

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR BAZLI FISCHER-TROPSCH KATALİZÖRÜNE
PROMOTÖRLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

OĞUZHAN KONUŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2015

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR BAZLI FISCHER-TROPSCH
KATALİZÖRÜNE PROMOTÖRLERİN
ETKİSİNİN İNCELENMESİ

OĞUZHAN KONUŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SERAP BEŞLİ

GEBZE

2015

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**EFFECT OF PROMOTERS ON IRON BASED
FISCHER-TROPSCH CATALYST**

OĞUZHAN KONUŞ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. SERAP BEŞLİ

GEBZE
2015

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/12/2014 tarih ve 2014/69 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/12/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Oğuzhan KONUŞ'un tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Serap BEŞLİ

E. Beşli

ÜYE

: Prof. Dr. Adem KILIÇ

ÜYE

: Doç. Dr. Hakan DAL

Adem Kiliç

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Fosil yakıt kaynağı olarak kullanılan petrolün bilinen rezervlerinin hızla tükendiği şu dönemde, sıvı yakıt üretimi için alternatif yollar bulma üzerine çeşitli çalışmalar yürütülmektedir. Sentez gazının [H_2 (hidrojen) ve CO (karbonmonoksit)] çeşitli uzun zincirli hidrokarbonlara (özellikle n-parafin ve α -olefin) dönüştürüldüğü bir proses olan Fischer-Tropsch (FT) sentezi, yüksek kalite sıvı yakıt ve değerli kimyasalların üretilebileceği alternatif bir yöntem olarak son yıllarda büyük ilgi görmektedir.

Fischer-Tropsch sentezi sonucu oluşan hidrokarbon ürünlerin geleneksel yakıtta göre avantajı; sülfür, azot ya da ağır metal kirleticileri barındırmaması ve düşük miktarlarda aromatik hidrokarbonlar içeriyor oluşudur. Kimya endüstrisinde tercih edilen düz zincirli olefinler Fischer-Tropsch prosesi sonucu üretilebilmektedir. Ucuz maliyeti ve yüksek su-gaz dönüşüm aktivitesinden dolayı demir bazlı katalizörler, kömürden elde edilen hidrojen fakir sentez gazının dönüşümü için ideal katalizörler haline gelmiştir.

Bu tez çalışmasında silisyum (Si), mangan (Mn), bakır (Cu) promotörlerinin demir bazlı Fischer-Tropsch katalizörünün; kimyasal ve fiziksel yapısına indirgenme davranışına, ve performansına olan etkileri araştırılmıştır. Katalizör sentezlerinden sonra; yüzey alanı (BET), x-ışınları toz difraktometresi (XRD), sıcaklık programlı indirgeme (TPR), infrared spektroskopisi (IR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılarak promotörlerin, katalizörün yapısına ve aktivite ve seçicilik değerlerine etkileri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, katalizör yapısına eklenen silisyum, katalizörün yüzey alanını 4 kata kadar arttırmaktadır. Fakat, silisyum kalsinasyon sonrasında katalizörün kristal yapısına geçmesini engellemekte, daha zor indirgenebilen amorf bir yapıya neden olmaktadır. Katalizöre eklenen mangan, katalizörün yüzey alanında belirgin bir artışa neden olmazken katalizör aktivitesini çok büyük oranda arttırmaktadır. Katalizöre emdirme yöntemi ile eklenen bakır promotörü, katalizörün indirgenmesini kolaylaştırmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Demir Bazlı FT Katalizörü, BET, FT-IR, SEM, TPR, XRD.

SUMMARY

As the known reserves of dominantly used fossil fuel, crude oil, are rapidly depleting, various studies are conducted to find alternative routes to produce liquid fuel. Fischer-Tropsch (FT) synthesis, which converts synthesis gas (syngas), a mixture of H₂ and CO, into various long-chain hydrocarbons (mainly *n*-paraffins and α -olefins), has received considerable attention in recent years as an alternative route to produce high quality liquid fuels and chemicals

Comparing the conventional fuel and FT synthetic fuel, the advantages of FT synthetic fuel are having no contaminants such as sulphur, nitrogen and heavy metal and including low amount aromatics. Also linear hydrocarbons which are especially preferable for chemical industry are produced by the FT process.

The high water-gas-shift (WGS) activity of iron makes it an ideal catalyst for converting hydrogen-lean syngas (low H₂/CO ratio) derived from coal.

In this study effects of silicium, manganese and copper promoters on chemical and textural properties, reducibility and performance of an iron based catalyst were investigated. The effect of the promoters on the chemical and textural properties of the catalyst were determined via BET surface area measurement, XRD, TPR, IR and SEM analysis. Moreover, activity and selectivity of the catalyst were determined via catalyst studies in a fixed bed reactor tests system.

It was found that silicon addition improved surface area of the catalyst at least 4 times. Manganese addition had no significant effect on surface area value while it highly improved the catalytic activity of the catalyst. Copper impregnated on the catalyst had improved the reduction behavior of the catalyst by decreasing the reduction temperature in high temperature region.

Keywords: Iron Based FT Catalyst, BET, FT-IR, SEM, TPR, XRD.

TEŞEKKÜR

Tez alıŐmamı TUBİTAK MAM Enerji Enstitüsü' nde yapmama izin veren, çalıŐmam boyunca bilgi ve deneyimini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Serap BEŞLİ ve Sayın Doç. Dr. Fehmi AKGİL' e saygı ve Őukranlarımı sunarım.

Tez konusunun belirlenmesinde ve laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen baŐta değerli Araştırmacılar Özlem ATA ve Dr. Selda SEZGINGİL olmak üzere Özgür DEMİREL ve Deniz UYKUN' a teşekkür ederim.

TUBİTAK Enerji Enstitüsü'nde yürütölmekte olan ve TUBİTAK KAMAG tarafından desteklenen 108G043 kodlu "Biyokötle ve Kömür Karışımlarından Sıvı Yakıt Üretimi" isimli projeye dâhil olmama izin veren ve maddi olarak desteleyen TUBİTAK' a teşekkür ederim.

Ayrıca çalıŐmalarım süresince manevi desteklerini gördüğüm sevgili annem ve babam baŐta olmak üzere ailemin tüm fertlerine gösterdikleri sabır ve anlayıŐ için en içten teŐekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. FISCHER-TROPSCH TEKNOLOJİSİ	2
2.1. Fischer-Tropsch Teknolojisinin Tarihsel Geçmişi	2
2.2. Kömürden Sıvı Yakıt Üretim Prosesi	4
2.2.1. Gazlaştırma	4
2.2.2. Gaz Temizleme	5
2.2.3. Gaz Şartlandırma	5
2.2.4. Fischer-Tropsch Sentezi	5
3. FISCHER-TROPSCH KATALİZÖRLERİ	8
3.1. Katalizör Çeşitleri	8
3.2. Sentez Koşullarının Katalizör Yapısına Etkileri	11
3.3. Katalizör Geliştiriciler (Promotörler)	17
3.3.1. Silisyum	17
3.3.3. Mangan	21
3.3.4. Bakır	23
3.4. Reaksiyon Mekanizması	26
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	30
4.1. Katalizör Sentezi	31
4.2. Katalizör Karakterizasyon Çalışmaları	34
4.2.1. Yüzey Alanı (BET)	34
4.2.2. X- Ray Difraksiyonu (XRD)	35
4.2.3. Fourier Transform Infrared Analizi (FT-IR)	37

4.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)	39
4.2.5. Sıcaklık Programlı İndirgeme Analizi (TPR)	41
4.3. Katalizör Performans Testleri	43
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	48
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	56

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Acıklamalar</u>
<u>Kisaltmalar</u>	
Cu	: Bakır
CO	: Karbonmonoksit
CO ₂	: Karbondioksit
Fe	: Demir
H ₂	: Hidrojen
Mn	: Mangan
Si	: Silisyum
BET	: Brauner-Emmet-Teller
BPC	: Geri Basınç Kontrolörü
CO + H ₂	: Sentez Gazı
FT	: Fischer-Tropsch
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Analizi
FTS	: Fischer-Tropsch Sentezi
GC	: Gaz Kromatografisi
H ₂ /CO	: Hidrojen Karbonmonoksit oranı
HTFT	: Yüksek Sıcaklık Fischer-Tropsch
ICP	: İndüklenmiş Çift Plazma
LTFT	: Düşük Sıcaklık Fischer-Tropsch
MFC	: Kütle Akış Kontrolörü
PAH	: Poliaromatik Hidrokarbonlar
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TPR	: Sıcaklık Programlı İndirgeme
XRD	: X-ışınları Toz Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Ham petrol fiyatının yıllara göre değişimi.	3
2.2: TRİJEN projesi kömürden sıvı yakıt üretimi aşamaları.	4
2.3: FT sentezinin proses akım diyagramı.	6
2.4: Sentez gazından elde edilebilen ürünler.	7
3.1: Çöktürme yöntemi ile demir katalizörü eldesi ve indirgeme aşamaları.	11
3.2: Farklı pH da sentezlenen katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon izotermi.	13
3.3: Farklı pH daki Fe-Mn katalizörlerin XRD grafiği.	15
3.4: Farklı molar oranlardaki Fe-Mn katalizörlerinin XRD grafiği.	15
3.5: Farklı oranlarda silisyum içeren katalizörlerin kalsinasyon sonrası XRD grafikleri	19
3.6: Farklı oranlarda silisyum içeren katalizörlerin indirgeme sonrası XRD grafikleri.	19
3.7: Farklı oranlarda silisyum içeren katalizörlerin H ₂ -TPR profilleri.	20
3.8: Demir-Mangan katalizörlerinin SEM görüntüleri.	22
3.9: Demir-Mangan katalizörünün H ₂ -TPR Profilleri.	23
3.10: FeMnK/SiO ₂ , FeMnCuK/SiO ₂ ve FeMnCuK katalizörlerinin H ₂ -TPR Profilleri.	25
3.11: FeMnK/SiO ₂ , FeMnCuK/SiO ₂ , MnCu/SiO ₂ ve FeMn/SiO ₂ katalizörlerinin IR Spektrumları.	26
3.12: FT reaksiyonu başlangıç mekanizması.	27
3.13: FT reaksiyonunun a) Karbit mekanizması ve b) CO ekleme mekanizmasına göre zincir büyüme mekanizması.	28
3.14: FT reaksiyonunda iki çeşit mekanizmaya göre zincir uzaması ve sonlanması.	29
4.1: Demir bazlı katalizör sentez şeması.	32
4.2: Demir bazlı katalizör sentez düzeneği.	32
4.3: Eleme cihazı.	33
4.4: Sentezlenen demir bazlı FT katalizör örnekleri.	33
4.5: 100Fe katalizörünün XRD verileri.	36

4.6:	100Fe4Si katalizörünün XRD verileri.	37
4.7:	Katalizörlerin 1850-600 cm ⁻¹ FT-IR spektrumu.	38
4.8:	100Fe12Si katalizörü FT-IR spektromu.	39
4.9:	100Fe katalizörünün SEM görüntüsü.	40
4.10:	a) 100Fe4Si ve b) 100Fe12Si katalizörlerinin SEM görüntüleri.	40
4.11:	100Fe4Si5Mn katalizörünün SEM görüntüsü.	41
4.12:	Farklı oranlarda bakır içeren katalizörlerin H ₂ -TPR profilleri.	42
4.13:	Sabit yatak katalizör test sistemi.	43
4.14:	Sabit yatak test sistemi sıvı ve vaks ürün örnekleri.	45

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Dünyadaki karbon rezervleri.	3
3.1: FT aktif metallerin yaklaşık fiyat oranları.	10
3.2: Por büyüklüğü ve hacmine çöktürme reaktifinin etkisi.	12
3.3: Farklı bekleme sürelerindeki Fe-Mn katalizörlerinin yüzey alanları.	14
3.4: Farklı Bekleme Sürelerinde meydana gelen fazlar.	14
3.5: Farklı konsantrasyondaki Fe-Mn katalizörlerinin yüzey alanları.	16
3.6: Farklı destekleyici eklenmiş Fe-Mn katalizörü yüzey alanları.	17
3.7: Farklı oranlarda hazırlanan Fe/Si katalizörünün yüzey özelliklerine etkisi.	18
4.1: Sentez işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	31
4.2: Laboratuvar işlemlerinde kullanılan cihazlar.	31
4.3: Hedeflenen ve sentezlenen katalizörler.	34
4.4: Silisyumun yüzey alanına ve por çapına etkisi.	35
4.5: Sabit yatak test sistemi katalizör aktivasyon koşulları.	44
4.6: Sabit yatak test sistemi çalışma koşulları.	44
4.7: Katalizörlerin aktivite ve ürün seçicilikleri.	47

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile dünyanın enerjiye olan ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Artan bu enerji talebi her ülkeyi yeni enerji kaynakları aramaya yönlendirmiştir. En büyük yeraltı zenginliği olan petrolün kısa bir ömrünün kaldığı bilim adamları tarafından vurgulanmaktadır. Bu gerçek, petrol zengini olan ve olmayan tüm ülkeleri yer altındaki petrole alternatif olabilecek kaynaklara yönlendirmektedir.

Ülkemizin enerji bakımından dışarıya bağımlı olduğu gerçeği bilinmektedir. Bunun bir sebebi de yer altı kaynaklarımızın sınırlı oluşu ve iyi değerlendirilememesidir. Özellikle petrolde dış ülkelere olan bağımlılığımız ekonomik olarak ülkemize zarar vermektedir. Bu zararı azaltmak ve ülkemizin sınırlı yer altı kaynaklarını değerlendirmek için yürütülen çeşitli projeler mevcuttur. Ülkemizde, kömür diğer yer altı kaynaklarından daha çok miktarda ve daha ucuza yeryüzüne çıkarılmaktadır. Kalite bakımından çok iyi durumda olmamasına karşın kömür rezervleri bakımından zengin olan ülkemizde kömürden sıvı yakıt üretimine yönelik çalışmalar başlamıştır.

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde yürütülen ve 2009 yılında başlayan "TRİJEN- Biyokütle ve Kömür Karışımlarından Sıvı Yakıt Üretimi" adlı milli proje ile kömür ve biyokütleden sıvı yakıt üretimi yapılarak ülkemizin petrol ihtiyacını azaltma yönünde katkı sağlanması hedeflenmiştir. Fischer-Tropsch Prosesi olarak bilinen yöntem kullanılarak üretilen sentetik sıvı yakıt ve diğer kimyasal ürünler ülkemizin enerji ihtiyacına cevap verebileceği gibi ülke sanayisinin gelişmesine ve hammadde üretimine de katkı sağlayacaktır.

Bu tez çalışmasının amacı, kömürden sıvı yakıt üretimindeki önemli aşamalardan biri olan ve sentez gazından hidrokarbon üretimi olarak bilinen Fischer-Tropsch sentezinde kullanılacak uygun katalizörün sentezlenmesidir.

2. FISCHER-TROPSCH TEKNOLOJİSİ

2.1. Fischer-Tropsch Teknolojisinin Tarihsel Geçmişi

Fischer-Tropsch (FT) prosesinin temeli 1902 yılında Sabatier ve Senderens adında iki bilim adamı tarafından atılmıştır. Nikel katalizörü üzerinde CO hidrojenasyonunu gerçekleştirerek metan elde etmeyi başarmışlardır. Fischer ve Tropsch isimli bilim adamları ise özellikle demir ve kobalt metalini kullanarak, uzun zincirli özellikle alkan, alken ve karboksilli asit üretmeyi başarmışlardır [1]. Sentetik yakıt üretimi ticari olarak ilk defa Almanya'da gerçekleştirilmiştir. Kaizer Wilhelm Enstitüsü'nde 1920'li yılların başında Franz Fischer ve Hans Tropsch adlı iki kimyagerin ortak çalışması sonucu ilk sentetik yakıt sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bilim insanlarının amacı kömürden elde edilen sentez gazından kimyasal ve yakıt olarak kullanılabilen hidrokarbonları üretmektir. Sentez yöntemine de bu iki bilim adamının ismi verilmiştir. Daha sonra petrol kalitesini ve ürün miktarını arttırmak için pek çok araştırma yapılmıştır [2].

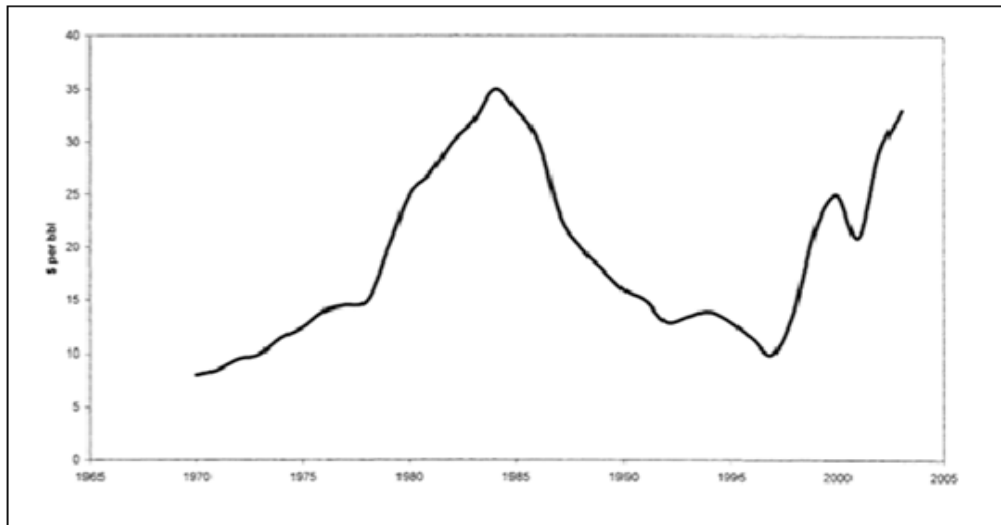
FT prosesinin ilk endüstriyel uygulamasına 1948 yılında Almanya'da başlanmıştır. Burada dokuz adet tesis kurulmuştur ve toplam üretim kapasitesi yıllık yaklaşık 660.000 ton olarak bildirilmiştir [3]. Üretilen karışım; motor yağı, dizel yakıt, yağlama maddeleri ve diğer kimyasallardan oluşmaktadır. Bu karışımın yaklaşık %72 si motorlu taşıt yakıtıdır. Diğer kimyasal ürünler alkol, aldehit, hafif vakslar ve ağır yağlardır. Vakslar oksitlendiğinde sabun ve margarin üretiminde kullanılan yağ asitlerini üretmek için kullanılabilir. Ağır vakslar ise kraking ile fraksiyonlarına ayrılarak sıvı yakıt vb çeşitli ürünler elde edilebileceği gibi mersol olarak bilinen bir deterjan türüne dönüştürmek için kullanılabilir [2]. II. Dünya Savaşı'nda petrol ambargosu uygulanan Almanya, bu teknoloji sayesinde kendi petrolünü üretmiştir. Düşük kaliteli linyit kömürünü gazlaştırarak elde ettikleri sentez gazından motor yakıtı üretmeyi başarmışlardır. II. Dünya Savaşı'ndan sonra FT teknolojisi önce Amerikalı bilim adamlarının sonra da tüm dünyanın ilgisini çekmiş ve pek çok ülkeye FT tesisleri kurulmuştur [1]. FT tesislerinde sentez gazı üretimi önemlidir. Sentez gazı; kömür, biyokütle ve doğal gaz (metan) yanması sonucu elde edilir. En fazla kömürün kullanılmasının sebeplerinden biri ise dünyada en çok

kömür rezervinin bulunmasıdır. Bu yüzden gelecekte kömür FT için önemli bir kaynak olabilir [2].

Tablo 2.1: Dünyadaki karbon rezervleri.

Kaynak	Rezerv
Ham petrol	1.0
Katran kumu	0.7
Killi petrol	1.2
Doğal gaz	1.5
Kömür	26

Ham petrolün fiyatının arttığı zamanlarda FT tesisleri kurularak fiyatın yükselmesinin önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Ham petrolün fiyatının artmasıyla yeni tesisler kurulmuştur. 1965-2005 tarihleri fiyattaki dalgalanma Şekil 2.1 de gösterilmiştir. FT tesisi kurmak riskli bir iştir fakat ham petrol fiyatını düşürmek için 70 li yıllardan 80 li yılların ortalarına kadar Güney Afrika’ daki Sasol adlı firma kömürden elde edilen sentez gazının kullanıldığı birçok FT tesisleri kurmuştur. Metandan sentez gazı elde ederek sentetik petrol üretimi yapan Mossgas tesisi 1992 yılında Güney Afrika’ da, Shell tesisi ise 1993 yılında Malezya’da kurulmuştur. Bu tesislerin kurulmasıyla ham petrol fiyatı düşmüştür. Fakat bu düşüşte çevresel ve politik nedenlerin de katkısı vardır [3].



Şekil 2.1: Ham petrol fiyatının yıllara göre değişimi.

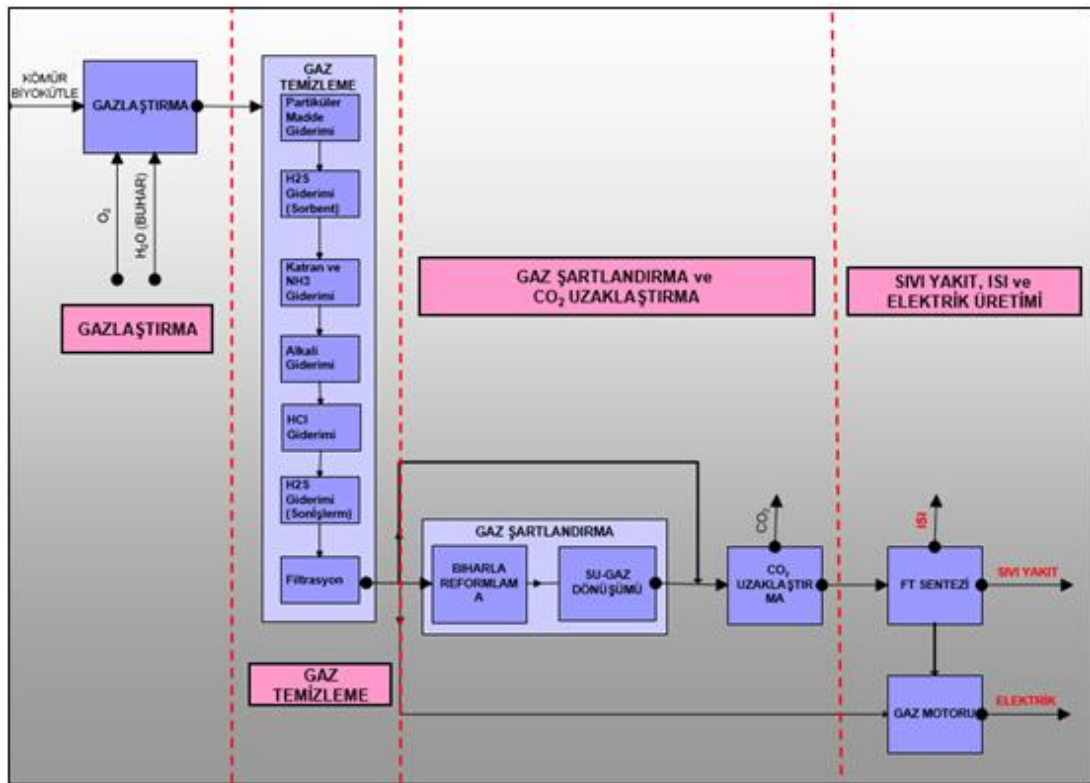
Günümüzde en büyük FT tesislerinden bazıları, ABD, Almanya, Güney Afrika, Nijerya, Japonya, Katar ve Fransa'da bulunmaktadır [2].

2.2. Kömürden Sıvı Yakıt Üretim Prosesi

Kömürden sıvı yakıt üretimi genel olarak dört kademededen oluşmaktadır. Gazlaştırma, Gaz Temizleme, Gaz Şartlandırma ve Sıvı Yakıt Üretimi yani Fischer-Tropsch Reaksiyonudur (Şekil 2.2).

2.2.1. Gazlaştırma

Gazlaştırma işlemi, kömür ve/veya biyokütle, oksijen ve su buharı ile yakılması sonucu karbonmonoksit (CO) ve hidrojen (H₂) yani sentez gazı elde edilir, bunların yanında sülfürlü, klorlu, alkali, azotlu istenmeyen bileşikler de oluşmaktadır [4].



Şekil 2.2: TRIJEN projesi kömürden sıvı yakıt üretimi aşamaları.

2.2.2. Gaz temizleme

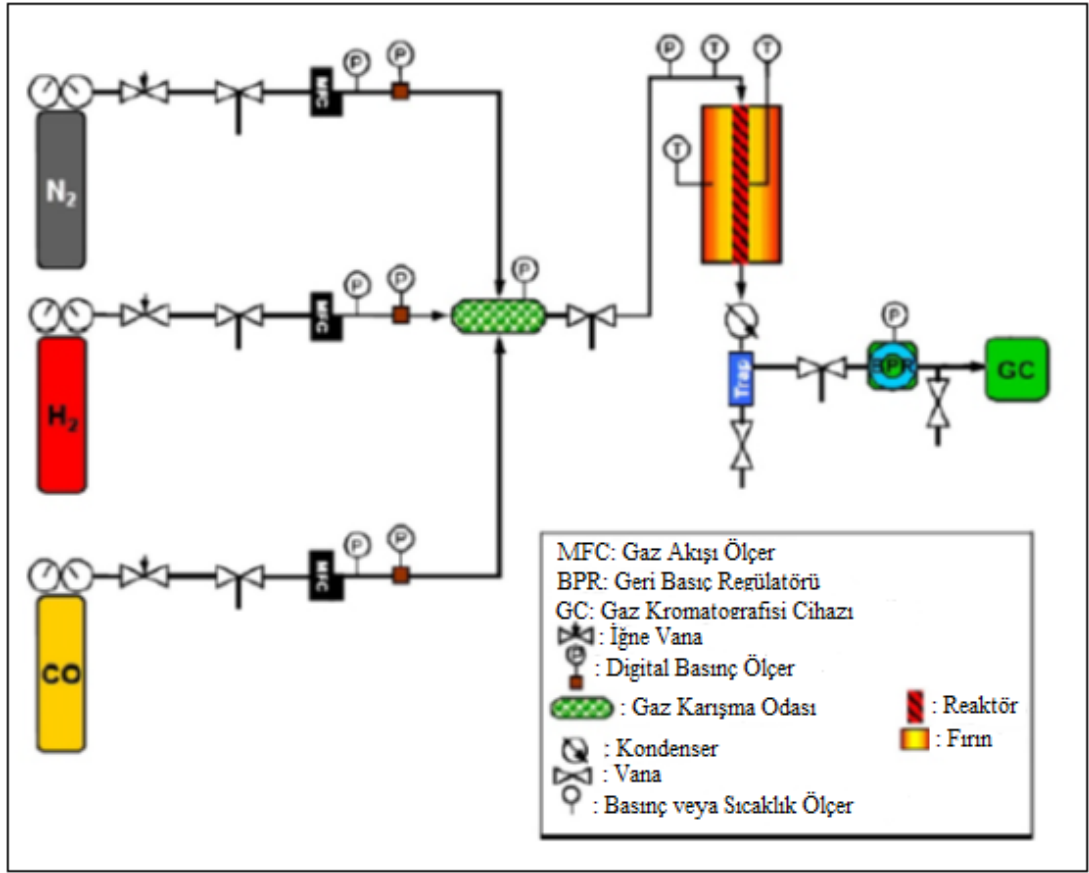
Kükürtlü, florlu, klorlu, azotlu, alkali bileşikler ve kısmi yanma koşullarında oluşabilecek uçucu poliaromatik hidrokarbonlar (PAH), ortam sıcaklıklarında yoğunlaşabilen organik bileşikler ($>C_6H_6$) ve is olarak bilinen grafitik karbon zerrecikleri sentez gazında kirletici olarak bulunmaktadır. Temizleme basamağı, gazlaştırma sonucu oluşan yan ürünlerin uzaklaştırılması ve saf sentez gazı elde etmek için uygulanır. Bu proses FT reaksiyonunda kullanılan katalizörün zehirlenmemesi, ömrünün uzun olması ve sentezlenen yakıtın yanması sonucu sülfür ve azot emisyonlarının önüne geçilmesi için de önemlidir [4].

2.2.3. Gaz Şartlandırma

Kömür veya biyokütleden üretilen sentez gazında H_2/CO çoğunlukla düşüktür. H_2/CO oranının F-T reaksiyonu için istenen değere (örn. Kobalt bazlı katalizör için ~2) getirilmesi işlemine gaz şartlandırma denir [4].

2.2.4. Fischer-Tropsch Sentezi

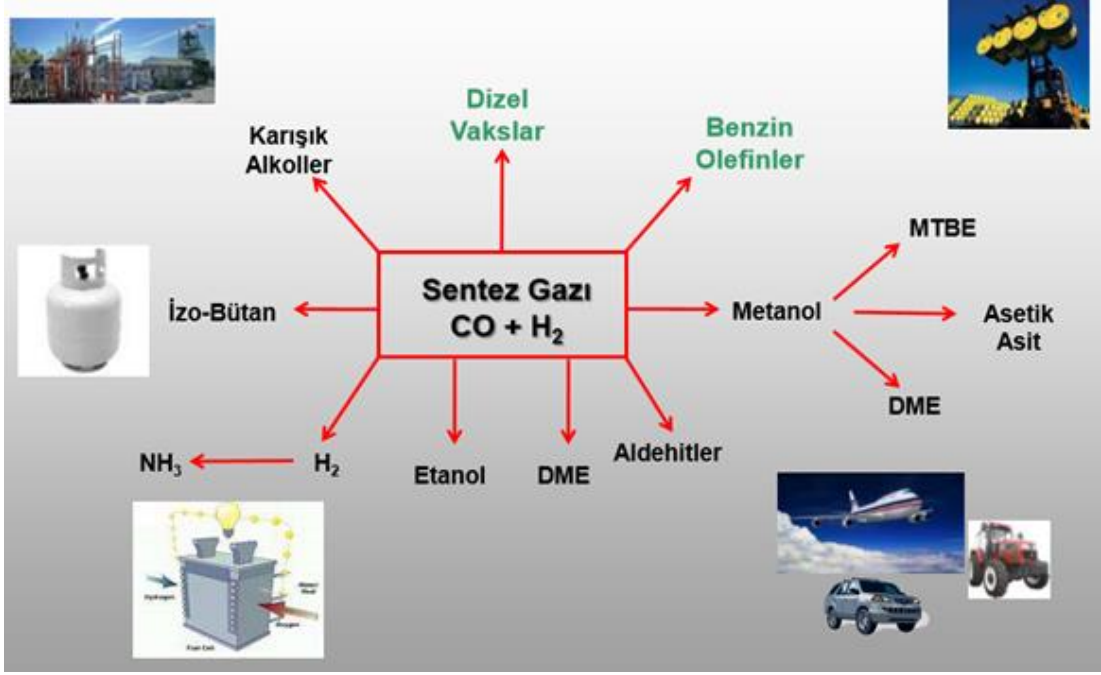
Fischer-Tropsch reaksiyonu, 180-250°C gerçekleşen Düşük Sıcaklık Fischer-Tropsch (LTFT) ve 250-280°C yapılan Yüksek Sıcaklık Fischer-Tropsch (HTFT) Reaksiyonu olmak üzere iki çeşittir. Şartlandırma sonrası istenilen oranda H_2/CO elde edilince yüksek sıcaklık ve basınçta reaksiyon gerçekleştirilir ve alkan, alken, aldehit, alkol, karboksilli asit, su gibi bileşikler elde edilir. Reaksiyon sistemi Şekil 2.3 de gösterilmiştir.



Şekil 2.3: FT sentezinin proses akım diyagramı.

Sabit yataklı reaktör kullanılarak gerçekleştirilen bu reaksiyonda CO, H₂ sentez gazları ve N₂ kullanılır. MFC (mass flow controller-kütle akış kontrolörü) ile istenilen debide gazın reaksiyon ortamına geçmesi sağlanır. Katalizörün bulunduğu reaktör fırın yardımıyla ısıtılır. Oluşan sıvı ve vaks ürünler sıcak ve soğuk kapanlarda biriktirilir. Oluşan sıvı ve mumsu hidrokarbonların analizi gaz kromatografisi (GC) cihazında yapılır. Reaksiyon sırasında oluşan gaz ürünlerin analizi ise reaksiyon ortamından direk GC cihazına verilir ve reaksiyonun gidişatı hakkında fikir edinilir, gerekli müdahale varsa yapılır. BPC (back pressure controler-geri basınç kontrolörü) reaksiyon ortamının sabit basınçta kalmasını sağlar yani basınç yükselmesi durumunda fazla gazın uzaklaştırılmasını sağlayarak reaksiyon basıncının aynı kalmasını sağlar [5].

Bu metotla elde edilen ürünler sanayinin değişik alanlarında kullanılmaktadır. Sentez gazı ile elde edilen ürünler ve kullanım alanları Şekil 2.4 de gösterilmiştir [4].



Şekil 2.4: Sentez gazından elde edilebilen ürünler.

3.FISCHER-TROPSCH KATALİZÖRLERİ

3.1. Katalizör Çeşitleri

Geçiş metallereinden dört tanesi CO hidrojene edecek aktivasyona sahiptir [2]. Potansiyel FT katalizörleri, demir (Fe), kobalt (Co), rutenyum (Ru) ve nikel (Ni) dir ve aktiviteleri sırasıyla $Ru > Ni > Co > Fe$ [4]. Bu metaller kullanılarak geliştirilecek FT katalizörleri arasından seçim yapabilmek için birçok faktör ele alınmalıdır. Maliyet, kolay elde edilebilirlik, istenilen ürün aralığında seçici olabilmesi, katalizörün reaktör içindeki ömrü ve katalizörün aktivitesi katalizör seçiminde etken parametrelerdir.

Rutenyumun maliyetinin yüksek olması ve doğada az bulunan bir metal olması bu metalden hazırlanacak katalizörlerin ticari anlamda kullanımını engellemektedir. Sadece laboratuvar ölçekli çalışmalarda kullanılmaktadır. Örneğin, Sasol tesislerindeki gibi üretim kapasitesine sahip bir FT reaktöründe gerekli olacak katalizörü (destekleyici üzerinde sadece % 0.5 Ru olacak şekilde) üretmek için dünyanın tüm rutenyum stoklarının kullanılması gerekmektedir [2].

Nikel ilk defa Alman araştırmacılar tarafından, FT katalizörü geliştirmenin ilk aşamalarında kullanılmıştır. Nikel, rutenyum kadar FT aktif bir metaldir. Ancak, düşük basınçlı FT sentezlerinde kobalt ve demir katalizörlerine göre çok yüksek miktarlarda metan oluşturduğu gözlenmiştir. Metan ise sentetik yakıt üretim prosesinde istenmeyen bir üründür. Ayrıca reaksiyon sırasında Ni-karbonil bileşikleri meydana getirmektedir ki; söz konusu bileşikler yüksek sıcaklıklarda uçucu özelliğe sahiptir. Bu yüzden FT tesislerindeki yüksek basınç ve sıcaklıktan dolayı sürekli nikel metali kaybı olmaktadır. Dolayısıyla nikelin ticari FT katalizörü olarak kullanımını bu çalışmalar sonucunda bırakılmıştır [2].

Kobalt bazlı katalizörler geniş bir ürün aralığı sağlamakla birlikte maliyeti demire göre daha yüksektir ve su-gaz dönüşüm tepkimesini katalizlememektedir. Ayrıca kobalt katalizörler demire göre daha çabuk zehirlenir. Katalizörün zehirlenmesi olayı, katalizörün aktif yüzeylerinin yani FT reaksiyonunun gerçekleştiği yüzeylerin zarar görmesi ve yüzeydeki porların tıkanarak reaksiyonun gerçekleşmemesi olayıdır. Bu istenen bir durum değildir.

Su-Gaz dönüşüm tepkimesi (WGS), reaksiyon sırasında açığa çıkan karbondioksitin reaksiyona girmeyen hidrojen molekülleri ile reaksiyona girerek sentez gazı için önemli olan CO oluşum reaksiyonudur. FT reaksiyonu için bu dönüşüm tepkimesi önemlidir.



Kobalt ve rutenyumun demir bazlı katalizörlere göre normal Fischer-Tropsch Sentezi (FTS) şartlarında okside olmamaları ve karbon depolanmaması gibi önemli avantajları da vardır [2].

Fe bazlı katalizörler dizel aralığında seçicidir, katalizörün maliyeti daha düşüktür, kömürden elde edilen sentez gazları ile kullanımı daha uygundur, su-gaz dönüşüm aktivitesi yüksektir. Yüksek FTS aktivitesi gösterir, değişken besleme gazı aralığına sahiptir ($\text{H}_2/\text{CO} = 0.5\text{--}2.5$) [4], [7], [8].

FT prosesinde demir oksit aktif değildir ve bu nedenle katalizörün oksidasyonu aktif yüzey alanlarının kaybına yol açmaktadır. Demir katalizörlerinin yüzeyindeki karbon birikmesi şişmeye sebep olacağından sabit yataklı reaktörlerin tamamen tıkanmasına sebep olur. Bu nedenle 270°C üzerinde çalışan sabit yataklı reaktörler demir katalizör kullanımına uygun değildirler. Daha yüksek sıcaklıkta çalıştırılan akışkan yataklarda demir katalizöründe karbon depolanması ve şişmeden çok, katalizör partiküllerinin erozyonundan dolayı kayıplar ve katalizörün aktivitesinin azalması problem olarak görülmektedir. Demir katalizörlerindeki demir kaynağı demir parçacıkları, öğütülmüş çelik parçaları veya demir cevheri olduğundan diğer metallere göre çok daha ucuzdur. Kömürden FT yöntemiyle sıvı yakıt ve kimyasal elde edilen Güney Afrika'daki Sasol tesislerindeki Synthol prosesinde (HTFT), eriyik demir katalizörleri için demir oksit cevherleri kullanılırken, sabit yatak reaktörlerinde, çöktürülmüş demir katalizörlerinden elde edilen demir parçacıkları kullanılır [2].

Aşağıdaki tabloda FT prosesini katalizleyen metallerin maliyet oranlarına bakıldığında demir katalizörün maliyetinin en düşük olduğu görülür ve bu da demirin kullanılmasında bir tercih sebebidir [6]. Bunlardan sadece kobalt ve demir ticari anlamda FT prosesinde kullanılmaktadır [4].

Tablo 3.1: FT aktif metallerin yaklaşık fiyat oranları.

Metal	Fiyat Oranı
Fe	1
Ni	230
Co	250
Ru	31.000
Rh	570.000

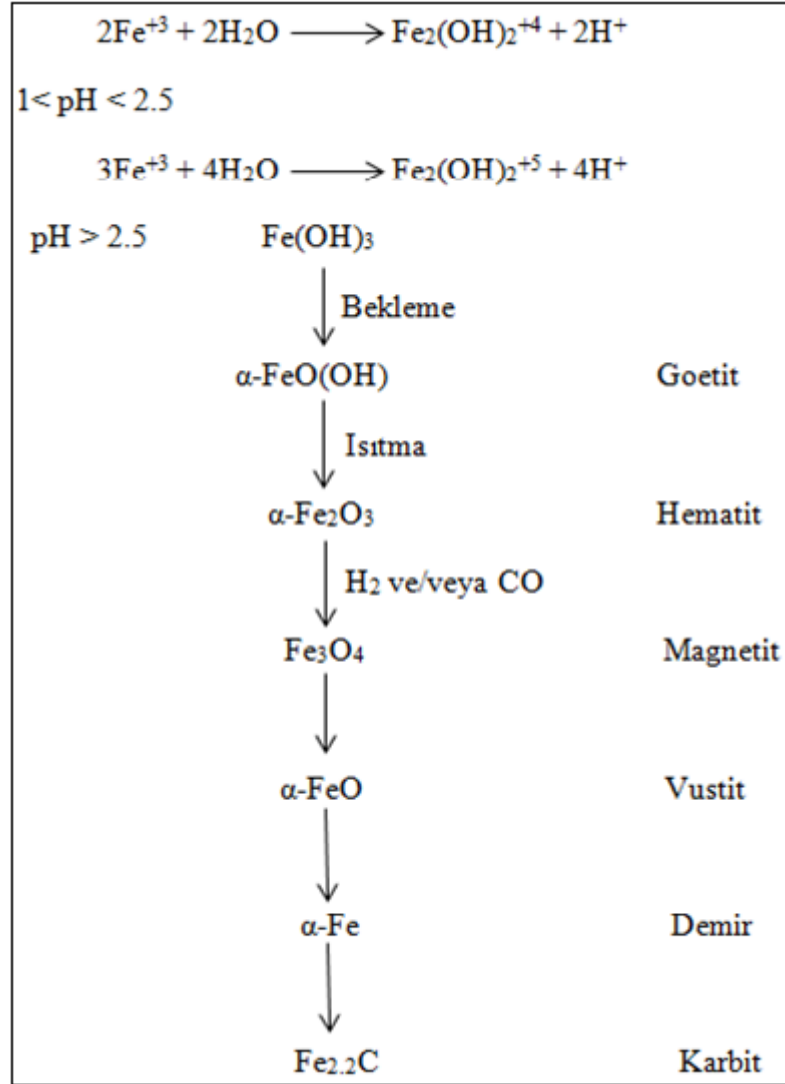
Demir bazlı katalizörler temel olarak iki şekilde elde edilirler. Birincisi ve laboratuvar şartlarında sentezi mümkün olan, çöktürme yöntemi ile elde edilen katalizör, ikincisi daha çok endüstriyel alanda üretilen ve kullanılan eritme yöntemi ile elde edilen katalizördür.

Çöktürme yöntemi; Demir tuzu (FeNO_3 , FeCl_3) bir sulu baz (NH_3 , NaCO_3 , vb.) ile çöktürme reaksiyonuna tabi tutulur. Oluşan Fe(OH)_x çökeleği anyonlardan arındırmak için saf su ile yıkanır, 80°C etüvde kurutulur, 450°C de kalsinasyon yapılır ve kalsinasyondan sonra Fe_xO_y oluşur. Oluşan bu oksit ham katalizördür, promotör ilavesiyle fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirilir. Çöktürülmüş FT katalizörleri genelde LTFT uygulamalarında kullanılır.

FT katalizörlerinin oksit formları (Fe_2O_3 , FeO ...) yüzey aktif değildir, yüksek sıcaklıklarda (270°C) ve hidrojen ve/veya karbonmonoksit ile indirgenirler. FT reaksiyonu için katalizörün metalik hale indirgenmesi gerekmektedir.

Eritme yöntemi; Atık demir parçaları eritildikten sonra katalizörün fiziksel ve kimyasal özelliğinin iyileştirilmesi amacıyla promotör eklenir. Bu şekilde eriyik demir katlizör sentezlenmiş olur. Genellikle HTFT uygulamalarında kullanılır [6].

Çöktürme yöntemi ile elde edilen katalizörün kimyasal olarak aşamaları şu şekildedir:



Şekil 3.1: Çöktürme yöntemi ile demir katalizörü eldesi ve indirgenme aşamaları.

3.2. Sentez Koşullarının Katalizör Yapısına Etkileri

Fischer-Tropsch reaksiyonu, bir yüzey polimerizasyon reaksiyonudur. Dolayısıyla yüzey alanının ve porozitenin büyük olması, reaksiyonun gerçekleşeceği aktif bölgelerin daha fazla olmasına olanak verir. Böylece katalizör yüzeyinde daha fazla reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanır. Porozite ve por büyüklüğü dağılımı katalizörün çöktürülme basamağından itibaren kullanılan her yöntem ve uygulama

ile değişebilmektedir. Yüzey alanını ve poroziteyi etkileyen faktörleri aşığıdaki gibi sıralayabiliriz [2].

- Kullanılan demir kaynağı ve konsantrasyonu,
- Kullanılan bazın türü ve konsantrasyonu,
- Çöktürme sıcaklığı,
- Çöktürmeden sonra çökeleğin bekleme süresi (Aging time)
- Çöktürme pH' sı,
- Çökeleğin yıkanmasından sonra kalan yabancı iyonlar,
- İlave edilen yapısal/kimyasal promotörler (Si, Al, Mn, Cu...)

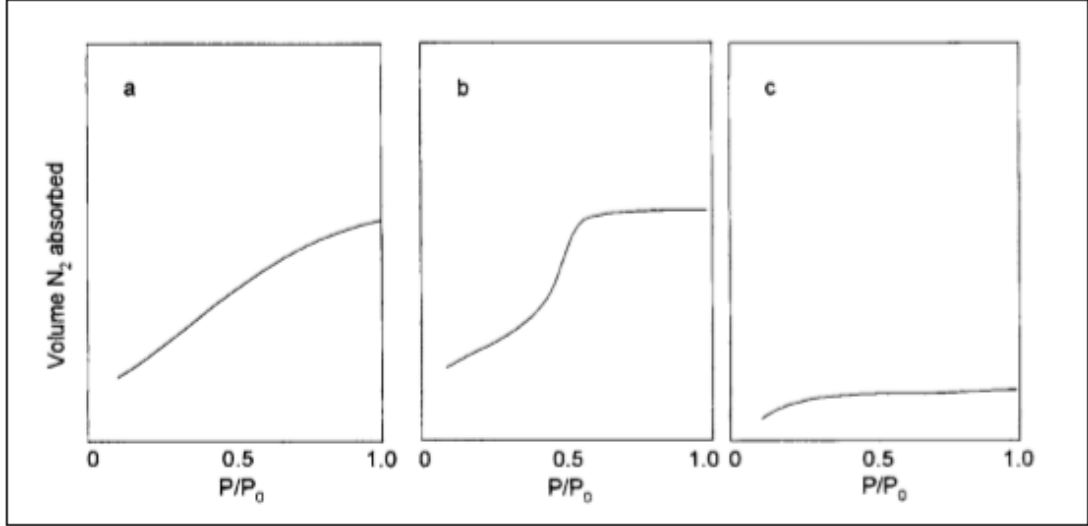
Yapılan bir çalışmada, farklı çöktürme reaktifleri kullanılarak, bunların katalizörün porozitesine nasıl etki ettiği araştırılmış ve Tablo 3.2 de gösterilmiştir. Çöktürme reaktifi olarak karbonatlar kullanıldığında katalizörler daha büyük por hacmine sahip olmaktadır. Dolayısıyla karbonatla çöktürülmüş katalizörlerin daha yüksek aktiviteye sahip olacağı düşünülmektedir. Yapılan farklı çalışmalarda hidroksitlerin karbonatlar kadar iyi sonuç vermediğini göstermiştir [2].

Tablo 3.2: Por büyüklüğü ve hacmine çöktürme reaktifinin etkisi.

Çöktürme Reaktifi	Ortalama Por Büyüklüğü (nm)	Por Hacmi>12.5nm (%)
NaOH	2.9	1
Na ₂ CO ₃	4.0	40
NH ₄ OH	2.6	1
(NH ₄) ₂ CO ₃	3.1	18

Bir başka çalışmada pH etkisi incelenmiştir. Hazırlanan üç demir nitrat çözeltisinden birincisinde; karbonat çözeltisi üzerine demir çözeltisi, çözelti ortamı kalevi olacak şekilde, Şekil 3.2 (a), ikincisinde; demir çözeltisi üzerine karbonat çözeltisi, çözelti ortamı pH 7 den küçük olacak şekilde, Şekil 3.2 (b), üçüncüsünde ise karbonat çözeltisinin üzerine aşırı miktarda demir çözeltisi ilave edilmiştir ve son pH yaklaşık 2 dir Şekil 3.2 (c). Şekil 3.2 deki yüzey alanı izoterminden anlaşıldığı

üzere, a ve b katalizörlerin por büyüklükleri çok farklı olmamakla birlikte b katalizörü a katalizörüne göre daha dar porlardan oluşmaktadır. C katalizörünün ise hem yüzey alanı hem de porozitesi oldukça düşük seviyededir. [2].



Şekil 3.2: Farklı pH da sentezlenen katalizörlerin N₂ adsorpsiyon izotermi.
a) Bazık ortam b) Nötrale yakın ortam c) Asidik ortam.

Katalizörü kurutma işlemi de por hacmini etkilemektedir. Kurutma sırasında meydana gelen porların küçülme derecesi, son por hacmi için önemlidir [2].

Yapılan bir dizi çalışmada, katalizör sentez şartlarının yüzey alanına ve oluşan fazlara etkisi incelenmiştir [9].

Çöktürme sırasında farklı bekleme sürelerine sahip katalizörlerin yüzey alanlarındaki değişim Tablo 3.3 de gösterilmiştir. 50%Fe/50%Mn içeren katalizörlerden bekleme süresi 180 dakika olan katalizörün spesifik yüzey alanının, reaksiyon sırasında daha yüksek aktivite göstermesinden dolayı daha büyük olabileceği düşünülmektedir [9].

Tablo 3.3: Farklı bekleme sürelerindeki Fe-Mn katalizörlerinin yüzey alanları.

Bekleme süresi (Dakika)	Spesifik yüzey alanı (m ² /g)		
	Precursor	Kalsine Katalizör (Reaksiyondan önce)	Kalsine katalizör (Reaksiyondan sonra)
0	85.0	82.3	79.1
30	89.3	84.2	80.5
60	93.2	86.6	82.7
120	107.9	98.6	95.6
180	115.8	113.1	109.5
300	119	115.6	112.9

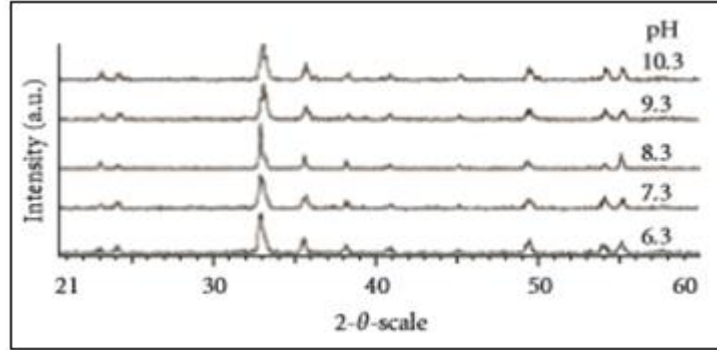
Farklı bekleme sürelerinde katalizörde oluşan fazlar Tablo 3.4 de gösterilmiştir. Oluşan MnO, FeO ve Fe_{2.5}C fazlar FTS aktiftirler [9].

Tablo 3.4: Farklı bekleme sürelerinde meydana gelen fazlar.

Bekleme süresi (dakika)	Fazlar
0	MnO(Kübik), FeO(Kübik), Fe ₂ C(Ortarombik), CFe _{2.5} (Monoklinik)
30	MnO(Kübik), FeO(Kübik), Fe ₂ C(Ortarombik), CFe _{2.5} (Monoklinik)
60	MnO(Kübik), FeO(Kübik), Fe ₂ C(Ortarombik), CFe _{2.5} (Monoklinik)
120	MnO(Kübik), FeO(Kübik), CFe _{2.5} (Monoklinik)
180	MnO(Kübik), FeO(Kübik), CFe _{2.5} (Monoklinik), Fe (Kübik),
300	CFe _{2.5} (Monoklinik), MnO(Kübik), FeO(Kübik)

Başka bir çalışmada birlikte çöktürme yöntemi ile [Fe]/[Mn] = 1/1, 70°C, 3 saat bekletilerek, 6.3-10.3 arası farklı pH demir-mangan katalizörü sentezlenmiştir. XRD ile yapılan karakterizasyonda rombohedral yapıda MnCO₃ (mangankarbonat) gözlenmiştir. Sentezlenen katalizör 650°C de 6 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sırasında karbonat faz oksit fazın oluşmasına sebep olmuştur ve pH 8.3 de

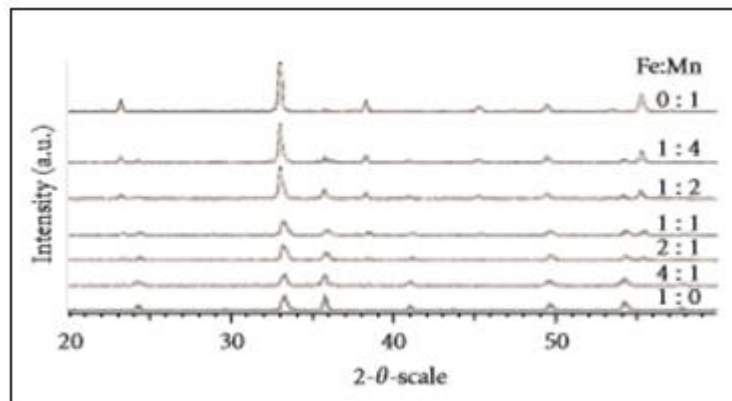
sentezlenen katalizörün katalitik aktivite en yüksektir. Bu katalizörlerin XRD sonuçları Şekil 3.3 de verilmiştir [9].



Şekil 3.3: Farklı pH daki Fe-Mn katalizörlerin XRD grafiği.

XRD sonuçlarına göre bütün katalizörlerde Mn_2O_3 (kübik) ve Fe_2O_3 (rombohedral) fazlar oluşmuştur. pH 8.3 katalizöründe MnO (kübik), FeO (kübik) ve $CFe_{2.5}$ (monoklinik) fazlar görülmüştür [9].

Birlikte çöktürme yöntemi kullanarak farklı molar oranlarda katalizörler sentezlenmiş ve kalsinasyon işleminden sonra yapılan XRD sonuçları incelendiğinde mangan içermeyen katalizörde Fe_2O_3 (rombohedral), demir içermeyen katalizörde ise Mn_2O_3 (kübik) fazlar bulunurken diğerlerinde bu iki faz da görülmüştür (şekil 3.4) [9].



Şekil 3.4: Farklı molar oranlardaki Fe-Mn katalizörlerinin XRD grafiği.

Kalsine edilmiş katalizörlerin BET sonuçları incelendiğinde 1/1 [Fe]/[Mn] oranındaki katalizörün yüzey alanının daha büyük olduğu görülmüştür. Farklı

oranlarda demir/mangan içeren katalizörlerin yüzey alanları da farklılık göstermektedir. Yani katalizörün yüzey alanı Fe/Mn oranına bağlıdır. Ham katalizörün ve kalsine edilmiş katalizörün yüzey alanları birbirine neredeyse yakinken reaksiyondan sonra tüm katalizörlerin yüzey alanlarında bir azalma görülmektedir. 50%Fe/50%Mn içeren katalizörün spesifik yüzey alanı daha büyüktür, bunun sonucu olarak daha yüksek katalitik aktivite gösterebilir. Farklı oranlardaki katalizörlerin yüzey alanı değişimi Tablo 3.5 de gösterilmiştir [9].

Tablo 3.5: Farklı konsantrasyondaki Fe-Mn katalizörlerinin yüzey alanları.

Fe/Mn	Spesifik yüzey alanı (m ² /g)		
	Precursor	Kalsine Katalizör (Reaksiyondan önce)	Kalsine katalizör (Reaksiyondan sonra)
1/0	65.1	62.7	59.3
4/1	71.2	68.2	66.4
2/1	98.1	96.7	84.3
1/1	107.9	98.6	95.6
1/2	109.8	104.7	102.1
1/4	111.3	108.9	106.1
0/1	110.8	107.9	105.6

Her bir destekleyicinin katalizör yüzey alanına etkisi de farklılık göstermektedir. Kalsine edilmiş katalizörlerden Al₂O₃ en yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir. Al₂O₃ destekli katalizörler daha aktif ve hidrokarbon seçiciliği daha yüksektir. %5 Al₂O₃ destekli Fe/Mn katalizöründe Mn₅O₈ (monoklinik), Fe₂O₃ (rombohedral) ve Mn₂O₃(kübik) fazları gözlemlenmiştir. Ham katalizörde ise MnCO₃ rombohedral yapı gözlemlenmiştir. Bu katalizörün reaksiyonu sırasında FeO (kübik), MnO (kübik), Fe₃O₄ ve Fe₂C (orto rombik) fazlar gözlenmiştir. Elde edilen BET analizi sonuçları da Tablo 3.6 da verilmiştir [9].

Tablo 3.6: Farklı destekleyici eklenmiş Fe-Mn katalizörü yüzey alanları.

Destek	Spesifik yüzey alanı(m ² /g)		
	Precursor	Kalsine Katalizör (Reaksiyondan önce)	Kalsine katalizör (Reaksiyondan sonra)
TiO ₂	112.0	109.8	105.3
Zeolit	145.3	139.7	133.1
MgO	123.6	118.2	115.4
Al ₂ O ₃	157.5	152.3	150.7
SiO ₂	165.6	148.2	142.6

3.3. Katalizör Geliştiriciler (Promotörler)

3.3.1. Silisyum

Porozite ve por büyüklüğü dağılımı, demir oksitin çöktürülmesi basamağında oluşturulur [10]. Demir oksit düşük poroziteye ve dar por büyüklüğü dağılımına sahiptir. Bu yüzden çöktürme işleminden sonra elde edilen katalizöre Si gibi promotörler eklenerek poroz özellikleri geliştirilebilir. Yapısal promotörler içerisinde en çok SiO₂ tercih edilmektedir [6].

Farklı Fe/Si oranlarının FTS' i nasıl etkilediği ve silikanın katalizör üzerindeki kimyasal / yapısal etkilerini incelemek için bazı çalışmalar yapılmıştır [11].

Silisyumun, FT katalizörlerindeki etkisinin genellikle fiziksel olduğu düşünülür. Daha yüksek yüzey alanı sağlar, küçük metal kristallerini kararlı hale getirir ve katalizörlerin dayanıklılığını artırır [11]. Ancak Fe/Si oranı 4 ü geçmesi halinde silikanın normal bir promotör olarak davranmadığı, aynı zamanda bağlayıcı olarak da görev yaptığı düşünülmektedir. Bu durum yüksek yüzey alanlı demir oksitin sinterleşmesini engellemektedir [12].

Silika ve demir, FTS sırasında Fe₂SiO₄ e dönüşen Fe-O-Si yapısı oluşturarak etkileşir. Bu etkileşim demir oksit fazı içerisindeki demir atomlarının elektronik yapısını büyük oranda bozar ve katalizörün aktivasyonunu ve indirgenmesini zorlaştırır [11].

Silisyum, demirin dispersiyonunu artırır aynı zamanda aktif demir parçacıklarının birleşmesini engeller. Silisyum eklenmesi katalizörlerin adsorpsiyon bölgelerini büyük oranda etkiler yani zayıf olan hidrojen adsorpsiyon bölgelerinin sayısını azaltırken kalsinasyon yapılmış veya indirgenmiş katalizörlerin üzerinde H₂, CO ve O₂ adsorpsiyonu mukavemetini artırır [11]. Yapılan bir çalışmada, SiO₂ içeren katalizörlerin düşük kalsinasyon ve indirgeme sebebiyle düşük katalitik aktivite gösterdiği saptanmıştır [6].

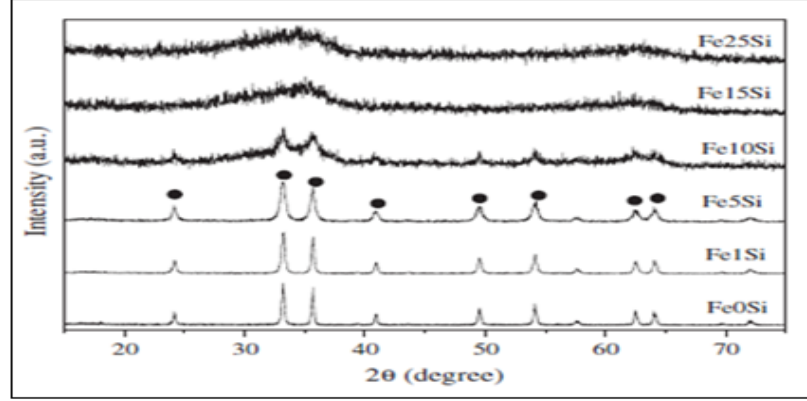
Biyo-kütle türevli sentez gazı kullanılarak, SiO₂'in FT sentezi üzerindeki etkisi incelenmiş ve sonuç olarak SiO₂'in demir oksit dağılımını azalttığı, kimyasal promotör olan Cu ile Fe arasındaki etkileşimi engellediği, Fe₂O₃'ün Fe₃O₄'e indirgenmesini bastırdığı ve FT reaksiyonunu gaz fazındaki hidrokarbonlara yönlendirdiği bulunmuştur. Yine aynı çalışmada, SiO₂'in, çöktürülmüş Fe-Mn katalizörünün (normal şekilde kurutulmuş) yapısına, indirgenme ve katalitik performansına nasıl etki ettiği araştırılmıştır. Belli miktardaki SiO₂'in, katalizörün kristal boyutlarını küçülttüğü, Fe₂O₃'ün FeO'e indirgenmesini hızlandırdığı, ağır hidrokarbon seçiciliğini artırdığı ve katalizörün kararlılığını artırdığı gözlenmiştir [6].

Tablo 3.7 de gösterildiği gibi katalizör bileşimindeki silika miktarı arttıkça katalizörün yüzey alanı artmakta buna karşılık por büyüklüğü azalmaktadır. Bu hem demir oksitler için hem de metalik hale indirgenmiş demir katalizörü için böyledir [11].

Tablo 3.7: Farklı oranlarda hazırlanan Fe/Si katalizörünün yüzey özelliklerine etkisi.

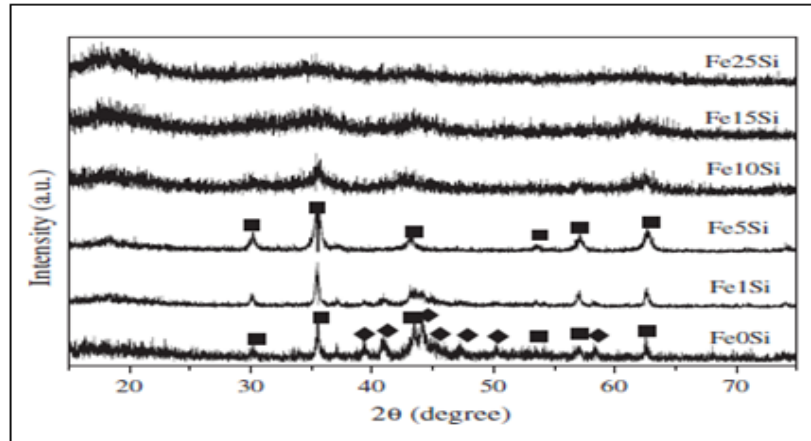
Katalizörler	BET (m ² /g)	Por Hacmi (cm ³ /g)	Ort.Por Büyüklüğü (nm)
Fe-0Si	18	0.17	32.2
Fe-1Si	30	0.18	18.7
Fe-5Si	78	0.31	12.5
Fe-10Si	146	0.37	7.7
Fe-15Si	187	0.31	5.0
Fe-25Si	222	0.30	4.2

Şekil 3.5 de katalizörlerin kalsinasyon işleminden sonraki XRD sonuçları verilmiştir. Silisyum içermeyen katalizördeki pikler karakteristik hematit(●) pikleridir. Katalizördeki silisyum içeriği arttıkça bu keskin pikler yayvanlaşmakta ve kaybolmaktadır [11].



Şekil 3.5: Farklı oranlarda silisyum içeren katalizörlerin kalsinasyon sonrası XRD grafikleri.

Şekil 3.6 da katalizörlerin indirgeme işlemlerinden sonraki XRD sonuçları verilmiştir. Silisyum içermeyen demir katalizöründe magnetit (■) ve demir karbit (◆) pikleri birbirine karışmış durumdadır. Silisyum oranı arttıkça yine pikler bozulmaktadır [11].

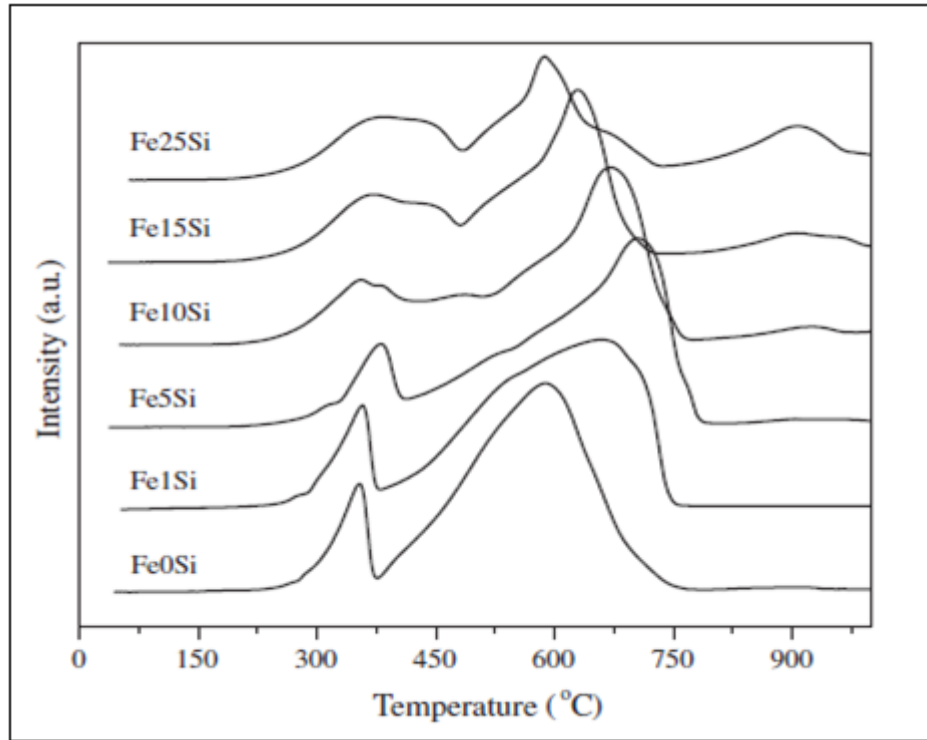


Şekil 3.6: Farklı oranlarda silisyum içeren katalizörlerin indirgeme sonrası XRD grafikleri.

Silisyumun XRD piklerini bozmasının sebebi, kuvvetli Fe-O-Si bağlarının oluşması ve bu bağların kırılmamasından dolayı demir oksit ve silisyum oksit

kristallerinin oluşmamasıdır. Dolayısıyla silisyum miktarı arttıkça yapı amorf bir hal almaktadır [11].

TPR sonuçlarına göre (Şekil 3.7) silisyumsuz demir katalizörünün 377°C ve 589°C de H₂ tüketim pikleri görülmektedir. Silisyum miktarı arttıkça pikler yayvan hale gelmektedir. 900°C de bile Fe-O-Si bağlarının görülmesi bu bağların ne kadar kuvvetli olduğunu göstermektedir. Az miktardaki silisyum dahi katalizör indirgenmesini engellemektedir [11].



Şekil 3.7: Farklı oranlarda silisyum içeren katalizörlerin H₂-TPR profilleri.

Çok fazla çalışma yapılmasına rağmen, demir bazlı katalizörlere SiO₂'in etkisi hala tam olarak anlaşılammıştır. Çünkü bu çalışmalar değişik şartlarda veya değişik katalizör sistemlerinde yürütülmektedir. Bu yüzden demir bazlı katalizörlerin aktivite, seçicilik ve stabilitesi üzerine SiO₂'in etkilerinin neler olduğunu anlamak için araştırmalar her geçen gün artarak devam etmektedir [3], [12]-[14].

3.3.2. Mangan

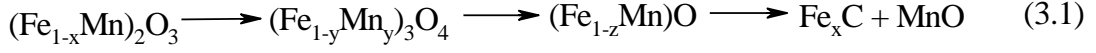
Demir-Mangan katalizörleri en önemli katalizör sistemlerinden biridir [15]. Mangan destekli demir bazlı FT katalizörleri düşük karbon sayılı olefinlere karşı seçicidir [16]–[18]. Manganın demir katalizörüne FTS de aşırı hassasiyet kazandırdığı tespit edilmiştir. Demir sülfat kullanılarak hazırlanan demir-mangan katalizörler ile gerçekleştirilen reaksiyonda; C₂-C₄ hafif olefin seçiciliği artarken, metan ve CO₂ (karbondioksit) seçiciliğinin azaldığı görülmüştür [17], [19], [21].

Uygun miktardaki mangan, FTS aktivitesini ve yüzey bazikliğini arttırmakta ve katalizörün kalsinasyonunu kolaylaştırmaktadır. Aşırı miktarda mangan kullanımı, katalizör yüzeyinde aşırı birikmeye neden olduğundan katalizörün kalsinasyonunu zorlaştırmaktadır. Aynı zamanda uygun miktardaki mangan ilavesi CH₄ oluşumunu bastırmakta ve reaksiyon sırasında ürün seçiciliğini ağır hidrokarbonlara (C₁₂₊) yönlendirmektedir [20]. Mangan, diğer promotörlere göre yapısal ve elektronik etki olarak daha kompleks etkiler göstermektedir [20], [22]-[25]. Katalizör yüzeyinde manganca zengin bölgeler oluşturulması, katalizörün hazırlanma sıcaklığına ve kullanılan mangan oksit miktarına bağlıdır. Ayrıca katalizörü hazırlama ve katalizör kompozisyonu arasındaki ilişki çalışılmaktadır [26]. İndirgeme sırasında ortamda su bulunması katalizörün manganca zengin olmasını kolaylaştırmaktadır [20], [27].

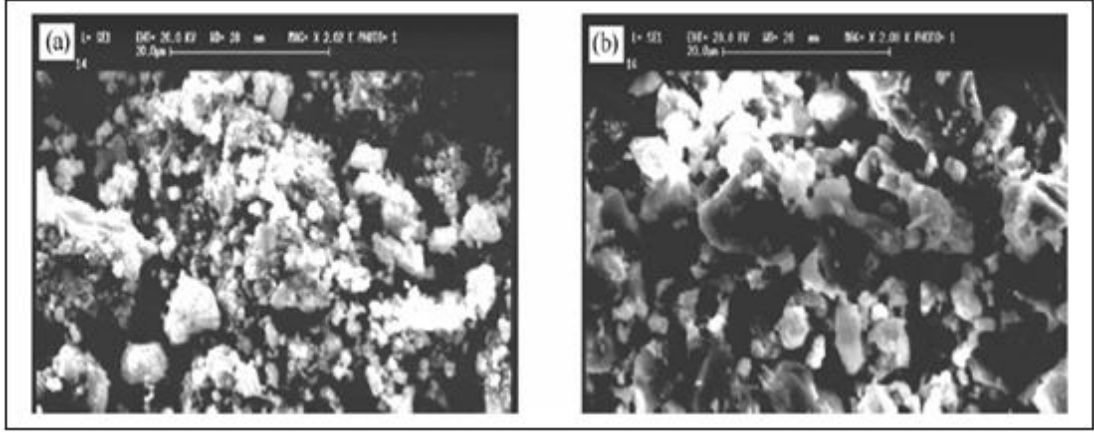
%100Fe - %0 Mn içeren kalsine edilmiş katalizörde, Fe₂O₃ (rombohedral) faz, %0 Fe - %100 Mn içeren katalizörde, Mn₂O₃ (kübik) faz gözlenmiştir. Diğer kalsine edilmiş katalizörlerde Mn₂O₃ (kübik) ve Fe₂O₃ (rombohedral) yapılar birlikte gözlenmiştir [9].

Mangan, demir bazlı katalizörlerinin kullanıldığı FTS de, özellikle düşük karbon sayılı olefin eldesi için çok kullanılan promotörlerden birisidir [9].

FT aktivitesi, Mn promotörü ile önemli derece artmaktadır, bu da Fe-Mn etkileşimlerinin ne kadar önemli olduğunun göstergesidir. Mn miktarının artması ile Fe-Mn etkileşimi artar. Aşırı Mn ilavesi Fe_xC konsantrasyonunu azaltırken Fe miktarını artırır. Mössbauer çalışmaları demir-mangan oksit fazları yüksek sıcaklıklarda (500°C) yapılan kalsinasyon sırasında görülmüştür. 2:1 H₂:CO oranı, 10 atm şartlarında ve ana komponentin demir olduğu bir katalizörde demir-mangan oksit, tıpkı Fe₂O₃ indirgenmesine benzer basamaklar içermektedir [28].

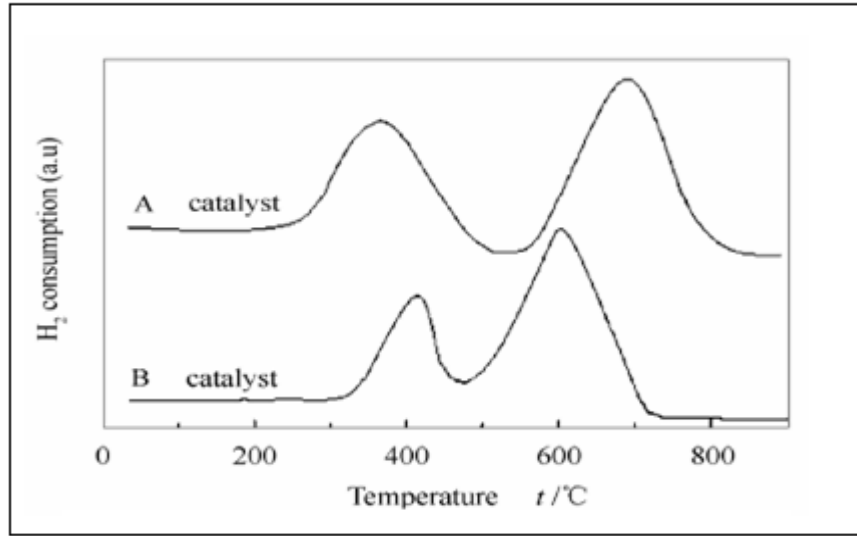


Başka bir çalışmada, kükürt içeren demir tuzu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.0 mol/L) ve $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.0 mol/L) kullanılarak %50Fe/%50Mn içeren bir katalizör hazırlanmıştır (katalizör A). Aynı katalizör, demir kaynağı olarak $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.0 mol/L) kullanılarak da hazırlanmıştır. XRD, TPR, SEM analizleri demir kaynağındaki kükürtün, katalizörün aktivitesini ve seçiciliğini etkilediği göstermiştir. Ayrıca demir (II) sülfat ile hazırlanan katalizörün olefin seçiciliğinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [19].



Şekil 3.8: Demir-Mangan katalizörlerinin SEM görüntüleri.
a) Katalizör A b) Katalizör B

SEM görüntülerinden, katalizör A ve B nin farklı morfolojik özelliklere sahip olduğu anlaşılmaktadır. A katalizörünün yığılma boyutu, B katalizörününkinden daha küçüktür. Bunun sebebinin, A katalizörünün yüzeyinin küçük demir ve mangan oksit kristalleri ile kaplanmasının olabileceği düşünülmektedir [19].



Şekil 3.9: Demir-Mangan katalizörünün H₂-TPR Profilleri.
(Katalizör A ve Katalizör B)

A ve B katalizörlerinin indirgenme prosesi iki basamaktan oluşmaktadır. A katalizörünün yüksek sıcaklık piki 690°C, B katalizörünün yüksek sıcaklık piki 600°C civarında gözlenmektedir. Düşük sıcaklık pikleri ise sırasıyla A katalizörü için 390°C, B katalizörü için 410°C dir. TPR eğrilerinin kapladığı alanlardan H₂ tüketimi hesaplanarak katalizörlerin indirgenme yüzdeleri bulunmuştur. Buna göre A katalizörünün %60.4, B katalizörünün %77.7 oranında indirgendiği bulunmuştur [19].

Manganın, saf demir katalizörler ve promotörlü katalizörler üzerinde etkileri geniş çaplı araştırılmaktadır [9]. Kimyasal endüstrisinde ham madde olarak kullanılan olefin ve orta destilasyon ürünü seçiciliğinden dolayı son yıllarda mangan katalizörleri üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu yüzden Fe-Mn katalizörü endüstriyel uygulama açısından ümit vericidir [15].

3.3.3. Bakır

Bakır ticari FTS prosesinde katalizörün magnetit ve metalik demire indirgenmesini kolaylaştırdığı için yaygın olarak kullanılmaktadır [29], [30]. Bakır ayrıca katalizörün kalsinasyonunu da kolaylaştırmaktadır. CO₂-TPD (Temperature Programmed Desorption) sonucuna göre bakır ve potasyum, promotörlü katalizörlerin bazikliğini arttırmaktadır. Katalizörün kararlı durum

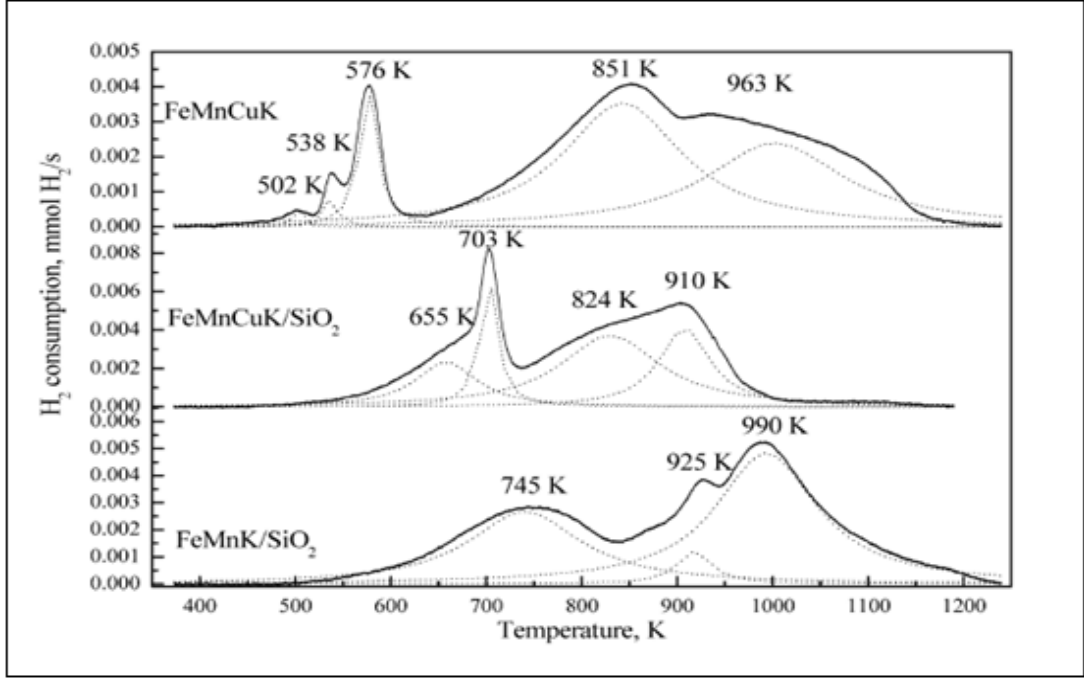
aktivitesini nasıl etkilediği tam olarak bilinmemekle birlikte katalizörün aktivasyonunu arttırmakta dolayısıyla reaksiyonun başlama süresini kısaltmaktadır. Bakır ilavesi hidrokarbon seçiciliğini de ağır hidrokarbonlar yönünde etkilemektedir. [29], [35].

Demir bazlı katalizöre bakır ilavesinin hidrokarbon ürünlerinin ortalama moleküler ağırlığını arttırdığı gözlemlenmiştir [35]. Fakat farklı bir çalışmada bakır promotörlü Fe-Zn katalizörünün CH₄ seçici davrandığı belirtilmiştir [30]. Bakırın, FTS seçiciliğine etkisi konusunda pek çok çalışma yürütülmektedir. Birbirine zıt sonuçlar elde edilebilmektedir, bunun sebebi olarak da farklı katalizör sistemleri üzerinde ve farklı deney ortamlarında bu çalışmaların yürütülmesi gösterilmektedir.

Bakır üzerine yapılan en yeni çalışmalardan biri de, bakırın spinel bakır ferrit (CuFe₂O₄) ve delafosit (CuFeO₂) bileşiklerini model olarak yapılan çalışmadır, bu yapılar hematit ile mukayese edilmiştir. Kristal yapı içerisindeki bakır bileşenleri, hidrojen veya karbonmonoksit tarafından katalizörün indirgenmesi ile kristal yapı bozularak magnetit ve metalik bakır oluşturmaktadır. Bakır, magnetitin hidrojen ile α-Fe indirgenmesini kolaylaştırırken CO ile indirgemedi χ-Fe₅C₂ oluşumunu hidrojen kadar kolay bir şekilde gerçekleştirmez [31].

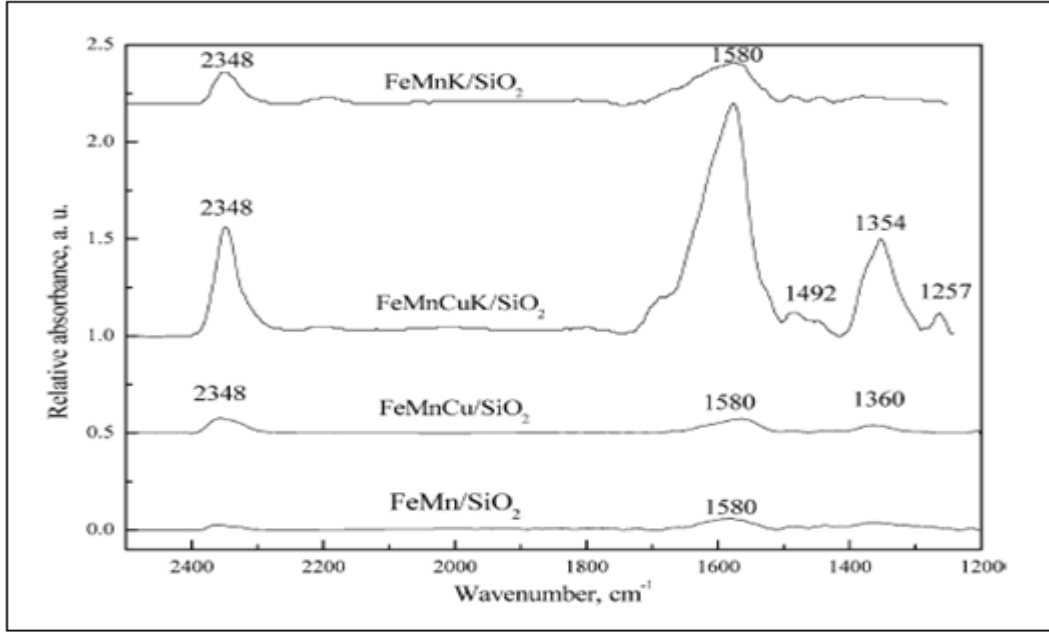
Bakır ve potasyum varlığında demir karbit oluşumu artar ve bakır-potasyum promotörlü katalizörlerde karbit dispersiyonu daha yüksek olur [30].

Fe-Mn katalizörlerinin indirgenme davranışları üzerine bakır etkisi H₂-TPR kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 3.10 da (FeMnK/SiO₂, FeMnCuK/SiO₂ ve FeMnCuK) katalizörlerinin H₂-TPR profilleri gösterilmiştir. FeMnCuK katalizörünün H₂-TPR profili birkaç pikten oluşmaktadır. FeMnCuK/SiO₂ katalizörü, FeMnCuK katalizörü ile benzer pikler vermiştir. Ama silisyum ilavesi ile katalizörün H₂-TPR pikleri daralmıştır. FeMnCuK/SiO₂ katalizörünün, indirgenmeye başlama sıcaklığı daha yüksek ve indirgenmenin bittiği sıcaklık FeMnCuK katalizörüne göre daha düşüktür. Bakır promotörü içermeyen katalizör, FeMnK/SiO₂, düşük sıcaklıkta ve daha yayvan pik vermektedir. Grafikten de anlaşılacağı gibi katalizörlerin H₂-TPR profilleri arasında farklılıklar vardır [29].



Şekil 3.10: FeMnK/SiO₂, FeMnCuK/SiO₂ ve FeMnCuK katalizörlerinin H₂-TPR Profilleri. (—) Deney Sonucu Elde Edilen Eğriler ; (· · ·) Lorentzian Multi- Pik Düzeltme Eğrileri.

FeMnCuK katalizörünün TPR profilinde düşük sıcaklıklarda iyi ayrılmış üç indirgenme piki görülmektedir. Bunlar CuO, Mn₂O₃, Fe₂O₃ ün indirgenme pikleridir. Fakat bu pikler FeMnK/SiO₂ ve FeMnCuK/SiO₂ katalizörlerinin TPR profilinde yayvan pikler ile perdelenmiştir. Bunun sebebi silisyumun, metal oksitlerin indirgenmesine engel olmasıdır. FeMnCuK/SiO₂ katalizörünün yüksek sıcaklıktaki piki, FeMnCuK katalizörünün yüksek sıcaklık pikinden daha dardır. Silisyum destekli, bakır promotörlü demir oksit; desteksiz ve promotörsüz demir oksitten daha kolay α -Fe ye dönüşür. Çünkü demir oksit, silika üzerine düzgün bir şekilde dağılarak demir oksit kristallerinin birleşmesi önler ve yüksek sıcaklıkta demir oksitin indirgenmesini kolaylaştırır. Sonuç olarak FeMnCuK/SiO₂ katalizörünün indirgenmesi için FeMnK/SiO₂ katalizöründen daha düşük sıcaklık yeterlidir. Buradaki en büyük etken ise bakırın, katalizörün indirgenmesini kolaylaştırıcı rol oynamasıdır [29].



Şekil 3.11: FeMnK/SiO₂, FeMnCuK/SiO₂, MnCu/SiO₂ ve FeMn/SiO₂ katalizörlerinin IR Spektrumları.

Dört katalizöre CO₂ adsorpsiyonu yapıldıktan sonra IR spektrumu alınmıştır (şekil 3.11). FeMnK/SiO₂, FeMnCuK/SiO₂, FeMnCu/SiO₂, and FeMn/SiO₂ katalizörleri CO₂ adsorpsiyonundan sonra 2348, 1580, 1450, 1355 ve 1257 cm⁻¹ de soğurma bantları vermiştir. Bu bantlar katalizör yüzeyinde bazik bölgeler üzerinde oluşan karbonatları göstermektedir. Bu dört katalizörün spektrumları kıyaslandığında, FeMn/SiO₂ ve FeMnCu/SiO₂ katalizörlerinin karbonat bandının yoğunluğunun çok zayıf olduğu görülür. Potasyum promotörünün etkisiyle FeMnK/SiO₂ üzerindeki 2348 ve 1580 cm⁻¹ piklerin boyları uzamıştır. FeMnCuK/SiO₂ katalizörünün bütün karbonat bantları bakır promotörü ile daha net hale gelmiştir. Bu sonuçlar göstermiştir ki; bakır ve potasyum içeren katalizör FeMnCuK/SiO₂; promotörsüz ve bakır ile potasyumun ayrı bulunduğu katalizörlerden (FeMn/SiO₂, FeMnCu/SiO₂ ve FeMnK/SiO₂) daha fazla bazik yüzey bölgesine sahiptir [29].

3.4. Reaksiyon Mekanizması

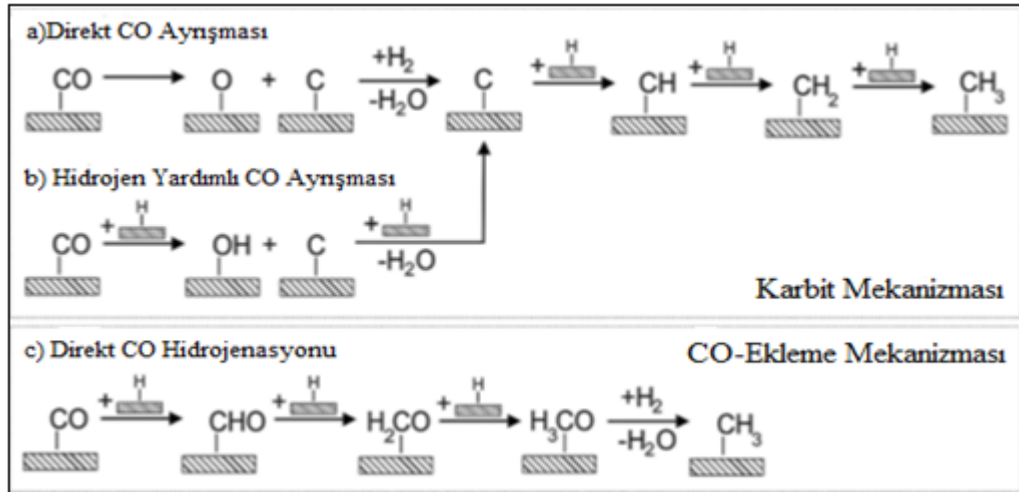
FT reaksiyonu aslında bir yüzey polimerizasyon reaksiyonudur [37]. Fischer-Tropsch reaksiyonunun mekanizması hakkında pek çok görüş ortaya atılmıştır. Bu görüşler Fischer ile başlayıp günümüze kadar devam etmiştir. Fischer, genellikle

karbit mekanizmasına atıfta bulunarak bazı reaksiyon mekanizma olasılıkları üzerinde durmuştur [38]. Fakat CO ekleme mekanizması (CO-insertion mechanism) da karbit mekanizması kadar gündemdedir [37].

Karbonmonoksitin katalizör mekanizması temel olarak dört adımdan oluşur:

- Reaktanların (CO ve H₂) adsorpsiyonu,
- CO aktivasyonu (zincir başlangıcı),
- Zincir uzaması,
- Zincir sonlanması (ürün oluşumu).

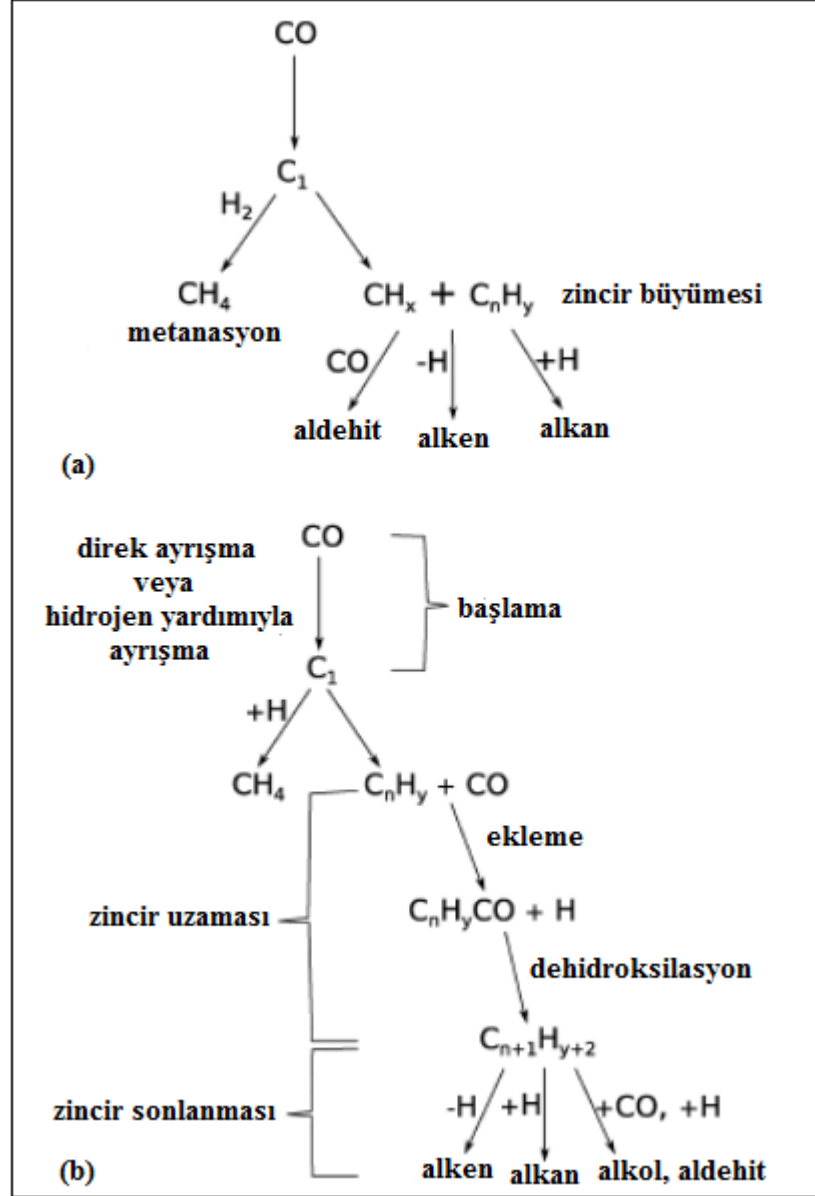
Şekil 3.12 de muhtemel CO ekleme ve karbit mekanizmasının CO nin aktivasyon basamağı gösterilmiştir. Klasik karbit mekanizmasında CO aktivasyon basamağı CO direkt ayrışırken, CO ekleme mekanizmasında oksijen karbon bağı zayıflayana kadar hidrojenasyon olur sonra su ayrılması ile ilk metil grubu oluşur. CO ekleme mekanizmasında yapılan yeni bir modifikasyona göre şekil 3.12 de görüldüğü gibi önce hidrojen yardımıyla C ve O ayrışır ve oksijen su olarak ortamdaki uzaklaşır [36], [37].



Şekil 3.12: FT reaksiyonu başlangıç mekanizması.

Karbit mekanizmasına göre reaksiyonda ilk oluşan karbit, H₂ ile doyarsa metan oluşur (metanasyon) veya oluşan -CH_x grupları birbirine bağlanarak farklı türde hidrokarbon bileşiklerini meydana getirir [37].

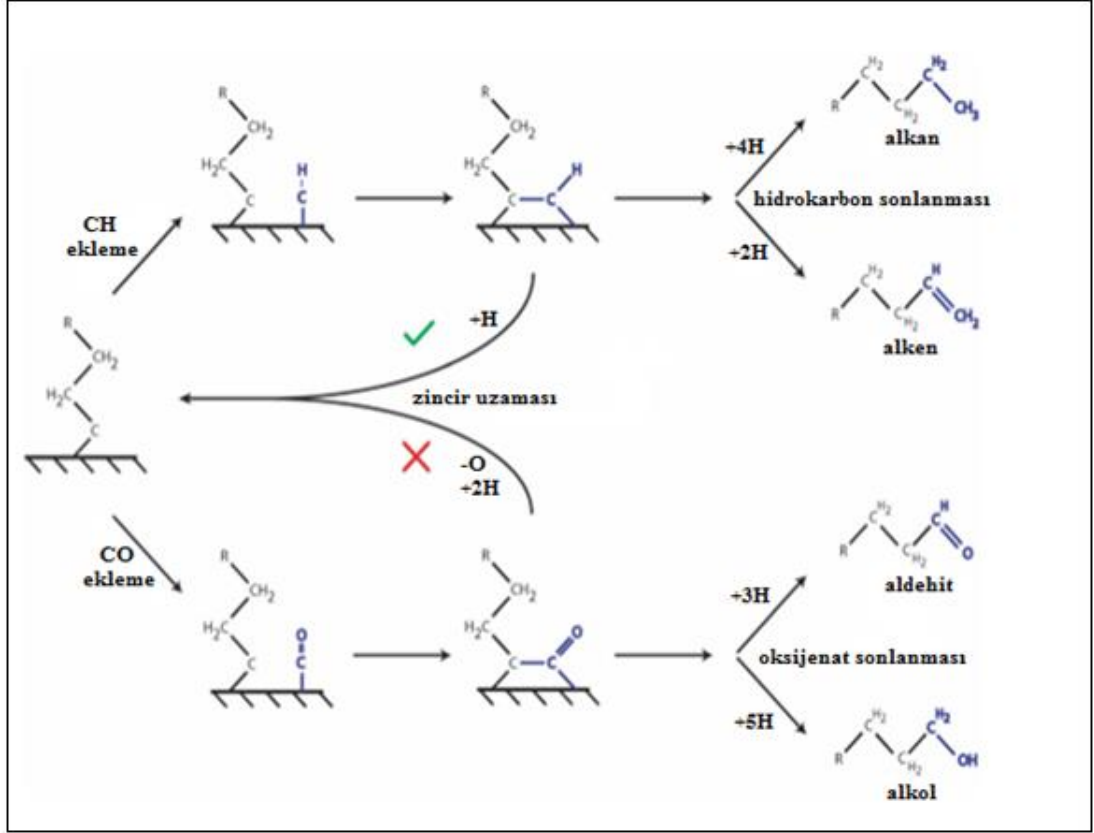
Karbonmonoksit ekleme mekanizmasının ilk basamağı daha önce belirtildiği gibi iki şekilde gerçekleşebilir. Zincir büyüme reaksiyonları C_nH_y grubuna CO bağlanması ile devam edebilir [37].



Şekil 3.13: FT reaksiyonunun a) Karbit ve b) CO ekleme mekanizmalarına göre zincir büyüme basamakları.

Şekil 3.12 deki mekanizmayı daha ayrıntılı olarak Şekil 3.13 de görebiliriz. Zincir uzaması sırasında katalizöre bağlı ilk karbona $-CH-$ grubu bağlanırsa iki ihtimal vardır. Son karbon hidrojen ile doyurularak reaksiyon sonlanır veya zincir uzaması devam eder. CO ekleme mekanizmasında katalizöre bağlı karbona CO

bağlandığında artık bu zincirin uzama ihtimali kalmaz doymamış karbon hidrojen ile doyurularak reaksiyon sonlanır [37].



Şekil 3.14: FT reaksiyonunda iki çeşit mekanizmaya göre zincir uzaması ve sonlanması.

CO ekleme mekanizması ile aldehit, alkol, karboksilli asitlerin oluştuğu düşünülmektedir. Oluşan bu ürünler de uzun zincirli yapılar teşkil etmemektedir. Uzun zincirli alkan ve alken türevlerinin karbit mekanizmasını takip ederek oluştuğu görüşü ön plana çıkmaktadır [37].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez kapsamında yürütülmüş olan deneysel çalışmalar, TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsünde yürütülmekte olan TARAL projesi “TRİJEN-Biyokütle ve Kömür Karışımlarından Sıvı Yakıt Üretilmesi” başlıklı projenin Fischer Tropsch yöntemi ile sıvı yakıt üretimi iş paketi kapsamında yürütüldü. Katalizör sentezi ve performans testleri Enerji Enstitüsü’nde bulunan sistemlerde gerçekleştirildi.

Çalışmada; demir bazlı Fischer Tropsch katalizörüne gerek yapısal özelliklerini gerekse aktivite ve seçicilik gibi performans özelliklerini iyileştirmek amacıyla bazı promotörlerin (mangan, silisyum, bakır) eklenerek bu promotörlerin katalizöre olan etkilerinin belirlenmesi hedeflendi. Temel katalizör hazırlama yöntemi olarak çöktürme metodu seçildi. Öncelikle sadece demir içeren bir katalizör hazırlandı. Sonrasında çöktürme sırasında katalizörün yapısına farklı oranlarda silisyum ve bir katalizöre de silisyum ile beraber mangan ilave edildi. Ayrıca sadece demir içeren katalizöre emdirme (impregnasyon) yöntemi ile çeşitli oranlarda bakır eklenerek, bakırın katalizör indirgenmesi üzerindeki etkisi incelendi.

Sentezlenen tüm katalizörler için; metal içeriklerinin belirlenmesi amacıyla ICP (İndüklenmiş Çift Plazma) analizi, kristal faz özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD, yüzey alanı değişimlerinin belirlenmesi amacıyla yüzey alanı analizi, yüzey morfolojisinde belirlenen değişimlerin belirlenmesi için SEM analizi, bağ yapılarının belirlenmesi amacıyla IR analizi ve indirgenme davranışının belirlenmesi amacıyla TPR analizi yapıldı. Son olarak da katalizörün Fischer-Tropsch sentezinde kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla aktivite ve seçicilik değerlerinin belirlendiği sabit yatak test sistemi katalizör testleri gerçekleştirildi. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddeler (Tablo 4.1) ve enstrümental analiz cihazları (Tablo 4.2) hakkındaki bilgiler aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Tablo 4.1: Sentez işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

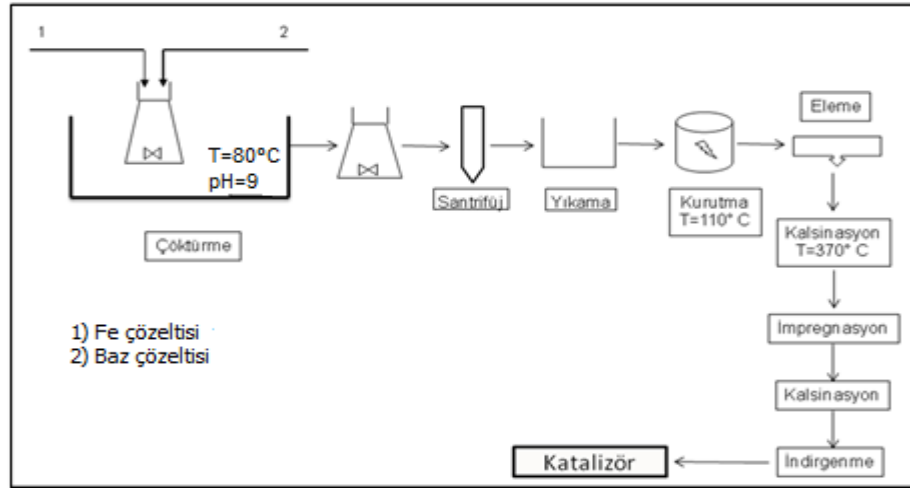
Adı	Üretici firma	Katalog No	Özelliği
Demir Nitrat	Alfa Aesar	12226	% 98
Amonyak	Merck	105426	% 32
Tetraetilortosilikat	Alfa Aesar	A14965	% 99
Mangan Nitrat	Alfa Aesar	A18521	% 98
Bakır Nitrat	Alfa Aesar	A14004	% 98

Tablo 4.2: Laboratuvar işlemlerinde kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
ICP-OES	Perkin Elmer Optima 7000 DV	Gebze Teknik Üniversitesi
Yüzey alanı (BET)	IGA03 Gravimetrik Analizer	TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü
XRD toz diffraktometresi	Rigaku Cu D/Max-Ultima+/PC	Boğaziçi Üniversitesi
Infrared Spektroskopisi	Perkin Elmer Spektrum 100 Spektrometer	Gebze Teknik Üniversitesi
SEM	Philips XL 30 SPEG	Gebze Teknik Üniversitesi
TPR	IGA03 Gravimetrik Analizer	TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü

4.1. Katalizör Sentezi

Demir bazlı katalizörler çöktürme yöntemi ile hazırlandı. Katalizör üretim aşamaları Şekil 4.1 de, üretim düzeneğinin fotoğrafı Şekil 4.2 de verildi. Çöktürme işlemi için öncelikle 0.5 molar (M) demir nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan demir nitrat çözeltisi ve %32 lik amonyak (NH_4OH) çözeltisi ayrı pompalar yardımıyla pH=9 olacak şekilde uygun debilerde, aynı anda sürekli karıştırma yapılan bir erlene 80°C 'de beslendi. pH metre yardımı ile erlen içindeki karışımın pH değeri sürekli olarak kontrol edildi.



Şekil 4.1: Demir bazlı katalizör sentez şeması.



Şekil 4.2: Demir bazlı katalizör sentez düzeneği.

Çöktürme işleminden sonra çökelek, çökmeyen demir, nitratlı bileşikler ve amonyak gibi istenmeyen iyonların uzaklaştırılması için saf su ile pH=7 olana kadar yıkandı. Elde edilen çökelti 2 saat 80°C de, 1 gece 110°C'de etüvde kurutuldu. Kurumuş olan ham katalizör agat havanda kontrollü bir şekilde öğütülerek toz haline getirildi. Şekil 4.3 de görülen elek sistemi ile tane boyutu 250-350 μ olacak şekilde elendi. Hidroksit fazda olan katalizörün indirgenebilir ve daha stabil bir faz olan oksit faza dönüştürülmesi için katalizör kalsine edildi. Kalsinasyon işlemi, kül fırınında 400°C'de 6 saat süreyle kuru hava atmosferi altında yapıldı. Sıcaklık, oda sıcaklığından 400°C'ye kadar 3°C/dakika ısıtma hızıyla çıkarıldı. Kalsinasyonu

tamamlanan katalizör karakterizasyon çalışmalarında ve performans testlerinde kullanılmak üzere şişelendi (Şekil 4.4).



Şekil 4.3: Eleme cihazı.



Şekil 4.4: Sentezlenen demir bazlı FT katalizör örnekleri.

Silisyum ve mangan içeren katalizörlerin sentezlenmesinde mangan kaynağı olarak mangan nitrat $[Mn(NO_3)_2]$ silisyum kaynağı olarak tetraetilortosilikat ($SiC_8H_{20}O_4$) kullanıldı. Sadece Fe bazlı katalizör üretiminden farklı olarak, Mn ve Si içeren katalizörlerin sentezinde, hesaplanan miktarlarda $Mn(NO_3)_2$ ve $SiC_8H_{20}O_4$, hazırlanmış olan demir nitrat çözeltisine eklenerek iyice karıştırıldı, daha sonrasında çöktürme işlemi yapıldı. Katalizör sentezinin diğer aşamaları yukarıda tarif edildiği gibidir.

Elde edilen katalizörlerin metal içeriklerinin belirlenmesi için ICP analizleri gerçekleştirildi. Bu analizler sonucunda, katalizör içerisindeki metalik Fe miktarı 100 birim kabul edilerek diğer metallerin oranları hesaplandı. Hedeflenen ve sentezlenen metal içerikleri Tablo 4.3 de verildi. Bundan sonra tez metni boyunca kullanılacak olan ifadelerde katalizör adları hedeflenen metal oranları baz alınarak kullanılacaktır.

Tablo 4.3: Hedeflenen ve sentezlenen katalizörler.

Hedeflenen Katalizör	ICP Sonuçlarına Göre Sentezlenmiş Olan Katalizör
100Fe	100Fe
100Fe4Si	100Fe3.8Si
100Fe4Si5Mn	100Fe4.1Si4.2Mn
100Fe12Si	100Fe10.9Si

Ayrıca deneysel çalışmalarda bakır promotörünün katalizör indirgemesine olan etkisinin incelenmesi için sadece 100Fe katalizörüne promotör olarak bakır eklendi. Bakır, katalizörün yapısına impregnasyon yöntemi ile dahil edildi. Islak emdirme yöntemi olarak da bilinen impregnasyon işlemi kalsine edilmiş katalizör üzerine, bakır nitrat bileşiğinin sulu çözeltisinin eklenmesi ile yapıldı. Burada bakır nitrat çözeltisi hazırlanırken kullanılacak su miktarı önemlidir. Katalizör örneğini ıslatacak fakat katalizör üzerinde birikmeyecek kadar su kullanılmalıdır.

İmpregnasyon işlemi ultrasonik banyoda, oda sıcaklığında ve vakum altında gerçekleştirildi. Katalizör içinde bulunan metalik demir miktarı 100 birim kabul edildi ve bu miktar üzerinden 3, 5 ve 7 birim miktarlarda bakır içerecek şekilde $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ miktarı hesaplandı ve sulu çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti, ultrasonik banyoda, vakum altında 30 dakika bekletilen katalizör örneği üzerine pompa yardımı ile damla damla ilave edildi ve vakum altında 90 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutuldu. Bu süre sonunda katalizör bir porselen krozeye alınarak önce 2 saat 80°C de sonra 1 gece 110°C tutularak kurutuldu. Kurutulan numune kül fırınında 400°C de 6 saat süreyle kuru hava atmosferi altında kalsine edildi. Sonuç olarak; 100Fe3Cu, 100Fe5Cu ve 100Fe7Cu katalizörleri elde edildi.

4.2. Katalizör Karakterizasyon Çalışmaları

4.2.1. Yüzey Alanı (BET)

Katalizörlerin BET yüzey alanı ölçümleri IGA03 Gaz Sorpsiyon cihazı ile yapıldı. 50 mg numune tartılarak cihaza yüklendi, 400°C de 8 saat boyunca degaze edildi. Bu işlem sonrasında oda sıcaklığına soğutulan numune daha sonra sıvı azot ile -196°C ye soğutuldu ve numunenin bu sıcaklıktaki azot adsorpsiyon isoterminde faydalanılarak yüzey alanı hesaplandı. Yüzey alanı sonuçları Tablo 4.4 de verildi.

FT reaksiyonu katalizörün yüzeyinde gerçekleştiği için yüzey alanı önemli bir yere sahiptir. Yapısal promotörlerle yüzey alanı arttırmak mümkündür. Bu amaçla en yaygın olarak silisyum kullanılmaktadır. Çalışmada hazırlanan katalizörlerin BET analizi sonuçlarından anlaşılacağı gibi silisyum, FT demir katalizörünün yüzey alanını ciddi oranda arttırmıştır. Katalizördeki silisyum oranı arttıkça yüzey alanı da artmaktadır. Ancak silisyum ile beraber katalizör yapısına mangan dahil edildiğinde yüzey alanında bir miktar düşüş olmuş fakat katalizörün por çapında önemli bir değişiklik olmamıştır.

Tablo 4.4: Silisyumun yüzey alanına ve por çapına etkisi.

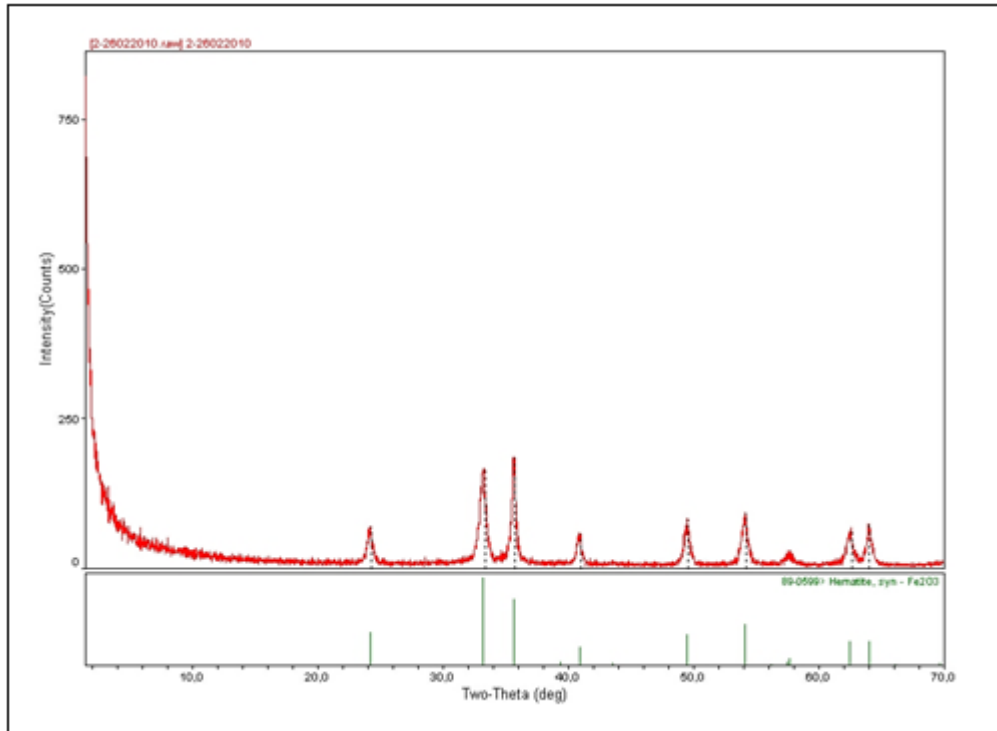
Katalizör	Yüzey Alanı(BET) (m ² /g)	Por Çapı (nm)
100Fe	52	1.3462
100Fe4Si	220	3.2982
100Fe12Si	286	2.9371
100Fe4Si5Mn	209	3.1062

4.2.2. X-Ray Difraksiyonu (XRD)

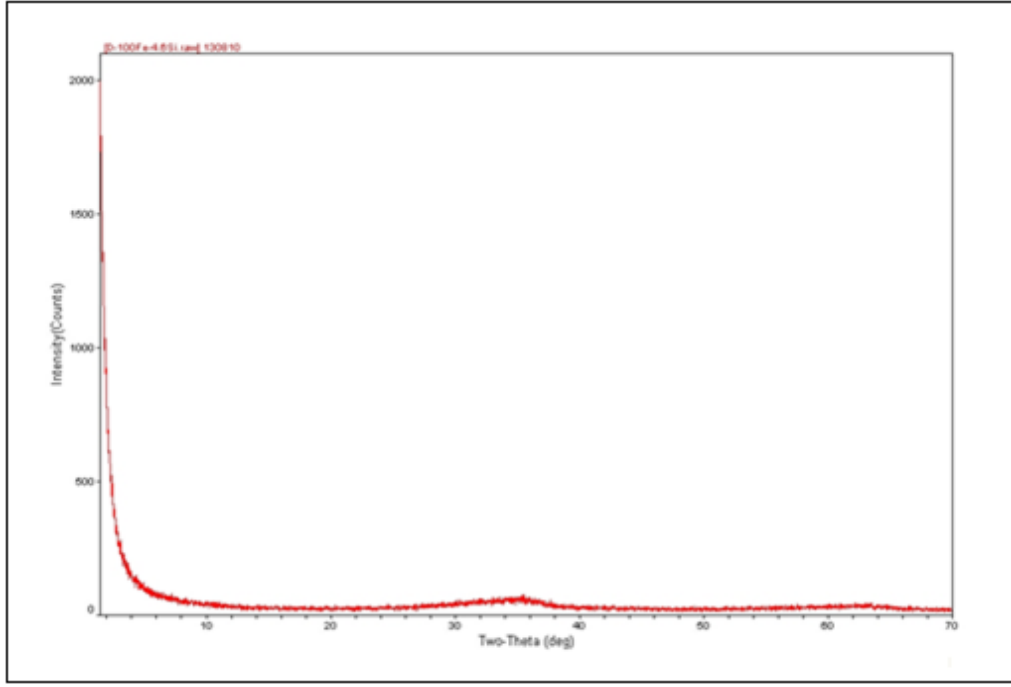
Hazırlanmış Fe bazlı katalizör örneklerinin kristal yapısını belirlemek için XRD analizleri yapıldı. Testler, Boğaziçi Üniversitesi AR-GE Merkezi'nde bulunan Rigaku'nun bakır hedefli X-ışını tüpüne sahip D/Max-Ultima+/PC, XRD cihazında gerçekleştirildi.

Katalizör örneklerinin kristal fazlarının belirlenmesi amacıyla yapılan XRD analizlerinin sonuçları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 da verildi. Şekil 4.5 de 100Fe örneğinin XRD grafiği görülmektedir. Karakteristik pikler 2θ açısı 24.1° , 33.2° , 35.8° de görüldü. Bu sonuçlara göre katalizörün tamamı hematit fazdaki demir oksitten oluşmaktadır.

Şekil 4.6 da 100Fe4Si örneğinin XRD grafiği görülmektedir. XRD grafiğinde demir oksite ait karakteristik bir pik gözlenmedi. Bu durum demir katalizörünün yapısındaki silisyumdan kaynaklanmaktadır. FT katalizörlerinde silisyumun olumsuz etkilerinden birisi de demir oksijen bağlarının arasına girerek hematit, magnetit gibi kristal haldeki maddelerin kristal yapısını bozmasıdır. Dolayısıyla katalizörler kısmen ya da tamamen amorf yapıda kalabilmektedir. Bu da katalizörün kalsinasyon işlemi sonrasında tam olarak kristal faza geçememesine ve dolayısıyla indirgenmesinin zorlaşmasına neden olmaktadır. Çünkü güçlü Fe-O-Si bağları sıcaklıkla bile kolaylıkla kırılmamaktadır.



Şekil 4.5: 100Fe Katalizörün XRD verileri.



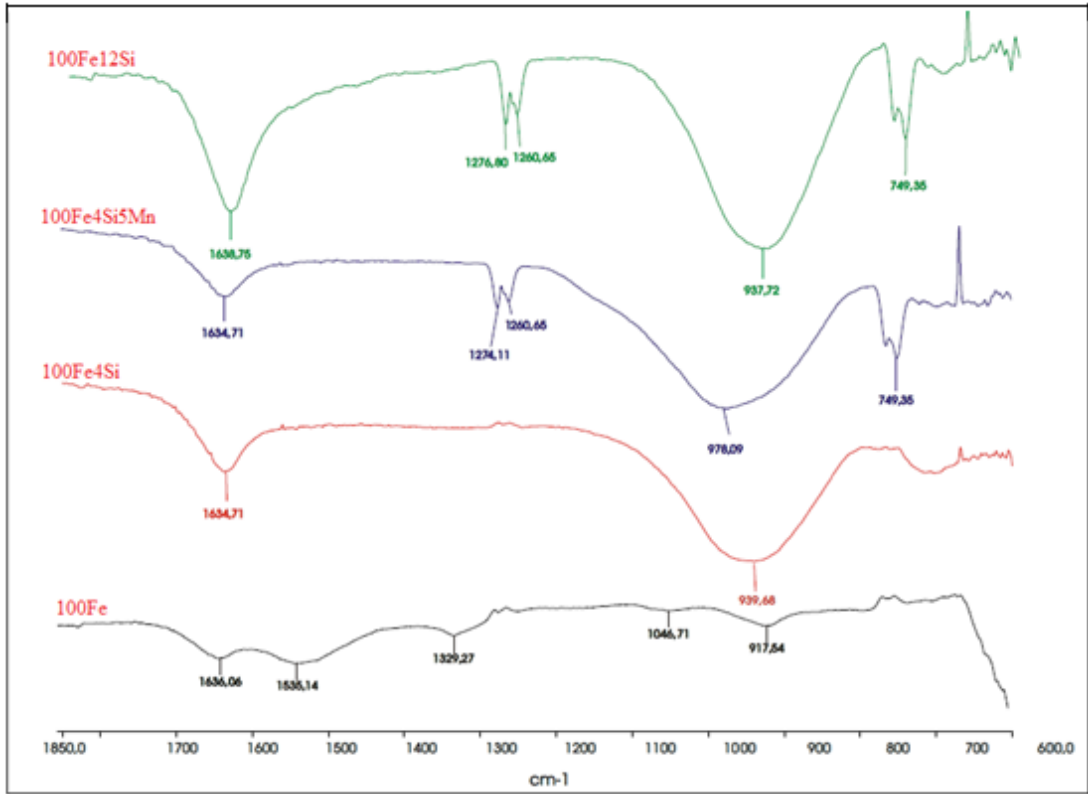
Şekil 4.6: 100Fe4Si katalizörünün XRD verileri.

100Fe12Si ve 100Fe4Si5Mn katalizörlerinin XRD desenlerinde de 10Fe4Si örneğinde olduğu gibi karakteristik bir demir pikine rastlanmadı. 100Fe örneğinin XRD grafiğinde demir oksit fazının görülmesi, fakat diğer tüm örneklerde görülmemesi, SEM görüntüleri ile de desteklendi.

4.2.3. Fourier Transform Infrared Analizi (FT-IR)

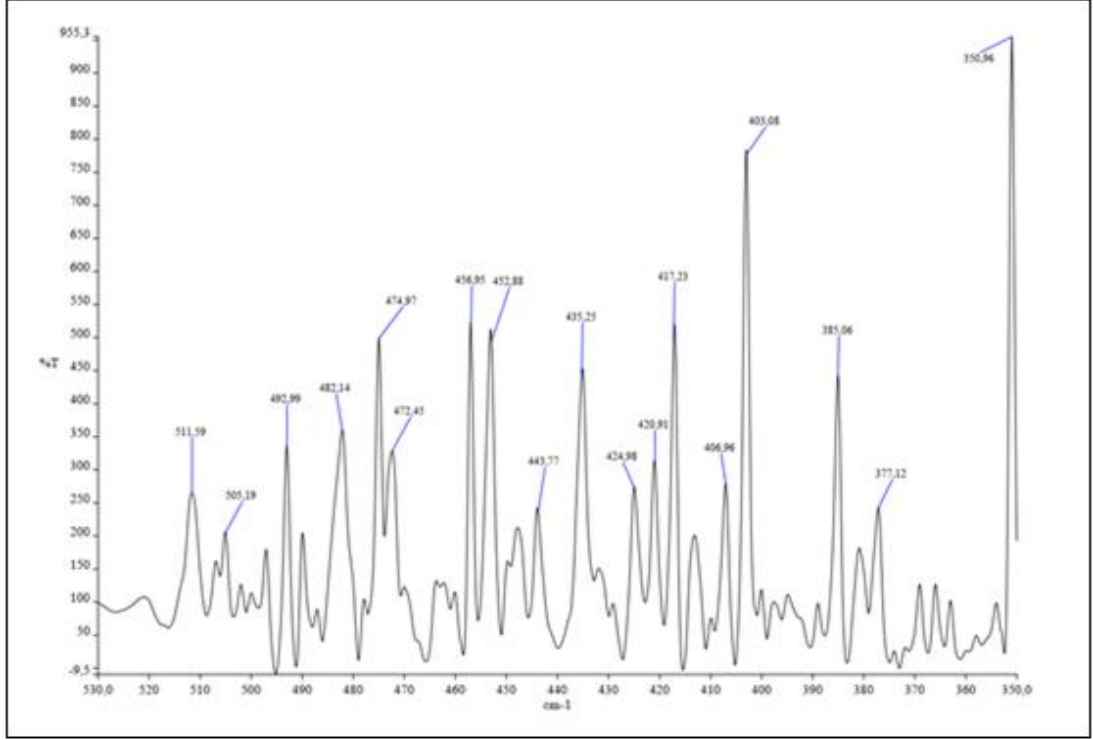
Analiz, GTÜ Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü' nde bulunan Perkin Elmer Spektrum 100 Spektrometer cihazıyla yapılmıştır. Deneysel çalışmadaki demir FT katalizörlerinin IR analizinde görülebilen bağlar genellikle Fe-O, Si-O, Fe-Si ve Mn-O bağlarının gerilme, eğilme ya da sallanma hareketleridir.

Şekil 4.7 de sentezlenen 100Fe4Si, 100Fe4Si5Mn ve 100Fe12Si katalizörlerinin FT- IR spektrumlarında, 1100-850 cm^{-1} arasındaki yayvan pik Si-O bağlarını göstermektedir [39]. Bu yayvan pik aynı zamanda Si-O-Si ve Si-O-Fe gerilme titreşimlerini de içermektedir [40]. Katalizörlerin kalsinasyonları sırasında kuru hava ile teması sonucu yüzeye bağlanan CO_2 molekülleri karbonatları oluşturmaktadır. 1276 cm^{-1} civarındaki pik CO_2 ye ait titreşim piklerini göstermektedir. 1600 cm^{-1} civarındaki yayvan pik C-O bağına aittir.



Şekil 4.7: Katalizörlerin 1850-600 cm^{-1} FT-IR spektrumları.

530-350 cm^{-1} IR spektrumu her katalizör için ayrı ayrı alınmıştır. Genel pikler tüm spektrumlarda yaklaşık aynı olduğu için sadece 100Fe12Si katalizörü IR sonucu verilmiştir. Şekil 4.8 deki IR spektrumundan 403 cm^{-1} deki şiddetli tek pik, 452 cm^{-1} ve 456 cm^{-1} orta şiddetteki iki pik ve 492 cm^{-1} zayıf tek pik Fe-O gerilmelerini göstermektedir [41]. 472 cm^{-1} ve 475 cm^{-1} deki pikler Si-O-Si eğilme titreşimlerini göstermektedir [39].

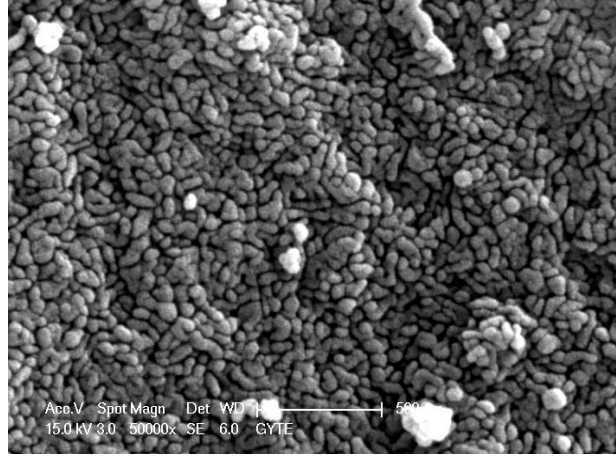


Şekil 4.8: 100Fe12Si katalizörü FT-IR spektrumu.

4.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

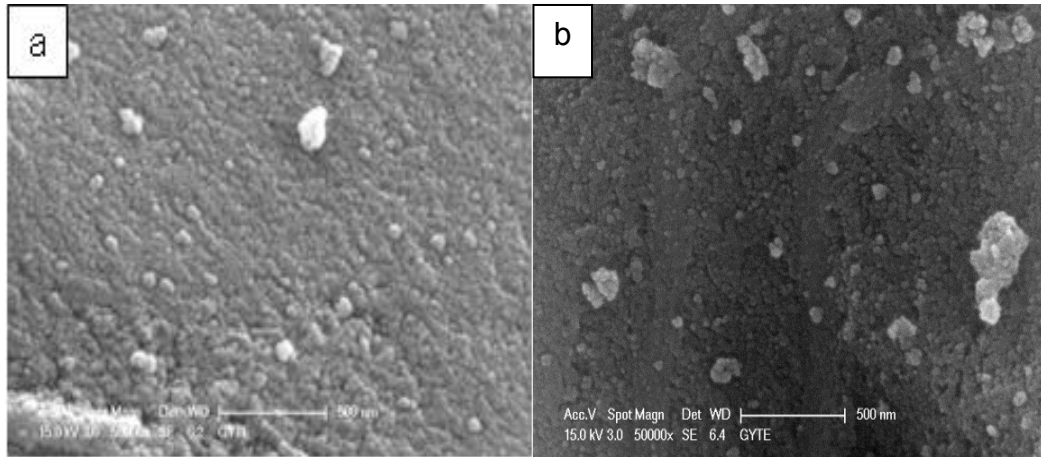
Demir bazlı katalizöre eklenen promotörlerin katalizör morfolojisine olan etkisini görmek amacıyla katalizörlerin SEM fotoğrafları çekildi. Analiz, GTÜ Malzeme Bilimi Mühendisliği SEM Laboratuvarlarında bulunan Philips XL 30 SPEG marka SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. SEM analizinden önce bütün örnekler 400°C de 6 saat süreyle kalsine edildi.

Şekil 4.9 da 100Fe örneğinin 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü verildi. Birbirine yapışık demiroksit kristalitleri net bir şekilde görülmektedir. Kristal boyutları 5 nm ile 100 nm aralığında değişmektedir. Parçacıklar düzgün şekilli, oval yapıdadır.



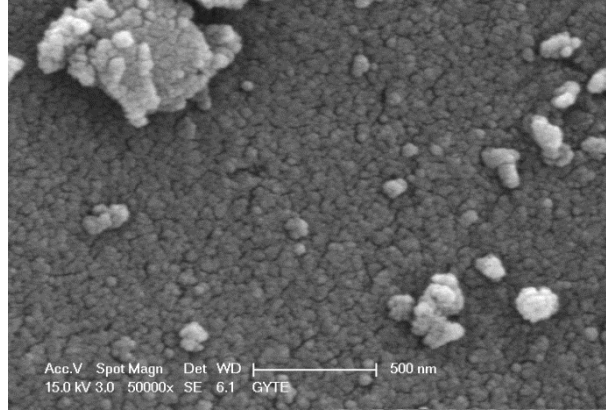
Şekil 4.9: 100Fe SEM görüntüsü.

Şekil 4.10 (a) ve 4.10 (b)'de sırasıyla 100Fe4Si ve 100Fe12Si katalizörlerinin SEM görüntüleri verildi. Bu görüntülerde demiroksit kristalitleri Şekil 4.9 da 100Fe örneğinde olduğu gibi net ve parlak görünmemektedir. Silisyum eklenmesi katalizörlerin kristal boyutunun küçülmesine ve daha gözenekli bir yapıya neden olmuştur. Yapıdaki gözeneklilik, silisyum miktarının artışıyla doğru orantılı olarak artmaktadır.



Şekil 4.10: a) 100Fe4Si ve b) 100Fe12Si katalizörlerinin SEM görüntüleri.

Şekil 4.11 de 100Fe4Si5Mn katalizörünün SEM görüntüsü verildi. 100Fe4Si ve 100Fe12Si örneklerinde olduğu gibi bu katalizörde de demir oksit kristalitleri tek tek belirgin olarak görünmemektedir. Gözenekli yapı, genel olarak yapıdaki silisyumdan kaynaklanmakla beraber, manganın yapıya katılmasıyla iyice küçülen kristalitlerin öbekler halinde oldukları görülmektedir.



Şekil 4.11: 100Fe4Si5Mn katalizörünün SEM görüntüsü.

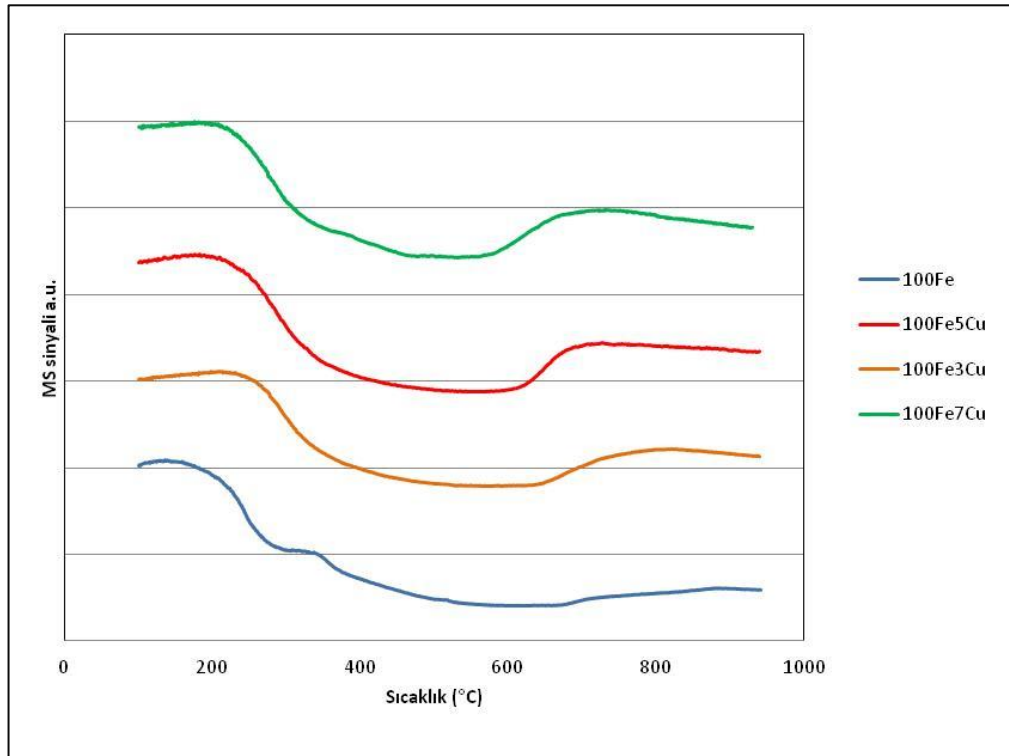
4.2.5. Sıcaklık Programlı İndirgeme (TPR) Analizi

TPR çalışmaları IGA03 Gaz sorpsiyon cihazında gerçekleştirildi. Analizde 50 mg örnek tartılarak cihaza yüklendi. Sisteme 50 ml/dk debi ile Argon+%5 H₂ karışım gazı beslenerek numune ortam sıcaklığından 950°C ye 5°C/dk ısıtma hızıyla ısıtıldı. Tüm katalizörler TPR öncesinde 400°C de hava akımı altında 6 saat süre ile kalsine edildi. Sistem çıkışına bağlı MS cihazı ile çıkan gazın analizi yapılarak H₂ ve H₂O miktarları analiz edildi. Şekil 4.12 de katalizör örneklerine ait TPR profilleri verildi. TPR analizlerinde numune sıcaklığına karşılık MS'den alınan H₂ sinyalinin değişimi verilmektedir. H₂ sinyalindeki azalma katalizörün indirgenmesi sırasındaki H₂ tüketiminden kaynaklanmaktadır.

Şekildeki eğriler değerlendirildiğinde 5Cu ve 7Cu içeren katalizörlerde indirgeme yaklaşık 210°C'de başlarken, 3Cu içeren katalizörde yaklaşık 240°C' de başlamıştır. Bu da artan bakır miktarının katalizörün indirgemeye başlama sıcaklığını olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Ancak 5Cu ve 7Cu için sonuçların benzer çıkması indirgemeye olan bu olumlu etkinin bakır miktarı ile doğru orantılı olmadığını belli bir değerden sonra daha fazla iyileşmeye sebep olmayacağı sonucuna varıldı. Genel olarak katalizör sentezinde kullanılan promotörlerin oranları dikkatli olarak seçilir ve belli oranların aşılmasına gayret gösterilir. Kullanılan metalin cinsine bağlı olarak bu oranlar değişiklik göstermektedir. Aşırı promotör eklenmesi aktif merkezlerin aşırı kapanması ve böylece aktivite düşüşlerine neden olması gibi olumsuz etkiler yaratabilmektedir. Cu içermeyen katalizörde indirgeme

yaklaşık 190°C’de başlamıştır ve bu değer bakır içeren tüm katalizörlerden daha düşüktür.

Bunun olası nedenleri araştırılırken karşılaşılan literatür bilgisi bu sonucu doğrulamaktadır. Zhang ve arkadaşları Cu promotörlü katalizörlerin kalsinasyon işlemi sonrasında hava ile temasının katalizörün indirgeme davranışı üzerindeki etkilerini inceledikleri çalışmalarında, bu katalizörlerin hava ile temas etmesi ile havadaki CO₂’in yüzeyde adsorblandığı ve yüzeyde yer alan Cu ile beraber yüzey karbonatları oluşturdukları ve bu yüzey karbonatlarının indirgemeye başlamayı geciktirdiği sonucuna varmışlardır [43]. Tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin kalsinasyon işlemi sonrasında inert ortamda saklanmadığı ve hava ile çeşitli şekillerde temas ettiği göz önünde bulundurulduğunda Cu içeren katalizörlerde indirgemeye başlama sıcaklıklarının bir miktar daha yüksek olması literatür bilgisi ile uyumludur.



Şekil 4.12: Farklı oranlarda bakır içeren katalizörlerin H₂-TPR profilleri.

Katalizörlerin indirgemeyi tamamlamaya başladıkları sıcaklıklar 3Cu, 5Cu ve 7Cu katalizörleri için sırasıyla 645°C, 600°C ve 570°C’dir. Bakır miktarı ile beraber katalizörlerin indirgenmelerinin tamamlandığı sıcaklıkların düşüş gösterdiği

sonucuna varıldı. 5Cu ve 7Cu katalizörleri için indirgenme bitiş sıcaklıklarının yakın olması ve indirgemeye başlama sıcaklıklarının neredeyse aynı olması 5Cu değerinin bakırın promotör olarak kullanımı için uygun bir oran olduğunu göstermektedir.

4.3. Katalizör Performans Testleri

Karakterizasyon çalışmaları, katalizörün yapısı ile ilgili önemli bilgiler sağlamakla beraber çalışabilirliği yani aktivite, seçicilik ve stabilite gibi reaksiyon şartlarındaki davranışları hakkında kesin bir bilgi sağlamaz. Bu nedenle sentezlenen her katalizörün uygun şartlarda test edilerek performans sonuçlarının belirlenmesi gerekir.

Sentezlenen katalizörlerin aktivite ve stabilite testleri sabit yatak test sisteminde yapıldı (Şekil 4.13). Test sisteminde reaktörün ısıtılması reaktörü çevreleyen bir fırınla sağlanmaktadır. Reaksiyon için gerekli olan gazlar (H_2 , CO , N_2) basınçlı tüplerden, akış kontrolörleri ile sisteme verildi. Sistem basıncı, sistemin çıkışına bağlanmış olan geri basınç kontrolörü ile sağlandı. Reaksiyon ürünleri reaktör çıkışına bağlanmış olan sıcak ve soğuk kapanlarda toplandı. Sistemin takibi ve işletim parametreleri değişiklikleri, hazırlanmış olan kontrol ara yüzü üzerinden gerçekleştirildi.



Şekil 4.13: Sabit yatak katalizör test sistemi.

Testlerde 250-355 µm boyutlarına elenmiş katalizörler kullanıldı. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen koklaşmayı (katalizörün aktivitesini yitirmesi) azaltmak için katalizör kuartz ile seyreltilerek reaktöre yüklendi. Katalizör testleri; kalsinasyon, aktivasyon (indirgeme) ve Fischer-Tropsch sentezi olmak üzere üç aşamalı bir proses olup; her bir katalizör için 100 saat sürdü.

Testler öncesinde katalizörler kalsinasyon ve aktivasyon (indirgeme) işlemlerine tabi tutuldu. Katalizör reaktöre yüklendikten sonra ilk olarak katalizörün kalsinasyonu gerçekleştirildi. Bunun için reaktör 5°C/dk ısıtma hızıyla 400°C ye ısıtıldı, 6 saat bu sıcaklıkta bekletildi. Daha sonra reaktör 25°C ye soğutuldu. Kalsinasyon işlemi sırasında sistemden 3 litre/saat debide kuru hava geçirildi.

Katalizör aktivasyonu, atmosferik basınçta ve sentez gazı akımı altında gerçekleştirildi. Reaktör içi sıcaklık 2°C/dk lık ısıtma hızıyla 270°C ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 24 saat boyunca indirgeme işlemi yapıldı. Katalizör indirgeme koşulları Tablo 4.5 de verildi. İndirgeme işlemi tamamlandıktan sonra reaktör ortamı reaksiyon sıcaklığına kadar soğutulurken sisteme beslenen sentez gazı debisi reaksiyon şartlarına göre ayarlandı ve sistem basınçlandırıldı. FTS reaksiyon koşulları Tablo 4.6 da özetlendi.

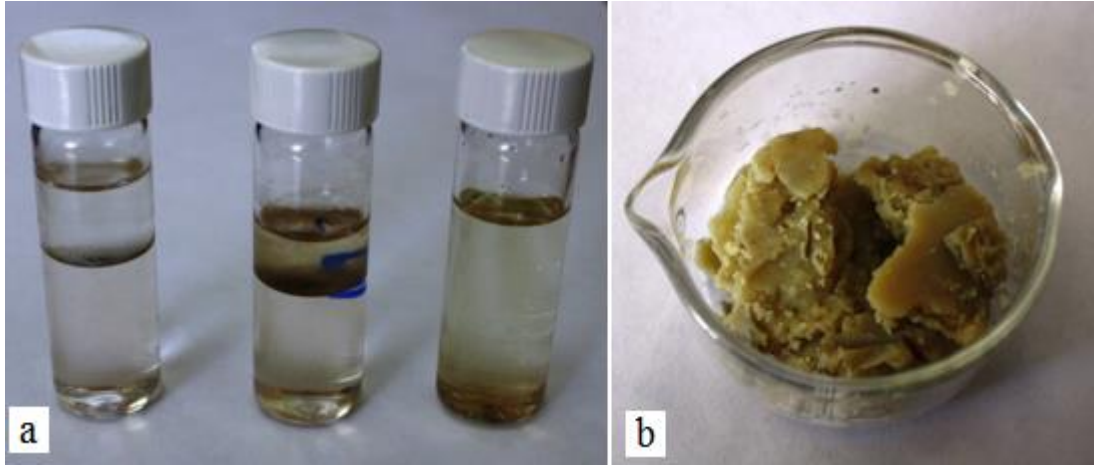
Tablo 4.5: Sabit yatak test sistemi katalizör aktivasyon koşulları.

Parametre	Değer
H ₂ /CO oranı	3
Sıcaklık (°C)	270
Basınç (atm)	1
Boşluk hızı (SV: SL/hr-g Fe)	3

Tablo 4.6: Sabit yatak test sistemi çalışma koşulları.

Parametre	Değer
H ₂ /CO oranı	2
Sıcaklık (°C)	250
Basınç (bar)	20
Boşluk hızı (SV: SL/hr-g Fe)	2
Katalizör Miktarı (g)	1,5

Sistemde iki adet kapa bulunmektedir. Sıcak kapa 200°C de, soğuk kapa ise 5°C de tutulmaktadır. Reaktörün hemen ardından gelen sıcak kapanda zincir uzunluğu C₁₈'in üzerinde olan hidrokarbonlar yoğuşmaktadır. Soğuk kapanda ise C₄-C₁₈ arasındaki hidrokarbonlar yoğuşmaktadır. İkinci kapanda yoğuşmayan komponentler (C₁-C₄ ve diğer permanent gazlar) gaz olarak sistemi terk etmektedir. FT sentezi sonucunda oluşan sıvı ve vaks ürün örnekleri Şekil 4.14 de verildi.



Şekil 4.14: Sabit yatak test sistemi sıvı ve vaks ürün örnekleri.
a) Sıvı ürünler b) Vaks ürünler

Gaz fazında sistemi terk eden bu komponentlerin gaz analizleri hat üzerinde bir GC'de gerçek zamanlı olarak yapıldı. Dönüşüm hesaplamaları ve CO₂ ile C₁-C₄ hidrokarbonların seçicilikleri gaz analiz sonuçlarına göre hesaplandı. Karbonmonoksit ve hidrojen dönüşümleri aşağıdaki verilen eşitlik 4.1 ve 4.2 kullanılarak hesaplandı. İnert davranım göstererek hesaplamalarda referans olması amacıyla reaktöre beslenen azotun, beslendiği debide, gaz fazında reaktörden çıkışı temel alındı.

$$X_{CO} = [F_{CO,g} - (y_{CO,\phi} \cdot F_{N_2} / y_{N_2,\phi})] / F_{CO,g} \quad (4.1)$$

$$X_{H_2} = [F_{H_2,g} - (y_{H_2,\phi} \cdot F_{N_2} / y_{N_2,\phi})] / F_{H_2,g} \quad (4.2)$$

Yukarıdaki eşitliklerde X_n dönüşümü, F_n besleme debisini (litre/saat), y_n GC çıkış gaz bileşiminde bulunan n bileşenin yüzdesini sembolize etmektedir. Seçicilik değerleri, FT reaksiyonu neticesinde karbonmonoksitin hangi oranda karbondioksit ve sistemi gaz fazında terk eden C₁-C₄ hidrokarbonlara dönüştüğü hesaplanarak elde

edildi. Örnek olarak karbondioksit ve metanın seçicilikleri aşağıdaki görülen eşitlik 4.3 ve eşitlik 4.4 deki gibi hesaplandı.

$$S_{CH_4} = n_C \cdot y_{CH_4, \phi} \cdot M_{N_2} / (y_{N_2, \phi} \cdot F_{CO} \cdot X_{CO}) \quad (4.3)$$

$$S_{CO_2} = n_C \cdot y_{CO_2, \phi} \cdot M_{N_2} / (y_{N_2, \phi} \cdot F_{CO} \cdot X_{CO}) \quad (4.4)$$

Yukarıdaki eşitliklerde S_n n bileşenin seçiciliği, n_n karbon sayısını, X_n n bileşenin dönüşümünü, M_n n bileşenin molar debisini (mol/saat), y_n çıkış gaz bileşiminde bulunan n bileşenin yüzdesini sembolize etmektedir. Gaz fazında sistemi terk etmeyen bütün komponentler soğuk ve sıcak kapanda tutuldu. Soğuk ve sıcak kapanda toplanan sıvıların analizi ayrı bir GC ile gerçekleştirildi. Bu fraksiyonun seçiciliği toplu olarak C_{5+} şeklinde adlandırıldı. Eşitlik 4.5 de görüldüğü gibi C_{5+} seçiciliği, gaz fazındaki komponentlerin (C_1-C_4) seçiciliklerinin birden çıkarılması ile elde edildi.

$$S_{C_{5+}} = 1 - (S_{CO_2} + S_{C_1-C_4}) \quad (4.5)$$

Yukarıdaki eşitlikte $S_{C_{5+}}$; C_{5+} hidrokarbonların seçiciliğini, S_{CO_2} ; CO_2 seçiciliğini, $S_{C_1-C_4}$; gaz fazındaki (C_1-C_4) komponentlerin seçiciliğini sembolize etmektedir.

Tablo 4.7 de sabit yatak test sisteminde testleri gerçekleştirilen katalizör için aktivite ve ürün seçicilik değerleri verildi. Bu katalizörlerin hepsine aynı oranda bakır ve potasyum (3Cu1K) impregnasyonu yapıldı.

Tabloda verilen sonuçlara göre 100Fe katalizörünün CO dönüşüm oranı %64 ile en düşük değere sahipken yapısında Si olan katalizörlerin dönüşümleri % 80 den büyüktür. Silisyumun yanı sıra yapısında mangan da içeren katalizör % 95 değeri ile en yüksek CO dönüşüm değerine sahiptir. Yüzey alanı sonuçlarından da görüldüğü gibi katalizörün yapısına silisyum eklenmesiyle katalizörün yüzey alanı değeri en az 4 kat artış göstermiştir. Yüzey alanı artışı katalizördeki aktif merkezlerin artacağı anlamını taşıdığı için silisyum eklenen katalizörlerde katalizör aktivitesinde artış görülmesi beklenen bir sonuçtu. Bunun yanı sıra manganın katalitik aktiviteyi artırıcı yönde olumlu bir etki gösterdiği de gözlemlenmiştir.

H₂ ve CO'in yüksek sıcaklık ve basınçtaki reaksiyonlarında en kolay oluşan ürün metandır. Metan FT reaksiyonlarında istenmeyen bir üründür ve katalizörler tasarlanırken metan seçiciliklerinin düşük olması istenir. Potasyumun (K) FT reaksiyonunda metan üretimini baskılayıcı yönde görev yaptığı bilinmektedir. Bu nedenle katalizörlerin yapısına küçük oranda K eklendi. Potasyum kullanılmayan katalizörlerde metan seçiciliği %25'den daha büyük değerler almaktayken, Tablo 4.7'deki sonuçlara göre en yüksek metan seçicilik değeri %14,6 değeri mangan içeren katalizör ile elde edildi. Metanın FTS şartlarında oluşumu kolay olduğundan artan dönüşüm oranlarıyla beraber katalizörlerin metan seçiciliklerinin de artış göstermesi beklenen bir sonuçtu.

Tablo 4.7: Katalizörlerin aktivite ve ürün seçicilikleri.

Katalizör	Fe ₃ Cu1K	Fe ₄ Si ₃ Cu1K	Fe ₄ Si ₅ Mn ₃ CuK	Fe ₁₂ Si ₃ CuK
Dönüşüm (%)				
CO	64	81	95	86
H ₂	58	76	64	68
Sentez gazı	61	79	79.5	77
Ürün kompozisyonu (wt.%)				
C ₁	11.4	10.3	14.6	13.9
C ₂ -C ₄	28.7	30.2	25.9	37.2
C ₅₊	59,9	59,5	59,5	48,9
Olefin oranı(mol%)				
C ₂	70	19.1	4.9	11.3
C ₃	83	71	63.9	67.1
C ₄	74	71	62	67.8
C ₄ -C ₂₈ kompozisyonu (wt%)				
alfa olefin	46.1	11.1	13.2	11.9
n-parafin	19.1	44.9	55.9	42.5
diğer ürünler	34.8	44	30.9	45.6

5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Tez çalışması kapsamında, demir FT katalizörüne silisyum, mangan ve bakır etkisi incelendi. Katalizörün morfolojik özelliklerine etkisi çokça tartışılan silisyumun katalizöre farklı oranlarda ilave edilmesi sonucu elde edilen katalizörler için BET, XRD, IR ve SEM çalışmaları yapıldı. Yüzey alanı üzerine olumlu etkisi olan silisyumun miktarı arttıkça yüzey alanını da önemli derecede arttırdığı tespit edildi (Tablo 4.4). XRD analizi sonuçlarına göre 100Fe katalizörünün tamamen hematit fazındaki demir oksitten oluştuğu belirlendi. Ancak katalizör yapısına silisyumun dahil edilmesiyle elde edilen katalizörlerin XRD profillerinde demirin kristal fazına rastlanmadı. Çünkü silisyum, katalizörün kristaliteye dönüşmesini engelleyerek daha amorf bir yapıyı oluşturmaktadır. IR grafiklerine bakıldığında (Şekil 4.7) 1100-850 cm^{-1} arasındaki yayvan pik Si-O-Si ve Fe-O-Si titreşimlerini göstermektedir. Katalizörlerin devamlı açık havaya maruz kaldıklarında dolayı yüzeye bağlanan CO₂ molekülleri, kalsinasyon işlemi ile yüzey karbonatları oluşturmaktadır. 1276 cm^{-1} civarındaki pik CO₂ ye ait titreşim piklerini göstermektedir. 1600 cm^{-1} civarındaki yayvan pik C-O bağına aittir. SEM görüntüleri incelendiğinde 100Fe katalizöründe hematit fazda demir kristalitleri net bir şekilde görülmekle beraber diğer katalizörlerde eklenen silisyumun etkisiyle bu kristal yapı net olarak gözlenemedi.

BET sonuçlarından kimyasal bir promotör olarak kullanılan manganın yüzey alanına aşırı bir etkisinin olmadığı anlaşıldı (Tablo 4.4). SEM görüntüsünde manganın silisyumla birlikte katalizör yüzeyine dağıldığı, yüzeye matlık ve pürüzlülük kazandırdığı anlaşıldı. Literatürde manganın reaksiyon sırasında önemli rol oynayarak katalizörün aktivite ve stabilitesini artırdığından sıkça bahsedilmektedir [16]-[21]. Katalizör performansı üzerindeki bu olumlu etkileri Tablo 4.7 de verilen dönüşüm değerleri ile desteklendi. Mn içerikli demir katalizörü %95 oranındaki CO dönüşümüyle diğer katalizörlerden çok daha fazla bir aktivite gösterdi.

Bir diğer kimyasal promotör olarak değerlendirilen bakır literatürlerde bahsedildiği ve Şekil 4.12 de görüldüğü gibi katalizörün indirgenmesini kolaylaştırdı. Artan bakır oranı ile beraber katalizörün indirgenmesini tamamlandığı sıcaklıkta bir düşüş gözlemlendi. Fakat bu olumlu etki, Cu içermeyen katalizör ile kıyaslandığında

katalizörün indirgenmeye başladığı daha düşük sıcaklıklarda net olarak belirlenemedi. Bunun nedeni bakır destekli katalizörlerin kalsinasyon işlemi sonrasında hava ile teması sonucu havadan adsorbladığı CO₂ ile indirgemeyi zorlaştırıcı yüzey karbonatları oluşturması olarak açıklandı. Bu nedenle Cu promotörü kullanılan katalizörlerin kalsinasyon işlemi sonrasında mümkün olduğunca hava ile temas ettirilmemeleri gerektiği anlaşıldı. İndirgenmenin başladığı ve bittiği sıcaklıklar göz önünde bulundurulduğunda 5Cu ve 7Cu oranında bakır içeren katalizörler ile indirgeme sırasında iyi sonuçlar elde edildiği, bu nedenle optimum oran olarak 5Cu oranının kullanılabileceği sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

- [1] Maitlis P. M., Zanutti V., (2009), "The role of electrophilic species in the Fischer–Tropsch reaction", *Chemical Communication*, 1619-1634.
- [2] Steynberg A. P., Dry M., (2004), "Studies in Surface Science And Catalysis", Elsevier Science & Technology Books.
- [3] Dry M. E., (2002), "Fischer-Tropsch Process: 1950-2000", *Catalysis Today*, 71, 227–241.
- [4] Gül Ö. F., (2011), "Biyokütle ve Kömür Karışımlarından Sıvı Yakıt Üretimi", 2. Ulusal Enerji Verimliliği Formu, 1-29, İstanbul, Türkiye, 14 Ocak.
- [5] Feyzi M., Irandoust M., Mirzaei A. A., (2011), "Effects of promoters and calcination conditions on the catalytic performance of iron–manganese catalysts for Fischer–Tropsch synthesis", *Fuel Processing Technology*, 92, 1136–1143.
- [6] Rae V. U. S., Stiegel G. J., Cinquegrane G. J., Srivastava R. D., (1992) "Iron-based catalysts for slurry-phase Fischer-Tropsch process: Technology review", *Fuel Processing Technology*, 30, 83-107.
- [7] Liu K. K., Suo H. Y., Zhang C. H., Xu J., Yang Y., Xiang H. W., Li Y. W., (2010), "An active Fischer–Tropsch synthesis FeMo/SiO₂ catalyst prepared by a modified sol–gel technique", *Catalysis Communications*, 12 (2), 137-141.
- [8] Smit E., Weckhuysen B. M., (2008), "The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: on the multifaced catalyst deactivation behaviour", *Chemical society Review*, 37, 2758-2781.
- [9] Mirzaei A. A., Vahid S., Feyzi M., (2009), "Fischer-Tropsch Synthesis over Iron Manganese Catalysts: Effect of Preparation and Operating Conditions on Catalyst Performance", *Advances in Physical Chemistry*, Article ID: 151489.
- [10] Rao V. U. S., Stiegel G. J., Bose A. C. Cinquegrane ve G. J., (1981), "Iron-Based Catalysts for Slurry-Phase Fischer-Tropsch Synthesis", *Catalysis Science and Technology*, 1, 159–255.

- [11] Suo H., Wang S., Zhang C., Xu J., Wu B., Yang Y., Xiang H., Li Y.-W., (2012), “Chemical and structural effects of silica in iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts”, *Journal of Catalysis*, 286, 111–123.
- [12] Bukur D. B., Lang X., Mukesh D., Zimmerman W. H., Rosynek M. P., Li C., “Binder/support effects on the activity and selectivity of iron catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29 (8), 1588–1599.
- [13] Lund C. R. F., Dumesic J. A., (1981), “Strong Oxide-Oxide Interactions in Silica-Supported Magnetite Catalysts: I. X-ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy Evidence for Interaction”, *Journal Physical Chemistry*, 85, 3175.
- [14] Wielers A. F. H., Kock A. J. H. M., Hop C. E. C. A., Geus J. W., Van Der Kraan A. M., (1989), “The reduction behavior of silica-supported and alumina-supported iron catalysts: A Mössbauer and infrared spectroscopic study”, *Journal of Catalysis*, 117 (1), 1-18.
- [15] Liu Y., Teng B. T., Guo X. H., Li Y., Chang J., Tian L., Hao X., Wang Y., Xiang H. W., Xu Y. Y., Li Y. W., (2007), “Effect of reaction conditions on the catalytic performance of Fe-Mn catalyst for Fischer-Tropsch synthesis”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 272, 182–190.
- [16] Maiti G. C., Malessa R., Baerns M., (1983), “Iron/manganese oxide catalysts for Fischer-Tropsch synthesis-part I: Structural and textural changes by calcination, reduction and synthesis”, *Applied Catalysis A: General*, 5 (2), 151–170.
- [17] Malessa R., Baerns M., (1988), “Iron/manganese oxide catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: for Activity and selectivity”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27 (2), 279–283.
- [18] Kolbel H., Tillmetz K. D., (1979), “Process for the production of hydrocarbons and oxygen-containing compounds and catalysts”, U.S. Patent 4,177,203.
- [19] Feyzi M., Jafari F., (2012), “Study on iron-manganese catalysts for Fischer-Tropsch synthesis”, *Journal Of Fuel Chemistry And Technology*, 40 (5), 550-557.
- [20] Li T., Yang Y., Zhang C., An X., Wan H., Tao Z., Xiang H., Li Y., Yi F., Xu B., (2007), “Effect of manganese on an iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst prepared from ferrous sulfate”, *Fuel*, 86(7-8), 921-928.

- [21] Sergio L., Gobzalez-Cortes S. L., Serbia M., Rudolfo-Baecher A., Oliveros A., Oozco J., Fontal B., Mora A. J., Delgado G., (2002), "Synthesis of light alkenes on manganese promoted iron and iron-cobalt Fischer-Tropsch catalysts", *Reaction Kinetics Catalysis Letters*, 75 (1), 3-12.
- [22] Yang Y., Xiang H., Xu Y., Bai L., Li Y., (2004), "Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer-Tropsch synthesis", *Applied Catalysis A: General*, 266 (2) 181-194.
- [23] Jaggi N. K., Schwartz L. H., Butti J. B., Papp H., Baerns M., (1985), "Phase characterization of iron/manganese fischer-tropsch catalysts: effect of composition and reduction conditions", *Applied Catalysis*, 13 (2), 347-61.
- [24] Butt J. B., (1990), "Carbide phases on iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts part II: Some reaction studies", *Catalysis Letters*, 7 (1-4), 83-106.
- [25] Wang C., Wang Q., Sun X., Xu L., (2005), "CO Hydrogenation to Light Alkenes Over Mn/Fe Catalysts Prepared by Coprecipitation and Sol-gel Methods", *Catalysis Letters*, 105 (1-2), 93-101.
- [26] Grzybek T., Papp H., Baerns M., (1987), "Fe/Mn oxide catalysts for fischer-tropsch synthesis: Part V XPS surface characterization of calcined and reduced samples", *Applied Catalysis*, 29 (2), 335-350.
- [27] Kreitman K. M., Baerns M., Butt J. B., (1987), "Manganese-oxide supported iron Fischer-Tropsch synthesis catalysts: Physical and catalytic characterization", *Journal of Catalysis*, 105 (2), 319-334.
- [28] Campos A., Lohitharn N., Roy A., Lotero E., Goodwin J. G., Spivey J. J., (2010), "An activity and XANES study of Mn-promoted, Fe-based Fischer-Tropsch catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 375, 12-16.
- [29] Zhang C. H., Yang Y., Tenga B. T., Li T. Z., Zheng H. Y., Xiang H. W., Li Y. W., (2006), "Study of an iron-manganese Fischer-Tropsch synthesis catalyst promoted with copper", *Journal of Catalysis*, 237, 405-415.

- [30] Li S. Z., Krishnamoorthy S., Li A. W., Meitzner G. D., Iglesia E., (2002), "Promoted iron-based catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis: design, synthesis, site densities, and catalytic properties", *Journal of Catalysis*, 206, 202-217.
- [31] Chonco Z. H., Lodya L., Claeys M., Van Steen E., (2013), "Copper ferrites: A model for investigating the role of copper in the dynamic iron-based Fischer-Tropsch catalyst", *Journal of Catalysis*, 308, 363-373.
- [32] Grzybek T., Klinik J., Papp H., Baerns M., (1990), "Characterization of Cu and K Containing Fe/Mn Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis", *Chemie-Ingenieur-Technik*, 13, 156-161.
- [33] O'Brien R. J., Xu L., Spicer R. L., Bao S., Milburn D. R., Davis B. H., (1997), "Activity and selectivity of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts", *Catalysis Today*, 36 (3), 325-334.
- [34] Wachs I. E., Duyer D. J., Iglesia E., (1984), "Characterization of Fe, Fe-Cu, And Fe-Ag Fischer-tropsch catalysts", *Applied Catalysis*, 12 (2), 201-217.
- [35] Bukur D. B., Mukesh D., Patel S. A., (1990), "Promoter Effects on Precipitated Iron Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29, 194-204.
- [36] Santen R. A., Markvoort A. J., Filot I. A. V., Ghouri M. M. ve Hensen E. J. M., (2013), "Mechanism and microkinetics of the Fischer-Tropsch reaction", *Physical Chemistry*, 15, 17038-17063.
- [37] Todica B., Mab W., Jacobs G., Davis B. H., Bukur D. B., (2014), "CO-insertion mechanism based kinetic model of the Fischer-Tropsch synthesis reaction over Re-promoted Co catalyst", *Catalysis Today*, 228, 32-39.
- [38] Davis B. H., (2009), "Fischer-Tropsch Synthesis: Reaction mechanisms for iron catalysis", *Catalysis Today*, 141, 25-33.
- [39] Andrade A. L., Souza D. M., Pereira M. C., Fabris J. D., Domingues R. Z., (2009), "Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with silica through a sol-gel approach", *Cerâmica*, 55, 420-424.

- [40] Karakassides M. A., Gournis D., Petridis D., (1999), "An infrared reflectance study of Si-O vibrations in thermally treated alkalisaturated montmorillonites", *Clay Minerals*, 34, 429-438.
- [41] Vempati R. K., Loeppert R. H., Burghardt R. C., (1990), "Infrared vibrations of hematite formed from aqueous- and dry-thermal incubation of Si-containing ferrihydrite", *Clays and Clay Minerals*, 38 (3), 294-298.
- [42] Parikh S. J., Chorover J., (2005), "FTIR Spectroscopic Study of Biogenic Mn-Oxide Formation by *Pseudomonas putida* GB-1", *Geomicrobiology Journal*, 22 (2005), 207-218.
- [43] Zhang C., Teng B., Yang Y., Tao, Z., Hao Q., Wan H., Yi F., Xu B., Xiang H ve Li Y., (2005), "Effect of air-exposure on reduction behavior of a Fe-Mn-Cu-K/SiO₂ Fischer Tropsch synthesis catalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239, 15-21.

ÖZGEÇMİŞ

Oğuzhan Konuş 1988 yılında Kahramanmaraş'da doğdu. 2006 yılında başladığı Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2010 yılında tamamladı. 2012 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başladı.