

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FISCHER TROPSCH SENTEZİ İÇİN ZEOLİT DESTEKLİ DEMİR  
KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Betül GÜRÜNLÜ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL**

**Haziran, 2012**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FISCHER TROPSCH SENTEZİ İÇİN ZEOLİT DESTEKLİ DEMİR  
KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Betül GÜRÜNLÜ  
506091029**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL**

**Haziran, 2012**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091029 numaralı Yüksek LisansÖğrencisi **Betül GÜRÜNLÜ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**FISCHER TROPSCH SENTEZİ İÇİN ZEOLİT DESTEKLİ DEMİR KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL**      .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Eş Danışmanı :**      .....

**Jüri Üyeleri :**      **Prof. Dr. İsmail BOZ**      .....

İstanbul Üniversitesi

**Doç. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU**      .....

İstanbul Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi :**      **4 Mayıs 2012**

**Savunma Tarihi :**      **8 Haziran 2012**



*Annem, babam ve kardeşime,*





## ÖNSÖZ

Bu tez kapsamında demir bazlı zeolit destekli alternatif Fischer Tropsch katalizörler geliştirilmiştir. Hazırlanan bu katalizörler varlığında sabit yataklı reaktörde belli proses koşullarında Fischer Tropsch sentezi yapılmış ve katalizörlerin performansları belirlenmiştir. Taze katalizörlerin performans öncesi karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bunun dışında sentez sonucu elde edilen gaz hidrokarbon ürünler online olarak gaz kromatografi cihazıyla analiz ve oluşan sıvı hidrokarbon ürünler ise yine gaz kromatografi cihazıyla analiz edilmişlerdir. Böylelikle oluşan ürünlerin seçicilikleri hesap edilmiştir. Bu çalışmalar ışığında zeolit destekli demir bazlı katalizörlerin özellikle sentetik benzin üretiminde etkili oldukları sonucuna varılmıştır.

Çalışmalarım sırasında bilgi birikimini, tecrübelerini ve dostane desteğini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince, kıymetli bilgilerini ve fikirlerini benimle paylaşan ve çalışmamın en zorlu dönemlerinde dahi moral ve motivasyonumu yüksek tutmama yardım eden Y. Müh. Murat BARANAK'a en derin teşekkürlerimi sunarım.

Zeolitler ile ilgili engin bilgi birikimi ve katalizör alanındaki deneyimleriyle çalışmalarına ışık tutan Prof. Dr. İsmail BOZ ve Dr. Alper SARIOĞLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Gaz kromatografi sıvı analizlerinde ve diğer karakterizasyon çalışmaları, Fischer Tropsch katalizörü geliştirme konusundaki tecrübeleri ve zorlu tez sürecimde manevi olarak da desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Dr. Şeyma ÖZKARAAKDINOĞLU, Dr. Ömer Faruk GÜL, Y. Müh. Özlem ATAÇ ve Y. Müh. Sinan ŞAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Prosesin bilgisayar üzerinden görüntülenmesi ve kontrol edilmesi için otomasyon yazılımını gerçekleştiren Y. Müh. Gaye SAĞLAM'a teşekkürlerimi sunarım.

Teknik hizmetlerde yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen mekanik teknisyenler Mevlüt ORANLI ve İmdat DENİZ ile elektrik teknisyeni Hüseyin ÇAMKERTEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bunun yanı sıra dostane yaklaşımları ve içten arkadaşlıkları ile zorlu tez hazırlama sürecimi keyifli hale getiren tüm TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü çalışanları ve özellikle Gaz Teknolojileri Grubu'na en derin sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Aile olmanın, bir bütün olarak davranmanın bilincini onlarda kavradığım, her zaman maddi ve manevi yardımlarını üzerimde hissettiğim hürmetli dayım Berat TÜRK ve saygıdeğer dedem Ahmet TÜRK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak bugünlere gelmemde tüm benlikleriyle her zaman yanımda olan pek kıymetli annem Aysun GÜRÜNLÜ ve babam Mustafa GÜRÜNLÜ ile yaşama enerjim sevgili kardeşim Beyza GÜRÜNLÜ'ye en içten ve kalbi teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2012

Betül Gürünlü  
Kimya Mühendisi

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvi
SUMMARY .....	xxi
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2.SENTEZ GAZI ÜRETİMİ ve TEMİZLENMESİ .....</b>	<b>3</b>
2.1 Sentez Gazı Üretimi .....	4
2.2 Gaz Temizleme ve Şartlandırma .....	6
<b>3. FISCHER TROPSCH SENTEZİ .....</b>	<b>9</b>
3.1 Tarihçe.....	9
3.2 FT Prosesinde Reaksiyon Mekanizması ve Ürün Dağılımı .....	10
3.3 Fischer Tropsch Reaktörleri ve Çalışma Koşulları .....	13
<b>4. FISCHER TROPSCH KATALİZÖRLERİ .....</b>	<b>23</b>
4.1 Katalizör Tipleri .....	23
4.1.1 Metal esaslı katalizörler .....	23
4.1.2 Katkılı (Promotörlü) katalizörler .....	26
4.1.3 Zeolit içerikli katalizörler.....	28
4.2 Geleneksel Katalizör Üretim Yöntemleri.....	30
4.2.1 Eriyik demir katalizörler .....	30
4.2.2 Çöktürülmüş demirkatalizörler .....	31
4.3 Zeolitli Katalizör Üretim Yöntemleri.....	32
4.3.1 Emdirme (Impregnasyon) .....	33
4.3.2 İyon değiştirme .....	34
4.3.3 Fiziksel karıştırma .....	34
4.3.4 Kapsül katalizörler .....	35
4.3.5 Hibrit katalizörler .....	37
4.4 Katalizörlerin Deaktivasyonu.....	37
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>43</b>
5.1 Katalizör Sentezi .....	44
5.1.1 Demir bazlı katalizörlerin hazırlanması .....	44
5.1.2 Katkılı (Promotörlü) demir katalizörlerin hazırlanması.....	45
5.1.3 Zeolit destekli katalizörlerin hazırlanması .....	46
5.1.4 Dealümine ZSM5 destekli katalizörlerin hazırlanması.....	47
5.1.5 Fiziksel karışımla katalizör hazırlanması.....	48
5.1.6 Karakterizasyon .....	48
5.2 Katalizör Test Düzenegi.....	49
5.2.1 Testlerin yürütülmesi .....	52
5.3 Test sonuçlarının analizi.....	52

<b>6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>55</b>
6.1 Karakterizasyon Sonuçları.....	55
6.2 Katalizörlerin FT Aktivitesi ve Ömrü .....	61
6.2.1 Katalizör hazırlama yöntemi ve bileşiminin aktiviteye etkisi.....	61
6.2.2 Sıcaklığın katalizörlerin FT aktivitesine etkisi.....	66
6.2.3 Basıncın katalizörlerin FT aktivitesine etkisi.....	67
6.2.4 H <sub>2</sub> /CO oranının katalizörlerin aktivitesine etkisi .....	69
6.2.5 Zeolit destekli demir katalizörün dayanımı (deaktivasyonu).....	70
6.3 Su-Gaz Dönüşüm Reaksiyonu.....	71
6.4 Katalizörlerin Hidrokarbon Seçicilikleri .....	74
<b>7. VARGILAR .....</b>	<b>79</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>81</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>87</b>

## **KISALTMALAR**

<b>FT</b>	: Fischer Tropsch
<b>FTS</b>	: Fischer Tropsch Sentezi
<b>SGD</b>	: Su Gaz Dönüşüm Reaksiyonu
<b>ASF</b>	: Anderson Schulz Flory
<b>YSFT</b>	: Yüksek sıcaklıklı Fischer Tropsch
<b>DSFT</b>	: Düşük sıcaklıklı Fischer Tropsch
<b>MTG</b>	: Methanol to gasoline
<b>CTL</b>	: Coal to liquids
<b>GTL</b>	: Gas to liquids
<b>BTL</b>	: Biomass to liquids
<b>DAY</b>	: Dolaşımli Akışkan Yatak Reaktörü
<b>HAY</b>	: Habeli Akışkan Yatak Reaktörü
<b>GC</b>	: Gas Chromatography
<b>DR-UV-vis</b>	: Diffuse Reflectance Ultraviolet - visible spectroscopy
<b>ICP</b>	: Inductively Coupled Plasma
<b>BET</b>	: Braun-Emmett-Teller
<b>XRD</b>	:X-Ray Diffraction
<b>TGA</b>	:Thermal Gravimetric Analysis
<b>EtOH</b>	: Etanol
<b>TEAOH</b>	:Tetraethylammonium Hydroxide



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1:</b> FT katalizörleri ve temizleme teknolojileri için kirlilik özellikleri ve üst limitleri. ....	8
<b>Çizelge 3.1:</b> Yakıtlar ve karbon aralıkları.....	13
<b>Çizelge 3.2:</b> Gaz - katı faz akışkan yatak reaktörlerde uygulanan ticari FT proseslerinin karşılaştırılması. ....	17
<b>Çizelge 4.1:</b> Demir bazlı katalizörlere promotörlerin etkisi. ....	26
<b>Çizelge 4.2:</b> Hibrit katalizörler ile ürün dağılımı.....	36
<b>Çizelge 5.1:</b> NH <sub>4</sub> -ZSM5 (CBV28014)'ün özellikleri.....	44
<b>Çizelge 5.2:</b> Sentezlenen katalizörler ve kısaltmaları.....	46
<b>Çizelge 6.1:</b> Zeolit ve katalizörlere ait asidite değerleri.....	54
<b>Çizelge 6.2:</b> Katalizörlere ait bileşim ve dokusal özellikler.....	58
<b>Çizelge 6.3:</b> 265°C'da katalizörlerin FT aktivitesi, hidrokarbon ürün dağılımları ve üretkenlikleri ( P=19 bar (m), GHSV=750 saat-1, H <sub>2</sub> :CO=2:1)..	62
<b>Çizelge 6.4:</b> 280°C'da katalizörlerin FT aktivitesi, hidrokarbon ürün dağılımları ve üretkenlikleri ( P=19 bar (m), GHSV=750 saat-1, H <sub>2</sub> :CO=2:1)..	63





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Doğalgaz, kömür ve biyokütleden sentez gazı üretim basamakları. ....	3
Şekil 3.1 : FT karbid mekanizması. ....	11
Şekil 3.2 : FT prosesindeki ürün dağılımı. ....	12
Şekil 3.3 : Ticari ölçekte sıklıkla kullanılan reaktörler: a) Synthol dolaşımli yatak akışkan reaktörü, (b) İleri Synthol sabit akışkan yataklı reaktör, c) Çoklu tüplü sabit yataklı reaktör ve (d) Bulamaç tipi kabarcıklı kolon reaktörü. ....	14
Şekil 3.4 : Çoklu Tüplü Sabit Yataklı Reaktör (AR-GE). ....	15
Şekil 3.5 : Dolaşımli akışkan yatak reaktör. ....	17
Şekil 3.6 : Bulamaç tipi reaktör. ....	18
Şekil 4.1 : Zeolit (ZSM-5) mikroporoz yapısı. ....	28
Şekil 4.2 : Kapsül katalizör mekanizması. ....	35
Şekil 4.3 : İzo C <sub>5-8</sub> ürünlerinin bağıl çıktılarının operasyon zamanına bağıl olarak değişimi. ....	38
Şekil 4.4 : Zeolitlerde biriken çözünebilir kok türlerinin DR UV-vis spektrumu. ....	39
Şekil 4.5 : a) Ürün bileşiminin zamana bağıl olarak değişimi. b) Katalizör asitliğinin zamana bağıl değişimi. ....	40
Şekil 5.1 : Çöktürme yöntemiyle katalizör sentez sürecinin aşamaları. ....	43
Şekil 5.2 : Emdirme (İmpregnasyon) yöntemiyle demir bazlı katalizör üretim süreci. ....	45
Şekil 5.3 : Katalizör test sistemi şeması. ....	49
Şekil 6.1 : Kalsine edilmiş katalizörlerin ve zeolitlerin TGA grafikleri. ....	55
Şekil 6.2 : Kalsine edilmiş katalizörlerin ve zeolitlerin XRD desenleri. ....	57
Şekil 6.3 : Sıcaklığın katalizörlerin CO dönüşümlerine etkisi. (P=19 bar (m), GHSV=750 saat-1, H <sub>2</sub> :CO=2:1) ....	64
Şekil 6.4 : IFeZ9 katalizörünün CO dönüşümü üzerinde H <sub>2</sub> /CO oranının etkisi. ....	66
Şekil 6.5 : IFeZ9 katalizörünün CO dönüşümü üzerinde H <sub>2</sub> /CO oranının etkisi. ....	67
Şekil 6.6 : IFeZ9 katalizörüne ait zamana bağıl dönüşüm değerleri. ....	68
Şekil 6.7 : IFeZ9 katalizörünün zamana bağıl gaz faz izomer seçiciliği. ....	69
Şekil 6.8 : Sıcaklık ve katalizör bileşiminin hidrokarbon ürün dağılımına etkisi. ...	72
Şekil 6.9 : Sentezlenen katalizörlerle gerçekleştirilen FT sentezlerinde gaz fazı olefin (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> ) seçiciliği. ....	74
Şekil 6.10 : H <sub>2</sub> /CO oranının IFeZ9 katalizörü ile gerçekleştirilen FT sentezinde üretilen hidrokarbon ürün dağılımına etkisi. ....	75



## FISCHER TROPSCH SENTEZİ İÇİN ZEOLİT DESTEKLİ DEMİR KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

### ÖZET

Petrol krizinin gittikçe tırmandığı ve bu konuda büyük çıkar çatışmalarının yaşandığı şu sıcak dönemlerde, alternatif yöntemlerle hidrokarbon ürünler elde etmeye yönelmek hiç şüphesiz uluslararası rekabette ülkelere büyük bir atılım yaratacak ve petrolü olmayan ülkeler için enerji bağımlılığı konusunda çıkış yolu olacaktır. Uluslararası Enerji Ajansının (IEA) Aralık 2009'da sunduğu rapora göre petrol fiyatlarındaki artış ve rezervlerdeki azalışa paralel olarak enerji kaynağı konusunda kömüre olan ilginin ilerleyen dönemde daha da çok artacağı yönündedir.

1926'dan beri patentli bir proses olarak literatürde yer alan Fischer Tropsch sentezi, karbon ve hidrojen türevli pek çok farklı hammaddeden sentetik sıvı yakıt elde edilmesini sağlamaktadır. Bu teknolojinin geliştirildiği yer petrol kaynakları açısından fakir kömür rezervleri ise oldukça geniş olan Almanya'dır. Almanya II. Dünya Savaşı sırasında artan sıvı yakıt ihtiyacını bu proses sayesinde kömürü sentetik yakıtla dönüştürmek suretiyle karşılamıştır. Prosesin endüstriyel açıdan ham petrolle rekabet eder düzeye ulaşabilmesi ise ham petrolün varil fiyatının 100\$'ı aşması durumunda olabileceği yönündedir. Güncel verilere baktığımızda bu koşul sağlanmıştır ve yapılan tahminler fiyatların giderek artacağı yönündedir. Günümüzde endüstriyel anlamda Fischer Tropsch sentezi ile sentetik yakıt üreten ülkeler arasında geniş kömür yataklarına sahip Güney Afrika, Hindistan, Çin ve Almanya yer almaktadır. Petrol rezervi açısından fakir olan ülkemizin de kömür rezervlerini FT teknolojisi ile değerlendirerek sıvı yakıt ihtiyacını gidermesi bu yolla mümkün gözükmektedir.

Fischer Tropsch sentezi sonucu oluşan hidrokarbon ürünlerin geleneksel yakıtla göre avantajı; sülfür, azot ya da ağır metal kirleticileri barındırmaması ve düşük miktarlarda aromatik hidrokarbonlar içeriyor oluşudur. Kimya endüstrisinde tercih edilen düz zincirli olefinler FT prosesi sonucu üretilirler. Üretilen kerosen ya da jet yakıtı iyi yanma özelliklerine ve yüksek dumanlanma noktasına sahiptir. FT sentezi sonucu elde edilen yüksek setan sayılı dizel hampetrolde elde edilen düşük kaliteli yakıt karışımların kalitesini yükseltmede kullanılabilir. Üretilen sentetik yakıt egzost emisyonlarını düşürür. Motor aşınma ve vuruntularını azaltır. Gelişmiş kaydırıcı özelliği sayesinde iyi motor temizliği sağlar. Biyobozunabilir özellikte olup çevreye duyarlıdır. Prosesin tanımlandığı günden bugüne dek olefin, parafin, oksijenleşmiş ürünler (alkol, aldehit, asit keton) gibi pek çok hidrokarbon aralığında ürün sentezlenmiş ve bu geniş ürün yelpazesinde istenilen ürünlere seçiciliklerin artırılması konusunda reaktör seçimi, katalizör geliştirilmesi ve operasyon koşullarının standardizasyonu gibi önemli noktalar üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

Endüstride başlıca dört ana FT reaktörü yer almaktadır. Bu reaktörler çalışma sıcaklığına göre sınıflandırılmıştır. FT reaktörleri çalışılan sıcaklık aralığına göre yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklıklı olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki operasyonlar için 1950’de Sasol dolaşimli akıskan yatak reaktörü, 1989’de Sasol ileri synthol reaktörü geliştirilmiştir. Düşük sıcaklıktaki operasyonlar için ise 1945 öncesinde özellikle dizel üretimi için tercih edilen sabit yataklı boru tipi reaktörler kullanılırken 1993’te ise Sasol tarafından bulamaç tipi reaktörler geliştirilmiştir. Tez kapsamında ise düşük sıcaklıklı prosese göre çalışılarak sabit yataklı boru tipi reaktörde testler yürütülmüştür.

FT prosesinde istenen ürün seçiciliğine ulaşmada en önemli rol katalizörlerindir. Bu nedenle katalizör bileşimi ve hazırlama yöntemleri konusu en az proses koşulları ve reaktör seçimi kadar önem taşımaktadır. Endüstriyel açıdan en çok tercih edilen katalizörler demir ve kobalt katalizörlerdir. Demir katalizörler kobalt katalizörlere nazaran daha ucuz, daha yüksek su gaz dönüşüm reaksiyonu (SGD) aktivitesine sahip, olefin seçiciliği yüksek, kömürden elde edilen düşük H<sub>2</sub>/CO (0.5-1.3) oranlı sentez gazı kullanımına uygundur. Ürün olarak daha çok nafta ve  $\alpha$ -olefinler elde edilir. Öte yandan Co katalizörler ise uzun katalitik ömre sahip, düşük basınçlarda yüksek aktiviteli, doğalgazdan üretilen sentez gazı (yüksek oranda hidrojen içeren) kullanımına uygundur.

Tez kapsamındaise baz demir (BFe), bakır ve potasyum katkılı (promotörlü) demir katalizörler (PFe) ve demir bazlı zeolit içerikli alternatif Fischer Tropsch katalizörleri geliştirilmiştir. Zeolit içerikli katalizörler iki ayrı yöntemle sentezlenmiş ve bu yöntemler daha sonra katalizör performansları açısından kıyaslanmıştır. Bu yöntemlerden biri emdirme bir diğeri ise fiziksel karışım yöntemidir. Fiziksel karışım yoluyla elde edilen zeolit içerikli demir katalizör (HFeZ9) ve emdirme yöntemiyle hazırlanan farklı demir yüzdelerine sahip katalizörler (IFeZ4, IFeZ9, IFeZ18) kıyaslanarak sentez yönteminin aktivite üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca dealüminasyon işlemi uygulanmış ZSM5’e %9 içeriğinde demir emdirilerek IFeZ9 katalizörü normal ZSM5 ile hazırlanan aynı demir içeriğine sahip katalizörle kıyaslanmıştır.

Çalışmada Fischer Tropsch prosesiyle tek kademedede sentetik benzin üretimi hedeflenmiştir. Bu amaçla zeolitlerin kanal yapılarının yarattığı şekil seçicilik ve içerdikleri silika-alümina yapıdan kaynaklanan asidite özelliklerinden faydalanılmıştır. Zeolitler arasından yüksek SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranlı diğer bir deyişle düşük asiditeye sahip ZSM5 seçilmiştir. Bunun sebebi yüksek asiditenin güçlü hidrokraking aktivitesi yaratması sonucu düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların seçiciliğini arttırmasıdır. Bunun yanısıra yüksek alümina içeriği yaratmış olduğu yüksek asidite sebebiyle metal oksitlerin katyon değişim bölgelerinde indirgenmesini zorlaştıracığı için düşük asiditeli ZSM5 çalışmalarda tercih edilmiştir.

Sentezlenen bu katalizörler varlığında sabit yataklı reaktörde belli proses koşullarında Fischer Tropsch sentezi yapılmış ve katalizörlerin Fischer Tropsch reaksiyon performansları belirlenmiştir. Taze katalizörlerin performans öncesi karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. N<sub>2</sub> fizisorpsiyonu yöntemi ile katalizörlerin BET yüzey alanları, dış yüzey alanları, gözenek yüzey alanları, por hacimleri ve por çapları belirlenmiştir. X ışını dağılımı (difraksiyonu) (XRD) ile yüklenen

metalkristal boyutu, ZSM5'inbağıl kristalinitesi ile zeolit ve oluşan karbid fazların dağılımı gözlemlenmiştir. Isıl ağırlık kaybı testi (Thermal Gravimetric Analysis - TGA) ile zeolitlerin zayıf ve kuvvetli asidik bölgeleri belirlenmiştir. İndüklenmiş Çift Plazma (Inductively Coupled Plasma - ICP) analizi ile kalsine edilmiş katalizörlerin içerdiği elementel demir miktarları ve kalsine edilmiş taze dealümine zeolit ve normal zeolitlerin  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranları belirlenerek asiditeleri kıyaslanmıştır. Bunun dışında sentez sonucu elde edilen gaz hidrokarbon ürünler online olarak ve oluşan vaks ve sıvı hidrokarbon ürünlerise deney sonrasında gaz kromatografi cihazıyla analiz edilmişlerdir. Böylelikle sentez gazı dönüşümleri ve oluşan ürünlerin seçicilikleri hesap edilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktiviteleri katalizör hazırlama yöntemi, demir yüzdesi ve reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerden etkilenmiştir. Katalizör aktivitesinin katalizördeki demir yüzdesi ve reaksiyon sıcaklığı arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. Sentezlenen tüm katalizörlerin en yüksek sıcaklık koşulundaki CO dönüşümleri %40'dan yüksektir. Katkılı (promotörlü) katalizör (PFe katalizörü) en yüksek CO dönüşümünü verirken zeolit içerikli katalizörler arasında ise en yüksek demir içeriğine sahip IFeZ18 katalizörü en yüksek aktiviteyi göstermiştir.

Emdirme (İmpregnasyonla) hazırlanan katalizörlerin katalitik aktiviteleri CO dönüşümleri açısından fiziksel karışım metoduyla hazırlanan katalizörlerle kıyaslandığında daha yüksek olmuştur. %9 demir içeriğine sahip IFeZ9 katalizörü bir ömür testine tabii tutulmuş ve 260 saatlik reaksiyon sonrasında katalitik aktivitesinde herhangi bir belirgin düşüş gözlenmemiştir. Aktivite test sonuçlarına göre katalizör formülasyonunda yer alan zeolit, demir katalizörün su-gaz dönüşüm (SGD) aktivitesini baskılayabilmektedir.

Ayrıca ZSM5 destekli demir katalizörler hafif ve ağır hidrokarbon fraksiyonlarını baskılayarak  $\text{C}_5\text{-C}_{11}$  aralığındaki hidrokarbon seçiciliğini maksimize etmektedir. Buna karşın geleneksel tip katalizörler ağır hidrokarbon fraksiyonunu arttırmaktadır. En yüksek  $\text{C}_5\text{-C}_{11}$  aralığı hidrokarbon seçiciliği %70 ile en yüksek demir içeriğine sahip zeolit destekli katalizör olan IFeZ18 katalizörü için elde edilmiştir.

Proses koşulları da katalizör seçiciliklerini belirgin bir şekilde etkilemiştir. BFe ve PFe katalizörlerinin seçicilikleri sıcaklık arttıkça hafif hidrokarbonlar yönüne doğru kaymakta, zeolit içerikli katalizörlerde ise  $\text{C}_5\text{-C}_{11}$  aralığı hidrokarbon seçiciliği artış göstermektedir. Öte yandan sıcaklık arttıkça zeolit içerikli katalizörlerin  $\text{C}_5\text{-C}_{11}$  aralığındaki hidrokarbonlara olan seçiciliği artmaktadır. IFeZ9 katalizörünün FT aktivitesi üzerine basıncın etkisini gösteren bir test yapılmış ve bu test esnasında 8, 12, 15,5, 19 ve 22,5 bar değerleriyle çalışılmıştır. Basınç arttıkça IFeZ9 katalizörünün CO ve  $\text{H}_2$  dönüşümleri yükselmiş,  $\text{CO}_2$  seçiciliğinde ise azalış olmuştur. Tüm basınç değerleri için metan seçiciliği %20 civarında seyretmiştir. En yüksek benzin seçiciliği 22,5 bar değeri için %40 olarak elde edilmiştir. Ayrıca basınç arttıkça IFeZ9 katalizörünün su gaz dönüşüm aktivitesi baskılanmıştır.  $\text{H}_2/\text{CO}$  oranının aktivite üzerindeki etkisini belirlemek için 1 - 1,5 - 2 - 2,5 oranlarında çalışılarak IFeZ9 katalizörünün FT aktivitesi gözlemlenmiştir. Buna göre oran arttıkça CO dönüşümü artarken  $\text{H}_2$  dönüşümü ve  $\text{CO}_2$  seçiciliği azalmaktadır. Ayrıca  $\text{H}_2/\text{CO}$  oranı arttıkça seçicilikler hafif hidrokarbonlar yönünde artmaktadır. Bu durum yüksek  $\text{H}_2$  konsantrasyonu varlığında zincir sonlanma reaksiyonlarının

hızlanmasından kaynaklanmaktadır. Fazla hidrojen olefinleri doyurarak parafinlere dönüştürmektedir. Gaz fazdaki hidrokarbon analizleri H<sub>2</sub>/CO oranının düşük olduğu FT sentezlerinde daha fazla olefinik ürün elde edildiğini göstermiştir.

Sonuç olarak, zeolit bazlı demir katalizörlerle çalışmak tek kademeli benzin üretimi için avantaj yaratması sebebiyle tercih edilmektedir. Tüm katalizörlerin 280 °C'deki CO dönüşümleri %40'dan yüksektir. PFe katalizörü en yüksek CO dönüşümünü verirken zeolit içerikli katalizörler arasında ise IFeZ18 katalizörü en yüksek aktiviteyi göstermiştir.

## **DEVELOPMENT of ZEOLITE SUPPORTED IRON BASED CATALYSTS for FISCHER TROPSCH SYNTHESIS**

### **SUMMARY**

Leaning to the hydrocarbon production by alternative methods on these warm periods that oil crisis climbs up and a major conflict of interests occurs will provide a major breakthrough and it would be an escape way to decrease energy dependence especially for the countries which have no oil reserves. According to the International Energy Agency report which is represented on December of 2009, because of increasing oil prices and decreasing oil reserves, interest of coal on the subject of energy resource finding will be risen oncoming term.

Since 1926, Fischer Tropsch Synthesis (FTS) had been existed as a patented process in the literature and provides production of synthetic fuel by using carbon and hydrogen derived many different raw materials. Firstly, the housing of technology was in Germany which has no oil reserves but great coal reserves. During the World War II, the increasing oil demand of Germany was supplied by this process. According to the predictions, if crude oil prices rise over 100\$, FT process will have an economical advantage considering petroleum industry. If we look at the current data, this circumstance is provided now and predictions are parallel with the scenarii predicting prices will be risen. At the present time, the countries which having large coal reserves and product synthetic liquid fuel industrially by FTS are South Africa, India, China and Germany. Turkey has almost no petroleum reserves so that its coal reserves could be utilized by FT technology, thus oil necessity of Turkey could be satisfied by this way.

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. Produced kerosene or jet fuel have good burning property and high smoke point. FT diesel with higher cetane number is used for upgrading of conventional fuel blends that obtained from crude oil. Synthetic fuel decreases exhaust emissions, engine knocking and corrosion. Advanced lubricancy of synthetic fuel provides effective cleanliness for engine. It is also biodegradable and environmentally friendly. Since the first day that process is defined, wide range hydrocarbons, such as olefin, paraffin, oxygenates (alcohols, aldehyde, acide, ketone) were synthesized and important points such as reactor selection, catalyst development and standardization of operating conditions, have been studied to increase selectivity of desired products in this wide hydrocarbon product range.

There were mainly four types of FT reactors in industry. These reactors were classified by reaction temperature. According to operating temperature, FT reactors are divided into two main groups such as high temperature and low temperature. In 1950, Sasol circulating fluidized bed reactor and in 1989 Sasol Advanced Synthol reactor were developed for high temperature operations. For high temperature operations, before the year of 1945, fixed bed tubular reactor was used especially to produce diesel fuel and slurry phase reactor were developed in 1993. As a scope of this thesis, all performance tests of the catalysts were carried out in a fixed bed reactor in a low temperature condition.

Catalysts have the most important role to obtain the high selectivity of desired products. Because of this reason, catalyst composition and catalyst preparation methods are as important as process conditions and reactor selection. Most preferable catalysts are iron and cobalt catalysts for industry. Fe catalysts are cheaper than Co catalysts. Also Fe catalysts have higher water gas shift reaction (WGS) activity, olefin selectivity and is available for usage of syngas with lower  $H_2/CO$  ratio (0,5 - 1,3) derived from coal. Naptha and  $\alpha$ -olefin are usually obtained as a product. On the other hand, Co catalysts have long life and shows high FT activity at higher pressures and is available for the syngas that is derived from the natural gas, so that includes high amount of hydrogen.

As part of this thesis, iron based (BFe) catalyst, copper and potassium promoted iron based catalyst (PFe) and the zeolite-supported iron-based Fischer Tropsch catalysts were developed as an alternative. Zeolite based catalysts were synthesized by two different methods and then these synthesized catalysts were tested for comparing their FT activities. One of these methods is impregnation and the other one is physically mixing method. Zeolite included iron based catalyst was synthesized by physically mixing method (HFeZ9) and zeolite supported iron based catalysts having different iron loading were synthesized by incipient wetness impregnation method (IFeZ4, IFeZ9 and IFeZ18) and effect of catalysts preparation method on the FT activity was examined. Also, ZSM5 is dealuminated by oxalic acid and then % 9 wt. iron is impregnated on the dealuminated ZSM5 (IFeDZ9). This catalyst is compared with catalyst including % 9 wt. iron impregnated on the normal ZSM5 (IFeZ9).

In this study, one stage gasoline production by FT process was targeted. For this purpose, it was made conversion use of shape selectivity causing by channel structure of zeolite and acidity causing by high silica/alumina ratio structure of zeolite. ZSM5 with high  $SiO_2/Al_2O_3$  ratio in other words low acidic type of ZSM5 was selected among the zeolites. The reason for this is increase of low molecular weighted hydrocarbon selectivity by high hydrocracking activity causing from high acidity. On the other hand, it is very hard to reducing the metal oxides on the cation exchange sites because of high acidity causing from high alumina content. So, low acidic zeolite ZSM5 was chosen for experiments.



Prepared catalysts were tested in a fixed bed reactor in the presence of a certain process conditions and Fischer Tropsch reaction performance of the catalysts were determined. Characterization studies of fresh catalysts were conducted prior to the performance tests. BET surface area, external surface area, pore surface area, pore volume and pore diameter of the calcined catalysts were determined by the N<sub>2</sub> physisorption. Crystallite size of loaded metal, relative crystallinity of ZSM5, intensity of the peaks of ZSM5 and carbide phases were determined by the X-Ray Diffraction (XRD). Weak and strong acidic sites of the calcined zeolites and catalysts were determined by thermal gravimetric analysis (TGA). Elemental iron amount of calcined catalysts, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of calcined normal ZSM5 and dealuminated ZSM5 were determined by Inductively Coupled Plasma Analyzer (ICP). In addition, gas phase hydrocarbon products were obtained from the exhaust of the test system and were analyzed by gas chromatography (GC) apparatus in situ. Liquid hydrocarbon products were deposited in a cold trap (5°C) and waxy products were deposited in a hot trap (200°C) at the bottom of the system. Both liquid and waxy products were analyzed by GC after the experiments. Thus, conversion of synthesis gas and selectivities of the hydrocarbon products were calculated.

The catalytic activity of the synthesized catalysts were influenced by the parameters such as methods for preparing catalysts, reaction temperature and percentage of iron. Catalytic activity increased with reaction temperature and increasing the percentage of iron which catalysts include. On the high-temperature condition, CO conversion was higher than 40% for all the synthesized catalysts. While promoter added iron based catalyst (PFe) had the highest CO conversion, among the zeolite containing catalysts, IFeZ18 which had the highest iron content catalyst showed the highest activity.

The catalytic activity of catalysts which were prepared by impregnation, according to the CO conversion values, was higher when compared with catalysts prepared by the method of physical mixture. IFeZ9 with 9% iron content and catalytic activity of the catalyst subjected to life test a significant decrease was observed in any after the 260 hours. According to test results, zeolite in the formulation of the catalyst, suppressed the water-gas shift (WGS) activity.

In addition, ZSM5-supported iron catalysts maximized C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> hydrocarbon selectivity by suppressing light and heavy hydrocarbon fractions. However, the heavy hydrocarbon fraction of the traditional type catalysts increased. The high selectivity of 70% C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> hydrocarbon range was obtained for IFeZ18 with the highest content of iron among the zeolite containing catalysts.

Process conditions affected the selectivity of the catalyst significantly. As the temperature increases, the selectivity of conventional type catalysts (BFe and PFe) shifting in the direction of light hydrocarbons. On the other hand, the zeolite-containing catalysts maximized the selectivity of C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> range hydrocarbons when the temperature were rising up. Effect of pressure on the catalytic activity of the IFeZ9 catalyst was determined by a test which was studied by 8, 12, 15, 19 ve 22,5 bar values. It was concluded that while pressure were increasing, CO and H<sub>2</sub> conversions of the catalyst increased, CO<sub>2</sub> selectivity of catalyst decreased. Methane selectivity was almost around at %20 for all the pressure values. The highest gasoline

selectivity was %40 for 22,5 bar value and also WGS activity of the IFeZ9 catalyst was suppressed while the pressure was getting higher. Also a test for determining the effect of H<sub>2</sub>/CO ratio on IFeZ9 catalyst which is 1- 1,5 - 2 - 2,5 magnitude (which had iron content of 9%) was done. As the H<sub>2</sub>/CO ratio were increasing from 1 to 2,5 value, CO conversion increased, H<sub>2</sub> conversion decreased and CO<sub>2</sub> selectivity decreased. In addition, while the H<sub>2</sub>/CO ratio was growing up, light hydrocarbon selectivity increased. Excess hydrogen olefins converts to the parafins.

As a result, zeolite based iron catalysts are preferable because of their advantage for one stage gasoline production. CO conversions of all of the catalysts are more than %40 percentage. Promoted catalysts referred as PFe gave the highest CO conversion. Among the zeolite containing catalysts, IFeZ18 catalysts gave the highest CO conversion.





## 1. GİRİŞ

Fischer Tropsch sentezi (FTS); hidrojen ve karbon monoksit gazları içeren sentez gazlarından yüksek basınç altında ve farklı katalizörler varlığında gaz ve sıvı hidrokarbon karışımlarının elde edilmesi sürecidir. Fischer Tropsch (FT) teknolojisi; petrol rezervleri sınırlı olup bunun yerine kömür ya da doğalgaz kaynaklarını yakıt üretiminde değerlendirmek ve böylelikle enerji konusunda dışa bağımlılığını azaltmak isteyen ülkeler için özellikle üzerinde durulan bir konudur. Son yıllarda artan petrol krizine bağlı olarak doğalgazın değerlendirilmesi amacıyla “Doğalgazdan Sıvı Yakıt Üretim” (Gas to Liquids - GTL) teknolojileri üzerine pek çok çalışma yapılmaktadır. GTL teknolojisinin en önemli avantajı ise akaryakıttan değerli kimyasallara kadar geniş bir yelpazede ürün çeşitliliğine sahip olmasıdır. Ham petrol fiyatlarına bağlı olarak, ileride GTL ürünleri ham petrolden üretilen ürünlerle rekabet eder düzeye gelebilecektir. GTL teknolojisinin en önemli avantajı ise akaryakıttan değerli kimyasallara kadar geniş bir yelpazede ürün çeşitliliğine sahip olmasıdır. Ham petrol fiyatlarına bağlı olarak, ileride GTL ürünleri ham petrolden üretilen ürünlerle rekabet eder düzeye gelebilecektir. FT hidrokarbon ürünlerinin geleneksel yakıtı göre avantajı; sülfür, azot ya da ağır metal kirleticileri barındırmaması ve düşük miktarlarda aromatik hidrokarbonlar içeriyor oluşudur. FT sentezi ilk kez 1930’larda Almanya’da uygulanmıştır. Fakat o zamanlar oldukça pahalı ve verimsiz olan FT prosesi ucuz ve bol olan ham petrol karşısında rekabet edecek düzeyde değildi. Şimdilerde ise artan ham petrol fiyatları bu tür alternatif metotlara olan ilgiyi tekrar uyandırmıştır. Zaman içinde FT sentezinin performansını iyileştirmek adına pek çok çalışma yapılmış, yapılan bu çalışmalarda besleme gazı bileşimi, reaktör tasarımı, reaksiyon sıcaklığı ve katalizör etkisi gibi pek çok parametrenin etkisi incelenmiştir.

FT teknolojisinde en önemli husus ürün seçiciliğini ve prosesi değiştirebilecek olan katalizörlerin geliştirme konusudur. Günümüze gelene kadar farklı metal içerikli, destek malzemeli pek çok katalizör üretilmiş ve test edilmiştir. Geliştirilen katalizörlerin aktivitelerinin uzun, istenen ürünlere seçiciliklerinin yüksek ve metan

gibi istenmeyen ürünlerin oluşumunu en aza indirgeyecek nitelikte olmaları hedeflenmiştir. Tek aşamada yüksek kaliteli, hidrokraking vb. işlemlere gerek duyulmaksızın sıvı yakıt üreten FT prosesi enerji verimliliği açısından daha üstündür. Ayrıca sentez gazı kaynak alınarak olefin gibi değerli kimyasallar elde etme yöntemi gelecek vaat eden bir yoldur. Fakat yeterli seçiciliğe ulaşmak için uygun katalizörler geliştirmek gerekmektedir.

Yeni dönem FT katalizörü geliştirme konusunda zeolitler pek çok avantaja sahiptir. Özellikle tek kademede yüksek oktan sayılı benzin üretiminde zeolitlerin fonksiyonelliklerinden faydalanılmaktadır. Zeolitler şekil seçici özelliğe sahiptir. Kafes yapısını şekillendiren kendilerine özgü gözenek çapı ve kanal açıklıklarının yarattığı özellikler sayesinde çok uzun zincirli hidrokarbon oluşumuna izin vermemekte ve büyük moleküllü hidrokarbon oluşumunu kısıtlamaktadır.

Ayrıca zeolitler iyi hidroizomerizasyon ve parçalama özellikleriyle vaks oluşumunu engelleyerek benzin ve olefin oluşumunu maksimize etmektedir. Bunun yanı sıra asidik karakterde olmaları sebebiyle parçalayabilme ve izomerleşme reaksiyonları sağlamaktadırlar. Asidik karakter bu tür reaksiyonları katalizleyerek ürün dağılımını değiştirir.

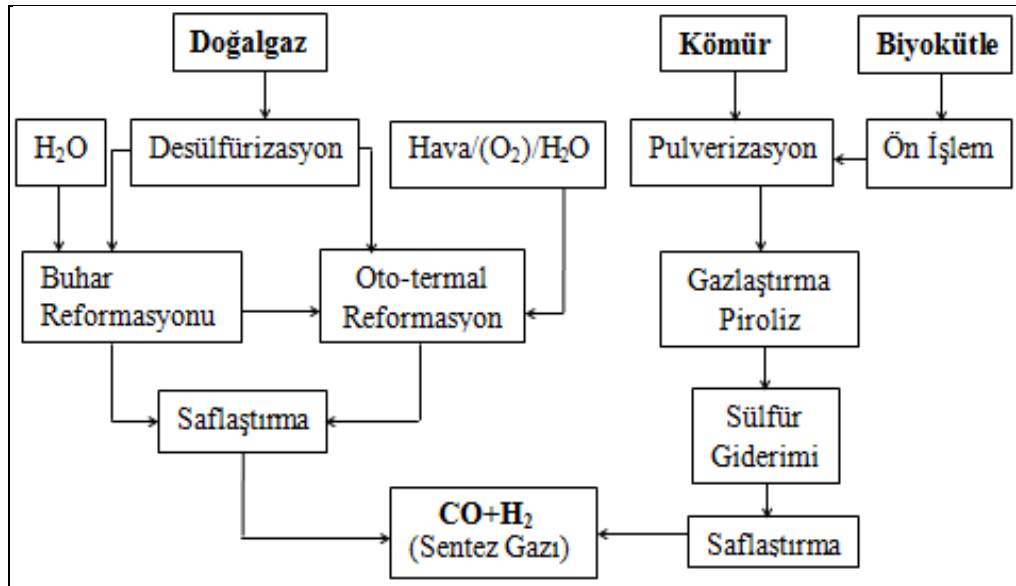
Bu tez kapsamında ise Fischer Tropsch prosesi deney sistemi ve katalizör sentez sistemleri kurulmuştur. Katalizör sentez çalışmaları kapsamında sadece demir bazlı, promotör katkılı demir bazlı ve zeolit destekli demir bazlı katalizörler elde edilmiştir. Farklı sentez yöntemleri ile sentezlenen bu katalizörlerin FT performansları kıyaslanmıştır. Ayrıca test edilecek katalizörlerin deney öncesi karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Tasarlanan FT sentezi deney sisteminde laboratuvar ortamında sentezlenen katalizörlerin aktivite ve seçicilikleri ile deaktivasyon performansları incelenmiştir.

Yapılan testler sonucunda zeolitlerin sahip oldukları gözenek yapısı ve kanal açıklıkları sayesinde gerçekleşen aktif metal dağılımı, zincir büyümesinin sınırlanması ve düşük asiditeli ZSM5 seçiminden kaynaklanan zayıf hidrokraking etkisi sayesinde seçicilikler benzin fazı olan C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> hidrokarbon aralığına sıkıştırılmıştır. En yüksek seçicilik ise en yüksek demir yüzdesine sahip zeolitli katalizörde elde edilebilmektedir. Böylelikle kömür ve biyokütle karışımlarından elde edilen sentez gazından FT sentezi ile tek kademede benzin üretimi başarılabilmektedir.

## 2. SENTEZ GAZI ÜRETİMİ ve TEMİZLENMESİ

FT sentezi dört ana adımdan oluşmaktadır. Bu adımlar; sentez gazı üretimi, gaz saflaştırma, FT sentezi ve ürün geliştirme şeklindedir(Spathve Dayton, 2003). İlk adım olan FT reaksiyonu için gerekli sentez gazı üretiminde farklı karbon kaynaklarından faydalanılmaktadır. FT reaksiyonuyla dizel üretiminde  $H_2/CO$  oranı kullanılan katalizör tipi ve teknolojiye bağlı olarak 1'den düşük seviyelerden başlayıp 2'nin üstüne kadar çıkabilmektedir (Raju ve diğ., 2009).

Sentez gazı üretiminde kullanılan hammadde kaynağına göre prosesler; kömürden sıvı yakıt prosesi (coal to liquids, CTL), temiz yakıt ve yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbon üretimi sağlayan doğalgazdan sıvı yakıt prosesi (gas to liquids, GTL), biyokütleden sıvı yakıt prosesi (biomass to liquids, BTL) olarak adlandırılmaktadır. Kullanılan karbon kaynağına göre değişkenlik gösteren sentez gazı üretim prosesleri Şekil 2.1'de özetlenmiştir (Ojeda ve Rojas, 2010).



Şekil 2.1: Doğalgaz, kömür ve biyokütleden sentez gazı üretim basamakları(Ojeda ve Rojas, 2010).

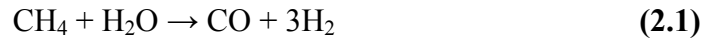
Bu prosesler; yüksek sıcaklık ve basınçlarda sabit ya da bulamaç (slurry) tipi reaktörlerde gerçekleştirilmektedir. Sentez gazı karışımları başlıca Fe ve Co bazlı

katalizörler kullanılarak sentetik yakıt ve değerli petrokimyasallara dönüştürülebilir. Bu bölümde FT sentezinden önceki adımlar olan sentez gazı üretimi, gaz temizleme ve şartlandırma ile ilgili bilgiler verilecektir.

## 2.1 Sentez Gazı Üretimi

Sentez gazı Şekil 2.1’de de özetlendiği gibi kullanılan hammaddeye bağlı olarak çok farklı prosesler izlenerek elde edilebilir. Sentez gazı doğalgaz, kömür ya da biyokütle karışımları gibi pek çok farklı hidrokarbon kaynağı kullanılarak üretilmektedir. Doğalgazın hammadde olduğu proseslerde gerekli ön işlemlerden sonra, buhar reformasyonu ya da kısmi oksidasyon uygulanarak veyahut her iki yöntemi de içeren ototermal reformasyon yoluyla sentez gazı elde edilebilmektedir.

**Buhar reformasyonu;** doğalgazın 750-800°C’da buharla reaksiyona sokularak CO ve H<sub>2</sub> üretmesi esasına dayanır. Hammadde olarak hidrojen zengin doğalgaz, metanol, biyogaz gibi fosil yakıtlar kullanılabilir (Url-5). Fakat reaksiyondan önce doğalgaz içerisinde bulunan sülfür ve klor gibi çeşitli kirleticiler giderilmektedir (Url-3). Böylece kullanılacak katalizörlerin ömrü uzamaktadır. Buhar reformasyonu endotermik bir tepkimedir. Genellikle 850°C civarındaki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu prosesde verim %70 civarındadır. Gerçekleşen reaksiyonlar eşitlik 2.1 ve 2.2’de belirtilmiştir.

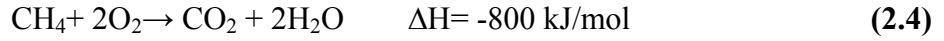
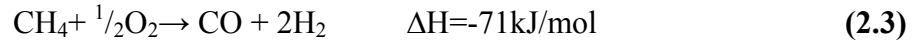


Proses sonrası elde edilen H<sub>2</sub>/CO oranı yüksektir ve oluşan gaz ürün %12 oranında CO içermektedir (Pişkin, 2009). 1 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> üretiminde yaklaşık olarak 0,8 kg CO<sub>2</sub> açığa çıkmaktadır. Doğalgazın buharla reaksiyonunda büyük miktarda (206 kJ/mol metan) enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Günümüz ticari uygulamalarında bu ısı, katalizörle doldurulmuş boru tipi reaktörlerin etrafının ateşlemeli fırınlar ile çevrenmesiyle sağlanmaktadır (Committee on Alternatives and Strategies for Future Hydrogen Production and Use, National Research Council, 2004).

**Kısmi oksidasyonda** buhar reformasyonuna benzer ve verimi yüksek bir reaksiyon prosesidir. Doğalgaz ve oksijen, reformasyon koşullarında birbirine karıştırılır. Doğalgaz oksijenle reaksiyona girerek su ve karbondioksit dönüşür. Reaksiyon ekzotermiktir, 1300-1400°C seviyelerindeki sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Ortaya



çıkan ısı reaksiyona girmeden kalan metan gazının yakılmasında kullanılır. Reaksiyon verim yaklaşık %70 civarındadır (Url-6). Proses ekzotermik olduğundan reaktörün ısıtılması için ek bir ısı gerekmemektedir. Kısmi oksidasyon reaksiyonları aşağıda verilen Eşitlik 2.3 ve Eşitlik 2.4'te verilmiştir.



Katalizör varlığında ya da katalizörsüz gerçekleştirilebilir. Katalizörsüz kısmi oksidasyonda daha düşük sıcaklıklarda çalışabilme olanağı bulunmaktadır. Böylelikle daha iyi reaksiyon kontrolü, minimum kok oluşumu ve daha geniş yelpazede ekipman malzemesi kullanımına olanak sağlanmaktadır. Kısmi oksidasyonda reaksiyonları hızı buhar reformasyonuna göre daha hızlı, buna karşın kullanılan karbon başına H<sub>2</sub> oluşumu ise daha düşüktür. Ototermal proseste ise her iki metodun bileşimi olup ekzotermik bir reaksiyondur (Krumpelt ve diğ., 2002).

**Gazlaştırma**, kömür ve biyokütle karışımlarında gaz yakıt elde edilen termokimyasal bir dönüşüm prosesidir. Gazlaştırmada karbon genel olarak hava, oksijen, buhar, karbondioksit ya da bu gazların karışımıyla ve 600°C ya da daha yüksek bir sıcaklıkta tepkimeye girmektedir. Bunun sonucunda gaz halinde, yakıt açısından zengin bir ürün ortaya çıkar ve bu ürün; elektrik enerjisi veya ısı elde etmek için ya da kimyasal madde, sıvı yakıtlar veya hidrojen gibi diğer gaz yakıtların sentezi için hammadde olarak kullanılabilir (Ojeda ve Rojas, 2010). Gazlaştırma reaktörleri; *sabit yataklı*, *akışkan yataklı*, *sürüklemeli yataklı* ve *eriyik yataklı gazlaştırıcılar* olarak sınıflandırılmaktadır (Pişkin, 2009).

Gazlaştırma ile katı ya da sıvı hammadde gaz haline dönüştürüldüğünde, oluşan kükürtlü bileşikler ve kül gibi istenmeyen maddeler artılabilmektedir. Hava fazlalığı ile çalışan ısı işlemlerinin aksine, gazlaştırma işlemleri, oksijen besleme miktarının kontrol edildiği proseslerdir. Gazlaştırma, tam yanma için gerekli teorik oksijen miktarından daha düşük miktarlarda oksijen kullanılarak (reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken stokiometrik oranın %20-30'u kadar miktarda) gerçekleştirilir (Ojeda ve Rojas, 2010). Kullanılan oksijenin miktarına göre katı yakıt işleme prosesleri şöyle tanımlanabilmektedir:

*Yanma*; stokiometrik oranın üstündeki oksijen varlığında gerçekleşir.

*Piroliz*; oksijenin hiç olmadığına da stokiometrik yanmanın gerçekleşmesi için gereken miktarın altında olduğu koşullarda gerçekleşen bir gazlaştırma prosesidir.

*Gazlaştırma*; stokiometrik olarak uygun eşdeğer oranın altında oksijen ortamında gerçekleşen bir prosesdir.

Gazlaştırma prosesini takiben elde olunan sentez gazı; gaz temizleme ve şartlandırma adımları sayesinde içermiş olduğu katalizör ömrünü indirgeyici çeşitli kirletici ve safsızlıklardan arındırılarak sadece CO ve H<sub>2</sub> içerecek şekilde FT reaksiyonu için hazır hale getirilir.

## **2.2 Gaz Temizleme ve Şartlandırma**

Doğalgaz, kömür ve biyokütleden elde edilen sentez gazı katran, aromatik bileşenler (benzen, toluen ve ksilen), inorganik gazlar (NH<sub>3</sub>, HCN, H<sub>2</sub>S, COS ve HCl) ve uçucu metallerin is ve tozları gibi safsızlıklar içerir. FT sentezinde kullanılan tüm tipik katalizörler sentez gazının içerdiği ufak miktardaki safsızlıklara karşı bile oldukça hassastır. Bir ticari uygulamada belli bir kullanım süresi sonrasında katalizör değiştirilmelidir. Katalizörün zehirlenmesi nedeniyle reaksiyon hızı düşüşüne karşılık yeni katalizör yükleme ihtiyacı doğmaktadır. Bu sebeple gaz temizleme prosesi ciddi anlamda maliyetlerin düşmesini sağlamaktadır.

FT sentezi beslemesindeki safsızlıkların kabul edilebilir maksimum düzeylerine ilişkin olarak literatürde verilen değerler kullanılan katalizörlere bağlı olarak değişebilmektedir. Kükürt içeren bileşenlerin sentez gazındaki toplam konsantrasyonu 1 ppm (hacim)'den daha yüksek oranda ise o sentez gazı FT sentezinde kullanılmamalıdır. Sentez gazlarından amonyak giderimi için katalitik parçalanma ve ıslak gaz yıkama (FT prosesleri için tercih edilir) olmak üzere başlıca iki metot bulunmaktadır. Islak gaz yıkama yönteminde ıslak gaz yıkayıcı (scrubber) vasıtasıyla amonyak, halidler (10 ppb altındaki HCl, HBr ve HF bileşenleri) sentez gazından uzaklaştırılabilmektedir. Düşük konsantrasyonda H<sub>2</sub>S içeren sentez gazları ise absorpsiyon prosesiyle arındırılabilmektedir. COS ve HCN temizleme isen ispeten daha zorlu olup ZnO koruyucu yataklarında hapsedilerek giderilmektedir (Timensen ve diğ., 2002). Rectisol prosesinde soğuk metanol kullanılarak gaz temizleme uygulanmaktadır. Diğer kimyasal absorpsiyon proseslerinde ise ıslak gaz temizleme uygulamak için potasyum karbonat ve alkanolamin (MEA-

monoetanolamin ya da DEA-dietanolamin) çözeltileri kullanılmaktadır (Spathve Dayton, 2003).

Biyokütleden elde edilen sentez gazlarındaki organik bileşenlerin (katran ve benzen-toluen-ksilen) katalizör zehirlenme limitlerine dair bir bilgi bulunmamaktadır. Sentez gazı FT reaksiyonunun gerçekleşmesi için 20-60 bar'a sıkıştırılmaktadır. Sistemde herhangi bir bozunma ve yoğunlaşma sentez gazında yer alabilecek organik bileşen konsantrasyonu belirtilen basınç aralığındaki çiylenme noktasının altında olmalıdır. Ağır moleküllü bu organik bileşikler katalizörler vasıtasıyla CO ve H<sub>2</sub> dönüştürülebilmektedir (Ojeda ve Rojas, 2010).

Katran gideriminde başlıca üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; absorpsiyon (wet scrubbing), katalitik reformlama (scrubbing prosesini takiben) ve sıcak gaz temizleme prosesleridir. Scrubbing prosesinin dezavantajları; kısa periyotlarda etkin olması ve büyük miktarda kondensat ortaya çıkarmasıdır (Yung ve diğ., 2009). Katalitik kriting prosesi ise buhar ve O<sub>2</sub> varlığında 1400 K'den yüksek sıcaklıkta termal olarak ya da Ni katalizörler varlığında gerçekleştirilmektedir (Bergman ve diğ., 2002). Katalitik katran parçalaması (kriting) daha uygulanabilir bir prosesdir (Yung ve diğ., 2009). Bu süreçte kalsine dolomitler (CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>) de kullanılabilir. Dolomit zayıf yıpranma direncine sahiptir. Bu nedenle olivin (Fe ve Mg içerikli silika malzeme) gibi başka materyaller de kullanılabilir (Ojeda ve Rojas, 2010). Ayrıca OLGA teknolojisi olarak bilinen teknoloji yardımıyla yağ içeren bir ortam ile scrubbing yaparak düşük sıcaklıklarda bu safsızlıkları gidermek mümkündür (Bergman ve diğ., 2002).

1 mg/m<sup>3</sup>'ün üstündeki katı parçacıklar; sistemi bozduğu ve sabit yataklı reaktörleri tıkadığı için giderilmelidir. Siklon filtreler, bariyer filtreler, elektrostatik filtre ve gaz yıkayıcı içeren teknolojilerle parçacıklar giderilir. Başlıca kirleticiler ve maksimum konsantrasyonları ile sentez gazından temizleme teknolojileri Çizelge 2.1'de özetlenmiştir (Ojeda ve Rojas, 2010).

FT prosesinde diğer olası seyrelticiler (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve büyük hidrokarbonlar, sentez gazı üretiminde kullanılan teknolojiye bağlı olarak) için belirli bir sınırlama bulunmamaktadır. Aranacak özellikler prosesin ekonomisine bağlı olarak değişebilmektedir. FT sentezindeki inert gaz konsantrasyonu için kabul edilen alt limit hacimce %15'dir. CO<sub>2</sub> kolaylıkla giderilebilmekte, buna karşın N<sub>2</sub> ve düşük

molekül ağırlıklı hidrokarbonları giderme maliyeti çok yüksek olabilmektedir (Ojeda ve Rojas, 2010).

**Çizelge 2.1** : FT katalizörleri ve temizleme teknolojileri için kirlilik özellikleri ve üst limitleri (Ojeda ve Rojas, 2010).

<b>Kirletici</b>	<b>Limit</b>	<b>Temizleme teknolojisi</b>
İs (toz, koklaşmış malzemeler, kül)	0 ppb	Siklonlar, metal filtreler
Alkaliler (halid metalleri)	<10 ppb	Aktif kömür yatağı
Katran	<çiylenme noktası	Isıl katran parçalama Yağ ortamında süpürme (scrubbing)
BTX (Benzen, Toluen, Ksilen)	< çiylenme noktası	-
Halid bileşenleri (HCl, HBr, HF)	<10 ppb	Sulu süpürme (scrubbing), aktif kömür
Nitrojenli bileşenler	<1 ppm	
NH <sub>3</sub>	-	Sulu süpürme (scrubbing)
HCN	-	Aktif kömür yatağı ve hidroliz
Sülfür bileşenleri	<1 ppm	
H <sub>2</sub> S	-	Çinko koruyucu yatak, Claus prosesi
COS	-	Aktif kömür yatağı ve hidroliz

Su-gaz dönüşüm reaksiyonunun (SGD) (eşitlik 2.5) uygulanmasıyla FT sentezi için gerekli optimum H<sub>2</sub>/CO oranı ayarlanabilmektedir.



Bu katalitik proses Fe ve Cr bazlı katalizörlerle yüksek sıcaklıkta 650-700 K'de ya da Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörleri ile 450-500 K gibi daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir.

Su ve karbondioksit FT katalizörünü zehirlememek için fakat CO ve H<sub>2</sub>'nin kısmi basıncını düşürebilmektedir. Bu nedenle gazların FT reaktörüne girmeden önce su ve karbondioksitlerinin indirilmesi gerekmektedir (Ojeda ve Rojas, 2010).

### 3. FISCHER TROPSCH SENTEZİ

#### 3.1 Tarihçe

Sentetik yakıt üretiminde en bilinen yöntemlerden biri olan FT prosesi; ilk olarak 1902'de Sabatier ve Senderens adlı iki Alman bilimadamı tarafından nikel katalizörler varlığında hidrojenasyona uğratılmış CO'ten metan üretirken kullanılmıştır (Perry ve Green, 1997). Yine 1920'lerde Almanya'da bulunan Kaiser Wilhelm Enstitüsü'nde görevli bilim adamları Franz Fischer ve Hans Tropsch tarafından bu proses ayrıntılı olarak ele alınmış ve 1926 yılında sentez gazından katalitik olarak petrol türevi sıvı hidrokarbon üretimi adı altında patent altına alınmıştır. FT prosesi; kömür rezervleri açısından zengin Almanya'nın özellikle II. Dünya Savaşı esnasındaki petrol ihtiyacını karşılamak amacıyla kömürden sentetik sıvı yakıt elde edilmek amacıyla kullanılmıştır. II. Dünya Savaşı esnasında Japonya da bu teknolojiye oldukça yararlanmıştır. 1944 itibarıyla Almanya'nın 25 FT tesisinden ürettiği sentetik yakıt miktarı 124000 varil olarak belirlenmiştir. Savaş sonrasında Atış Operasyonu (Operation Paperclip) kapsamında FT çalışmalarına Amerika'da devam edilmiştir. Güney Afrika Cumhuriyeti'nde 1994 yılına kadar yürürlükte kalan Apartheid politikası nedeniyle diğer ülkeler tarafından uygulanan ekonomik ambargo döneminde Sasol şirketi doğalgaz ve kömür rezervlerinden yararlanarak FT prosesi ile ülkenin enerji ihtiyacını karşılamıştır (Url-4).

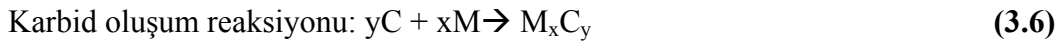
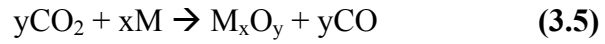
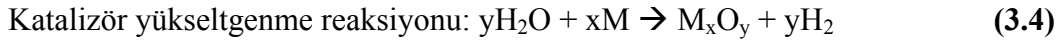
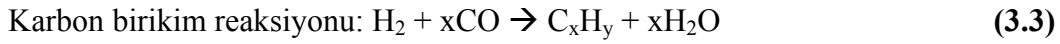
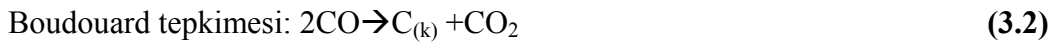
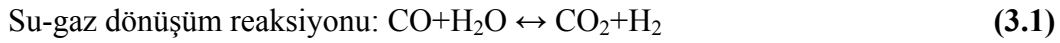
Prosesin fizibilitesi büyük ölçüde ham petrol fiyatlarına bağlıdır. Ancak çevresel ve politik faktörlerde önemlidir. FT prosesi kanıtlanmış bir teknoloji olmasına karşın işletim ve bakım maliyetleri nedeniyle büyük sermaye gerektirmektedir. Ayrıca gazlaştırma sonucu oluşan karbon monoksit ve hidrojen oldukça yoğun enerji içeriğine sahiptir. Yine de petrol fiyatları salınım yaptığı için kömür, doğalgaz ya da biyokütleden sentetik yakıt üretmek geleneksel petrol üretimiyle rekabet eder seviyededir. İleri teknoloji şirketleri alternatif yakıtlara odaklanınca pek çok petrol şirketi de sentetik yakıt üretimine yönelebilir(Url-4).

### 3.2 FT Prosesinde Reaksiyon Mekanizması ve Ürün Dağılımı

FT prosesinde ana ürünleri parafinler, olefinler ve oksijenlenmiş hidrokarbonlar (alkol, aldehit, keton) lardır. FT reaksiyonları önemli ölçüde ekzotermiktir. Reaksiyonun entalpisi, kullanılan CO molü başına -165 kJ'dür ( $\Delta H_{rxn} = -165$  kJ/mol CO). Yüksek reaksiyon ısılarının reaktörlerden etkili olarak uzaklaştırılması gereklidir. FT sentezinde gerçekleşen başlıca ana reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir (Perry ve Green, 1997).

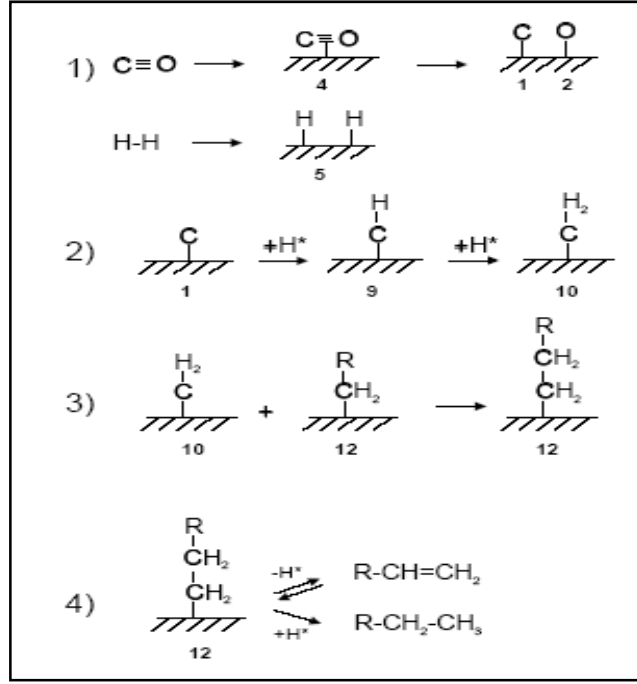
- Parafin oluşumu:  $(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$
- Olefin oluşumu:  $2_nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$
- Alkol oluşumu:  $2_nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$

Proses koşulları ve katalizör tipine bağlı olarak FT sentezi esnasında aşağıdaki reaksiyonlardan biri veya bir kaç gerçekleşebilir:



Yukarıdaki reaksiyonlarda M harfi katalitik metal elementini sembolize etmektedir (Perry ve Green, 1997). Su gaz dönüşüm reaksiyonu (SGD) fazladan hidrojen üretilmesini sağlayarak,  $H_2/CO$  oranının artmasını sağlamaktadır. Fe katalizörlerin SGD reaksiyonu aktivitesi yüksektir. Co veya Ru katalizörlerin SGD aktivitesi düşük olduğundan bu reaksiyon genellikle ihmal edilebilmektedir.

Karbid mekanizması Şekil 3.1'de verilmektedir. Birinci adımda reaktanlar metal yüzeyine adsorbe olmaktadır, ikinci adımda zincir reaksiyonları başlamaktadır, üçüncü adımda zincir reaksiyonları ile oluşan hidrokarbon bileşiklerin molekül ağırlıkları artmaktadır, dördüncü adımda ise zincir sonlanarak olefin ve parafinler oluşmaktadır (Laan, van der, 1999).



Şekil 3.1 : FT karbid mekanizması (Laan, van der, 1999).

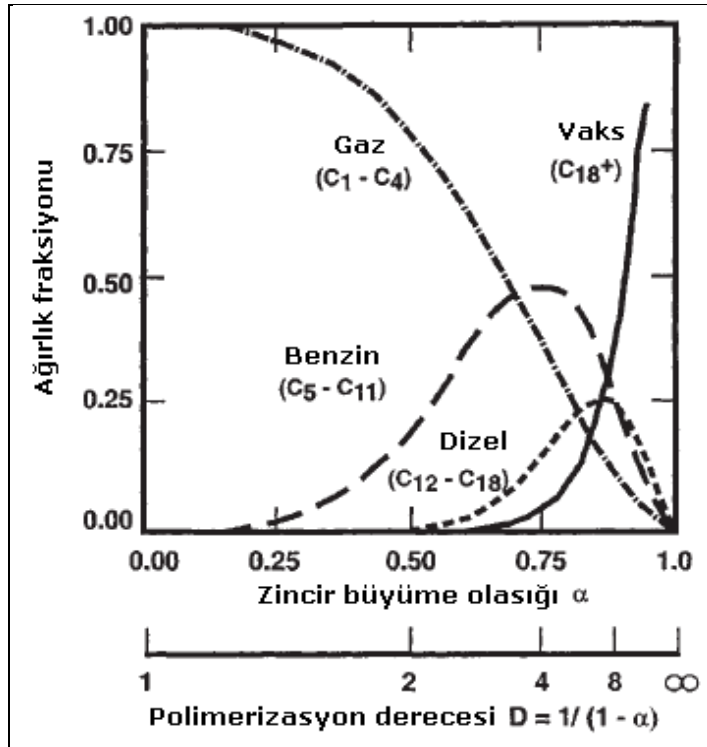
En yaygın kabul gören mekanizma karbid mekanizması olmasına rağmen, Fischer Tropsch reaksiyonu için alternatif bir takım mekanizmalarda önerilmiştir, fakat hiçbir mekanizma tam olarak kanıtlanmış değildir (Laan, van der, 1999). Karbid mekanizması, rutenyum, kobalt ve demir katalizörlerle sentez gazından hidrokarbon üretiminde en fazla kabul gören mekanizmadır. Bu mekanizmaya göre monomer metilendir (-CH<sub>2</sub>-). Mekanizmaya göre CO ve H<sub>2</sub> ayrışarak yüzeye adsorblanmakta ve katalitik yüzey üzerinde -CH<sub>x</sub> oluşmaktadır. Yüzey üzerinde oligomerizasyon reaksiyonları yoluyla zincir büyümesi gerçekleşir. Hidrojenin zincirden ayrılması ile (dehidrojenasyon) olefin oluşumu veya hidrojen/-CH<sub>3</sub>'ün zincire eklenmesi ile parafin oluşumu üzerinden zincir sonlanır. FT reaksiyonu sırasında oluşan metilenin varlığı izotopik yöntemler ile gösterilmiştir (Laan, van der, 1999).

FT prosesiyle geniş aralıkta ürünler oluşur. Bu ürünler arasında olefinler, parafinler, oksijenleşmiş ürünler (alkol, aldehit, asit keton) bulunabilmektedir. Ürün dağılımını sıcaklık, besleme gaz bileşimi, basınç, katalizör tipi ve kullanılan promotörler gibi pek çok parametre etkilemektedir. Elde edilen ürünlere çeşitli son işlemler (ekstraktif distilasyon, hidrojenle muamele, alkilasyon, izomerizasyon, reformlama, hidroformilasyon, oligomerizasyon vb.) uygulanarak istenen ürünlerin seçiciliği arttırılabilir. FT reaksiyonunda ASF kinetiği benzin aralığındaki hidrokarbonların en fazla %48 oranında olabileceğini göstermiştir (Dry, 2002; Vosloo, 2001).

Geleneksel FT katalizörleri ile hidrokarbon üretimi; zincir büyüme ve polimerizasyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşir. Hidrokarbon üretimini tanımlayan eşitlik Anderson Schulz Flory (ASF) eşitliğidir(Perry ve Green, 1997).

$$\log \left( \frac{W_n}{n} \right) = n \log \alpha + \log \left[ \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha} \right] \quad (3.7)$$

Burada,  $W_n = n$  karbon sayılı ürünlerin ağırlık fraksiyonunu,  $\alpha =$  zincir büyüme olasılığını göstermektedir.  $\alpha$ ; sıcaklık, basınca ve katalizör kompozisyonuna bağlıdır. Bunun yanısıra zincir uzunluğu  $\alpha$ 'nın bir fonksiyonudur.  $\alpha$  arttıkça ürünün ortalama karbon sayısı da artar.  $\alpha = 0$  olduğunda sadece metan oluşur.  $\alpha$ ; 1'e yaklaştıkça ürün oluşumu vaks doğru kayar. Şekil 3.2'de çeşitli ürünlerin ağırlık fraksiyonları zincir büyüme parametresinin ( $\alpha$ ) fonksiyonu olarak görülmektedir (Perry ve Green, 1997).



Şekil 3.2 : FT prosesindeki ürün dağılımı (Perry ve Green, 1997).

m ve n karbon sayılı malzemelerin arasındaki ağırlık fraksiyonu eşitlik 3.2'deki gibi tanımlanmıştır.

$$W_{mn} = m \cdot \alpha^{m-1} - (m-1) \cdot \alpha^m - (n+1) \cdot \alpha^n + n \cdot \alpha^{n+1} \quad (3.8)$$

Vaks ürüne hidrokraking ya da katalitik kraking gibi ileri rafinasyon işlemleri uygulanarak ek benzin ve dizel ürün elde edilebilir. FT prosesiyle elde edilen ham sıvı ve vaks ürünlerinin kalitesinin geliştirilmesi için geleneksel rafinasyon prosesleri uygulanabilir. Bu prosesler; vaks hidrokrakingleme, distilat hidromuamele, katalitik



reforming, nafta hidromuamele, alkilasyon ve izomerizasyon gibi işlemlerdir. FT sentez yakıtı sülfür içermemesi ve düşük aromatikliği sayesinde yüksek kalitelidir. Geniş bir ürün skalasına sahip olan FT ürünlerinin buldukları karbon numara aralıkları Çizelge 3.1’de sunulmuştur (Laan, van der, 1999).

**Çizelge 3.1:** Yakıtlar ve karbon aralıkları.

Yakıt	Diğer adı	Karbon aralığı
Yakıt gazı	-	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>
LPG	Sıvılaştırılmış petrol gazı	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>
Benzin	-	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>
Nafta	-	C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub>
Kerosen	Jet yakıtı	C <sub>11</sub> -C <sub>13</sub>
Dizel	Fuel oil	C <sub>13</sub> -C <sub>17</sub>
Orta distilat	Hafif gaz yağı	C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub>
Yumuşak vaks	-	C <sub>19</sub> -C <sub>23</sub>
Orta sertlikte vaks	-	C <sub>24</sub> -C <sub>35</sub>
Sert vaks	-	C <sub>35+</sub>

Dizel ürün üstün yanma özelliklerine, düşük emisyonlara, yüksek setan sayısına sahiptir. Bu nedenle FT yakıtı normal yakıttan daha niteliklidir. Choi ve diğ., (1996) FT benzin ve FT dizelyakıtların fiyatlarının sırasıyla 10.07 \$/varil (0.24 \$/galon) ve 7.19 \$/varil (0.17 \$/galon) olduğunu ileri sürmüşler ve bunların ham petrolden elde edilen yakıtlara oranla oldukça yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

### 3.3 Fischer Tropsch Reaktörleri ve Çalışma Koşulları

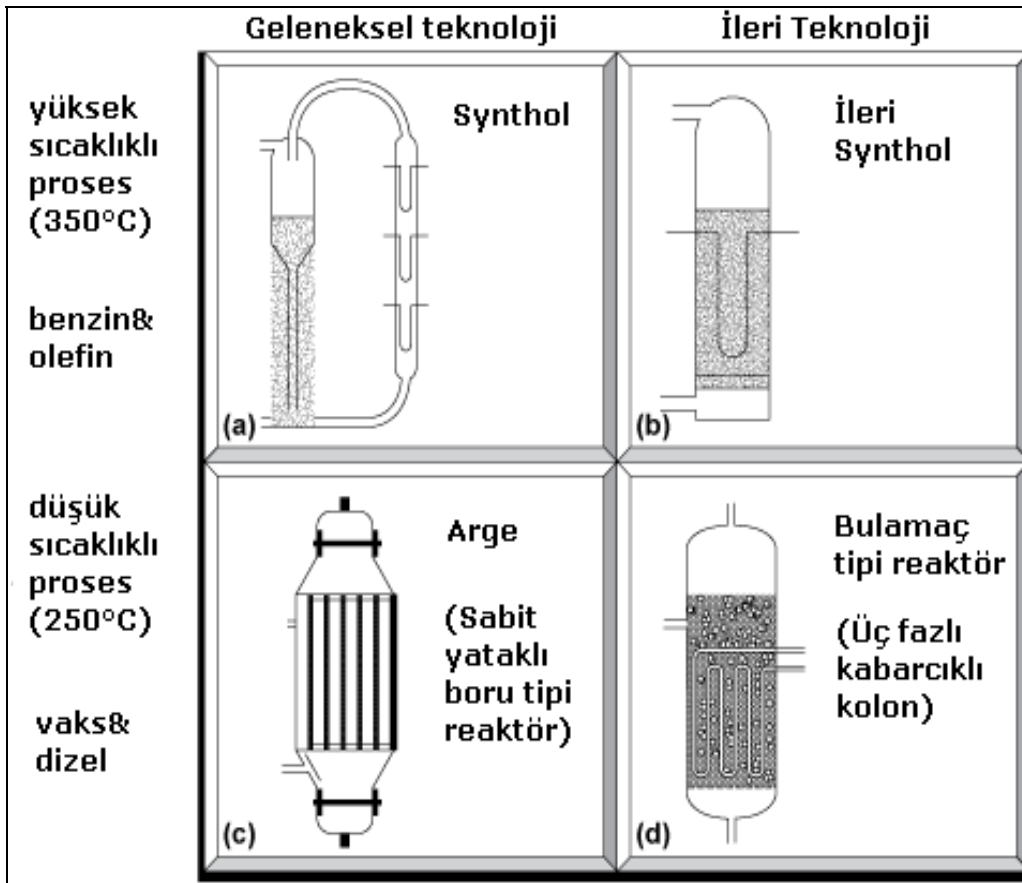
Dünyanın en büyük basınçlı kapları FT reaktörleridir. FT reaktörlerinin tarihsel sürecine baktığımızda pek çok farklı tipte reaktör geliştirildiğini görmekteyiz. Erken döneme baktığımızda 80 varil/gün kapasiteye sahip Rheinpreußen reaktörleri görülmektedir. Günümüzde ise minimum kapasite olarak artık 10 -20 bin varil/gün gibi rakamlardan bahsedilmektedir. 1940-1950 arası dönemde ilk başta atmosferik basınçta sabit yataklı reaktörlerle işe başlanmış, sonrasında yine atmosferik basınçta kabarcıklı kolon reaktörleri ile çalışılmış ve daha sonra orta büyüklükte basınçlarda çalışan büyük bir pilot tesis devreye alınmıştır.

Fischer ve arkadaşları bulamaç fazında üretim konusunda özellikle sıcaklık kontrolünü sağlamada başarılıydılar, fakat kullandıkları katalizörlerle ulaştıkları reaksiyon hızı ticari anlamda üretim için oldukça düşüktü. Erken dönem FT reaktörleri büyük oranda dönüşüm elde etmede etkin değillerdi ve oldukça düşük

üretim kapasitesine sahiplerdi (15 varil/gün). Nispeten düşük basınç ve sıcaklıklarda çalışılmasıyla ilişkili olarak oluşan düşük gaz hızlarında, yataktan soğutma yüzeyine olan ısı transferi oldukça yavaştır ve daha büyük soğutma alanı gerektiriyordu bu da daha büyük ölçeklerde uygulamalar için ciddi bir engel oluşturmaktaydı.

FT reaktörleri proses tiplerine ve dolayısıyla çalışılan koşullara göre farklı tasarımlara sahiptirler. FT reaktörleri en başta yüksek sıcaklık ya da düşük sıcaklık koşullarına göre bir ayrımına girmektedir. Bunlar düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklıklı FT prosesleridir.

Düşük sıcaklıklı FT (DSFT) prosesinde sıcaklık aralığı 180-250°C'dir. Bu proses; parafin ve uzun zincirli hidrokarbonların üretimi için uygundur. Bu prosese uygun reaktör tipleri ise Çoklu Tüplü Sabit Yataklı Reaktör (ARGE), Bulamaç Tipi (Slurry) Reaktörüdür.



**Şekil 3.3 :** Ticari ölçekte sıklıkla kullanılan reaktörler: a) Synthol dolaşımli akışkan yatak reaktörü, (b) İleri Synthol sabit akışkan yataklı reaktör, c) Çoklu tüplü sabit yataklı reaktör ve (d) Bulamaç tipi kabarcıklı kolon reaktörü.

Yüksek sıcaklıklı FT (YSFT) prosesi 300-350°C aralığında gerçekleşir. Bu aralıkta katalizörler daha aktiftir. Kısa zincirli hidrokarbonların ve olefinlerin üretimi için daha uygundur. Dolaşimli Akışkan Yatak Reaktörü (DAY) ve Habbeli Akışkan Yatak Reaktörü (HAY) bu proses için uygun reaktörlerdir. YSFT ve DSFT reaktörleri Şekil 3.3'te gösterilmiştir (Steynberg ve diğ., 2004).

DSFT reaktörlerinde sıvı vaks ürün olarak ağır hidrokarbonlar oluşmaktadır. Hem çöktürülmüş demir katalizörler hem de destekli kobalt katalizörler DSFT reaktörlerinde kullanılabilir (Steynberg ve diğ., 2004).

Şekil 3.4'te verilen Çoklu Tüplü Sabit Yataklı Reaktör (ARGE) ilk tasarım olup binlerce katalizör tüpü kaynayan su kazanının içine yerleştirilerek tasarlanmıştır. Yüksek sıcaklık gradyeni ve basınç farkına sahiptir. Operasyon basıncı 20 - 30 bar aralığındadır. Atık katalizörü sistemden uzaklaştırmak zordur. Oldukça maliyetli ve ağır konstrüksiyona sahip bir tasarıma sahiptir. Çöktürülmüş demir katalizörler kullanılır. Isı transferini arttırmak için; dar tüpler, yüksek lineer gaz hızları, türbülent akış, gaz ve sıvı geri besleme, lineer hız artışına ihtiyaç duyulmaktadır.



**Şekil 3.4 :** Çoklu Tüplü Sabit Yataklı Reaktör (AR-GE).

Synthol reaktörü de SASOL tarafından yüksek sıcaklıklar için geliştirilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda operasyon, sıvı fazda sentez için uygundur. Aksi takdirde sabit yataklı reaktörlerde sıcaklık homojen dağılmamakta ve sıcak noktalar

oluşmaktadır. Diğer avantajları ise; gaz sirkülasyonu için daha az enerji gereksinimi, daha az katalizör yıpranması ile işletme ve bakım kolaylığıdır. Bu avantajlar sayesinde sermaye ve işletim maliyeti daha düşüktür.

Synthol reaktöründe demir bazlı katalizörler kullanıldığında yüksek olefin içerikli düşük kaynama noktalı oldukça kaliteli benzin türü ürünler elde edilebilmektedir. Olefin ürünler kolaylıkla benzine oligomerize edilebilir. Sabit yataklı reaktörlerde düşük operasyon koşullarında daha çok parafinik ve düz zincirli ürün elde edilir. Seçicilikler istenen ürünün zincir büyüme parametresine bağlı olarak ayarlanabilir.

Dıştan soğutmalı reaktörlerde üretilen ısının uzaklaştırılması için oldukça büyük miktarda geri besleme akışına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tip reaktörlerle büyük ölçekte çalışıldığında gaz veya sıvı sirkülasyonu için oldukça yüksek enerji tüketimine ve yüksek oranda basınç düşüşlerine sebep olur. Sabit yataklı tüp reaktörü, akışkan yataklı ve slurry reaktörü iyi sıcaklık kontrolüne sahiptir. İlk kurulan tesisler tüp ya da tepsi tipi sabit yataklı reaktörleri kullanmışlardır. Daha sonra Güney Afrika'daki SASOL şirketi, akışkan yataklı ve bulamaç tipi reaktörleri kullanıma almışlardır.

Sabit yataklı reaktörde FT prosesi için katalizör boyutu ve şeklinin seçimi konusunda basınç düşüşü ve ısı transfer parametreleri yanı sıra parçacıklar arası difüzyon önemli rol oynamaktadır. Dış kütle transfer etkilerini saf dışı bırakan gözenekli demir ve kobalt katalizörlerle yapılan çalışmalar difüzyonun sınırlandığını göstermiştir. Bu sınırlamanın makul ölçüde olduğu ve parçacık içi kütle transferi konusunda reaktan ve ürün moleküllerinin sıvı dolgululu gözenekler içinden geçerkenki difüzyonu belirleyici rol oynar. Klasik FT katalizörleriyle yapılan bilindik kimyasal aktiviteler parçacık içi difüzyon konusunda 0,5 mm'den büyük yarıçaplı parçacıklar için önemli rol oynar. Basınç düşüşü ve ısı transferi durumlarına ek olarak parçacıklar arası difüzyon da sabit yataklı FT prosesinde parçacık boyutu ve şeklinin seçiminde önemli bir parametredir.

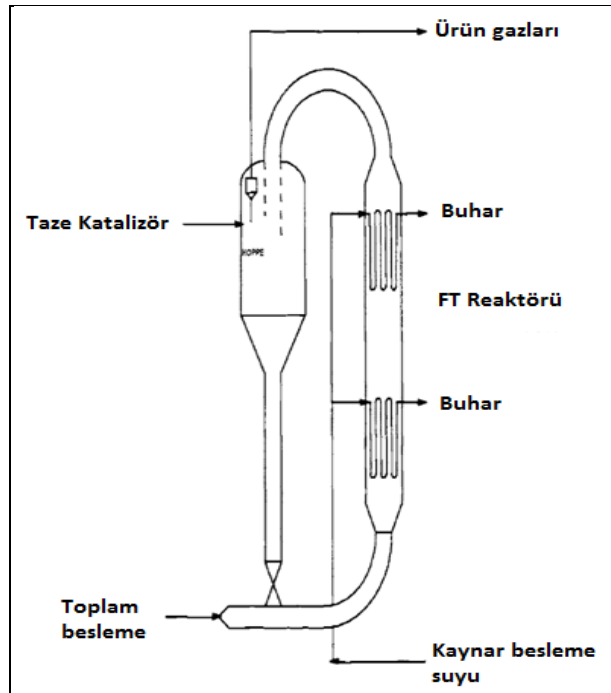
Akışkan yataklı reaktörler iki fazlı (katı-gaz) YSFT reaktörleri ve üç fazlı (katı, sıvı, gaz) DSFT reaktörleri olarak ayrılmaktadırlar. Eğer hedef uzun zincirli vaks ürün elde etmekse DSFT reaktör tiplerinden çoklu tüplü sabit yataklı ya da üç fazlı akışkan yataklı bulamaç tipi reaktör kullanılmaktadır. Bu reaktörler Şekil 3.3'te

verilmiştir. YSFT proseslerinde alkenler ve düz zincirli yakıtlar ana ürünlerdir ve iki fazlı akışkan yataklı sistemler kullanılmaktadır (Steynberg ve diğ., 2004). Gaz - katı faz akışkan yatak reaktörlerde uygulanan ticari FT proseslere uygun çalışma parametreleri Çizelge 3.2’de verilmektedir.

**Çizelge 3.2:** Gaz - katı faz akışkan yatak reaktörlerde uygulanan ticari FT proseslerinin karşılaştırılması ( $\beta=0.71$ ).

Proses	Hydrocol	Synthol
T/[°C]	300-350	300-350
P/[Bar]	18-30	20-30
Geçiş başına dönüşüm	0,38	0,28
Zincir büyüme olasılığı	0,68	0,67

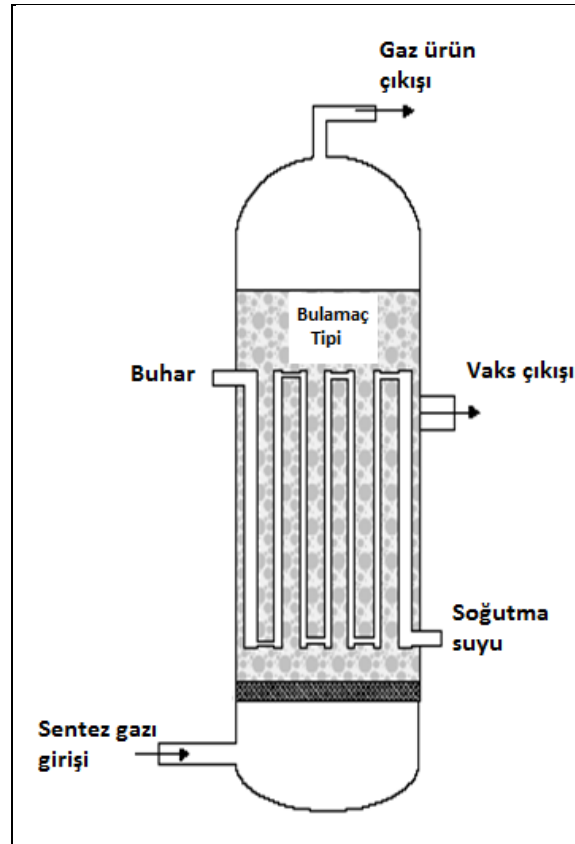
YSFT reaktörleri sıklıkla ticari proseslerde tercih edilirler. Örneğin Güney Afrika Mossel Bay’daki dünyanın en büyük GTL tesisinde dolaşimli akışkan yatak tipi reaktörler kullanılmaktadır. Yine Güney Afrika’da Secunda bölgesinde yer alan dünyanın en büyük kömürden sentetik yakıt üretim tesisi bulunmaktadır ve burada Sasol İleri Synthol reaktörü tercih edilmektedir (Steynberg ve diğ., 2004). Dolaşimli akışkan yatak reaktör Şekil 3.5’te görülmektedir.



**Şekil 3.5 :** Dolaşimli akışkan yatak reaktör.

FT reaksiyonu oldukça ekzotermik olduğundan fazla ısının ortamdan uzaklaştırılması kritik bir öneme sahiptir. Oluşan  $CH_2$ 'nin molbaşına ortalama ısısı 45 kJ'dür (Anderson, 1956). Yüksek sıcaklıklar metan oluşumunu artırır ve katalizörün koklaşmasına ve sinterleşmesine ve böylelikle deaktivasyonuna sebep olur. YSFT'de genellikle yüksek sıcaklıklar karbon birikimiyle sonuçlanır (Steynberg ve diğ., 2004).

Bulamaç tipi reaktör Kolbel tarafından 1950'lerde tasarlanmıştır. Üç fazlı operasyonlar ve düşük sıcaklıkta çalışma için oldukça uygundur. Vaks seçiciliği yüksek, metan seçiciliği düşüktür. Vaks ve katalizörlerin ayrılması zordur. Çöktürülmüş demir katalizör kullanılır ve kullanılan katalizör boyutu küçüktür. Birim katalizör başına aktivite iyi olup günlük 20,000 varil gibi yüksek kapasitelerde üretime olanak sağlamaktadır. Diğer tiplere göre avantajları; iyi sıcaklık kontrolü, düşük sıcaklık gradyeni (izotermal sıcaklık), düşük katalizör erozyonu, düşük katalizör yüküyle çalışabilme, Arge reaktöründen %75 daha düşük maliyet ve kolay katalizör yükleme şeklindedir. Şekil 3.6'da bulamaç tipi reaktör görülmektedir.



Şekil 3.6 : Bulamaç tipi reaktör.

FT reaktörlerinin tarihsel gelişimini incelediğimizde İkinci Dünya Savaşı sonrası dönemde çalışmaların büyük ölçekte uygulamayı arttırmaya yönelik olduğunu görülmektedir. Bu çalışmalardan başlıcaları;

1) Erken dönem FT prosesleri arasında yer alan “Mittedruck Synthese” prosesinde maksimum dönüşüm elde edilmeye çalışılırken ilerleyen dönemde orta dereceli dönüşüm elde edilen çoklu tüplü reaktörler geliştirilmiştir. Bu tip reaktörler Lurgi GmbH ve Ruhrchemie A.G. tarafından geliştirilen “Arge Hochlast Synthese” olarak adı geçen proseste kullanılmıştır ve 400 varil/gün (yaklaşık 50 ton) kapasiteye sahiptir. Bu tip reaktörler daha önceki ticari sabit yataklı reaktörlerle kıyaslandığında 25 kat yüksek üretim kapasitesine sahiptir. Bu durum yüksek basınç, sıcaklıklarda ve reaksiyon hızlarında çalışmanın ve ayrıca yüksek gaz hızlarında çalışırken daha etkin ısı giderimi sağlamanın sonucudur. Bu Arge prosesine dayanılarak 1950’lerde Güney Afrika’nın Sasolburg eyaletinde yer alan Sasol şirketi tarafından ticari bir tesis kurulmuştur.

2) Diğer bir reaktör türü olan bulamaç tipi reaktörde ise kabarcıklı bir kolon içerisinden geçirilen sentez gazı kolon içerisinde askıda bulunan ince katalizör parçacıklar içeren bulamaç içinden geçirilir. Rheinpreusen AG ve Koppers GmbH tarafından 1950’lerde gerçekleştirilen proseste reaksiyon ısı bulamaç içerisine daldırılan soğutma çubuklarıyla giderilir. Arge çalışmaları yarı ticari tipte reaktörlerle devam etmiştir. 0.1 m/s gaz hızlarında düşük H<sub>2</sub>/CO oranlarında açık devre moda çalışıldığı durumlarda CO dönüşümünün bu reaktörlerde %90'lara ulaştığı görülmüştür.

3) Üç fazlı akışkan yatak reaktöründe büyük parçacık boyutlu (8-12 mesh) katalizörlerle doldurularak çalışılmıştır. Petrol ve gaz birlikte üstten yüksek hızla beslenmektedir. Bu nedenle yağ dolaşımli proses olarak da adlandırılmaktadır. Proses geliştirme çalışmaları 3.2 m uzunluklu ve 7.5 cm çapında bir pilot ölçek reaktöründe yürütülmüş ve günde 3 galon ürün elde edilmiştir. Ayrıca 20 cm çapında 2.4 m uzunluklu bir başka reaktörde çalışılmış ve günde 1 galon ürün elde edilmiştir.

4) Kabarcıklı rejimde çalışan akışkan yataklı reaktörler doğalgazdan benzin üreten Hydrocol prosesinde de kullanılmaktadır (Keith, 1946). Reaksiyonda ortaya çıkan fazla ısı yatak içerisindeki daldırılan ve içi su ile dolu olan dik soğutma tüpü demetiyle uzaklaştırılır. Brownsville, TX’te bulunan endüstriyel tesis Carthage

Hydrocol prosesiyle çalışan yıllık 180000 ton kapasiteli 4 m çaplı ve 18 m uzunluklu bir reaktör içermektedir. Teknik ve ekonomik sorunlar nedeniyle tesis 1956'da çalışmayı durdurmuştur.

5) 40-150 mikron çaplı katalizörler içeren dolaşımli akışkan yatak sistemde katalizörler 1-2 m/s lik yüksek hızda besleyicili reaktör boyunca sürüklenmektedir. Atıktan ayrılan katalizörler reaktör girişine siklonlarla döndürölmektedir. Besleyicinin üzerindeki iki soğutma bölgesi reaksiyon ısını uzaklaştırmak amacıyla kullanılmaktadır. Kellogg şirketi tarafından Synthol prosesi adıyla geliştirilen proses daha sonra Sasol tarafından da ilerletilerek ticari ölçüğe taşınmıştır (Garrett, 1960). Güney Afrika Sasolburg'da 1955'te işleme başlanan tesiste 2.3 çapında ve 46 m uzunluklu günlük 1500 varil üretime sahip Synthol reaktörleri ile çalışılmıştır. Sonrasında reaktörlerde boyut büyütölerek günlük 6500 varillik üretime çıkılmıştır.

Son 20 yılda doğalgaz dönüştüröldüğü proseslerin yer aldığı ticari olarak büyük kapasiteli reaktörlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar artmıştır. Bu amaçla aşağıdaki reaktör tipleri ve prosesler geliştirilmiştir.

1) Sentez gazını ağır ve vakslı ürönlere dönüştüren Shell Orta Distilat Sentezi çoklu tüplü reaktörlerde uygulanmıştır (Eilers ve diğ., 1990; Sie ve diğ., 1991). Bu proses ve bu tip reaktörler ilk olarak 1993'te Malezya'nın Bintulu kentinde kurulan bir tesiste uygulanmıştır. Burada doğalgaz kullanılarak yılda 470000 ton sentetik hidrokarbon üretimi gerçekleşmiştir. Özel olarak geliştirilmiş katalizör ve reaktör tasarımıyla günde 3000 varillik üretim sağlanmıştır. Bu da Arge prosesiyle çoklu tüp reaktör kullanılarak elde edilen değerden oldukça büyüktür.

2) Sabit akışkan yataklı reaktörde uygulanan Synthol prosesi Sasol tarafından geliştirilmiş ve ilk ticari ölçekteki reaktör 1989'da Sasolburg'da çalıştırılmaya başlanmıştır. Bu tip reaktörler baloncuk rejiminde çalışan Hydrocol reaktörleri gibidir. Soğutma tüpleriyle içten soğutulur. Bu tip reaktörler Synthol prosesinin uygulandığı bir diğeri tip reaktör olan dolaşımli akışkan yatak tip reaktöre göre daha avantajlıdır.

3) Exxon'un ileri gaz teknolojileri bölümü tarafından 1990'da geliştirilen içten soğutmalı bulamaç reaktörü 1,2 m çapında 21 m yüksekliğindedir. Bu reaktörler günde 200 varil üretim yapılmıştır.



4) Arge prosesinin uygulandığı sabit yataklı çok tüplü reaktörlere ek olarak Sasol tarafından içten soğutmalı bulamaç tipi reaktör geliştirilmiştir (Jager ve diğ., 1993; Jager ve diğ, 1995). 1993'te geliştirilen reaktörün boyu 22 m, çapı 5m olup günde 2500 varillik üretim kapasitesine sahiptir. Sasol Bulamaç Tipi Reaktör teknolojisiyle üretim kapasitesi günde 10000 varil olan bir tesis kurmak istemektedir.

Secunda'da yer alan en büyük Sasol İleri Synthol reaktörünün günlük kapasitesi yine 20000 varildir. Aynı bölgede 4 adet Sasol İleri Synthol reaktörü ile yine günlük 11000 varillik kapasitede 5 adet reaktör yer almaktadır. Secunda'da yer alan CFB Synthol reaktörlerinin kapasitesi Sasolbourg'dakilerden 3 kat daha büyüktür. Güney Afrika Mossel Bay'da GTL operasyonları için kullanılan 3 adet dolaşımlı akışkan yatak reaktörü yer almaktadır. Sasolburg'taki tesis tasarımı ticarileştikten sonra demonstrasyon ölçekli bulamaç faz reaktörü 1953'te işletilmeye başlandı. Shell, Gulf Oil tarafından 1985 yılında patentlenen kobalt katalizörlerle çalışan bulamaç faz sisteminin düşünsel özlük haklarını elde etmek için Bintulu'daki tesis için bir bulamaç fazı reaktörü kullanımını oldukça riskli bulmuştur. 1950'lerden Shell tesisinin ticarileştiği 1993'e uzanan dönemde FT teknolojisinin tarihi Sasol'un tarihidir. Sasol ilk FT ürünlerini 1955'te YSFT ve DSFT demir katalizör teknolojisini kullanarak sağlamıştır. Sasol'un tarihine baktığımızda Güney Afrikalı maden şirketi Anglovaal 1930'ların başında İngiliz Burmah şirketiyle birleşerek Satmar şirketi adını almıştır. Asıl amaçları Ermelo bölgesindeki bitümlü sistleri çıkartıp işletmektir. Ayrıca FT teknolojisini de hiç vakit kaybetmeden uygulamaya başlamışlardır. Satmar çalışanları daha sonra 1947'de çıkan Güney Afrikalı sıvı yakıt ve petrol yasası akabinde kömürden petrol elde edimi için aynı yıl denizaşırı ülkelere gitmişlerdir.

1955'ten günümüze gelinen süreçte ilk olarak Ruhrchemie ve Lurgi şirketleri ARGE prosesiyle adlarını duyurarak Sasol'ü kurmuşlardır. 1993'te modern olarak destekli kobalt katalizörler ve ileri sabit yatak reaktörü tasarım özellikleri Shell tarafından Bintulu, Malaysia'daki ticari GTL olanaklarını değerlendirmede kullanılmıştır. Sasol ve Phillips Petrol şirketi ile Quatar General Petrol şirketi işbirliğiyle 2002'de Quatar doğalgaz rezervlerinden Sasol Bulamaç Tipi Reaktör teknolojisi kullanılarak günde 20000 varil distilat ve nafta üretimi yapan tesis kurulmuştur. Bu anlamda Güney Afrika'da Sasol şirketi FT teknolojisinin dünya çapındaki ilerleyişini, gelişimini belirleyen en önemli kuruluşlardandır.



## 4. FISCHER TROPSCH KATALİZÖRLERİ

Günümüzde FT teknolojisinde en önemli nokta hiç şüphesiz katalizör geliştirme konusudur. İstenen ürün seçiciliğine ulaşmada katalizör seçimi kilit rol oynamaktadır. Bir FT katalizörünün aşağıda sayılan üç özelliği sağlaması gerekir (Thomas, 1996):

- 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda adsorbe olmuş CO'nin ayrılmasını sağlamak.
- Metal yüzeyine CO'nin dissosiyeye olarak adsorblanmasıyla oluşan metal-karbon ve metal-oksijen bağ kuvvetlerinin doğru dengede olması.
- Metal yüzeyindeki metal-karbon ve metal-oksijen yapılarının hidrojenasyonunu kolaylaştırması.

Katalizörler kullanılan aktif metale, destek malzemesine ve şekillerine göre pek çok farklı alt grupta sınıflandırılabilir. Literatüre baktığımızda metal bazlı katalizörlerle başlayan katalizör üretim sürecinin farklı destek malzemeler ve promotör ilaveleri ile geliştiği görülmektedir. Çalışılan reaktöre ve ölçeğe göre farklı yapı ve şekilde üretilen katalizörler çalışma koşullarına göre de farklı performanslar göstermektedir.

### 4.1 Katalizör Tipleri

Genel olarak literatürde FT katalizörleri; kullanılan aktif metal, promotör, destek malzemesi ve sentez şekillerine bağlı olarak sınıflandırılmaktadır. Bu bölüm kapsamında metal esaslı katalizörler, promotörlü katalizörler, zeolit destekli katalizörler, kapsül katalizörler, hibrit katalizörlerden ve katalizör üretim yöntemlerinden bahsedilmektedir.

#### 4.1.1 Metal esaslı katalizörler

FTS için aktif metal seçimi; maliyet, sentez gaz kaynağı ve hazırlanması, üretilmesi istenen hidrokarbonların özelleşmiş fraksiyonu gibi pek çok parametreye dayanmaktadır. Başta demir (Fe), kobalt (Co), rutenyum (Ru) olmak üzere pek çok

metal FTS için katalizör olarak kullanılabilir. Bir FT katalizöründe reaksiyonun asıl gerçekleştiği yer aktif metalin kristalleridir.

Literatürde VII. grup geçiş metallerinin (Ru, Fe, Ni, Co, Rh, Pd, Pt) oksitleri iyi hidrojenasyon katalizörleri olarak yer almaktadır. Platin (Pt) grubu metaller (Pt, Pd, Ru, vb.), FTS'de Ni, Co ve Fe'ye kıyasla daha aktif olmalarına karşın maliyeti yüksek ve rezervleri az olduğundan tedariği ve buna bağlı olarak da büyük ölçekli uygulamalarda kullanımları bir hayli güçtür. Rutenyum (Ru), yüksek sıcaklıklarda metanasyon reaksiyonu gerçekleştirirken düşük sıcaklıklarda düşük polietilen aralığında büyük miktarda vaks üretir (Pinchler, 1952; Schulz, 1977). Basınç arttıkça aktivite yükselir ve oluşan vaks miktarı yükselir (Schulz, 1977). Üretilen vakslar; oksijenat ve parafin içermez. Düşük dönüşüm yüzdelerinde hafif ürünler olefin ve oksijenat içerir (Dry, 1981). Geçiş metallerinden Rodyum (Rh) ve Osmiyum (Os) FT aktivitesini düzenler. Rh katalizörleri büyük oranda oksijenat içeren FT yakıtı üretir (Pinchler, 1952).

Molibden (Mo), saflaştırma adımlarına gerek duyulmaksızın sülfürlü bileşikler içeren sentez gazıyla FTS yapılmasına olanak sağlamıştır (Schulz ve diğ., 1967). Yine de Mo metali sülfürsüz sentez gazıyla daha yüksek aktivite gösterir. Sülfürsüz yapılan çalışmalarda Mo'nin aktivitesi demir katalizörlerle kıyaslandığında daha düşüktür. Mo katalizörüyle yapılan çalışmalarda makul dönüşümler elde etmek için 400°C sıcaklıkta çalışılması gerekmektedir (Dry, 1981). Metan seçiciliğinin Mo katalizörleriyle %90 civarında olduğu görülmüştür. Promotör eklenmesi durumunda ise metan seçiciliği %50'lere gerilemiştir. Krom (Cr) bazlı katalizörlerin aktivitesi ise Mo'den bile düşüktür. Mo katalizörler kullanılarak sülfür bileşenleri içeren sentez gazı sıvı yakıtıya dönüştürülebilir ve bu yakıt alt akım ünitelerinde sülfürden arındırılarak kullanılır. Böylece sülfüre dayanıklı FT katalizörü geliştirmeye gerek kalmaz (Steynberg, 2004).

Nikel (Ni)'nin metan seçiciliği çok yüksektir. Fischer ve Pinchler orta basınçlarda Ni, Co, Fe ve Ru katalizörlerle çalışmışlar ve sonuç olarak Ni karbonil oluşturduğu için Co ve Ru'un daha uygun olduğu kanaatine varmışlar, demirin SGD aktivitesinin yüksek olduğu ve Ru'un 200°C altında en iyi katalizör olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Steynberg, 2004).

Martinez ve diğ.(2005) yaptıkları çalışmada; Ga ve Pd'u ZSM5 desteğiyle birlikte kullanmışlardır. Çalışmada Ga'lu katalizörün aromatiklerin oluşumunu arttırdığı görülmüştür. Fakat kok oluşumuna sebep olan dehidrojenasyon reaksiyonları zeolitin deaktivasyon hızını artırır. Pd katılması ise kristal boyutunu düşürerek katalizör ömrünü artırır. Guan ve diğ., (1996) Ga içerikli ZSM5 destekli Fe/MnO katalizörünü test etmişler, ilk 22 saatte CO dönüşümü %80'den %9'lara düşmüştür. Aynı çalışmada Ga'suz katalizörde ise zeolitin deaktivasyon hızı düşük ve aromatiklerin oluşumu daha az olmuştur. Bu çalışmada ayrıca ZSM5 ilavesiyle birincil  $\alpha$ -olefinlerin ikincil reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilmiş bu reaksiyonlar sonucunda da aromatik ve dallanmış alkanların oluşmasını sağlanmıştır.

Kang ve diğ, (2009) yaptıkları çalışmada vurguladıkları gibi Co ve Fe bazlı katalizörler ticari ölçek için oldukça uygun katalizörlerdir. Co katalizörler uzun katalitik ömre sahip, düşük basınçlarda yüksek aktiviteye sahip, doğalgazdan üretilen sentez gazı kullanımına uygundur. Kobalt katalizörlerin SGD aktivitesi düşük olması ve dizel aralığında hidrokarbon oluşumuna uygunluğu sebebiyle tercih edilebilmektedir. Kobalt-zeolit hibrit katalizörlerinde istenen reaksiyonların elde edilebilmesi için proses sıcaklığının 573K'den yüksek olmalıdır. Fakat bu sıcaklıklarda kobalt bazlı bifonksiyonel katalizörler yüksek metan seçiciliği vermektedir (Ngamcharussrivichai, 2007). Aynı sıcaklıktaki demir katalizörlerin metan seçiciliği ise daha düşüktür.

Demir katalizörler kobalt katalizörlere nazaran daha ucuz, daha yüksek SGD aktivitesine sahip, olefin seçiciliği yüksek, kömürden elde edilen düşük H<sub>2</sub>/CO (0.5-1.3) oranlı sentez gazı kullanımına uygundur. Her iki katalizör tipini karşılaştırmak açısından Martínez ve diğ., (2007)'nin yaptıkları çalışmaya baktığımızda 350°C civarında Fe katalizörler varlığında gerçekleşen proseste ana ürün olarak birincil petrokimyasal ürün olan nafta ve  $\alpha$ -olefinler elde edilmiştir. Yine aynı çalışmada Co bazlı katalizörler 210–250°C'de sıcaklık aralığında test edilmiş ve bir upgrading (ağır hidrokarbonları parçalama ve vaks parçalama işlemleri) işlemi sonrası, ana ürünler; birincil dizel (setan sayısı 70 den yüksek ve kükürt veya diğer aromatikleri içermeyen), özel kaydırıcılar ve gıdaya uyumlu parafinler elde edilmiştir. Demir katalizörlere ZSM5 ilavesi ise demirin oluşturduğu birincil olefinlerin zeolit destek sayesinde oligomere olup benzin fazına çekilmesini sağlamaktadır.

#### 4.1.2 Katkılı (Promotörlü)katalizörler

Alkali metal iyonlar (1A grubu; Na, K, Li vb.), soy metaller (8A grubu;) ve geçiş metalleri (B grubu metalleri; Cu, Zn) promoter olarak kullanılmaktadır. Aktif ve mekanik gücü kuvvetli FT katalizörleri elde etmek için demir katalizörlerini promotörlerle desteklemek gerekmektedir (van Steen, 2008). Eklenen promotörler, özellikle ticari anlamda kullanılan demir katalizörlerinin istenilen seçiciliğe ulaşılmasında fayda sağlamaktadır. Demir katalizörünün bazikliğini, içindeki alkali miktarı ve diğer maddelerle olan etkileşimleri belirler. Katalizöre eklenecek promotörün miktarı yapııştırıcıya, destekleyiciye ve katalizördeki diğer komponentlere bağlı olacağından her katalizöre göre değişir (Steynberg, 2004; van Steen, 2008). Seçilen promotörün ya da promotörlerin katalizöre aşırı yüklenmesi, promotör metalinin katalizörün aktif yüzeyini tıkayıp bloke etmesinden dolayı, katalizör aktivitesinde düşmeye sebep olacaktır (van Steen, 2008). Promotörlerin seçimi ve miktarı metan seçiciliğinin azaltılması ve istenilen olefin, oksijenat ve ağır hidrokarbon seçiciliğinin arttırılabilmesi için gereklidir. Ancak çok yüksek miktarlardaki promotör yüklemeleri katalizör aktivitesini düşürmektedir (Steynberg, 2004).

Demir katalizörlerde yapısal promotör olarak  $Al_2O_3$  veya  $MgO$  kullanılır. Kimyasal promotör olarak ise potasyum, kobalt vb. kullanılır. Potasyum metali ise kuvvetli bazikliğı sayesinde CO kemisorpsiyonunu arttırır,  $H_2$  kemisorpsiyonunu azaltır. Potasyum sahip olduğu elektronları demire verir, demirdeki elektronlar da CO tarafından daha rahat alınır. Böylelikle CO kemisorpsiyonu kolaylaşır (Kolbel, 1960). Potasyumun net etkisi Fe-C bağınu kuvvetlendirmek, Fe-H ve C-O bağınu zayıf tutmaktır (Dry ve diğ., 1969). Reaktanların ( $CO+H_2$ ) aktif kısımlar tarafından daha iyi adsorbe edilmesini sağlar (Yang ve diğ., 2004). Demir katalizörlere potasyum promotör ilave edildiğinde genellikle CO ayrışması ve hidrokarbon zincir büyümesi gözlenmektedir. Olefin/parafin oranı artarken, metan seçiciliğı azalmaktadır (King ve Peri, 1982; Yang ve diğ., 2004). Yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlar oluşur. Potasyum içeriğı arttıkça CO dönüşümü de artar; fakat  $CO_2$  seçiciliğı sürekli olarak artmaya başlayınca CO dönüşümünde azalma gözlenmektedir (Yang ve Oblad, 1978).

Potasyum oksit, yüzeyde adsorbe olan karbon bileşiklerinin hidrojenasyon eğilimini azaltarak, hidrokarbon zincirlerinin daha uzun olmasını sağlar. Elde edilen ürünün

molekül ağırlığı artar ve olefinik içeriği daha yüksek olur. SGD reaksiyonunun aktivitesini artırır (Steynberg, 2004).

Demir katalizörlerde kobalt da başarılı bir şekilde promotör olarak kullanılabilir. Kobalt, potasyumdan daha etkin olarak Fischer Tropsch reaksiyonunun hızını artırır, ancak su - gaz dönüşüm reaksiyonunun hızını azaltır. Kobalt aynı zamanda, demirin indirgenmesinin kolaylaştırır ve ortalama molekül ağırlığını yükseltir (Steynberg, 2004). Çizelge 4.1’de katalizörlere promotör ilavesi olarak kullanılan bazı elementlerin yaptığı etkiler özetlenmiştir.

**Çizelge 4.1:** Demir bazlı katalizörlere promotörlerin etkisi.

Promotör	İşlevi
K <sup>+</sup> ve alkali metal iyonları	1)FT ve SGD aktivitesini artırır. 2)CH <sub>4</sub> seçiciliğini azaltır, C <sub>5+</sub> hidrokarbonların seçiciliğini artırır. 3)C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> hidrokarbonları içerisindeki olefin/parafin oranını artırır.
Cu ve Ru	1)Fe’nin karbürlenme ve indirgenmesini kolaylaştırarak aktiviteyi artırır. 2)Bazikliği artırarak, ağır hidrokarbonların seçiciliğini ve hafif hidrokarbonların içerisindeki olefin fraksiyonunu yükseltir.
Mn	1)Hafif olefinlere seçicilikleri düşüktür. 2)Stabil bir etki göstermelerine karşın dönüşüm değerleri düşüktür.
MnOx	1)Fe’nin dağılımını artırarak aktiviteyi yükseltir. 2)Fe’nin farklı oksitleri tarafından oluşan ufak boyutlu demir karbidlerin sebep olduğu deaktivasyonun azalmasını sağlar.
Zn	1)C <sub>2-4</sub> seçiciliği ve CO <sub>2</sub> seçiciliğini artırır. SGD aktivitesi yüksektir.
MgO	1)FT aktivitesini artırırken SGD aktivitesini azaltır. Bunu da Fe’nin indirgenme ve karbürlenme özelliklerini promote ederek sağlar. 2)Hidrokarbonların daha düşük bir aralıkta özellikle de benzin aralığında oluşmasını sağlar. 3)Olefin seçiciliğini artırır.
La	1) Ca ve Mg’a göre daha asidiktir. Bu nedenle daha düşük hızda deaktive olur. Bu nedenle stabil bir katalizördür. 2)CH <sub>4</sub> seçiciliğini artırır, C <sub>5+</sub> hidrokarbonların seçiciliğini azaltır (Özellikle C <sub>19+</sub> hidrokarbonların oluşumunu baskılar).

Kang ve diğ., (2009) yaptıkları çalışmada benzin üreten demir katalizörlere bakır promotör ilavesiyle indirgeme sıcaklığını düşürmeyi başarmıştır. Cu metali demir ile alaşım oluşturmadığından diğer promotörlere nazaran daha ilgi çekicidir. Shen ve diğ. (1995) bakır ilavesinin FT sentezinin aktivitesini ve stabilitesini arttırdığını

vurgulamışlardır. Venter ve diğ., (1987) yaptıkları çalışmada karbon destekli Fe-Mn katalizörleri test etmişlerdir. Bu katalizörlerin oldukça aktif olduklarını ve hafif olefinlere seçiciliklerinin yüksek olduklarını görmüşlerdir. Mn katalizörlerin oldukça kararlı fakat sentez gazı dönüşümlerinin oldukça düşük olduğunu belirlemişlerdir.

Wang ve diğ., (2010) farklı promotörlerle demir katalizörleri test etmişlerdir. Çalışmada Fe-Cu-Zn-K içerikli katalizörde Zn/Fe oranı 0.1 olduğunda FT aktivitesinin arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca Zn'un olefin seçiciliğini arttırdığını belirlemişlerdir. Ürün seçiciliğine bakıldığında Zn promotörlü katalizörün %27-33 ağırlık yüzdesine sahip oranda metan seçiciliği, %49-51 oranında C<sub>2-4</sub> seçiciliği, %20-23 C<sub>5+</sub> seçiciliği, C<sub>2-4</sub> içerisindeki olefin seçiciliği % 0.26-0.32 olduğu görülmüştür. Zn promotörlü katalizörün CO<sub>2</sub> seçiciliği yüksek olup molce %33-37 olduğu görülmüştür.

Literatürde lantan elementinin promotör olarak kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Deaktivasyon hızı baziklik arttıkça artar. Çünkü baziklik artışı katalizör yüzeyi üzerinde karbon birikimini artırır. Lantan ilaveli katalizörlerde baziklik Ca ve Mg elementine göre düşüktür. Pour ve diğ., (2008) yaptıkları çalışmada Ca, Mg ve La promotörleri karşılaştırılmıştır ve baziklik sırası Ca>Mg>La şeklinde olan bu elementlerin sıcaklığa bağlı karbon birikim grafikleri oluşturulmuştur. Buna göre 723K'de oluşan piklerin büyüklük sıraları elementlerin bazikliğiyle doğru orantılıdır. Bu da alkali promotörlerin katalizör karbürizasyonunu ve böylece karbon birikimini arttırdığını kanıtlamaktadır. Ayrıca yapılan çalışmada promotörlerin zamana bağlı CO dönüşümleri ölçülmüş ve La içerikli olan katalizörün en stabil katalizör olduğu belirlenmiştir. Hidrokarbon ürün seçiciliklerine bakıldığında ise C<sub>19+</sub> hidrokarbonların oluşumunun özellikle La promotörlü katalizörde oldukça baskılandığı görülmüştür. Lili ve diğ., (2009) La ilavesinin metan seçiciliğini arttırdığı, C<sub>5+</sub> hidrokarbon oluşumunu baskıladığını vurgulamışlardır.

#### **4.1.3 Zeolit içerikli katalizörler**

FT katalizörlerinin aktivasyon süreleri ve mekanik dirençlerinin artırılması, yüksek reaksiyon hızlarının/dönüşümlerinin elde edilebilmesi ve ürün dağılımının kontrolü gibi amaçlarla yeni nesil katalizörler geliştirilmesi konusunda ARGE çalışmaları

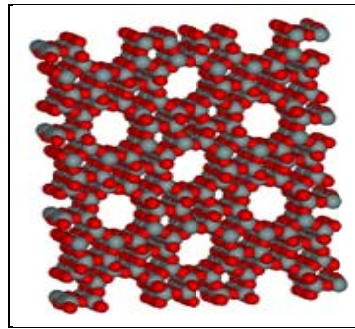


devam etmektedir. Yeni tip katalizör hazırlamada bimetalik katalizörler, zeolitler ve perovskitler gibi farklı malzemeler kullanılmaktadır.

Zeolitler (“Moleküler Elek”), mikroporoz yapıları olan (2 nm den küçük gözenekli) alüminosilikat mineralleridir. ZSM5, MCM-22, IM-5, ITQ-2 gibi 10-MR (membered ring) zeolitler FT katalizörlerinin üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır.Şekil seçici, orta büyüklükte gözenekli, yüksek silikalı Zeolit Y ve ZSM-5 gibizeolitler hidrokarbon dönüşüm reaksiyonları için yüksek seçicilik gösteren önemli katalitik malzemelerdir.

Zeolitler iyi hidroizomerizasyon ve parçalama katalizörleridir. Standart FT prosesinde FT reaktöründe üretilen vakslar reaktör sonrasında hidroizomerizasyon ve parçalanma (hydrocracking) operasyonları ile benzin ve hafif olefinlere dönüştürülürler. Tek aşamada doğrudan benzin eldesini maksimize edebilmek için zeolitler katalizörlerin yapısına katılarak FT reaktörlerinde birlikte kullanılmaktadır. Ayrıca oluşan ürün karışımı yüksek oranda dallanmış hidrokarbonları içerdiği için üretilen benzinin oktan sayısı yüksek çıkabilmektedir.Bunun en iyi örneği, Mobil’in metanolden yüksek oktanlı benzin üretimini sağlayan MTG (methanol to gasoline) prosesidir.

Her zeolit kendine özgü bir kanal açıklığı ve gözenek yerleşimine sahiptir. Bu durum her birine farklı geometride bir kafes yapısı sağlamaktadır. Zeolitler kafes yapılarının sağladığı avantajlar sayesinde sentetik sıvı yakıt üretiminde tercih edilmektedir. Şekil 4.5’te zeolit türlerinden ZSM5’in mikroporoz yapısını görülmektedir. HZSM-5, hem karbenyum iyon reaksiyonlarını destekleyen bir katı asit katalizördür hem de reaktanların ve ürünlerin şekil ve boyutuna göre seçici bir dönüşüm sağlayan şekil seçici matrisdir(Iton, 1983).



**Şekil 4.1:** Zeolit (ZSM-5) mikroporoz yapısı

Zeolitler şekil seçici özellikleri sayesinde ise zeolit içerisindeki boşluk ve kanallardan daha büyük ürün ve ara ürünlerin oluşumunu engeller. Böylelikle zincir uzunluğu sınırlanır ve hafif hidrokarbonların oluşum hızı artar. Bununla birlikte nano boyuttaki gözenekler içeren yapı alfa olefinlerin katalizöre yeniden adsorbe olması ihtimalini arttırarak oligomerizasyon reaksiyonları ile belli bir miktar zincir uzamasına da yol açabilir.

Zeolitlerin gözenek yapılarına bağlı olarak farklı moleküler difüzyon hızları elde edilebilir. Şekil seçici ve asidik karakterde olmaları ise diğer önemli özelliklerindedir. Özellikle ağır hidrokarbonları parçalayabilme (hydrocracking) ve izomerleşme fonksiyonları asidik karakterlerinden kaynaklanmaktadır. Martínezve diğ., (2005) yaptıkları çalışmada zeolitlerin asiditesi; zincir kırılması (cracking), izomerizasyon ve aromatisasyon reaksiyonlarını katalizleyerek ürün dağılımının ayarlanmasına katkı sağladığını belirtmişlerdir. Yine aynı çalışmada yüksek asiditeli zeolitlerin (Si/Al=15) yüksek aktivite gösterdiği fakat hızlı deaktive olduğu düşük asiditeye (Si/Al=140) sahip olan zeolitlerin ise tam tersi özellik gösterdiği görülmüştür. Benzer kristal boyutlu (yaklaşık 1 µm) zeolitlerden yüksek Brønsted asit bölgesine sahip olanlarda izoparafin ve aromatik oluşumu daha fazla görülmüştür. Liu ve diğ.'nin (2009) yaptıkları çalışmada da Mo metalini kullanarak farklı SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HZSM5 katalizörlerini test edilmiştir. SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı arttıkça diğer bir deyişle asidite düştükçe aromatik oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir. Kang ve diğ.'nin (2009) yaptıkları çalışmada ise BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı zeolitinin Si/Al oranı arttıkça azalmıştır. Bunun sebebi ise Si/Al oranı arttıkça yani asidite azaldıkça mezoporozitenin düşmesidir.

Bu çalışmada da düşük asiditeli ZSM5 destekli bifonksiyonel demir katalizörler varlığında FT sentezi yapılmıştır.

## **4.2 Geleneksel Katalizör Üretim Yöntemleri**

### **4.2.1 Eriyik demir katalizörler**

Eriyik demir katalizörlerde alkali promotörler aktivite ve seçiciliğin arttırılması için kullanılmaktadır. Özellikle yüksek alkali seviyeleri metan seçiciliğin azaltılması için gerekmektedir (Steynberg, 2004). Katalizörün yüzey alanının arttırılabilmesi için yapısal promotörlerde kullanılabilir. Bu promotörlerinkatalizöre eklenmesi

eriyik haldeki magnetit (demir oksit) banyosuna atılarak gerçekleştirilebilmektedir. Daha sonra magnetit soğutulularak ince toz haline getirilmekte ve akışkan yatak reaktörlerde kullanılmaktadır. Promotör ilave edilmiş bu magnetit tozu, reaktöre yüklenmeden önce hidrojen ile aktive edilerek metalik formuna getirilmektedir (Steynberg, 2004).

Eriyik demir katalizörler daha çok YSFT reaktörlerinde tercih edilmektedirler. Reaktör içerisinde büyük partiküllerin iç kısımları magnetit (demir oksit) haline geri dönerken, katalizörün geriye kalan bölümü demir karbide dönüşür. Aktivasyon prosedürünün FT aktivitesi ve seçiciliği üzerine etkisi büyüktür. Eriyik demir katalizörlerin indirgenmesi yüksek sıcaklıklarda (>673K) hidrojenle gerçekleştirilmelidir. Bu tip katalizörlerin indirgenmesinde yüksek lineer akış hızları büyük yüzey alanlarının elde edilmesi için gereklidir. Sentez gazı ve CO ile indirgeme ise çok etkin değildir (Brian, 1996).

#### **4.2.2 Çöktürülmüş demir katalizörler**

İstenmeyen metan seçiciliğini daha fazla düşürmek için, sıvı fazda hidrokarbon içeren FT reaktörleri kullanmak etkili bir yöntemdir. En etkin katalizör ile metan seçiciliği en fazla %3'e kadar düşürülebilmektedir. Bu amaçla düşük sıcaklıklarda çalışmak da gerekmektedir. Düşük sıcaklıklarda çalışıldığında reaksiyon hızında oluşan düşüşün tolere edilebilmesi için, katalizör yüzey alanlarının daha yüksek olması gerekmektedir. Daha yüksek yüzey alanlarına sahip katalizörlerin ise mekanik aşınma dirençleri zayıf ve dayanıksız yapıda olmaktadır. Bu sebeple yapısal promotörlerle dayanımı yüksek katalizör sentezi gerekebilmektedir (Steynberg, 2004).

Çöktürülmüş demir katalizörlerde karşılaşılan başka bir sorun ise bu katalizörlerin yoğunluğunun düşük oluşudur. Bulamaç tipi kabarcıklı reaktör kullanıldığında katalizörün düşük yoğunlukta olması ( $\sim 700 \text{ kg/m}^3$ ) katalizörün reaktör içinde iyi karışmasını sağlarken FT sentezi sonucunda üretilen vaksın yoğunluğuna ( $\sim 680 \text{ kg/m}^3$ ) çok yakın olduğundan tepkime sonunda katalizör parçacıklarını üründen ayırmada zorluk çekilmektedir (Jothimurugesan, 2000).

Çöktürülmüş demir katalizör üretiminde hammadde olarak demir oksit yerine, daha pahalı bir malzeme olan demir metali kullanılmaktadır. Metal, sulu bir asit çözeltisinde (örneğin nitrik asit) çözülmekte ve daha sonra istenilen miktarlarda diğer

çözücüler eklenebilmektedir. Demir oksitin indirgenmesini iyileştirebilmek için de bir bakır tuzu gibi uygun bir alkali promotör çözeltiliye ilave edilebilir. Yoneyama ve diğ., (2005) promotörleri ayrı ayrı çöktürerek farklı oranlarda Fe-Cu-Mg-Ca-K katalizörü hazırlamışlardır. Bu şekilde ayrı ayrı çöktürme yöntemi genellikle  $K_2(CO)_3$  ve  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  gibi birlikte reaksiyon vererek çökelti oluşturabilecek kimyasallarla çöktürme yapıldığı zamanlarda tercih edilmektedir. Bu tür bir soruna sebep olabilecek kimyasallarla çalışılmadığında ise birleşik çöktürme (co-precipitation) yöntemi uygulanabilmektedir. Pour ve diğ., (2009) birleşik çöktürme yöntemiyle 100Fe/5.64Cu/0.1La/19Si katalizörü hazırlamışlardır.

Bu yöntemde hazırlanan demir çözeltisi üzerine bazik bir çözeltinin eklenmesi (örneğin sodyum karbonat veya amonyak) ile çöktürme işlemi gerçekleştirilmektedir. Oluşan çökelti daha sonra filtrelenir, yıkanır, kurutulur ve son olarak reaktör için istenilen şekil verilerek hazırlanmaktadır. Sabit yataklı reaktörlerde kullanılacak katalizörler için şekil vermede genellikle ekstrüzyon ya da peletleme teknikleri kullanılabilir. Bulamaç fazı reaktörlerde kullanılacak katalizörlerde ise sprej kurutucu kullanılarak kurutma ve şekil verme aşamaları birlikte gerçekleştirilmektedir. Üretilen katalizör tozu üzerinde ısı işlem uygulanarak mekanik dayanım artırılabilir. İlave katalizör işleme yöntemleri reaktör içerisinde veya ayrı bir indirgenme reaktöründe gerçekleştirilerek daha kararlı katalizörler elde edilebilmektedir (Steynberg, 2004).

Çöktürülmüş demir katalizörlerde indirgenmenin karbon monoksit ile yapılması tercih edilen yöntem olduğu bazı araştırma grupları tarafından belirtilmiştir. Fakat CO ile daha iyi aktivasyon sonuçları alınmasına karşın, endüstriyel açıdan hidrojen ile aktivasyon daha ucuz ve kolay olmaktadır (Steynberg, 2004).

### **4.3 Zeolitli Katalizör Üretim Yöntemleri**

Zeolit ve metal içerikli bifonksiyonel FT katalizörlerinin sentezinde fiziksel karıştırma, geleneksel impregnasyon, iyon değiştirme ve karbonil komplekslerinin adsorpsiyonu gibi çok farklı yöntemler kullanılabilir. Zeolit temelli bifonksiyonel katalizörlerin sentezinde bahsolunan metotlar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- i. Zeolitin destek malzemesi olarak kullanılması (impregnasyon),

- ii. Zeolitin, FT katalizörü üzerine kaplanması (kapsül katalizör),
- iii. FT katalizörü ve zeolitin fiziksel olarak karıştırılması (hibrit katalizör)
- iv. İki katalizör yatağında, zeolit ve FT katalizörlerinin ayrı ayrı kullanılması (ikili yatak konfigürasyonu),
- v. FT reaksiyonunda katalitik olarak aktif metallerin (Fe, Co, Ru vb.) zeolit sentezi sırasında kristal yapısına katılması.

Bu yöntemler arasında fiziksel karışım ve impregnasyon sıklıkla tercih edilmektedir. Son dönemde çıkmış yayınların çoğundakatalizör hazırlama metodu olarak fiziksel karışım metodu tercih edildiği görülmektedir.Öte yandan geleneksel impregnasyon; aktif bileşenin daha iyi dağılımı, daha iyi zeolit- metal etkileşimi ve zeolitin şekil seçici özelliğinden daha iyi yararlanma gibi avantajlara sahip olduğundan fiziksel karışım metodundan daha üstündür.

#### **4.3.1 Emdirme (Impregnasyon)**

Literatürde zeolit temelli bifonksiyonel katalizörlerin sentezi için uygulanan çeşitli metotlardan biri de emdirme metodudur.Literatürde impregnasyon çeşitleri; *incipient wetness impregnation*, *wet impregnation* olarak görülmektedir. Genel olarak emdirme yönteminde zeolit 500°C'da kalsine edildikten sonra istenen metal tuzu (örneğin  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), minimum miktarda çözücü ile çözülmekte ve zeolit-metal tuzu çözeltisi bulamacı hazırlanmaktadır. Hazırlanan metal tuzu- zeolit bulamacının çözücüsü 100°C'de buharlaştırma işlemi ile ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörden hidrojen veya sentez gazı geçirilerek reaksiyon şartları ya da atmosferik basınç altında kullanılan destek malzemesine bağlı olarak yaklaşık 12 saate varan bir süre ile aktive edilmektedir (Lin, 1986).

Literatürde yapılan bazı çalışmalarda yukarıda anlatılan prosedüre benzer uygulamalar görülmektedir. Kang ve diğ,(2009) ZSM5 bazlı Fe-Cu-K içerikli katalizörler impregnasyon yöntemiyle ürettikleri görülmektedir. Çalışmada farklı Si/Al oranlarında (25, 40 ve 140) ZSM5 destekli Fe-Cu-K (20:2:4) katalizörleri wet impregnasyon tekniği kullanılarak 12 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmak suretiyle üretilmiştir. Üretilen katalizörler döner buharlaştırıcıda kurutulmuştur ve sonrasında 500°C'da 5 saat boyunca hava ile kalsine edilmiştir. Tsubaki ve diğ., (2003) yaptıkları çalışmada ise  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranı 24 olan ZSM5 zeolit ve  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$

katalizörler kullanılmıştır. Bu katalizörler incipient wetness impregnation tekniği ile  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ , silika jel kullanarak hazırlanmışlardır.

Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin  $\text{SiO}_2$  üzerine destekli demir katalizörlere nazaran daha yüksek bir aktivite gösterdiği belirlenmiştir. İyon değişimi yöntemi ile hazırlanan katalizörler ise en düşük aktiviteyi göstermiştir (Lin, 1986). Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde büyük demir partikülleri zeolit gözenek yapısının dış yüzeylerinde yer almaktadır ve daha kolay bir şekilde indirgenebilmektedir. Demir karbürlenmesi ise zeolit-destek etkileşiminin kuvvetli olması nedeniyle kısıtlı düzeyde gerçekleşmektedir. Fe/HY'de %20 civarında karbid fazı gözlemlenirken Fe/ $\text{SiO}_2$ 'deki karbid fazı ise %100'dür (Lin, 1986).

### 4.3.2 İyon değişirme

İyon değişimi yöntemi ile de,  $\text{FeCl}_2$  çözeltisi kullanılarak hidrojen formundaki zeolit Y, FeY zeoliti formuna getirilebilmektedir. İyon değişimi  $70^\circ\text{C}$ 'de azot atmosferi altında gerçekleştirilerek  $\text{Fe}^{2+}$ 'nın  $\text{Fe}^{3+}$ 'a oksidasyonu ve zeolitin iskelet yapısında bulunan  $\text{Al}^{3+}$ 'nın  $\text{Fe}^{3+}$  ile değişimi önlenmektedir. İyon değişimi sonrası, örnekler deiyonize su ile yıkanarak yapıda kalan klorlar ortamdan alınmaktadır. Katalizör,  $100^\circ\text{C}$ 'de azot akımı altında kurutularak katalizör hazırlama işlemi tamamlanmaktadır (Lin, 1986). İyon değişimi yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde demir iyonlarının NaY'nin hegzagonal prizma veya sodalit kafeslerinde konumlandığı görülmüştür. Bu konumdaki  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları, hidrojen akımı altında  $425^\circ\text{C}$ 'de  $\text{Fe}^{2+}$ 'den öte indirgenememektedir.

### 4.3.3 Fiziksel karıştırma

Fiziksel karıştırma yönteminde demir hidroksit jelinden çöktürme yöntemi ile demir oksit hazırlanmaktadır. Hazırlanan demir oksit zeolit ile fiziksel olarak uygun oranlarda (örneğin bir birim demir oksit ve dört birim zeolit) karıştırılmaktadır. Karışım bilyeli değirmende öğütülerek partikül boyutu 60 mesh altına (12-25 mesh; 700-1500 $\mu\text{m}$ ) indirilmektedir ve daha sonra peletlenmektedir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizör ile aynı prosedürde aktive edilmektedir.

Yapılan çalışmalarda partikül boyutunun ürün dağılımı ve dönüşüm üzerinde etkisinin olduğu görülmüştür. ZSM-5 tipi zeolit ve zirkonya ayrı ayrı 200 mesh altına öğütülmüş ve öğütme sonrası ZSM-5-zirkonya karışımı peletlenmiştir. FT sentezinde

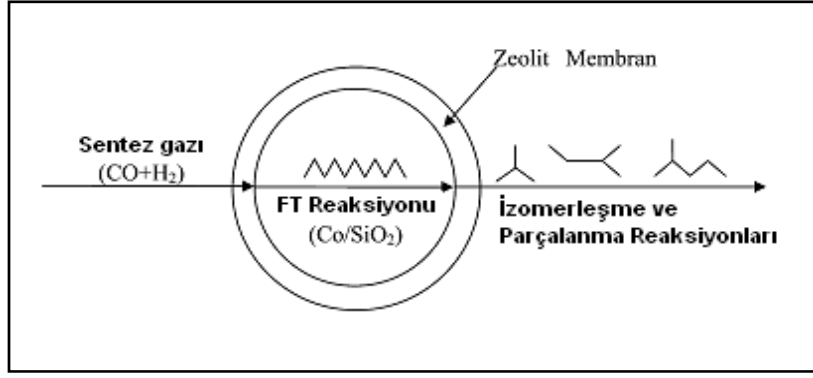
200 mesh altına öğütülen katalizörün yığın yoğunluğunun 60 mesh altı katalizöre göre daha düşük olması nedeniyle daha düşük CO+H<sub>2</sub> dönüşümü elde edilmiştir. Bununla birlikte 200 mesh altı örnek ile aromatik verimi artmış ve C<sub>5+</sub> parafin verimi düşmüştür. Aromatik oluşumu 11 karbonlu bileşiklerde son bulmaktadır. Bu durum öğütme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde difüzyon kısıtlamalarının önemini göstermektedir. Partiküller arası difüzyon, kristal içi difüzyona göre çok daha yüksektir. Zeolitin dış yüzeyindeki aktif merkez sayısı, tüm yapıya oranla çok az olduğundan gözenek içi difüzyon reaksiyon hızını kontrol etmektedir (Chang, 1979).

#### 4.3.4 Kapsül katalizörler

Kapsül katalizörler;zeolitin bir membran oluşturarak aktif metali çevremesiyle oluşan bir zeolitli katalizör türüdür. Katalizör peletleri uygun tasarımda zeolitik malzemeye kaplanmaktadır. Reaksiyon sentez gazları bu zeolitik membran boyunca temas ederek ilerlemekte ve sonrasında katalizörün çekirdeğinde yer alan metal pelet kısmına ulaşmaktadır. Hidrokarbon ürünler burada oluşmaktadır ve sonrasında metal yüzeyden desorbe edilir. Hidrokarbonlar zeolit membran içerisine difüze ettiğinde ise zeolit kanalları içerisine girer ve kanal içerisinde parçalanıp izomerize olur (He, ve diğ., 2005).

Literatürde bu tür katalizörlerin performanslarına dair pek çok çalışma bulunmaktadır. HZSM5 membranlı kapsül katalizörler düşük molekül ağırlıklıhidrokarbonlara karşı yüksek seçicilik gösterirler.Özellikle sentez gazından izoparafin oluşumunda tercih edilmektedirler. He ve diğ., (2005) yaptıkları çalışmada pelet haline getirilmiş Co/SiO<sub>2</sub> katalizörleri üzeri HZSM5 bir membranla kaplanarak kapsül formunda katalizörler hazırlanmıştır. Bu çalışmada kapsül katalizörün çalışma mekanizması Şekil 4.2'de belirtildiği gibidir.

Buna göre hidrokarbonlar zeolit membranın içine difüze ettiklerinde hepsi normal hidrokarbon formundadır. Zeolitin kanallarına nüfuz ettiklerinde ise kanal içindeki asidik kısımlarda parçalanma ve izomerleşmeye maruz kalırlar.Düşük difüzyon hızındaki uzun zincirli hidrokarbonların zeolit membrandan geçişleri uzun sürer ve bu sebeple membran içinde izomerleşme ve parçalanma reaksiyonları oluşur.



**Şekil 4.2:** Kapsül katalizör mekanizması.

Bu katalizörlerde zeolit membran nedeniyle uzun zincirli hidrokarbon oluşumu baskılanmaktadır. Yang ve diğ.(2008) yaptıkları çalışmada ise farklı boyutlardaki Ru/SiO<sub>2</sub> katalizör peletleri kullanılarak üç farklı türde HZSM5 kapsül katalizörleri hazırlanmıştır. FT sentezi ile izoparafin üretiminde, zeolit kapsül katalizörleri, özellikle de en ufak pelet boyutuna sahip olanı, klasik Ru/SiO<sub>2</sub> katalizörü ya da Ru/SiO<sub>2</sub>'in HZSM5 ile fiziksel karışım katalizörüne kıyasla yüksek izoparafin seçiciliği sağlamıştır.

İzo parafin oluşumu klasik Ru/SiO<sub>2</sub> katalizöründe %0.1 ve Ru/SiO<sub>2</sub>'in HZSM5 ile fiziksel karışım katalizöründe %13.6 iken kapsül katalizörün en ufak boyutlu olanında ise %22.5'lara yükselmiştir. Kapsül katalizörlerde SiO<sub>2</sub> pelet boyutu düştükçe metan oluşumu %20'lere, CO<sub>2</sub> oluşumu %6,1'lere kadar çıkmıştır. Sonuçta kapsül katalizör kullanımıyla ağır hidrokarbonlar giderilerek tek adımda orta izoparafin sentezi sağlanmıştır. Live diğ, (2007) yaptıkları çalışmada Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peletleri üzerinden H-β zeolit kabuk içeren kapsül tip katalizörler sentezlenmiştir. Hidrotermal sentez metoduyla yüzeyde hiçbir çatlak ya da oyuk bulunmadan çekirdek-kabuk oluşumu sağlanmıştır. Sıcak TEAOH (Tetraethylammonium Hydroxide) çözeltisi reflaks edilerek Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peletlerinin yüzeyi temizlenmiş hatta yüksek asiditeden aşınmış, ayrıca peletlerin ortalama gözenek boyutu artırılmıştır. İç gözeneklerin korozyonunu ve Co'ın zeolite kaplama içine nüfuzunu önlemek adına Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peletler EtOH (etanol) çözeltisi içinde impregne edilmiş ve böylece saf ve homojen bir β- zeolit kaplaması elde edilmiştir.

Sentez gazından doğrudan izoparafin sentezinde fiziksel karışan bileşenlerden elde edilen ürünler için Ci-parafin/Cn-parafin molar oranı düşükken kapsül katalizörlerde Ci-parafin/Cn-parafin molar oranı %64'lere yükselmiştir. Kapsüllenmiş bu



katalizörler farklı aktif merkezlerde oluşan simültane ve çok kademeli katalitik prosesleri yürütmek için oldukça elverişlidir.

#### 4.3.5 Hibrit katalizörler

Geleneksel FT prosesinde görülen ürün seçicilikleri ve kalitesiyle ilgili sınırlamaları aşmak için farklı bir katalizör olarak *hibrit* ya da diğer adıyla *kompozit katalizörler* tasarlanmıştır. Hibrit katalizörler emdirme (incipient wetness impregnasyonu) ya da fiziksel karıştırma yoluyla hazırlanabilmektedir.

Bu tarz katalizörlere en iyi örnek metal içerikli tipik bir FT katalizörü ile ZM5 zeoliti gibi asidik karakterli bir destek malzemesi kullanılarak yapılan katalizörlerdir. Martinez ve diğ., (2008) Co/SiO<sub>2</sub> katalizörlerini, 10 MR (membered ring) zeolitlerle fiziksel olarak karıştırarak testlerini yapmışlardır. Çalışmada ZSM-5, MCM22, IM5, ITQ2 zeolitler denenmiştir. Çizelge 4.2'de hibritkatalizörler ile yapılan testler sonucunda ürün dağılımı görülmektedir.

**Çizelge 4.2:** Hibrit katalizörler ile ürün dağılımı.

Dağılım (%C)	Co/SiO <sub>2</sub> (Baz)	Baz + ZSM5		Baz+ MCM-22	Baz+ ITQ-2	Baz+ IM-5
		Fiziksel Karışım	Çift Yatak			
C <sub>1</sub>	12	11	11	13	12	13
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	11	15	16	16	15	15
C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>	41	62	65	50	53	50
C <sub>13</sub> -C <sub>22</sub>	28	11	8	18	16	20
C <sub>23+</sub>	8	1	0	3	4	2
İzo-C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> oranı	0,2	7,1	6,5	4,3	5,3	4,6

Buna göre ZSM5 içerikli fiziksel karışım ve ikili yatak konfigürasyonlu katalizörlerin benzin fazı Co/SiO<sub>2</sub> baz katalizörüne kıyasla %20-25 oranında artarken diğer zeolitlerle sentezlenmiş hibrit katalizörlerin de benzin çıktısını %10-12 oranında arttığı tespit edilmiştir.

#### 4.4 Katalizörlerin Deaktivasyonu

Katalizörlerin deaktivasyonu FT sentezinde dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan bir tanesidir. Katalizörlerin deaktive olmasına yol açan etmenler dört ana başlık altında toplanabilir (Spath ve Dayton, 2003).

- Sinterleşme,
- Karbon birikimi,
- Katalizörün aşınması,
- Kimyasal zehirlenme (Kükürt, halidler, amonyak, NOx, HCl vs.)

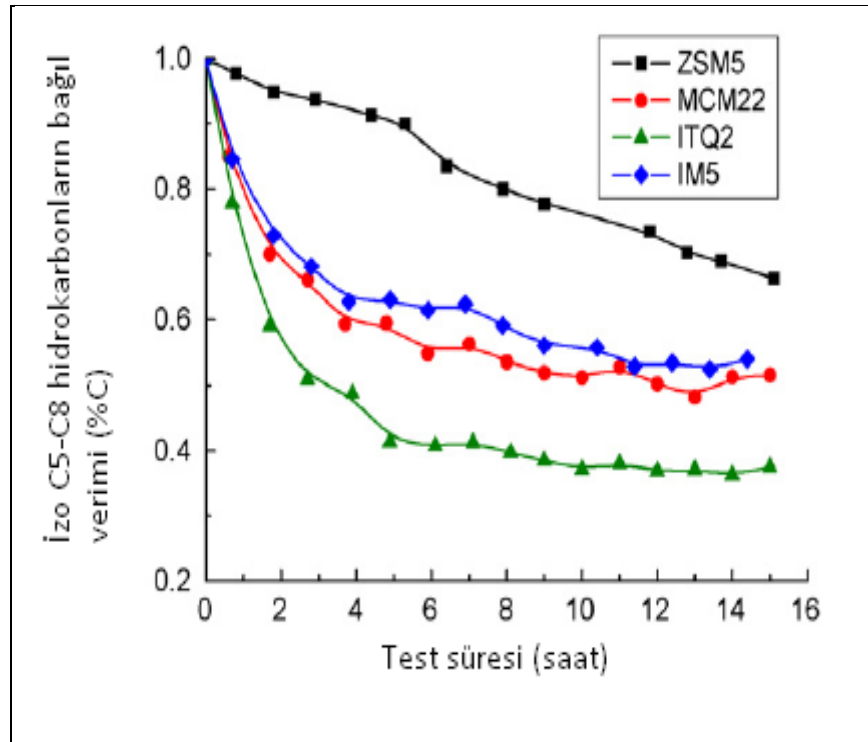
Sinterleşme, yüksek sıcaklıklarda katalizörün gözenekli yapısını kaybetmesi, buna bağlı olarak yüzey alanı ve aktifliğinin azalmasıdır. Karbon birikimi, Boudouard tepkimesi sonucu karbonmonoksitin katı karbona dönüşerek katalizör yüzeyini kaplaması sonucu gerçekleşen durumdur ve katalitik aktif yüzey alanını azaltıp katalizör deaktivasyonuna sebep olmaktadır. Kükürtlü bileşikler hem demir hem de kobalt katalizörleri çok hızlı deaktive etmektedir. Ancak kobalt katalizörler kükürde karşı daha hassastır.

Gazlaştırma veya reformlama reaksiyonlarında besleme akımındaki kükürtlü bileşikler çoğunlukla H<sub>2</sub>S ve/veya organik kükürtlü bileşiklere dönüşmektedir. Kükürtlü bileşikler metal yüzeylerinde metal sülfürlerin oluşmasına sebep olur. Metal sülfürlerin ise katalitik aktifliği yoktur. İdeal olarak reaksiyon ortamında hiç kükürt olmaması gerekir. Katalizörün aktiflik süresi ile gaz temizleme maliyeti arasında optimizasyon yapılarak gaz temizleme seviyesi belirlenir. Sabit yatak tipi reaktörlerde kükürtün katalizöre etkisi yatak girişinde başlar. Zamanla kükürtün etkisi yatak çıkışına doğru devam eder. Akışkan yataklarda ise kükürtün katalizör üzerindeki olumsuz etkisi reaktör boyunca homojendir (Spath ve Dayton, 2003).

ZSM5'in katalizör deaktivasyonuna etkisi Martinez ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada görülmektedir. ZSM5 zeolitinin kristal boyutu (yaklaşık 100 nm) azaldıkça deaktivasyon hızı da azalmaktadır. Söz konusu çalışmada nano büyüklükte kristaller içeren katalizör daha büyük boyutlu kristaller içeren katalizörlere göre daha yüksek miktarda izoparafin ve aromatik oluşturur. Ayrıca bu çalışmada deaktivasyona promotörlerin de etkisi gözlenmiştir. Si/Al=40 olan ZSM5'li demir bazlı katalizörlere %3 oranında Ga ilavesi aromatik oluşumu ve deaktivasyon hızını arttırmıştır. %1 oranında Pd ilave edildiğinde ise koklaşma hızı düşürülerek deaktivasyona hızı önemli ölçüde azalmıştır.

Martinez ve diğ. (2008)'nin zeolitlerin deaktivasyon davranımı üzerinde yaptıkları bir başka çalışma kapsamında zeolit üzerinde birikerek deaktivasyon hızının artışına neden olduğu bilinen karbonun elementel analizi, TGA (thermal gravimetric

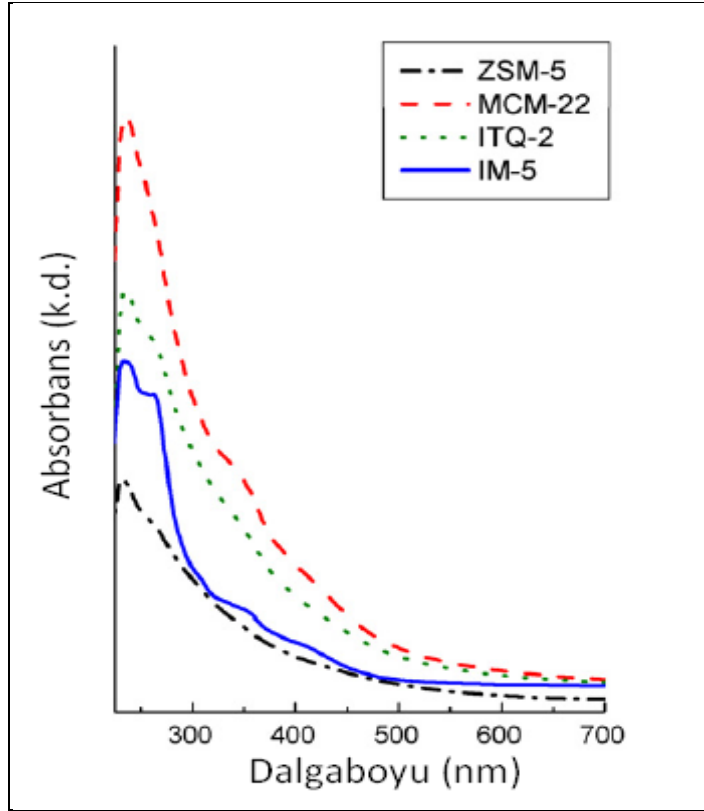
analysis), GC (Gas Chromatography) ile analizi yapılmıştır. Çalışmada zeolitin başlangıç aktivitesinin toplam Brönsted asitlik değerinden ziyade, yüzey asitliği değeritarafındanbelirlendiği iddia edilmiştir. Bu sonuç FT reaksiyonu ile üretilen ürünlerin 10 MR zeolit kanallarından difüzyon sınırlamasınınolduğunu göstermektedir. Bu nedenle yüzey alanı en büyük ITQ-2 zeoliti en yüksek başlangıç aktivitesine sahiptir. Bütün zeolitlerde operasyon zamanına bağlı olarak bir aktivasyon kaybı gözlemlenmiştir. Deaktivasyon hızı üzerinde koklaşma miktarı ve yerleşimini de belirleyen zeolitin morfolojik ve yapısal özellikleri etkilidir.Şekil 4.3'te de görüldüğü gibi izo-C<sub>5-8</sub> hidrokarbonların seçiciliğini azaltan zeolit asiditesindeki azalmanın da bir göstergesidir. Asidite kullanılan şekilde görülen 10 MR morfolojisine sahip zeolitlerin yapısal özelliklerine göre değişkenlik göstermekte ve test süresine (time on stream-TOS) bağlı olarak karbonlu bileşiklerin zeolit üzerine birikmesinin de etkisiyle azalmaktadır.



**Şekil 4.3:** İzo C<sub>5-8</sub> ürünlerinin bağlı çıktılarının operasyon zamanına bağlı olarak değişimi (Martinez vd., 2008).

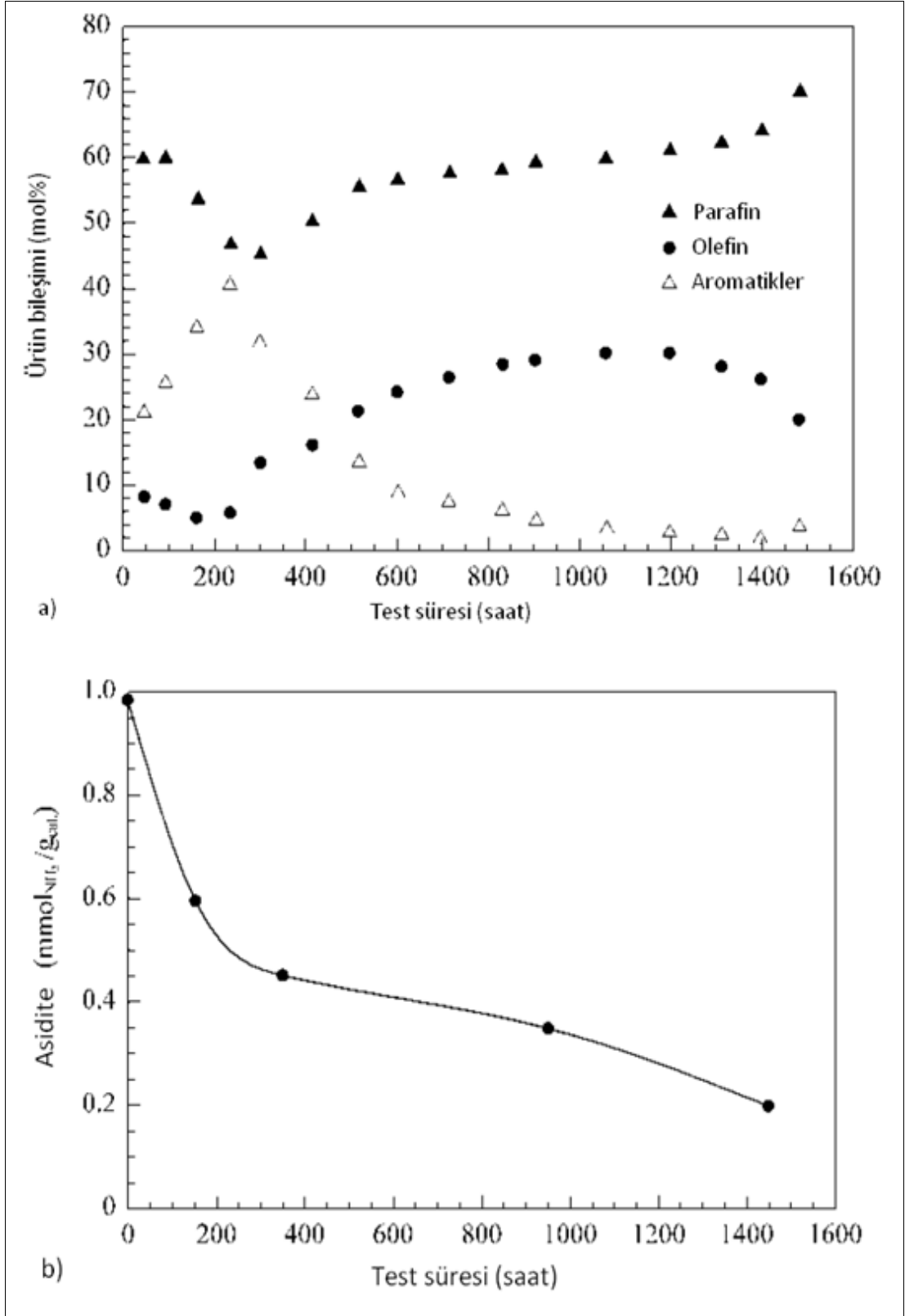
Başlangıç safhasında ZSM5'in en düşük deaktivasyon hızına sahip olduğu görülmektedir. IM5 ve MCM22 zeolitleri benzer deaktivasyon davranımı sergileyerek başlangıç aşamasında ZSM5'e nazaran daha hızlı deaktive olmuşlardır. Katmanlı bir yapıya sahip ITQ2 zeoliti ise en yüksek deaaktivasyon hızına sahiptir.

Bunun sebebi de biriken kok olması sebebiyle aynı çalışmada yapılan kok analizi kapsamında poli aromatik bileşenler DR UV-vis (Diffuse Reflectance Ultraviolet - visible spectroscopy) spektrometresi ile tayin edilmiştir. Şekil 4.4'teki grafikten de görüldüğü üzere ZSM5 ile IM5 zeolitlerinde absorbe edilen miktarın MCM22 ve ITQ2'ye nazaran daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu da koklaşmayla deaktivasyon ilişkisini açıkça ortaya koymaktadır.



**Şekil 4.4:** Zeolitlerde biriken çözünebilir kok türlerinin DR UV-vis spektrumu (Martinez vd., 2008).

Pour ve diğ. (2008) alkali katkı (promotör) içeren FT katalizörleriyle HZSM-5'in fiziksel karışımının deaktivasyon davranışını incelemiştir. Çalışma kapsamında 100Fe/5,64Cu/0,01La/19Si içerikli katalizör hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörün deaktivasyon davranımı, Şekil 4.5a ve Şekil 4.5b yer alan grafiklerden de anlaşılacağı üzere, asidite azalması ve olefinlerin aromatlara bileşiklere dönüşmesinde meydana gelen azalma ile kendini göstermektedir. Deneysel sonuçlar 250 saatlik operasyonun ardından zeolit aktivitesinin hızlı bir şekilde düştüğünü ve 800 saatte tamamen deaktive olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.5:** a) Ürün bileşiminin zamana bağlı olarak değişimi. b) Katalizör asitliğinin zamana bağlı değişimi (Pour vd., 2008).



## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Literatürde verilen bilgiler doğrultusunda FT katalizörlere genel olarak bakıldığında demir katalizörlerin endüstriyel anlamda maliyet açısından oldukça uygun oldukları fakat gerek SGD reaksiyonunu baskılamak gerekse de hidrokarbon ürün seçiciliğinin belirli bir aralığa ayarlanabilmesi için katkı (promotör) ve/veya zeolitlerle modifiye edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada kapsamında geleneksel demir bazlı, alkali katkılı demir bazlı, zeolit destekli demir bazlı, dealümine edilmiş zeolit destekli demir bazlı, demir-zeolit fiziksel karışım katalizörleri sentezlenmiş ve benzin aralığındaki (C<sub>5-11</sub>) hidrokarbonları oluşumu, SGD aktivitesi ve olefin seçicilikleri gibi parametrelerle kıyaslanmıştır.

Bu bölümde ayrıca FT sentezinde kullanılmak üzere katalizörlerin hazırlanma prosedürü, hazırlanan katalizörlerin ve zeolit destek malzemelerinin karakterizasyon çalışmaları ve bu katalizörlerle yapılan FT performans testleri ve test süresince ve sonrasında elde edilen hidrokarbon içerikli ürünlerin analizleri sunulmaktadır.

Bunun yanısıra sentezlenen katalizörlere uygulanan karakterizasyon çalışmaları, deney düzeneği ve ekipmanları, deney sonucu elde edilen gaz ve sıvı fazdaki hidrokarbon ürünlerin analizleri açıklanacaktır. Analiz sonuçlarından temel alınarak sentez gazı dönüşüm oranı ve hidrokarbon seçicilik değerlerinin hesapları yapılmış ve bu hesaplardan yola çıkarak katalizörlerin aktivasyon ve deaktivasyon performansları karşılaştırılmıştır.

Konunun daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla, kullanılan bazı kavramlar aşağıda kısaca açıklanmıştır. Sentezlenen destekli katalizörler üç temel bileşenden oluşabilmektedir. Bunlar;

1) Aktif bileşen: FT prosesinde kullanılan katalizörün için reaksiyonları katalizleyen metal komponent. Bu çalışmada hazırlanan katalizörlerdeki aktif bileşen demirdir.

2) Destek: Katalizör sentezinde aktif fazı desteklemek ve taşımak için kullanılan ve genellikle büyük yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olan malzemedir. Temel

görevi, aktif faz için daha büyük bir ve etkin bir dağılma alanı sağlamaktır. Tümünüyle inert olabildiği gibi, bazı durumlarda dolaylı bir şekilde reaksiyonları etkileyebilir.

3) *Promotör*: Aktif bileşen olan metale yardımcı olarak istenen aralıktaki hidrokarbon ürünlere seçiciliği arttırmak ve katalizör aktivitesini yükseltmek için katalizörün bünyesine katılan geçiş, soy ya da alkali grubu metallerdir. Bu çalışmada hazırlanan demir bazlı katalizöre bakır ve potasyum promotörleri eklenerek aktivitesi incelenmiştir.

## 5.1 Katalizör Sentezi

Katalizör sentezi içindesteki malzemesi olarak amonyum formunda ZSM5 (NH<sub>4</sub>-ZSM5), katalizörün aktif baz metali olarak demir (III) nitrat (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) kullanılmıştır. Bunun yanı sıra çöktürme metoduyla katalizör üretiminde baz çözelti hazırlamak amacıyla amonyum hidroksit(NH<sub>4</sub>OH) ve promotörlü katalizör hazırlamak için Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2.5H<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tuzlarından faydalanılmıştır. Tüm katalizör sentezlerinde deiyonize su kullanılmıştır.

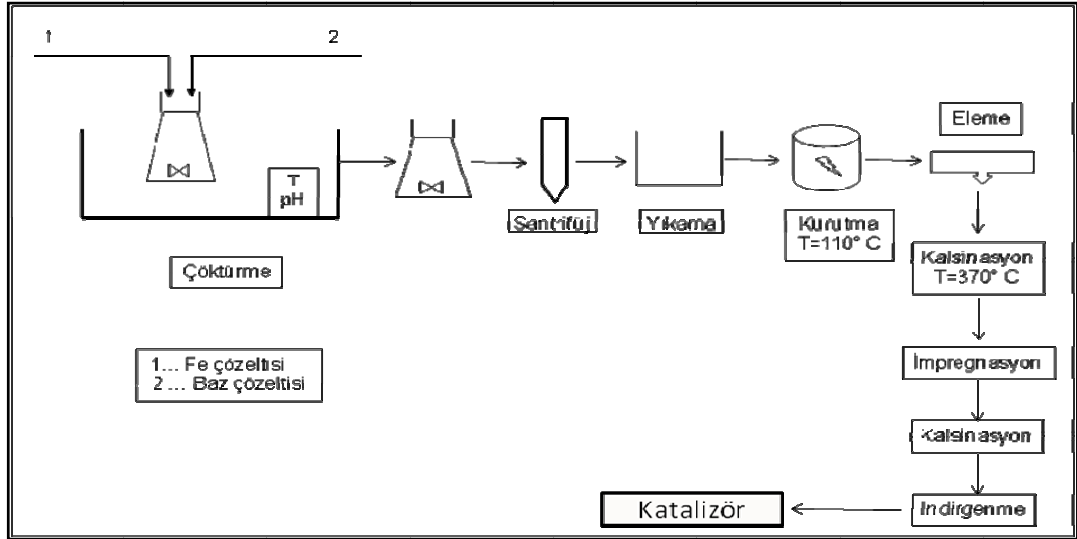
Deneysel çalışmalar kapsamında çöktürme yöntemiyle %100 demir bazlı katalizör (BFe) ile promotör katkılı demir bazlı katalizör (PFe) hazırlanmıştır. Bunun yanı sıra emdirme yöntemiyle hazırlanmış %4 ve %9, %18 demir içeriğine sahip düşük asiditeli ZSM5 destekli (IFeZ4, IFeZ9, IFeZ18) ve %9 demir içeren dealümine edilmiş ZSM5 destekli katalizörler (IFeDZ9) bulunmaktadır. Ayrıca diğer sentez yöntemlerinin FT performansını kıyaslamak amacıyla fiziksel karışma yöntemiyle hazırlanmış %9' u demir kalan kısmı ZSM5'ten oluşan hibrit katalizöre (HFeZ9) de çalışmalarda yer verilmiştir.

### 5.1.1 Demir bazlı katalizörlerin hazırlanması

Çöktürme yöntemiyle demir bazlı katalizör sentezinin adımları şematik olarak Şekil 5.1'de görülmektedir. Kullanılan demir kaynağı Merck and Co. firmasından tedarik edilip molekül ağırlığı 241,86 g/mol ve yoğunluğu 1680 kg/m<sup>3</sup> olan nonahidrat formundaki demir (III) nitrat (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O)'tır. 0.2 M (80.8 g, 1 L) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O sulu çözelti olarak hazırlanmıştır. % 30 amonyum hidroksit (NH<sub>4</sub>OH) çözeltisinden % 15 NH<sub>4</sub>OH çözeltisi hazırlanmıştır. Peristaltik pompalar yardımıyla akış hızı 20 mL/dak olacak şekilde Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O çözeltisi ve akış hızı 5 mL/dak olacak şekilde NH<sub>4</sub>OH çözeltisi aynı anda sürekli karıştırılan bir kabın içine sabit sıcaklık, pH ve bekleme süresinde beslenerek çöktürme işlemi



gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karışım belli aralıklarla alınarak santrifüj edilmiş ve elde edilen çökelti 5-6 kez 1-1.5 L su ile yıkanmıştır. Tekrar toplanan demir çökeltisi (prekürsör) 110 °C'lik fırında gece boyunca kurutulmuştur (Elde edilen madde miktarı= 26.76 g). Kurutulan demir katalizör prekürsörü elekten geçirilerek istenilen partikül boyutlarına getirilmiştir. Reaktörde yapılan katalizör testleri için 250-355 µ boyutlarında katalizör örnekleri hazırlanmıştır.



**Şekil 5.1 :**Çöktürme yöntemiyle katalizör sentez sürecinin aşamaları.

Katalizörlerin kalsinasyon işlemi, numuneler 4 saat süreyle kül fırınında 370 °C'da tutularak yapılmıştır. Kalsinasyon fırının sıcaklığı, 3 °C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 370 °C'a ısıtılmıştır. 300-425 µ partikül boyutlarındaki katalizör prekürsörü kalsinasyon sonrası % 11'lik bir kütle kaybına uğramıştır.

### 5.1.2 Katkılı (Promotörlü) demir katalizörlerin hazırlanması

PFe katalizörünün sentezinde kalsinasyonu sonucu elde edilen Fe prekürsörü üzerine yüklenecek katkı (promotörlerin) miktarlarının, bunun için de Fe prekürsörü içindeki demir miktarının bilinmesi gerekmektedir. Bu amaçla Fe prekürsörü hidroklorik asit ve nitrik asit karışımında çözülmüş ve ICP analizi ile çözeltinin Fe içeriği belirlenmiştir. Analiz sonuçları, kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen demirin  $Fe_2O_3$  fazında olduğunu, ve 500 mg  $Fe_2O_3$ 'de 346.2 mg metalik demirin (Fe) ortaya koymuştur. Emdirme işlemi için ilave edilecek promotörlerin (bakır: Cu, potasyum: K) miktarları, belirlenen katalizör bileşimi ve emdirme uygulanacak demir prekürsörün içindeki toplam metalik demir miktarı göz önüne alınarak hesaplanmıştır. 100Fe7Cu3K formülasyonuna uygun olarak demir içeriği baz

alınarak yapılan hesaplamalar sonrasında Cu kaynağı olarak kullanılan  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 'dan 0.709 g ve K kaynağı olarak kullanılan  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 'ten 0.049 g alınması gerektiği belirlenmiştir.

Demir oksit'in bütününün taşın sıvı olmayacak şekilde ıslatılması (incipient wetness) için gerekli olan su miktarı 0.80 ml  $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$  demir oksit'dir. Her 4.00 g demir oksit için promotör başlangıç maddeleri 3.2 ml'lik sulu çözelti olarak hazırlanmıştır. Emdirme işlemi için, demir oksit numunesi ultrasonik banyoya konularak burada, oda sıcaklığında ve vakum altında 30 dakika süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra, belirlenen miktarlara göre, hazırlanan 3.2 ml  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  sulu çözeltisi, vakum altında ultrasonik banyodaki demir oksit'in üzerine 0.5-1.0 ml/dak hızla damlatılarak eklenmiştir. Bakır emdirilene demir oksit ultrasonik banyoda vakum altında 90 dakika süreyle karıştırılarak kurutulmaya bırakılmıştır. Ultrasonik banyodan çıkarılan demir oksit, 110 °C da gece boyunca kurutulmuştur. Aynı işlem potasyumlu çözelti için tekrarlanmıştır. Promotörlerin ayrı ayrı emdirilmesinin nedeni  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$  çözeltilerinin birlikte çöktürmesi (co-precipitation) işlemi sırasında  $\text{CuCO}_3$  çökebilmesinden kaçınmaktır. Hazırlanan katalizör numuneleri tartılmış ve daha sonra testlerde kullanılmak üzere desikatörlerde saklanmıştır. Bu yöntemle hazırlanan katalizörler *PFe* olarak kodlanmıştır.

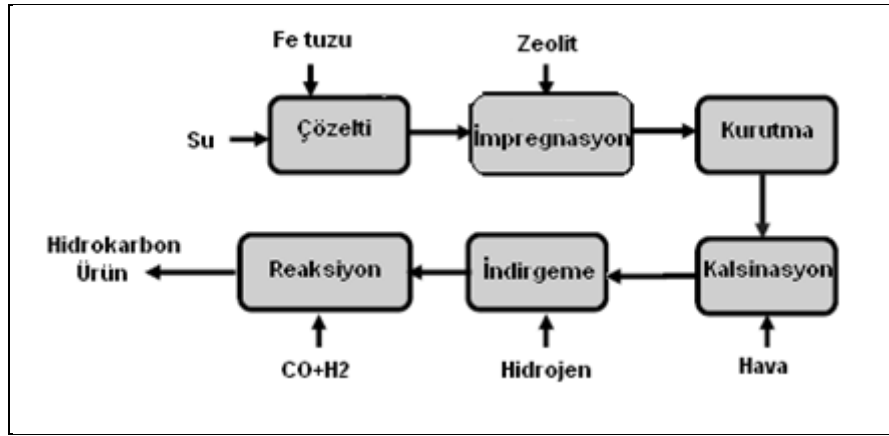
### 5.1.3 Zeolit destekli katalizörlerin hazırlanması

ZSM5 destekli FT katalizörlerinin hazırlanması için, demir nitrat yaş emdirme yöntemiyle amonyum formundaki ZSM5 zeolitine yüklenmiştir. Bunun için, amonyum formunda ve toz haldeki ZSM5, demir (III) nitrat tuzu ve demineralize su kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan ZSM5, Zeolyst International Inc. şirketinin belirttiği CBV28014 ticari kodlu zeolit malzemedir. Bu malzemenin yapısal özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

**Çizelge 5.1 :**  $\text{NH}_4$ -ZSM5 (CBV28014)'ün özellikleri (Url-5).

Özellik	Değer
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı	280
$\text{Na}_2\text{O}$ ağırlık yüzdesi	0,05
Yüzey alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	400

Kütlesel olarak %4, %9 ve %18 demir içeren katalizörler hazırlanmıştır. Sentez sırasında %4 oranında demir içeren ZSM5 destekli 10 gram ağırlığında 4 parti katalizör hazırlamak için gerekli madde miktarları hesaplanmıştır. Buna göre 3,63 gr  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  tuzu 2 ml suda çözündürülmüş, atmosferik basınç ve oda sıcaklığında amonyum formundaki 11 gr  $NH_4-ZSM5$  emdirilmiştir. Ardından bu katalizör  $80^\circ C$ 'lik kül fırınında gece boyu kurutulmaya bırakılmıştır. Daha sonra  $475^\circ C$ 'de kalsine edilmiştir. Bu işlem sonrasında elde edilen katalizörlerden 1 tanesi ayrılmıştır. %4, %9 ve %18 oranlarında demir içeren katalizörlerin elde edilmesi için aynı işlem üç kere daha tekrar edilmiştir. Emdirme (incipient wetness impregnation) metoduyla hazırlanan katalizörlerin sentez basamakları Şekil 5.2'de şematize edilmiştir. Sentezlenen katalizörler *IFeZ4*, *IFeZ9*, *IFeZ18* olarak kodlanmıştır.



Şekil 5.2 : Emdirme (İmpregnasyon) yöntemiyle demir bazlı katalizör üretim süreci.

#### 5.1.4 Dealümine ZSM5 destekli katalizörlerin hazırlanması

Çalışmada, ZSM5 destekli katalizörlerin yanı sıra, alüminyum miktarı düşürülmüş (dealümine) zeolitler kullanılarak da katalizörler hazırlanmıştır. Campbell ve diğ. (1996) yaptığı çalışmada HZSM5 tipi zeolitlerin dealüminasyon işleminin uygulanmasıyla ilgili prosedürlere genişçe yer verilmektedir. Dealüminasyon için, 9 gr ZSM5  $70^\circ C$ 'de 675ml 1 M okzalik asit ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) çözeltisi içerisinde sürekli karıştırılarak 2 saat boyunca bekletilmiştir. Elde edilen süspansiyon karışım santrifüj edilerek sıvı fazdan ayrılmış ve birkaç kez distile suyla yıkanarak tamamen asidik çözeltiden arındırılmıştır. Sonunda elde edilen çökelek kurutulmuş ve ardından  $450^\circ C$ 'da 8 saat süresince kalsine edilmiştir. Dealüminasyon ve kalsinasyon adımlarından sonra edilen 8,08 gr ZSM5'e 6,48 gr Fe nitrat tuzunun 1,34 ml distile

suda çözülmesiyle hazırlanan çözelti yavaş yavaş ve kademeli bir şekilde emdirilmiştir. Elde edilen bulamaç haldeki karışım bir gece boyunca 80°C'lik etüvde kurutulmuştur. Hazırlanan katalizör *IFeDZ9* olarak kodlanmıştır.

### 5.1.5 Fiziksel karışımla katalizör hazırlanması

Katalizörlerin bir kısmı ZSM5 ve demirin fiziksel olarak karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Bunun için 250-350 mesh aralığındaki ZSM5 ve baz demir oksit tanecikleri karıştırılmıştır. Bu şekilde hazırlanan katalizör *HFeZ9* olarak kodlanmıştır. Deneysel çalışmalar kapsamında sentezlenen katalizörlerin listesi Çizelge 5.2'de sunulmaktadır.

**Çizelge 5.2 :** Sentezlenen katalizörler ve kısaltmaları.

Katalizör Adı	Kısaltma
%100 demir bazlı katalizör	BFe
Promotörlü demir bazlı katalizör (100Fe7Cu3K)	PFe
%4demir içeren ZSM5destekli katalizör	IFeZ4
%9 demir içeren ZSM5destekli katalizör	IFeZ9
%18 demir içeren ZSM5destekli katalizör	IFeZ18
%9 demir içeren dealümine ZSM5 destekli katalizör	IFeDZ9
%9 demir içeren ZSM5 hibrit katalizör	HFeZ9

### 5.1.6 Karakterizasyon

Sentezlenen katalizörler XRD, N<sub>2</sub> fizisorpsiyonu ve indüktif eşleşmiş plazma (ICP) teknikleri uygulanarak karakterize edilmiştir. XRD analizleri XRD 6000 Schimatzu marka X ışını difraktometresi kullanılarak ve mono kromatize Cu (k $\alpha$ ) radyasyonu yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. ASTM D5758 Standardı kullanılarak elde edilen XRD desenlerinden yararlanılarak katalizörlerin içerdiği ZSM5'in bağlı kristalinitesi belirlenmiştir.

Katalizörlerin içerdiği demir kristallerinin boyutları ise *Scherrer eşitliği* kullanılarak XRD desenlerinden hesaplanmıştır. Katalizörlerin BET yüzey alanları, toplam gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı Quantachrome Autosorb Automated Gaz adsorpsiyon cihazı kullanılarak 77 K'da N<sub>2</sub> fizisorpsiyonu yöntemiyle belirlenmiştir. Ölçümler öncesinde örnekler, içerdikleri adsorplanmış gazlardan arındırmak amacıyla, 6 saat süreyle 120°C'da tutularak gaz giderme (degassing) işlemine tabii tutulmuştur.

Sentezlenen katalizörlerin demir içerikleri ise ICP (Inductive Coupled Plasma) analizleri uygulanılarak belirlenmiştir. ICP analizleri Thermo Jorrel Ash Atom Scan 25 cihazında yürütülmüştür.

Katalizör ve zeolitlere ait indirgenim özellikleri anlayabilmek amacıyla n-butil amin (n-BA) adsorpsiyonu ile asidite ölçümleri yapılmıştır. Bunun için örnekler kuru hava ortamında 30 dakikada 25°C'den 100°C'ye ısıtılmış, 10 dakika bu sıcaklıkta bekletildikten sonra 150 dakikada 475°C'ye ısıtılmıştır, 600 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiştir, daha sonra 90 dakikada 25°C'ye soğutularak kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası örnekler bir desikatör içerisinde n-butil amin buharında 24 saat süresinde bekletilmiştir. Daha sonra örnekler N<sub>2</sub> varlığında 2,5°C/dk ısıtma hızıyla 25°C'den 100°C'ye çıkarılmış, 30 dakika bu sıcaklıkta bekletildikten sonra yine 2,5°C/dk ısıtma hızıyla 750°C'ye çıkarılmış ve 30 dk süresince bu sıcaklıkta tutularak TGA (Thermal Gravimetric Analysis) ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

## 5.2 Katalizör Test Düzeneği

Sentezlenen katalizörlerin FT performans testleri sabit yataklı boru tipi bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 5.3'de şematik olarak gösterilmiştir. Düzenek başlıca, reaktör, gaz besleme birimi, ürün toplama tankları ve gaz analiz birimlerinden oluşmaktadır.

FTS için Bronkhorst marka kütleli akış ölçerler vasıtasıyla yüksek saflıkta karbonmonoksit (CO) ve hidrojen (H<sub>2</sub>) reaktan gazlar olarak yine yüksek saflıkta azot (N<sub>2</sub>) gazı ise hesaplamalarda referans (internal standard) olarak besleme akımı içerisinde reaksiyon sistemine gönderilmiştir. Kullanılan gazlar dikişsiz çelik çekme tüpler içerisinde sıkıştırılmış olarak HABAŞ Sınai ve Tıbbi Gazlar Grubundan sağlanmıştır. Silindirlerden gelen gazların debileri kütle akış ölçerlerde ölçülerek ve ayarlanmış, ortak bir boru hattında karıştırıldıktan sonra reaktöre beslenmiştir.

Reaktör 15 mm iç çap ve 50 cm uzunluğa sahip olup paslanmaz çelikten yapılmıştır. Reaktör, dikey olarak split türü bir fırının içine yerleştirilmiştir. Fırının sıcaklığı, bir programlanabilir sıcaklık kontrol ünitesi kullanılarak  $\pm 1K$  hassasiyetle ayarlanabilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı katalizör yatağına yerleştirilmiş K tipi bir termokupl yardımıyla belirlenmiştir. Bunun yanısıra sistemde 5 farklı bölgeden daha sıcaklık kontrolü yapılmaktadır. Bu bölgeler reaktör dış yüzeyi, katalizör yatağının altı, reaktör çıkışı, sıcak kapan ve soğuk kapan bölgeleridir. Katalizör yatağı cam

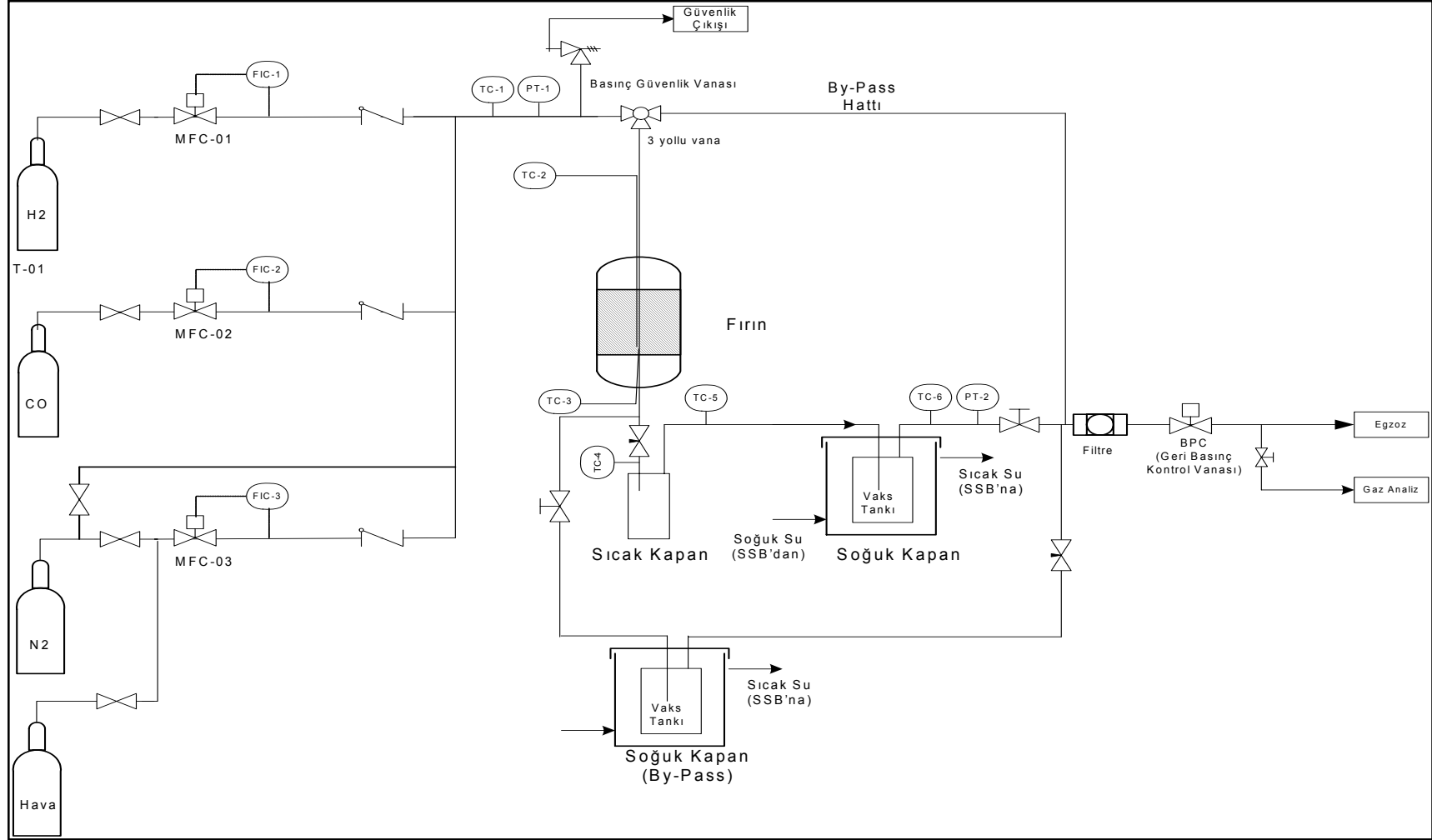
yünü kullanılarak desteklenmiştir. Katalizör sisteminde kullanılan paslanmaz çelik reaktör, cam yünü ve ısıl çiftlerin reaksiyon koşulları altında inert davranım gösterdiği yapılan boş testler sonucunda anlaşılmıştır.

Reaktördeki basıncı ayarlamak için sistem çıkışında bir adetgeri basınç regülatörü kullanılmıştır. Katalizörden kopan partiküllerin ya da oluşan vaks veya sıvı fazdaki hidrokarbon ürünlerin geri basınç regülatöründe sebep olacağı herhangi bir tıkanıklığı önlemek amacıyla regülatör öncesine 2 adet filtre yerleştirilmiştir. Sistem basıncı reaktör öncesi ve sonrasındaki hat üzerinde yer alan iki adet basınç transdüseri vasıtasıyla sürekli ölçülerek izlenmiştir.

Reaktör çıkışıyla ürün toplama kapları arasındaki tüm hatlar ön yoğuşmayı engellemek amacıyla 200 °C'da tutulmuştur. Ağır hidrokarbonları tutmak için reaktör çıkışından hemen sonra 200 °C'da tutulan sıcak bir kapan konulmuştur. Onu takip eden hat üzerinde ise reaksiyon sonucu oluşan orta distilat hidrokarbon ürünleri ve suyu tutmak amacıyla 5 °C'da bir soğuk kapan yerleştirilmiştir.

Sisteme gönderilen besleme gazlarının miktar kontrolü ve kütleli akış ölçerlerin performanslarının belirlenebilmesi amacıyla reaktanları reaktörden geçirmeksizin gaz kromatografi analizlerinin yapılması gerekmektedir. Bu sebeple sisteme kütleli akış ölçerlerin çıkışından reaktör çıkışına direkt bağlanan ek bir bypass hattı yerleştirilmiştir.

Reaktan ve gaz ürün akımlarının analizleri, 5 vana, 7 kolon ve 3 dedektörden oluşan bir konfigürasyona sahip Hewlett Packard Model 7890 Series II model bir gaz kromatografi cihazı kullanılarak yapılmıştır. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> arası hidrokarbonları analiz etmek için FID (Flame Ionization Dedector) kullanılmıştır. İlk TCD (Thermal Conductivity Dedector) dedektör CO<sub>2</sub>, CO ve N<sub>2</sub> bileşenlerinin ikinci TCD dedektör ise hidrojeni analizi için kullanılmıştır. Üretilen sıvı fazdaki hidrokarbonlar ve daha ağır vaks ürünler HP-PONA kolon ve FID dedektör ile donatılmış Agilent 6890 serisi gaz kromatografi cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Bu ürünler için ayrı ayrı analiz metotları oluşturulmuş bunun için C<sub>4-30</sub> aralığındaki hidrokarbonlar analiz edilerek kalibrasyon tabloları oluşturulmuştur. Sıvı ürünler cihazda herhangi bir partikül ya da safsızlık sebebiyle arıza yaratmaması amacıyla bir şırınga yardımıyla filtreden geçirilerek viallere doldurulmuştur. Vaks ürünler ise karbon disülfür (CS<sub>2</sub>) çözeltilisinde çözdürülerek analize hazır hale getirilmiştir.



Şekil 5.3 :Katalizör test sistemi şeması.

### 5.2.1 Testlerin yürütülmesi

Tipik bir FT performansı testi şu şekilde yürütülmüştür. Tüm testler öncesinde katalizörler birtakım ön işlemlere tabii tutulmuştur. Bu işlemler kalsinasyon ve aktivasyon işlemleridir. Katalizör yüklemesi yapıldıktan sonra reaktörün içindeki havayı boşaltmak için 5-10 dakika numunenin içerisinden azot gazı geçirilmiştir. İlk olarak katalizörün kalsinasyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun için reaktör 30 dakikada 25°C'den 100°C'ye ısıtılmış, 10 dakika bu sıcaklıkta bekletildikten sonra 150 dakikada 475°C'ye ısıtılmıştır, 600 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiştir, daha sonra 90 dakikada 25°C'ye soğutulmuştur. Kalsinasyon işlemi sırasında sistemden 3 l/h debide kuru hava geçirilmiştir.

Katalizör aktivasyonu, atmosferik basınçta ve hidrojen akımı altında 2°C/dk'lık ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Katalizörün indirgenmesi için sistemden 4.5 l/h debide H<sub>2</sub> gazı geçirilmiştir. Fırın sıcaklığı 30 dakikada 25°C'den 150°C'ye ısıtılmış, 10 dakika bu sıcaklıkta kaldıktan sonra 140 dakikada 425°C'ye kadar ısıtılmıştır, bu sıcaklıkta 8 saat beklenmiş ve reaksiyon sıcaklığına (280°C) kadar 90 dakikada soğutulmuştur. Soğuma esnasında bir taraftan CO gazı dışında diğer besleme gazları sisteme gönderilerek reaksiyon sıcaklığına gelene dek sistemin basınçlandırılması yapılmıştır. Kalsinasyon ve indirgenme işlemleri toplam 27 saat sürmüştür ve sistem basınçlandırılmadan gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon için sistem basıncı 19 bara çıkarılmış ve reaksiyon sonuna kadar bu basınçta tutulmuştur. Sıcaklık dengelendikten sonra, CO/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gaz karışımı reaktöre 3/1,5/0,45 oranlarında toplam 4,95 l/h debi ile beslenmiştir. Tüm test boyunca gazın saatteki boşluk hızı 750 saat<sup>-1</sup>'dir. Tipik bir katalizör testi toplam reaksiyon zamanı baz alındığında yaklaşık olarak 90 saat sürmektedir. Katalizör test serisi kapsamında 280, 265, 250 °C sıcaklıklarında, H<sub>2</sub>/CO oranını 1:1 ve 2,5:1 aralığında değiştirerek değişik parametrelerde testler yapılmıştır.

### 5.3 Test Sonuçlarının Analizi

Önceki bölümde de bahsedildiği üzere test sisteminde iki adet kapalı bulunmaktadır. Sıcak kapalı 200 °C'de, soğuk kapalı ise 5°C'de tutulmaktadır. Reaktörün hemen ardından gelen sıcak kapalı zincir uzunluğu C<sub>18</sub>'in üzerinde olan hidrokarbonlar yoğunlaşmaktadır. Soğuk kapalı ise C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> arasındaki hidrokarbonlar yoğunlaşmaktadır. İkinci kapalıda yoğunlaşmayan bileşenler (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ve diğer permanent gazlar) gaz



olarak sistemi terk etmektedir. Gaz fazında sistemi terk eden bu komponentlerin gaz analizleri hat üzerinde bir GC’de gerçek zamanlı olarak yapılmaktadır. Dönüşüm hesaplamaları ve CO<sub>2</sub> ile C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hidrokarbonların seçicilikleri gaz analiz sonuçlarına göre hesaplanmaktadır. Karbonmonoksit ve hidrojen dönüşümleri aşağıdaki verilen eşitlik 5.1 ve 5.2 kullanılarak hesaplanmıştır. İnert davranım göstererek hesaplamalarda referans olması amacıyla reaktöre beslenen azot, beslendiği debide, gaz fazında reaktörden çıkışı temel alınmıştır.

$$X_{CO} = [ F_{CO,g} - ( y_{CO,\phi} \cdot F_{N_2} / y_{N_2,\phi} ) ] / F_{CO,g} \quad (5.1)$$

$$X_{H_2} = [ F_{H_2,g} - ( y_{H_2,\phi} \cdot F_{N_2} / y_{N_2,\phi} ) ] / F_{H_2,g} \quad (5.2)$$

Yukarıdaki eşitliklerde X<sub>n</sub> dönüşümü, F<sub>n</sub> besleme debisini (l/saat), y<sub>n</sub> GC çıkış gaz bileşiminde bulunan n bileşenin yüzdesini sembolize etmektedir. Seçicilik değerleri, FT reaksiyonu neticesinde karbon monoksitin hangi oranda karbondioksit ve sistemi gaz fazında terk eden C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hidrokarbonlara dönüştüğü hesaplanarak elde edilmiştir. Örnek olarak karbon dioksit ve metanın seçicilikleri aşağıdaki görülen eşitlik 5.3 ve eşitlik 5.4’teki gibi hesaplanmıştır.

$$S_{CH_4} = n_C \cdot y_{CH_4,\phi} \cdot M_{N_2} / ( y_{N_2,\phi} \cdot F_{CO} \cdot X_{CO} ) \quad (5.3)$$

$$S_{CO_2} = n_C \cdot y_{CO_2,\phi} \cdot M_{N_2} / ( y_{N_2,\phi} \cdot F_{CO} \cdot X_{CO} ) \quad (5.4)$$

Yukarıdaki eşitliklerde S<sub>n</sub> n bileşenin seçiciliği, n<sub>n</sub> karbon sayısını, X<sub>n</sub> n bileşenin dönüşümü, M<sub>n</sub> n bileşenin molar debisi(mol/saat), y<sub>n</sub> çıkış gaz bileşiminde bulunan n bileşenin yüzdesini sembolize etmektedir. Yapısında zeolit bulunan katalizörler ile yapılan çalışmalarda sıcak kapanda herhangi bir birikim gözlenmemiştir. Sistemi gaz fazında sistemi terk etmeyen bütün komponentler soğuk kapanda sıvı halde tutulmaktadır. Soğuk kapanda toplanan sıvıların analizi ayrı bir GC ile gerçekleştirilmiştir. Bu fraksiyonun seçiciliği toplu olarak C<sub>5+</sub> şeklinde adlandırılmıştır. Eşitlik 5.5’te görüldüğü gibi C<sub>5+</sub> seçiciliği, gaz fazındaki komponentlerin (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) seçiciliklerinin birden çıkarılması ile elde edilmiştir.

$$S_{C_5+} = 1 - ( S_{CO_2} + S_{C_1-C_4} ) \quad (5.5)$$

Yukarıdaki eşitlikte S<sub>C<sub>5+</sub></sub>; C<sub>5+</sub> hidrokarbonların seçiciliğini, S<sub>CO<sub>2</sub></sub>; CO<sub>2</sub> seçiciliğini, S<sub>C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub></sub>; gaz fazındaki (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) komponentlerin seçiciliğini sembolize etmektedir. Sıvı fazda toplanan sıvıların miktarı ölçülerek, kütle dengesinin sağlanması yapılmıştır. Buna bağlı olarak % kütle dengesi kesinliği hesaplanmıştır.



## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde deneysel çalışmalar sonucu elde edilen bulgular ve görüşler sunulmaktadır. Hazırlanan 7 adet katalizörün gaz ve sıvı analizleri, karakterizasyon, katalizörlerin FT ve SGD reaksiyon aktivitesi ve deaktivasyon performanslarına ilişkin sonuçlara yer verilecektir.

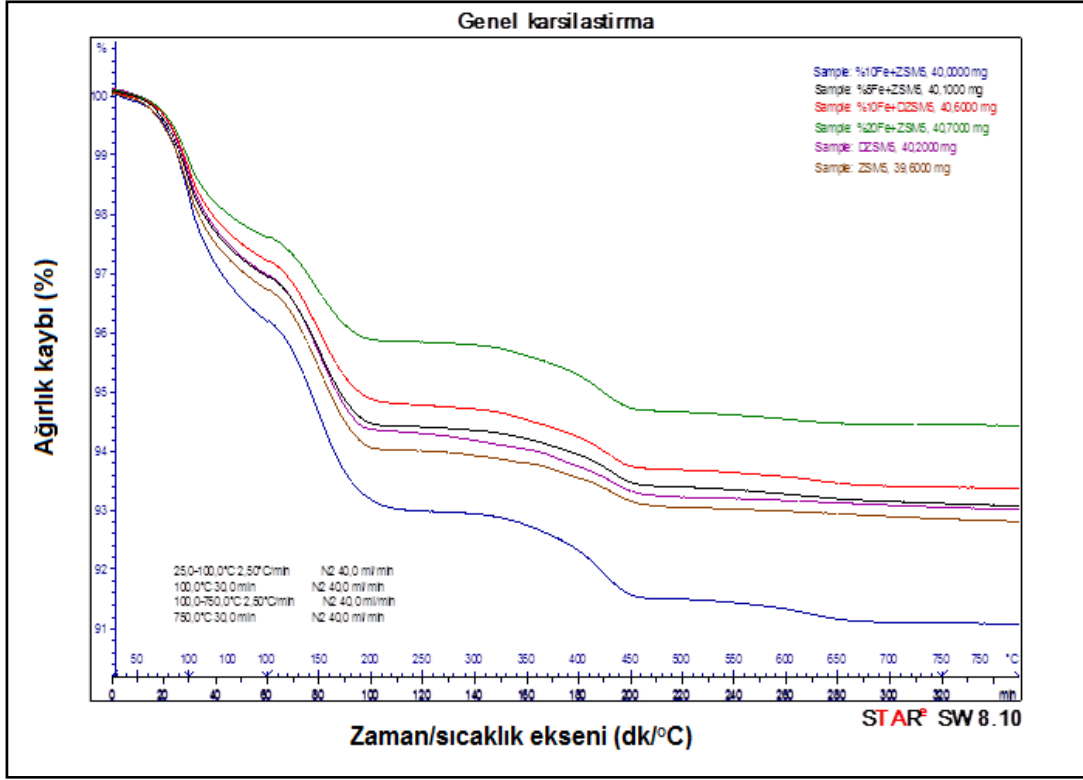
### 6.1 Karakterizasyon Sonuçları

Katalizörler üzerinde gerçekleştirilen X ışını dağılımı (XRD), N<sub>2</sub> adsorpsiyonu, Eşleşmiş çift plazma analizi (ICP), ısıtma ağırlık kaybı (TGA) analizlerinden elde edilen sonuçlar toplu olarak Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Deneysel çalışmalarda düşük alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) içerikli olup SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı (SAR) 280 olan ZSM5 zeoliti kullanılarak katalizör sentezi yapılmıştır. Barros ve diğ., (2007) yaptıkları çalışmada farklı SAR değerli ZSM5 zeolitlerinin asiditelerini belirlemek amacıyla NH<sub>3</sub>-TPD yöntemi kullanılmıştır.

Buna göre yüksek SAR değerli ZSM5 (SAR:280) zeolitinin asiditesi 216 mmol/g iken düşük SAR değerli (SAR:30) ZSM5 zeolitinin asiditesi 1628 mmol/gr’dır. Azalan SAR değeriyle birlikte asidite değerinde 8 kat bir artış gözlenmiştir. Literatürde bu sonuçlarla uyumlu başka çalışmalarda bulunmaktadır (Gaoh vd, 2004; Gonzalez vd, 2007).

Katalizör ve zeolitlere ait indirgenim özellikleri anlayabilmek amacıyla n-butil amin (n-BA) adsorpsiyonu ile asidite ölçümleri yapılmıştır. Bu amaçla öncelikle kalsine zeolit ve katalizörler 24 saat süresince bir desikatör içerisinde n-butil amin buharına tabii tutulmuştur. Sonra cihaz içerisinde N<sub>2</sub> varlığında oda sıcaklığından 2,5°C/dk ısıtma hızıyla yarım saatte 100 °C’ye çıkan ve bu sıcaklık değerinde yarım saat boyunca kalan numuneler yine aynı ısıtma hızıyla 750°C’ye yükseltilmiştir. Buna göre ZSM5, dealümine ZSM5 (DZSM5) ve zeolit destekli katalizörlerin (IFeZ4, IFeZ9, IFeZ18) zayıf ve kuvvetli asit bölgelerinde sergilemiş olduğu TGA davranımına ait analiz sonuçları Şekil 6.1’de görülmektedir.



**Şekil 6.1 :** Kalsine edilmiş katalizörlerin ve zeolitlerin TGA grafikleri.

Elde edilen bu diagram yardımıyla zeolit ve katalizörlere ait kuvvetli ve zayıf asit bölgelerindeki adsorpsiyon davranımları belirlenmiştir. Buna göre zayıf asit bölgesi 100 °C -200 °C aralığı iken kuvvetli asit bölgesi 225 °C - 450 °C'dir. Katalizör ve zeolitler için hesaplanan asidite değerleri Çizelge 6.1'de sunulmaktadır.

**Çizelge 6.1 :** Zeolit ve katalizörlere ait asidite değerleri.

Asidite (mmol/g)	ZSM5	DZSM5	IFeZ4	IFeZ9	IFeDZ9	IFeZ18
<b>Zayıf Asit Bölgesi (100 °C -200 °C)</b>	0,567	0,565	0,547	0,410	0,506	0,360
<b>Kuvvetli Asit Bölgesi (225°C -450 °C)</b>	0,180	0,242	0,215	0,137	0,253	0,249

Kullanılan zeolit düşük asiditeli olduğundan gerek katalizörler gerekse de dealümine edilmiş ve baz ZSM5 için gerçekleştirilen ölçümler neticesinde belirgin bir asidite değeri elde edilememiştir. Dealümine ZSM5 ile ZSM5 arasında da belirgin bir asidite farkı ve görülmemektedir. Bunun sebebi ölçüm tekniğinin hassaslığından ve kullanılan ana zeolitinin yüksek SAR değerine diğer bir deyişle düşük asiditeye sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Düşük asiditeli ZSM5 seçilerek C<sub>5-11</sub> seçiciliğini

maksimize etmek ve deaktivasyonu yavaşlatmak amaçlanmıştır. Düşük asiditeli ZSM5 seçiminin avantajları Botes ve diğ., (2004) yaptıkları çalışmada da vurgulanmaktadır.

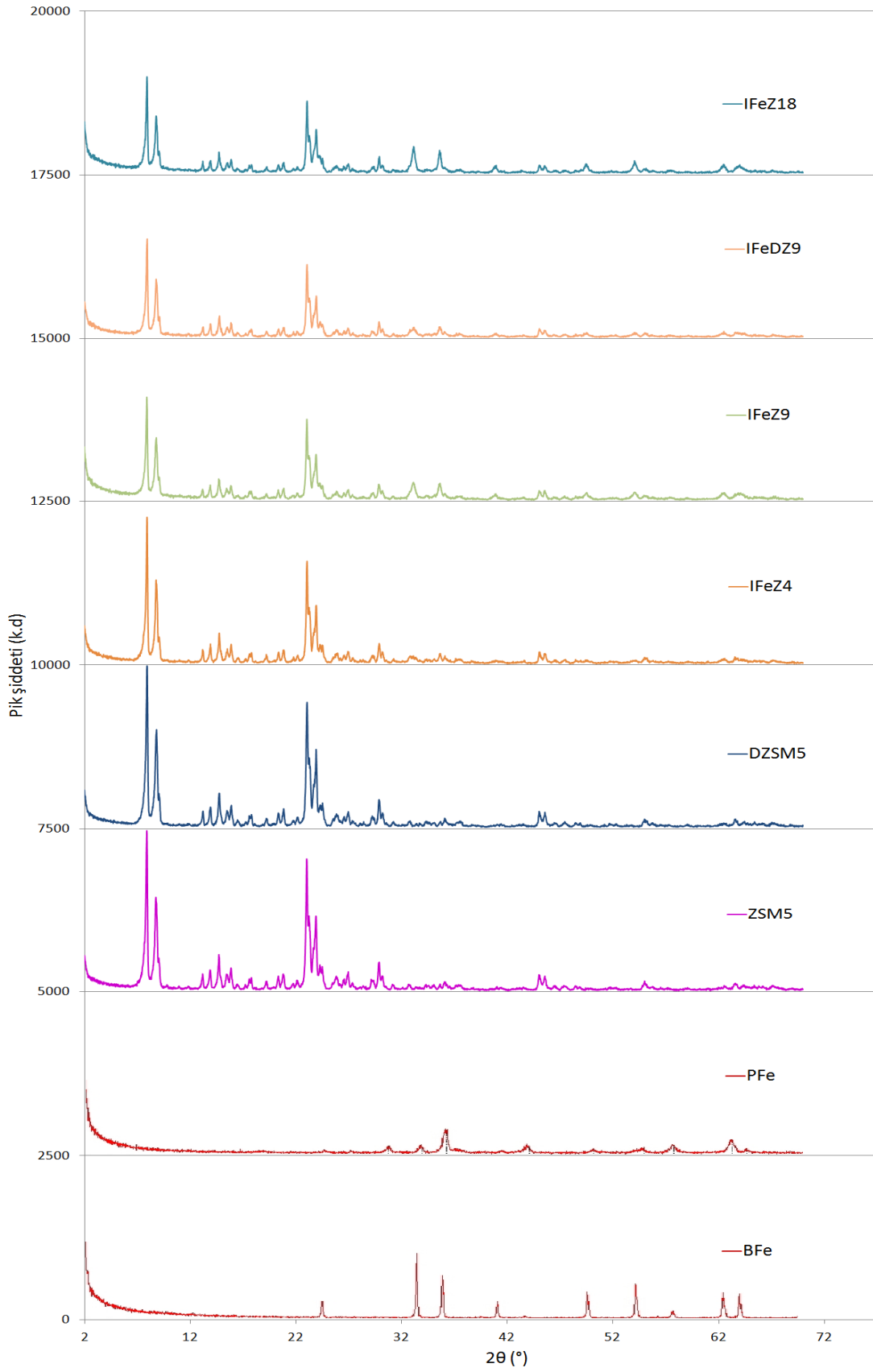
Katalizörler, ZSM5 ve dealümine ZSM5'e ait XRD desengrafiği Şekil 6.2'de görülmektedir. Dealüminasyon öncesi (ZSM5) ve sonrası (D-ZSM5) desenler kıyaslandığında,  $2\theta = 7,9$  ve  $23,02$  deki tipik ZSM5 piklerinin dealüminasyondan sonra da konum ve şiddetlerini korudukları dikkati çekmektedir.

Bu sonuç, dealüminasyonun ZSM5'nin kristal yapısında önemli bir değişime yol açmadığı anlaşılmaktadır. Zeolit destekli katalizörlerin (IFeZ4, IFeZ9, IFeZ18)desenleri incelendiğinde ve orijinal zeolitin desenleriyle kıyaslandığında, demir yüklemenden sonra zeolit tipik piklerinin şiddetlerinde bir azalma olsa da, varlıklarını korudukları görülmektedir. Benzer şekilde demire ait  $2\theta=33,3$  ve  $35,7$  deki karakteristik pikler bu desenlerde görülmektedir. Bu da, demirin zeolitin üzerine emdirildiğinin bir göstergesi olarak görülmelidir. Demir piklerinin şiddeti, zeolite yüklenen demir miktarıyla orantılı olarak artma eğilimi içinde olmuştur.

Katalizörlerin içerdiği demirin kristallerinin yaklaşık boyutları *Scherrer eşitliği* yardımıyla XRD desenlerinden hesaplanmıştır (Patterson, 1939). Buna göre demirin efektif kristal büyüklüğü ( $\tau$ ) aşağıdaki şekilde hesaplanabilmektedir:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.1)$$

Burada,  $\beta$  pik genişliğini, K sabit sayıyı,  $\lambda$  radyasyonun dalga boyunu (CuK $\alpha$  için  $1.5418 \text{ \AA}$ ),  $\theta$  ise radyan cinsinden Bragg açısını sembolize etmektedir. Hesaplanan kristal boyutları Çizelge 6.2'de gösterilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi, katalizörlerdeki demir kristal boyutu demir içeriği artışına paralel olarak artmış ve %4 demir içeren IFeZ4 katalizörü için  $15,3 \text{ nm}$  olan kristal boyutunun %18 oranında demir içeren IFeZ18 katalizörü için  $25,3 \text{ nm}$ 'e çıkmıştır. Bu çizelgede dealümine edilmiş ve ham ZSM5 zeoliti ile kıyaslamam yapmak amacıyla emdirme yöntemiyle hazırlanmış IFeZ4, IFeZ9, IFeDZ9 ve IFeZ18 zeolit destekli demir katalizörlerin içindeki zeolite ait *bağlı kristalinite* hesaplamalarının sonuçları da toplu olarak verilmiştir.



**Şekil 6.2 :** Kalsine edilmiş katalizörlerin ve zeolitlerin XRD desenleri.

Kristalinite değerleri, katalizördeki karakteristik zeolit piklerinin şiddetinden yararlanılarak hesaplanmıştır ve demirin yüklenmesi nedeniyle zeolit kristal yapısında meydana gelen değişiklikler konusunda bilgi verebilmektedir. ZSM5'in kristalinite değeri 100 olarak kabul edilmiştir. Katalizörlerdeki ZSM5'e ait karakteristik piklerin şiddetleri, bu baz değerle kıyaslanarak katalizörlerin bağlı kristalinite değerleri hesaplanmıştır. Çizelgeden görüldüğü gibi, katalizördeki demir miktarı arttıkça, bağlı kristalinite de azalmış ve %4 demir içeren IFeZ4 katalizöründe %27, %9 demir içeren IFeZ9 katalizöründe %42 ve %18 demir içeren IFeZ18 katalizöründe %49 oranında bir düşüş gözlenmiştir. Bu durum emdirme ve kalsinasyon işlemlerinin sonucunda amorf demir fazının oluşmasıyla birlikte zeolit kristalinitesinin düşmesinden kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, dealüminasyon sonrası ZSM5'in kristalinitesinde önemli bir kayıp görülmemektedir. Taze ZSM5'in %100 olan referans kristalinitesi dealüminasyondan sonra %99 olarak hesaplanmıştır. Bundan da anlaşılacağı üzere dealüminasyon işlemi zeolit kristal yapısına belirgin bir zarar vermediği sonucuna varılmıştır.

**Çizelge 6.2 :** Katalizörlere ait bileşim ve dokusal özellikler.

<b>Katalizör</b>	Baz ZSM5	D- ZSM5	IFeZ4	IFeZ9	IFeZ18	IFeDZ9	BFe	PFe
BET Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	447,9	416,6	452,3	382,6	292,4	432,3	39,0	35,0
Dış yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	90,74	62,25	115	135,8	95,83	146,5	39,0	34,0
Mikrogözenek yüzey alanı(m <sup>2</sup> /g)	357,1	353,4	337,3	246,8	196,6	285,8	73	70
Mikro gözenek hacmi (cc/g)	0,159	0,159	0,158	0,113	0,089	0,124	0,026	0,02
Metal kristal boyutu (nm)	na	na	15,3	21,0	25,3	16,6	21,3	34,7
ZSM5 bağlı kristalinite (%)	100	98,99	73,16	58,71	51,47	51,62	na	na
Demir yükü (wt. %)	na	na	4,14	9,35	17,55	9,5	100	100

Kullanılan zeolit ve sentezlenen katalizörlerin toplam BET yüzey alanı ve gözenek ölçümlerinin Çizelge 6.2' de verilen sonuçları, demirin yüklenmesinden sonra, zeolit yüzey alanı ve gözenek hacminde önemli düşmelerin meydana geldiğini

ortaya koymaktadır. Yaklaşık 448 m<sup>2</sup>/g olan orijinal ZSM5'in toplam BET yüzey alanı destekli katalizörlerde, en düşük demir miktarı taşıyan IFeZ4 hariç, yüklenen demir miktarına paralel olarak azalmış ve en yüksek demir oranına (%18) sahip olan, IFeZ18 kodlu katalizörde 292 m<sup>2</sup>/g' a kadar düşmüştür. Benzer bir süreç mikro gözenek hacimleri için de söz konusudur.

ZSM5 için 357 cm<sup>3</sup>/g olarak ölçülen gözenek hacmi, demir miktarının artmasıyla birlikte azalmıştır. Yine en büyük düşüş en yüksek miktarda demir içeren IFeZ18 için ölçülmüştür. Bu katalizördeki gözenek hacmi orijinal ZSM5'e göre %45 oranında daha düşüktür. Yüzey alanları ve gözenek hacimlerinde meydana gelen bu düşmeler, yüklenen demirin zeolitin gözeneklerinin girişini ve/veya gözeneklerin kendisini tıkaşından kaynaklanmaktadır. IFeZ4 için yüzey alanında meydana gelen artışın, zeolitin yüzeyinde biriken demirin yüzey alanından toplam yüzey alanına gelen katkının, gözeneklerin tıkanmasından kaynaklanan düşüşten gelen azalmadan daha yüksek olmasından kaynaklanması söz konusu olabilir. Başka bir ifadeyle, bu katalizörün toplam yüzeyinde meydana gelen artış, dış yüzeyde biriken demirin yüzey alanının, tıkanan gözeneklerin toplam alanından daha büyük olmasının bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Demir miktarının daha artması sonucunda, gaz için ulaşılmaz hale gelen toplam gözenek yüzeyinin, dış yüzeyde biriken demirin yüzey alanını aşmakta ve dolayısıyla bu iki gelişmenin bileşke etkisi toplam BET alanına negatif olarak yansımaktadır. Pirola ve diğ., (2010) yaptıkları çalışmada 520 m<sup>2</sup>/g yüzey alanı olan SiO<sub>2</sub> destek üzerine geleneksel emdirme yöntemiyle ağ. %10–30–50 şeklinde artan oranda demir yüklemeleri sonucunda elde edilen katalizörlerin BET yüzey alanları sırasıyla 218, 160, 116 m<sup>2</sup>/g'ye düşmüştür. Bu durum yukarıda sözü edilen demir dağılımına bağlı olarak yüzey alanındaki azalışı destekler niteliktedir.

Öte yandan, katalizörlerin dış yüzey alanları incelendiğinde, demir miktarının artışına bağlı olarak dış yüzey alanının arttığı, ancak demir yüzdesi %9'u aştığında bir düşmenin meydana geldiği dikkati çekmektedir. Düşük demir yüzdelere sahip katalizörlerde dış yüzeyde toplanan demirin yüzey alanı, daha önce belirtilen nedenlerle, zeolitin dış yüzey alanına olumlu katkıda bulunmaktadır. Ancak yüksek oranlarda demir yüklendiği durumlarda, demirin yüzey üzerinde dağılmasında meydana gelen kötüleşme ve demirin bir kısmının yığın halinde birikmesinden kaynaklanması mümkündür.



Dealüminasyon zeolitin toplam BET yüzey alanında %7 gibi sınırlı bir düşüşe neden olsa da, gözenek hacminde bir değişiklik yaratmamıştır. Dealümine zeolitle hazırlanan ve %9 oranında demir içeren katalizörün, IFeDZ9, toplam BET yüzey alanı dealümine zeolite kıyasla %3,7 gibi hafif bir artış göstermiştir. Buna karşın, demirin yüklenmesi sonucunda, dealümine zeolitin gözenek hacminde %22'e varan bir düşüş görülmüştür. Dealümine zeolitle hazırlanmış katalizörle ilgili olarak gözlenen en dikkati çekici gelişme dış yüzeydeki değişmedir. Katalizörün dış yüz alanı 1.35 kat artarak 62 m<sup>2</sup>/g'dan 146 m<sup>2</sup>/g' a kadar çıkmıştır. Bu da bu katalizörün toplam BET alanındaki değişimle uyum içindedir.

## 6.2 Katalizörlerin FT Aktivitesi ve Ömrü

Farklı çalışma koşulları altında zeolit destekli demir katalizörlerin FT aktivitesi, seçiciliği ve ömrü üzerine parametrik bir çalışma yürütülmüştür. Çalışma kapsamında kıyaslama yapabilmek amacıyla, sentezlenen zeolit destekli demir katalizörlerin yanı sıra baz demir ve geleneksel demir katalizörleri sentezlenmiş ve test edilmiştir. Bu deneylerin amacı bu çalışmada sentezlenen zeolit içerikli katalizörlerin performansını aynı koşullar altında geleneksel katalizörlerin performansıyla karşılaştırmaktır. Hazırlama yöntemi, katalizörün bileşimi, reaksiyon sıcaklığı ve gaz bileşiminin katalizörlerin FT katalitik aktivitesine olan etkisini araştırmak amacıyla bir seri performans testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.3 ve 6.4 'te sunulmaktadır. Tüm testler süresince reaksiyon basıncı ve birim saat başına sistemden geçen gaz miktarı diğer bir deyişle gaz boşluk hızı (gas hourly space velocity-GHSV) sırasıyla 19 bar mutlak basınç ve 750 saat<sup>-1</sup> değerlerinde tutulmuştur.

### 6.2.1 Katalizör hazırlama yöntemi ve bileşiminin aktiviteye etkisi

**CO dönüşümü.** Çizelgelerdeki sonuçlar gözden geçirildiğinde zeolit içeren katalizörlerin yüksek CO dönüşüm oranlarına sahip olabildiği görülmektedir. T=280°C'de dönüşüm oranları bu katalizörler için %40 ile %72 arasında değişmiştir. Dönüşüm oranlarının katalizörlerin içermiş olduğu demir miktarı tarafından da etkilendiği gözlenmiştir. En düşük miktarda (%4) demir içeren IFeZ4 katalizörü için yaklaşık %43 olan dönüşüm oranı, demir miktarı %18' a çıkınca (IFeZ18) %72'e kadar yükselmiştir. Ancak demir miktarındaki artışla,CO dönüşümü arasında

doğrusal, başka bir ifadeyle bire bir ilişki görülmemektedir. Demir miktarında yaklaşık 4.5 katlık bir artış olmasına karşın dönüşüm 1.7 kat artabilmiştir. Bu durum katalizörün performansının yalnız demir miktarının artırılmasıyla değil, aynı zamanda yüklenen demirin destek malzemesi, zeolit, üzerinde dağılma şekli ve demirin tanecik boyutu tarafından da önemli ölçüde etkilenebildiğinin bir göstergesi olarak alınabilir.

Bölüm 6.1’de tartışıldığı gibi, zeolit destekli katalizörlerde (IFeZ4, IFeZ9, IFeZ18) yüklenen demir miktarı arttıkça, BET yüzey alanı, mikro gözenek hacmi ve yüzey alanı önemli oranlarda düştüğü görülmektedir. Başka bir ifadeyle demir miktarı artmasına karşın, katalizörün reaksiyonların gerçekleşmesine elverişli yüzey alanı miktarı azalmıştır. Demirin kristal boyutu ise, demir miktarının artışıyla bağlantılı olarak artmıştır. Bu da aktif metal olan demirin reaksiyon aktivitesini olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Yine daha önce belirtildiği gibi, özellikle yüksek miktarda demirin bulunduğu katalizörlerde, demirin destek malzemesi üzerinde dağılımının bozulması ve bir miktar demirin yığın halinde birikmesi söz konusu olabilmektedir. Dolayısıyla, demirin FT reaksiyonlarında kullanılma etkinliğini bozulabilmektedir. Katalizörlerin fiziksel özellikleriyle CO dönüşüm oranları bir arada değerlendirildiğinde, bu katalizörlerin FT süreçlerinin zıt yönde etki eden bu faktörlerin etkisi altında gerçekleştiği ve demir miktarının pozitif etkisinin fiziksel parametrelerdeki bozulma tarafından önemli ölçülerde baskılanabildiğini anlaşılmaktadır. Bu sonuç, demirin destek üzerinde mümkün olduğu kadar homojen ve etkin bir şekilde yüklenmesinin önemini ortaya koymaktadır.

Alüminyum oranı düşürülen (dealüminasyona uğratılmış) zeolitle hazırlanan katalizör (IFeDZ9) için belirlenen CO dönüşüm oranı, beklendiği üzere, yaklaşık olarak aynı miktarda demir içeren ve orijinal zeolitle hazırlanan katalizörün (IFeZ9) dönüşüm oranından daha düşük olmuştur. Bu durum reaksiyon sıcaklığındaki değişmeden etkilenmemiştir. Demir ve zeolitin fiziksel olarak karıştırılmasıyla hazırlanan ve yaklaşık %9 oranında demir içeren HFeZ9 katalizörü için bulunan CO oranları aynı miktarda demir içeren zeolit destekli IFeZ9 katalizörünün dönüşüm oranlarından daha düşük kalmıştır. Bu durumun, zeolit destekli katalizörlerin reaksiyon için daha geniş bir yüzey alanına sahip olması ve bunun sonucunda demirin daha kolay ulaşılabilir bir konumda olmasından kaynaklandığı sanılmaktadır.

**Çizelge 6.3 :** 265°C'dakatalizörlerin FT aktivitesi, hidrokarbon ürün dağılımları ve üretkenlikleri (P=19 bar (m), GHSV=750 saat<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>:CO=2:1).

Katalizör	IFeZ4	IFeZ9	IFeZ18	HFeZ9	IFeDZ9	BFe
<b>Dönüşüm(%)</b>						
CO	22,6	31,5	43,8	22,7	19,3	32,0
H <sub>2</sub>	21,4	29,3	46,6	20,6	22,3	27,6
<b>Seçicilik (%)</b>						
CO <sub>2</sub>	7,4	7,4	5,5	10,3	2,17	16,7
<b>Üretkenlik</b>						
Hidrokarbon (g /g-Fe)	0,89	0,47	0,33	0,68	0,45	0,03
<b>Verim</b>						
Hidrokarbon (g/Nm <sup>3</sup> - dönüşen sentez gazı)	202,0	204,2	190,8	201,6	187,1	193,2
Benzin aralığı (g /Nm <sup>3</sup> - dönüşen sentez gazı)	79,6	98,6	125,4	91,32	111,5	89,5
Sentez gazı dönüşüm hızı, (mmol (H <sub>2</sub> +CO)/g-Fe/s )	196,9	102,5	78,2	151,8	108,4	6,7
<b>Ürün bileşimi (ağ.%)</b>						
C <sub>1</sub>	27,5	19,0	10,9	17,7	16,0	14,1
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	31,2	30,4	18,4	35,9	20,3	29,0
C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub>	39,4	48,3	65,7	45,3	59,6	46,3
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	1,8	2,3	4,9	0,9	4,0	10,0
C <sub>19</sub> +	0,0	0,0	0,1	0,3	0,2	0,6
Olefin oranı (mol%) (gaz fazdaki)	8,99	18,8	17,5	8,4	25,8	38,5
Kütle dengesi hassasiyeti (%)	90,02	97,1	90,93	98,55	93,85	92,0

**Çizelge 6.4 :** 280°C'dakatalizörlerin FT aktivitesi, hidrokarbon ürün dağılımları ve üretkenlikleri (P=19 bar (m), GHSV=750 saat<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>:CO=2:1).

Katalizör	IFeZ4	IFeZ9	IFeZ18	HFeZ9	IFeDZ9	PFe	BFe
Dönüşüm(%)							
CO	43,3	52,1	72,4	43,0	40,2	97,0	33,4
H <sub>2</sub>	33,9	41,6	61,7	31,1	37,5	92,0	39,6
Seçicilik (%)							
CO <sub>2</sub>	8,2	13,2	9,0	17,2	7,4	41,6	20,5
Üretkenlik							
Hidrokarbon (g/g-Fe)	1,7	0,7	0,5	1,2	0,89	0,41	0,03
Verim							
Hidrokarbon (g/Nm <sup>3</sup> - dönüşen sentez gazı)	226,0	211,3	212,5	213,6	203,9	163	187,0
Benzin aralığı (g/Nm <sup>3</sup> - dönüşen sentez gazı)	121,5	87,4	156,9	96,7	115,8	23,96	76,6
Sentez gazı dönüşüm hızı, (mmol (H <sub>2</sub> +CO)/g-Fe/s)							
	334,4	154,0	111,9	249,4	195,4	81	8,2
Ürün bileşimi (ağ.%)							
C <sub>1</sub>	17,4	17,0	7,9	16,9	15,8	27,3	15,6
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	25,7	30,2	14,0	34,6	24,8	43,1	35,9
C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub>	53,8	50,3	73,9	45,3	56,8	14,7	41,0
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	3,2	2,6	4,0	1,5	2,3	3,3	6,8
C <sub>19</sub> +	0,0	0,0	0,3	1,7	0,3	11,6	0,7
Olefin oranı (mol%) (gaz fazdaki)							
	5,7	10,6	6,7	5,03	11,7	66,7	37,2
Kütle dengesi hassasiyeti(%)							
	94,4	96,3	90,8	98,8	90,3	na	98,5

CO dönüşümleri açısından en yüksek aktiviteyi, %97 dönüşümle, geleneksel demir katalizörü (PFe) göstermiştir. Buna karşılık baz demir katalizörü (BFe) ise %33.4 dönüşüm oranıyla incelenen katalizörler içinde en düşük aktiviteye sahip olmuştur. Zeolit destekli katalizörlerle kıyaslandığında, yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip ZSM5'in destek olarak kullanılmasının katalizörün aktivitesini önemli ölçüde artırdığı açık bir şekilde ortaya konulmaktadır. Zeolit destekli katalizörlerin tümü daha yüksek CO dönüşüm oranlarına ulaşmışlardır.

**Hidrokarbon üretim verimi.** FT proseslerinde, katalizörün içerdiği birim demir miktarı başına üretilen hidrokarbon miktarı, katalizörlerin aktiviteleri ve aktif fazın kullanılma etkinliği açısından önemli bir gösterge olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışmada sentezlenen katalizörlerle gerçekleştirilen performans testlerinde katalizörler için gram demir başına hesaplanan hidrokarbon üretim miktarları/verimleri de Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4'de verilmiştir. Sonuçlar, FT prosesinde hidrokarbon veriminin katalizörün tipi ve özellikleri tarafından kuvvetli bir şekilde etkilenebildiğini net bir şekilde ortaya koymaktadır. T = 280 °C'da verim, katalizörün tipine bağlı olarak, 0,03 ile 1,7 g hidrokarbon/g Fe gibi çok geniş bir aralıkta değişmiştir. En yüksek verim sürpriz bir şekilde zeolit destekli bir katalizör olan IFeZ4 için, en düşük verim ise baz demir, BFe, için hesaplanmıştır. T = 265°C'da bu durum değişmemiştir. Ancak düşük sıcaklıkta hidrokarbon verimi görece daha dar bir aralıkta, 0,003-0,89 g hidrokarbon/g Fe, değişmiştir.

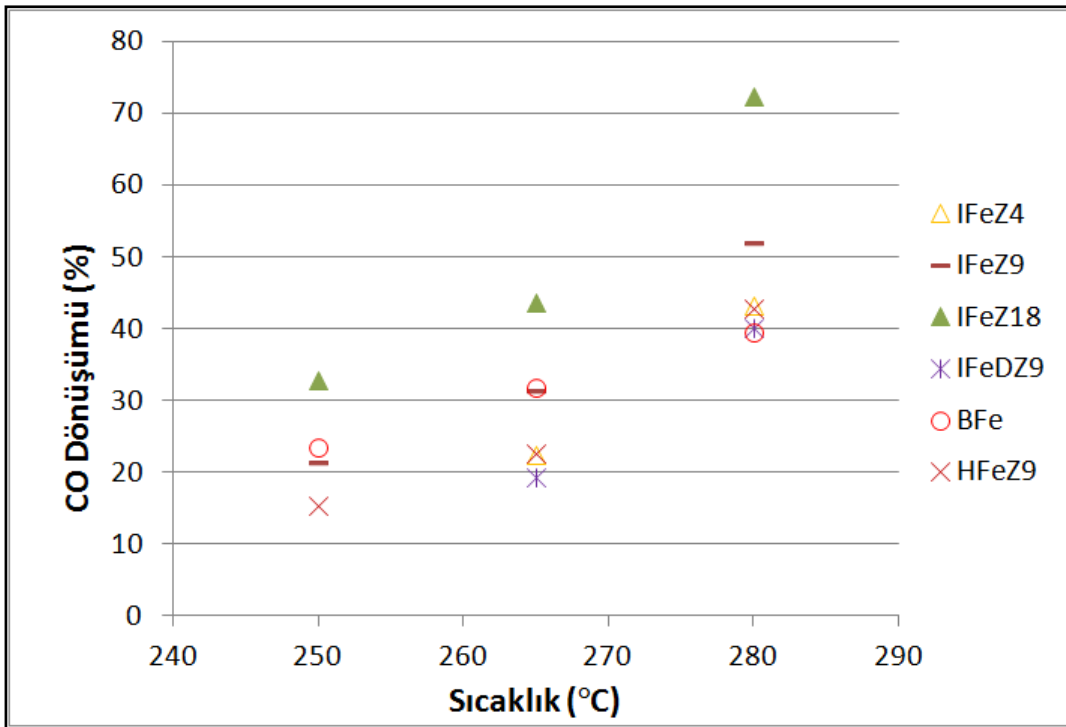
Zeolit destekli katalizörler (IFeZ4, IFeZ9, IFeZ18) incelendiğinde birim demir başına üretilen hidrokarbon miktarı katalizörün içerdiği demir miktarıyla azaldığı görülmektedir. T = 280 °C'da, %4 oranında demir içeren katalizörün (IFeZ4) verimi, %18 oranında demir içeren katalizörün (IFeZ18) veriminden yaklaşık olarak 3,4 kat daha yüksektir. Bu durum, demirin düşük miktarlarda demir içeren destekli katalizörlerde demir fazının daha iyi dağıldığını ve daha kolay erişilebilir olduğunu ve dolayısıyla daha etkin bir şekilde kullanılabilirdiğini göstermektedir. Bu sonuç destekli katalizörlerde aktif fazın (demirin) ulaşılabilir olmasının, başka bir ifadeyle katalizör hazırlama yönteminin önemini bir kez daha kanıtlamaktadır.

Dealümine zeolitle hazırlanan destekli katalizörün (IFeDZ9) hidrokarbon verimi, yaklaşık aynı miktarda demir içeren orijinal zeolitle hazırlanan katalizöre (IFeZ9) kıyasla yaklaşık %27 oranında daha yüksek olmuştur. IFeDZ9 katalizörünün BET yüzey alanı ve gözenek hacminin daha yüksek olmasının, Çizelge 6.2, ve

dealüminasyon sonucunda reaksiyon gazlarının daha içerdeki gözeneklere ulaşabilmesinin katalizörün daha etkin bir şekilde kullanılmasında önemli rol oynadığı sanılmaktadır.

### 6.2.2 Sıcaklığın katalizörlerin FT aktivitesine etkisi

Reaksiyon sıcaklığı, FT katalizörlerinin aktivitesini etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon sıcaklığından nasıl etkilendiklerini belirlemek amacıyla değişik sıcaklıklarda bir seri deney yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.3, Çizelge 6.4 ve Şekil 6.3’de sunulmuştur. Deneyler 250 °C ile 280 °C aralığında gerçekleştirilmiştir. Çizelgelerde aktivite değerlerinin sonuçları iki farklı sıcaklık için verilmiştir. Şekil 6.3’de ise katalizörlerin CO dönüşüm etkinlikleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak daha ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur.



**Şekil 6.3 :** Sıcaklığın katalizörlerin CO dönüşümlerine etkisi. (P=19 bar (m), GHSV=750 saat<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>:CO=2:1)

Şekilden görüldüğü gibi, incelenen sıcaklık aralığında bütün katalizörlerin CO dönüşüm verimleri sıcaklıktan olumlu bir şekilde etkilenmekte ve yükselen reaksiyon sıcaklığıyla artmaktadır. CO dönüşümü açısından, zeolit destekli ve %18 oranında demir içeren katalizör (IFeZ18) en aktif katalizör olarak öne çıkmaktadır. Elde edilen

ilginç bir bulgu da yine bu katalizörün sıcaklıktan en fazla etkilenen katalizör olarak görünmesidir.

Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4'deki sonuçlardan, 265 °C ve 280°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen performans deneylerinin sonuçları kıyaslandığında, sıcaklığın genel olarak, bütün katalizörlerin performansını her açıdan ve önemli ölçüde etkileyebildiği anlaşılmaktadır. Reaksiyon sıcaklığının 265°C'dan 280°C'a çıkartılmasıyla CO dönüşüm oranları test edilen bütün katalizörler için artmıştır. 265 °C'da %19.3 ile %43.8 arasında ölçülen oranlar, 280 °C'da bir hayli yükselerek %40-%97 aralığına oturmuştur.

Reaksiyon sıcaklığındaki 30 °C'lik artış IFeZ18 katalizörünün CO dönüşümünü %33,1'lerden %72,4'lere çıkartmıştır. Zeolit içerikli katalizörlerde aktivite, katalizör sentezleme yöntemine bağlı olarak değişmektedir. %9 demir içeriğine sahip katalizörlerden emdirme (impregnasyon) yöntemi ile sentezlenen katalizörün (IFeZ9) CO dönüşümü fiziksel karışım yöntemi ile hazırlanan hibrit katalizörün (HFeZ9) CO dönüşümünden yüksektir. Bunun sebebi emdirme (impregnasyon) yöntemi ile hazırlanan katalizörün daha iyi bir demir dağılımına sahip olmasıdır.

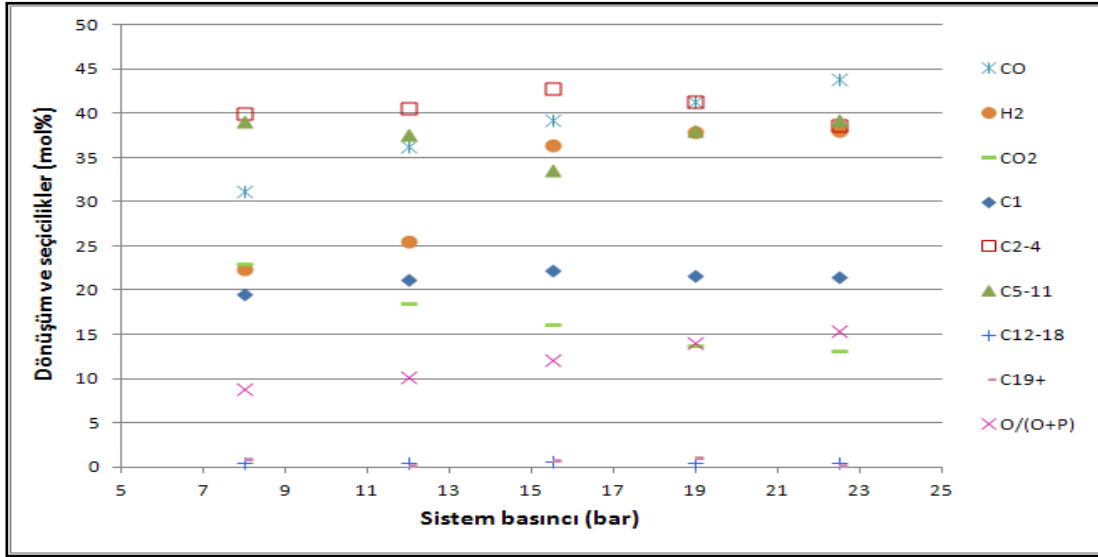
Diğer taraftan destek olarak dealümine edilmiş olan ZSM5'in kullanıldığı katalizörün (IFeDZ9) aktivitesinin aynı oranda demir içeren zeolit destekli katalizörün (IFeZ9) aktivitesinden daha düşük kaldığı dikkati çekmektedir. Baz demir katalizörünün (BFe) CO dönüşüm aktivitesi sıcaklıktan daha az etkilenmiş görünmektedir.

### **6.2.3 Basıncın katalizörlerin FT aktivitesine etkisi**

Reaksiyon basıncı, FT katalizör aktivitesini diğer bir önemli parametredir. Bu çalışmada incelenen katalizörlerden IFeZ9 temel alınarak sistem basıncında yapılan değişikliğin FT aktivitesine olan etkisi incelenmiştir. IFeZ9 katalizörüne ait CO ve H<sub>2</sub> dönüşümleri ile CO<sub>2</sub> ve hidrokarbon seçiciliklerine ilişkin değerler Şekil 6.4'te verilmiştir.

H<sub>2</sub> dönüşümü ise basınç 12 bar'dan 15,5 bara yükseltildiğinde %25'ten %35'lere yükselmektedir. Basınç değeri 15,5 bardan 22,5 bara yükseltildiğinde ise %35'ten %39'a çıkmaktadır. CO<sub>2</sub> seçiciliği ise basınç değeri 8 bardan 22,5 bara yükseltildikçe %23'den %13'lere gerilemiştir. CO<sub>2</sub> seçiciliğinin düşüşüne bağlı olarak, yüksek

basıncın su gaz dönüşüm (SGD) reaksiyonunu baskıladığı sonucuna varılabilmektedir.



**Şekil 6.4 :**Basıncın IFeZ9 katalizörünün CO ve H<sub>2</sub> dönüşümleri ile CO<sub>2</sub> ve hidrokarbon seçiciliklerine etkisi.(P=19 bar (m), GHSV=750 saat<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>:CO=2:1)

C<sub>1</sub> seçiciliği en yüksek 15,5 bar değerinde görülüp %22,2'dir. 22,5, 19 ve 12 bar değerlerinde benzer değerler alıp %21 civarındadır. En düşük seçicilik değeri 8 bar değerinde görülmüş olup %19,6'tır.

C<sub>2-4</sub> aralığındaki hidrokarbonların seçiciliği ise tüm basınç değerleri için %40 civarında olup, en yüksek C<sub>2-4</sub>aralığı hidrokarbon seçiciliği ise %42,8 ile 15,5 bar değerinde elde edilmiştir.C<sub>5-11</sub> aralığındaki hidrokarbonların seçiciliği en düşük 15,5 bar koşulunda görülmüş olup %33,6 değerindedir. En yüksek seçicilik değerleri ise 8 ve 22,5 bar koşullarında elde edilmiş olup %39,2'dir. 12ile 19 bar koşullarında ise aynı trendi sergilenmiş olup her iki koşulda da C<sub>5-11</sub> aralığındaki hidrokarbonların seçiciliği %37,5 değerini almıştır.

C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> aralığındaki hidrokarbonların seçiciliği en yüksek 15,5 bar koşulunda görülmüş olup %0,62'dir. Diğer basınç koşullarında ise değerler yaklaşık %0,45 civarında değişmektedir.C<sub>19+</sub> hidrokarbonlarının seçiciliği en yüksek 19 bar koşulunda olup %0,99 değerinde bulunmuştur. Onu takip eden seçicilik değerleri sırasıyla 8 bar koşulunda %0,84, 15,5 bar koşulunda %0,77, 22,5 bar koşulunda %0,21 ve 12 bar koşulunda %0,11'dir.

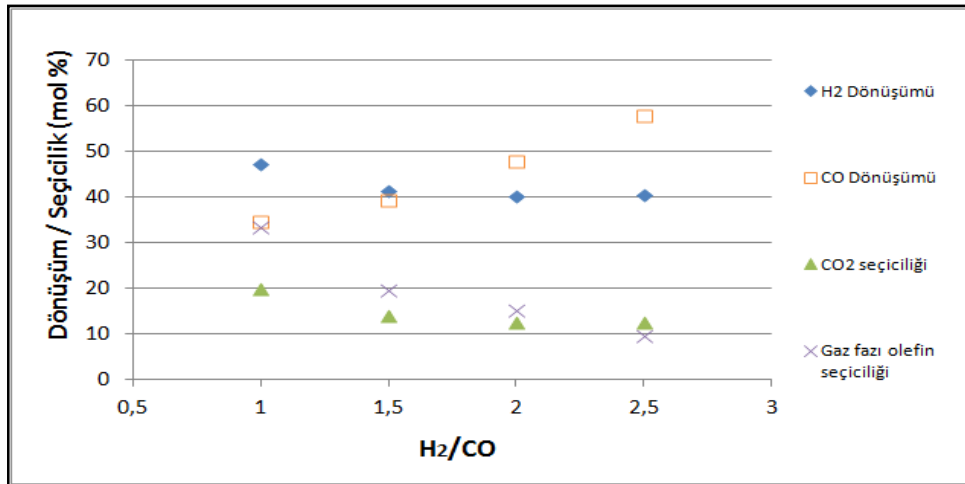


Dönüşümler ve  $C_{5-11}$  seçicilikleri baz alındığında en iyi değerlere 22,5 bar koşulunda ulaşıldığı görülmektedir. Aynı zamanda  $CO_2$  seçiciliği dolayısıyla SGD reaksiyonu aktivitesi en düşük yine 22,5 bar koşulunda elde edilmiştir. Metan seçiciliklerinde belirgin bir fark görülmediği için yine 22,5 bar diğer değerlerdeki uygunluğu sebebiyle seçilebilmektedir.

#### 6.2.4 $H_2/CO$ oranının Katalizörlerin Aktivitesine Etkisi

FT proseslerinde hammadde olarak kullanılan gazlar değişik kaynaklardan elde edilebilmekte, buna bağlı olarak içermiş oldukları  $H_2$  ve  $CO$  miktarları, başka bir ifadeyle  $H_2/CO$  oranları değişebilmektedir.  $H_2/CO$  oranı genelde doğalgazdan elde edilen sentez gazında yüksek iken kömürden elde edilen sentez gazında ise bu oran daha düşüktür. Bu çalışmada incelenen katalizörlerden IFeZ9 temel alınarak  $H_2/CO$  oranındaki değişikliğin FT aktivitesine olan etkisi incelenmiştir. Dolayısıyla bu oran bir işletme parametresi olarak kullanılabilir.

Elde edilen sonuçlar Şekil 6.4'de görülmektedir.  $CO$  dönüşümünün kararlı bir şekilde artan  $H_2/CO$  oranıyla arttığı görülmektedir. Buna karşın, düşük  $H_2/CO$  değerlerinde  $H_2$  dönüşümünde artan  $H_2/CO$  oranıyla önce bir düşme görülmektedir, ancak  $H_2/CO > 1.5$  olduğunda dönüşüm %40 civarında kararlı bir değere oturmaktadır. Gaz fazındaki olefin ve  $CO_2$  seçicilikleri ise artan  $H_2/CO$  oranından olumsuz bir şekilde etkilenmiştir.



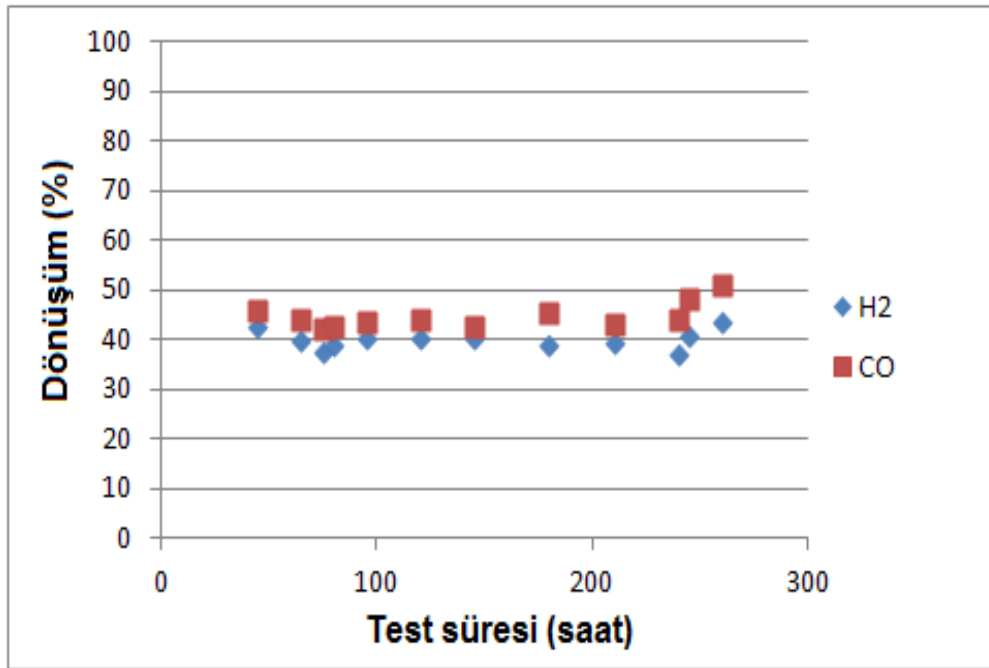
Şekil 6.5 :IFeZ9 katalizörünün  $CO$  dönüşümü üzerinde  $H_2/CO$  oranının etkisi.

$CO$  dönüşümü  $H_2/CO$  oranı arttıkça artması ortamdaki  $CO$ 'in reaksiyona girecek daha çok yüksek miktarda hidrojen içeriyor oluşundan kaynaklanmaktadır.

### 6.2.5 Zeolit destekli demir katalizörün dayanımı (deaktivasyonu)

Sentezlenen herhangi bir katalizörün ticarileşmesinin önündeki en büyük engellerden bir tanesi, ilgili operasyon koşullarında ekonomik olarak kullanılabilmesi süredir. Katalizörün kullanılabilmesi maksimum süre “katalizör ömrü” olarak da tanımlanmaktadır. Bir çok katalitik proses de olduğu gibi, FT prosesinde de katalizör bir çok nedenden dolayı zamanla katalitik aktivitesini kaybedebilmektedir.

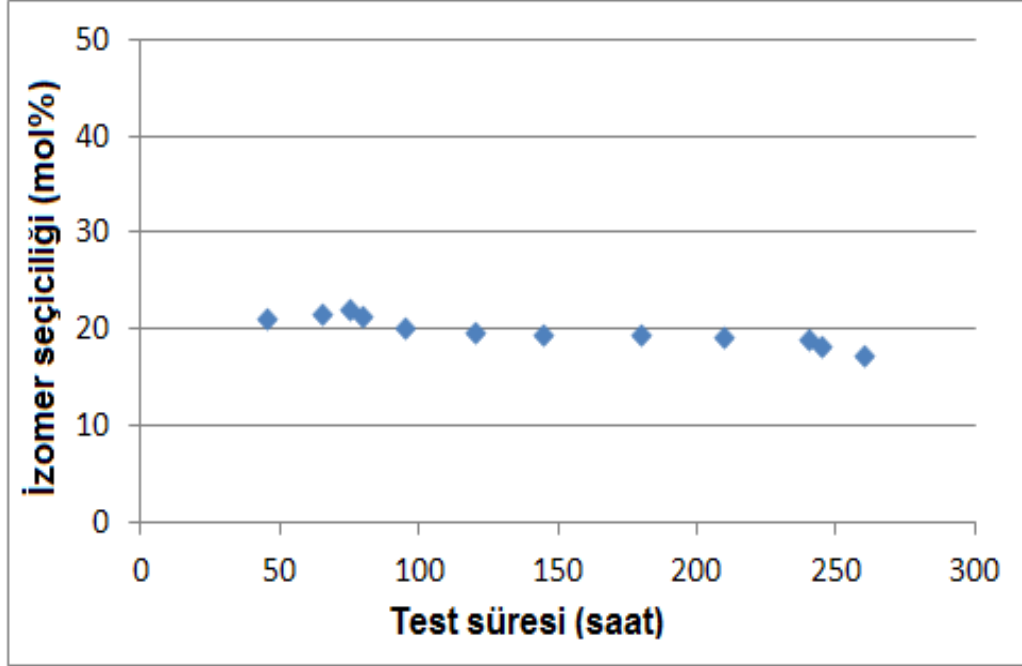
Bu çalışmada hazırlanan zeolit destekli katalizörlerden bir tanesi, IFeZ9 kodlu katalizör uzun süreli ömür testine tabi tutularak dayanımı izlenmiştir. Test şu koşullarda gerçekleştirilmiştir: sıcaklık,  $T = 280^{\circ}\text{C}$ , basınç,  $P = 19$  bar mutlak, kalma süresi,  $\text{GHSV} = 750 \text{ saat}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ . Katalizör bu koşullarda 260 saat süreyle FT prosesinde teste tabi tutulmuş ve bu süre boyunca CO ve  $\text{H}_2$  dönüşümleri gözlenmiştir. Bu gazların zamana bağlı dönüşümleri Şekil 6.5’de verilmiştir.



Şekil 6.6 :IFeZ9 katalizörüne ait zamana bağlı dönüşüm değerleri.

Şekilde görüldüğü gibi, gazların dönüşüm oranlarında zamana bağlı olarak önemli bir değişiklik gözlenmemektedir. CO ve  $\text{H}_2$  dönüşümleri sırasıyla %46 ( $\pm 4$ ) ve %40 ( $\pm 4$ ) civarında stabil bir band içinde sabit kalmışlardır. Bu sonuç 260 saatlik bu test süresince katalizörün katalitik aktivitesinde dikkate değer bir kayba uğramadığının bir kanıtlamaktadır. Test sonlarına doğru katalizörün aktivitesinde hafif de olsa bir yükselme dikkati çekmektedir. Bu artışın, katalizörün test süresince indirgenmeye

devam etmesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. İndirgenmenin ilerlemesine paralel olarak, katalitik aktivitede de iyileşme meydana gelmiştir.



Şekil 6.7 :IFeZ9 katalizörünün zamana bağlı gaz faz izomer seçiciliği.

FT reaksiyonu sonucu izomer oluşumu hidrokarbon sentezi ve dolayısıyla FT aktivitesinin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Zeolitin reaksiyon aktivitesi üzerindeki bir belirtisi olarak gaz fazdaki izomer seçiciliği Şekil 6.6'da görüldüğü üzere test süresince stabil kalmıştır.

### 6.3 Su-Gaz Dönüşüm Reaksiyonu

Demir esaslı katalizörlerin varlığında gerçekleşen FT prosesleri sırasında diğer reaksiyonların yanı sıra görülen reaksiyonlardan bir tanesi de su-gaz dönüşüm (SGD) reaksiyonudur. Proses sırasında çeşitli reaksiyonlar sonucunda oluşan H<sub>2</sub>O ve CO aşağıda eşitlik 6.2'de verilen denkleme göre reaksiyona girerek CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>'e dönüşür:



Kullanılan katalizörün SGD reaksiyonunun aktivitesinin yüksek olduğu durumlarda oluşan H<sub>2</sub> miktarına bağlı olarak ortamdaki H<sub>2</sub>/CO oranı da artar. Artan H<sub>2</sub> miktarı katalizörün indirgenmesini hızlandırarak/destekleyerek katalizörün etkinliğini yitirme (deaktivasyonu) sürecini yavaşlatır ve böylece ömrünü uzatır. Öte yandan

SGD reaksiyonu karbon monoksit tüketmekte ve böylece hidrokarbon üretimi için gereken karbon miktarının azalmasına neden olmaktadır. H<sub>2</sub>/CO oranları yüksek gaz karışımlarının kullanıldığı/beslendiği FT proseslerinde hidrokarbon üretim veriminin düşük olmasının en önemli nedenlerinden bir tanesi budur. Bu tip bir FT prosesi aslında doğalgazın hammadde olarak kullanılmasıyla elde edilen sentez gazıyla gerçekleştirilen proseslere benzemektedir. Katalizörün SGD reaksiyon aktivitesinin belirlenmesi için ölçüt olarak katalizörün CO<sub>2</sub> seçiciliği kullanılmaktadır. CO<sub>2</sub> seçiciliği aşağıdaki eşitlikle tanımlanmaktadır:

$$\text{CO}_2 \text{ seçiciliği} = \frac{\text{CO}_2 \text{ üretim hızı}}{\text{CO tüketim hızı}} \times 100 \quad (6.3)$$

Sentezlenen katalizörlerin CO<sub>2</sub> seçicilikleri iki farklı sıcaklık için Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4’de verilmiştir. Çizelgelerden görülebileceği üzere zeolit destekli katalizörlerin SGD reaksiyonu aktivitesi baz demir katalizör (BFe) ve promotör ilaveli geleneksel katalizöre (PFe) kıyasla daha düşüktür. 280 °C sıcaklıkta BFe katalizörünün CO<sub>2</sub> seçiciliği %20,5 iken PFe katalizörünün CO<sub>2</sub> seçiciliği %42’dir. Zeolit destekli katalizörlerin CO<sub>2</sub> seçicilikleri ise %8,2 ila 17,2 arasında değişmektedir. Potasyum gibi alkali katkıların (promotörlerin) demir bazlı katalizörlerin SGD ve Boudouard tepkimelerinin aktivitesini arttırdığı bilinmektedir (Liu ve diğ, 2004; Barros ve diğ, 2007; Gaoh ve diğ, 2004). Potasyum katkılı geleneksel tip katalizörün (PFe) CO<sub>2</sub> seçiciliği baz demir katalizörden (BFe) 2 kat, zeolitli katalizörlerden 2,5-5 kat daha yüksektir. ZSM5 asidik karakterli bir zeolit olduğundan zeolit destekli katalizörlerin CO<sub>2</sub> seçicilikleri daha düşük olmuştur. Bu sonuçlar, ZSM5’in demir katalizörün SGD reaksiyon aktivitesini düşürdüğünü ortaya koymaktadır.

Katalizör sentez metodu da SGD aktivitesi ve dolayısıyla CO<sub>2</sub> seçiciliğini etkilemektedir. Çizelge 6.3 ve 6.4’te görüldüğü üzere emdirme (impregnasyon) tekniği ile hazırlanan katalizörlerde (IFeZ4, IFeZ9, IFeZ18) hibrit katalizörlere (HFeZ9 ) kıyasla daha güçlü bir demir – zeolit etkileşimi söz konusudur. Bu nedenle emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin demirin SGD reaksiyonu aktivitesini baskılamakta daha başarılı olduğu görülmektedir. Bu duruma sebep metal indirgenimi sırasında görülen Eley – Riedal ve Mars – Van Krevelen mekanizmalarıdır. Bunlar SGD reaksiyonunu tetikleyen mekanizmalardır (Ratnasamy ve diğ, 2009). Diğer yanda emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörde

(IFeZ9) zeolit demir etkileşimi arttığından ve zeolit içine difüzyon kolaylaştığından zeolit içerisindeki H<sub>2</sub> konsantrasyonu artmış, bu da ters SGD reaksiyonunu aktivitesini yükselterek emdirme tekniğiyle hazırlanan katalizörlerin CO<sub>2</sub> seçiciliğini azaltmıştır. Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4'ten de anlaşılacağı üzere hibrit katalizörün CO<sub>2</sub> seçiciliği emdirme tekniğiyle hazırlanan katalizörlerin CO<sub>2</sub> seçiciliğine nispeten daha yüksektir.

Dealüminasyon uygulanan zeolitle hazırlanmış zeolit destekli katalizörün (IFeDZ9), CO<sub>2</sub> seçiciliğinin aynı miktarda demir içeren ve normal zeolitle hazırlanmış olan katalizöre (IFeZ9) kıyasla bir hayli düşük olduğu dikkati çekmektedir. Dealüminasyon seçiciliği sıcaklığa bağlı olarak %45 ile %70 oranında düşürmüştür. Bu sonuç, dealuminasyon işleminden geçirilmiş zeolitin, katalizörün SGD reaksiyon aktivitesini önemli ölçülerde baskılayabildiğini göstermektedir.

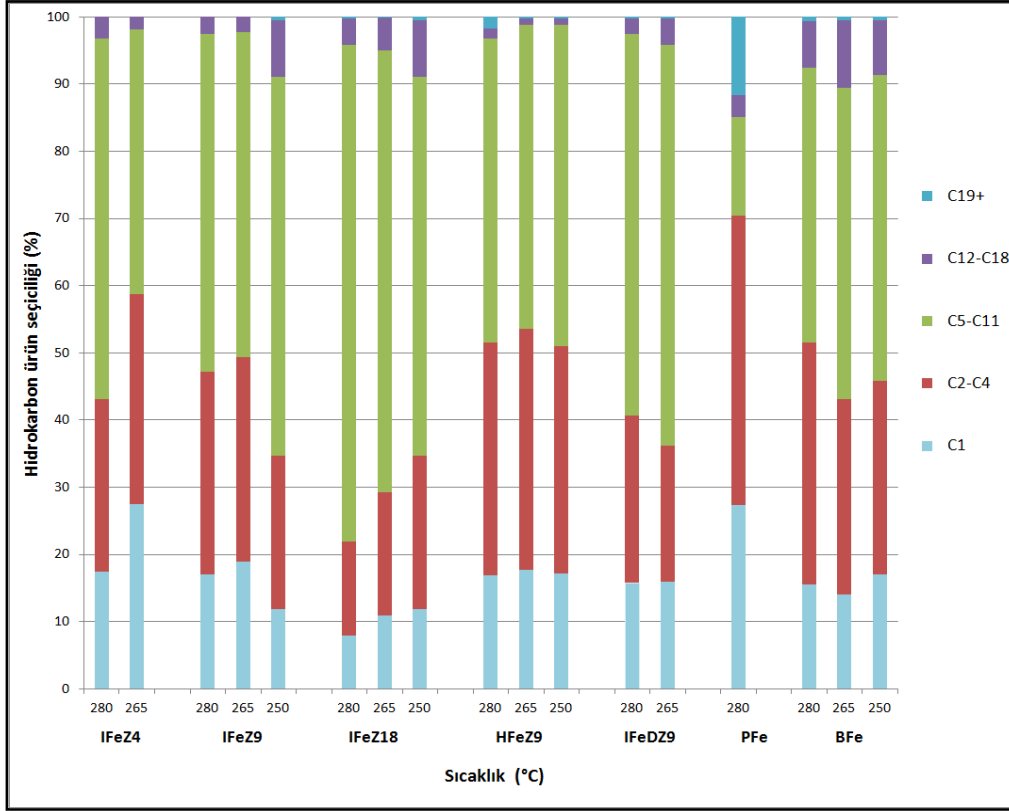
İki farklı sıcaklıkta elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4, sıcaklığın bütün katalizörlerin CO<sub>2</sub> seçiciliğini görünür bir şekilde etkileyebildiğini ortaya koymaktadır. Sıcaklıktaki artış katalizörlerin CO<sub>2</sub> seçiciliğinde genel olarak bir artışa neden olmuştur. T = 265 °C'da emdirme yöntemiyle hazırlanmış olan zeolit destekli katalizörlerin %5.5 - %7.4 arasında değişen CO<sub>2</sub> seçicilikleri, sıcaklık 280 °C'a yükseltince %8.2-%13.2 çıktığı görülmektedir. Bunun, yüksek reaksiyon sıcaklıklarda katalizörlerin genel katalitik etkinliklerinin atmasından kaynaklandığı sanılmaktadır.

#### **6.4 Katalizörlerin Hidrokarbon Seçicilikleri**

Sentezlenen katalizörlerle gerçekleştirilen FT proseslerinden elde edilen ürün dağılımları Çizelge 6.3, Çizelge 6.4 ve Şekil 6.7'de sunulmuştur. Çizelgelerdeki C<sub>1</sub> metanı, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> standart koşullarda gaz fazdaki, C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> benzin aralığındaki, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> dizel aralığındaki ve C<sub>19+</sub> ise vaks tipi ağır hidrokarbonları göstermektedir. Sonuçlar, FT senteziyle elde edilen ürün bileşimlerinin/dağılımlarının katalizörün tipi ve hazırlanma yöntemiyle ile sıcaklık tarafından etkilendiğini ortaya koymaktadır.

Katalizör formülasyonu içerisindeki zeolit varlığı ürün seçiciliğini belirgin bir şekilde etkilemektedir. Zeolit içerikli katalizörler ile geleneksel tip (PFe) katalizör karşılaştırıldığında C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> ve C<sub>19+</sub> seçiciliklerinde belirgin farklılıklar olduğu görülmektedir. Geleneksel katalizör (PFe) önemli ölçüde ağır hidrokarbon

oluşumuna izin vermektedir. Geleneksel tip katalizörün (PFe) C<sub>19+</sub> seçiciliğinin %15 seviyelerinde olduğu görülmektedir. Katalizör sentezinde zeolit kullanımı ile sıcaklık 265 °C yüksek olduğunda ağır hidrokarbonlar %5 oranında azalmaktadır.



**Şekil 6.8** : Sıcaklık ve katalizör bileşiminin hidrokarbon ürün dağılımına etkisi.

Geleneksel katalizörler test edilen diğer katalizörlere kıyasla daha yüksek oranda C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> aralığında hidrokarbon seçiciliği göstermektedirler. ZSM5 içeren katalizörler hafif ve ağır hidrokarbonların fraksiyonunu düşürerek benzin fazındaki hidrokarbonların miktarını arttırmaktadır. Bu tip katalizörler, asiditeleri sayesinde düşük molekül ağırlıklı olefinlerin oligomerizasyon reaksiyonlarını katalizleyebilirler. Öte yandan, zeolit içerikli katalizörlerin zeolit sayesinde sahip oldukları şekil seçicilik ve hidrokraking özellikleri sayesinde ağır hidrokarbonların oluşumu sınırlanmıştır.

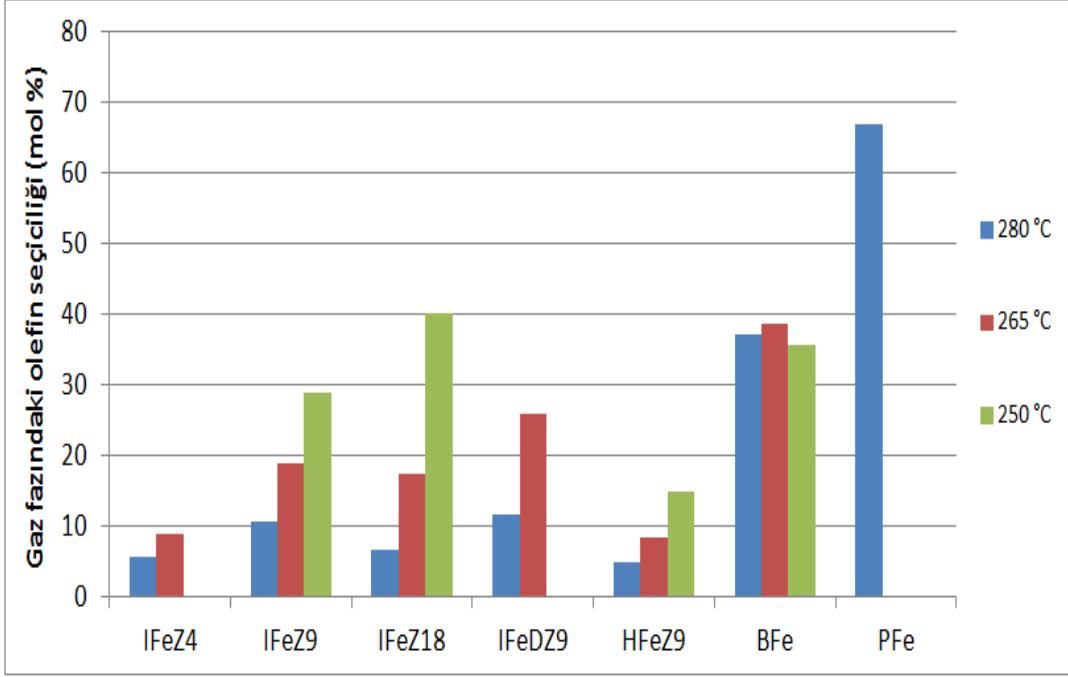
Zeolit içerikli katalizör hazırlama metodunun seçicilik üzerindeki etkisi daha azdır. Çizelge 6.3 ve 6.4'ten anlaşılacağı üzere emdirme (impregnasyon) tekniği hazırlanan katalizörlerin (IFeZ4, IFeZ9, IFeZ18) C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> hidrokarbon seçiciliği, fiziksel karışım metoduyla hazırlanan hibrit katalizöre (HFeZ9) kıyasla daha yüksektir. 280 °C'de emdirme (impregnasyon) tekniği ile hazırlanan katalizörlerin C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> hidrokarbon

seçiciliği %50-74 aralığında değişirken fiziksel karışım tekniği ile hazırlanan hibrit katalizörün aynı ürün fraksiyonu için seçicilik değeri %45 civarında kalmıştır. Zeolit destekli katalizörlerin benzin aralığındaki(C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>) hidrokarbonlara karşı göstermiş oldukları yüksek seçicilik bu katalizörlerde destek olarak kullanılmış olan ZSM5'indüşük asiditeye sahip olmasındankaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar, yüksek asiditeli zeolitlerle yapılan çalışmalardan elde edilen ve bu zeolitlerin hidrokraking aktiviteleri sebebiyle FT sentezinde düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlara karşı daha yüksek bir seçiciliğe sahip olduğunu gösteren bulgularla uyumludur (Pour ve diğ., 2004; Zola ve diğ., 2007).

Öte yandan ana zeolitin düşük Al içeriği nedeniyle yapılan dealüminasyon işlemi katalizörün seçiciliğinde belirgin bir değişikliğe yol açmamıştır. Bunun sebebi de zayıf asiditeye sahip ZSM5 zeolitiyle çalışılmasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple dealüminasyon işlemi sonrası zeolitin yapısında önemli bir değişiklik olmamıştır.

Katalizörlerin C<sub>19+</sub> hidrokarbon seçiciliklerine baktığımızda emdirme yöntemiyle hazırlanan destek katalizörlerinin(IFeZ4, IFeZ9, IFeZ18) fiziksel karışım metoduyla hazırlanan katalizöre (HFeZ9) ve baz demir katalizöre (BFe) kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi de zeolitin ağır hidrokarbon oluşumu sağlayan reaksiyonları baskılayarak vaks miktarını düşürmesidir. Aynı proses koşulları altında fiziksel karışım metoduyla hazırlanan hibrit katalizör (HFeZ9) vaks tipi ürünlere karşı %2 gibi düşük seçicilik göstermiştir. Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, zeolit destekli katalizörler zeolit ile demirin daha iyi etkileşim içinde olması ve zeolitin sağladığı şekil seçicilik özelliğinin de katkısıyla daha yüksek seçicilik gösterirler.

Sentezlenen katalizörlerle gerçekleştirilen FT sentezlerinde üretilen gaz faz fazında bulunan C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> aralığındaki olefin tipi hidrokarbonların yüzdesi Şekil 6.8'de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilmektedir. 280 °C'da en yüksek seçicilik değerler geleneksel (PFe) ve baz demir (BFe) katalizörleri için gözlenmiş ve sırasıyla %37 ve %67 olarak elde edilmiştir. Buna karşın, sentezlenen zeolit içerikli katalizörler gaz fazdaki olefin oluşumunu düşürmüştür. Bu katalizörler için gaz fazdaki olefinler yüzdesi %5 - %10 gibi düşük değerlerde kalmıştır.



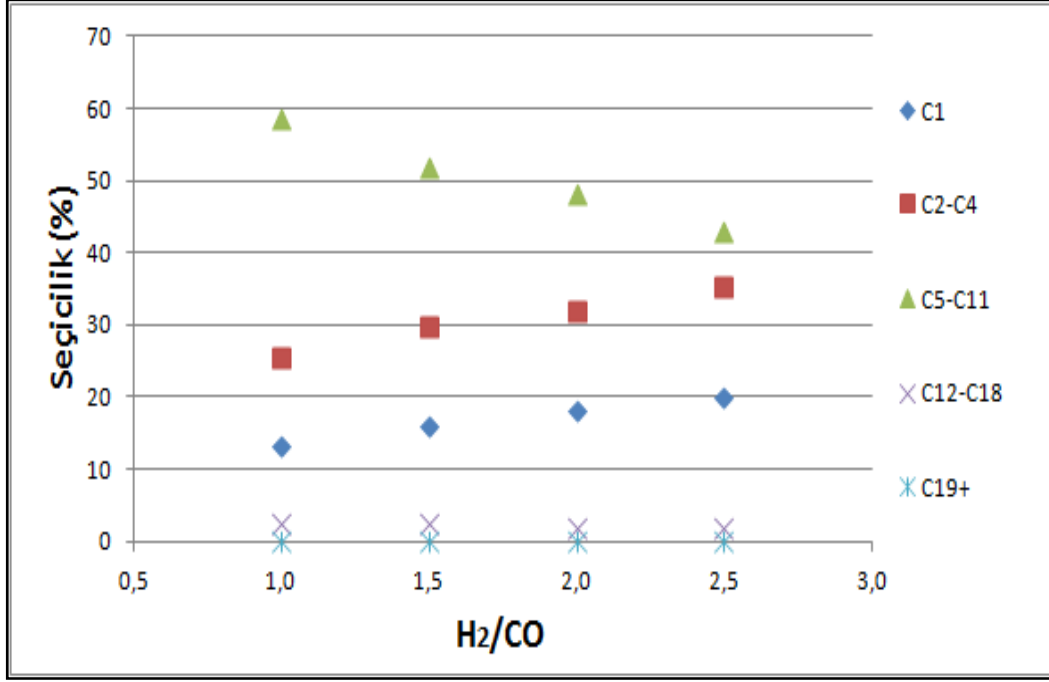
**Şekil 6.9 :** Sentezlenen katalizörlerle gerçekleştirilen FT sentezlerinde gaz fazı olefin (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) seçiciliği.

Zeolit destekli katalizörlerdeki demir yüzdesi arttıkça ağır hidrokarbonların seçiciliği de artmaktadır. Katalizörlerdeki demir konsantrasyonu arttıkça zeolit dış yüzeyine yerleşen ve zeolit destekle etkileşimi zayıf kalan demir miktarı da artar. Bu nedenle de yüksek demir içerikli zeolit destekli katalizörlerle gerçekleştirilen FT sentezlerinde daha yüksek konsantrasyonlarda ağır hidrokarbon oluşumu gözlenmiştir. Hidrokarbon miktarının artması, beklendiği gibi, ağır hidrokarbon seçiciliğini de arttırmıştır.

Proses koşullarında yapılan değişikliklerin ise seçicilikler üzerinde belirgin etkileri olmuştur. Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4’de görüldüğü gibisıcaklık arttıkça katkılı (promotörlü) (PFe)ve baz demir (BFe) katalizörünün hafif hidrokarbonlara (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)karşı olan seçicilikleri artmıştır.Zeolit destekli katalizörlerin yüksek sıcaklıklarda C<sub>12+</sub> seçicilikleri azalırken C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> seçicilikleri ise artmıştır.Daha önce de tartışıldığı üzere bu davranım yüksek sıcaklıklarda artan zeolit aktivitesinden kaynaklanmaktadır.

IFeZ9 kodlu katalizörü temel alınarak H<sub>2</sub>/CO oranının C<sub>1</sub>’denC<sub>19+</sub>’a seçiciliklere olan etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.9’da görülmektedir.





**Şekil 6.10:** H<sub>2</sub>/CO oranının IFeZ9 katalizörü ile gerçekleştirilen FT sentezinde üretilen hidrokarbon ürün dağılımına etkisi.

Bu durum yüksek H<sub>2</sub>konsantrasyonu varlığında zincir sonlanma reaksiyonlarının hızlanmasından kaynaklanmaktadır. Fazla hidrojen olefinleri doyurarak parafinlere dönüştürmektedir. Gaz fazdaki hidrokarbon analizleri H<sub>2</sub>/CO oranının düşük olduğu FT sentezlerinde daha fazla olefinik ürün elde edildiğini göstermiştir. Seçicilikler incelendiğinde H<sub>2</sub>/CO oranı arttıkça metan seçiciliğinin %10'dan %20'lere yükseldiğini görülmektedir. Yine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> seçiciliği ise oran arttıkça %25'lerden %36'lara yükselmektedir. Benzin seçiciliğini gösteren C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> arası hidrokarbonlar ise oran arttıkça %59'lardan %42'lere düşmüştür. C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> arası hidrokarbonların seçiciliği ise hemen hemen sabit bir eğilim sergileyerek %2 civarında seyretmiştir. Benzer şekilde C<sub>19+</sub> seçiciliği de yine sabit bir eğilim sergileyerek %1 civarında seyretmiştir. Bu anlamda %60'a yakın seçicilikte benzin fazı elde edilmesini sağlaması sebebiyle düşük H<sub>2</sub>/CO oranında çalışmak daha etkilidir. Bu anlamda kalorifik değeri düşük yakıtların yanması ile elde edilen H<sub>2</sub>'ce fakir sentez gazının değerlendirilmesi konusunda IFeZ9 katalizörüyle çalışmak benzin üretimini de maksimize etmek açısından faydalı olabilmektedir. Aynı zamanda en düşük metan seçiciliği de H<sub>2</sub>/CO oranı düşükken görülmesi bu koşulda çalışmanın avantajını bir kez daha doğrulamıştır.



## 7. VARGILAR

FT sentezinde yer alan zeolit destekli demir bazlı katalizörler emdirme ve fiziksel karışım yöntemleriyle hazırlanmışlardır. Yalnızca demir bazlı ve promotör katkılı demir bazlı katalizörler ise çöktürme yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktiviteleri farklı test koşulları altında incelenmiş ve sonuçlara varılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktiviteleri katalizör hazırlama yöntemi, demir yüzdesi ve reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelerden etkilenmiştir. Katalizör aktivitesinin katalizördeki demir yüzdesi ve reaksiyon sıcaklığı arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. Sentezlenen tüm katalizörlerin 280 °C'deki CO dönüşümleri %40'dan yüksektir. PFe katalizörü en yüksek CO dönüşümünü verirken zeolit içerikli katalizörler arasında ise IFeZ18 katalizörü en yüksek aktiviteyi göstermiştir.

Emdirme (İmpregnasyonla) hazırlanan katalizörlerin katalitik aktiviteleri CO dönüşümleri açısından fiziksel karışım metoduyla hazırlanan katalizörlerle kıyaslandığında daha yüksek olmuştur. IFeZ9 katalizörü bir ömür testine tabii tutulmuş ve katalitik aktivitesinde herhangi bir belirgin düşüş olmaksızın 260 saat süresince stabil bir durum sergilemiştir.

Aktivite test sonuçlarına göre katalizör formülasyonunda yer alan zeolit, demir katalizörün su-gaz dönüşüm (SGD) aktivitesini baskılayabilmektedir. Bu durum zeolit içerikli katalizörlerin zeolit içermeyen PFe ve BFe katalizörlerine kıyasla daha düşük CO<sub>2</sub> seçiciliği göstermesinden kaynaklanmaktadır. ZSM5 destekli demir katalizörler hafif ve ağır hidrokarbon fraksiyonlarını baskılayarak C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> aralığındaki hidrokarbon seçiciliğini maksimize etmektedir. Buna karşın geleneksel tip katalizörler ağır hidrokarbon fraksiyonunu arttırmaktadır. En yüksek C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> aralığı hidrokarbon seçiciliği %70 ile IFeZ18 katalizörü için elde edilmiştir. Proses koşulları da katalizör seçiciliklerini belirgin bir şekilde etkilemiştir. BFe ve PFe katalizörlerinin seçicilikleri sıcaklık arttıkça hafif hidrokarbonlar yönüne doğru kaymakta, zeolit içerikli katalizörlerde ise C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> aralığı hidrokarbon seçiciliği artış göstermektedir.



## KAYNAKLAR

- Anderson, R. B.** (1956).in Catalysis.editor: P. H. Emmett **3**, Reinhold, New York.
- Balat, M., Kirtay, E. ve Balat, H.** (2009). Energy Conversion Management, **50**, 3158 – 3168.
- Barros, Z. S., Zotin, F.** (2007). Natural Gas Conversion VIII, 255.
- Bergman, P.C.A., van Paasen, S.V.B. ve Boerrigter, H.** (2002). Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste Meeting.
- Bessell, S.** (1993).Support effects in cobalt based Fischer Tropsch catalysis. Applied Catalysis A: General **196**. 253-268.
- Botes, F. G.ve Böhringer, W.**(2004). The addition of HZSM-5 to the Fischer Tropsch process for improved gasoline production. Applied Catalysts A: General **267**. 217-225.
- Bukur, D. B., Mukesh, D. ve Patel S. A.**(1990). Promoter Effects on Precipitated Iron Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis.
- Cagnoli, M.V., Gallegos, N. G., Alvarez, A. M., Bengoa, J.F., Yeramian, A. A., Schmal, M. ve Marchetti, S. G.**(2002). Catalytic CO hydrogenation on potassic Fe/zeolite LTL. Applied Catalysis A: General **230**. 169-176.
- Campbell S.M., Bibby D.M., Coddington J.M., Howe R.F., Meinhold R.H.** (1996). Dealumination of HZSM-5 zeolites. I. Calcination and hydrothermaltreatment. J Catal.,**161**, 338–49.
- Chen, Y. W., Wang, W. J., Goodwin, J. G.ve Shiflett, W. K.**(1983). Fischer Tropsch Synthesis over Zeolite-Supported Ruthenium Catalysts derived from Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>13</sub>. Applied Catalysis **8**. 303-314.
- Chen, Y. W., ve Wang, W. J.**(1989). Effects of the addition of zeolites on Ruthenium catalysts in carbon monoxide hydrogenation. Applied Catalysis, **49**. 45-53.
- Cho, K. M., Park, S., Seo, J. G., Youn, M. H., Baeck, S. H., Jun, K. W., Chung, J. S.ve Song, I. K.**(2008). Production of middle distillate in a dual bed reactor from synthesis gas through wax cracking: Effect of acid property of Pd-loaded solid acid catalysts on the wax conversion and middle distillate selectivity. Applied catalysts B: Environmental **83**. 195-201.
- Choi, G.N., Kramer, S.J., Tam, S.T. ve Fox, J.M.** (1996). Design/economics of a naturalgas based Fischer-Tropsch plant, in Spring National Meeting, American Institute of Chemical Engineers, Houston.
- Committee on Alternatives and Strategies for Future Hydrogen Production and Use, National Research Council.** (2004). The Hydrogen Economy:

Opportunities, Costs, Barriers and R&D Needs,” Washington, D. C., National Academy Press.

- Dry, M. E., Shingles, T., Boshoff, L. ve Oosthuizen, G. J.**(1969).Heat of Chemisorption on Promoted Fe Surfaces and the Role of Alkali in FT Synthesis. *J. Catal.* **15**, 190-199.
- Dry, M.E.**(1981). in *Catalysis Science and Technology*, 1, J.R. Anderson and M. Boudart (eds.) Springer-Verlag, 159
- Dry, M. E.**(2002). The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. *Catalysis Today*:**71**.227-241
- Duvenhage, D. J. ve Coville, N.J.** (2005). Fe:Co/TiO<sub>2</sub> bimetallic catalysts for the Fischer Tropsch reaction Part 4: A study of nitrate and carbonyl derived FT catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **235**. 230-239.
- Eilers, J., Posthuma, S. A. ve Sie, S. T.** (1990). The Shell Middle Distillate Synthesis process (SMDS), *Catalysis Lett.* **7**. 253-270.
- Garrett Jr., L. W.**(1960). Gasoline from natural coal via the Synthol process, *Chem. Eng. Progress* **56** (4).
- Gaoh, X., Yeh, C., Angevine, P.** (2004). *Micropor. Mesopor. Mater.* **70**, 27
- Gonzalez, L., Hermes, F.** (2007). *Appl. Catal.*, **328**, 174
- Guczi, L. ve Kirisci, I.** (1999). Zeolite supported mono- and bimetallic systems: structure and performance as CO hydrogenation catalysts. *Applied Catalysts A: General* **186**. 375-394.
- He, J., Yoneyama, Y., Xu, B., Nishiyama, N. ve Tsubaki, N.**(2005). Designing a Capsule Catalyst and Its Application for Direct Synthesis of Middle Isoparaffins *Langmuir*, **21** (5), 1699–1702
- Huang, C.S., Xu, L. ve Davis, B.H.**(1993). Fischer–Tropsch synthesis: impact of pretreatment of ultrafine iron oxide upon catalyst structure and selectivity, *Fuel Sci. Technol. Int.* **11**. 639–664.
- Jager, B., Kelfkens, R. C. ve Steynberg, A. P.** (1993). A slurry bed reactor for low temperature Fischer Tropsch, *Third International Natural Gas Conversion Symposium*, Sydney.
- Jager, B. ve Espinoza, R.** (1995). Advances in low temperature Fischer Tropsch synthesis, *Catalysis Today* **23**. 17-28.
- Jong, K. P., Post, M. F. M., ve Knoester, A.** (1998). Deposition of iron from iron-carbonyl onto a working Co-based Fischer Tropsch catalyst: The serendipitous discovery of a direct probe for diffusion limitation. *Natural Gas Conversion V Studies in Surface Science and Catalysis*, **119**. 119-124.
- Kang, S. H., Bae, J. W., Woo, K. J., Prasad, P. S. S. ve Jun, K.W.** (2009). ZSM-5 supported iron catalysts for Fischer Tropsch production of light olefin. *Fuel Processing Technology*. **91**, (4), April 2010, 399-403. 7th China-Korea Workshop on Clean Energy Technology.
- Keith, P.C.** (1946). Gasoline from natural gas, *Oil&Gas J.* **45**. 102-112.

- King, D. L. ve Peri, J. B.** (1982). An infrared study of nitric oxide chemisorption on alumina-supported iron and alkalized iron Fischer-Tropsch catalysts. *Journal of Catalysis*. **79**, 1, January 1983, 164-175.
- Kolbel, H.** (1960). Kalium als Struktureller und Energetischer Promotor in Eisenkatalysatoren. In *Actes du Deuxieme Congres Znternational de Catalyse*; Technip: Paris, **11**, 2075-2099.
- Krumpelt, M., Krause, T., Kopasz, J., Carter, D. ve Ahmed, S.** (2002). Catalytic Autothermal Reforming of Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells. American Institute of Chemical Engineering Spring National Meeting. New Orleans, LA.
- Kurhinen, M. ve Pakkanen, T. A.** (2000). Temperature-Programmed Decomposition, Oxidation, and Reduction Studies of  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  Supported on Alumina. *Langmuir* **2000**. **16**, (6) 2658-2664.
- Laan, van der, G. P.** (1999). Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis. Netherlands. **8**
- Lili, Z., Guangrong, L. ve Jinlin, L.** (2009). Effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$  on a Precipitated Iron Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. *Chinese journal of catalysis*. **30**, (7). 637-642.
- Liu, Z. W., Li, X., Asami, K. ve Fujimoto, K.** (2007). Syngas to isoparaffins over  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  combined with metal/zeolite catalysts. *Fuel Processing Technology* **88**. 165-170.
- Liu, S., Gujar, A. C., Thomas, P., Toghiani, H. ve White, M. G.** (2009). Synthesis of gasoline range hydrocarbons over  $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$  catalysts. *Applied Catalysts A: General* **357**. 18-25.
- Martinez, A. ve Lopez, C.** (2005). The influence of ZSM-5 zeolite composition and crystal size on the situ conversion of Fischer Tropsch products over hybrid catalysts. *Applied Catalysis A: General* **294**. 251-259.
- Martínez, A., Valencia, S., Murciano, R., Cerqueira, H. S., Costa, A.F. ve Aguiar, E. F. S.** (2007). Catalytic behavior of hybrid  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ - (medium-pore) zeolite catalysts during the one-stage conversion of syngas to gasoline. *Applied Catalysis A: General*, **346**, (1-2), 117-125.
- Ngamcharussrivichai, C., Liu, X., Li, X., Vitidsant, T. ve Fujimoto, K.** (2007). An active and selective production of gasoline-range hydrocarbons over bifunctional Co-based catalysts. *Fuel*, **86**, (1-2), 50-59.
- Ojeda, M. ve Rojas, S.** (2010). *Biofuels from Fischer Tropsch Process*. Nova Science Publishers, Inc. 6-45.
- Perry, R. H. ve Green, D. W.** (1997). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* 7. **27**, (22) McGraw Hill. New York.
- Pichler, H.** (1952). *Advan. Catal.*, 5, N.J. Rideal (ed.) Academic Press.
- Pişkin, S.** (2009) *Kimyasal Teknolojiler Ders Notları*.
- Pour, A. N., Shahri, S. M. K., Zamani, Y., Irani, M. ve Tehrani, S.** (2008). Deactivation studies of bifunctional  $\text{Fe}/\text{HZSM5}$  catalyst in Fischer Tropsch process. *Journal of Natural Gas Chemistry* **17**, (3) 242-248.

- Pour, A. N., Zamani, Y., Tavasoli, A., Shahri, S. M. K. ve Taheri, S. A.**(2008). Study on products distribution of iron and iron-zeolite catalysts in Fischer Tropsch synthesis. *Fuel* **87**. 2004-2012.
- Pour, A. N., Shahri, S. M. K., Bozorgzadeh, H. R., Zamani, Y., Tavasoli, A. ve Marvast, M. A.** (2008). Effect of Mg, La and Ca promoters on the structure and catalytic behavior of iron-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A: Gen.*, **348**, 201-208.
- Pour, A. N., Zare, M., Shahri, S. M. K., Zamani, Y. ve Alaei, M. R.**(2009). Catalytic behaviours of bifunctional Fe-HZSM5 catalyst in Fischer Tropsch synthesis. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **1**, 183-189.
- Raju, A. S. K., Park, C. S. ve Norbeck, J. M.** (2009).Synthesis gas production using steam hydrogasification and steam reforming. *Fuel Processing Technology*. **90**, (2), 330-336.
- Rao, K.R.P.M., Huggins, F.E., Mahajan, V. ve Huffman, G.P.**(1995). Mössbauer spectroscopy study of iron-based catalysts used in Fischer-Tropsch synthesis, *Top. Catal.* **2**. 71-78.
- Ratnasamy, C. ve Wagner, J.** (2009) *Catal. Rev.* **51**. 325
- Schulz, J. F., Kam, F. S. ve Anderson, R.B.** (1967) U.S. Bur. Mines rep. 6974.
- Schulz, H.** (1977). *Chemierohstoffe aus Kohle*, Falbe (ed) Thieme Verlag, Stuttgart.
- Sie, S. T., Senden, M. M. G. ve Wechem, van, H. M. H.** (1991). Conversion of natural gas to transportation fuels via the Shell Middle Distillate Synthesis process (SMDS), *Catalysis Today* **8**, 371-374.
- Sie, S.T. ve Krishna, R.** (1999). Fundamentals and selection of advanced Fischer Reactors. *Applied Catalysis A: General* **186**. 55-70.
- Shen, W.J., Chen S.S., Yu-Long Z., Lai J. ve Zhang B.J.**(1995). Slurry Fischer-Tropsch/ZSM-5 two stage process of converting syngas to gasoline: I. preparation and promotion studies of precipitated Fe/Cu/K catalyst. *J. Nat. Gas Chem.* **4**:374-383
- Spath, P.L. ve Dayton, D.C.** (2003). Preliminary Screening - Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas. Technical Report of National Renewable Energy Laboratory. 90-110.
- Steynberg, A. P., Dry, M. E., Davis, B. H. ve Breman, B. B.** (2004). Fischer Tropsch Reactors. *Studies in Surface Science and Catalysis* **152**. 64-78.
- Thomas, J. M.** (1996) "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis", 524-540
- Timensen, M.J.A., Faaij, A.P.C., Hamelinck, C. N. ve van Hardeveld, M.R.M.** (2002). *Biomass Energy*, **23**, 129-152.
- Tsubaki, N., Yoneyama, Y., Michiki, K. ve Fujimoto, K.**(2003). Three component hybrid catalyst for direct synthesis of isoparaffin via modified Fischer Tropsch synthesis. *Catalysis Communications* **4**. 108-111.



**Url-1**<<http://www.greencar.com/articles/5-things-need-fischer-tropsch-process.php>>, alındığı tarih 19.06.2011.

**Url-2**<<http://www.scribd.com/doc/52659768/14/Syngas-Conditioning>>, alındığı tarih 18.11.2011

**Url-**

**3**<<http://www.getenergysmart.org/files/hydrogeneducation/6hydrogenproductionsteammethanereforming.pdf>>, alındığı tarih 20.11.2011

**Url-4**<[www.greencar.com/articles/5-things-need-fischer-tropsch-process.php](http://www.greencar.com/articles/5-things-need-fischer-tropsch-process.php)>, alındığı tarih 17.09.2011

**Url-5**<<http://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/zsm-5.aspx>>, alındığı tarih 03.04.2012

**Venter, J., Kaminsky, M., Geoffroy, G. L. ve Vannice M. A.** (1987). Carbon-supported Fe-Mn and K-Fe-Mn clusters for the synthesis of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefins from CO and H<sub>2</sub>: II. Activity and selectivity maintenance and regenerability. *Journal of Catalysis*, **105**, (1), 155-162.

**Wang, Y.N., Ma, W.P., Lua, Y.J., Yang, J., Xu, Y.Y., Xiang, H.W., Li, Y.W., Zhao, Y.L. ve Zhang, B.J.**(2003). Kinetics modelling of Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe-Cu-K catalyst. *Fuel* **82**, 195-213.

**Wang, H., Yang, Y., Xua, J., Wang, H., Ding, M. ve Lia, Y.** (2010). Study of bimetallic interactions and promoter effects of FeZn, FeMn and FeCr Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.**326**, (1-2), 29-40.

**Withers, H. P., Eliezer, K. F., ve Mitchell, J. W.**(1990). Slurry phase Fischer Tropsch Synthesis and Kinetic Studies over Supported Cobalt Carbonyl Derived Catalysts. *Industrial Engineering Chemistry Res.* **29**, 1807-1814.

**Xu, Q., He, D., Fujiwara, M., Tanaka, M., Souma, Y. ve Yamanaka, H.**(1998). Hydrogenation of carbon dioxide over Fe-Cu-Na/zeolite composite catalysts: Na migration via solid-solid reaction and its effects on the catalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **136**.136-168.

**Yang, C.H. ve Oblad, A.G.**(1978).Catalytic synthesis of light olefinic hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub> over some iron catalysts.*Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* **23**, 513-520.

**Yang, Y., Xiang, H. W., Xu, Y. Y., Bai L. ve L, Y. W.** (2004). Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer-Tropsch synthesis.

**Yang, G., He, J., Yoneyama, Y., Tan, Y., Han, Y. ve Tsubaki, N.**(2007). Preparation, characterization and reaction performance of H-ZSM-5/cobalt/silica capsule catalysts with different sizes for direct synthesis of isoparaffins. *Applied Catalysis A: General* **329**. 99-105.

**Yang, G., Tan, Y., Han, Y., Qiu, J. ve Tsubaki, N.** (2008). Increasing the shell thickness by controlling the core size of zeolite capsule catalyst: Application in iso-paraffin direct synthesis. *Catalysis Communications* **9**. 2520-2524.

- Yoneyama, Y., He, J., Morii, Y., Azuma, S. ve Tsubaki, N.**(2005). Direct synthesis of isoparaffin by modified Fischer – Tropsch synthesis using hybrid catalyst of iron catalyst and zeolite. *Catalysis Today* **104**. 37-40.
- Yung, M.M., Jablonski, W. S. ve Magrini-Bair, K.A.**(2009). *Energy Fuels*, 23, 1874-1887.
- Zola, A. S., Bidart, A. M. F., Fraga, A. C., Hori, C. E., Sousa- Auigar, E. F., ve Arroyo, P. A.** (2007). Cobalt supported on different Zeolites for Fischer Tropsch Synthesis. *Natural Gas Conversion VIII*. 129-134.
- Zwart, J., ve Vink, J.**(1987). Fischer Tropsch Synthesis Using Zeolite Supported Iron Catalysts derived from iron carbonyl complexes. *Applied Catalysis* **33**, 383-393.



## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad: Betül Gürünlü**

**Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul - 1987**

**Adres: Uğur Mumcu Mah. Anadolu Sit. Meriç Apt. D:8 Kartal/İstanbul**

**E-Posta: betulgurunlu@gmail.com**

**Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü**

**Mesleki Deneyim:**

**Yıldız Teknik Üniversitesi Bor Teknolojileri Araştırmaları Laboratuvarı  
Asistan Öğrenciliği (2007-2009)**

**Tübitak Yurtiçi Yüksek Lisans Bursiyerliği (2010-2012)**

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Baranak, M., **Gurunlu, B.**, Sarioglan, A., and Atakul, H. 2011: Fischer Tropsch Synthesis of Gasoline-Range Hydrocarbons over Fe/ZSM5 Catalysts. *61<sup>th</sup> Canadian Chemical Engineering Conference*, October 23-26, 2011, Ontario, Canada.
- Baranak, M., **Gurunlu, B.**, Sarioglan, A., Atac, O and Atakul, H., 2012: Low Acidity ZSM-5 Supported Iron Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. *Catalysis Today*. Special Issue for Catalysts.
- Baranak, M., **Gurunlu, B.**, Sarioglan A. and Atakul, H., 2012: Effect of zeolite type on the performance of bifunctional iron based Fischer Tropsch Catalysts. *6<sup>th</sup> International Ege Energy Symposium & Exhibiton June 28-30, 2012*, İzmir, Turkey.
- Baranak, M., **Gurunlu, B.**, Sarioglan A. and Atakul, H., 2012: Production of Gasoline-Range Hydrocarbons over Dealuminated Zeolite Supported Iron Catalysts in Fischer Tropsch Synthesis. *15th International Congress on Catalysis, Germany*.