



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**SENTEZ GAZINDAN HAFİF OLEFİN
ÜRETİMİNE YÖNELİK İNORGANİK VE
POLİMERİK DESTEKLİ DEMİR VE DEMİR
BORİD KATALİZÖRLERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

MELİKE TUPTUP

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi
Anabilim Dalı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

EŞ-DANIŞMAN

Doç. Dr. Şerife SARIOĞLAN

İSTANBUL, 2020



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**SENTEZ GAZINDAN HAFİF OLEFİN
ÜRETİMİNE YÖNELİK İNORGANİK VE
POLİMERİK DESTEKLİ DEMİR VE DEMİR
BORİD KATALİZÖRLERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

MELİKE TUPTUP
(526618004)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Polimer Bilimi ve Teknolojisi
Anabilim Dalı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

EŞ-DANIŞMAN
Doç. Dr. Şerife SARIOĞLAN

İSTANBUL, 2020

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Melike TUPTUP'un "Sentez Gazından Hafif Olefin Üretimine Yönelik İnorganik ve Polimerik Destekli Demir ve Demir Borid Katalizörlerin Geliştirilmesi" başlıklı tez çalışması, 27 Ocak 2021 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN (Danışman)

Marmara Üniversitesi

Doç. Dr. Şerife SARIOĞLAN (Eş-danışman)

TÜBİTAK-MAM

Doç. Dr. Emrah ÇAKMAKÇI (Üye)

Marmara Üniversitesi

Doç. Dr. Alper SARIOĞLAN (Üye)

İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Güler BAYRAMOĞLU (Üye)

Yalova Üniversitesi

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararı ile Melike TUPTUP'un Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Bülent EKİCİ



Sevgili Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarına olan katkılarının yanında, derin bilgisi ve tecrübesiyle lisans eğitimimden bu yana bana her konuda rehberlik eden ve her türlü desteği sağlayan saygıdeğer tez danışmanım Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmalarımı yönlendiren, araştırmamın her adımında tavsiyeleriyle bana yol gösteren ve sorduğum sorulara kapısı her zaman açık olan saygıdeğer eş danışmanım Doç. Dr. Şerife SARIOĞLAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Danışmanlarımın yanında, yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca üzerimden desteğini ve bilgi birikimini eksik etmeyen, değerli zamanını oldukça verimli bir şekilde benimle paylaşan ve tezin araştırılması ve yazılması için bana her zaman yardımcı olan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Alper SARIOĞLAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın TÜBİTAK-MAM Enerji Enstitüsü bölümünde gerçekleştirilen kısmında, gerek tez ile ilgili gerekse tez dışı konularda bana destek olan ve benden yardımlarını esirgemeyen Yük. Müh. Özlem ATAÇ, Yük. Müh. Özgür Can KORKMAZ ve Dr. Gamze BEHMENYAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın TÜBİTAK-MAM Kimyasal Teknoloji Enstitüsü bölümünde gerçekleştirilen kısmında, katkı ve yardımları için Dr. Elif ÜNVEREN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezdeki değerli teknik destekleri için tüm TÜBİTAK-MAM Enerji Enstitüsü ve TÜBİTAK-MAM Kimyasal Teknoloji Enstitüsü personeline teşekkürlerimi sunarım. Bunun yanı sıra, çalışmalarım boyunca fikir alışverişinde bulunduğum Yüksek Kimyager Ertuğrul ASLAN'a ve manevi destekleriyle yanımda olan Yük. Müh. Melis KIRARSLAN ve lisansüstü öğrencisi Ayşe KAŞKA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Beni bugünlere getiren, maddi-manevi desteklerini bir an bile olsa üzerimden eksik etmeyen ve attığım her adımda beni sevgileriyle destekleyen canım aileme en özel teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması "217M105-Temizlenmiş Sentez Gazından Hafif Olefin Üretimi için Katalizör ve Reaktör Geliştirme" projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Mali ve teknik destek için TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

ARALIK 2020

Melike TUPTUP

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
SEMBOLLER.....	vi
KISALTMALAR	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xi
1.GİRİŞ.....	1
1.1.Giriş.....	1
1.2. Tezin Amacı.....	2
1.3. Hafif Olefinler	3
1.3.1. Hafif olefin üretimi	5
1.3.1.1. Dolaylı üretim prosesleri	6
1.3.1.2. Doğrudan üretim prosesleri	8
1.4. Fischer -Tropsch Sentezi (FTS).....	8
1.4.1. Fischer Tropsch ile doğrudan olefin prosesi (FTO)	9
1.4.2. Fischer-Tropsch reaksiyon mekanizması	10
1.5. Fischer-Tropsch Katalizör Tasarımı	13
1.5.2. Promotör	16
1.5.3. Destek malzemeleri	20
1.6. FT-Olefin Katalizörlerine Kükürt Etkisi	23
1.7. Tez Kapsamında Önerilen Çalışma.....	24
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	26
2.1. Materyaller	26
2.1.1. Kimyasal maddeler.....	26
2.1.2. Gazlar	26
2.2. Çoklu Yüksek Basınç Katalizör Performans Test Sistemi	26
2.3. Katalizör Sentezleri	30
2.2.1. MCM-41 destekli katalizörler	30

2.2.2. Poli (2,6 difenil-p-fenilenoksit) (PPPO) destekli katalizörler	32
2.2.3. Polianilin (PANI) destekli katalizörler	33
2.2.4. Poliimid (PI) destekli katalizörler.....	34
2.2.5. Destekli katalizörlere promotör eklenmesi	34
2.2.6. Demir borid katalizörler.....	36
2.4. Karakterizasyon Çalışmaları	39
2.5. Hesaplamalar.....	41
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
3.1. Fischer-Tropsch Reaksiyonu Yoluyla Hafif Olefinlerin Sentezi İçin Poli(2,6-Difenil-P-Fenilen Oksit) Destekli Demir Katalizörleri	43
3.1.1. Polimer ve katalizör karakterizasyon sonuçları.....	43
3.1.2. Katalitik reaksiyon sonuçları	49
3.2. Fischer-Tropsch Reaksiyonu Yoluyla Hafif Olefinlerin Sentezi İçin MCM-41 Destekli Demir Katalizörleri	54
3.2.1. MCM-41 destekli katalizörlerin karakterizasyon sonuçları	55
3.2.2. Katalitik reaksiyon sonuçları	59
3.2.3. MCM-41 destekli ve promotörlü demir katalizörleri	61
3.3. Fischer-Tropsch Reaksiyonu Yoluyla Hafif Olefinlerin Sentezi İçin Demir Borid Katalizörleri	63
3.3.1. Demir borid katalizörlerin karakterizasyon sonuçları.....	64
3.3.2. Katalitik reaksiyon sonuçları	66
3.3.3. Demir borid katalizörlerinin kükürt toleransı ölçümleri	67
3.4. Fischer-Tropsch Reaksiyonu Yoluyla Hafif Olefinlerin Sentezi İçin Polianilin ve Poliimid Destekli Demir Katalizörleri	69
3.4.1. Polianilin ve poliimid destekli katalizörlerin karakterizasyon sonuçları	70
3.4.2. Katalitik reaksiyon sonuçları	72
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	74
KAYNAKÇA.....	76
EKLER	82
ÖZGEÇMİŞ.....	84

ÖZET

SENTEZ GAZINDAN HAFİF OLEFİN ÜRETİMİNE YÖNELİK İNORGANİK VE POLİMERİK DESTEKLİ DEMİR VE DEMİR BORİD KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Olefinler, başta plastik olmak üzere otomotiv, ambalaj, tekstil ve elektronik gibi birçok sektöre hidrokarbon girdisi sağlayan önemli kimyasallardır. Petrol yağlarının benzin ve türevlerinin üretiminde uygulanan “parçalama (kracking) prosesi” sırasında hafif olefinler olarak adlandırılan etilen, propilen ve bütilen kimyasalları da elde edilmektedir. Petrol rezervlerinin sınırlı olması ve olefin kimyasallarına olan ihtiyacın nüfus artışıyla orantılı olarak artması, petrole alternatif hammadde kaynaklarına olan talebi artırmaktadır. Bu amaçla kömür, doğal gaz ve biyokütle gibi kaynaklar öne çıkmaktadır.

Fischer-Tropsch'den olefin (FTO) prosesi, olefin üretimi için kullanılan katalitik bir prosestir. Kömür veya biyokütlenin gazlaştırılmasıyla elde edilen sentez gazının ($\text{CO} + \text{H}_2$) katalizör eşliğinde reaksiyonu sonucu olefinler üretilmektedir. Bu bağlamda yüksek kükürt içeren Türk linyit kömürlerinin gazlaştırılmasıyla sentez gazı elde edilmesi ve bu sentez gazından olefin üretimi için katalizör geliştirilmesi önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, sentez gazından hafif olefinlerin üretimine yönelik demir bazlı katalizörlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Tez kapsamında kullanılan katalizörler destekli/desteksiz ve promotörlü/promotörsüz olarak farklı yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerini inceleyebilmek için SEM-EDX, ICP, BET, XRD, XRF ve TGA gibi analiz yöntemleri kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Reaksiyon testleri, yüksek basınç ve sıcaklıkta çalışma imkânı sunan *Çoklu Yüksek Basınç Katalizör Test Sistemi*'nde 340°C sıcaklık ve 10 bar basınç şartları altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sırasında sürekli olarak gaz analizleri alınmış ve katalizörlerin FTO reaksiyonunda göstermiş oldukları performanslar karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir.

Yapılan tüm testler sonucunda, poli(2,6-difenilfenilen-oksit) destekli ve potasyum promotörlü polimerik demir katalizörün (3K10FePPPO), %61.76 CO dönüşümü ve %55.14 C₂-C₄ olefin seçiciliği ile birlikte en iyi aktivite özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, FTO prosesinde polimer katalizör kullanımı için umut vadetmektedir.

Anahtar Kelimeler: Fischer- Tropsch, Olefin, Polimer, Destek, Demir

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF INORGANIC AND POLYMERIC SUPPORTED IRON AND IRON BORIDE CATALYSTS FOR PRODUCTION OF LIGHT OLEFIN FROM SYNGAS

Olefins are important chemicals that provide hydrocarbon input to many industries such as automotive, packaging, textile and electronics, especially plastic. During the "cracking process" applied in the production of gasoline and derivatives of petroleum oils, ethylene, propylene and butylene chemicals called light olefins are also obtained. Due to the limited oil reserves and the need for olefin chemicals increasing in proportion to population growth, the demand for alternative raw material sources to oil is ascended. For this purpose, resources such as coal, natural gas and biomass come to the forefront.

The process of olefin from Fischer-Tropsch (FTO) is a catalytic process used for olefin production. Olefins are produced by the reaction of the syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) obtained by gasification of coal or biomass in the presence of catalysts. In this context, syngas producing by gasified of Turkey lignite coals which contains high sulfur and catalyst development for the production of olefins from syngas is significant.

In this study, it is aimed to develop iron-based catalysts for the production of light olefins from syngas. Catalysts used in thesis were synthesized by using different methods as supported/unsupported and with/without promotor. In order to examine the physical and structural properties of synthesized catalysts, characterization studies were carried out by employing analysis methods such as SEM-EDX, ICP, BET, XRD, XRF and TGA.

Reaction tests were performed under the conditions of 340°C temperature and 10 bar pressure in *The High Throughput Screening Catalyst Test System* which provides the opportunity to operate at high pressure and temperature. During the reaction gas analyzes were taken continuously and the performances of the catalysts in the FTO reaction were investigated comparatively.

As a result of all the tests, it was determined that the polymeric iron catalyst (3K10FePPPO) with poly (2,6-diphenylphenylene-oxide) supported and potassium promoted had the best activity properties with 61.76% CO conversion and 55.14% C₂-C₄ olefin selectivity. This result is promising for the use of polymer catalysts in the FTO process.

Keywords: Fischer-Tropsch, Olefin, Polymer, Support, Iron

SEMBOLLER

2θ	: Açı
α	: Zincir Uzama Olasılığı
$Cx=$	: Olefin
F	: Akış
MA	: Moleküler Ağırlık
Mn	: Ortalama Molekül Ağırlığı
n	: Karbon Sayısı
rp	: Büyüme Hız Sabiti
rt	: Sonlandırma Hız Sabiti
S	: Seçicilik
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
X	: Dönüşüm

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ABS	: Akrilonitril- Bütadien- Stiren
AC	: Aktif Karbon
ASF	: Anderson-Schulz-Flory
BET	: Brunauer Emmet Teller
BTL	: Biyokütleden Sıvı Üretimi
CB	: Karbon Siyahı
CNF	: Karbon Nanofiber
CNT	: Karbon Nanotüp
CTL	: Kömürden Sıvı Üretimi
DME	: Dimetil Eter
DMTO	: Dimetil Eter'den Olefin Üretimi
ETBE	: Etil Tert-bütıl Eter
FT	: Fischer-Tropsch Reaksiyonu
FTS	: Fischer Tropsch Sentezi
FTO	: Fischer Tropsch Sentezi ile Olefin Üretimi
GC	: Gaz Kromatografisi
GHSV	: Saatlik Gaz Boşluk Hızı
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
GTL	: Gazdan Sıvı Üretimi
H-BN	: Hekzagonal Bor Nitrür
HRTEM	: Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu
HTFT	: Yüksek Sıcaklıkta Fischer-Tropsch Reaksiyonu
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma

IGA	: Akıllı Gaz Analiz Cihazı
LTFT	: Düşük Sıcaklıkta Fischer-Tropsch Reaksiyonu
MTBE	: Metil Tert-bütıl Eter
MTO	: Metanol'den Olefin Üretimi
NB	: Nitril- Bütadien
PAA	: Poliamik Asit
PANİ	: Polianilin
PET	: Polietilen Tereftalat
PI	: Poliimid
PP	: Polipropilen
PPPO	: Poli(2,6-difenil-p-fenilen-oksit)
PS	: Polistiren
PVC	: Polivinil Klorür
SB	: Stiren- Bütadien
SEM-EDX	: Taramalı Elektron Mikroskopu- Enerji Dağılımlı X-ışın Çözümleyici
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TPR	: Sıcaklık Programlı İndirgeme
WGS	: Su-Gaz Değişim Reaksiyonu
XRD	: X-ışını Kırınım Spektrometresi
XRF	: X-ışını Floresans Spektrometresi

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	Etilen ve türevleri 3
Şekil 1.2	1870-2009 yıllarında küresel propilen talebi 4
Şekil 1.3	2009 yılında bütadien talebi 5
Şekil 1.4	Hafif olefinlerin üretim prosesleri 6
Şekil 1.5	Sentez gazından hafif olefin üretim yöntemleri 7
Şekil 1.6	FT teknolojisinde sürecin toplam maliyetinin sırasıyla %60-70, %22 ve 12'sini oluşturan üç entegre adım.....9
Şekil 1.7	Fischer-Tropsch reaksiyonu için kabul edilen yüzey karbür mekanizması 10
Şekil 1.8	Fischer-Tropsch reaksiyonu mekanizma adımları 12
Şekil 1.9	Anderson-Schulz-Flory (ASF) modeli ürün dağılımı 13
Şekil 1.10	Katalizör bileşenleri 14
Şekil 1.11	Demir katalizörlerin Fischer-Tropsch sentezinde öne sürülen alkali mekanizması 17
Şekil 1.12	Çöktürülmüş demir katalizör ile FT sentezinde alkali promotör miktarının etkisi (Reaksiyon şartları: 100Fe-13Al ₂ O ₃ -10Cu-(0K,5K,25K), Sabit yatak, 250°C, 10 bar, H ₂ /CO=2) 18
Şekil 1.13	Grup I alkali metal promotörlü katalizörler için standart koşullarda oluşturulan deaktivasyon eğrileri.....19
Şekil 1.14	Demir içeren nanoparçacıkların bir destek kullanıldığında stabilizasyonu 21
Şekil 1.15	Sentez gazından hafif olefin sentezi için katalizör desteği olarak PANI'nin fonksiyonları 23
Şekil 1.16	Poli (2,6-difenil-p-fenilen oksit)'in şematik gösterimi.....25
Şekil 2.1	Katalizör performans test sistemi.....27
Şekil 2.2	Test sisteminde kullanılan sabit yataklı reaktör.....28
Şekil 2.3	Test sistemi proses akış diyagramı. 29
Şekil 2.4	a) Test sistemi kontrol ara yüzü b) sıcaklık ve basınç kontrolü.....30
Şekil 2.5	MCM-41 deney düzeneği 31
Şekil 2.6	Islak emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizör örneği. 32
Şekil 2.7	Poli (2,6 difenil-p-fenilenoksit) deney düzeneği. 33
Şekil 2.8	ODA ve BTDA ile hazırlanan poliimid reaksiyon denklemi.....35

Şekil 2. 9	a) PAA sentez düzeneği b) 24 saat sonunda elde edilen PAA çözeltisi.....	35
Şekil 2. 10	Reaktöre katalizör yüklenmesi	39
Şekil 3. 1	Sentezlenen polimer, poli (2,6-difenil-p-fenilen oksit) (PPPO) ve PPPO destekli demir katalizörlerinin TGA profilleri.....	45
Şekil 3. 2	Kalsine formda PPPO ve PPPO destekli demir katalizörlerin XRD modeli.....	46
Şekil 3. 3	a) poli (2,6-difenil-p-fenilen oksit) (PPPO), b) 10FeHmPPPO , c) 10FePPPO'nun SEM görüntüleri.	47
Şekil 3. 4	PPPO destekli katalizörlerin %CO dönüşüm grafiği.	50
Şekil 3. 5	PPPO destekli katalizörlerin C ₂ -C ₄ olefin verimi grafiği.	50
Şekil 3. 6	MCM-41 Destekli demir katalizörlerin XRD modeli.....	56
Şekil 3. 7	a) MCM-41 destek ve MCM-41 destekli b) 10FeMCM1 c) 10FeMCM2 d) 10FeMCM3 e) 10FeMCM4 f)10FeMCM5 demir katalizörlerin SEM görüntüleri.....	58
Şekil 3. 8	MCM-41 destekli katalizörlerin %CO dönüşümü, C ₂ -C ₄ hafif olefin seçiciliği, CO ₂ ve CH ₄ seçiciliği, FT gaz ürün verimi ve toplam C ₂ -C ₄ olefin/parafin oranı grafikleri.	60
Şekil 3. 9	Demir borid katalizörlerin XRD modeli.	65
Şekil 3. 10	Demir borid katalizörlerin %CO dönüşümü, C ₂ -C ₄ hafif olefin seçiciliği, CO ₂ ve CH ₄ seçiciliği, FT gaz ürün verimi ve toplam C ₂ -C ₄ olefin/parafin oranı grafikleri.	67
Şekil 3. 11	FeB ELEM. katalizörünün H ₂ S öncesi ve sonrasında elde edilen a) N ₂ ve b) CO izotermi.....	68
Şekil 3. 12	Sentezlenen PANİ, ticari PANİ ve h-BN ile hazırlanan numunelerin TGA profilleri.	70
Şekil 3. 13	Sentezlenen Pİ destek ve Pİ destekli demir katalizörün TGA profilleri.....	71
Şekil 3. 14	Pİ-Fe katalizörün SEM görüntüleri a) 10 x 500; b) 10 x 5	72
Şekil 3. 15	Pİ-Fe katalizörün katalizörlerin %CO dönüşümü, C ₂ -C ₄ hafif olefin seçiciliği, CO ₂ ve CH ₄ seçiciliği, FT gaz ürün verimi ve toplam C ₂ -C ₄ olefin/parafin oranı grafikleri.	73

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Table 1. 1 Kobalt ve demir bazlı katalizörlerin karşılaştırılması.....	15
Table 1. 2 Demir bazlı katalizörlerin Fischer-Tropsch ürün seçicilikleri	16
Tablo 2. 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan gazlar	26
Tablo 2. 2 Katalizörlerin reaktöre yüklenme miktarları	38
Tablo 2. 3 Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan yöntem ve cihazlar.....	40
Tablo 3. 1 PPPO destekli katalizörlerin ICP, EDX ve BET yüzey alanı sonuçları	49
Tablo 3. 2 Reaksiyonun başlamasından 70 saat sonra %CO dönüşümü ve seçicilik değerleri.	52
Tablo 3. 3 Reaksiyonun başlamasından 70 saat sonra olefin verimi, FT verimi ve olefin/parafin oranları.	53
Tablo 3. 4 Reaksiyonun başlamasından 70 saat sonra CO ₂ seçiciliği, H ₂ 'nin CO'ya kullanım oranı ve zincir büyüme olasılığı (α).	53
Tablo 3. 5 MCM-41 destekli katalizörlerin ICP, EDX ve BET yüzey alanı analizi sonuçları.	59
Tablo 3. 6 Reaksiyonun başlamasından 70 saat sonra % CO dönüşümü, seçicilik değerleri ve zincir büyüme olasılığı (α).	62
Tablo 3. 7 Reaksiyonun başlamasından 70 saat sonra olefin verimi, FT verimi ve olefin/parafin oranları.	63
Tablo 3. 8 Demir borid katalizörlerin XRF sonuçları.	66
Tablo 3. 9 FeB ELEM. katalizörü için kimyasal olarak sorpsiyon olan CO miktarları ve yüzey özellikleri.	69
Tablo 3. 10 Pİ-Fe katalizörün ICP sonucu.....	72

1.GİRİŞ

1.1.Giriş

Hafif olefinler olarak adlandırılan 2-4 karbonlu etilen, propilen ve bütilen kimyasalları kimya endüstrisinin yapı taşlarıdır. Bu kimyasallar çok türeve sahip olup, günlük hayatta kullanılan birçok polimerin üretimi için monomer olarak kullanılmaktadır. Etilen (C_2H_4) ve türevleri; etilen diklorür, etilen oksit ve etil benzen gibi ara kimyasalların üretiminde kullanıldığı için kullanım yelpazesi oldukça geniştir. Propilen (C_3H_6) ise; etilene göre daha fazla türevi olan çok yönlü bir kimyasaldır. Polipropilen tüketiminin son yıllarda çok fazla artması propilen talebine yol açmıştır. Hafif olefinlerin kullanım alanlarına baktığımızda; ambalaj, inşaat, tekstil gibi plastiğin kullanıldığı birçok sektörde polistiren (PS), polivinilklorür (PVC), polietilen tereftalat (PET) ve polipropilen (PP) olarak kullanılmaktadır (Torres Galvis ve de Jong, 2013b; Amghizar ve ark., 2017).

Olefin üretiminde yaygın olarak kullanılan proses, naftanın su buharı ile katalitik olmayan bir yolla parçalanmasıdır (Amghizar ve ark., 2017). Bu proses çok fazla enerji tüketimine sebep olmaktadır. Buna ek olarak, yerkürede petrol rezervleri sınırlıdır ve birçok ülke gibi bizim ülkemiz de petrol ihtiyacını ithal ederek karşılamaktadır. Olefin üretimi için petrole ek alternatif kaynaklar kullanılması bu sorunların önüne geçilebilecek bir yol olarak görülmektedir. Bu amaçla kömür, doğal gaz ve biyokütle gibi alternatif kaynaklar kullanılmaktadır.

Literatür araştırmalarına göre; Çin ve Güney Afrika (SASOL) gibi büyük kömür rezervlerine sahip olan ülkelerde metanol ve dimetil eter benzeri dolaylı yollar üzerinden olefin elde edildiği bilinmektedir. Doğrudan üretim yöntemlerinden biri ise Fischer-Tropsch yoluyla olefin (FTO) prosesidir (Torres Galvis, 2013a). Fischer Tropsch (FT) prosesi, katalitik bir prosestir. Kömür veya biyokütlenin gazlaştırılmasıyla elde edilen ve hidrojen ve karbon monoksit karışımından oluşan sentez gazının, katalizör eşliğinde reaksiyonu sonucu hafif olefinler üretilmektedir. FTO prosesinin ticari uygulaması henüz bulunmamaktadır. Buna karşın, bu proste kullanılacak katalizör araştırma-geliştirme çalışmaları artarak devam etmektedir.

FT prosesinde kullanılan katalizörlerin aktivitesini ve olefin ürün dağılımını etkileyen birçok bileşen vardır. Bu bileşenlerden birisi sentezde kullanılan aktif metaldir. En yaygın kullanılan aktif metal demir (Fe) ve kobalt (Co)'dır. Demir, kobalt ile kıyaslandığında daha ucuz ve olefin seçiciliği daha yüksektir. İkinci bileşen, katalizör destekli ise, kullanılan destek malzemesinin morfolojik yapısıdır. Destek malzemesi olarak yüksek yüzey alanına sahip, mekanik dayanımı olan alümina ve silika en çok

kullanılan malzemelerdir. Bir diğ er bileşen ise, katalizöre promotör eklenmesidir. Promotör, katalizöre d    k miktarda eklenerek katalitik performans  rtt r r. Alkali metaller, geçiş metalleri ve metal oksitler promotör olarak kullanılmaktadır (Janardanarao, 1990;Abell  ve Montan , 2011).

Ülkemizde petrole alternatif en önemli hidrokarbon kaynağı linyit kömürüdür. Ancak linyit kömürlerimizin külü ve kükürt içeriğı yüksek, kalorifik değıeri ise d    kt r. Yüksek kükürt içeren Türk linyit kömürlerinin gazla tırılmasıyla elde edilen sentez gazı, hidrojen sülfür gibi kükürtlü bileşikleri de içermektedir. Demir bazlı katalizörlerin kükürt toleransları d    kt r. Bu nedenle sentez gazından kükürtlü bileşiklerin giderilmesi gerekmektedir. Mevcut teknolojiler ile k k rt  1 ppm'in altına d    rmek mümkündür ancak, bu işlem proses ekonomisini olumsuz etkilemekte ve prosesteki ünite sayısını ve hacimlerini arttırmaktadır. Bu nedenle sentez gazından olefin üretimi için kükürt toleransına sahip katalizör geliştirilmesinin ülkemiz ekonomisine katkıda bulunacağı d    n lmektedir.

1.2. Tezin Amacı

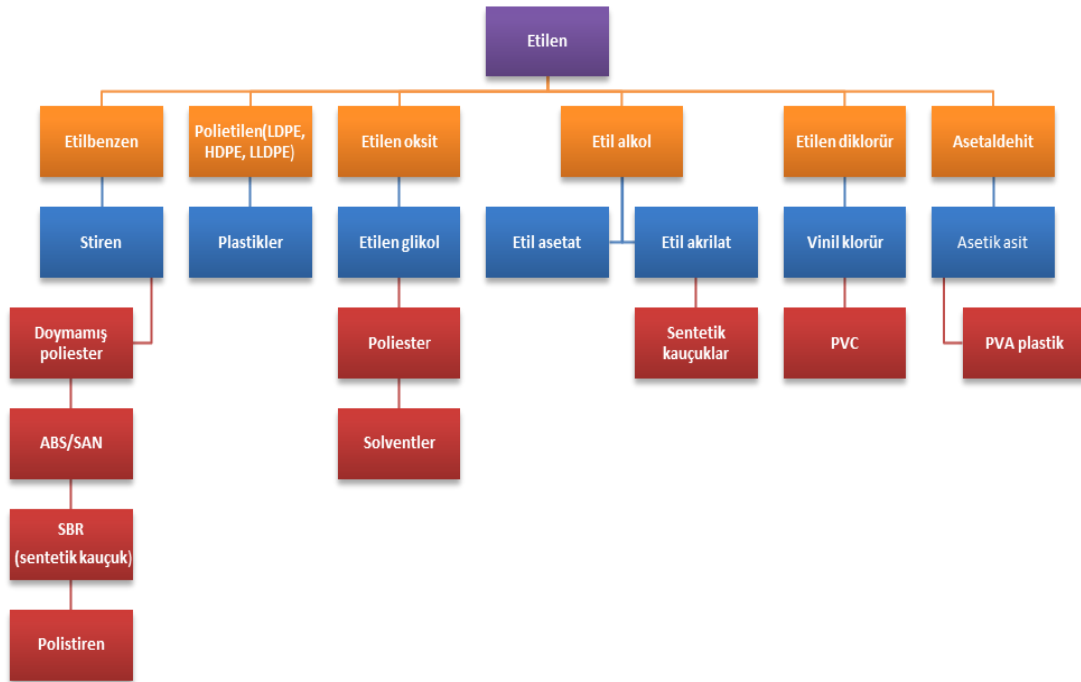
Bu tez çalışmasının amacı; sentez gazından direkt olarak Fischer Tropsch prosesi ile hafif olefin üretimine yönelik demir bazlı katalizör geliştirmektir. Bu katalizörden beklenen; yüksek CO dönüşümü ve hafif olefin seçiciliğinin yanında, d    k metan ve karbondioksit seçiciliğinin olmasıdır. Tüm bu niteliklere sahip olan katalizörün aynı zamanda kükürt toleransına da sahip olması istenmektedir. Bu amaçla; katalizörler, destekli (inorganik ve polimerik) ve desteksiz olarak farklı yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. Literatür  alışmaları incelendiğinde, Fischer Tropsch prosesinde kullanılan polimer katalizör sayısı oldukça azdır. Bu nedenle, tez çalışmasının bu alana katkıda bulunacağı d    n lmektedir.

Katalizörler ilk olarak hedefe uygun şekilde promotörsüz olarak hazırlanmi tır. Hazırlanan tüm katalizörlerde aktif metal olarak demir tercih edilmiştir. Destek malzemesi olarak yüksek yüzey alanına sahip inorganik mezogözenekli silika (MCM-41) ve yüksek sıcaklığı dayanıklı polimerik (poli(2,6-difenil-p-fenilen-oksit, poliimid, polianilin) malzemeler kullanılmıştır. Desteksiz katalizör olarak ise, kükürt toleransına sahip olacağı d    n len demir borid sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin performans testleri T B TAK-MAM Enerji Enstitüsü bünyesinde bulunan * oklu Yüksek Basınç Katalizör Performans Test Sistemi*'nde 340 C sıcaklık ve 10 bar basınç şartları altında gerçekleştirilmiştir. İlk test sonuçları değıerlendirilerek katalizörlerin aktivitelerini iyileştirmek amacıyla potasyum, sodyum ve sodyum/kükürt promotör olarak kullanılmıştır. Tüm katalizörler aynı şartlarda test edilmiş ve katalitik performansları kar ıla tırılmalı olarak değıerlendirilmi tir.

1.3. Hafif Olefinler

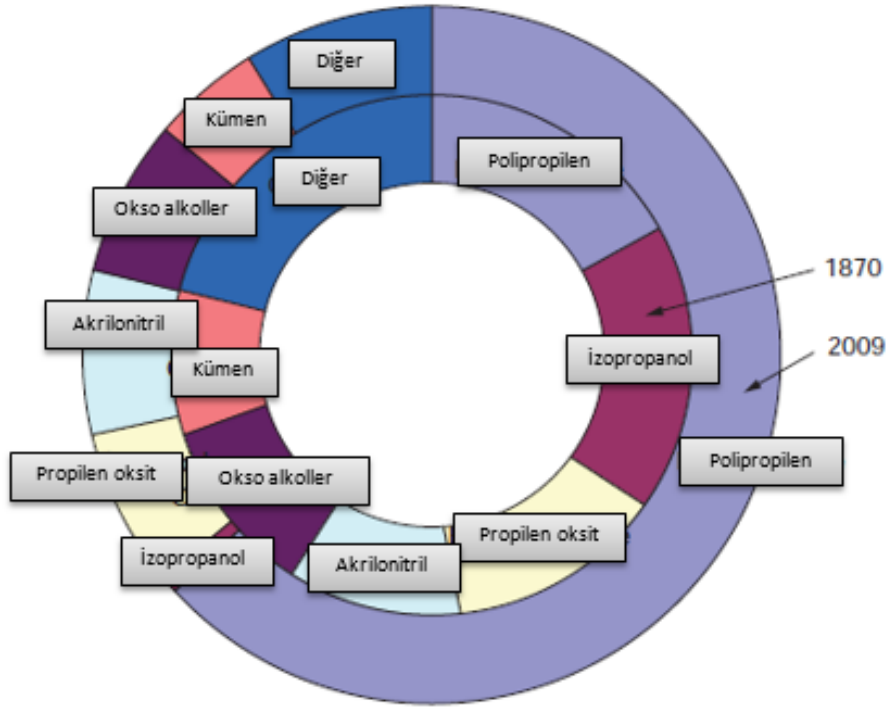
Olefinler ya da diğer adıyla alkenler, karbon (C) ve hidrojen (H) atomlarından oluşan ve en az bir adet çift bağ içeren doymamış hidrokarbonlardır. Olefinler, içerdikleri karbon sayısına göre hafif ($C_2^-C_4^-$) veya ağır (C_5^+) olarak adlandırılırlar. Etilen (C_2H_4) ve propilen (C_3H_6) en önemli olefinlerdir ve sırasıyla yıllık yaklaşık $1,5 \times 10^8$ ve 8×10^7 ton üretimleri mevcuttur. Bu üretim oranının, artan küresel nüfus ve yaşam standartları sebebiyle daha da artacağı düşünülmektedir. Hafif olefinler, günlük hayatta kullandığımız birçok malzemenin yapıtaşıdır ve modern hayata önemli ölçüde katkı sağlamaktadır (Weissmehl ve ark., 1997; Amghizar ve ark., 2017).

Etilen, dünyada en fazla üretime sahip olan petrokimyasaldır. Etil benzen, etilen oksit ve etilen diklorür gibi endüstride kullanılan ara kimyasaların üretiminde kullanılır. Etilenden üretilmesi mümkün olan başlıca kimyasallar ve bunların türevleri Şekil 1. 1’de gösterilmektedir. Yayınlanan rapora göre; 2010 yılında Batı Avrupa ülkelerinde tüketilen etilenin yaklaşık olarak %61’i polietilen üretmek için harcanmıştır. Etilen, yalnızca polietilen (PE) değil, aynı zamanda polistiren (PS), polietilen tereftalat (PET) ve polivinil klorür (PVC) plastiklerinin üretiminde de kullanılmaktadır. Bu polimerler tekstil, paketleme, inşaat endüstrisi vb. birçok alanda kullanılan plastiklerin üretiminde kullanılmaktadır (Torres Galvis ve de Jong, 2013b).



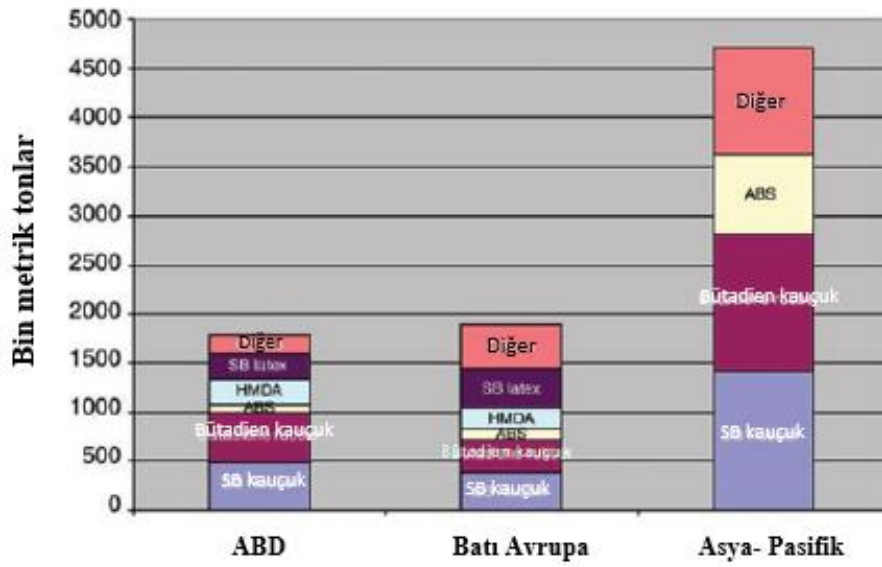
Şekil 1. 1 Etilen ve türevleri.

Propilen, etilene göre çok daha fazla türeve sahip olduğu için çok yönlü bir petrokimyasaldır. 1870-2009 yıllarında talep edilen propilen türevleri Şekil 1.2’de gösterilmektedir. 2010 yılında Batı Avrupa ülkelerinde harcanan propilen miktarının %55’inden fazlası, otomotiv sektöründen yiyecek paketlemesine kadar geniş kullanım alanına sahip olan polipropilen üretimi için kullanılmıştır. Propilenin yaklaşık olarak %13’ü de propilen glikol ve poliöl sentezi için öncü olan propilen oksit üretimi için kullanılmaktadır (Torres Galvis ve de Jong, 2013a).



Şekil 1.2 1870-2009 yıllarında küresel propilen talebi (Wittcoff ve ark., 2012).

Bir diğer hafif olefin olan bütilen (C_4H_8), yakıt ve kimya endüstrisi için oldukça önemli bir kimyasaldır. Örneğin; bütadien formu; ABS (akrlonitril-bütadien-stiren), SB (stiren-bütadien) ve NB (nitril-bütadien) vb. sentetik kauçukların üretiminde öncü olmaktadır. Şekil 1. 3 bütadienin tüketime göre ABD, Batı Avrupa ve Asya-Pasifik’teki kullanım formunu göstermektedir. Tüketimin yaklaşık %54’ü sentetik kauçuklara gitmektedir. Ayrıca Asya-Pasifik’teki elastomer pazarının ABD ve Batı Avrupa’nın iki katından daha fazla olduğu görülmektedir. İzobütilen formu ise; oktan arttırıcılar olarak kullanılan metil tert-bütıl eter (MTBE) ve etil tert-bütıl eter (ETBE)’in hammaddesidir (Wittcoff ve ark., 2012; Torres Galvis ve de Jong, 2013a).



*"Diğerleri" polikloropren, nitril ve etilen-propilen kauçukları içermektedir.

Şekil 1. 3 2009 yılında bütadien talebi (Wittcoff ve ark., 2012).

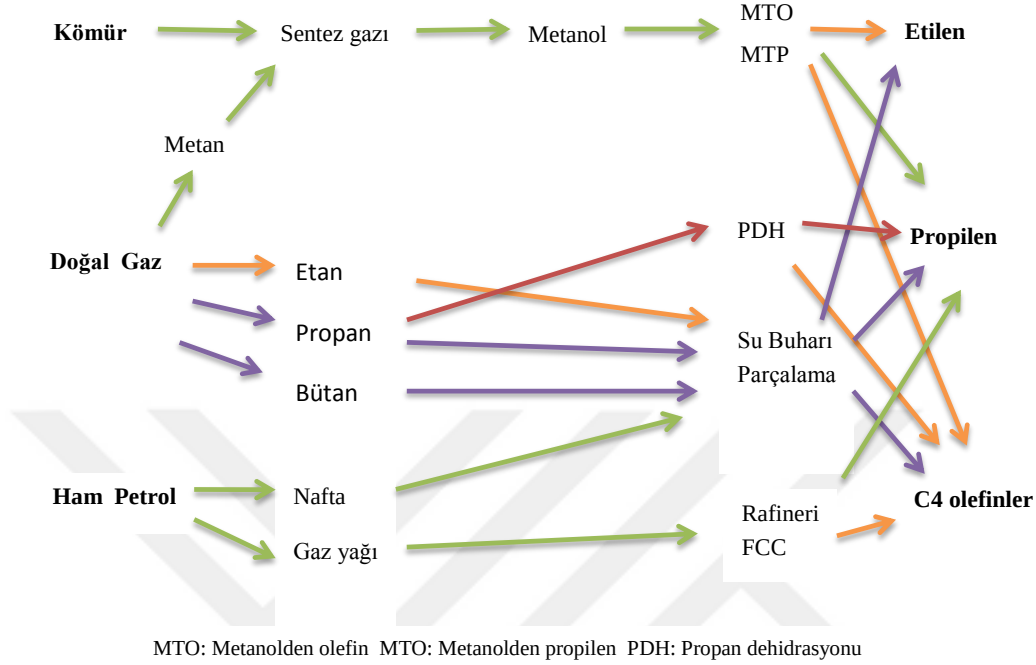
1.3.1. Hafif olefin üretimi

Hafif olefinler kimya endüstrisinin anahtar bileşenleridir. Geleneksel olarak ham petrol ürünlerinden olan nafta ve gazyağından elde edilir. Uygulanan üretim prosesleri Şekil 1. 4'de gösterilmektedir. Kullanılan yaygın yöntem Buharla Parçalama'dır (Stream Kraking). Bu yöntem çok fazla enerji yoğunluğuna sahiptir.

Birçok ülke petrol yönünden dışa bağımlıdır. Bu dışa bağımlılığın önüne geçme isteği, petrol dışı kullanılabilecek alternatif kaynak arayışına sebep olmuştur. Bu arayışı teşvik eden bir diğer etken ise, sosyal farkındalığın artması ve CO₂ emisyonunun düşürülmek istenmesidir. Araştırmalara göre, kömür, doğal gaz ve biyokütle potansiyel alternatif kaynakların başında gelmektedir (Amghizar ve ark., 2017; Hou ve ark., 2020).

Geniş kömür rezervlerine sahip olan Güney Afrika (SASOL) ve Çin gibi ülkeler, kömürün gazlaştırılmasıyla sentez gazı elde etmektedirler. H₂ ve CO'in belli oranda karışımı olan sentez gazı ile metanol veya dimetileter sentezi üzerinden olefin üretimine yönelik önemli uygulamalar gerçekleştirilmektedir. Biyokütle ise, CO₂ emisyonunu azalttığı için önemli bir alternatif kaynak olarak görülmektedir. Biyokütle'nin gazlaştırılmasıyla elde edilen sentez gazı, gerekli olan saflaştırma ve şartlandırma işlemlerinden sonra kimyasal ve yakıt üretiminde kullanılabilmektedir. Şekil 1. 5'de görüldüğü gibi sentez gazından hafif olefin üretimine yönelik çeşitli üretim yöntemleri mevcuttur. Bu

üretim yöntemleri dolaylı üretim prosesleri ve doğrudan üretim prosesleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Torres Galvis, 2013a; IEA, 2014).



Şekil 1.4 Hafif olefinlerin üretim prosesleri.

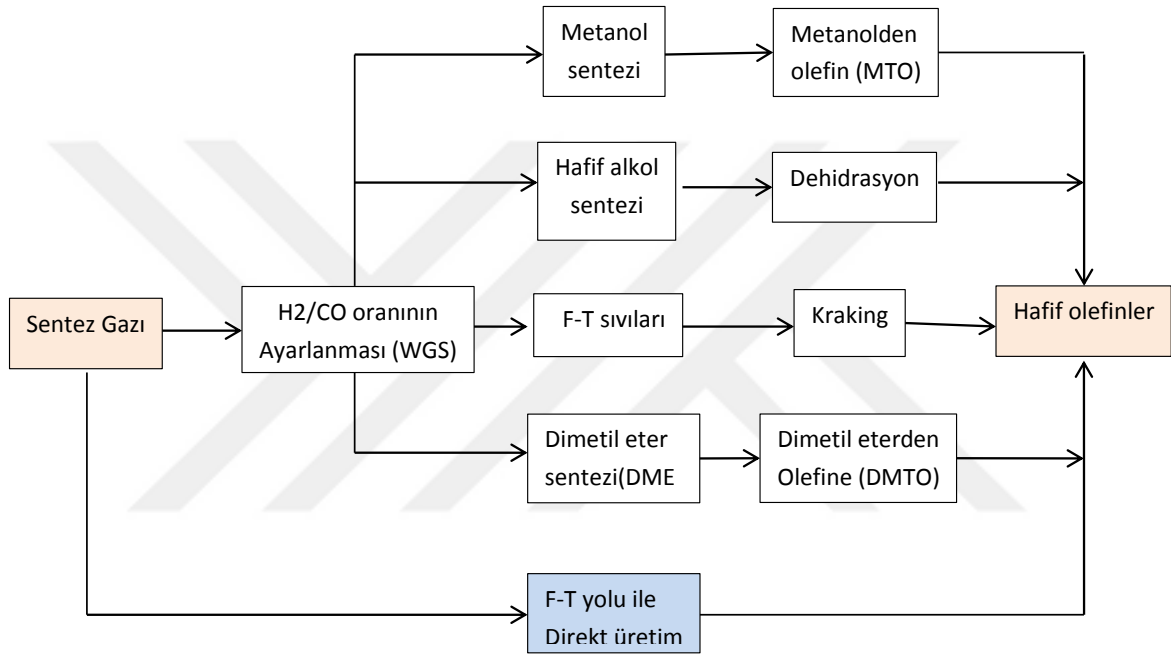
1.3.1.1. Dolaylı üretim prosesleri

Dolaylı üretim prosesleri, Şekil 1. 5’de görüldüğü gibi en az iki basamaktan oluşmaktadır. MTO (Metanolden-olefin) ve DMTO (Dimetilelerden-olefin) prosesleri en çok tercih edilen ve endüstriyel uygulamaları da olan proseslerdir. 1970’lerden beri bu iki proses üzerine önemli mesafe kaydedilmiştir.

MTO prosesi, doğal gaz ve kömürün sentez gazına dönüştürülerek birinci aşamada metanol üretilmesi ve ikinci aşamada katalitik metanol dehidrasyonu ile etilen elde edilmesidir. Metanol sentezi için bakır, çinko ve alümina içerikli katalizörler ve katalitik dehidrasyon reaksiyonunda ise katalizör olarak genellikle katı asiditeye sahip farklı zeolit destekleri (ZSM-5, SAPO-34, MOR, vb.) kullanılmaktadır. Zeolit kullanılan katalitik dehidrasyon reaksiyonlarında, genellikle katalizörün deaktive olmasına yol açan ve “kok” olarak adlandırılan karbon birikimi gözlemlenmektedir. MTO reaksiyonunda olefin verimi %90'lara ulaşmasına karşın, ağırlıkça yaklaşık %10 kok oluşumu katalizörün aktivitesini olumsuz olarak etkilemektedir. Katalitik performansı incelemek için Fe, Ni ve Co metalleri ile modifiye edilmiş SAPO-34 zeoliti üzerinde moleküler simülasyon hesaplamaları yapılmıştır. MTO

reaksiyonunda en iyi performansı Ni göstermiştir (Chen ve ark., 2012; Dong ve ark., 2019). Kok oluşumunun baskılandığı ve üretim veriminin arttığı yeni katalizörlerin keşfi ile bu prosesin ticarileştirilebileceği ve kullanımının yaygınlaşabileceği değerlendirilmektedir.

DMTO prosesi, termodinamik olarak MTO prosesine göre daha yaygındır. DMTO prosesi iki aşamada gerçekleştirilir ve iki farklı katalizör kullanılır. Birinci aşamada sentez gazından DME (dimetil eter) sentezi gerçekleşir. Birinci aşama reaksiyonda metanol bir ara üründür. İkinci aşamada ise, elde edilen DME, hafif olefinlerin sentezi için kullanılır (Cai ve ark., 1995).



Şekil 1.5 Sentez gazından hafif olefin üretim yöntemleri (Torres Galvis ve de Jong, 2013b).

MTO ve DMTO prosesleri yüksek etilen ve propilen seçiciliği sağladıkları için tercih edilmektedir. Ancak bu proseslerde hidrojen açısından zengin sentez gazına ihtiyacı vardır. Kömür ve biyokütlelerin gazlaştırılmasıyla elde edilen sentez gazında ise karbon monoksit oranı yüksektir ve bu yüzden H_2/CO oranının ayarlanması için su-gaz-dönüşüm (WGS) ön işlemi gerekmektedir. Ayrıca, bu proseslerde kullanılan katalizörler güçlü zehir görevi gören kükürt ve diğer kirleticilere karşı çok hassastır ve proses öncesinde yapılan gaz temizleme işlemi çok önemlidir. Tüm bu işlemler ekstra enerji tüketimi ve maliyet gerektirmektedir (Torres Galvis ve de Jong, 2013b).

1.3.1.2. Doğrudan üretim prosesleri

Doğrudan üretim, prosesin tek basamaktan oluşması anlamına gelmektedir. Fischer-Tropsch sentezi, en bilinen ve en çok uygulamaya sahip olan doğrudan üretim prosesidir. Fischer-Tropsch sentezi, sentez gazının katalitik yolla direkt olarak hafif olefinlere dönüşümünü sağlamaktadır. Bu sebeple MTO, DMTO gibi dolaylı işlemlere ve FT sıvılarının krakingine göre daha avantajlıdır. FTO sentezi 50 yılı aşkın süredir dikkat çekmektedir ve araştırmacılar hafif olefin elde etmek için çeşitli katalizörler üzerinde çalışmıştır. Artan petrol fiyatları, 1973 petrol ambargosu ve 1979 ikinci petrol krizinden sonra sentez gazıyla elde edilen hafif olefinlerin doğrudan sentezi için alınan patent ve gerçekleştirilen araştırmalarda artış görülmüştür (Torres Galvis ve de Jong, 2013a).

1.4. Fischer -Tropsch Sentezi (FTS)

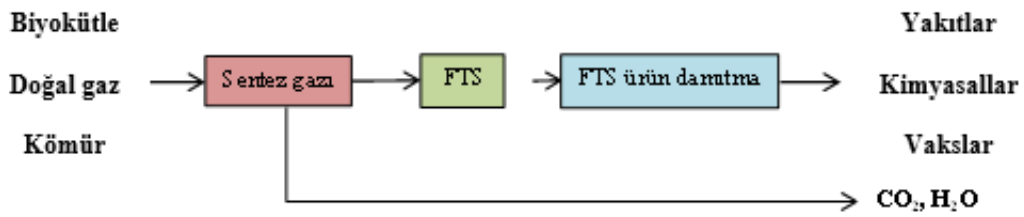
1920'lerde hızla gelişen ulaşım endüstrisi ile birlikte bazı ülkelerin ham petrole erişimi zorlaşmıştır. Bu durum, sıvı yakıt üretimi için alternatif yöntemler üzerinde araştırmalara sebep olmuştur. Almanya I. ve II. Dünya Savaşı sırasında yaşanan petrol kıtlığı ile birlikte kömür bazlı yakıtların endüstriyel gelişimine öncülük etmiştir. 1926 yılında Mulheim Ruhr'da bulunan Wilhelm Kömür Araştırma Enstitüsü (KWI) 'nde gerçekleşen araştırmalar sonucunda, Franz Fischer ve Hans Tropsch tarafından Fischer-Tropsch prosesi keşfedilmiştir (Kent, 1992;Torres Galvis, 2013a).

Fischer ve Tropsch, sentez gazı elde etmek için kömürü buharla reaksiyona sokarak hidrokraking işlemi gerçekleştirmiştir. Bu işlemden sonra düşük basınç (1-10 atm) ve sıcaklıkta (180- 200°C) sentetik sıvı üretmiştir. Kobalt, prosesin başarılı olarak gerçekleşmesi için geliştirilen ilk katalizördür. İngiltere'de Birmingham Üniversitesi'nde, 1920 yılında FT prosesi üzerine laboratuvar ve pilot tesis ölçeğinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu gelişmelerden sonra Almanya ve İngiltere FTS ile sentetik sıvı hidrokarbon üretiminde başarılı ve öncü ülkeler olmuştur. FTS' nin ticarileşmesi ilk olarak 1936 yılında Almanya'da başlamış ve yılda 1 milyon tondan fazla FT sıvısı üretilmiştir. II. Dünya Savaşı ile birlikte kritik şekilde artan petrol tüketiminden sonra, FTS için ABD'de ciddi çalışmalar başlamıştır. Kömür bazlı ilk tesis (SASOL), ucuz ve yerli kömüre sahip olması sebebiyle, 1952 yılında Güney Afrika'daki Sasolburgh'da kurulmuştur (Jahangiri ve ark., 2014;Mahmoudi ve ark., 2017).

FTS ile sentez gazı yoluyla sıvı hidrokarbon üretilmektedir. Sentez gazı (H_2 ve CO) kömür, biyokütle ve doğal gazdan elde edilebilmektedir. Kömür ve biyokütleden elde edilen sentez gazından, yüksek kaliteli dizel ve benzin üretilmektedir. FTS'den elde edilen ürünlerin bileşimi ham petrolden gelen ürünlere çok benzerdir ve direkt olarak bir motorda kullanılabilmektedirler.

FTS süreçleri kullanılan besleme stoğuna göre “biyokütleden sıvıya (BTL)”, “gazdan sıvıya (GTL)”, ve “kömürden sıvıya (CTL)” şeklinde adlandırılmaktadır. Son yıllarda geniş kömür rezervlerine sahip olan ülkelerde CTL üretim prosesi önem kazanmıştır. Kömür, doğal gazla kıyasla daha az maliyetlidir. BTL ise, temiz ve karbon nötr dizel üretimi için önemlidir. BTL’nin geliştirilmesi için yapılan araştırmaların odak noktası: sentez gazının içerdiği zehirlere karşı dayanım gösterebilecek uzun ömürlü katalizör tasarlanmasıdır (Torres Galvis, 2013a; Basu, 2018).

FTS teknolojisinin genel uygulaması sentez gazı üretimi, Fischer- Tropsch sentezi ve rafinasyon olmak üzere 3 aşamada özetlenmektedir (Şekil 1. 6) (Abelló ve Montané, 2011).

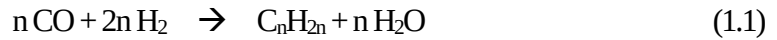


Şekil 1. 6 FT teknolojisinde sürecin toplam maliyetini, sırasıyla %60-70, %22 ve 12'sini, oluşturan üç entegre adım.

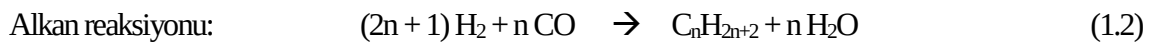
FTS’nin ilk çıkış amacı sıvı hidrokarbon üretmek olmasına rağmen, son yıllarda bu sentez yöntemi ile olefin üretmenin önemi artmıştır. Fischer-Tropsch yoluyla doğrudan olefin üreten FTO yöntemi olefin seçiciliğini arttırmaya odaklanmıştır. FTO için uygun reaksiyon koşulu ve katalizör bulmaya yönelik araştırmalar oldukça önem teşkil etmektedir.

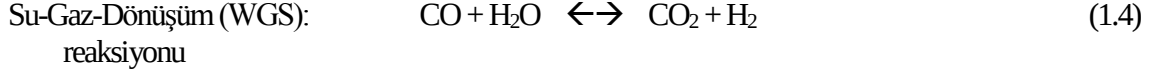
1.4.1. Fischer Tropsch ile doğrudan olefin prosesi (FTO)

Fischer Tropsch reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur ve genel denklemi aşağıda gösterilmektedir:



Genel denklemi bu şekilde olmasına rağmen, ürün yelpazesi oldukça geniştir ve reaktörün içinde birden fazla reaksiyon gerçekleşir (reaksiyon 1.2-1.4). Ürün dağılımı parafin, olefin, alkol, aldehit, asit ve keton oluşumuna kadar değişebilir. Ancak oksijenli bileşikler genelde çok az miktarlarda elde edilebilmektedir (Jahangiri ve ark., 2014).





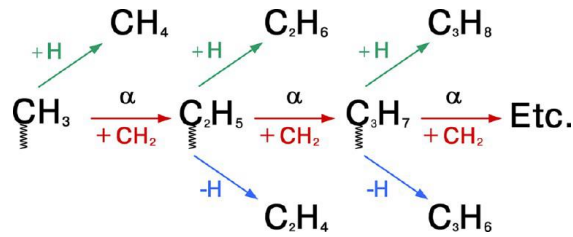
Su-gaz-dönüşüm (WGS) reaksiyonu FT katalizörlerinin çoğunda gerçekleşir. Ayrıca, H_2/CO oranı değişimi için de bir araçtır. Bununla birlikte, alkol oluşumu ve istenmeyen karbon birikimine yol açan yan reaksiyonlar da olabilmektedir (reaksiyon 1.5-1.6).



Yukarıda verilen istenmeyen yan reaksiyonları engelleyebilmek için reaksiyon koşulları (sıcaklık, basınç, vb.) ve reaksiyonda kullanılan katalizör oldukça önemlidir. Halen iki farklı FT prosesi bulunmaktadır. Bunlardan birincisinde, demir bazlı katalizörler kullanılarak yüksek sıcaklıkta (300-350°C) benzin ve düşük molekül ağırlıklı olefinler elde edilmektedir. Diğerinde ise; demir (Fe) veya kobalt (Co) katalizörleri ile düşük sıcaklıkta (200- 240°C) yüksek molekül ağırlıklı vakslar elde edilmektedir (Dry, 2002).

1.4.2. Fischer-Tropsch reaksiyon mekanizması

Fischer Tropsch sentezi, CO ve H_2 'den katalitik yolla hidrokarbonların ve alkollerin üretimi için gerçekleştirilen bir hidrojenasyon reaksiyonudur. Reaksiyon, doğası gereği yüzey polimerizasyonu olarak kabul edilmektedir. Ürün akışı tek bir üründen değil, bir dizi üründen oluşmaktadır. FT reaksiyonunun mekanizması üzerine çalışmalar olmasına rağmen, bu mekanizma henüz netlik kazanamamıştır. Bununla birlikte, Şekil 1. 7'de özetle gösterilen yüzey karbür mekanizması yaygın olarak kabul görmektedir (Torres Galvis ve de Jong, 2013b).



Şekil 1. 7 Fischer-Tropsch reaksiyonu için kabul edilen yüzey karbür mekanizması (Torres Galvis ve de Jong, 2013b).

Yüzey polimerizasyonu olarak tanımlanan bu mekanizma beş farklı reaksiyon adımıyla incelenir:

- i. reaktanların adsorpsiyonu
- ii. zincir başlatıcısının oluşumu
- iii. zincir büyümesi (oligomerizasyon)
- iv. reaksiyon sonlandırma
- v. ürün desorpsiyonu.

CO'in ayrışmalı adsorpsiyonu ile oluşan yüzey karbonu, daha sonra hidrojenlenerek CH, CH₂ (monomer) ve CH₃ (zincir başlatıcı) birimlerini oluşturur. Bu birimler aşamalı olarak oligomerize olurlar. C-C bağı üzerinden zincir büyümesi başlar (Şekil 1. 8). Oligomerizasyon adımı adsorbe olan hidrokarbon türleri, FT ürünlerini oluşturmak amacıyla hidrojen alarak veya vererek desorbe olmakta veya hidrokarbon zincirine yeni bir monomer katılarak büyümeye devam etme olasılığına sahiptir (Dry, 2002; Torres Galvis, 2013a).

Sonlandırma adımı ürün tipi, büyüyen radikalın bulunduğu ortama bağlıdır. Bu ortamda H atomu, adsorbe edilmiş OH ya da başka bir monomer olabilir. Sonlandırmayı gerçekleştiren molekül çeşidine göre olefin, parafin veya alkol ürünleri oluşur (Adesina, 1996).

Fischer-Tropsch reaksiyon seçiciliğini, ürün dağılımını “reaksiyon zinciri büyüme olasılığı (α)” üzerinden ifade eden Anderson- Schulz- Flory (ASF) modeli ile tahmin etmek mümkündür (Şekil 1. 9). Alfa (α) parametresini proses koşulları, katalizör tipi ve promotör gibi faktörler etkilemektedir (Torres Galvis, 2013b).

Alfa (α) parametresi aşağıda gösterilen denklem ile hesaplanabilmektedir:

$$Mn/n = (1 - \alpha)^2 \alpha^{(n-1)} \quad (1.7)$$

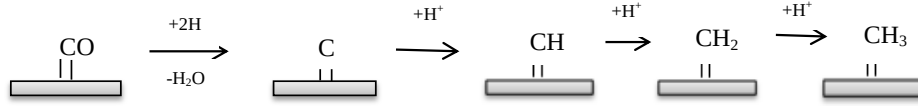
$$\alpha = r_p / (r_p + r_t) \quad (1.8)$$

Mn/n ürünün ağırlık fraksiyonu, r_p ve r_t ise sırasıyla büyüme ve sonlandırma hız sabitleridir. Şekil 1.9’da en yüksek C₂⁼ - C₄⁼ seçiciliğine, ancak reaksiyon zincir büyüme olasılığı (α)= 0.5 civarında kontrol edilebildiği takdirde, ulaşılabileceği görülmektedir. Bu bölgede hesaplanan C₁ seçiciliği ise %20 mertebesinde.

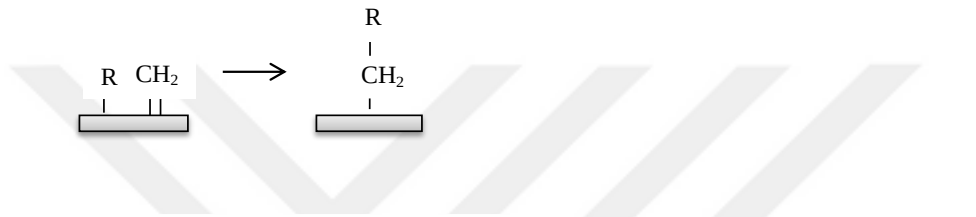
Ürün seçiciliğini düşük alfa değerine kaydırmanın en etkili yolu ise, sıcaklığı arttırmaktır. Ancak sıcaklığın artışı ile parçalanma (kraking) reaksiyonunun bir sonucu olarak metan artışı da görülmektedir.

Gözlemlenen bu olumsuz etki FTO prosesinin endüstriyel uygulamaları için büyük bir kısıtlamaya sebep olmaktadır. Bu kısıtlamaları iyileştirmek için katalizör geliştirme üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Wang ve ark., 2003; Torres Galvis, 2013a; Torres Galvis ve de Jong, 2013b).

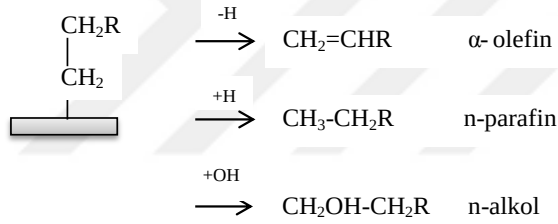
Zincir Başlama



Zincir Büyüme



Zincir Sonlandırma ve Ürün Desorpsiyonu

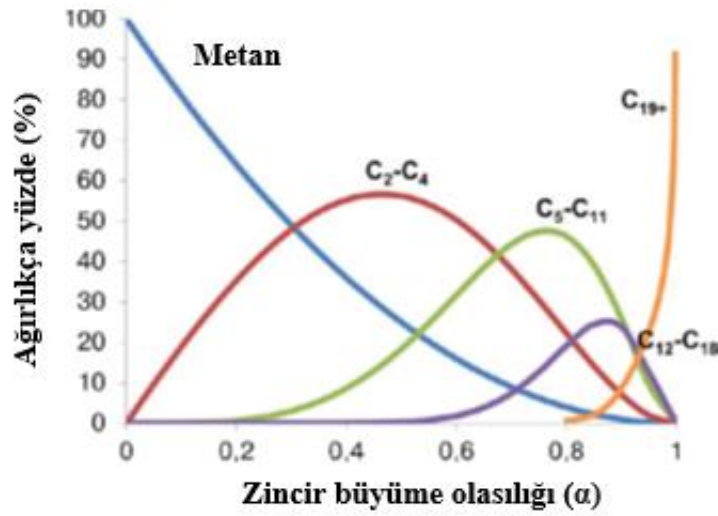


Şekil 1.8 Fischer-Tropsch reaksiyonu mekanizma adımları (Torres Galvis ve de Jong, 2013a).

ASF modeli yaklaşım olarak önemli olmasına rağmen, bu modelden pratikte sayısal olarak negatif ve pozitif sapmalar da görülebilmektedir. Bu modelden sapmalar sonucu:

- i. Yüksek metan verimi
- ii. Düşük etilen verimi
- iii. Artan karbon sayısı ile olefin/parafin oranının azalması

gözlemlenmiştir. Artan karbon sayısı ile olefin/parafin oranının azalması, oluşan α -olefinlerin katalizör yüzeyinde tekrar adsorbe olması ve yüzeydeki monomerler ile katılma reaksiyonu üzerinden büyümeye devam etmesinin bir sonucudur (van der Laan, 1999).



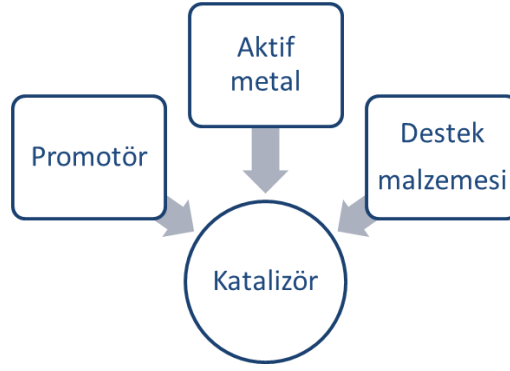
Şekil 1.9 Anderson-Schulz-Flory (ASF) modeli ürün dağılımı (Torres Galvis ve de Jong, 2013b).

Alfa (α) aralığı proses şartları kadar proste kullanılan katalizörlere bağlı olarak da değişmektedir. Rutenyum (Ru), kobalt (Co) ve demir (Fe) bazlı katalizörler için tipik α aralıkları sırasıyla 0.85- 0.95, 0.70- 0.80 ve 0.50- 0.70 olarak belirtilmiştir. Schwab ve ark. (2010), Fe bazlı katalizörlerinin C-C bağ oluşumu, karbon zincir büyümesi ve metan oluşumundan sorumlu farklı katalitik bölgelere sahip olduğunu raporlamışlardır. Bu katalitik bölgeler, promotör kullanılarak kontrol edilebilmektedir (van der Laan, 1999; Schwab ve ark., 2010).

Galvis ve ark. (2013b), demir bazlı FT katalizörünü sodyum (Na) ve kükürt (S) promotörleriyle modifiye ederek düşük metan seçiciliğinin yanında yüksek olefin seçiciliği elde etmişlerdir. Na/S hidrojenasyon bölgelerinin seçici olarak bloke edilmesini sağlayarak ürün dağılımını değiştirmektedir (Galvis ve ark., 2013b).

1.5. Fischer-Tropsch Katalizör Tasarımı

Fischer-Tropsch prosesinde kullanılan katalizör, reaksiyonun aktivitesini önemli ölçüde etkilemektedir. İstenilen performansa ulaşabilmek için heterojen katalizör tasarımında fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerin hepsi birlikte incelenmelidir. F-T katalizör tasarımı, Şekil 1. 10'da gösterildiği gibi, üç ana bileşen üzerinden gerçekleştirilmektedir: 1. Aktif metal, 2. Destek malzemesi, 3. Promotör:



Şekil 1. 10 Katalizör bileşenleri

FTS’de kullanılan katalizörlerin aktivitesi; H₂ adsorplama, ayrışmalı olarak CO adsorplama ve metalik forma indirgenme derecesine bağlıdır. Yapılan araştırmalar, periyodik cetvelin III–VI. gruplarında bulunan geçiş metallerinin FTS için etkili olmadığını göstermektedir. Bu katalizörler kararlı metal oksit formu oluşturabilmelerine karşın, FTS koşullarında kolayca indirgenememektedirler. XI ve XII. Grup geçiş metalleri ve Ir, Pt, Pd ayrışmasız CO adsorpsiyon kapasitesine sahip olmalarına karşın, FTS reaksiyonu için yeterince aktif değildir. Katalitik aktiviteyi belirleyen en önemli parametre; reaksiyon ara ürünlerinin yüzeydeki adsorpsiyon bağ kuvvetidir. Optimum bir katalitik performans için; reaksiyonun üzerinden ilerlediği düşünülen ara ürünlerin minimum adsorpsiyon enerjisi ile yüzey konsantrasyonunun en yüksek düzeyde olması gerekmektedir. VIII. Grup geçiş metallerinin adsorpsiyon enerjileri periyodik cetvelde sola doğru gittikçe artmakta, sağa doğru ise azalmaktadır (Fe>Co>Ni). Kimyasal sorpsiyon bağlarının gücü ile metal-metal bağlarının gücü arasında bir paralellik bulunmaktadır. Bu nedenle katalitik aktivite ile süblimasyon gizli ısıları arasında da bir korelasyon kurulabilmektedir. Periyodik cetvelde Grup V ve VI’da bulunan elementler ile Grup VIII’de bulunan elementler maksimum kohezif bağ gücüne sahiptir. Ancak Grup V ve VI’da yer alan elementler süblimasyon ve erime yoluyla kolaylıkla faz değiştirirken Grup VIII elementleri böyle bir fiziksel davranış göstermemektedirler. Bu nedenle Grup VIII daha güvenilir katalitik elementler olarak öne çıkmaktadır. Grup VIII metallerinin bulunduğu sütunlarda soldan sağa doğru gittikçe elementlerin eşleşmemiş elektronlarının sayısı azaldığı için metal-metal bağ gücü de azalmaktadır. Yüzeydeki valens elektron konsantrasyonu azaldığından, metalin elektron verdiği bileşiklerin yüzeydeki adsorpsiyon kuvveti de azalmaktadır. Katalitik aktivite, incelenen reaksiyona spesifik optimum adsorpsiyon gücüne bağlı olarak artmakta veya azalmaktadır. Bu anlamda iki metalin bir arada kullanılması ile elde edilecek alaşımların, saf metallere oranla optimum adsorpsiyon gücüne sahip olması mümkündür (Bond, 1968). Bu çerçevede FT sentezi için VIII. grupta yer alan Fe, Co, Ni ve Ru, en aktif metaller olarak öne çıkmaktadır (Wang ve ark., 2003; Jahangiri ve ark., 2014).

FTS için dört metal (Fe, Co, Ni ve Ru) arasından en aktif olan rutenyumdur. Ancak diğer metallere göre maliyeti yüksek ve dünyada sınırlı kaynağı olması sebebiyle endüstriyel olarak tercih edilmemektedir. Nikel de çok aktif olmasına rağmen, güçlü hidrojenasyon özelliğinden dolayı kobalt ve demire göre daha yüksek metan seçiciliğine sahiptir. Ayrıca FT sistemlerinin çalıştığı reaksiyon koşullarında (sıcaklık, basınç) nikel uçucu karboniller oluşturmakta ve FT reaktörlerinde metal kaybı yaşanmaktadır. Bu sebeplerden dolayı ticari olarak kullanıma en uygun olan iki metal Fe ve Co'dur (Janardanarao, 1990;Tavakoli ve ark., 2008).

Literatürde demir ve kobalt bazlı katalizörlerin karşılaştırıldığı çok fazla çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda karşılaştırılan özellikler Table 1. 1'de verilmektedir. Alümina, karbon malzemeler (carbon elyaf, karbon nanotüp vb.), mezogözenekli silikalar (MCM-41, SBA-15) ve mikro-gözenekli zeolitlerin (ZSM-5, zeolit Y) destek malzemesi olarak kullanıldığı kobalt katalizörler uzun zincirli hidrokarbon sentezinde kullanılmaktadır. Kobalt uzun zincirli hidrokarbon sentezi için tercih edilirken, demir olefin üretimi için daha uygundur. Aynı zamanda, demir kobalta göre daha düşük metan seçiciliği sağlamaktadır. Demir bazlı katalizörler, su-gaz-dönüşüm (WGS) reaksiyonu yoluyla H_2/CO oranını da ayarlayabilmektedir. Demirin kobalta göre daha hızlı deaktive olması bir dezavantaj olmasına karşın, en önemli avantajlardan birisi de daha düşük maliyetli ve daha kolay ulaşılabilir olmasıdır (Dry, 1982;Janardanarao, 1990;Abelló ve Montané, 2011).

Table 1. 1 Kobalt ve demir bazlı katalizörlerin karşılaştırılması (Khodakov ve ark., 2007)

Kobalt katalizör	Demir katalizör
Yüksek maliyet	Düşük maliyet
Deaktivasyona karşı dayanıklı	Deaktivasyona daha az dayanıklı
WGS reaksiyonunda düşük aktivite	WGS reaksiyonunda yüksek aktivite
$H_2/CO = \sim 2$	$H_2/CO = 0.5- 2.5$
Sınırlı sıcaklık ve basınç aralığında çalışma	Geniş sıcaklık ve basınç aralığında çalışma
Uzun zincirli parafinler	Olefinler, aromatik, oksijenli bileşikler
Yüksek metan seçiciliği	Düşük metan seçiciliği

Demir bazlı katalizörlerin, biyokütle veya kömürden elde edilen düşük H_2/CO (0.5- 2.5) oranına sahip sentez gazı ile alken üretimi için daha uygun bir seçim olduğu değerlendirilmektedir. Kobalt ise, doğal

gazdan elde edilen yüksek H_2/CO (2 ve üstü) oranına sahip sentez gazı ile uzun zincirli hidrokarbon üretimi için daha avantajlıdır.

FT prosesinde çok tüplü sabit yatak, bulamaç yatak ve akışkan yatak reaktörler kullanılmaktadır. Akışkan yataklı reaktörler, genellikle C_1-C_{15} hidrokarbon ürünleri elde etmek amacıyla demir bazlı katalizörlerin kullanıldığı ve yüksek sıcaklıkta ($300-350^\circ C$) gerçekleştirilen FT prosesinde tercih edilmektedir (HTFT). Bulamaç ve çok tüplü sabit yataklı reaktörler ise, parafin ve vaks gibi daha uzun zincirli hidrokarbonların üretimi için kullanılmaktadır. Reaksiyon (LTFT), kobalt ve demir bazlı katalizör varlığında ve düşük sıcaklıklarda ($200-240^\circ C$) gerçekleştirilmektedir (Jahangiri ve ark., 2014).

Demir bazlı bir katalizörün düşük sıcaklık (LTFT) ve yüksek sıcaklık (HTFT) proseslerinde kullanımı sonucunda elde edilen ürün seçicilikleri SASOL tarafından raporlanmıştır (Tablo 1. 2). HTFT prosesinde akışkan yataklı reaktörde elde edilen kısa zincirli hidrokarbon (C_1-C_6) ve hafif olefin seçiciliğinin, LTFT prosesinde elde edilen seçiciliklerden üç kat daha yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta ürün seçiciliği kısa zincirli hidrokarbonlara kaymakta, α 'nın düşmesine ve buna bağlı olarak metan seçiciliğinin iki kat artmasına sebep olmaktadır (Torres Galvis ve de Jong, 2013b).

Table 1. 2 Demir bazlı katalizörlerin Fischer-Tropsch ürün seçicilikleri (Torres Galvis ve de Jong, 2013b).

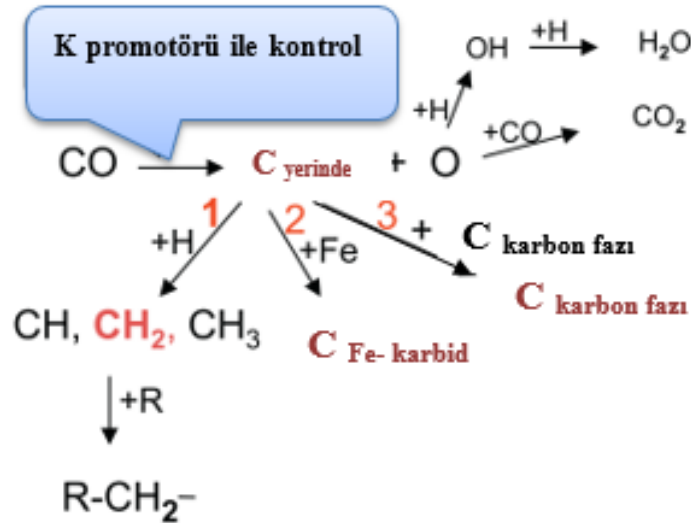
%C bazlı seçicilik	LTFT bulamaç reaktör 240°C 20 bar	HTFT akışkan yataklı 340°C 20 bar
CH ₄	4.0	8.0
C ₂ -C ₄ parafin	2.5	6.0
C ₂ -C ₄ olefin	6.0	24.0
C ₅ -C ₆	7.0	16.0
C ₇ +	76.5	41.0
Suda çözünebilir oksijenatlar	4.0	5.0
α	0.95	0.7

1.5.2. Promotör

Fischer-Tropsch katalizörlerinin aktivitesini iyileştirmek ve hafif olefin seçiciliğini arttırmak için katalizör bileşimine promotör eklenmektedir. Promotör, aktif metal fazın elektronik yapısını, aktif

metalin yüzeyde dağılımını, reaksiyon hızlarını ve ürün seçiciliklerini değiştirmektedir. Alkali metaller (Na, K), geçiş metalleri (Cu, Mn, Zn, Pd, Pt) ve metal oksitler (MnO, ZnO) promotör olarak kullanılmaktadır. FTS için kullanılan demir katalizörlerde promotör olarak genellikle alkali metal iyonlar tercih edilmektedir. Alkali metal iyonları, C-O bağı kuvvetini azaltarak ayrışmalı CO adsorpsiyonu kolaylaştırmaktadır. Önerilen yüzey karbür veya alkil mekanizmasına göre; CO'nun ayrışmalı olarak yüzeyde adsorbe olmakta, yüzey karbonu hidrojenlenerek yüzey CH_x grupları oluşmakta ve bu alkil gruplarına metilen monomeri eklenerek karbon zinciri büyümektedir. Zincir büyümesi; β -hidrojen ayrılması ile α -olefin ve hidrojenasyon ile parafin verecek şekilde sonlanmaktadır. β -hidrojen ayrılması reaksiyonu ile hidrokarbon zinciri sonlandığı takdirde ürün olefin seçiciliği artmaktadır (Galvis ve ark., 2013b; Jahangiri ve ark., 2014).

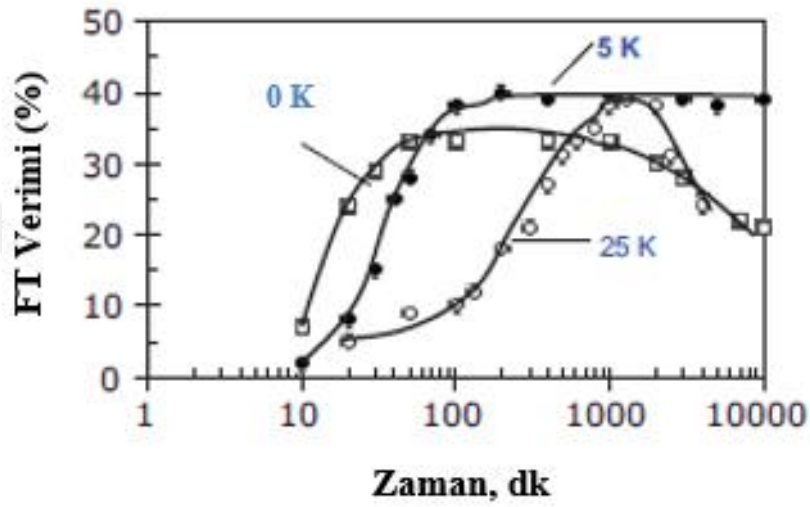
Schulz (2014), alkali promotörlerin demir bazlı Fischer-Tropsch katalizörleri üzerindeki rolü üzerine kinetik bir mekanizma öne sürmüştür (Şekil 1. 11). Önerilen mekanizmada; potasyum, yüzeyde karbon oluşumunu kontrol etmekte ve yüzey karbonu hidrojen ile reaksiyona girerek zincir büyümesi için gerekli olan CH_2 - monomerini oluşturmaktadır (Reaksiyon 1). Metalik demir varlığında ise, demir karbür oluşturmak üzere karbon tüketimi devam etmektedir (Reaksiyon 2). Potasyum konsantrasyonu arttığında, karbon oluşum hızı ve bunun bir sonucu olarak da yüzeyde karbon birikimi (Reaksiyon 3) artmaktadır. Katalizör üzerinde biriken karbon, deaktivasyona sebep olmaktadır.



Şekil 1. 11 Demir katalizörlerin Fischer-Tropsch sentezinde öne sürülen alkali mekanizması (Schulz, 2014).

Demir katalizörlerde promotör olarak kullanılan potasyum miktarı kritiktir. Şekil 1. 12'de çöktürme yöntemiyle hazırlanan 0K-5K-25K promotörlü demir katalizörleri karşılaştırılmıştır. Promotör

eklenmediği durumda (100Fe-13Al₂O₃-10Cu-0K) kararlı halde ulaşılan katalitik aktivitenin 100Fe-13Al₂O₃-10Cu-5K katalizörün kararlı hal aktivitesine oranla daha düşük olduğu ve reaksiyonun ilerleyen aşamasında hızla deaktive olduğu görülmektedir. Promotör miktarı belirli bir konsantrasyonun üzerinde olduğunda ise (100Fe-13Al₂O₃-10Cu-25K) FTS ürün verimi zamanla hızlı bir artış göstermekte, 100Fe-13Al₂O₃-10Cu-5K katalizörü ile elde edilen FTS verimine ulaşılmakta ve peşi sıra hızlı bir deaktivasyon yaşanmaktadır. Bu çalışma, FTS reaksiyonunda promotörün katalizör bileşimindeki yüzdesinin önemini göstermektedir (Schulz, 2014).

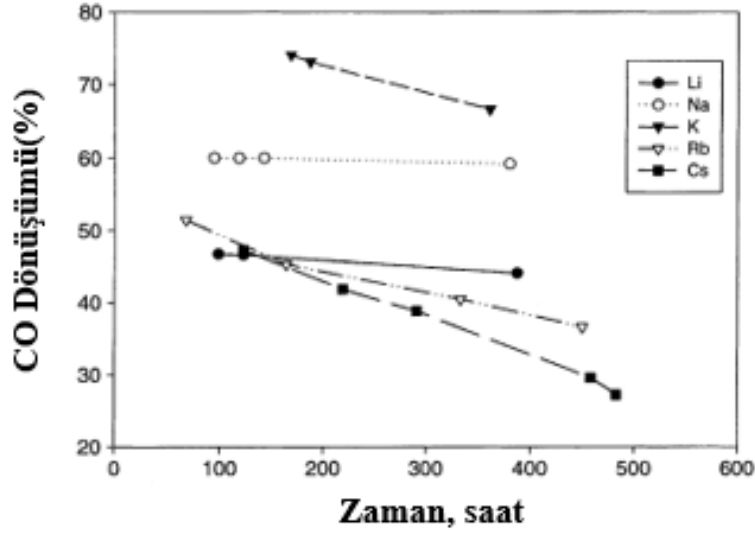


Şekil 1. 12 Çöktürülmüş demir katalizör ile FT sentezinde alkali promotör miktarının etkisi (Reaksiyon şartları: 100Fe-13Al₂O₃-10Cu-(0K,5K,25K), Sabit yatak, 250°C, 10 bar, H₂/CO=2) (Schulz, 2014).

Promotör miktarının etkisini inceleyen bir başka araştırma, Ma ve ark. (2007) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada aktif karbonun (AC) destek olarak kullanıldığı demir bazlı katalizörlere farklı miktarlarda potasyum eklenmiştir. % 15.7 Fe/AC, % 15.7 Fe-0.9 K/AC ve % 15.7 Fe-2K/AC katalizörleri sentezlenmiştir. Katalitik aktivite artan potasyum yüzdesi ile artmıştır. % 2 K eklenen katalizörde olefin/parafin oranında da önemli ölçüde artış gözlenmiştir. Ma ve ark. (2007)'a göre, K promotörü Fe üzerindeki elektron yoğunluğunu arttırmakta ve Fe-C bağıni güçlendirmektedir. Ayrıca K eklenmesi istenmeyen metan seçiciliğini de düşürmektedir (Ma ve ark., 2007).

Ngantsoue-Hoc ve ark. (2002), alkali metal iyonlarının demir bazlı katalizör üzerinde etkisini 270°C ve 13 bar'da incelemişlerdir. Na⁺ ve K⁺ ilavesinin FTS ve WGS reaksiyonları için yüksek dönüşüm sağladığını, Cs⁺, Rb⁺, Li⁺'nin ise düşük CO dönüşümlerine yol açtığını raporlamışlardır. Şekil 1. 13'de görülen CO dönüşüm grafiğinde elde edilen doğrusal deaktivasyon oranına göre en düşük deaktivasyon Na promotöründe görülmektedir. Bu çalışmada; kullanılan alkali bileşiğinin bazikliği arttıkça deaktivasyonun da arttığı sonucuna varılmıştır. Alkali metaller, katalizör bileşimindeki yüzdesine ve

bazılarına bağlı olarak, katalitik aktiviteyi ve ürün seçiciliğini olumlu ya da olumsuz yönde etkileyebilmektedir.



Şekil 1. 13 Grup I alkali metal promotörlü katalizörler için standart koşullarda oluşturulan deaktivasyon eğrileri (Ngantsoue-Hoc ve ark., 2002).

Bir diğer çalışmada Wang ve ark. (2013) Fe-Mn-V-K katalizörleri ile FT reaksiyonu yoluyla hafif olefin sentezi üzerine gerçekleştirdikleri çalışmalarında, Fe-Mn katalizörlerine ağırlıkça %1 potasyum ilave etmişlerdir. Potasyum yüzdesi sabit tutularak, Fe:Mn:V molar oranı 3:1:0, 3:1:0.1, 3:1:0.2, 3:1:0.5 ve 3:1:1 olacak şekilde beş adet katalizör sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörler 320°C, 2.0 MPa ve $H_2/CO=2$ reaksiyon şartlarında test edilmiştir. Vanadyumun katalizör bileşimindeki yüzdesine bağlı olarak, ürün dağılımının hafif olefin yönünde değiştiği görülmüştür. En iyi katalitik performans Fe:Mn:V=3:1:0.2 molar oranıyla elde edilmiştir. Toplam C_2-C_4 seçiciliği % 49.15 ve toplam olefin/parafin oranı 3.95 olarak raporlanmıştır (Wang ve ark., 2013).

Zhao ve ark. (2018) tarafından sentez gazından hafif olefin üretimi için alkali Na çözeltisi kullanılarak birlikte çöktürme yöntemi ile Zn, Al, Ti ve Si promotörlü Fe katalizörler hazırlanmıştır. Bu katalizörlerin katalitik performansları sabit yataklı reaktörde 350 °C'de ölçülmüştür. En yüksek CO dönüşümü (% 95.09) ve hafif olefin seçiciliği (% 53.32) Fe/Zn katalizörü için elde edilmiştir. Na ve Zn'nin etkileşiminin hafif olefin seçiciliğini optimize ettiği ve doğrudan olefin sentezi için umut verici olduğu sonucuna varılmıştır.

Kükürt, FT katalizörleri için katalitik aktiviteyi azaltan bir zehir olarak kabul edilmektedir. Ancak yapılan bazı çalışmalar düşük konsantrasyonlarda kullanıldığında kükürtün promotör olarak davrandığını, aktiviteyi ve olefin seçiciliğini artırırken, metan oluşumunu da baskıladığını göstermiştir. Galvis ve ark.

(2013b), α - Al_2O_3 destekli demir katalizörü üzerinde Na ve S promotörlerinin etkisini incelemişlerdir. Ağırlıkça %5 Fe içeren katalizöre ağırlıkça %0.2 Na ve ağırlıkça %0.03 S ilave edilmiştir. Hazırlanan katalizörler 340°C, 20 bar ve $\text{H}_2/\text{CO}=1$ reaksiyon koşullarında test edilmiştir. %0.03 S ilavesi ile olefin seçiciliği %17 artarken, metan seçiciliğinin de %40 düştüğü görülmüştür. Na ilavesi de zincir büyüme olasılığını arttırarak metan oluşumunu azaltmıştır (Galvis ve ark., 2013b).

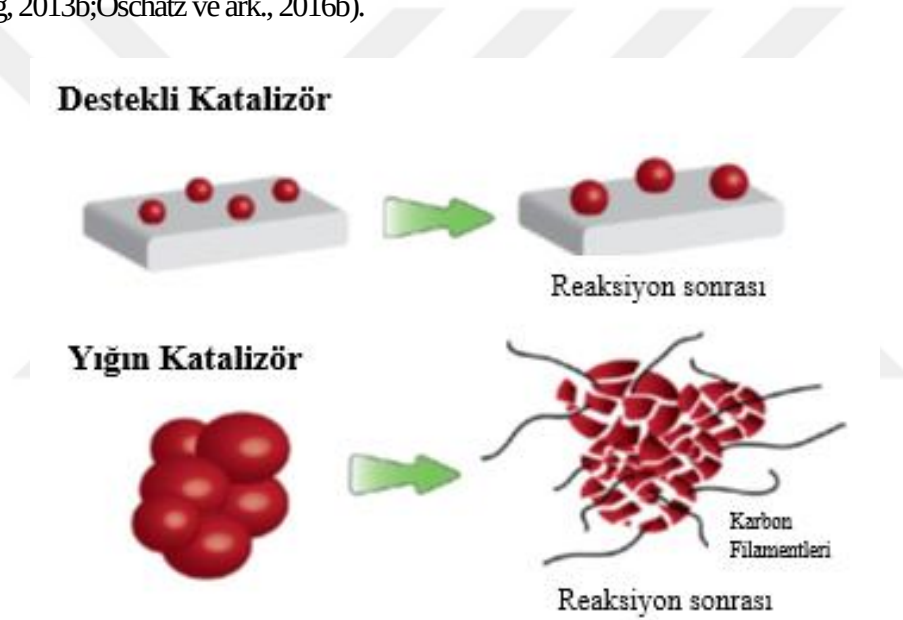
Sodyum-kükürt ile bir diğer çalışma da Oschatz ve ark. (2016a) tarafından yapılmıştır. Karbon siyahı (CB) destek malzemesi olarak kullanılarak, demire göre ağırlıkça %1-30 sodyum ve %0.5-5 kükürt içeren farklı kombinasyonlarda demir katalizörler sentezlenmiştir. Reaksiyon $\text{H}_2/\text{CO}=2$ besleme oranı ve 340°C, 10 bar şartları altında gerçekleştirilmiştir. Düşük sodyum içeriğinde (ağırlıkça %1-3) demir karbür oluşumunun azaldığı gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %15-30 sodyum içeriğinde ise promotörün demir yüzeyini kapladığı ve hızlı aktivite kaybına yol açtığı iddia edilmiştir (Oschatz ve ark., 2016a).

Promotör olarak bakır kullanılan demir bazlı katalizörlerde, indirgeme sıcaklığının düştüğü ve H_2 adsorpsiyonunun kolaylaştığını gösteren çalışmalar bulunmaktadır. Wan ve ark. (2008), çöktürme ve sprej kurutma yöntemleri kullanarak hazırladığı 100Fe, 100Fe/6Cu, 100Fe/5K ve 100Fe/6Cu/5K katalizörlerini, 1000 saat, $\text{H}_2/\text{CO}=0.67$ gaz oranı ve 260°C, 1.5 MPa reaksiyon şartları altında 200 saat test etmişlerdir. Çalışmalarında bakır promotörün demirin indirgenmesini kolaylaştırdığı ve Fe_2O_3 dağılımını arttırdığı bildirilmiştir. Ancak, CO adsorpsiyonunun ve dolayısıyla demir karbürizasyonunu da yavaşlattığı ifade edilmektedir. Wan ve ark.'a göre potasyum, demirin indirgenmesini ve H_2 adsorpsiyonunu yavaşlatmakta ve ayrışmalı CO adsorpsiyonunu ve demir karbürizasyonunu arttırmaktadır. Cu promotörlü katalizörlerde yüksek seçicilik ile hafif hidrokarbon ve metan elde edilirken, ağır hidrokarbon seçiciliği azalmaktadır. Cu/K promotörlü katalizörde ise tam tersi bir tablo görülmüştür. Bu çalışmada Cu ve K promotörleri birlikte kullanıldığında, yüksek katalitik stabilite sağlanabileceği ve FTS reaksiyonunun aktivitesinin ve ürün seçiciliğinin optimize edilebileceği belirtilmektedir. (Wan ve ark., 2008).

1.5.3. Destek malzemeleri

Araştırmalara göre, promotör içeren yığın (bulk) katalizörler FTO prosesi için yüksek hafif olefin ve düşük metan seçiciliğiyle birlikte istenilen katalitik aktiviteyi sağlamaktadır. Ancak, destek malzemesi kullanılmadan hazırlanan bu katalizörler yüksek sıcaklık (300°C üzeri) ve yüksek CO içeren FT prosesinde mekanik bozunmaya uğramaktadır. Ayrıca, demir içerikli nanopartiküller aglomere olarak aktif merkez sayısı azalmakta ve kok oluşumu ile birlikte deaktive olmaktadır. FTO katalizörlerinin stabilizasyonunu sağlamak, aglomerasyonu engellemek ve kok oluşumundan kaynaklanan mekanik

bozunmanın önüne geçebilmek için destekli katalizörler hazırlanmaktadır. Destek malzemesi kullanıldığında elde edilen stabilite Şekil 1. 14'de şematik olarak gösterilmektedir. Heterojen katalizörlerde destek malzemeleri, önemli görevlere sahiptir: 1) aktif fazın yüzeye iyi bir şekilde yayılmasını sağlamak, 2) yüzey alanı kaybı yaşanmaması için aktif fazı stabilize etmek, 3) mekanik mukavemeti sürdürmek ve difüzyon limitli ya da ekzotermik bir reaksiyonda kütle veya ısı transferini kolaylaştırmak. FT sentezi için katalizörün aşınma direncini artırma ve etkin ısı taşınımı önemlidir. Bunun yanında, kullanılan destek malzemesi ile aktif faz arasındaki kimyasal etkileşim, katalitik aktiviteyi değiştirebilmektedir. Destek malzemesi aktif fazın elektronik yapısını değiştirerek CO ayrışma kabiliyetini sınırlayabilmektedir. Desteğin gözenek yapısı, reaktanların veya ürünlerin difüzyonunu değiştirebilmekte ve bu da katalitik performansı etkileyebilmektedir (Zhang ve ark., 2010; Torres Galvis ve de Jong, 2013b; Oschatz ve ark., 2016b).



Şekil 1. 14 Demir içeren nanoparçacıkların bir destek kullanıldığında stabilizasyonu (Torres Galvis ve de Jong, 2013b).

Fischer-Tropsch prosesiyle hafif olefin üretimi için çeşitli destek malzemeleri kullanılmaktadır. Destek seçiminde yüzey morfolojisi ve gözenek boyutu dikkat edilmesi gereken önemli parametrelerdir. Literatürde yüksek yüzey alanları nedeniyle mezoporik silisler (MCM-41, SBA-15), zeolitler (SAPO, ZSM-5), karbon malzemeleri (CNF, CNT, AC) ve oksit malzemeler (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 ve ZrO_2) en çok kullanılan destek malzemeleridir. (Wang ve ark., 2003; Oschatz ve ark., 2016b).

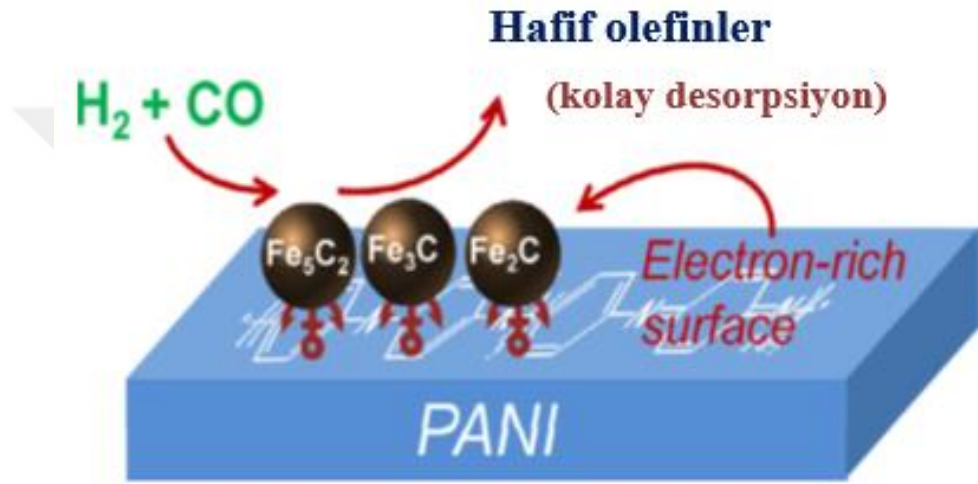
Cheng ve ark. (2015) FTS için alümina, silika ve karbon (CMK-3 ve CNT) destekli demir katalizörler üzerine Na promotörü ekleyerek promotör etkisini kullanan destek malzemesi ile birlikte değerlendirmişlerdir. Çalışmalarında, destek malzemelerine emdirme yöntemiyle ağırlıkça %10 Fe

yüklenmiştir. Kalsinasyon sonrası katalizör bileşimine, demire göre molar oranı 0.1, 0.3 ve 0.5 olacak şekilde ve emdirme yöntemiyle Na ilave edilmiştir. Reaksiyon $H_2/CO=2$, 2 MPa ve 300°C şartlarında gerçekleştirilmiştir. Silika ve CMK-3 karbon destekli katalizörler ile sodyum-demir oksit etkileşimlerinin bir sonucu olarak ve farklı karbür bileşiklerinin varlığında, yüksek olefin seçiciliği ve zincir büyüme olasılığı elde edilmiştir. Alümina destekli katalizörlerde sodyum alüminat oluşumu gözlenmiştir. Sodyum alüminatın CO_2 oluşumunu azalttığı değerlendirilmiştir. Ancak alümina destekli katalizörler, silika ve karbon destekli katalizörlere göre daha düşük olefin/parafin oranı verecek şekilde bir reaksiyon seçiciliği göstermişlerdir. Fe/CNT-3/0.5Na katalizörü ile en yüksek hafif olefin seçiciliği (%24.1) elde edilmiştir (Cheng ve ark., 2015).

FTS'de destek malzemesinin katalizör üzerindeki etkisini inceleyen bir başka çalışma Cano ve ark. (2017) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada SiO_2 ve SBA-15 destekleri kullanılmıştır. Destek malzemelerine emdirme yöntemiyle ağırlıkça %10 Fe ilave edilmiştir. SBA-15 destekli demir katalizörlere, promotör olarak Cu ve K sırasıyla ağırlıkça %0.05 ve 0.1 eklenmiştir. Reaksiyon koşulları $H_2/CO=2$, 270°C ve 10 bar'dır. Numuneler AAS, XRD, TEM, TPR ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları, promotör ilavesinin desteğin yapısal özelliklerini değiştirmedığını göstermiştir. SBA-15 destekli tüm katalizörler ile daha düşük metan seçiciliklerinin elde edilebildiği görülmüştür. Denenen katalizörlerin aktivite sıralaması $Fe/K-SBA-15 > Fe/Cu-SBA-15 \approx Fe-SBA-15 > Fe-SiO_2$ olarak bulunmuştur. SBA-15 destekli tüm katalizörlerin SiO_2 desteğine göre daha yüksek seçicilik ve performans göstermesi, FTS için silika desteklerinin sahip olduğu gözenekliliğin önemini vurgulamaktadır. Destekli katalizörlerde potasyum ilavesinin yüzeyin elektronik yapısını değiştirerek aktiviteyi ve seçiciliği artırdığı, bakırın ise katalizörün stabilitesini iyileştirdiği raporlanmıştır (Cano ve ark., 2017).

Son yıllarda, Fischer-Tropsch sentezi için katalizör desteği olarak N-katkılı grup içeren karbon malzemeleri denenmektedir (Lu ve ark., 2014; Cheng ve ark., 2015; Park ve ark., 2015). Karbon matrisi içerisinde yer alan N atomlarının alkali metaller gibi elektron verme fonksiyonunun yanı sıra, demiri yüzeyde stabilize etme rolünün de bulunabileceği öne sürülmektedir. Gu ve ark. (2017) sentez gazından hafif olefin elde etmek amacıyla polianilini (PANİ) destek malzemesi olarak kullanmıştır. PANİ, benzenoid ve kinonoid birimlerinden oluşan benzersiz π -konjuge yapısına sahip iletken bir polimerdir. Promotörsüz olarak hazırlanan PANİ destekli katalizöre emdirme yöntemi ile ağırlıkça %10 Fe yüklenmiştir. Hazırlanan demir katalizör, kalsinasyon (355°C, 4 saat, N_2) ve indirgeme (350°C, 4 saat, H_2) işlemleri tamamlandıktan sonra reaksiyon şartlarına (310-350°C, 0.5MPa-2MPa, $H_2/CO=1$) getirilmiştir. Reaksiyon sonuçları Fe/AC ve Fe/N-AC katalizörleri ile karşılaştırılarak incelenmiştir.

PANİ'nin destek malzemesi olarak kullanılmasının birçok avantajları olduğu iddia edilmektedir. XRD, H₂-TPR, TEM ve HRTEM çalışmaları ile PANİ yapısında bulunan azot içeren grupların; demir parçacıklarının destek yüzeyinde dağılmasını, indirgenmesini ve aglomerasyona uğramadan demir karbür oluşumunu kolaylaştırdığını öne sürmüşlerdir (Şekil 1.15). Bunun sonucunda AC ve N-AC destekli katalizörlere göre PANİ destekli demir katalizörler ile daha yüksek bir FTS aktivitesi elde edilebildiği raporlanmıştır. Sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD) çalışmaları ile, PANİ'nin bazik grupları varlığında hafif olefin seçiciliğinin arttığı gösterilmiştir. Promotörsüz PANİ destekli demir katalizör ile %79 CO dönüşümü ve ~%50 olefin seçiciliği elde edilmiştir.



Şekil 1. 15 Sentez gazından hafif olefin sentezi için katalizör desteği olarak PANİ'nin fonksiyonları (Gu ve ark., 2017).

1.6. FT-Olefin Katalizörlerine Kükürt Etkisi

Ülkemizde yaklaşık 16 milyar tonu aşkın kömür rezervi ile birlikte önemli bir biyokütle potansiyeli de bulunmaktadır. Ancak bu kömür rezervlerinin büyük bir kısmı linyit rezervlerinden oluşmaktadır. Türk linyit kömürlerinin kalorifik değeri düşüktür, kükürt ve kül içerikleri ise yüksektir.

Kükürt, FT katalizörleri için aktiviteyi inhibe eden bir zehir olarak kabul edilmektedir. Sentez gazındaki kükürtlü bileşiklerin konsantrasyonu arttıkça katalitik aktivitenin azaldığı bilinmektedir. Yüksek kükürt konsantrasyonlarında katalizör üzerinde çok katmanlı kükürt bileşiklerinin oluştuğu raporlanmıştır (de Smit ve Weckhuysen, 2008; Jahangiri ve ark., 2014).

Jahangiri ve ark. (2014), sentez gazında m³ başına 1-2 mg'a kadar kükürt bulunmasının tolere edilebileceğini hatta promotör olarak etki ederek demir bazlı katalizörlerin olefin seçiciliğini arttırabileceğini raporlamışlardır. Kükürtlü bileşikler H₂S, CH₃S, C₂H₅SH ve COS formlarında

bulunabilmektedir. Kükürdün formu deaktivasyon mekanizmasına ve hızına etki etmektedir. Örneğin H₂S katalizör yüzeyine kolayca adsorbe olmakta ve FT katalizörlerini kalıcı olarak zehirlenmektedir (De Klerk, 2012).

Bartholomew ve ark. (1985) tarafından kobalt/silika ve demir bazlı katalizör (desteksiz, silika destekli, potasyum promotörlü ve bor içerikli) H₂/CO=2 gaz karışımı altında 0.5-8 ppm H₂S ile muamele edilmiştir. Demir boridin, promotörsüz demir katalizöre göre belirgin şekilde kükürtlü bileşiklere karşı daha dayanıklı olduğu görülmüştür. Düşük H₂S konsantrasyonlarında demir boridin CO hidrojenasyon aktivitesinin de arttığı raporlanmıştır (Bartholomew ve Bowman, 1985).

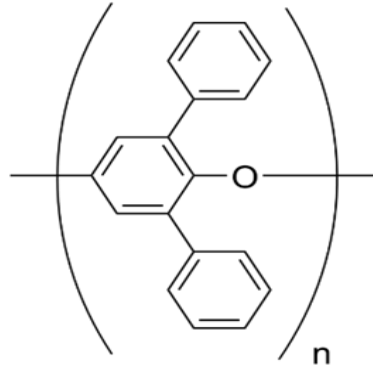
1.7. Tez Kapsamında Önerilen Çalışma

Tezin amacı, Fischer-Tropsch (FT) senteziyle sentez gazından doğrudan hafif olefin eldesi için demir bazlı katalizörlerin geliştirilmesidir. Literatür incelendiğinde, FT çalışmalarında polimer destekli katalizörler üzerine yeterince çalışma bulunmadığı değerlendirilmiştir. Kısıtlı sayıda bilimsel çalışmada da polianilin destek malzemeler ile hazırlanan katalizörler ile umut verici sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle tez çalışmasında yüksek sıcaklığa dayanıklı alternatif polimerlerin katalizör destek malzemesi olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Polimer destek malzemesi olarak poli(2,6-difenil-p-fenilen-oksit), poliimid ve polianilin kullanılmıştır. Poli(2,6-difenil-p-fenilen-oksit) gözenekli bir polimerdir ve şematik yapısı Şekil 1. 16'da gösterilmiştir. "Tenax" ticari adıyla bilinen bu polimer, hava kalitesini incelemek için adsorban malzeme olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu camsi polimer, yaklaşık yarıçapı 1 µm ve ortalama gözenek boyutu 200 nm olan mikroküreler içermektedir. Ayrıca inert bir yüzeye sahip olması, demir ile etkileşime girmeden gözenekli yapısı içinde homojen bir demir dağılımı sağlayabileceğine işaret etmektedir. Yüksek ısı direnci ve mekanik dayanımı nedeniyle yüksek performansa sahip olan poliimidin de FTO prosesinde alternatif katalizör olarak kullanılabileceği değerlendirilmektedir.

Polimer destekler ile karşılaştırma yapmak amacıyla inorganik destek olarak yüksek yüzey alanına sahip mezogözenekli MCM-41 seçilmiştir. MCM-41 kontrol edilebilir asidik ve bazik özelliklere sahiptir. Bu tez çalışmasında farklı formlarda demir bileşiklerinin MCM-41 yapısına sentez sırasında veya sentez sonrasında dahil edilmesi planlanmıştır.

Polimerik ve inorganik destekli demir katalizörlerin katalitik performanslarını iyileştirmek, olefin seçiciliğini arttırmak ve metan oluşumunu azaltmak amacıyla promotör olarak potasyum, sodyum ve sodyum/kükürt kullanımına karar verilmiştir.

Araştırmalar sonucunda demir borid katalizörlerin yüksek kükürt toleransına sahip olduğu görölmüş ve tez çalışmasında demir borid katalizörlerin de sentezlenmesi planlanmıştır.



şekil 1. 16 Poli(2,6-difenil-p-fenilen-oksit)'in şematik gösterimi.

Tez çalışmasının birinci aşamasında katalizörlerin sentez yöntemlerine karar verilmiş, katalizör bileşimleri belirlenmiş ve katalizörler sentezlenmiştir. İkinci aşamada sentezlenen katalizörler kurutma, kalsinasyon ve indirgeme gibi ön işlemlerden geçirilerek reaksiyona hazır hale getirilmiştir. Üçüncü aşamada hafif olefin seçiciliğinin artırılabilceğı optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesine yönelik reaksiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde konvansiyonel olarak çöktürme yöntemiyle hazırlanmış promotörlü demir katalizörler kullanılmıştır. Peşi sıra belirlenen reaksiyon şartlarında hazırlanan katalizörlerin testleri gerçekleştirilmiş ve katalitik performansları ölçölmüştür. Stabilitte, aktivite, seçicilik gibi performans kriterlerinin katalitik yapı ile ilişkilendirilmesi için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda seçilen katalizörler üzerinde X-ışını kırınım (XRD), taramalı elektron mikroskop (SEM), termal gravimetrik analiz (TGA), azot adsorpsiyonu/desorpsiyonu ile yüzey özelliklerinin tayini, indüktif olarak eşleşmiş plazma ile kimyasal analizler (ICP) gibi bilinen karakterizasyon teknikleri uygulanmış ve sonuçlar yorumlanmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde katalizör sentezlerinde kullanılan kimyasal maddeler, katalizör performans test sistemi, sentez yöntemleri ve karakterizasyon çalışmaları anlatılacaktır.

2.1. Materyaller

2.1.1. Kimyasal maddeler

Katalizör sentezlerinde kullanılan kimyasal maddeler ve bunların özellikleri Ek 1’de verilmiştir.

2.1.2. Gazlar

Katalizör sentezlerinde ve testlerinde kullanılan gazlar ve bunların özellikleri **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**’de verilmiştir.

Tablo 2. 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan gazlar.

Gazlar	Safılık (%)	Uygulama
Kuru hava	Yüksek safılık	Oksitleyici ajan / kalsinasyon
Helyum	99.9	İnert taşıyıcı gaz
Azot	99.9	İnert gaz
Hidrojen	99.9	Reaktan
Karbon monoksit	95.0	Reaktan

2.2. Çoklu Yüksek Basınç Katalizör Performans Test Sistemi

Katalizörlerin performans testleri, TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü’nde bulunan ve sekiz adet paralel sabit yataklı reaktör ile donatılmış AMTECH RS8 *Çoklu Yüksek Basınç Katalizör Performans Test Sistemi*’nde gerçekleştirilmiştir. Test sistemi **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**’de gösterilmektedir. Sistem gaz besleme, gaz karışım tankı, reaktörler, vaks ürün kapanı, sıvı ürün kapanı ve kontrol sisteminden oluşmaktadır.

Sistemde, 500°C sıcaklığa ve 100 bar basınca dayanıklı 8 sabit yataklı reaktöre bulunmaktadır. Çapı 7 mm olan bu reaktörler SS316L paslanmaz çelikten yapılmıştır (**Hata! Başvuru kaynağı**

bulunamadı.). Reaktörlerin yatak hacimleri en fazla 5 mL katalizör içerebilmektedir. Katalizör pelet veya toz formunda kullanılabilmektedir. Her reaktör için ayrı bir ısıtma sistemi vardır ve her reaktör farklı bir sıcaklığa ayarlanabilmektedir. Reaktör sıcaklıkları katalizör yatağına yerleştirilmiş bir ısı çifti ile ölçülmekte ve AMTECH yazılımı ile kontrol edilmektedir. Reaktör giriş ve çıkış hatları, hatlarda ve reaktör gövdesinde yoğunlaşmayı engellemek için ısıtılmaktadır. Her reaktör hattı için ayrı bir basınç sensörü ve basınç göstergesi bulunmaktadır ve basınçlar birbirinden bağımsız olarak kontrol edilebilmektedir.

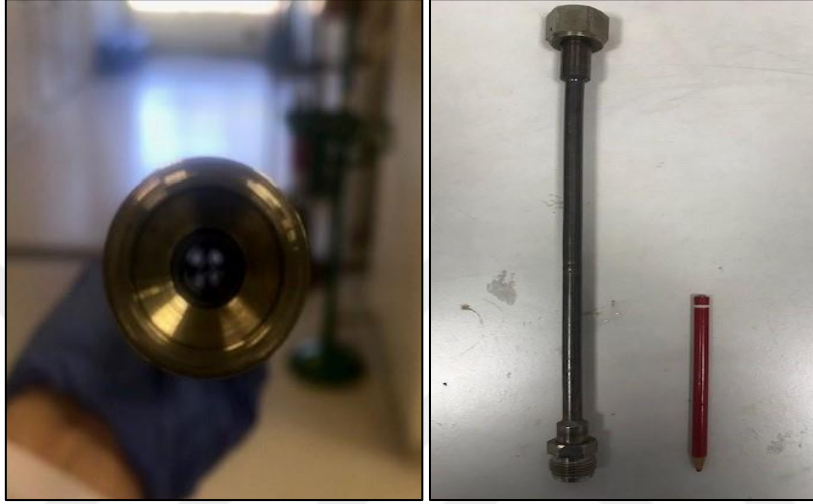


Şekil 2.1 Katalizör performans test sistemi.

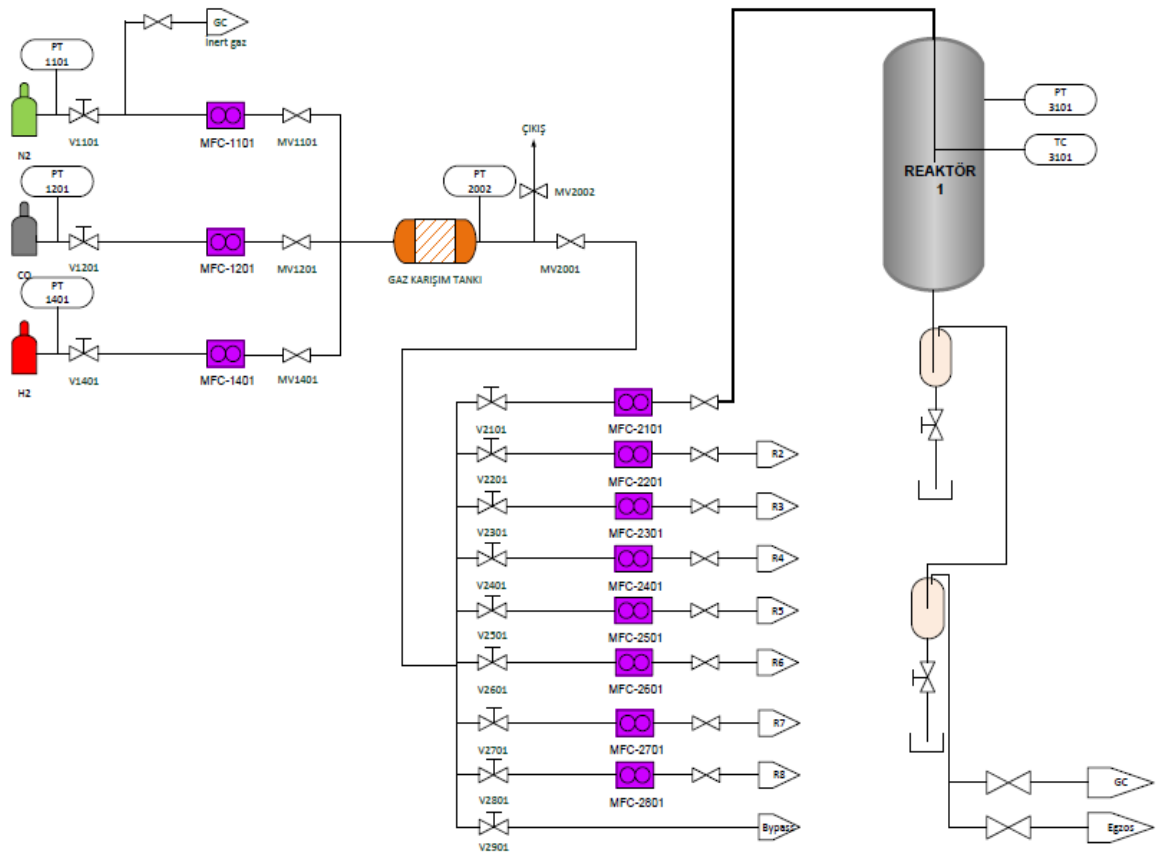
Test sistemi proses akış diyagramı **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**'de gösterilmektedir. H_2 ve CO, gaz karışım tankında karıştırılmakta ve istenen oranda sentez gazı elde edilmektedir. Sentez gazı, kütle akış kontrol sistemi ve vanaları (MFC) ile reaktörlere beslenmektedir. Ürünler ilk olarak vaks ürünlerin toplandığı sıcak kapana gelmektedir. Sıcak kapanda reaksiyon ürünü vaksların toplanması beklenmektedir. Vakslardan arındırılan reaksiyon ürünleri peşi sıra soğuk kapandan geçmektedir. Soğuk kapanda sıvı ürünler toplanmaktadır. Kalan gaz ürünler analiz edilmek üzere gaz kromatografi cihazına (GC) beslenmektedir. Gaz ürünlerin bileşiminde yer alan bir-beş karbonlu hidrokarbon ürünler ve karbon monoksit, hidrojen, oksijen, azot, karbondioksit gibi gazlar, üzerinde iki adet termal iletkenlik detektörü (TCD) ve bir adet alev iyonizasyon detektörü (FID) bulunan 7890 model Agilent marka gaz kromatografi cihazında analiz edilmektedir. Karbon monoksit ve hidrojen gazı dönüşümlerinin doğru

bir şekilde hesaplanabilmesi için belirli periyotlar ile bypass akımı da analiz edilmektedir. GC analiz sonuçları kullanılarak katalizör performansında belirleyici olan dönüşüm, seçicilik, ürün verimi vb. hesaplamalar yapılmaktadır.

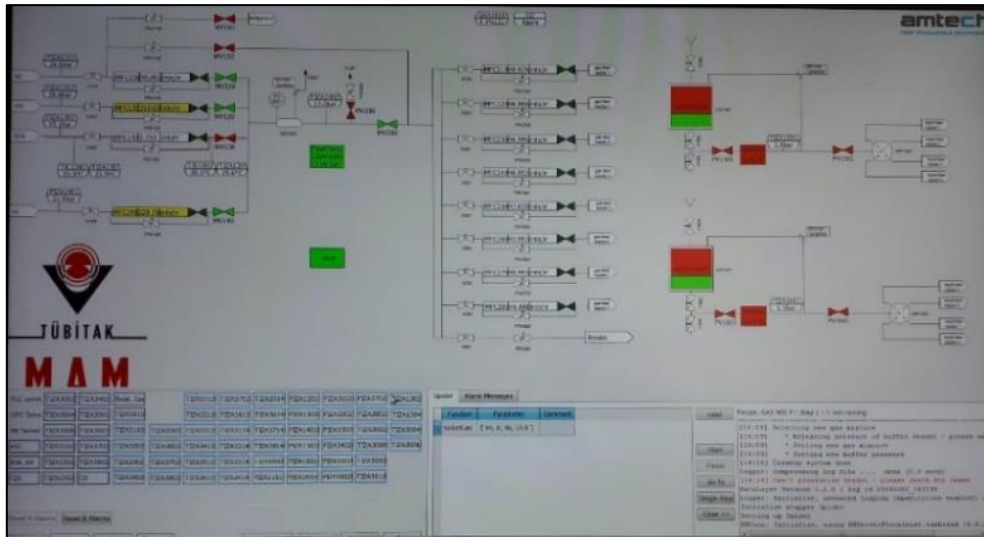
AMTECH yazılımı **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.** 'de gösterilmiştir. Gaz tüpü basıncı, karışım tankı basıncı, akış hızı Şekil 2. 4.a'da görülen ara yüz üzerinden kontrol edilmektedir. Reaktör basınç ve sıcaklıkları, hat sıcaklıkları, sıcak kapan ve soğuk kapan kontrol ekranı ise Şekil 2. 4.b 'de gösterilmiştir.



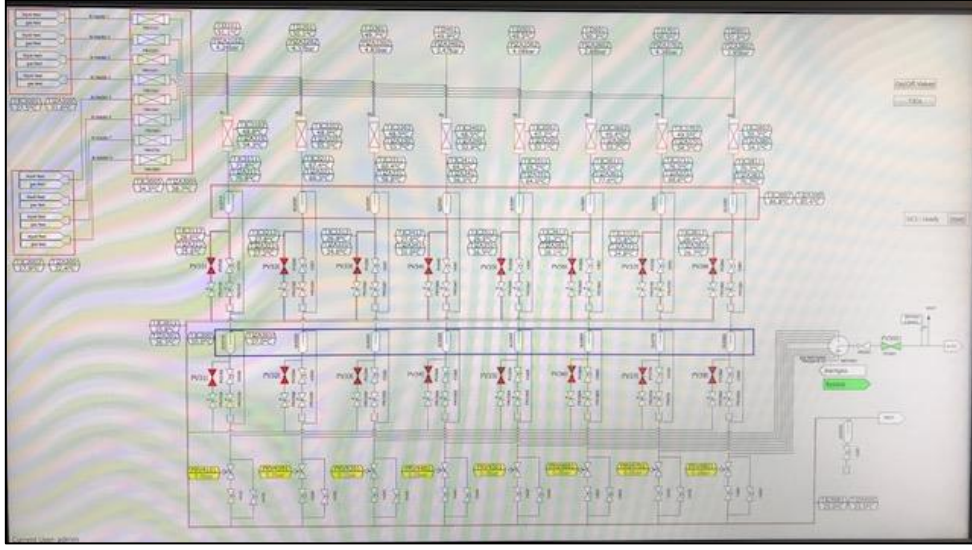
Şekil 2. 2 Test sisteminde kullanılan sabit yataklı reaktör.



Şekil 2. 3 Test sistemi proses akış diyagramı.



(a)



(b)

Şekil 2. 4 a) Test sistemi kontrol ara yüzü b) sıcaklık ve basınç kontrolü.

2.3. Katalizör Sentezleri

2.2.1. MCM-41 destekli katalizörler

MCM-41 sentezi:

MCM-41 mezogözenekli silika desteği Grün ve ark. (1999) tarafından önerilen yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Sentez çözeltisinde $\text{TEOS}/\text{CTAB}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}=1/0,152/2,8/141,2$ mol oranı kullanılmıştır. Üç boyunlu balon içerisinde distile su, %25'lik amonyak (NH_3) çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra setil trimetil amonyum bromür (CTAB) eklenip manyetik karıştırıcı yardımıyla berrak çözelti elde edilene kadar karıştırılır. Berrak çözelti elde edildiğinde, balon su banyosuna yerleştirilir. Manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırılan çözeltiye tetraetilortosilikat (TEOS) 15 dakika boyunca damla damla eklenir. TEOS'un tamamı eklendikten sonra karışımın aynı koşullarda 1 saat karışması sağlanır (**Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**). 1 saat sonunda oluşan beyaz kek, nuçe erleni-su trompu düzeneğinde mavi bant süzgeç kâğıdı yardımı ile süzülür. Süzülme bitince oluşan katı yaklaşık 100 mL distile su ile yıkanır. Yıkama işlemi sonunda nemli katı, etüvde 90°C 'da kurutulur. Kuruyan katı 550°C 'da 5 saat bekletilerek kalsine edilir. Kalsinasyon işlemi hava akımı altında yapılır.



Şekil 2. 5 MCM-41 deney düzeneği.

MCM-41 destekli katalizörlerin sentezi:

MCM-41 destekli katalizörler iki yöntem kullanılarak hazırlanmıştır. Yöntemlerden birinde; farklı demir bileşikleri, MCM-41 sentezi esnasında in-situ olarak ve ağırlıkça %10 oranında yapıya dahil edilmiştir. Bu çalışmada hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), demir klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve demir nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) gibi farklı demir öncülerinin etkisi araştırılmıştır. In-situ yöntemi ile karşılaştırmak amacıyla, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak ıslak emdirme yöntemiyle de MCM-41 destekli demir katalizör hazırlanmıştır. Her iki yöntemde de çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Sentez sonunda katalizörler 110°C kurutulmuş ve sonrasında 550°C de hava akımı altında 5 saat kalsine edilmiştir.

Islak emdirme yöntemi (Wet impregnation)

Bu yöntem demir bazlı destekli katalizörlerin sentezinde kullanılan yöntemlerden biridir. Yükleme oranına göre tartılan demir tuzu, hacimce destek malzemesinin gözenek hacmine eşit miktardaki çözücü içinde çözülerek metal çözeltisi hazırlanır. Metal çözeltisi, destek malzemesinin üzerine damla damla eklenir. Sürekli olarak manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Bu işlem sonrasında çözelti 50°C 'a ayarlanmış su banyosuna yerleştirilerek kuruyana kadar buharlaştırılır. **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.** da ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanan MCM-41 destekli katalizör örneği görülmektedir.



Şekil 2. 6 Islak emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizör örneği.

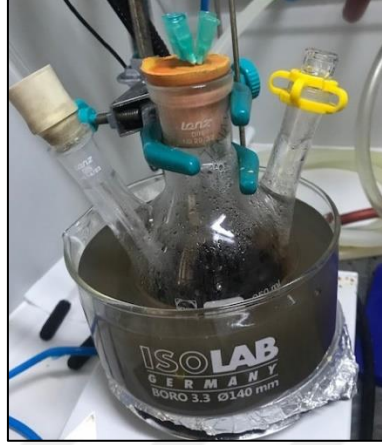
2.2.2. Poli (2,6-difenil-p-fenilen-oksit) (PPPO) destekli katalizörler

PPPO sentezi:

2,6-difenil-p-fenilen-oksitin (DPP) polimerizasyonu Yu ve ark. (2012) tarafından uygulanan oksidatif bir yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, katalizör olarak TMEDA (tetrametiletildiamin) varlığında bakır (I) klorür, çözücü olarak ise o-diklorobenzen kullanılır. A ve B olmak üzere iki çözelti hazırlanır. Polimerizasyon sırasında oluşan suyu uzaklaştırmak için susuz $MgSO_4$ tartılarak $85^\circ C$ e ayarlanmış yağ banyosuna yerleştirilen üç boyunlu balona ilave edilir. Üzerine o-diklorobenzen eklenir. Bu şekilde bir süre kuru hava altında manyetik karıştırıcı yardımı ile karışması sağlanır. Daha sonra, $CuCl$ ve TMEDA eklenir. Aynı bir beherde, difenilfenol monomeri o-diklorobenzen içinde çözülür. Hazırlanan bu çözelti, balona damla damla ilave edilir ve reaksiyon başlatılır. Kuru hava altında $85^\circ C$ da reaksiyon 24 saat boyunca devam ettirilir (**Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**). 24 saat sonunda balona hidrazin eklenerek reaksiyon sonlandırılır. Oda sıcaklığında tetrahidrofuran (THF) ile seyreltilerek karışması sağlanır. Elde edilen çözelti safsızlıklardan arındırmak için önce süzülür. Süzildükten sonra kolondan geçirilir. Kolon işleminin sonunda, metanolün içine damla damla ilave edilerek çökmesi sağlanır. Çöken polimer nuçe erleni-su trompu düzeneğinde süzülür. Elde edilen nemli beyaz katı vakum altında $50^\circ C$ sıcaklıkta 24 saat kurutulur. Kurutma sonrasında, numune öğütülerek $150-250\ \mu m$ (60-100 mesh) aralığındaki eleklerde toplanır. İstenen partikül boyut aralığında verim yaklaşık %50'dir.

PPPO destekli katalizörlerin sentezi:

Sentezlenen PPPO desteğine, katalizörün ağırlıkça %10'u demir olacak şekilde ve $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve Fe_2O_3 demir bileşikleri kullanılarak demir yüklenmiştir. Hazırlanan katalizörler 50°C vakum altında kurutulmuştur. Kalsinasyon işleminde ise, katalizör $2^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızıyla ısıtılarak 350°C 'e getirilmiş ve bu sıcaklıkta N_2 akışı altında 4 saat boyunca kalsinasyon devam etmiştir.



Şekil 2. 7 Poli(2,6 difenil-p-fenilen-oksit) deney düzeneği.

2.2.3. Polianilin (PANİ) destekli katalizörler

PANİ sentezi Gu ve ark. (2017) tarafından önerilen sonokimyasal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Bir erlen içerisinde anilin tartılır, 1N HCl ile çözülür. Manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli olarak karıştırılır. Aynı bir beherde ise, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve distile su koyularak ultrasonik banyo yardımı ile çözülmesi sağlanır. Beherde hazırlanmış olan bu tuz çözeltisi, anilin çözeltisine eklenir. Daha sonra, %25'lik H_2O_2 damla damla ilave edilir. Ultrasonik banyoya yerleştirilerek 4 saat bekletilir. Sürekli olarak renk değişimleri gözlenir. 4 saatin sonunda mavi bant süzgeç kâğıdı ile süzülür. Süzildükten sonra, süzüntü berrak olana kadar distile su ile yıkanır. Elde edilen nemli katı, 3 saat boyunca %5'lik amonyak çözeltisi ile muamele edilir. Bu süre sonunda tekrar süzülür. Süzüntünün pH'ı 7 olana kadar distile su ile yıkanır. Vakum altında 50°C 'da kurutulur.

PANİ desteğinin termal dayanımını arttırma çalışması

PANİ desteğinin termal dayanımını arttırmak için yüksek sıcaklığa (inert ortamda 3000°C hava ortamında 1400°C) dayanıklı hekzagonal bor nitrür kullanılmıştır. PANİ desteğine fiziksel karıştırma yöntemiyle ağırlıkça %15, 25, 40 oranlarında bor nitrür ilave edilerek 3 farklı numune elde edilmiştir. Numuneler spatül yardımıyla yeterince karıştırılarak homojen hale getirilmiştir.

2.2.4. Poliimid (PI) destekli katalizörler

Poliimid sentezi, poliamik asit (PAA) eldesi ve imid kürlemesi olarak iki aşamadan oluşmaktadır. Bu çalışmada klasik imid sentezlerinin dışına çıkılarak PAA eldesinden sonra ağırlıkça %10 demir bindirilmiş ve kürleme işlemine daha sonra geçilmiştir.

Poliamik Asit (PAA) eldesi:

3,3',4,4'-Bifenil tetrakarboksilik asit dianhidrit (BTDA) ve 4,4'-Oksidianilin (ODA) bileşiklerinden oluşan bir poliimid sentezlenmiştir. BTDA ve ODA kullanılarak hazırlanan poliimid reaksiyon denklemi **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**'de gösterilmiştir. Kuvvetli bir çözücü olan dimetil asetamid (DMAc) içerisinde katı içeriği %20 (w/v) olan PAA çözeltisi hazırlanır. Öncelikle manyetik karıştırıcı ve azot girişi ayarlanmış üç boyunlu bir balon buz banyosuna yerleştirilir. Sistem kurulduktan sonra bir diamin bileşiği olan ODA'dan 0,03 mol ve çözücü olarak kullanılan DMAc'den bir miktar eklenerek diamin çözünene kadar karıştırılır. Ardından balona dianhidrit bileşiğinden (BTDA) 0,03 mol yavaş yavaş ve üç kısım olarak ilave edilir ve çözünmesi için bir miktar daha DMAc ilave edilir. PAA çözeltisinin karıştırılmasına 24 saat devam edilir (**Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı..a**). Bu süre sonunda bal renginde viskoz bir poliamik asit çözeltisi elde edilir (**Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı..b**).

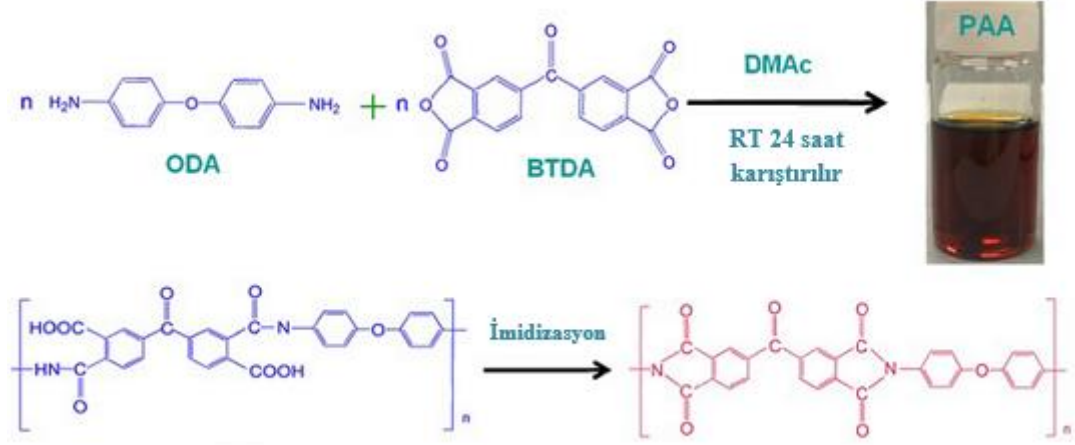
Demir ilavesi ve poliimidleşme:

Elde edilen PAA çözeltisi etanol içerisinde damla damla çöktürülür. Çöktürme işleminden sonra santrifüj yardımı ile etanol ayrılır. Elde edilen nemli ve beyaz katı 50°C vakum etüvünde kurutulur. %99 verim ile PAA elde edilir. Kuruyan PAA üzerine $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak ve ıslak emdirme yöntemi ile ağırlığının %10'u olacak şekilde demir yüklenir. Bu aşamadan sonra kürleme işlemine geçilir. Fırına yerleştirilerek 50°C'da 3 saat, 100°C'da 1 saat, 200°C'da 1 saat ve 300°C'da 1 saat bekletilerek imidizasyon işlemi tamamlanır.

2.2.5. Destekli katalizörlere promotör eklenmesi

%10 (%w) demir eklenen MCM-41 ve PPPO destekli katalizörlerin aktivitelerini arttırmak ve destek malzemesi üzerinde promotör etkisini incelemek amacıyla K, Na, Na/S promotörleri kullanılarak katalizörler hazırlanmıştır. K ve Na promotörlü katalizörler, katalizörün ağırlıkça %'3 ü oranında ıslak emdirme (wet impregnation) yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Na/S içeren katalizörler ise, ağırlıkça

katalizörün %0.3'ü Na ve % 0.1'i S olacak şekilde birlikte emdirme (co-impregnation) yöntemi ile hazırlanmıştır.



Şekil 2. 8 ODA ve BTDA ile hazırlanan poliimid reaksiyon denklemi (Zhou ve ark., 2014).



Şekil 2. 9 a) PAA sentez düzeneği b) 24 saat sonunda elde edilen PAA çözeltisi.

Birlikte emdirme (Co-impregnation)

Na/S promotörlü katalizörler birlikte emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Na ve S kaynağı olarak sırasıyla $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. %10 demir içeren MCM-41 ve PPPO destekli kalsine katalizörler etanol içerisinde dağıtılır. Homojen dağılması için ultrasonik banyoda bekletilir. Bu sırada $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzları distile suda ayrı ayrı çözülür. Ayrı ayrı hazırlanan bu iki tuz çözeltisi birbirine karıştırılır, desteğe damla damla emdirilir. 50°C 'ye ayarlanan su banyosunda solvent buharlaştırılır. Solventi buharlaşan MCM-41 destekli numuneler 110°C 'de

kurutulur ve 350°C'de hava akımı altında 4 saat kalsine edilir. PPPPO destekli nemli numuneler ise 50°C vakum altında kurutulur ve kuruyan katalizörler 350°C'de N₂ (50 mL/dk) geçirilerek 4 saat boyunca kalsine edilir.

2.2.6. Demir borid katalizörler

Literatür araştırmaları sonucunda, demir borid sentezi için metalurjik ve birlikte çöktürme yöntemlerinin denenmesine karar verilmiştir.

Birlikte çöktürme yöntemi:

Birlikte çöktürme yönteminde Fe(CH₃COO)₂, FeSO₄·7H₂O tuzları ve NaBH₄ kullanılmıştır.

FeSO₄·7H₂O ile demir borid sentezi:

0.5 M FeSO₄·7H₂O ve %1'lik (%wt) NaOH çözeltisi hazırlanır. Sentez balonundan azot gazı geçirilerek inert bir atmosfer sağlanır. Kostik çözeltisine NaBH₄ ilave edilerek, 0.5 M NaBH₄ çözeltisini hazırlanır. Bu hazırlanan çözelti, FeSO₄·7H₂O çözeltisine 45 dakika süre ile damla damla ilave edilir. Reaksiyonun 1.5 saat süresince azot gazı akımı altında devam etmesi sağlanır. Bu süre sonunda çökelti süzülüp aseton ile yıkanır ve 105°C'da kurutulur. Aynı yöntem ile farklı molaritede FeSO₄·7H₂O çözeltileri (0.25 M ve 0.05 M) kullanılarak da sentezler yapılmıştır.

Fe(CH₃COO)₃ ile demir borid sentezi:

Sentezin ilk aşamasında, çözücü kaynaklı oksidasyonu engellemek amacıyla su veya alkol kullanılmamaktadır (Wang ve Bartholomew, 1990). Bu nedenle bis eter (diglyme) ile %2'lik NaBH₄ çözeltisi hazırlanır. Sentez reaktöründen azot gazı geçirilerek inert bir atmosfer sağlanır. Azot atmosferinde sürekli karıştırma altında tutulan NaBH₄ çözeltisi üzerine 1 g Fe(CH₃COO)₃ ilave edilir. Azot atmosferinde sürekli karıştırma altında reaksiyon 3 gün devam eder. Elde edilen kek mavi bant süzgeç kâğıdı ile süzülerek, THF ile yıkandıktan sonra 50°C vakumlu etüvde kurutulur.

Demir borid oluşum reaksiyonunun aşağıdaki gibi ilerlemesi beklenmektedir:



Metalurjik yöntem:

Metalurjik yöntemde, amorf bor ile elementel Fe ve Fe₂O₃ bileşikleri fiziksel olarak karıştırılarak tüp fırında sırasıyla 1100°C ve 1000°C'ye kadar çıkılarak sentez gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrasında alaşım, 3 saat asit ve 3 saat NH₄Cl ile muamele edilerek demir borid oluşumu gözlenir.

Fe₂O₃ ve amorf bor karışımı uygun bir kroze içinde tüp fırına yerleştirilerek kademeli bir şekilde 1000°C'e ısıtılır ve bu sıcaklıkta fiziksel karışım 15 saat bekletilir. Oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra ele geçen ürün önce 1 N HCl ile 100°C'de 3 saat boyunca yıkanır. Asit ile yıkama işleminden sonra mavi bant süzgeç kâğıdı ile süzülerek ele geçen siyah katı etanol ile yıkanır. Daha sonra, 100°C'de 3 saat boyunca NH₄Cl ile yıkama işlemi yapılır. Bu işlem sonunda tekrar süzülerek etanol ile yıkanır. Kurutma işlemi ise 105°C'da yapılır.

Demir borid oluşumunun aşağıda verilen reaksiyona göre gerçekleşmesi beklenmektedir:



Elementel Fe ve Fe₂O₃ ile yapılan demir borid sentezlerinde aynı yöntem uygulanmış ancak elementel Fe kullanıldığında sıcaklık 1100°C'a kadar çıkarılmıştır.

Demir Borid Katalizörün Kükürt Toleransı Ölçümleri

Kükürt toleransı olduğu düşünülen demir borid katalizörünün kükürt toleransını ölçmeye yönelik ön denemeler yapılmıştır. Kükürt toleransının ölçümünde gravimetrik gaz sorpsiyon cihazı (HIDEN IGA 03) kullanılmıştır. Çalışmada takip edilen prosedür şu şekildedir:

1. Kalsine edilmiş katalizör sisteme yüklenir.
2. 150°C'de sabit ağırlığa kadar gaz arındırma işlemi (outgas) yapılır.
3. Katalizör oda sıcaklığına soğutulur.
4. Katalizör numune haznesinde in-situ olarak %95 N₂:%5 H₂ ile 350°C'de gece boyunca indirgeme işlemine tabi tutulur.
5. İndirgenen katalizöre gaz arındırma işlemi (outgas) yapılır ve oda sıcaklığına soğutulur.
6. Katalizörün N₂ adsorpsiyon izotermi ölçülür.
7. Oda sıcaklığında ve 150°C'de gaz arındırma işlemi (outgas) yapılır ve katalizör sabit ağırlıkta oda sıcaklığına kadar soğutulur.
8. Katalizörün CO adsorpsiyon izotermi ölçülür.
9. Katalizöre oda sıcaklığında ve 150°C 'de gaz arındırma işlemi (outgas) yapılır.

10. Katalizör 350°C ve 10 bar'da H₂S ile muamele edilir. Numune hazne basıncı 10 bar basınca geldikten sonra hazneden 4 saat boyunca ve 100 mL/dk ile 100 ppm H₂S balans N₂ gazı geçirilir.
11. Katalizöre oda sıcaklığında sabit ağırlığa kadar gaz arındırma işlemi (outgas) yapılır.
12. N₂ adsorpsiyon izotermi ölçülür.
13. Oda sıcaklığında ve 150°C'de gaz arındırma (outgas) yapılır ve numune sabit ağırlığa kadar oda sıcaklığına soğutulur.
14. CO adsorpsiyon izotermi ölçülür.

2.2.7. Hazırlanan katalizörlerin test sistemine yüklenmesi

Hazırlanan kalsine katalizörler test edilmek üzere Bölüm 2.2.'de bahsedilen reaktörlere yüklenmektedir. Farklı bileşimlere sahip katalizörlerin yoğunlukları birbirinden farklı olduğundan, aynı reaktör katalizör hacmini elde etmek üzere katalizör yükleme miktarları değiştirilmiştir (**Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**).

Tablo 2. 2 Katalizörlerin reaktöre yüklenme miktarları.

Katalizör	Yükleme miktarı (g)
MCM-41 destekli katalizörler	0.25
PPPO destekli katalizörler	0.50
PI destekli katalizörler	0.50
Demir borid katalizörler	~1.00

Katalizör yüklerken ilk olarak reaktörün ortasına cam yünü yerleştirilmekte ve katalizörün reaktör içinde sabit olarak kalması sağlanmaktadır. FT reaksiyonunun ekzotermik bir reaksiyon olmasından dolayı katalizör yüzeyinde sıcak noktalar oluşabilmektedir. Bunu engellemek ve ısı transferinin homojen olmasını sağlamak için katalizör hacimce 1:1 oranında kuvars tozu ile seyreltilmektedir. Seyreltilen katalizör reaktöre **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**'daki gibi yüklenmekte ve yatak boyu ölçülmektedir.

Yüklenen katalizörler reaksiyon öncesinde indirgeme işlemine tabi tutulmaktadır. İndirgeme sentez gazı akışında (H₂/CO=2, %10 N₂) 350°C'de 4 saat boyunca devam etmektedir. Bu süre sonunda, reaktörler N₂ akışında (15 mL/dk) soğutulmaktadır.

Literatür araştırmaları ve ön denemeler sonucunda istenen katalitik aktivite ve ürün dağılımını elde

etmek üzere reaksiyon şartları 340°C sıcaklık, 10 bar basınç, giriş gazı bileşimi $H_2/CO/N_2 = 45/45/10$ ve saatlik gaz boşluk hızı GHSV=2000 $saat^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Çıkış gazları, 5 valf, 4 kolon ve 3 detektör ile donatılmış gaz kromatografisi (Agilent, Model 7890 Series II) cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Alev iyonizasyon detektör (FID) kanalında, HP-PLOT Al_2O_3 S kolonu üzerinde C_1 ila C_6 hidrokarbon bileşikler analiz edilmektedir. HP-PLOT Q / Molsieve kolonlarını içeren birinci termal iletkenlik detektör (TCD) kanalında CO_2 , CO , O_2 ve N_2 bileşikler ve HP-PLOT Q içeren ikinci TCD kanalında H_2 bileşiği ölçülmektedir. Dedektör sıcaklıkları 250°C ve toplam analiz süresi 7 dakikadır. N_2 ve H_2 gazları taşıyıcı gazlar olarak kullanılmaktadır. Gaz kromatografisi, her çalışmadan önce bilinen bileşimlerin standart gaz numuneleri kullanılarak kalibre edilmektedir.



Şekil 2. 10 Reaktöre katalizör yüklenmesi.

2.4. Karakterizasyon Çalışmaları

Hazırlanan katalizörler çeşitli cihazlar ve yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan bu yöntem ve cihazlar **Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**’de gösterilmiştir.

Sentezlenen PPPO desteğinin ortalama molekül ağırlığı ile molekül ağırlık dağılımı tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile 25°C’de refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak 1 mL/dk akış hızında ölçülmüş ve çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) kullanılmıştır.

Termogravimetrik analizler (TGA) Perkin Elmer Pyris1 TGA analiz cihazında her örnek 25-900°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızı ile ve 30 mL/dk. azot akımında yapılmıştır.

Katalizörlerin kristal yapısını tanımlamak için X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan

cihaz Cu-K α radyasyonu kullanan (1.54 Å), 40 kV ve 15 mA’de çalışan Rigaku Miniflex 600 masaüstü toz XRD’dir.

Numunelerin yüzey alanları Quantachrome Autosorb 1C cihazı kullanılarak ve azot gazı adsorpsiyon izotermeleri çıkarılarak belirlenmiştir. Yüzey alanları Brunauer- Emmett- Teller (BET) yöntemi ile hesaplanmıştır.

Tablo 2. 3 Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan yöntem ve cihazlar.

Yöntem	Cihaz	Amaç
Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	Agilent 1100 Series	Polimerik desteklerin molekül ağırlığını ölçmek
Termogravimetrik Analizler (TGA)	Perkin Elmer Pyris 1 TGA analyzer	Termal dayanımı ölçmek
X- Işını Kırınım Spektroskopisi (XRD)	Rigaku Miniflex600	Kalitatif kristal faz analizi yapmak
Brunauer-Emmett-Teller (BET)	Quantachrome Autosorb 1C	Yüzey alanı hesaplamak
Taramalı Elektron Mikroskobu Enerji Dağılımlı X-ışın çözümleyici (SEM-EDX)	Tescan Vega 3 SBH	Yüzey morfolojisini ve yüzeyin kimyasal bileşimini incelemek
Nem Tayini Analizi	Mettler Toledo HG63	Gözenekli numunelerin nem miktarını ölçmek
İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)	Thermo Scientific 7000/6000 Series	Katalizör kompozisyonunu belirlemek
X-ışını Floresans Spektrometresi (XRF)	ThermoFisher Scientific ARL Perform’x Sequential XRF	Yarıkantitatif element analizi
Numune eleme işlemi	Spektrometer Kapder	Eleme işlemi

TESCAN marka VEGA 3 SBH model Taramalı Elektron Mikroskobu Enerji Dağılımlı X-ışın çözümleyici (SEM-EDX) ile sentezlenen katalizörlerin morfolojik yapıları ve yüzeylerindeki element kompozisyonları incelenmiştir. SEM ölçümleri için numuneler altın kaplanarak hazırlanmıştır.

İndüktif eşleşmiş plazma (ICP) analizi öncesinde, numunelerin nem miktarını ölçmek amacıyla METTLER TOLEDO HG63 model nem tayini cihazı ile 105°C’de nem tayini analizi yapılmıştır.

Katalizörlerin kimyasal kompozisyonunu belirlemek için ICP (İndüktif Eşleşmiş Plazma) kullanılmıştır. Numune hazırlanırken 0.05 g katalizör tartılarak lityum tetraborat ile 900°C’de eritiş metodu uygulanmıştır. Eritiş sonrasında numuneler asit karışımı (HCl, HNO₃) ile muamele edilmiştir.

Polimerik destek PPPO’nun öğütme sonrasındaki eleme işlemleri Kapder Marka 150-250 µm’lik

elekter kullanılarak yapılmıştır.

2.5. Hesaplamalar

GC analiz verileri kullanılarak dönüşüm ve seçicilikler çeşitli denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

CO dönüşümü:

$$X_{CO} = \frac{(F_{CO,giriş} - F_{CO,çıkış})}{(F_{CO,giriş})} \times 100 \quad (2.3)$$

Burada X_{CO} = % CO dönüşümü, F_{CO} = CO molar akışı (mol/saat) olarak tanımlanmıştır. Giriş ve çıkış, reaktöre besleme ve reaktör çıkışını ifade eder.

CO₂ seçiciliği:

$$S_{CO_2} = \frac{F \text{ mol CO}_2 \text{ çıkış}}{(F \text{ mol CO}_{giriş} - F \text{ mol CO}_{çıkış})} \times 100 \quad (2.4)$$

Burada F mol CO₂ çıkışı, çıkış akımındaki CO₂'nin molar akış hızıdır ve S_{CO_2} , CO₂'nin seçiciliğini ifade eder.

Hidrokarbon seçicilikleri:

$$S_{Cn}(C \text{ bazlı}) = \frac{n \cdot F \text{ mol ürün bileşimi } (Cn)_{çıkış}}{(F \text{ mol CO}_{giriş} - mF \text{ ol CO}_{çıkış}) - F \text{ mol CO}_2_{çıkış}} \times 100 \quad (2.5)$$

Hidrokarbon seçicilik değerleri, CO₂'siz olarak ve karbon bazında hesaplanmıştır çünkü CO₂ bir FT reaksiyonu hidrokarbon ürünü değildir. Burada; S_{Cn} , ürün gaz akımındaki n karbonlu bir bileşeni için karbon temelinde molar seçiciliğini (CO₂ hariç) ifade eder.

FT verimi:

$$FT \text{ Verimi} = \frac{\sum_{i=2}^6 (F \text{ mol ürünler}_i) \cdot n_i}{g \text{ Fe} \cdot 3600} \quad (2.6)$$

Burada FT verimi, birim zamanda gram demir başına Fischer-Tropsch ürün miktarı (mol C/s. g-Fe) olarak tanımlanır. n, her bir bileşenin karbon sayısıdır.

Olefin verimi:

$$\text{Olefin Verimi} = \frac{\sum_{i=2}^4 (F \text{ mol C}_2 - \text{C}_4 \text{ olefinler}_i) \cdot n_i \cdot \text{MA}_i}{g \text{ Fe} \cdot 3600} \quad (2.7)$$

Olefin üretim miktarı göstergesi olarak C₂-C₄ olefinlerinin bir karbon atom temelinde üretim verimi (g-olefin-C/s. g-Fe) hesaplanır. Burada F mol C₂-C₄ olefin ürününün molar akış hızıdır, n, karbon sayısıdır ve MA_C, karbonun moleküler ağırlığıdır. g Fe ise aktif metal olan demir miktarıdır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları ve Fischer-Tropsch-Olefin reaksiyonunda göstermiş oldukları performanslar incelenecektir.

3.1. Fischer-Tropsch Reaksiyonu Yoluyla Hafif Olefinlerin Sentezi İçin Poli(2,6-Difenil-P-Fenilen-Oksit) Destekli Demir Katalizörleri

Bu çalışmada FTO reaksiyonu için destek malzemesi olarak 2,6-difenil-p-fenilen-oksit (PPO) bazlı gözenekli bir polimer kullanılmıştır. Desteğin, yüzeyde oluşan reaksiyon ara maddelerinin kütle transferi üzerindeki etkisini ve bunun ürün seçiciliği ile ilişkisini anlamak amacıyla, PPPO destekli demir katalizörler FTO koşullarında test edilmiştir. Hazırlanan katalizörler test sistemine yüklenmeden önce TGA, XRD, SEM-EDX, ICP ve BET yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. FTO testleri 340°C, 10 bar ve H₂/CO=1 şartlarında gerçekleştirilmiştir. Promotörsüz katalizörlerin olefin seçiciliğini geliştirmek için potasyum ve sodyum alkali promotörleri kullanılmıştır.

3.1.1. Polimer ve katalizör karakterizasyon sonuçları

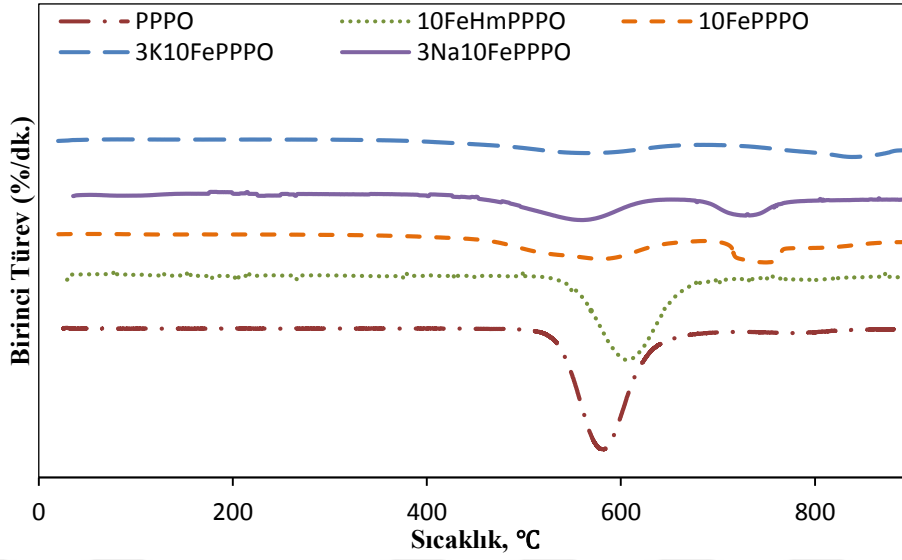
Uygulanan sentez yöntemi, polimerin fiziksel yapısı ve dolayısıyla bir katalizör desteği olarak davranışı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin, tam kurutma ile kalıcı gözeneklilik, inert çözücünün ve çapraz bağlayıcının miktarına ve türüne bağlıdır. Bu gözeneklilik de sertlik, yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı gibi diğer özellikleri büyük ölçüde etkiler (Boyko, 1975). Poli(2,6-difenil-p-fenilen-oksit) (PPPO)'nun fizikokimyasal özellikleri hakkında bilgi sağlamak için, katalizör hazırlanmasında kullanılmadan önce karakterize edilmiştir.

Sentezlenen poli (2,6-difenil-p-fenilen-oksit) desteğinin molekül ağırlığı, jel geçirgenlik kromatografisi ve kırılma indisi dedektörü ile belirlenmiştir. Ölçüm için çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) ve 1 mL/dk akış hızı kullanılmıştır. Sentezlenen PPPO numunesinin ve Sigma Aldrich'ten temin edilen Tenax ticari numunesinin ortalama molekül ağırlıkları sırasıyla Mn=143 000 ve 148 000 g/mol civarında bulunmuştur. Yüksek molekül ağırlığı (~150 000 g/mol) ve termal stabilite (500°C'ye kadar), daha düşük higroskopik davranış ve oksijene direnç gibi önemli özellikler sağlamaktadır (Alfeeli ve ark., 2011).

350°C'de kalsine formdaki PPPO' nun termogravimetrik davranışı, termogravimetrik analizör (TGA) Perkin Elmer Pyris1'de incelenmiştir. Numune, 10°C/dakikalık bir ısıtma hızıyla N₂ atmosferi altında ortam sıcaklığından 900°C'ye kadar ısıtılmıştır. ~500°C'ye kadar herhangi bir termal bozulma

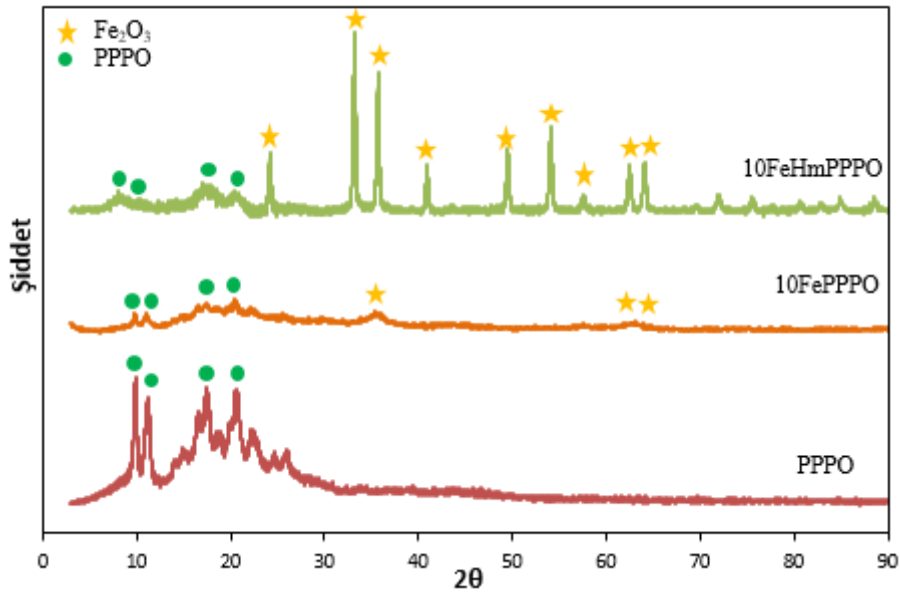
gözlenmemiştir (Şekil 3. 1.).

Bu durum, polimerik destek malzemesinin, yüksek sıcaklıkta Fischer-Tropsch reaksiyonunun üst sınırı olan 380°C'nin ötesinde bir termal stabiliteye sahip olacağını göstermektedir. Önceden kalsine edilmiş haldeki PPPO destekli demir katalizörlerin de stabilitesi, aynı koşullar altında TGA ölçümleri ile araştırılmıştır. Hematit (Fe_2O_3) ile hazırlanan 10FeHmPPPO'nun TGA analizinde, ağırlık kaybı miktarının %10 demir içeriğinin bir sonucu olarak azaldığı görülmektedir. 10FeHmPPPO'nun termal bozunma davranışının PPPO'nunki ile hemen hemen aynı olup, ağırlık kaybını gösteren pikin sola doğru hafif bir tepe kayması olduğu gözlemlenmiştir. Öte yandan, öncü olarak demir nitrat (10FePPPO) ile hazırlanan katalizörlerde tamamen farklı bir TGA profili elde edilmiştir. TGA profilinde 380-660°C ile 700-770°C arasında iki aşamalı kütle kaybı meydana gelmektedir. Bunun nedeninin PPPO'ya göre farklı termal bozunma davranışlarına sahip organik bileşiklerin verecek şekilde demir oksit türlerinin polimerik yapı ile etkileşiminden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. 700°C'nin üzerindeki ikinci aşama ağırlık kaybı ise, Lassoued ve ark. (2017) tarafından önerildiği gibi, demir oksidin bir geçiş fazını işaret etmektedir (Lassoued ve ark., 2017). Malina ve ark. (2014) belirttiği gibi, 625 ile 700°C arasındaki ilk geçiş sadece yapısaldır, diğer bir deyişle demir değerlik değişimi ile ilişkili değildir. Isıl etki ile $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'ün kübik yapısının, rombohedral olarak merkezlenmiş altıgen hematit yapısı olan $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'e kristalleşebileceği değerlendirilmektedir. 700°C'de, hematit kübik spinel yapı magnetit yapısına yavaş bir şekilde dönüşmekte, 825°C'nin üzerinde ise wüstit yapısı oluşmaktadır. Sorescu ve Xu (2012) tarafından önerildiği gibi, partikül boyutunun hematit numunelerinin termal davranışı üzerinde güçlü bir etkisi vardır. Çalışmalarında, bilyeli değirmende öğütülerek küçük partikül boyutuna getirilen hematit numuneleri, daha yüksek sıcaklıklarda faz dönüşümü gösterirken, daha büyük ortalama partikül boyutuna sahip hematit örneği inert atmosfer altında daha yüksek stabiliteye sahiptir. TGA çalışması ile, demir nitrat öncüsü ile hazırlanan katalizörlerle faz geçişlerinin görüldüğü, daha büyük partikül boyutuna sahip hematit ile hazırlanan örneğin ise faz değişimine karşı daha stabil bir davranış sergilediği anlaşılmıştır. 10FePPPO üzerinde $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fazında oluşan demir oksitlerin 10FeHmPPPO üzerinde bulunan aynı fazdaki demir oksitlerden daha küçük partikül boyutuna sahip olabileceği veya 400°C'nin altında uygulanan kalsinasyon sıcaklığı nedeniyle $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fazında olabileceği değerlendirilmektedir. $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ polimorf bir Fe_2O_3 fazı olup, yüksek sıcaklık uygulandığında $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fazına dönüşmektedir. Bu nedenle, 10FePPPO TGA analizinde 700°C'nin üzerindeki yüksek sıcaklık aralığında faz dönüşümlerinden kaynaklanan TGA piklerinin gözlemlenebileceği değerlendirilmektedir.



Şekil 3. 1 Sentezlenen polimer, poli(2,6-difenil-p-fenilen-oksit) (PPPO) ve PPPO destekli demir katalizörlerin TGA profilleri.

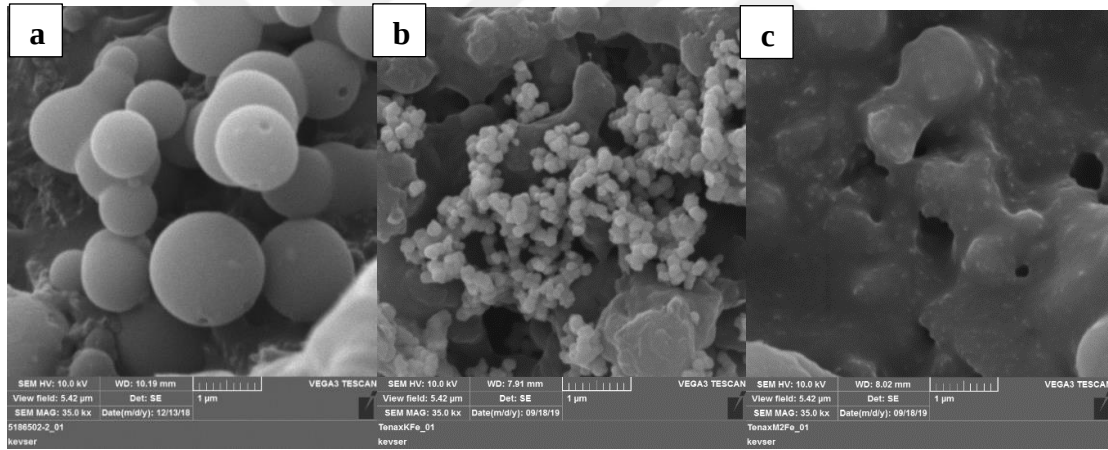
X-ışını kırınım ölçümleri, bir toz X-ışını kırınım ölçer üzerinde 0.5 ile adım adım 3 ile 90 arasındaki 20 açıları taranarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3. 2). XRD ölçümleri sentezlenen orijinal PPPO'nun XRD ölçümleri ile karşılaştırıldığında, tüm numuneler için poli(2,6-difenil-p-fenilen-oksit) yapısı doğrulanmıştır. Amorf poli(2,6-difenil-p-fenilen-oksit) yapısının göstergesi olan XRD pikleri, 9.8°, 11.2°, 17.4° ve 20.6° 2θ değerlerinde tespit edilmiştir. Kristalin fazla ilgili 34.7°, 38.2°, 38.9° ve 44.7° 2θ XRD piklerinin olmaması, PPPO'nun amorf topografyasını desteklemektedir (Alfeeli ve ark., 2011). 10FeHmPPPO XRD ölçümünde sırasıyla (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (214) ve (300) hematit düzlemlerine indekslenen 24.18°, 33.15°, 35.61°, 40.85°, 49.48°, 54.09°, 57.43°, 62.45° ve 63.99° X-ışını kırınım pikleri hekzagonal hematit (JCPDS No. 33-0664) yapısını göstermektedir. Ayrıca, 2θ = 33.15° ve 35.61°'de hematitin daha şiddetli pik vermesi, hematit fazının yüksek kristalinitesine de işaret etmektedir (Han ve ark., 2019). 10FePPPO katalizörü, 10FeHmPPPO katalizöründe olduğu gibi aynı miktarda demir içermesine rağmen, sadece 2θ = 35.61° 62.45° ve 63.99° 2θ değerlerinde belirgin pikler fark edilmiştir. Demir nitrat öncüsü ile hazırlanan PPPO destekli katalizörlerin muhtemelen nano boyutlu demir içeriği nedeniyle farklı bir hematit yapısı ve morfolojisine sahip olduğu düşünülmektedir. Bu durumun, katalitik performansta da önemli bir rol oynadığı değerlendirilmektedir.



Şekil 3. 2 Kalsine formda PPPO ve PPPO destekli demir katalizörlerin XRD modeli.

Polimerlerin mikro yapıları, fiziksel yapısının daha iyi anlaşılması için elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Şekil 3. 3'te sentezlenen polimerin, 230-240 µm civarında bir küme boyutuna sahip gözenekli yapısının olduğu görülmektedir. Polimer, ortalama 1 µm civarında boyuta sahip küresel taneciklerden oluşan yığınlardan oluşmaktadır. Küresel taneciklerin bir kısmında mikro gözenekli ağızlar da fark edilmektedir. İki farklı tür gözeneklilik gözlemlenmektedir; bir tanesi küresel taneciklerden oluşan yığınların arasındaki 2-3 mikron boyutunda açıklıklardır, diğeri ise küresel taneciklerin üzerinde bulunan ~0.1 mikron çapındaki mikrogözeneklerdir. Bu durumun, Zhao ve Pignatello (2004)'nın model destekli karakterizasyon sonuçlarıyla tutarlı olduğu değerlendirilmektedir. Zhao ve Pignatello (2004), bu camsı polimerin katı faz çözünmesi ve doldurulabilecek boşluklardan oluştuğunu iddia etmektedirler. Bu boşlukların rastgele dağılmış mikro gözenekli veya ultramikro gözenekli olduğunu belirtmişlerdir. Demir emdirme ve kalsinasyon sonrasında küresel tanecikli belirgin görünüm kaybolarak eriyik görünümlü bir yapı ortaya çıkmaktadır. Demir oksit kümelerinin, demir öncülünün türüne bağlı olarak (demir nitrat veya hematit) destek malzemesi üzerinde farklı konumlara yerleştiği görülmektedir. Hematit dış yüzeyde 0,1-0,2 µm boyutunda partiküller halinde bulunuyorken, demir nitratın kalsinasyonu ile oluşan demir oksit, yüzey pürüzlülüğü görünümü verecek şekilde ve polimerik yüzeyin içine gömülmüş konumda bulunmaktadır. Demir oksidin polimerik destek üzerindeki yerini ve dağılımını araştırmak için hazırlanan katalizörlerin SEM görüntülerinde gözlemlenen daha parlak bölgeler, enerji dağılımlı X-ışını (EDX) ile analiz edilmiştir. EDX ile analiz edilen bölgeler ve sonuçlar

Tablo 3. 1'de verilmektedir. Yapılan EDX analizlerine göre, 10FeHmPPPO üzerinde demir açısından zengin olduğu düşünülen parlak bölgeler %78 demir içermektedir. 10FeHmPPPO için, tüm yüzeydeki ortalama demir içeriği ise %24 olarak bulunmuştur. Yüzeylerinde belirgin parlak bölgeler gözlemlenmeyen 10FePPPO ve 3K10FePPPO'nun dış yüzeyindeki ortalama demir içeriğinin ise sırasıyla, %7,2 ile %19,6 olduğu görülmektedir. 10FePPPO ve 3K10FePPPO'da 10FeHmPPPO'ya oranla daha iyi dengelenmiş bir demir dağılımının gözlemlenmiş olması, demir öncüsünün önemini ifade etmektedir. Etanol çözeltisinde demir nitratin çözülmesi ile oluşan katyonik demir türleri, polimerik yapıdaki açıklıklara veya boşluklara kolaylıkla difüze olmakta ve demir kümelerinin belirli bir boyutun ötesinde büyümesi engellenmektedir. Durak-Çetin ve ark. (2016), gözenek genişliği ile FeOx küme boyutu arasında, katalitik aktivite üzerinde belirleyici olabilecek bir denge olabileceğini raporlamışlardır. FeOx küme boyutunun, desteğin tekstürel özelliklerine bağlı olduğu düşünülmektedir. 10FeHmPPPO ile karşılaştırıldığında, 10FePPPO ile elde edilen daha yüksek CO dönüşümü, demir oksit bileşiklerinin partikül boyutunun katalitik aktivite ile olan ilişkisini desteklemektedir.



Şekil 3. 3 a) poli (2,6-difenil-p-fenilen-oksit) (PPPO), **b)** 10FeHmPPPO , **c)** 10FePPPO'nun SEM görüntüleri.

Sentezlenen polimer ve polimer destekli katalizörlerin BET yüzey alanları

Tablo 3. 1'de verilmektedir. Polimerik yapıdaki tüm açıklıkların veya boşlukların demir oksit partikülleri ile doldurulması nedeniyle, demir yüklemesi sonrasında polimerin toplam yüzey alanı tüm katalizörlerde önemli ölçüde azalmıştır. PPPO destekli demir katalizörlerin sıfıra yakın olarak ölçülen gözenek hacimleri, polimerik matris içinde mevcut boşlukların demir bileşikleriyle dolduğunu kanıtlamaktadır.

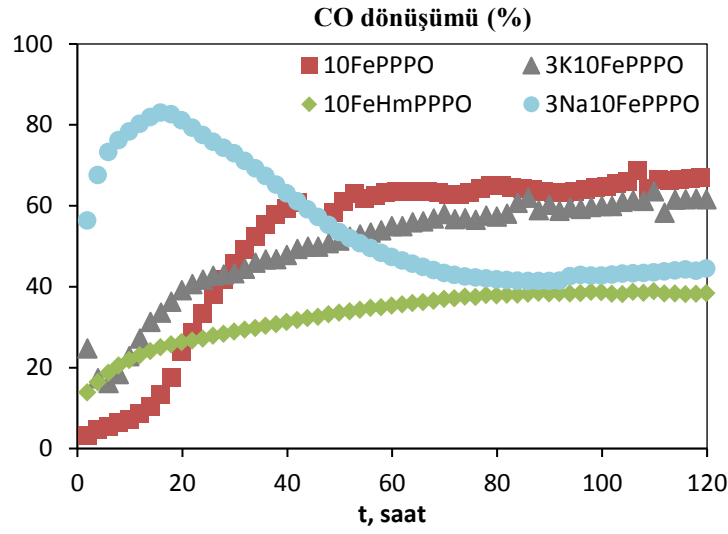


Tablo 3. 1 PPPO destekli katalizörlerin ICP, EDX ve BET yüzey alanı sonuçları.

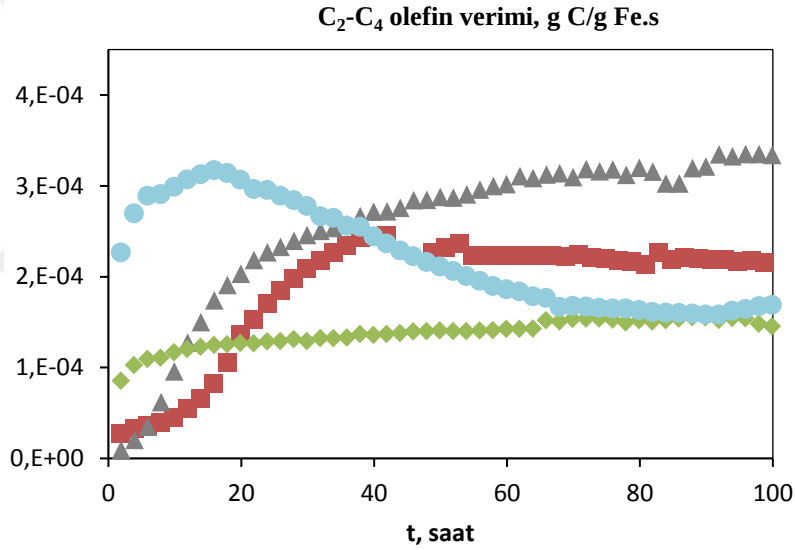
Katalizör	BET Yüzey Alanı, m ² /g	ICP (%)			EDX (% Fe)	
		Fe	K	Na	Tam Alan	Nokta
PPPO	57.61	-	-	-	-	-
10FeHmPPPO	1.72	7.1	-	-	24.1	78,2
10FePPPO	0.91	10.4	-	-	19.6	13.3
3K10FePPPO	1.89	10.7	1.6	-	10.4	7.2
3Na10FePPPO	2.25	9.9	-	2.9	-	-

3.1.2. Katalitik reaksiyon sonuçları

Poli(2,6-difenil-p-fenilen-oksit) (PPPO) destekli demir katalizörleri için CO dönüşümleri ve C₂-C₄olefin verimleri Şekil 3. 4 ve Şekil 3. 5' teki grafiklerde verilmektedir. Grafikler incelediğinde, sodyum promotörlü katalizör (3Na10FePPPO) için CO dönüşümü ilk 40 saate kadar en yüksektir. Reaksiyonun başlangıç periyodu sırasında, sodyum promotörlü katalizör (3Na10FePPPO) yaklaşık 16 saatte maksimum %83 CO dönüşümüne ulaşmakta ve zamanla deaktive olmaya başlamaktadır. Benzer şekilde, potasyum promotörlü katalizör (3K10FePPPO), promotörsüz katalizörlere (10FePPPO, 10FeHmPPPO) oranla daha yüksek başlangıç dönüşümlerine sahiptir. Demir nitrat ile hazırlanan promotörsüz katalizör için (10FePPPO), reaksiyonun ilk 15 saatlik periyodundan sonra CO dönüşümünde hızlı bir artış gözlemlenmekte ve ardından ulaşılan maksimum CO dönüşüm değerinde bir değişim olmadan reaksiyon devam etmektedir. Reaksiyonun başlamasından 70 saat sonra, %65 ile en yüksek CO dönüşümü, promotörsüz 10FePPPO katalizörü için elde edilmiştir. Hematit ile hazırlanan diğer promotörsüz katalizör (10FeHmPPPO) üzerinde reaksiyonun ilk 20 saatlik aşamasında 10FePPPO'ye göre daha yüksek bir CO dönüşümü elde edilmiş ancak CO dönüşümü 10FePPPO'ya göre çok daha yavaş bir artış göstermiştir. Bu durum, başlangıç demir türlerinin/demir öncüsünün aktivasyon süresi ve toplam katalitik aktivite üzerindeki önemini göstermektedir. Şekil 3. 5'te görüldüğü gibi C₂-C₄ olefin verimlerinde de benzer bir eğilim gözlemlenmektedir. En yüksek C₂-C₄ olefin verimi 3K10FePPPO katalizörü üzerinde elde edilmiştir.



Şekil 3. 4 PPPO destekli katalizörlerin %CO dönüşüm grafiği.



Şekil 3. 5 PPPO destekli katalizörlerin C₂-C₄ olefin verimi grafiği.

Reaksiyonun başlamasından 70 saat sonra görülen CO dönüşümleri ve seçicilik değerleri Tablo 3. 2' de verilmektedir. Tabloda görüldüğü gibi, C₂-C₄ olefinlerin seçiciliği 10FePPPO için %30.08 iken, 3Na10FePPPO ve 3K10FePPPO için yaklaşık %55.1'e yükselmiştir. Benzer şekilde, C₅₊ bileşikler için de seçicilik, alkali promotörlerin varlığında artmıştır. Zincir büyüme hızının bir ölçüsü olarak C₅₊ seçiciliği, 10FePPPO için %4.86 iken sodyum ve potasyum promotörlü katalizörler için sırasıyla %12.75 ve %8.91'e yükselmiştir. Olefin seçiciliğindeki ve zincir büyüme hızındaki artışa paralel olarak, metan ve C₂-C₄ parafin seçiciliğinde de eş zamanlı bir azalma gözlenmiştir. Metan ve parafin seçicilikleri 10FePPPO için sırasıyla %40 ve %25.05 iken, promotör varlığında metan seçiciliği %20-25'e ve parafin

seçiciliği %8-13'e düşmektedir. Bu durum, alkali promotörlerin hidrojenasyon yoluyla reaksiyon sonlandırma hızını sınırladığını göstermektedir. Alkali promotörlerin, daha fazla olefin ve yüksek moleküler ağırlıklı hidrokarbonlar (C_{5+}) vermek üzere reaksiyon mekanizmasını etkilemektedir. C_1 - C_{5+} gaz faz hidrokarbon seçiciliği promotörsüz katalizörde % 70.5- 70.7 iken sodyum ve potasyum promotörlü katalizörlerde C_1 - C_{5+} gaz faz hidrokarbon seçiciliği sırasıyla % 37.3 ve 59.07' ye düşmüştür. Alkali promotörlü katalizörler için 100. saatten sonra gözlemlenen basınç artışı ve deaktivasyon, CO'nun ayrışmalı olarak adsorpsiyon hızının artması ve Fischer-Tropsch reaksiyon seçiciliğinin hafif olefinlere doğru kaymasının bir belirtici olarak kabul edilmiştir. Ayrıca, 10FeHmPPPO katalizöründe çok daha düşük CO dönüşümü görülmüş olsa bile, 10FeHmPPPO ve 10FePPPO katalizörlerinin seçicilik değerlerinin birbirine oldukça benzer olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum, CO dönüşümü ile seçicilik değerleri arasında doğrudan bir ilişki olmadığını göstermektedir. Bir diğer deyişle reaksiyonun aşaması ile seçicilik arasında doğrudan bir ilişki bulunmayabileceği değerlendirilmektedir. 10FeHmPPPO ile elde edilen düşük CO dönüşümü, CO ayrışması ve zincir büyüme reaksiyonları için mevcut olan aktif merkez sayısının azalmasıyla ilişkili olduğuna işaret etmektedir. 10FePPPO ve 10FeHmPPPO'nun SEM görüntülerinden hatırlanacağı üzere, demir tuzu olarak demir nitrat kullanıldığı durumda (10FePPPO) destek malzeme yüzeyinde oluşan demir oksitler yüzeye gömülü durumdadır. Bu nedenle aktif demir oksit bileşikleri polimerik katman içinde iyi dağılmaktadır. Ancak demir bileşiği olarak hematit kullanıldığında (10FeHmPPPO) küresel polimerik yüzeylerin dış kısmında demir öbekleri oluşmaktadır (Oschatz ve ark., 2016b). Katalitik olarak aktif demir partiküllerinin herhangi bir difüzyon kısıtlaması olmaksızın membran tabakaları içinde hapsedilmesi (10FePPPO durumunda olduğu gibi), reaksiyonun ilerlemesini desteklerken demir partiküllerinin büyümesini sınırlamaktadır. Öte yandan 10FeHmPPPO'daki büyük demir öbeklerinin varlığında, istenmeyen Boudouard reaksiyonu yoluyla açık demir yüzeylerinin koklaşması ve mevcut aktif merkez sayısının azalmasına muhtemeldir. Kütle transferine çok açık demir öbekleri üzerinde karbon filament büyümesi daha hızlı gerçekleşebilmekte ve katalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Tablo 3. 3'te reaksiyonun başlamasından 70 saat sonrası için olefin ve FT verimleri ve olefin/parafin oranları verilmektedir. Tabloda, C_2 - C_4 O/P oranlarının, alkali promotörlü katalizörler için önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Örneğin, C_2 'nin O/P oranı 3Na10FePPPO ve 3K10FePPPO için 3.54 ve 1.61 iken, 10FePPPO için sadece 0.27' dir. Alkali promotörlü katalizörler için C_3 ve C_4 için O/P oranlarında daha dikkate değer artışlar elde edilmiştir. C_3 ve C_4 'ün O/P oranları 3Na10FePPPO için 12.4 ve 11.22, 3K10FePPPO için 8.47 ve 8.71 olarak bulunmuştur. Artan O/P oranının aksine, düşük CO dönüşümü

Tablo 3. 2 Reaksiyonun başlamasından 70 saat sonra %CO dönüşümü ve seçicilik değerleri.

Katalizör	% CO	S(% C)* TOPLAM C1-C5+	Hidrokarbonların Normalize Seçicilikleri (% C, mol bazlı)**			
			CH ₄	C ₂ -C ₄ Olefin	C ₂ -C ₄ Parafin	C ₅ +
10FeHmPPPO	36.95	70.53	41.2	25.80	24.41	8.39
10FePPPO	63.34	70.72	40.01	30.08	25.05	4.86
3Na10FePPPO	43.40	37.32	24.46	55.13	7.67	12.75
3K10FePPPO	57.91	59.07	22.73	55.14	13.23	8.91

* Gaz kromatografisi ile ölçülen C₁ - C₅+ hidrokarbon ürünlerinin mol yüzdesi, karbon bazında dönüştürülen toplam mol - Denklem 2.5, CO₂ içermeyen bazda

** Toplam hidrokarbon C₁-C₅+ hidrokarbon ürünleri başına karbon bazında C₁ ila C₅+ hidrokarbon ürünlerinin mol yüzdesi nedeniyle promotörsüz katalizörlere kıyasla 3Na10FePPPO ve 3K10FePPPO için FT verimleri daha düşüktür. Öte yandan, olefin verimleri açısından en yüksek sonuç potasyum promotörlü katalizör için elde edilmiştir. Tablo 3. 2 ve Tablo 3. 3'te görüldüğü gibi, demir katalizörlerinin katalitik performansı, alkali promotörlerin varlığında hafif olefinler yönünde iyileştirilebilmiştir. Potasyum ve sodyum ilavesi, daha düşük metan seçiciliğine ve O / P oranında önemli bir artışa yol açmaktadır. Bu bulgu, alkali bileşiklerin demir katalizörlerine ilavesinin hem 1-alken hem de yüksek moleküler ağırlıklı hidrokarbon seçiciliğinde bir artışa neden olduğu fikrini desteklemektedir (Gaube ve Klein, 2008). Sodyumun etkisi genellikle C-O bağlarının gücünde bir azalma ile açıklanmaktadır. Azalan C-O bağ kuvveti, yüzeyde daha yüksek ayrışmalı CO adsorpsiyonuna yol açmaktadır (Cheng ve ark., 2015). Benzer şekilde, potasyum destekli demir bazlı katalizör üzerindeki CO ve H₂ moleküllerinin adsorpsiyon güçlerindeki değişiklikler CO'nun ayrışmalı adsorpsiyonu kolaylaştırmakta, Fe-C bağ gücünü arttırmakta ve Fe-H bağını zayıflatmaktadır (Ma ve ark., 2007).

Tablo 3. 4'te H₂'nin CO'ya kullanım oranı, zincir büyüme olasılığı (α) ve C₁-C₅+ hidrokarbonların kütle fraksiyonları verilmektedir. Tablo 3. 4'te görüldüğü üzere, demir nitrat tuzu ile hazırlanan 10FePPPO katalizörü için CO₂ seçiciliği, dönüşen CO temelinde yaklaşık %41 iken, alkali promotörlü 3Na10FePPPO ve 3K10FePPPO katalizörleri için sırasıyla %30.04 ve %26.83 değerleri elde edilmiştir. Kinetik olarak, CO₂ oluşum hızı su-gaz-dönüşüm reaksiyonu (WGS) yoluyla sıcaklıkla birlikte artmakta ve demir bazlı katalizörlerde dengeye yaklaşmaktadır.

Tablo 3. 3 Reaksiyonun başlamasından 70 saat sonra olefin verimi, FT verimi ve olefin/parafin oranları.

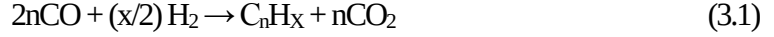
Katalizör	Olefin Verimi, $\times 10^{-4}$ g C/g FeS	FT verimi ($r_{CO'}$ dan HC'lere), $\times 10^{-5}$ mol CO dönüşümünden hydrocarbonlara g FeS	Karbon bazlı Olefin/parafin oranı		
			C2	C3	C4
10FeHmPPPO	1.54	4.97	0.31	2.27	3.69
10FePPPO	2.22	6.15	0.27	2.75	4.20
3Na10FePPPO	1.68	2.54	3.54	12.40	11.22
3K10FePPPO	3.11	4.68	1.61	8.47	8.71

Tablo 3. 4 Reaksiyonun başlamasından 70 saat sonra CO₂ seçiciliği, H₂' nin CO' ya kullanım oranı ve zincir büyüme olasılığı (α).

Katalizör	%SCO ₂	H ₂ ' nin CO' ya kullanım oranı	Zincir büyüme olasılığı, α (C1-C6)
10FeHmPPPO	26.93	0.88	0.48
10FePPPO	40.44	0.88	0.43
3Na10FePPPO	30.04	0.69	0.60
3K10FePPPO	26.83	0.74	0.53

Ma ve ark. (2007) tarafından potasyum promotörünün, WGS'nin hızını Fischer-Tropsch reaksiyon hızından daha fazla arttırdığı, ardından artan reaksiyon sıcaklığının promotörsüz demir katalizöre oranla WGS reaksiyonu üzerindeki etkisini bastırdığını raporlamışlardır. WGS, FTS reaksiyonu ile oluşan su buharını kullanan ve H₂/CO oranında değişime yol açan ikincil bir reaksiyon olduğundan, WGS reaksiyon hızı ile FTS reaksiyon hızı ilişkili görünmektedir. Bu ilişkiyi belirleyebilmek için, H₂' nin CO' ya kullanım oranı, hem FTS'nin hem de WGS'nin ilerleyişini tahmin etmek için güvenilir bir parametredir. Prensipite, FTS reaksiyonu, kısmen hidrojene olan ve büyüyen hidrokarbon zincirine dahil olan "C₁" ara maddesi üzerinden ilerlemektedir. Aşağıda verilen basitleştirilmiş reaksiyon stokiometrisine göre, nihai üründe %50 kadar yüksek CO₂ seçiciliği beklenmektedir (Arawaka ve Bell,

1983):



WGS H_2 ürettiğinden, H_2 'nin CO 'ya kullanım oranı, WGS dengesine yaklaştıkça azalmaktadır. Tablo 3. 4'te görüldüğü gibi, promotörsüz katalizörler için H_2 'nin CO 'ya kullanım oranı 0.88 iken, Na ve K promotörlü katalizörlerde sırasıyla 0.69 ve 0.74'tür. Alkali promotör, olefin ve daha yüksek hidrokarbon seçiciliğini desteklerken, CO_2 oluşumunu bir dereceye kadar bastırmaktadır. Alkali promotörlü katalizörlerle H_2 'nin CO 'ya kullanım oranının düşük ve CO_2 seçiciliğinin yüksek olması beklenmektedir. Ancak beklenmedik şekilde alkali promotörlü katalizörlerde daha düşük CO_2 seçiciliği elde edilmiştir. Bu durum ancak alkali promotörlü katalizörler üzerinde sağlanan düşük CO dönüşümleri ile açıklanabilmektedir. Çünkü reaksiyon ürünü olan CO_2 ve H_2O kısmi basınçları, düşük dönüşüm koşullarında WGS reaksiyonunda daha aktif olduğu bilinen demir karbürlerin demir oksitlere dönüşümü için yeterince yüksek olmayacaktır (Eliason ve Bartholomew, 1999). 10FeHmPPPO ile 10FePPPO aynı $\text{H}_2/\text{CO}=0.88$ kullanım oranına sahip olmasına rağmen, 10FeHmPPPO üzerinde daha düşük bir CO_2 seçiciliği (%26.19) elde edilmiştir. 10FeHmPPPO katalizörün kalsine formunun SEM görüntülerinden hatırlanacağı üzere, bu katalizör üzerine yüklenen demir öbekler halinde polimerik desteğin dış yüzeyinde yer almaktadır. Bu durumun demir öbeklerinin daha da topaklaşmasını kolaylaştırabileceği ve CO dönüşümünü azaltabileceği değerlendirilmektedir. Alkali promotörlü katalizörler için de benzer şekilde açıklandığı üzere, su-gaz dönüşüm (WGS) reaksiyonunun düşük dönüşüm koşulları altında dengeden açıkça daha uzakta olması beklenmektedir.

3.2. Fischer-Tropsch Reaksiyonu Yoluyla Hafif Olefinlerin Sentezi İçin MCM-41 Destekli Demir Katalizörleri

Destek tipinin, yüzeyde oluşan reaksiyon ara maddelerinin kütle transferini etkileyen parametrelerden biri olduğu iyi bilinmektedir. Zincir sonlandırma kinetiği optimize edilmiş bir katalizör geliştirmek için, MCM-41 destekli demir katalizörleri hazırlanmış, karakterize edilmiş ve test edilmiştir. Bu çalışmada, MCM-41 ile ilgili önceki çalışmalardan farklı olarak, demir öncüsü, hidrotermal sentezi sırasında MCM-41 yapısına dahil edilmiştir. Bu kapsamda FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 gibi farklı demir öncülerinin etkisi araştırılmıştır. Karşılaştırma için MCM-41 destekli demir katalizörü $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ tuzu kullanılarak ve ıslak emdirme yöntemi ile de hazırlanmıştır. Katalizör hazırlamada kullanılan tuzlara ve yöntemine göre katalizör kodları şu şekilde verilmiştir:

10FeMCM1 – in situ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

10FeMCM2 – in situ Fe_2O_3

10FeMCM3 – in situ Fe_3O_4

10FeMCM4 – ex-situ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

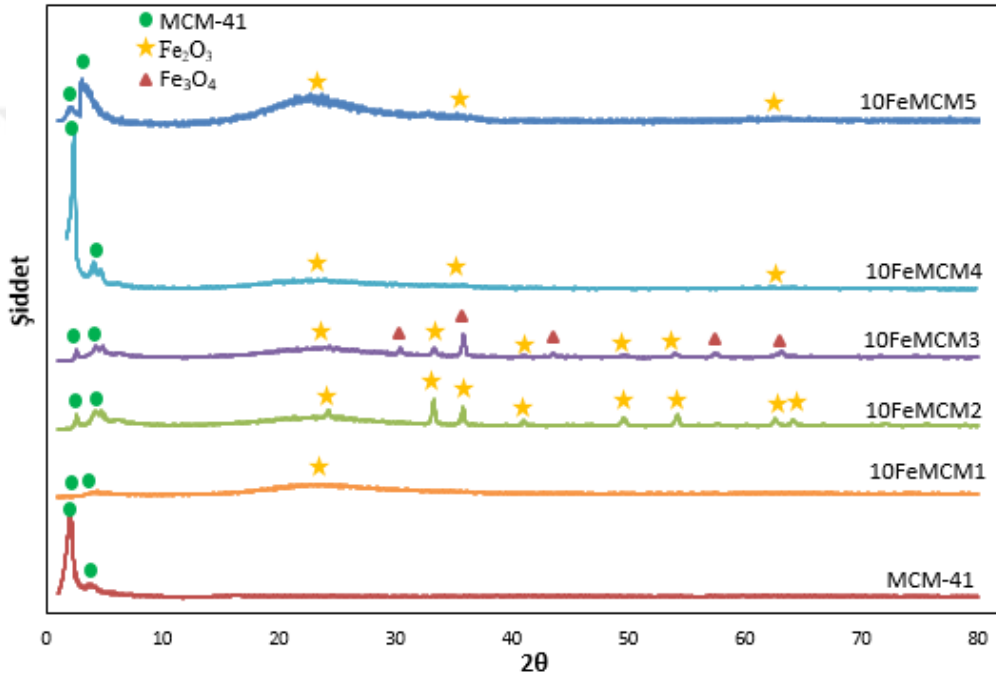
10FeMCM5 – in situ FeCl_3

Olefinik ürünleri destekleyen reaktif α -olefinlerin yeniden adsorpsiyon olasılığını sınırlamak için belirlenen en iyi reaksiyon koşullarında FTO reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Olefin seçiciliğini desteklemek için, alkali metaller promotör olarak eklenmiştir. Tüm katalizörler aynı koşullarda test edilmiştir.

3.2.1. MCM-41 destekli katalizörlerin karakterizasyon sonuçları

Saf silika olan MCM-41'in katalitik aktivitesi sınırlıdır. Ancak MCM-41, sentez aşamasında metallerin yapısına katılmasına izin vererek farklı reaksiyonlarda kullanılmak üzere katalizör hazırlanmasını imkan vermektedir (De Stefanis ve ark., 2007). Farklı demir öncülleriyle hazırlanmış MCM-41 destekli kalsine katalizörlerin X-ışını kırınım (XRD) ölçümleri Şekil 3. 6'da verilmektedir. XRD ölçümlerinde, saf MCM-41'in sırasıyla (100), (110), (200) ve (210) kristal düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 3-7^\circ$ de piklerin olduğu görülmektedir. Bu pikler hekzagonal mezogözenek yapısını ifade etmektedir (Ünveren ve ark., 2017). XRD ölçümü, Fe-MCM-41'in hidrotermal koşullar altında, yüksek kristalliniteye sahip ve düzenli mezogözenekli bir yapıda sentezlendiğini göstermektedir. Ancak, demirin yapıya girmesiyle, (100) düzlemine karşılık gelen pikin daha düşük 2θ değerlerine kaydığı gözlenmektedir. Fe atom yarıçapı Si'den daha büyük olduğu için birim hücrenin büyümesine neden olduğu ve (100) düzlemine karşılık gelen pikin kaydığı düşünülmektedir. Ayrıca, MCM-41 yapısındaki Fe içeriği arttıkça MCM-41'in yapısal düzeni de azalmakta ve $2\theta = 3-7^\circ$ aralığındaki pik şiddetleri zayıflamaktadır (Amama ve ark., 2005; Zhang ve ark., 2018). Aynı demir öncüsü ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak sentez sırasında ve sentez sonrasında demir tuzu eklenerek hazırlanan 10FeMCM1 ve 10FeMCM4 katalizörlerinde, MCM-41 sentezi sırasında demir kaynağının eklenmesiyle fiziksel yapının değiştiği ve bu sebeple karakteristik MCM-41 şiddetinin azaldığı gözlemlenmektedir. Hematit ile hazırlanan 10FeMCM2 katalizörü incelendiğinde, sırasıyla (012), (104), (110), (113), (024), (116)}, (122), (214) ve (300) kristal düzlemlerine karşılık gelen ve hekzagonal hematite (JCPDS No. 33-0664) yapısının karakteristik yapısını gösteren $2\theta = 24.18^\circ, 33.15^\circ, 35.61^\circ, 40.85^\circ, 49.48^\circ, 54.09^\circ, 57.43^\circ, 62.45^\circ$ ve 63.99° pikleri görülmektedir (Han ve ark., 2019). $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile hazırlanan katalizörlerin (10FeMCM1, 10FeMCM4 ve 10FeMCM5) XRD ölçümleri değerlendirildiğinde, tüm katalizörler

10FeMCM2 ile aynı miktarda demir içermesine rağmen, sadece $2\theta=24.18^\circ$, 35.61° 62.45° ve 63.99° 'deki pikler fark edilmektedir. MCM-41 destekli katalizörler üzerindeki demir oksit bileşiklerinin, partikül ve/veya kristal boyutuna bağlı olarak, hematitten farklı bir yapıda ve morfolojide olabilecekleri düşünülmektedir. Magnetit ile hazırlanan 10FeMCM3 katalizörünün XRD ölçümü incelendiğinde, saf magnetit (Fe_3O_4 - JCPDS no. 19-692) yapısını gösteren $2\theta=29.72^\circ$, 35.57° , 43.17° , 57.15° , 62.77° piklerinin varlığı tespit edilmiştir (Khorshidi ve Shariat, 2014). Magnetit ile hazırlanan katalizör üzerinde, hematitin karakteristik pikleri olan $2\theta= 24.18^\circ$, 33.15° , 40.85° , 49.85° ve 54.09° bulunması da dikkat çekmektedir.



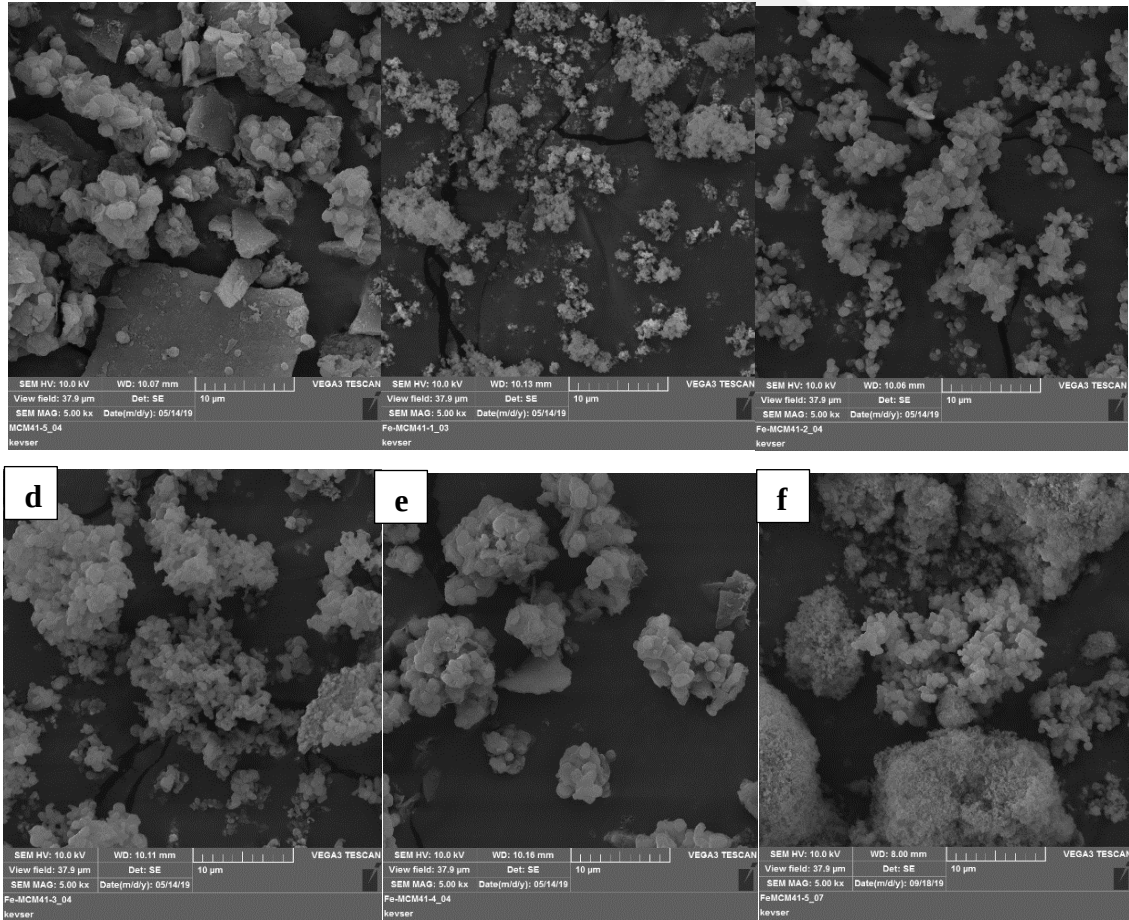
Şekil 3. 6 MCM-41 Destekli demir katalizörlerin XRD modeli.

MCM-41 destekli katalizörlerin yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Şekil 3. 7'de MCM-41 incelendiğinde taneciklerin genelde küresel parçacıkların bir araya gelmesiyle oluşan yığınlar halinde olduğu ve bu yığınların yer yer plakalaşmış yapılara dönüştüğü görülmektedir. Yığınlar, Tai ve ark., (2005) ile benzer şekilde, genelde $10\mu\text{m}$ 'dan küçüktür ve bazı plakalar $10\text{-}15\mu\text{m}$ arasındadır. Kalsinasyonun yüksek sıcaklıkta yapılmasının ve MCM-41'in yapışkan yapısının, yığın ve plakaların oluşumuna sebep olduğu düşünülmektedir. Şekil 3. 7'de demir içeren MCM-41 destekli katalizörler incelendiğinde, demir oksit partikülleri net olarak MCM-41 yığınlarından ayırt edilememektedir. MCM-41 yüzeyinde demir oksit bileşiklerinin varlığını teyit etmek için enerji dispersif X-ışını analizi (EDX) yapılmıştır. EDX ile elde edilen sonuçlar Şekil 3. 7 a) MCM-41 destek ve MCM-41 destekli b) 10FeMCM1 c) 10FeMCM2 d) 10FeMCM3 e) 10FeMCM4 f)10FeMCM5

demir katalizörlerin SEM görüntüleri.

Tablo 3. 5’de verilmektedir. EDX analizleri, demir nitrat ile in-situ ve ex-situ olarak hazırlanan 10FeMCM1 ve 10FeMCM4 yüzeyindeki demir içeriklerinin sırasıyla %22.2 ve 9.7 olduğunu göstermektedir. ICP ile yığın üzerinde yapılan kimyasal analizde ise bu örneklerin demir içerikleri %6,6 ve %9.7 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, demir nitrat tuzunun sentez sırasında yapıya ilave edilmesiyle demir oksit bileşiklerinin dış yüzeyde konumlandığına işaret etmektedir. Demir nitrat tuzu, sentez sonrası ilave edilerek kalsinasyon uygulandığında ise, demir nitrat tuzunun MCM-41’in gözenekli yapısına difüze olduğu ve kalsinasyon sonucu MCM-41’in iç yüzeylerinde demir oksit formuna döndüğü anlaşılmaktadır. Her iki durumda da toplam yüzey alanı MCM-41 için 1207 m²/g değerinden, yaklaşık 800 m²/g değerine düşmektedir. Hematit ve magnetit ile hazırlanan örneklerin EDX ile ölçülen dış yüzey demir oksit içeriklerinin yığın demir oksit içerikleri ile benzer olduğu bulunmuştur. 10FeMCM2 (Hematit) için EDX ve ICP ile ölçülen demir içerikleri sırasıyla %9.2 ve %7.6 olarak ölçülmüştür. 10FeMCM3 (Magnetit) için EDX ve ICP ile ölçülen demir içerikleri ise sırasıyla %5.6 ve %7.1’dir. Hematit ve magnetit ile hazırlanan örneklerin toplam yüzey alanları sırasıyla 967 m²/g ve 909 m²/g’dir. Hematit ve magnetit yüklemesi sonrası MCM-41’in toplam yüzey alanındaki azalma, demir nitrat tuzuna göre daha azdır. Bu durum, hematit ve magnetit gibi alkolde veya suda çözünmeyen demir bileşiklerinin MCM-41 ile etkileşime girmediği ve bu yüzden MCM41’in iç yüzeylerinden çok ulaşılabilir açık yüzeylerinde konumlandığı şeklinde değerlendirilmektedir. FeCl₃ tuzu ile hazırlanan 10FeMCM5 katalizörü için en düşük toplam yüzey alanının (537 m²/g) elde edilmiş olması, klorür tuzunun oldukça reaktif bir şekilde sentez sırasında MCM-41 yapısı ile etkileşime girdiğini ve iç yüzeylerdeki demir oksit yoğunluğunun bu nedenle artmış olabileceğine işaret etmektedir. EDX ve ICP ile yapılan ölçümler FeCl₃ ile hazırlanan katalizörün dış yüzeyindeki ve toplam yapıdaki demir içeriğinin dengeli bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Demir analizleri sonucunda, 10FeMCM5’in dış yüzeyindeki ve toplam yapıdaki demir içeriği %9.1 ve %7.8 olarak bulunmuştur. Farklı demir tuzları ile sentez aşamasında ve sentez sonrası yapıya demir bileşiklerinin dahil edildiği bu çalışmada, en yüksek yüzey alanı kaybı FeCl₃ tuzu için kaydedilmiştir. Dış yüzeydeki demir içeriklerinin ise, demir nitrat tuzu ile sentez sırasında yapıya demir tuzu ilave edilen 10FeMCM1 katalizörünün en yüksek dış yüzey demir içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Magnetit ile hazırlanan 10FeMCM3 katalizöründe, dış yüzeyde çıplak gözle farkedilen parlak bölgeler %54.4 demir içermektedir. Bu durum, magnetitin kısmen öbekler halinde MCM41 ile birlikte ortamda bulunabileceğini fakat MCM41’in gözeneklerini dolduramayabileceğini göstermektedir. Potasyum ve sodyum promotörü ile FeCl₃ tuzu kullanılarak

hazırlanan promotörlü 3K10FeMCM5 ve 3Na10FeMCM5 katalizörlerinin EDX ve toplam yüzey alanı sonuçları incelendiğinde, dış yüzeydeki potasyum ve sodyum yüzdeleri sırasıyla 2.6 ve 1.4 olarak ölçülmüştür. Her iki katalizörün de toplam yüzey alanlarında şiddetli düşüşler gözlemlenmektedir. 3K10FeMCM5 ve 3Na10FeMCM5 katalizörlerinin toplam yüzey alanları 158 ve 162 m²/g olup, FeCl₃ tuzu ile hazırlanan MCM41'in yüzey alanının 537 m²/g'ın çok altına düştüğü görülmektedir. Bu durum, FeCl₃ ile hazırlanan katalizörlerde demirin MCM41'in gözenek açıklıklarını kapatacak şekilde iç yüzeylerde konumlandığını ve sodyum ve potasyum promotörlerinin bu bölgedeki demir bileşikleriyle etkileşim halinde olduğunu işaret etmektedir. Potasyum ve sodyum varlığında dış yüzeydeki demir içeriği sırasıyla % 3.4 ve % 9.2 olarak bulunmuştur. Bu durum, sodyumun MCM41 gözenek yapısında daha iyi dağılmış olabileceğini göstermektedir. Sodyum ve kükürt promotörü ile hazırlanan katalizörde EDX analizleri sonucu dış yüzeyde sodyum ve kükürt tespit edilmemiştir. Sodyum ve kükürt promotörlerinin birarada bulunması halinde, tamamen MCM41'in gözenekli yapısında MCM41 ile etkileşim halinde olabileceği düşünülebilir.



Şekil 3. 7 a) MCM-41 destek ve MCM-41 destekli b) 10FeMCM1 c) 10FeMCM2 d) 10FeMCM3 e) 10FeMCM4 f) 10FeMCM5 demir katalizörlerin SEM görüntüleri.

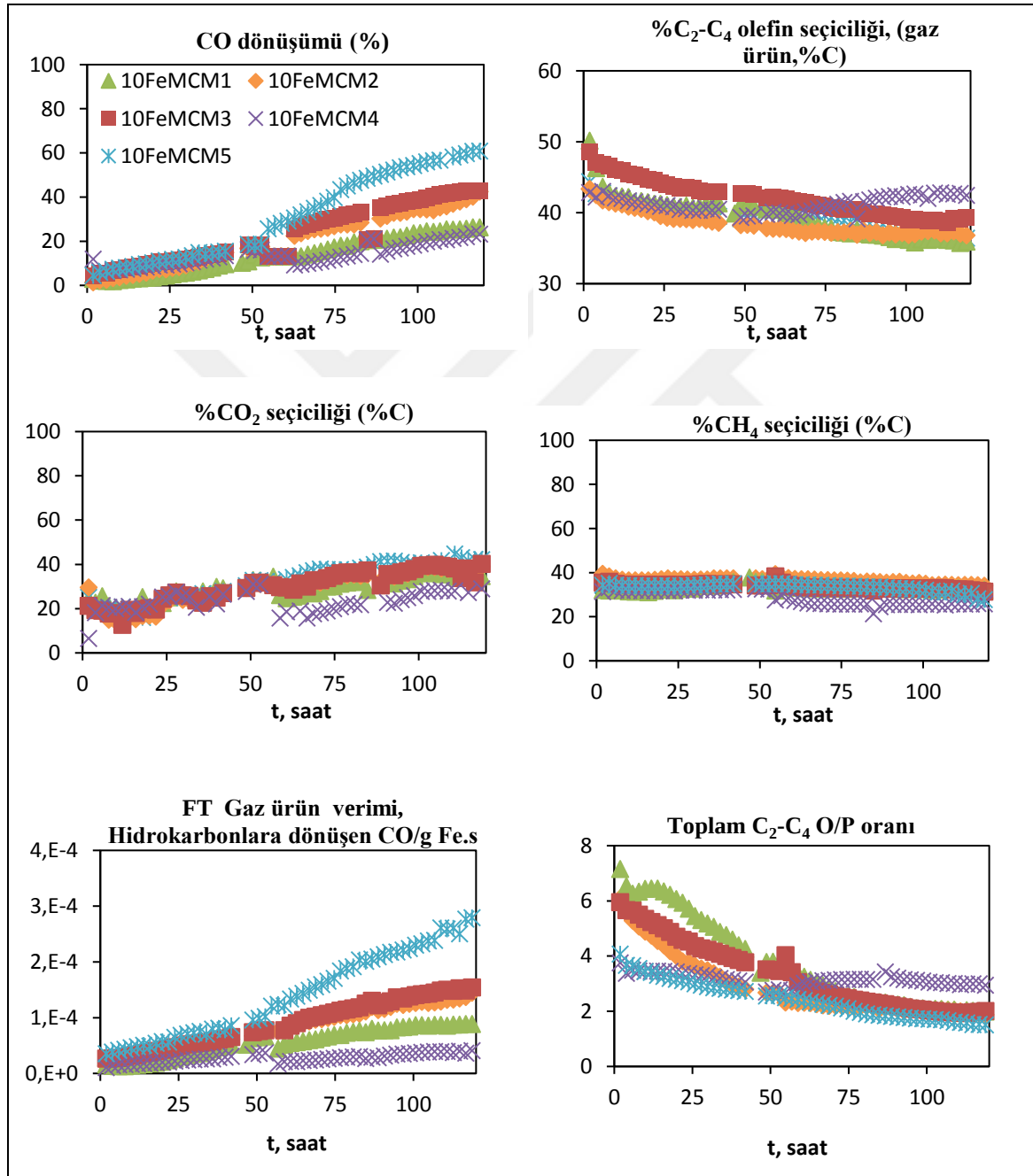
Tablo 3. 5 MCM-41 destekli katalizörlerin ICP, EDX ve BET yüzey alanı analizi sonuçları.

Katalizör	BET Yüzey Alanı, m ² /g	Nem oranı (%)	ICP (%)				EDX (%)		
			Fe	K	Na	S	Fe Tam Alan	Fe Nokta	K/Na Tam Alan
MCM-41	1207.6	-	-	-	-	-	-	-	-
10FeMCM1	815.9	9.4	6.6	-	-	-	22.2	-	-
10FeMCM2	967.6	12.4	7.6	-	-	-	9.2	-	-
10FeMCM3	909.5	13.7	7.1	-	-	-	5.6	54.4	-
10FeMCM4	782.2	10.4	9.7	-	-	-	9.7	10.1	-
10FeMCM5	537.1	20.2	7.8	-	-	-	9.1	12.7	-
3K10FeMCM5	158.4	-	6.4	2.2	-	-	3.4	-	2.6
3Na10FeMCM5	162.5	-	6.9	-	2.9	-	9.2	-	1.4
0.3Na0.1S10FeMCM5	-	-	6.1	-	0.3	0.1	8.2	-	-

3.2.2. Katalitik reaksiyon sonuçları

MCM-41 sentezi sırasında in-situ olarak farklı formlarda demir bileşiklerinin yapıya ağırlıkça %10 dahil edilmesi ile hazırlanan katalizörlere ait %CO dönüşümü, FT gaz ürün verimi, toplam C₂-C₄ olefin/parafin oranı ve C₂-C₄ gaz ürün, CH₄, ve % CO₂ seçiciliklerinin zamanla değişimi Şekil 3. 8'de verilmektedir. Aynı grafikte ıslak emdime yöntemi ile hazırlanan MCM-41 destekli katalizöre (10FeMCM4) ait sonuçlar da yer almaktadır. Reaksiyonun ilk anlarında en yüksek toplam C₂-C₄ olefin/parafin oranı demir nitrat ile in-situ olarak hazırlanan (10FeMCM1) demir katalizör için ve en düşük C₂-C₄ olefin/parafin oranı ise ıslak emdime yöntemiyle demir bindirilen (10FeMCM4) katalizör için elde edilmiştir. Reaksiyonun ilerlemesiyle birlikte olefin/parafin oranlarının giderek azaldığı görülmektedir. Reaksiyon ilerledikçe CO dönüşümü ve FT gaz ürün verimi ise artmaktadır. 120 saat sonunda FT gaz ürün verimi en yüksek katalizör MCM-41 sentezi sırasında FeCl₃'ün yapıya in-situ olarak dahil edildiği katalizör için elde edilmiştir. Bu katalizör için 120 saat sonunda ürün veriminin 2.8 10⁻⁴ g C/g Fe.s, CO dönüşümünün %59.7, metan seçiciliğinin %27.7 ve C₂-C₄ olefin seçiciliğinin %36.4

olduğu görülmüştür. Artan ürün verimiyle birlikte CO₂ seçiciliği de artmaktadır. En düşük FT gaz ürün verimi ise 10FeMCM4 için elde edilmiştir. Demir destekli 10FeMCM5 katalizörü için elde edilen düşük C₂-C₄ O/P oranına karşın, en yüksek CO dönüşümü ve FT gaz ürün verimine bu katalizör ile ulaşılmış olması, promotörlü formlarının hazırlanması halinde daha iyi katalitik performans elde edilebileceğini düşündürmüştür.



Şekil 3.8 MCM-41 destekli katalizörlerin %CO dönüşümü, C₂-C₄ hafif olefin seçiciliği, CO₂ ve CH₄ seçiciliği, FT gaz ürün verimi ve toplam C₂-C₄ olefin/parafin oranı grafikleri.

3.2.3. MCM-41 destekli ve promotörlü demir katalizörleri

MCM-41 sentezi sırasında yapıya FeCl_3 tuzu katılan ve impregnasyon yöntemiyle ağırlıkça %3 oranında sodyum ve potasyum alkali metal yüklenen katalizörler, promotörsüz 10FeMCM5 katalizörü ile Tablo 3. 6 ve

Katalizör	%CO	%SCO ₂	Zincir büyüme olasılığı, α (C1-C6)	Hidrokarbonların Normalize Seçicilikleri (% C, mol bazlı)***			
				CH ₄	C2-C4 Olefin	C2-C4 Parafin	C5+
10FeMCM5	34.84	32.23	0.42	34.29	39.84	17.96	7.91
3Na10FeMCM5	6.44	16.82	0.46	39.85	38.61	9.79	11.75
3K10FeMCM5	7.22	16.83	0.44	42.54	36.98	10.44	10.04
0.3Na0.1S10FeMCM5	7.48	15.36	0.46	39.09	37.73	10.50	12.68

Tablo 3. 7' de karşılaştırılmıştır. Tablolarda görüldüğü gibi, sodyum ve potasyum alkali metal promotörlü ve MCM-41 destekli katalizörleri ile daha düşük CO₂ seçiciliği ve daha yüksek olefin/parafin oranları elde edilmiştir. Buna karşın, sodyum ve potasyum promotör varlığında %CO dönüşümü ve FT gaz ürün veriminde azalma, metan seçiciliğinde ise artış gözlemlenmiştir. Cheng ve ark. (2015) tarafından raporlandığı gibi, FT reaksiyonunda destekli katalizörlere sodyum alkali metal ilavesi, destek çeşidine göre önem kazanmaktadır. Alümina destek üzerinde sodyum alüminat oluşumu ile dikkate değer bir katkı sağlasa da, silika desteği üzerinde alüminada olduğu kadar dikkate değer bir katkı görülmemektedir. MCM-41 silika desteğe %3 oranında potasyum ilavesi de beklenen olumlu sonucu vermemiştir. Bu, durum Ma ve ark. (2007) tarafından ifade edildiği gibi, potasyum alkali metal etkisinin önemli ölçüde miktarına da bağlı olması ile açıklanabilir.

Literatürde, hafif olefin üretimi için sodyum ve kükürt promotörlerinin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. (Galvis ve ark., 2013b; Oschatz ve ark., 2016). Oschatz ve ark. (2016a) FTO için karbon siyahı desteği üzerinde Na ve S promoterlerini incelemiştir ve optimum yüklemeler, demire göre ağırlıkça %1-3 Na ve ağırlıkça %0.5-1 S olarak belirtilmiştir. Sentezlenen katalizörleri 340⁰ C, 10 bar ve H₂/CO=2 şartları altında test etmişlerdir. Bu çalışmaya göre 10FeMCM5 katalizörüne, Na ve S, Fe'ye göre sırasıyla ağırlıkça %3 ve ağırlıkça %1 yüklenmiştir. 0.3Na0.1S10FeMCM5 katalizörü 340⁰ C, 10 bar ve H₂/CO=1' de test edilmiştir. Test sonucu diğer 10FeMCM5 katalizörleriyle karşılaştırılmalı olarak Tablo

3. 6 ve

Katalizör	%CO	%SCO ₂	Zincir büyüme olasılığı, α (C1-C6)	Hidrokarbonların Normalize Seçicilikleri (% C, mol bazlı)***			
				CH ₄	C ₂ -C ₄ Olefin	C ₂ -C ₄ Parafin	C ₅ +
10FeMCM5	34.84	32.23	0.42	34.29	39.84	17.96	7.91
3Na10FeMCM5	6.44	16.82	0.46	39.85	38.61	9.79	11.75
3K10FeMCM5	7.22	16.83	0.44	42.54	36.98	10.44	10.04
0.3Na0.1S10FeMCM5	7.48	15.36	0.46	39.09	37.73	10.50	12.68

Tablo 3. 7'de verilmiştir. Test sonuçlarına göre, promotörsüz 10FeMCM5 katalizörüne kıyasla %CO dönüşümü ve FT gaz ürün verimi düşerken, metan seçiciliği de artmıştır. Bunun yanında, CO₂ seçiciliği belirgin şekilde azalmıştır. Kısaca, 3K10FeMCM5 ve 3Na10FeMCM5 katalizörleriyle elde edilen sonuçlara yakın bir sonuç elde edilmiştir. Oschatz ve ark. (2016a), bu promotörlerin varlığında %60'ın üzerinde C₂-C₄ olefin seçiciliği elde etmelerine karşın, bu çalışmada %30 civarında C₂-C₄ olefin seçiciliği elde edilmiştir. Elde edilen farklı sonuçların, her iki çalışmada kullanılan destek malzemelerinin ve/veya reaksiyon H₂/CO oranlarının farklı olmasından ileri gelmiş olacağı değerlendirilmektedir. Bu durum, destek malzemesi ve reaksiyon koşullarının C₂-C₄ ürün seçiciliğindeki önemine işaret etmektedir.

Tablo 3. 6 Reaksiyonun başlamasından 70 saat sonra % CO dönüşümü, seçicilik değerleri ve zincir büyüme olasılığı (α).

Katalizör	%CO	%SCO ₂	Zincir büyüme olasılığı, α (C1-C6)	Hidrokarbonların Normalize Seçicilikleri (% C, mol bazlı)***			
				CH ₄	C ₂ -C ₄ Olefin	C ₂ -C ₄ Parafin	C ₅ +
10FeMCM5	34.84	32.23	0.42	34.29	39.84	17.96	7.91
3Na10FeMCM5	6.44	16.82	0.46	39.85	38.61	9.79	11.75
3K10FeMCM5	7.22	16.83	0.44	42.54	36.98	10.44	10.04
0.3Na0.1S10FeMCM5	7.48	15.36	0.46	39.09	37.73	10.50	12.68

Tablo 3. 7 Reaksiyonun başlamasından 70 saat sonra olefin verimi, FT verimi ve olefin/parafin oranları.

Katalizör	Olefin Verimi, $\times 10^{-4}$ g C/g FeS	FT verimi (r_{CO} dan HC'lere), $\times 10^{-5}$ mol CO dönüşümünden hydrocarbonlara g FeS	Karbon bazlı Olefin/parafin oranı		
			C ₂	C ₃	C ₄
10FeMCM5	7.78	1.63	0.71	5.69	5.60
3Na10FeMCM5	1.61	0.35	1.88	7.85	6.74
3K10FeMCM5	1.69	0.38	1.67	7.27	6.43
0.3Na0.1S10FeMCM5	1.56	0.34	1.61	7.51	6.43

3.3. Fischer-Tropsch Reaksiyonu Yoluyla Hafif Olefinlerin Sentezi İçin Demir Borid Katalizörleri

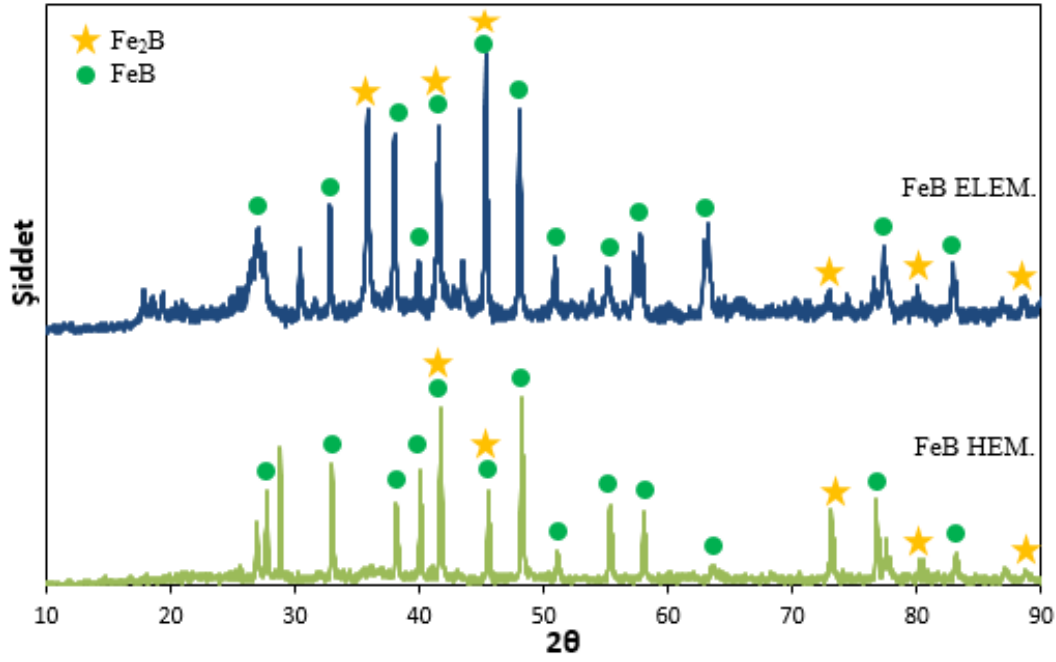
Karbon monoksitin metanasyonunda nikel borid katalizörlerinin kükürt toleransı incelenmiş ve desteksiz nikel ve nikel/alümina katalizörlere oranla çok daha yüksek bir kükürt toleransına sahip olduğu görülmüştür. Kükürt toleransının bordan elektron transferi yoluyla nikel yüzeyinin elektronik modifikasyonu sonucu olabileceği ifade edilmiştir. Elektronik modifikasyon ile metal kristallerinin kükürtle koordinasyonu daha az tercihli gerçekleşmektedir. Örneğin, borun bağlı elektronları (bonding electrons) nikelin d orbitalindeki boşluğu doldurmakta ve yalnız elektron çiftleri (lone pairs) koordinasyonu sağlamaktadır. Bordan nikel metale elektron transferi ile nikel borid katalizörlerinin kükürt toleransı artmaktadır (Bartholomew ve Bowman, 1985). Bu nedenle katalizörün bor içeriği arttıkça kükürt toleransı da artmaktadır. Benzer şekilde demir borid katalizörlerin Fischer-Tropsch reaksiyonu yoluyla olefin eldesinde yüksek bir kükürt toleransına sahip olacağı değerlendirilmiş, bu çalışmada demir borid sentezi gerçekleştirilmiştir. Demir borid katalizör çalışmaları kapsamında birlikte çökme ve metalürjik yöntem uygulanmıştır. Birlikte çöktürme yönteminde $Fe(CH_3COO)_2$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ tuzları ve $NaBH_4$, metalürjik yöntemde hematit–amorf bor (FeB HEM.) ve elementel demir–amorf bor (FeB ELEM.) ile demir borid sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerde, demir borid oluşumunu doğrulamak için X-ışını kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır. Daha sonra, demir borid oluşumu gözlenen katalizörlerin X-ışını floresans (XRF) analizi ile temel bileşim miktarları belirlenmiştir. Karakterizasyonları tamamlanan demir borid katalizörler, 340°C, 10 bar ve $H_2/CO=1$

şartlarında test edilmiştir. Performans testi sonrasında, kükürt toleransı olması muhtemel demir borid katalizörü üzerinde IGA (Intelligent Gas Analyzer) cihazı ile kükürt toleransı ölçmeye yönelik denemeler yapılmıştır.

3.3.1. Demir borid katalizörlerin karakterizasyon sonuçları

Demir borid sentezi için birlikte çöktürme ve metalurjik yöntem kullanılmıştır. Birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan sentezler sonucunda yapılan XRD analizi amorf bir yapıyı göstermiştir. Bu da Wang ve Bartholomew (1990)'in bis eter (diglyme)/ NaBH_4 ile sentezlemiş olduğu demir boridin XRD sonucuyla uyumlu bulunmuştur. Wang ve Bartholomew (1990) yaptıkları bu sentez sonucunda demir borid yapısının, amorf yapılardan dolayı, 460°C 'de hidrojen ile muamele edildikten sonra bile tanımlayamadıklarını ifade etmişlerdir. 0.5 M, 0.25 M ve 0.05 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve NaBH_4 kullanılarak yapılan diğer çöktürme yönteminde de amorf bir yapı elde edilmiştir. Weells ve ark. (1989) borhidrür çözeltisine bir demir tuzu çözeltisi eklendiğinde, partiküllerdeki bor konsantrasyonun, borhidrür konsantrasyonundan bağımsız olarak yaklaşık %34 olduğunu ve amorf olmasının bu oran ile ilişkili olabileceğini belirtmiştir.

Amorf bor ile elementel Fe ve Fe_2O_3 bileşiklerinin fiziksel olarak karıştırılarak tüp fırında 1000-1100°C'ye kadar çıkarılmasıyla (metalurjik yöntem) oluşan siyah ve parlak çökelti, manyetik karıştırıcıya yapıştığı için manyetik özelliği olduğunu göstermiştir. Elde edilen demir boridin kristal yapısı, XRD ölçümleri ile teyit edilmiştir. XRD ölçümü sonucu Şekil 3. 9'da görülmektedir:



Şekil 3. 9 Demir borid katalizörlerin XRD modeli.

Şekil 3. 9’ da görülen XRD ölçümü, demir borid katalizörlerin bir miktar safsızlık içermesine karşın, ortorombik FeB (JCPDS kart no 75-1062) ve tetragonal Fe₂B (JCPDS kart no: 76-0092) fazlarını içerdiğini göstermektedir. Fe₂B katmanı için en güçlü yansımalar $2\theta = 45^\circ$ ’de (211) ve daha az miktarda (211) ve (002)’ de iken, FeB katmanı için kristalografik düzlemin en güçlü yansımaya karşılık gelen $2\theta = 45^\circ$ ’de (021)’de görülmüştür. Bu sonuç literatürde görülen demir borid çalışmalarıyla oldukça uyumludur (Mustapic ve ark., 2010; Hernandez-Sanchez ve ark., 2013; Al-Zain ve Soliyma, 2017).

Metalurjik yöntem uygulanarak hematit ve elementel demir ile hazırlanan demir borid katalizörler (FeB HEM. ve FeB ELEM.), asit ile çözünmediği için element içerikleri indüktif eşleşmiş plazma (ICP) ile analiz edilememiştir. Fe element içeriklerini kantitatif belirlemek için X-ışını floresans spektrometresi (XRF) kullanılmıştır. XRF analiziyle elde edilen sonuçlar Tablo 3. 8’de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi elementel demir ile hazırlanan katalizörün Fe içeriği %55.1 iken, hematit ile hazırlanan katalizörün %51.9’dur. Buna göre, farklı demir öncüleriyle hazırlanan demir borid katalizörlerin %Fe oranlarının benzer olduğu söylenebilir.

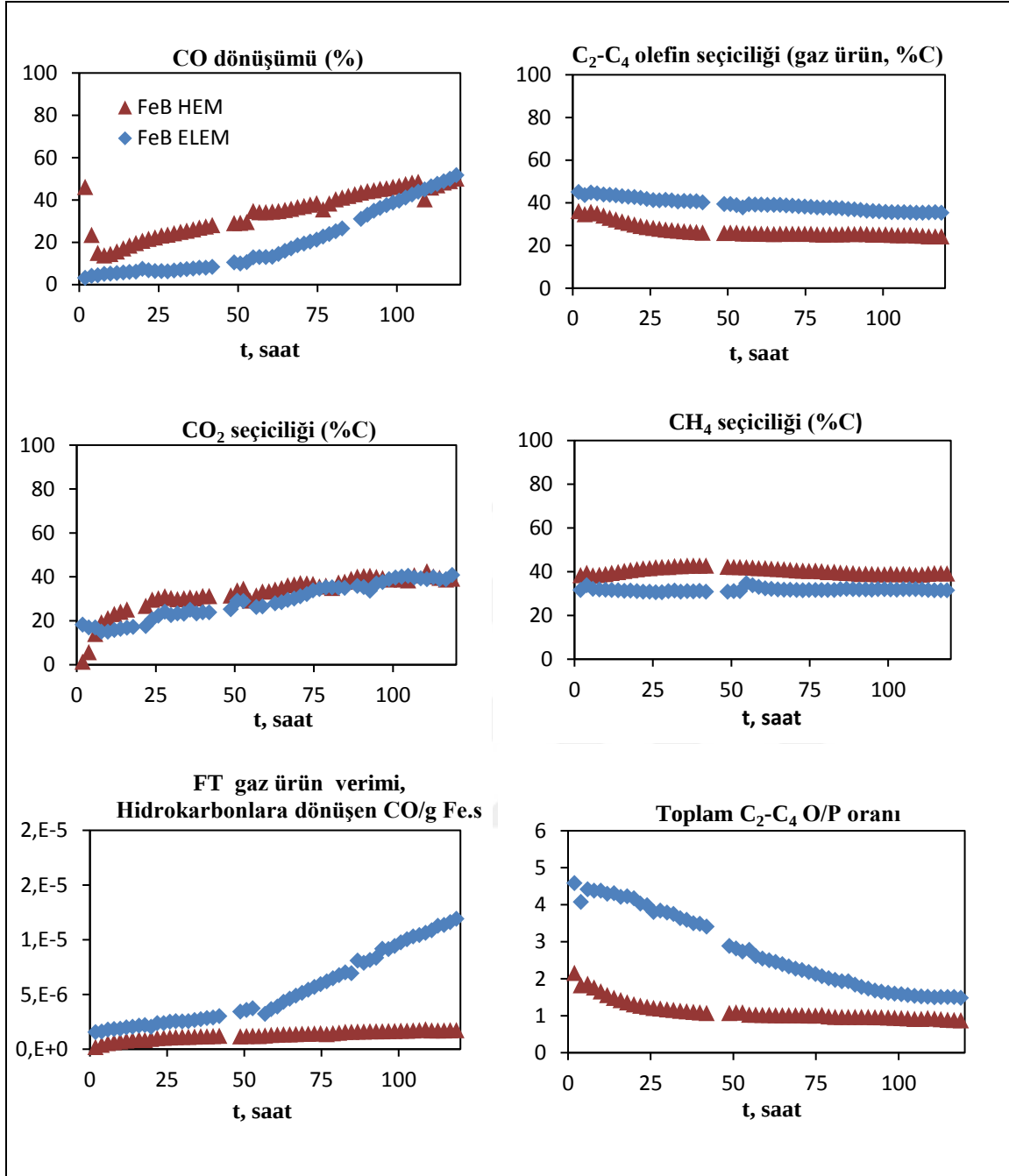
Tablo 3. 8 Demir borid katalizörlerin XRF sonuçları.

Katalizör	% Fe
FeB-ELEM.	55.1
FeB-HEM.	51.9

3.3.2. Katalitik reaksiyon sonuçları

Demir borid katalizör test çalışmaları kapsamında hematit – amorf bor (FeB HEM.) ve elementel demir-amorf bor (FeB ELEM.) ile demir borid sentezleri metalürjik yöntemle ve sırasıyla 1000 ve 1100°C’de gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen demir borid katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları XRD ve XRF yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları tamamlanan katalizörler, *Çoklu Yüksek Basınç Katalizör Test Sistemi*’ne yüklenerek, reaksiyon öncesinde, 350°C ve H₂/CO=2 şartlarında 4 saat boyunca indirgeme işleminden geçirilmiştir. İndirgeme sonrasında, reaksiyon testleri 340°C, 10 bar ve H₂/CO=1 şartlarında gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörlere ait % CO dönüşümü, C₂-C₄ hafif olefin, % CO₂ ve CH₄ seçiciliği, FT gaz ürün verimi ve toplam olefin/parafin oranı zamanla değişimi Şekil 3. 10’da verilmektedir. Grafikler incelendiğinde, elementel demir-amorf bor kullanılarak hazırlanan demir borid katalizörü ile 120 saat gerçekleştirilen reaksiyon sonucu CO dönüşümünde olduğu gibi FT gaz ürün veriminde de sürekli bir artış gözlemlenmiştir. Metan seçiciliği yaklaşık olarak %25 civarında sabit kalmıştır. 120 saatin sonunda yaklaşık olarak ulaşılan %CO dönüşümü %50.3 ve %CO₂ seçiciliği %40 olarak bulunmuştur. FeB ELEM. katalizörü, FeB HEM. katalizörüne göre daha yüksek bir olefin seçiciliği ve FT gaz ürün verimi göstermiştir (120 saat sonunda C₂-C₄ olefin seçicilikleri sırasıyla %35.7 ve %24.4 ve FT gaz ürün verimleri sırasıyla 1.16 10⁻⁵ ve 1.74 10⁻⁶ g C/g Fe.s). Toplam olefin/parafin oranlarına baktığımızda da elementel demir ile hazırlanan katalizör ile elde edilen bu oran 1.48 iken, hematit ile hazırlanan katalizör için 0.88 olarak bulunmuştur. Demir borid sentezinde kullanılan demir bileşiğinin, katalitik aktivitede ve ürün seçiciliğinde belirleyici olduğu görülmüştür.

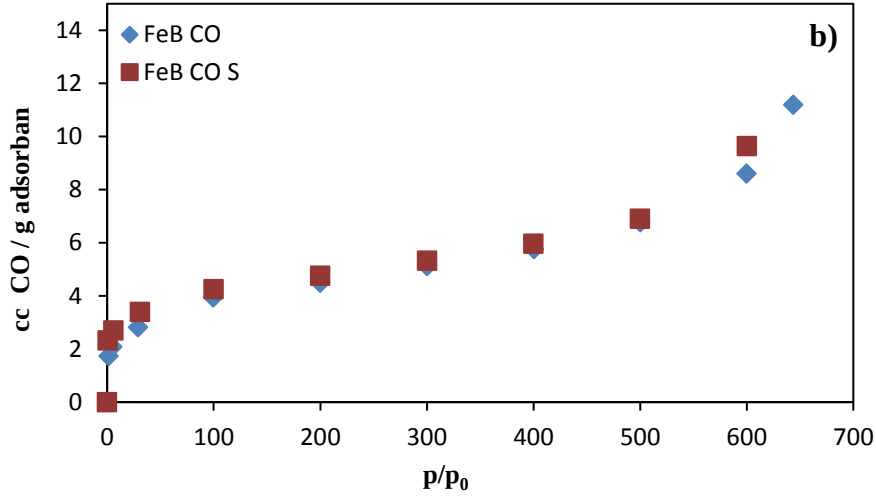
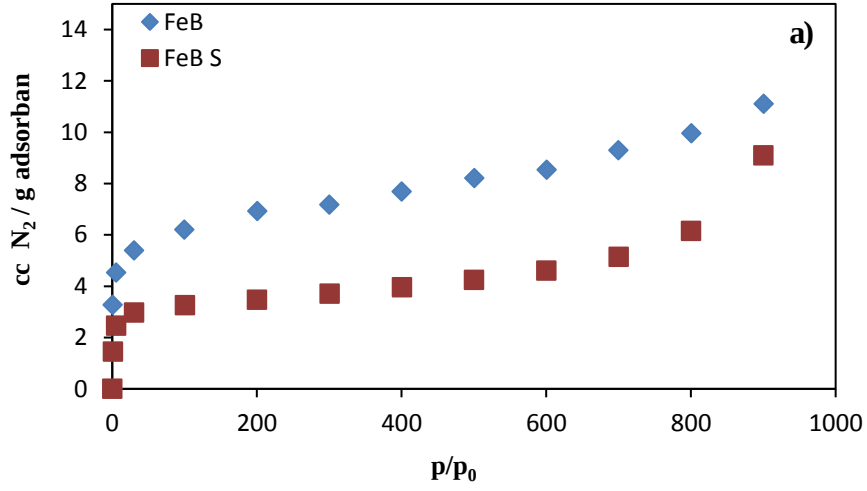
Demir borid katalizörlerden beklenen bir diğer özellik de yüksek bir kükürt toleransına sahip olmasıdır. Performans testleri sonucunda katalitik aktivitesi FeB HEM. katalizörüne göre daha iyi olan FeB ELEM. katalizörü ile kükürt toleransı ölçmeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bir sonraki bölümde bu çalışmalar anlatılacaktır.



Şekil 3. 10 Demir borid katalizörlerin %CO dönüşümü, C₂-C₄ hafif olefin seçiciliği, CO₂ ve CH₄ seçiciliği, FT gaz ürün verimi ve toplam C₂-C₄ olefin/parafin oranı grafikleri.

3.3.3. Demir borid katalizörlerinin kükürt toleransı ölçümleri

Performans testleri sonucunda, hematit ile hazırlanan demir borid katalizörüne göre daha iyi performansa sahip olduğu görülen FeB ELEM. katalizörü ile IGA (Intelligent Gas Analyzer) cihazında kükürt toleransını ölçmeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar ile H₂S adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasında elde edilen izotermier Şekil 3. 11’de verilmektedir.



Şekil 3. 11 FeB ELEM. katalizörünün H₂S öncesi ve sonrasında elde edilen **a) N₂** ve **b) CO** izotermeleri

Elde edilen N₂ ve CO izotermeleri arasındaki fark kimyasal olarak sorpsiyon olan karbon monoksitin bir ölçüsü olarak değerlendirilmektedir.

Numunenin N₂ adsorpsiyon izotermeleri değerlendirilerek yüzey özellikleri hesaplanmış ve Tablo 3. 9'da verilmiştir. Aynı tabloda kimyasal olarak sorpsiyon olan CO'nun bir ölçüsü olarak CO-N₂ izotermeleri arasındaki farklar da raporlanmıştır.

H₂S ile muamele edilmiş FeB katalizörü için t-plot metodu ile hesaplanan mikro ve mezogözenek hacmi değerleri mikrogözenek hacminin H₂S sorpsiyonu sonucu azaldığını ve yüzeyin mezogözenekli bir yapıya dönüştüğünü göstermektedir.

Tablo 3. 9 FeB ELEM. katalizörü için kimyasal olarak sorpsiyon olan CO miktarları ve yüzey özellikleri.

	Kimyasal olarak sorplanan CO miktarı, cc gaz/g adsorban	Yüzey alanı, m²/g	Toplam gözenek hacmi, cc/g adsorban	Mikro gözenek hacmi, cc/g adsorban	Mezo-makro gözenek hacmi, cc/g adsorban
FeB	16.79	-	0.022	-	-
H ₂ S – FeB	15.27	11.45	0.013	0.001	0.012

3.4. Fischer-Tropsch Reaksiyonu Yoluyla Hafif Olefinlerin Sentezi İçin Polianilin ve Poliimid Destekli Demir Katalizörleri

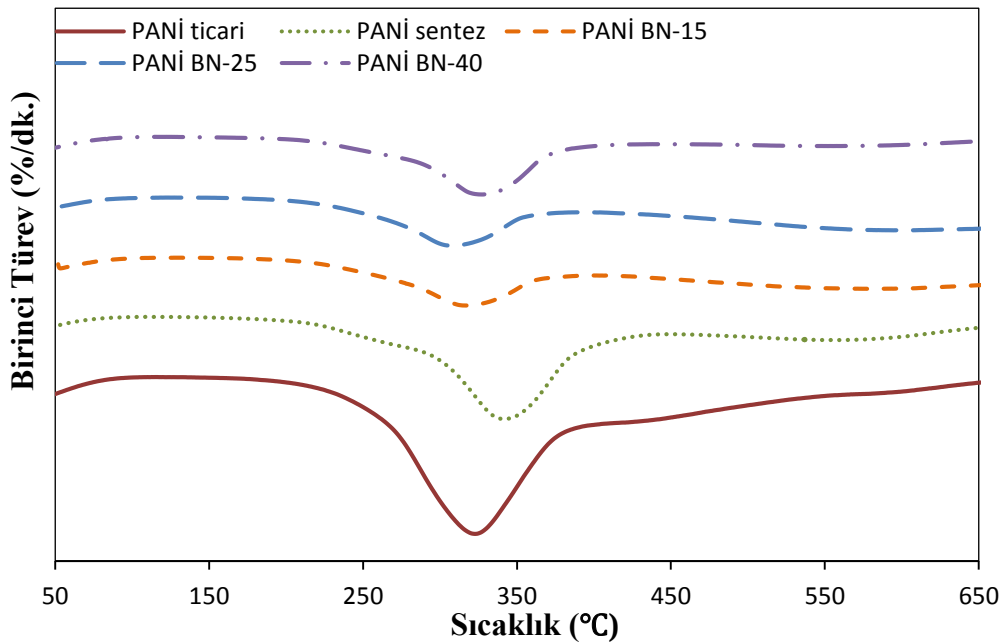
Yapılan çalışmalar, FT katalizörlerinde kullanılan destek malzemesinin önem arz ettiğini göstermektedir. α -Al₂O₃ ve benzeri metal oksitlerin yanı sıra, karbon malzemeleri de aktif metal ile kısmen zayıf etkileşimlere sahiptir ve kimyasal modifikasyona olanak sağlamaktadır (Gu ve ark., 2017). Literatürde FT reaksiyonu için aktif karbon, grafen, karbon nanotüp gibi karbon bazlı destek malzemeleri üzerine pek çok çalışma bulunmasına karşın, polimer destek malzemelerinin kullanımıyla ilgili çok az çalışma vardır. Tez çalışması kapsamında hazırlanan poli(2,6-difenilfenilen-oksit) destekli katalizörlerin FTO reaksiyonunda gösterdiği olumlu sonuçlar bölüm 3.1.2.'de verilmiştir. Poli(2,6-difenilfenilen-oksit) destekli katalizörler ile elde edilen ümit vaadeden sonuçlar nedeniyle, tez çalışmasında alternatif polimerik destek malzemelerinin denenmesine karar verilmiştir. Alternatif polimer olarak polianilin (PANİ) ve poliimid (Pİ) sentezleri gerçekleştirilmiştir. PANİ, son yıllarda yüksek stabilitesi, yüksek iletkenliği, toksit olmaması ve düşük maliyeti nedeniyle katalizör olarak kullanılmaktadır. Gu ve ark.'nın 2017 yılında yayınladığı raporda, 310-350°C, 5-20 bar ve H₂/CO=1 şartları altında PANİ destekli katalizör ile gerçekleştirilen FTO reaksiyonunda yüksek dönüşüm (%79) ve C₂-C₄ olefin seçiciliği (%47) raporlanmıştır. Bu tez çalışmasında da, söz konusu raporda belirtilen sonokimyasal yöntemle PANİ sentezlenmiştir. Elde edilen destek malzemesinin termal gravimetrik analizi (TGA), Sigma Aldrich'ten temin edilen ticari PANİ (Mw>15 000) ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Termal dayanımını artırmak için hekzagonal bor nitrid (h-BN) kullanılmıştır. Bor nitrid ile fiziksel karıştırma yöntemi kullanılarak %15, %25, %40 oranlarında bor nitrid içeren katalizörler

(PANİ BN-15, PANİ BN-25, PANİ BN-40) hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler TGA ile karakterize edilmiştir.

Alternatif polimer destek malzemesi olarak seçilen bir diğer polimer poliimid (PI)'dir. Poliimid bir yüksek performans mühendislik polimeri olarak bilinmektedir. Ayrıca, üstün termal kararlılığa ve mekanik özelliklere sahiptir (Kizilkaya ve ark., 2012). Destek malzemesi olarak sentezlenen PI'ye imidizasyon öncesinde demir bindirilmiştir. Daha sonra, TGA, ICP ve SEM ile karakterize edilmiştir. Performans testleri 340°C, 10 bar ve H₂/CO=1 şartlarında gerçekleştirilmiştir.

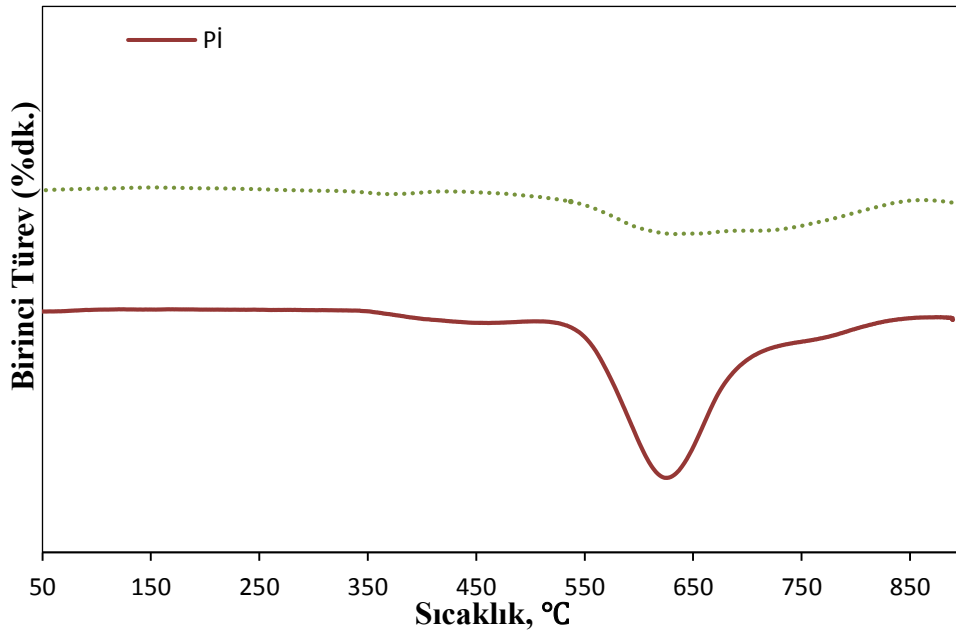
3.4.1. Polianilin ve poliimid destekli katalizörlerin karakterizasyon sonuçları

Sentezlenen PANİ, karşılaştırma yapmak amacıyla ticari olarak temin edilen PANİ ve termal dayanımını arttırmak için h-BN ile hazırlanan tüm numunelerin termogravimetrik analizleri (TGA) Şekil 3. 12'de verilmektedir. TGA sonuçları incelendiğinde, sentezlenen PANİ'de ilk ağırlık kaybı yaklaşık 250°C'de gözlemlenirken, ticari PANİ'de 230°C civarında ilk ağırlık kaybının gerçekleştiği görülmüştür. H-BN ile iyileştirilmiş numunelerde ise, h-BN oranı arttıkça, ilk ağırlık kaybının görüldüğü sıcaklıkta bir artış kaydedilmiştir. Ancak, bor nitrit içeren tüm PANİ numunelerinde 300-350°C'de polimerin bozunduğu görülmüştür. Sonuç olarak, hedeflenen 340°C reaksiyon sıcaklığına termal dayanım gösterecek bir PANİ sentezlenememiştir. Bu sebeple, PANİ'nin destek malzemesi olarak kullanımından vazgeçilmiştir.



Şekil 3. 12 Sentezlenen PANİ, ticari PANİ ve h-BN ile hazırlanan numunelerin TGA profilleri.

Şekil 3. 13’de poliimid destek (PI) ve poliimid destekli demir katalizörün (PI-Fe) TGA sonuçları verilmektedir. TGA analizine göre, poliimid ve poliimid destekli demir katalizörde 350°C civarında yaklaşık %5 civarında bir ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Gözlemlenen ağırlık kaybının, NMP ve etanol gibi çözücü kalıntısından, yüzeye fiziksel olarak adsorbe olan sudan veya tamamlanmamış imidizasyondan kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Kizilkaya ve ark., 2010). TGA ölçümünde en yüksek ağırlık kaybı ise 550°C’de görülmüş olup, polimerin bozunmasından kaynaklanmış olabileceği değerlendirilmektedir. Saf PI’de ağırlık kaybı yaklaşık %60 iken, yapısına demir katılan PI’de ağırlık kaybı azalmakta ve ağırlık kaybı daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Bu durumun, demir oksitlerin polimerik yapıyla etkileşiminden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

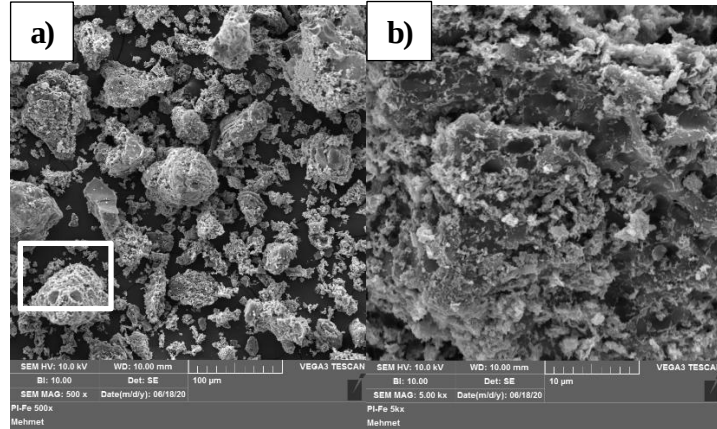


Şekil 3. 13 Sentezlenen PI destek ve PI destekli demir katalizörün TGA profilleri.

PI destekli demir katalizörün yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir (Şekil 3. 14). SEM görüntüleri incelendiğinde, parlak bölgelerde seçilen demir taneciklerinin kümeler halinde bulunduğu anlaşılmaktadır. Poliimid yüzeyinde 5-80 µm arasında değişen demir oksit kümelerinin mevcut olduğu görülmektedir.

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak hazırlanan poliimid destekli PI-Fe katalizörünün, kimyasal kompozisyonunu belirlemek için ICP (İndüktif Eşleşmiş Plazma) ile analizler yapılmıştır. ICP ile elde edilen sonuçlar Tablo 3. 10’da verilmektedir. ICP analizlerine göre, PI desteği üzerinde hedeflenen demir oranının (%10) yaklaşık dört katı demir bulunduğu görülmüştür. Bunun nedenin, PI-Fe sentezinin ilk kez yapılmış olması ve klasik PI sentezi dışına çıkılarak imidizasyon öncesinde PI yapısına demir

katıldığı için polimer-demir oranının hatalı öngörülmüş olabileceği düşünülmektedir.



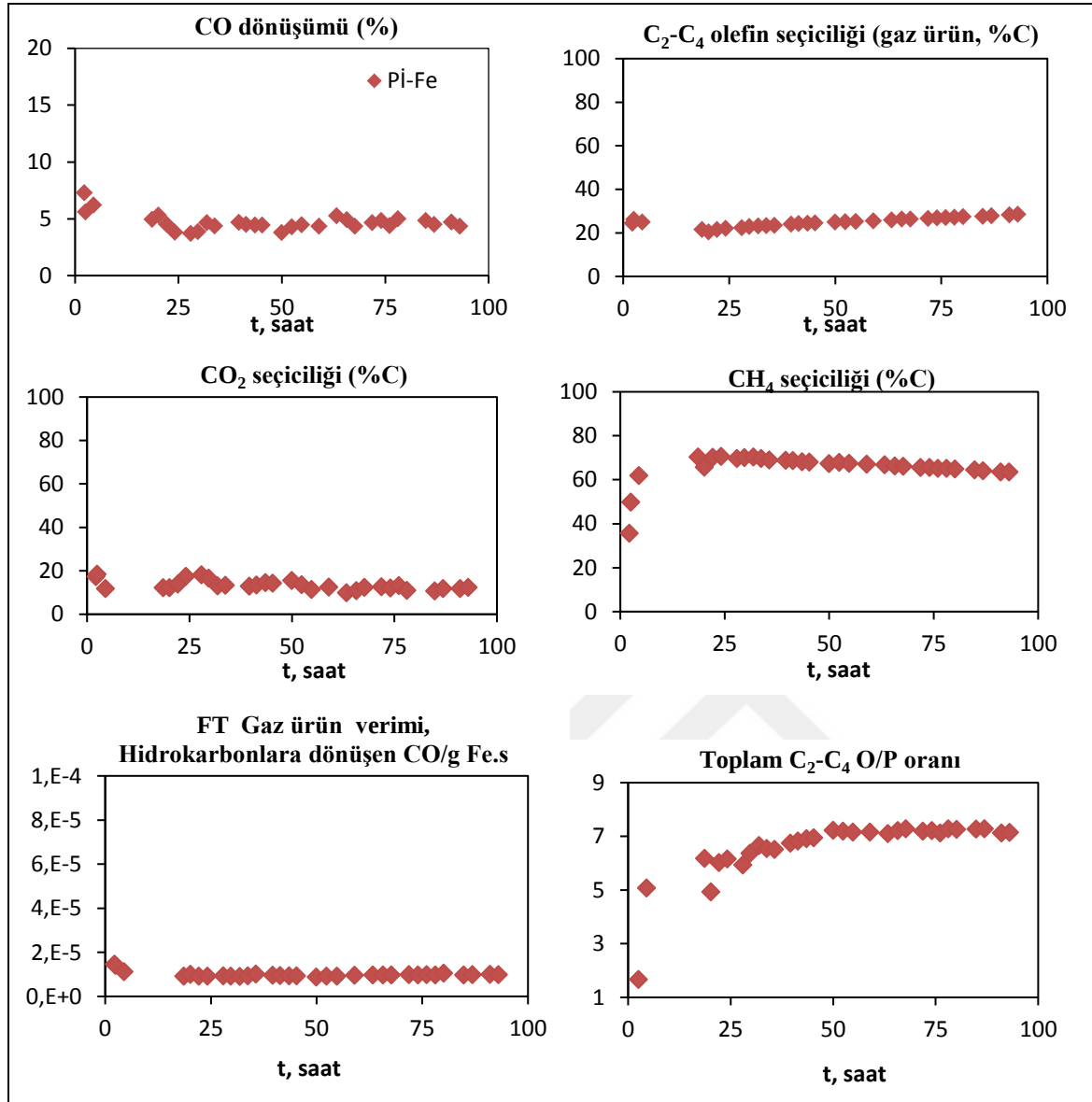
Şekil 3. 14 Pİ-Fe katalizörün SEM görüntüleri a) 10 x 500; b) 10 x 5

Tablo 3. 10 Pİ-Fe katalizörün ICP sonucu.

Katalizör	% Fe
Pİ-Fe	42.9

3.4.2. Katalitik reaksiyon sonuçları

Saf poliimid imidizasyon öncesinde $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzu ile demir bindirilen Pİ-Fe katalizörüne ait % CO dönüşümü, FT gaz ürün ve $\text{C}_2\text{-C}_4$ gaz ürün verimi, toplam $\text{C}_2\text{-C}_4$ O/P oranı, CH_4 , ve % CO_2 seçiciliklerinin zamanla değişimi Şekil 3. 15’de verilmektedir. Grafikler incelendiğinde, toplam olefin/parafın oranı dışındaki tüm grafiklerin 93 saat boyunca neredeyse sabit kaldığı dikkat çekmektedir. Bu süre sonunda CO dönüşümü yaklaşık %4.35 iken, toplam O/P oranı 7.15’tir. Ayrıca, yüksek metan seçiciliği (%63.63) ve düşük FT gaz ürün verimine (9.9×10^{-6}) rağmen, düşük CO_2 seçiciliği (% 12.49) ve kısmen yüksek $\text{C}_2\text{-C}_4$ olefin seçiciliği (% 28.62) elde edilmiştir. Pİ-Fe’nin ICP sonucuna göre poliimid %42.9 oranında demir içermektedir. Galvis ve ark., (2013a)’nın yaptığı çalışmada da belirtildiği üzere, FTO için kullanılan promotörsüz destekli demir katalizörde demir oranı arttıkça, yüksek metan seçiciliği ile birlikte FT gaz ürün verimi ve $\text{C}_2\text{-C}_4$ olefin seçiciliği azalmaktadır. Bu çalışmada da yüksek demir oranının katalitik aktiviteyi olumsuz yönde etkilemiş olabileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak, poliimid destekli demir katalizörünün istenen demir oranı ve gerekli promotörler kullanılarak FTO reaksiyonu için geliştirilebilir bir katalizör olduğu değerlendirilmektedir.



Şekil 3. 15 PI-Fe katalizörün katalizörlerin %CO dönüşümü, C₂-C₄ hafif olefin seçiciliği, CO₂ ve CH₄ seçiciliği, FT gaz ürün verimi ve toplam C₂-C₄ olefin/parafin oranı grafikleri.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Fischer-Tropsch prosesi ile hafif olefin elde etmek amacıyla polimerik ve inorganik destekli demir katalizörler farklı yöntemler kullanılarak hazırlanmıştır. Katalizörler ilk olarak promotörsüz olarak test edilmiştir. İlk test sonuçları değerlendirilerek katalizörlerin aktivitelerini iyileştirmek amacıyla K, Na ve Na/S promotör olarak kullanılmıştır. Desteksiz katalizör olarak ise, kükürt toleransına sahip olacağı düşünülen demir borid sentezlenmiştir.

Yapılan bu çalışma ile elde edilen sonuçlar:

1. Tüm katalizörler için hesaplanan zincir büyüme olasılığı faktörü 0.40-0,60 arasında değişmekte olup, Anderson-Schulz-Flory (ASF) diyagramına göre 340°C ve 10 bar test şartlarının en yüksek olefin seçiciliğine ulaşmak amacıyla uygulanacak olan katalizör tarama testleri için uygun olduğu değerlendirilmiştir.
2. Bu çalışmada promotörsüz olarak hazırlanan poli(2,6-difenil-p-fenilen-oksit) (PPPO) destekli 10FePPPO katalizörü yüksek bir stabilite göstermiştir. Polimer desteğin aktif demir bileşikleriyle etkileşiminin katalizörün stabilitesini iyileştirdiği değerlendirilmiştir.
3. Ağırlıkça %10Fe ve %3 oranında Na veya K promotörlerini içeren PPPO polimer destekli katalizörler arasında en iyi sonuç, demir nitrat tuzu ile hazırlanan 3K10FePPPO katalizörü için elde edilmiştir. Demir tuzu olarak demir nitrat yerine hematit kullanıldığında ise, hem %CO dönüşümünün hem de olefin seçiciliklerinin azaldığı bulunmuştur.
4. MCM-41 sentezi sırasında demir nitrat, hematit, magnetit ve demir klorür kullanılarak ağırlıkça %10 demir içeren MCM-41 destekli katalizörler hazırlanmıştır. MCM-41 sentezi sırasında sentez bileşimine demir tuzları katılarak hazırlanan katalizörlerin, MCM-41 sentezi sonrası emdirme yöntemi ile demir yüklenmiş katalizörden daha iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur. Bu yöntemle sentezlenen katalizörler arasında en yüksek CO dönüşümü ve FT gaz ürün verimi FeCl₃ tuzu ile hazırlanan 10FeMCM5 katalizörü için elde edilmiştir.
5. Ağırlıkça %3 oranında Na ve K alkali metal promotörlü ve MCM-41 destekli 3Na10FeMCM5 ve 3K10FeMCM5 katalizörleri ile daha düşük CO₂ seçiciliği ve daha yüksek olefin/parafin oranları elde edilmiştir. Buna karşın, %CO dönüşümü ve FT gaz ürün veriminde azalma, metan seçiciliğinde ise artış gözlemlenmiştir.
6. MCM-41 destekli 10FeMCM5 katalizörü eser miktarda kükürt ile muamele edildiğinde de, K ve Na promotörlü katalizörler ile elde edilen sonuçlara yakın bir sonuç elde edilmiştir.

7. Farklı destek malzemelerine aynı oranda Na ve K alkali metal promotörleri eklendiğinde, olefinik hidrokarbon seçiciliğinin değiştiği ve olefin seçiciliğinde destek malzemesinin belirleyici olduğu görülmüştür.
8. Elementel demir ile hazırlanan demir borid katalizörü (FeB ELEM.), hematit ile hazırlanan demir borid katalizörüne (FeB HEM.) göre daha yüksek bir olefin seçiciliği ve FT gaz ürün verimi göstermiştir.
9. FeB ELEM. katalizörü ile yapılan kükürt toleransı ölçümleri sonucunda bu katalizörün umut vadettiği ve hafif olefin üretim aktivitesi geliştirilebilir bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır.
10. Alternatif polimerik destek malzemesi olarak poliimid ve polianilin kullanılmıştır. Polianilin desteğinin termal dayanımının olefin sentez koşulları için yeterli olmadığı görülmüştür. Poliimid destekli demir katalizörün (PI-Fe) ICP analizi sonucuna göre, katalizör sentezlenirken, hedeflenen demir oranından çok daha yüksek bir miktarda demirin yapıya dahil olduğu belirlenmiştir. Demir oranının yüksek olması sebebiyle katalitik aktivitesinin olumsuz yönde etkilendiği değerlendirilmiştir.
11. Yapılan tüm çalışmalar demir türlerinin/demir öncülünün katalitik aktivitede ve ürün seçiciliğinde belirleyici olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak, denenen tüm katalizörler arasında polimerik destekli 3K10FePPPO demir katalizörün FTO reaksiyonu için en iyi katalitik aktiviteyi verdiği görülmüştür.

Elde edilen bu sonuçlar sonucu öneriler:

1. FTO reaksiyonunda polimer katalizör kullanımı için daha çok araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmalıdır.
2. Polianilin desteğinin termal dayanımını arttırmak için kompozit olarak kullanımı denenmelidir.
3. Poliimid destekli demir katalizör sentezi tekrar gözden geçirilmeli ve katalizör demir içeriği kontrol edilerek FTO reaksiyonunda göstermiş olduğu aktivite tekrar incelenmelidir.
4. Demir borid katalizörler için katalitik aktive ve kükürt dayanımını arttırmak üzere promotör araştırması yapılmalıdır.

KAYNAKÇA

- Abelló, S.,** Montané, D. (2011) Exploring Iron- based Multifunctional Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis: A Review. *ChemSusChem*, 4(11), 1538-1556.
- Adesina, A. A.** (1996) Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs. *Applied Catalysis A: General*, 138(2), 345-367.
- Alfeeli, B.,** Jain V., Johnson R. K., Beyer F. L., Heflin J. R., Agah M. (2011) Characterization of poly (2, 6-diphenyl-p-phenylene oxide) films as adsorbent for microfabricated preconcentrators. *Microchemical Journal*, 98(2), 240-245.
- Al-Zain, O.,** Soliyman A. (2017) Synthesis and Characterization of Fe, Ru and Os Metal Borides. *J Nanomed Nanotechnol*, 8(469), 2.
- Amama, P. B.,** Lim S., Ciuparu D., Yang Y., Pfefferle L., Haller G. L. (2005) Synthesis, characterization, and stability of Fe– MCM-41 for production of carbon nanotubes by acetylene pyrolysis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(7), 2645-2656.
- Amghizar, I.,** Vandewalle, L. A., Van Geem, K. M., Marin, G. B. (2017) New trends in olefin production. *Engineering*, 3(2), 171-178.
- Arakawa, H.,** Bell A. T. (1983) Effects of potassium promotion on the activity and selectivity of iron Fischer-Tropsch catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 22(1), 97-103.
- Bartholomew, C. H.,** Bowman, R. M. (1985) Sulfur poisoning of cobalt and iron Fischer-Tropsch catalysts. *Applied Catalysis*, 15(1), 59-67.
- Basu, P.** (2018) Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory, Academic press.
- Bond, G.** (1968) Periodic variations in the catalytic properties of metals. *Platinum Metals Review*, 12(3), 100-105.
- Boyko, A. L.** (1975) A comparison of porous polymers used in collecting organic volatiles in foods.
- Cai, G.,** Liu, Z., Shi, R., Changqing, H., Yang, L., Sun, C., Chang, Y. (1995) Light alkenes from syngas via dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General*, 125(1), 29-38.
- Cano, L. A.,** Blanco, A. G., Lener, G., Marchetti, S. G., Sapag, K. (2017) Effect of the support and

promoters in Fischer-Tropsch synthesis using supported Fe catalysts. *Catalysis today*, 282, 204-213.

Chen, D., Moljord, K., Holmen, A. (2012) A methanol to olefins review: Diffusion, coke formation and deactivation on SAPO type catalysts. *Microporous and mesoporous materials*, 164, 239-250.

Cheng, K., Ordonsky, V. V., Legras, B., Virginie, M., Paul, S., Wang, Y., Khodakov, A. Y. (2015) Sodium-promoted iron catalysts prepared on different supports for high temperature Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 502, 204-214.

De Klerk, A. (2012) *Fischer-tropsch refining*, John Wiley & Sons.

De Smit, E., Weckhuysen, B. M. (2008) The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour. *Chemical Society Reviews*, 37(12), 2758-2781.

De Stefanis, A., Kaciulis S., Pandolfi L. (2007) Preparation and characterization of Fe-MCM-41 catalysts employed in the degradation of plastic materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 99(1-2), 140-148.

Dong, X., Liu, C., Miao, Q., Yu, Y., Zhang, M. (2019) Comparison of catalytic performance of metal-modified SAPO-34: a molecular simulation study. *Journal of molecular modeling*, 25(9), 270.

Dry, M. (1982) Catalytic aspects of industrial Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis*, 17(2-3), 133-144.

Dry, M. E. (2002) The fischer-tropsch process: 1950-2000. *Catalysis today*, 71(3-4), 227-241.

Durak-Çetin, Y., Sarioğlu Ş., Sarioğlu A., Okutan H. (2016) The effect of support type on the activity of zeolite supported iron catalysts for the decomposition of ammonia. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 118(2), 683-699.

Eliason, S., Bartholomew C. (1999) Reaction and deactivation kinetics for Fischer-Tropsch synthesis on unpromoted and potassium-promoted iron catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 186(1-2), 229-243.

Galvis, H. M. T., Koeken A. C., Bitter J. H., Davidian T., Ruitenbeek M., Dugulan A. I., de Jong K. P. (2013a) Effect of precursor on the catalytic performance of supported iron catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of lower olefins. *Catalysis Today*, 215, 95-102.

Galvis, H. M. T., Koeken, A. C., Bitter, J. H., Davidian, T., Ruitenbeek, M., Dugulan, A. I., De Jong, K. P. (2013b) Effects of sodium and sulfur on catalytic performance of supported iron catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis of lower olefins. *Journal of catalysis*, 303, 22-30.

- Gaube, J.,** Klein H.-F. (2008) The promoter effect of alkali in Fischer-Tropsch iron and cobalt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 350(1), 126-132
- Gu, B.,** He, S., Zhou, W., Kang, J., Cheng, K., Zhang, Q., Wang, Y. (2017) Polyaniline-supported iron catalyst for selective synthesis of lower olefins from syngas. *Journal of energy chemistry*, 26(4), 608-615.
- Han, Q.,** Zhang D., Guo J., Zhu B., Huang W., Zhang S. (2019) Improved Catalytic Performance of Au/ α -Fe₂O₃-Like-Worm Catalyst for Low Temperature CO Oxidation. *Nanomaterials*, 9(8), 1118.
- Hernandez-Sanchez, E.,** Rodriguez-Castro G., Meneses-Amador A., Bravo-Bárceñas D., Arzate-Vazquez I., Martinez-Gutierrez H., Romero-Romo M., Campos-Silva I. (2013) Effect of the anisotropic growth on the fracture toughness measurements obtained in the Fe₂B layer. *Surface and Coatings Technology*, 237, 292-298.
- Hou, Y.,** Li, J., Qing, M., Liu, C.-L., Dong, W.-S. (2020) Direct synthesis of lower olefins from syngas via Fischer-Tropsch synthesis catalyzed by a dual-bed catalyst. *Molecular Catalysis*, 485, 110824.
- Iea, I.** (2014) **DECHEMA** (2013) Technology roadmap: Energy and GHG reductions in the chemical industry via catalytic processes. International Energy Agency (IEA), The International Council of Chemical Associations (ICCA), DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie eV (Society for Chemical Engineering and Biotechnology): Paris, France.
- Jahangiri, H.,** Bennett, J., Mahjoubi, P., Wilson, K., Gu, S. (2014) A review of advanced catalyst development for Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas. *Catalysis Science & Technology*, 4(8), 2210-2229.
- Janardanarao, M.** (1990) Direct catalytic conversion of synthesis gas to lower olefins. *Industrial & engineering chemistry research*, 29(9), 1735-1753.
- Kent, J. A.** (1992) *Riegel's handbook of industrial chemistry*, Springer.
- Khorshidi, A.,** Shariati S. (2014) Sulfuric acid functionalized MCM-41 coated on magnetite nanoparticles as a recyclable core-shell solid acid catalyst for three-component condensation of indoles, aldehydes and thiols. *RSC advances*, 4(78), 41469-41475.
- Khodakov, A. Y.,** Chu, W., Fongarland, P. (2007) Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chemical reviews*,

107(5), 1692-1744.

Kizilkaya, C., Karataş S., Apohan N. K., Güngör A. (2010) Synthesis and characterization of novel polyimide/SiO₂ nanocomposite materials containing phenylphosphine oxide via sol- gel technique. Journal of Applied Polymer Science, 115(6), 3256-3264.

Kizilkaya, C., Mülazim Y., Vezir Kahraman M., Kayaman Apohan N., Güngör A. (2012) Synthesis and characterization of polyimide/hexagonal boron nitride composite. Journal of Applied Polymer Science, 124(1), 706-712.

Lassoued, A., Dkhil B., Gadri A., Ammar S. (2017) Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. Results in physics, 7, 3007-3015.

Lu, J., Yang, L., Xu, B., Wu, Q., Zhang, D., Yuan, S., Hu, Z. (2014) Promotion effects of nitrogen doping into carbon nanotubes on supported iron Fischer–Tropsch catalysts for lower olefins. ACS catalysis, 4(2), 613-621.

Malina, O., Kaslik J., Tucek J., Cuda J., Medrik I., Zboril R. (2014). Thermally-induced solid state transformation of β -Fe₂O₃ nanoparticles in various atmospheres. AIP Conference Proceedings, American Institute of Physics.

Ma, W., Kugler, E. L., Dadyburjor, D. B. (2007) Potassium effects on activated-carbon-supported iron catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. Energy & fuels, 21(4), 1832-1842.

Mahmoudi, H., Mahmoudi, M., Doustdar, O., Jahangiri, H., Tsolakis, A., Gu, S., Lechwyszynski, M. (2017) A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation. Biofuels Engineering, 2(1), 11-31.

Mustapić, M., Pajić D., Novosel N., Babić E., Zadro K., Cindrić M., Horvat J., Skoko Ž., Bijelić M., Shcherbakov A. (2010) Synthesis, structural characterization and magnetic properties of iron boride nanoparticles with or without silicon dioxide coating. Croatica Chemica Acta, 83(3), 275-282.

Ngantsoue-Hoc, W., Zhang, Y., O'brien, R. J., Luo, M., Davis, B. H. (2002) Fischer–Tropsch synthesis: activity and selectivity for Group I alkali promoted iron-based catalysts. Applied Catalysis A: General, 236(1-2), 77-89.

Oschatz, M., Krans, N., Xie, J., De Jong, K. P. (2016a) Systematic variation of the sodium/sulfur promoter content on carbon-supported iron catalysts for the Fischer–Tropsch to olefins reaction. Journal

of energy chemistry, 25(6), 985-993.

Otschatz, M., Lamme, W. S., Xie, J., Dugulan, A. I., De Jong, K. P. (2016b) Ordered Mesoporous Materials as Supports for Stable Iron Catalysts in the Fischer–Tropsch Synthesis of Lower Olefins. *ChemCatChem*, 8(17), 2846-2852.

Park, H., Youn, D. H., Kim, J. Y., Kim, W. Y., Choi, Y. H., Lee, Y. H., Lee, J. S. (2015) Selective Formation of Hägg Iron Carbide with g- C₃N₄ as a Sacrificial Support for Highly Active Fischer–Tropsch Synthesis. *ChemCatChem*, 7(21), 3488-3494.

Schulz, H. (2014) Selforganization in Fischer–Tropsch synthesis with iron-and cobalt catalysts. *Catalysis today*, 228, 113-122.

Schwab, E., Weck, A., Steiner, J., Bay, K. (2010) Syngas to lower olefins. *OIL GAS-EUROPEAN MAGAZINE*, 36(1), 44-47.

Sorescu, M., Xu T. (2012) Particle size effects on the thermal behavior of hematite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 107(2), 463-469.

Tai, X.-M., Wang H.-X., Shi X.-Q. (2005) A novel method for the synthesis of mesoporous molecular sieve MCM-41. *Chinese Chemical Letters*, 16(6), 843-845.

Tavakoli, A., Sohrabi, M., Kargari, A. (2008) Application of Anderson–Schulz–Flory (ASF) equation in the product distribution of slurry phase FT synthesis with nanosized iron catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 136(2-3), 358-363.

Torres Galvis, H. (2013a) Direct production of lower olefins from synthesis gas using supported iron catalysts.

Torres Galvis, H. M., De Jong, K. P. (2013b) Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: a review. *ACS catalysis*, 3(9), 2130-2149.

Ünveren, E. E., Monkul B. Ö., Sarioğlu Ş., Karademir N., Alper E. (2017) Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review. *Petroleum*, 3(1), 37-50.

Van Der Laan, G. P. (1999) Kinetics, selectivity and scale up of the Fischer-Tropsch synthesis, Groningen.

Wan, H., Wu, B., Zhang, C., Xiang, H., Li, Y. (2008) Promotional effects of Cu and K on precipitated iron-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 283(1-2), 33-42.

- Wang, C.,** Bartholomew C. H. (1990) Preparation and adsorption, chemical and catalytic properties of iron boride fischer-tropsch catalysts. *Applied Catalysis*, 62(1), 221-251.
- Wang, C.,** Xu, L., Wang, Q. (2003) Review of directly producing light olefins via CO hydrogenation. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12(1), 10-16.
- Wang, G.,** Zhang, K., Liu, P., Hui, H., Tan, Y. (2013) Synthesis of light olefins from syngas over Fe–Mn–V–K catalysts in the slurry phase. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(3), 961-965.
- Wells, S.,** Charles S., Mørup S., Linderöth S., Van Wonterghem J., Larsen J., Madsen M. (1989) A study of Fe-B and Fe-Co-B alloy particles produced by reduction with borohydride. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1(43), 8199.
- Weissermel, K.,** Arpe, H.-J., Lindley, C. R., Hawkins, S. (1997) *Industrial organic chemistry*, Wiley Online Library.
- Wittcoff, H. A.,** Reuben, B. G., Plotkin, J. S. (2012) *Industrial organic chemicals*, John Wiley & Sons.
- Zhang, Q.,** Kang, J., Wang, Y. (2010) Development of novel catalysts for Fischer–Tropsch synthesis: tuning the product selectivity. *ChemCatChem*, 2(9), 1030-1058.
- Zhao, D.,** Pignatello J. J. (2004) Model- aided characterization of Tenax®- ta for aromatic compound uptake from water. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 23(7), 1592-1599.
- Zhou, Y.,** Yao, Y., Chen, C.-Y., Moon, K., Wang, H., Wong, C.-p. (2014) The use of polyimide-modified aluminum nitride fillers in AlN@ PI/Epoxy composites with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation. *Scientific reports*, 4, 4779.

EKLER

Ek 1 Katalizör sentezlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

Kimyasallar	Formül	Safılık (%)	Kaynak
1,2-diklorobenzen	$C_6H_4Cl_2$	>99	Merck
2,6-difenilfenol	$C_{18}H_{14}O$	98	Sigma- Aldrich
3,3',4,4'-bifenil tetrakarboksilik asit dianhidrit	$C_{16}H_6O_6$	97	Sigma- Aldrich
4,4'-oxydianiline	$C_{12}H_{12}N_2O$	97	Sigma- Aldrich
Amonyak	NH_3	25	VWR Chemicals
Amorf Bor	B	98.5	PVZ Chemicals
Anilin	C_6H_7N	99.5	Merck
Aseton	C_3H_6O	99.9	Merck
Bakır (I) Klorür	$CuCl$	99.9	Sigma- Aldrich
Bor Nitrit	BN	98	Sigma- Aldrich
Demir (II) Klorür	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	99.5	Merck
Demir (III) Klorür	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	99.5	Merck
Demir (III) Nitrat	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	99-101	Merck
Demir (II) Oksit	Fe_3O_4	95	Sigma- Aldrich
Demir (III) Oksit	Fe_2O_3	99.8	Merck
Demir (II) Sülfat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	99.5-102	Merck
Di-lityum Tetraborat	$Li_2B_4O_7$	98	Merck
Dimetil Asetamid	C_4H_9NO	>99	Merck
Distile Su	H_2O		

Elementel Demir	Fe	99.9	Merck
Etanol	C ₂ H ₅ OH	65	Merck
Hidrazin	N ₂ H ₄	80	Sigma- Aldrich
Hidrojen Peroksit	H ₂ O ₂	30	Merck
Hidroklorik Asit	HCl	37	Merck
Magnezyum Sülfat	MgSO ₄	99.5	Alfa Aesar
Metanol	CH ₃ OH	>99.9	Merck
Nitrik Asit	HNO ₃	65	Merck
Polianilin (MW>15000)	[(C ₆ H ₄ NH)] ₂ [C ₆ H ₄ N]	>99.9	Sigma- Aldrich
Potasyum Karbonat	K ₂ CO ₃	> 99	Merck
Setriamonyum Bromür	C ₁₉ H ₄₂ BrN	99	Merck
Sodyum Borhidrür	NaBH ₄	>98	Merck
Sodyum Hidroksit	NaOH	>97	Merck
Tetraetil Ortosilikat (TEOS)	SiC ₈ H ₂₀ O ₄	98	Sigma- Aldrich
Tetrahidrofuran (THF)	C ₄ H ₈ O	> 99.9	Sigma- Aldrich
Tetrametiletilendiamin (TMEDA)	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	99	Sigma- Aldrich
TriSodyum Sitrat Dihidrat	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O	> 99	Sigma- Aldrich

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad: MELİKE TUPTUP

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans:** 2018, Marmara Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek Lisans:** 2021, Marmara Üniversitesi, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı