşünülmüş ve bunun da alkali dispersiyonunu yükseltmekle mümkün olacağı düşünülmüştür.

En son olarak da sentez gazından izobütanol oluşumunun verimini yükseltmek için ZnO'ü bir isosentez bileşiği ile birleştirilmesi ve katalizörün bir redoks oksidi ve güçlü bir bazla promote edilmesi gerektiği düşünülmüştür. İsosentez, sentez gazından yüksek basınçlarda düz hidrokarbonlar özellikle  $C_4$  hidrokarbonları elde edilen bir süreçtir. Geliştirilmiş olan alkol sentez katalizörleri yüksek sıcaklık yanında yüksek basınca da (25 MPa) ihtiyaç duyarlar. Bu katalizörlere örnekler Tablo-2'de verilmiştir. Yüksek verim ve izobütanol seçimliliği bu katalizörlerde gözlenmiştir. Örneğin Li/Pd/Zr/Zn/Mn katalizörleri üzerinden elde edilen ürünün %59'nun izobütanol olduğu belirtilmiştir (su içeriği ile birlikte), K/Pd/Zr/Zn/Mn katalizörlerinde dönüşüm %44, fakat seçimlilik %40-50 arasındadır. Alkol miktarları dikkate değerdir fakat bunun yanı

sıra ihmal edilemeyecek ölçüde hidrokarbon oluşmuştur. Pd katkılı olmayan katalizörlerde verim yine yüksek olmuş fakat izobütanol seçimliliği azalmıştır. Bu katalizörlerin dezavantajı yüksek alkol verimi elde etmek için yüksek reaksiyon sıcaklıklarına ihtiyaç olmasıdır.

**Tablo-2 H<sub>2</sub>/CO =1 oranı için alkali destekli Zr/Zn/Mn katalizörleri kullanıldığı durumda izobütanol verimi, toplam alkol, ve diğer ürünlerin miktarları (g/kg katalizör/saat) türünden verilmiştir.**

Promoter	Sıcaklık	Basınç	GHSV	isobütanol	toplam alkol	diğer ürünler
	C	(Mpa)	(1/h)			
Li/Pd	420	25	20000	744		
K/Pd	427	25	20000	630	1010	235
K	370	25	23250	35	869	
K	430	25	23250	142	876	

### I.3.1 Yüksek Alkol Sentezinde Kullanılan Diğer Katalizörler

Yapılan çalışmalarda, genellikle yüksek basınçta (300-400 bar) ve yüksek sıcaklıkta (380-450°C) alkali metallerle modifiye edilmiş çinko-krom katalizörleri kullanılmıştır [2]. Şimdiye kadar kullanılan katalizörlere genel olarak bakacak olursak;

Cu/Zn/Cr kullanılarak hazırlanan bir seri katalizör ile yapılan denemelerde görülmüştür ki optimum yüksek alkol ürünleri Cr oranının düşük olduğu katalizörlerde sağlanmıştır. Cr'un doğrudan katalizörde aktif merkez görevi yapmadığı sadece daha yüksek yüzey alanları sağladığı ve yüksek sıcaklıklarda kararlılığı arttırdığı görülmüştür [9]. Cu'ın ise metanol ve yüksek alkol sentezinin gerçekleştiği asıl aktif merkez görevi yapan katalizör olduğu anlaşılmıştır [9]. Ayrıca düşük sıcaklıklarda kalsine edilmiş örneklerin yüksek sıcaklıklardakilere oranla daha yüksek BET yüzey alanına sahip olduğu gözlenmiştir [3]. Tablo3

ABO<sub>3</sub> yapısında hazırlanmış Zn/Cr katalizörlerine ağırlıkça %5 w Cs + %5.9 Pd ilavesi katalizörlerde toplam alkol seçimliliğini arttırmıştır. Ayrıca Pd'un hem toplam alkol hem de izobütanol üretimini desteklediği görülmüştür [16]. Tablo 4

Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerinde ise, ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esaslı olanlarına alkali katılması ile alkol seçimliliğini artarken CO dönüşümü düşmüştür. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün Cu/ZnO katalizörüne

etkisi incelenmiş maksimum butanol seçimliliği % 0.5w  $K_2CO_3$  ve maksimum dönüşüm %0.1 w  $K_2CO_3$  için bulunmuştur. 132 bar, 285 °C, 0,47  $H_2/CO$  oranı ve 3300 GHSV değerleri için maksimum dönüşüm %18,8 bulunmuştur.

$Cu/ZnO/Al_2O_3/K$  katalizörlerine alkali olmayan metal ilavesi; krom, thoryum, seryum incelenmiştir. Lantan ilavesinin izobütanol; krom, mangan ilavesinin yüksek oranlarda Metanol;  $Cr_2O_3$ 'ün propanol;  $ThO_2$ 'nin ise İzobütanol seçimliliğini arttırdığı gözlenmiştir, fakat bu katalizörler ile yüksek sıcaklık ve basınçta çalışılması gerekmektedir [17].

$ZnO/Cu/Al_2O_3$  katalizörlerine %10 Mn ilavesi, hem metanol hem de izobütanol seçimliliğini arttırdığı görülmüştür [17]. Tablo 3

Başka bir çalışmada ise  $Cu/ZnO$  katalizörlerine Ga ve Ni ilave edilmiş, Ni'in yüksek alkole seçimliliği arttırdığı, Ga'da katalizörü sinterleşmeye karşı sabitlediği görülmüştür.

Yapılan katkılar katalizör özelliklerini, toplam yüzey alanı, metal yüzey alanı ve  $Cu-ZnO$  arasındaki etkileşme bakımından değiştirir [17].

Metallerin katalizöre birlikte çöktürme ve emdirme esnasında katılmasının önemi;  
Cr'un birlikte çöktürme esnasında katılmasının Cu yüzey alanını düşürdüğü,  
Ce'un birlikte çöktürme esnasında katılmasının Cu yüzey alanını etkilemediği  
Mn'in birlikte çöktürme esnasında katılmasının Cu yüzey alanını yükselttiği gözlenmiştir [17].

$Cu/Co/Cr/K$  katalizörlerinde K'un etkisinin besleme gazı bileşimindeki  $CO_2$ 'e bağlı olduğu gözlenmiş,  $CO_2$ 'siz beslemelerde %200'lere varan bir katalizör aktivitesi ve alkol seçimliliğinde bir artma gözlenmiştir.  $CO_2$ 'in  $Cu^{+1}$  ve  $Co^{+2}$  sitelerinde dönüşümlü olarak yüzeyde tutunduğu düşünülmüş bununla aktivitenin düşmesine sebep olduğu fakat yüksek alkol seçimliliğini arttırdığı gözlenmiştir [12].

Alimüna destekli  $CuCoCN$  katalizöründe ise 573K, 0.8 MPa ve  $CO/H_2=1/1$  çalışma koşullarında % 8.1'lik bir  $C_{2+OH}$  üretimi gözlenmiştir [13].



### 1.3.2 Yüksek Alkol Sentezinin Termodinamik Açından İncelenmesi

Sentez gazından çıkılarak isosentez, oksosentez ve Fisher-Tropsch sentezi gibi bir çok prosesle alkol üretimi yapılabildiği uzun yıllardır bilinmektedir. Alkol karışımı üretimi üç tip katalizör sistemi üzerinden elde edilir. Bunlar IFP [Institute of French Petroleum] tipi katalizörler (bakır/kobalt oksit esaslı), modifiye edilmiş düşük sıcaklık Metanol sentez katalizörleri (bakır/ çinko oksit esaslı) ve Rh ve MoS<sub>2</sub> esaslı olanlar.

Aynı çalışma koşullarında görülmüştür ki Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleri diğerlerine oranla daha kararlı, aktif ve C<sub>1</sub> ve yüksek alkoller için daha seçimlidir [5].

Yüksek Alkol sentezinde en çok bilinen reaksiyonlar aşağıda denklemleri ile birlikte verilmiştir [3].

- F-T (Fischer-Tropsch) Sentezi
- Metanol Sentezi
- Yüksek Alkol Sentezi
- Su-gazı Reaksiyonu (Water-Gas-Shift)

$$\Delta G^0 = -27.288 + 0.05838 T \quad [\text{kkal/mol}]$$



$$\Delta G^0 = -38.386n + 11.098 + [5.982n - 0.114] 10^{-2} T \quad [\text{kkal/mol}]$$



$$\Delta G^0 = -38.386n + 35.158 + [5.982n - 0.114] 10^{-2} T \quad [\text{kkal/mol}]$$



$$\Delta G^0 = -38.386n + 17.645 + [5.982n - 3.434] 10^{-2} T \quad [\text{kkal/mol}]$$



$$\Delta G^0 = -8.514 + 0.771 10^{-2} T \quad [\text{kkal/mol}]$$



$$\Delta G^0 = -18.774 + 5.067 10^{-2} T \quad [\text{kkal/mol}]$$



$$\Delta G^0 = -29.872 + 11.098 + [5.211n - 0.144] 10^{-2} T \quad [\text{kkal/mol}]$$



$$\Delta G^0 = -29.872 + 35.158 + [5.211n - 0.144] 10^{-2} T \quad [\text{kkal/mol}]$$



$$\Delta G^0 = -29.872 + 17.645 + [5.211n - 3.434] 10^{-2} T \quad [\text{kkal/mol}]$$

**Tablo-3 Yukarıda verilen denklemler kullanılarak aynı n sayısı için farklı sıcaklıklardaki Gibbs serbest enerjileri hesaplanmıştır;**

n =2	523.3 K	600 K	673.3 K	
$C_nH_{2n+1}OH$	3.3	7.7	12	[kkal/mol]
$C_nH_{2n+2}$	20.4	29.5	38.2	[kkal/mol]
$C_nH_{2n}$	-14.5	-7.9	-1.7	[kkal/mol]

Görüldüğü gibi termodinamik açıdan olabirirlik  $C_nH_{2n} > C_nH_{2n+1}OH > C_nH_{2n+2}$  şeklindedir. Sıcaklıkla beraber Gibbs Serbest Enerjisi yükselir ve olabirirlik azalır.

### I.3.3 Yüksek Alkol Sentezine Etki Eden Faktörler

#### I.3.3.1 $H_2/CO$ Sentez Gazı Oranı

$H_2/CO$  oranı yüksek alkol sentezinin önemli bir parametresidir. Sabit toplam basınç altında,  $H_2/CO$  oranı değişiminin, reaksiyon türüne göre etkisi farklı olmaktadır. Paralel reaksiyon olarak meydana gelen su-gazı reaksiyonu (WSG) reaktör girişindeki  $H_2/CO$  oranı ile reaksiyon ortamındaki  $H_2/CO$  oranının farklı olmasına neden olur. Termodinamik açıdan reaksiyon koşullarında su -gazı reaksiyonu ( $CO+H_2O = CO_2+H_2$ ) muhtemel olduğundan  $H_2/CO$  oranı artar [3]. Ayrıca yüksek  $H_2$  kısmı basınçlarında (toplam yüksek basınç ve / veya yüksek  $H_2/CO$  oranı) kok oluşumu azalır bu da yüksek sıcaklıklarda aktiviteyi koruma açısından önemlidir. Yüksek alkol sentezi reaksiyon mekanizması çok karmaşık olduğundan ve bir çok reaksiyon içerdiğinden  $H_2/CO$  oranındaki değişme reaksiyonların bağıl hızını ve seçimliliğini etkiler. Örneğin  $H_2/CO$  oranının azaltılması C-C zincir büyümesine CO katılmasını kolaylaştırır bu da yüksek alkol oluşumunu destekler,  $H_2/CO$  oranının artırılması ise daha düşük C sayılı alkol ve hidrokarbon oluşumunu destekler.

#### I.3.3.2 Basınç

Toplam molekül sayısındaki azalma, reaksiyonu ürünler yönüne kaydırır. Toplam reaktan molekülü sayısı yüksek olduğu durumda ( $\Delta n$ ) bu etki daha çok görülür. Toplam basınçtaki değişme su gazı reaksiyonunu etkilemez, fakat sentez gazından çıkılarak yapılan diğer bütün reaksiyonların dengedeki ürün tarafı lehine etkiler. Basınçtaki değişmenin reaksiyonların serbest Gibbs enerjilerine etkisi reaksiyona ve  $\Delta n$  değerine göre değişir,  $\Delta n$  ve basınç değeri arttıkça denge daha çok ürünler yönüne kayar [3].

### I.3.3.3 Sıcaklık

Tablo-4'de görüldüğü gibi yüksek sıcaklık Metanol sentezi için istenmez. Ayrıca reaksiyon sıcaklığındaki artış termodinamik açıdan F-T sentezi (fisher-tropschs) ve yüksek alkol sentezi için de istenmez. Bunun yanında yüksek sıcaklıklarda yaklaşık 450 °C ve üstü bazı oksijenli bileşikler kararlılığını yitirir ve ısıl bozunur. Genel olarak denebilir ki yüksek sıcaklıklar reaksiyonları en çok F-T sentezi> Yüksek alkol sentezi> Metanol sentezi şeklinde etkiler. Yüksek sıcaklıklar kütle transfer sınırlamalarını kaldırmak ve reaksiyon hızını arttırmak için istenebilir ancak bu da işletme maliyetini artırır ve katalizörün daha hızlı deaktivite olmasına neden olur [3].

**Tablo-4 Değişik İşletme Basıncı (P) ve Sıcaklığındaki (T) değerleri için dengedeki % MeOH oranları**

T °C	50[ Bar]	100	200	300
250	33	52	73	82
300	8	24	48	62
350	3	7	25	40
400	1	2	4	7

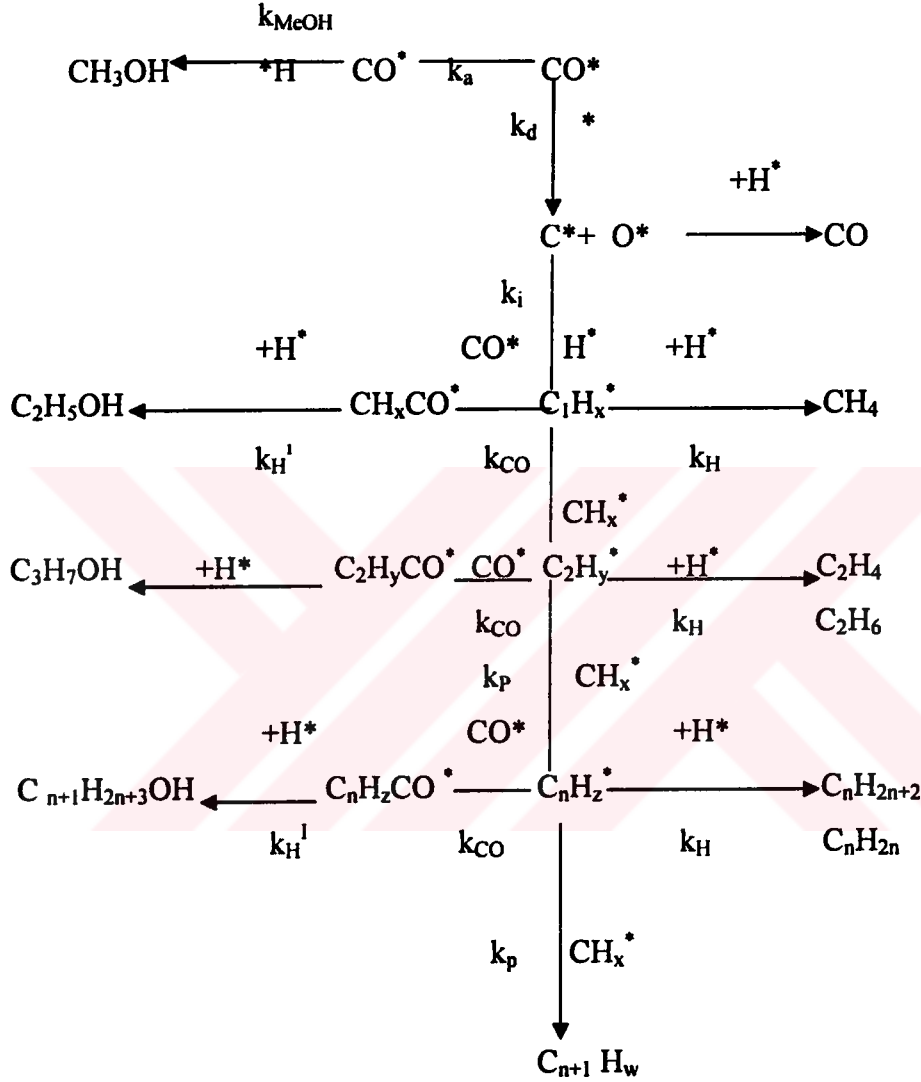
### I.3.3.4 Gaz Akış Hızı

Yüksek akış hızları daha az temas zamanı demektir. Eğer reaksiyon kinetik olarak kontrol ediliyorsa akış hızının artması dönüşümün düşmesine rağmen üretkenliği artırır. Eğer reaksiyon kısmen veya tamamen kütle transferi ile kontrol ediliyorsa, reaktanların katalizör merkezlerine transferi kolaylaşır. Kütle transferinin etkisi her reaksiyon için farklılık gösterir ama yüksek akış hızlarının yüksek alkol sentezini arttırdığı görülmüştür. Bu MoS<sub>2</sub> esaslı katalizörlerde gözlenmiş ve yüksek akış hızları alkol seçimliliğini arttırmıştır.

Bunların yanı sıra diğer parametreler de CO<sub>2</sub>, su içeriği, diğer bileşiklerin ilavesi alken, Metanol vs, ürünlerin ortamdan uzaklaştırılması, ürünlerin geri döngüye verilmesi gibi parametrelerde reaksiyonu etkileyebilir[3].

Besleme akımındaki CO<sub>2</sub> ve/veya su konsantrasyonu aktif merkezleri etkiler. CO<sub>2</sub>/CO oranı oksijenle kaplı Cu yüzey alanının, serbest Cu yüzey alanına oranını değiştirir. Ürünlerin geri döngü olarak besleme akımına verilmesi ürün dağılımını istenilen yöne kaydıracak şekilde olur. Örneğin Metanol, alken veya propilen ilavesi, kendilerinden C sayısı bir fazla olan alkol oluşumunu kolaylaştırır.

### I.3.3.5 Cu/Co OKSİT KATALİZÖRLERİ ÜZERİNDEN YÜKSEK ALKOL SENTEZİ MEKANİZMASI



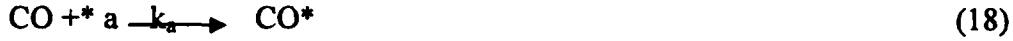
**Şekil-I-1 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / CuO / ZnO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksit katalizörleri üzerinden Yüksek Alkol Sentezi**

IFP'nin hazırladığı katalizörler esas alınarak şimdiye kadar yapılan çalışmalar sonucunda, yüksek alkol sentezi için yukarıdaki mekanizma öngörülmüştür.



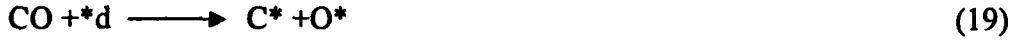
\*H = H<sub>2</sub> ayrışması için gerekli merkez. Bu merkez metalik Cu ve/ veya Co olabilir.  
H\* = Yüzeyde tutunmuş yüzey H atomu

k<sub>h[d]</sub> = H<sub>2</sub> ayrışması için hız sabiti değeri



$a^*$  = CO'in yüzeyde tutunması için merkez. Bu merkez Cu/ ve/veya Co iyonu olabilir.  
 $\text{CO}^*$  = Yüzeyde tutunmuş CO molekülü

$k_a$  = CO'in ayrışmadan yüzeyde tutunması için hız sabiti değeri



$*d$  = CO ayrışması için merkez. Bu merkez metalik Co olabilir.

$\text{C}^*$  = Yüzeyde bulunan C atomu

$\text{O}^*$  = Yüzeyde bulunan O atomu

$k_d$  = CO ayrışması için hız sabiti değeri



$\text{CH}_x^*$  = Yüzeydeki kısmen hidrojenlenmiş bir karbonlu türler [ x değerinin 1'den büyük 4'ten küçük olduğu düşünülmüştür.  $4 > x > 1$  ]

$k_i$  =  $\text{C}^*$ 'dan  $\text{CH}_x^*$  türünün oluşum hız sabiti



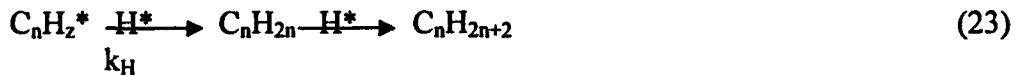
$\text{C}_2\text{H}_y^*$  = Yüzeydeki kısmen hidrojenlenmiş iki karbonlu türler [ $y < 6$ ]

$k_p$  =  $\text{CH}_x$  üzerinden C-C zincir büyümesi için hız sabiti değeri [karbon sayısı ile değişmediği düşünülmüştür]



$\text{C}_n\text{H}_z^*$  ve  $\text{C}_{n+1}\text{H}_{x+z}^*$  yüzeyde kısmen hidrojenlendirilmiş n ve n+1 tane atom içeren türler

[  $z < 2n+2$   $x+z < 2n+4$  ]



$k_H$  =  $\text{C}_n\text{H}_z^*$  türlerinin hidrogenasyonu için hız sabiti değeri [n sayısı ile değişmediği düşünülmüştür ]



$k_{\text{CO}}$  =  $\text{C}_n\text{H}_z^*$  türüne  $\text{CO}^*$  katılması için hız sabiti değeri

$k_H^1$  =  $\text{C}_n\text{H}_z\text{CO}^*$  türlerinin hidrogenasyonu için hız sabiti değeri.  $\text{C}_{n+1}$  alkollerinin oluşumu ile sonuçlanır.

## II.MATERYAL ve METOTLAR

### II.1 Katalizör Hazırlanması

Bu çalışmada Plackett-Burman istatistiksel deneysel tasarım tekniği [19] kullanılarak, seçilen parametrelerin birlikte çöktürme metoduyla hazırlanmış CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerinde meydana gelen yapısal değişikliklerin etkisi incelenmiştir. Her bir değişken için bir en yüksek ve bir de en düşük değer belirlenmiş ve metodun uygun öngördüğü deney matrisleri yardımıyla, bir dizi katalizör hazırlanmıştır. Değişkenler, değerleri ve matris sonucu hazırlanan katalizörler toplu olarak Tablo-1'gösterilmiştir. Katalizör hazırlanmasına bir örnek olarak A katalizörünü (Kat.A) verecek olursak toplam metal iyonu derişimi 0.66 mol/l olan ana çözeltide, pH 7'de 338-340 K'de, %2 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve % 2 MgO içerecek şekilde hazırlanmıştır.

Örneklerin hazırlanması, ilgili metallerin nitratlarının ve 2M NaOH / 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> karışımı içeren iki ayrı çözeltinin birlikte karıştırılması ve birlikte çöktürülmesiyle yapılmıştır. Cu/Zn/Al/Co/Mg toplam metal iyonu derişiminin IFP tarafından belirtilen değerler arasında kalmasına özellikle dikkat edilmiştir[23].

Metal iyonlarını içeren karışıma iyi bir karıştırma altında istenilen pH değerine gelinceye kadar 2M NaOH / 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> karışımı ilave edilmiş ve daha sonra 1 saat çöktürme sıcaklığında (60°C) olgunlaşmaya bırakılmışlardır. Daha sonra çökelti süzölmüş ve Na<sup>+</sup> iyonlarından arındırmak için 1.5 L 338-340 K'deki sıcak destile su ile yıkanmıştır. Örnekler 353 K'de 8 saat kurutulmuştur. Kuruyan örnekler tanecik boyutu 40 mesh altına düşecek şekilde değirmende öğütölmüştür. Örnekler daha sonra istenilen metal oksitlerini elde etmek üzere 723 K'de hava akımı altında 4 saat boyunca kalsine edilmişlerdir.

**Tablo-5 Placket-Burman Deneysel Tasarım Yöntemi****[a]Değişkenler ve Dereceleri**

DEĞİŞKEN	DERECESİ	
	düşük[-]	yüksek[+]
[i] Çöktürme pH	7	9
[ii] Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oksit derişimi	2 % [w/w]	8 % [w/w]
[iii] MgO oksit derişimi	2 % [w/w]	8 % [w/w]

**[b]Deneysel Tasarım**

	DEĞİŞKEN		
	[i]	[ii]	[iii]
Kat. A	-	-	-
Kat. B	+	-	-
Kat. C	-	-	+
Kat. D	+	-	+
Kat. E	-	+	-
Kat. F	+	+	-
Kat. G	-	+	+
Kat. H	+	+	+

**Tablo-6 Hazırlanan Katalizörlerin Bileşimi**

<i>Katalizör Kodu</i>	<i>Nominal Bileşimi</i>		<i>Çöktürme pH</i>
Kat A	2% [w/w] Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2% [w/w] MgO	pH 7
Kat B	2% [w/w] Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2% [w/w] MgO	pH 9
Kat C	2% [w/w] Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8% [w/w] MgO	pH 7
Kat D	2% [w/w] Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8% [w/w] MgO	pH 9
Kat E	8% [w/w] Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2% [w/w] MgO	pH 7
Kat F	8% [w/w] Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2% [w/w] MgO	pH 9
Kat G	8% [w/w] Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8% [w/w] MgO	pH 7
Kat H	8% [w/w] Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8% [w/w] MgO	pH 9

## II.2 KATALİZÖRLERİN TANIMLANMASI

Kurutulmuş katalizör örneklerinde kalsinasyon öncesi kristal yapı tayini  $\text{CuK}\alpha$  kaynak ışınımlı Ni filtreli Philips X-Işını Kırınımı cihazı ile yapılmıştır. Örneklerin Termal Analizleri ise Shimadzu marka bir TG50A (termogravimetrik analiz) cihazında yapılmıştır. Örneklerin indirgenabilirliği Quanta-Crome, sıcaklık programlı indirgeme, TPR (temperature programmed reduction) cihazı ile  $35^\circ\text{C}$ 'den başlanılarak  $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ 'lık ısıtma hızı ile  $700^\circ\text{C}$ 'ye kadar %10  $\text{H}_2$  ve %90  $\text{N}_2$  karışımı ile yapılmış ve çıkış ürünlerinin yoğuşabilenleri sıvı azot sıcaklığında yoğunlaştırılmıştır. Yıkama sonucunda numunelerde kalması muhtemel olan Na metali derişimi Alev Fotometresi cihazı ile tayin edilmiştir. Her bir analiz tekniği aşağıdaki bölümlerde kısaca tanıtılıp, kullanılan metot hakkında bilgi verilmiştir.

### II.2.1 XRD ANALİZLERİ

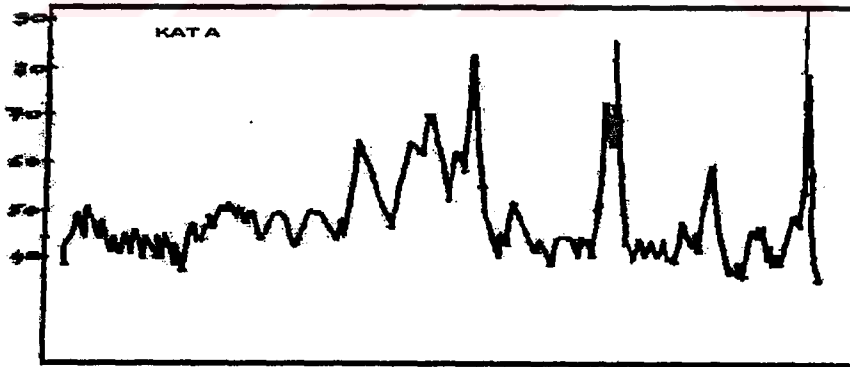
X- ışınları kırınımı, katı numunelerdeki mevcut kristal fazlarının yapısını bozmadan belirlenmesinde kullanılan nicel bir yöntemdir. Tanımlama bilinmeyen numuneden elde edilen difraktogramının daha önceden belirlenmiş difraktogramlarla sistematik karşılaştırılması sonucu elde edilir.

X-ışınları elektromagnetik dalga spektrumunun  $0,1-70 \text{ \AA}$  arasındaki dalga boylarını kapsarlar ve atomun yüksek enerjili foton veya hızlı elektronlarla uyarılması sonucu atomdan uzaklaştırılan bir elektronun iç yörüngede bıraktığı boşluğun dış yörüngelerdeki elektronlarca doldurulması sürecinde açığa çıkan enerjiden oluşurlar. Düzenek bir goniometre merkezine yerleştirilmiş kristal ile paralel X-ışınları demetlerini sağlayan kollimatörlerden oluşur. Sabit jeneratör voltajı ile oluşan X-ışını örnek üzerine düşürülür. Kristal üzerine gelen X-ışınları Bragg Yasasına uyarak dalga boylarına göre farklı fakat belirli açılarla yansır. Bir kristalin kırınım dokusu, belirli Bragg açılarından yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepeleri içerir. Her tepe için yansıyan X-ışını şiddeti  $[I]$  ve yansıdığı Bragg açısı  $(2\theta)$ , kırınım dokusunu belirleyen bir dizi veri oluştururlar. Kırınım dokusunun elde edilmesinde kullanılan X-ışınının dalga boyu bilindiğinden tepelerin bulunduğu Bragg açıları, Bragg yasası ( $2d\sin\theta=n\lambda$ ) uyarınca düzlemler arası uzaklık olan  $d$  değerlerine dönüştürülür ve böylece kullanılan düzeneğe bağlı değerler olmaktan çıkartılmış olurlar. Ayrıca her  $2\theta$  ya da  $d$  değerindeki X-ışını yansıma şiddeti  $[I]$ , kırınım dokusundaki en yüksek yansıma şiddetine  $[I_1]$  oranlanır. Bu işlemden sonra kırınım verisi,  $d$  ve  $I/I_1$  veri çiftlerinden oluşan bir dizi oluşturulur. Bu dizi, her kristal için parmak izi niteliğindedir. Goniometreyi döndürerek belirli yansıma açısı ayarlanınca istenilen dalga boyundaki X-ışını ölçüm sistemine düşürülür. Çok kristalli maddelerde bu açı ve kırınım pikleri arasında yapılan kayıtlar her madde için karakteristik olan model oluşturur. Elde edilen bu difraktogramlardan pik pozisyonlarına göre hangi fazların mevcut olabileceği, pik yüksekliklerinden fazların derişimi, pik genişliklerinden de kristal boyutu hesaplanabilir. Genellikle büyük kristal yapılar difraktogramlarda keskin ve yüksek pikler verirken kristal yapısı küçüldükçe piklerin genişlikleri artar.



Numunelere ait XRD yapı analizleri, 1,54 Å dalga boyuna sahip Cu K $\alpha$  ışını üreten Ni filtreli bir difraktometre cihazı, Philips marka PW 1140 model jeneratörden, PW 1370 model elektronik düzeninden, PW 1965 model proporsiyonel dedektörden ve PW 8000 model integratörden alınmıştır. Bu integratördeki kağıdın çekme hızı 10 mm/dak ve 2 $^{\circ}$  2 $\theta$ /dak'dır.

XRD yapı analizi yapılacak olan katalizörler, kurutulduktan ve öğütüldükten sonra iki cam levha ve alüminyum örnek tutucusu arasına yerleştirilip preslenmiş ve goniometre cihazına konulmuştur. Katalizörlere ait XRD yapı analiz sonuçları integratörden alınmış ve yorumlanmıştır[20]. Her bir kristal yapının kendine has parmak izi niteliğinde bir kırınım dokusu vardır. Kristal üzerine düşen X-ışını Bragg Yasasına uyarak farklı açılarla yansır. Belirli Bragg açılarında yansıyan X-ışınlarının oluşturduğu tepeler kristalin kırınım dokusunu oluşturur. Elde edilen difraktogramların yorumlanmasında Bragg Yasası kullanılarak, d-kaymaları (düzlemler arası uzaklık) hesaplanmış ve daha önceden elde edilmiş difraktogramlarla sistematik olarak karşılaştırılmıştır. Difraktogramlarda her pike karşılık gelen 2 $\theta$  değeri okunmuş ve  $\lambda = 1,5418$  Å alınarak kayma değerleri hesaplanmıştır.(Tablo-7) Aşağıdaki örnek pik ele alınırsa 2 $\theta = 11,90^{\circ}$  için  $d = 1 \cdot 1,5405 / 2 \cdot \sin 5,95$  için "d" kayması 7.43 olarak hesaplanır. Bu hesaplamalar diğer pikler içinde yapılır. Elde edilen d-kaymaları olması muhtemel olan hidroksikarbonatlara ait d-kaymaları değerleriyle karşılaştırılır. Hangi kristal yapının oluştuğuna karar vermek için o yapıya ait üç ana pikin difraktogramda mevcut olması gereklidir.



**Şekil-II-2 KAT A Katalizörü Difraktogramı**

Birim hücredeki kristalit boyutları Scherer Denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar yapılırken elde edilen difraktogramlardaki  $I/I_0$  yansıma şiddeti değeri en büyük olan pikler dikkate alınmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Tablo 8'de gösterilmiştir.

$$t = C \lambda / B \cos \theta$$

$\lambda$  = X- Işını Dalga Boyu[Å], B = Maksimum pik genişliği FWHM (Radyan),  
 $\theta$  = Bragg Açısı, C = sabit (0,9-1), t = Å cinsinden kristalit boyutu

## II.2.2 ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Numuneler 2 ml 1N'lik HCl'de çözünürleştirilmiş ve 10 ppm (mg/L)'lik çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerdeki  $\text{Co}^{+2}$  ve  $\text{Cu}^{+2}$  miktarlarını ppm mertebesinde tayin etmek amacı ile Co ve Cu lambalı bir Unicam AA spektrometresi kullanılmıştır.

Atomik absorbsiyon cihazı başlıca beş kısımdan oluşur.

1. Işın kaynağı,
2. Numune kabı,
3. Monokromator,
4. Dedektör,
5. İndikatör.

Işın kaynağı olarak genellikle çukur katotlu lambalar kullanılır. Lambanın K katodu ve A anodu volframdan yapılmıştır. Katodun ucundaki çukur yapı tayini yapılan maddeden yapılmıştır veya tayini yapılan maddeyle kaplanmıştır. Lambanın içinde 1-2 mm Hg de Helyum veya argon bulunur. Katodun karşısındaki kısım kuvarstan yapılmış bir penceredir. Lambadaki katotla anot arasına belirli bir potansiyel uygulandığında, lambadaki gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları katoda doğru, oldukça büyük hız kazanırlar ve katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarını yerlerinden fırlatırlar. Böylece lambanın içi atomik gazla dolar ve atomlardan bazıları uyarılmış hale geçerler. Bunun sonucu katodu yapılmış veya kaplanmış olduğu elementin karakteristik ışını yayılır. Katot lambasından elde edilen ışınlar bir demet halinde analizi yapılacak element buharlarını içeren atomizer ve beke gelir. Burada demet ışınlarının önemli bir kısmı absorbe edilir. Absorpsiyon bek alevindeki tayini yapılacak maddenin derişimi ile orantılı olarak artar. Bek alevinde absorblanıp emisyonu uğratan ışın demeti uzayın her yönüne dağıtılır. Bunlardan pek az bir kısmı filtreden geçirilir ve mercekte bir araya toplanır ve monokromatoruna düşürülür. Işın demeti monokromatorda dalga boylarına göre ayılır. Ardından dedektöre düşürülerek şiddeti kaydedilir. Atomik Absorpsiyon cihazıyla litrede onda bir miligram dolaylarında derişimler az bir hata ile tayin edilir.

## II.2.3 KATALİZÖR YÜZEY ALANI YAYİNİ

Katalizörlerin yüzey alanları, tek noktali bir BET cihazı yardımıyla ölçülmüştür. Cihaz, Quantochrome Monosorb MS 17 olup %70 Helyum %30 Azot gazları içeren bir karışımla çalışmaktadır. Bu özel gaz karışımı kromatografik saflıkta olup, HABAŞ firmasından satın alınmıştır. Yüzey alanı ölçülecek olan numuneler, 15 dakika bu gaz karışımı altında bekletilmekte ve bu esnada 105 °C'de kurutulmaktadır. Elde edilen yüzey alanları [ $\text{m}^2/\text{g}_{\text{kat}}$ ] şeklindedir.

Katıların yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanılan BET metodu Brunauer, Emmet ve Teller tarafından geliştirilmiştir ve genellikle azot, kripton ve argon gibi inert bir gazın bir katı üzerinde sabit sıcaklıkta fiziksel adsorpsiyonu temeline dayanmaktadır. Bu metodun ana prensibi, moleküler seviyede katalizör yüzeyinin ilk tabakasının tamamen doygunluğa ulaştığı noktayı bulmaktır. Üzerinde çalışılan örneğin yüzey alanı ise,

$$S = \sigma [V_m/V_M] N_A$$

ifadesi kullanılarak hesaplanır. Burada  $V_m$  katalizör yüzeyinin ilk tabakasında adsorblanmış doygun gaz hacmini,  $V_M$  gazın molar hacmini,  $N_A$  avagadro sayısını,  $\sigma$  ise yüzeyde tutunmuş bir molekülün katalizör yüzeyinde kapladığı alanı göstermektedir.

Örneğin 77 K'deki azot için

$$\sigma = 0.162 \text{ nm}^2 \text{ dir.}$$

Brunauer, Emmet ve Teller tarafından incelenen adsorpsiyon izotermine  $0.05 < P/P_0 < 0.35$  için aşağıdaki denklem önerilmiştir.

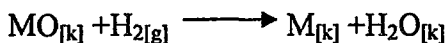
$$P/V * [P - P_0] = 1/V_m c + [c - 1]. P / [V_m . c] * P_0$$

Burada  $V$ ,  $P$  basıncında katı maddenin adsorbe ettiği gaz hacmini,  $V_m$  katı yüzeyinde adsorblanmış tek tabaka gaz hacmini,  $c$  ise gaz-katı sisteminde fiziksel bir sabiti göstermektedir.

Adsorpsiyon 77 K'de azot gazı ile 1 g katı üzerinde yapıldığında,  $V_m$  bilindiğinde, katının yüzey alanı  $S_{BET[\text{tek noktalı}]} = 4.37 V_m \text{ m}^2/\text{g}$  şeklinde hesaplanır.

## II.2.4 SICAKLIK PROGRAMLI İNDİRGEME

Sıcaklık programlı indirgeme tekniğinde, bir inert gaz içinde seyreltilmiş olan  $H_2$  gazı örnek oksit üzerinden belirli bir akış hızında geçirilir. Başlangıç sıcaklığı, maddenin en düşük indirgenme sıcaklığının altında olmalıdır. Sıcaklık daha sonra sabit bir hızla yükseltilir. ( $10^\circ\text{C}/\text{dak}$  ile  $700^\circ\text{C}$ 'ye çıkıldı) ve numune taşıyıcı gaz içindeki  $H_2$ 'yi tüketmeye başlar. İndirgemedeki kullanılan gazın  $H_2$ 'nin tüketiminden kaynaklanan değişim gazın termal iletkenliğindeki değişim olarak bir Termal İletkenlik Dedektörü (TCD) tarafından okunur ve elektrik sinyali olarak kaydedilir. İndirgeme tamamlandığında artık  $H_2$  tüketimi durduğu için herhangi bir iletkenlik farkı oluşmaz ve TCD çıktısı ilk haline döner. Süreç esnasında birden fazla indirgenme piki gözlelenebilir bunların her birinin bir başka oksite karşılık geldiği düşünülür. Genel indirgeme reaksiyonu;



İndirgeme, oksitlerin tek başına veya bir destek üzerinde olmasına göre farklıdır. Destek üzerindeki katalizörler genellikle destek maddesi ile bir etkileşime

girerler. Destek maddesi ile etkileşim aktivitesi ne kadar yüksekse indirgenme sıcaklığı da o kadar değişim gösterir [16].

## II.2.5 TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOPU-SEM (Scanning Electron Microscopy)

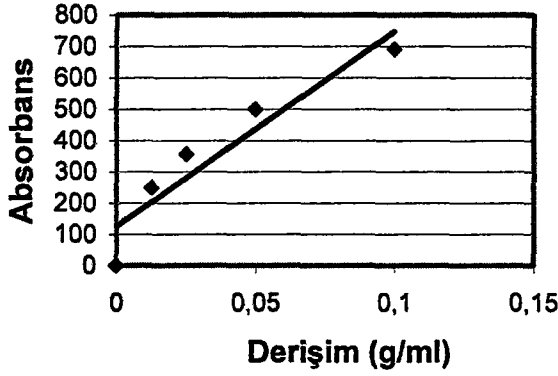
Hazırlanan katalizör numuneleri içindeki partiküllerin şekillerini ve büyüklüklerini tanımlamak için kullanılan analiz yöntemlerinden biridir.

Elektronlar angströmden daha küçük karakteristik dalga boylarına sahiptirler. 100-400 keV aralığında bir birincil ışın demeti örnek üzerine çarptığında, olası mümkün durumlar,

- 1) Elektronların örnek içinden enerji kaybına izin vermeksizin doğrudan yani yansıma ya da kırılma yapmadan geçebilme oranları örnek kalınlığına bağlıdır. Işınlardan güç kaybı da örneğin yoğunluğuna ve kalınlığına bağlıdır. Bu çeşit elektronlar taşıyıcı elektronlardır ve örneğin fotoğrafının iki boyutlu görünmesini sağlarlar.
- 2) Elektronlar örnek içindeki atomlara çarptığı zaman arka tarafta dağılırlar. Bu elektronlar geri saçılan elektronlardır. Özellikle atom ağırlığının arttığı zaman etkilidir.
- 3) Örnek içindeki elektronların karakteristik titreşimlerini belirlemek için, enerji kaybına izin verilebilen birincil elektronların analizi yapılmalıdır.

## II.2.6 ALEV SPEKTROFOTOMETRESİ

Hazırlanan katalizör numunelerinde yıkama sonrası kalabilecek Na metal konsantrasyonu için Jenway Marka PFP 7 model Alev Fotometresi kullanılmıştır. Fotometre alkali ve toprak alkali metallerinin bir alev içine püskürtülmesi sonucunda atomların bir üst enerji seviyesine çıkması ve daha sonra temel enerji seviyelerine dönerken görünür bölge içine giren ışınlar yapmaları prensibine dayanır. Her element kendine özgü bir dalga boyunda ışın yapar. Işımanın şiddeti temel hale dönen atomların sayılarıyla yani maddenin çözelti içindeki derişimi ile doğru orantılıdır. Karakteristik bir dalga boyunda yapılan ışın bir optik filtre tarafından izole edilir ve şiddeti bir fotodedektör tarafından okunarak madde derişimiyle orantılı bir elektrik sinyaline çevrilir. Na<sup>+</sup> iyonu tayini için NaCl'ün % 0.1, % 0.05, % 0.025, % 0.0125'lik [w/w] çözeltileri hazırlanmıştır. Bu bilinen konsantrasyonlara karşı gelen değerler okunmuş ve bir kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Daha sonra % derişimini bilmediğimiz örnekler için okunan değerler kalibrasyon eğrisinde yerine konularak derişimler bulunmuştur.



Şekil-II-3 Alev Spektrofotometresi Kalibrasyon Eğrisi

## II.2.7 TERMAL GRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)

Sistem yüksek hassasiyetle çalışabilen bir termagravimetrik analiz cihazıdır. Bu yöntemle maddelerdeki adsorbe olmuş su, kristal suyu tayini, maddelerin termal dayanıklılığı, bozunma ve oksidasyon reaksiyonları incelenebilir. Analizlerde platin bir hücreye 150 mg katalizör numuneleri tartılmış ve 10 °C/dak'lık sıcaklık artışıyla hava altında 800 °C'ye çıkılarak katalizör numunelerindeki ağırlık kayıpları kaydedilmiştir. Analizde Pt-Pt Rodyum içerikli bir termoelement kullanılmıştır.

## II.3 KATALİZÖR ETKİNLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ

### II.3.1 Deneysel Metot

Reaksiyon kinetiğini incelemek için, sabit yataklı (U-şeklinde) tek geçişli bir reaktör kullanılmıştır. Reaktör üzerinde katalizör yerleştirmeye uygun bir hazne mevcuttur ve denemelerde bu hazneye yaklaşık 500 mg katalizör konmuştur. Katalizör değişimlerinde kolaylık olması amacı ile hazne kolaylıkla sökülebilecek tarzda yapılmıştır. Katalizörü sabit yatak olarak tutmak için katalizör yatağının üst ve alt tarafları kuartz yünü ile kapatılmıştır. Hazırlanan katalizörlerdeki etkinlik testleri 1 atm basınçta, 280°C'da 6000 GHSV h<sup>-1</sup> değerleri için yapılmıştır. Örnekler önceden hava akımı altında 450°C 'da 4 saat boyunca kalsine edilmiştir.

Her bir deneme için yaklaşık 0.5-0.4 gram yükleme yapılmıştır. Sistemi ilk açılışta oksijenden arındırmak için 10 dak 50ml/dak'lık N<sub>2</sub> beslemesi ile muamele edildi. Daha sonra sıcaklık kademeli olarak önce 250°C'da daha sonra da 280°C'a getirildi. Ve her bir katalizör % 90 N<sub>2</sub> % 10 H<sub>2</sub> karışımı altında 2 saat indirgenmiştir.

2 saat sonunda toplam gaz akışı 100 ml/dak ( % 60 H<sub>2</sub> % 30 CO % 10 N<sub>2</sub>) olacak şekilde kütle gaz akışı kontrol edicisinden gaz akışı ayarlanmıştır. Basıncı tüplerden çıkan gazların basıncı iki kademeli regülatörlerle ayarlanmaktadır. Gazların basınçları ayarlandıktan sonra, reaktöre giren gazların akış hızları kütle-akış kontrol edicileri (mass flow controller) yardımıyla sabitlenmiştir.

İlk örnekler 2 saat sonunda 80°C sıcaklıkta 5 ml'lik gaz iğnesi yardımıyla reaktör çıkışından alınmış ve anında gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Reaksiyona 8 saat süreyle devam edilmiş ve diğer örnekler 2'şer saat ara ile alınmıştır.

### II.3.2 Sabit Yataklı Reaktörler

Deney düzeneğinde sabit yataklı U şeklinde ve tek geçişli bir reaktör kullanılmıştır. Bu reaktör 316 paslanmaz çelik borudan yapılmış ve ¼ inç dış çapındadır. Reaktörde ayrıca sıcaklığı okumak için bir termoelement yuvası ve katalizör içinde bir katalizör yatağı mevcuttur. Sıcaklık kontrolü sağlanması için, reaktör 8 cm iç çapında ve 45 cm boyunda bir fırın içerisine yerleştirilmiştir. Sıcaklık, Philips marka 92 model bir PID ( proporsiyonel+integral+diferansiyel ) kontrol edici ile kontrol edilmektedir. Reaktörün iç gaz fazı sıcaklığı ise, Prestij marka bir dijital göstergeyle K tipi 316 paslanmaz çelik kaplı bir termoelement yardımı ile okunmuştur. Reaktöre giren besleme gazlarının analizinin yapılabilmesi ve acil durumlarda gaz çıkışı sağlanması için bir yan geçiş hattı mevcuttur.

Reaktöre giren ve çıkan tüm bağlantılar, termoelement yuvası hariç ¼ inç boyutundadır. Termoelement yuvası ise 1/16 inç çapındadır.

#### II.3.2.1 Akış Göstergeleri

Sistemde 4 adet termal esaslı çalışan Brooks 5840 TR model kütle akış kontrol edici kullanılmıştır. Bu akış kontrol edicileri gaz akışı için düzenlenmiştir. Bu akış kontrol edicileri yardımı ile , sisteme giren karbon monoksit, hidrojen ve azot gazlarının akış hızları kontrol edilmiş ve akış hızları ölçülmüştür. Her üç akış kontrolünün kalibrasyonu, bir köpük kolonu ve kronometre yardımıyla yapılmıştır.

#### II.3.2.2 Gaz Tüpleri

Aktivite denemeleri sırasında %99.99 saflıkta Azot, %99.99 saflıkta hidrojen ve % 99.95 saflıkta karbon monoksit tüpleri kullanılmıştır. Gazlar reaksiyona girmeden,



silikajel ve alümina doldurulmuş bir kurutucudan geçirilerek nemden arındırılmıştır. Tüm gazlar BOS AŞ. Türkiye'den temin edilmiştir.

### II.3.2.3 Gaz Kromatografisi (GC)

Bu çalışmada gerçekleştirilen etkinlik ölçümleri sırasında reaktan ve ürün gazı bileşimi analizleri HP 6890 plus model gaz kromatografisi ile yapılmıştır.

GC'de bileşenler, taşıyıcı inert gaz yardımı ile bir kolon boyunca geçirilerek ayrılırlar. Örnek karışımı, inert bir taşıyıcı üzerine oturtulmuş, adsorban sabit faz ile taşıyıcı gaz arasında seçimli olarak bölünür. Bu bileşen bantları, gaz akımı ile kolonu birer birer terk ederler ve zamanın fonksiyonu olarak dedektör tarafından belirlenirler.

Bu teknik özellikle birbirine çok benzeyen ve başka yöntemlerle ayrılması güç olan bileşenleri ayırmak mümkündür. Bir kaydedici kullanılarak dedektörün verildiği milivolt ile zaman arasında çizilen grafikler kromatogramlardır. Kromatogramlarda injeksiyon anından itibaren, pik tepesi arasında geçen zaman, gecikme zamanıdır. Bu, kolon şartlarına ve cinsine bağlı olarak her bileşen için bellidir. Bundan yararlanarak, kalitatif ve alanların ölçülmesi veya pik yüksekliklerinin ölçülmesi ile kantitatif analiz yapılır.

Taşıyıcı gaz: Kolon şartlarında, herhangi bir kimyasal reaksiyona girmeyen ve bileşenleri sürükleyen inert bir gazdır. Bu gaz, enjeksiyon kısmına, her analiz için bir regülatör yardımı ile sabit bir hızla verilir. Gaz hızının artması, gecikme zamanını kısaltır, azalması ise uzatır. Ayırma için en uygun olan hız, deneysel olarak belirlenir ve sabit tutulur. Bu amaçlar için dedektör cinsine göre H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve He gazı kullanılır. Bu çalışmada kullanılan GC'de taşıyıcı gaz olarak He kullanılmıştır.

Sıcaklık: GC'de üç ayrı sıcaklık söz konusudur. Bunlar enjeksiyon kısmının, kolonun ve dedektörün sıcaklığıdır. Kolon sıcaklığının artması gecikme zamanını kısaltır. Yani örnek kolondan daha kısa zamanda çıkar. Kolon sıcaklığının düşmesi gecikme zamanını uzatır. Yani madde kolondan daha uzun sürede çıkar. Bu sıcaklık deneysel olarak belirlenir. Enjeksiyon kısmının sıcaklığı, enjekte edilen örneği buharlaştıracak fakat bozundurmayacak kadar olmalıdır. Genellikle kolon sıcaklığından yüksektir.

Dedektörler: Kolondan çıkan örnek bantlarındaki maddelerin miktarlarını ve bandın, kolondan çıkma anını belirler. Bu belirleme, değişik prensiplere dayanılarak yapılır ve her prensip için bir dedektör cinsi vardır.

- 1) Termal iletkenlik dedektörleri,
- 2) Alev iyonlaşma dedektörleri

Bu çalışmada termal iletkenlik dedektörleri olan ve alev iyonlaşma esaslı bir GC kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan GC'nin çalışma şartları aşağıda verilmiştir.

- 1) Kolon: PoraPlot Q ve HP Innovax kolon kullanılmıştır.  
Kolon uzunluğu 30m, çapı 0.32 mm'dir.
  - 2) Kolon sıcaklığı 50°C'dir.
  - 3) Termal iletkenlik dedektörünün sıcaklığı 220°C
  - 4) Kolondan gaz [N<sub>2</sub>] geçiş hızı : 1.3 ml/dak ve ortalama gaz geçiş hızı 25 cm/sn 'dir ve sabit basınç programlama yöntemi kullanılmıştır.
  - 5) Fırın sıcaklığı ve enjeksiyon bloğu sıcaklığı 30°C'dir.
  - 6) Enjekte edilen örnek miktarı 5 ml'dir.
- Kromatografi cihazının çıktıları, HP Chemstation Programı ile entegre edilmiş ve bir P II bilgisayardan okunmuştur.



### III.BULGULAR

#### III.1 X-Işını Kırınımı Yapı Analizi Sonuçları

**TABLO-7 Hazırlanan Katalizörlerin Difraktogramlarından BRAGG YASASI kullanılarak Hesaplanan  $d$  ( $Å$ ) Değerleri**

##### I.Difraktogram

$2\theta$	$n$	$\theta$	$\sin [\theta]$	$d=n*\lambda / 2 \sin[\theta]$
11,9	1	5,95	0,103	7,43
14,5	1	7,25	0,126	6,1
17,4	1	8,7	0,151	5,09
23,5	1	11,75	0,203	3,78
24	1	12	0,207	3,7
26,5	1	13,25	0,229	3,36
29,5	1	14,75	0,254	3,03
32,2	1	16,1	0,277	2,78
33	1	16,5	0,284	2,71
34,6	1	17,3	0,297	2,59
35,62	1	17,81	0,305	2,52
39	1	19,5	0,333	2,31
41,6	1	20,8	0,355	2,17
44	1	22	0,374	2,061
46,82	1	23,41	0,397	1,94
51	1	25,5	0,43	1,79
53	1	26,5	0,446	1,73

##### II.Difraktogram

$2\theta$	$n$	$\theta$	$\sin [\theta]$	$d=n*\lambda / 2 \sin[\theta]$
11,50	1	5,75	0,1	7,69
23,22	1	11,61	0,201	3,83
34,4	1	17,2	0,295	2,6
35,2	1	17,6	0,302	2,55
38,62	1	19,31	0,33	2,33
46,6	1	23,3	0,3955	1,95
51,16	1	25,58	0,431	1,78
52,72	1	26,36	0,444	1,73
60	1	30	0,5	1,54
61,4	1	30,7	0,51	1,51

### III. Difraktogram

$2\theta$	$n$	$\theta$	$\text{Sin} [\theta]$	$d=n*\lambda/2 \text{ Sin}[\theta]$
11,72	1	5,86	0,102	7,54
17,6	1	8,8	0,152	5,03
23,6	1	11,8	0,204	3,77
32,7	1	16,35	0,281	2,74
34,5	1	17,25	0,296	2,6
35,8	1	17,9	0,307	2,51
36,5	1	18,25	0,313	2,46
39	1	19,5	0,333	2,31
41,5	1	20,75	0,354	2,17
46,78	1	23,39	0,396	1,94

### IV. Difraktogram

$2\theta$	$n$	$\theta$	$\text{Sin} [\theta]$	$d=n*\lambda/2 \text{ Sin}[\theta]$
11,80	1	5,9	0,102	7,49
17,2	1	8,6	0,149	5,15
23,4	1	11,7	0,202	3,79
32,5	1	16,25	0,279	2,75
34,5	1	17,25	0,296	2,6
35,5	1	17,75	0,304	2,53
38,72	1	19,36	0,331	2,32

### V. Difraktogram

$2\theta$	$n$	$\theta$	$\text{Sin} [\theta]$	$d=n*\lambda/2 \text{ Sin}[\theta]$
32,90	1	16,45	0,283	2,72
29,82	1	14,91	0,257	2,99
28,4	1	14,2	0,245	3,14
26,6	1	13,3	0,23	3,35
17,1	1	8,55	0,148	5,18
13,27	1	6,635	0,115	6,66

## VI.Difraktogram

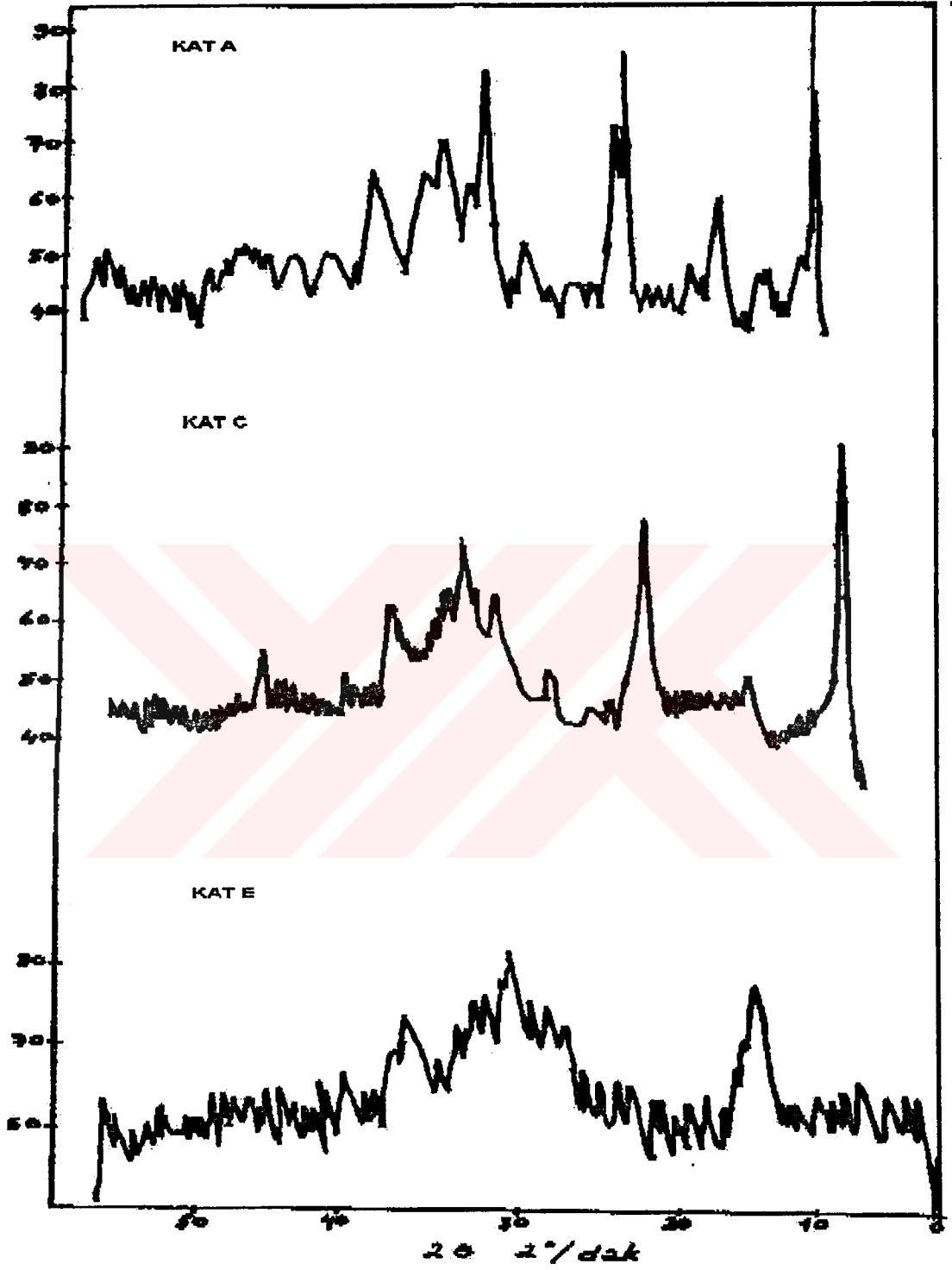
$2\theta$	$n$	$\theta$	$\sin[\theta]$	$d=n*\lambda/2 \sin[\theta]$
12,34	1	6,17	0,107	7,17
23,82	1	11,91	0,206	3,73
34,3	1	17,15	0,294	2,61
35,5	1	17,75	0,304	2,53
38,7	1	19,35	0,625	2,32

## VIII.Difraktogram

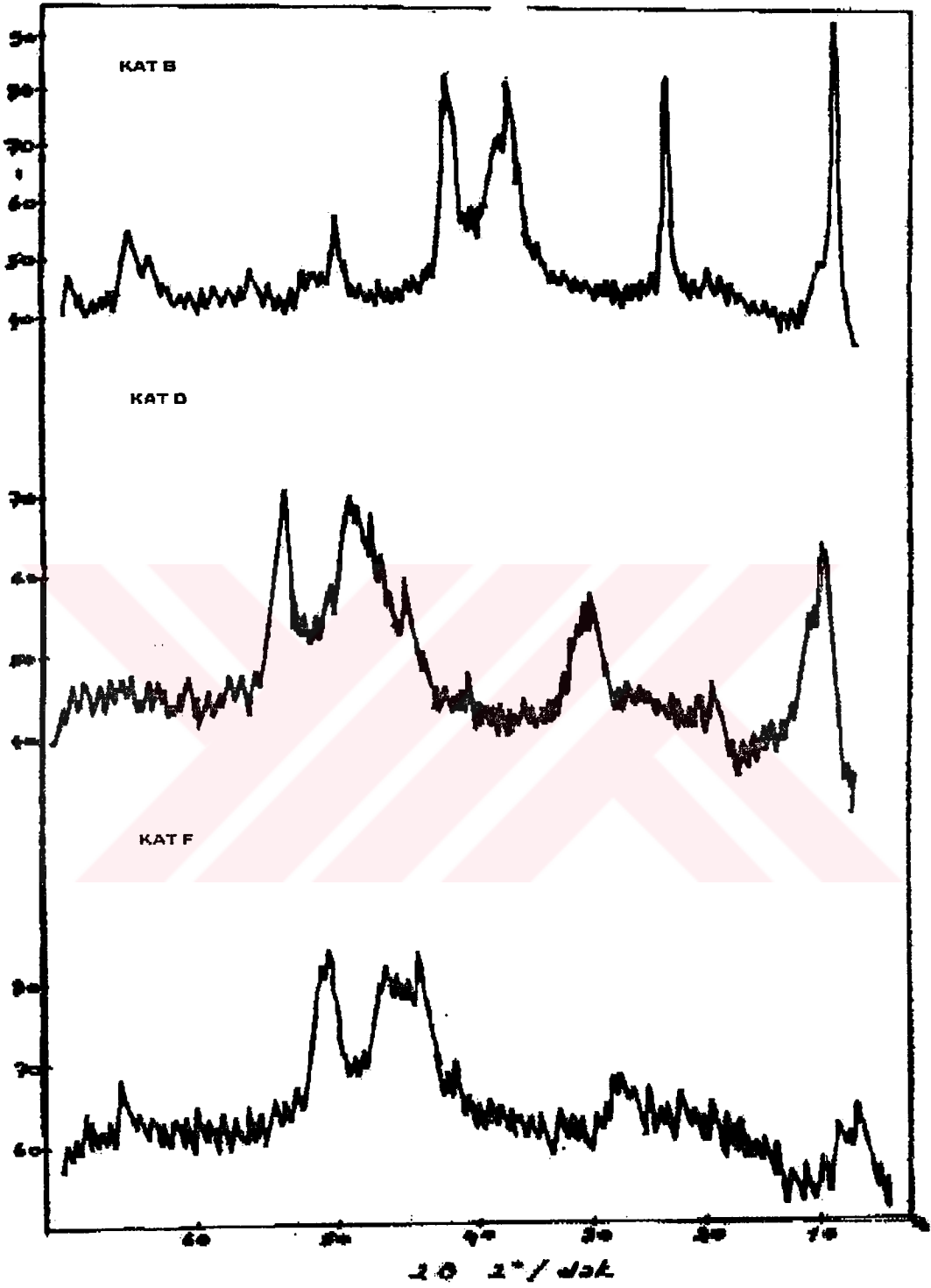
$2\theta$	$n$	$\theta$	$\sin[\theta]$	$d=n*\lambda/2 \sin[\theta]$
23,92	1	11,96	0,207	3,72
34,2	1	17,1	0,294	2,62
35,6	1	17,8	0,305	2,52
38,7	1	19,35	0,304	2,32
48,2	1	24,1	0,745	1,89

TABLO-8  $hkl$  yüzeyindeki birim hücre kristal boyutu

Katalizörler	B [Radyan]	$2\theta$ [derece]	T [A°]
KATA	0.00698	34	154,02
KATB	0.00105	34.4	231,15
KATC	0.00139	34.5	115,50
KATD	0.00348	34.5	468,19



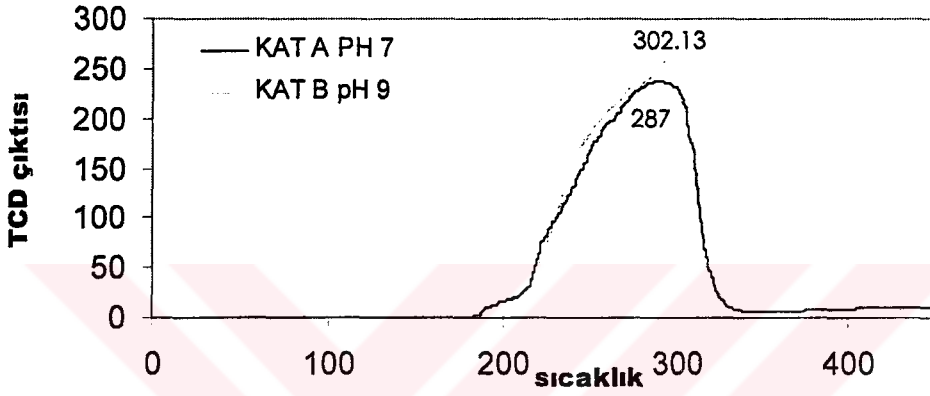
ŞEKİL-III-4 KAT A-KAT C-KAT E Katalizörüne ait Difraktogramlar



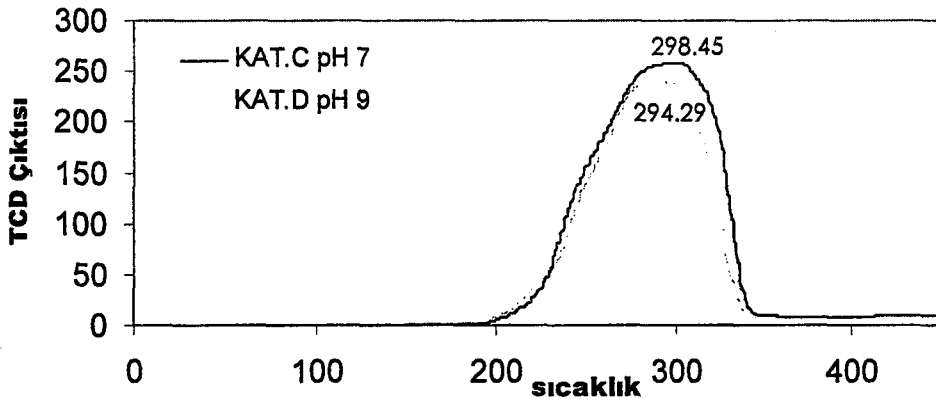
ŞEKİL-III-5 KAT B-KAT D- KAT F Katalizörlerine Ait Difraktogramları

### III.2 TPR-Temperatür Programlı İndirgeme Analiz Sonuçları

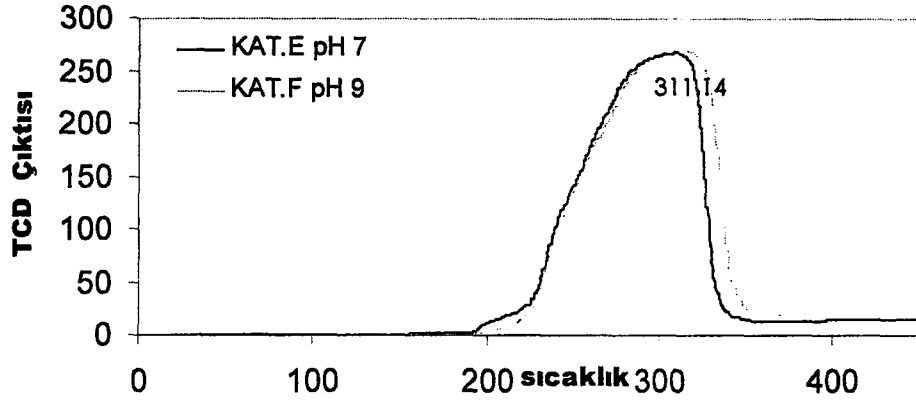
Bu çalışmada hazırlanan katalizörlerin indirgenabilirliği %10 H<sub>2</sub> %90 N<sub>2</sub> gaz karışımı kullanılarak 700°C'a kadar test edilmiştir. Farklı pH'larda aynı oksit bileşimleri içeren katalizörler gruplandırılmıştır. Elde edilen grafikler Şekil 6, 7, 8, 9 ve 10'da gösterilmiştir.



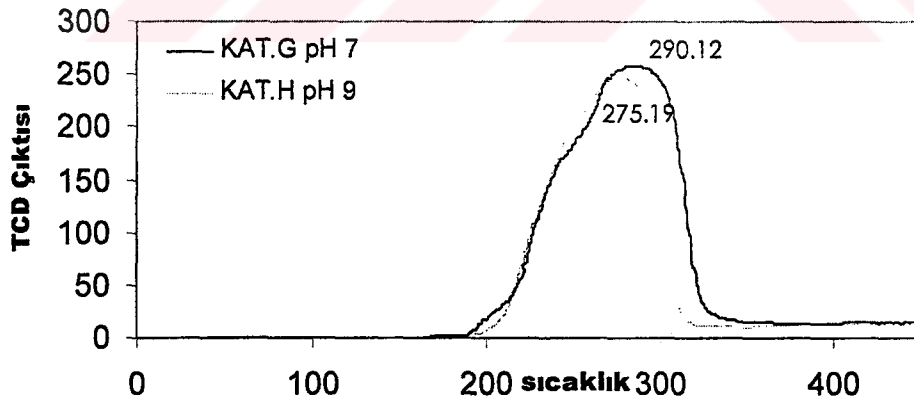
ŞEKİL-III-6 KAT A %2 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %2 MgO pH 7, KAT B %2 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %2 MgO pH 9



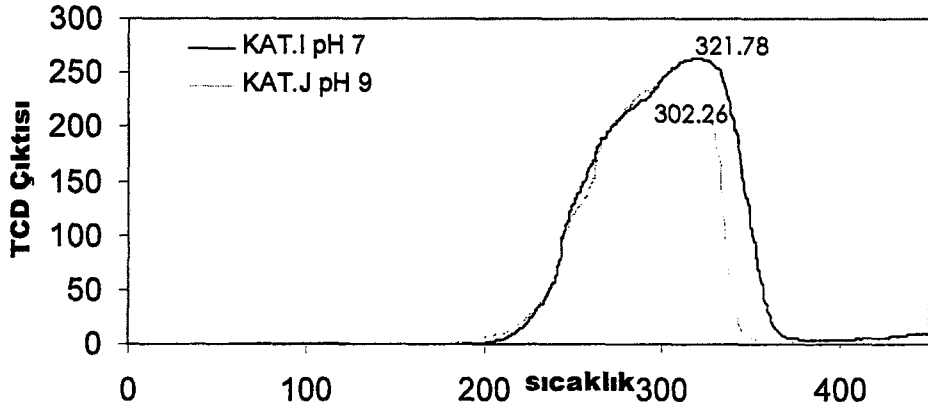
ŞEKİL-III-7 KAT C %2 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %8 MgO pH 7, KAT D %2 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %8 MgO pH 9



ŞEKİL-III-8 KAT E %8  $\text{Co}_2\text{O}_3$  %2 MgO pH 7, KAT F %8  $\text{Co}_2\text{O}_3$  %2 MgO pH 9



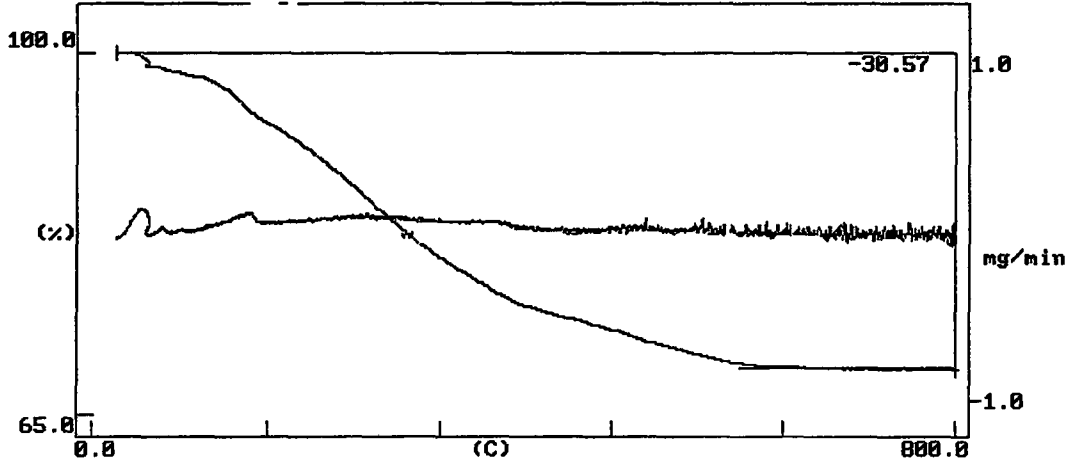
ŞEKİL-III-9 KAT G %8  $\text{Co}_2\text{O}_3$  %8 MgO pH 7, KAT H %8  $\text{Co}_2\text{O}_3$  %8 MgO pH 9



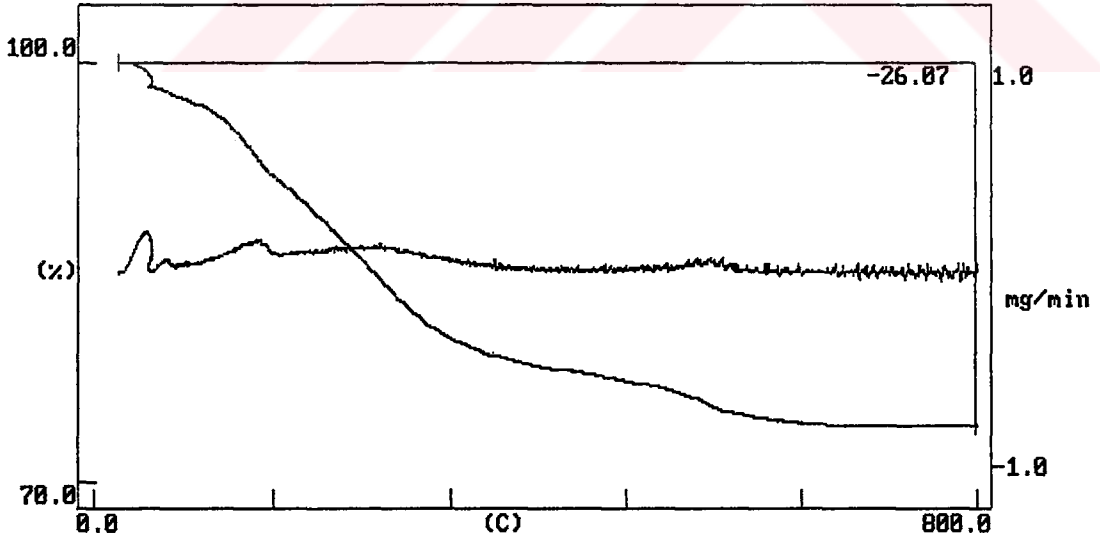
ŞEKİL-III-10KAT I %0  $\text{Co}_2\text{O}_3$  %0 MgO pH 7, KAT J %0  $\text{Co}_2\text{O}_3$  %0 MgO pH 9



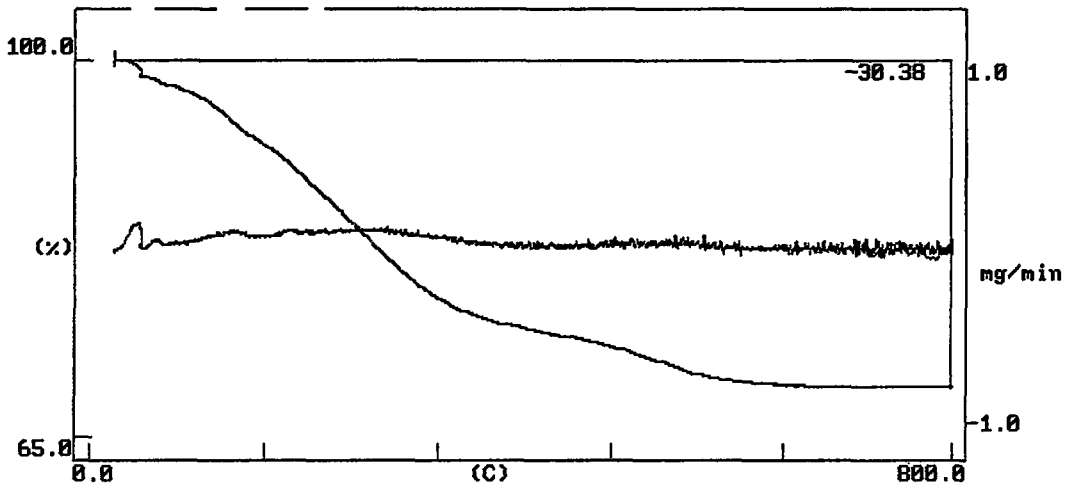
### III.3 TGA-Termo Gravmetrik Analiz Sonuçları



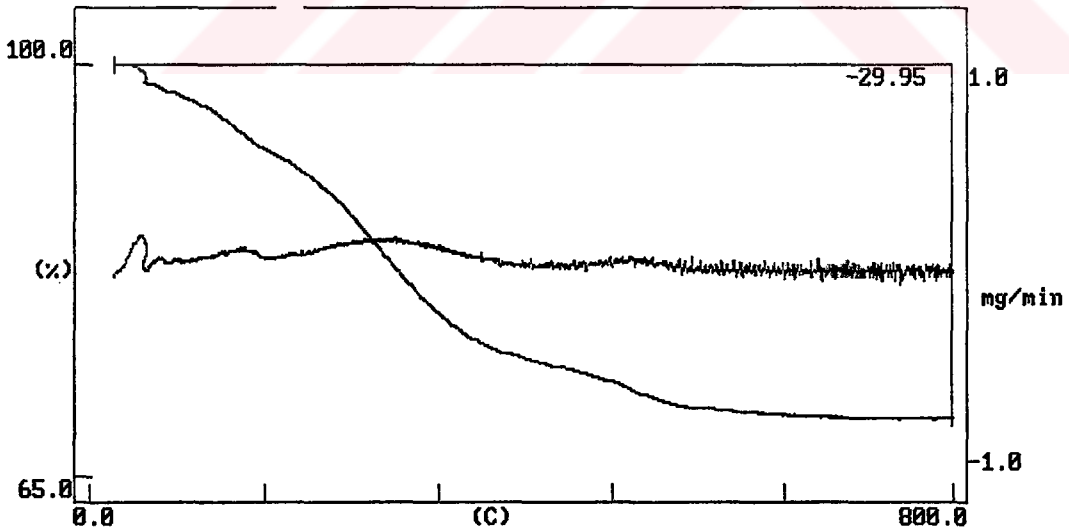
Şekil-III-11 KAT A %2  $\text{Co}_2\text{O}_3$  %2 MgO pH 7



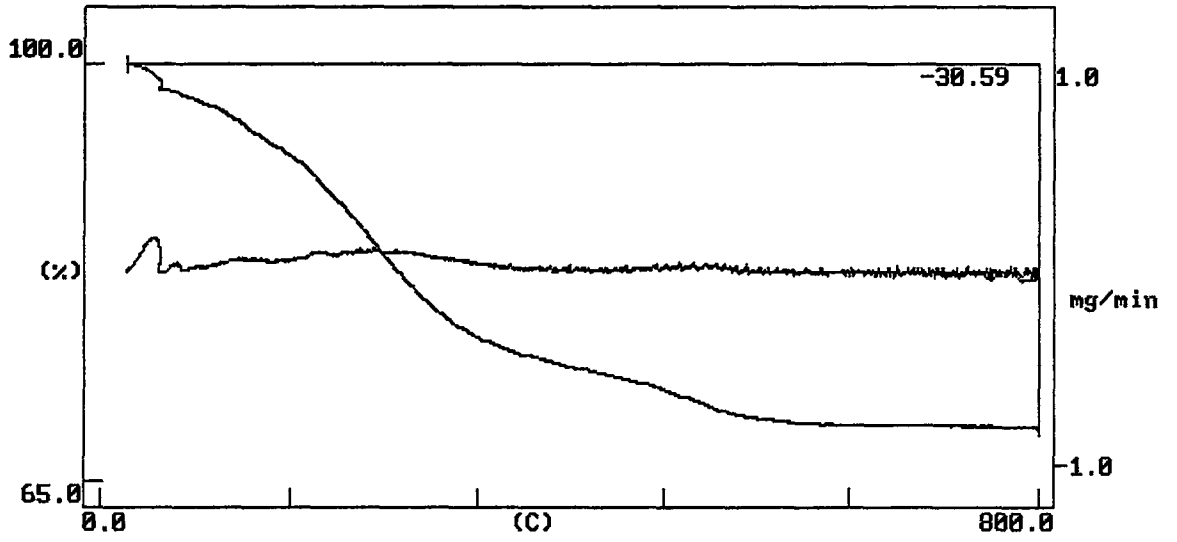
Şekil-III-12 KAT B %2  $\text{Co}_2\text{O}_3$  %2 MgO pH 9



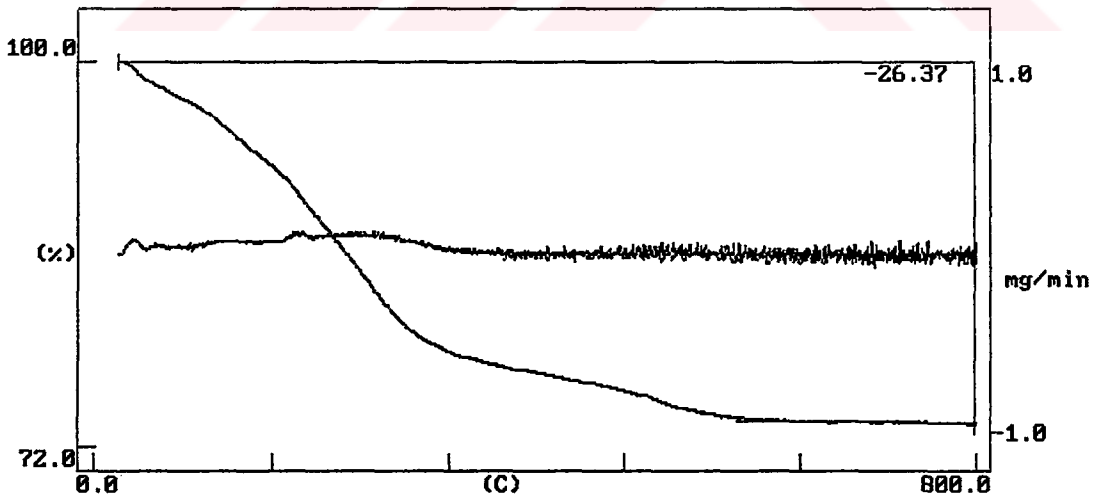
Şekil-III-13 KAT C %2 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %8 MgO pH 7



Şekil-III-14 KAT D %2 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %8 MgO pH 9

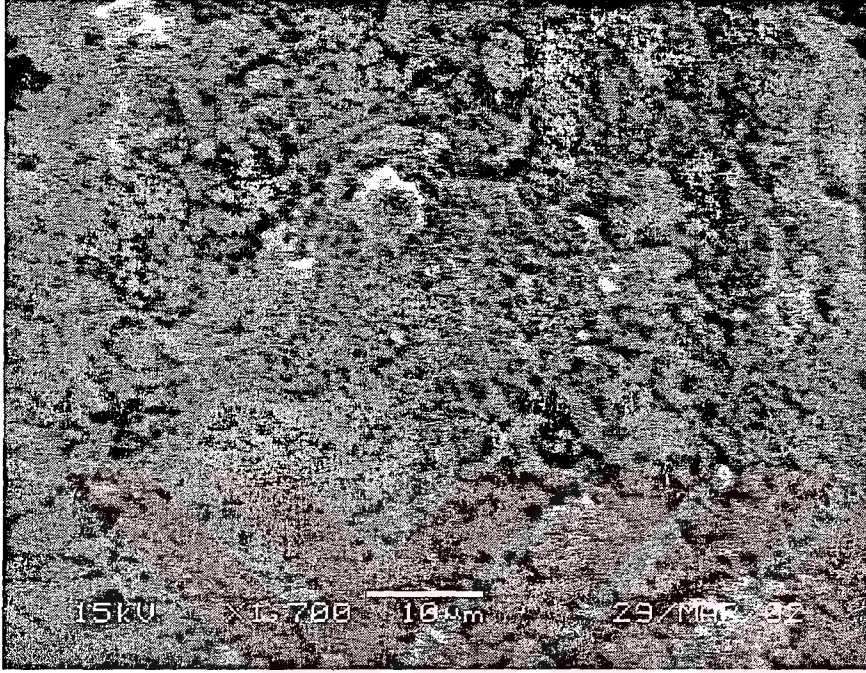


Şekil-III-15 KAT E %8  $\text{CO}_2\text{O}_3$  %2  $\text{MgO}$  pH 7

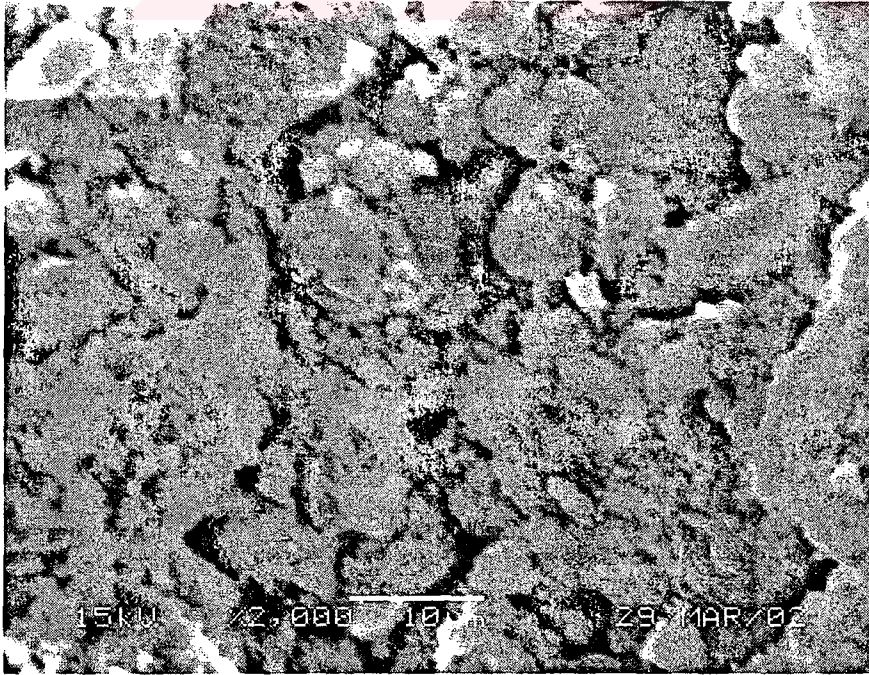


Şekil-III-16 KAT F %8  $\text{CO}_2\text{O}_3$  %2  $\text{MgO}$  pH 9

### III.4 SEM-Taramalı Elektron Mikroskopu Analiz Sonuçları

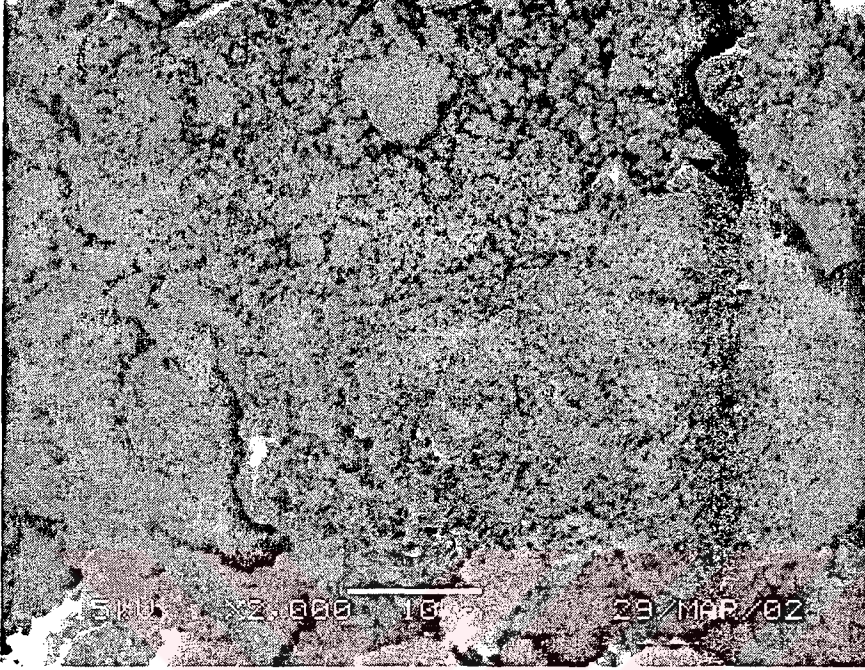


Şekil-III-17 KAT C %2  $\text{CO}_2\text{O}_3$  %8 MgO pH 7

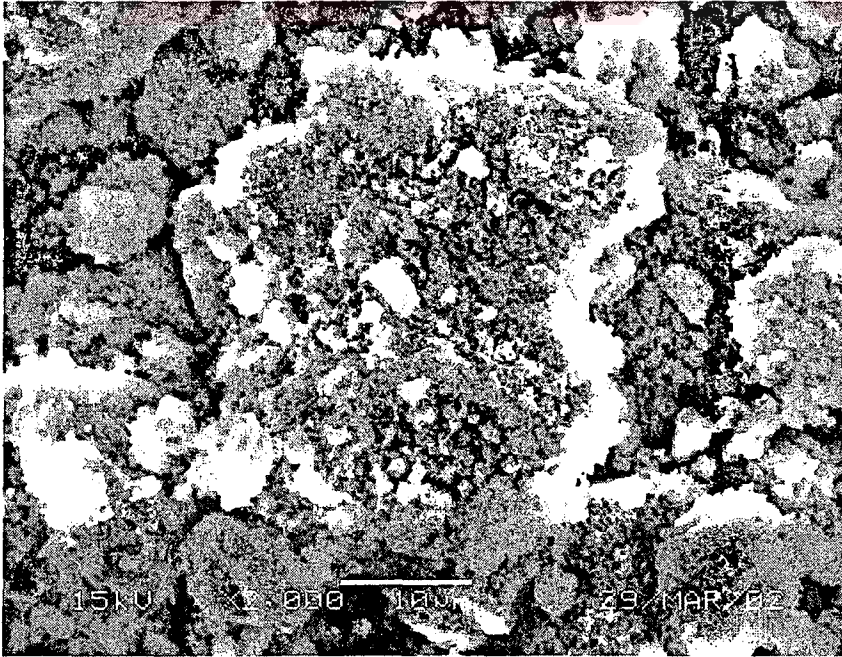


Şekil-III-18 KAT D %2  $\text{CO}_2\text{O}_3$  %8 MgO pH 9





Şekil-III-19 KAT E %8  $\text{Co}_2\text{O}_3$  %2 MgO pH 7



Şekil-III-20 KAT F %8  $\text{Co}_2\text{O}_3$  %2 MgO pH 9

### III.5 Atomik Absorbsiyon Analiz Sonuçları

**Tablo-9 Hazırlanan Katalizör Numunelerinde Cu<sup>+2</sup>-Co<sup>+2</sup> Analiz Sonuçları**

	Cu <sup>+2</sup> Analizi [mg/L]	Co <sup>+2</sup> Analizi [mg/L]
KAT A	3,599	-
KAT B	3,604	-
KAT C	3,745	-
KAT D	3,612	-
KAT E	3,665	0,083
KAT F	3,570	0,234
KAT G	3,405	0,190
KAT H	3,259	0,195
KAT I	4,048	-
KAT J	4,343	-

### III.6 Etkinlik Testleri Sonuçları

**Tablo-10 1 atm 280°C 6000 GHSV h<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>/CO=1 (%60 H<sub>2</sub> % 30 CO %10 N<sub>2</sub>)  
Değerlerinde 4 saat sonundaki Etkinlikler (µmol/ g kat dakika )**

	CH <sub>4</sub>	Metanol	Etanol	Propanol	İsobütanol
KAT A	293.72*10 <sup>-4</sup>	4.89*10 <sup>-4</sup>	0.31*10 <sup>-4</sup>	0.28*10 <sup>-4</sup>	0.22*10 <sup>-4</sup>
KAT E	542.17*10 <sup>-4</sup>	26.24*10 <sup>-4</sup>	-	0.75*10 <sup>-4</sup>	34.5*10 <sup>-4</sup>
KAT B	294.18*10 <sup>-4</sup>	2.94*10 <sup>-4</sup>	0.24*10 <sup>-4</sup>	0.44*10 <sup>-4</sup>	0.22*10 <sup>-4</sup>
KAT F	538.93*10 <sup>-4</sup>	3.06*10 <sup>-4</sup>	-	0.59*10 <sup>-4</sup>	0.40*10 <sup>-4</sup>

#### IV.TARTIŞMA VE SONUÇ

$\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  esaslı katalizörler kullanılarak yapılan çalışmalarda elde edilen ürünlerin düz zincirli alkoller ve hidrokarbonlar olduğu bildirilmiş ve bunun kobalta ait bir özellik olduğu belirtilmiştir [13].

Potasyum katkılı ve katkısız  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörlerinde genellikle ürünler dallanmış alkollerdir ve kobalt içeren katalizörlerle karşılaştırıldığında bu ürün dağılımındaki değişikliğin bakırdan ileri geldiği düşünülmektedir. Tipik çalışma koşullarında yüksek alkol sentezinin meydana geldiği aktif merkezlerin bakırdan oluştuğu, yapılan XPS çalışmaları sonucunda da  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörlerinde tipik çalışma koşullarında yüksek alkol sentezinin meydana geldiği aktif sitelerde bakırın  $\text{Cu}^{+1}$  ve  $\text{Cu}^0$  oksidasyon basamaklarında olduğu bildirilmiştir.

Chinchen ve Wong tarafından yapılan çalışmalar sonucunda metalik bakır ile destek arasında kuvvetli bir etkileşim olduğu bildirilmiştir. Metalik bakır yüzeyinin metanol aktivitesinden sorunlu olduğu belirtilmiştir [24]. Nuan ve Smith tarafından yapılan çalışmalarda ise alkali oksitler ile katkılı metanol sentez katalizörlerinin ( $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ürünleri metanol ve genellikle dallanmış yüksek alkoller olduğu bildirilmiştir [25].

Toplam CO dönüşümü açısından bakıldığında ise  $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörüne ait % CO dönüşümü  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörlerine oranla daha düşüktür.  $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörlerinde yüzeyde bulunan kobalt/bakır spinel yapısının bakır yüzey alanını kapattığı ve bunun da aktivite düşmesine sebep olduğu bildirilmiştir [26].

Bakırın kobalt ile ilişkili olarak yüksek alkol sentezindeki rolü henüz tam olarak belirlenememiştir.  $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörlerinde bakırın yüksek alkol sentezinden sorumlu olduğu veya sadece kobaltı gerekli oksidasyon basamağında tuttuğu düşünülmektedir [26].

Uygun şartlar altında bakır ve kobalt tek başlarına metanol ve yüksek alkol üretebilirler. Kobalt bileşiğinin  $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizöründeki aktivitesi ve seçimliliği hem bakırın hem de kobaltın bulunduğu oksidasyon basamağına bağlıdır. Metalik ( $\text{Co}^0$ ) kobalt CO 'in parçalı olarak adsorbe olduğu  $\text{Co}^{+2}$  ise CO'in parçalanmadan adsorbe olduğu aktif merkezler olarak bildirilmiştir. 563 K'de 0,16 Mpa basınçta  $\text{H}_2/\text{CO}=2$  sentez gazı oranında yapılan çalışmada bakır ve kobaltın

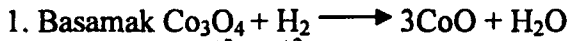
$\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizöründe  $\text{Co}^{+2}$  ve  $\text{Cu}^{+1}$  oksidasyon basamaklarında olduğu belirtilmiştir [27].

Bu çalışmamızda birlikte çöktürme metoduyla hazırlanan  $(\text{Co}_2\text{O}_3/\text{MgO})-\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörlerine yapmış olduğumuz Sıcaklık Programlı İndirgeme ve X-ışını kırınımı testleri ile tanımlaması gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklık Programlı İndirgeme testleri %10  $\text{H}_2$  ve % 90  $\text{N}_2$  gaz karışımı kullanılarak yapılmıştır. Gaz akış hızı 70 ml/dak olarak ayarlanmış ve  $10^\circ\text{C}/\text{dak}$  ile  $700^\circ\text{C}$ 'ye kadar çıkılmıştır. Örnekler daha önceden hava altında  $450^\circ\text{C}$ 'de 4 saat kalsine edilmiştir. Her bir deneme için yaklaşık 0.06 g numune tartılmış ve  $40^\circ\text{C}$ 'de 2 saat 1000 mBar vakum altında kurutulmuştur.

Hava altında kalsine edilen örneklerde başlıca üç ana faz olduğu (i)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel  $\text{Co}^{+2}[\text{Co}^{+3}]_2\text{O}_4$  veya  $\text{Co}^{+2}_{1-x}\text{Cu}_x^{+2}[\text{Co}^{+3}]_2\text{O}_4$  şeklinde; (ii)  $\text{CuO}$  ve (iii)  $\text{CuAlO}_4$  düşünülmektedir.

$\text{Co}_3\text{O}_4$ 'in iki basamaktan oluşan bir mekanizma ile indirgendiği daha önceden bildirilmiştir [29].



Düşük sıcaklıklarda  $\text{Co}^{+3}$   $\text{Co}^{+2}$ 'ye indirgenir daha sonra oluşan  $\text{CoO}$ ;

2. Basamak  $3\text{CoO} + 3\text{H}_2 \longrightarrow 3\text{Co} + 3 \text{H}_2\text{O}$  şeklinde  $\text{Co}$  metali oluşturmak üzere daha yüksek sıcaklıklarda yaklaşık 643 K 'de indirgenir.

$\text{CoO}$  ve  $\text{CuO}$  saf oksitlerine ait indirgeme pikleri  $T_{\text{CoO}} = 623 \text{ K}$  ve  $T_{\text{CuO}} = 504 \text{ K}$  olarak belirtilmiştir. Daha önceden yapılan çalışmalarda  $\text{Co}/\text{Cu}$  içeriği 50/50 ve 33/67 olan katalizörlerde  $\text{CuCoO}_2$  yapısına ait indirgeme piki  $433 \text{ K}$  'de tespit edilmiş ve  $\text{Cu}$  içeriğinin artmasıyla  $\text{CuCoO}_2$  yapısının kaybolduğu görülmüştür.

Bu çalışmamızda  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (w/w) oranımız alt sınır % 2, üst sınır % 8 olarak alınmıştır. Katalizör içindeki  $\text{Co}/\text{Cu}$  oranına bağlı olarak TPR profillerindeki indirgenebilirlik değişmektedir. Yüksek sıcaklıklardaki indirgeme piki  $\text{Co}$  içeriğinin azalmasıyla azalmış, tam tersi olarak da düşük sıcaklıklardaki indirgeme piki bakır



içeriğinin artmasıyla artmıştır. CuO-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksit katalizörleri karışımında birbirlerinin indirgenliğini etkilediği görülmüştür. CuO 'in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'in indirgenebilirliğini artırdığı ve KAT C, KAT D, KAT G ve KAT H katalizörlerinde indirgeme pikini yaklaşık 50 °C aşağı çektiği görülmüştür. Bu etkinin hazırlanan oksit karışımlarının birbiri ile temas halinde olduğu ve birbiri içinde iyi dağılması sonucu oluştuğu düşünülmüştür.

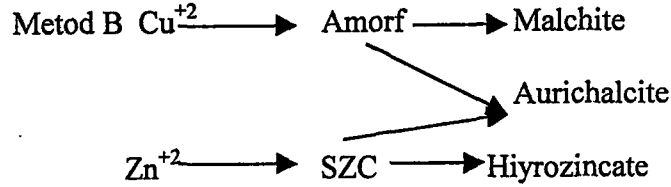
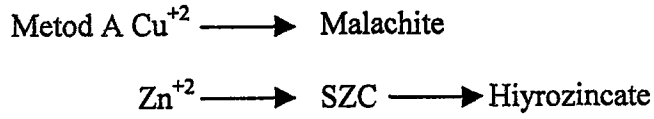
TPR profillerinde CuO ve/veya CuAlO<sub>4</sub> baskın faz olarak tespit edilmiştir. TPR profillerinde farklı pH 'larda aynı oranda oksit karışımı içeren numuneler gruplandırılmıştır. pH 9'da hazırlanan katalizörlerin pH 7'de hazırlanan katalizörlere oranla daha kolay indirgenebildiği görülmüştür. Numunelerdeki Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üst sınırdaki alınığında (%8) indirgenme sıcaklığı arttığı görülmüştür.

CuO-CuAlO<sub>4</sub> oksitlerinin sıkı bir etkileşimde olduğu için bütün TPR profillerinde 275 °C-320 °C arasında tek bir indirgenme piki ortaya çıkmaktadır. Daha önceden farklı Cu-Al oranları için hazırlanmış katalizörlerde CuO-CuAlO<sub>4</sub>'e ait indirgenme pikleri aynı sıcaklıklar için tespit edilmiştir [29].

Yapı analizi için kullanılan X-ışını kırınımı analizleri sonucunda katalizörlerde olası hidroksikarbonat yapıları Tablo-10'da gösterilmiştir.

Literatürde hazırlanan örneklerdeki kristal oluşumunun metal nitratları karışımına NaOH+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> karışımının ilave edilme hızına bağlı olduğu daha önceden metanol buhar reforming için yapılan çalışmada belirtilmiştir. Hazırlanan Cu/ZnO oksit katalizörlerinde NaHCO<sub>3</sub> çözeltisine Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltilerinin ilave edilme hızının kristal oluşumuna etkisi incelenmiştir.

Metal nitratları karışımının yavaş ilave edildiği örnekler (90 dakikada damlatarak-Metot A) Malachite ve sodyum çinko hidroksikarbonat oluşumu ile sonuçlanmıştır. Metal nitratları karışımının hızlı ilave edildiği (20 dakikada damlatarak-Metot B) örnekler ise Cu içeren amorf yapıda hidroksikarbonatlar ve sodyum çinko hidroksikarbonat oluşumu ile sonuçlanmıştır. Metot A yöntemine göre hazırlanan örneklerdeki sodyum çinko hidroksikarbonat, malachite ve hydrozincite dönüşüp değişmeden kalırken, Metot B 'ye göre hazırlanan örneklerde amorf yapıdaki Cu içerikli hidroksikarbonatlar hem ortamdaki CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> iyonlar ile hem de sodyum çinko hidroksikarbonat ile reaksiyona girerek malachite ve aurichalcite yapısına dönüşmüştür [28].



Yaptığımız çalışmada ise; hazırlanan katalizörlerde de hızlı damlatma metodu~~na~~ göre elde etmek istediğimiz beşli oksit karışımları ( $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ ) doğrultusunda dört farklı tipte hidroksikarbonat yapısı tespit edilmiştir.

KAT A için elde edilen difraktogram değerlendirildiğinde yapıda *Pokrovskite*  $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , *Rosasite*  $(\text{Cu,Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ , *Kolwezite*  $(\text{Cu,Co})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  yapısındaki hidroksikarbonatların bulunduğu, aynı oksit yüzdeleriyle hazırlanmış sadece çöktürme pH 'sı 9 olan KAT B katalizöründe ise sadece Rosasite minerali bulunduğu görülmüştür.

% 8 MgO oranı ile hazırlanmış KAT C katalizöründe de KAT A katalizörü ile benzer olarak pH 7 için, yapısında aynı hidroksikarbonatlar tespit edilmiştir. Aynı oksit oranlarında farklı çöktürme pH 'sı için (pH 9) diğer KAT B katalizöründe olduğu gibi KAT D katalizöründe de sadece Rosasite yapısına rastlanmıştır.

% 8  $\text{Co}_2\text{O}_3$  oranı ile pH 7 'de hazırlanmış KAT E katalizöründe yapının tamamen *Hydrozincite*- $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  hidroksikarbonat'ına dönüştüğü görülmüştür. Aynı oksit oranında pH 9'da hazırlanan KAT F katalizöründe ise sadece Rosasite yapısına rastlanmıştır.

% 8  $\text{Co}_2\text{O}_3$  % 8 MgO oranlarıyla pH 7'de hazırlanan KAT G katalizörüne ait difraktogramda kristal yapı tayini yapılamadığı için değerlendirilememiştir. Aynı oksit oranlarında pH 9'daki KAT H katalizöründe ise yapıda sadece Rosasite mineraline rastlanmıştır.

pH 7'de hazırlanan örneklerde üç kristal fazı tespit edilirken pH 9'da hazırlananlar da sadece bir kristal fazı tespit edilmiştir. Tablo-9'da bu katalizörlere ait fazlar gösterilmiştir. pH 7'de hazırlanan örneklerin daha iyi kristallendiği düşünülmektedir. Ancak pH 9'da hazırlanan örnekler ise son derece homojen yapı (tek yapı) göstermektedir.

**Tablo-11 Katalizör Numunelerinde Bulunan Fazlar**

pH 7'de Hazırlanan Katalizörlerde Baskın Olan Fazlar	<i>Pokrovskite</i> $Mg_2(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 0.5H_2O$ <i>Kolwezite</i> $(Cu,Co)_2(CO_3)(OH)_2$ <i>Rosasite</i> $(Cu,Zn)_2(CO_3)(OH)_2$
pH 9'da Hazırlanan Katalizörlerde Baskın Olan Fazlar	<i>Rosasite</i> $(Cu,Zn)_2(CO_3)(OH)_2$

İlk dört numune için yapılan hesaplamalarda pH'9 hazırlanan katalizörlerin birim hücrelerindeki kristal boyutlarının pH 7'de hazırlananlara göre daha büyük olduğu görülmüştür. ( Tablo-8)

**Tablo-12 Hazırlanan Katalizörlerde Olması Muhtemel Hidroksikarbonatlar**

<i>Adı</i>	<i>Malachite</i>	<i>Rosasite</i>	<i>Azurite</i>
Formülü	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$	$(Cu,Zn)_2(CO_3)(OH)_2$	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$
Kristal Sistemi	Monoklinik-prismatik	Monoklinik-prismatik	Monoklinik-prismatik
En belirleyici XRD pikleri	2,857 (1) 3,693 (0,85) 5,055 (0,75)	3,708 (1) 5,094 (0,8) 2,601 (0,7)	3,516 (1) 2,224 (0,7) 5,15 (0,55)

<i>Adı</i>	<i>Aurichalcite</i>	<i>Mcguinnessite</i>	<i>Kolwezite</i>
Formülü	$(Cu,Zn)_5(CO_3)_2(OH)_6$	$(Cu,Mg)_2(CO_3)(OH)_2$	$(Cu,Co)_2(CO_3)(OH)_2$
Kristal Sistemi	Monoklinik-prismatik	Monoklinik-prismatik	Monoklinik-prismatik
En belirleyici XRD pikleri	6,78 (1) 2,61 (0,8) 3,68 (0,7)	6,015 (1) 3,694 (0,67) 2,53 (0,25)	3,7 (1) 5,08 (0,8) 6,04 (0,8)

<i>Adı</i>	<i>Georgeite</i>	<i>Pokrovskite</i>	<i>Hydrozincite</i>
Formülü	$Cu_5(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 6(H_2O)$	$Mg_2(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 0.5H_2O$	$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$
Kristal Sistemi	Amorf	Monoklinik-prismatik	Monoklinik-prismatik
En belirleyici XRD pikleri	-	2,6 (1) 2,17 (0,9) 6,1 (0,7)	6,66 (1) 2,72 (0,7) 3,14 (0,5)

Termogravimetrik analiz sonucunda elde edilen ağırlık kaybı eğrilerinde oda sıcaklığından 305 °C 'a kadar CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> yapılarının bozunup CO<sub>2</sub> çıkışı olduğu görülmüş ve bu sıcaklıktan 600°C'a kadar OH<sup>-</sup> hidroksil durumundaki suyun uzaklaştığı anlaşılmıştır. Bu eğrilerde 600 °C 'dan 850 °C 'ye kadar hiçbir değişimin olmadığı ancak 800°C'dan sonra yüksek sıcaklıklarda ise oksit yapılarına dönüşümün tamamlandığı düşünülmektedir. TG analizi sonucunda; pH 7'de hazırlanan katalizörlerin pH 9'da hazırlanan katalizörler ile ağırlık kayıpları karşılaştırıldığında pH 7'de hazırlanmış ve yapısında üç farklı tipte hidroksikarbonat fazı bulunan KAT A, KAT C, KAT E ve KAT G katalizörlerinde, pH 9'da hazırlanmış ve yapısında tek bir hidroksikarbonat fazı bulunan KAT B, KAT D, KAT F ve KAT H katalizörlerine oranla % 10'luk daha fazla bir ağırlık kaybı gösterdiği tespit edilmiştir.

Yapılan denemelerde 4 saat sonucunda  $\mu\text{mol/g}_{\text{kat}}$  dakika cinsinden elde edilen etkinlikler karşılaştırıldığında aynı pH 'larda; pH 7'de hazırlanmış farklı kobalt oranlarındaki katalizörlerde Co oranı %2'den %8'e çıktığında KAT A ve KAT E katalizörleri için metan oluşumunun artmasının yanında metanol üretim hızı 6 kat artarken propanol üretim hızı 2,5 kat artmıştır. pH 9'da hazırlanmış katalizörlerde ise kobalt oranının artmasıyla metanol üretim hızı hemen hemen değişmeden kalırken propanol üretim hızı 2 kat artmıştır. Etkinlik testlerinde magnezyum içeriği yüksek olan katalizörler yüksek sıcaklıklarda ki alev alma özelliklerinden dolayı test edilememiştir. Tüm etkinlik test sonuçları Tablo 10 da gösterilmiştir.

## KAYNAKLAR

- 1) KAI A.N VERKERK<sup>1</sup> , BERND JAEGER<sup>2</sup> ,[1999] , “Recent Developments in isobutanol Synthesis from synthesis gas”, Applied Catalysis A: General [186], pp 407-431
- 2) ANNE METTE HILMEN , MINGTING XU , MARCELO J.L ,ENRIQUE IGLESIA , [1998] , “Synthesis of Higher Alcohols on Copper catalysts Supported on alkali-promoted basic oxides”, Applied Catalysis A: General [169], pp 355-372
- 3) XU XIAODING<sup>1</sup> ,DOESBURG E.B.M ,SCHOLTEN J.F , [1987] , “Synthesis of Higher Alcohols from Synthesis Gas- Recently Patented Catalysts and Tentative Ideas on The Mechanism”, Catalysis Today, 2, pp 125-170
- 4) R.G HERMAN , [2000], “Advances in Catalytic Synthesis and Utilization of Higher Alcohols”, Catalysis Today, pp 233-245
- 5) R.G HERMAN, L. LIETTI, [1994], Proc.11th Intern. Pittsburg Coal Conference
- 6) W.S EPLING, G.B. HOFLUND, D.M MINAHAN, [1997], “Reaction and surface characterization study of Higher Alcohols Synthesis Catalysts 2 Cs-promoted commercial Zn/Cr spinel”, Journal of Catalysis, pp 175
- 7) A.BERETTA,Q.SUN,R.G.HERMAN,K.KIELER,[1995], Higher Alcohol synthesis over Cs-doped Cu/Zn/Cr oxide Catalysts-Effect of Reaction Temperature on the product Distribution and Catalysts Stability”, J. Chem. Soc. Chem. Commun., pp2525
- 8) G.C.CHINCHEN, P.J. DENNY, D.G. PARKER, M.S. SPENCER, D.A.WHAN, [1987], “Mechanism of Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> mixtures over Copper/Zinc oxide/Alumina catalysts-use of C-14 -Labeled Reactants”, Applied Catalysis 30, pp 333
- 9) G.AVEDAGE, P.B.HIMELFARB, G.WSIMMONS, K.KIELER, [1985], ACS Symp. Ser.279, pp295

- 10) G.C.CHINCHEN, B.JAEGER, W.KEİM, K.A.N VERKER, [1996], Preprints Div. Fuel Chem. ACS 41[3], pp875
- 11) NATTA , G. P., COLOUMBO ,U., PASOUAN , I., [1955], "Direct Catalytic Synthesis of Higher Alcohols from Carbon Monoxide and Hydrogen", Catalysis ,[ P.H. Emmet Ed] , Vol 3
- 12) BIÖLEN , P. , SACHTLER W.M.H , [1981] , "Mechanism of Hydrocarbon Synthesis over Fisher-Tropsch Catalysts" , Advance in catalysis , Vol 30 , pp 165-216
- 13) ANDERSON , R. B , (1984) , " Fischer-Tropsch Synthesis" , Academic Press, New York
- 14) XU XIAODİNG<sup>1</sup> ,DOESBURG E.B.M ,SCHOLTEN J.F , (1987) , "Synthesis of Higher Alcohols from Syngas-Recently Patented Catalysts and Tentative Ideas on the Mechanism" , Catalysis Today 2 , pp 125-170
- 15) J.M CAMPOS MARTIN , A. GUERRED RUIZ , J. L. G FIERRO , [1995] , "Structural and surface Properties of CuO/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and Their Relationship with selectivity to Higher Alcohol Synthesis" , Journal of Catalysts , (156) , pp 208-218
- 16) WILLIAM S. EPLING , HOFLUND CAR B. , WALTER M. HART , MINAHAN M. DAVID, (1998) , "Reaction and surface Characterization study of Higher Alcohol Synthesis Catalysts", Journal of Catalysis, (175) , pp 175-184
- 17) J.C. SLAA , J.G VAN OMMEN , ROSS J.R.H , (1992), "The synthesis of Higher Alcohols Using Modified CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts", Catalysis Today , 15 , pp 129-149
- 18) SHEFFER G.R , KING T.S , (1989) , "Potassium's Promotional Effect of Unsupported Copper Catalysts for Methanol Synthesis" , Journal of Catalysts , 115
- 19) BAKER J.E , BURCH R. , GOLUNSKI S.E , (1989) , "Synthesis of Higher Alcohols over Copper/Cobalt catalysts" , Applied Catalysis , 53 , pp 279-297

- 20) ÖZKAR, Dr. Saim, 1985, Modern Aletli Analiz Yöntemleri, MTA Enstitüsü Laboratuvarı
- 21) PAUL A. WEBB, CLYDE O. 1990, Fine Particulate Technology, Micrometrics Instrument Corporation, Narcross G.A USA
- 22) PCHAUMETTE, P. COURTY, D.DURAND, P.GRANDVALLET, C.TRAVES, (1995), GB Patent 2158730
- 23) CHINCHEN, G.C., DENNY, P.J., JENNINGS, J.R., SPENCER, M.S., (1988) "Synthesis of Methanol: Part 1. Catalysts and Kinetics", Applied Catalysts, 36, pp 1-65
- 24) NUAN, J.G., BOGDAN, C.E., SMITH, K.J., (1989), "Higher Alcohols and Oxygenate Synthesis over Cesium-Doped Cu/ZnO Catalysts", Journal of catalysts, 116, pp. 195-221
- 25) SHEFFER, G.R., and KING, T.S., (1988), "Effect of Preparation Parameters on the Catalytic Nature of Potassium Promoted Cu-Cr-Co Higher Alcohol Catalysts", Applied Catalysts, 44, pp.153-164
- 26) SATO, K., YASUMORI, Y., (1986), "Infrared and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Carbon Monoxide Adsorbed on Silica Supported Cobalt Catalysts", Journal of Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 80, p.841
- 27) GUOCHENG, S., FUJITA, S., MATSUMOTO, S., (1997), "Steam Reforming of Methanol on Binary Cu/ZnO catalysts: Effect of Preparation condition upon Precursors, surface structure and Catalytic activity", Journal of Molecular Catalysts A: Chemical 124, pp. 123-136
- 28) FIERRO, G., JACONO, M., INVERSI, M., (2000), "TPR and XPS study of Cobalt-Copper mixed oxide catalysts: evidence of a strong Co-Cu interaction", Topics in Catalysis, 10, pp.39-48

## VI.ÖZGEÇMİŞ

1978 Yılında Ankara'da doğdum. 1995 yılında Denizli Anadolu Lisesi'den mezun oldum ve aynı yıl İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandım. 1999 yılı Temmuz ayında mezun oldum ve aynı senenin Eylül ayında Kimya Mühendisliği Bölümü Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim dalında Yüksek Lisansa başladım ve şuan aynı Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görevime devam etmekteyim

